第1回 中性子小角散乱解析法研究会要旨集

平成 22 年 1 月 18 日(月) 13:30 — 19 日(火) 17:00 京都大学原子炉実験所 事務東大会議室

## 第1回 中性子小角散乱解析法研究会

日時:平成22年1月18日(月)13:30 — 1月19日(火)17:00 場所:京都大学原子炉実験所・事務棟大会議室

プログラム

- 1月18日(月)
- 13:30 -13:35 : あいさつ 福永俊晴(京大原子炉)
- Session I 座長:金谷利治(京大化研) -
- 13:35 -14:15 : SANS 解析の展開を目指して 杉山正明(京大原子炉)
- 14:15 -14:55 : 物質科学への SANS の展開と大観(TAIKAN) 鈴木淳市(原子力機構 J-PARC センター)

14:55 -15:15 : コーヒーブレイク

- Session II 座長:福永俊晴(京大原子炉) -
- 15:15 -15:45 :SANS の産業利用について-期待と課題-

笹川 薫 (㈱コベルコ科研 エレクトロニクス事業部)

- 15:45 -16:25 : SANS/SAXS 利用による合金コントラストバリエーション解析
   大沼正人(物材機構 量子ビームセンター)
- 16:25 -17:05 : 高強度全散乱装置による Wide-Q 測定
   大友季哉(高工研 物構研)

18:00 -20:00 : 懇親会(旬の彩り「菜の菜」)

1月19日 (火)

- Session III 座長:川端祐司(京大原子炉) -
- 9:00 9:30 : 中性子スピン干渉を用いた SANS日野正裕(京大原子炉)
- 9:30 -10:10 : 原理から考え直す中性子小角散乱装置と解析法 古坂道弘(北大院工)

10:10 -10:30 : コーヒーブレイク

- Session IV 座長:高椋利幸(佐賀大理工) -

- 10:30 -11:10 : 水/有機溶媒/塩混合系の長距離秩序構造に対する SANS 解析 貞包浩一朗(京大院理)
- 11:10 -11:50 : 中性子小角散乱におけるコントラスト変調法の可能性 小泉 智(原子力機構 先端研)

11:50 -13:30 : ランチブレイク

- Session V 座長:藤原 悟 (原子力機構 量子ビーム) —
- 13:30 -14:10 : コントラスト変調中性子小角散乱を用いたソフトマター多成分系の精密 構造解析 遠藤 仁(東大物性研)
- 14:10 -14:50: wide-q 測定における蛋白質の構造解析の検討<br/>高田慎一(原子力機構 J-PARC センター)

14:50 -15:30 : 糖脂質含有するモデル生体膜の構造解析(逆コントラスト変化法の応用) 平井光博(群馬大工)

15:30 -15:40 : コーヒーブレイク

- Session VI 座長:杉山正明(京大原子炉)- 15:40 - 17:00 : 討論

- 国内外での SANS 解析法の現状
- SANS 解析の方向性 等

京都大学原子炉実験所 杉山正明

小角散乱の基本式である散乱強度は、系の散乱長密度分布関数 $\rho(\mathbf{r})$ の Fourier 変換の2乗で 与えられる。

$$I(\boldsymbol{q}) = \left| \int \rho(\boldsymbol{r}) \exp(i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \right|^2$$

ここで、試料系を粒子の集合体と考えると、全系の散乱長密度 ρ(**r**)は、粒子自身の散乱長密 度分布関数 p(**r**)と粒子分布関数 s(**r**)のコンボリューションで与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \int p(\mathbf{r}') s(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$
  
したがって、散乱関数は、  
$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) exp(i\mathbf{qr}) d\mathbf{r}$$
  
$$S(\mathbf{q}) = \left| \int s(\mathbf{r}) exp(i\mathbf{qr}) d\mathbf{r} \right|^2$$

であり、F(*q*)、S(*q*)は、それぞれ粒子の形状因子、系の構造因子である。ここで、両者を分離して求めることは困難である。そこで、以下の条件に絞り解析を行うことを考える。

A) ナノ粒子の希薄系: S(q) ≅ N

この場合、 I(*q*)=N|F(*q*)|<sup>2</sup>であるので、粒子の形状または粒子の分布関数 N(*R*)(様々な サイズを含む系では散乱関数はI(*q*)=N(*R*)|F(*q*,*R*)|<sup>2</sup>となる)を求めることが可能となる。 具体的には、タンパク質・ミセル等のナノ粒子の形状測定や金属材料中の析出物の分 布関数解析が可能が行われる。講演では、PDB データから SANS の Simulation を用 いたタンパク質の高次構造研究の例を示す。

B) 微粒子の密度ゆらぎ系:  $F(q) \cong \sum_i b_i = constant$ 

この場合、I(q)=S(q)であるので、1つ1つの粒子の構造よりそれらが作り出す大規模 構造を求めることになる。具体的には、ソフトマターでは、種々のモデルが提出され ており Blockcopolymer の作り出す秩序構造(Matson などによる秩序構造モデル・ Bragg peakの解析)・高分子電解質溶液構造(BE 理論をはじめとする理論 Model に基 づいた散乱関数による解析)・ゲル構造(同様に Panyukov-Rabin の理論など)などがあ げられ、ハードマターでは、合金の Spinodal decomposition(Cahn Hilliard 式など)があ る。また、近年モデルに基づかない解析法として Reverse Monte Carlo(RMC)法を用 いた実空間構造の可視化がある。講演では超臨界 CO<sub>2</sub>を例とした RMC 法の現状と問 題点について触れる。 [タンパク質の SANS simulation]

タンパク質データバンク(PDB)から SANS simulation は以下の手順によって行っている。

- i. 必要な構造モデルを PDB データをもとに構築する。
- ii. 中性子散乱に対応するため水素を付加する
- iii. 溶媒の重水濃度に応じて軽水素を重水素に置換する
- iv. 重水素化度と重水素化サブユニットに対応して軽水素を重水素に置換する
- v. 分解能と計算の高速化のために、各アミノ酸残基の位置を計算し、その位置に対応す るアミノ酸のコントラストを持つ球を配置する。
- vi. Debye 式に基づき散乱強度を計算する。
- vii. タンパク質の非干渉性散乱を付加と溶媒の非干渉性散乱の除去を行う。

上記の手法で行った Proteasome α7subunit の kinetics の解析結果を報告する。この手法の 今後の改良点は

- 溶液中での構造変性への対応
- ② RMCを用いた構造解析への対応
- ③ 結合水の考慮(特に小型タンパク質)
- ④ 高角度散乱強度への対応

[RMC を用いたゆらぎの実空間構造の可視化]

