

73
東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

走査型X線小角散乱による
単一油滴中における n-Hexadecane 結晶構造の研究

2007年1月30日提出

指導教員：雨宮 慶幸 教授 印



学籍番号：56126

氏名：高見沢 忠

走査型X線小角散乱による単一油滴中における
n-Hexadecane 結晶構造の研究

高見沢 忠

目次

第1章	序論	3
第2章	エマルション中での <i>n</i> -Hexadecane の結晶化	4
2.1	はじめに	4
2.2	<i>n</i> -alkane の結晶化	4
2.2.1	<i>n</i> -alkane の回転相	4
2.2.2	表面結晶化現象	7
2.3	エマルション	8
2.3.1	Oil-in-Water エマルション	8
2.3.2	エマルションの結晶化	8
2.4	エマルション中における C16 の結晶化	9
2.5	単一油滴中での結晶化現象	14
第3章	X線散乱法	17
3.1	はじめに	17
3.2	X線散乱法 [31]	17
3.3	運動学的回折理論 [31]	18
3.3.1	散乱の一般式 [31]	18
3.3.2	結晶からの散乱 [31]	19
3.4	シンクロトロン放射光	22
3.4.1	放射光の特性 [31]	23
3.4.2	放射光発生 の原理 [31]	24
3.4.3	ビームライン	27
3.5	実験装置	28
3.5.1	X線検出器	28
3.5.2	示差走査熱量測定装置 (DSC)	31
第4章	実験	32
4.1	はじめに	32
4.2	試料	32
4.2.1	エマルションの調製	32
4.2.2	試料セル	34
4.3	実験系	35
4.3.1	SAXS-WAXS-DSC 同時測定	35
4.3.2	マイクロビーム X線散乱測定	36
4.3.3	光学顕微鏡による観察	38

第5章	結果	39
5.1	SAXS-WAXS-DSC 同時測定の結果	39
5.1.1	結晶化実験の結果	39
5.1.2	融解実験の結果	40
5.1.3	等温結晶化実験の結果	44
5.1.4	エマルションサイズの変更	44
5.2	マイクロビーム X 線散乱実験の結果	44
5.2.1	走査型 SAXS	44
5.2.2	光学顕微鏡による観察	52
第6章	考察	54
6.1	考察	54
6.1.1	結晶化挙動の比較	54
6.1.2	走査型 SAXS の実験結果の考察	55
6.1.3	回転相の安定性	56
6.1.4	界面の曲率の影響	57
第7章	総括	59

第1章 序論

Oil-in-Water (O/W) エマルションは、水中に油滴が分散している物質である。油相が多数の油滴に分散しているエマルションでは、油中に含まれる不純物が分散して油滴一つあたりに含まれる不純物が減るため、不純物を核とする不均一核生成が起こりにくくなる。そのため、エマルションは均一核生成を研究するために、従来用いられてきた [1,2]。しかしながら、近年エマルションの結晶化の研究において、油水界面において結晶核が成長する界面不均一核生成過程の可能性が指摘され、油滴の結晶多形を制御する方法の一つとして注目を集めている [3]。雨宮研究室では、これまでに炭素数 16 の *n*-alkane である *n*-Hexadecane (C16) を油相とするエマルションを用いて界面不均一核生成について研究してきた [4–7]。 *n*-alkane は油脂の中でも最も簡単な構造をもつ物質でありながら、その結晶化現象は複雑である。C16 の結晶化挙動として、二つの特徴的な現象が知られている [8–16]。(a) 結晶化の初期過程において回転相と呼ばれる準安定な相を経由する [9–11, 15, 17]。この準安定な相は結晶化において重要な役目を果たすと考えられている [9]。(b) 結晶化温度より数度 ($<3^{\circ}\text{C}$) 高温で、気液界面に単層の結晶ができ、この単層結晶は回転相と同様の構造をとる (表面結晶化現象) [12–14]。これらの現象は界面不均一核生成と深い関係があると考えられているが、その詳細は未解明である。

n-alkane を用いた界面不均一核生成の研究としては、C16 の油滴に両親媒性界面活性剤を添加した際に結晶化温度の上昇、新たな多形の出現など、結晶化挙動が変化することが観察されている [3]。これは油水界面において凝集した添加物が、油滴内部の結晶化において結晶の鋳型として働くためと説明されている。さらに、最近になって界面活性剤の疎水基の違いと結晶化挙動の違いとの関連が研究され、疎水基の形状が C16 に近いほど回転相の散乱が強く表れること、またそれと共に安定相である三斜晶の結晶化が早まることが観察された [15]。この結果から、結晶化の初期過程で油水界面に形成された回転相が、エネルギー的に安定な相である三斜晶への結晶化を誘起するのではないかと考えられた。さらにマイクロビーム X 線を用いて、単一油滴中における結晶構造が観察され、界面付近で C16 が分子の長軸を油水界面に垂直に配列していることが発見された [5]。このように、油水界面と油滴内部の結晶化とは密接な関係を持っていることがわかっている。

そこで本研究では、X 線マイクロビームを用いた走査型の小角 X 線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering : SAXS) - 広角 X 線散乱 (Wide-Angle X-ray Scattering : WAXS) 同時測定と時間分割 SAXS-WAXS-DSC 同時測定を用い、油水界面、特に界面活性剤の疎水基が油滴内部の結晶化挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究をおこなった。

本論文の構成は、以下の通りである。第二章では、*n*-alkane、特に C16 の結晶化現象、およびエマルション中における結晶化現象について述べる。第三章では、X 線散乱法について説明する。第四章では、実験条件について説明する。第五章では、実験の結果を示す。第六章では、実験結果の考察を行う。第七章において、本研究について総括する。

第2章 エマルション中での *n*-Hexadecaneの結晶化

2.1 はじめに

これまで、*n*-alkaneの結晶化現象と、エマルションの結晶化現象とは全く異なった二つの研究と考えられてきた。それぞれの研究の結果、発見されたのが回転相と表面結晶化現象であり、また油水界面での不均一核生成である。しかし、*n*-alkaneエマルションの結晶化現象を研究するとき、これらの現象は密接に関連しており、一つの現象のみを抜き出して研究したとしても有意義な知見を得ることはできない。したがって、*n*-alkaneエマルションの結晶化を研究する際にはこれらの現象の両方を考慮に入れる必要がある。本章では、まず*n*-alkaneの結晶化挙動について、特に回転相と表面結晶化現象についてこれまで得られた知見を概説する。次に、エマルション中での結晶化現象について説明する。油滴中における結晶核生成の過程について説明し、その中でも、界面での不均一核形成過程の研究について、詳しく説明する。

2.2 *n*-alkaneの結晶化

n-alkaneはnormal alkaneの略であり、 C_nH_{2n+2} で表せられ、全ての炭化水素がトランスの形でつながっている。*n*-alkaneは脂質を初めとする、液晶、高分子といったソフトマテリアルの基本的な構成要素である。この物質の結晶化挙動は二つの特徴的な現象を持つ。一つ目は、回転相と呼ばれる結晶化過程の初期にあらわれる準安定な相である [9–11, 15–17]。二つめは、表面結晶化現象である [12–14]。この現象は、結晶化温度の約3℃高温で、気液界面に単層の結晶ができるものである。*n*-alkaneの結晶化においてこの二つの現象は重要な役割を果たすことが近年わかってきた。

2.2.1 *n*-alkaneの回転相

n-alkaneの結晶構造は一般に多形を示す [8, 18]。多形の構造として、三斜晶、単斜晶、斜方晶、あるいは六方晶といった結晶形が知られている。alkaneの炭素数により、どの結晶形をとるかが決まる。

図2.1のように、炭素数が偶数であるalkaneは両端のCH₃基がそれぞれ別の方向に突き出ている。それに対して、炭素数が奇数であるalkaneは分子形が中心部分で鏡面对称であり、末端のCH₃は同じ方向につきだしている。これらの形状の違いにより安定な結晶においてalkaneのとり構造は異なってくる。

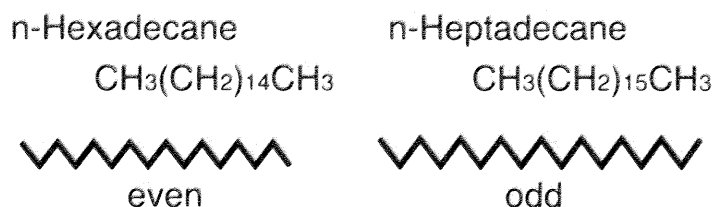


図 2.1: 炭素数の偶奇と分子鎖。

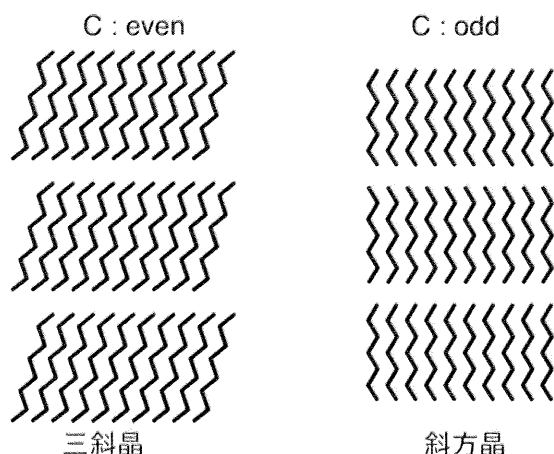


図 2.2: 炭素数の偶奇とラメラ構造。

図 2.3 のように、炭素数が偶数のときには、安定な結晶形は三斜晶型を形成する。このとき、分子軸方向はラメラの長周期に対して傾いた方向をもつ。一方、炭素数が奇数のときには、結晶形は斜方晶型をもち、分子軸方向はラメラの周期に対して平行である。（実際は、斜方晶型を形成するのは奇数の alkane の内、炭素数 n が $11 \leq n \leq 29$ であるもののみである。）ここで、配列した分子が形成する繰り返し構造をラメラ構造という。

alkane は冷却していくと最終的には前述のような安定な結晶構造をとる。しかしながら、結晶化の初期過程において、安定相とは異なった結晶構造をとる。それが「回転相」とよばれる準安定相である [7, 9–11, 15, 15–17, 17]。六方晶、あるいは擬六方晶の結晶形をもつとされる。結晶の具体的な構造としては、分子軸の方向と分子の重心の位置については秩序を持つが、安定相より分子間に隙間があるために、分子の長軸を軸とする回転自由度をもった構造である。

また、炭素数によって transient から stable まで異なった安定性を持つ。回転相の存在については長い間知られていたが、それらが結晶化において果たす役割については知られていなかった。しかしながら、近年の研究で「準安定な相」が結晶化における重要な役割を持っていることが明らかになってきた [19]。回転相についても多数の研究が行われ、回転相の性質について様々な事実が明らかにされつつある。

図 2.4 は X 線回折測定によって調べられた n -alkane の相図である。回転相は安定性によって、三つのグループに分けられる。stable な回転相、metastable な回転相、transient な回転相である。図に表されるとおり、 n が奇数である alkane ($15 \leq n \leq 29$) と n が偶数である alkane ($n \geq 20$) は stable な回転相を持つ。この stable な回転相は結晶化過程と融解過程の両方で安定な温度域がある。それに対し、metastable な回転相は結晶化過程においての

