



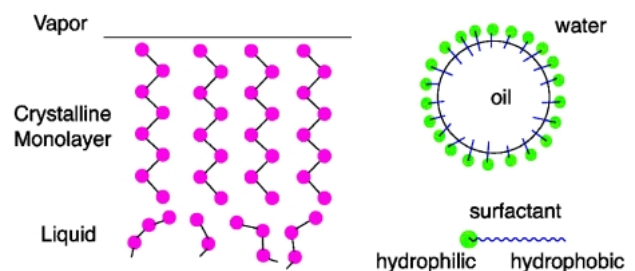
## X線小角・広角散乱同時測定によるエマルション中でのアルカン結晶化過程の観察

篠原佑也 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟601  
 上野 聡 広島大学大学院生物圏科学研究科 〒739-8528 東広島市鏡山 1-4-4  
 雨宮慶幸 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5 基盤棟601

**要旨** X線小角散乱と広角散乱の同時測定は、0.1 nm から100 nm にわたる広い階層構造とその時間的変化を測定でき、ソフトマテリアルの構造解析には必須な手法である。本稿ではその一例として水中油滴型エマルション中におけるアルカン結晶化過程の研究を紹介する。二次元 X線小角・広角散乱と DSC との同時測定から、水中油滴型エマルション中での *n*-ヘキサデカン結晶化が界面活性剤の親油基の種類に大きく依存することが示された。さらにマイクロビーム X線散乱実験の結果からヘキサデカンがその長鎖を界面に垂直にして結晶化していることが明らかになった。これらの結果はエマルション内部での結晶化が、油水界面を核とする界面不均一核形成過程によることを示唆している。

### 1. はじめに

*n*-アルカン ( $C_nH_{2n+2}$ ) は炭化水素が飽和結合で直鎖状に連なったものであり、脂質、液晶、界面活性剤や高分子などのソフトマテリアルの基本となる物質の1つである<sup>1)</sup>。しかしその物性、特に結晶化挙動については未解明な部分が多く、現在でも精力的な研究が行われている。アルカンの結晶化過程については2つの特徴的な現象が知られている<sup>2-7)</sup>。1つ目は結晶化過程における準安定相(分子の重心位置は秩序配列しているが、分子の長軸周りの回転の自由度は凍結していない相で回転相 (rotator phase) と呼ばれる)の存在である<sup>8)</sup>。回転相は結晶化時に観測される準安定相であり、炭素数 *n* の大小により現れ方が異なる。もう1つの特徴的な現象として、アルカンが結晶化温度より数度 (<3°C) 高い温度で、気液界面の単層が結晶化することが知られている(表面結晶化現象: Fig. 1(left))<sup>5-7)</sup>。これらの2つの現象はアルカン結晶化現象を解明するために重要なものであるが、特に本研究でとりあげる炭素数16の *n*-ヘキサデカン (C16) については未解明な部分が多い。1999年に Sirota らにより C16の回転相が X線回折により初めて観測され、過渡的な回転相の存在が C16の結晶化において重要な役割を果たしていることが示唆された<sup>2)</sup>。さらに、反射率測定の結果から、表面結晶化において形成されるのは回転相であることが明らかになっている<sup>7)</sup>。しかし Sirota らによる C16回転相の測定では一次元の SAXS, WAXS 測定を用いており、回転相の測定頻度も85回中9回と再現性に乏しかった。また他のグループによるエマルションを試料として用



**Fig. 1** (left) Schematic view of surface freezing. Monolayer crystalline is formed at the air-liquid interface at temperatures up to 3°C above the bulk freezing temperature. (right) Schematic view of O/W emulsion.

いた測定では、C16の結晶化過程において回転相起因の散乱は観測されなかった<sup>9)</sup>。このように、アルカンの結晶化過程、特に回転相については未解明な点が多い。

一方、アルカンの結晶化過程の研究において、水中油滴型 (Oil-in-water : O/W) エマルションが古くから用いられてきた。O/W エマルションは、分散相である油が界面活性剤により水中で粒子として分散して乳状をなすものであり (Fig. 1(right)), 食品、薬剤や化粧品など、日常生活に欠かせないものとして広く用いられている。従来は、エマルションを用いることにより、アルカンの不均一核生成を誘引する不純物がエマルション中の各油滴粒子に分散するため、多量の粒子を用いることで不均一核生成の影響を抑えることができると考えられていた<sup>10)</sup>。しかしエマルション中での結晶化はそう単純ではない<sup>11)</sup>。親油基の形状がアルカンと類似している場合、結晶化速度が異なると

いう報告がある<sup>12)</sup>。さらに近年、上野らはエマルション中に別の界面活性剤を添加することで、別の多形が観測されることを示し、油水界面の界面活性剤が核となる界面不均一核生成の可能性を示した<sup>13)</sup>。しかし、これらの研究は表面結晶化現象などのアルカン特有の結晶化過程の現象を取り入れてはいない。前述の通りアルカンは表面結晶化現象を示すため、油水界面の存在がエマルション中でのアルカン結晶化に何らかの影響を及ぼすと考えられる。

