

微粒子と高分子の動きを同時観測

佐々木裕次*¹ 倉持 昌弘*²
Sasaki C. Yuji Kuramochi Masahiro

1. はじめに

様々な産業用から私たちの日用品に至るまで幅広く利用されているタイヤゴムは、高い機能性や耐久性が求められます。特に例えば、タイヤのグリップ性能や耐摩耗性能は、分子レベルの構造的特徴や複合材料における微粒子の分散性、母材である高分子（ポリブタジエン）との成分間の相互作用に依存することが分かっています。そのため、ナノ秒レベルの時間分解能での分子の動きの把握が、タイヤゴムの分子構造と機能の関係を理解するための鍵を握っているとされてきました。

分子構造を決定できる従来の X 線技術では、安定的な分子構造決定はできますが、得られた X 線情報は通常は平均化されてしまうので、微粒子と高分子、それぞれの運動特性や、成分間での動き（分子及び微粒子動態）を厳密に計測することができませんでした。しかし、前記特性を理解するために、タイヤゴムの個々の成分ごとの動きについて、高精度で高速度かつ同時計測が可能な技術が求められていました。

2018 年、筆者らは単色 X 線を利用した回折 X 線明滅法（Diffracted X-ray Blinking : DXB）（図 1）を世界で初めて提案し、生体分子をモデルとして 1 分子の内部運動を高精度に捉えることに成功しました¹⁾。更に、DXB 法は生体 1 分子の分子内部動態計測だけでなく、無機・有機の材料が複合的に絡み合い、複雑な動きを示すタイヤゴム系の分子に対しても、原理的に有効ではないかと考えました。本研究では、タイヤゴムの主要成分であるカーボンブラック（直

径 50~80 nm）とポリブタジエンに着目し（図 2）、DXB 法を用いて、各成分が動く様子とこれらの相互作用を世界最高速度の 890 ns の時間分解能で観察しました²⁾。図 2 のように、ゴム配合状態の異なる 2 種類の試料を用いて X 線回折の時分割測定を行い

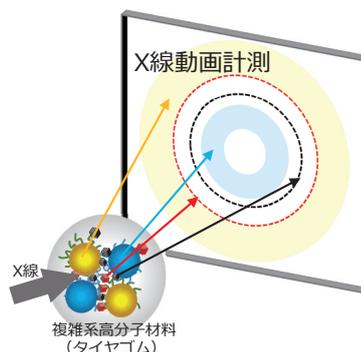


図 1 回折 X 線ブリッキング法 DXB の概念図
異なる成分の分子動態を同時測定

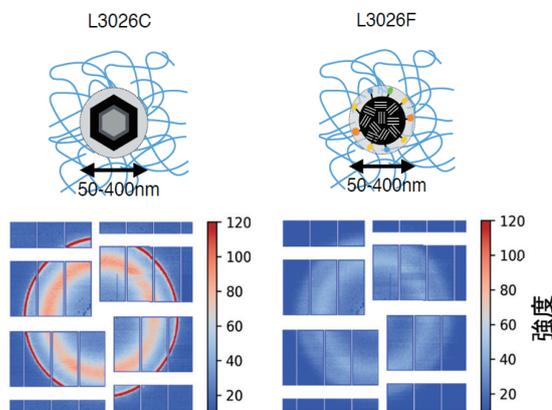


図 2 2 種類のサンプル（上段）と回折パターン（下段）
 L3026C はカーボンブラックがポリブタジエンと未反応、L3026F はカーボンブラックがポリブタジエンと反応している

