

研究室だより

—日本化学会学術賞への歩み—

附属中性子科学研究施設 柴山研究室 柴山 充弘

「物性研に着任して」という記事を物性研だより（第40巻 第5号 2001年1月 p.1-6）に書いてから5年が経過した。「東海と柏の勤務地二重性、研究と装置管理と教育という3軸上での最適化問題など」の解を得るにはまだ至っていないが、着任後5年という節目にあたり、研究室のあゆみを人の流れを通じて振り返るとともに自己採点をしてみたいと思う。

1. ゼロからの出発

私の研究室のミッションは東海村日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3Mのガイドホールに設置された2次元小角中性子散乱 SANS-U と中性子スピネコー-ISSP-NSE（現 iNSE）の装置を使った研究を展開するとともに、全国共同利用の支援を行うことである。多くの所員がそうであったように、私の場合も全く一人での研究室の立ち上げとなった。さらに勤務地の二重性が予想以上の障害となったスタートであったと思う。2000年9月1日、京都からの荷物は東海の私の部屋、柏の自室と実験室、それにつくばの官舎の3カ所へと送られてきた。当然、生活のための官舎への引っ越しを最優先とし、次に東海の研究室での書類の整理と続いた。そうしている間にも SANS-U の共同利用の推進が休むことなく続いていたため、東海では長尾道弘助手に SANS-U の使い方や共同利用のスケジュール管理などを教えてもらいながら、共に運営を開始した。一方、柏では新しく買った試薬保存用の冷蔵庫を設置して電源を入れるだけでも3ヶ月もかかってしまった。別に怠慢であったからではなく、東海での共同利用推進のため、柏でじっくりと研究室造りをする時間すらなかったからである。柏出張はもっぱら会議のためであり、会議が終われば、東海の研究室かつくばの官舎に帰るという生活だった。そんな生活にたまりかね、京都に残してきた博士課程の学生であった高田慎一君（当時 D2）と増井直樹君（当時 D1）に応援を頼んだ。彼らは私の申し出を快く受けてはるばる柏に来てくれた。彼らのおかげで物性研へのソフトランディングができ、東海での共同利用と柏での試料調製、動的光散乱実験を行う体制を2001年4月までに作り上げることができた。

2. 高分子ゲルの不均一性の研究の継続と発展

高田君は、「環境敏感型高分子ゲルの構造と、ダイナミクス、及び物性に関する調製条件依存性の研究」と題した学位論文研究の中で、調製温度や架橋密度を変えた一連のゲルを調製し、それらの不均一性を小角中性子散乱(SANS)、および動的散乱(DLS)でつぶさに研究した。また、乳性タンパク質のゲル化の研究などを行ってくれた。図1は SANS および DLS で評価したゲルの動的ゆらぎと静的不均一性の比を散乱ベクトルの絶対値 q に対してプロットした図である⁽¹⁾。図中の数字は架橋剤として用いた N,N' -メチレンビスアクリルアミド(BIS)の濃度 C_{BIS} (mM 単位)を示している。 $\langle I_F \rangle_T / \langle I \rangle_E$ は光散乱(LS)より求めた散乱強度の動的成分の時間平均成分 $\langle I_F \rangle_T$ とアンサンブル平均強度

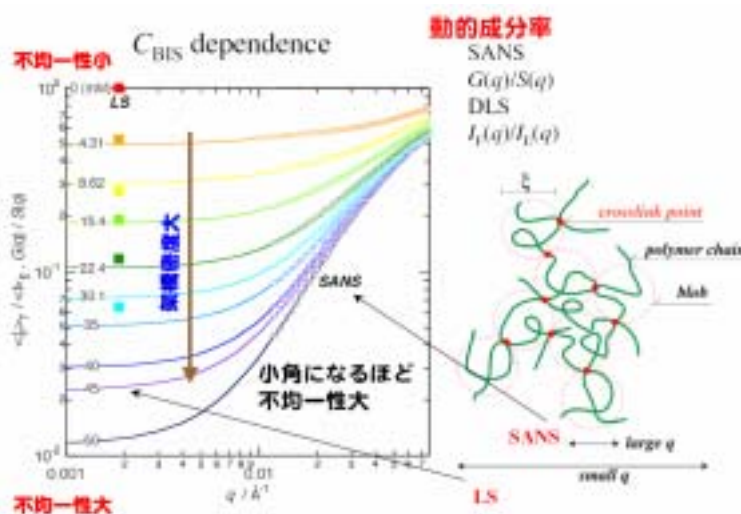


図1. ゲルの不均一性の散乱ベクトル依存性

$\langle I \rangle_E$ の比である。一方、 $G(q)/S(q)$ は中性子散乱から評価した散乱の動的成分 $G(q)$ と全散乱強度 $S(q)$ の比である。 q の大きな中性子散乱領域では散乱強度のうち動的成分が占める割合が大きいが、 q が小さくなるにつれて不均一性が增大することを示している。そしてその傾向は C_{BIS} が大きいほど顕著であることを示している。これはゲルを右図のようなブロップの集合体と考えたとき、ブロップ内では均一だが、ブロップより大きなところで不均一性が現れて、空間スケールが大きくなるにつれ、不均一性が增大することを実験的に示している。このように、不均一性は q の関数であることがわかった。高田君は 2002 年 3 月に博士論文を提出し、NIST へ留学していった。

