

回折 X 線明滅法を用いた結晶性高分子表面の分子動態計測

稲益礼奈^{1,2}, 新井達也¹, 野澤俊介³, 三尾和弘⁴, 佐々木裕次^{1,4}¹東京大学 大学院新領域創成科学研究科, ²ダイキン工業 株式会社, ³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, ⁴産業技術総合研究所

Measurement of Molecular Dynamics on Crystalline Polymer Surfaces Using Diffracted X-ray Blinking Method

Rena INAMASU^{1,2}, Tatsuya ARAI¹, Shunsuke NOZAWA³, Kazuhiro MIO⁴, Yuji C. SASAKI^{1,4}¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, ²DAIKIN INDUSTRIES, LTD.,³IMSS, High Energy Accelerator Research Organization, ⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Abstract

高分子表面は異種相と接しているためバルクとは異なる分子鎖構造をとり、撥水性や接着性など多様な機能性を示す。機能性発現のメカニズム解明のためには表面分子運動性の計測が重要であるが手法は限られており、特に秒スケール以下で計測する手法はなかった。そこで高分子表面について秒スケール以下の短い時間分解能で分子運動性を検出する微小角入射 X 線回折明滅 (Grazing Incidence Diffracted X-ray Blinking : GI-DXB) 法を提案したので紹介する。

1. はじめに

高分子表面はバルクとは異なる分子鎖構造をとり、撥水性や接着性などの機能性を発揮することが知られている。この機能性発現のメカニズムを解明するためには、高分子表面における分子鎖凝集構造や相分離などの高次構造の動態を計測することが重要である。例えば撥水性高分子の一種であるフルオロアルキルアクリレート高分子は、フルオロアルキル側鎖が長く結晶性を有するとき撥水性が高く、側鎖が短く結晶性を示さないときは撥水性が低いことが報告されている [1]。つまり、分子運動性がその物性に影響を及ぼすことから、高分子表面を時分割計測し分子運動性を評価することは機能性表面を設計する上で非常に有用であると考えられる。高分子表面の高次構造を計測する手法としては、微小角入射 X 線回折 (GIXRD) 法や微小角入射 X 線散乱法などが用いられているが、秒スケール以下の短い時間分解能で高分子表面を計測する手法は報告されていなかった。

近年、生物物理学の分野でタンパク質 1 分子の運動性を観察する手法が開発されている。2018 年に提案された回折 X 線明滅 (DXB: Diffracted X-ray Blinking) 法 [2] は、計測対象のタンパク質を金ナノ粒子でラベルしその X 線回折強度揺らぎを検出することで、nm レベルの空間分解能とミリ秒スケール以下の時間分解能でタンパク質 1 分子の運動性を可視化する手法である。現時点では 890 ナノ秒を最高速度とする時分割計測が報告されている [3]。DXB 法は単色 X 線を用いて計測するため、放射光施設のみならずラポの X 線光源でも計測可能であり、マシンタイムの制限なく安価で簡便に計測を実施できる利点がある。さらにはラ

ベルを使用せずに、結晶性タンパク質 [4] や結晶性無機材料 [5]、および結晶性高分子 [4] の回折からも各結晶構造の運動性を算出できる。加えて最近では小角散乱領域においても同様の方法で運動性情報が得られることも示唆されている [6]。

本研究では GIXRD 法と DXB 法を組み合わせ、秒スケール以下の短時間分解能で高分子表面の分子運動性を計測する手法として GI-DXB 法を提案した [7] ので報告する。

2. 実験方法

2-1. サンプル調製

測定サンプルには撥水性を示す結晶性高分子として poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate}(PC8FA) (モノマーを東京化成工業から購入し、ラジカル重合にて得た) を選択した。PC8FA の構造式を Fig. 1 に示す。溶液をそれぞれポリイミドフィルム上とシリコン基板上にスピコートし、前者をバルクの測定試料に、後者を表面の測定材料とした。