このように、アルカンの結晶化とエマルションの結晶化は密接に関わっているものの、両方の影響を考慮に入れた研究はこれまであまりなされていなかった。そこで我々は微弱で過渡的な散乱を測定できるように、X線小角散乱 (Small-Angle X-ray Scattering: SAXS) と X線広角散乱 (Wide-Angle X-ray Scattering: WAXS) の二次元像の同時測定システムを開発し、(1) C16の回転相は存在するのか、(2) 油水界面はエマルション内部の結晶化 (回転相の存在の有無も含む) にどのように影響するのか、という2つの観点に着目して研究をおこなった。その結果、エマルション中での C16の結晶化に関して、アルカン結晶化とエマルション結晶化の双方の観点から重要な知見を得ることに成功した<sup>14-16,37)</sup>。本稿ではまず一般的な SAXS-WAXS 同時測定について解説した後、アルカン結晶化の研究例を通して、SAXS-WAXS 同時測定の有用性について紹介する。

## 2. SAXS-WAXS 同時測定

### 2.1 SAXS-WAXS の意義

ソフトマテリアルは幅広いサイズにわたって階層的な構造を示す。たとえば Fig. 2 に示すように、高分子球晶では、サブナノ領域では高分子鎖がパッキング構造を示し、ミクロン領域では球晶構造が観測される。その中間領域では高分子結晶に特徴的なラメラ構造 (結晶相と非晶相の繰り返し構造) が観測される。高分子の構造と物性との関係を明らかにするためには、ラメラ構造とパッキング構造の両方の知見を得るだけでなく、例えば延伸の際にどの階層の構造から変形するのかといった知見が必要不可欠である。そのため、ラメラ構造とパッキング構造の変化を同時に観察することが非常に重要である。一般にラメラ構造は

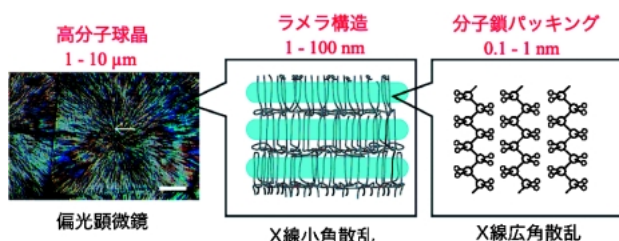


Fig. 2 Hierarchical structure of polymer.

数十 Å から数千 Å 程度の相関長を示し、それに対して高分子鎖のパッキング構造は数 Å 程度の大きさであるため、それぞれ SAXS と WAXS で測定するのに適した大きさである。そのため、SAXS-WAXS 同時測定はソフトマテリアルの構造解析、特に試料の温度変化などによる構造変化、結晶化などの際の異なるスケールの構造変化を測定する強力な手法として広く用いられ、現在では世界中の放射光施設で広く行われている<sup>17-23)</sup>。SAXS-WAXS 同時測定としては PSPC (Position Sensitive Proportional Counter, 位置敏感比例計数管) を組み合わせた 1 次元測定が主に用いられ、高分子の結晶化過程や脂質の多形転移の解析などに威力を発揮してきた。しかし、構造の異方性を示す物質への応用の需要や、近年の 2 次元検出器技術の発展に伴って、SAXS, WAXS とともに 2 次元で測定することが広く行われ始めている<sup>24-27)</sup>。さらに、SPring-8, ESRF, APS などの第 3 世代放射光源を用いることで、X線マイクロビームを用いて 2 次元 SAXS-WAXS 同時測定を行うことが可能となり、たとえば高分子球晶の延伸変形挙動のその場観察などに用いられるなど<sup>28)</sup>、その応用範囲はますます広がっている。今後の応用を考えると、特に SAXS, WAXS の 2 次元測定が必須になってくると考えられるので、次項では SAXS-WAXS 2 次元測定について述べる。

### 2.2 2 次元 SAXS-WAXS の実験配置

SAXS と WAXS の二次元同時測定をするためには、WAXS の検出器に SAXS を後ろに通す穴を開けるか、SAXS 像を遮らないように (複数の) WAXS 検出器を設置するかを選択肢がある。前者に関しては WAXS 検出器として穴あき IP を用いた同時測定法が行われているが、この測定法は静的な測定に限られている。動的測定で現在広く用いられているのは後者の方法であり、Daresbury<sup>24)</sup>、ESRF の ID02<sup>25)</sup>、BM16<sup>26)</sup>、APS の ID5 など で実用化されている。さらに、日本でも SPring-8 では CCD を用いた SAXS-WAXS 同時測定用の検出器の開発<sup>27)</sup>、WAXS 検出器としてフラットパネル型 X線検出器を用いた SAXS/USAXS (Ultra Small Angle X-ray Scattering, 極小角 X線散乱) との同時測定などが行われている<sup>28,29)</sup>。SAXS-WAXS 別個の検出器を用いる際の一般的な光学系を Fig. 3 に示す。この光学系を用いて SAXS-WAXS 同時

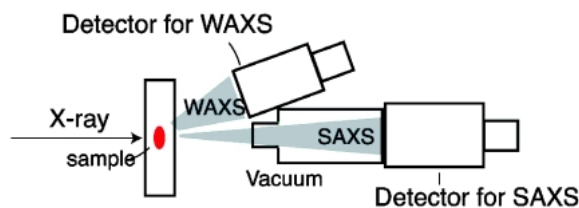


Fig. 3 Schematic view of combined SAXS-WAXS setting.