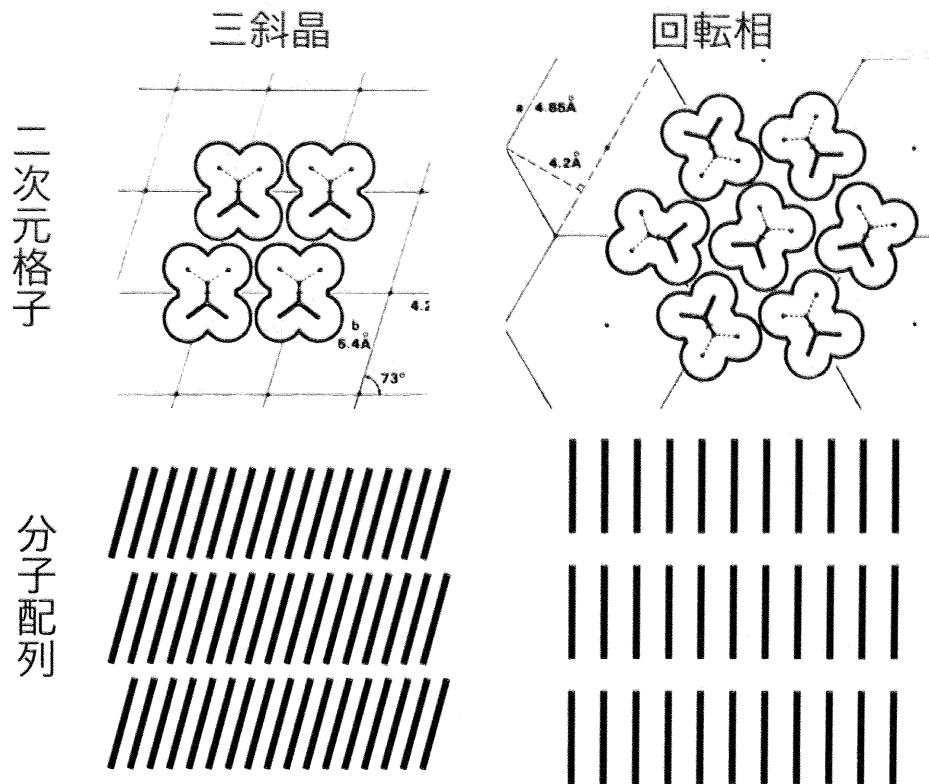


図 2.3: 回転相の構造。

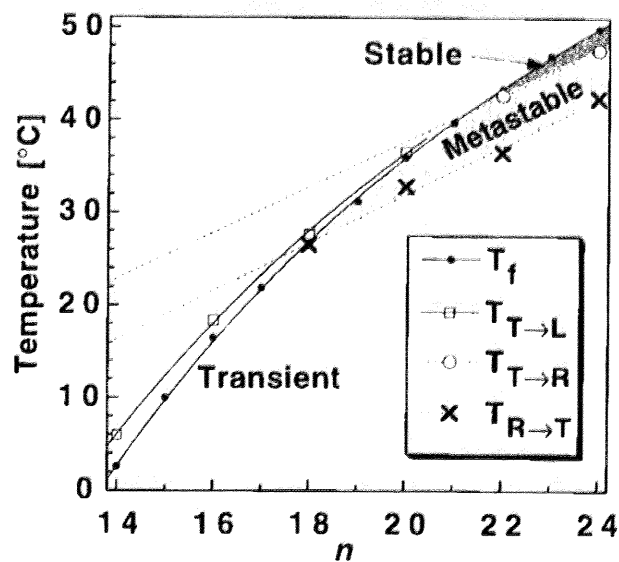


図 2.4: n -alkane の相図 [9]。 n は炭素の数である。点は結晶化温度 T_f を表す。白抜きの四角は、三斜晶 (n : 偶数 ≤ 20) からの、融解温度 $T_{T \rightarrow L}$ である。白抜きの丸は、加熱における三斜晶-回転相転移温度 $T_{T \rightarrow R}$ である。罰点は、 $0.07^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却したときの回転相-三斜晶転移温度の平均 $T_{R \rightarrow T}$ である。その領域の回転相の安定性に応じて、「stable」、「metastable」とラベルをしてある。

み安定な温度域をもつ。そして、transient な回転相は結晶化過程、融解過程の両方において、安定な温度域を持たない。C16 の回転相は長い間検出されておらず、存在しているか否かは上記の点から重要な問題となっていた。1999 年に、Sirota と Herhold が X 線回折によって初めて C16 の Transient な回転相を検出した [10]。そして、transient な回転相が結晶化において重要な役割をはたしているのではないかと提唱した。しかしながら、Sirota 等が行った実験において検出は 85 回の実験のうち 9 回のみの検出にとどまり、さらに他のグループによる研究では、C16 において回転相は表れないという報告があった [20]。実際に存在するか否かには論争の余地があった。しかしながら、2005 年に shinohara 等は、回転相からの散乱を全ての実験において検出することに成功した [7]。それにより、C16 において回転相が存在することに議論の余地はなくなった。また彼らは、C16 のエマルションにおいて出現した回転相が、安定相である三斜晶の結晶化を誘起している可能性を指摘した。このように、回転相が結晶化過程において果たす役割はいまだに研究すべきことの多いテーマである。

2.2.2 表面結晶化現象

表面結晶化現象は、気体に接している *n*-alkane を冷却するとバルクの結晶化温度より約 3°C 高い温度において、気体に接したバルクの表面に結晶の単層膜が形成される現象である [12-14, 21]。図 2.5 は、それを図示したものである。形成された結晶は、alkane が気液界面に垂直に配列しており、結晶構造は回転相である [13]。ほとんどの物質は、表面融解現象、すなわち融解過程においてバルクに先立ち表面が融解する現象を示す。ゆえに、*n*-alkane の表面結晶化現象は特異なものである。これについて、表面張力の測定 [13, 21]、光散乱 [12]、X 線反射率測定 [13, 14]、エリプソメトリー [21] を用いた様々な研究が行われてきた。

表面結晶化現象によって、生じた結晶の単層膜はその後の結晶化の過程で結晶核となる。特に、低分子量の炭素数が偶数な alkane ($14 < n < 20$) において、単層膜が回転相の結晶化を促し、それによって生じた回転相が三斜晶へと転移するという結晶化過程が考えられている [22]。近年の研究では、表面結晶化現象は通常、alkane と水の界面では起こらないが、界面活性剤を加えてやることで油水界面でも表面結晶化しうることがわかった [21]。

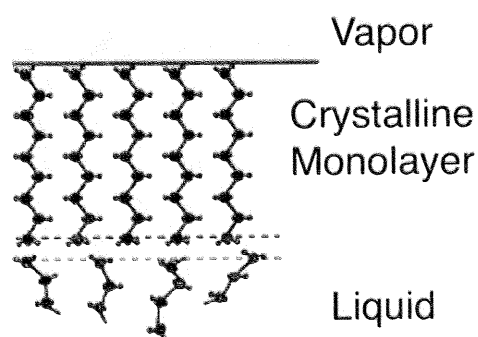


図 2.5: 表面結晶化温度以下ではあるが、バルクの結晶化温度よりは高い温度での *n*-alkane の表面。油水界面に、結晶の単分子層ができている。[14]

2.3 エマルション

2.3.1 Oil-in-Water エマルション

エマルションは準安定なコロイドの一種である。基本的には、一つの液体の中に他の液体が分散している溶液である。図 2.6 に示されているのは oil in water エマルションの模式図である。水の中に油滴が分散している。一般に水と油のような相互に混じり合わない液体は、液体状に分散しても液滴状に分散しても界面張力が大きいため、液滴が合体することで界面の表面積を小さくする。故に最終的には2つの相に分離する。

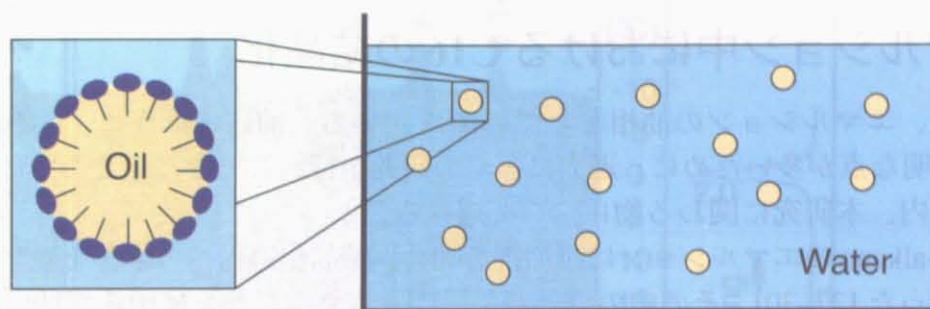


図 2.6: O/W エマルションの模式図。上図のように、水中に油滴が分散している。下図は、単一油滴の拡大図である。油水界面に位置しているのが界面活性剤であり、水に親和な親水基と油相に親和な疎水基によってなる

2.3.2 エマルションの結晶化

エマルションは、*n*-alkane や液晶、脂質の結晶化の研究のための方法としても使われてきた [1,2,23]。乳化によって、油相は多数の油滴へと分散する。その時、多数の油滴に分かれることによって、油相内部に存在する不純物は油滴の中に分散する。それによって、不純物が内部に存在しないエマルションの数が増え、不純物が結晶化に寄与しない結晶化過程が観察しやすくなる。よって、不純物による核生成以外の、核生成過程を研究する場合に乳化は用いられてきた。

従来の研究において、エマルション油滴内部の結晶化は次の要素に影響を受けることが知られている。まずは油滴のサイズ [20,24]、次に油滴間の衝突 [25]、油滴内部の不純物 [26]、そして界面活性剤の種類 [5] である。一般的に、結晶核の生成には二種のメカニズムがある。すなわち、均一核生成と不均一核生成である。更に、不均一核生成の中にも三種のモデルがあることが知られている。

1. 不純物による不均一核生成：油滴内部の不純物を核に結晶核が成長するものである。バルクの試料においては、これによる核生成が最も支配的である。核形成における不純物の重要性は、油滴のサイズが小さくなるとともに低下する。これは、油滴が小さくなることでその油滴が不純物を含む確率が減るからである。このことが、エマルションにおいて大きな過冷却が起こる原因であると考えられている。

2. 油滴間の衝突に起因する不均一核生成；液体の油滴と固体の油滴の衝突が液体の油滴の内部に結晶化を引き起こすモデルである。大量のエマルションが同時に結晶化する現象において、この核生成は大きな役割を果たすと考えられる。
3. 油水界面による不均一核生成：油水界面において不均一核生成が起こるものである。油相に加えた両親媒性の添加剤、界面活性剤といった油水界面に存在する物質を核として結晶成長が行われる。界面不均一核生成と呼ばれる。続く節で、C16における界面不均一核生成の研究について詳細に述べる。

2.4 エマルション中における C16 の結晶化

本研究では、エマルションの油相として C16 を用いる。前述のように、C16 の回転相については不明な点が多いために、過去に多くの研究が行われてきた。ここでは、それら以前の研究の内、本研究に関わる物について述べる。