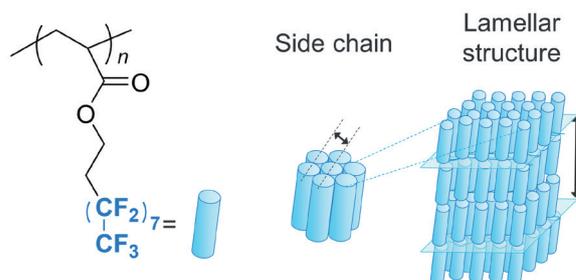


Figure 1 Schematic chemical structure of PC8FA

また試料は PC8FA の融点 (75°C) 以上である 120°C で 10 分間アニールした。

2-2. X線装置のジオメトリと計測条件

X線回折測定は PF-AR NW14A の他, ラボ X線光源 (MicroMax-007 HF, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) を用いて行った。1 フレームあたりの露光時間は 500 ms に設定し, 2000 フレームの回折像を連続取得した。バルクの測定 (Fig.2 (A)) は, 従来の DXB 測定と同様にサンプルに X線を透過させて測定した。今回提案する GI-DXB 法 (Fig.2 (B)) では, 薄膜表面の情報を得るため GIXRD のジオメトリにした。GIXRD は X線の全反射現象を利用しており, 臨界角以下で X線を試料に入射すると境界面に生じるエバネッセント波により表面のみの情報を得る測定手法である。今回 GI-DXB 法では入射角を制御するため二軸ゴニオメーターを用いて, 試料表面すれすれに X線を入射し薄膜試料の表面分子運動性を計測した。PC8FA の全反射臨界角は密度から 0.18° と見積もり, 表面および薄膜全体に関する情報を得るために, それぞれ入射角を約 0.07° と 0.22° に設定して測定を実施した。

2-3. 回折 X線明滅法 (DXB)

Fig. 3 で DXB 測定の解析手順を示す。回折像を連続撮影すると, 結晶部の回転運動によって回折輝点が明滅する。本研究の DXB 測定では, 500 ms の時間分解能で 2000 枚の回折画像を連続取得して, この回折強度揺らぎを計算した。画像群を ImageJ に取り込み各ピクセルの回折強度を抽出し, 入射光強度 (I_0) で補正した。補正後の強度揺らぎについて, 自己相関関数 (ACF: Autocorrelation Function)[6]

を算出した。

$$ACF = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle}$$

ここで $\langle \rangle$ は時間平均を示し, $I(t)$ は回折強度と τ は遅延時間を示す。ACF に対して以下の指数関数曲線でフィッティングして減衰定数を求めた。この際, 定数 $y_0 > 0$, 振幅 $A > 0$, および減衰定数 $T > 0$ の条件についてフィッティングを行った。

$$f(t) = y_0 + A \exp(-Tt)$$

運動特性は減衰定数 T の分布によって評価され, 大きな減衰定数は速い分子運動性を, 小さな減衰定数は遅い分子運動性を示す。全ピクセルの減衰定数をヒストグラムに表しガウス分布でフィッティングし, そのピーク位置を比較値に用いた。

3. 実験結果

Fig. 4 に 500 ms/frame を 2000 フレームで積算した PC8FA の二次元回折像を示す。Fig. 4 の広角側側の回折リング ($2\theta = 18^\circ$; $d = 0.5 \text{ nm}$) は, フルオロアルキル側鎖の hexagonal packing に由来し, 低角付近の回折 ($2\theta = 5.5^\circ$; $d = 1.6 \text{ nm}$) はラメラ構造に対応している [9]。また GI-DXB 測定では面内方向に側鎖由来の, 面外方向にラメラ構造由来の回折パターンが観測された。側鎖由来の回折パターンについて ACF 解析を行ったところ, DXB (バルク) では減衰定数は $2.63 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であり, GI-DXB では入射

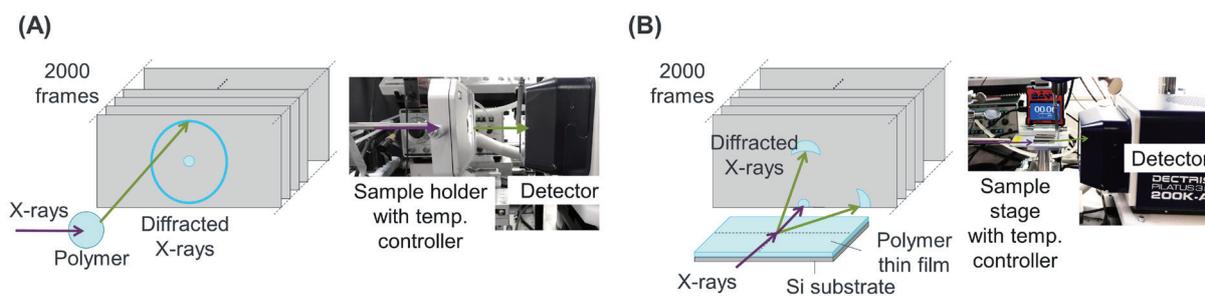


Figure 2 Schematic images of DXB(A) and GI-DXB(B).

