

# BL16中性子反射率計を用いた ソフト界面の研究

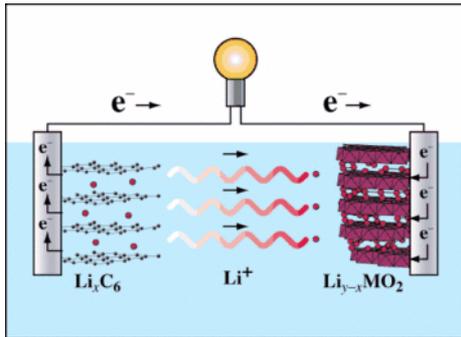
山田悟史<sup>1</sup>, 御田村紘志<sup>2,3</sup>, 寺山友規<sup>3</sup>, 小林元康<sup>2,3</sup>,  
堀之内綾信<sup>3</sup>, 藤井義久<sup>3</sup>, 田中敬二<sup>3</sup>, 張山直宏<sup>4</sup>,  
鳥飼直也<sup>4</sup>, 犬束学<sup>5</sup>, 横山英明<sup>5</sup>, 川口大輔<sup>6</sup>,  
井上倫太郎<sup>7</sup>, 金谷利治<sup>7</sup>, 瀬戸秀紀<sup>1</sup>, 高原淳<sup>2,3</sup>

KEK<sup>1</sup>, JST/ERATO<sup>2</sup>, 九州大学<sup>3</sup>, 三重大<sup>4</sup>,  
東京大学<sup>5</sup>, 名古屋大学<sup>6</sup>, 京都大学<sup>7</sup>

# Surface and interface

表面・界面 ~ 悪魔が創りし特異性 ~

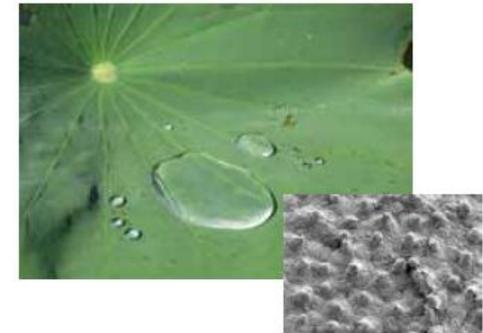
電極



磁性薄膜



超撥水表面



*Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen, seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht. (固体は神が創り給うたが、表面は悪魔が創った)*

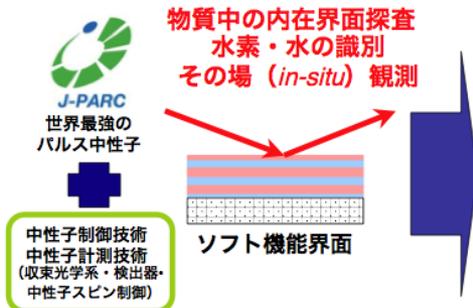
Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958)

物質の表面や、異種の物質間の境界である界面では、物質の内部とは違った不可思議な性質が現れる(工業的にも重要)。

# S-type project for soft-interfaces

## 中性子反射率計を用いたソフト界面の探求

### ソフトマターの界面ダイナミクス



BL16: Neutron Reflectometer  
(ARISA-II/SOFIA)

