

# 高分子複合材料のマルチ量子プローブ解析技術の確立 - 単一高分子鎖からドメイン構造までの包括的構造解析 -

日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 青木裕之

## 研究の背景と目的

ゴムに代表される実在の材料は様々な成分を混合した複合材料として用いられているが、このような高分子複合材料の物性は、各成分のモノマーの化学構造を始めとして、組成および分子量など無数のパラメータが関係している。そのため、複合材料の物性を支配する基礎を理解した上で、その原理・原則に基づいた材料設計を推進することが、今後のさらなる高性能・高機能化を図る上で必須となる。複合材料では、各成分のドメインのサイズ・形状、またドメイン界面の状態も物性に大きな影響を与えるため、ドメイン構造を正確に理解することが不可欠である。一方、高分子材料が発現するユニークな力学的物性は、高分子化合物が巨大な鎖上分子であり分子自体の大きな形態エントロピー項および分子間のトポロジカルな相互作用が起源となっている。このため、高分子複合材料の開発のためには、ドメインおよびその界面の構造とともに、その内部で個々の高分子鎖がいかなるコンホメーションをとり、運動しているかを理解することが不可欠となる。しかしながら従来ではこれらを包括的に理解することが不可能であった。そこで本研究では、複合材料内のドメイン構造を直接観察しながら、その場での単一高分子鎖の振る舞いまで解析可能な新たな構造解析の方法論を提案することを目指している。

本研究においては、実空間および逆空間からの同時計測によって高分子鎖の形態を評価可能な手法を開発する。重水素化ラベルによって高分子の分子形態評価に用いられてきた中性子散乱と、蛍光ラベルによって実空間での直接的な形態評価を可能にする超解像光学顕微鏡のハイブリッド計測を実現することを目的とする。

## 超解像顕微鏡の高度化

光を用いながら 10 nm オーダーの空間分解能での実空間観察を実現する超解像光学顕微鏡は、フォトクロミック蛍光色素分子でラベルされた試料に、タイミング制御された複数のレーザー光を照射することで計測を行う。このような顕微鏡システムは、大きな光学定盤上に設置され（代表者がこれまでに開発したシステムでは  $150 \times 100 \text{ cm}^2$ ）、同時測定を行うために中性子散乱の分光器室に搬入することは事実上不可能である。そこで本研究においてはコンパクトなブレッドボード上に光学系を構築し、可搬型の超解像光学顕微鏡の設計・構築を行った。図 1 は  $45 \times 40 \text{ cm}^2$  のブレッドボード上に構築

した光学系である。この上にはフォトクロミック色素分子の活性化を行うための波長 375 nm のレーザー光及び活性化した蛍光分子を励起して観察するための 532 nm のレーザー光を同軸に重ねて対物レンズへと導いている。試料の画像計測は高感度 CMOS カメラによって行う。超解像顕微鏡は、試料をラベルしている多数の蛍光分子を逐次観察し、円形の輝点として観察された個々の分子の中心位置を決定すること



図 1. ブレッドボード上に構築した超解像光学顕微鏡の光学システム

で測定を行うものであり、その分解能は位置決定の精度に依存する。そこで本研究で構築した光学系の性能の検証のため、ガラス基板上に固定された単一蛍光ナノ粒子（直径 100 nm）について 300 回の画像取得を行い、それぞれの画像データについて中心位置解析を行った。図 2 は 300 回の解析結果のヒストグラムである。同一の粒子に対して得られた結果は標準偏差 25 nm のばらつきを持っており、これが本システムの分解能であることを示している。これまでに光学定盤上で構築された超解像顕微鏡では 10 ~ 20 nm の分解能を達成しており、これと比較すると分解能が低下している。これは振動の影響であるものと考えられる。従来の超解像顕微鏡は外部環境からの振動から隔離するため除振台の上に設置されるが、中性子実験との同時計測のための小型光学系は除振機構を備えておらず、床面の振動などが測定に影響を与えたものと考えられる。一方で、この精度は回折限界である 200 nm と比較して十分に小さなものであり、単一高分子鎖の形態観察に十分に耐えうる分解能となっている。次いで、側鎖をラベルしたポリブチルメタクリレート（PBMA）を用いて高分子鎖の分子形態観察を試みた。試料はフォトクロミ

