

第3回 中性子小角散乱解析法研究会要旨集

平成24年2月28日(火) 13:00 — 29日(水) 15:00
京都大学原子炉実験所 事務棟大会議室

主催：中性子小角散乱解析法研究会

共催：中性子産業利用推進協議会・J-PARC/MLF 利用者懇談会・
総合科学研究機構(CROSS) 東海事業センター

第3回 中性子小角散乱解析法研究会

日時：平成24年2月28日(火) 13:00 — 2月29日(水) 15:00

場所：京都大学原子炉実験所・事務棟大会議室

プログラム

2月28日(火)

13:00 — 13:10 : 研究会について 平井光博 (群大院工)

—Session I— 座長：大沼正人 (物材機構)

13:10 — 13:50 : Approaching Unity: Towards Solutions for SAS Analysis

Brain Pauw (物材機構)

13:50 — 14:30 : 鉄鋼材料の設計・開発のための先端電子顕微鏡技術

— Imaging 優勢もしくは偏重時代の scattering への期待 —

佐藤馨 (JFE スチール)

14:30 — 14:40 : コーヒーブレイク

—Session II— 座長：吉田亨次 (福大院理)

14:40 — 15:20 : 小角中性子散乱法による化粧品製剤の解析

久米 卓志 (花王株式会社 解析研究所)

15:20 — 16:00 : SANS 法でみる分子性液体中におけるイオン液体の会合体形成

高椋 利幸 (佐賀大学院工)

16:00 — 16:10 : コーヒーブレイク

—Session III— 座長：平井光博 (群大院工)

16:10 — 16:50 : 理研小型中性子源計画と干渉イメージング研究

大竹淑恵 (理研・ものづくりチーム)

16:50 — 17:30 : 動き出した TAIKAN

鈴木淳市 (総合科学研究機構)

18:00 — 20:00 : 懇親会(すし半 「佳羅守」)

2月29日(水)

—Session IV— 座長：遠藤 仁 (原研)

9:00 – 9:40 : リン脂質のナノ相分離に起因する単層膜ベシクルの形態変化

山田悟史 (KEK)

9:40 – 10:20 : 斜入射散乱法による複合高分子の界面構造解析

鳥飼直也 (三重大院工)

10:20 – 10:30 : コーヒーブレイク

—Session V— 座長：藤原 悟 (原研)

10:30 – 11:10 : 中性子小角散乱法による超高分子量ブロックポリマー準希薄溶液中のミクロドメイン構造の研究

岡本茂 (名工大院工)

11:10 – 11:50 : 膜タンパク質界面活性剤複合体の中性子小角散乱コントラスト変調法による構造解析

藤澤哲郎 (岐阜大院工)

11:50 – 12:20 : 重水素化タンパク質を用いた Subunit Kinetics の研究

杉山正明 (京大原子炉)

12:20 – 12:30 : Closing remarks

杉山正明 (京大原子炉)

—Session VI— 座長：杉山正明 (京大原子炉)

13:30 – 15:00 : SANS 測定・解析法の今後について(自由討論)

"Approaching Unity: Towards Solutions for SAS Analysis"

Brain Pauw (NIMS)

Small-angle scattering is a technique that promises statistically significant structural parameters, measured over non-negligible quantities of material, with a minimum of sample preparation. As such, it should be an ideal technique for structural characterization. With that as a lure, it has had many a scientist salivating at the prospect of actually obtaining such parameters for their materials.

While the measurements are relatively easy (but not as straightforward as many researchers think), the real stumbling block lies at the processing and analysis of the measurements. As such, the analysis of small-angle scattering patterns has been a hot topic since the technique emerged almost 100 years ago.

Initially, a variety of data analysis methods were proposed, each with specific benefits and drawbacks. Many of these, devised in the ages before ubiquitous computing power, rely on data linearization and graphical analysis and often require severe assumptions to be made about the structure in the sample, as well as severe distortions of the data. These, then, are often applicable only to very simple systems and tend to be inapplicable to most samples that interest materials scientists and industry.

With increasing computing power came increasingly complex models that had to be specifically "tuned" to the sample at hand. Additionally, better measurement equipment meant higher data quality and smaller uncertainties on the data, leaving fewer excuses for poorly fitting models. This led to the inclusion of many "terms" in ever complicated models in order to describe the data satisfactorily. Published models with up to 10 or even 12 parameters describing a single (isotropic) scattering pattern have been observed in the wild. Adding more terms, however, destabilizes the fitting procedure, but moreover, the inclusion of ever more exotic terms proves more and more difficult to justify.

In the last two decades, alternative approaches to these classical fitting models have slowly solidified. These newer analysis methods are aiming to describe the scattering effects from a more general viewpoint. Examples of these methods are the Inverse Fourier Transform methods and Monte-Carlo methods. These methods are not without their own drawbacks, however, as the results are generally expressed in the shape of a correlation function or interface distribution function, and it is then left up to the reader to interpret the result with their sample in mind. In addition, the data, its correction as well as the reduction need to be absolutely top-notch for these methods to deliver meaningful results.

Today, then, we live in exciting times when it comes to small-angle scattering. The latter methods and the current developments (combined with so many available computing cycles that even poorly written programs can work), promise to finally deliver answers to the questions that have kept us employed for the last 100 years. Whether this promise can be fulfilled, is (likely) one of the questions that brought about this meeting.

This talk will discuss the travel towards the goal of a more universal analysis method. Stopping briefly to highlight some challenges in data reduction, and exploring the theoretical limits of small-angle scattering, a monte-carlo method will be shown as an example, which is capable of retrieving particle size distributions from scattering patterns. The most recent results will be shown in hopes of fostering exciting discussions.

鉄鋼材料の設計・開発のための先端電子顕微鏡技術 — Imaging 優勢もしくは偏重時代の scattering への期待 —

JFE スチール研 佐藤 馨

1. 緒言

1970年代後半より分析電子顕微鏡は発展を続け、エネルギー分散型X線分光分析法(EDS)や電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いた微小部分分析が普及した。電界放出型電子銃(FE)とイメージングEELSの開発によりナノメートルオーダーの組成不均一可視化が実現した。さらに球面収差補正TEMの登場によりサブナノメートルの分析が可能な時代が到来し、色収差補正も実現している。超高压電子顕微鏡とエネルギーフィルタの組合せでは、厚さ数 μm の領域までの鉄鋼材料のTEM観察が可能になった。

また、高解像度で表面を観察できる電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)の活用が一般的になった。鉄鋼など実用材料を対象に表面敏感で解像度の高い観察を行う上では、低加速電圧で電子の侵入深さを抑え実効解像度を改善することと、二次電子の検出を最適化する必要性があることが近年明らかになってきた。

さらに高輝度放射光や中性子など大型施設を活用した微細構造解析も産業界での利用が定着しつつある。以上で述べた装置と応用技法の発展により、課題解決(Target-driven)型の微細構造解析が可能になり、ナノ組織解析が鉄鋼材料開発を先導する時代に突入している。

2. 粒子分散強化活用型高強度高加工性鋼板

図1は引張り強度807MPaのTi-Mo添加鋼¹⁾の反射電子像である。結晶粒径は5 μm 以上であり、取り立てて細かい訳ではない。また、マルテンサイトやパーライトという強化組織も観察されない。対象試料が引張り強度807MPaを示した理由を明確に示しているのが、図2のTEM像である。10nm未満の粒子が多数観察された。Ti-Mo添加系で観察された微細粒子は、この材料が熱間圧延された後に鋼帯として巻取られた後に析出した炭化物である。これらの析出物をEDSを用いて分析した結果、析出物ではTi、Mo、Cの濃化が認められ、TiとMoの原子比は平均で0.54:0.46であった²⁾。明視

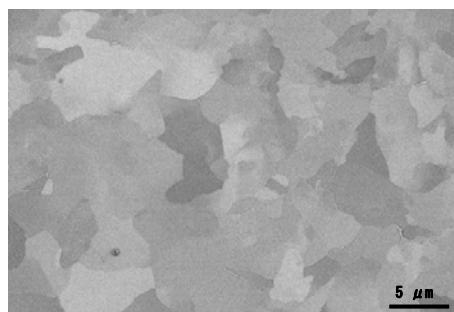


図1 Ti-Mo添加熱延鋼板の反射電子像

野像の解析による平均粒径と単位面積当たりの粒子数の計測、EELSによるTEM試料の厚さ測定より、粒子密度は $1.7 \times 10^{23}/\text{m}^3$ と見積もられた。電子回折により炭化物がMC(NaCl)型であることを決定し、更にEDS分析の結果と併せて、炭化物の体積分率を 2.3×10^{-3} と決定した。TEM像より決定した析出物の平均粒径として3nmを用いると、Ashby-Orowanのモデルを用いて算出した粒子分散強化量は250MPaとなった。本材料と類似の基本成分で粒子分散強化を起こさない材料との引張り強度の差が300MPa程度であることから、今回の250MPaという強化量の見積もりは実際の強化量を概ね説明できていると考えられる。

強化量の算定に重要な粒子間距離の決定には放射光XAFS解析によるTiとMoの析出率の決定³⁾、中性子小角散乱による粒子サイズ決定⁴⁾を活用して精度をあげる試みをしている(図3)。実用鋼では、数 μm 以上の非金属介在物や、ミクロンオーダーの鉄炭化物など、複数種の大きさの異なる第二相粒子が存在している場合が多く、ナノメートルオーダーからミクロンオーダーの粒子の定量評価が求められる。

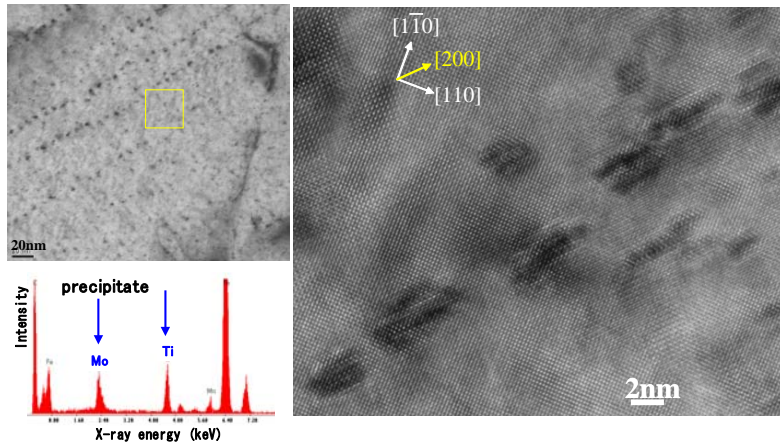


図2 Ti-Mo 添加熱延鋼板中の複合ナノ炭化物のFE-TEM解析

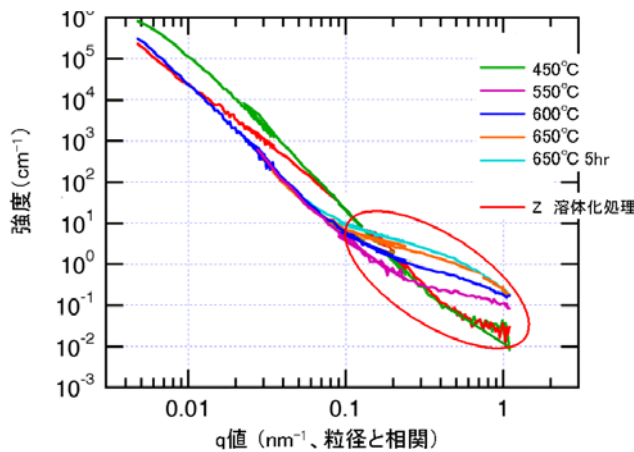


図3 鋼中TiCナノ析出物の核散乱プロファイル

階のクラスターの有無や析出物周辺のひずみ量の測定など更に定量的な議論を進めていきたい。

これからの高性能鉄鋼材料の研究・開発には、さらに高度なサブナノメートルレベルの解析手法の確立と活用が必要であると考えられる。とりわけ、B*, C, Nなどの侵入型元素は微量で鋼の特性を支配するため、これらの元素の鋼における役割の解明は重要な課題である。また、使用環境化での材料の経時変化を理解する上で、鋼中の水素の振る舞いは是非解明していきたい課題である。(*Bは置換型であるという主張もある。)

3. 表面の構造の設計と表・断面解析技術

ここでは、チオ尿素の表面への塗布により冷延鋼板の表面を改質し、P添加高張力鋼の熔融亜鉛めっきの合金化反応を促進した⁶⁾事例を紹介する。鋼板表面にチオ尿素 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ を $0\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ 塗布した。水分除去のため、373 K で加熱、乾燥し、その後 10 vol% $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で 1123 K で 60 秒熱処理した。

3.1 表面からの解析

チオ尿素水溶液を $500\text{mg}/\text{m}^2$ 塗布した焼鈍板の表面には微細な粒状組織が観察された。粒状組織は圧延方向(RD)に伸長しており、粒のサイズは圧延方向が $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$ 、その直角方向が $0.5\ \mu\text{m}$ であった。EBSDを用いた解析により、粒状組織部は、微細なフェライト結晶粒であることがわかった。また、100 nm 未満の微小粒子も主として粒状組織の界面に数多く観察された。比較材として用いたチオ尿素処理のない試料では、このような微細な粒状組織、微小粒子とも観察されず、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以上の組織が観察された。

