

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790005

研究課題名(和文)大強度中性子ビームを活用した中性子散乱によるナノ空間中の分子ダイナミクスの解明

研究課題名(英文)Elucidation of molecular dynamics in nano-space by high intensity quasi-elastic neutron scattering

研究代表者

山田 武 (Yamada, Takeshi)

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)及び東海事業・その他部局等・研究員)

研究者番号：80512318

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文): 本課題ではナノ空間中の分子ダイナミクスを大強度中性子ビームを利用した中性子準弾性散乱によって解明することを目的とした。そのために、中性子準弾性散乱実験用In-situ気体導入システムを開発した。本システムを用いて吸着条件を制御しながらNafion膜のIn-situ実験を行うことに成功した。今後は界面の性質が異なるメソポーラスシリカを用いてIn-situ中性子準弾性散乱実験を行う予定である。

研究成果の概要(英文): The objective of this project is to elucidate molecular dynamics in a confined space having nano-meter scale by means of high intensity quasi elastic neutron scattering (QENS) with a high intensity neutron beam at J-PARC MLF. An in-situ gas injection system was developed for the QENS. It was succeeded to perform in-situ QENS experiment of Nafion membrane under controlling the adsorption condition by the in-situ gas injection system. Experiments for meso-porous silicate having different surface properties will be performed in the near future.

研究分野：中性子散乱、熱測定

キーワード：ダイナミクス 水 制限空間 中性子準弾性散乱

### 1. 研究開始当初の背景

我々の生活において、細胞膜中のイオン透過・薬理活性・タンパク質の移動、触媒表面の化学反応、メタンハイドレート、シェールガスの採掘など様々な場所にナノメートルスケールの空間(ナノ空間)に閉じ込められた分子が存在する。その機能発現や反応メカニズムの理解、高機能化、高効率化には分子のダイナミクス、構造、相転移などの理解が重要である。ナノ空間は空間サイズがもたらす比表面積の増加と界面との相互作用がバランスすることによってバルクと異なる状態が発現する。そのため、ナノ空間中の物性を理解するにはサイズの影響と界面の影響を明らかにすることが重要である。当然ながら、界面の影響を理解するには、界面に着目した測定・解析が必要である。しかし、ナノ空間中では、比表面積は増大するとはいえ、界面は分子数層分しかなくその量は少ない。申請者が専門とする中性子準弾性散乱は  $\text{\AA}$  ~ nm スケールで分子の拡散運動や回転運動を測定可能な手法にも関わらず、これまでの装置では十分な強度が得られないため、界面の分子ダイナミクスを観察することは難しかった。Liu らによってメソポーラスシリカ中の水の QENS 測定によって、水の並進緩和時間が非アレニウス型からアレニウス型へと転移(動的転移)することが報告されているが、これはバルク水の特異性と関連付けられて議論され、界面のダイナミクスには言及されていない[ Phys. Rev. Lett., 95, 117802, (2005)]. 一方で、近年は、J - PARC などの大強度中性子ビーム施設の稼働により、界面の影響まで考慮した実験が行えるようになりつつある。Mancinelli らは、英国の ISIS に設置された SANDALS による中性子散乱全散乱の結果を界面の構造も考慮したコンピューターシミュレーションと組み合わせで解析し、メソポーラスシリカ中の水は細孔内に均一に分布しているのではなく細孔表面は中心部に比べて密度が高い不均一な構造であることを報告した。[J. Phys. Chem B, 113, 16169, (2009)]. 申請者らもルベアン酸銅水和物の QENS、熱容量測定、中性子回折によって、ルベアン酸銅水和物の水は界面の影響が小さい水(自由水)と界面に束縛された水(束縛水)に分けられることを示した。自由水のダイナミクスはバルク水と異なること、束縛水の拡散係数が非アレニウス型からアレニウス型へ動的転移を示す可能性を報告した[J. Phys. Chem. B, 115, 13563-13569 (2011)]. このように、ナノ空間において、そのダイナミクスや構造を理解するには界面の影響を説明することは重要である。数ある測定方法の中で、中性子準弾性散乱は緩和時間だけでなく、中性子の波長が数  $\text{\AA}$  程度であることから、分子スケールの分解能で観測された運動の種類(拡散、回転など)に関する情報も同時に取得できる優れた方法である。しかしながら、一台の分光器で測定可能なエネルギー範