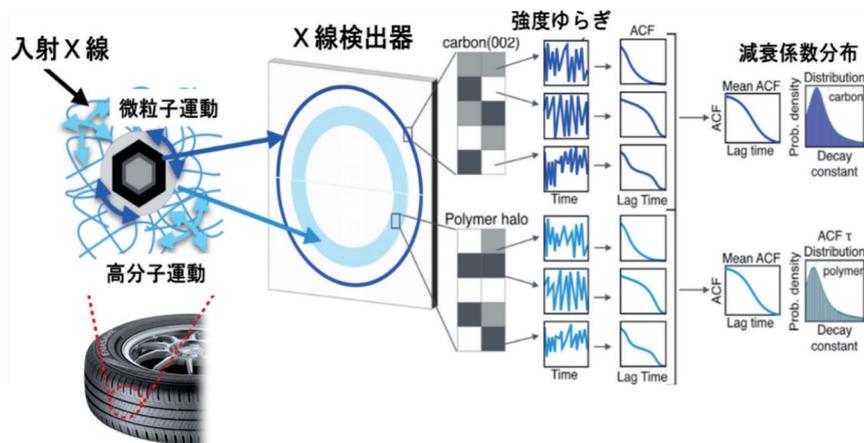


図3 DXBの解析例

2次元X線検出器上のX線回折やX線ハローを検出している数百万ピクセルの1つ1つのX線強度ゆらぎを自己相関関数解析して減衰定数の分布を得る

ました。これらの回折動画から、カーボンの回折リングと高分子からのX線ハローを確認することができました。次に、これら動画回折領域に対して自己相関解析（Auto-Correlation Function：ACF）を実施し、微粒子及び高分子構造の動きに関する減衰係数を抽出しました（図3）。その結果、世界で初めて、カーボンと高分子間の相互作用に関連したそれぞれの分子の動きの変化を同時に検出することに成功しました。この複雑な構成要素から同時計測で得られた減衰係数は、カーボンと高分子で微粒子と高分子構造の動きが大きく異なり、これは各サンプルの分子界面の拘束環境や摩擦条件の違いが原因であることを示し、異種成分間の界面付近では、各成分の動きが異なることを実証しました。

2. 回折X線明滅法の発想とその応用

1998年に、佐々木は高精度でかつ高速性を持つ量子プローブ1分子追跡法を世界で初めて提案しました。この方法では、タンパク質分子の観察目的部位を金ナノ結晶（直径数十nm）で化学標識し、標識金ナノ結晶からの回折X線スポットの運動を時分割追跡します³⁾。このX線1分子追跡法(Diffracted X-ray Tracking：DXT)は、分子内部の回転運動を計測できますが、並進運動に換算するとピコメートル精度の位置決定が可能で、測定最高速度は数百nsの時分割観察が可能でした。現在まで多くの分子内運動計測に成功し、特に巨大膜タンパク質分子のイオンチャンネル開閉運動の1分子計測は他の方

法では実現できない観察を実現しました。

しかし、DXTはX線波長幅のある白色X線を用いているため、その活用例は限られていました。なぜなら、最近の大型放射光施設は、ほとんど単色X線しか利用しないので、ビームライン設計段階で白色X線の利用が検討されることはほぼ皆無な状態となっていました。そこで、単色X線を用いても「動いている回折点のある条件下では一瞬検出できるのでは？」と考えました。そこで実験したところ、回折X線強度の明確な点滅（Blinking X-ray：X線ブリッキング現象）を世界で初めて検出できたのです。そして、このX線ブリッキングからの1分子動態に関する情報の抽出を試み、回折X線スポット強度の自己相関関数の減衰係数が、1分子の運動速度と高い相関があることを見出しました。その測定時に、単色X線よりも異常なまでに信号のS/Nが良いことに気が付きました。それで次の実験では、X線光源を大型放射光施設SPring-8よりもX線強度で5桁弱い実験室用X線光源へ変更し、タンパク質1分子計測を行ったところ、タンパク質分子のブラウン運動に起因した明確なX線明滅現象を観察することに成功したのです⁴⁾。この結果は、本DXT計測法に代わる単色X線を用いたDXB計測技術が、大幅に小型化して実験室レベルで利用できることを示しており、この露光量が極めて小さいことから、今後、全反射型⁵⁾・ダメージレス測定・長時間観察・多様な格子定数の標識ナノ結晶の運動を同時計測できるマルチ（カラー）標識等を強みに様々な展開が期待できました。

タイヤゴムを対象とした本 DXB 測定では、ドイツ・ハンブルクにある世界最大規模の X 線自由電子レーザー施設「欧州 X 線自由電子レーザー (European XFEL)」の SPB/SFX ビームラインを利用しました。カーボンブラックとポリブタジエン由来の X 線散乱像は、世界最高速度を誇る X 線 2 次元検出器 (AGIPD) を利用し、890 ns の時分割で 128 画像を連続撮影しました。X 線による試料損傷を避けるため、撮影後に照射位置を移動し、未照射域に対して同様の測定を行いました。これを 1000 回程度繰り返し、取得した 890 ns × 128 画像から、カーボンブラック (002) 面及びポリブタジエン散乱の時系列強度プロファイルを取得し、ACF を計算しました。ACF から減衰定数の確率密度分布を計算し、黒鉛化 / 非黒鉛化 (カーボンブラック充填ゴムのカーボンブラックおよびポリブタジエン動態) を評価できました (図 4)。