超臨界 CO<sub>2</sub> を例として、密度ゆらぎの可視化(分子の実空間での配置解析)を行っている。 RMC のアルゴリズムを簡単に以下に示す。

- i. 任意に初期粒子は位置を与える。これを粒子配置1とする。
- ii. 粒子配置1に対応する散乱関数1を求める。
- iii. 散乱関数1と測定データの残差2乗和を求めχ1とする。
- iv. ランダムに粒子を選択し、系内の任意の位置に動かし、これを粒子配置2とする。
- v. 粒子配置2に対応する散乱関数2を求める。
- vi. 散乱関数2と測定データの残差2乗和を求めχ2とする。
- vii.  $\chi_1 > \chi_2$ 、または $\chi_1 < \chi_2$ でもある確率で配置2を採用し、それを粒子配置1、散乱関数1、 $\chi_1$ として、ivからの過程を繰り返す。 それ以外の場合、今ある粒子配置2は破棄し、ivからの過程を繰り返す。
- viii. χが減少しなくなったら、測定散乱関数を十分に再現する構造が得られたとして計算 を終了する。

現在、測定散乱強度を再現する構造モデルを得ることに成功している。講演では現在の問題点と今後の改良点について触れる。

## 高強度中性子全散乱装置(NOVA)の建設による wide-Q 測定

高エネルギー加速器研究機構 大友季哉

中性子回折は軽元素の観測が容易という利点があり、水素貯蔵材料中の水素の観測に適している。本研究グループでは、東海村で稼働を開始した大強度陽子加速器施設 (J-PARC)の世界最高レベルのパルス中性子源に、高強度中性子全散乱装置(NOVA) を建設し、回折実験による調整を開始している。中性子全散乱は、静的構造因子 S(Q) を測定し、フーリエ変換により2体相関g(r)を導出する。ガラスや液体の構造研究に用 いられてきたように乱れた構造の観測に有効である。NOVAは、結晶の構造解析にも十 分適用可能な分解能を有しており、結晶から、ガラス、液体状態まで、幅広い構造を観 測可能である。パルス中性子源の特長を生かし、0.12Åから8Åまでの波長の中性子を 利用し、かつ小角散乱検出器を有するので、同時の測定可能なQ範囲は0.01Å<sup>-1</sup>~100Å<sup>-1</sup> である。したがって、最大数十 nm 程度までの構造が短時間で観測可能である。NOVA は高強度の粉末回折装置として位置付けられ、また小角散乱装置である大観とも相補的 な連携が可能である。NOVA は、平成21年より中性子ビームを用いた装置調整を開始 しており、分解能や中性子強度の確認、ガラスのS(Q)の導出等により、概ね設計通りの 性能であることが確認できている。本研究は、NEDO事業「水素貯蔵材料先端基盤研究 (Hydro-Star)」により実施されている。



# 中性子スピン干渉を用いた SANS

京都大学原子炉実験所 日野正裕

1972年に F.Mezei によって提案された中性子スピンエコー(NSE)法は、スピンという自由度を導 入することで入射中性子の波長分布がmeVでもµeV以下の高分解能でエネルギー解析が出来る非 (準)弾性散乱分光法として知られ、主に SANS の領域であるソフトマター等の研究分野で成果を上 げてきた。NSE 法の特徴は、動的構造因子 S(Q. $\omega$ )の Fourier 変換である中間相関関数 I(Q,t)を直接 測定でき、「強度を犠牲にすることなくエネルギー分解能を上げる事ができる」と言うメリットがあ る。NSE 分光法は静磁場中の中性子スピンの歳差運動を利用する装置(Mezei 型 NSE 分光器とい う)以外にも、共鳴磁場を用いた NRSE 法や MIEZE 法、多層膜ミラーを用いる方法(京大炉のオ リジナル)などいくつかのバリエーションが知られている。中性子共鳴スピンエコー(NRSE)法の一 つである MIEZE(Modulated IntEnsity by Zero Effort)分光器は、スピンフリップ散乱や水素などの非 干渉性散乱散乱もコントラスト良く測定できる。この MIEZE 分光法は R.Gahlear によって提案さ れた(Physica B180-181(1992) 899)が、TOF-MIEZE 分光法はスピン干渉法に基づいて我々京大炉の グループが独自に定式化した新しい手法である。ここでの最大の発見はTOF-MIEZE法では、NSE、 NRSE や定常炉の MIEZE のようにエコー条件を満たす必要がないことである(ただし時間振動の 周期(角振動数)は距離の関数で変化し、最大の性能を出すのはやはりエコー条件が満たされた時 である)。この現象を裏付ける J-PARC BL10( NOBORU)実験ポートでのテスト実験の詳細は講演に 譲るとして、ここでは MIEZE の最も基本的な式のみ述べる。 MIEZE では2 つの中性子スピンの位 相差が2つの共鳴スピンフリッパーでつけられ、検出器での中性子強度はその2つの共鳴スピンフ リッパーの振動数差(ω1-ω2)で時間的に振動する(下図は概念図)。

MIEZE では試料より下流に は自由空間と検出器だけで構成 されるため、SANS や反射率装 置との親和性は大変高い。そこ で我々は小角散乱や反射率体系 でも非(準)弾性散乱が可能な次 世代の NSE 装置として JST 先 端計測分析技術・機器開発事業 の支援を受けて VIN ROSE(VIIIage of Neutron



ResOnance Spin Echo spectrometers)を開発し、J-PARC への設置を目指して高度化を行っている。 また本格的な小角散乱装置である JRR3 の SANS-J-II に mine-MIEZE システムを持ち込み SANS 体系で実際の試料測定も計画している(機器は既に完成。原子炉の再開を待つばかり)。SANS-J-II は強度も強くかつ偏極小角散乱の知見も多く、試料環境も整備されているので最も良い評価ライン になると考えている。また TOF-MIEZE 分光法の実証として、J-PARC BL10(NOBORU)でのデータ 取得後、J-PARC BL05 の低発散ビームラインに干渉計と相乗りではあるが、長期占有可能な状態で 設置し MIEZE シグナルの観測に成功、高度化を進めている。これらの現状をまず報告する。 中性子小角散乱(SANS)の光学系はピンホールスリットが一般的であり、高分解能を目指した場合、 中性子強度と分解能の関係から装置が大型化する。また小型化のために検出器で集光する物質レン ズ等を用いた場合、分解能は上がるが、レンズの透過率から中性子強度のロスが大きいため汎用的 利用が難しい。そこで中性子スピンの位相に注目して散乱角の測定利用するアイディアが Roger Pynn により提案されて(J.Phys.E11, 1133(1978))、M.Th.Rekvelt(J. Appl. Phys., 84 (1998) 31) に よって大きく発展した。中性子スピンで散乱角をラベルするという手法(Larmor labeling とも呼ばれ る)は、中性子スピンエコー法(NSE)同様中性子スピンという自由度を導入することで、入射中性子 の発散よりも微少な散乱角の変化を測定出来る。