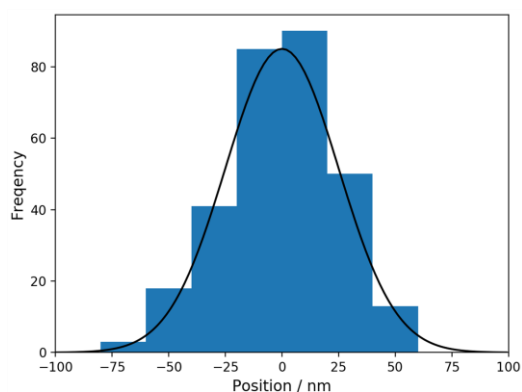


図 2. 単一蛍光ビーズの位置決定精度

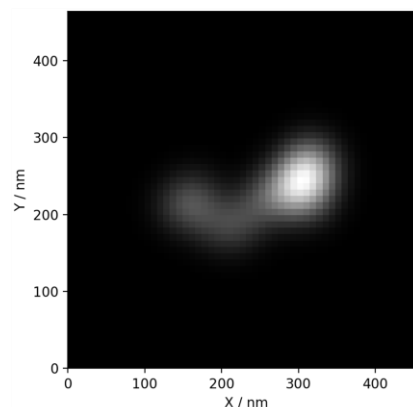


図 3. ポリブチルメタクリレート鎖の超解像光学顕微鏡像。

ック分子であるローダミンスピロアミドでラベルされたメタクリレートモノマーとブチルメタクリレートのリビング重合を行うことで合成し、分子量 200 万とした。蛍光ラベル鎖を非ラベルの PBMA 中に分散し、超解像顕微鏡測定を行った。図 3 は測定された PBMA 鎖の超解像顕微鏡画像であり、200 nm 程度のサイズの高分子鎖が伸張した形態を取っている様子が明瞭に観察されている。このように、今回作製した光学システムが高分子鎖一本の形態を直接観察可能な性能を有していることが示された。

### 斜入射小角散乱の実現

顕微鏡との同時観察を行うためには、試料は薄膜状であることが求められる。これは顕微鏡観察においては使用する対物レンズの制限（油浸レンズ、短作動距離）によるものであるが、一方で薄膜試料の散乱測定においては試料体積の低下のために十分な信号強度が得られない。そのため試料薄膜に対して、非常に浅い入射角でビームを入射し、ビームが試料内を通過する光路を長く取ることで試料体積を増加させる斜入射散乱測定を行う必要がある。このような斜入射小角散乱法は非常に強度の強い放射光を用いた X 線散乱では広く行われているが、中性子線は強度が弱く斜入射中性子小角散乱はフランスやドイツなどのごく限られた中性子施設でしか行うことができないのが現状である。そこで、本研究においては国内で唯一稼働している大強度中性子施設である J-PARC 物質・生命科学研究所に設置されたビームラインにおいて斜入射小角中性子散乱 (GI-SANS) を試みた。J-PARC 反射率ビームライン「写楽」は薄膜試料の反射率測定を行う実験装置であり、本実験は同ビームラインの装置および検出器を用いて行った。

薄膜からの微弱な信号を入射ビーム強度の向上によって増加させるため、中性子ビームの集光ミラーの導入を行った。その結果、図 4 に示すようにビームの強度を約 4 倍にまで高めることに成功した。また検出器への迷光侵入を防ぐ中性子遮蔽体の導入によって、バックグラウンドとなる信号を約 30 %低減することができた。この結果、信号検出感度をこれまでの 3 倍向上させることに成功した。

試料としてポリメチルメタクリレート及びポリスチレンとのブロック共重合体 (PMMA-b-PS) を用いた (ポリスチレン部分鎖を重水素化)。表面自由エネルギーを中性にしたシリコン基板の上にトルエン溶

