



日本原子力研究開発機構機関リポジトリ
Japan Atomic Energy Agency Institutional Repository

Title	偏極中性子と核偏極水素によるナノ構造解析技術の開発
Author(s)	熊田 高之
Citation	電子スピンスイエンズ, 15(Autumn), p.86-91
Text Version	Version of Record
URL	https://jopss.jaea.go.jp/search/servlet/search?5059972
DOI	
Right	一般社団法人電子スピンスイエンズ学会



Japan Atomic Energy Agency

偏極中性子と核偏極水素によるナノ構造解析技術の開発

KUMADA Takayuki

熊田 高之

<日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方 2-4

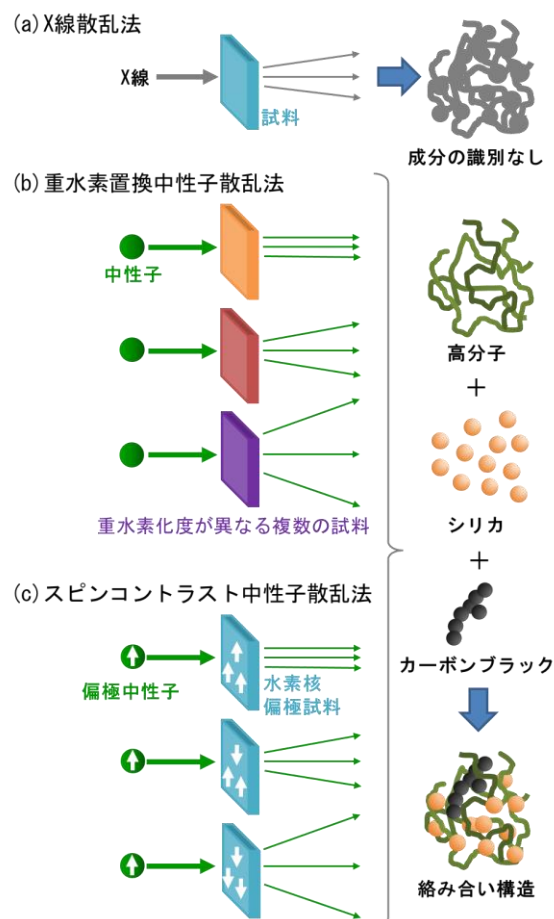
e-mail:kumada.takayuki@jaea.go.jp>

1. はじめに

付加価値の高い機能性材料開発の現場では、物理・化学的性質が異なる複数の素材をナノレベルで混合させることで互いの短所を補い長所を引き出した複合材料の開発が繰り返されている。その複合材料の開発においては、成分間の相互作用を決定づける絡み合い構造の最適化がカギとなる。スピコンラスト法とよばれる偏極中性子と水素核偏極試料を用いた構造解析法は、複合材料開発の指針となる成分毎のナノ構造および空間配置の決定を実現するものである。

茨城県東海村の日本原子力研究開発機構内に建設された大強度陽子加速器施設 J-PARC および研究用原子炉 JRR3(再稼働準備中)では、世界最高性能の中性子散乱実験施設が産・官・学のユーザーに幅広く利用されている。汎用的な微細構造解析手法である電子顕微鏡法や X 線散乱法(図 1(a))と比較して、中性子散乱法は特定成分の水素原子を散乱能の異なる重水素に置換することで得られる複数の散乱プロファイルから、複合材料中における構造を成分毎に決定できるという強みを持つ(図 1(b))。いわば、汎用法が「白黒写真」であるのに対して中性子散乱法は「カラー写真」である。¹⁾

しかしながら、言うまでもなく材料中の特定成分を重水素置換することは技術的に容易ではない。また、産業界からは、「得たいのはあくまで実



(図 1) 自動車用タイヤを例にした中性子散乱法による複合材料構造解析の概念図

製品の構造情報であり、重水素化模擬材料の構造情報を得ても意味がない。」という意見が多く寄せられている。製品がより多様化・複雑化している産業界の研究開発現場では、重水素化模擬材料から実製品の構造を推察する現在の方法では限界がある。今まさに重水素化に頼らずに構造情報を抽出する新たな測定手法の開発が待たれている。