これは、発散角の大きな(かつ波長 分可能の大きな)入射ビームを用いて、 小角散乱測定が出来ることにも通じ、 中性子の総量の少ない小型中性子源に おいても本格的な SANS 測定の可能 性がでてくる。現在最も精力的には、 Delft 大学を中心にして SESANS (Spin



Echo Small Angle Neutron Scattering)として実用化を目指した開発を行っている。上図にその概念 図を示す。ここでは磁性体フォイル等を 45 度の角度で透過させる。散乱角の変化はスピン歳差角 では増幅され、その足し合わせであるスピンエコーシグナルが崩れ具合をみることで微少な散乱角 の変化を測定する。ここで試料はラーモア歳差磁場(=磁性体フォイル)の間に置く従来のスピン エコー装置と同様な配置であり、本来中性子のメリットである磁気散乱による局所磁化の空間分布 に関する情報を得ることが難しくなる。またフォイルを透過させるためそれ自体がバックグラウン ドになること、分解能を上げるためはフォイルの厚みが均一かつ完全に飽和していなくてはならな いこと等装置の問題もあり、原理的には面白いがなかなか従来の SANS を越える測定結果が出せな いでいる。我々は VIN ROSE 開発を通じて世界で初めて電磁石を用いたコンパクトで散乱の少ない 共鳴スピンフリッパーコイルでこれを実現した。この技術を応用し、中性子スピン位相の精密制御 で本格的な小角散乱分光法が可能であること目指している。そのアイディアにも少し触れたい。

## 中性子散乱実験装置についてもう一度考える —積み木型の中性子散乱実験装置—

## Have a rethink on neutron scattering instrument —Building-block type tailor-made neutron scattering instruments—

北大院工 古坂道弘、佐藤他加志、藤田文行、本間彰、奥沢康裕、石川直樹、杉田宰、 武田晋、宮田環、中西誠一

京大原子炉実験所 杉山正明、日野正裕

中性子散乱実験装置は 1950-1960 年代にその概念が確立した後、少数の例外を除き、ほとんど変化していない。小角散乱装置はその代表であろう。例えば、H. Maier-Leibnitz and T. Springer, [React. Sci. Technol. 17 (1963) 217.] は、ガイド管、集束型のガイド管などの基本的概念をその頃に 考案しているだけでなく、トロイダルミラー集束型の中性子小角散乱装置も提案しているといっ た具合である。

そこでもう一度、中性子散乱実験装置は何を測定するものか、そのためにどのような装置構成 とすれば良いのか、特にどのような集束原理が使えて、どのように強度と分解能との折り合いを つけるのか、それらの装置で得られたデータをどのように解析すれば良いのか等々について考え てみたい。中性子散乱、特に中性子小角散乱装置は、原理的には非常に単純な構成の装置である が、意外に考えるべき点が多い。

それに加えて、北海道大学工学研究科に存在する、電子ライナックを使用したパルス中性子源 施設のような小型の中性子線源で、いかに意味のある測定が可能になるかについて考察をしたい。 これは、将来的に陽子あるいは電子小型加速器を利用した中性子線源が普及した際に、どのよう な実験装置を設置するのが良いのか基本に戻って考えてみたいということでもある。小型加速器 中性子源は、北海道大学に古くから存在するが、アメリカインディアナ大学に1台完成している ほか、京都大学、中国の精華大学でも建設中であり、今後の中性子利用のモデルケースとなりつ つある。JRR-3、J-PARC などの中型、大型施設と協調しながら科学技術研究を発展させていく研 究協力網を作り上げていくための基盤が作られつつある。

そこでこの発表では、まず集束型の小型中性子小角散乱装置とはいかなるものかを復習し、最 近の現状について報告する。特に JRR-3 に設置されている mfSANS@JRR-3 はについて報告する。 この装置では、新しいモノクロメータの試験を北大で行い、かなり中性子強度が上がることが期 待できる状況となっている。これとは別に、北大において試料直前のコリメータを直径 2mm、 1.5m のコリメータセクション、試料—検出期間距離を 1.5m とし、しかも飛行路を大気のままと したピンホール型小角散乱装置の原型機を作成し、0.03 nm<sup>-1</sup>に迫る小角散乱の測定が可能である ことを確認したので、それについても報告する。北大のような中性子束が低い線源でも、このよ うな小さな試料での Q の小さい領域での測定が可能になるとは想像もできなかった。これは飛行 時間法を使い、窓なしで、綺麗な直接ビームの分布関数が作れ、それを直接観測できることから 可能になったものである。

また、小角散乱と粉末結晶構造解析装置で測定可能な運動量変化(Q)領域の間の部分、ほぼ Q=2~20 nm<sup>-1</sup>の領域は、原理的には測定に問題ないはずだが、実際上は運用上の問題も有り意外に 測定がやりにくい領域となっている。Q分解能を非常に悪く、例えば ΔQ/Q を 20-30%として良い のであれば、本来は北大のような非常に弱い中性子源においても簡単な実験装置で測定が可能に なるはずである。このような実験装置の試験実験を行うのは、巨大で、完成型となっているよう な大型研究施設では事実上やりにくいが、北大のような施設においては、簡単なピンホールを設 置し、20-30cm 後ろに He-3 ガス Linear Position Sensitive Detector (LPSD)を置き、遮蔽を積み木 のように積み上げれば簡単に実現できてしまう。近々このような実験を行う予定である。

以上のように、北大のような小型加速器施設では、幾つかの積み木の要素、例えば、ピンホー ル、高分解能二次元検出器と積み木状の遮蔽ブロックさえあれば、いとも簡単に、実験に応じた 仕立て上がりの実験装置を手にいれることができる。これが将来の中性子散乱実験の一つの方向 性ではないかと考えている。

