

第2章 実験

2.1 ポリオキシエチレン型両親媒性共重合体

2.1.1 ポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体

2.1.1.1 合成方法^{1,2,3}

本論文で用いたポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体 ($\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_n$) の合成方法は、図 2.1 に示すように、大きく3つの段階に分けることができる。

<Step 1> ポリジメチルシロキサン鎖の合成

原料となるケイ石 (SiO_2) の還元反応より得たジメチルジクロロシランを多量の水で加水分解し、副生した塩化水素を除去する。生成物は、図中では環状ジメチルシロキサンを示したが実際にはこれと直鎖状ジメチルシロキサンの混合物である。これらを、酸か塩基触媒下の条件で重合することによりポリジメチルシロキサン (Si_m) 鎖を得る。

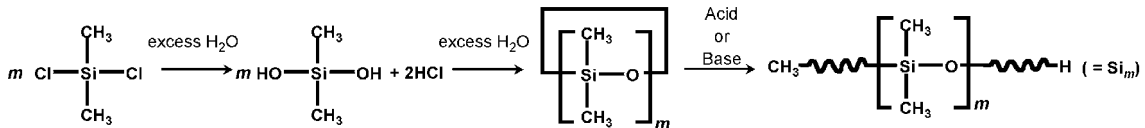
<Step 2> ポリオキシエチレン鎖の合成

不飽和アリルアルコールを開始剤として、塩基触媒下においてエチレンオキシドを開環重合させ、アリルポリオキシエチレン鎖 (C_3EO_n) を得る。

<Step 3> ヒドロシリル化反応による Si-C 結合の生成

白金触媒下でヒドロシリル化反応によりポリジメチルシロキサン-ポリオキシエチレン共重合体 ($\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_n$) を得る。

< Step 1 >



< Step 2 >



< Step 3 >

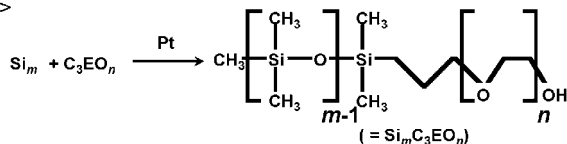


Figure 2.1: The synthetic path and chemical structure of $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_n$.

2.1.1.2 用途と特徴

ポリジメチルシロキサン鎖は、通常の炭化水素鎖に比べ、柔軟である。それは、C-C-Cの結合角 109° 、結合距離 0.140nm 、C-O-Cの結合角 114° 、結合距離 0.142nm に対して、Si-O-Siの結合角 $\sim 143^\circ$ 、Si-Oの結合距離 0.165nm と結合角が広く、結合距離が長いことから、回転障害が非常に小さく(回転障壁のエネルギー: 0.8kJmol^{-1})、Si-O結合が自由に回転できる⁴。その結果として通常の炭化水素系界面活性剤では、炭化水素鎖が非常に長い($> \text{C}_{18}$)場合、Krafft点が高温になり、室温付近では、固体状態であるが、同じ程度の長さでもポリジメチルシロキサン鎖を有する界面活性剤の場合は室温でも液状であるという特徴を有する。さらに、化学安定性に優れ、ポリオキシエチレン鎖を付加した両親媒性の共重合体は、ポリウレタンの泡安定剤、

洗浄剤、塗料などの脱泡剤として広く工業的に応用されている。また、トリシロキサン鎖を有する界面活性剤は、非常に疎水的な表面で水溶液を濡らす働きを持っている (superwetting)⁵。近年、Xuらは、非常に長いポリジメチルシロキサン鎖の主鎖にポリオキシエチレン-*b*-ポリプロピレン共重合体 (PEO-*b*-PPO) を側鎖にした両親媒性共重合体を合成し、その高分子が形成するラメラ液晶を鑄造にシリカを作成したところ、170nmもの長距離秩序 (面間隔) を有したシリカの合成に成功している⁶。これまで報告されているシリカの面間隔は、0.2~15nmほどであるのに対して極めて大きいことが分かる^{7,8}。これは、共重合体が高分子量にも関わらず、ポリジメチルシロキサン鎖であるために、界面活性剤-シリカの間体を形成した際においても共重合体ドメインがアモルファス状態であることによって長距離秩序を保つことができたと考えられている^{6,9}。つまり、 $\text{Si}_m\text{C}_3\text{EO}_n$ は、物理化学的な側面からも魅力的な特徴を有していて、今後もさらなる用途が見込まれる物質である。

2.1.2 ポリイソブレン-ポリオキシエチレン両親媒性共重合体

2.1.2.1 合成方法^{10,11,12}

本研究で用いたポリイソブレン-ポリオキシエチレン両親媒性共重合体 (PI-PEO) の合成スキーム及び分子構造を図 2.2 に示す。シクロヘキサン中で、*s*-BuLi を開始剤として、イソブレンのアニオン重合によりリチウム化されたポリイソブレン (PI-Li) を合成した。それを酸性下で 1mol 当量のプロピレンオキシドを付加し、PI-OH に変換した。合成された PI-OH の多分散度 ($M_w/M_n = 1.05$) は HPLC により決定された。次に *t*-BuOK を触媒として、PI-O⁻K⁺ にし、オートクレープ内でジエチレングリコールジエチルエーテル溶媒中において、エチレンオキシドを付加し、PI-PEO を得た。得られた PI-PEO の分子量 $M_n = 6862$ 、 $M_w/M_n = 1.04$ は、GPC によって同定された。

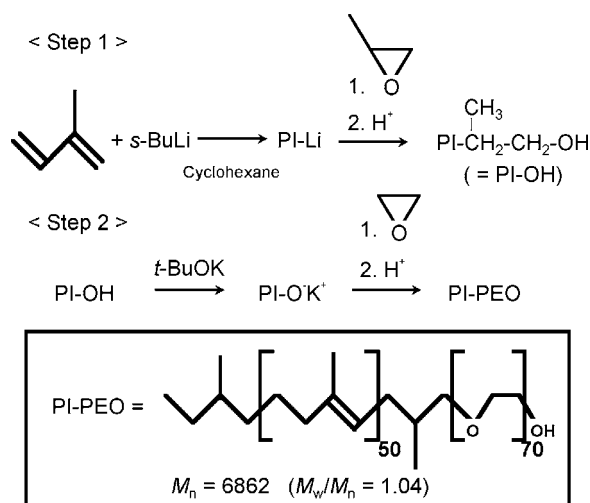


Figure 2.2: The synthetic path and chemical structure of PI-PEO.

