

■第17回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

X線光子相関分光法を用いたゴム中の ナノ粒子ダイナミックスの観察

篠原佑也 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)

1. はじめに

近年のX線源の高輝度化に伴い、コヒーレントX線の利用研究の事例が増えてきている。コヒーレントX線を用いた代表的研究としては、コヒーレント回折顕微鏡法が挙げられる。その原理や応用例については既に本誌でも何度も取り上げられているが¹⁻³⁾、要約するとコヒーレントなX線を試料に照射して得られたスペックル状の回折像から、位相回復を通じて電子密度の実空間像を再構成する手法である。これによって非周期性の試料の実空間構造を可視化することができる。コヒーレントX線を用いた実験手法のうち1つの例として、本稿で紹介するX線光子相関分光法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)が挙げられる。XPCSでは電子密度の再構成までは行わない。その代わりにスペックル像を時間分割測定し、その際のスペックル像の強度揺らぎを解析することで、電子密度分布の時間的な変化に関する情報を得る。XPCSは90年代にESRF, APSで相次いで専用ビームラインが建設され^{4,5)}、現在に至るまで盛んに研究がなされている。それに対して国内ではXPCSの研究実施例は極めて少なかった¹⁾。またXPCSを用いて研究をしているわけではない人からはXPCSに対して、「結局、モデル的な試料の拡散運動しか測っていないのでは? 物理的、あるいは材料の観点からなにか有意義な情報は得られているのか?」という叱咤激励(?)もちらほらと聞こえていた。

このような状況であるので、我々のグループでこれまで実施してきたXPCSのナノ粒子充填ゴムへの応用は、実用材料への応用例という観点から幸いにも国内外を問わず多くの方に好意的な印象をもって頂いている²⁾。XPCSを用いたゴム中のナノ粒子ダイナミックスの研究は、2006年より進めてきたものである。カーボンブラックやシリカなどのナノ粒子をゴムに充填すると、破壊強度や弾性率の著しい上昇が生じるなど力学物性・粘弾性特性の大幅な改善がみられ(補強効果)、タイヤなどにゴム材料を利用する際には欠かせないものとなっている。補強効果の機構については未解明な点が多く、多くの研究がなされているにも関わらず、補強効果でみられる多様な物性向上をミクロス

コピックな観点から説明することには成功していない。この課題に対して、筆者が大学院に進学した2003年春から、住友ゴム工業株式会社の岸本浩通氏とX線散乱法を用いた取り組みを進めてきた。当初はSPring-8を用いた極小角X線散乱測定により、ゴム中でナノ粒子が形成する階層的な凝集構造(Fig. 1)、およびゴム変形時の凝集構造の変形に関する研究を実施してきた。これによりゴムが大変形した際にどの階層のナノ粒子凝集構造がどのように物性と関係しているかについて一定の理解が得られたが³⁾、実際のタイヤへの応用などを考慮すると、ゴムの微小変形に対するナノ粒子凝集構造の応答や、応答の周波数依存性を調べる別の実験手法が必要なのではないかと考えた。またちょうど博士課程に進学した頃であり、その当時研究室で取り組んでいた課題とは別の方向性の研究が進められないかと模索しているところであった。

寡聞にして当時すでに国外ではXPCSが盛んに実施されていることを知らなかったものの、可視光領域で粒子の拡散運動などを解析する動的散乱法は知っていたので、これをX線領域に応用すればおそらくゴム中のナノ粒子の運動くらい観察できるだろうし、揺動散逸関係式からの類推で揺動の情報を観察すれば散逸の情報が得られるだろう(ナノ粒子を充填したことによるエネルギー散逸の機構はタイヤの燃費やグリップ性能と関係すると考えている)という軽い気持ちでSPring-8の萌芽的研究課題に申請して採択されて本研究を開始した⁴⁾。想定通りにナノ粒子が何らかの揺らぎを示していることを測定できたことは初回の実験から確認することができたが⁶⁾、実験上のノウハウなどの積み重ねが必要で、「まともな」データがとれるようになったのは最近のことである。そこから得られる情報を用いた物性の議論は道半ばではあるが、私自身は明るい未来が開けてきたと楽観的になっており、現在のところ極めて楽しく研究している。本稿では簡単にXPCSとそのゴム材料への応用を紹介する。