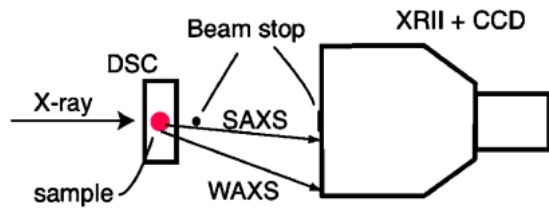


Fig. 4 Schematic view of combined SAXS-WAXS with one detector. A small beam stop is placed just after the sample in order to reduce the air scattering.

測定をする上での問題点としては、(1) WAXS を全方位測定することが難しい、(2) SAXS と WAXS で測定する角度領域にギャップが生じる、(3) WAXS の S/N が悪い、(4) 多量のデータ処理が必要、といった点が挙げられる。(1)については、異方的な散乱像を示す試料については問題点が明らかであるが、一見等方的な散乱像を示す試料であっても、特に結晶化の初期過程などの過渡的な過程においては、全方位（もしくはある程度の角度範囲）の測定をすることで、本稿で示すように新たな知見を得ることが可能なことがある。(2)については、失われる情報が最小限で済むように、あらかじめ測定試料毎に光学系について検討を重ねることが必要である。どのような試料にも対応する光学系を用意するのは困難であるため、SAXS-WAXS 同時測定の光学系は、対象をある程度絞った設計であることが多い。我々が対象としたアルカン長鎖は短く（ $\sim 20 \text{ \AA}$ ）、小角散乱というよりもむしろ中角散乱であるため、複数の検出器を用いて散乱を測定するのは困難である。そのため、次節以降に示すように、大口径（230 mm 径）の検出器（Image Intensifier と組み合わせた CCD 型 X 線検出器<sup>30)</sup>）を用いて SAXS, WAXS をまとめて測定した（Fig. 4）。この手法の問題点としては、特に Image Intensifier は広角側での画像歪みが避けられないため<sup>31)</sup>、構造決定の精密さに欠け、別途精密測定した結果と比較することが必要であることが挙げられる。(3)について、SAXS と WAXS を同時測定する場合には、小角分解能向上のために SAXS 検出器直前にビームストップを置くという配置が一般にとられる。しかしこの光学系では、適切な真空パスを設置しないと試料と WAXS 検出器との間の空気パスからの空気散乱がノイズとして WAXS 像に重なってしまう。また、WAXS の二次元測定を行った場合には、検出器に対する斜め入射や検出器由来の画像歪みの補正が避けられず、特に時分割実験などを行った場合には多量のデータ処理をしなければならない。たとえば ESRF の ID02 では、2D SAXS-WAXS 同時測定データについて、バックグラウンド補正、画像歪み補正、散乱強度の一次元化までオンライン処理が行われている。SAXS-WAXS 同時測定のように多量のデータを扱う場合には、このようにハードウェア開発のみならず、データ収集・処理系のソフトウェア開発も必要となっている。

Table 1 Types of emulsifier

Sample Code	Hydrophobic part	Number of Carbon (hydrophobic part)
Tween 20	Lauric acid	12 (saturated)
Tween 40	Palmitic acid	16 (saturated)
Tween 60	Stearic acid	18 (saturated)
Tween 80	Oleic acid	18 (unsaturated)