囲(時間幅)は狭く、広い時間スケールを測定するには複数の分光器を用いた測定、強度が弱いことによる長時間測定が必要となり組成依存性の検討や微小吸着量試料の測定は困難であった。

しかしながら、大強度中性子ビーム施設である J-PARC の稼働は、信号が弱い界面も考慮した解析が可能にするものである。申請者が J-PRAC で装置担当者を務める背面反射型ダイナミクス解析装置(BL02-DNA)は、パルス中性子源の特性を活かすチョッパシステムにより、背面反射型分光器の特徴である高いエネルギー分解能でこれまでの分光器数台分の4桁程度の幅広いエネルギー範囲が測定可能な機構を持つ画期的な装置である[研究成果-雑誌論文、 ]。ナノ空間中の分子は、界面からの距離や相互作用の大きさに応じてバルク状態と同程度の時間スケールからより遅い時間スケールまで幅広いダイナミクスを持つと予想され、BL02-DNA はナノ空間中の分子ダイナミクスの測定に最適な装置である。

そこで、本研究では大強度中性子ビームと中性子準弾性散乱を活用し、ナノ空間中の分子ダイナミクスを解明することを目的とした。

### 2. 研究の目的

申請者らは、ルベアン酸銅水和物の QENS の結果より細孔壁の影響が小さい自由水でもバルクとは異なるダイナミクスを示すこと、非アレニウス型からアレニウス型への転移は細孔壁の影響である可能性を示したが、ナノ空間中の分子ダイナミクスの全貌を理解するには、先に述べた界面との相互作用、空間サイズの影響を系統的に理解することが重要である。そこで、本研究では界面が親水的なメソポーラスシリカと疎水的なメソポーラスカーボンに相互作用が異なる物質(水、メタン、アルゴンなど)を用いた。また、in-situ 気体導入システムを用いて吸着量を制御し、ナノ空間中の分子環境を系統的に変化させながら、中性子準弾性散乱測定を行い、界面との相互作用、空間サイズがナノ空間中の分子ダイナミクスに果たす役割を解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、ナノ空間中の分子ダイナミクス解明するために

- (1) 中性子準弾性散乱用 In-situ 気体導入システムの開発
- (2) 細孔サイズ、細孔物質との相互作用を制御した試料の中性子準弾性散乱を計画し、可能な限り実施した。

- (1) 中性子準弾性散乱用 In-situ 気体導入システムの開発

従来は吸着等温線測定などの吸着実験と中性子散乱実験等は別々に実施され、その結

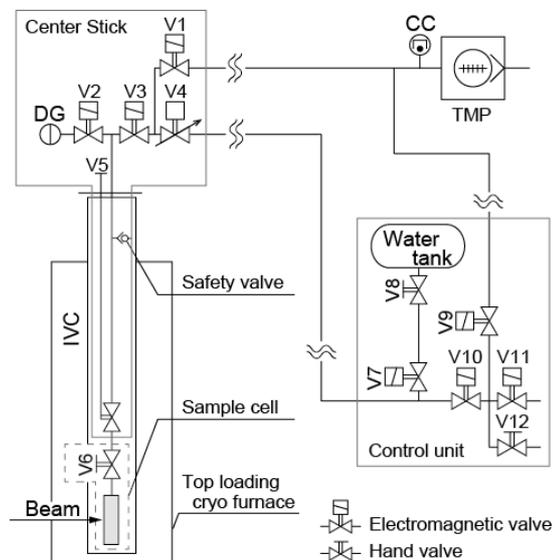
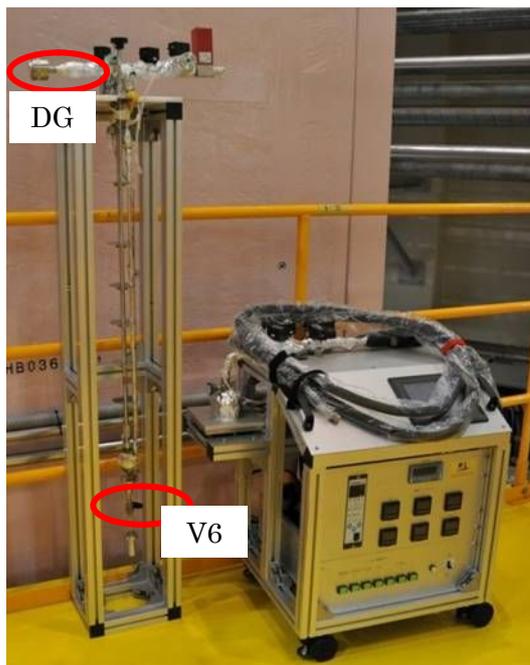
果が比較・解析されていた。しかし、吸着状態は履歴の影響があるとも言われている。そのため、本研究では吸着等温線や吸着熱が同時に測定可能(In-situ)な中性子準弾性散乱用ガス吸着システムの開発し、これを用いて、吸着状態を制御し、かつ複数のシグナルをIn-situ 測定しながら中性子準弾性散乱実験を行う。