タイヤゴムに DXB を応用するにおいて、1 番問題だった点は、主要高分子成分であるポリブタジエンが発生する回折 X 線がハロー (アモルファス) 状態であり、その動態を、通常の結晶性の回折リングと同様に解析して良いかという疑問でした。発想的には格子空間にある幅が存在するだけで、その動態特性を解析する上では、結晶性の回折リングと同様

に、2 次元検出器の各単一ピクセルにおける X 線強度の時間変化 (測定としては 10000 frame の検出をしている) を自己相関関数で解析することにしました。結果的には比較的明確な減衰曲線が得られました。つまり、アモルファス的な X 線散乱強度に関しても、DXT 的な解析によって回折情報の動態が抽出できることが分かったわけです。これは考えてみれば不思議なことなので、今後も X 線ハローの解析には注意をしながら進めたいと考えています。

3. 時間軸と空間軸という機能性評価

現在までの材料研究は、基本的に静的な安定構造情報を基にして研究・開発されてきたと言えます。熱的には多様で動態構造状態があると理解していたとしても、静的ではなく動的な構造を決定できる高感度な計測法がなく、原子 (結晶格子) 及び分子動態情報をどのように取り扱うべきかという議論さえもされてきませんでした。動態構造情報の難しい点は、主要な確定できない因子が 2 つあることです⁶⁾。1 つは、その運動のサイズ、そしてもう 1 つは、その実空間における動態の時間スケールです。測定する立場から考えると、運動サイズは測定プローブや検出条件によって特定でき、かつ計測できる動態サイズに幅があることが理想です。筆者らが DXT 法から汎用化した DXB 法は、その散乱角を指定することで、その観察動態サイズを指定できます。X 線広角領域、低角領域、超低角領域、そして透過領域という具合にです。具体的なサイズとしては、原子 (0.1 nm) サイズから数百 nm に該当します。次に、時間軸ですが、これは計測プローブ強度と検出器に依存します。幸いなことに、X 線 2 次元検出器は通常ミリ秒レベル程度の測定は十分可能で、高精度な 2 次元検出器であれば、今回の実験のように数百 ns の時分割を実現できます。また、X 線領域の検出でも、シンチレータを用いた可視高速カメラの検出システムならナノ秒の検出も実現可能です。以上のように、ナノ秒領域から数分レベルの時間軸幅があれば、今回の高分子系や無機材料の結晶格子動態を DXB 計測することが可能です。

タイヤゴム系のように既にその階層構造が理解されている系では、主成分であるポリブタジエンとカーボンブラック (炭素微粒子) の界面における相互作用

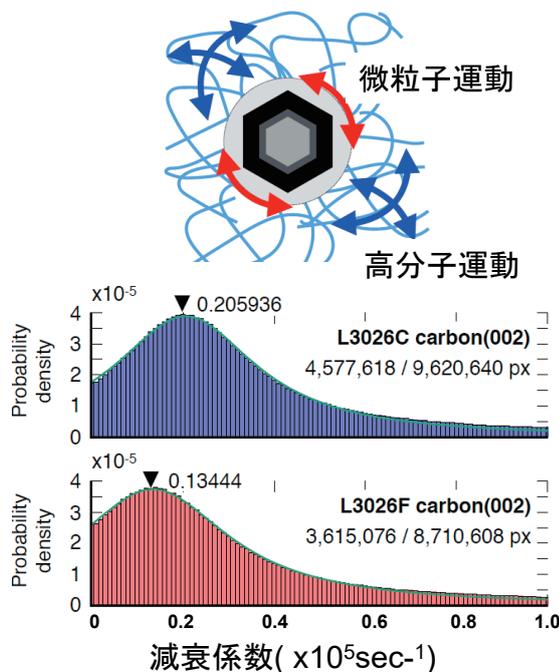


図 4 DXB 解析結果から 2 つのサンプルのカーボンブラック (微粒子) 運動が明確に違うことが判明
高分子側もわずかに違いがあった

用を検出するためには、数百 ns の時分割が必要であることは分かっていました。DXT/DXB 法の最初の目的である生体 1 分子計測においても、どの時間軸で測定をすれば、検出された動態情報はどの空間サイズのものであるかをある程度予想できます。これが、分子動力学法 (Molecular Dynamics) を用いた計算科学の偉大な成果です。これらの予測を基に、現実的な分子動態を実測し、計算科学の正しさを評価することができる時代が到来したと言えます。