### 3. SAXS-WAXS-DSC 同時測定によるエマルジョン中の C16 結晶化過程の観察

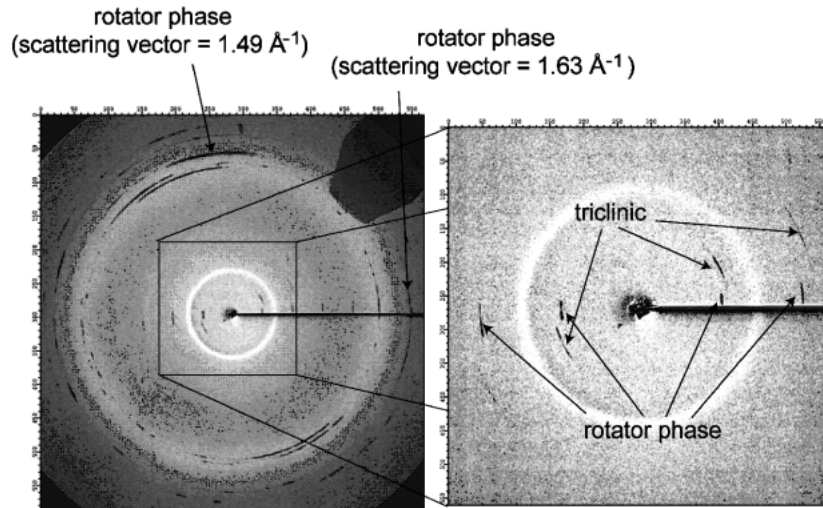
#### 3.1 試料と実験配置

試料は油相として C16 を用いた O/W エマルジョンである。試料は食品総合研究所で開発されたマイクロチャンネル法を用いて作成した<sup>32)</sup>。この手法を用いることで大粒径かつ単分散なエマルジョン試料が得られた。界面活性剤としては、Table 1 に挙げた 4 種類を用いた。乳化前に水相に 1.0 wt% 界面活性剤を添加し、その後、室温で乳化した。時分割 SAXS-WAXS 同時測定は Photon Factory の BL-15A と SPring-8 の大阪大学蛋白研ビームライン BL44XU にて行った。Fig. 4 に BL-15A<sup>33)</sup>での実験配置を示す。広い角度範囲をカバーしなければならないため、大口径（230 mm）の X 線 Image Intensifier と組み合わせた CCD 型 X 線検出器<sup>30)</sup>を用いた。試料はメトラ製 DSC (Differential Scanning Calorimetry : 示差走査熱量計) に設置し、温度コントロールを行った。試料と検出器との間の距離は 160 mm 程度であり真空パスを設置することが困難であるため、試料直後に 1 mm 程度の鉛製のビームストップを設置し、直射 X 線を止めた。BL44XU での実験配置も同様のものだが、検出器には Imaging Plate (IP) を用いている。この検出器は蛋白質構造解析用であり、6 枚の IP を順次、露光・読み出し・消去するため、30 秒程度の間隔で測定を行うことができる。そのため、従来の IP を用いた測定と比べて、連続した実験が可能となっている。

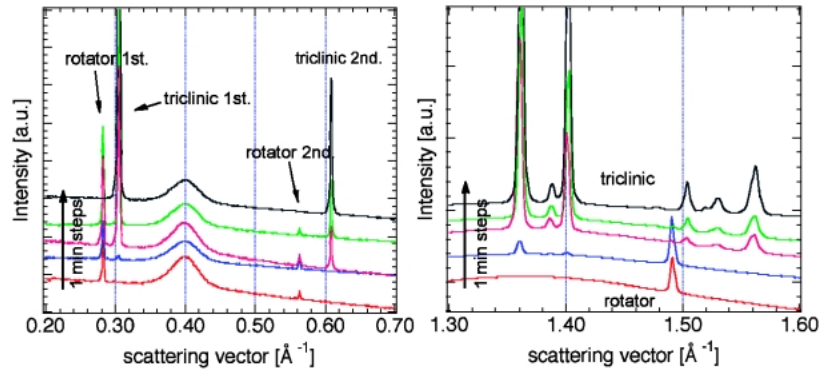
#### 3.2 実験結果

Fig. 5 に IP による測定例を示す。C16 の降温過程において、SAXS, WAXS 共に C16 の安定相起因の散乱に加えて準安定相起因の散乱が観測されている。また温度を下げていくと、準安定相起因の散乱は消失し、安定相由来の散乱のみが観測された（Fig. 6）。ここで観測された準安定相の構造は Sirota らの報告<sup>2)</sup>と一致しており、エマルジョン中においても結晶化時に C16 が回転相を経由することが示された<sup>14)</sup>。ここで特筆すべきことは、以前の報告では回転相起因の散乱の観測頻度は非常に小さかった（85 回中 9 回）のに対して、我々の測定では毎回測定されたと





**Fig. 5** (left) SAXS-WAXS image of C16 taken by IP at 13.3°C–12.8°C. Two characteristic WAXS peaks, which are different from the trilinear structure peak are clearly observed. (right) A blow-up of the central part of the left figure, where the SAXS peaks from the rotator phase are clearly seen.<sup>14)</sup> Images reproduced from ref. 14.



**Fig. 6** SAXS (left) and WAXS (right) intensity profiles during cooling of C16 emulsion droplets from 14.2°C to 10.1°C. The cooling rate was 1°C/min. The exposure time was 30 s and the interval between the data acquisition was around 25 s (the profiles are offset vertically).<sup>14)</sup> Figures are reproduced from ref. 14.

ということである。この要因として、(1)2次元 SAXS-WAXS 同時測定の利用、(2)エマルションの利用、の2つが考えられる。前者については **Fig. 5** から明らかである。結晶化初期過程における回転相のような過渡的な構造の場合、Bragg 条件を満たす確率は低く、また、散乱は等方的ではないため、2次元測定でないと散乱が検出器に入射しないことが多くなるのである。実際に我々が2次元測定をする前にPSPCによる1次元測定をした際には、これらの過渡的な散乱を測定することはできなかった<sup>34)</sup>。エマルションの利用による影響についてはさらに2つのことが考えられる。まず1つ目は、エマルション使用による結晶化のイベント数の増加である。アルカンは比較的結晶性がよく、バルク状態では1つの核生成で大きな結晶成長をしてしまう。エマルションを用いることで結晶成長がエマルション内部に限られ、エマルションの個数程度の核生成イベントが生じると考えられる。ただし、エマルシ

