

中性子小角散乱法を用いた多成分系ナノ構造解析における誤差評価手法を開発

——食品や医薬品など多成分物質の構造解析の高精度化・高効率化に貢献——

中性子科学研究施設 眞弓 皓一

コントラスト変調中性子小角散乱法(CV-SANS)は、多成分材料における各構成要素のナノ構造解析に用いられます。例えば、我々の身近にある食品や化粧品などでは、溶媒である水に複数の成分が分散しています。CV-SANSを用いると、各成分の形状や、成分同士の空間配置(互いに凝集しているのか、分離しているのか、など)に関してナノスケールの構造情報を取得することができます。図1に、2種類の成分が溶媒に分散した系におけるCV-SANS実験の概要を示します。中性子散乱実験で測定される散乱強度 I は、成分1と2の構造情報、および成分1・2の空間配置に対応する3つの部分散乱関数 S の和として表わされます。CV-SANS実験では、測定から得られる散乱強度 I から部分散乱関数 S を決定することで、各成分の構造情報を抽出します。各部分散乱関数 S の重みづけは、各成分と溶媒とのコントラスト(散乱長密度差 $\Delta\rho$)によって変化します。中性子散乱では、構成要素に含まれる軽水素(H)を重水素(D)に置換(重水素化)することで、中性子に対するコントラストを大きく変化させることができます。このことを利用し、重水素化率の異なる複数試料の中性子小角散乱法(SANS)測定を行うことで、コントラストの異なる試料の中性子散乱強度 I を実測します。この中性子散乱強度 I から、図1に示した連立方程式を解くことで、各成分の構造および空間配置に対応した部分散乱関数 S を決定します。

CV-SANSでは、中性子散乱強度 I から、各構成の構造を反映した部分散乱関数 S を算出しますが、中性子散乱強度 I には典型的に $\Delta I/I = 1 \sim 10\%$ 程度の測定誤差が含まれており、これが算出する部分散乱関数 S の誤差 $\Delta S/S$ に伝搬します。しかし、これまで上記誤差伝搬の程度は不明であり、CV-SANSから得られる部分散乱関数 S の信頼性を保証することができませんでした。

このCV-SANSにおける誤差伝搬について、我々は数理的アプローチで検討を行い、世界で初めてCV-SANS解析の誤差評価に成功しました[1]。図2に、我々が開発した誤差評価手法を無機ナノ粒子・高分子混合水溶液のCV-SANSデータに適用した結果を示します。無機ナノ粒子としてはクレイナノ粒子、高分子としてはポリエチレングリコール(PEG)を用いました(図2(a))。水中においてPEGはクレイナノ粒子の表面に吸着することが知られており、PEG吸着層の構造をCV-SANSによって調べることができます。溶媒としては軽水(H_2O)と重水(D_2O)の混合溶媒を用い、溶媒の重水分率を変化させることで、溶媒に対するクレイ粒子およびPEGのコントラストを変調させました(図2(b))。図2(c)に、重水分率(コントラスト)の異なる3試料のSANSデータ I から部分散乱関数 S を推定した結果を示します。クレイ粒子・PEG水溶液の部分散乱関数は三種類あり、 S_{cc} はクレイ粒子の構造、 S_{pp} は

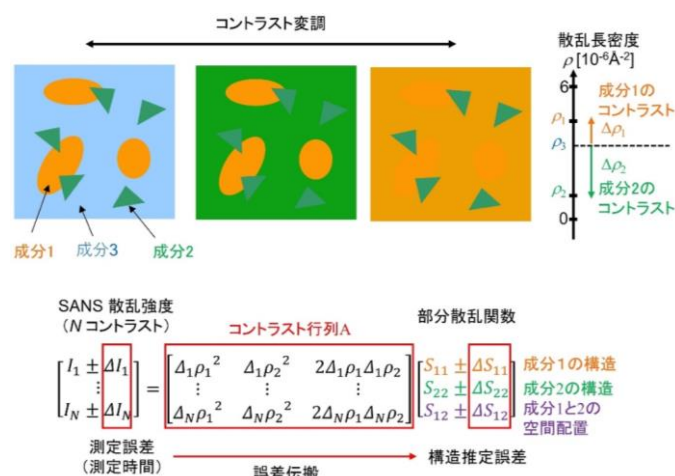


図1: 多成分材料のコントラスト変調中性子小角散乱データ解析における誤差伝搬。成分3は溶媒であり、軽水(H_2O)と重水(D_2O)からなる。軽水と重水の比を変化させることでコントラストを変調し、成分1と成分2の構造情報と空間配置を抽出する。