析出物の粒子間間隔を考慮した強化量の計算では、粒子がプレート状の形状をしている場合はサイズ分布を無視して平均粒子径で議論しても大きな差がでない結果が得られた⁵⁾。強化機構としてAshby-Orowanのモデルを使うべきか、cutting(せん断)モデルを使うべきかの本質的な議論は残っている。

今回見出した複合ナノ炭化物はTi添加鋼では(Ti,Mo)C、(Ti,W)C および(Ti,Mo,W)Cでも実現している。一方、

周期律表ではMoやWと同じVIA族にあるCrでは、微細な(Ti,Cr)Cが形成されない。複合炭化物が形成されない理由は、Mo、Wの原子半径がTiと比べて3-4%だけ小さいのに対してCrは12%もの差があるため、CrがTiC中に固溶しないためであると考えられる²⁾。(Ti,Mo)Cおよび(Ti,W)Cが極めて微細に析出し、成長しにくいこともさることながら、本来MC炭化物が安定ではない、MoやWがMC型炭化物に固溶する理由は明確ではない。ナノメートルサイズの析出物の解明は進んでいるが、TEMのコントラストとして識別されない可能性のあるエンブリオ段階

3.2 断面からの解析⁷⁾

図4はチオ尿素水溶液処理したP添加鋼の表面付近をFIBにより加工した断面組織の走査イオン顕微鏡(SIM)像である。断面観察でも、表面からの観察同様、微細な結晶粒が観察されている。微細粒が観察されるのは、表面から約 $1\mu\text{m}$ の深さまでである。微細粒と微小粒子が観察される領域の下には、大きな結晶粒の組織が観察された。この領域は、冷間加工された組織が焼鈍により再結晶した領域であると考えられる。

さらにTEM観察を行った結果、微細粒組織が形成された表層約 $1\mu\text{m}$ 以内の領域では転位が高密度で観察された。また、表面観察で見られた改質層中の微小粒子は、EDS分析により(Mn, Fe)Sであることが判明した。以上の解析により、表面に塗布したSと鋼中のMnが反応して生成したMnSが表層付近の結晶粒界をピンングし、特徴的な微細組織を実現したと考えられる。表面で粒界密度が高いことが、めっき時のFe-Zn反応を促進し、高張力鋼でもFe-Znの合金化反応を健全化したモデルを提案した。

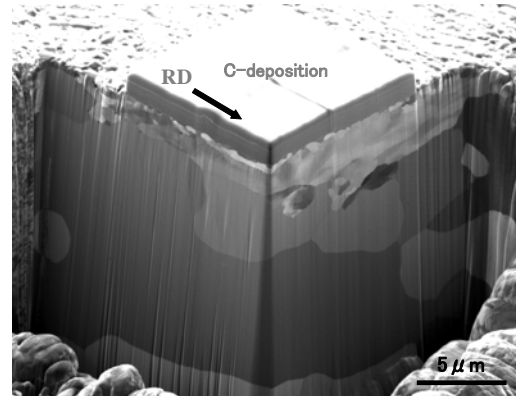


図4 表面改質したP添加鋼の表断面観察

4. 極低加速走査電子顕微鏡

加速電圧1kV以下の極低加速電圧でのSEM観察技術の進歩により、鉄鋼材料の表面観察・組織観察が大きく進歩した。詳細は参考文献に記載してあるが、C膜上のAuのような標準試料ではない「実材料」においては、低加速電圧でのSEM観察により、1)実効的な解像度とコントラストが向上、2)表面感度が向上 3)帯電を回避できる可能性が増し、表面コーティングなしに観察できる条件を見出しやすくなる。といった効果をもたらされた⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

図5に示すように複数の二次電子検出が搭載されている場合には、「組成強調像」と「形状情報像」を切り分けてそれぞれを同時に取り込むことが可能になった。

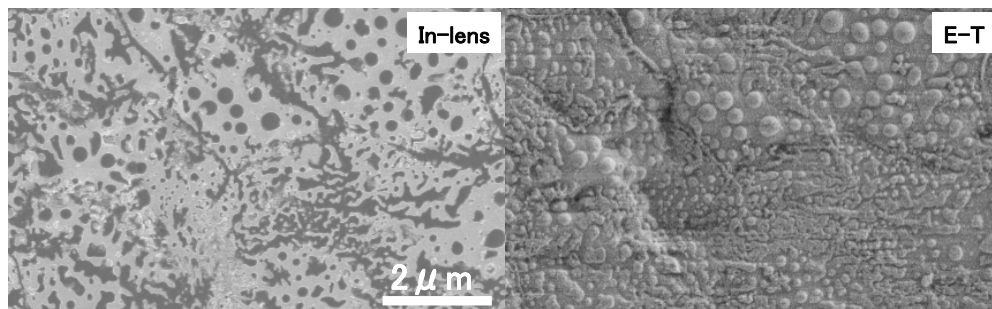


図5 高強度鋼板の表面観察例 インレンズ検出器と従来型E-T検出器の観察比較(500V)(同一視野)

反射電子検出器も二種類搭載されるようになり、エネルギーフィルタにより二次電子を排除し原子番号コントラストを強調した反射電子像と、取り込み角を制御してチャンネルリングコントラストを反映した反射電子像の測定が可能である。前者では低加速電圧利用による入射電子の侵入深さの抑制で、後者では低エネルギー損失の反射電子を選択的に検出することで、高い解像度の反射電子像観察が可能である。鋼中のナノメートルサイズの炭化物の観察例を図6に示した。エネルギー選別と角度選別による反射電子像の振る舞いを系統的に検討した結果については、青山らが報告している¹¹⁾。

SEM像を定量的に議論していく上で、二次電子と反射電子のエネルギーと放出角度や回折・チャンネルリング条件を選択した像を測定する必要がある。近年、装置メーカーからも検出器が収集している二次電子、反射電子のアクセプタンス(エネルギーと放出角度)が議論されるようになってきた。低加速電圧SEMや環境制御型SEMは、高分子材料等の帯電を制御した観察や分子構造を反映した観察への適用も期待される。

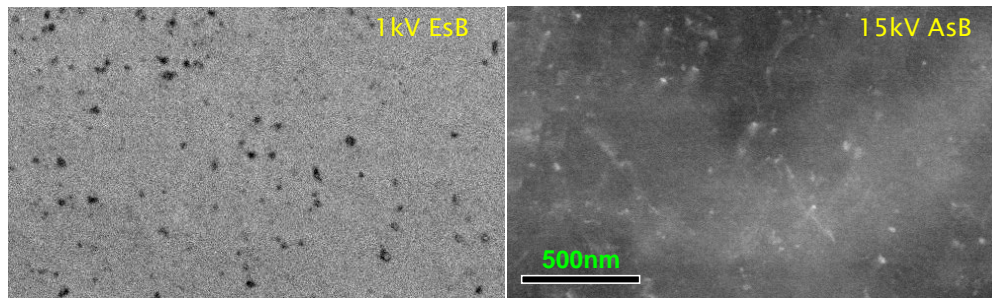


図6 Ti-Mo 添加高強度熱延鋼板の反射電子像 低加速電圧原子番号像と低角取込み反射電子像（同一視野）

5. まとめ

電子顕微鏡技術の進歩により鉄鋼材料の微細構造が正確に解析できるようになり、「観察科学」が実用材料の設計を先導する時代になった。今後は軽元素を含む微量元素検出の感度向上と化学結合状態の可視化のための解析力を強化していきたい。また高輝度放射光や中性子などを用いた解析技術との協創により、鉄鋼材料の持つポテンシャルを引出して行きたい。

6. 中性子小角散乱解析法研究会への参加に際して - Real vs Reciprocal-

近年の材料の微細構造解析手法を俯瞰すると、imaging, diffraction, spectroscopy の中で imaging の元気が良いように見える。1980 年代以降、高分解能電子顕微鏡の発展により、複雑な結晶構造解析、例えば、二次元長周期構造の複雑な逆位相境界の構造や準結晶の構造などは実空間で解析されることが多くなってきた。収差補正器の開発により、電子顕微鏡の球面収差が補正され、色収差補正も実現してきた。明視野像、暗視野像や chemical lattice image のように電子顕微鏡像から高い分解能の組成情報を得るアプローチが開発されたが、1 Å 径の電子プローブが実現するため、直接、原子オーダーの元素マッピングが行われるようになった。環状暗視野像や環状明視野像で原子番号を反映した像が同時に計測できる。このような時代に、完全なレンズとは異なる、「レンズレス」のアプローチが発展していることも注目に値する。光学、X 線、電子を対象に回折図形の位相回復によって原子分解能の像を構築する手法が開発されている。中性子でも “Atomic structure holography using thermal neutrons.” (Sur et al, Nature: Vol. 414, No. 6863, Page. 525-527, 2001) という報告がある。また、波長限界を破る光学顕微鏡の「超顕微鏡」技術も実現していることは驚きである。

1970 年代後半から民間企業において普及してきた表面分析手法は行き詰まった感がある。表面のイオンスパッタを併用した「深さ方向分析」は、TEM-FIB を組み合わせた断面直接観察さらには一步進んだ 3 次元 CT 観察に取って代わられた感がある。表面分析では、イオンスパッタによる元素のミキシングが元素分布の決定をあいまいにする。我々は収差補正 TEM を用いて、ステンレス鋼の不動態皮膜の断面直接観察、分析に成功した¹²⁾。

回折法では 1970-80 年代に手法開発がなされた収束電子回折法は空間群の決定や局所的な格子定数決定に一定の成果を上げたが、広く定常的に用いられる手法にはなっていない。SEM に装着されて結晶方位解析や相同定を行う EBSD 法は、FIB と組み合わせた 3 次元方位マップの発展もあり、この 20 年で最も普及した手法であったと言える。ユーザーが使いやすいシステムを構築した研究者と分析装置メーカーの努力の賜物である。電子のチャンネルングを巧みに活用した ALCHEMI (atom-location by channeling-enhanced microanalysis) 法が規則構造を有する材料の TEM-EDS、TEM-EELS 分析で多くの成果を上げた。TEM を用いた EDS 分析では、試料の結晶方位による誤差が現れる。この現象に注目し、積極的に結晶方位を制御して X 線分析を行うことで、添加元素がどの副格子位置に入るかを決定できる。我々もセンダスト合金の耐食性向上を狙って添加した Ti, Cr, Co の占有サイト決定にこの手法を活用した¹³⁾。

Spectroscopy は、走査透過電子顕微鏡と組み合わせた spectrum imaging という形で普及している。関連した手法である diffraction mapping (あるいは spatially-resolved diffractometry) に関する報告も近年増えてきた。この方法では、特定の回折波で暗視野像を観察するのではなく、オングストロームレベルまで絞った電子ビームを走査し、測定点すべてから回折図形を記録した上で、任意の散乱角、散乱範囲の情報から画像を構築できる。

逆空間の話は一般には難しい。鉄鋼協会の研究会の成果でも、小角散乱のデータは逆空間のプロファイルであるが故に素人にはわかりにくい面があった。専門家同士の高度な議論は重要であるし、分析・解析の専門ではない研究者や技術者の啓蒙・教育も同時に重要であるが、逆空間の情報をより直感的な「実空間」の情報として提示する工夫も必要であると考えている。

電子顕微鏡、とりわけ TEM においては、常に像と回折は一体で議論すべきであるし、歴史的には電子回折が主流であった時代が長かったように思う。近年、電子顕微鏡の専門家でも議論が“real space”に偏り、“reciprocal space”がないがしろになってきた感がある。real と reciprocal は表裏一体であり両方を踏まえた議論を忘れてはいけないと考えている。

参考文献 本原稿の内容を参照できるものに限定した (詳細な参考文献は以下の文献内に記載)

粒子分散強化活用型高強度高加工性鋼板

- 1) Y. Funakawa, T. Shiozaki, K. Tomita, T. Yamamoto and E. Maeda: ISIJ Intnat, **44** (2004), 1945.
- 2) 佐藤馨, 仲道治郎, 山田克美: 顕微鏡, **40** (2005), 183.
- 3) M. Nagoshi, T. Kawano, K. Sato, M. Funakawa, T. Shiozaki and K. Kobayashi: Physica Script, T115(2005), 480.
- 4) 安原久雄, 佐藤馨, 田路勇樹, 大沼正人, 鈴木淳市, 友田陽: 鉄と鋼, **96** (2010), 545.
- 5) 田中裕二, 山田克美, 船川義正, 佐藤馨: 鉄と鋼, **98** (2012), 84.

表面の構造の設計と表・断面解析技術

- 6) S. Taira, M. Sakurai, E. Hamada, T. Imokawa, Y. Sugimoto, K. Sato and C. Kato: Galvatech '04 Conference Proceedings, (2004), 465.
- 7) K. Sato, M. Sakurai, S. Taira and E. Hamada: J. Electron Microsc, **53** (2004), 553.