ョンの油水界面を突き破って結晶成長することもあり、また、あるエマルションでの結晶化が他のエマルションの結晶化に影響するという研究も行われていることも付記する<sup>35,36)</sup>。もう1つは、油水界面の影響である。はじめに述べたように、アルカンは表面結晶化現象を示し、そこで観測されるのは回転相である。油水界面の存在が、回転相を安定に存在せしめる働きをしている可能性がある。

そこで次に、より詳細な結晶化挙動を調べるために、2次元 SAXS-WAXS-DSC 同時測定をおこなった(**Fig. 7**)<sup>14)</sup>。11°C付近でDSCのピークが立ち上がり始めると共に、安定相である trilinear 構造由来の散乱強度が急激に立ち上がっているが、その安定相への結晶化の3°C程度上で回転相起因の散乱が現れ、安定相への結晶化と同時に消失することがわかる。これは前述した表面結晶化現象と類似している。しかし、従来の表面結晶化現象は、気液界面における単層だけの結晶化であったのに対し、本実験では小角にも

ピークが観測されることから数層の結晶が形成されていると考えられる。以上の結果からエマルション内部の結晶化

について、Fig. 8 のように油水界面付近の界面活性剤を核として内部のアルカンが結晶化しているモデルが考えられる。気液界面とは異なり界面活性剤が存在することで、回転相がより安定に存在することができ、数層の回転相が形成される。さらに温度を下げることでその回転相がより安定な triclinic 構造に多形転移する。そこで、界面活性剤が結晶化に及ぼす影響を明らかにするために、界面活性剤の親油基を変えて同様の測定をおこなった結果が Fig. 9 である。

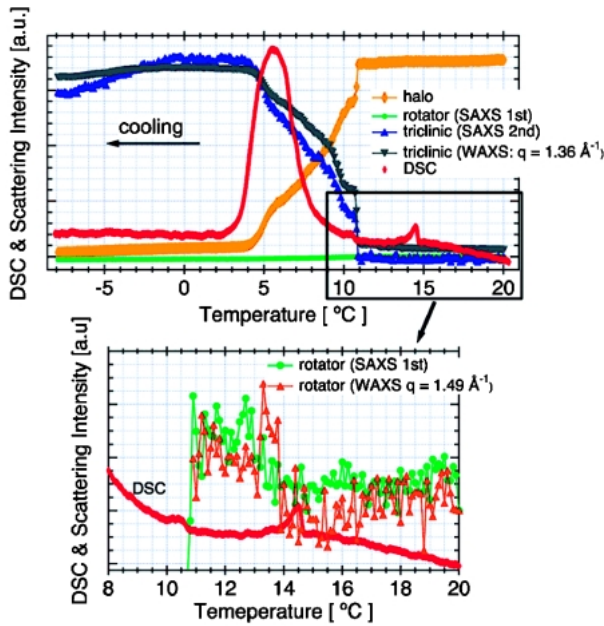


Fig. 7 DSC and time evolution of scattering intensity profiles from the rotator phase (SAXS 1st), triclinic structure (SAXS 2nd, WAXS ( $q=1.36 \text{ \AA}^{-1}$ )), and halo during cooling of C16 emulsion droplets.<sup>14)</sup> The cooling rate was  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Each scattering intensity is arbitrary in scale. (lower) An expanded view of the marked portion of the upper figure. The results of the scattering intensity profiles from the rotator phase are shown (reproduced from ref. 14).

Fig. 9 において顕著なのは、界面活性剤として Tween 80 を用いたエマルションにおいては回転相が観測されなかったのに対して、Tween 60 を用いたエマルションでは非常に顕著に回転相起因の散乱が観測されていることである。Fig. 6, 7 で回転相が観測されていた Tween 20 を用いたエマルションで、回転相起因の散乱が微弱なために Fig. 9 ではほとんど観測されないことから、Tween 60 を用いた際に回転相の生成が促進されていることがわかる。さらに最近、Tween 40 を用いることで、さらに回転相由来の散乱強度が増すことが明らかになった<sup>16)</sup>。これらの結果は、界面活性剤の親油基がエマルション内部のアルカン結晶化に明確な影響を与えている事を示しており、油水界面によるエマルション内部の多形制御の可能性を示唆するものである。

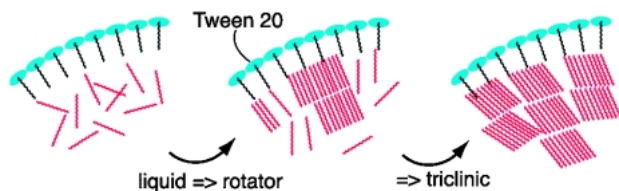


Fig. 8 Schematic model of crystallization at the oil-water interface.