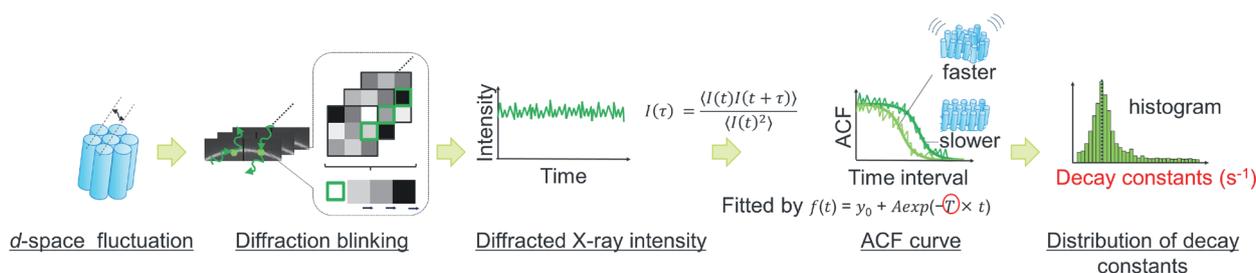


Figure 3 Schematic images of the analysis procedure of DXB.

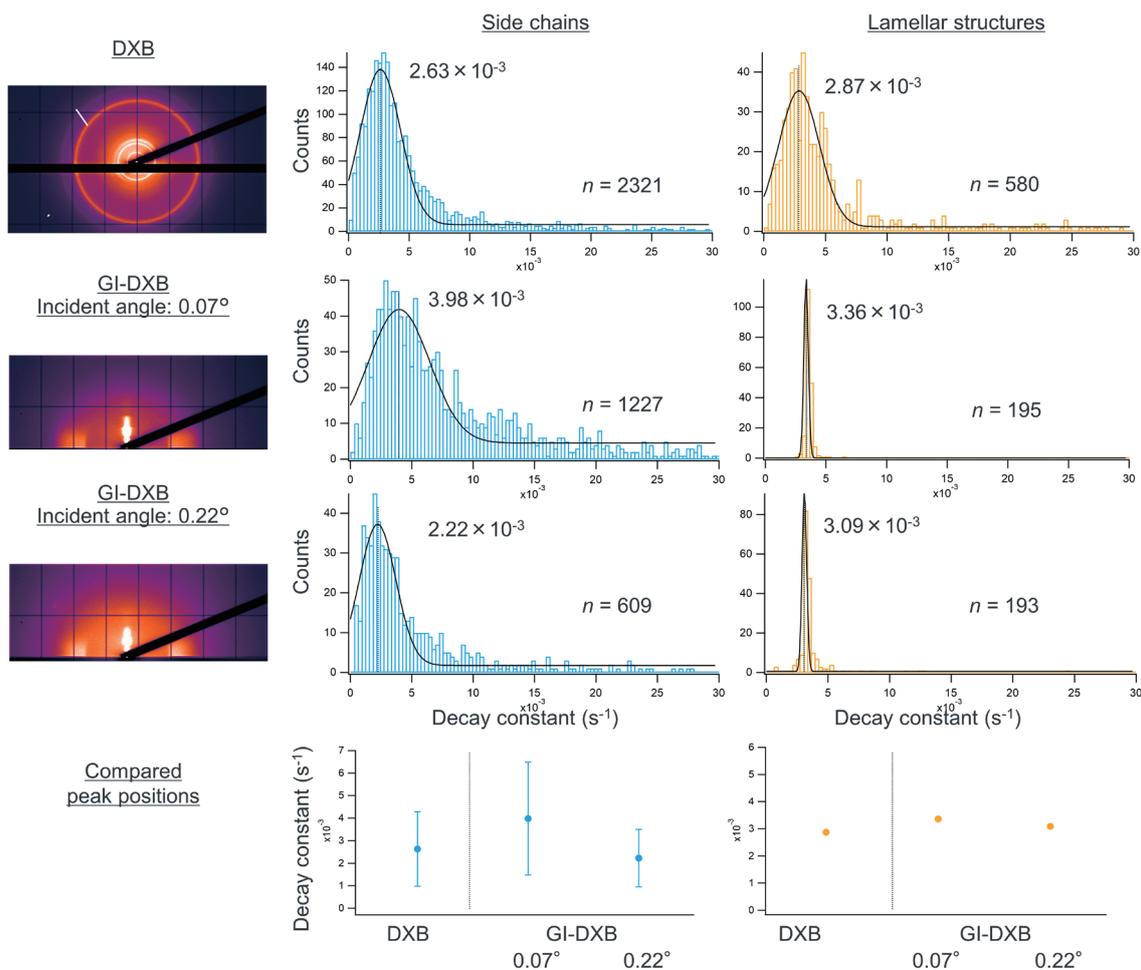


Figure 4 2D diffraction images and the results of decay constants. n means the number of pixels used for ACF curve fitting.

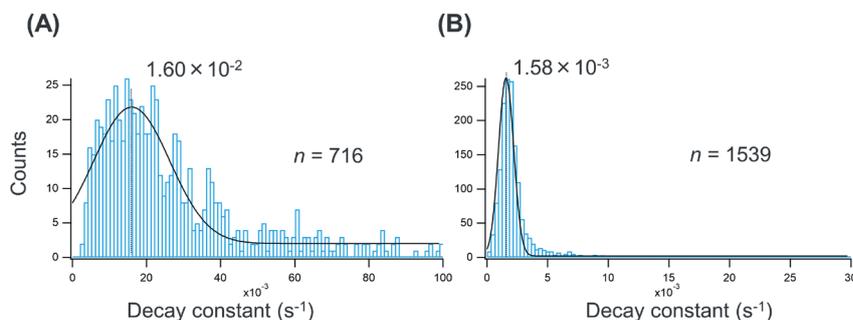


Figure 5 The results of decay constants at 50 ms (A) and at 1 s (B) correspond to the PC8FA side chains.

角 0.07° (表面) のとき $3.98 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 入射角 0.22° (薄膜全体) のとき $2.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。これにより側鎖について PC8FA 表面の運動性はバルクまたは薄膜全体よりも大きいことが示唆された。本結果はこれまで報告されている高分子表面がバルクよりも大きな運動性を示す傾向 [10] と一致した。また、同様にラメラ構造由来の回折に対して ACF 解析を行ったところ、DXB (バルク) では減衰定数は $2.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, GI-DXB では入射角 0.07° (表面) のとき $3.