# 水/有機溶媒/塩混合系の長距離秩序構造に対するSANS解析

京大理<sup>A</sup>, Indiana Univ.<sup>B</sup>, NIST<sup>C</sup>, 京大化研<sup>D</sup>, 東大物性研<sup>E</sup>, 原子力機構<sup>F</sup>, KEK<sup>G</sup> 貞包浩一朗<sup>A 1</sup>, 小貫明<sup>A</sup>, 長尾道弘<sup>B,C</sup>, 西田幸次<sup>D</sup>, 遠藤仁<sup>E</sup>, 小泉智<sup>F</sup>, 瀬戸秀紀<sup>G 2</sup>

### 1 はじめに

水と極性有機溶媒からなる2成分混合溶液に塩を添加すると、塩濃度に応じて相分離温度の変化や、ミクロクラスターの形成などの現象が観測される[1]。これらは、イオンの静電場と極性溶媒との相互作用(溶 媒和効果)の結果として解釈されてきたものの、未解決の問題も多い。

これまでに我々は、LCST型の臨界挙動を示す D<sub>2</sub>O と 3-methylpyridine (3MP)の混合溶液に塩を加えた 系を用いて小角中性子散乱(SANS)を行い、溶媒和効果が組成揺らぎに与える影響に着目して研究を行っ てきた。その中で、NaBPh<sub>4</sub>のように親水性と疎水性のイオン対の組み合わせで構成される塩を用いた場 合、ナノメートルスケールのミクロ相分離構造が誘起されることを明らかにしている [2]。一方小貫らは、 連続体モデルを用いた理論研究により、親水性と疎水性のイオン対が水/有機溶媒界面付近に凝集し、それ が長距離周期構造を誘起する、という結果を示している [3, 4]。すなわち、両親媒性分子が油水界面に凝集 しメゾ構造を誘起するのと同様に、水/極性有機溶媒系に塩を添加した系においても、条件によって様々な 秩序形成が生じると期待できる。

このような観点から、最近我々は、 $D_2O \ge 3MP$ の混合溶液に NaBPh<sub>4</sub> を加えた系を用いて更に研究を進めたところ、 $D_2O$ -rich の条件(3MPの体積分率  $\phi_{3MP} = 0.90$  近傍)では、室温においてサンプルが白濁するなど、マクロな構造形成を示唆する予備的な結果を得ることができた。そこで本研究では、この現象について詳しく調べるため、光学顕微鏡と SANS を用いてナノ~マイクロメートルスケールの構造を観察した。

顕微鏡実験はオリンパス社の BX50 を用いて、透過光観察と偏光観察を行った。また、SANS 実験は日本 原子力研究開発機構の SANS-J、及び National Institute of Standards and Technology、NCNR の NG-7 にて行った。

### 2 結果と考察

図 1 に、 $D_2O/3MP(\phi_{3MP} = 0.09)$  に 85 mM の NaBPh<sub>4</sub> を加えた混合溶液系での顕微鏡観察の結果を示 す。323K の場合には全体的に一様で何も見えない。ところが 318K 付近まで温度を下げると、視野全体に 球状のパターンが現れる。そして温度を下げるに従って球の密度とサイズが増え、視野全体を覆い尽くす。 図 1(b) は 313K における偏光顕微鏡像の結果であり、マルチラメラベシクルの形成を示す「マルタ十字」の

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>E-mail: sadakane@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>E-mail: hideki.seto@kek.jp



図 1:  $D_2O/3MP(\phi_{3MP} = 0.09)$ に 85 mMの NaBPh<sub>4</sub> を加えた混合溶液系における顕微鏡観察の結果。(a) 透過光観察の結果。スケールバーは 100 $\mu$ m を示す。(b) クロスニコルの条件で偏光観測を行った結果、及 びマルチラメラベシクル構造を示す模式図。スケールバーは 20 $\mu$ m を示す。

パターンが見られている。すなわち、318Kよりも高温では秩序度の低い構造が、低温では秩序度の高いマ ルチラメラベシクル構造が形成されることが示唆されている。

そこで我々は SANS 実験を行い、これらの構造の様子をナノメートルスケールで詳しく調べた。図 2 に  $D_2O/3MP/NaBPh_4$  ( $\phi_{3MP} = 0.09$ , NaBPh\_4: 85 mM) での SANS プロファイルを示す。顕微鏡で何もパ ターンが見えなかった 318K 以上では幅の広いピークが 1 本だけ見えているのに対して、それ以下の温度 では相対的に鋭いピークが現れ、整数倍の Q の位置に高次ピークも見えている。すなわちこの結果から、 318K 以上の高温では秩序度の低い周期構造が、それ以下の低温では秩序度の高い構造、つまりラメラ構造 が形成されていることが分かる。

本研究では、低温側のプロファイルを解析するために、ラメラ構造からの散乱を示す Nallet らのモデル 関数 [5]

$$I_{\rm L}(Q) = \frac{2\pi P(Q)S(Q)}{dQ^2} \tag{1}$$

を用いてフィッティングを行ったところ、良く説明できることが分かった(図 2(a) 実線)。ここで、P(Q)は膜の形状因子であり、膜とバルク溶液との散乱長密度分布の差  $\Delta \rho$ 、膜厚  $\delta$  とその Gauss 分布の幅  $\sigma$  (本研究では  $\sigma = \delta/4$  に固定)を用いて

$$P(Q) = \frac{2(\Delta\rho)^2}{Q^2} \left[ 1 - \cos(\delta Q) \, e^{-\sigma^2 Q^2/2} \right]$$
(2)

で与えられる。また S(Q) は構造因子であり、膜の総数 N (本研究では 1000 に固定)、膜間距離 d、分解能 関数  $\Delta Q$ 、膜の揺らぎの相関関数  $\alpha(n)$  を用いて

$$S(Q) = 1 + 2\sum_{n=1}^{N-1} \left(1 - \frac{n}{N}\right) \cos\left(\frac{dnQ}{1 + 2\Delta Q^2 d^2 \alpha(n)}\right) \times \exp\left[-\frac{\Delta Q^2 d^2 n + 2d^2 \alpha(n)Q^2}{2(1 + 2\Delta Q^2 d^2 \alpha(n))}\right] \frac{1}{\sqrt{1 + 2\Delta Q^2 d^2 \alpha(n)}},$$
(3)

$$\alpha(n) = \frac{\eta}{4\pi^2} \left[ \ln(\pi n) + 0.5772 \right] , \qquad (4)$$