そこで我々は、試料中の水素核を偏極させることで偏極中性子に対する散乱能を自在に制御するスピコンラスト法に着目した。本手法



熊田高之(くまだ たかゆき)

日本原子力研究開発機構

グループリーダー

JRR-3 小角散乱装置責任者

趣味:

ゴルフ、サッカー、バドミントン、

日曜大工、鉄道旅行

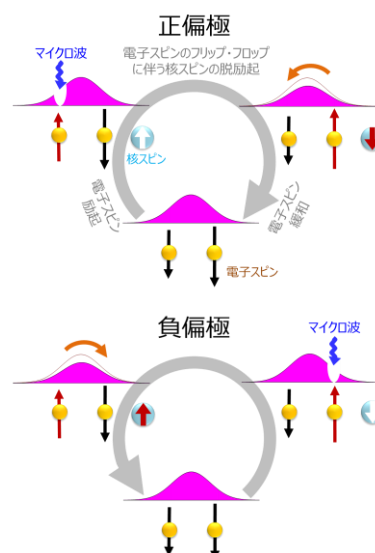
は、水素核の中性子に対する散乱能が互いのスピンの相対的な向きに強く依存することを利用したものである。図 1(c)のように、試料中の水素核偏極度を段階的に制御しながら複数の中性子散乱プロファイルを取得することで、重水素置換しなくても複合材料における成分毎の構造情報を得ることができる。

スピンコントラスト法は、1989 年に Stuhrmann²⁾ によるたんぱくの中性子小角散乱実験を通じてはじめて原理実証された技術である。だが、彼らが用いた核偏極装置の常電導磁石は移動が困難なほど大きく、希釈冷凍機は試料交換だけで何週間も要するものであった。かたや J-PARC のような大強度中性子施設では、様々な分野の研究者が目的に合わせて試料環境装置を組み込み、数日のマシンタイムのうちに試料を次々と取り換えながら小角散乱実験を行っている。たとえスピンコントラスト法から原理的に重要な構造情報が得られるとしても、この装置を用いて研究を展開することは極めて非現実的であり、実際に原理実証実験以降その有効性を発揮することはできなかった。

しかしながら、今世紀に入り核偏極は NMR、MRI と組み合わせ化学・生物学研究や医療診断に資する技術として注目され、目覚ましい進歩を遂げている。一度は使われなくなったスピンコントラスト中性子散乱法であるが、現代の核偏極技術を用いて復活・再生させることにより、実用的な構造解析手法としてその真価を発揮するのではないかと考えた。

2. 小型水素核偏極装置の開発³⁾

スピンコントラスト実験において技術的にもっとも難しいのは、磁気モーメントが電子の 1/660 しかない水素核の偏極である。水素核を低温・強磁場のみに偏極することは難しく動的核スピン偏極(DNP)法を用いるのが一般的である。本法では、試料中に添加したフリーラジカルの電子スピンから水素核スピンに電子スピン共鳴の技術を用いて偏極移動させることにより熱平衡状態をはるかに上回る核偏極状態を準安定状態として作りだす。DNP 法には Overhauser 法、



(図 2) DNP (Cross Effect)法による核偏極メカニズム。ESR 周波数の少し上(下)を励起することで正(負)偏極状態が得られる。

Solid effect 法、Cross effect 法、Thermal mixing 法の他、レーザーを用いた Triplet-DNP 法など様々なものがある。⁴⁾ 我々が用いるのはその中でも試料条件が比較的緩く、スピンコントラスト実験に求められる高い偏極度が得られる Cross effect 法である(図 2)。本手法では、