(2) 細孔サイズ、細孔物質との相互作用を制御した試料の中性子準弾性散乱

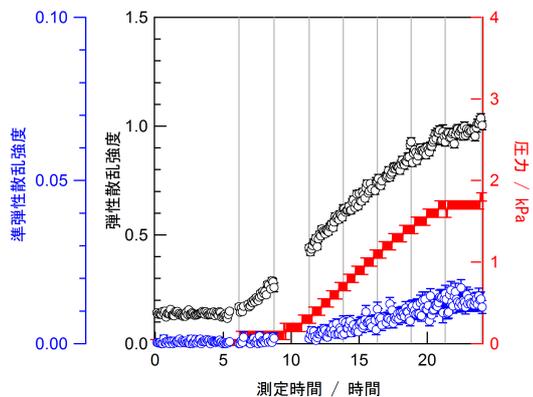
本研究ではナノ空間として、界面が親水的なメソポーラスシリカと疎水的なメソポーラスカーボンを用いた。その空間に吸着させる試料には界面との相互作用が異なる物質を in-situ 気体導入システムを用いて吸着量を制御し、ナノ空間中の分子環境を系統的に変化させながら、中性子準弾性散乱測定を行う。これによって、界面との相互作用、空間サイズがナノ空間中の分子ダイナミクスに果たす役割を解明することを計画した。

#### 4. 研究成果

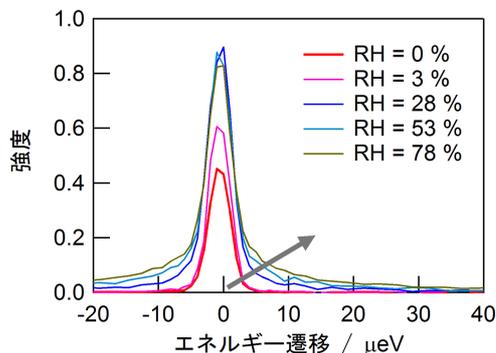
本研究で製作した In-situ 中性子準弾性散乱用気体導入システムの写真と配管図を以下に示した。本システムでは試料セルとの接続部にバルブ(V6)を設け、試料のみの真空引きを別途可能にした。水蒸気導入ラインを事前に真空引きし、絶対圧測定計(DG)による流量調整バルブのフィードバック制御により、自動圧力調整が可能である。また、配管も温度制御することで、吸着量を正確に制御できるようにしている。



本システムの試験として、燃料電池のプロトン伝導体に広く用いられている Nafion® の In-situ 中性子準弾性散乱を行った。Nafion を用いたのは粉末試料のメソポーラスシリカに比べて試料準備が容易なためである。実験は乾燥状態を測定するため、最初の4時間は真空状態で測定した。その後、水蒸気を導入し、相対湿度が 100% になるように圧力を設定し、実験した。



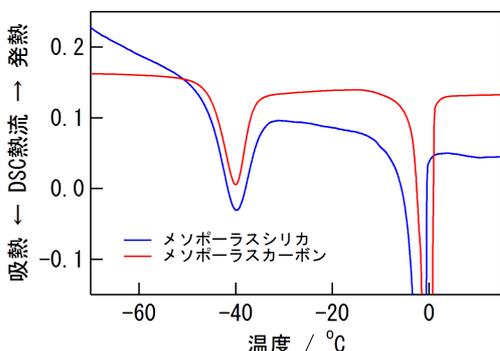
図には In-situ 気体導入システムを用いて行った Nafion 中性子準弾性散乱実験の結果を示した。赤線は導入した水蒸気の圧力、黒丸と青丸はそれぞれ、弾性散乱強度と準弾性強度である。水蒸気を導入すると、弾性散乱強度、準弾性散乱強度が共に増加した。このことから、本システムを通じて試料に水蒸気を導入できることが分かった。得られた結果を 2~3 時間程度の時間幅（上図の灰色線）を積分して得られた散乱強度を下図に示した。