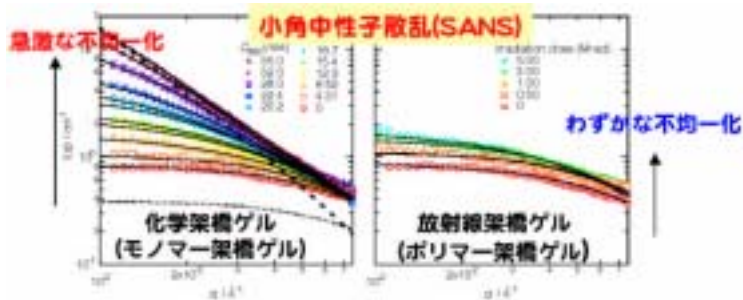


図 2. 化学架橋ゲルと放射線架橋ゲルの比較

増井君は、架橋剤によってゲル化させた化学架橋ゲルと放射線照射によってゲル化させたガンマ線架橋ゲルの構造・ダイナミクスの比較、アルコール水中におけるゲルの凝集性の研究などの成果をまとめて学位論文を仕上げた。彼の論文題目は「中性子散乱および動的散乱による高分子ゲルの構造と不均一性の研究」であり、2003 年に学位を取得した。興味深いことに、4 官能性架橋剤を用いた化学架橋ゲルとガンマ線架橋による放射線架橋ゲルでは、その微細構造は大きく異なり、化学架橋ゲルの方がはるかに不均一性が大きいこと、また、架橋剤の添加により不均一性の増大の程度が著しいことなどが分かった。図 2 はその結果を示している⁽²⁾。図中の SANS 強度関数のシンボルは実験点、曲線は不均一性を取り入れたゲルの散乱関数の理論(Panyukov-Rabin 理論⁽³⁾)に基づく理論曲線を示している。このように、ゲルの不均一性が理論によってうまく説明できることがわかる。

3. 水溶性ブロック共重合体水溶液の物理ゲル化とマイクロ相分離

大阪大学大学院理学研究科の青島貞人教授（平成 14 年度物性研客員教授）らはポリ（2-エトキシエチルビニルエーテル）(EOVE) とポリ（2-ヒドロキシエチルビニルエーテル）(HOVE) から成るブロック共重合体(EOVE-HOVE)を合成した。この EOVE-HOVE の水溶液は約 20°C で流動性が大きく変化し、さらさらの溶液が僅か数 °C の温度上昇により剪断弾性率にして 4 桁以上も変わる。EOVE が 20°C 付近に LCST（下限臨界共溶温度）をもつので、この温度付近で EOVE がミセル化することで物性変化が起こることはわかっていたが、その詳細については全く未知であった。この現象を構造学的見地から研究してみたいという好奇心が共同研究の始まりであった。そこで、2001 年 4 月に配属となった修士課程の岡部哲士君にその研究を託した。彼はこの EOVE-HOVE 水溶性ブロック共重合体を対象にして、温度誘起マイクロ相分離・ゲル化についての系統的な研究を始めた。重水を溶媒として測定した小角中性子散乱からは、図 3 に示すように、わずか数 °C の間に散乱関数は q の小さなところで強度が数桁も強くなり、単調減少関数から複数のピークを持つ特徴的な関数へと変化した⁽⁴⁾。さらに、小角側でのピーク帰属から体心立方格子を組んだマイクロ相分離構造を形成していることが分かった。こうした実験結果より、EOVE-HOVE は図 4 に示すように、分子分散状態からミセルを形成し、20°C ではミセルが規則正しく配列した超格子構造へとマイクロ相分離転移を起こすことがわかった⁽⁵⁾。このような鋭い転移は有機溶媒中でのブロック共重合体のようなファンデルワールス相互作用系では見られないことから、EOVE 鎖の脱疎水水和による凝集がミセル化およびマイクロ相分離転移に強く関与していることが示唆された。岡部君はこの研究成果を 2003 年 11 月に物性研で開催された国際ゲルシンポ 2003 で発表し、ポスター賞を受賞した。

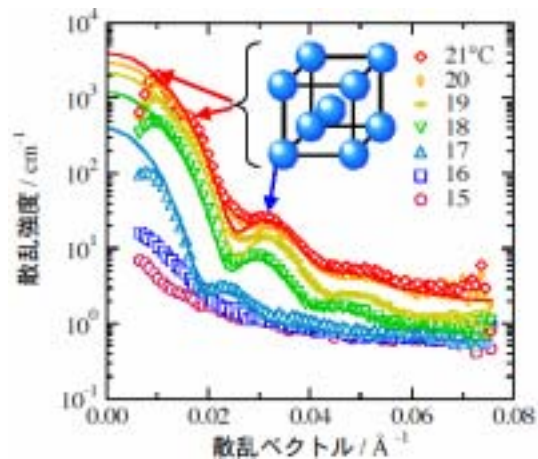


図3. 相転移の証拠となる中性子小角散乱関数の変化。単調な散乱関数 (15, 16 °C) から、球状粒子を持つ系 (17~19 °C)、マイクロ相分離系 (20, 21 °C) へと移転する。

2002年には布施千絵子さんがメンバーとして加わり、温度誘起相転移のみならず、水誘起相転移の研究を展開した。彼女の試料は上述の試料をより疎水性化したポリ(2-フェノキシエチルビニルエーテル) (PhOVE)とポリ(2-メトキシエチルビニルエーテル) (MOVE)から成るブロック共重合体(PhOVE-MOVE)である。この系はPhOVEが水に不溶のため、アセトンを通良溶媒とし、水を添加することでPhOVEミセル形成、PhOVEドメインをもつマイクロ相分離構造形成への転移を起こす。そこで、温度誘起型相分離の研究で培った手法をそのまま応用し、

水添加による構造形成の研究を行った。その結果、温度誘起型と水誘起型ではマイクロ相分離形成に大きな違いが現れてくることが発見された。この現象をより詳しく研究するために、親水性ブロック成分をMOVEに統一した2つの系PhOVE-MOVE、EOVE-MOVEについて水誘起相分離、温度誘起相分離の過程での散乱関数の変化を調べた。その結果を図5に示す⁽⁶⁾。水誘起型相分離はゆらぎの増幅により相分離が進行するスピノーダル分解型であるのに対し、温度誘起型はミセル形成が先でその後、粒子の配列が起こる、いわゆる核形成・成長型であることがわかった。この違いも相分離がファンデルワールス型か脱疎水水和型のいずれに属するかによって依存しており、水誘起型は疎水性ブロック鎖があっても溶媒がアセトンであるため、ファンデルワールス相互作用の変化によって相分離が誘発されたと理解できた。布施さんは、2004年3月、新領域創成科学研究科物質専攻の修士論文発表会にて修士論文優秀講演賞を受賞し、東レに就職していった。こうしたブロック共重合体と溶媒との相互作用に基づく構造形成の研究は、2004年にメンバーとなった大坂昇君へと受け継がれていった。