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 入射角 0.22° (薄膜全体) のとき $3.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。この時 GI-DXB 測定時には減

衰定数の分布幅が極端に小さくなっており、これは高分子表面のラメラ構造がバルク状態に比べてより規則的な構造を形成していることを示唆している。(ただしラメラ構造は解析できるピクセル数が $n < 200$ と少なく更なる検討が必要であるため、エラーバーは記載していない。)

このように本手法は、一種類の回折像から複数の高次構造についてそれぞれの分子動態を求めることができる。また、温度制御ユニットを使用することで分子運動性の温度依存性も計測可能である。また、同様に 50 ms/frame や 1 s/frame の露光時間で 2000 枚フレーム撮影し解析した

ところ、側鎖凝集構造に関して減衰定数はそれぞれ $1.60 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と $1.58 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった(Fig. 5)。これらの結果は、ラボX線光源を用いて幅広い時間スケールで分子の運動性を簡単に評価できることを示している。

4. まとめ

本論文では、X線の全反射現象をDXB計測に適用することで、500 ms/frameという短い時間分解能で結晶性高分子薄膜の分子鎖凝集構造の運動性を観察した。GI-DXB法は高分子表面に特化した運動性を算出できるため、今後様々な高分子材料表面での物性発現メカニズム解明に用いることで機能性表面の設計に大きく貢献することが期待される。