Sato 等は *n*-alkane のエマルションに添加剤を加え、結晶化過程への影響を観察する幾つかの実験を行った [27–30]。その中のひとつに、C16 エマルションに両親媒性の添加剤を加え、エマルション油滴の結晶化の受ける影響について調べた Ueno 等の研究がある [3]。用いた添加剤は DAS-750 (decaglycerine-decastearate : lyophilic) である。それを乳化する前に油相に加えた。また、エマルションの粒径は、直径 0.8 μm 、界面活性剤は Tween 20 (後述) である。図 2.8 は C16 の冷却過程の SAXS (Small angle scattering ; 小角 X 線散乱) - WAXS (Small angle scattering ; 広角 X 線散乱) - DSC (Differential Scanning Calorimetry : 示差走査型熱量計) 同時測定の実験結果である。結晶構造に X 線が照射されたとき、散乱 X 線は SAXS については C16 のラメラ構造についての情報を、WAXS については C16 のパッキング構造についての情報を、それぞれ表す。よって、SAXS-WAXS を同時測定することで、生成する結晶構造について知ることができる。DSC は、熱力学的な変化を観察するために用いられた。Ueno 等による実験の結果、DAS-750 が試料に加えられることで C16 の結晶化温度は 2 $^{\circ}\text{C}$ から 7.7 $^{\circ}\text{C}$ に上がった。また、図 2.8 のように、安定相である三斜晶とは異なる結晶形が結晶化の初期段階で検出され、DSC においても高温に対応するピークが表れた。これらのピークは、添加剤の結晶によるものではない。ゆえに、上野らは凝集した添加剤 DAS-750 が新たな結晶形を作り出しているのではないかと考えた。DAS-750 は両親媒性の不純物であり、その疎水基は炭素数 18 のアルキル基が 10 個並んだ形状をしている。この不純物は、油滴において油水界面と油滴内部にそれぞれ存在すると考えられている。この DAS-750 は温度の低下と共に凝集する。その凝集体のうち油水界面に存在するものが、新たな結晶構造の鋳型として結晶成長に影響を与えたとしている。

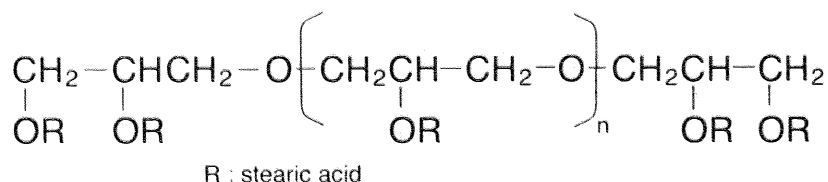


図 2.7: DAS-750 の分子構成。ステアリン酸塩の数は 10。

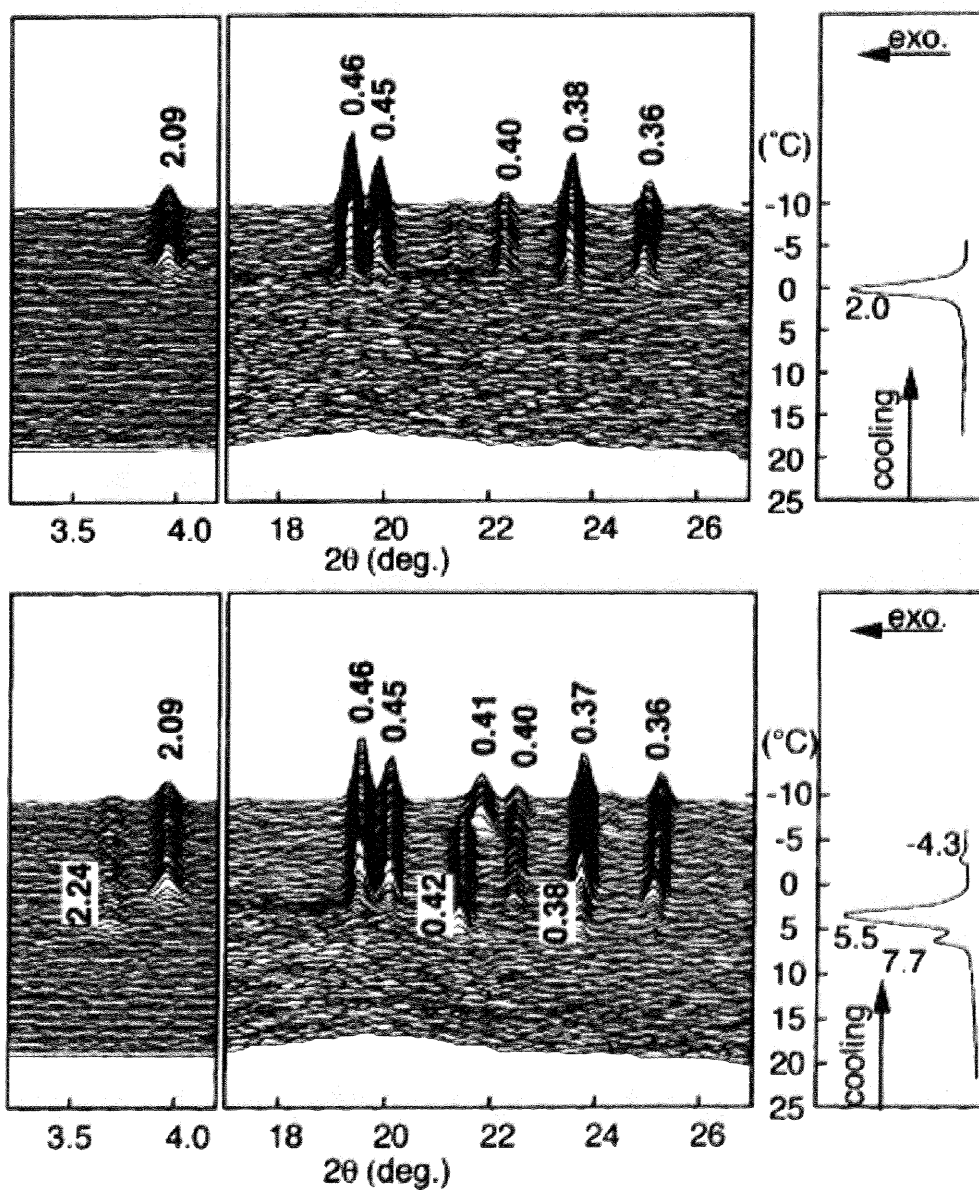


図 2.8: C16 の O/W エマルション (直径 $0.8\mu\text{m}$) に、DAS-750 を添加したことによる結晶多形の発現。上図は、添加剤を加えない場合。下図は、添加剤を加えた場合。下図では、添加によって新たな結晶形が表れている [3]

ここで忘れてはならないのは、添加剤を加えることは結晶化を促進するのみならず、結晶化を阻害する方向にも働くことである [28,29]。油相に加えられた添加剤は、結晶化前の状態では添加剤は、油水界面においては界面活性剤と同様に配置し、油滴内部においては親水基を中心にまとまって存在すると考えられる。図 2.9 は、C16 の O/W エマルジョンに添加する SE (sugar oligo-esters) の量を増やしていったときに、エマルジョン中の超音波速度が温度によってどのように変わるのかを示したグラフである [29]。超音波速度が速いことは、溶液中に固体が多いことを示し、速度が急激に増えている部分が結晶化が行われている領域にあたる。図に示されているように、加えられた添加剤の比率が増すことで、結晶化温度が始まる温度が上昇すると同時に、結晶化の進行が遅くなっていることが分かる。これは、エマルジョン内部に単独で存在する SE が C16 結晶の成長面に付着し、更なる成長をさまたげるためであると考えられる。それらを表すモデルが図 2.10 である。添加剤は界面に吸着することで、結晶化の鋳型としての役割を果たし、C16 に吸着することで結晶化を阻害する不純物となる。

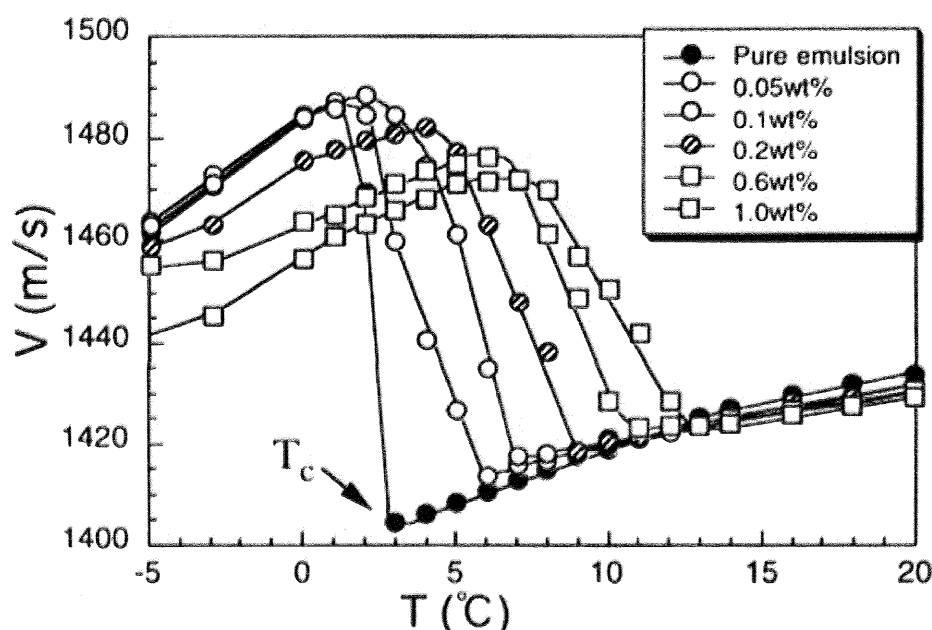


図 2.9: 添加剤の量と温度毎の超音波速度の変化。添加剤が多いほど結晶化が開始する温度は高いが、逆に結晶化の進行する速さは遅くなる。[29]

上記で述べたように、Ueno 等は O/W エマルジョンの油相に添加剤 DAS-750 を加えることで結晶が多形変化することを発見した。[3]。ここで、結晶成長の鋳型となった DAS-750 の疎水基は、炭素数 18 のアルキル鎖であり、界面活性剤の疎水基とさほど変わらない。ゆえに、界面活性剤もまた結晶の鋳型となり、結晶構造に影響を与えると考えられる。Shinohara 等はエマルジョン化のために、油相に加えた界面活性剤が、実際に結晶化に影響を与えることを明らかにした [5,6]。彼らは、C16 に加える界面活性剤を数種類に変えて実験をおこなった。用いたのは、Tween 20 (polyoxyethelene sorbitan monolaurate: $C_{58}H_{114}O_{26}$)、Tween 60 (polyoxyethelene sorbitan monostearate: $C_{64}H_{126}O_{26}$)、Tween 80 (polyoxyethelene sorbitan monooleate: $C_{64}H_{124}O_{26}$) の三種である。

これら物質は、ソルビトールを脱水してソルビタンとし、脂肪酸をエステル化した物の水酸基にエチレンオキシドを 20 ml 付加して親水性を増した界面活性剤である。そして、