4. 圧力誘起相分離と疎水性水和

1990年代初め、私はマサチューセッツ工科大学留学中にNIST(米国標準技術研究所)へ出張し、N-イソプロピルアクリルアミド(PNIPA)ハイドロゲルおよびPNIPAとアクリル酸との共重合体(PNIPA-AAc)ゲルの小角中性子散乱を行った。そのとき、PNIPAゲルでは2次転移が起こり3次元Ising的な臨界現象が観測されるのに対し、PNIPA-AAcでは一次転移を伴うマイクロ相分離が起こることを発見した^(7,8)。ポリNIPA(PNIPA)水溶液は下限臨界相溶温度(LCST)を約32°Cに持つため、PNIPAゲルはその温度付近で膨潤状態から収縮状態へと体積を連続もしくは不連続に変化させる「体積相転移」という興味深い現象を示す。以来、10年余り、この熱敏感型高分子の虜となり、力学、赤外分光、熱測定、膨潤・収縮の速度論などといったいろいろな観点から研究を進めてきている。

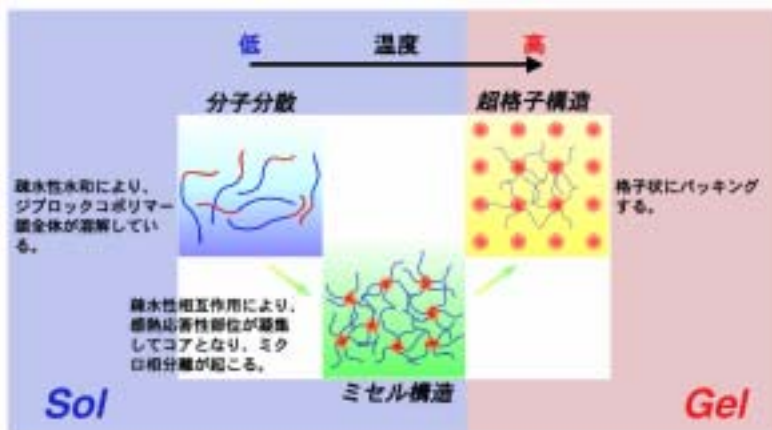


図4. EOVE-HOVEの構造転移モデル図

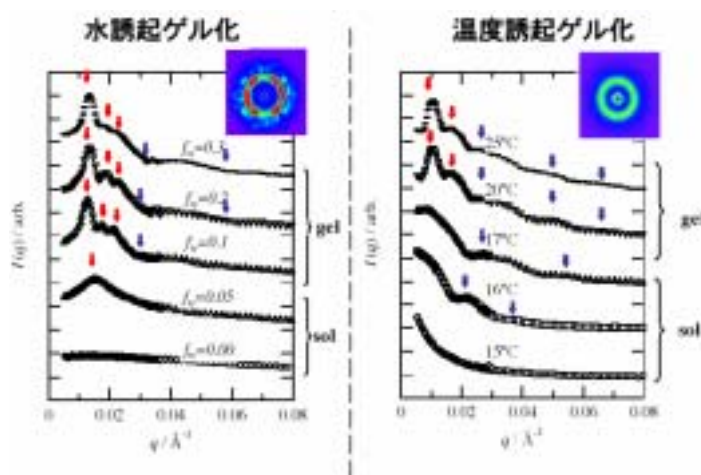


図5. 水誘起型と温度誘起型相分離の違いを示す小角中性子散乱曲線。PhOVE-MOVE/アセトン/水とEOVE-MOVE/水

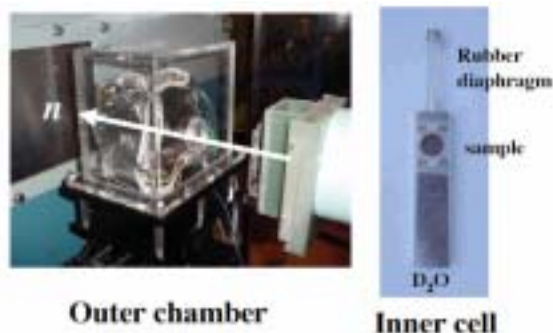


図6. 小角中性子散乱用圧力セル

通常、LCSTをもつ高分子ブレンド系は顕著な圧力依存性を持ち、静水圧印加によって相溶性が変化することが知られている。そこで、2002年にメンバーとなった磯野光司君にPNIPA水溶液およびPNIPAゲルの圧力下での相分離の研究をやってもらった。その研究には所長裁量経費で購入した小角中性子散乱用高圧セル（写真：図6）が威力を発揮した。ゴムのダイアフラムをもつインナーセルに試料を詰め、これを高圧セルにセットしてハンドポンプで加圧すると、容易に300MPaまで昇圧することができる。このセルを使って小角中性子散乱実験を行った。その一方で、柏には科研費で光散乱用高圧セル（写真：図7）を購入し、曇点測定による相図作成、動的散乱による高圧下での高分子溶液およびゲルのダイナミクスの研究を展開した。その結果、図8に示すように、高分子溶液とゲルのいずれもが、圧力 P 、温度 T の平面上で上に凸の曲線を描く相図をもつことがわかった⁹⁾。しかも、溶液とゲルとではその相図が異なり、ゲルの方がより高圧、高温まで一相状態を取ることが確認された。さらに、溶媒を軽水から重水に置き換えると、相図が約1.5°C高温側にシフトする同位体効果も観察された。一方、小角中性子散乱実験からは、(1) PNIPA溶液では明確な圧力誘起臨界現象が観測され、相関長の発散が起こること、(2) 発散の手前でバイノーダルによる相分離が起こることが確認された。これらのことから、PNIPAゲルでは架橋の存在のため圧力印加による不均一性の増大が顕著であり、相分離はより顕著な圧力依存性を示すと結論した。