2. X線光子相関分光法

X線光子相関分光法(XPCS)とは一言で述べるとコヒーレントX線散乱の時間分割測定である^{7,8)}。コヒーレント

¹⁾ したがって本研究室から何度か受賞している年会の学生発表賞の報告以外にXPCSについて学会誌で触れられたことは私の把握する限りない。

²⁾ 海外の学会では、“the rubber meets the road!”という文字通りのありがたい洒落を頂いた(これは英語のIdiom)。

³⁾ 岸本氏の一連の取り組みに対してたとえばひょうごSPring-8賞などが授与されている。

⁴⁾ したがって初期の課題申請ではXPCSという言葉は使わず、「スペックルの強度揺らぎの測定」といった言葉を使っていた。

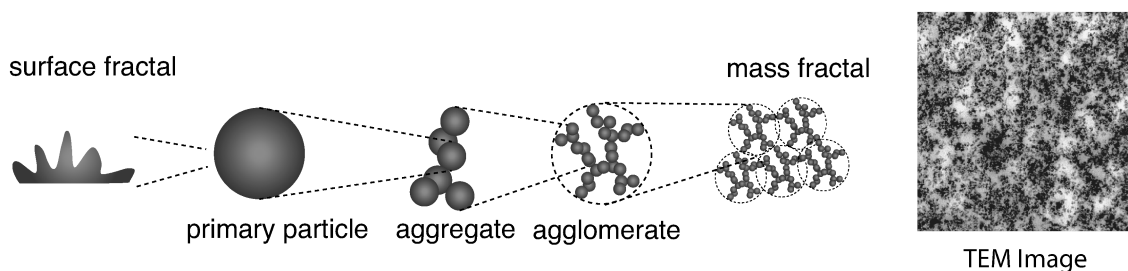


Fig. 1 Hierarchical structure of nanoparticles in rubber and a TEM image of aggregated nanoparticles in rubber.

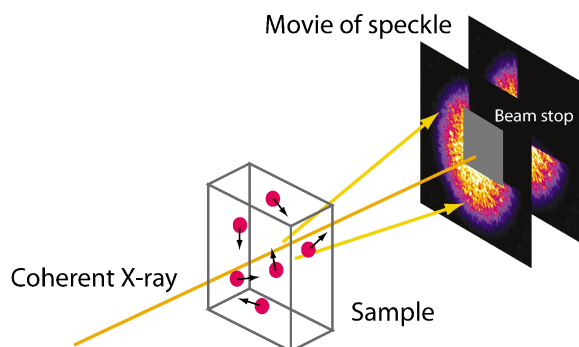


Fig. 2 (Color online) Schematic view of X-ray Photon Correlation Spectroscopy.

な X 線を試料に照射すると、Fig. 2 のようなスペックル像が得られる。コヒーレントな X 線を用いているため、従来の小角 X 線散乱とは異なり構造情報が平均化されことなく散乱像に反映される。したがって平均的な構造に変化がなくとも局所的にでも構造が変化したり時間的に揺らぐと、それに応じてスペックル像の強度が変化したり揺らいだりする。したがって、逆にこのスペックル像の変化を解析することで、散乱角に応じたスケールの構造揺らぎに関する情報を得ることができる。実験に要求される時間コヒーレンスや、散乱強度、系の緩和時間などを総合的に勘案すると小角散乱領域での実験が実験条件の観点から実施しやすいため、一部の報告⁹⁾を除いて小角散乱領域で実施されている。光源や検出器の進展に伴い、より角度の大きい領域での実験が進展することが期待される。