謝辞

本研究で実施した放射光実験はPF-ARの共同利用実験課題(課題番号:2021G576)で行われた。PF-ARスタッフの皆様には深く御礼申し上げます。

引用文献

- [1] K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, and A. Takahara, *Polym. J.* **38**, 5699 (2005).
- [2] H. Sekiguchi, M. Kuramochi, K. Ikezaki, Y. Okamura, K. Yoshimura, K. Matsubara, J-W. Chang, N. Ohta, T. Kubo, K. Mio, Y. Suzuki, L. M. G. Chavas, and Y. C. Sasaki, *Sci. Rep.* **8**, 17090 (2018).
- [3] M. Kuramochi, H. J. Kirkwood, J. C. P. Koliyadu, R. Letrun, R. de Wijn, C. Kim, T. Masui, K. Mio, T. Arai, H. Sekiguchi, H. Kishimoto, A. P. Mancuso, T. Sato, and Y. C. Sasaki, *App. Phys. Lett.* **123**, 101601 (2023).
- [4] T. Arai, R. Inamasu, H. Yamaguchi, D. Sasaki, A. Sato-Tomita, H. Sekiguchi, K. Mio, S. Tsuda, M. Kuramochi, and Y. C. Sasaki, *Struct. Dyn.* **8**, 044302 (2021).
- [5] M. Kuramochi, H. Omata, M. Ishihara, S. Ø. Hanslin, M. Mizumaki, N. Kawamura, H. Osawa, M. Suzuki, K. Mio, H. Sekiguchi, and Y. C. Sasaki, *Sci. Rep.* **11**, 4097 (2021).
- [6] T. Arai, K. Mio, H. Onoda, L. M. G. Chavas, Y. Umena, and Y. C. Sasaki, *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 16640 (2023).
- [7] R. Inamasu, H. Yamaguchi, T. Arai, J-W. Chang, M. Kuramochi, K. Mio, and Y. C. Sasaki, *Polym. J.* **55**, 703 (2023).
- [8] H. Yakabe, K. Tanaka, T. Nagamura, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. Bull.* **53**, 213 (2005).
- [9] K. Honda, H. Yakabe, T. Koga, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka, and A. Takahara, *Chem. Lett.* **34**, 1024 (2005).
- [10] M.D. Ediger and J.A. Forrest, *Macromolecules* **47**, 471 (2014).

(原稿受付:2024年3月18日)

著者紹介

稲益礼奈 Rena INAMASU



東京大学大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻 博士課程3年

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5 基盤棟609 (7H8号室)

e-mail: 4283416845@edu.k.u-tokyo.ac.jp

略歴:2017年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了,同年ダイキン工業株式会社入社,2021年東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻博士課程入学。

最近の研究:X線を用いた結晶性高分子材料の運動解析。

趣味:旅行と旅行計画を考えること。

新井達也 Tatsuya ARAI



東京大学大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻 助教

(現所属:北海道大学 大学院先端生命科学
研究院 先端融合科学研究部門 助教)

e-mail: t.arai@elms.hokudai.ac.jp

略歴:2019年北海道大学生命科学院博士課程修了(生命科学博士)。

最近の研究:X線を用いた高分子材料の運動解析,不凍タンパク質の構造機能解析。

趣味:お酒,旅行。

三尾和弘 Kazuhiro MIO



産業技術総合研究所 先端オペランド計測技術オープンイノベーションラボラトリ
ラボチーム長

〒277-0882 千葉県柏市柏の葉6-2-3

e-mail: kazu.mio@aist.go.jp

略歴:1990年東北大学大学院理学研究科動物発生学博士課程前期修了,博士(理学)。ライオン株式会社研究員,UCSF訪問研究員を経て2009年4月より産業技術総合研究所。研究テーマ:電子顕微鏡構造解析,X線分子運動解析。趣味:島キャンプ。子供たちを山海留学に出している吐噶喇列島でハマりました。

佐々木裕次 Yuji C. SASAKI



東京大学大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻 教授

〒277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5 基盤棟609 (7H8号室)

e-mail: ycsasaki@edu.k.u-tokyo.ac.jp

略歴:1991年東北大学大学院工学研究科博士課程修了(工学博士)。

最近の研究:X線,電子線,そして中性子を用いた新規1分子計測法の考案と学融合研究。

趣味:メジャー雑誌に投稿して落ちまくること,科学啓蒙活動及び執筆。