

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2018PM0005 実験課題名(Title of experiment) 産業利用を目指した小角分科会 - コントラスト変調法を利用した固体表面の機能場に関する解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 小泉智 所属(Affiliation) 茨城大学	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) BL-20 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA) 実施日(Date of Experiment) 2018/10/25 - 10/30

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

「産業材料そのもの」の構造解析という産業界からのニーズに応えるべく、核スピン偏極コントラスト変調法の開発・応用を進めている。ここでいう「産業材料」とは、実際の産業で用いられる材料(ゴム・樹脂など)のことを指す。多くの成分から成る複合材料であり複雑な構造を有している点に特徴がある。そこでは「コントラスト変調法」の適用が有効である。コントラスト変調法の適用によって、観測された散乱強度を「部分散乱関数」へと分解でき、解析精度が向上する。コントラスト変調法のためには一般に重水素置換法が用いられてきた。しかし、高分子の重水素化は高コストであり別なアプローチが求められてきた。そこで我々は、試料中の水素核のスピン偏極によってコントラスト変調を実現する「核スピン偏極コントラスト変調法」に着目しその実現に取り組んできた。核スピン偏極を効率的に起こすためには、低温・強磁場における電子スピンの高偏極をマイクロ波照射によって水素核スピンへと移行させる動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) という手法を用いる。ここで試料へといかに電子スピンを導入するかという問題があるが、電子スピン源として安定ラジカル TEMPO を用いることができる。さらに TEMPO ラジカルは蒸気となって自発的に、高分子材料中の流動相へと浸透する。これを利用することで、「産業材料」へと「後処理のみで」適用可能なコントラスト変調法が実現する。

図1に、iMATERIAでの核スピン偏極コントラスト変調法のセットアップ模式図を示す。試料位置に磁場印加のための超電導マグネットを設置する。中性子ビームの通過経路は、薄いアルミ窓のみを用いることで、中性子散乱実験の際のバックグラウンドを可能な限り低減するよう配慮した。また、超電導マグネットの形状を工夫し、 $\pm 20^\circ$ の開き角の散乱中性子の観測を可能としている。

昨年度には、中性子オンビーム実験に先立っての装置性能評価をいばらき量子ビーム研究センターにおいて実施し、標準試料(ポリスチレンキャスト膜)に対して、80%を超える高い核スピン偏極度を実現することに成功した。今年度は、開発した装置をJ-PARC MLF内のビームライン iMATERIAに持ち込み、ブロックポリマー試料を対象とした中性子小角散乱計測を行うことを目標とする。

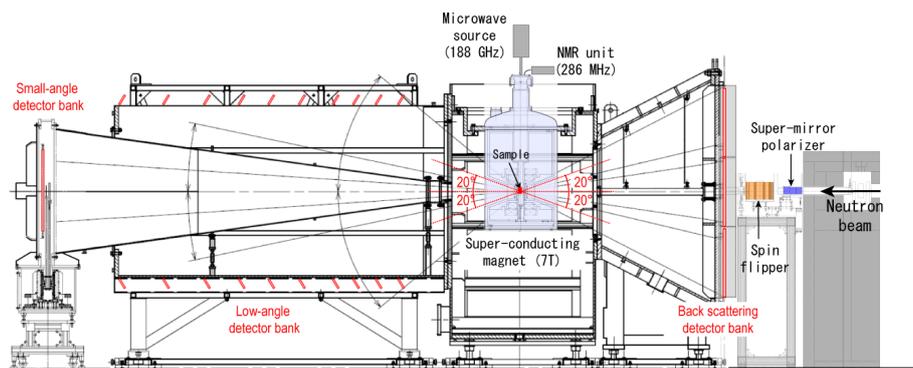


図 1. iMATERIA での核スピン偏極コントラスト変調実験セットアップ

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

試料としてポリスチレンおよびポリイソプレンが交互に積層した構造を成す PS-b-PI ブロックポリマーを用いた。キャスト膜作成時に、ブロックポリマーのトルエン溶液中に TEMPO ラジカルを加えることで、動的核スピン偏極に必要な電子スピンを導入した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

本装置を J-PARC MLF へと持ち込むに当たって、事前に、実験の安全性を検討するため、iMATERIA における周辺の磁性体（鉄材）の分布を考慮した磁場計算を行った。iMATERIA の試料真空槽そのものはアルミもしくはステンレス 304 であり非磁性体である。しかし、試料真空槽を支持する架台に鉄材（SS400）が用いられている。その他にも、遮蔽室の柱である H 鋼、上流側のビーム遮蔽および下流側のビームダンプ、遮蔽室屋根上の試料交換ロボットのステージにも鉄材（SS400）が用いられている。これらを採寸することで得た構造モデルに基づいて、ANSYS 製 FEM 電磁解析ソフト“MAXWELL”を用いた電磁界解析を行った。図 6 に、7T 印加時の周辺磁場分布を示す。安全基準として 5 Gauss 以上のエリアには立入制限表示によって一般者の立入を制限する必要がある。周囲の磁性体を考慮しない磁場計算結果（水色点線）では、5Gauss ラインが装置脇の通路の足元に及ぶ懸念があったが、周囲の磁性体を考慮すると 5Gauss ラインは内側へ収縮した。その後のガウスメーターを用いた実測試験の結果、本通路の足元における磁場は 2-3 Gauss と評価され、磁場計算結果の正しさが裏付けられた。