2.1.2.2 用途と特徴

本研究で用いたポリイソブレン-ポリオキシエチレン共重合体は合成されたもので、天然化合物ではないが、同じイソブレンユニットから成る化合物であり近年注目されているポリイソプレノイドのモデル化合物として扱うことができる。イソプレノイドとはイソブ

レン(C₅H₈)を構成単位とする一群の天然有機化合物の総称であり、別名、テルペノイドと言われ重要な生体分子の 1 つである。その骨格は、極めて多種多様であり、テルペノイドと総称されるモノテルペン(C₁₀)、セスキテルペン(C₁₅)、ジテルペン(C₂₀)、セスタテルペン(C₂₅)、トリテルペン(C₃₀)などのテルペン類のほか、C₃₀のスクアレンに由来する各種ステロイド類、C₄₀のカロテノイド類やC₃₀からC₁₂₀ほどにわたる各種ポリプレノール、さらには分子量数十万にも及ぶ天然ゴムに至るまで、自然界に存在するイソプレノイドの構造は約 23,000 種以上といわれている。それらの多くは、植物界、動物界から広く発見され、興味ある生理活性を示す。それ故、有機合成化学の分野においてもテルペノイドの全合成が活発に行われている¹³。興味深い研究として、高温、高塩濃度下において生息できるarchaeobacteriaの細胞膜は、特異なイソプレノイド鎖 (phytanyl鎖)を持った脂質で構成されている。このことから、phytanyl鎖を疎水基とした脂質を人工的に合成し¹⁴、極めて熱に安定なベシクルを形成することに成功している^{15,16,17}。物理化学的な側面として、通常、糖類を親水基に持つ界面活性剤を、疎水基に直鎖飽和炭化水素を選択すると、そのHLBの調整を試みる際、糖の親水性が非常に高いために疎水鎖長は、C₂₀ほどの長さが必要となりKrafft点が高温になってしまう。そこで、羽藤らは、疎水基として結晶性の低いイソプレノイドであるphytanyl基を選択し、その 2鎖構造を有し、親水基として糖類のグリコシルグリセロール基を繋げた生体適合性に極めて優れた界面活性剤(1, 3-di-*O*-phytanyl-2-*O*-(glycosyl)glycerol, 図 2.3)を合成し、その水中における相挙動を調べた。その結果、Krafft点が 0°C以下で、高濃度側で、付加する糖数を変えることで水中で、ヘキサゴナル液晶やラメラ液晶が 0~70°Cまでの広い範囲で形成された^{18,19}。さらに、pHを調節することで非常に安定なベシクルが形成されることも報告されている²⁰。イソプレノイド型化合物は、生体適合性の面からだけでなく、その興味深い物理化学的な性質から今後さらに注目される物質の 1 つであると言える。

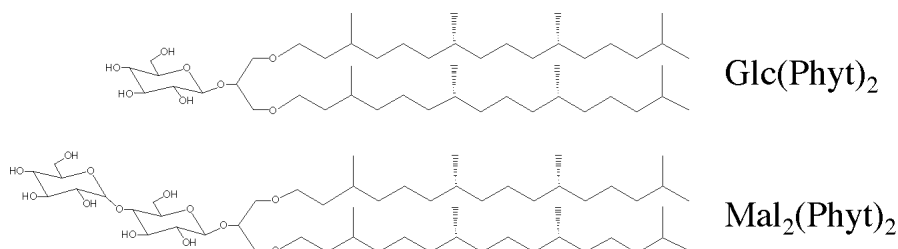


Figure. 2.3: Chemical structures of 1, 3-di-*O*-phytanyl-2-*O*-(glycosyl)glycerols.

2.2 方法と原理

2.2.1 ナノメートルオーダーの規則構造を有する会合体の形態観察と散乱現象

2.2.1.1 概論

界面活性剤を始めとする両親媒性共重合体は、ナノメートルオーダーの会合体を形成し、それらの形状、大きさを正確に議論する場合、通常の限外顕微鏡(下限はマイクロオーダー)では不可能である。ナノメートルオーダーの構造体を直接観察する手段として、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)が存在するが、ミセル形態等の溶液中の会合状態を観測するためには、極低温凍結、超薄切片処理を施さなければならない、特殊な技能及び装置が要求される²¹。さらに、極低温凍結する際に試料に温度勾配が生じ、本来、溶液中には存在しない構造(artifact)が形成される可能性があり、TEMによる画像を解釈する際は注意が必要である²²。また、近年、AFMによって、疎水性シリカ基板上で水溶液中の高分子ミセルが直接観察されたことは興味深い²³、総じて溶液中の会合体の構造を見るためには困難が伴う。それに対し、散乱法は、簡便かつ対象物を非破壊で観測できるため、溶液系の構造を知る上で強力なツールであると言える。しかし、散乱法で観測できるデータは、逆空間(reciprocal space)座標に直し、定量的な解析は全て逆空間座標で行われる。それは、解析のための基本的な式が逆空間の座標系で記述されるからである。得ようとする実空間(real space)の情報に直すには数学的な操作(逆フーリエ変換)が必要となる。

散乱実験の手法は、X線散乱、光散乱そして中性子散乱があるが、散乱対象とする粒子と相互作用した(散乱された)電磁波(X線、光)や中性子線を測定、確率論的な物理量(相関関数など)を用いて解析するという意味において、同一である。しかし、相互作用する対象が、下表に示すようにそれぞれ異なる。

Table 1.1: Scattering and the source of scattering.