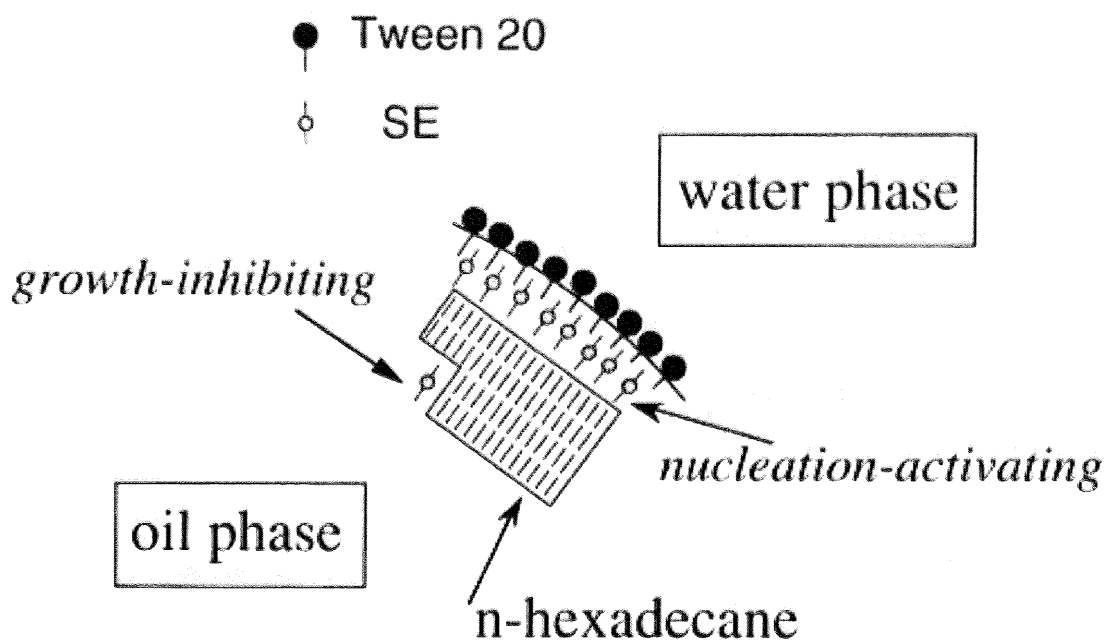


図 2.10: 油水界面における結晶成長のモデル。SE は添加剤である。添加剤は、結晶成長の促進、阻害、両方の働きを持つ [29]

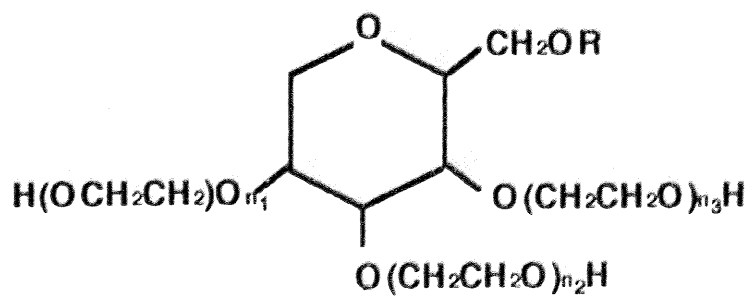


図 2.11: 用いられた界面活性剤の分子構造。R は脂肪酸である。Tween 20 はラウリン酸、Tween 60 はステアリン酸、Tween 80 はオレイン酸である。

Tween 20、Tween 60、Tween 80 はそれぞれ脂肪酸にラウリン酸 ($C_{12}H_{24}O_2$)、ステアリン酸 ($C_{18}H_{36}O_2$)、オレイン酸 ($C_{18}H_{34}O_2$) を用いた物である。この三種は疎水基の形状が異なっている。それぞれ Tween 20 の疎水基は 12 個の炭素を持つアルキル基であり、Tween 60 の疎水基は 18 個の炭素を持つアルキル基であり、Tween 80 は Tween 60 の疎水基に不飽和結合が一つ入っている。それらをまとめたのが表 2.1 である。彼らはこれらの界面活性剤を使用し、直径 $30\mu m$ のエマルションを作成した。そして、それらの結晶化過程を SAXS-WAXS-DSC 同時測定によって測定した。

表 2.1: Shinohara 等の用いた界面活性剤

名称	疎水基	疎水基の炭素数
Tween 20	lauric acid	12 (飽和)
Tween 60	stearic acid	18 (飽和)
Tween 80	oleic acid	18 (不飽和)

実験の結果、彼らは以下の事実を発見した。

1. Tween 20 使用下のエマルションにおいて、 $14^\circ C$ 付近で回転相からの X 線散乱が現れた後に、 $11^\circ C$ 付近で散乱が消えた。また、回転相の散乱が消えるのと同温度域で三斜晶からの散乱が急増した。
2. 三斜晶からの散乱強度の急増における傾きは、Tween 60、Tween 20、Tween 80 の順に大きかった。
3. 回転相からの散乱強度は、Tween 60 が最も強く、Tween 20 がそれに次いだ。Tween 80 使用のエマルションからは回転相は観測されなかった。

彼らはこれらの結果から、C16 エマルションの結晶化において形成された回転相が、三斜晶へ転移するのではないかと考えた。

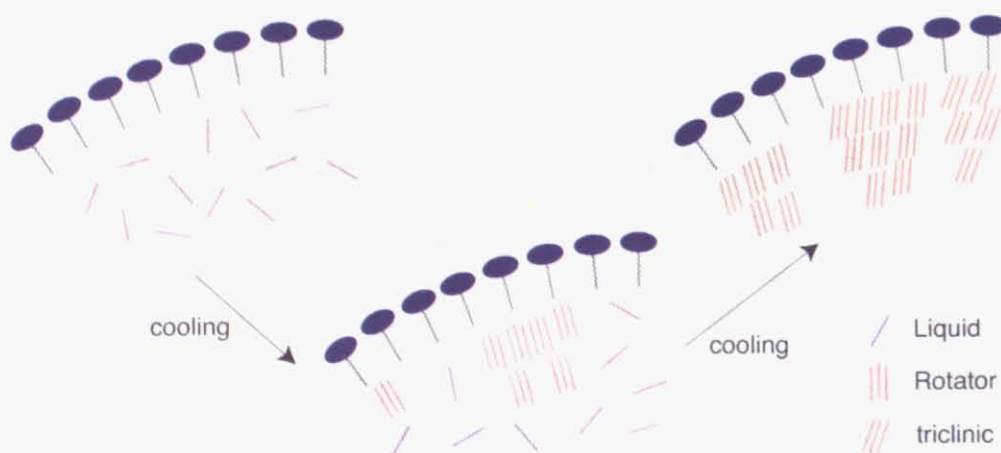


図 2.12: 結晶化過程のモデル、回転相が核となって三斜晶の結晶化が行われる。

また、回転相の強度と界面活性剤を比較した結果、界面活性剤の疎水基の形状がC16に近い場合に回転相の散乱は強くなるのではないかと考えた。また、彼らは添加剤DAS-750使用下での実験も行っている。結晶化過程および融解過程を観察した結果、添加剤の使用下であっても融解過程では回転相が表れないことが分かった。また、添加剤使用下での回転相の安定性をしらべるために、等温結晶化実験を行った。その結果、Tween 20 使用のエマルションにおいて添加剤使用下では、回転相の散乱は長時間残った。

2.5 単一油滴中での結晶化現象

通常の X 線散乱実験において、得られる実験結果は数万のエマルションについて平均したデータである。上記のように、単一の油滴内部での結晶化挙動には界面が大きな影響を与えていると考えられるが、界面が与える影響を評価するには、界面付近と界面以外の場所の結晶化過程を比較しなければならない。直径数十 μm 程度のエマルションにおいて、構造の不均一性の観察を可能とするのがマイクロビーム X 線である。マイクロビーム X 線散乱実験は、X 線を試料付近において数 μm オーダーまで絞ることで物質のマイクロオーダーの局所のみ構造を知ることができる。Kawawaki 等は、 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (FWHM) の X 線ビームを用いて油滴の結晶の X 線散乱を測定した。その結果、油滴内部の結晶構造を観察し、エマルション内部の結晶のサイズを測ることに成功した。[4]。しかしながら、エマルションの結晶化過程は観察できなかった。それは、油滴の固定に可視光レーザーによるトラップを用いたことによる。マイクロビームによる観察を行う条件として、測定の間は X 線の照射位置が動かないようにエマルションを固定する必要がある。レーザーを用いることによって、任意のエマルションを選び、そのエマルションの局所構造を X 線散乱で測定することが可能となった。しかし、結晶化を時分割で測定することはできなかった。その原因は油滴が、結晶化する瞬間に移動してしまうことによる。これは、結晶化によってレーザーに対する屈折率が変化し、そのために油滴がレーザーから受ける力の釣り合いが変化する事による。

Shinohara 等は別の方法による油滴の固定を試みた [5]。彼らは、実験において大変薄いサンプルセルを製作し、偶然にサンプルセルの窓に引っかかって静止しているエマルションを実験の対象とした。彼は、界面付近と内部についてそれぞれ X 線散乱測定を行い、エマルション内部における構造の不均一性について観察した。図 2.13 は Shinohara の実験結果である。

図においてエマルションの顕微鏡写真と特定の場所から出た X 線散乱像を表す。中心に近い散乱が SAXS でありラメラ構造の向きを、中心から遠い部分の散乱は WAXS であり C16 によるパッキング構造の向きを表す。図から以下の情報が読み取れる。

1. エマルションの中心部では SAXS、WAXS は共に全方向に出ている。これは、C16 結晶の向きがランダムであることを示している。
2. 上の油水界面付近からの散乱について、SAXS は鉛直方向に出ており、WAXS は水平方向に出ている。これは、C16 のラメラ構造が鉛直方向を向いて配列していることを示す。
3. 横の油水界面付近からの散乱について、SAXS は水平方向に出ており、WAXS は鉛

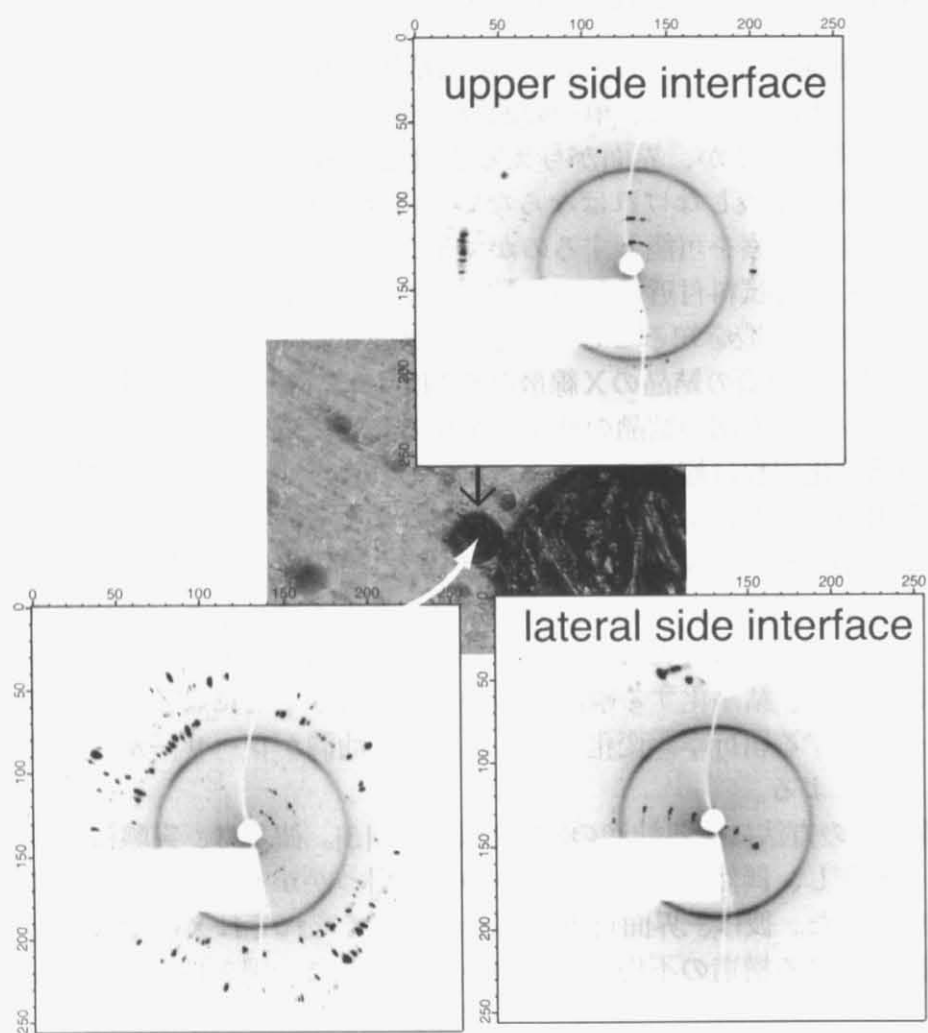


図 2.13: マイクロビーム X 線散乱による X 線散乱実験の結果 [5]