極低加速走査電子顕微鏡

- 8) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨: 表面技術, **54** (2003), 31.
- 9) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和: 応用物理, **73** (2004), 1328.
- 10) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史: 鉄と鋼, **93** (2007), 169.
- 11) 青山朋弘, 名越正泰, 永野英樹, 佐藤馨, 立花繁明, 鉄と鋼, **96** (2010), 18.

収差補正走査透過電子顕微鏡

- 12) E Hamada, K Yamada, M Nagoshi, N Makiishi, K Sato, T Ishii, K Fukuda, S Ishikawa and T Ujiro: Corrosion Science, **12**(2010), 3851-3854.

ALCHEMI

- 13) K. Sato, and H. Matsuhata: Microbeam Analysis (1990), 293.

小角中性子散乱法による化粧品製剤の解析

花王株式会社 解析科学研究所 久米卓志

1. はじめに

世の中にはさまざまな化粧品や医薬品が存在する。その中でも化粧品、特にスキンケア化粧料は、主に肌を清潔にすると共に潤いを与え保護することによって、肌を健全に保つことを主目的として用いられてきた。スキンケア化粧料の製剤には、主に化粧水や乳液、クリームといった剤型が用いられているが、乳液・クリームは水・油・活性剤を骨格とする乳化物(エマルジョン)である。よりしっとりとした使用感や潤い付与、美白・シワ・抗老化機能のための有効成分の配合などといった目的には油性成分を多く含むことができる乳化物(エマルジョン)系が適している。このエマルジョン系に対しては、従来からの作り方や活性剤に工夫を加え、ベシクル製剤、リポソーム製剤やマイクロエマルジョン製剤などの検討がなされている。そのため、最近の製剤には複雑な構造が形成されているものが多くなっている。これらは製剤の安定性や効果、感触といった物性・機能性の向上に繋がっているため、製剤の内部構造を正確に掴むことは、商品開発において非常に重要となる。

近年、高圧乳化法[1]という手法を用いて、通常は μm オーダーであるエマルジョンの粒径を数十 nm 程度にまで微細化できるようになってきた。この方法で得られる粒子サイズの微小なエマルジョン(以下ナノサイズエマルジョン;以降 NE と表記する)は、可視光で散乱しないため透明でかつ低粘度の製剤となる。また肌への浸透性が高いことが期待されるため、とくに化粧水(ローション)用途として用いられ、多くの化粧品会社より製品が上市されている。

一方、我々はこの高圧乳化法により、油性成分の配合量が高く、かつ非常に粘度が高く、ジェル状で自発的に流れない(保形性を有する)NE を得ることができた(Fig. 1)。また、これに水溶性のノニオンポリマーを追加すると、流動を加えたときに粘度が急激に増加する shear thickening 現象という非常に興味深い現象が見られた。さらに、水溶性のアニオンポリマーを追加した場合には相分離構造を形成し、白濁した粘度の高い製剤が得られた。ここでは、このような特異な NE 製剤の本質に迫るために、小角中性子散乱法とレオロジー解析を併用した研究例を紹介する。なお、SANS 測定には日本原子力研究開発機構(JAEA)の3号炉に設置された東京大学物性研究所の SANS-U を用いている。

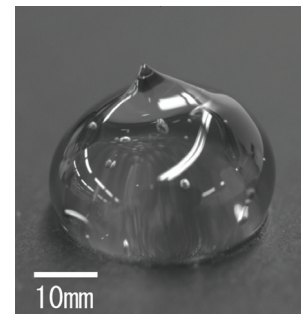


Fig. 1 Appearance of nanoemulsion (NE1). It self-stands against gravity.

2. NE 単体の物性と構造解析[2,3]

我々の作製した NE は、アニオン性界面活性剤を用いて、水・グリセリン・エタノール溶液中にシリコンオイル等を分散させた水中油滴 (Oil in water; O/W) 型エマルジョンとなっている。従って粒子表面はマイナスの電荷を帯びている。高圧乳化処理を実施して作製したその原液は Fig. 1 に示したとおり粘度が高く保形性(降伏値)を持ち、自立するものであるが、わずかに水で希釈すると非常に粘度が低くなる。またこの NE は塩の添加によっても粘度が下がり、ニュートン粘性を示す。NE 原液での粒子の体積分率は約 25%であり、これは最密充填よりもはるかに低い濃度であるため、NE では系内に何らかの構造形成が生じているものと予想された。

Fig. 2 は、NE の原液(NE1)およびその希釈液(NE1.33~NE4)の SANS 測定結果である。各サンプルの散乱曲線のピークは NE 粒子間の干渉性散乱に起因するものと考えられ、それらのピーク位置は希釈に伴い小角側に移動している。ピーク位置の逆数から粒子間距離($=2\pi/q_m$)を計算すると、希釈により希釈倍率の3乗根で拡大しており、粒子間距離は理論値どおりに広がっていることがわかった。すなわち粒子同士で凝集などが生じていないことになる。

また、原液の散乱曲線は、面心立方格子 (FCC) で良好にフィッティングでき、粒子の半径は約 17nm であることもわかった。また、この NE 原液をフリーズフラクチャー (FF)-TEM 法により観察した結果からは FCC 構造を示唆する六角形の充填構造らしきものが見え、粒子サイズも SANS 測定より得られた値とほぼ同等であった。これらの結果から原液では NE 粒子が FCC 構造を取っていることが示唆された。

さらに NE に塩 (KCl) を添加した場合の SANS 測定も行った。その結果は、塩濃度が増加してもピーク位置は変化しないが、ピーク幅が広がっていた。従って、平均の NE 粒子間距離は変化しないが、距離の分布は広がっていることがわかった。すなわち、粒子の配列が乱れていることを示している。これは粒子同士が表面電荷により反発していたものが、塩濃度の増加に伴い電荷が遮蔽されていくことに由来するものと考えられる。これにより、粒子表面電荷による反発 (斥力) が、NE 原液が FCC の格子構造を取る理由であると推定した。通常の μm サイズ以上のエマルジョンの場合は、粒子間距離が大きく、電荷による反発力が小さいのに対して、nm サイズにまで粒子間距離が小さくなった NE では、電荷反発力が十分に働くため、いわゆるコロイド結晶と同様に格子状に粒子が充填されるものと考えている。コロイド結晶は分散体がシリカ粒子やポリマー粒子等の固体粒子であるのが一般的であり、今回の系がコロイド結晶と同等であるならば、分散体粒子が液滴であるという非常に珍しい例であると言える。

3. NE+水溶性ノニオンポリマー系の shear thickening 挙動と構造解析[3,4]

次に、NE に水溶性のノニオンポリマーであるヒドロキシエチルセルロース (HEC; 分子量約 130 万) を混合したときに見られる shear thickening 現象について、そのメカニズムを調べるために散乱法とレオロジーを併用して検討を行った。通常、系にせん断流動を加えたとき粘度は減少するものであるが、shear thickening 現象とは、せん断速度の増加に伴い粘度が増加することをいう。実際には、サンプルを入れたビンを振とうすると流動性を持っていた製剤がゲル状に変化するという変化が起きる。レオメータによる動的粘弾性測定でも、長時間静置後に系は流動的な挙動を示し、そこに高速のせん断流動を印加した後は弾性的 (ゲル的) な挙動を示すというデータが得られている。このような現象は、クレイ (粘土鉱物) と水溶性高分子であるポリエチレンオキシドと水の混合物系でも見られ、それらは Shake-gel とも呼ばれている。

我々はこの特異な系の内部構造を調べるために、レオロジーと SANS の同時測定 (Rheo-SANS 測定) を行った。測定は東大物性研の SANS-U に Anton Paar 社製レオメータ MCR-501 を取り付けて実施した。Fig. 3 のグラフが Rheo-SANS 測定のデータである。およそ $2.5\sim 4\text{s}^{-1}$ で定常せん断粘度が急激に上昇に転じ、それとともに低波数領域の散乱強度が増加してくることがわかる。この 0.14nm^{-1} あたりに見えているピークはやはり粒子間の干渉性の散乱によるものであり、混合したポリマー (HEC) からの散乱はポリマー濃度が低すぎるために見えていないものと考えられる。一方でこのときの 2 次元のデータ (散乱像) では、流動 (変形) を受けてもピーク位置部分の円環は、多少強度は変化するものの形状・ピーク位置は変化していなかった。すなわち、NE 粒子の間隔は変化せず、また粒子の変形や凝集による異方性発現も考えにくいことがわかる。一方で別途実施した流動複屈折測定では、静置では複屈折はほとんど生じず、流動下で大きな複屈折が現れた[4]。NE 粒子に起因する構造の異方性が無いので、複屈折の発現要因は HEC ポリマーが流動方向に引き伸ばされて配向することにあると考えられた。

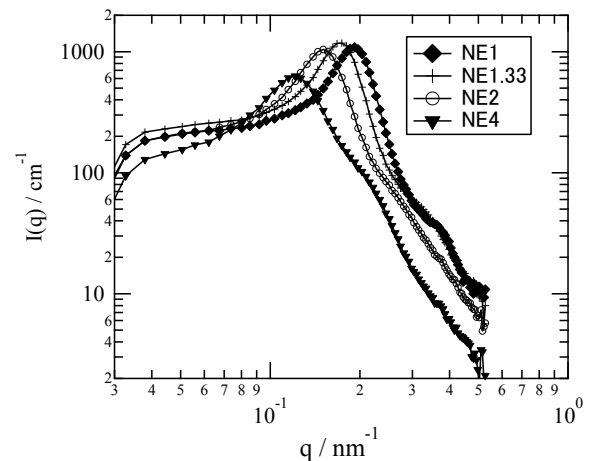


Fig. 2 SANS functions of NE_x ($1 \leq x \leq 4$), where x is the dilution ratio with respect to the as-prepared NE.

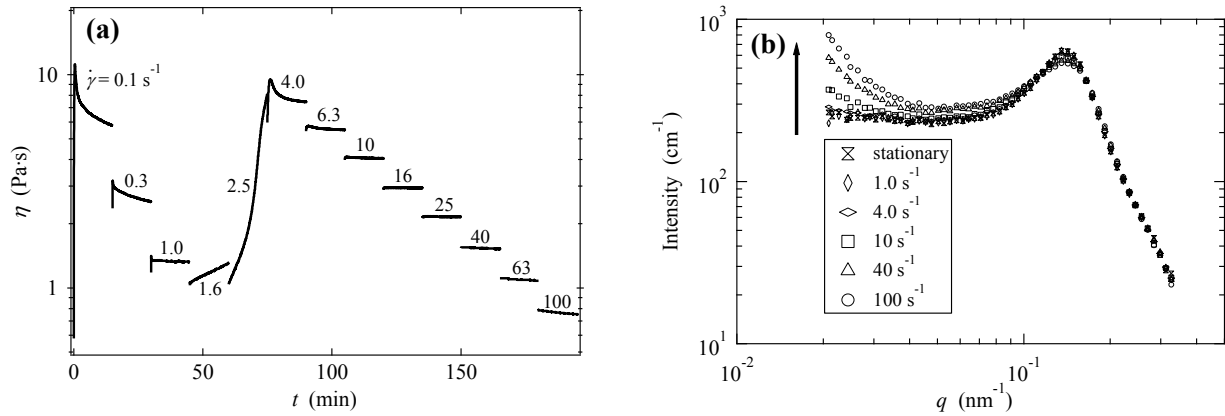


Fig. 3 The results of the simultaneous measurements of rheology and SANS for shake gel. (a) The viscosity η vs. time t . The numbers indicate the values of the applied shear rate $\dot{\gamma}$ at each step. (b) SANS functions obtained at $\dot{\gamma} = 0$ stationary, 1.0, 4.0, 10, 40, and 100 s^{-1} .

また、Fig. 3(b)の散乱曲線のピーク位置から、FCC構造を仮定するとその格子の一边の長さはおおよそ60~65nmとなる。さらにHECポリマー単独の希薄溶液の動的散乱測定から得られた高分子鎖の流体力学的半径 R_h は41.8nmであった。これらの結果から、NE粒子間距離とHEC高分子鎖の大きさはほぼ同程度であることがわかる。以上を総合することで、我々はこのNE+HECポリマー系のshear thickening現象のメカニズムとして、Fig. 4の模式図のようなことを想定した。すなわち、NE粒子と高分子の吸脱着の時間よりも速いスケールで流れ(変形)を加えると、脱離する前に高分子がNE粒子にさらに吸着する。さらに、NE粒子が架橋点(繋ぎ目)になり、吸着した高分子が繋がって系全体にネットワーク構造が広がるために固くゲル状になるものと考えている。

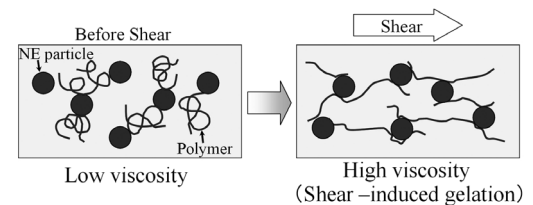


Fig. 4 Model for the mechanism of shear-induced gelation (shear thickening).

