

機関番号：14101
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20360425
 研究課題名（和文）フォーカシング斜入射小角散乱測定のための多チャンネル型湾曲楕円柱ミラーの開発
 研究課題名（英文）Development of a Physically Bent Cylindroid Mirror for Grazing-Incidence Small-Angle Scattering with a Focused Neutron Beam
 研究代表者
 鳥飼 直也（TORIKAI NAOYA）
 三重大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：70300671

研究成果の概要（和文）：カメラ長が短い中性子反射率計のビームライン上で斜入射小角散乱（GISAS）測定を実現するために、平面フロートガラス上に作製された高性能中性子スーパーミラーを種々の方式によって物理的に湾曲させて集束光学素子を試作し、それらのビーム集束性能をパルス中性子を使って比較評価した。単一の湾曲ミラーを用いて、鉛直方向および水平方向ともに、目標値であったビーム幅が約 1mm の集束中性子ビームを入射スリットから約 4m 離れた位置において作り出すことに成功した。

研究成果の概要（英文）：To realize a grazing-incidence small-angle scattering measurement on a neutron reflectometer with relatively short camera length, focusing devices using a cylindrically bent supermirror coated on a flat float glass substrate were developed. They have been characterized with pulsed neutrons, and the neutron beam was successfully focused into about 1mm width in either vertical or horizontal direction using the bent mirror with the focal distance of about 4 m.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2008 年度 | 5,100,000 | 1,530,000 | 6,630,000 |
| 2009 年度 | 4,400,000 | 1,320,000 | 5,720,000 |
| 2010 年度 | 4,600,000 | 1,380,000 | 5,980,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,100,000 | 4,230,000 | 18,330,000 |

研究分野：高分子物性

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：斜入射小角散乱，中性子湾曲楕円柱ミラー，中性子ビーム集束，中性子反射率計，ソフトマター，面内ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

物質界面や薄膜の精密な構造観察に、サブ nm スケールの高い空間分解能を有しかつ非破壊でその場観察が可能な中性子反射率（NR）法が広く活用されている。これまで NR 法は、試料表面に対して入射角と反射角が等しい位置に見られる鏡面反射を主に観測し、試料深さ方向の構造観察法として様々な研究分野で多用されてきた。しかし、鏡面反射は、試料の面内方向に構造を平均化して

いるために、この方向の詳細な構造の解析には原理的に適さない。

一方、物質界面や薄膜が形成する面内方向の nm スケールの構造や密度揺らぎを捉えるために、中性子に比べて圧倒的に高い輝度を有する放射光 X 線をプローブとした斜入射小角散乱（GISAS）測定により物質界面研究が盛んに展開されている。しかし、複合高分子や脂質等の軽元素を主成分とする多成分ソフトマターの界面ナノ構造の観測には、X 線

ではなく、重水素ラベルによって多成分系内にその物理的な性質を大きく変えることなくコントラストを付与できる中性子をプローブとする GISAS 測定が不可欠である。

これまでに中性子でも GISAS 測定が数例実施されているが、いずれもスリットコリメーションにより入射ビームを単に小さく切り出すことで中性子ビームの殆どを無駄にし、また装置としては全長が非常に長い通常の透過型の小角中性子散乱装置が利用された。国内では、本研究の研究分担者である古坂を中心として、楕円の部分的な曲面を有する基板の上に作製した中性子スーパーミラーにより集束型のコンパクトな小角散乱装置の開発が精力的に進められている。

2. 研究の目的

本研究では、ソフトマターが物質界面や薄膜中において自発的に形成する面内方向のナノ構造の観測に有力な GISAS 測定をカメラ長の短い中性子反射率計で実現するために、平面基板上の高性能中性子スーパーミラーを物理的に湾曲させて楕円柱形状の集束光学素子を開発する。定量的には、入射スリットから約 4m 離れた検出器の面上で、中性子を幅 1mm に集束させることを目標値とする。また、集束中性子ビームによる GISAS 測定法の確立および同手法による今後の研究展開のために、複合高分子やリン脂質等から種々の形態の膜状試料を調製し、それらが示す界面構造・物性を他の測定手段を用いて明らかにする。

