

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19165

研究課題名(和文) 単一高分子鎖科学のフロンティアを拓く実空間・逆空間相補的構造解析法の確立

研究課題名(英文) Development of structure analysis method in real- and inverse-space for polymer materials at the single chain level

研究代表者

青木 裕之 (Aoki, Hiroyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹

研究者番号：90343235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材料のナノ構造を精密評価するための新しい構造解析手法を提案することを目的として、超解像光学顕微鏡および斜入射小角中性子散乱法(GI-SANS)を組み合わせた実空間と逆空間の双方からの構造解析の開発を行った。本研究では超解像顕微鏡及びGI-SANSの同時計測のため、それぞれの要素技術の高度化を行った。超解像顕微鏡については位相マスクの開発によってXYZ方向において約20 nmのほぼ等方的な三次元空間分解能を達成した。一方、GI-SANSでは集光ミラーの開発によって従来6倍の感度での測定を可能とし、顕微鏡及び散乱法での同時計測を実現するための手法の開発を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子材料中のナノ構造を評価するためには、顕微鏡による実空間観察と散乱法による逆空間観察が行われるが、それぞれに長所・短所があり、これらを相補的に利用することが必要である。本研究においては、バルク中の単一高分子鎖までを観察可能な方法論を示した。これにより高分子材料の内部構造の精緻解析が可能となり、材料の基礎物性の解明に貢献するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This work aims at the development of novel methodology for the structure analysis of polymer materials at the single chain level by the combination of super-resolution optical microscopy (SROM) and grazing angle neutron small angle scattering technique (GI-SANS). For SROM, the newly developed phase mask enabled the three-dimensional observation with the spatial resolution of about 20 nm. Moreover, by the introduction of a neutron focusing mirror, the sensitivity of the GI-SANS measurement was improved 6 times compared to the previous system. The combination of the SROM and GI-SANS developed here would provide the further insight of the polymer materials.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子薄膜 ナノ構造 超解像光学顕微鏡 中性子散乱

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究の背景

高分子材料はセラミックや金属材料と異なるユニークな物性を有している。高分子特有の物性は、分子一つが長い鎖状の巨大分子であるために大きな内部自由度を有していることに由来する。そのため、高分子がどのような形態をとり、どのような分子運動性を示すのかを明らかにすることは、高分子材料の基礎物性を理解する上で最も基本的な問題となる。高分子の構造を評価するに当たっては、X線や中性子線の散乱を利用した逆空間構造解析が盛んに行われてきた。しかし散乱による構造解析は、材料中に存在する多数の分子の平均的描像を捉えるものであり、局所的な領域における構造、究極的に分子一つ一つからの情報を得ることができない。一方、実空間構造観察法としての原子間力顕微鏡の空間分解能の向上は目覚ましく、高分子鎖一本の観察も可能になっている。しかし原子間力顕微鏡は材料の最表面しか観察することができず、また観察範囲が狭いことから全体像を捉えることが困難であるのが現状である。そのため、高分子材料の構造を単一分子鎖レベルの空間スケールで理解するには十分な情報を得ることが難しかった。

2. 研究の目的

本研究では、顕微鏡法と散乱法との双方のメリットを生かして実空間・逆空間の両面から同時に評価可能な方法を提案し、相補的な構造解析を行うことで高分子材料内部のナノメートルスケールの構造を解析するための方法論を確立することを目指す。顕微鏡法としては超解像蛍光顕微鏡、散乱法としては中性子散乱法を用い、これらを組み合わせることで同時測定が可能な測定計の構築を目指す。超解像蛍光顕微鏡は光を用いながら 10 nm オーダーの空間分解能を達成する顕微鏡法である。蛍光色素でラベルされた試料を用いることで、単一分子レベルの 3次元実空間構造解析が可能である。中性子散乱法は重水素ラベルされた試料を用いることで、ラベルした分子のみを選択的に観測可能な手法である。これらの手法を融合することで、ラベル試料について実空間及び逆空間双方からの直接かつ同時の評価が可能となるものと考えられる。