Scattering	X-ray	Light	Neutron
Wave length: λ [nm]	0.154 (K_{α})	488 (Ar^{+}) 632.8 (He-Ne)	0.029 ~ 286
The source of scattering	The difference of electron density	The difference of refractive index	The difference of scattering length density

球状粒子の電磁波の散乱特性を一般的に記述するのは Maxwell の電磁方程式の厳密解である Mie 理論によって説明される。粒子径が電磁波の波長と比較し、十分に小さいときは Rayleigh 散乱、粒子径が $\lambda/2$ 付近から大きい領域において、Mie 散乱の領域になり、回折が支配的となる。レーザー回折では、波長が 400nm 程度のものを用いるので、数百 nm から μm オーダーの規則構造などを調べることが可能である。

2.2.1.2 X線回折現象 —液晶構造の同定—

両親媒性分子が形成するナノメートルオーダーの会合体にオングストロームオーダーの X線が入射されると、光を入射した場合では得られない回折現象を得ることができる。この必要条件は下記の回折の起こる条件を平易に表した Bragg の式によっても容易に納得できる。

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

$\sin\theta$ は1を超えることはなく、回折を起こす場合の n の最小値は1であるので、

$$\lambda < 2d' \quad (2.2)$$

となり、上記の Mie 散乱の条件とおおよそ一致する。

両親媒性分子が形成する自己組織体は、前章図 1.2 に示したように多数存在するが、その内、ラメラ相とヘキサゴナル相は光学的に異方性 (anisotropic) であり、複屈折性を示し、偏光顕微鏡による各々が持つ特有の模様を見ることによって同定できる²⁴。キュービック液晶の正確な構造 (空間群) は、X線 (もしくは、中性子) 回折法により決定する。小角X線散乱から得られた回折ピークの位置により、結晶学的解析から両親媒性共重合体が形成する液晶の空間群の決定を行うことができる。液晶の小角X線散乱による回折ピークによる同定は、1980年代にほぼ確立された²⁵。以下、各々の液晶の面間隔比を列挙する²⁶。面間隔 (interlayer spacing) d 、格子定数 (lattice parameter) a 、格子面の Miller 指数 (hkl) で表す。分かりやすいように 1 次ピーク (first peak) を基準にそれ以降のピーク比を付記した。

(a) ラメラ液晶 (Lamellar liquid crystal, L_α)

$$d_h(\text{lam}) = \frac{a_{\text{lam}}}{h}, \quad h = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2.3)$$

$$d_h(\text{lam})/d_1(\text{lam}) = 1, 1/2, 1/3, 1/4, \dots$$

(b) ヘキサゴナル液晶 (Hexagonal liquid crystal, H_1)

$$d_{hk}(\text{hex}) = \frac{a_{\text{hex}}}{(4/3)^{1/2} (h^2 + hk + k^2)^{1/2}}, \quad hk = 10, 11, 20, 21, 30, \dots \quad (2.4)$$

$$d_{hk}(\text{hex})/d_{10}(\text{hex}) = 1, 1/\sqrt{3}, 1/2, 1/\sqrt{7}, 1/3, \dots$$

(c) キュービック液晶 (Cubic liquid crystal, I_1)

キュービック液晶の空間群を決定する因子は、キュービック液晶を形成しているミセル同士のミセル間相互作用 (intermicellar interaction potential) である。ミセル間相互作用が大きいと体心立方 (bcc)、小さいと面心立方 (fcc) を取ることが Gastらによって明らかにされている²⁷。一般的に長い親水鎖、短い疎水鎖を持つ両親媒性共重合体は水中で、体心立方か単純立方を取る傾向にあることが Hamleyらによって実験的に確かめられている^{28,29}。各々のキュービック液晶の空間群について下記にまとめる。臨界充填体積を ϕ_c で表す。

$$d_{hkl}(\text{cubic}) = \frac{a_{\text{cub}}}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}, \quad (2.5)$$

・ 単純立方 (simple cubic, e.g. $Pm3m$) , $\phi_c = 0.52$

$$hkl = 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 300, \dots$$

$$d_{hkl}(\text{sc})/d_{100}(\text{sc}) = 1, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{3}, 1/2, 1/\sqrt{5}, 1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{8}, 1/3, \dots$$

・ 体心立方 (body-centered cubic, e.g. $Im3m$) , $\phi_c = 0.68$

$$hkl = 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, \dots$$

$$d_{hkl}(\text{bcc})/d_{100}(\text{bcc}) = 1, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{3}, 1/2, 1/\sqrt{5}, 1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{7}, 1/\sqrt{8}, \dots$$

・ 面心立方 (face-centered cubic, e.g. $Fd3m$) , $\phi_c = 0.74$

$$hkl = 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, \dots$$

$$d_{hkl}(\text{fcc})/d_{100}(\text{fcc}) = 1, \sqrt{3}/2, \sqrt{3}/\sqrt{8}, \sqrt{3}/\sqrt{11}, 1/2, \sqrt{3}/4, \sqrt{3}/\sqrt{19}, \sqrt{3}/\sqrt{20}, \dots$$

- ・ OBDD 立方 (order bicontinuous double diamond, e.g. $Pn3m$)

$$hkl = 110, 111, 200, 211, 220, 221, 310, 311, \dots$$

$$d_{hkl}(\text{obdd})/d_{100}(\text{obdd}) = 1, \sqrt{2}/\sqrt{3}, 1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{3}, 1/2, \sqrt{2}/3, 1/\sqrt{5}, \sqrt{2}/\sqrt{11}, \dots$$