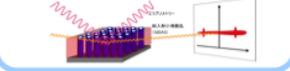
### 界面形成キネティクス

時分割計測



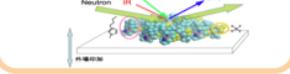
### 界面三次元構造

斜入射小角散乱計測



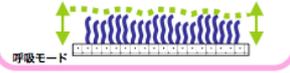
### 界面応答

外場応答計測



### 界面ダイナミクス

ダイナミクス計測



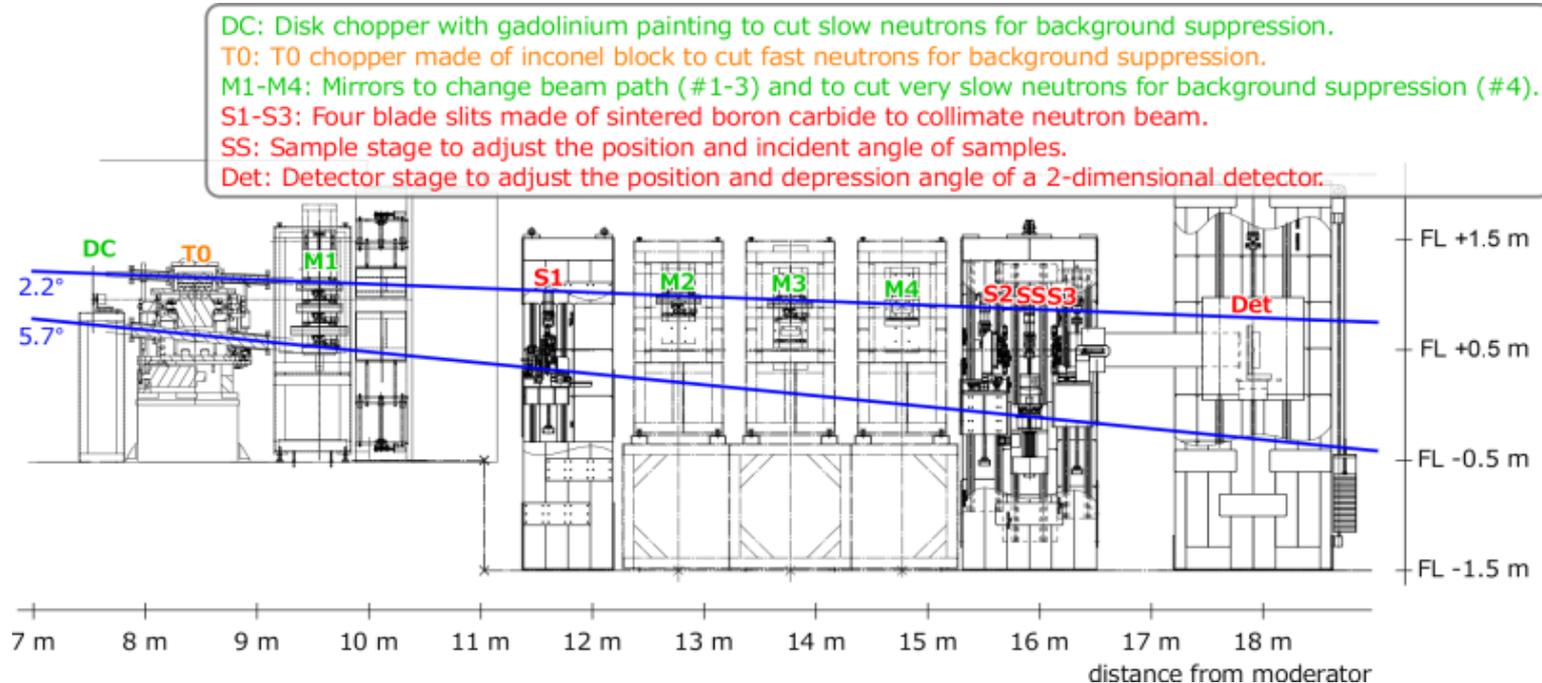
### 研究体制

- 高原 淳: プロジェクトリーダー
- 金谷 利治: 構造形成キネティクス
- 鳥飼 直也: 構造形成キネティクス
- 田中 敬二: 動的ゆらぎの直接測定
- 横山 英明: 3次元構造解析
- 松岡 秀樹: 外場に対する応答
- 大内 幸雄: 外場に対する応答
- 川口 大輔: 構造形成キネティクス
- 山田 悟史: 装置整備

KEKのS型プロジェクト「高機能ソフトマターのナノ界面ダイナミクス評価」では中性子反射率計によるソフト界面の探求を目指す。

# Design of SOFIA

## パルス中性子を用いた試料水平型反射率計



N. L. Yamada *et al.*, *Europhys. J. plus* **126**, 108 (2011)

BL16では気液界面のように傾けることができない試料へ中性子を入射するために、下向きに2本のビームを取り出すことが可能。

# History of upgrades

## BL16反射率計の歩み

2008/08: 中性子遮蔽体設置開始

2008/11: PPS自主検査、ARISA移設→ARISA-IIへ

2008/12: 主任者検査合格、ビーム受け入れ開始(20kW運転、 $R > 10^{-3}$ )