3. 研究の方法

平面基板上の高性能中性子スーパーミラーを物理的に湾曲させて楕円柱形状を作るために、異なる方式のミラーホルダーを試作し、それらにより作り出される単一湾曲ミラーのビーム集束性能をパルス中性子を使って評価した。中性子スーパーミラーとして、主に、厚み 2mm の平面フロートガラス上に作製された、Ni の 2.5 倍の全反射臨界角を有する Ni/Ti スーパーミラー (500mm×100mm) を使用した。反射率計で用いられる一方向に極端に幅の広い矩形の中性子ビームに適用するために、ここでは鉛直方向と水平方向の各々に対応する集束光学素子を試作した。鉛直方向については大強度陽子加速器計画 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設の BL16 に設置された試料水平型中性子反射率計 ARISA-II で、水平方向については北海道大学 45MeV 電子線形加速器施設の冷中性子ビームラインで、パルス中性子を用いたビーム集束実験を実施した。

また、GISAS 測定の試料準備として、LB 膜作成装置やスピコーター等を利用して、複合高分子やリン脂質等のソフトマターで

種々の形態の膜状試料を調製し、光学顕微鏡、X 線散乱、表面圧測定等によりそれらの界面構造および物性を調べた。

4. 研究成果

試作した湾曲ミラーのビーム集束性能を、(1) 鉛直方向および (2) 水平方向の別に以下にまとめる。

(1) 鉛直方向のビーム集束

U 字型の形状で、スーパーミラーの設置面に沿って精密な機械加工により楕円面が作られたミラーホルダーを試作し、その楕円面にスーパーミラーを自重による力だけで押し当てる方式でミラーの湾曲を試みた。楕円面の形状は、長径 4,300mm、短径 35.8mm の楕円から切り出された短軸中心の対称な上に凸の曲線で、ミラーホルダーの長手方向に沿って楕円面の高低差は最大で 120 μm 設けられた。このミラーホルダーにミラー面を下にしてスーパーミラーをセットした。パルス中性子を用いた実験により、入射スリットの幅が 1mm の時に、このスリットから 4.3m 下流のミラーの設計焦点位置において、図 1 に示すように、湾曲ミラーによって得られたビームの半値幅がミラーを用いない場合の約 1/9 になり、ピーク強度は約 9 倍に増加した。入射スリット幅が 1.6mm より広くなると、スリット幅によって、中性子のピーク強度は増加せずピーク形状がフラットになり、半値幅が増加した。一方、入射スリット幅が 0.8mm より細くなると、スリット幅の減少に伴って、中性子の半値幅は殆ど変わらずに、ピーク強度が急激に減少した。このことから、このミラーホルダーにより得られた湾曲ミラーはビーム幅が 0.8mm 以下の中性子ビームを集束させるのに十分正確に楕円柱形状を作れていないことが明らかになった。

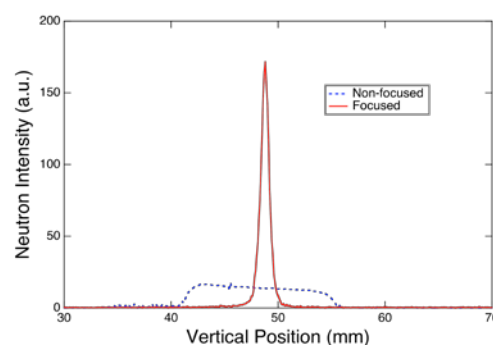


図 1 鉛直方向について湾曲ミラーの有無によって得られた設計焦点位置における中性子の空間分布の比較

(2) 水平方向のビーム集束

水平方向については、スーパーミラーを立てた状態を保持しながら湾曲させる方式を 4 通り試みた。その内、申請時に計画していた

厚み0.6mmの非常に薄い平面シリコン基板をミラーホルダーの曲面にネジの締め付けによる力で固定する方式では、基板が薄すぎるために、却ってネジの締め付けで局所的に力が加わることでミラー面が複雑に湾曲し、中性子ビームを集束させることが出来なかった。また、真空チャックによりミラーホルダー上に設けられた曲面にミラーを固定する方式も試みたが、以下に示す2つの方式を上回るビーム集束性能は得られなかった。