- ・ ジャイロイド (gyroid, e.g. $Ia3d$)

$$hkl = 211, 220, 321, 400, 420, (332), 422, 431, \dots$$

$$d_{hkl}(\text{gy})/d_{211}(\text{gy}) = 1, \sqrt{3}/2, \sqrt{3}/\sqrt{7}, \sqrt{3}/\sqrt{8}, \sqrt{3}/\sqrt{10}, (\sqrt{3}/\sqrt{10}), 1/2, \sqrt{2}/3, \dots$$

ピーク比を見て分かる通り、単純立方 (sc) と体心立方 (bcc) は、ほぼ同一の比を与えるため、ピーク的位置だけでは、どちらが妥当か判別できない。そこで、 d 値から幾何学的に求められる球の半径から、球の体積分率を求め、臨界充填体積 ϕ_c と比較することで判定する³⁰。図 2.4 に典型的な bcc の散乱曲線と散乱される面を示す。

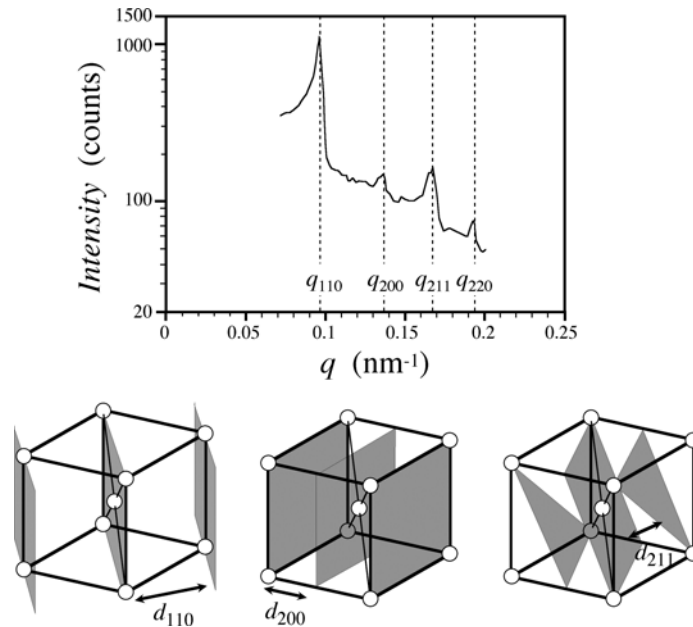


Figure 2.4: A typical scattering spectrum of bcc structure and the corresponding scattering planes.

一般に、回折ピークの鋭さは並進の周期性の結果であり、周期性が完全に保たれている結晶では、鋭い回折ピークが観測される。それに対し、周期性の低い bicontinuous 型マイクロエマルジョンの散乱曲線はなだらか (broad) である。また、回折の数と強度は繰り返し単位の電子密度分布を反映している。従って、長距離秩序の周期構造の乱れの増加と共に、高次のピークから消滅する。

完全な結晶であると分子間の間隔 (短距離秩序) が高次まで規則構造が保たれているために、回折ピークは高次 (広角側) まで観測される。しかし、液晶であると、 z 軸方向に長距離秩序が存在するが、 x - y 平面上における短距離秩序は存在しないために、広角の回折ピークは観測されない。

2.2.1.3 小角 X 線散乱法 (small angle X-ray scattering)

—粒子構造解析—

散乱によって得られたデータは逆空間上に記述する必要があり、液晶の空間群の決定の際は必須ではないが、全散乱角 (2θ) を用いずに以下の関係式を満たす散乱ベクトル q を用いるべきである。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.6)$$

ここまで、混乱を避けるために、回折現象を節立てにして述べてきたが、回折ピークは、次に述べる粒子間干渉性散乱 (構造因子) $S(q)$ に相当し、本質的には、散乱現象によるものに他ならない。

一般に球状粒子からの散乱強度は、

$$I(q) = n \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (2.7)$$

で与えられる (図 2.5 参照)。 n は粒子の数密度、 $P(q)$ は粒子内部の電子密度揺らぎに起因する散乱で、形状因子 (form factor) と呼ばれ、 $S(q)$ は粒子間干渉性散乱であり、構造因子 (structure factor) と言う。

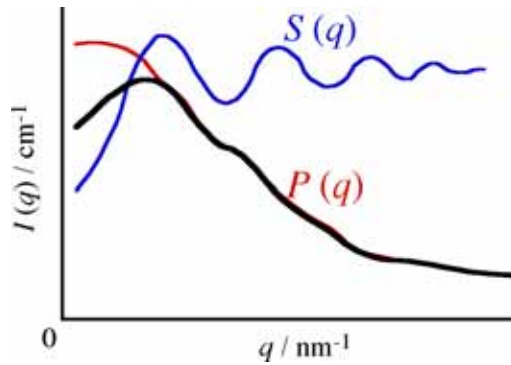


Figure 2.5: Schematic representation of small angle X-ray spectrum (black) and corresponding $P(q)$ (red) and $S(q)$ (blue).

形状因子 $P(q)$ は、実空間 (real space) での粒子の大きさ、形状を反映した二体間距離分布関数 (Pair Distance Distribution Function) PDDF または $p(r)$ のフーリエ変換として

$$P(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.8)$$

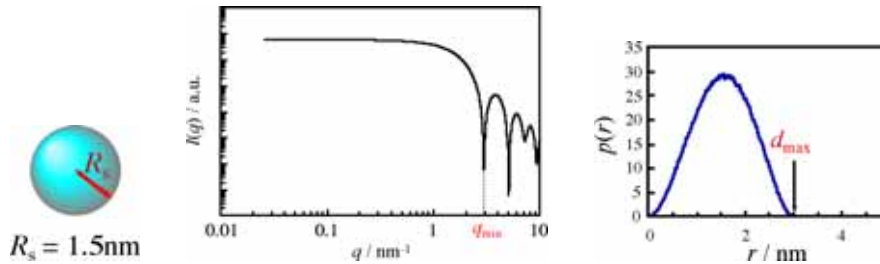
と表される。この時、積分範囲からわかるように $0 < q < \infty$ の散乱曲線を正確に測定する必要はあるが、実際には、 q_{\min} ($q_{\min} \sim 0.077 \text{ nm}^{-1}$ for SAXess)、 q_{\max} が存在し、それが、小角散乱のデータ解析を困難にしている (scattering problem)。 $p(r)$ は粒子内部の電子密度揺らぎに関する空間自己相関関数 (spatial autocorrelation function) $\gamma(r)$ または、convolution square, $\Delta\tilde{\rho}^2$, と密接に関係している。