で与えられる。ただし、ηは膜の規則性を表す無次元パラメーターである [5]。

例えば 283 K でのフィッティング結果は、 $\Delta \rho = 4.57 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 、d = 174.8 Å、 $\delta = 16.2 \text{ Å}$ 、 $\eta = 0.202$  となった。ここで、 $\Delta \rho$  の値は D<sub>2</sub>O と 3MP の散乱長密度の差 ( $6.389 \times 10^{10} - 1.417 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) とよく 一致している。更に膜厚 δ は膜間隔 d に 3MP の体積分率 ( $1 - \phi$ )を掛けた値に近いことが分かる。すなわ ち、ラメラの基本構造である膜は、3MP を主な成分としていることが示唆された(図 2(b) 参照)。

一方、318 Kよりも高温(無秩序相)のプロファイルは、塩の溶媒和効果と濃度揺らぎのカップリング効果により長距離周期が形成されていることを示す小貫らの散 乱モデル [3]

$$I(Q)_{\rm D} = \frac{I_0}{1 + \left[1 - \gamma_{\rm p}^2 / \left(1 + \lambda_{\rm D}^2 Q^2\right)\right] \xi^2 Q^2} \qquad (5)$$

で良く説明できることも分かった(図2(a)破線)。

以上のように、水と有機溶媒という2種類の低分子溶 媒に塩を加えただけの比較的単純な混合系においても、 メゾスケールでの秩序形成や温度変化に伴う構造相転移 が起こることが明らかになった。特に相転移点よりも低 温側においては、マルチラメラベシクルのような階層構 造が観測されるなど、水/油/両親媒性分子混合系で見ら れる秩序構造と同様の性質を持っていることが確認され た[6]。実際、小貫らはこのような系でそれぞれのイオ ンが界面近くに分布して、2種類の溶媒の界面張力を下 げる効果を及ぼすことを理論的に示している[4]。この 系の場合には図2(b)に示したように3MPの中に陰イオ ンが取り込まれ、界面の反対側に陽イオンが配置される ことによって、面のような構造が安定化される、と理解 できる。ただ、今回確認されたラメラ相は 3MP の組成 が5%から12%と言う非常に狭い範囲で現れており、相 互作用の微妙なバランスの元でできる構造であることが 示唆される。また、膜が100 を越えるスケールで等間 隔に並ぶ原因も明らかではない。これらがどのような条 件で決まるのか、他の有機溶媒や塩を用いたときにも同 じような構造ができるのか。今後の詳細な検討が必要で ある。



図 2: (a)  $D_2O/3MP/NaBPh_4$  ( $\phi_{3MP} = 0.09$ 、 NaBPh<sub>4</sub> 濃度: 85 mM) での SANS プロファイ ル。実線は式 (1)、破線は式 (5) によるフィッ ティング結果。(b) データ解析から得られた散 乱長密度分布の差  $\Delta \rho$  の様子 (左)、及び水と 3MP の分布の様子 (右)。

## 謝辞

この研究は、主に科研費特定領域「ソフトマター物理」の中で、多くの研究者との協力の元に進められました特に、SANSのデータ解析について日本原子力研究開発機構の山口大輔博士の協力を受けました。ここに深く感謝致します。

## 参考文献

- J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra and S. Mazumder, *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 180 (1999).
- [2] K. Sadakane, H. Seto, H. Endo and M. Shibayama, J. Phys. Soc. Jpn., 76, 113602 (2007).
- [3] A. Onuki and H. Kitamura, J. Chem. Phys., **121**, 3143 (2004).
- [4] A. Onuki, J. Chem. Phys., 128, 224704 (2008).
- [5] F. Nallet, R. Laversanne and D. Roux, *Journal De Physique II*, **3**, 487, (1993).
- [6] K. Sadakane, A. Onuki, K. Nishida, S. Koizumi and H. Seto, Phys. Rev. Lett., 103, 106873 (2009).

### -中性子小角散乱は生きたままをみる分析技術-作動状態の燃料電池の内部を可視化する

原子力機構先端基礎研究センター 強相関超分子系研究グループ 小泉 智

私たちは物材機構、理研との3機関連携研究(「量子ビームを利用した燃料電池システム用キ ーマテリアルの開発」)をきっかけに燃料電池研究に関わり、その後 NEDO や文科省の外部資金 を交えて燃料電池研究に供する新しい中性子計測技術の開発、研究炉の高度化に着手しています。 ここで主役を演じているのは研究用原子炉 (JRR3)における中性子小角散乱装置(SANS-J-II)(文 献1)であり、この手法は「生きたままをみる分析技術」です(文献2)。

固体高分子形燃料電池は水素の燃焼エネルギーを電力に変換するシステムですがその心臓部 とも言えるのが高分子電解質膜です。この膜の厚みは数十マイクロメートルで、両面は白金触媒層 でコートされ膜電極接合体(MEA)と呼ばれる積層膜として利用されています。MEA はガス供給 を担うマクロサイズの流路(しばしばセパレータと呼ばれる)や、ガス拡散シートに挟まれて燃料 電池の奥部に位置します。燃料の水素ガスはアノード極の白金触媒で活性化されプロトンになり、 高分子電解質膜内部の水路(チャンネル)を経てカソード極へ伝導し酸素と反応し水になります(注 1&2)。この営みを繰り返すことで発電が持続するわけです。

燃料電池には燃焼反応による生成水、ガスによって運ばれる加湿水など様々な履歴の水 が存在しますが、これらの水はいづれ電解質膜を膨潤させプロトン伝導を担うパートナーとなりま す。プロトン伝導機構は水との関係で、水分子上をホッピングするグロッタス機構、ヒドロニウム イオンを形成して水と共に移動するビークル機構など考えられています。いづれの機構を選択する かは、まさに伝導チャンネルの膨潤の程度と関係します。すなわち高分子電解質膜を作る素材の組 み合わせや運転条件に支配されとても複雑であり、強相関超分子系の構造と機能に関する基礎研究 の題材が満載です。そして中性子小角散乱はこのチャンネル構造(ミクロ相分離構造)をその場観 察するのに優れます。

このように水はプロトンの伝導に重要な役目を演じるわけですが、一方で過剰な水は電池の各 所(セパレータやガス拡散層)に停留(フラッディング)し、燃料ガスの輸送を妨げる要因ともな ります。発電特性を最適化するため、燃料電池の全体にわたって水を可視化技術があれば水管理が 可能となりすばらしい。そこで NEDO「固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発/基礎的・共 通的課題に関する技術開発/物質輸送現象可視化技術」(実施期間 H20~21 年度)の支援を受け、 中性子小角散乱とラジオグラフィーを結合した可視化技術を完成させました。中性子小角散乱法は MEA 内部のナノメートルサイズのチャンネル構造を可視化します。これにマイクロメートル以上 の分解能をもつ中性子ラジオグラフィーを組み合わせ、セパレータなどに存在するマクロ水も同時 に可視化する技術を開発しました(文献3)。中性子のすぐれた物質透過性を活かして作動状態に ある電池の内部を透かして見ようという試みです。