これまでに申請者のグループが開発を行った超解像顕微鏡において達成されている空間分解能は面内方向で 15~20 nm 程度となっているが、深さ方向の分解能は 50 nm にとどまっており、三次元計測を行うことが難しい。そのため、単一高分子鎖のサイズスケールで構造評価を行うためには、深さ分解能を面内方向と同程度まで向上させることが必要である。超解像顕微鏡観察では試料はマイクロメートルオーダーの薄膜状であることが求められ、その測定の際には対物レンズが試料のごく近くまで接近する。そのため、超解像顕微鏡測定と、散乱測定を同時に行う際には、散乱測定のためのプローブビームを試料平面すれすれの角度(概ね 1° 以下)で入射することが求められる。このような低い入射角で散乱測定を行う斜入射中性子散乱(GI-SANS)は、国内では測定可能な環境が整っていないのが現状である。このように、本研究では超解像光学顕微鏡と GI-SANS の同時計測を目的としているが、これらを融合するためにはそれぞれの要素技術の高度化も必要となる。そのため、超解像蛍光顕微鏡においては、10 nm の三次元空間分解能を目指した光学系の改良を行うとともに、中性子実験装置への組み込みによって同時計測が可能なコンパクトなシステムを構築することを目指す。また、GI-SANS においては集光ミラーを導入することで、従来よりも高強度の中性子ビームとし、薄膜状の試料からも十分な散乱信号を得られるよう改良を行う。最終的には改良された超解像蛍光顕微鏡システムおよび GI-SANS システムを統合することで、実空間と逆空間双方の構造解析を実現することを目指す。

3. 研究の方法

高分解能化光学系の開発においては、倒立型蛍光顕微鏡(ニコン社製 TE-2000U)を用いた。同顕微鏡には光源として波長 532 nm のレーザー(CNI社製 MGL-III-532)、検出器として EMCCD(Andor Technology社製 iXon+)を装備しており、本顕微鏡の光学系をベースとして、位相フィルターの開発を行った。

GI-SANS については、J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) の中性子ビームライン BL17 に設置された中性子反射率計 SHARAKU において研究を行った。8 カ所に設置された四象限 B_4C スリットによって中性子ビームの成形を行い、サンプルに照射し、散乱信号を 2 次元マルチワイヤー式 3He 中性子検出器 (MWPC) によって検出する。本ビームラインにおけるスリット位置の調整、また中性子集光ミラーの導入によって GI-SANS 測定システムの開発を行った。

4. 研究成果

超解像光学顕微鏡の高分解能化に関しては、図 1a に示すような顕微鏡光学系に波面制御を行う位相マスクを導入することで、顕微鏡システムの点像分布関数を制御し、試料の深さ方向の位置変化に敏感な顕微鏡光学系を構築した。通常の光学顕微鏡で一つの輝点として観察される単一分子やナノ粒子は、この位相マスクを通すことで本光学系においては 2 つに分離した輝点として観察されるようになる。面内方向 (xy) における分子の位置はその 2 点の中心として得ることができ、また深さ方向 (z) の位置は 2 点間を結ぶ直線の向きによって評価される。ガラス基板上に固定された 1 つのローダミン B 分子について、100 枚の顕微鏡画像を取得し、その面内方向及び深さ方向の位置解析を行ったところ、図 1b, c に示すようになった。得られたヒストグラムをガウス関数によってフィッティングを行い、その標準偏差を評価したところ、X 方向において 18 nm、Z 方向において 22 nm となった。面内方向においては、これまでに代表者が報告してきた 15 nm の分解能には及んでいないが、Z 方向の分解能は大幅に向上しており、その分解能は面内方向と近い値を達成することができた。このことは三次元における XYZ 方向に対して等方的な空間分解能での構造観察を実現することを示しており、GI-SANS との同時解析を実施可能な性能を達成することができたと判断した。

GI-SANS は薄膜状の試料に対して 1 度以下の入射角で中性子ビームを入射して、散乱信号を検出するものである。そのため中性子ビームは直径 1 mm 以下に絞り込まれるため、十分な信号強度を得ることができず、これまでは測定が困難であった。上記の条件では 8.4 m 離れて設置された 2 つの直径 1 mm のピンホールを通してビーム成形が行われるため、透過中性子強度が極めて低かった。本研究においては発散した中性子ビームを集光することでビーム強度の増大を試みた。同集光ミラーは長さ 300 mm のミラーとなっており、これに入射した中性子は検出器上で約 2 mm にまで集光される設計となっている。図 2a にピンホール及び集光ミラーによる中性子ビームを MWPC によって検出した際の強度プロファイルを示す。両者はほぼ同じサイズにまでビームスポットを絞り込んでいるが、集光ミラーを使用し