- ① 核のゼーマンエネルギーと同程度の不均一線幅を持つ固相内フリーラジカルの ESR 周波数の少し下(上)を強励起してホールバーニング状態を作る。
- ② 励起された電子スピンは近接する電子スピンとフリップ・フロップを引き起こす。その際 2 つの電子スピンのゼーマンエネルギー差を補償するように近接する核スピンが脱励起(励起)される。
- ③ 電子スピンが脱励起する。

の繰り返しにより核スピンの正(負)偏極状態が得られる。到達核偏極度は、②の電子から核への偏極移動速度に比例し、核緩和速度(温度)にはほぼ反比例する。

我々はスイス国 Paul Sherrer Institute の DNP 装置を参考にして、我々が管理する JRR-3 の中性子小角散乱装置(SANS-J)および J-PARC の

小角・広角散乱装置(BL15, TAIKAN)に最適化した核偏極装置初号機(表1左)を開発した。本装置は、小型ながら中性子のビーム径($\phi 20$)内で高磁場均一度(1×10^{-4})が得られる超電導マグネットを用いたこと、そして試料交換が難しい希釈冷凍機をあえて用いないことで、Stuhrmannらの装置に比べて到達偏極度 P_H を犠牲(90%→50%)にしながらも可搬性と操作性を向上させた点が特徴である。³⁾

最近開発した2号機(表1右)は、冷凍機によって超電導マグネットのみならず試料も冷却する完全無冷媒型である。本装置は、マグネットにA4ノートサイズのマイクロ波発振回路とNMR回路を取り付け、1台の制御機器ラックと結線し、スイッチを入れるだけで動作する。また、ゲートバルブにより室温と極低温環境を遮断して試料を容易に交換できる点も特筆される。到達偏極度こそまだ十分とは言えないが、以前に問題視されたスピンコントラスト法の実用性は大きく改善されたと言える。

3. 偏極させたい高分子を偏極する⁵⁾

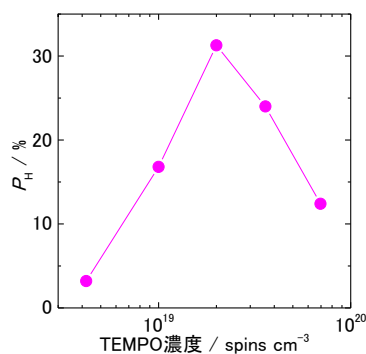
DNPを用いて高い偏極度を得るためには、電

子スピンとして DNP に適したフリーラジカルを 2×10^{19} spins/cc 程度試料に添加する必要がある(図3)。以前はフリーラジカルを容易に添加できる溶液試料が主な偏極対象であったが、1995年に2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-Oxyl (TEMPO)ラジカル蒸気の蒸気を浸透させる手法が発明されポリエチレンのような不溶性の高分子材料も偏極できるようになった。⁶⁾ 高分子複合材料を溶媒に溶かすと成分間の絡み合い構造は失われてしまう。それに対し、試料を溶解させないこの蒸気浸透法は、絡み合い構造を壊さない構造解析に理想的なフリーラジカル添加法である。高分子材料は中性子小角散乱装置に持ち込まれる試料のうちの高い割合を占めている。我々は持ち込まれる高分子複合材料をTEMPOの蒸気浸透法により次々と偏極して、スピンコントラスト中性子小角散乱法を用いてその絡み合い構造を次々と決定していこうと考えた。

ところが、我々がスピンコントラスト法に着目した2005年当時は核物理研究者の間でTEMPOの蒸気浸透法により高い核偏極度が得られる高分子試料を手探りで探している状態であった。彼らはもっとも高い偏極度が得られる高分子材