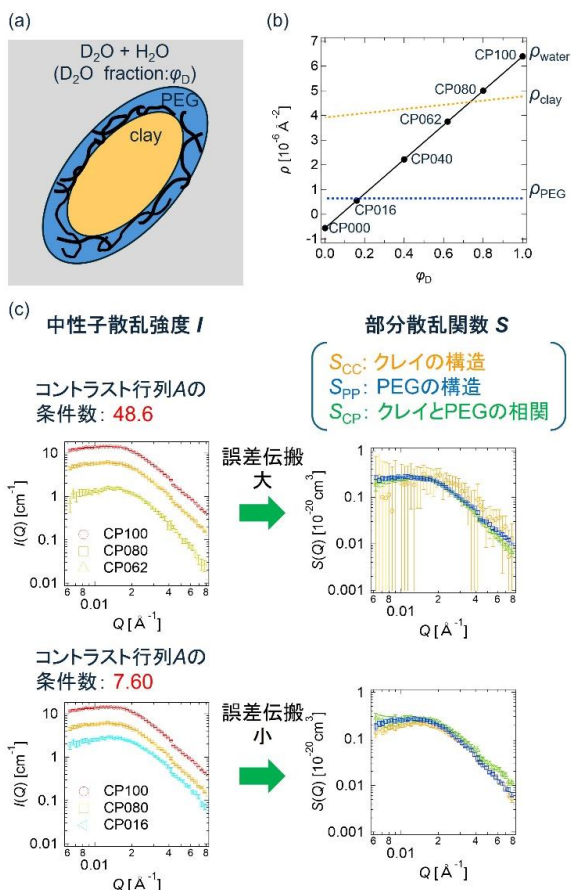


図 2 : (a) クレイ粒子・PEG 混合水溶液の模式図。溶媒は軽水 (H_2O) と重水 (D_2O) の混合溶媒。(b) クレイ粒子、PEG、軽水・重水混合溶媒の散乱長密度 ρ 。溶媒の重水分率 ϕ_w を変えると、溶媒の散乱長密度が変化して、クレイ粒子および PEG の溶媒に対するコントラスト (散乱長密度差) が変化する。(c) クレイ・PEG 混合水溶液の中性子散乱強度から算出した部分散乱関数。部分散乱関数のエラーバーは、本研究で開発した誤差評価手法を用いて決定した。コントラストの組み合わせを変えると、誤差伝搬の大きさが変わる。

算出される部分散乱関数の誤差(エラーバー)は、測定データの誤差の十倍程度に拡大されてしまっています(図 2(c))。つまり、CV-SANS 測定の前に、コントラスト行列の条件数を最小とするようなコントラストで試料を用意することで、SANS 測定時間を最小化しつつ、部分散乱関数算出精度を最大化できることが分かりました。

CV-SANS法は、多成分材料のナノ構造解析に有用な手法として知られていましたが、その適用は限定的であり、広く一般的に利用されるには至っていませんでした。その原因は、CV-SANSにおけるデータ解析および実験計画の不透明さにありました。本研究グループが開発した誤差評価手法を用いると、コントラストを適切に選択しないと、測定誤差が数十倍に拡大されて構造情報に伝搬する場合があることが分かりました。これは、数 % の観測誤差が、最終結果に 100 % 程度の誤差を与え、構造決定が不可能になってしまう場合があることを意味しています。SANSマシンタイムの希少性からも(国内の大型中性子施設に設置された SANS 装置は 4 台のみ)、一回の実験機会で必要な構造情報を確実に取得することが求められますが、これまでは、どうすれば誤差伝搬を抑え、信頼性の高い構造情報を得ることができるのか、見通しが立っておらず、特に普段から中性子を活用しない研究者や技術者が適切に CV-SANS 実験を遂行することは容易ではありませんでした。

本研究成果は、CV-SANSデータ解析における誤差評価手法を確立するとともに、一般のユーザーにとっても明瞭な指針を示し、コントラスト選択を含めた実験最適化を可能にした画期的なものです。日常生活で用いられている多くの材料は複数の要素が混合した多成分材料です。例えば、食品では、水の中にタンパク質、糖質、脂質、高分子などが分散していますし、化粧品も、水、界面活性剤、脂質などから構成されています。本研究成果は、高分子材料、ヘルスケア用品、食品材料、医薬品などさまざまな材料の研究開発に CV-SANS が幅広く活用される契機になると期待されます。

参考文献

- [1] K. Mayumi, T. Oda, S. Miyajima, I. Obayashi, K. Tanaka, “Error evaluation of partial scattering functions obtained from contrast-variation small-angle neutron scattering”, *Journal of Applied Crystallography*, 58, 4-17 (2025).