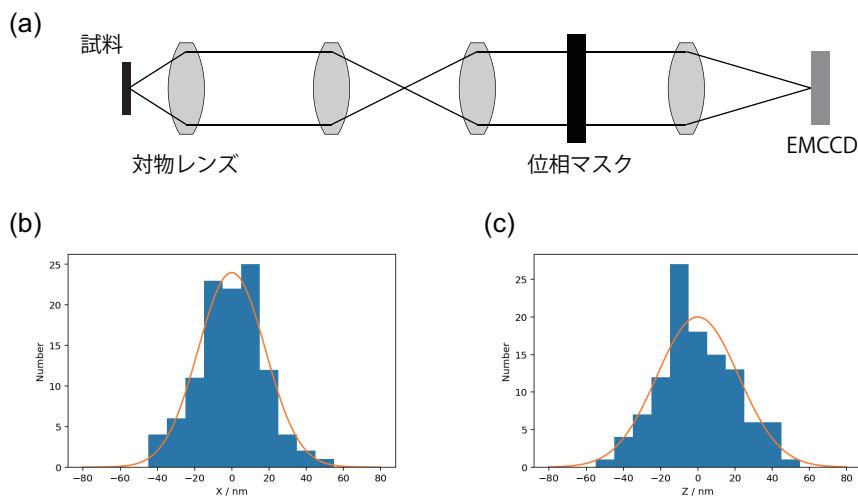


図 1: 超解像光学顕微鏡の光学系の模式図 (a) 及び単一蛍光分子に対する座標解析結果を示すヒストグラム (b, c)

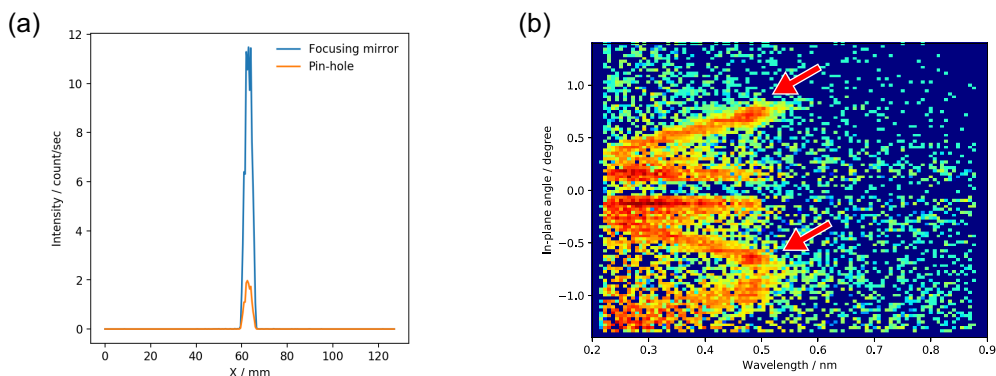


図 2: 中性子ビームの強度プロファイル (a) 及び GI-SANS 測定結果 (b)

たビームはピンホールに対しておよそ 6 倍の強度となっている。このことから GI-SANS 測定を行うのに十分な中性子強度を達成することができた。

シリコン基板上において基板平面に対して垂直方向のシリンダー状マイクロ相分離構造を呈するポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の薄膜を試料として GI-SANS 測定を行ったところ、図 2b に示す結果が得られた。これは薄膜面内方向の散乱角 θ 及び入射中性子の波長 λ に対する散乱強度依存性を示している。ここで図中の矢印で示した 2 つのピークは波長に依存して散乱角が増大している。これは一定の散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ の位置にピークを有することを示しており、その値は 0.15 nm^{-1} であった。これは相分離構造の周期とよく一致しており、本システムによって高分子薄膜試料の GI-SANS 測定を実現した。従来では 1 日以上積算でも構造観察ができなかった高分子薄膜に対して、本システムではおよそ 6 時間の積算で薄膜内の構造を反映した散乱パターンを明瞭に観測することができた。

以上のように、超解像顕微鏡及び GI-SANS の高度化に成功し、それぞれの要素技術として当初の目的を概ね達成することができた。しかし一方で、マシンタイムの制限から両者を融合した実験系による同時計測を実証する実験を行うことはできなかった。これは、共用実験装置である中性子反射率計 SHARAKU では、実験プロポーザルの審査を経てbeamタイムが配分されるため、研究の進捗に応じて実験を進めることができず、また利用できるマシンタイムも大きな制限があるためである。本研究期間内には最終的な実験を行うには至らなかったが、先述のように要素技術に関する研究目的は達成できており、今後その同時計測に関する実験を早期に行うとともに、高分子材料の構造解析への展開を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 青木裕之
2. 発表標題 中性子反射率法によるスピコート薄膜中におけるPMMA鎖のダイナミクス
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Aoki
2. 発表標題 Application of localization microscopy for single-molecule analysis in polymer materials
3. 学会等名 Single Molecule Localization Microscopy Symposium 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroyuki Aoki
2. 発表標題 Structure and Dynamics of Polymer Materials at the Single Molecule Scale Studied by Novel Fluorescence Microscopy Techniques
3. 学会等名 Material Congress 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮崎 司 (Miyazaki Tsukasa) (70789940)	一般財団法人総合科学研究機構 (総合科学研究センター (総合科学研究室) 及び中性子科学センター (研究開発・中性子科学センター・室長) (82121)	