		
初号機		2号機(無冷媒型)
3.34 T、94 GHz	磁場、マイクロ波	3.34 T、94 GHz
1.1 K	温度	2.5 K
50%	到達偏極度	23%

(表1) JRR-3、J-PARC 中性子施設用に開発した核偏極装置



(図 3) ポリスチレン試料における到達偏極度の TEMPO 濃度依存性。⁷⁾ TEMPO 濃度が高すぎると図 2 のフリップ・フロップが起きる前に電子スピンの緩和が起きてしまい偏極効率が低下する。

料を一つ見つければよい。それに対し、スピントラスト中性子散乱法をマテリアルサイエンスの測定手法として確立するためには、中性子施設に持ち込まれた高分子材料を選び好みせずに偏極する高い汎用性が求められる。そこで我々は、どんな試料でも偏極できる技術の確立を目指して、構造が既知の複数種類のポリエチレン試料を用意し蒸気浸透の条件を変えながら偏極挙動を系統的に調べた(図 4)。その結果、

- ① TEMPO の揮発を防ぎながら高分子試料内に吸着した酸素分子を取り除く
- ② TEMPO が高分子の結晶部に入り込めないことを考慮しつつ、非晶部の局所 TEMPO 濃度が 2×10^{19} spins/cc になるように添加量を調整する

ことにより試料を選ばずに高い偏極度が得られるという一般則を見出した。この一般則に従って我々は高・低結晶性ポリエチレン、ポリスチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエンなどを偏極させてスピントラスト実験を成功させてきた。⁸⁻¹²⁾

4. 中性子小角散乱法への展開

波長 λ の中性子を大きさ d の物質に照射すると、Bragg の法則 $2d \sin \theta = \lambda$ に従い角度 θ 方向に散乱が生じる。中性子小角散乱法とは、物

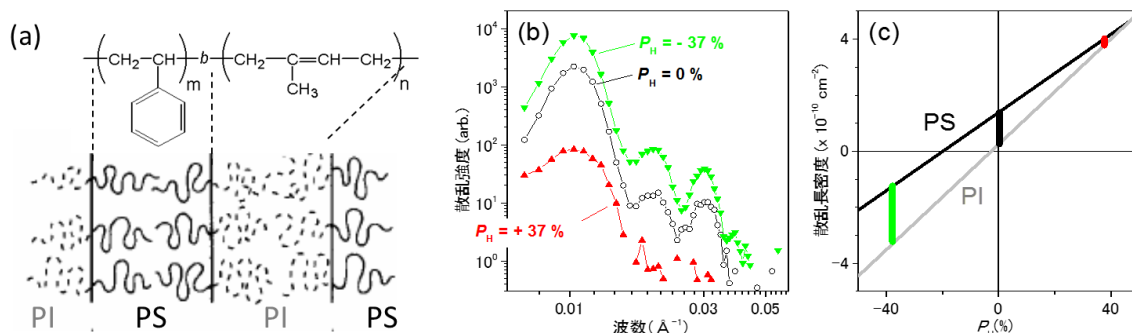


(図 4) 蒸気浸透法により(左)結晶化度 60%、(右)同 10% のポリエチレン試料に TEMPO を添加した様子。

質によって散乱された中性子のうち θ の小さな成分を観測して λ を大きく上回る空間スケールの構造情報を得るものである。例えば、SANS-J では $\lambda = 0.6$ nm の中性子が $2\theta = 0.03\text{--}10^\circ$ に散乱する成分を測定して 1-300 nm に渡る広い空間スケールの構造を決定することができる。

核偏極装置を SANS-J に組み込んでスピントラスト中性子小角散乱実験を実現するにあたり、我々は信頼性評価試験から着手した。スピントラスト中性子散乱実験において真っ先に心配されるのは試料内の偏極度の不均一(偏極ムラ)に由来する散乱プロファイルのひずみである。その確認のため、我々は図 5(a)に示すようなマイクロ相分離によって周期的な積層構造を形成するポリスチレンーポリイソブレンジブロック共重合体(PSPI)を用いて実験を行った。⁹⁾

