

課題名	コロイド集合体の磁場配向により形成される特異な重合反応場 Anomalous Reaction Environment Composed of Magnetically-Aligned Colloidal Assemblies	
実験代表者;大谷政孝	所属;理研、創発物性科学研究センター	共同実験機関;東京大学化学生命工学科

**背景;** 希薄溶液内のミセル界面を鋳型として利用したミセル重合は、集合化した分子を固定化する手段として用いられるが、その複雑な動的反応を制御できないため、鋳型に基づいた構造体を得ることが難しい。この課題を克服する手段として、磁場応答性のある単層カーボンナノチューブ (SWNT) と重合性界面活性剤から成る棒状ミセル集合体を磁場配向させる方法が有効であると期待される。実際に、磁場下でゲル状にミセルを固定化した試料について、SPring-8 BL45のX線小角散乱 (SAXS) 測定で構造規則性をもった配向ミセルを示唆する弱い回折ピークが観測された。しかし、磁場に応答して形成されるコロイドの配向秩序構造を溶液状態で直接観測するには至っていない。

**中性子実験の必要性;** 磁場配向で形成された秩序構造の詳細な解析には、磁場存在下での“その場観察”が決定的な手段となる。高磁場装置を付設しやすい中性子散乱装置が、これに適している。さらに、溶媒である水以外がすべて有機成分から成るミセルの構造決定には、電子密度差が反映されるX線小角散乱 (SAXS) よりも散乱コントラストが付きやすい中性子小角散乱 (SANS) が有利である。

**試料;** 単層カーボンナノチューブ (SWNT) のD<sub>2</sub>OあるいはH<sub>2</sub>Oコロイド分散液をSANS用試料とした。SWNTとコール酸系界面活性剤 (C<sub>57</sub>H<sub>93</sub>N<sub>6</sub>O<sub>17</sub>Na) の粉末を超音波分散によりコロイド分散液を調整した。  
**実験;** 試料を注入した1mmあるいは2mmの石英セルをBL15に設置された高磁場装置内にセットした。磁場を10 Teslaまで1時間かけて増大させ、この磁場環境下での中性子小角散乱スペクトルを二次元検出器を用いて0.005~10 Å<sup>-1</sup>の範囲で測定した。バックグラウンド補正および標準試料としてガラス状炭素とD<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>Oも測定した。

**実験結果;** 図1に0Teslaおよび10Teslaの磁場中でのSWNT分散液の中性子小角散乱結果を示す。0.04 < q < 10 Å<sup>-1</sup>の中・高q領域では磁場による影響はほとんど観測されなかった。同様の散乱結果はSWNTミセルの先行研究<sup>1)</sup>でも報告されており、ひも状のSWNTミセルの構造は磁場による影響をほとんど受けないことを示している。それに対して、図1に示したように低q領域 (0.005 Å<sup>-1</sup> < q < 0.04 Å<sup>-1</sup>) で、磁場の印加による散乱強度低下が観測された。同じSWNTを用いたより希薄な分散液でも同様の結果が得られた。

これらの結果は下記のような仮説により理解できる。(i)磁場印加されていない状況では、ミセル構造の重なり合いにより多くのSWNTが絡み合っている。(ii)高磁場下ではSWNTが磁場方向に強制的に配向した。このような配向構造はSWNTの絡み合いの解消による有効同種表面電荷の反発により形成されると推測される。同様の低q領域での散乱強度の低下は先行研究でも報告されている<sup>2)</sup>。磁場効果の機構をより詳細に明らかにするためには更なる実験が必要であるが、凝縮系ソフトマター系の構造の磁場印加効果を理解する上で重要な知見が得られた。

1. Hough, L. A., Islam, M. F., Hammouda, B., Yodh, A. G., Heiney, P. A., Nano Letters, 2006, 6, 313-317.
2. Roux, J-N., Broseta, D., Dame, B., Langmuir, 2001, 17, 5085-5092.

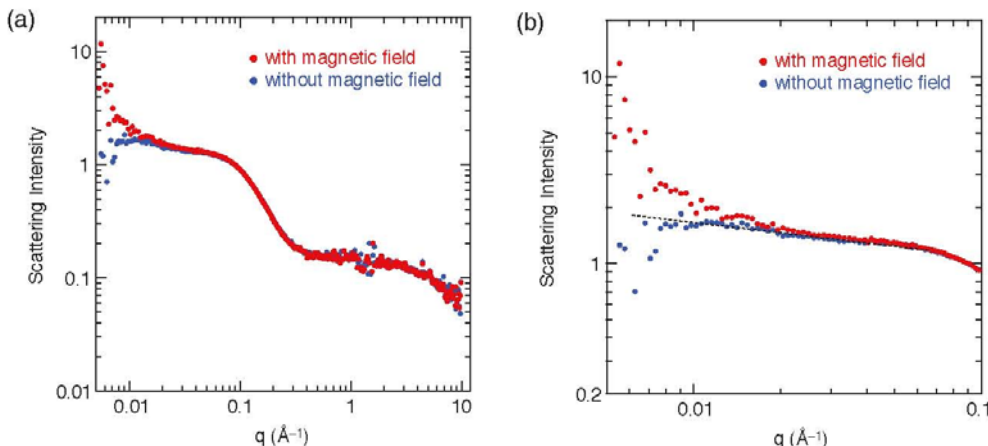


図1. 単層カーボンナノチューブ (SWNT) とコール酸系界面活性剤のD<sub>2</sub>O分散液の中性子小角散乱結果。  
 赤○;10Tesla 磁場中、青○;磁場なし。(a)測定範囲全体 (0.04 Å<sup>-1</sup> < q < 10 Å<sup>-1</sup>), (b) 0.005 Å<sup>-1</sup> < q < 0.04 Å<sup>-1</sup> の拡大図。