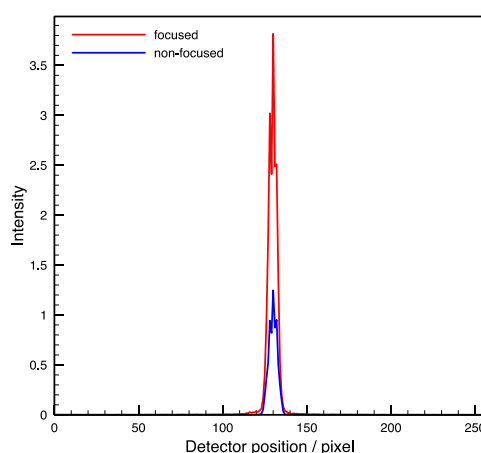


図 4. 集光ミラー導入前後のビームプロファイル

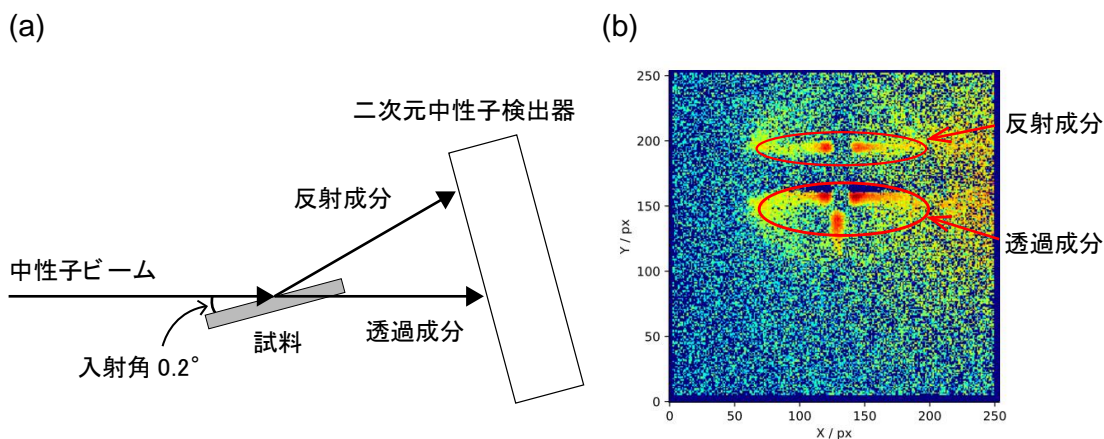


図 5. GI-SANS の測定光学系 (a) および散乱強度パターン (b)。

液をスピんキャストすることによって厚さ 200 nm の試料を作製した。試料基板は図 5 (a) に示す光学配置によって測定を行った。図 5 (b) は二次元検出器で検出された散乱パターンである。縦軸は試料薄膜法線方向に、横軸は平面方向に対応している。試料からの透過ビーム及び反射ビームの双方とも横軸方向にテールを引いており、試料に面内方向のドメイン構造が存在していることが示された。図 6 に示す反射成分について

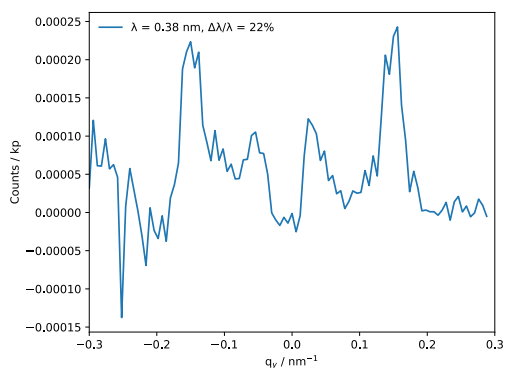


図 6. 反射成分の散乱強度プロファイル

散乱ベクトル  $q$  に対する強度プロファイルでは、 $q = \pm 0.16 \text{ nm}^{-1}$  の位置にピークが観測されており、試料におよそ 40 nm の周期構造が存在していることを示している。これは本測定に先だって行った斜入射 X 線散乱測定の結果とよく一致している。このように GI-SANS 測定を実現した。

以上のように、GI-SANS 測定が可能な中性子実験ビームラインの整備を行い、またそこに設置可能な超解像顕微鏡の構築を行うことで、両者の同時測定が可能なシステムを開発することができた。しかしこの後、ビームライン施設側で発生したスリットデバイス（中性子ビームの整形を行う機器）の不具合によって、顕微鏡と散乱の同時計測の実験を行うことができなくなった。

## まとめと今後の展開

局所的な構造を評価するために有効な顕微鏡法と、試料全体の平均構造を評価するのに有利な散乱法を組み合わせることで統合的な高分子材料の構造解析手法を実現する本研究は、超解像光学顕微鏡および斜入射中性子小角散乱のそれぞれの要素技術の開発

に成功し、両者の同時計測を可能にするシステムの実装段階にまで至ることができた。その実証実験は、中性子ビームラインのトラブルによって本研究課題の実施期間には行うことができなかったが、最も主要な研究開発の目的はほぼ達成できたものと考えている。ビームラインは2019年11月に復旧予定となっているため、今後ビームタイムを取得して実験を継続する予定である。

## **謝辞**

本研究に対しまして多大なご支援をいただきました江野科学振興財団に心より感謝申し上げます。