4. NE+水溶性アニオンポリマー系の相分離構造の解析[5]

さらに我々は、NEに水溶性のアニオンポリマーであるポリアクリル酸(PAA)を混合したときに得られた、白濁した粘度の高い製剤の内部の構造について、§2のNE単体と同様にSANS等を用いて調べた。

NE原液(NE1)とPAA水溶液(1%)を90:10および80:20の比率で混合した製剤(それぞれD(90/10), D(80/20)と表記する)を作製した。§2でも述べたように、この混合比で、PAA水溶液の代わりに水を用いると(すなわちNE原液を少し希釈すると)粘度は大きく下がる。しかしながら、混合した製剤のD(90/10), D(80/20)は粘度が高く、レオロジー物性としてはNE原液に非常に似通った特性を示した。

このNE原液と混合製剤のSANSデータがFig. 5である。§2のNE原液の希釈の場合(Fig. 2)では、希釈に伴いピークが小角側に移動していたのに対し、Fig. 5のPAA水溶液の混合の場合はピーク的位置はほとんど変化せず(厳密にはごくわずかに広角側に移動)、NE粒子間の距離はほぼ変化していないことが示唆された。

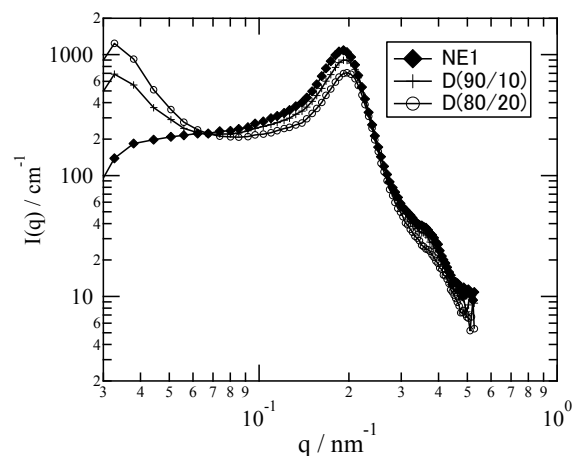


Fig. 5 SANS functions of NE1 (as-prepared NE), D(90/10) and D(80/20). D(90/10) and D(80/20) are mixtures of NE1 and PAA solution.

NE 原液も PAA 水溶液も単体では透明である。混合製剤が白濁するという事は、NE 粒子が合一してしまい、光を散乱する通常 (μm) サイズのエマルジョンになったということも考えられる。しかしながら、その場合には NE 粒子間の相関に起因する SANS データのピークが混合製剤でも存在していることと矛盾する。また、レオロジー的にも高压乳化前のエマルジョンの粘度は低いため、もし粒子サイズが μm スケールに大きくなった場合には粘度の低下が予想される。粘度が低下しなくても、混合製剤の粘度が PAA に起因するものであったなら、レオロジー的には PAA 水溶液に似通った特性を示すはずである。

以上のことから、この混合製剤では NE 相と PAA 相が相分離をしているものと推定した。Fig. 6 の模式図に示したように、NE 原液を水で希釈する場合は、(a) のように NE 粒子間距離は広がる。一方、NE 原液と PAA の混合製剤の場合は (b) のように NE 相と PAA 相が相分離しているため、NE 相中の粒子間距離は変化しないことになる (実際には浸透圧差のため、わずかに変化する)。NE 相と PAA 相が均一に混合しないのは、NE の粒子間距離が PAA の高分子鎖の大きさよりも小さいため、NE 粒子間に PAA が入り込めないためと考えている。D(90/10), D(80/20) のように、混合比が PAA 相のほうが少ない場合は、連続相が NE 相となるためレオロジー的な物性は連続相である NE 相の物性が反映されたものと推定した。また、混合製剤中の PAA 相のサイズが μm スケールであり、これに光が散乱して製剤が白濁したものと考えられた。

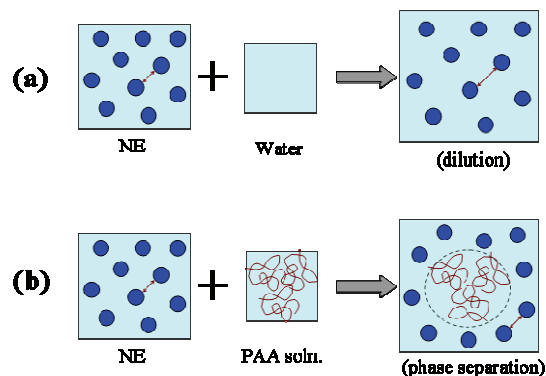


Fig. 6 Model for the dilution of NE (a), and phase separation of mixture of NE and PAA solution (b).

5. おわりに

今回は、スキンケア化粧品用の製剤として開発されたナノサイズエマルジョンについて、小角中性子散乱法による構造解析について紹介した。製剤の物性・機能を正しく把握するためには、散乱法を用いた製剤の内部構造解析が有用であり、さらにレオロジー測定や顕微鏡法等と組み合わせて解析することも効果的である。特にエマルジョンのような水を多く含有する系の nm サイズの微細構造を調べるためには小角中性子散乱法は有効な手段のひとつである。

一方で、中性子を用いる実験は現状では大強度大型施設の利用を前提としており、また中性子だけでなく X 線も含め小角散乱法は一般に解析法やその理論が難しいという印象を持たれており、産業界にとってはハードルの高い面もある。しかしながら、今回の化粧品への応用のように一般の消費者にも近い製品の研究開発用途にもより簡便に利用できるような施設や解析法の整備・研究が進んでいけば今後の産業の発展にも繋がっていくと期待している。

6. 謝辞

本研究は東大物性研究所柴山研究室との共同研究の成果であり、ご協力いただいた柴山充弘教授をはじめ、柴山研究室のメンバーの方に感謝いたします。

7. 参考文献

- [1] T. Panagiotou and R. Fisher, J. Chem. Eng. Prog, 104, 33 (2008)
- [2] H. Kawada, T. Kume, T. Matsunaga, et al., Langmuir, 26, 2430 (2010)
- [3] 久米, 日本中性子科学会誌「波紋」2010, 20(2), 110-113
- [4] M. Shibayama, H. Kawada, T. Kume, et al., J. Chem. Phys, 127, 144507 (2007)
- [5] 川田, 久米, 岩井, フレグランスジャーナル 2012 年 3 月号 (accepted)

SANS 法でみる分子性液体中におけるイオン液体の会合体形成

(佐賀大院工学系) 高椋利幸

【はじめに】イオン液体は、100°C 以下で液体状態をとる電解質であり、一般的に有機陽イオンと PF_6^- など大きなサイズの陰イオンからなっている。高電気伝導度、不揮発性、難燃性といった物性から、リチウムイオン電池などの電解液やグリーンな有機合成など新しい溶媒として注目されている。しかし、イオン液体は粘性率が高く、電気デバイスの電解液としてはさらに高い電気伝導度を示すように改良が必要である。また、有機合成においても、その不揮発性のため目的物質から溶媒であるイオン液体を除去することが難しい。これらイオン液体の欠点に対する改善策の1つとして、一般的な溶媒である分子性液体との混合がある。イオン液体-分子性液体混合溶液が作り出す溶液物性には、両液体のミクロスコピックな相互作用が寄与しているはずである。したがって、イオン液体-分子性液体混合溶液を新規な溶媒として使いこなすためには、分子レベルで混合状態を知る必要がある。

最も盛んに研究されているイオン液体としてイミダゾリウム系イオン液体がある(Fig. 1)。このイオン液体は、陽イオンのアルキル鎖長や陰イオンの種類によってさまざまな物性を示す。また、Fig. 1 に示したイオン液体 $\text{C}_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ と $\text{C}_n\text{mim}^+\text{NO}_3^-$ は、極性溶媒である水やメタノールにはもちろんのこと、電解質でありながら非極性溶媒のベンゼンにも混合する。本研究では、これらのイオン液体($n = 4-12$)と水、メタノール、ベンゼンとの混合状態を、SANS 法、 ^1H , ^{13}C NMR 法、ATR-IR 法ならびに広角 X 線散乱(LAXS)法により観測し、混合のメカニズムを考察した。

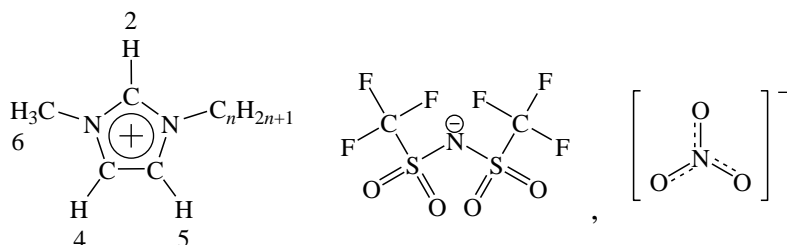


Fig. 1 Structure of the imidazolium cation C_nmim^+ and anions of TFSA^- and NO_3^- (n : alkyl chain length).

【実験】 $\text{C}_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 4-12$)および $\text{C}_{12}\text{mim}^+\text{NO}_3^-$ を合成した。イオン液体を種々のモル分率で水、メタノールおよびベンゼンに溶解して試料溶液を調製した。SANS 実験では、イオン液体と分子性液体にコントラストをつけるために重水素化溶媒 D_2O , CD_3OD および C_6D_6 を用いた。SANS 測定は、原研東海研究所の実験用原子炉 JRR-3 に東大物性研が設置した SANS-U 分光器を用いて実施した。NMR 測定には FT-NMR 分光器(JEOL, JNM-AL300)を、ATR-IR 測定は 1 回反射のダイヤモンドプリズムを組み込んだ FT-IR 分光器(JASCO, FT/IR-6100)を用いた。さらに、LAXS 測定は、イメージングプレートと 2 次元検出器とした迅速溶液 X 線回折装置(Bruker AXS, DIP 301)を用いて実施した。測定温度は、298 K である。

【結果と考察】 $\text{C}_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ -メタノール系 ($n = 4-12$) [1] $\text{C}_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ - CD_3OD ($n = 4-12$)は Ornstein-Zernike 型の SANS スペクトルを示した。SANS スペクトルから混合溶液の不均一性を示

す相関長 ξ を見積もった。 ξ 値は、メタノールモル分率 $x_{\text{MeOH}} = 0.8\text{--}0.995$ の領域で $n = 4\text{--}12$ のイオン液体とメタノールが不均一に混合することを示めた (Fig. 2)。 $n = 4$ では、 $x_{\text{MeOH}} = 0.95$ に不均一混合の最大値が見られ、 $n = 6\text{--}12$ の場合は、いずれも $x_{\text{MeOH}} = 0.97$ に最大値が現れた。すなわち、溶液の不均一性に顕著なアルキル鎖長依存性は見られなかった。これに対し、 ξ 値はアルキル鎖長の増加とともに増加し、溶液の不均一性はアルキル鎖長に対応して増加することを示した。この原因を解明するために ^1H , ^{13}C NMR および ATR-IR 測定を行った。Lopes と Pádua が実施した MD シミュレーションは、純イオン液体中でイミダゾリウム環と TFSA^- からなる極性ドメインとアルキル鎖が会合した非極性ドメインが形成されていることを示している [2]。この MD 計算と我々の NMR および ATR-IR の結果から、メタノール分子は極性ドメイン中でイミダゾリウム環や TFSA^- と相互作用しながら水素結合によるメタノール会合体を形成していることが考えられた。一方、メタノール分子とアルキル鎖との相互作用は極めて弱いと考察される。SANS 強度は、極性ドメイン中のメタノール会合体とアルキル鎖による非極性ドメインとのコントラストに由来すると考えられる。したがって、長いアルキル鎖のイオン液体ほどメタノールとの混合に高い不均一性を示す。また、最大不均一性を示すモル分率がアルキル鎖長に依存せず一定であるのは、メタノール分子に対するイミダゾリウム環と TFSA^- の水素結合サイト数がどのイオン液体でも等しいためと考察した。

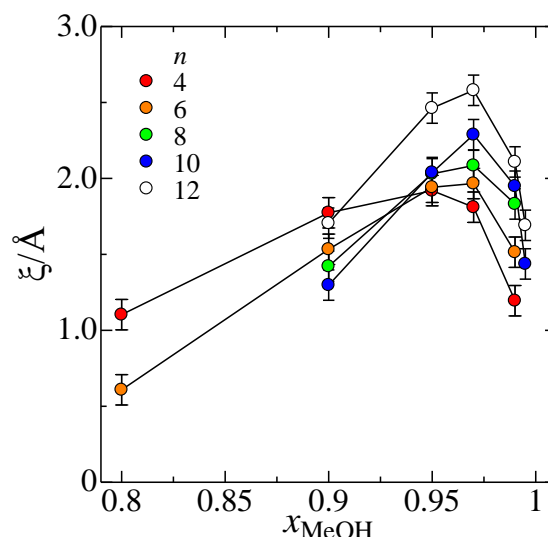


Fig. 2 Methanol mole fraction dependence of ξ values.