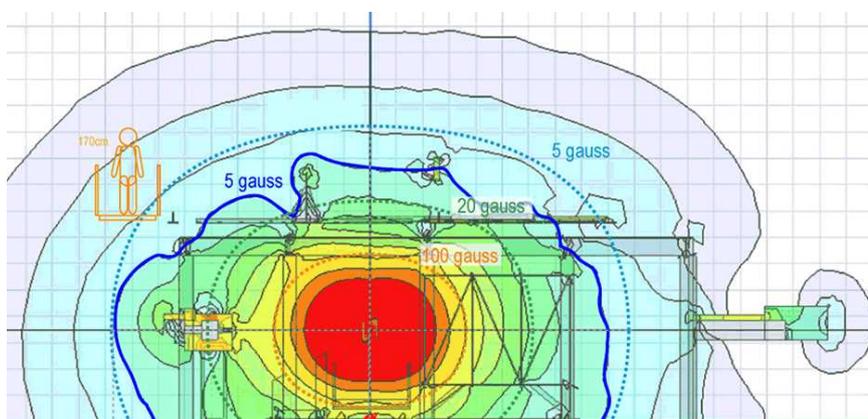


図 2. 磁場計算結果（横から見た図、ビームの向きは左が上流で、右が下流）

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

夏期ビーム休止期間明けの10月23日より、iMATERIAビームライン上ではじめての核スピン偏極コントラスト変調法オンビーム実験を行った。段階的に、安全を検証しながら、実施を進めた。

得られた中性子小角散乱プロファイルを図7に示す(緑:核スピン偏極前)。積層構造の周期長500 [Å]に由来する回折ピークが、 $q = 0.012 [\text{Å}^{-1}]$ (1次ピーク)、 $q = 0.024 [\text{Å}^{-1}]$ (2次ピーク)、 $q = 0.036 [\text{Å}^{-1}]$ (3次ピーク)と観測されている。ここで、動的核スピン偏極を起こすことで、散乱強度が2倍(赤プロファイル)および0.3倍(青プロファイル)と顕著に変化した。

得られた散乱強度変化について考察する。図3右には、ブロックポリマー中のポリスチレン(PS)相およびポリイソプレン(PI)相の中性子散乱長密度の核スピン偏極度依存性を示している。散乱強度変化は、散乱長密度の差の2乗に比例し、ここから、中性子偏極度および水素核スピン偏極度の積が ± 0.2 だけ変化していることが分かった。

NMRシグナルから水素核スピン偏極度は ± 0.4 と評価された。ここから中性子偏極度は0.5と算出される。今回の実験では、安全の検証作業を優先で行った。中性子偏極スーパーミラーの角度微調整のための時間を十分に確保できなかったため、本来のスーパーミラーの性能が発揮できていないものと予想される。次回の実験では、この調整を行うことで中性子偏極度の向上させるよう計画している。また、水素核スピン偏極度についても、今回の実験は、安全のため磁場3.5Tで実施したものであった。これを7Tに増大させることによって、水素核スピン偏極度を向上させるよう計画している。次回の実験では、水素核スピンおよび中性子スピンの両面の対策によって、コントラスト変調幅を今までより一層顕著なものへと拡大することを目指す。

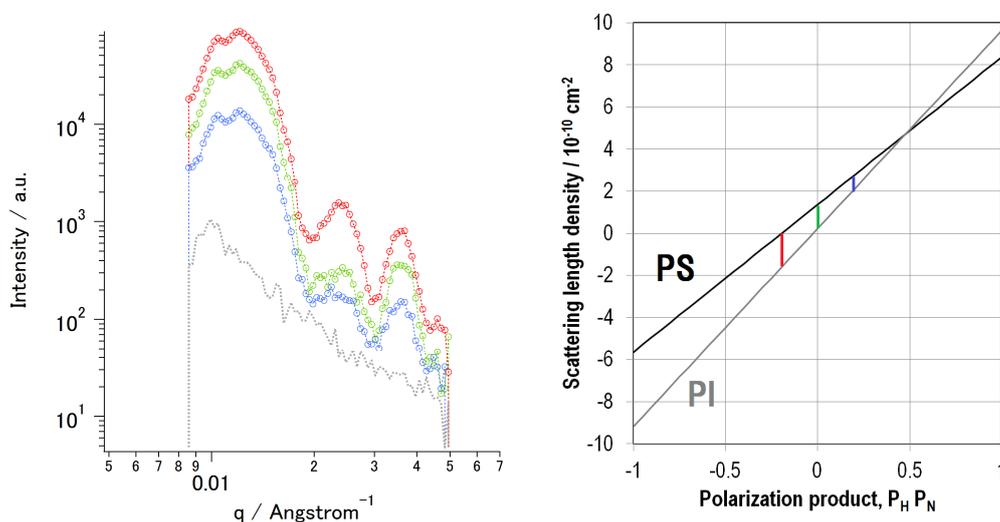


図3. (左) PS-b-PI ブロックポリマーに由来する中性子小角散乱プロファイル。緑は核スピン偏極前で、青および赤は正偏極および負偏極を起こしたときのプロファイル。顕著な散乱強度変化を観測することに成功した。(右) 中性子散乱長密度の核スピン偏極

4. 結論(Conclusions)

これまでに開発を進めてきた 7T 超電導マグネットを用いて、iMATERIA ではじめての核スピン偏極コントラスト変調実験を実施した。実験実施に当たっては、安全最優先で、装置の設置、周辺環境の整備を進めた。結果、PS-b-PI ブロックポリマーを対象に、動的核スピン偏極によってコントラストが顕著に変化することを観測した。引き続き、核スピン偏極装置および中性子偏極デバイスの最適化を行い、核スピン偏極コントラスト変調法をより強力なツールとしてユーザーに提供することを目指す。