直方向に出ている。これは、C16のラメラ構造が水平方向を向いて配列していることを示す。

これらの結果をまとめたモデルが図2.14である。図のように、油水界面付近においてalkaneは界面に垂直に配列していることが分かる。この現象は、結晶化に対する界面の影響を裏付ける物である。また、界面に垂直であるということは、界面活性剤の疎水基に対して平行であることを意味する。このことは、界面活性剤を変えて実験をした際に観察された、疎水基の形状がC16に近い場合に回転相の強度が強くなる、という結果と関連していると思われる。

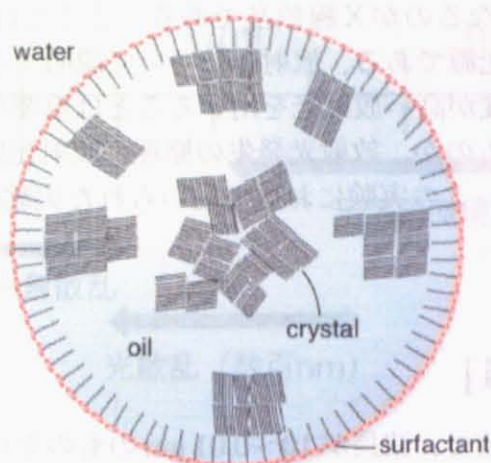


図 2.14: 油滴中での結晶のモデル [5]

ここで、これまでの研究についてまとめる。C16のエマルションから観察される回転相は、*n*-alkaneの結晶化の研究とエマルションにおける界面不均一核生成の研究の両方において興味深い現象である。Shinohara等はこの物質の結晶化挙動を研究し、生成した回転相が三斜晶へと転移するのではないかと考えた。また、彼らは異なる界面活性剤を用いた結晶化現象を比較することで、疎水基の形状がC16に近いほど、回転相の強度が大きくなるという可能性を示した。彼らは、マイクロビームX線を用いた実験も行い、界面付近のC16が界面に対して垂直に配列している事実を確認した。本研究では、疎水基の形状がC16と同じ界面活性剤を研究にもちいることで、Shinohara等の示した可能性を検証する。また、油水界面の結晶構造に対する影響を調べるために、マイクロビームX線による走査実験を行う。

第3章 X線散乱法

3.1 はじめに

本実験で主な計測手段となるのがX線散乱である。ここでは最初に、X線散乱についての説明を行う。次にX線光源である、放射光について説明する。マイクロビームX線実験において、X線光源の輝度が高い放射光を用いることは重要な要素な要素であった。そこで、放射光とはいかなるものか、放射光発生 の原理、放射光施設 Photon Factory について、説明する。章の最後に、この実験において用いられた実験装置であるX線 CCD 検出器と DSC について説明する。

3.2 X線散乱法 [31]

X線は、光と同じく電磁波で、波長が10~0.01 nm のものをいう。0.3 nm 付近から長波長のX線は軟X線と呼ばれる。軟X線は空気中での減衰が激しく、真空中で利用される。短波長のX線は硬X線と呼ばれる。さらに短波長は γ 線と呼ばれる。これらの電磁波は、光と同じく干渉現象を示す。以下、硬X線に限定して説明を行う。

物質は原子でできており、原子は原子核と電子でできている。物質にX線が入射したとき、X線は物質内の電子を振動させる。電子が振動することで、電子を中心として放射が起こる。電子は物質内の様々な点に存在するため、物質にX線を照射すると多くの位置から放射が発生し、互いに干渉しあう。これがX線散乱である。より正確には、電子は点としてより電子雲として表される。この場合、電子は、空間の各点においてある密度をもつものとして定義される。ここで定義される電子の密度が各点で変化するとき、その密度が変化している場所から散乱X線は発生する。電子雲の密度に長さ d の周期構造がある場合、回折によって d は波長 λ と散乱角 θ について Bragg の式 $\lambda = 2d \sin \theta$ で関係づけられる。ゆえに、X線散乱には物質の電子密度の周期構造についての情報が含まれる。ゆえに、X線散乱は物質内の構造を調べる手段として用いられる。

物質内の微小な構造を調べる手段は多い。主なものが、TEM (透過型電子顕微鏡)、SEM (走査型電子顕微鏡) である。しかし、X線散乱はそれらに比較して、厚みを薄くしなければならない、真空中に置かねばならないといった試料への必要条件が少なく、DSC 等、他の実験との同時測定が可能である。また、ある物質に入射したX線による散乱は、その物質の構造について平均化された情報をもつ。顕微鏡に比べて、大きな場所の平均的な構造を知ることができるために、物質の大局的な構造を知るのに役に立つ。同様な散乱測定として良く比較されるのが中性子散乱であるが、この実験は光源から放出される粒子数が比較的少なく、測定に時間がかかるため、変化していく構造を観察するのには向いていない。

X線散乱は、散乱角が小さい小角X線散乱 (Small Angle X-ray Scattering : SAXS) と散乱角が大きい広角X線散乱 (Wide Angle X-ray Scattering : WAXS) にわけて取り扱われることが多い。散乱角を 2θ であらわすと、小角散乱は散乱角が大体 3° 以下の領域であり、広角はより散乱角の大きな散乱である。Bragg の式からわかるように、角度が小さいほど大きな構造の情報を反映している。具体的には、小角は $20 \sim 1000 \text{ \AA}$ の、広角はそれより小さい構造を観察する。図 3.1 は物質のスケールと観察のための手段についてまとめたものである。今回の実験で試料として用いる C 16 においては、結晶構造は、分子鎖が同方向を向いて規則的に配列する。このような結晶からの散乱は、SAXS が分子鎖長軸方向における周期構造を示し、WAXS が短軸方向の周期構造を示す。

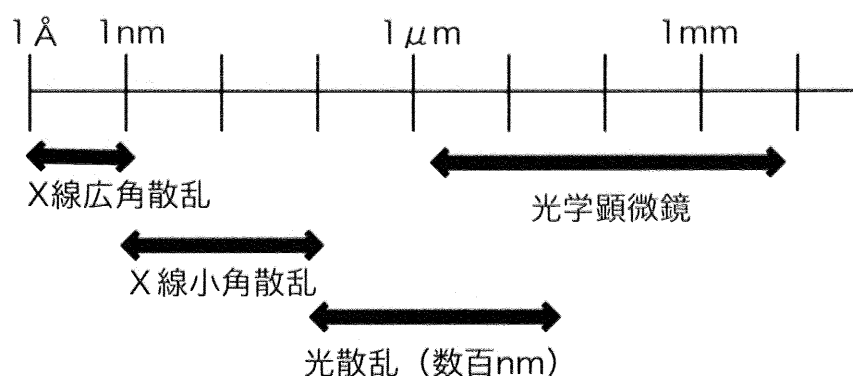


図 3.1: 物質のスケールとそれに対応する計測手法

3.3 運動学的回折理論 [31]

通常に取り扱う結晶は格子欠陥を多く含み、三次元的な周期が乱れている。それをモデル化したものがモザイク結晶で、多数の周期性の乱れない微少領域が僅かな方位のずれの分布をもって集合していると考えられる。モザイク結晶では、互いに干渉しあえる領域が小さいので入射線は結晶中でほとんど一回だけ散乱を受ける。このような場合に成り立つのが、運動学的回折理論である。大抵の無機、有機結晶にはこの理論が適用され、n-alkane の結晶も例外ではない。

3.3.1 散乱の一般式 [31]

結晶に限らず任意の形態をもつ物質によるX線のトムソン散乱を考える。その際、運動学的回折理論ではX線は物質中で1回だけ散乱を受け、また入射線は物質中で回折のために弱まることはないと仮定される。物質からの散乱波の振幅は物質に含まれる各電子からの散乱波の振幅を、電子の位置による波の位相のずれを考慮して加えあわせたものとなる。物質の各部分から生じた散乱波は異なる位相をもって互いに干渉試合、その結果、散乱波の強度は方向によって異なってくる。

入射X線の波数ベクトルを \mathbf{k} 、散乱X線の波数ベクトルを \mathbf{k}' とする。図 3.2 における2本のX線の位相差は $\mathbf{r} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ である。ここで、 $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k}$: 散乱ベクトルと定義す

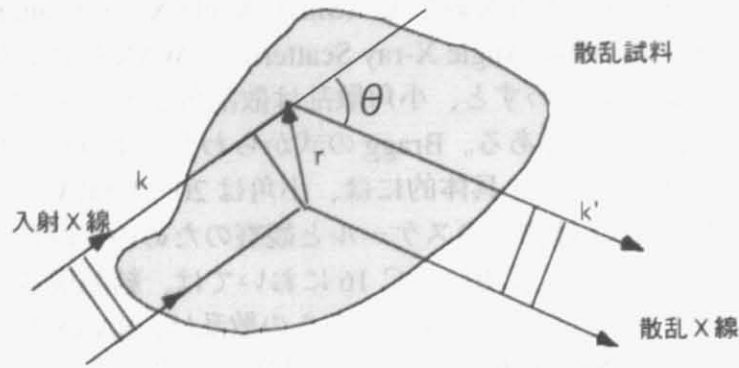


図 3.2: X 線回折の概念図

る。その大きさは、

$$|\mathbf{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (3.1)$$

ここで、 θ は散乱角、 λ は入射 X 線の波長である。

そうすると、二つの X 線の位相差は $-\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}$ となる。散乱体全体からある散乱ベクトルに散乱される X 線を重ね合わせた振幅を散乱振幅： $F(\mathbf{K})$ とする。散乱される散乱体の電子密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすると、散乱振幅は散乱体の各一点における散乱を、散乱体全体で足し合わされたものになるため、以下の式で表される。

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3.2)$$

よって散乱強度は

$$I(\mathbf{K}) = FF^* = \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^{-i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.3)$$

$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \text{const}$ のすべての点について積分すると (3.3) 式は

$$I(\mathbf{K}) = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1$$

(ただし、 $\tilde{\rho} : \rho(\mathbf{r})$ の自己相関関数となる。)

式 (3.4) より、散乱強度 $I(\mathbf{K})$ は $\tilde{\rho}$ をフーリエ変換したものであることがわかる。

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 、散乱振幅 $F(\mathbf{K})$ 、自己相関関数 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ 、X 線散乱の強度 $I(\mathbf{K})$ の関係をまとめた物が、図 3.3 である。

3.3.2 結晶からの散乱 [31]