①ミラーホルダーにセットした平面スーパーミラーの背面とホルダーとの間に左右両側から楔状のプレートをマイクロメーターを使って差し込み、ミラー中心に対して対称な位置に取り付けられた2つの支持治具を支点にミラーを湾曲させた。支点間の距離が一定の条件では、ミラーで反射された中性子ビームのピーク強度および半値幅は楔状プレートの移動量に依存することが判った。楔状プレートを初めの位置から33.75mm移動させた時に、1mm幅の入射スリットからの中性子を4.3m下流の焦点位置で約1.5mmの幅まで集束させることに成功した。レーザーを用いた精密表面形状計測により、湾曲ミラーの表面形状を長手方向に沿って計測したところ、図2に示すように、楕円ではなく、放物線で良く近似される形状であることが明らかになった。このミラーホルダーは、設置するビームラインに応じて、その場で、ミラーの湾曲条件を調整できることが利点である。その一方で、このホルダーでは、ミラーをセットする際の再現性が保証されないこと、また複数のミラーを同時に湾曲させる多チャンネル型への発展が難しいことが欠点として挙げられる。

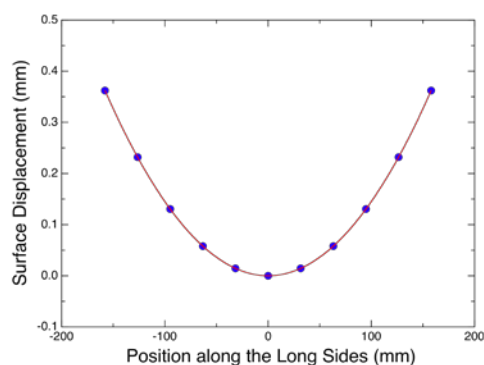


図2 水平ビーム集束のために楔状プレートの差し込みにより得られた湾曲ミラーの表面形状

②前述の鉛直方向のビーム集束に用いたミラーホルダーを利用して、水平方向のビーム集束についても試みた。スーパーミラーを立てた状態でホルダーの楕円面に適度な力で

押し当てるために、細長いアルミ製プレートを用いてミラーの上下端部をネジで抑え、そのミラーとの間にスペーサーとして緩衝材を挟むことで可能な限り過剰な力が局所的にミラーに加わらないようにした。このようなホルダーを用いて湾曲させたミラーを使い、入射スリットの幅を1mmとした時に、このスリットから4.3m下流の焦点位置の検出器面上で、中性子ビームを半値幅で約1.2mmに集束させることに成功した。また、ミラー面の一部分に選択的に中性子を入射することで、図3に示すように反射ビームに対するミラー面の各部分からの寄与が明確になった。この方式のミラーホルダーを発展させ、中性子反射率計で用いられる極端に幅の広いビームを集束させるために必要な、複数のミラーを同時に湾曲させる多チャンネル型ミラーの構築が期待できる。

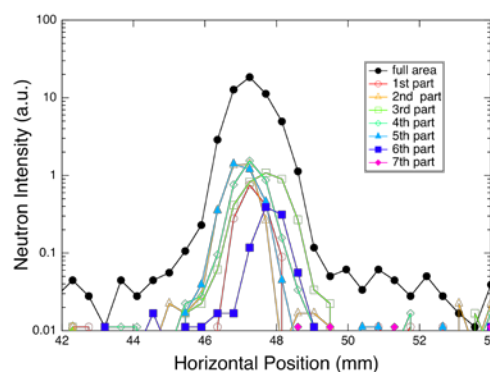


図3 水平方向についての湾曲ミラーの全面および部分的な面で反射された中性子の空間分布

集束中性子ビームによる新規なGISAS測定法の確立および同手法による今後の研究展開の準備として、複合高分子やリン脂質等から調製した種々の形態の膜状試料について、光学顕微鏡、X線散乱による構造観察、LB膜作成装置を利用した表面圧測定により、それらの界面構造・物性を明らかにした。