#### 4. マイクロビーム SAXS-WAXS 同時測定によるエマルション中での C16 結晶配向の観察

上述の通り、SAXS-WAXS-DSC により結晶化初期過程におけるアルカン回転相の存在が確かめられ、油滴内の結晶化が界面から起きていることが示唆された。しかし、エマルションの粒径  $30 \mu\text{m}$  に対して、用いているビームサイズは  $0.5 \text{ mm}$  程度の大きさがあり、さらに試料の厚みも  $1 \text{ mm}$  程度あることを考えると、数万個のエマルション油滴からの散乱を同時に観察していることになる。そこ

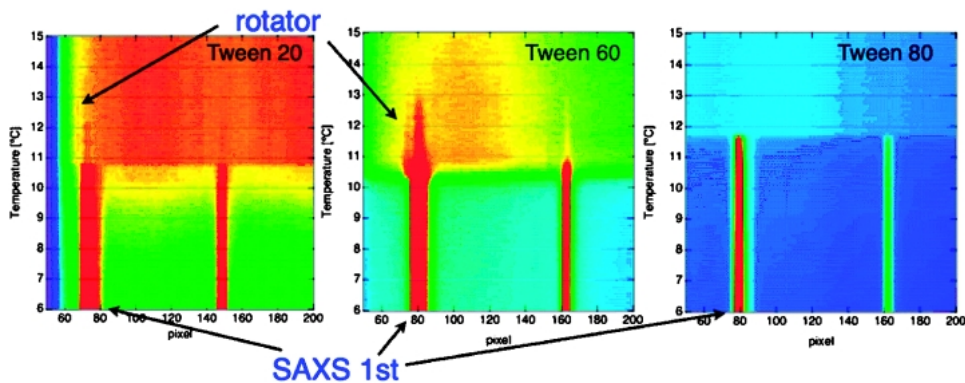
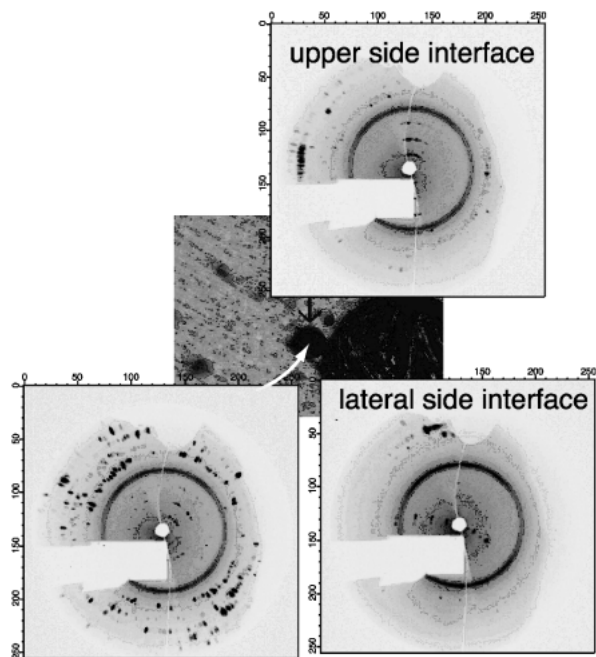


Fig. 9 Image plots of scattering intensity at the initial stage of crystallization. The ordinate and abscissa shows temperature and pixel (corresponding to the scattering angle), respectively.<sup>37)</sup>



**Fig. 10** Result of scanning microbeam SAXS-WAXS.<sup>15)</sup> Black circle in each image corresponds to the scattering from a sample cell. Scattering inside and outside the circle corresponds to SAXS (long chain) and WAXS (packing of alkane chain), respectively. The SAXS-WAXS image from the center part of the crystallized droplet showed an isotropic scattering pattern, while the SAXS-WAXS from the upper side oil-water interface and from the lateral side oil-water interface showed an anisotropic scattering pattern.

で、単一油滴内部での結晶を観察するために、マイクロビーム X 線を用いて実験を行った。実験は PF の BL-4A でおこなった。BL-4A には K-B ミラーが設置してあり、約  $5 \times 5 \mu\text{m}$  のマイクロビームを利用することができる<sup>38)</sup>。ビーム位置は光学顕微鏡でモニターでき、エマルション内でのビーム位置を確認しながら測定することができる。

**Fig. 10** からわかるように、単一油滴内の各所にマイクロビームを照射した際に、異方性の異なる散乱像が得られた。まずエマルション油滴の中心に X 線を照射した際には、ほぼ等方的な散乱像が得られた。それに対して、油滴上部に X 線を照射した際には、小角散乱は垂直方向に、広角散乱は水平方向に主に観測された。さらに油滴の水平方向の界面部に X 線を照射した際には、上部に照射した時と比べて小角散乱、広角散乱ともに  $90^\circ$  回転した散乱像が得られた。以上のことから、結晶化したエマルション中ではアルカン長鎖は主に油水界面に垂直に配列していることがわかる。これは結晶化が油水界面から起こっていることを示唆しており、前述の界面不均一核生成モデルを支持している。またマイクロビームの走査から単一油滴内でのアルカン結晶サイズについても見積もった。その結果、結晶サイズは数ミクロンに達することがわかった<sup>34)</sup>。