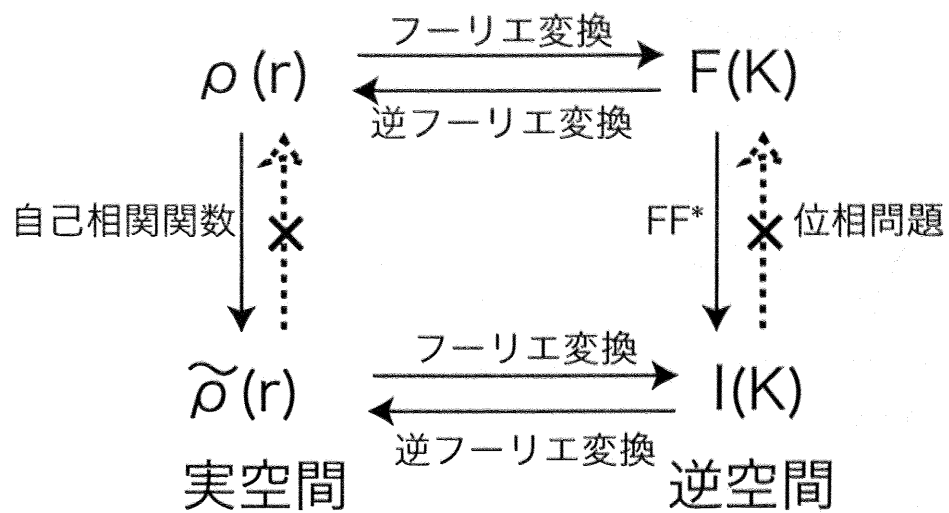


図 3.3: 実空間と逆空間における変数の関係。

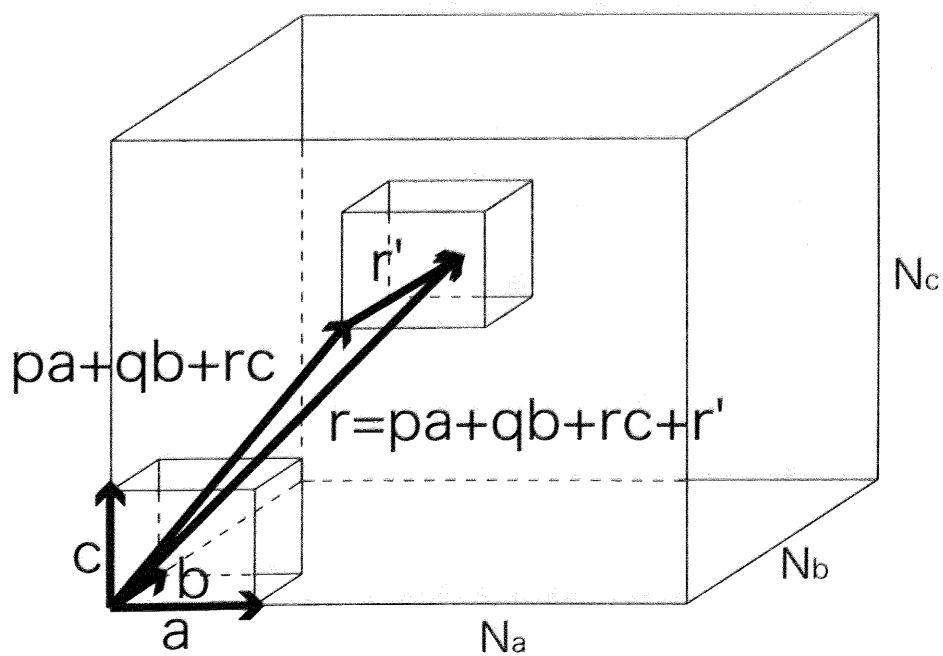


図 3.4: 平行 6 面体の結晶における単位格子の積み重ね

結晶では、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は3次元的な周期性をもっている。結晶格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ とする。図3.5のように、原点から $p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c}$ の位置にある格子点 (p, q, r) に注目し、原点からその格子点が属する単位格子内の一点までの距離を $\mathbf{r} = p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c} + \mathbf{r}'$ とすれば、 $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}')$ が成り立つ。そこで、結晶全体からの散乱波の振幅は

$$F(\mathbf{K}) = \int_{\text{結晶}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.5)$$

$$= \sum_p \sum_q \sum_r \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c})\} \int_{\text{単位格子}} \rho(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \quad (3.6)$$

となる。ここで、結晶内の全格子点についてとる積分は一つの単位格子内でおこなえばよく、これは全格子点に

$$f(\mathbf{K}) = \int_{\text{単位格子}} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

に比例する散乱振幅を持った散乱体があるのと同様である。この $F(\mathbf{K})$ は結晶構造因子と呼ばれ、単位格子内の電子分布あるいは原子の配置によって決まる量である。

(3.6) 式の格子点についての和の部分 $G(\mathbf{K})$ とおく。もし結晶の外形を平行六面体として、3辺が $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ の軸に平行で、各方向での単位格子の繰り返しの数を N_a, N_b, N_c とすると

$$G(\mathbf{K}) = \sum_p \sum_q \sum_r \exp\{-i\mathbf{q} \cdot (p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + r\mathbf{c})\} \quad (3.8)$$

$$= \sum_{p=0}^{N_a-1} \exp(-ip\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) \sum_{q=0}^{N_b-1} \exp(-iq\mathbf{K} \cdot \mathbf{b}) \sum_{r=0}^{N_c-1} \exp(-ir\mathbf{K} \cdot \mathbf{c}) \quad (3.9)$$

$$|G(\mathbf{K})|^2 = \frac{\sin^2(\frac{N_a}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})} \frac{\sin^2(\frac{N_b}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{b})}{\sin^2(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{b})} \frac{\sin^2(\frac{N_c}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{c})}{\sin^2(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{c})} \quad (3.10)$$

となる。これはラウエ関数と呼ばれる。結局、X線の結晶による散乱の振幅は、(3.6) から

$$F(\mathbf{K}) = G(\mathbf{K})f(\mathbf{K}) \quad (3.11)$$

であり、散乱強度は

$$I(\mathbf{K}) \propto |G(\mathbf{K})|^2 |f(\mathbf{K})|^2 \quad (3.12)$$

で表される。以下、ラウエ関数の特性を考える。 $\sin^2(\frac{N_a}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}) / \sin^2(\frac{1}{2} \mathbf{K} \cdot \mathbf{a})$ は、 $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h$ (h は0、または正、負の整数) のとき主極大をもち、主極大から $\pm 2\pi/N_a, \pm 4\pi/N_a, \pm 6\pi/N_a$ などのところでゼロになり、その間に小さな副極大をもつ。主極大の高さは、 N_a^2 、半値幅は約 $2\pi/N_a$ である。 N_a が大きくなると主極大の高さは著しく大きくなり、その幅は狭くなる。副極大の高さは、 N_a が大きくなるとほとんど無視することができる。

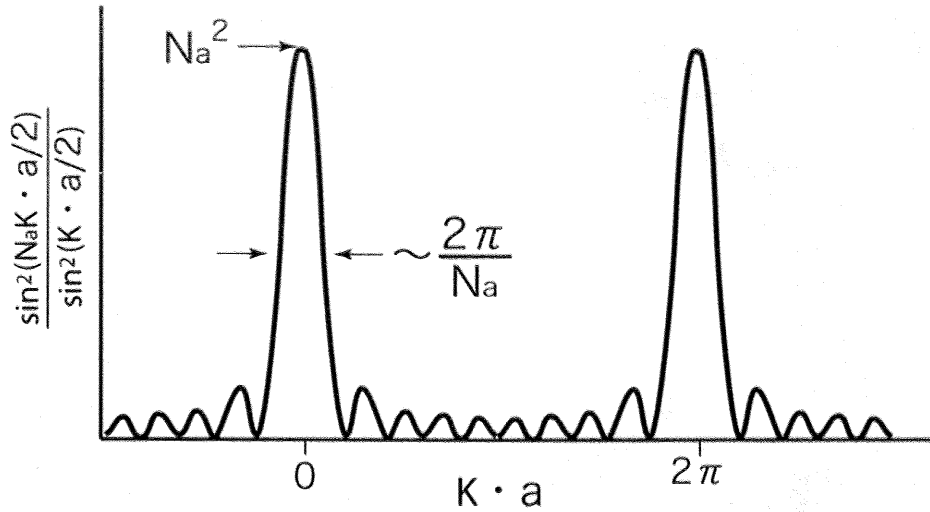


図 3.5: ラウエ関数の例

これらのことから、(3.10) 式のラウエ関数は、 N_a, N_b, N_c が全て大きい普通の結晶の場合には h, k, l を 0、または正、負の整数として

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k, \quad \mathbf{K} \cdot \mathbf{c} = 2\pi l \quad (3.13)$$

のときだけ鋭い極大をもち、極大値は

$$|G(\mathbf{K})|^2 = (N_a N_b N_c)^2 = N^2 \quad (3.14)$$

となる。 $N_a N_b N_c$ は結晶内の単位格子の総数 N である。(3.13) 式はラウエ条件と呼ばれる。

これらのことより D 倍の厚みをもつ結晶から出る散乱は、通常の厚みを持つ結晶の D^2 倍の強度の散乱を出す。散乱体の数が D 倍になった時には、強度は D 倍である。そのために、散乱体の数が増えるよりも散乱体が大きくなる方が、散乱強度は増加する。

3.4 シンクロトロン放射光

シンクロトロン放射光の起源は、素粒子実験用の円形加速器から電磁波の放射が発見されたことによる。そのため、当初は素粒子用の加速器に寄生する形で利用されていた。これが第一世代である。その後、放射光の有用性が十分に認識されることで、リングの中に電子を蓄積できる設計がされた円形加速器として、専用の光源が作られ第二世代となった。さらに、非常に高輝度な放射光を発生できるアンジュレータ、ウィグラーといった挿入光源が第三世代として生み出された。本実験に用いた高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光科学研究施設の Photon Factory (PF) は第二世代の光源に当たる (図 3.6)。紫外線から X 線までの光が利用可能な、日本最初の専用光源として 1982 年に完成した。現在、PF には物質の構造研究のために世界の各地から研究者がやってきている。



図 3.6: PF (Photon Factory)

3.4.1 放射光の特性 [31]

円形の加速器において光速に近い速さで運動する電子が磁場によってその軌道を曲げられる際、軌道の接線方向に電磁波が放射される。これをシンクロトン放射光という。円形加速器は加速粒子を円形軌道（ストレージリング）に乗せるための多数の偏光電磁石と粒子を加速するための電極に相当する高周波加速空洞から構成されている。加速粒子をイオン源からビームとして取り出し、何段かの円形加速器で、次々とエネルギーを上げるブースター方式を使って、あるエネルギーにまで加速した後、円形軌道に打ち込む。ビーム粒子は円形軌道を周回するたびに加速空洞を通過し、その度に加速されエネルギーが増加していくが、それに合わせて磁場も増加させ同じ円軌道を周回するように調整する。

このようにして発生したシンクロトン放射光には以下のような特長がある。

1. 大強度

極紫外線から軟 X 線、X 線までの波長領域で、放射光強度は、X 線管などの他の光源に比べて $10^3 \sim 10^6$ 倍くらい大きい。

2. 連続スペクトル

電子ストレージリングの規模によるが、0.01 nm 付近から数 100 nm (100 keV～数 eV) までの電磁波を利用できる。

3. 指向性

指向性が強く、ほとんど平行光に近い。発散角は、コンマ数 mrad から数 mrad である。

4. 偏光性

高度の偏光性をもつ。主成分は軌道面内に電場ベクトルをもつ直線偏光である。軌道面から傾いた方向では楕円偏光である。

5. パルス性

一定間隔で繰り返される、極めて短いパルス光である。パルス幅は0.1 ns程度である。

3.4.2 放射光発生原理 [31]