(1) 疎水性のポリスチレン (PS) と水溶性のポリエチレンオキシドを構成成分とする二元および二成分三元ブロック共重合体を空気-水界面上に展開して得た膜状試料について、表面積に対する表面圧変化をLB膜作成装置を用いて計測した。これらブロック共重合体を示す表面圧は、分子構造の違いには殆ど関係なく、寧ろ、それらの組成に強く依存することが明らかになった。このような複合高分子が空気-水界面上で形成する面内方向の凝集・相分離構造、表面ミセル等のその場構造観察に中性子によるGISAS測定が有力である。

(2) 異なる性状の溶媒から調製した、PS とポリブタジエンを構成成分とする二元プロ

ック共重合体の溶液をシリコン基板上にスピコートし、得られた薄膜の表面構造を光学顕微鏡により観察した。トルエン、p-ジオキサンを用いた場合には表面に殆ど乱れの見られない理想的な薄膜が得られたのに対し、シクロヘキサンでは薄膜表面に分子サイズより遥かに大きな μm スケールで比較的大きな揃った凹凸構造が形成された。このような比較的大きな凹凸構造を有する薄膜中での複合高分子の相分離構造の形成過程のその場観察に中性子のGISAS測定による展開が期待される。

(3) 異なる溶媒を用いて調製したPS溶液にヒュームドシリカを添加して、シリカ表面に対するPSの吸着状態の違いを作り、それら懸濁液をシリコン基板上にスピコートして得たコンポジット薄膜について、光学顕微鏡による表面構造観察と放射光X線をプローブとするGISAS測定により薄膜中のシリカの分散状態・凝集構造を調べた。このようなシリカを添加したコンポジット薄膜では、X線、中性子のどちらに対してもシリカの散乱長密度が高いため、同一試料であれば同じ構造を反映した散乱が原理的には観測される。ここでX線を用いて予め構造解析した試料は、中性子でのGISAS測定法の確立に有用なテスト試料となり得る。また、X線に対する大きなコントラストを持たないラテックス等を添加したコンポジット薄膜については、重水素ラベルによる中性子のGISAS測定が力を発揮する。

(4) リン脂質の二分子膜を構成単位とするベンチルやラメラ構造について小角・広角X線散乱測定を行い、脂質分子中の不飽和炭化水素鎖の含有量の違いで二分子膜の膜厚が変化すること、またラフト構造のモデル系である混合脂質膜において高分子の添加に伴って働く浸透圧効果によりガングリオシドの有無で異なる構造変化が誘起されることを明らかにした。今後、リン脂質や膜タンパク質等の多成分混合系で、空気-水界面上の展開膜あるいは固体基板上での支持膜に対して中性子のGISAS測定を行い、生化学反応の重要な場としての役割を担う膜中のnmスケールの密度揺らぎ(ラフト・ドメイン)を直接捉えることで、細胞内における情報伝達機構の理解が大きく進むことが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① N. Torikai, N. L. Yamada, H. Sagehashi, T. Sugita, S. Goko, M. Furusaka, Y. Higashi, M. Hino, T. Fujiwara, H. Takahashi, Development of a Physically

Bent Cylindrical Mirror for Beam Focusing for a Pulsed Neutron Reflectometer, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 掲載確定

② H. Takahashi, K. Fujita, T. Fujiwara, H. Niko, B. Guerard, F. Fraga, N. Iyomoto, The transparent microstrip gas counter, *Nucl. Instr. and Meth. A*, 査読有, 623, 2010, 123-125.

③ T. Onai, M. Hirai, Morphology transition of raft-model membrane induced by osmotic pressure: Formation of double-layered vesicle similar to an endo-and/or exocytosis, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 247, 2010, 012018-1-11.

