

提出 2011 年 9 月 21 日

## 会合議事録

研究会名：2011 年度 第一回高分子科学研究会

日 時：2011 年 8 月 6 日（土） 午後 1 時 30 分～午後 5 時 40 分

場 所：中央管理棟 上坪講堂

出席者：（議事録記載者に下線、敬称略）

計 26 名

（豊田工大） 田代孝二、山元 博子、吉岡 太陽、（京都大学） 奥田浩司、井上倫太郎、（JASRI） 増永啓康、岩本裕之、安田伸広、小川紘樹、高野琢、太田昇、（三井化学） 笹川知由、三田一樹、（神津精機） 福本祐史、（東レ） 菅谷博之、三原崇晃、田中健太郎、（DIC） 小池淳一郎、（クラレ） 浅田光則、勝部勝義 （住友化学） 濱松浩、（RIKEN） 引間孝明、（東洋紡） 船城健一、今井徹、末井匠、村瀬浩貴

議題骨子：高速、微小、異常散乱技術の展開

議事内容：

我が国における高分子科学へのアンジュレーター放射光導入が本格的にはじまっているが、この超強力な光を如何に利用するか、このことを十分に認識、把握していることが今後の高分子科学発展の重要な鍵となる。そこで今回の研究会では、アンジュレーター放射光の特徴を活かして高速、微小、異常散乱の観点で研究を展開している三名の講師に、最新の研究事例について報告していただき、質疑応答を行った。

（1）小角領域における高速時間分割 2 次元 X 線回折・散乱測定：その基礎と応用 （高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 岩本 裕之 氏）

速い生命現象の解析は極めて困難であるが、筋肉の場合は、ステップ伸張やゲージド化合物閃光分解などの手法を用いると放射光を用いた高速同期 X 線回折の測定が可能となる。この実験のためには、特に強い光源と速い検出器が必要となるが、演者は、ヘリカルアンジュレーター光源を備える SPring-8 BL40XU とイメージインテンシファイヤ付き CCD 検出器との組み合わせを用

いた。これ以外の検出器として、MarCCD とチョッパーを組み合わせたサブミリ秒の測定例 (Dickinson et al, *Nature*,2005) や、ワイヤ検出器、半導体型、Pilatus などについても解説いただいた。BL40XU では、C7770 型 3 CCD 検出器を用いており、3 枚の CCD を用いることで、3.4ms/frame(640x480 ピクセル)の高速フレームレートを実現している。またイメージインテンシファイヤの蛍光体の選択も重要であり、減衰の速い P46 蛍光体は 0.5ms で減衰するので有効とのことであった。また CMOS 型高速カメラ (Phoron SA5) も有効であり、1024x1024 ピクセルで 7000frames/s の高速フレームレートでの撮影が可能である。生体材料は照射損傷を受け易い。筋肉の場合は照射時間 3 秒が限界であり、試料を移動しながら測定する対策が必要であり、試料ステージの移動、X 線シャッター、筋肉に歪を与えるサーボなどを同期駆動させるシステムが開発された。昆虫は、高い周波数ではばたく必要があるが、羽の動きと筋電図のインパルスが同期しないのが特徴である (非同期型)。すなわち、低いインパルス頻度でカルシウム濃度を一定に保ち、飛翔筋が自励振動する。この過程を維持するためには、2 つの筋肉が相互に張力を与え合うことが重要となる。非同期型の特徴として飛翔筋の結晶性が高いことを実際に BL40XU で測定した繊維回折図形を示していただいた。講演後は、その繊維図形の詳細な解析に関する討論や、自由電子レーザーの応用の可能性などの質疑を行った。

(1) 高輝度集光 X 線ビームを利用した極微小単結晶構造解析  
(高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 安田 伸広 氏)

BL40UX にて 2006 年から 2010 年に実施したプロジェクト「ピンポイント構造計測技術」(CREST) での成果を中心に、サブマイクロメートル、ナノメートルオーダーの極微小単結晶を用いての構造解析事例を紹介いただいた。一つの事例として、DVD 材料の相変化の時間分解測定がある。すなわち、X 線チョッパーを用い、回転ステージ上の DVD に 1 kHz でレーザーと X 線を交互に照射し、DVD 材料のアモルファスから結晶への変化過程およびその逆過程の時間分割測定を実施した。極微小単結晶構造解析は、小さな結晶しか作れない材料や、危険・放射性・希少などの理由で多量の試料が使えないものなどに有効である。さらにデータの精密度も向上する。すなわち吸収や消衰効果が小さくなり、ほぼ完全結晶からの回折が得られる。また、結晶が小さいと反応時のひずみの影響を受けにくいことも有利に働く。極微小結晶構造解析のためには、①高輝度かつ位置安定性の高い光源、②集光光学系、③精密な回折計が必要で