図 5(b)に核偏極状態における PSPI の偏極中性子散乱プロファイル、(c)にポリスチレン(PS)相およびポリイソブレン(PI)相の P_H に対する偏極中性子散乱長密度(体積当たりの元素の個数にそれぞれの散乱長を掛けたものの和)を示す。(a)では偏極により信号強度が相似的に変化しており、積層構造に由来する 1 次ピークの $P_H = -37\%$ 、 0% 、 $+37\%$ の強度比は 100:25:1 となった。この比は各 P_H における PS と PI の散乱長密度差の比 10:5:1 の自乗と一致する。本結果は、試料が成分を跨いで均一に偏極していることを担保しており スピントラスト法によって得られる小角散乱プロファイルが定量的解析に資することを証明するものである。



(図5) (a) PSPI のマイクロ相分離による周期的積層構造形成。(b) PSPI の偏極中性子小角散乱プロファイル。(c) PS および PI における散乱長密度の P_H 依存性。 $P_H = -37, 0, +37\%$ における小角散乱の一次ピークの強度比 100:25:1 は、理論予測どおり PS と PI の散乱長密度差 10:5:1 の自乗に一致する。

このようにして信頼性が担保されたスピコントラスト中性子小角散乱法を用いて我々は研究を進め、現在では自動車用タイヤ中のシリカ粒子の凝集・分散状態を決定するなど産業利用にまで展開している。¹⁰⁻¹²⁾

5. 中性子反射率法への展開

中性子反射率法は平滑な物質表面・界面における中性子の反射特性から膜厚や表面・界面粗さといった薄膜のサブナノからナノメートルスケールの構造を決定する手法である。一般的な X 線反射率法に対し、中性子反射率法は中性子の高い透過特性を生かして物質内部に深く埋もれた界面の構造を非破壊で調べることができる、また重水素置換により多層膜における特定の層の構造を高選択的に決定できるといった特徴を持っている。¹³⁾

その一方で、中性子小角散乱法の場合と同じく、実試料と同じ構造を持つ重水素置換模擬試料を作ることは必ずしも容易ではない。特にスピコンコートなどのデリケートな成膜手法によって作られる薄膜試料では、膜構造の再現性が保証されづらいといった問題があった。

そこで、現在我々はスピコントラスト法を反射率測定にも展開しようと装置開発を進めている。中性子の物質に対する光学屈折率 n は、中性子波長 λ 、面に対する入射角 θ_i 、散乱長密度 ρb を用いて、

$$n = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \rho b}{\pi \sin^2 \theta_i}} \quad (1)$$

で表される。 n は ρb とともに水素核偏極度 P_H に依存して変化し、各成分の表面・界面における反射強度は、その n の関数として Fresnel 則に従って変化する。つい最近、我々は核偏極装置を J-PARC の中性子反射率計 (BL17, SHARAKU) に組み込んでシリコン基板上にスピコンコートした PSPI 薄膜のスピコントラスト反射率測定実験を行ない、水素核偏極に伴う偏極中性子反射プロファイルの顕著な変化を確認するとともにそこから特定の界面情報を高選択的に抽出することに成功している。

6. 今後に向けて

冒頭で述べたように、我々の目標は約 30 年前に原理実証されて以降大きな進展が見られなかったスピコントラスト法を現在の技術を用いて復活させ、中性子施設において不可欠な複合材料の構造解析手法として確立することである。

核偏極装置に関しては、今後さらなる省力化と到達偏極度の向上の両立が課題である。省力化により実験の敷居は下がり、より多くのユーザーがスピコントラスト中性子散乱法を用いて構造を解できるようになる。一方、偏極度を向上させることで散乱プロファイルをより明瞭に変化さ