## 5. まとめと今後の展望

X 線の小角散乱・広角散乱を二次元で測定することにより、従来の手法では見逃してしまっていた微弱で異方的な散乱を再現性よく測定することができる。これにより結晶化初期過程のアルカン回転相についての知見が深まり、さらに界面活性剤がエマルション内部の結晶化に与える影響について、深い知見を得ることができた。マイクロビーム X 線を用いた研究は本特集の別稿でも触れられているが、単一油滴中の結晶の配向情報などは従来の X 線マイクロビームを用いては決して得られないものであり、マイクロビーム X 線散乱法はミクロンスケールの空間的構造不均一性をもつナノ構造の解析手法として、非常に高いポテンシャルを有する手法である。

ソフトマテリアルの階層的な構造解析には SAXS と WAXS の同時測定は必要不可欠である。日本国内の放射光施設だけをみても 1 次元 SAXS-WAXS 同時測定は PF の BL-15A や BL-9C において様々なグループにより行われている。また 2 次元 SAXS-WAXS 同時測定用の検出器は本文中でも紹介した通り、SPring-8 においても既に開発されており、いくつかの構造解析にも応用されている。しかし海外の放射光施設と比べてときに、ESRF, APS, SRS, NSLS などの施設では同時測定装置が常設しており、現在建設中の Diamond でも最初から SAXS-WAXS 同時測定ビームラインは計画されている。それに対して PF と SPring-8 で SAXS-WAXS 同時測定装置が常設してあるビームラインは無く、各ユーザーが装置を持ち込むか、特別に光学系の組み立てをしなければならないのが現状である。この原稿が、様々な研究者が SAXS-WAXS 同時測定に目を向ける契機となり、またその結果 SAXS-WAXS 同時測定装置の発展にもつながれば、筆者としては幸甚である。

## 謝辞

本研究は食品総合研究所の中嶋光敏教授、小林功博士と共同でおこなったものである。BL44XU での実験は山下栄樹博士と中川敦史教授（阪大・蛋白研）のご協力の下、おこなわれた。BL-4A での実験は飯田厚夫教授（物構研）に様々な面で助けて頂いた。佐藤清隆教授（広大・生物圏科学）、野末佳伸博士（住友化学株）との議論は、本研究を進める上で欠かせないものであった。また研究を進める上で川崎直彦、高見沢忠の両氏を始めとする研究室メンバーには様々な面で協力をしていただいた。ここに深く感謝する。また、伊藤和輝博士（理研）には本原稿を執筆する上で貴重なご意見を頂いた。本研究は Photon Factory の BL-15A と BL-4A (2002G091, 2004G075, 2004G227)、および SPring-8 の BL44XU (C03B44XU-7301N) にて行ったものである。本研究の一部は、科研費基盤 C-15540314 の援助のもと行われた。

