

動的核スピン偏極コントラスト変調中性子小角散乱法による毛髪繊維微細構造の研究

毛髪試料の核スピン偏極コントラスト変調実験の結果について説明する。その背景として、毛髪は生体を構成する普遍的な素材であり、吸水という現象がミクروسケールでどのように起こっているかを知ることは生物学における重要な課題である。産業的な観点からは、医療・繊維・ヘアケアといった分野への波及効果が期待される。

毛髪の微細構造についてはすでに電子顕微鏡観察や分子生物学知見などによる推定がなされている (図 (右))。毛髪の主な構成要素はタンパク質であるケラチン分子である。ケラチン分子が互いにより合わさることでコイルドコイル構造 (直径 9.5\AA) を形成する。このコイルドコイルがさらににより合わさることで中間径繊維 (直径 27\AA) を形成し、中間径繊維が8本束になることでマイクロフィブリルを形成する。マイクロフィブリルは乱れを伴った六方格子配置をとり、マイクロフィブリル中心間の距離は $75\text{-}90\text{\AA}$ である。ここで中間径繊維の間の領域を、非晶質のケラチン分子が埋め尽くしていると考えられているが、詳しいことは分かっていない。また、これらのドメインにどの程度吸水が起こるかについても知られていない。

毛髪の中性子小角散乱計測では、乾燥状態では明瞭なピークが観測されないが、重水を浸透させることで明瞭なピークが表れる。ここから重水が数 nm スケールの微細構造中に選択的に浸透していることが示される。低分子である TEMPOL についても、水分と同様に、微細構造中へ浸透していると推定される。TEMPOL 重水溶液で膨潤した毛髪試料の ESR スペクトルは TEMPOL のニトロキシド基に由来する明瞭な3本線を示す。もし、TEMPOL が分散せず、特定のドメインに凝集している場合、スペクトルはブロードな1本線となる。ここから、TEMPOL は毛髪試料の微細構造中にある程度均一に分散していることが分かる。

テフロン製の型枠中に毛髪を一方向に向きをそろえた状態でとりつけ、両端をテフロンテープで固定し、 100mM TEMPOL 重水溶液中に浸漬した状態で1日間静置した。なお、浸漬後の毛髪による吸水率は 30% である。毛髪表面の溶液を軽く拭き取った上で、試料スティック先端にとりつけ、核スピン偏極装置の試料槽内へと導入した。導入と同時に液体ヘリウムとの接触により極低温まで冷却される。

中性子小角散乱計測の結果、2次元検出器面上の散乱強度分布は、繊維軸に垂直方向に強い異方的なものとなった。繊維軸に垂直な方向の開き角 30° のセクター平均をとることで、次元化したプロファイルを図 (左) に示す。緑色で示されるプロファイルが動的核スピン偏極を起こす前のプロファイルである。 $q=0.07\text{\AA}^{-1}$ および $q=0.2\text{\AA}^{-1}$ に特徴的なピークが観測された。また、核スピン偏極度の変化に応じてコントラストが変化し散乱強度の明瞭な変化が観測された。

特に着目すべきは、 $q=0.07\text{\AA}^{-1}$ のピーク形状が、 $P_H P_N = -51\%$ の場合と $+49\%$ の場合とで異なっていることである。 $q=0.07\text{\AA}^{-1}$ のピークは、マイクロフィブリルの格子因子に由来するものである。この変化はコントラスト変調によって形状因子が変化したためだと考えられる。

マイクロフィブリルは中間径繊維が8本束になったものでありその隙間を非晶質ケラチンが埋めているわけだが、中間径繊維と非晶質ケラチンの2成分から構成されていて重水が非晶質ケラチンへと均一に浸透するモデルでは形状因子の変化を説明できない。一方、非晶質ケラチンにおいて、重水の浸透度合いが場所ごとに異なっていると考えることで説明がつく。すなわち、中間径繊維の周辺において局所的に重水の浸透が少ないというモデルを考えた(図(右))。現在進行中の数値計算によれば、実験結果の再現が得られており、局所的な重水の浸透率を評価する見通しが得られている。

言うまでもなく天然繊維の重水素化は困難である。重水の浸透によるコントラスト変調も有用ではあるが、吸水率が最大30%と小さいため、コントラストの変化幅は限られる。一方で、核スピン偏極法を使えば、スピン拡散によりタンパク質に属する水素原子の散乱長を変化させることができ、当然、コントラスト変化幅は大きくなる。このように、核スピン偏極コントラスト変調法を天然繊維へと適用することのメリットが示された。

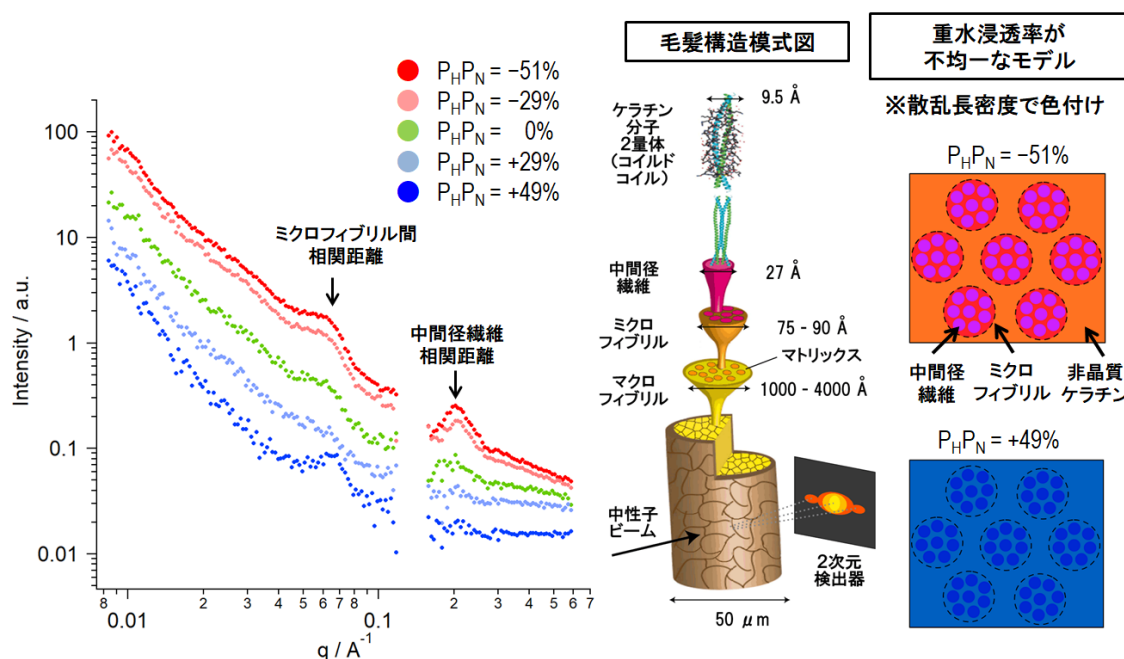


図. (左) 毛髪の DNP-SANS 測定結果 (中) 毛髪の微細構造の模式図 (右) 実験結果の再現のため考案したモデルの繊維断面図 (散乱長密度で色付けしている)