

時分割 X 線反射率法による界面における動的秩序形成の観測 Observation of dynamics of self-organization by time-resolved X-ray reflectivity

矢野陽子^{1,*}, 荒川悦雄², フォグリ・ウォルフガング², 松下正³

¹近畿大学理工学部, 〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

²学芸大学教育学部, 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

³放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Yohko F. Yano^{1,*}, Etsuo Arakawa², Wolfgang Voegeli² and Tadashi Matsushita³

¹Kindai University, 3-4-1 Kowakae, Higashiosaka City, Osaka 577-8502, Japan

²Tokyo Gakugei University, 4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei-shi, Tokyo 184-8501, Japan

³Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

本研究では、独自に開発した『波長角度同時分散型時分割 X 線反射率計』をもちい、水面上に形成される 1-オクタノール自己組織化膜の生成消滅過程を観測することを試みた。

1 はじめに

細胞膜は、水溶液中の脂質の自己集合（自己組織化）によって形成されている。それゆえ、流動性があり、脂質分子やタンパク質が側方拡散している。生物の多くが、このような細胞膜の流動性を、周囲の温度変化に応答して脂質の組成を変えることによって制御している。したがって、膜形成ダイナミクスを分子レベルで理解することは、生命システムの理解につながると思われる。

一方、界面で自己組織化膜が形成される時、しばしばマランゴニ対流を伴う。マランゴニ対流とは、表面張力が場所によって異なる場合に自発的に生じる対流のことである。これまでマランゴニ対流は、複雑な流れのパターンを流体力学を用いて解析することが主流であり、分子レベルでの研究例はほとんどなかった。そこで本研究では、マランゴニ対流が自己組織化の駆動力であると考え、対流の生成消滅にともなって形成される界面膜の構造変化を分子レベルで可視化することにより、自己組織化機構を分子レベルで理解することを目的とする。

本研究では、“膜形成ダイナミクスを分子レベルで捉える”ための手法として X 線反射率法を用いる。X 線反射率法とは、全反射条件近傍の反射率の入射角依存性から、界面付近の電子密度分布をサブナノメートルの分解能で得るものである。これまで本手法は、界面に対する X 線の入射角を走査する必要から、時間分解能が低く、もっとも速い測定系でも 1 分の壁を超えるのは困難であった。そこで、我々は角度走査の必要がない「波長角度同時分散型時分割 X 線反射率計」の開発を行い[1]、水表面上のタンパク質の吸着膜形成過程をの時間分解能 1 秒で観測することに成功した[2]。

近年、Kovalchuk らは、図 1 のように界面活性剤の液滴を水中に保持すると、表面張力が振動することを見出した[3]。これは、対流の発生により水表面

の界面活性剤の濃度が時間変化しているためである。本研究では、波長角度同時分散型時分割 X 線反射率計(DXR)を用いて界面に生成消滅する自己組織化膜の時分割 X 線反射率測定を行う。マランゴニ対流生成消滅時の表面張力と界面電子密度の時間変化から、膜形成ダイナミクスについての知見を得る。

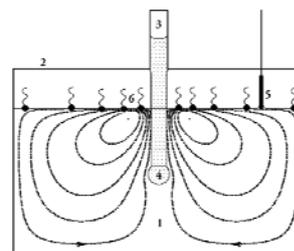


図 1 界面活性剤の液滴を水中に保持することによって発生するマランゴニ対流 [3]

2 実験

【実験装置】測定は DXR を PF-AR の NE7A ビームラインに設置して行った。この装置は、図 2 のように彎曲 (bend) および捻った (twist) ポリクロメータをもちい、エネルギー E と視斜角 α が連続的に変化した入射ビームを試料中心で集光している。試料で反射した X 線強度は 2 次元のピクセルアレイ検出器 (PILATUS-100K) をもちいて測定した。図 3 は入射ビームの強度、エネルギー分布、入射角度分布である。入射ビームの強度は、厚さ 5.5 mm のアルミ板を設置して測定した。

【試料】直径 60mm のシャーレの中に超純水を 52 mL 入れ、シャーレ中心から 20mm 離れた位置にパストゥールピペットを設置してピペットの先端が液面深さ 7mm になるよう挿入した。パストゥールピペットの中に 1-オクタノール 34 μ L をゆっくりと入れると、先端に直径 3 mm 程度の楕円型の液滴が生成した。シャーレは、内部の液体が蒸発しないように、