2009/09: ディスクチョッパー、光学ミラー設置

2009/11:  $R = 10^{-6}$ 達成、120kW運転、本格的な反射率測定開始

2009/12: 2次元検出器導入

2010/04: 試料交換機設置

2010/05: 初の一般課題(2009B期)実施、ARISA-II初の論文受理

2010/10: 遮蔽体強化、T0チョッパー、Niミラー設置により $R = 10^{-7}$ 達成

2010/12: 装置入れ替え開始(JST/ERATOとの共同研究)

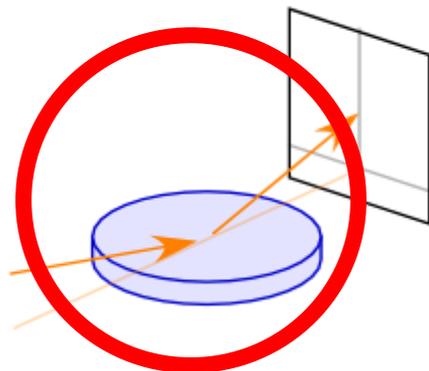
2011/02: 装置入れ替え完了→ソフト界面解析装置“SOFIA”へ

ARISA-IIからは順調に調整を重ね、世界最高レベルの性能を達成することができた。今後もSOFIAとしてさらなる高度化を目指す。

# Target of SOFIA (1)

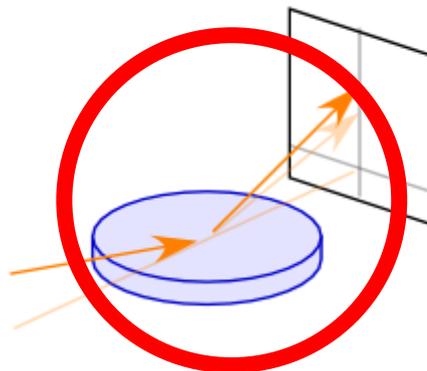