また原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ(研究炉・ホットラボ等活用研究プログラム)(実施期間H21~23年度)による研究資金では、原子炉から散乱装置までのビームラインをスーパーミラー導管(3Qc)(注3)に置き換え、冷中性子輸送効率を約10倍向上させることを目指しています。さらに同資金でマルチワイヤ型2次元検出器を製作し、両者を組み合わせて高検出効率の中性子小角散乱計測を実現する予定です。その結果、中性子小角散乱の時間変化を効率よくとらえてMEAにおける水・プロトンの動きを短時間(0.1秒刻み)で追跡することを目指しています。

ところで燃料電池による発電メカニズムは、生命のエネルギー獲得と類似しています。生体は

電子伝達系で獲得したプロトンを生体膜の片側に偏在させ、この電気化学ポテンシャルを利用して 合成酵素(モータータンパク質)を働かせ ATP を合成するという(1985年ミッチェルの化学 浸透圧説)(文献4)。生体膜は数ナノメートルという厚みであるのに対して、人類がこれを再現し ようとすれば数+µm の高分子電解質膜の燃料電池です。高分子電解質膜は単なる「もの」ですが、 アノードとカソード極の間に位置して非平衡条件を作り出す境界の役目を担う。そしてプロトン伝 導を制御して水素を持続的に燃焼反応させます。まさにこの機能は生き物のようです。非平衡解放 系の条件のもとでイオンチャンネルなどの階層構造を持つ素材がさらに積層体としてのシステム に組み上げられた。これが「もの」が「生きもの」に転じる瞬間なのでしょうか。燃料電池が包含 するこのような基礎研究の魅力も中性子を用いて照らし出せると期待しています。

なお本研究は先端基礎研究センター 山口大輔副主任研究員、岩瀬裕希(現在 東京大学物性研 究所)、プトラアナンダ特定課題推進委員らと推進しています。また量子ビーム応用研究部門(前 川康成ら)とは放射線プロセスで合成した高分子電解質膜の構造評価を進めています。また同部門 (松林政仁ら)には中性子ラジオグラフィーに基本をご教授いただきました。茨城大学堤泰行先生 には燃料電池の基本操作に関して丁寧なご指導をいただきました。 また外部資金による研究炉の 高度化は、研究炉加速器管理部(佐川尚司、田村格良ら)、吉澤英樹教授、山室修准教授(東京大 学物性研究所)らとの共同研究です。

(以上の文章は原子力機構先端基礎研究センター「基礎科学ノート」より抜粋転載した。)

### 文献

(文献1) S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu and T. Hashimoto. J. Appl. Cryst. **2007**, 40, s474.

(文献2)高分子先端技術 One Point 「高分子分析技術最前線」2007年高分子学会編集(共立出版)

(文献3) H. Iwase, S. Koizumi, H. Iikura, M. Matsubayashi, D. Yamaguchi, Y. Maekawa, T. Hashimoto. *Nucl Inst & Meth in Phys Res A* 605 (2009) 95–98.

(文献4) Mitchell, P. (1985) "Correlation of chemical and osmotic forces in biochemistry". *J. Biochem.*, **97**, 1-18.

(注1)一般的に用いられるナフィオン膜は、疎水性のテフロン基材に強電解性のスルホン酸基も った側鎖(スルホン化スチレン)がグラフト(継ぎ枝)された素材です。テフロンとスルホン化ス チレンは自発的にミクロ相分離構造を形成しスルホン酸基の集まった部分がプロトン伝導チャン ネルとなる。ミクロと呼ばれる由来は、出来上がるチャンネル構造がナノメートル程度で中性子小 角散乱によってそのサイズを決定することが出来ます。

(注2) 我々は分子間相互作用を活用して階層構造を形成し機能を担う分子集合体を強相関超分子 系と命名しました。ナフィオンはその一例です。

(注3) ニッケルによる鏡面ミラーの全反射臨界角を基準としたとき、その3倍の臨界角を 3Qc と表現する。

# コントラスト変調中性子小角散乱を用いた ソフトマター多成分系の精密構造解析

東京大学物性研究所・遠藤 仁

### 1. はじめに

多成分系においては多様な相互作用が存在 し、ある特定の成分間に強い相互作用が働く 場合、特異な物性が発現可能する場合が多々 ある。しかしながら、散乱実験に於いて多成 分系を取り扱う場合、各成分からのシグナル が重複して検出されるので、それらを定量的 に解析することが困難となる。

中性子散乱においては、その利点の一つと して水素・リチウム等の同位体置換によるコ ントラスト変調法が挙げられる。特に軽水素 (-3.74fm)と重水素(6.67fm)とは散乱長が大 きく異なる為、水素を多量に含む高分子や生 体物質等のソフトマターを研究する上で、重 水素置換に基づくコントラスト変調法は非常 に重要な手法となり得る。筆者らはコントラ スト変調法を最大限に活用する事でソフトマ ター多成分系の定量的な研究に道を開いてき た。[1-5] 講演では、中性子小角散乱法に於 けるコントラスト変調実験を主題に、その実 験法と理論的解釈について解説する。

#### 2. コントラスト変調中性子小角散乱実験

中性子小角散乱法においては、実空間に於ける 1nm-100nm 程度の大きさの物が対象であり、その空間スケールを総称して、「メソスケール」と呼ぶ。階層性が重要であるソフトマターを研究する上で、中性子小角散乱法はソフトマター物質の構造解析法として非常に強力な実験手法である。

*p*成分を含む多成分系に於ける散乱強度は、
 部分散乱関数 *S<sub>ij</sub>(Q)*を用い、

$$I(Q) = \sum_{i=1}^{p} \rho_i^2 S_{ii}(Q) + 2\sum_{i< j}^{p} \rho_i \rho_j S_{ij}(Q)$$
(1)

と表される。ここで $\rho_i$ はi成分の散乱長密度 である。非圧縮性の仮定を用いると、例えば p成分をバックグラウンドとして、(1)式は

$$I(Q) = \sum_{i=1}^{p-1} (\rho_i - \rho_p)^2 S_{ii}(Q)$$

$$+ 2 \sum_{i < j}^{p-1} (\rho_i - \rho_p) (\rho_j - \rho_p) S_{ij}(Q)$$
(2)