角分布

電子の速さ v が光の速さにくらべて十分に小さい非相対論的な場合 ($\beta = v/c \ll 1$)、円運動する電子は円の中心へ向く加速度方向を軸とした双極子放射を行う。電気双極子放射においては放射パワーの角分布は、特徴的な \sin^2 乗型をもつ。すなわち、電子の加速度方向と放射光の伝播方向のなす角の \sin の 2 乗に比例する。図 3.7 にあるように、放射は電子の加速度方向とその逆方向はゼロ、加速度に垂直な面内で最大となる。一方、電子の速さが光の速さに近いとき ($\beta \approx 1$)、放射光の特性は、非相対論的な電気双極子放射に、相対論的な効果を考慮することで理解できる。相対論的な電子が円運動している場合でも、電子の乗った座標系で見れば、放射光の角分布は上述と同じ \sin^2 乗型を持つ。それが静止している座標系—観測系—で見れば、相対論的な効果のために極端にゆがむ。

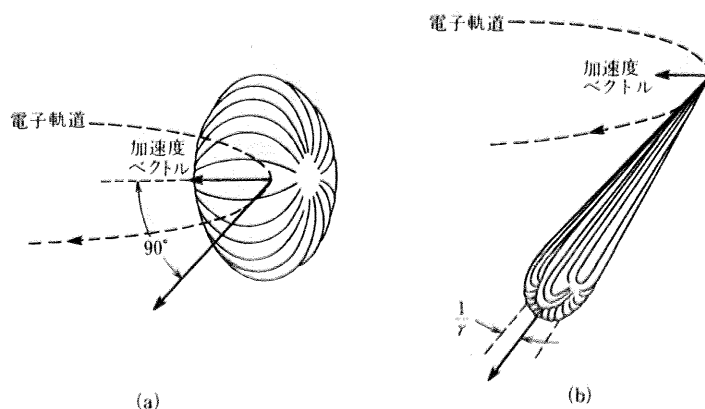


図 3.7: 円軌道を走る電子から放射される電磁波のパワーの角分布。(a) 非相対論的な放射 (b) 相対論的な放射 [31]

観測系に対して速さ v で z 方向に動いている座標系—電子の乗っている系—との間の関係は Lorentz 変換で結ばれる。電子の乗っている系で z' 軸に対して角 θ' をなす方向に放射された光が、観測系で z 軸と角 θ をなす角で観測されるとすれば、速度の変換式を用いて

$$\cos \theta = \frac{\cos \theta' + \frac{v}{c}}{1 + \frac{v}{c} \cos \theta'}, \quad \sin \theta = \frac{\sin \theta'}{\gamma(1 + \frac{v}{c} \cos \theta')} \quad (3.15)$$

の関係が成り立つので

$$\tan \theta = \frac{1}{\gamma} \frac{\sin \theta'}{\cos \theta' + \frac{v}{c}} \quad (3.16)$$

の式が得られる。

$$\gamma = \frac{E}{mc^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta}} \quad (3.17)$$

は電子エネルギー E を電子の静止エネルギー $mc^2 (= 511 \text{ keV})$ を単位として表したものである。sine 2 乗型における放射ゼロの点 ($\theta' \pm \pi/2$) は観測系においては、軌道の接線方向の両側で角 $\pm 1/\gamma$ のところにくる。放射光は全体として接線方向を中心としたごく鋭い円錐内に集まる (図 3.7)。本研究で用いた PF の例を考えると、 $E = 2.5 \text{ GeV}$ ($\gamma = 4.9 \times 10^3$) のとき、 $1/\gamma = 0.2 \text{ mrad}$ で、平行光に近く、光源から 25 m 離れたところで 10 mm にしか広がらない。

スペクトル分布

非相対論的な場合 (図 3.7(a))、半径 R の円軌道を周回する電子から放射される光の角振動数は、電子の回転角振動数 $\omega_0 = v/R$ に等しい。しかし、相対論的な電子においては (図 3.7(b))、基本となる角振動数 ω_0 より、はるかに高次の角振動数成分が主要になる。図 3.8 に示すように、観測者が軌道の接線方向で放射光を見ているとする。放射光の発散角がほぼ $2/\gamma$ であるから、軌道上の円弧の長さが $2R/\gamma$ である点 A, B の間で電子が放射した光が観測される。観測者が放射を受ける時間間隔は、電子がその円弧 AB の長さを進むのに要する時間から、光が弦 AB の長さ $2R \sin(1/\gamma)$ を進むのに要する時間を差し引いたものである。すなわち

$$\delta t = \frac{2R}{v\gamma} - \frac{2R}{c} \sin \frac{1}{\gamma} = \frac{R}{c\gamma^3} = \frac{1}{\gamma^3 \omega_0} \quad (3.18)$$

ここで $\omega_0 = c/R$ である。この時間間隔は γ^3 に逆比例するのできわめて短いパルスである。

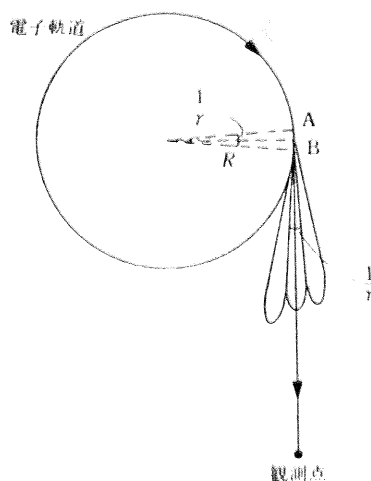


図 3.8: 円運動される電子から放射される光の広がり。 [31]

パルス光の電場の時間変化 $E(t)$ は図 3.9(a) に描いてあるような周期的なパルスであって、パルスの幅は $R/(c\gamma^3)$ 、パルスの間隔は $2\pi R/c$ である。スペクトル分布 $|E(\omega)|$ は図 3.9(b) のように、基本角振動数 $\omega = c/R$ の高調波からなる。その主要部は式 (3.18) から

$$\omega_p \approx \frac{2\pi}{\delta t} = 2\pi\gamma^3 \omega_0 \quad (3.19)$$

の極端に高次のフーリエ成分が占める。この様に全体のスペクトルは ω_0 の狭い間隔で並んだ多数の線スペクトルからなるが、実際には、光子放出による電子のエネルギーのゆらぎ等のためにならされて連続スペクトルになる。

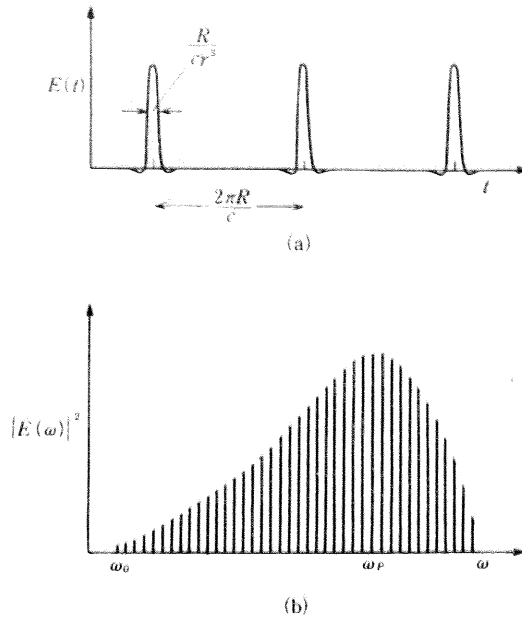


図 3.9: 放射光電場の時間変化 (a) と放射パワーのスペクトル分布 (b)。 ω_p はスペクトル分布のピークの角振動数 [31]

偏光性

偏光特性については次のように考える。図 3.10(a) のように、軌道の接線方向の近くにいる観測者が、電子の走行に伴って変化していく電子の加速度ベクトルを追跡する。ベクトルの始点を一致させて、先端の軌跡を描けば、その形から偏光状態を判断できる。図 3.10(b) に示すように、軌道面内の $\phi = 0$ の方向で観測すれば、加速度ベクトルの軌跡は、水平方向で直線状になるので放射光は直線偏光である。軌道面から傾いた $\phi > 0$ と $\phi < 0$ の方向で観測すれば、軌跡は水平方向にのびた楕円状になり、しかも回転方向が互いに逆向きになる。それを反映して、放射光はそれぞれ右まわりと左回りの楕円偏光になる。

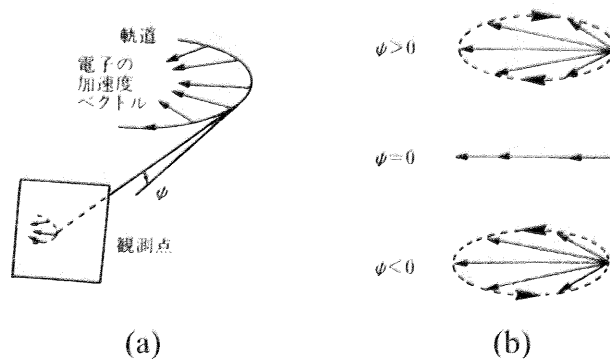


図 3.10: 放射光の偏光性 (a) :観測点で見られる電子の加速度ベクトルの変化 (b):視点の軌道面からの傾きと観察される偏光の形。 [31]

3.4.3 ビームライン

BL-15A

BL-15A は、X線小角散乱実験を行うことを主目的とした実験ステーションである。光学系は、輝度の高い集光単色X線を得るための湾曲全反射ミラー及び、湾曲結晶モノクロメータの光学素子からなる。湾曲全反射ミラーは、長さ 100 cm の Pt コート溶融石英を用い、垂直方向 0.3 mrad の X 線束の収束および短波長領域の X 線の除去を行う。湾曲結晶モノクロメータは、ミラー下流に位置し、円筒面に湾曲させた三角形単結晶で水平方向 1.2 mrad の X 線の集光および単色化を行う。3 個の 4 象限スリットがそれぞれミラーの上流、モノクロメータの下流および試料直前に位置する。ミラー、モノクロメータ、スリットはリモート制御によるステッピングモータで駆動される。BL15A は X 線回折・散乱用の実験ステーションとして、生体膜や筋肉などの生物試料、液晶、合成高分子といったさまざまな試料の観察に用いられている。図 3.12 は、BL15A の光学系を表した図である。BL15A では光源から放射された光は Mirror Slit で取り込み量を調整し、光源から 13 m 離れたところにある湾曲ミラーにて縦方向に集光させる。さらに湾曲ミラーから 4.5 m 離れた Ge 結晶の湾曲モノクロメータで横方向に集光しつつ 1.5 \AA に単色化する。そして、Slit 1 でビームの強度、形を決定する。Sample Slit は寄生散乱を除くためにある。試料から検出器までの距離は 0.3 m ~ 2.4 m で可変となるように設計されている。

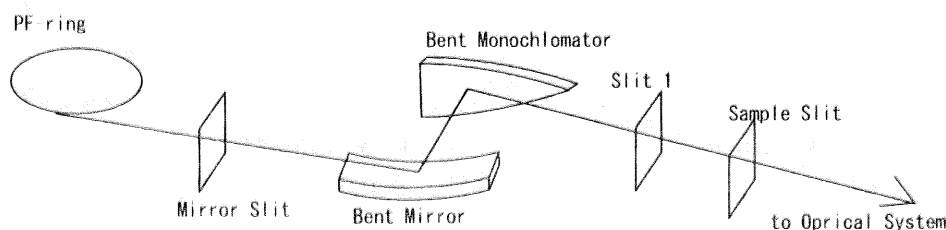


図 3.11: BL-15A の光学系

BL-4A

BL-4A においては、マイクロビーム X 線散乱実験を行うことができる。まず、分光器は、光源から 9.5 m の位置に設置された 2 結晶のビーム出射位置固定型光源である。分光器を調節することで、単色 X 線のエネルギーを 5 keV から 30 keV の間で変化させられるが、 μm オーダーでの出射位置のズレは起きてしまうので、実験中に変えることはできない。分光器から出射した X 線ビームは、多層膜ミラーによつての集光、定盤上に設置された Kirkpatrick-Baez 型ミラーによつての集光をへて、直径 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ にまで集光される。(その結果、発散は 1 mrad となる。)。X 線照射部の様子を見るために、ミラーによる集光の焦点部分に焦点を合わせた顕微鏡が光学系に置かれている。位置を調整することによって、ライトによつて照射された可視光が鏡によつて反射され、焦点を通過した後に顕微鏡に入るよう調整されている。顕微鏡像はモニターに映し出され、実験の間中、ビーム焦点の状況を観察することができる。X 線検出器をして、X 線イメージインテンシファイヤ+CCD 検出器が置かれており、その位置は自由に変えられる。小角散乱用の、真空パイ

