 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2020PM3004 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) 2020/12/1 - 12/3

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」は多くの成分から成る複雑な構造を有しており「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散乱強度を「部分散乱関数」へと分解でき、高精度な解析が可能になる。コントラスト変調法のためには広く重水素置換法が用いられてきたが、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。

2016年度には、7T 超電導マグネットを設計・製作し、その後、いばらき量子ビーム研究センターにおけるオフビーム試験によって、従来機(3.5T)に比べて顕著な偏極性能の向上を見出した。並行して、中性子ビームを偏極させるための環境整備として中性子偏極スーパーミラーを設計・製作した。BL20 への超電導マグネットの持ち込みにあたっては、超電導マグネットが発する漏洩磁場が周囲に与える影響を事前に計算評価し、J-PARC 機器安全チームによる安全審査を経て、2018年10月に BL20 で初のオンビーム実験に至った。2020年1月には、核スピン偏極コントラスト変調実験の公募型ビーム利用を世界に先駆けて始動させ、産業利用ユーザー4社(住友ゴム工業、クラレ、富士フイルム、東ソー)による核スピン偏極コントラスト変調実験を実施した。

今年度は、このように確立した高偏極の核スピン偏極装置を用いて、これまで取得困難であった詳細かつ高精度な構造情報を得ることを目標とする。加えて、これまで応用研究を進めてきたゴム材料に限らず、水溶液や親水性材料を含めた幅広い産業材料へと応用範囲を拡大することを目標とする。

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

親水性ラジカル TEMPOL の活用による応用範囲の拡大の一環として、毛髪繊維への応用に取り組んでいる。動的核スピン偏極を行う上で、試料中に電子スピン源となるラジカルが含まれている必要がある。毛髪繊維を TEMPOL 水溶液に浸漬することで、吸水に伴って TEMPOL ラジカルが毛髪繊維の微細構造内に分散することを利用してラジカル導入を行った（浸漬浸透法）。また、事前の NMR による偏極度評価により最適な TEMPOL 水溶液濃度を 100mM と決定した。

毛髪繊維は配向試料であり、テフロン製の型枠中に一方向に向きをそろえた状態で、両端にテフロンテープを巻き付けて固定した。その上で TEMPOL 重水溶液中に浸漬し 24 時間静置した。毛髪表面の溶液を拭き取った上で試料スティック先端にとりつけ、核スピン偏極装置内へと導入した。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

動的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」という手法を用いる。試料槽を液体ヘリウムで満たした上で、大排気量のポンプで減圧することによって 1.1K の低温を実現し、超電導マグネットにより 7T の強磁場を得ている。

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。試料真空槽に磁場印加のための超電導マグネットを設置する。超電導マグネットはフランジが胴部にせり出した構造となっており、iMATERIA 試料真空槽の上面のフランジと密着することで気密性を保持できる。中性子ビーム高さは試料真空槽の上面のフランジ面よりさらに下 60cm に位置し、図の右手から左手へ向かって照射される。

図 2 に、iMATERIA 遮蔽体の屋根の上から撮影した核スピン偏極コントラスト変調実験の写真を示す。先端に試料を取り付けた試料スティックを超電導マグネットの上面から抜き差しすることにより試料交換を行う（トップロード方式）。試料周辺にアルミ板から成るコイルが巻き付けられており、NMR 信号の強度から核スピン偏極度を決定する。マイクロ波は約 1.2m のステンレスパイプを通じて超電導マグネットの上部から試料へと照射される。

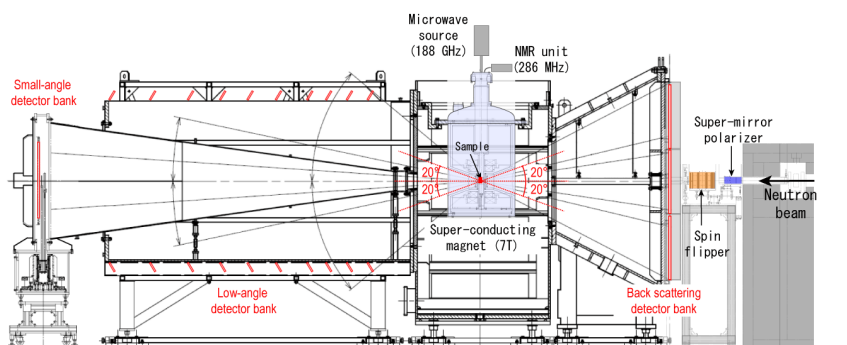


図 1. iMATERIA での核スピン偏極コントラスト変調実験セットアップ

昨年度までは、励磁中はマグネット近辺作業が制限されていたことにより、試料交換および液体ヘリウム補充のたびに超電導マグネットの消磁および励磁を行う必要があった。消磁および励磁には、合計3時間を要する。また、日々100Lの液体ヘリウムをマグネットに導入する必要があるが、この作業に2時間程度を要する。これらの準備作業に日中の大半の時間を消費する状況にあった。そもそも励磁中のマグネット近辺作業の制限の目的は、クエンチ時にマグネットから放出される多量のヘリウムガスによって作業者が酸欠になることを防ぐことであった。クエンチ時のヘリウムガスはマグネット容器の逆止弁から放出される。マグネット製造メーカーの監修のもと、逆止弁をφ100mmの排気ダクトと接続可能な構造に作り変えた。排気ダクトを介してヘリウムガスを遠方へと導くことが可能となる。BL20のスライド遮蔽と干渉しないように迂回させながら、床面から2.5mの高さでヘリウムガスが排気されるよう排気ダクトを設置した(図2)。これらの安全対策により、安全チームの了解のもと、励磁中のマグネット近辺での作業を行うことが可能となり、ビーム利用効率を大幅に向上させることができた。