我々の実験は主に SPring-8 の BL40XU で実施している¹⁰⁾。このビームラインはヘリカルアンジュレーターを光源としており、分光器を通さずに比較的バンド幅の広い X 線を利用しているため、結果として試料位置で利用できる X 線のフラックスが高い。したがって単にミクロン径のピンホールを挿入するだけで、大強度かつ準コヒーレントな X 線を安定して利用することができる⁶⁾。試料より下流側は従来の小角 X 線散乱実験と同じ配置であり、真空パスを通過した X 線を 2 次元 X 線検出器で測定する。我々の実験では、Image Intensifier に CCD、もしくは CMOS を組み合わせた検出器を用いている¹¹⁾。多くの XPCS 実験では直接入射型の CCD などが用いられている

が、本検出器の利点としては(1)イメージセンサーとして CCD, CMOS を実験に必要な時間分解能、ダイナミックレンジを考慮して選択することができる、(2)直接入射型の検出器を用いるよりは照射損傷に強いという点が挙げられる。

時系列で測定した散乱強度の時間相関をとることで、van Hove の時空間相関関数¹²⁾の空間領域の Fourier 変換に対応した中間散乱関数を求めることができる。ここから系の緩和時間や運動モードに関する知見を得ることができる。現在は相関をとるための相関器などは用いずに、測定した散乱像を用いて後から強度相関をとっており、多量の 2 次元散乱像を測定する必要があるため、実験の度に大容量の記憶媒体を必要とする実験となっている。

XPCS もスペックル像を測定しているのだから、位相回復して実空間構造がどう揺らいでいるかを解析できるのではないかと、というご質問も頻繁に頂く。しかし大抵の XPCS の場合は X 線ビームよりも試料サイズが大きく、本来の回折顕微鏡法が想定している実験条件とは異なっている。このような実験条件の場合、回折顕微鏡法ではタイコグラフィの原理を用いて解決しているが、XPCS では試料を適切に走査しながら構造揺らぎよりも早い時間スケールでかつ広いダイナミックレンジでスペックル像を測定しなければならず、実際の実験が困難であるため、現段階では実空間像の計算まではしていない。

3. ゴム材料への応用例

これまでに XPCS をナノ粒子充填ゴムに応用してきたが、その中でも本稿では主にナノ粒子ダイナミクスの Aging 現象の観察を紹介する¹³⁾。この Aging 現象はその機構そのものも後になってみれば興味深いものであるが、長いこと筆者を再現性の観点から苦しめたものであった。本稿では原著論文とは異なる観点からこの項目についてまとめる。

試料温度、ナノ粒子の種類、界面状態、体積分率などに対するゴム中でのナノ粒子のダイナミクス依存性などについて XPCS を用いて研究してきたが、数年間にわたって、ビームタイム毎の再現性のみならず、同一ビームタイム内のデータであっても再現性を得ることができず、緩和時間が測定毎に一桁近く異なることもあるという有様であ

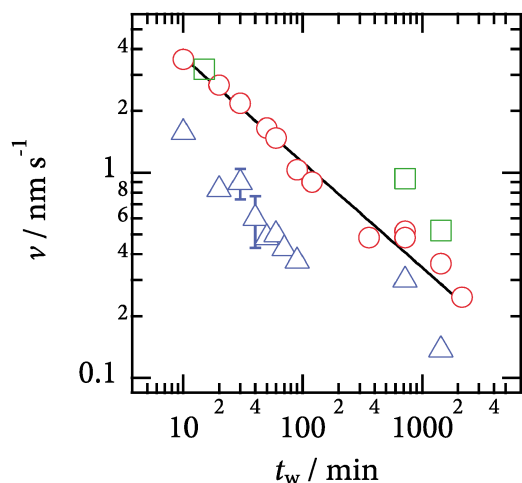


Fig. 3 (Color online) Dependence of velocity between nanoparticles, v , on aging time t_w for three different samples. The line indicates the best-fit result of a sample obtained using a power function ($v \sim t_w^{-0.5}$). Reprinted with permission from Ref. 13. Copyright (2010) American Chemical Society.