$\text{C}_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ -ベンゼン系 [3] $\text{C}_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ - C_6D_6 混合溶液の SANS スペクトルも Ornstein-Zernike 型の挙動を示した。混合の不均一性は、ベンゼンモル分率 $x_{\text{BZ}} = 0.9\text{--}0.995$ の極めて狭い領域で観測され、 $x_{\text{BZ}} = 0.99$ で最大になった。最大相関長は $\xi = 50 \text{ \AA}$ であり、メタノール溶液の最大値 2.6 \AA よりも大きく、非極性のベンゼンの方がイオン液体とより不均一に混合することがわかる。 ^1H , ^{13}C NMR および ATR-IR 測定は、イミダゾリウム環とベンゼン分子との間に陽イオン- π や C-H- π 相互作用が働くことを示唆した。一方、アルキル鎖とベンゼン分子との相互作用は弱いことが示された。Fig. 3 に LAXS 法の結果に基づいて考察したイミダゾリウム環とベンゼン分子との相互作用の構造モデルを示す。ベンゼン分子が陽イオン- π 相互作用に

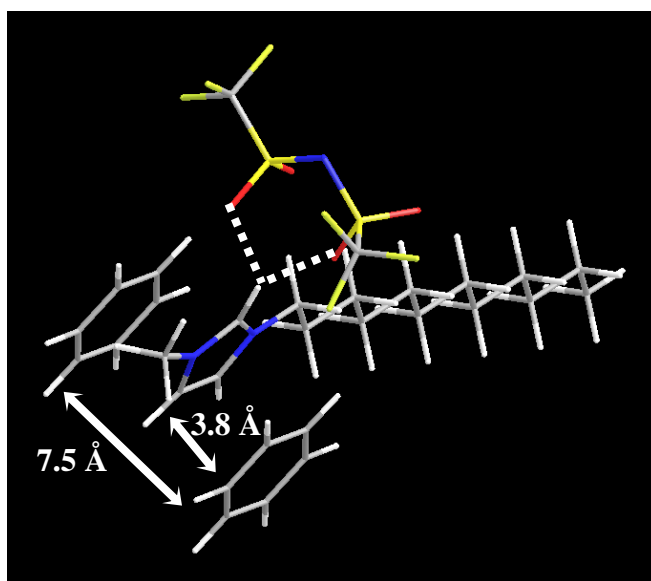


Fig. 3 Structure model of $\text{C}_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ -benzene cluster.

よりイミダゾリウム環の上下面に位置したサンドイッチ構造をとっている。イオン液体に対するベンゼン濃度が増加するとベンゼン分子とイミダゾリウム環との相互作用が飽和し、過剰なベンゼン分子が生じる。このベンゼン分子はアルキル鎖の非極性ドメインの周りに会合体を形成すると考えられる。したがって、 $C_{12}mim^+TFSA^-$ -ベンゼン混合溶液の SANS 強度は、ベンゼン-イミダゾリウム環ドメインと非極性ドメイン、その周りにあるベンゼン会合体とのコントラストによると考えられた。

$C_{12}mim^+NO_3^-$ -水系 陰イオンを $TFSA^-$ より高電荷密度の NO_3^- に代えた $C_{12}mim^+NO_3^-$ とベンゼンとの混合は、 $C_{12}mim^+TFSA^-$ と類似していた。これに対し、 $C_{12}mim^+NO_3^-D_2O$ の SANS スペクトルはピークを示し、その強度と位置は $C_{12}mim^+NO_3^-$ 濃度増加にともなって増加し高 Q 側にシフトした(Fig. 4)。これらはミセル溶液に見られる挙動である。球形ミセルモデルである Hayter-Penfold の Structure factor[4]および Kotlarchyk-Chen の多分散系モデル[5]を Form factor として SANS スペクトルをフィッティングした。その結果、約 46 個の $C_{12}mim^+NO_3^-$ が半径 18 Å の球形ミセルを形成することがわかった(Fig. 5)。一般的な陽イオン界面活性剤と同様に、 $C_{12}mim^+$ がヘッドグループであるイミダゾリウム環を外側に、テールのアルキル鎖を内側に向けてミセルを形成している。陰イオン NO_3^- は、イミダゾリウム環付近に位置して、正電荷を中和してヘッドグループ同士の π - π 相互作用を安定化していることが考察された。

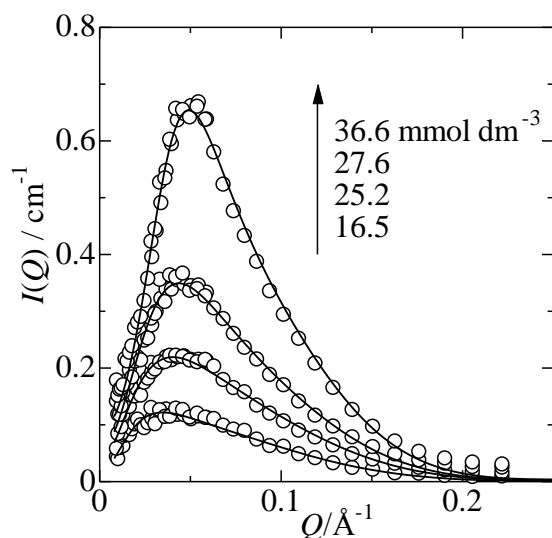


Fig. 4 SANS intensities of $C_{12}mim^+NO_3^-D_2O$ solutions at various ionic liquid concentrations.

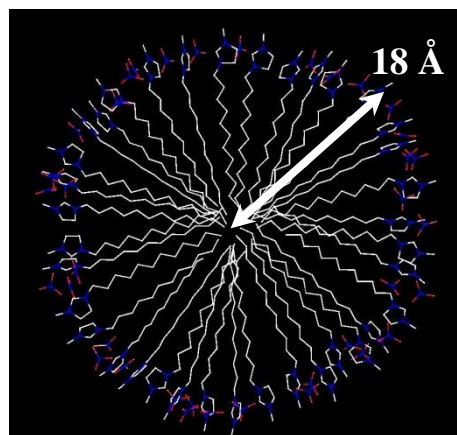


Fig. 5 Structure model of $C_{12}mim^+NO_3^-$ micelle in water.

References

- [1] Shimomura, T.; Fujii, K.; Takamuku, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12316.
- [2] Lopes, J. N. A. C.; Pádua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330.
- [3] Shimomura, T.; Takamuku, T.; Yamaguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8518.
- [4] Hayter, J. B.; Penfold, J. *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 109.
- [5] Kotlarchyk, M.; Chen, S.-H. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 2461.

理研小型中性子源計画と干渉イメージング研究

理化学研究所 放射線研究室・ものづくり高度計測技術開発チーム 大竹淑恵

理化学研究所では、現在理研小型中性子源システム開発を始めている。小型中性子源システム開発の大きな目的は、「現場」で役に立つ中性子装置の実現である。たとえば、「ものづくり産業の現場」で非破壊検査装置としてイメージング装置の付いた「小型中性子源イメージング非破壊検査装置」を利用できる、であろうし、「研究所の現場」でサンプルを作りエックス線解析を行った直後に中性子によるサンプル内の軽元素の有無の確認ができる、であろう。また、「鉄鋼企業現場」で小型中性子小角散乱装置により金属試験片を分析することが可能となる、また、「教育現場」の大学キャンパス内でエックス線回折実験同様、小型中性子源システムによる中性子回折実験を学生が行うことができる。すなわち、産業界から人材育成まで、役に立つ小型中性子源はその出番を待たれているのが現状である。また、J-PARC が完成し大型施設が整った日本にとって、大型施設がその本領を発揮できるには、SPring8、放射光、がとてもよい見本になっている。実験室レベルでの現場実験があるからこそ、放射光が有効利用され世界的な研究結果が報告され続けているのである。つまり大型中性子施設が完成した今こそ、小型中性子源の必要性は切実になっている。このような背景と近年の検出器の進歩、また理研内での工学研究の成果が結びつき、理研小型中性子源システム開発が開始された。

理研小型中性子源システムの概要を以下 Table 1 ならびに図 1 に示す。

低エネルギー核反応	Be (p, n) B 反応
ターゲット	ベリリウム Be (p, n) B 反応
加速粒子、エネルギー	陽子 7MeV
パルス幅	~100 μ sec* (30~200 μ s)
繰り返し周波数	~100Hz* (20~200Hz)
熱中性子源 (2012 秋)	イメージング実験
冷中性子源 (2013 秋)	構造解析 (小角散乱、反射率計)

(*) 現在予定しているパルス数値。加速器仕様はカッコ内の数字。

Table1 理研小型中性子源システム

図 1 は、理研小型中性子源システム図。(a) 理研 RIBF 棟地下 1 階 K1 スペース北側の図面。(b) は冷中性子源システム完成予想図。2012 年秋には図 1 (a) 完成を予定している。

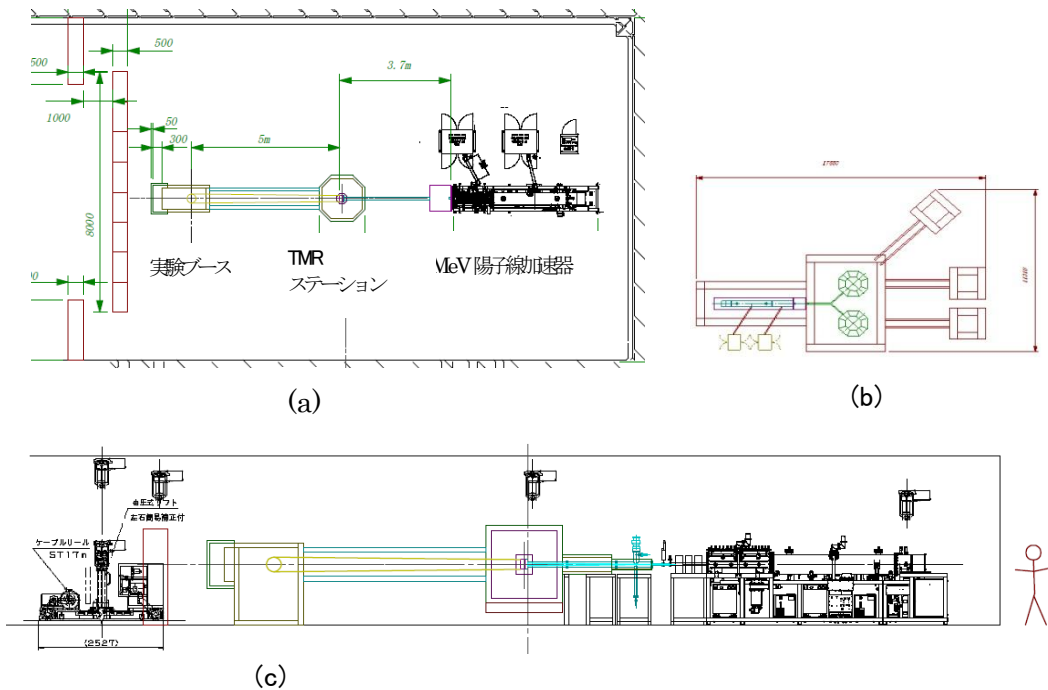


図1 理研小型中性子源システム 縮小図

(a) 第1期 熱中性子源+実験ブース RIBF棟地下1階 K1スペース北側平面図

(b) 第2期 冷中性子源+熱中性子源+3ビームライン完成予想図

(c) 断面図 左からクレーン、前置き遮蔽、実験ブース中性子ビームライン、TMR 加速器

我々は調整その他終了後の陽子線加速器最大平均電流 $100\mu\text{A}$ での稼働を予定しており、前置き遮蔽壁はホウ素入りコンクリート厚さ50cm高さ2m(遮蔽壁上1.5m空間あり)、この条件で前置き遮蔽外での放射線量は $1.00\mu\text{Sv/h}$ となることを想定している。中性子実験は前置遮蔽すぐ近くの実験ブースにサンプルを設置し小型中性子源運転時は前置遮蔽内には立ち入らない。この理研小型中性子源システム利用の第1の柱は「中性子イメージング実験」である。2012年秋以降は、イメージング実験ならびに冷中性子源開発を並行して行う予定である。

中性子高度イメージング技術として、我々はコンパクトな中性子干渉イメージング装置開発を行っている。その現状を短く報告する。回折格子を用いた位相コントラストや微分位相イメージングと呼ばれるイメージング手法は放射光そして実験室レベルの엑스線源を中心に開発され、現在医療応用へと発展しつつある^{1),2)}。中性子では Talbot-Lau 干渉計を利用した位相コントラスト, visibility contrast イメージングが得られている^{3),4)}。我々は、将来小型中性子源と干渉イメージング装置を組み合わせた新しい非破壊検査装置開発も視野に入れた装置開発を行っている。まず、2枚の中性子吸収回折格子を用いた位相イメージング実験を行った。図2に示すイメージング実験は JRR3 C1-3ポート ULS 装置にて行ったものである。