④ H. Takahashi, T. Hayakawa, K. Ito, M. Takata, T. Kobayashi, Small-angle and wide-angle X-ray scattering study on the bilayer structure of synthetic and bovine heart cardiolipins, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 査読有, 247, 2010, 012021-1-8.

[学会発表] (計8件)

① 島津崇, 鳥飼直也, 川口正美, 分散媒の違いにより作り出されるヒュームドシリカ/ポリスチレン薄膜凝集構造, 第60回高分子学会年次大会, 平成23年5月25日(発表確定), 大阪国際会議場(大阪市北区)

② 鳥飼直也, 山田悟史, 下ヶ橋秀典, 東保男, 杉田幸, 古坂道弘, 日野正裕, 藤原健, 高橋浩之, 中性子反射率計用の垂直・水平集束湾曲楕円柱ミラーの開発, 日本中性子科学会第10回年会, 平成22年12月11日, 東北大学片平さくらホール(仙台市)

③ T. Fujiwara, H. Takahashi, B. Shi, N. Torikai, N. Yamada, M. Uesaka, 2-Dimensional He-3 M-MSGC with Floating Pads, IEEE Nuclear Science Symposium, 平成22年10月28日-11月7日, Knoxville Convention Center(Knoxville, TN, USA)

④ M. Hirai, Morphology transition of raft-model membrane under osmotic pressure, JST ERATO and CREST Joint Symposium, 平成22年9月2日, SPring-8(兵庫県佐用町)

⑤ 鳥飼直也, 山田悟史, 東保男, 杉田幸, 古坂道弘, 日野正裕, 中性子反射率計用の集束湾曲楕円柱ミラーの開発と特性評価, 日本中性子科学会第9回年会, 平成21年12月10日, いばらき量子ビーム研究センター(茨城県東海村)

⑥ 杉田幸, 鳥飼直也, 山田悟史, 藤田文行, 本間彰, 岩佐浩克, 石川直樹, 奥澤康裕, 日野正裕, 古坂道弘, 2回反射入射系を持つ試料水平型パルス中性子反射率計の開発, 日本中性子科学会第9回年会, 平成21年12月10日, いばらき量子ビーム研究センター(茨城

県東海村)

⑦ T. Onai, M. Hirai, Wide-angle X-ray scattering study of pH dependence on the structure of the vesicle containing glycosphingolipid under osmotic pressure, 第45回日本生物物理学会年会, 平成21年10月30日, アスティとくしま(徳島市)

⑧ 鳥飼直也, 山田悟史, 東保男, 杉田幸, 古坂道弘, 日野正裕, 中性子反射率計用の湾曲楕円柱ミラーの開発と特性評価, 日本中性子科学会第8回年会, 平成20年12月1日, 名古屋大学豊田講堂(名古屋市千種区)

⑨ 高橋浩, 鳥飼直也, F. Hullin-Matsuda, 小林俊秀, J. R. P. Webster, リン脂質単分子膜中におけるジアシルグリセロールの構造を中性子反射率測定で探る, 日本中性子科学会第8回年会, 平成20年12月1日, 名古屋大学豊田講堂(名古屋市千種区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥飼 直也 (TORIKAI NAOYA)
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70300671

(2) 研究分担者

古坂 道弘 (FURUSAKA MICHIMIRO)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60156966
平井 光博 (HIRAI MITSUHIRO)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00189820
高橋 浩 (TAKAHASHI HIROSHI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80236314

(3) 連携研究者

日野 正裕 (HINO MASAHIRO)
京都大学・原子炉実験所・准教授
研究者番号: 70314292
高橋 浩之 (TAKAHASHI HIROYUKI)
東京大学・大学院・工学系研究科・教授
研究者番号: 70216753
東 保男 (HIGASHI YASUO)
高エネルギー加速器研究機構・共通基盤研究施設・教授
研究者番号: 70208742
山田 悟史 (YAMADA NORIFUMI)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教
研究者番号: 90425603