この研究は、2003年6月から1年数ヶ月、非常勤研究員として滞在したIrina Nasimova博士（現モスクワ州立大学物理学科助手）によって引き継がれた。彼女はアクリル酸との共重合体である、PNIPA-AAcゲルについて温度、圧力の関数として、小角散乱関数を測定したところ、加圧によりマイクロ相分離によるピークが一旦100MPaあたりで消滅し、その後、再び現れるという再帰現象を発見した。これは、ホモポリマー系において磯野君が観察した不均一性の再帰性に相当するもので、圧力が疎水性基をもつ水溶性高分子の構造に与える効果は決して単純なものではないことを強く示唆した結果である。このNasimova博士の研究は、大坂昇君に引き継がれていく。

磯野君、Nasimovaさんの研究はホモポリマーもしくはランダムコポリマーを対象としていたので、温度や圧力に対する系からの応答として、相溶性や不均一性の変化という情報でしか得ることが出来なかった。それに対し、ブロック共重合体を使うと、それぞれのブロック成分が環境因子としての温度や圧力に応答するため、疎水性水和をナノメートルオーダーで研究できると考えた。そこで大坂君にブロック共重合体水溶液の圧力誘起相分離の研究をやってもらうことにした。まず、青島先生に研究の目的を話し、議論した結果、EOEOVE-MOVEというブロック共重合体が最も研究に適しているだろうということになった。EOEOVEは約40°CにLCSTを持っているため、室温では溶液状態であり、試料のハンドリングが容易であった。EOEOVE-MOVE水溶液の相図を作成すると、予想通り圧力に対して凸関数の相図が得られた。ただし、この系は40°C付近にマイクロ相分離転移曲線が現れ、さらに

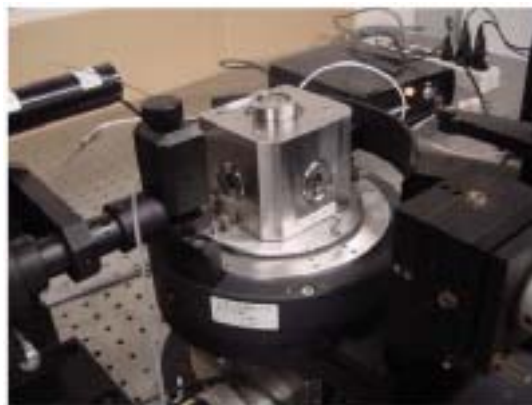


図7. 光散乱用高圧セル

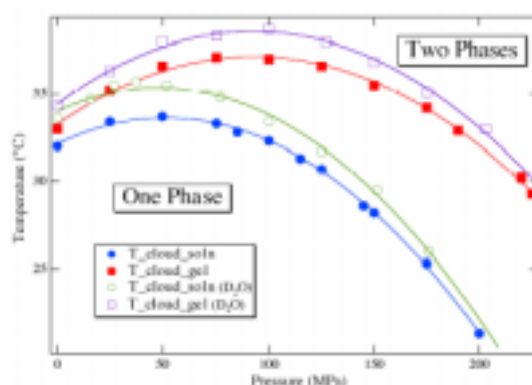


図8. PNIPA水溶液の圧力-温度相図。高分子溶液、ゲルおよびそれぞれの重水中での挙動。

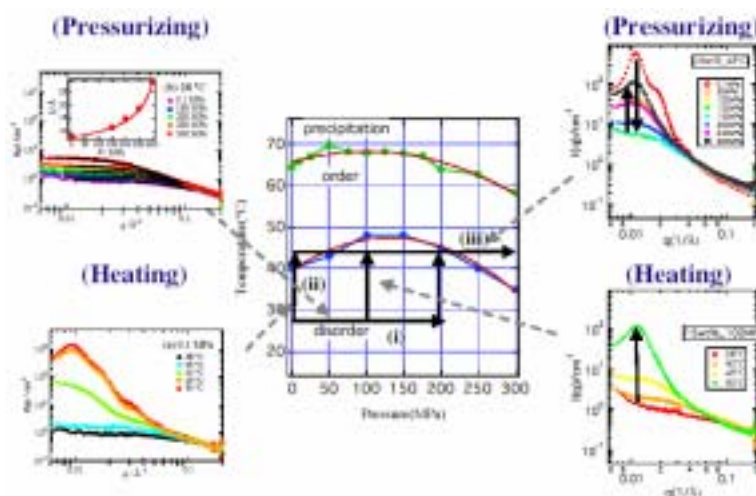


図9. EOEOVE-MOVE水溶液の圧力-温度相図と対応するSANS曲線、加圧、加熱によってそれぞれ異なる構造が出現することがSANS実験により発見された。

高温の 65°C 付近に MOVE 鎖の凝集に伴う相分離曲線を持つことがわかった。そこで小角中性子散乱は当初の目的である圧力誘起マイクロ相分離の研究に集中した。測定結果の一例を図 9 に示す。この系は (i) 低温での加圧により相関長の発散を伴う相分離をする。また、(ii) 大気圧中での昇温によりマイクロ相分離転移が起こる。さらに、(iii) ミクロ相分離転移温度より高温での加圧により、一旦、マイクロ相分離は消滅するが、さらに加圧を続けると再びピークが現れるという、再帰的相分離が起こることが分かった⁽¹⁰⁾。しかし、今のところ、この高圧相の構造は不明であるので、大坂君の博士論文テーマとしてさらに研究を展開していく予定である。