$$p(r) = \gamma(r) \cdot r^2 = \Delta\tilde{\rho}^2 \cdot r^2 \quad (2.9)$$

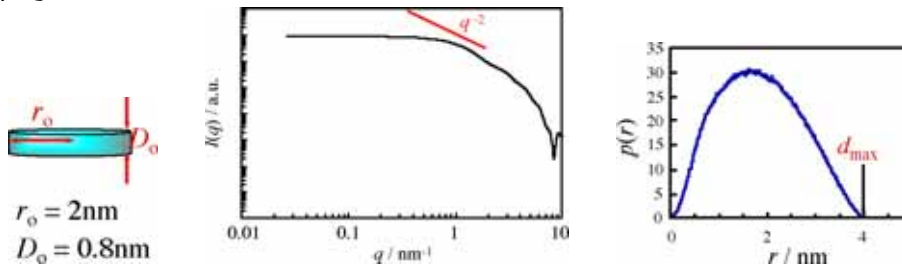
ここで、 r は、単一粒子内から任意に選んだ 2 点の散乱中心間の距離である。 $p(r)$ の大きさは、 r と $r+dr$ の間隔で、粒子内で取ることのできる長さの個数に比例する。すなわち、 $p(r)$ が 0 に収束する r の値は粒子の最大の次元 (maximum dimension) を意味する。粒

子が完全に球の条件を満たす時、式 2.9 より電子密度分布 $\Delta\rho$ を算出することが可能である^{31,32}。また $p(r)$ の形からは、散乱体の形状を半定量的に議論することができる。図 2.6 に散乱体の電子密度分布が均一で、その形状が球状、扁平状、棒状の時の $I(q)$, $p(r)$ を singlebody MC³³ によってシミュレーションした結果を示す^{34,35}。

(a)球状粒子



(b)扁平粒子



(c)棒状粒子

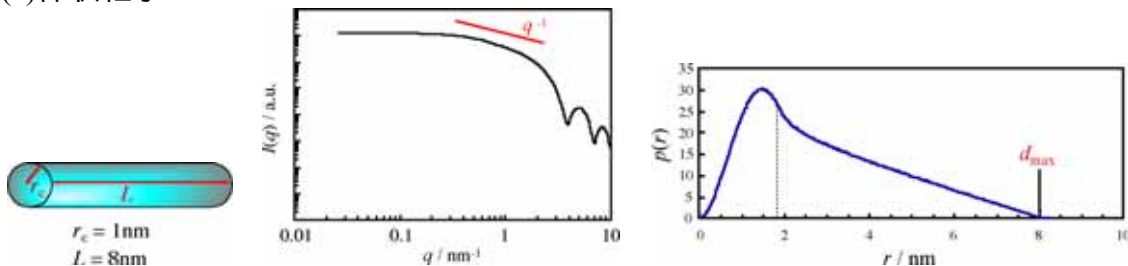


Figure 2.6: Model-geometries and corresponding $I(q)$ and $p(r)$ functions (a) spherical (b)oblate and (c)rod-like.

球状粒子の散乱曲線 $I(q)$ は、 $qR = 4.49$ に最初の極小値を与える。 R は粒子半径であり、 $R_s = 1.5\text{nm}$ である図 2.6 の例では、確かに $q_{\min} = 4.49/1.5 \sim 3$ に最初の極小値が示される。粒子が完全な球を保証すれば、 q_{\min} から粒子半径を算出することが可能である。しかし、球状である確証がない場合は危険であり $qR_G (R_G$ は回転半径) < 1 で定義される Guinier 領域で、 q^2 に対してプロットした傾きから R_G^2 を算出する Guinier プロットから粒子サイズを見積もる方法が一般的である。この場合、 $S(q)$ を考慮しなければならない高濃度溶液 (後述) や粒子内電子密度分布がコア・シェルを取るミセル系では、正確な R_G を求めることができない。扁平粒子、棒状粒子の散乱曲線は、Guinier 領域で、傾き q^{-2} 、 q^{-1} を各々示す。

$p(r)$ に関して、粒子が球状の場合は半径に対してほぼ対称の釣鐘状の形状を取り、 $p(r)$ が 0 に収束する値 d_{\max} はミセルの直径に等しい。扁平状の粒子のとき、 $p(r)$ は球の

ときに比べて、全体的になだらかになり太る。扁平の厚み D_0 が大きくなると、 $p(r)$ の高さ/底辺の比が大きくなる。粒子形状が棒状であると、棒の長軸の長さに比例して $p(r)$ のテールが長くなる。最大値と r が小さい領域の直線部分の間に存在する図中点線で示した変曲点がおおよそ、棒状粒子の断面の最大長と一致する。