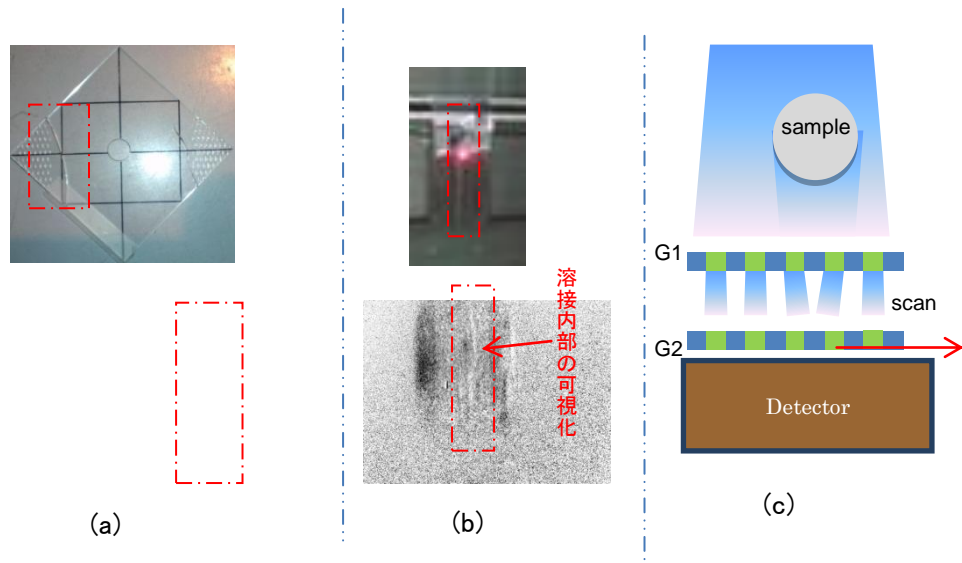


図2 2枚の吸収回折格子による中性子干渉イメージング

- (a) 赤い一点鎖線内亀裂部位 (上写真): アクリル板亀裂部分写真 下図左: 吸収画像 下右図 微分位相イメージング画像
 (b) 赤一点鎖線 上図: Nb溶接部写真 下図: 吸収画像 (c) 2枚回折格子実験模式図

アクリル板の亀裂観察や、ニオブ板溶接部観察結果を図2に示す。

現在、コンパクトな中性子 Talbot-Lau 干渉イメージング装置開発を行っており、解像度のより良い検出器との組み合わせにより、エックス線などでは見えない金属内部の軽元素複合材料の観察、燃料電池などの内部観察、空間磁場勾配のイメージング化、CTイメージングなどへと発展させる予定である。

本報告内の中性子実験は日本原子力研究開発機構研究用原子炉 JRR3 における東京大学物性研究所中性子共同利用ならびに先進原子力科学技術に関する連携重点研究課題 H20-1, H23-3 を利用した成果である。また本研究は東京大学大学院新領域創成科学物質専攻、百生敦研究室との共同研究の成果である。

Reference

- 1) 例えば、A.Momose et al .Jpn. J. Appl. Phys **42** (2003) L866-L868
- 2) W .Yashiro et al J.Opt.Soc.Am **25**(2008) 2039
- 3) F.Pfeiffer et al. Phys.Rev. Lett. **96**(2006)215505,
- 4) S.W.LEE et al. Nuc. INst. Metho **A605**(2009)16

動き出した TAIKAN

鈴木淳市^{1,2}、高田慎一¹、篠原武尚¹、奥 隆之¹、富永大輝¹、中谷 健¹、稲村泰弘¹、
鈴谷賢太郎¹、相澤一也¹、新井正敏¹、大友季哉¹、大石一城²、岩瀬裕希²、吉良 弘²、
伊藤崇芳²、河村幸彦²、杉山正明³

¹J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン (J-PARC MLF)、

²総合科学研究機構 東海事業センター (CROSS TOKAI)、

³京都大学原子炉実験所 (KURRI)

J-PARC 物質・生命科学実験施設にて稼働を始めた中性子小角・広角散乱装置「大観 (TAIKAN)」、その現状と共用、今後の整備計画について紹介する。

大観では、2011年3月8日に初ビームを受け入れ、ビームコミッショニング (以下、コミッショニングとする。)を開始した。しかし、3月11日には東日本大震災で J-PARC 全体が甚大な被害を受け、コミッショニングは僅か3日間で中断となった。大観でもスライド遮蔽体、ビームシャッターの真空窓などに被害を受けた。しかし、J-PARC トップの強いリーダーシップと関係者の団結により、J-PARC は「J-PARC 復旧計画 (5月20日策定)」より速いペースで復旧を遂げ、12月9日に LINAC ビーム試験を開始した。

大観では、その間、復旧や機器の動作確認作業に加えて、検出器の増設、検出器遮蔽の強化、試料ステージや試料交換器の整備などを進め、2012年1月24日にビームを受け入れ、コミッショニングを再開した。これまでにビームライン光学系 (スリット、コリメーター、チョッパー) の調整を終え、検出器の調整、データ解析システムの整備が進められている。図1に標準試料 (ベヘン酸銀：粉末) の散乱パターンを示す。広い散乱角をカバーする検出器により、複数の回折線を観測した。現在の検出器配置で、 q レンジは $q=0.015\sim 6.5\text{\AA}^{-1}$ である。大観は稼働を始めたばかりなので、まだ大小さまざまな課題があるが、日々進展があり、乗り越えられると考えている。

3月下旬からは、共用実験が開始される。大観は共用ビームラインとして運用されるが、その利用方法についても紹介したい。また、2012年度には、検出器の更なる増設による q レンジの拡張、偏極デバイスの設置、解析ソフトウェアや試料環境機器の整備により、大観の性能向上を図り、利用を促進したいと考えている。

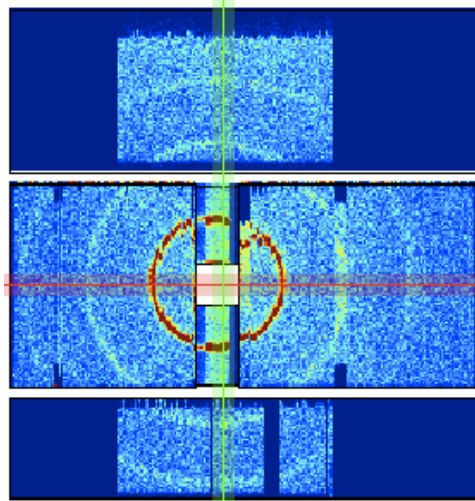


図1. ベヘン酸銀の散乱パターン (小角散乱パターン)

リン脂質のナノ相分離に起因する単層膜ベシクルの形態変化

山田 悟史 (高エネルギー加速器研究機構)

生物の構造上・機能上の基本単位である細胞は、両親媒性分子(親水的な部分と疎水的な炭化水素鎖の両方を有する分子)の一種であるリン脂質の二分子膜(脂質二重膜)を外殻とした、シャボン玉のような構造をしている。この脂質二重膜はリン脂質の疎水部分が水に触れないようにして安定化された構造で、リン脂質を水に溶かしただけでも脂質二重膜が自発的に形成される。このようにして作成した人工的な脂質二重膜は生体膜のモデルとして広く利用されており、系をシンプルにすることで現象の本質が追求しやすくなるというメリットがある。

では、このような系に対してどのような物理学的アプローチがあるだろうか? 例えば、膜の変形運動については表面張力や曲げ弾性などを考慮することによって記述が可能である[1]。また、実際の細胞には「脂質ラフト」と呼ばれる膜に埋め込まれたタンパク質が局在しているドメインが存在しているが、これは異種成分を混合した際の相分離によって解釈することが可能である[2]。

冒頭で述べたとおり、細胞は脂質二重膜に囲まれている。これは物質の流入や流出を防ぐ上で重要な役割を果たしているが、一方で細胞の生命活動を維持するには何らかの形で物質を交換する必要がある。そのためには、内部と外部を接合する細孔が膜表面に形成される必要があるが、膜が破断されると脂質二重膜の疎水部が水に接触してしまう。これにより、縁には約 $20kT/nm$ の非常に大きな線張力が生じるため、このエネルギーロスを緩和するために縁を安定化するための仕掛けが必要になると考えられる。

講演者は、この細孔形成のメカニズムを理解するために、通常のリン脂質に炭化水素鎖の鎖長が短いリン脂質を混合したモデル系に着目した。この系は低温で直径 $20nm$ 程度の小さな板状の脂質二重膜が、高温で直径 $20-100nm$ 程度の単層膜のベシクル(脂質二重膜を外殻とした小胞)が形成される。このベシクルの構造を中性子小角散乱、および蛍光分光を用いて調べたところ、ベシクルの表面に細孔が形成されること、そして細孔の形成にはリン脂質同士の相分離が大きな役割を果たしていることを明らかにした[3]。

講演では、この実験結果とその解釈について、詳細を述べる予定である。

[1] P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 259.

[2] S. Komura, H. Shirotori, P. D. Olmsted, and D. Andelman, *Europhys. Lett.* **67** (2004) 321-327.

[3] N. L. Yamada, M. Hishida, and N. Torikai, *Phys. Rev. E* **79** (2009) 032902.

斜入射散乱法による複合高分子の界面構造解析

三重大院工 鳥飼直也

試料の表面すれすれに微小な角度で X 線・中性子を入射して試料からの反射や小角散乱を計測する斜入射散乱法 (Grazing-Incidence Scattering) は、界面近傍や薄膜中の構造を高い空間分解能かつ非破壊で調べられる手段として広く物質界面の研究に活用されている。

複合高分子の一種であるブロック共重合体は、互いに非相溶な高分子が共有結合により繋がれているために、分子内での相分離によって、分子スケールで規則正しく配列したマイクロ相分離構造を形成する。このマイクロ相分離構造は、分子量、組成等の分子の一次構造だけでなく、薄膜中ではさらに基板との相互作用や空間的な拘束効果等によってバルク中よりも遥かに複雑なモルフォロジー・形成挙動を示す。

中性子反射率法 (Neutron Reflectometry) では、試料表面に対する中性子の入射角と反射角が等しい条件で観測される鏡面反射を利用して、一方向に構造が変調する交互ラメラ構造 (多層構造) を対象に、重水素ラベルによる試料深さ方向の散乱長密度分布を調べた。試料薄膜はスピコート法によりシリコン基板上に作製し、非平衡因子の影響を出来る限り軽減するために T_g より十分に高い温度で 1 週間の熱処理を施した。静的な測定で得られた鏡面反射率プロファイルモデル解析することにより、異種高分子相間の界面プロファイル、マイクロドメイン中のブロック鎖の部分セグメント分布、ブロック共重合体混合系の成分ブロック鎖の分布など、ブロック共重合体の熱力学的な平衡構造を明らかにした。非鏡面反射からは、定性的だが、薄膜中に積層したラメラ界面同士が空間的な相関を持って大きく乱れていることが判った。また、固/液界面セルを利用したその場観測によって、ラメラ構造を呈するブロック共重合体薄膜の溶媒との接触による構造変化を調べ、選択溶媒であっても構成成分ブロック鎖の溶解度の僅かな違いにより異なる相分離構造の変化を示すことが判った。

ラメラ構造以外の相界面が曲率を有するモルフォロジーについては、すれすれ入射小角 X 線散乱 (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) により薄膜面内方向の構造を調べた。構成成分は同じだが分子構造が異なる二元および二成分三元ブロック共重合体のスピコート薄膜について、室温から 200°C への温度ジャンプによる相分離構造の形成に伴う GISAXS パターンの時間発展を比較した。二元ブロック共重合体では温度ジャンプ前に既に面内構造の存在を示唆する散乱スポットが見られた。温度ジャンプ後、時間の経過に伴って、どちらも分子構造の違いに依らず面内方向の相分離を示唆する散乱スポットの増大が見られた。一方、まだ GISAXS 測定を行っていないが、様々な異なる特性の溶媒を用いてブロック共重合体をスピコートしたところ、溶媒種によって、薄膜表面に分子サイズより遥かに大きな μm スケールの特徴的な凹凸パターンが形成されることが判った。このような表面構造の形成過程及びその薄膜中に形成される相分離構造に興味を持たれる。

鏡面反射率プロファイルの解析には、一般に、多層構造を想定したモデルフィッティングが行われるが、系によっては、そのモデル構築に理論的な予測に基づく情報の利用が有効である。また、中性子、X 線の入射強度の増加により、短時間での時分割測定は勿論、一度の実験機会で膨大なデータを取得できるようになった。解析に要する時間の短縮に向けた工夫が望まれる。さらに、非鏡面反射及びすれすれ入射小角散乱については、定量的な解析法の確立のために、今後、様々な系でのデータの蓄積が必要とされる。

中性子小角散乱法による超高分子量ブロックポリマー準希薄溶液中の マイクロドメイン構造の研究

名古屋工業大学 岡本茂

1 緒 言

近年、ネットワークシステムの高度化により、物質移動に立脚した電子デバイスから、より高速な光デバイスへ移行しつつある。そのひとつにフォトニック結晶が注目を集めている。フォトニック結晶とは、屈折率の異なる物質が光の半波長程度に周期的に配列され、光に対するバンドギャップを有している。

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を利用することで自己組織的に構造形成が可能である（マイクロ相分離）。また各々のブロック鎖の体積分率に応じて、1次元（ラメラ）、2次元（シリンダー）、3次元（球、ジャイロイド）の構造を形成する。これらのマイクロ相分離構造を利用することで1, 2, 3次元のフォトニック結晶を創製することが可能である。

