

脂質単結晶を用いたキュービック相転移のX線解析法の確立

[1] 組織

代表者：太田 昇

((公財) 高輝度光科学研究センター)

対応者：岡 俊彦

(静岡大学電子工学研究所)

[2] 研究経過

水中で自己組織化した脂質・界面活性剤膜は、柔軟性や揺らぎを含む曲率平面を持った3次元構造体を形成する。これは3次的に高度に折りたたまれているので、その空間を利用してドラッグデリバリーの輸送体として利用が期待される。しかし、このような構造体の多くは多結晶体であり、相の割れ目や境界が存在し、空間を無駄なく利用することが困難と考えられる。本プロジェクトでは、このような柔軟性や揺らぎを含む自己組織化した脂質・界面活性剤の単結晶を3次的に可視化することを目的として研究を行った。

この柔軟性や揺らぎが顕著な分子集合体において、単結晶が形成されることはすでに報告されている。1987年に Charvolin らの研究グループによってキュービック相 (Ia3d) の単結晶化の報告がなされているが、その作成には温度操作による結晶化をゆっくりと進行させる必要があった。最近、岡ら (2014) によって、脂質のモノオレインを用い L3 相からキュービック相を経由させることで温度操作なく容易に単結晶を得られることが明らかになった。相の割れ目や境界が少なく、均質で無駄なく空間を利用できる単結晶が温度履歴を気にせずに得るので、その応用が期待される。

キュービック相を偏光顕微鏡のクロスニコル環境下で観察したとしても光学的に等方的であるために相特有のパターンは観察されない。単結晶を用いたときも同様で、偏光顕微鏡によって、相の方向性などの情報は得られない。一方、X線をプローブに用いれば、可視光では分からなかった結晶方位や格子定数などの情報を得ることができる。また、既存の単結晶構造解析は、原子レベルで構造解析が可能であるが、本プロジェクトが対象とする揺らぎを含む

曲率平面を持った3次元構造体は、揺らぎに起因する散漫散乱が主に得られるのみで、曲率平面によって形成される3次元構造体の情報は散乱角度の小さい領域に限られる。したがって、本プロジェクトでは、分子集合体が対象となるX線小角散乱法と単結晶構造解析の手法のひとつである回転結晶法を組み合わせたイメージング手法を構築する。特にX線小角散乱の分野においては Ewald 球面補正をほとんど考慮しないが、結晶性を精密に議論するため Ewald 球面補正を注意深く行い、精密性厳密性を持って分子集合体レベルの分解能で結晶性や相転移の解析へ展開できる基礎となるように、今回のプロジェクトとして展開した。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

自己組織化した脂質・界面活性剤膜単結晶が対象となるX線小角散乱法と単結晶構造解析の手法のひとつである回転結晶法を組み合わせたイメージング手法を図1の模式図で示すように構築した。入射X

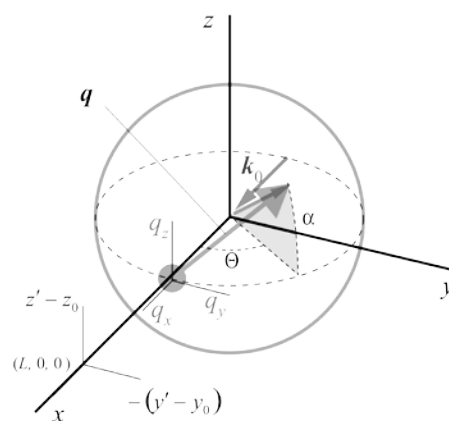


図1 試料から距離Lに平面検出器を配置したX線小角散乱法に回転結晶法を組み合わせたシステム

線の波数ベクトルが \mathbf{k}_0 ($|\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$, 波長 λ) で表されており、散乱された波数ベクトルは入射と同じ大きさであるが向きは異なる。ベクトルのなす角度は、面内方向に Θ 、鉛直方向に α とした。したがって、散乱ベクトル \mathbf{q} は、 \mathbf{k}_0 を球面まで延ばした位置から始まり、散乱された波数ベクトルに至る。

このベクトルは、 q_x でマイナス成分を持つが、小角散乱法では \mathbf{q} をスカラーで扱うことが多く、Ewald球も平面的に取り扱う。しかしX線小角散乱法に回転結晶法を組み合わせているので、3次元的な配置に僅かな差異が生じるのでこの成分を幾何的に次のように考慮した。