一方、構造因子 $S(q)$ は、希釈溶液の場合は $S(q) = 1$ となり、その因子を無視することができるが、比較的濃度が高い場合 ($> 1\text{wt}\%$) は、粒子間の干渉性散乱の効果つまり $S(q)$ の考慮なしに厳密な粒子の形状を解析することはできない。図 2.5 から $S(q)$ が散乱曲線の小角部分 (q が小さい領域) に効いていることが分かる。構造因子 $S(q)$ は全相関関数 $h(r) = g(r) - 1$ (total correlation function) のフーリエ変換として、

$$S(q) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.10)$$

で与えられる。 $g(r)$ は、二体相関関数 (pair correlation function) である。 $g(r)$ は、原点に置かれた粒子から距離 r だけ離れたところに他の粒子が存在する確率と解釈できる。今までは、散乱曲線からの解析には粒子形状を先に規定し、モデルに依存した解析方法が一般的であった。しかし、近年、O. Glatter によって開発された Boltzmann simplex simulated annealing アルゴリズムを用いた GIFT (Generalized Indirect Fourier Transformation) 法によりモデルフリーの解析が可能となった^{36,37}。

GIFT 法では、全相関関数 $h(r)$ と直接相関関数 (direct correlation function) $c(r)$ との間には下式の Ornstein-Zernike (OZ) 式が満たされていることを仮定して解析解を得る。

$$h(r) = c(r) + n \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h(r') \quad (2.11)$$

しかし、ここで、あるポテンシャルモデルを組まなければ、位置情報を含む $c(r)$ を決定することができない。球状粒子で互いに相互作用が無い場合、最も簡単に下記に示す剛体球モデル (hard sphere-interaction を仮定) を粒子同士のポテンシャル (pair potential) $v(r)$ として仮定することができる。

$$v_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} \infty & ; r < \sigma \\ 0 & ; r > \sigma \end{cases} \quad (2.12)$$

σ は剛体球の直径である。つまり $\sigma/2$ が相互作用半径 (interaction radius) である。また、式 2.11 の解を得るためには、 $h(r)$ 、 $c(r)$ そして $v(r)$ の閉じた関係 (closure relation) を決める必要がある。粒子に荷電が存在しない場合は、近距離ポテンシャルを比較的によく記述できる Percus-Yevick 式が頻繁に用いられる。

$$g(r) = e^{-v(r)/k_{\text{B}}T} [1 + h(r) - c(r)] \quad (2.13)$$

ここで、 k_{B} は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。

2.2.1.4 動的散乱 (準弾性散乱) (dynamic light scattering, quasi-elastic light scattering)

静的散乱、X 線散乱による粒子サイズの同定及び、形状の解析は時間平均の空間相関を観測しているが、動的散乱の場合、空間平均の時間相関 (時間による変化) を観測することに相当し、前者と大きく異なる。原理としては、光相関法で光の散乱強度の揺らぎを利用する。粒子径が光の波長より十分に小さいときは Rayleigh 散乱となるので、光散乱は Rayleigh 散乱域で測定していることになる。この領域では、散乱強度は粒子の大きさ (半径) の 6 乗に比例するため、マイクロオーダーの塵や埃が系内に存在するとナノスケールの粒子を観測する際、致命的であり、注意を払うべきであ

る。

観測される散乱強度を規格化し、時間相関をとった $g_2(t)$ (normalized intensity autocorrelation function) は

$$g_2(t) = \langle I(0) \cdot I(t) \rangle / I^2 \quad (2.14)$$

で表される。 $I(0)$ と $I(t)$ は、各々、ある任意の時間 0 における散乱強度とそれから時間 t だけ離れたところでの散乱強度である。ミセル溶液、高分子溶液では、系が均一なので、一定の場所に光を当てて解析すればよいが、ゲルでは、場所によって構造が不均一であるために散乱強度が異なるので³⁸、光散乱で解析する際は、場所を変えて散乱強度を測り、アンサンブル平均をした値が用いられる³⁹。 $g_2(t)$ は、規格化された電場の相関関数 $g_1(t)$ (normalized electric field autocorrelation function) を用いて、以下の関係式が知られている。

$$g_2(t) = B \left(1 + \beta |g_1(t)|^2 \right) \quad (2.15)$$

この式は Siegart の式として知られる⁴⁰。 B は装置、測定条件によって決まる定数である。希薄溶液の場合、 $g_1(t)$ は粒子の重心運動と内部運動 (粒子内散乱因子: $P(qr)$) の積で表される。一般に、

$$g_1(t) \propto n \cdot \exp(-D_G q^2 t) \cdot P(q \cdot r) \quad (2.16)$$

である。ここで、 q は散乱ベクトルであるが、光散乱では、屈折率補正するために溶媒の屈折率を掛ける必要がある。 n は粒子の数密度であり、 D_G は重心の並進拡散係数である。ここで、波長に対して、粒子が小さい場合 (Rayleigh 散乱域)、内部運動の項は 1 ($P(qr)=1$) と近似でき、 $g_1(t)$ は指数減衰関数として記述できる。よって最も簡単に $g_1(t)$ 減衰関数の傾き Γ (decay rate) と q の間に下式が成り立つ。

$$\Gamma = D_G q^2 \quad (2.17)$$

よって、もし系中に複数 (N 個) の拡散係数を持つ粒子が存在する時、

$$g_1(t) = \sum_{k=1}^N A_k \exp(-D_{k,G} q^2 t) \quad (2.18)$$

と書き直すことができる。 q は既知の値であるので、傾きから D_G を算出できる。ここで、 $A_k / \sum_{k=1}^N A_k$ は、 $D_{k,G}$ で拡散する粒子の数密度を表す。また、 D_G は、有限の濃度では粒子間相互作用のため濃度に依存し、無限希釈溶液の並進拡散係数 D_0 を用いて、次式が成り立つことが知られている。

$$D_G = D_0 (1 + k_D C + \dots) \quad (2.19)$$

粒子が剛体球の場合、 $k_D = 1.56$ であることが実験的に求められている^{41,42}。さらに、 D_0 から以下の Stokes-Einstein の式より、流体力学的半径 R_H が算出できる。

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad (2.20)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 η は溶媒の粘度である。

2.2.2 パルス磁場勾配 NMR (PFG-NMR; Pulsed field gradient NMR)^{43,44}

溶媒中の自己組織体を観察する有効な手段として、NMR を用いる方法がある^{45,46,47}。NMR は個々の原子核の位置情報等が得られるため、X線散乱によって得られる情報に比べ、より局所的な情報を得ることに優れているが、ミセルの形などのより大きな情