また、トランスファーチューブの配置を見直した。新たに固定治具を設けることでスライド遮蔽を開けたままの液体ヘリウム導入を可能とした(図2)。これにより、小角散乱計測と並行して液体ヘリウムの導入を行うことが可能となり、ビーム利用効率を大幅に向上させることができた。

これらの効率化を達成した上で、毛髪繊維を対象とした核スピン偏極コントラスト変調実験を実施した。

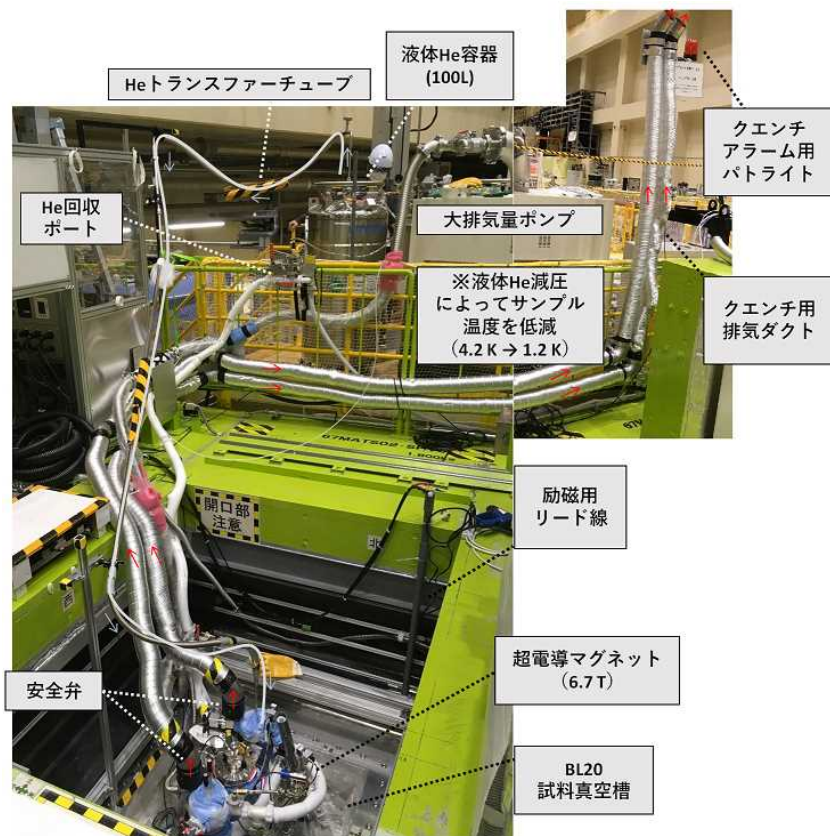


図2. BL20における核スピン偏極実験の写真

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.

ここではデータの一例としてパナソニックと共同で進めている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物質であり、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。共同研究者のパナソニックはヘアケアに配慮した高機能なドライヤーを開発するという観点から、毛髪への水分浸透を重要課題と位置付けている。

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、一次元化したプロファイルを図3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。 $q=0.06\text{\AA}^{-1}$, 0.14\AA^{-1} および 0.2\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、 $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ のピーク形状が、 $P_H P_N = -54\%$ の場合と $+57\%$ の場合とで異なっていることである。 $q=0.06\text{\AA}^{-1}$ 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。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。

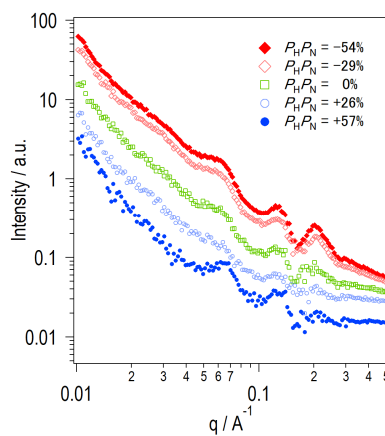


図3. (左) 毛髪繊維をテフロン枠内にとりつけた状態の写真 ※繊維軸は縦方向である (右) 重水で膨潤した毛髪の DNP-SANS 測定結果

4. 結論(Conclusions)

これまで開発を進めてきた核スピン偏極コントラスト変調装置を用いて、iMATERIA にて各種の産業材料への応用展開を進めている。今年度の新たな取り組みとして TEMPOL 水溶液を用いるラジカルドーブ法を開発し、毛髪繊維の動的核スピン偏極コントラスト変調実験に世界に先駆けて成功した。先行して取り組んできたゴム材料だけではなく、親水性の天然繊維への応用が有効であることが示された。共同研究を進めているパナソニックアプライアンスはドライヤー開発を行う応用上の立場から、毛髪の微細構造における水分分布や乾燥過程に着目している。親水性ラジカルドーブ法の開発によって、産業応用の新たな需要の開拓につなげることに成功した。