

SPring-8 におけるソフト界面科学研究の現状と近未来展望

Current Status and Future Prospects of Soft Interface Science at SPring-8

ソフト界面研究会

Soft Interface Science Research Group

荒殿 誠, 九州大学

飯村兼一, 宇都宮大学

Makoto Aratono, Kyushu University

Ken-ichi Iimura, Utsunomiya University

1. SPring-8 におけるソフト界面科学研究の現状

ソフト界面（気／液および液／液界面）に存在する分子膜の物性と構造の研究は、界面張力場での分子の静・動挙動を解明するという基礎科学的な重要性ばかりでなく、生体膜のような高分子組織体の機能や性質を理解するための基盤科学としても極めて重要であると認識され続けてきた。また近年では、新規薄膜物質創製などの化学合成・結晶成長などの二次元反応場として、産業応用の面でも注目されている。しかし、ソフト界面の解析は、固体界面のようなハード界面に比べて特殊な分光測定系を構築する必要があるなど、克服すべき問題も多いため立ち遅れている。本研究会ではこのような現状を打破すべく、これまで、XR (X-ray reflectometry)、GIXD (grazing incidence X-ray diffractometry)、および XAFS (X-ray absorption fine structure)法を中心に、SPring-8 を拠点として以下のような努力を重ねてきた。

GIXD・XR： 気／液界面については、ドイツ DESY Hasylab やアメリカ NSL の装置を用いた研究例が以前から報告されている。液／液界面の XR 測定に関してはアメリカ APS での反射率計が世界で唯一稼働しているのが現状である。ソフト界面の構造解析で世界の先頭に立つには、高輝度放射光を利用可能な SPring-8 における装置設計・構築が必須であると考え、測定系の構築ならびに高度化を推進してきた。

気／液界面の GIXD 測定計の構築は、まず広沢 (JASRI) らにより BL46XU で行われた。検出器としてシンチレーションカウンターを用いた構成であったが、光学系、試料セル、測定法に関する様々なノウハウを蓄積し、SPring-8 における気／液界面の GIXD 測定の基礎を完成させた。

気／液界面そして液／液界面への適用も目指したソフト界面専用の回折計の立ち上げは、宇留賀、谷田 (JASRI) らにより

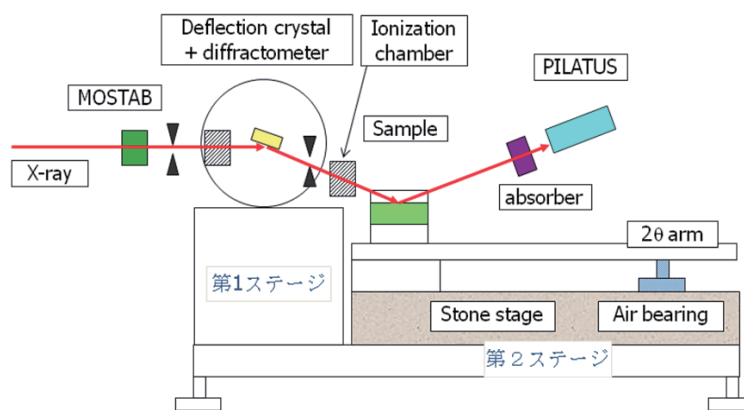


図1 ソフト界面回折計

BL37XUにて行われている。XR計測においては、回折計上の結晶を煽ることで試料界面へのX線の入射角の制御を行い、試料セルは入射X線に同期してその高さを調整する方式とした。また二次元ピクセル検出器PILATUSを導入し、反射光とバックグラウンド散乱光を同時に計測することにより、両者を瞬時に分離できる仕様とした。これにより従来、1～数時間を要していた測定時間を、数10秒～数分という極めて短時間に短縮することに成功している。

GIXD計測においても、PILATUS検出器の導入により、界面内と、界面に垂直な方向の構造情報が同時にかつ迅速に得られるようになり、気/液界面に対しては、計測時間3minが実現されている。また、試料セルに関しても様々な工夫がなされることにより、XR・GIXDの時間分解能に関しては世界最速レベルの測定システムとなっている。

XAFS: 渡辺(立命館大)、谷田(JASRI)らにより世界に先駆けて開発されたソフト界面の全反射XAFS測定は、図2のようなシステムでBL37XUまたはBL39XUで行なわれている。この測定法では界面吸着化学種を直接観察し、注目する元素の界面濃度、電子状態、原子レベルでの構造など、他の測定法では得ることが困難または不可能な情報を、あるがままの状態ですべて「その場」分析ができる。これまでに、気/液界面の亜鉛ポルフィリン錯体膜を始めとする様々な分子膜における分子配向測定や吸着イオンの構造解析等に成功している。最近、これまで極めて困難と考えられてきた液/液界面に対する測定にも成功し、今後の更なる発展が期待されている。