となる。[6](通常、*p*成分は溶媒が選ばれる 場合が多い。)

以下、簡略の為、*A、B、C*成分から成る3 成分系について議論する。(2)式は

$$I(Q) = (\rho_{A} - \rho_{C})^{2} S_{AA}(Q) + 2(\rho_{A} - \rho_{C}) \times (\beta_{B} - \rho_{C}) S_{AB}(Q) + (\rho_{B} - \rho_{C})^{2} S_{BB}(Q)$$
(3)

と表され、例えばコントラストマッチング法 を行なう場合、*C* 成分のコントラストを軽水 素化物と重水素化物の混合や部分重水素化を 利用して *B* 成分の物と一致させた場合 ( $\rho_{B^{-}}$  $\rho_{C}$ )、(3)式は *I*(*Q*) = ( $\rho_{A} - \rho_{C}$ )<sup>2</sup> *S*<sub>AA</sub>(*Q*) となり、 *A*成分の部分散乱関数のみが得られる。

ー方コントラスト変調法に於いては、各成 分の部分散乱関数全てを抽出する事を目的と する。その為、ある成分のコントラストを連 続的に変調させる。例えば、m個の異なるコン トラストから成る試料を測定した場合、測定 強度 I<sub>m</sub>(Q)は、行列を用いて

$$\begin{pmatrix} I_1(Q) \\ I_2(Q) \\ \vdots \\ I_m(Q) \end{pmatrix} = \underline{M} \cdot \begin{pmatrix} S_{AA}(Q) \\ 2S_{AB}(Q) \\ S_{BB}(Q) \end{pmatrix}$$
(4)

と表される。ここで、<u>M</u>はコントラストから なる行列で、

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} {}^{1}\Delta\rho_{A}{}^{2} & {}^{1}\Delta\rho_{A}{}^{2} \cdot {}^{1}\Delta\rho_{B}{}^{2} & {}^{1}\Delta\rho_{B}{}^{2} \\ {}^{2}\Delta\rho_{A}{}^{2} & {}^{2}\Delta\rho_{A}{}^{2} \cdot {}^{2}\Delta\rho_{B}{}^{2} & {}^{2}\Delta\rho_{B}{}^{2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^{m}\Delta\rho_{A}{}^{2} & {}^{m}\Delta\rho_{A}{}^{2} \cdot {}^{m}\Delta\rho_{B}{}^{2} & {}^{m}\Delta\rho_{B}{}^{2} \end{pmatrix}$$
(5)

と表される。<sup>*k*</sup> $\Delta \rho_{A/B}$ は *k*番目の A/B 成分のコン トラスとで、 *<sup>k</sup>* $\Delta \rho_{A/B} = {^{k}\rho_{A}} - {^{k}\rho_{c}}$ である。従っ て、3成分系に於いては、*m* = 3 という条件 で、一意的に部分散乱関数を得る事が出来る。 しかしながら、実験誤差や散乱コントラスト の見積誤差の影響を丸め込む為、*m* > 3 とい う条件で行なう方がより実践的である。m > 3という条件下では、*singular value decomposition* [7]という数値計算手法を用い て<u>M</u><sup>1</sup>を求め、<u>M</u><sup>1</sup>を(4)式の両辺の左側から掛 ける事で、部分散乱関数を得る事が出来る。

コントラストマッチング法とコントラスト 変調法とを比較した場合、コントラストマッ チング法では部分散乱関数の self-term のみ 得られるのに対し、コントラスト変調法では cross-termを含む全ての部分散乱関数を得る 事が出来るのが特色である。特に、抽出した い成分の散乱強度が微弱な場合、コントラス トマッチング法においては、非常に正確なコ ントラストマッチング条件における試料調製 が必要であるが、コントラスト変調法を用い る事で、その様な実験的困難を回避する事が 可能である。

コントラスト変調法を行なう際に於いて重 要な事は、(1)各成分の散乱コントラストの正 確な見積、(2)コントラスト変調した各試料が 同じ構造を持っている事、の2つである。1 つ目に関しては、各成分の化学構造と重量密 度を知る事で、正確なコントラストの計算が 可能である。従って、NMR による重水素化率 の正確な評価や、密度計による高精度の密度 測定を行なう事が効果的である。2つ目に関 しては、重水素化によって系が影響を受ける 場合は注意を要する。例えば臨界現象等に於 いては、重水素化が転移点を大きく変えてし まう事があり、その場合は前もって相図を測 定し、コントラスト変調による温度の差異の 補正を行なう必要がある。

また、どのコントラストで、幾つの試料を 用いて変調実験を行なうか、ということも実 験を成功に導く為には重要である。通常は、 マッチング点近傍を重点的に測定するのが基 本であるが、マッチング点の強度が余りにも 微弱な場合は、実験可能な強度が得られるコ ントラストを選択する必要がある。

#### 3. まとめ

コントラスト変調中性子小角散乱法による 多成分系の研究に関して、実験法の概略をま とめた。講演において、具体的な実験例と部 分散乱関数に関する理論に関しても述べる予 定である。また、本稿は中性子科学会誌「波 紋」に以前掲載された記事[8]を元にまとめた ものなので、興味がある方は、文献[8]に目を 通して頂ければ幸いである。

#### 4. 謝辞

本稿で紹介した実験法は、筆者が博士課程 学生としてドイツ留学中、指導教官であった Dieter Richter 教授の指導の基に開発した手 法である。また、Michael Monkenbusch 博士 からは、本手法に関する散乱理論及び数値計 算の指導を受けた。筆者の日本帰国後のコン トラスト変調実験の実施に於いては、東大物 性研の柴山充弘教授からの全面的な御協力と 御指導を頂いている。この場を借りて深い感 謝の意を表する次第である。

#### 参考文献

[1] H. Endo et al., Phys. Rev. Lett. 85, 102-105 (2000).

- [2] H. Endo et al., J. Chem. Phys. 115, 580-600 (2001).
- [3] H. Endo, D. Schwahn, H. Cölfen, *J. Chem. Phys.* **120**, 9410-9423 (2004).
- [4] H. Endo, *Physica B* 385-386, 682-684 (2006).
- [5] H. Endo, S. Miyazaki, K. Haraguchi, M. Shibayama, *Macromolecules* 41, 5406-5411 (2008).
- [6] J. S. Higgins and H. C. Benoit, "*Polymers and Neutron Scattering*" (Clarendon, Oxford, 1994).
- [7] 例えば Numerical Recipes in C (日本語版) 奥村晴彦,小林誠 訳 (技術評論社, 1993).
- [8] 遠藤 仁「コントラスト変調中性子小角散 乱法による多成分系の研究」波紋 Vol.18 No.1, 35-37 (2008).