った。この原因として、(1)試料が不均一であることは間違いないので、照射位置毎にダイナミクスも不均一であり、それを反映している、(2)何らかの原因でダイナミクスが変化している、の2つの可能性を考えたが、いくら試料が不均一でも照射位置を変えただけで一桁も異なるとは考えにくい。そこで(2)の可能性を詳細に検討した。ナノ粒子をゴムに充填する場合には、「混練り」という過程を通して、ナノ粒子をゴムにロールミキサーなどを用いて文字通り「練りこむ」。我々が XPCS 実験で用いるゴム試料は、神戸にある住友ゴム工業で練っていただいて、それを SPring-8 に運搬して測定する。したがってゴムにナノ粒子を練り込んでから実際の実験を実施するまでに時間が経過している。練りこんだ状態では局所的に見ると各ナノ粒子には応力がかかっている、その応力を解放するようにナノ粒子が動き回ると考えるのが自然であろう。この場合、時間が経過して局所応力が解放されるとナノ粒子のダイナミクスはゆっくりとなっていくと期待される。そこで、混練りしたゴムを液体窒素につけてゴムをガラス状態にすることでダイナミクスを「凍結」し、その状態で SPring-8 に持ってきて、液体窒素から引き上げた時点を練り終了時刻と定義してダイナミクスの経過時間依存性を測定した。その結果、Fig. 3 に示したようにナノ粒子の揺らぎの速さは、経過時間が長くなるにつれて遅くなっていくということが確認された。また、いくつかのナノ粒子で測定した結果、揺らぎの速さの絶対値は異なるものの、速さが遅くなっていく挙動に関しては同様の傾向を示すことが明らかになった¹³⁾。このようにして、ナノ粒子ダイナミクスの Aging 挙動を明らかに示すことに成功するとともに、XPCS 実験における再現性の問題も解決することができた。ただし試料測定からの経過時間を制御すればそれだけで十分という

わけではない。ゴムを混練りした状態では XPCS 実験をするのに大きすぎたり厚すぎたりするため、実験の前にカッターでゴムを整形する。その際に試料にかかる負荷・応力や、あるいは試料セルを設置する際にちょっと指で触ってしまうなどの刺激で、容易に Aging がリセットされてしまうため、実験の際の試料の取扱いには細心の注意が必要であることが明らかになった。

ナノ粒子充填ゴムでこのように Aging が非常に大きな問題となるのは、ソフトマターの特徴を反映して、ちょっとした刺激でも大きく変形し、一方で緩和は非常にゆっくりとしていることが影響している。我々が取り扱っている試料では、散乱強度の揺らぎの相関時間は数秒から長いものでは数十分である。したがって一度刺激を受けると、再び安定な状態に緩和するまで非常に長い時間をかけて局所応力を解放するようにナノ粒子が動く。このように、ゴム中のナノ粒子の運動は履歴を大きく反映したものとなっているので、明らかにしたい現象・対象を明確にして、注意を払って試料を取り扱う必要がある。最近ではゴムを延伸した際のナノ粒子ダイナミクスの変化の報告などもされている¹⁴⁾。

4. おわりに

本稿では SPring-8 BL40XU における XPCS 実験について簡単に説明するとともに、ナノ粒子充填ゴム材料への応用として Aging の観察を紹介した。XPCS 実験を開始してはほぼ7年経ち、ようやく再現性のあるデータが測定できるようになったというのが正直な感想であり、これから様々な系・材料の物理を解明していけると心踊らせているところである。ただしその過程で、本文中では触れなかったが照射損傷の問題は避けて通れない。我々のグループではこの問題に対して、連続的に X 線を照射した際のスペckル像の揺らぎを観察するのではなく、単一スペckル像の Visibility の露光時間依存性を調べることで同様の情報を得ることのできる X-ray Speckle Visibility Spectroscopy を導入するなどして取り組んできたが¹⁵⁾、最終的な実験の成否、照射損傷がどの程度大きな問題となるかは、未だ放射光施設にやってきてシャッターを開くまでわからない、というのが正直なところである。今後も実験手法の観点からより照射損傷の影響を低減する方法を検討していくとともに、実際の材料に応用して有意義な情報を取り出していきたい。