5. オイルゲル化剤

オイルゲル化剤とは特殊な有機化合物で、1%程度の特異な化合物を添加するだけでアセトン、トルエン、メタノールなどの多くの“溶剤”が固化してしまう。オイルゲル化剤としては、溶媒中で結晶化しないような対称性の低い分子構造であること、有機溶媒に溶けるアルキル基などを持っていること、そして自己集合性を駆動する官能基、たとえば水素結合、を形成するアミド基を持つことなどが分子設計の観点から要請される (図 10)。さらに、分子に光学活性部位が必要であることも、ゲル化する化合物の分類や電子顕微鏡観察結果から分かってきた。オイルゲル化剤の合成で著名な信州大学の英教授グループ

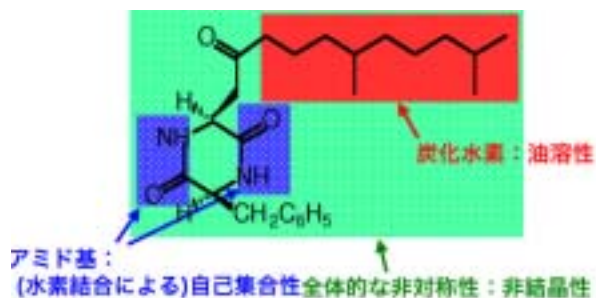


図 10. オイルゲル化剤の化学構造の例

はそうした要件を満たす化合物としてアミノ酸誘導体のゲルを多数提案している。私は「ゲル化する系なら何でも調べてみよう」という研究方針をもっているため、ゲル化剤によるゲル化についての共同研究を申し出た。ちょうど博士課程に進学した岡部哲士君の格好のテーマとして、SANS、DLS による研究を徹底的にやらしてもらった。その結果、オイルゲル化剤による有機溶媒のゲル化は、ある温度で SANS 強度がべき乗関数的に増大し、自己相似的な構造が出現することによって起こることがわかった⁽¹¹⁾。また、DLS からは運動性が低い、いわば固体的 (ガラス的) な構造体が出現することが分かった。透過型電子顕微鏡観察結果と合わせると、オイルゲル化剤によるゲル化は、針状の集合体が系中に析出し、それが樹枝状に成長して空間を充填することで、多量の溶媒を閉じこめるというメカニズムによって起こることが分かった。

その他、昨年にはインドから学術振興会招聘研究員で大阪大学に滞在していた Dastidar 博士との共同研究をおこない、高いゲル化能をもつ胆汁酸誘導体と 2 級アミンからなるゲル化剤についてのゲル化の研究も行った。通常のゲル化剤は、50°C 以上に温めた溶媒にゲル化剤を添加し、それを冷却することによりゲル化を行うが、胆汁酸誘導体の場合では、2 液混合型のゲル化剤であるため、加熱、冷却などの操作を必要としないことが特徴的である⁽¹²⁾。

6. スーパーゲルの構造解析、ダイナミクス、変形挙動

2003 年、CREST 伊藤プロジェクトの狩野武志博士がメンバーに加わり、環動ゲルの構造とダイナミクスの研究を展開した。環動ゲルとは、ポリエチレングリコール (PEG) 分子を環状化合物であるシクロデキストリン (CD) に貫通させてできるポリロタキサンを構成成分とするゲルである。その構造を図 11 に示す。ポリロタキサン中の CD は PEG 鎖から抜け出していないように両末端はかさ高い置換基で塞がれている。また、異なる鎖上の CD が化学結合によって繋がれており、これが分子鎖を結びつける架橋点として働く。通常、この架橋点は鎖上の固定点である。これに対し、環動ゲルでは引っ張りや膨潤などの外部からの負荷に対し、網目の歪み分布を最小にするように“架橋点”は網目に沿って自動的に動くと考えられる。その結果、従来のゲルに対し、より大きな膨潤能や高延伸性などが期待できるわけである。実際、環動ゲルでは乾燥重量の数万倍という膨潤能や数十倍という延伸性などの記録的な値が観察されている。しかしながら、図 11 で示したような構造が本当に出来ているのかを証明する必要が開発当初からあった。そこで、我々の

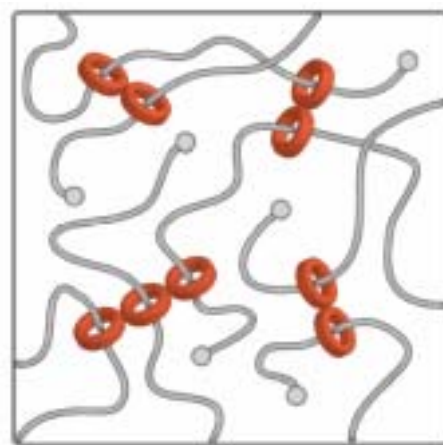


図 11. 環動ゲルの構造模式図

グループは狩野研究員を中心にこの環動ゲルの実証実験および、変形挙動の微視的観察の研究をすることとなった。

研究を始めてまもなく、動的光散乱によりスライディングモードを発見した。通常のゲルだと架橋点間の部分網目鎖の運動を示すゲルモードといわれる協同拡散モードと網目全体の並進拡散モードの2つが観察される。しかし、環動ゲルにはその2つのモードの間にもう一つのモードがあることが観察された。さまざまな検証実験の後、これは可動架橋点が分子鎖上を滑るスライディングモードであることを確認した。最近、狩野研究員は小角中性子散乱によって環動ゲルの変形挙動をつぶさに研究して興味ある成果を次々と挙げている。図12は変形ゲルの2次元理論SANSパターンを示している。延伸に伴って、散乱パターンは縦に伸びていっていることがわかる。通常のゲルでは延伸により延伸と同じ方向の散乱強度が強くなる、いわゆるアブノーマルバタフライパターンが現れる(図12右)。