ある。②に関しては、結晶のみに X 線を照射することによるバックグラウンド低減、③は、集光部分で安定して結晶を回転させるために必要である。ピンポイント構造計測装置では、2種類のゾンプレートを目的に応じて使い分けていた。High Flux Type でビーム径  $1.20 \times 1.49 \mu\text{m}$  (15keV)、High Resolution Type で  $79 \times 87 \text{nm}$  (8keV) の集光ビームが得られる。High Flux Type では、 $3.1 \times 10^9 \text{ photons/s}/\mu\text{m}^2$  のフラックスが得られ、これは例えば Bending magnet である BL02B1 のサジタル集光で得た  $150 \mu\text{m}$  ビームのフラックス ( $10^6$  オーダー) よりも遥かに高いフラックスである。高精度ゴニオメーターは、偏心誤差  $\pm 250 \text{nm}/360^\circ$  の精度をエアーベアリングで達成している。また、試料位置をビーム位置に正確に設置するための望遠顕微鏡による試料観察システムを備えている。これらの高精度システムにより、 $600 \times 600 \times 300 \text{nm}$  のチタン酸バリウム結晶の構造解析に成功した (公式記録ではチャンピオンデータ)。また、 $1 \mu\text{m}$  角の結晶ならば、吸収・消衰補正をしなくても問題ないことを証明した。さらに、固相反応後に結晶が微細化してしまうような物質 (例: MDBS の TBS 反応) では、従来は微細化した結晶を溶解・再結晶化して構造解析を実施していたが、極微小結晶構造解析法を用いれば、こわれた結晶から直接構造解析が可能である利点も示された。

## (2) 異常小角散乱法の相分離組織評価への応用

(京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 奥田 浩司 氏)

金属内部の析出物の大きさと分布は材料強度に直接関係しており、その解析は重要である。透過型電子顕微鏡でも観測可能ではあるが、散乱法の方が定量化に優れている。一方、原子番号の近い金属の組み合わせ (例えば Fe と Cu、Al と Mg や Si など) では、通常の X 線散乱では組成変化によるコントラストが低い。異常散乱を用いると高コントラストが得られるメリットが生じる。また、変形下でのその場 (in-situ) 測定は重要であるが、一般に変形下での相分離では等温下での相分離よりも散乱強度が低い。異常散乱が有効となる。異常散乱は、入射 X 線のエネルギーが元素の吸収端エネルギーに近い時に散乱因子が変化することを利用した方法である。入射 X 線のエネルギー (波長) を変えて測定するが、この際にエネルギーに応じてディテクターの効率などが変化する。これらを補正する必要があり、悪くても 5% 以下の標準偏差に押さえないと良い解析はできない。2成分混合系として Cu と Co を例にとって詳しく説明をいただいた。Cu と Co の組み合わせの場合、Co

の吸収端に近いエネルギーを選択すると高いコントラストでの散乱が得られる。また、Cu と Co の散乱因子が等しくなる波長を選択するとゼロコントラストにもすることができる。このように選択するエネルギーによってコントラストが変化する現象を利用すると、例えば、広い波数ベクトル  $q$  で得た散乱強度プロファイルの、どの  $q$  領域が析出物（すなわち組成分布）に由来する散乱であるのか判定することができる。また、Si 基板上の高分子の GI-SAXS 測定を実施する際に、Si との界面反射からの動力学的効果の取り扱いが難しくなるが、Si の吸収端の波長で実験するとこの効果を消すことができる。異常散乱を用いて Zr 金属ガラスの構造を密度/構造ゆらぎと組成ゆらぎに分離して解析した事例についても紹介された。ガラスといえども短距離秩序は存在し、それは電子顕微鏡ではうまく見えないが、異常散乱を用いると観測することができる。異常散乱と広角回折の同時測定の事例も紹介されたが、同時測定においては SAXS と WAXD を同じ検出器で測定しないと判断を誤るケースがあることを指摘された。高分子系での測定でも注意を要する点であり、講演後の討論でもこの点についての議論がなされた。

\*\*\*\*\*

3 件の講演は、生物、低分子化合物や金属を試料にもちいた研究例であったが、高速同期測定、微小部測定、元素組成分布解析という観点でいずれも高分子系に応用可能な技術であり、大変有意義な講演会であった。今後もこのような交流を継続して実施してゆきたい。

以上