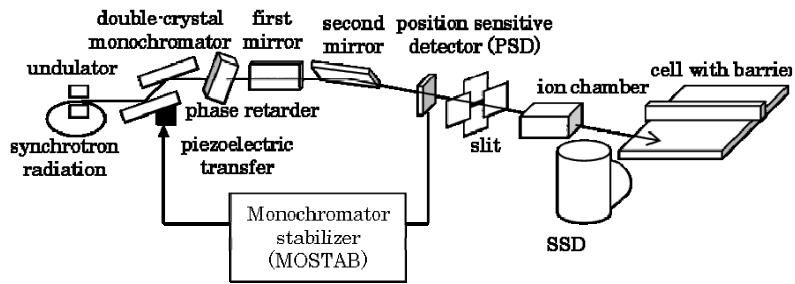


図2 ソフト界面全反射XAFS測定システム

2. 未解決課題、新規分野開拓のための放射光利用法・高度化のための提言

ソフト界面科学分野の重要な未解決課題の一つは、「分子膜におけるダイナミクスの理解」である。これまでの放射光を用いたソフト界面構造解析の研究は、世界的に見ても、測定に要する時間が制約となり、(準)平衡状態に達した分子膜を中心に行われてきた。従って、分子膜の形成過程のような極めて本質的な現象をはじめ、一旦形成された膜へのタンパクやイオンの吸着・脱着の過程、温度・濃度刺激や膜の圧縮等による膜構造の変化と最安定状態への緩和過程など、時間の関数として進行する現象に対する分子・原子レベルでの理解に関する研究は、ほとんどが手付かずの状態に残されている。一方で、試料は有機物が主であり、放射線損傷を受け易く、X線の照射時間はできる限り短時間に留めることが望ましい。

以上の理由から、本研究会では、発足当初から迅速測定法について検討を重ね、上述のように気/液界面のXR・GIXDでは数分以内での測定に成功している。今後は、XR・GIXD測定時間の更なる短縮化、およびXAFSに対しても時間分解測定法の開発を目指す。安定した迅速測定技術は極めて先端的であり、新規なソフト界面科学研究・産業応用の開拓に

もつながるものと期待できる。

GIXD・XR： ソフト界面回折計については、現行システムによる高精度なデータ計測能を保障しつつ、数秒から1分以内での更なる高速測定の実現を目指す。現状のシステムでは、X線の入射角度を変える毎にセルの高さを変えるため、高速移動を行うと試料界面の揺れによる反射強度の乱れが生ずる。これを解決するためには、試料位置を固定したままXR測定を可能とする回折計の構築が求められる。また、高角度での微弱な反射光とバックグラウンド散乱光を精度よく分離するために、検出器のより一層の高空間分解能化も望まれる。

XAFS： X線のエネルギー変更が高速で、かつX線強度と位置の変化を最小限に抑えられるシステムの開発が望まれる。また、ダイヤモンド結晶移相子は、特定のエネルギーにおいて同時反射により、XAFSスペクトルにノイズが生ずる。これを回避するために結晶の面内回転角を高速に自動調整するシステムの開発が望まれる。また、試料からの蛍光X線の検出を高効率で行うため、より大面積かつ高感度・高エネルギー分解能・高計数率を有する検出器の導入が望まれる。

3. 放射光利用促進のための将来設備の提言と研究組織

本研究会が主要技術として掲げているGIXD、XR、XAFS法は、ソフト界面構造を原子・分子レベルで明らかにする上で極めて強力な手法であり、本研究会メンバーはそれらの測定技術基盤をSPRING-8に確立している。しかしながら、必ず水平に存在する動かさない界面をその測定対象としていることから、ビームの振り下げを伴う独特の光学系配置が必要であり、その調整にはかなりの時間を要する。さらに、非常にデリケートな試料であるため、振動源から可能な限り隔離する必要もある。従って高効率・高精度の測定には、専用の実験ハッチに定盤と測定セル、光学系が常設されており、わずかな調整を行うだけで迅速に実験が可能となる設備環境が構築されることを切望している。専用ハッチの設置により、光や温度、ガス雰囲気によって影響を受けやすい生体関連物質などの不安定な試料に対する研究や、光照射・電気化学など「その場」環境下での反応研究への展開が飛躍的に推進することが期待される。

ソフト界面科学研究に対しては、材料物質創製・エネルギー・生命・環境科学また医療応用など、産業応用からの関心が急速に高まっており、これらへの潜在的ニーズは非常に大きいと期待されている。関連学問分野や関連産業分野との連携・協力関係を常に視野に入れて活動をする必要がある。