今回用いた結晶の回転は、図1の q_x から q_y への向きで、回転ベクトルは q_z と一致する。平面検出器 (y', z') は試料から距離 L (y', z' と同単位とする) 離れた位置に配置し、ダイレクトビーム位置を y_0, z_0 とする。 y', z' の±方向は使用する検出器により異なり、結晶の回転方向と共にセットアップ時に十分確認をする必要がある。今回の幾何的配置より角度 Θ および α は次のようになる。

$$\begin{aligned} \tan \Theta &= -(y' - y_0)/L \\ \tan \alpha &= (z' - z_0) \cos \Theta / L \end{aligned} \quad (1)$$

ある回転角 ϕ の散乱ベクトル \mathbf{q} の成分は、

$$\begin{aligned} q_{x,\phi} &= k_0 (\cos \alpha \cos \Theta - 1) \\ q_{y,\phi} &= k_0 \cos \alpha \sin \Theta \\ q_{z,\phi} &= k_0 \sin \alpha \end{aligned} \quad (2)$$

であるので、平面検出器上の位置と散乱ベクトルの関係が決まる。次に試料回転角 ϕ を考慮できるように、図2のように ϕ 回転ベクトルと同方位の円筒座標系で散乱ベクトルを示すと、 q_x でマイナス方向に向かう成分は ϕ の角度補正項 Φ' として表される。

よって散乱ベクトル \mathbf{q} は、

$$\begin{aligned} q_x &= \sqrt{q_{x,\phi}^2 + q_{y,\phi}^2} \cos(\Phi' - \Phi + \pi/2) \\ q_y &= \sqrt{q_{x,\phi}^2 + q_{y,\phi}^2} \sin(\Phi' - \Phi + \pi/2) \\ q_z &= q_{z,\phi} \\ \Phi' &= \arccos(q_{y,\phi} / \sqrt{q_{x,\phi}^2 + q_{y,\phi}^2}) \end{aligned} \quad (3)$$

与えられ、振動角度 ϕ に対して展開できる。 $\pi/2$ は、 $\phi = 0$ で入射X線と q_x のプラスを一致させる定数である。

実際に測定して得られた立方晶の $\langle 400 \rangle$ (多重度因子6) について、補正前と補正後の逆空間配置を図3に示す。図には原点も示しており、補正によって逆格子点が矢印方向に移動し、向かい合う格子点

が原点を含め直線上に再配置されているとわかる。

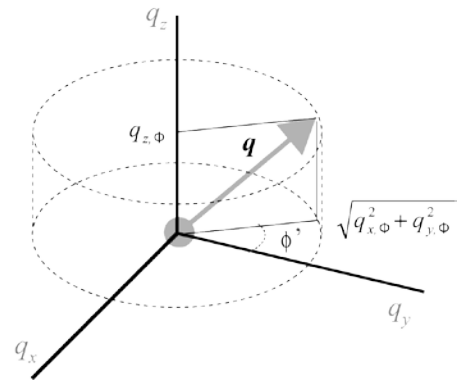


図2 円筒座標系で示した散乱ベクトル

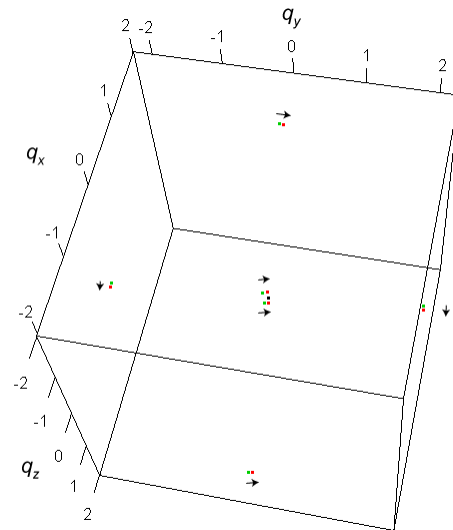


図3 逆空間の原点と $\langle 400 \rangle$ の補正前と補正後のポジション

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトは、X線小角散乱法と単結晶構造解析の手法のひとつである回転結晶法を組み合わせたイメージング手法を構築し、より厳密に逆格子を議論できるように補正を行なうことを提案するものである。また、本プロジェクトで構築した手法を自己組織化した脂質・界面活性剤膜単結晶に幅広く応用できるので、今後の発展が期待されている。

[4] 成果資料

本プロジェクトによる成果は、初年度であり特にないが、今後、様々な自己組織化単結晶に応用し、速やかに論文として発表する。

出張報告

氏名：太田 昇
所属：公益財団法人高輝度光科学研究センター
期間：平成28年1月25日～27日
用務先：静岡大学大学院理学研究科
用務内容：共同研究プロジェクトの打ち合わせおよび実験
主たる対応者：岡 俊彦