Thomas¹⁾らは超高分子量の高分子ブロック共重合体を用いて可視光を反射するサイズの構造の作製に成功し、フィルムを用いた1次元のフォトニック結晶へ応用する例を報告している。しかしながら、超高分子量のために1分子あたりの絡み合い点の数が多く、構造の緩和時間が非常に長い。そのため、得られた可視分光スペクトルのピークの半値全幅は数十ナノメートルもあり、その秩序性は決して高いとは言えない。土屋ら²⁾は平衡構造を形成しやすい低濃度溶液を用いて構造を形成させることを試みた。その結果、半値全幅4.5 nmの高秩序化に成功し、光スイッチング材料の創製に成功した。更に、高秩序な構造を得る為に、より低濃度の溶液を調製したところ、如何に超高分子量のブロックコポリマーといえども、非常に希薄な良溶媒中では無秩序状態となった³⁾。そこへ両成分に対してほとんど非溶媒であるが、片方の成分に若干の親和性を有している溶媒を添加し、偏斥力を増加させることができることを発見した。このような溶媒を分化誘導非溶媒（Differentiating non-solvent）と名付けた³⁾。この技術により準希薄溶液中において高秩序を有するマイクロ相分離構造を形成させることに成功した。

分化誘導非溶媒を加えることで、溶液全体の選択性を変化させることがこの溶液系で非常に重要な因子であることが分かってきた。本報告では分化誘導非溶媒を用いた混合溶媒系で誘起されるマイクロ相分離現象、マクロ相分離現象を自己無撞着場理論に基づくシミュレーション⁴⁾により解析し、マイクロ相分離が誘起されるメカニズムについて考察する。

2 実 験

2・1 試料調製

ポリスチレン-*b*-ポリ *tert*-ブチルメタクリレート（PS-*b*-PtBuMA）は真空下逐次リビングアニオン重合法により合成した。重量平均分子量 M_w は 8.2×10^5 g/mol、分子量分布 M_w/M_n は 1.20、PS の体積分率 f_{PS} は 43 vol % であった。測定用試料として共通良溶媒にはモレキュラーシーブ中で脱水し N_2 バブリングにより溶存酸素を除去したテトラヒドロフラン（Tetrahydrofuran, THF）を用いた。また、分化誘導非溶媒には純水製造装置 Simple Lab-UV(MILLIPORE)を用いて精製した水を用いた。

2・2 紫外-可視分光スペクトル測定

マイクロ相分離構造に起因する反射スペクトルを分光素子がプリズムであるフォトダイオードアレイ分光光度計 MultiSpec-1500(島津製作所)を用いて測定した。準希薄溶液中のポリマー濃度、分化誘導非溶媒濃度による相図を作成した。

2・3 自己無撞着場理論を用いたシミュレーション

自己無撞着場理論（Self-Consistent Field Theory, SCFT）^{4,5)}を用いると、経路積分により高分子鎖のコンフォメーションを考慮に入れた形で平衡状態における高分子鎖（セグメント種）の濃度

分布を求めることができる. 本実験では, シミュレーションソフト SUSHI (Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces)^{4,5)} を用いた. SUSHI は SCFT を用いて, ミクロ相分離構造を算出することが可能なソフトであり, 準希薄溶液中で形成するミクロ相分離現象の再現を試みた.

本実験では水添加により誘起されるミクロ相分離現象, マクロ相分離現象を, SUSHI を用いて 1 次元シミュレーションを行った. 空間のシステムサイズ X は $X = 256$ 付近で構造周期に合わせて, 最適化を行った⁵⁾. 境界条件には周期条件ではマクロ相分離が計算できなくなるので反射 (NEUMANN) 条件を用いた. 計算の収束判定条件は誤差を 10^{-6} 以内とした⁵⁾. 用いたブロックコポリマーの重合度を $N_{PS} : N_{PrBuMA} = 29 : 39$ とした. 実際に用いたブロックコポリマーの重合度は, $N_{PS} : N_{PrBuMA} = 2912 : 2970$ であるが, 計算の収束に膨大な時間がかかるので, 約 1/100 の重合度に設定した. 次に各構成要素同士の Flory-Huggins の相互作用パラメーター χ を Table 1 に示す. THF は PS, PrBuMA に対して共通良溶媒であり, 水にもよく溶けることから, 全てに対して $\chi = 0$ とした. また, 同一成分同士も $\chi = 0$ とした. 水は PrBuMA 成分へ若干の親和性があるので, $\chi = 0.01$ とし, 一方 PS は水との親和性は非常に低いと考えられるので $\chi = 4.07$ とした. Table 1 に示される値は Fig. 1 に後述される実験結果とよく一致した.

Table 1 χ parameter between all the components.

	PS	PrBuMA	THF	Water
PS	0	-	-	-
PrBuMA	1.46	0	-	-
THF	0	0	0	-
water	4.07	0.01	0	0

2・4 中性子小角散乱測定

中性子散乱のコントラスト変調法により系内での溶媒の空間分布を測定した. 重水素化と非重水素化の溶媒を混合して散乱長密度を変化させることにより, 溶液の各成分の分配状態を決めた. 本実験では THF と水の重水素化溶媒, 非重水素化溶媒を用い, ブロックコポリマーには非重水素化物を用いた.

3 結果と考察

Fig. 1 に分化誘導非溶媒を添加することでミクロ相分離構造が誘起された領域を示す. 縦軸にポリマー濃度 ϕ_p (vol %), 横軸に水組成 (vol %) をとり, ミクロ相分離構造に起因する分光スペクトルが観測された濃度を黒丸の点で示し, 溶液が白濁 (曇点) した濃度を黒菱形の点で示した. また, 分光スペクトルは観測されたが, 非常にブロードなスペクトルが観測された濃度を白丸で示した. 分光スペクトルが観測されなかった濃度を \times 印で示した. つまり, 分光測定による disorder と同定された点である. 超高分子量のブロックコポリマーは比較的低濃度溶液中 ($\phi_p > 11.0$ vol %) でミクロ相分離構造を形成し, その両成分の屈折率差により可視光を反射する. しかし非常に希薄な溶液中 ($\phi_p < 11.0$ vol %) ではミクロ相分離の駆動力である偏斥力 $\phi_p \chi N$ (N : 重合度) の ϕ_p 項が小さくなるために無秩序状態 (Disorder) に至り, ミクロ相分離構造を形成しなかった. これを Hanley ら⁶⁾ は希釈効果 (dilution effect) と呼んでいる. Hanley らは選択性の異なる種々の溶媒を用いてミクロ相分離に与える効果を調査した. 選択性の低い溶媒では, 希釈効果によりミクロ相分離の駆動力が下がるが, 選択性の高い溶媒では逆に駆動力が大きくなることを示した. それに対して, 本実験では, 共通溶媒に分化誘導非溶媒を加えることにより, 混合溶媒の選択性を制御した. この技術により, さらに低濃度 (準希薄溶液) においても, 強い選択性を有する混合溶媒によってミクロ相分離が誘起されるということが分かった. また, このときの分光スペクトルピークの半値全幅は 1.2 nm であり, 非常に高秩序構造が得られた. これは非常に新規な系であり, これからの応用的発展も期待できる. 具体的には水組成 0 vol %, つまり THF 単独溶媒のポリマー溶液では, ポリマー濃度 11 vol % 付近以上でミクロ相分離構造を形成することがわかった. しかしポリマー濃度を 11 vol % 以下にすると, THF 単

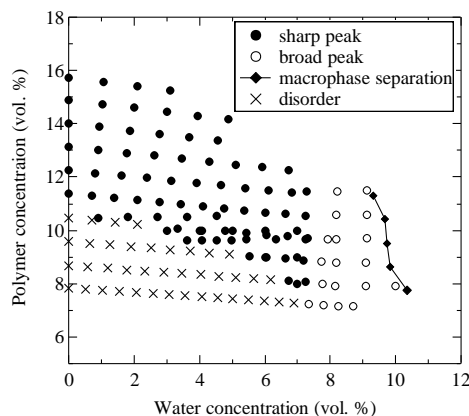


Fig. 1 Phase diagram of microphase separation induced by differentiating non-solvent in the semi-dilute solution of PS-*b*-PrBuMA, THF and water.

独溶媒ではマイクロ相分離構造が発現しなかった。これは ϕ_p が低く、希釈効果のためと考えられる。しかし、この disorder の希薄溶液に PtBuMA に対して若干の親和性を有する水を添加する事により、マイクロ相分離が誘起された。水が PtBuMA 相に多く分配され、PS 相と PtBuMA 相の間の χ が劇的に上昇するためにポリマー濃度 10 vol % 以下の準希薄濃度にもかかわらずマイクロ相分離が誘起されたと考えられる。

次に、ポリマー濃度を 8 vol % に固定し、disorder から、マイクロ相分離が誘起され、マクロ相分離が観察されるまで水濃度を増加させてシミュレーションを行った。横軸に 1 次元の空間軸 X、縦軸に各成分の組成 (vol %) をとっている。縦軸の左軸には PS, PtBuMA, 水の濃度を示し、溶液の組成の大部分を占める THF 濃度だけを右軸に示した。

水組成 6.6 vol % のときのシミュレーション結果は、全ての成分がどのポイントでも同じ組成であった。(具体的に記すと、ポリマー濃度 8.0 vol % であったので、PS 成分が 3.4 vol % (= 8.0×0.43), PtBuMA 成分が 4.6 vol % (= $8.0 \times (1 - 0.43)$), 水が 6.6 vol %, THF が 85.4 vol % である。) このようにシミュレーションで disorder が再現できた。

次に、水組成 6.7 vol % のシミュレーションを行った。水組成 6.6 vol % の場合とは異なり、PS 成分と PtBuMA 成分は平均組成を中心に濃度分布が生じていた。これはマイクロ相分離誘起が再現できたことを示している。さらに、PtBuMA 成分に若干の親和性を有する溶媒である水は、PtBuMA ドメイン中では、その成分の濃度も高くなるので水は PtBuMA 相に局在化していることが示された。

更に水組成が増加し、9 vol % の時の各成分の組成を Fig. 2 に示す。各セグメントの空間分布密度は共に大きくなっており、特に PS 成分の空間分布密度は非常に大きくなった。これは水と PS との非相溶性により説明できる。水は低濃度の際は PS との接触を減らすために PtBuMA 相の中心付近に多く存在している。一方、PS は水との接触を避けるためにドメインの中心に凝集している。水組成の増加に伴い、PS は収縮するため、空間分布密度が急激に大きくなったと考えられる。その結果として、結合点間距離が縮まり、PtBuMA が伸張する。よってドメインの周期は水の添加量を増加することで伸張する。この時、界面付近に THF は多く存在していることがわかる。Lodge ら⁷⁾の報告によると、共通溶媒は界面付近に多く存在することで異種ポリマー鎖の接触エンタルピーを下げる (screening 効果) 働きをすると考えられる。更に詳しく見てみると THF は両成分に対して共通溶媒であるにもかかわらず、水と同様に PtBuMA 相内で THF 成分の濃度も高く、PS 相では THF 成分の濃度は低い。これは水と THF との親和性によると考えられる。つまり、水は PtBuMA 相に局在化しているので、水との

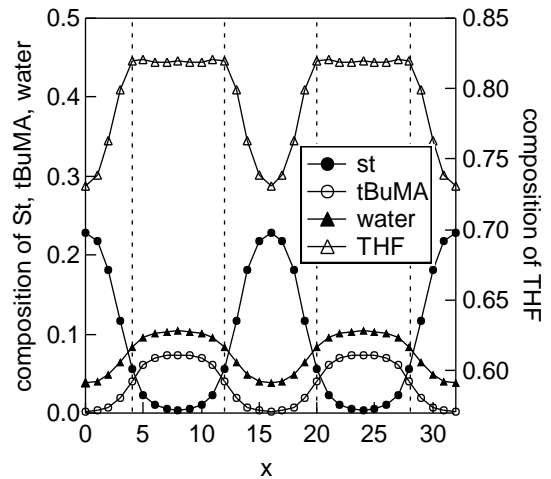


Fig.2 Spatial distribution of all the components at water content of 9.0 vol %.