参考文献

- 1) D. M. Small: *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum, New York (1986).
- 2) E. B. Sirota and A. B. Herhold: *Science* **283**, 529–532 (1999).
- 3) E. B. Sirota, H. E. King Jr., D. M. Singer and H. H. Shao: *J. Chem. Phys.* **98**, 5809–5824 (1993).
- 4) E. B. Sirota and D. M. Singer: *J. Chem. Phys.* **101**, 10873–10882 (1994).
- 5) J. C. Earnshaw and C. J. Hughes: *Phys. Rev. A* **46**, R4494–R4496 (1992).
- 6) X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko and M. Deutsch: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 958–961 (1993).
- 7) B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, O. Gang and M. Deutsch: *Phys. Rev. E* **55**, 3164–3182 (1997).
- 8) A. Muller: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **138**, 514–530 (1932).
- 9) R. Montenegro and K. Landfester: *Langmuir* **19**, 5996–6003 (2003).
- 10) D. Turnbull and R. L. Cormia: *J. Chem. Phys.* **34**, 820–831 (1961).
- 11) J. N. Coupland: *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.* **7**, 445–450 (2002).
- 12) D. J. McClements, S. R. Dungan, J. B. German, C. Simoneau and J. E. Kinsella: *J. Food. Sci.* **58**, 1148–1152 (1993).
- 13) S. Ueno, Y. Hamada and K. Sato: *Cryst. Growth Design* **3**, 935–939 (2003).
- 14) Y. Shinohara, N. Kawasaki, S. Ueno, I. Kobayashi, M. Nakajima and Y. Amemiya: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097801 (2005).
- 15) Y. Shinohara, S. Ueno and Y. Amemiya: *PF Activity Report Highlights A* (2005).
- 16) Y. Shinohara et al.: in preparation (2006).
- 17) W. Bras, G. E. Derbyshire, A. J. Ryan, G. R. Mant, A. Felton, R. A. Lewis, C. J. Hall and G. N. Greaves: *Nucl. Instrum. Methods* **A326**, 587–591 (1993).
- 18) P. J. Quinn: *J. Appl. Cryst.* **30**, 733–738 (1997).
- 19) W. Bras and A. J. Ryan: *J. Appl. Cryst.* **30**, 816–821 (1997).
- 20) S. Ueno, A. Minato, H. Seto, Y. Amemiya and K. Sato: *J. Phys. Chem.* **101**, 6847–6854 (1997).
- 21) Z-G Wang, B. Hsiao, E. B. Sirota, P. Agarwal and S. Srinivas: *Macromolecules* **33**, 978–989 (2000).
- 22) R. J. Cernik, P. Barnes, G. Bushnell-Wye, A. J. Dent, G. P. Diakun, J. V. Flaherty, G. N. Greaves, E. L. Heeley, W. Helsby, S. D. M. Jacques, J. Kay, T. Rayment, A. J. Ryan, C. C. Tang and N. J. Terrill: *J. Synchrotron Rad.* **11**, 163–170 (2004).
- 23) 上野 聡, 湊 明義, 矢野 淳子, 兩宮慶幸, 佐藤清隆: *放射光* **11**, 208–217 (1998).
- 24) B. Pokric, N. M. Allinson, A. J. Ryan, P. Fairclough, B. R. Dobson, G. E. Derbyshire, W. Helsby, G. Long and K. Moon: *Nucl. Instrum. & Methods* **A477**, 329–334 (2002).
- 25) V. Urban, P. Panine, C. Ponchut, P. Boesecke and T. Narayanan: *J. Appl. Cryst.* **36**, 809–811 (2003).
- 26) D. R. Rueda, M. C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, M. J. Capitan, T. A. Ezquerro, A. Labrador, E. Fraga, D. Beltran, J. Juanhuix, J. F. Herranz and J. Bordas: *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 033904–033908 (2006).
- 27) K. Ito et al.: in preparation.
- 28) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi and Y. Amemiya: *Macromolecules*, submitted (2006).
- 29) Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi and Y. Amemiya: submitted to *J. Appl. Cryst.* (2006).
- 30) Y. Amemiya, K. Ito, N. Yagi, Y. Asano, K. Wakabayashi, T. Ueki and T. Endo: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290–2294 (1995).
- 31) K. Ito, H. Kamikubo, N. Yagi and Y. Amemiya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**, 8684–8691 (2005).
- 32) T. Kawakatsu, U. Kikuchi and M. Nakajima: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**, 317–321 (1997).
- 33) Y. Amemiya, K. Wakabayashi, T. Hamanaka, T. Wakabayashi, T. Matsushita and H. Hashizume: *Nucl. Instrum. Method* **208**, 471–477 (1983).
- 34) 川崎直彦: 東京大学修士論文 (2003).
- 35) D. J. McClements, S. W. Han and S. R. Dungan: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, 1385–1389 (1994).
- 36) E. Dickinson et al.: *Colloids Surf. A* **81**, 273–279 (1993).
- 37) Y. Shinohara: Master thesis, The University of Tokyo (2005).
- 38) A. Iida and T. Noma: *Nucl. Instrum. Method* **B82**, 129–138 (1993).



● 著者紹介 ●



**篠原 佑也**

東京大学大学院 新領域創成科学研究科  
物質系専攻博士 2年

E-mail: shinohara@x-ray.k.u-tokyo.ac.jp

専門: X線小角散乱, X線計測学

**【略歴】**

2003年東京大学工学部物理工学科卒業,  
2005年東京大学大学院新領域創成科学  
研究科物質系専攻修士課程修了, 2006  
年日本学術振興会特別研究員。



**雨宮 慶幸**

東京大学大学院新領域創成科学研究科教  
授

E-mail: amemiya@k.u-tokyo.ac.jp

専門: X線計測学, X線小角散乱, 回折  
物理

**【略歴】**

1974年東京大学工学部物理工学科卒業,  
1979年博士課程修了, 工学博士, 同年  
日本学術振興会・特定領域奨励研究員,  
1982年-1989年高工ネ研放射光実験施設  
助手, 1988年 Brookhaven 国立研究所  
客員研究員, 1989年-1996年高工ネ研放  
射光実験施設, 1996年東京大学大学院  
工学系専攻助教授, 1998年同教授,  
1999年より現職。



**上野 聡**

広島大学大学院生物圏科学研究科助教授

E-mail: sueno@hiroshima-u.ac.jp

専門: 食品物理学, 結晶成長学

**【略歴】**

1986年北海道大学理学部卒業, 1992年  
広島大学大学院生物圏科学研究科博士課  
程修了, 理学博士, 同年広島大学大学院  
生物圏科学研究科講師1997年同研究科  
助教授, 2000年7-12月シェフィールド  
大学客員研究員。

## Observation of alkane crystallization in emulsion droplets by SAXS-WAXS

**Yuya SHINOHARA**

Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

**Satoru UENO**

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University,  
1-4-4 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8528, Japan

**Yoshiyuki AMEMIYA**

Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan

**Abstract** A combined measurement of SAXS and WAXS is a powerful tool to investigate hierarchical structures over a wide range of scales (0.1–100 nm) and their time evolution. We investigated the alkane crystallization in oil-in-water emulsions by two-dimensional SAXS-WAXS coupled with DSC. It was shown that the crystallization of *n*-hexadecane in emulsions largely depends on the type of emulsifier. Microbeam scanning SAXS-WAXS clarified that the crystallized *n*-hexadecane molecules align their molecular axis parallel to the hydrophobic base of the surfactant. These results strongly suggest that the surfactants at the oil-water interface play a precursor role for the crystallization.