X線窓（カプトン）の付いたステンレスの容器の中に入れた。

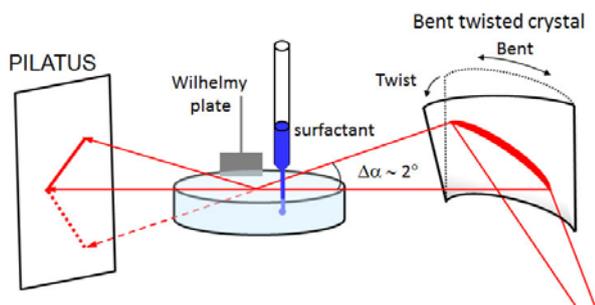


図2 実験レイアウト

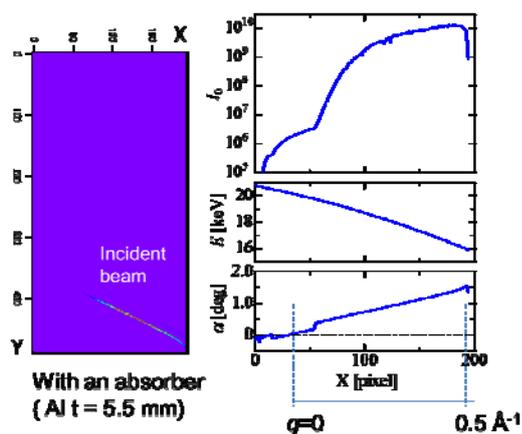


図3 入射ビームの特性

(左) PILATUS イメージ; (右) 入射ビームの強度, エネルギー分布, 入射角度分布

【測定】 シャーレの中心に入射 X 線がフォーカスするように試料容器を設置した。また、シャーレ中心から 20mm 離れた位置に白金プレートを設置し、表面張力と X 線反射率の同時測定を行った。測定時間は、表面張力は 1 秒、反射率測定は 10 秒とした。

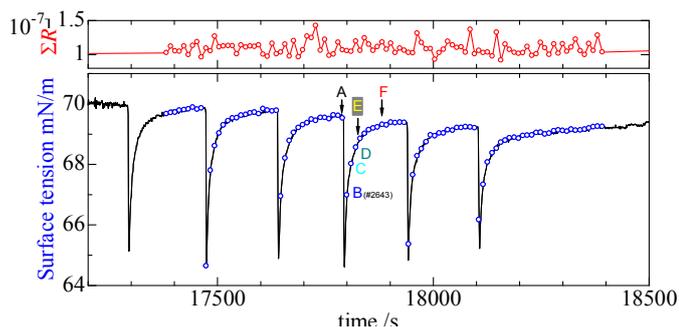


図4 1-オクタノール/水系の動的表面張力

3 結果および考察

図4は表面張力の測定結果である。周期的な振動が見られ、マランゴニ対流が発生していることがわかる。また X 線反射率測定を行ったタイミングを図中青○で示し、上に X 線反射率の積分強度 ΣR ($0.26 < q_z < 0.36 \text{ \AA}^{-1}$) の時間変化を示した。積分強度は、表面張力の変化とは無関係に揺らいでいることがわ

かる。図4中の点 A-F についての反射率曲線を図5に示す。反射率曲線はほとんど変化しておらず、水の反射率曲線（ラフネス 3Å）と良く一致しているのがわかる。

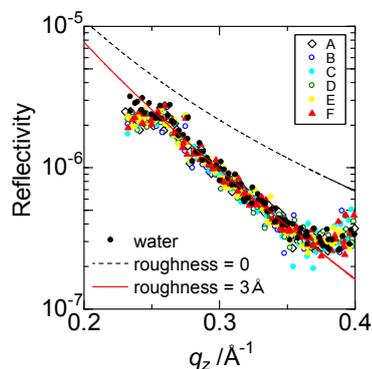


図5 1-オクタノール/水系の X 線反射率

4 まとめと今後の課題

本研究では、純水に微量な 1-オクタノールを添加することにより、マランゴニ対流を発生させ、対流が起こっている状態での水表面の時分割 X 線反射率測定に初めて成功した。実験を行う前は、マランゴニ対流によって水面が振動し、X 線反射強度を著しく下げることが懸念したが、検知できるほどの振動は生じていないことがわかった。しかしながら、表面張力の周期的な振動に対応した X 線反射率の変化も見られなかった。今後、水表面に生成消滅する自己組織膜の構造解明には、以下のような課題を解決する必要がある。

- (1) ポリクロメータの設置角度を調整し、さらに広い q_z 領域 ($0 < q_z < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) を測定できるようにする。得られた反射率曲線のプロファイルフィッティングを試み、水面に形成された膜の密度分布を得る。
- (2) 入射ビームのフォーカスサイズを小さくして強度を上げ、測定時間をさらに短縮する。これにより、表面張力が大きく変化するタイミングをとらえる。
- (3) X 線反射率測定位置での表面張力測定を試みる。白金プレートの設置位置によって、表面張力の振動のタイミングがずれるかどうかを確認する。
- (4) 様々な界面活性剤について、マランゴニ対流の発生条件の探索し、マランゴニ対流の発生を制御することを試みる。表面張力の振動条件が制御できれば、X 線反射率測定を繰り返し測定することにより、S/N の向上を図ることが出来る。

参考文献

- [1] T Matsushita, E Arakawa, W Voegeli, YF Yano, J. Synchrotron Rad., 20, 80-88 (2013) (課題番号: 2013S2-001)
- [2] YF Yano, E Arakawa, W Voegeli, T Matsushita, J. Synchrotron Rad. 20, 980-983 (2013)
- [3] N Kovalchuk, Cent. Eur J. Chem., 10, 1423-1441 (2012).

* yano@phys.kindai.ac.jp