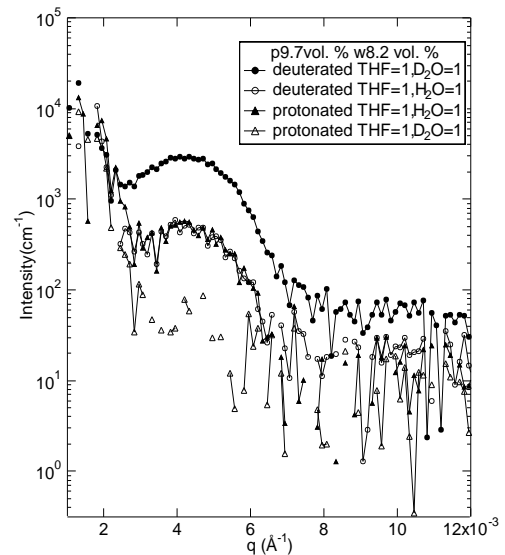


Fig.3 1D profile at water conc. of 8.2 vol. %

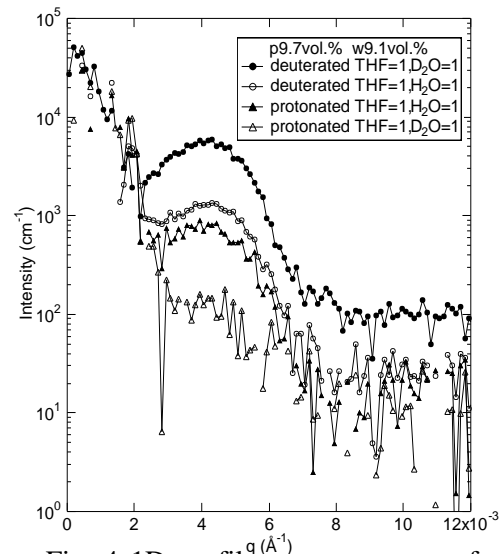


Fig. 4 1D profile at water conc. of 9.1 vol. %

親和性の高い THF も同じ相に多く存在することで低分子同士の相分離によるエントロピー損失を抑えていると考えられる。

水組成10.5 vol %では、溶媒リッチとポリマーリッチな領域に分かれた。これは水組成の増加に伴って、溶媒の極性が大きくなりすぎたためにポリマーが溶媒に溶けきれなくなりマクロ相分離が誘起されたと考えられる。実際に実験でもこの濃度の溶液は白色沈殿しており、マクロ相分離が生じた。

以上のシミュレーションによる構成分子の空間分布を中性子小角散乱コントラスト変調法により検証してみた。その結果をFig.3, Fig4に示した。それぞれ水濃度8.2vol. %、9.1vol %の結果である。それぞれ散乱強度だけが変化し、そのprofileの形には違いが見られなかった。これらの散乱強度比から各相の組成を求めた結果、水濃度8.2vol. % において PS 相では PS/THF/water=16/78.3/5.7 vol. %であり、PtBuMA

相ではPtBuMA/THF/water=5.4/84.8/9.8 vol. %である事が分かった。また、水濃度9.1vol. %においてはPS相でPS/THF/water=19/75.2/5.8 vol. %であり、PtBuMA相ではPtBuMA/THF/water=4.4/84.6/11 vol. %である事が分かった。いずれの水濃度でもPtBuMA相にTHFが多く存在している。水濃度が8.2vol. %から9.1vol. %に増えるとPS相中の固形分率はさらに高くなり、脱膨潤が進んだ。以上のことからTHFがPtBuMA相に水と共に移動する事が実験的に実証できた。Fig.5にはシミュレーションとSANSより求めた各相の溶媒の組成比を示した。図中の点線は各相にTHFと水が同じ組成比で分布しているとしたときの計算値である。言い換えると、仕込みの組成比と同じである。THFが水とともにPtBuMA相内に移動したためPS相、PtBuMA相の溶媒の組成比はほとんど変わらない事が示された。しかしながら、僅かにPtBuMA相内の水組成が多く、PS相内ではTHFの存在比率が高くなっている。このことにより相間の偏斥力が増大し、より秩序性の高い構造が得られたと考えられる。さらに、このことにより相間の屈折率差も増大し、レーザー発振可能となったと考えられる。レーザー共振器としての特性は発表当日の詳述する。

4 結 言

PS-*b*-PtBuMA/THF/水の準希薄溶液中でマイクロ相分離が誘起される領域を相図化した。この現象のメカニズムを計算機シミュレーション (SUSHI) と中性子小角散乱コントラスト変調法により明らかにすることができた。THF 単独溶媒でポリマー濃度が低い領域 ($\phi_p < 11$ vol %)では dilution effect のために disorder であっても、PtBuMA に若干の親和性を有する水を加えることで選択性が上昇し、異種ポリマー相間の実効的な偏斥力が上昇したことによりマイクロ相分離が誘起されたと考えられる。また、THF と水の混合溶媒は PtBuMA 相に多く存在し選択的であると分かった。しかしながら、THF と水の各相での存在比は僅かに PtBuMA 相内で多かったもののほぼ一致した。このことから、本系においては THF と水は一体となって強い選択性を有する単一の選択溶媒の様に振る舞っていることが示唆された。

参考文献

- 1) A. Urbas, Y. Fink and E.L. Thomas, "One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer", *Macromolecules*, Vol.32, pp.4748-4750, (1999)
- 2) K. Tsuchiya, S. Nagayasu, S. Okamoto, T. Hayakawa, T. Hihara, K. Yamamoto, I. Takumi, S. Hara, H. Hasegawa, S. Akasaka and N. Koshikawa, "Nonlinear Optical Properties of Gold Nanoparticles Selectively Introduced into the Periodic Microdomains of Block Copolymers", *Optics Express*, Vol.16, pp. 5362-5371, (2008)
- 3) Shigeru Okamoto, "Fabrication of Photonic Crystals Using Block Copolymers", *Kobunshi*, Vol.59, pp.

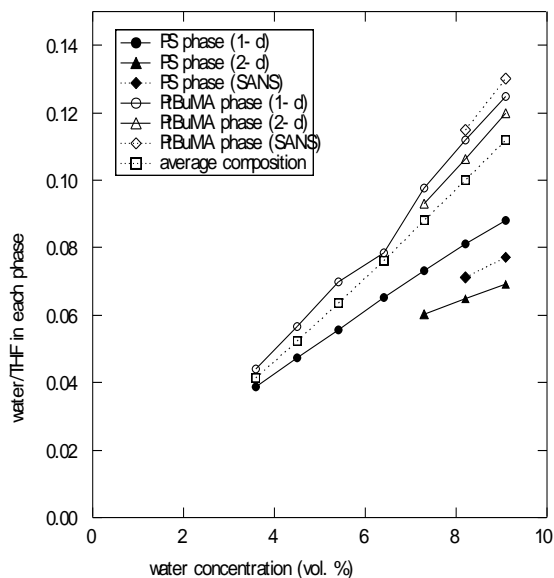


Fig.5 water/THF ratios in each phase

334-335

- 4) T. Honda, H. Kodama, J.R. Roan, H. Morita, S. Urashita, R. Hasegawa, K. Yokomizo, T. Kawakatsu and M. Doi SUSHI Users Manual, (2004)
- 5) T. Honda and T. Kawakatsu "Epitaxial Transition from Gyroid to Cylinder in a Diblock Copolymer Melt" *Macromolecules*, Vol.39, pp. 2340-2349 (2006)
- 6) K. J. Hanley, T. P. Lodge and C. I. Huang, "Phase Behavior of a Block Copolymer in Solvents of Varying Selectivity", *Macromolecules*, Vol.33, pp. 5918-5931, (2000)
- 7) T. P. Lodge, M. W. Hamersky, K. J. Hanley and C. I. Huang, "Solvent Distribution in Weakly-Ordered Block Copolymer Solutions", *Macromolecules*, Vol.30, pp. 6139-6149, (1997)

膜タンパク質界面活性剤複合体の

中性子小角散乱コントラスト変調法による構造解析

岐阜大学・工学部・生命工学科
藤澤哲郎、石黒亮、亀山啓一

大腸菌外膜の主要蛋白質の一つである OmpA は、膜内在性の N ドメインと膜外にある C ドメインの二つのドメインによって構成されていると考えられている。この膜内在性蛋白質は水に不溶であるが、界面活性剤 β -オクチルグルコシド(β -OG)を添加することにより、界面活性剤が蛋白質に結合した複合体として可溶化し単離することができる。このような OmpA 界面活性剤複合体を試料として用いることで初めて OmpA と界面活性剤の全容が明らかになると考えられる。本研究の目的は、この複合体における C ドメインと N ドメインの位置関係、その位置関係から推測される C ドメインと外膜の相互作用、及び N ドメインと界面活性剤の結合状態に関する知見を得ることである。そこで、溶媒中の H_2O と D_2O の組成を変え複合体のコントラストを変調した中性子小角散乱データに対して構造解析を試みた。

実験は、5mg/ml の OmpA を含む膜タンパク質界面活性剤複合体を 0%、10%、40%、100% D_2O 溶媒と透析したものを試料として、SANS-U にて中性子小角散乱測定を行った。

解析は、タンパク質及び界面活性剤の 2 つの異なったコントラスト成分を持つ球から構成される複合体モデルを想定し、4 種類のコントラストを持つ中性子小角散乱データに対して球充填モデリング（多位相球充填モデリング[1]）を行った。

解析の結果、4 種類の中性子小角散乱データ、流体力学的パラメータ及び各ドメインの部分原子構造（1r1m.pdb[2]、2ge4.pdb[3]）の全てを矛盾なく満足する複合体モデルを得ることができた。得られた OmpA と β -OG 複合体の構造モデルによると、C ドメインと N ドメインは全体の形状がほぼ直線上に位置し、C ドメインと外膜が相互作用しにくいことと、膜内在性蛋白質部分に界面活性剤が局在することが示唆された。

講演では、初期位相モデルや拘束条件の違いが、解析結果にどのように反映されるか具体例を紹介しつつ、OmpA 界面活性剤複合体の構造モデルと N ドメインと界面活性剤の結合状態を考察したい。

【参考文献】

- [1]D.Svergun, *Biophys. J.*, **76**, 2879-2886 (1999).
- [2]Grizot S, Buchanan SK, *Mol Microbiol*, **51**, 1027-1037(2004).
- [3]Cierpicki T, Liang B, Tamm LK, Bushweller JH, *J Am Chem Soc*, **128**,6947-6951(2006).

重水素化タンパク質を用いた Subunit Kinetics の研究

京都大学原子炉実験所 杉山正明

中性子散乱における軽水素と重水素の散乱長の相違は、タンパク質をターゲットとした溶液小角散乱において最大の利点となる。この利点を生かした測定手法は、主として 2 つある。1 つ目は、溶媒における軽水・重水の比率を変え、溶媒の散乱長密度を変化させ、複合体である溶質の部分散乱関数を導出する手法 (いわゆる溶媒コントラスト変調法) である。2 つ目は、溶質の一部(タンパク質なら Subunit・domain など)を特異的に重水素化(=ラベリング)し、その部分の配置を決定していく手法である。これらの手法は、いずれも標的物質の静的構造を決定する事を目的としている。一方、筆者のグループは、近年の中性子源の増強や光学機器の高性能化による中性子ビームの高強度化を生かして、中性子小角散乱法をタンパク質の静的構造測定法のみならず動的な性質の測定法への展開する事を目指している。本講演では、Subunit 交換現象をはじめとする重水素化タンパク質を用いた中性子小角散乱測定・解析の成果を紹介する。

プロテアソームシステムは、タンパク質代謝系の一つであり、その構成要素の一つである 20S Proteasome が、ユビキチン化したタンパク質を分解する。この 20S Proteasome はそれぞれ異なる 7 種類の Subunit からなる 7 回回転対称を持つ(=ドーナツ状) α -ring と β -ring が、 $\alpha\beta\alpha$ の順に積層した中空円筒形の巨大タンパク質複合体であり、その構成機構について積極的研究がされている。筆者らは α -ring を構成する Subunit の 1 つ $\alpha 7$ に注目した。 $\alpha 7$ は、単独水溶液中において、 α -ring と同様な 7 回回転対称性を持った homo-ring($\alpha 7$ -ring)を形成することが知られている。本稿では、この $\alpha 7$ -ring 間での Subunit 現象の存在を証明し、その Kinetics 解明に関する研究について紹介する。以下に簡潔に測定手法について述べる。

- ① 軽水素化 $\alpha 7$ -ring と重水素化 $\alpha 7$ -ring を調製し、等濃度で混合する。この時、Subunit 交換機構が存在すれば、時間経過とともに、軽水素化 $\alpha 7$ と重水素化 $\alpha 7$ がまじりあった $\alpha 7$ -ring が形成されていく。
- ② ここで、溶媒の散乱長密度を軽水素化 $\alpha 7$ -ring と重水素化 $\alpha 7$ -ring の散乱長密度の中間値に設定する(71%重水溶媒)と、軽水素化 $\alpha 7$ -ring と重水素化 $\alpha 7$ -ring の散乱コントラストの絶対値は等しいが、軽水素化 $\alpha 7$ と重水素化 $\alpha 7$ がまじりあった $\alpha 7$ -ring では、両者の存在比に応じてコントラストの絶対値は減少し、等分に軽水素化 $\alpha 7$ と重水素化 $\alpha 7$ を持つ $\alpha 7$ -ring のコントラストはゼロである。
- ③ したがって、この散乱長密度の溶媒での軽水素化 $\alpha 7$ -ring と重水素化 $\alpha 7$ -ring の混合溶液の中性子小角散乱強度は、Subunit 交換機構が存在すれば、時間経過とともに減少するはずである。

筆者らは、この散乱強度の現象を観測するとともに、原点散乱強度を詳しく解析すること

で、Subunit 交換機構の詳細な解明を行った。

講演では、上記の測定・解析手法を紹介するとともに解離会合系における小型タンパク質のコンフォメーションに関する測定結果についても触れたいと考えている。

- [1] M.Sugiyama, et al., “Kinetic Asymmetry of Subunit Exchange of Homooligomeric Protein As Revealed by Deuteration-Assisted Small-Angle Neutron Scattering”, *Biophysical J.*, **101**, (2011) 2037-2042.