横軸は中性子のエネルギー遷移に対応し、その幅が広いほど試料の緩和時間(ダイナミクス)は早く、狭いほど遅い。湿度3%では、エネルギー遷移=0の部分だけ強度が増えたことから、吸着した水は殆ど動いてないことが分かった。更に湿度が増加するとエネルギー遷移=0以外の強度が増えたことから、吸着した水が運動することが分かった。このことから、Nafionに吸着した水は、低湿度で吸着した水はNafion中のスルホン酸基に強く束縛され、より高湿度で吸着した水はスルホン酸基との相互作用が小さくなり、動き出すことが分かった。

一方で、センタースティックの配管はクライオスタットを稼働させると低温になる部分が発生し、圧力制御が困難になることも明らかになった。この点は配管のヒーターの改良などを行い、より使い易い装置へと発展させていく予定である。

細孔界面と吸着させた物質の相互作用を変化させるための試料として、界面の親水性が異なるメソポーラスシリカとメソポーラスカーボンを東北大学多元研京谷グループより提供して頂いた。これらの試料に水を吸着させて中性子準弾性散乱を2015年度に測定する予定であったが、施設トラブルにより測定が延期になった。この実験は2016年度中に実施予定である。



図はメソポーラスシリカとメソポーラスカーボンに相対湿度100%の水蒸気雰囲気中で水を吸湿させた試料の示差走査熱量計(DSC)の結果である。結果は吸着させた水の質量で規格化してある。-40付近と0付近に吸熱ピークが観察された。0付近のピークは粉末表面に吸着した水の融解ピークである。0付近のピークは吸着させる湿度を

下げると減少することを確認した。中性子準弾性散乱実験時はこのピークが観察されない状態で測定する。

一方、-40付近のピークは細孔内に吸着した水の融解ピークである。メソポーラスシリカとメソポーラスカーボンの融解温度がほぼ同一であることから細孔径はほぼ同一であることが確認できた。

本科研費の支援により研究を通じてナノ空間中の分子ダイナミクスの解明に必要なIn-situ気体導入システムの開発を行うことができた。今後は本システムと試料の組み合わせを変えた研究を行い、ナノ空間中の分子ダイナミクスの全貌を明らかにするような研究を行っていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計8件)

H. Seto, S. Itoh, T. Yokoo, H. Endo, K. Nakajima, K. Shibata, R. Kajimoto, S. Ohira-Kawamura, M. Nakamura, Y. Kawakita, H. Nakagawa, T. Yamada

Inelastic and quasi-elastic neutron scattering spectrometers in J-PARC

Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, in press

DOI:10.1016/j.bbagen.2016.04.025 査読有

Satoru Fujiwara, Katsuya Araki, Tatsuhiro Matsuo, Hisashi Yagi, Takeshi Yamada, Kaoru Shibata, Hideki Mochizuki

Dynamical Behavior of Human  $\alpha$ -Synuclein Studied by Quasielastic Neutron Scattering

PLoS ONE 11(4): e0151447. (2016)

DOI:10.1371/journal.pone.0151447 査読有

柴田 薫, 高橋 伸明, 川北 至信, 松浦 直人, 富永 大輝, 山田 武, 蒲沢 和也

中性子実験装置「J-PARC 編」(14) 逆転配置分光器 J-PARC パルス中性子源における結晶アナライザー逆転配置分光器 DNA

波紋, **1**, 37 (2016) 査読有

Kaoru Shibata, Nobuaki Takahashi, Yukinobu Kawakita, Masato Matsuura,

Takeshi Yamada, Taiki Tominaga, Wataru Kambara, Makoto Kobayashi, Yasuhiro Inamura, Takeshi Nakatani, Kenji Nakajima,

Masatoshi Arai

“The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF, J-PARC”

JPS Conf. Proc. 8, 036022 (2015)