4. 高分子微粒子界面の高感度測定

今回の 890 ns の時分割測定は、世界最大規模の X 線自由電子レーザー施設 European XFEL を用いて、かつ、世界最高速度を誇る X 線 2 次元検出器 AGIPD を利用することができたので、測定自体は、それほど難しいものではありませんでした。信号の S/N 的なことを考慮すると 100 ns の時分割が到達できたのではと考えています。ただ、いつも European XFEL に行かないと測定ができないならば、それは本当の意味で材料科学の発展に貢献することはできないかもしれません。そのためには小型放射光施設や、実験室 X 線光源を用いても同様の計測が可能となる方法論の提案が必要となります。それで、今回適応した DXB 法が、どこまで X 線強度を下げて同様の数百 ns から 1 μ s の時分割を実現するかに興味を持ち計測を試み始めました。

DXB 法の高感度性の評価として、今回は結晶性の非常に悪いタイヤゴムのカーボンブラックを測定しました。対比サンプルとして測定した非常に結晶性の高いカーボンブラックの回折リングの強度は 50 倍程度でした。この 1/50 強度からの自己相関関数を通した分子動態分布は、その 50 倍の結晶性の高いカーボンブラックの測定分布精度と全く違わなかったのです。今後、より詳細な定量解析は必要ですが、画像処理技術は非常に発展してきているので、機械学習的な画像処理も検討中で、より S/N が良くなる可能性もあり、X 線強度を下げることで、色々な X 線光源の利用が広がります。また、今回のタイヤゴムの場合は、問題になりませんでした。高輝度 X 線による放射線ダメージも高分子系では問題になる場合があります。現在、実験室レベルの X 線光源を用いたナノ秒レベルの DXB 計測を実現させるために、

色々なサンプル測定を行っているところです。この高速性も小型 X 線光源で十分可能と考えています。

5. まとめと今後の展望

DXB 法という新しい高速時分割分子動態計測法を用いて、タイヤゴムの主成分であるポリブタジエンの X 線ハローとカーボンブラック微粒子からの回折 X 線リングから、それぞれの分子及び微粒子動態を 890 ns という時分割性で評価することに成功しました。主張できる最大の成果は、回折 X 線リングからの分子 (微粒子) 動態抽出だけではなく、X 線ハローのようなアモルファスな構造体の動態情報も測定可能であることを示した点です。この高速性の実現は DXB を利用した点も挙げられますが、高速 X 線 2 次元検出器 (AGIPD 検出器) を利用してきたからです。本検出システムを使わないで、ナノ秒レベルの時分割計測をすることも可能ですが、シンチレータ等の光変換システムを導入して、可視光用の高速カメラを用いるので、その光変換の部分で若干低良性或シンチレータの短時間劣化等の可能性を無視することはできないでしょう。

サンプルによってはナノ秒以上の高速 DXB 測定が必要な場合もあるかもしれません。DXB は広角回折角における X 線強度の変化を見ているので、Å 以下の動態情報が含まれる可能性があります。最近、筆者らが確認した、X 線小角散乱領域でのブリッキング現象を用いた分子動態計測⁷⁾、超微小角散乱及び透過 X 線におけるブリッキング現象も、格子空間としてはより大きなサイズになるので、その動態特性はより複雑化するでしょう。

参考文献

- 1) H. Sekiguchi, *et al.*, *Scientific Reports*, **8**, 17090 (2018)
- 2) M. Kuramochi, *et al.*, *Applied Physics Letters*, **123**, 101601 (2023)
- 3) Y. C. Sasaki, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 248102-248105 (2001)
- 4) T. Arai, *et al.*, *Structural Dynamics*, **8**, 044302 (2021)
- 5) R. Inamasu, *et al.*, *Polymer J.*, **55**, 703-709 (2023)
- 6) Ivet Bahar, *et al.*, *Chem. Rev.*, **110**, 1463-1497 (2010)
- 7) T. Arai, *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (23), 16640 (2023)

(^{*1} 東京大学大学院新領域創成科学研究科, ^{*2} 茨城大学大学院理工学研究科)