せ、隠れた構造情報を抽出できるようになる。

中性子小角散乱実験に関しては、スピコントラスト法を用いた好研究例を輩出しつづけるその長所を多くの研究者に理解してもらうことが大事であると考えている。一方、中性子反射率法に関してスピコントラスト法はまだ開発を始めたばかりであり、しばらくは標準試料を用いて核偏極による反射特性の変化を評価しながら装置を熟成させていきたい。

核偏極技術は小角散乱装置や反射率計以外にも様々な中性子装置と組み合わせる可能性を秘めている。例えば田中らは、¹⁴⁾ 核偏極技術を用いて水素の干渉性散乱強度を引き上げるとともに構造情報を持たない非干渉性散乱を抑制して、重水素置換に頼らないたんぱく質の中性子結晶構造解析技術を開発しようとしている。我々は、これまでの研究開発で得た核偏極技術を、このような中性子を用いた構造解析手法の高度化に役立てていきたいと考えている。

謝辞

核偏極実験全般については名古屋大学堀川直顕名誉教授、スイス Paul Scherrer Institute の B. van den Brandt 博士、P. Hautle 博士に多くの助言を受け行われました。また、小角散乱実験は茨城大学能田洋平講師、反射率実験は総合科学研究機構阿久津和宏氏、三重大学鳥飼直也教授らとともに行われました。その他装置開発・実験において多くの方々のアドバイスと協力を受けました。この場を借りて謝辞を申し上げます。なお、本研究は科学研究費助成事業基盤研究(c)(課題番号 15K04706)の支援を受けて行われました。また、上述の中性子反射率実験は、J-PARC MLF 課題番号 2016I0017 および 2017A0062 において行われました。

参考文献

- 1) 松岡秀樹, 日本結晶学会誌, **41** (1999) 213-226.
- 2) Knop, W., Schink, H. J., Stuhmann, H. B., Wagner, R., Wenkow-Es-Souni, M., Schärpf, O., Krumpolc, M., Niinikoski, T. O.,

- Rieubland, M., Rijllart, A., *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 352-362.
- 3) Kumada, T., Noda, Y., Hashimoto, T., Koizumi, S., *Physica B* **404** (2009) 2637-2639.
- 4) Wenckebach, T., *Essentials of Dynamic Nuclear Polarization*, Spindrift Publication, 2016.
- 5) Kumada, T., Noda, Y., Hashimoto, T., Koizumi, S., *Nucl. Inst. Meth. A* **606** (2009) 669-674.
- 6) van den Brandt, B., Bunyatova, E. I., Hautle, P., Konter, J. A., Mango, S., *Nucl. Inst. Meth. A* **356** (1995) 36-38.
- 7) Kumada, T., Noda, Y., Ishikawa, N., *J. Mag. Resonance* **218** (2012) 59-65.
- 8) Kumada, T., Noda, Y., Hashimoto, T., Koizumi, S., *J. Chem. Phys.* **133** (2010) 054504.
- 9) Noda, Y., Kumada, T., Hashimoto, T., Koizumi, S., *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 503-513.
- 10) Noda, Y., Yamaguchi, D., Hashimoto, T., Shamoto, S., Koizumi, S., Yuasa, T., Tominaga, T., Sone, T. *Phys. Procedia*, **42** (2013) 52-57.
- 11) 能田洋平, 小泉智, 増井友美, 間下亮, 岸本浩通, 山口大輔, 熊田高之, 高田慎一, 大石一城, 鈴木淳市, 日本中性子科学会誌「波紋」**25** (2015) 214-221.
- 12) Y. Noda, S. Koizumi, T. Masui, R. Mashita, H. Kishimoto, D. Yamaguchi, T. Kumada, S. Takata, K. Ohishi, J. Suzuki, *J. Appl. Cryst.* **49**, 2036-2045 (2016).
- 13) 鳥飼直也, 武田全康, 日本中性子科学会誌「波紋」**18** (2008) 221-227.
- 14) Tanaka, I., Kusaka, K., Chatake, T., Niimura, N., *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 958-961.