それに対し、流動場下の高分子溶液やバルク高分子を熔融状態で延伸した後に急冷して固化させた試料の中性子散乱実験を行うと、流れの方向に引き延ばされた高分子鎖が観測されるためノーマルバタフライパターン(図12左)が現れることが知られている。ところが、図12と13を比較してみれば分かるように、環動ゲルはゲルであるにもかかわらず、ノーマルバタフライパターンを示していることがわかる⁽¹³⁾。これは、環動ゲル中の高分子鎖が非常に溶液的、換言すると、「架橋点の束縛のない状態」にあることを示している。したがって、中性子散乱からも環動ゲルの「環動性」あるいは「可動架橋点の存在」が証明された。また、図13はゲルにおいて初めて観測されたノーマルバタフライパターンである。さらに面白いことに、網目状の架橋点の数を増やしていくと、ノーマルからアブノーマルバタフライパターンへの転移が起こることも確認されている。これは、網目密度が上がるともはや架橋点はスライド出来なくなり、従来のゲルと同じような変形挙動を示すからと推測できる。この研究はまだ興味ある展開をしていこう。

環動ゲルと並んでもう一つナノコンポジットゲル(NCゲル)と呼ばれるPNIPIAとクレイ(無機鉱物)から成るスーパーゲルが開発された。厚み1nmのクレイ板を分散した水溶液中でNIPAをラジカル重合させると、クレイが架橋点となり、強靱なゲルが形成される。このゲルの強さは驚異的で、水が90%入っていても10倍以上も延伸可能であるし、紐のように結ぶこともできる。この興味あるゲルの構造解析は、2003年にメンバーとなった須田淳子さんが行った。彼女はクレイ濃度が異なる一連のNCゲルを調製し、中性子散乱と光散乱により、構造の架橋密度依存性を調べた。その結果、ゲル化により、それぞれの散乱では説明できない構造が形成されていることがわかった。

しかし、NCゲルの驚異的な力学物性を知るには、延伸下でのゲルの構造を調べる必要があることを痛感した。そこで、狩野研究員、岡部君らとともにNCゲルを延伸しながら小角散乱実験を行った。しかも、クレイの散乱を消した状態で高分子鎖の配向だけを選択的に調べるために、溶媒の散乱長密度をクレイに合わせたコントラストマッチした条件での実験も行った。その結果、NCゲル中の高分子鎖はまるで流動場の中にある高分子鎖のように引き延ばされ、しかも分子量が大きいため高延伸可能であると

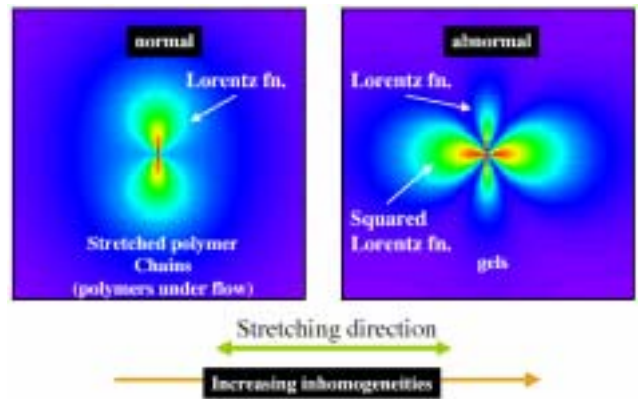


図12. ノーマルバタフライパターンとアブノーマルバタフライパターン。ノーマルパターンは延伸下(流動場)での高分子からの散乱で見られる。一方、アブノーマルパターンはゲルの不均一性に由来する、延伸方向に平行な散乱が強くなる。

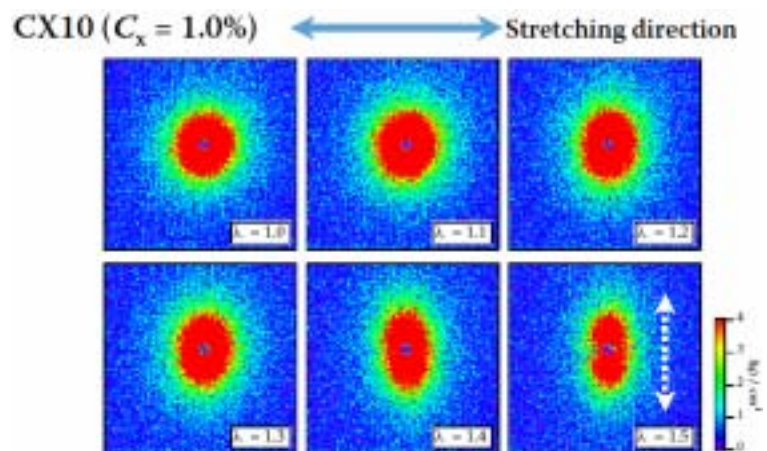


図13. 環動ゲルのノーマルバタフライパターン。ポリロタキサン濃度10wt%、溶媒は重水素化DMSO。架橋剤濃度 $C_x=1.0\%$ 。

いうこと、そしてクレイはそうした高分子鎖がバラバラになることを防ぐ束の役目を果たしていることなどが解明された⁽¹⁴⁾。この考えは新規なスーパーゲルの創成につながるものと期待され、さらなる研究を展開中である。

7. マイクロエマルションの構造解析と圧力誘起構造相転移

私が物性研に着任する前から長尾助手は SANS-U 及び ISSP-NSE を用いてマイクロエマルション系の研究を行っていた。この系は水、油とともに両親媒性分子を混合する事によってナノスケールの自発構造を形成する事が知られているが、その圧力誘起転移のメカニズムは明確にされていなかった。マイクロエマルションの中でも陰イオン性界面活性剤 AOT/水/デカンからなる系は、室温常圧で広い一相の油中水滴構造を形成する。散乱データは粒子形状因子と構造因子の寄与からなっているが、濃度の増加とともに構造因子の影響が強くなり、形状因子そのものを評価する事も難しくなってくる。そこで、彼は中性子コントラスト変調法を利用すれば構造因子の仮定なく粒子形状因子を求められる事に着目し、新たな解析法（相対形状因子法）を提案した。そして、この方法により形状因子と構造因子の分離に成功した⁽¹⁵⁾。この解析法は構造因子の仮定を用いない点で画期的であり、今後様々な系に対して構造因子の見積もり、すなわち粒子間のポテンシャルの見積もり等に利用されるものと期待される。