DOI: 10.7566/JSPSC.8.036022 査読有

山田 武, 岩瀬 裕希

J-PARCにおけるパルス中性子ビームの利用と展望(II) ソフトマテリアルの構造とダイナミクスの解析

日本分析化学会誌「ぶんせき」, **1**, 13 (2015) 査読無

S. Miyatsu, M. Kofu, A. Nagoe, T. Yamada, M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, M.

Tyagi, V. Garcia Sakai and O. Yamamuro  
Proton dynamics of two-dimensional  
oxalate-bridged coordination polymers  
Phys.Chem.Chem.Phys., 16 17295 (2014)  
DOI: 10.1039/c4cp01432d 査読有  
T. Yamada, T. Yamada, M. Tyagi, M. Nagao,  
H. Kitagawa O. Yamamuro  
Phase Transition and Dynamics of Water  
Confined in Hydroxyethyl Copper  
Rubeanate Hydrate  
J. Phys. Soc. Jpn. 82 SA010 (2013)  
DOI: 10.7566/JPSJS.82SA.SA010 査読有  
S. Fujiwara, T. Yamada, T. Matsuo, N.  
Takahashi, K. Kamazawa, Y. Kawakita, and  
K. Shibata.  
Internal Dynamics of a Protein That Forms  
the Amyloid Fibrils Observed by Neutron  
Scattering  
J. Phys. Soc. Jpn. 82, SA019 (2013)  
DOI: 10.7566/JPSJS.82SA.SA019 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

T. Yamada, N. Takahashi T. Tominaga, S.  
Takata and H. Seto  
Dynamical behavior of soft confined water  
between phospholipid membranes  
15th Japan-Korea meeting on Neutron  
Science, Busan, Korea  
2016 年 1 月 6 日 ~ 8 日  
Takeshi Yamada, Nobuaki Takahashi Taiki  
Tominaga, Shin-ichi Takata, Hideki Seto  
Dynamical behavior of soft confined water  
between phospholipid membranes  
2nd Asia-Oceania Conference on Neutron  
Scattering | Sydney, Australia, 2015 年 7 月  
19 日 ~ 23 日  
山田 武、富永 大輝、松浦直人、小林 誠、  
柴田薫  
In-situ 水蒸気導入システムを利用した  
Nafion 膜中の水の中性子準弾性散乱測  
定 II  
第 64 回高分子学会年次大会 札幌コンベ  
ンションセンター (札幌)  
2015 年 5 月 27 日 ~ 2015 年 5 月 29 日  
山田武、富永大輝、松浦直人、小林誠、  
柴田薫  
In-situ 気体導入システムを用いた Nafion  
膜中の水の中性子準弾性散乱  
第 3 回物構研サイエンスフェスタ・第 6  
回 MLF シンポジウム・第 32 回 PF シン  
ポジウム、つくば国際会議場(つくば)  
2015 年 3 月 17 日 ~ 2015 年 3 月 18 日  
山田武、蒲沢一也、小林誠、柴田薫  
In-situ 水蒸気導入システムを利用した  
Nafion 膜中の水の中性子準弾性散乱測  
定  
第 63 回高分子学会年次大会、名古屋国  
際会議場(愛知)、2014 年 5 月 28 日 ~ 2014  
年 5 月 30 日  
山田武

In-situ 水蒸気導入システムを用いた  
Nafion 膜中の水の中性子準弾性散乱  
Workshop: CROSSroads of Users and  
J-PARC 第 8 回「ナノ秒ダイナミクス系  
とその中性子研究の将来」、いばらき量  
子ビーム研究センター(茨城)、2013 年  
11 月 11 日 ~ 2013 年 11 月 12 日  
T. Yamada, T. Tominaga, M. Matsuura, M.  
Kobayashi and K. Shibata  
Development of in-situ water gas injection  
system for DNA back scattering  
spectrometer at MLF J-Parc 2nd  
International Symposium on Science at  
J-PARC.  
つくば国際会議場(茨城)、2014 年 7 月  
12 日 ~ 2014 年 7 月 15 日  
T. Yamada, K. Shibata, N. Takahashi, K.  
Kamazawa, Y. Kawakita K. Nakajima, W.  
Kambara, Y. Inamura, T. Nakatani, K.  
Aizawa, K. Soyama, K. Oikawa, H. Tanaka,  
T. Iwahashi, Y. Ito, T. Hosoya, Y. Yamauchi,  
T. Matsuo, H. Nakagawa, S. Fujiwara, M.  
Arai  
Current Status of Si Crystal Analyzer Near  
Backscattering Spectrometer DNA in  
J-PARC and its Application to Life Science  
Eleventh International Topical Meeting on  
Nuclear Applications of Accelerators,  
Brugge BELGIUM, 2013 年 8 月 5 日 ~  
2013 年 8 月 13 日

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山田 武 (Yamada Takeshi)

一般財団法人 総合科学研究機構 中性子  
科学センター 研究開発部 研究員  
研究者番号 : 80512318