報を知るには散乱法の方が適している。

核スピンを持つ原子核を磁場の中に入れると原子核は磁石のようになり、この磁石は外部磁場の方向を中心に歳差運動(軸が揺れながら回転運動する駒のような運動)をする(Larmorの歳差運動)。その回転軸の方向は、特定の方向しか取り得ない。例えば、水素原子核の場合、核スピンは $1/2$ であり、その回転軸の方向は外部磁場に同じ向きの場合と逆向きの場合の 2 通りしか取り得ない(Zeeman分裂)。その方向によって異なるエネルギーを持つ。このエネルギー差は、外部からの磁場によって変化する。このエネルギー差に相当する外部磁場が加わると、エネルギーの低い原子は電磁波を吸収し、励起状態に移行する。この吸収をNMRで測定する^{48,49,50}。まず、磁場勾配を与える前に磁場の不均一性を避けるために用いられるパルス系列(pulse sequence)について論ずる。ここでは、最も基本的なHahnのエコーパルス系列について概説する。

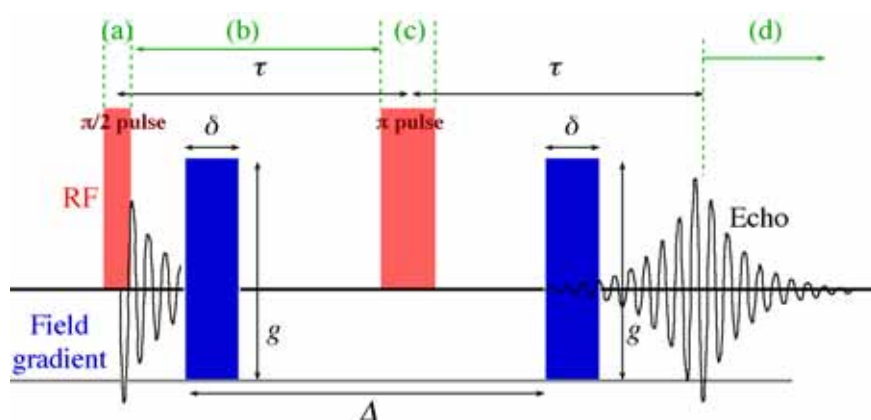


Figure 2.7: The Hahn pulse sequence and the field gradient.

Hahn のパルス系列は図 2.7 に示すようにパルス間隔(τ)を一定にして、 $\pi/2$ パルス・ τ ・ π パルス・エコー観測からなる。ここで、核スピンの向きを磁化ベクトルとして矢印で模式的に表した図 2.8 を用いて詳しく理解する。

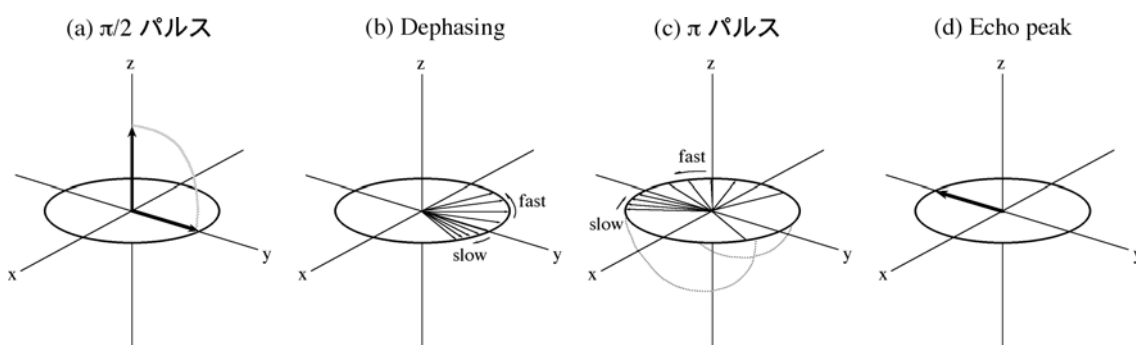


Figure 2.8: The basic pulse sequence.

初期状態では、静磁場内で核スピンはz軸方向に配向している。ここにx軸方向から共鳴周波数を持つ高周波パルス(RF)を照射する($\pi/2$ パルス)(図 2.8(a))。パルス照射時には有効磁場方向はx軸方向になるので、x軸方向に歳差運動が起こり、スピンの向きがちょうどy軸方向に向いたときにパルスの照射を止める。そのとき核スピンの向きはy軸方

向に揃っている。時間経過と共にスピンはx-y平面上で歳差運動を開始し、徐々にその束が解れ、扇状に分布するようになる(図 2.8(b))。パルスを止めてから、この束がバラバラになるまでの時間を横緩和時間(spin-spin relaxation time, T_2)という。一方、静磁場方向であるz-軸方向への緩和が始まる。この過程で高周波によって与えられたエネルギーを溶媒等の外部へ放出し、熱平衡状態である初期状態に戻る。この過程の時間を縦緩和時間(spin-lattice relaxation time, T_1)という。x-y平面上及びz軸方向へスピンの運動が完全に緩和する前の τ 秒後に第2の高周波パルスをx軸方向から照射する(π パルス)(図 2.8(c))。するとx-y平面を反転することができ、再びy軸上に位相が揃い始め、この時点でパルスの照射を止めるとパルスの間隔と同じ τ 秒後にエコーを形成する(図 2.8(d))。これが、スピンエコーであり、シグナルを与える。

このパルス系列に意図的に図2.7中青色で示した磁場勾配を加えることによって、位置ごと(装置に依るが通常の場合z軸方向)に磁場の不均一性が生じ、分子の自己拡散の情報を得ることができる。均一な溶媒中での粒子の均一な拡散は、次式に基づいて解析でき、粒子の拡散係数 D が算出できる⁵¹。一般に磁場勾配を与えない時のシグナル強度 I_0 で規格化する。

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\gamma^2 g^2 \delta^2 D(\Delta - \delta/3)] \quad (2.21)$$

ここで、 γ は核スピンの磁気回転比(プロトンの場合 $\gamma = 2.67520 \times 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、 g 、 δ はパルス強度の大きさ、照射時間、 Δ はパルスの照射間隔である。粒子の拡散係数が分かれば、式 2.20 より粒子の流体力学的半径 R_H を求めることができる。

・参考文献

¹ Legrow, G. E.; Petroff, L. J., A. Silicone Polyether Copolymers. In *Silicone Surfactants*; Hill, R. M., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999; p 49.