謝辞

XPCS 実験は博士課程時に SPring-8 の萌芽的課題として申請し採択され、それ以来 SPring-8 の BL40XU で実験を実施してきました。それまで研究室で取り組んだことのない手法に快く取り組ませて下さり、いい意味で自由に活動させていただくことで主体性をもって研究を進める機会を下さるとともに、非常に基本的かつ本質的な質問を幾度

となく投げかけることで私自身の XPCS への本質的な理解を進めて下さり、また本研究に限らず研究全般はもとより人としての生き方についても暖かく指導下さった雨宮慶幸教授に感謝します。また住友ゴム工業の岸本浩通氏とはこの10年間、XPCSのみならず様々な放射光測定手法を用いたゴム材料の解析と一緒に取り組ませて頂きました。特に私の学生時分にはお互いに若かった事もあり睡眠時間を削りに削って膨大な時間を放射光施設等で一緒に実験をしながら過ごしたことは、1つの財産となっております。XPCS 実験に関しては、歴代の雨宮研究室学生の皆様、特に初期の成果がでなかった頃にも少なくとも表立っては文句も言わず辛抱強く実験に取り組んでくれた皆様に感謝します。また、JASRI/SPring-8 の八木直人、太田昇、井上勝晶（現 Diamond）の各博士には BL40XU での実験に関して多大な支援を頂きました。加えて、X 線散乱法を用いたナノ粒子充填ゴムの一連の研究に関しては、同じく JASRI/SPring-8 の鈴木芳生、竹内晃久、上杉健太郎、増永啓康、為則雄祐の各博士にご支援いただきました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 西野吉則, 石川哲也: 放射光 **19**, 3 (2006).
- 2) 高橋幸生: 放射光 **23**, 188 (2010).
- 3) 中迫雅由ら: 放射光 **26**, 11 (2013).
- 4) A. Sandy, L. Lurio, S. Mochrie, A. Malik, G. Stephenson, J. Pelletier and M. Sutton: J Synchrotron Radiat **6**, 1174 (1999).
- 5) D. Abernathy, G. Grubel, S. Brauer, I. McNulty, G. Stephenson, S. Mochrie, A. Sandy, N. Mulders and M. Sutton: J Synchrotron Radiat **5**, 37 (1998).
- 6) Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi and Y. Amemiya: Jpn J Appl Phys **2** **46**, L300 (2007).
- 7) M. Sutton, K. Laaziri, F. Livet and F. Bley: Optics Express **11**, 2268 (2003).
- 8) R. L. Leheny: Curr Opin Colloid in **17**, 3 (2012).
- 9) M. Leitner, B. Sepiol, L.-M. Stadler, B. Pfau and G. Vogl: Nat Mater **8**, 717 (2009).
- 10) K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto and T. Ishikawa: Nucl Instrum Meth A **467**, 674 (2001).
- 11) Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya: J Synchrotron Radiat **17**, 737 (2010).
- 12) L. Van Hove: Physical Review **95**, 249 (1954).
- 13) Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi and Y. Amemiya: Macromolecules **43**, 9480 (2010).
- 14) F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, F. Livet, G. Heinrich, S. Richter, L. Piche and M. Sutton: Macromolecules **45**, 8691 (2012).
- 15) I. Inoue, Y. Shinohara, A. Watanabe and Y. Amemiya: Optics Express **20**, 26878 (2012).

● 著者紹介 ●



篠原佑也

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 助教

E-mail: yuya@k.u-tokyo.ac.jp

専門: 小角 X 線散乱, X 線回折物理

【略歴】

2005年3月東京大学大学院新領域創成科学研究科修士課程修了, 2007年3月同博士課程中退, 2011年3月博士(科学)取得。2006年日本学術振興会特別研究員DC2, 2007年4月より現職。