また、非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_5$ /水/オクタン系では、加圧あるいは降温によってラメラ構造からヘキサゴナル構造への相転移が観測される事が明らかになった。これらの転移に伴う SANS データの解析から、圧力変化の場合、両親媒性分子の疎水基の圧縮に起因して、膜の持つ自発曲率変化が誘起され構造変化に至る事がわかった。一方、温度変化の場合は熱膨張係数から見積もられる体積変化のみで自発曲率変化を説明する事は出来ず、熱揺らぎに起因する他の効果が影響を及ぼしている事が示唆された⁽¹⁶⁾。両親媒性分子膜は熱揺らぎによって波打ち運動をしているのだが、この波打ち運動の緩和時間は膜の弾性率によって決まっている。長尾助手は NSE を用いた膜のダイナミクスの観測から、加圧による膜の弾性率の増加、すなわち、膜の硬化の描像を捉える事に成功した。この事は、圧力印加により膜内の分子密度が上昇する事に伴って発生する硬化現象であると考えられる事が出来る。この描像は先に示した AOT 系の場合の膜のダイナミクスと同様であり、両親媒性分子膜が普遍的に持つ圧力効果として捉える事ができる。長尾助手はこれらの功績により、2005 年 11 月に第 3 回中性子科学会奨励賞を受賞した。さらに最近では、このようなマイクロエマルションとゲルの融合系とも言える、ゲル中に秩序的な構造を閉じ込める研究（ゲマルション）も新たな対象として現在進行中である。

8. 非干渉性散乱の評価法の研究

物性研に着任した当時から、中性子散乱のデータ補正に使う軽水の絶対散乱強度に厚み依存性があることが気になっていた。絶対散乱強度とは微分散断面積とも呼ばれる示強量である。したがって、それが厚み依存性を持つという事はあり得ない。共同利用実験の合間合間に長尾助手とともにその理由を調べるという地味な実験をおこなった。その結果、測定される絶対強度はみかけの絶対強度であり、実際には水素原子からの非干渉性散乱による非常に強い多重散乱が起きていることがわかった。水からの散乱が多重散乱であることは周知の事実であったが、それを補正する有効な方法がなかったのである。さまざまな検討の末、我々は理論補正式を導出し、厚みの違うポリエチレン板や軽水と重水の混合溶液などの実験によりその妥当性を確認した⁽¹⁷⁾。今後、この式が中性子散乱のバックグラウンド強度（非干渉性散乱）補正に広く使われることになると期待している。

9. SANS-U 及び iNSE の高度化

SANS-U は 1993 年の共同利用開始以来、10 数年以上もの間、年間 30 から 40 課題の共同利用に付されてきた。老朽化が著しく装置トラブルによる利用停止が頻発してユーザーに多大の迷惑をかけていた。制御コンピューターも VAX と

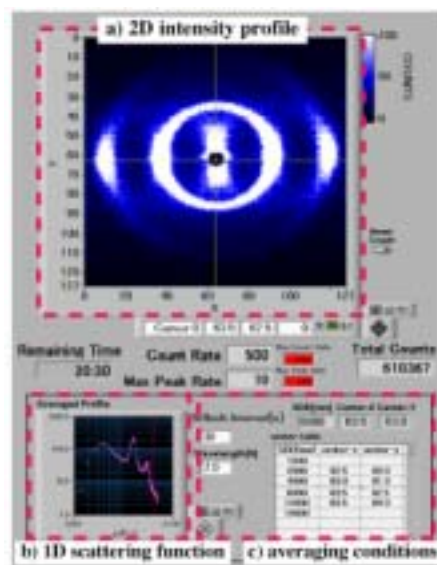


図14. アップグレード後の SANS-U の制御画面の一部。(a)2次元散乱パターンがリアルタイムで表示され、(b)その円環平均強度が画面左下に刻々表示される。

いう一昔前のものであり、保守パーツにも事欠くありさまであった。そこで平成 15 年度概算要求に 2 次元位置敏感型小角中性子散乱装置（高性能化）を申請した。概算要求では装置の高性能化は認められなかったが、同じ年度の臨時経費で装置の高性能化ができることとなった。そこで、長尾助手、中性子科学研究施設の技官の方々、そして博士課程に進んだ岡部君を中心とするプロジェクトチームを立ち上げ、SANS-U の高性能化に着手した。その内容は、(1) 制御系の全面的改良（VAX システムから WINDOWS-LabVIEW システムへ）、(2) 単心線 2 次元検出器から多心線 2 次元検出器への交換、(3) 真空飛行管内を含む配線系の全面交換、(4) ビームストップ、モニタカウント駆動系の改良、(5) 測定中に円環平均強度がリアルタイムで確認できる測定プログラムの完備（図 14）、などであった。これら一連の作業は、2002 年 11 月末の原子炉停止と同時に着手し、2003 年 5 月末には重要な変更を一通り終え、6 月からの共同利用にどうにか間に合わせた。その後も改良は続き、制御系ソフトウェアの不具合を直したり、理研の清水裕彦博士（現 KEK 教授）グループの援助を受けて集光系オプションを加えたりして、より使いやすく高性能な SANS マシンに変身させた。この一連の高性能化については最近の論文にて詳しく紹介した⁽¹⁸⁾。また、岡部君はこの高度化の成果を日本中性子科学会第 3 回年会にて発表し、ポスター賞を受賞したことも付け加えたい。