プと排気ポンプが備えられており、カメラ長の最大が約 60 cm までの X 線散乱実験に対応している。

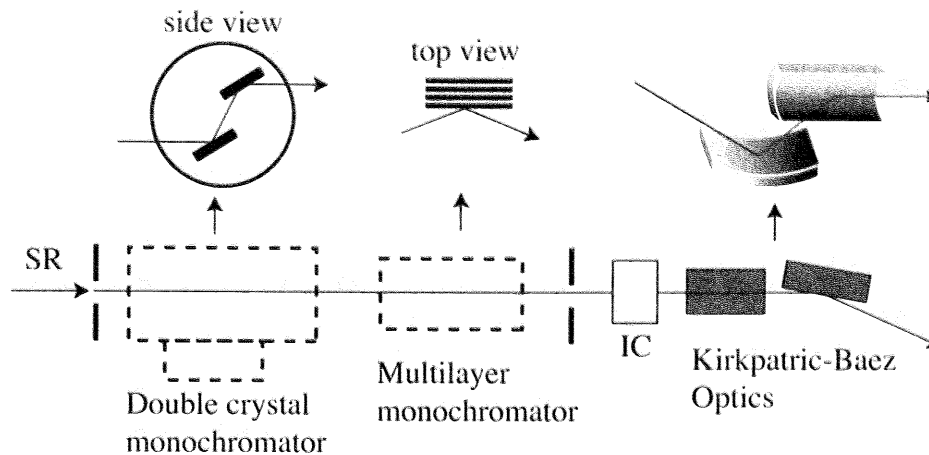


図 3.12: BL-4A の光学系

3.5 実験装置

実験においては、試料からの散乱 X 線を検出する必要がある。X 線を検出する検出器には、比例計数管、半導体検出器、電離箱、X 線フィルム、イメージングプレート等の種類がある。行う実験の条件に合わせて検出器を選ぶことになる。今回の実験の条件に当てはまるのは、XII(X-ray Image Intensifier: X 線イメージインテンシファイヤー) と CCD 型検出器を組み合わせた検出器である。

また、結晶構造の変化は熱の出入りを伴う。X 線散乱によって、構造変化を観察すると同時に DSC (示差走査熱量測定装置) を用いて構造変化を熱力学的に観察することで、より高い精度の研究が可能となる。DSC の中には、熱力学的測定と同時に顕微鏡観察が行えるように窓が開いている製品があるので今回の研究にはそれを用いた。

3.5.1 X 線検出器

今回の研究では、C16 の構造変化を実時間で観察する必要がある。それを X 線散乱で検出するために必要な条件は二つである。一つは、時間分解能が良いことである。冷却過程での結晶化挙動を観察する以上、時間分解能はできるだけ高い方がよい。もう一つは、二次元検出器であることである。Shinohara 等は以前に、C16 の回転相を高い確率で検出できる測定系を作成した。その際に重要な条件となったのが、乳化によって結晶化過程のイベント数を増やしたことと、二次元検出器を用いることで散乱を検出可能な面積を増やしたことの二点である。後者は、回転相からの強度が弱く、非等方的に散乱が出る場合において特に重要となった。これらの短時間間隔での時分割測定が可能であること、及び二次元での検出が可能であることという二つの条件を満たす検出器が、XII(X-ray Image Intensifier) と CCD 型検出器を組み合わせた検出器である。

CCD 型 X 線検出器 [31-33]

電荷結合素子の CCD(Charge Coupled Device) は、可視光用の撮像素子として開発され、ビデオカメラなどに使われているが、X 線にも感度を持つ積分型の検出器である。シリコンなどの半導体基盤表面に薄い絶縁膜(SiO_2)をつけ、その上に電極をのせた MOS 構造をしている。10 V 程度の電圧を印加すると、絶縁膜に接した基盤表面近傍に空乏層が形成される。空乏層には電場がかかり、電子に対してポテンシャルの井戸となっている。そこに光子が入射し光電吸収されると、光電子が生じ空乏層に一時的に蓄積される。このような電極が基盤目状に配置されている。この電荷が蓄積されるユニットはピクセル(pixel)とよばれ、10 μm 程度の大きさである。各電極下に集められた電荷は、各電極に印加する電圧を順次変えることにより転送され、最後に電圧に変換されて読み出される。

CCD 型 X 線検出器にはフルフレームトランスファー型(FFT 型)とインターライン型(IL 型)がある。FFT 型では露光と画像の読み出しの過程が分かれており、電荷を一定時間取り込んだ後に、また一定時間かけて電荷を転送する。IL 型では、撮像素子の間に電子を転送するための回路が備えられており、画像の取り込み、読み出しが同時に行われる。それぞれ、FFT 型は撮像素子が開口部のほぼ 100 % を占めるため、位置分解能や感度が IL 型より優れているが、不感時間がある。対して、IL 型は、電荷輸送のための回路により撮像素子が開口部の 70 % 程度であるが、露光と読み出しが同時であるため、不感時間がない。よって、IL 型は微小な時間内の変化を観察するのに向いている。今回の実験は時分割測定のため、CCD 型 X 線検出器には IL 型を用いた。

X-ray Image Intensifier [32,33]

CCD は X 線に対して、感度を持つがあまり高くはない。また、受光部の面積も小さい。そこで、X 線測定には CCD と X 線イメージインテンシファイヤー(XII)を併用する。図 3.13 は検出器の構成図である。XII は、X 線を電子に変換した後、電子レンズによって加速収束し、光電面の像の位置にある蛍光面に照射させるものである。図 3.14 は、XII の窓部の構造をあらわしたものである。ベリリウム窓に円筒型に結晶成長したヨウ化セシウム蛍光体が付いている。ベリリウム窓を透過することで、入射光のうち可視光は除かれる。それから、蛍光体において入射 X 線が可視光化されるが、その際に起こる面内方向への散乱は蛍光体が円筒型をしていることで最小限に抑えられる。その後、光電面において可視光から電子に変換される。変換された電子が出力のための蛍光面に至るまでに、増倍させることで感度を上げ、電子レンズで映像を縮小することで、広い面積の画像を小さな開口部の CCD で取り込めるようにする。

XII を使うことで受光部の面積が CCD 型検出器に比べて 100 倍ほどに大きくなり、また散乱を増倍してやることで高感度の検出が可能となった。これらの特徴は、2D 検出器であること、時分割測定を行うことにそれぞれ重要である。ただし、XII は光電面が球形であること、あるいは電子レンズで収束する際の歪むことから、中心部から離れるに従い画像の形と画像のコントラストが歪む特徴がある。これらの補正、特にコントラストについての補正は難しい。

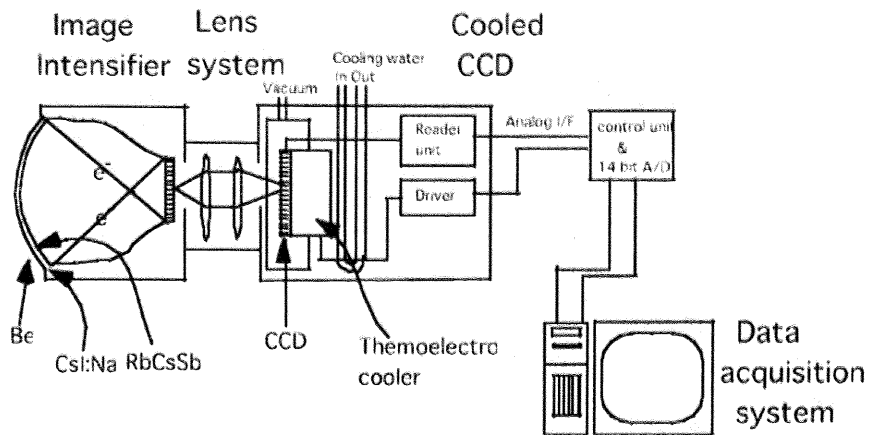


図 3.13: XII と CCD を組み合わせた X 線検出器：XII と冷却 CCD と撮像素子とコンピューターから成り立っている。[32]

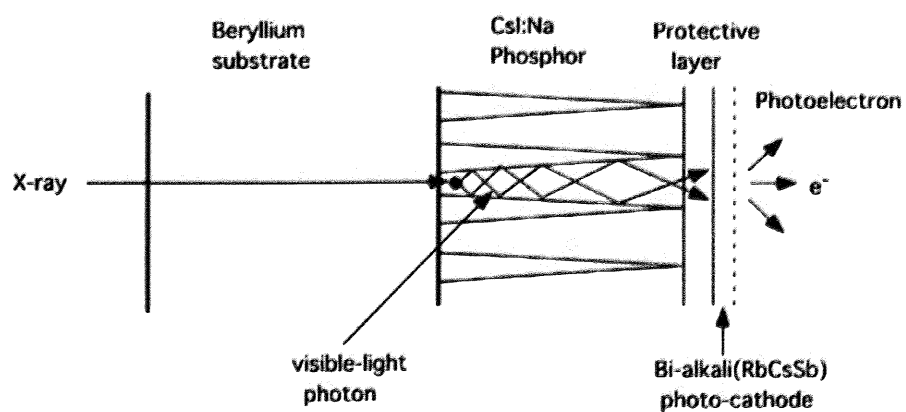


図 3.14: XII の窓部の構造。[32]

3.5.2 示差走査熱量測定装置 (DSC)

DSC は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら試料と基準物質に対するエネルギー入力の差を温度の関数として測定する方法であり、エネルギーの測定法の違いにより入力補償 DSC と熱流束 DSC に区別される。入力補償 DSC においては、試料と基準物質を同時に一定速度で加熱あるいは冷却し、両者間の温度差を温度センサーで検出する。温度差が生じた場合その差をゼロにするように示差電力補償回路より電力を供給しながら一定速度で加熱あるいは冷却する。したがって、両物質の温度を等しく維持するために要した電気エネルギーは、走査した温度範囲における試料の熱含量変化に対応し、時間を横軸として基準物質の温度とともに記録される。一方、熱流束 DSC 装置の場合、熱容量が大きな材料からなるヒートシンク（熱溜）上に温度センサーと試料ホルダーがセットされており、熱はヒートシンク、温度センサー、ホルダーを通して伝達される。試料に熱変化が起こるとヒートシンクとホルダー間に温度差が生じ、それを温度センサーで測定する。熱量既知の物質で温度差と熱量の関係を求めておけば、温度差を熱量に変換することができる。DSC においては、試料の熱に対する反応から、試料のガラス転移温度、融点などの転移温度に加えて、転移の際に必要な熱量や熱容量の変化を求められる。高分子の融解過程を DSC で測定すると、結晶構造が変化していくのを観察できる。