### Wide-q 測定における蛋白質の構造解析の検討

[JAEA/J-PARC]高田慎一、鈴木淳市、篠原武尚、奥隆之、吉良弘、鈴谷賢太郎、相澤一也、新井 正敏、[KEK/J-PARC]大友季哉、[KURRI]杉山正明

2009 年度から 2011 年度の3年間の予定で、J-PARC の物質・生命科学研究施設(MLF)の 中性子ビームライン15番ポートに、中性子小中角散乱装置(大観)が建設される。この装置 は、パルス中性子の特徴を活かすことで、小角領域から高角領域(q=0.005~10[Å<sup>-1</sup>]程度)に 及ぶ約4桁もの広いq領域を高効率かつ高精度で測定することが可能となる。このような広域 空間の測定が可能になれば、従来の小角領域の構造解析だけではなく、金属材料物質やソフト マター系物質(高分子、ガラス、液体(水、アルコールなど))などの広い空間(距離)スケ ールにおける階層構造の解析において非常に有用な装置になると考えられる。そこで、wide-q 測定のデモストレーションとして、比較的分子量の小さい蛋白質分子の原子座標データ

(Protein Data Bank(PDB))から Debye の式を用いて、wide-q 領域における構造因子 S(q)の挙動を調べた。その結果、図1に示すように q=0.2~2[Å<sup>-1</sup>]の範囲で顕著なプロファイルの変化が見られた。次に実空間の情報を考察するために、図1の各 S(q)の q 範囲を(a)0<q<0.25[Å<sup>-1</sup>]、(b)0<q<1.8[Å<sup>-1</sup>]と変化させ、逆フーリエ変換により分布関数 P(r)を計算した。低 q 領域のため分子形態の情報しか含まない図2(a)は、各蛋白質の大きさ(約40[Å])がほぼ等しいことから P(r)の形状もほぼ等しい結果となった。一方図2(b)では、各蛋白質の内部構造を反映した周期的なピークが 5<r<30[Å]の範囲に現れた。特に、myoglobin と $\beta$ -lactoglobulin の内部構造の大部分は helix 構造および $\beta$ シート構造で構成されており、それらの P(r)も特徴的な相関距離を反映した結果となっている。これらの結果が示すように、wide-q 測定データを統一的に解析することができれば、分子形態の情報だけでなく、これまで難しかった蛋白質の2 次構造の変化、 $\beta$ シート構造から helix 構造への転移現象などの解析が可能になると期待される。しかしながら、wide-q 測定データを統一的に解析する方法は確立されていないのが現状である。現在我々は、蛋白質をモデルケースとして、RMC 法を用いた広域空間構造解析法の開発を検討している。本発表では、その解析法の検討状況および数値計算による wide-q 測定データの紹介を予定している。





図 1、Debye の式を用いて、原子座標データ(PDBデ ータ)から計算した3種類の蛋白質の構造因子 S(q)

図 2、図 1 の S(q)の q 範囲を変化させ 逆フーリエ変換により得られた分布関 数(a)0<q<0.25[Å<sup>1</sup>]、(b)0<q<1.8[Å<sup>1</sup>]

糖脂質含有するモデル生体膜の構造解析 (逆コントラスト変化法の応用)

群馬大学大学院工学研究科 平井光博 mhirai@fs.aramaki.gunma-u.ac.jp

近年,細胞膜界面で特殊な脂質とさまざまなタンパク質な どがミクロドメイン(通称ラフト)を形成し,会合・解離を通じて,物 質輸送,分子認識,細胞間接着など「情報伝達の機能的プラッ トホーム(反応場)」としての役割を担うと考えられており(右図), 情報伝達タンパク質のみならず,病原タンパク質(異常型アミロ イドAβ,プリオン蛋白質など)が選択的に凝集していること,膜 の弾性的な性質の変化がタンパク質の機能に影響を与えること などが報告されているが,その分子機構は未だに不明であり, 特に,「生体膜界面の構造物性変化を介した蛋白質の構造・機 能制御」の視点からの理解は乏しいと言わざるを得ない。



また、水素結合、疎水結合、van der Waals 力などの弱い分子間相互作用が支配し、高次の階層構造からなる生体膜系では、外部環境の変動や刺激が膜構造やタンパク質の機能を容易に変化させ得ると考えられる。そのため、生体膜機能の解明には、何らかの摂動下における広い空間(階層構造)・時間(特に低エネルギー)領域の膜構造とダイナミックスに関する直接的な情報が重要である。その点、in situ 測定が可能な中性子小角散乱、中性子準弾性・非弾性散乱、放射光X線広角散乱の利用が大変有効であり、最高性能の装置を用いると、時間領域 0.1ns から 200ns(エネルギー領域 40µeV から 20neV)、空間領域 0.3nm から 0.5µm に及ぶ時間・空間のダイナミックス(緩和過程)と構造の特性を明らかにできる。しかし、これらを用いた生体膜系を対象とした研究の展開、実験法や解析法の開発は個別の研究者に依存しており、組織的な開発と利用は殆どなされていない。

今までに、ラフトの構造特性を明らかにするために、ラフトの主要な構成分子であるスフィンゴ糖脂質 (GSL)を含有したモデル生体膜を対象として、放射光X線広角散乱、中性子小角散乱法、中性子準弾 性散乱法を用いて研究を行い、GSL の選択的な分布による脂質二重膜の非対称構造、イオン種に依 存した水透過率の変化や GSL 糖鎖を介した脂質二重膜の構造転移などを見出した。中性子散乱を利 用した研究と解析法の幾つかを紹介する。

中性子散乱における各種コントラスト変化法と放射光 X 線散乱の相補的な利用は,多様な分子,分子種で構成される生体系の研究にとって欠かせないが,生命科学分野の研究者を「構造学的研究」に誘うためには,実験と解析,モデル構築までの一貫したサポートが極めて重要である。J-PARCの稼働と「物質・生命科学実験施設」の装置整備とともに,その名に恥じない生体系の研究を対象とした本格的な実験組織の構築と継続的な運営母体が必要であり,本研究会がその一助となることを大いに期待したい。