中性子スピネコー装置は国内では唯一、かつ、世界的にも 10 台前後しかない戦略的な装置である。この装置（ISSP-NSE）は 1990 年頃から広島大学の好村磁洋教授（現中央大教授）、武田隆義助教授（現広島大教授）グループによって開発が進められていた。2003 年度の後半から 2004 年度にかけてガイドブランチからガイドエンドへの移設が行われ、同時に高度化が進められた。この移設を機に iNSE と名前を改め世界に伍する装置として稼動している。大きな改良点は、(1) 中性子速度選別器の導入及びボラライザ、アナライザ更新による利用可能波長域の増大、(2) 測定可能散乱角領域の増強、(3) 2 次元検出器設置による測定の効率化、(4) 移設によるビーム強度の増加、(5) 制御システムの更新などである。これにより、ダイナミックレンジが波数及び時間領域でいずれも 1 桁以上拡大され、世界の標準的な NSE 装置と同等のダイナミックレンジを持つに至った。中性子のスピン自由度を利用した、中性子非弾性散乱装置としては最高のエネルギー分解能を持ち、カバーする時間空間領域が他のどんな方法と比較してもユニークである、と言う特徴から、iNSE は中性子科学研究施設の主要研究装置として大きな期待が寄せられている。

10. その他の共同研究と産業界へのサービス

日本原子力研究所（現日本原子力開発研究機構）の委嘱でアジア原子力協力フォーラム（FNCA）の研究炉利用プログラムに参加した。参加国は、中国、インドネシア、日本、韓国、マレーシア、フィリピン、タイ、及びベトナムである。インドネシアへ 2 回、中国へ 1 回出張し、当事国の中性子散乱研究の支援を行った。その一つの成果として、フィリピンから Lucille Abad さんが来日し、カラギーナンの放射線分解生成物の構造とゲル化の研究を行った。特に、100kGy のガンマ線を照射したカラギーナンのみ生物成長促進作用があることに興味をもち、その理由づけとなる研究を動的散乱、中性子散乱などで行った。その他、ゲル、界面活性剤、汎用高分子材料などの研究で民間企業数社との共同研究や高校への出張講義などを通じて社会への知的情報還元を行っている。

11. 学会賞受賞とこれから

2005 年 3 月、神奈川大学で開催された日本化学会年会において日本化学会学術賞を受賞する荣誉に浴した。対象となった功績は「ゲルの構造不均一性とゲル化機構に関する研究」で、京都工芸繊維大学時代後半から物性研 5 年間の研究活動の結実である。両大学で研究を共にした 40 余名の学生とともに受賞を喜びたい。

2005 年 4 月、新たに鈴木拓也君、宮崎翔君を迎えた。さらに、3 月から秘書として活躍してもらっている宮崎京子さんを加えると総勢 8 名のにぎやかな研究室になった（図 15）。着任の時を振り返ると隔世の感があり、よくここまで続けて来られたなと感慨ひとしおである。長尾助手の助けを借り、狩野研究員や多くの学生、とりわけ岡部哲士君にはよく頑張ってもらった。また、出張の多い私の留守中、SANS-U の面倒を中心になってみてくれる渡辺聡技官、私流の研究スタイルを認めてくださっている吉澤施設長にも心から感謝の意を表したい。

研究室紹介を書き終わっても冒頭で述べた最適化問題の解は一向に見つからないが、解き方のヒントは得たように思う。自己採点としては及第点としよう。最後に研究室のモットー、**Fusion of the Universality of Physics and the Particularity of Chemistry** を掲げて、メンバーとともに研究、教育、共同利用推進に邁進したい。



図 15. 研究室メンバー (平成 17 年 11 月 14 日撮影)

文献

- (1) S. Takata, T. Norisuye and M. Shibayama: *Macromolecules* **35** (2002) 4779.
- (2) T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov and M. Shibayama: *Polymer* **43** (2002) 5289.
- (3) S. Panyukov and Y. Rabin: *Physics Report* **269** (1996) 1.
- (4) S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama: *Macromolecules* **35** (2002) 8139.
- (5) 青島 貞人、柴山 充弘: *パリテイ* **18** (2003) 24.
- (6) M. Shibayama, C. Fuse, and S. Okabe, S. Sugihara and S. Aoshima: in “Structure and Dynamics in Macromolecular Systems with Specific Interactions”, K. Adachi and T. Sato Eds., pp. 101- 109 Osaka Univ. Press, Osaka (2005). C. Fuse, S. Okabe, S. Sugihara, S. Aoshima and M. Shibayama: *Macromolecules* **37** (2004) 7791.
- (7) M. Shibayama, T. Tanaka and C.C. Han: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6829.
- (8) M. Shibayama, T. Tanaka and C.C. Han: *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6842.
- (9) M. Shibayama, K. Isono, S. Okabe, T. Karino and M. Nagao: *Macromolecules* **37**, (2004) 2909.
- (10) N. Osaka and M. Shibayama: *Phys. Rev. Lett.* in press.
- (11) S. Okabe, K. Andoh, K. Hanabusa and M. Shibayama: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. Ed.* **42** (2004) 1841.
- (12) P. Dastidar, S. Okabe, K. Nakano, K. Iida, M. Miyata, N. Thonai and M. Shibayama: *Chem. Mater.* **17** (2005) 741.
- (13) T. Karino, Y. Okumura, C. Zhao, T. Kataoka, K. Ito and M. Shibayama: *Macromolecules* **38** (2005) 6161.
- (14) M. Shibayama, T. Karino, S. Miyazaki, S. Okabe, T. Takehisa and K. Haraguchi: *Macromolecules* **38**(2005)10772.
- (15) M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama and N. L. Yamada: *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 602.
- (16) M. Nagao, H. Seto, D. Ihara, M. Shibayama and T. Takeda: *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 054705.
- (17) M. Shibayama, M. Nagao, S. Okabe and T. Karino: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) 2728.
- (18) S. Okabe, M. Nagao, T. Karino, S. Watanabe, T. Adachi, H. Shimizu and M. Shibayama: *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 1035.