² 花田恒雄編、シリコーン材料ハンドブック、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)、1995, p. 9.

³ Schlachter, I.; Feldmann-Krane, G. Silicone Surfactants. In *Novel Surfactants*; Holmberg, K., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1998; p 201

⁴ Grüning, B.; Bungaurd, A. Silicone Surfactants: Emulsification. In *Silicone Surfactants*; Hill, R. M., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999; p 218.

⁵ Hill, R. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 247.

⁶ Xu, A.-W.; Yu, J. C.; Cai, Y.-P.; Zhang, H.-X.; Zhang, L.-Z. *Chem. Comm.* **2002**, 1614.

⁷ Kresge, C. T.; Leonowitz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.

⁸ Tolbert, S. H.; Firouzi, A.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1997**, 278, 264.

⁹ Xu, A.-W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1574.

¹⁰ 特表 2000-514471

¹¹ Private communication from Masahiko Tsukahara (元(株)コスモステクニカルセンター研究員).

¹² Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. Block copolymers by anionic polymerization. In *Block Copolymers*; John Wiley & Sons: Hoboken, 2003; p 3.

¹³ 兼松顯、國枝武久、生体分子の化学10章、廣川書店、1988, p. 186-218

-
- ¹⁴ Kakinuma, K.; Dekishima, Y.; Matsushima, Y.; Eguchi, T.; Misawa, N.; Takagi, M.; Kuzuyama, T.; Seto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1238.
- ¹⁵ Yamauchi, K.; Sakamoto, Y.; Moriya, A.; Yamada, K.; Hosokawa, T.; Higuchi, T.; Kinoshita, M.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3188.
- ¹⁶ Moss, R. A.; Fujita, T.; Okumura, Y. *Langmuir*, **1991**, *7*, 2415.
- ¹⁷ Nishikawa, N.; Mori, H.; Ono, M. *Chemistry Letters*, **1994**, 767.
- ¹⁸ Minamikawa, H.; Hato, M. *Langmuir*, **1997**, *13*, 2564.
- ¹⁹ Hato, M.; Minamikawa, H.; Salkar, R. A.; Matsutani, S. *Langmuir*, **2002**, *18*, 3425.
- ²⁰ Korchowiec, B. M.; Baba, T.; Minamikawa, H.; Hato, M. *Langmuir*, **2001**, *17*, 1853.
- ²¹ 例えは、Zheng, Y.; Won, Y.-Y.; Bates, F. S.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; Talmon, Y. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10331.
- ²² Private communication from Dr. Belkoura in Köln university.
- ²³ Hamley, I. W.; Connell, S. D.; Collins, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5337.
- ²⁴ 井上亨; 界面と界面活性剤; 日本油化学会編, 2005, p.94.
- ²⁵ Fontell, K. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 264.
- ²⁶ Winey, K. I.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 9367.
- ²⁷ Gast, A. P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4060.
- ²⁸ Hamley, I. W.; Daniel, C.; Mingvanish, W.; Mai, S.-M.; Booth, C.; Messe, L.; Ryan, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2508.
- ²⁹ Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Fundin, J.; Yang, Z.; Price, C.; Booth, C. *Langmuir* **2002**, *18*, 1051.
- ³⁰ 長谷川博一; 2.2 小角X線散乱, 新高分子実験学6 高分子の構造(2); 高分子学会編, 1997, p. 191.
- ³¹ Glatter, O.; Hainisch, B. *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, *17*, 435.
- ³² Mittelbach, R.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 600.
- ³³ Fritz, G.; Bergmann, A. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 815.
- ³⁴ Glatter, O. The Inverse Scattering Problem in Small-Angle Scattering. In *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Lindner, P. Zemb, T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2002; p 73.
- ³⁵ Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 166.
- ³⁶ Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 431.
- ³⁷ Weyerich, B.; Brunner-Popela, J.; Glatter, O. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 197.
- ³⁸ Shibayama, M.; Norisuye, T.; Nomura, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8746.
- ³⁹ Furukawa, H.; Hirotsu, S. *J. Phys. Soc. J.* **2002**, *71*, 2873.
- ⁴⁰ Brown, W. *Dynamic Light Scattering*, Clarendon Press, 1993.
- ⁴¹ Pusey, P. N.; Tough, R. J. A. In *Dynamic Light Scattering*; Pecora, R., Ed.; Plenum Press: New York, 1985.
- ⁴² Fijnaut, H. M. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6857.
- ⁴³ Price, W. S. *Concepts Magn. Reson.* **1998**, *10*, 197.
- ⁴⁴ Furó, I. *J. Mol. Liq.* **2005**, *117*, 117.
- ⁴⁵ Chachaty, C. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 183.
- ⁴⁶ Söderman, O.; Stilbs, P. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, *26*, 445.
- ⁴⁷ Söderman, O.; Stilbs, P.; Price, W. S.; *Concepts Magn. Reson. Part A* **2004**, *23A*, 121.
- ⁴⁸ Stilbs, P. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1987**, *19*, 1.
- ⁴⁹ Price, W. S. *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*, 299.
- ⁵⁰ Johnson Jr., C.S. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203.
- ⁵¹ Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.