どんな構造が観察できるのか？

specular reflection



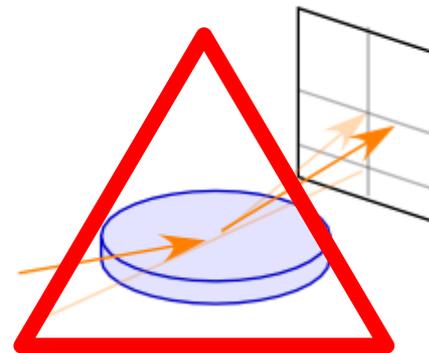
深さ方向の構造観察  
幅広のビームを使用  
強いシグナル

off-specular reflection



$\mu\text{m}$ スケールの面内構造  
幅広のビームを使用  
若干弱いシグナル

GI-SANS



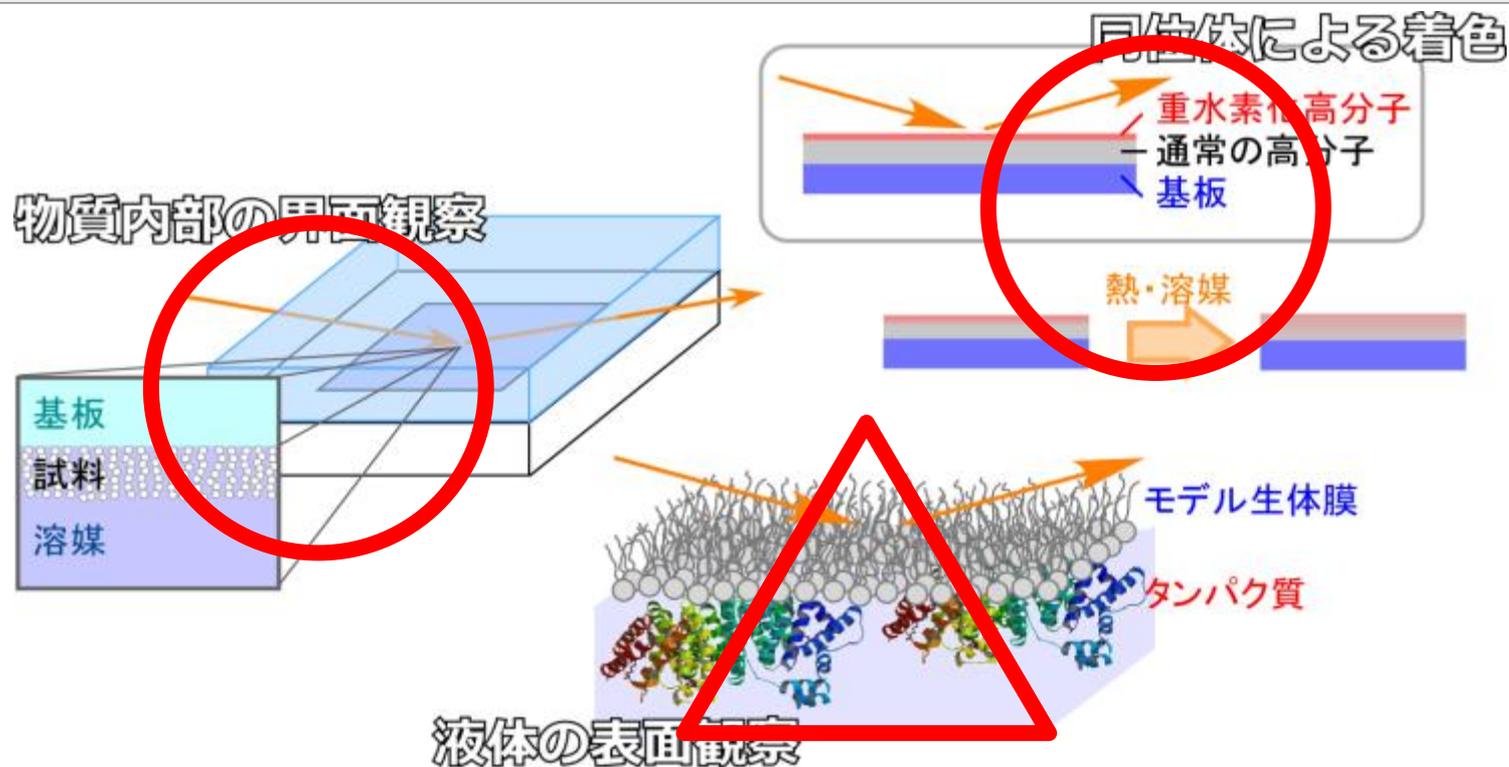
nmスケールの面内構造  
幅を絞ったが必要  
非常に弱いシグナル

difficulty

2次元検出器を利用することで、面内構造の情報を含む非鏡面反射を測定可能。

# Target of SOFIA (2)

どんな試料が測定できるのか？

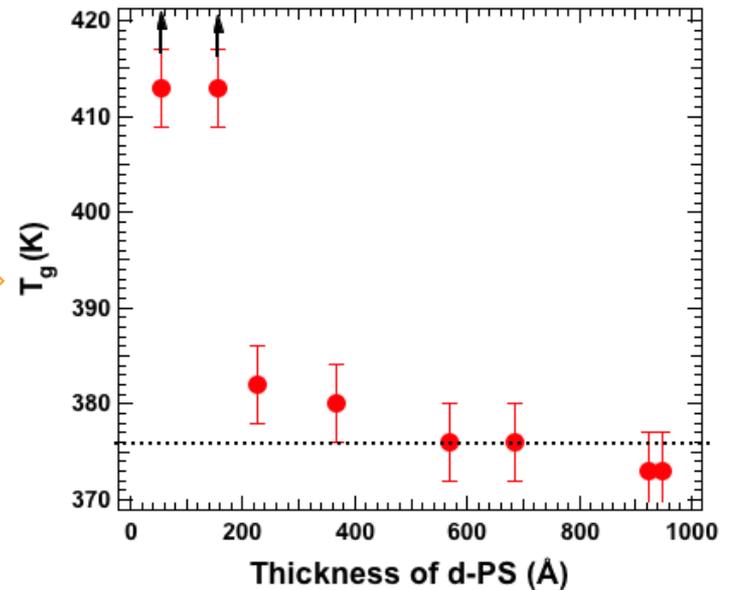
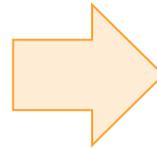
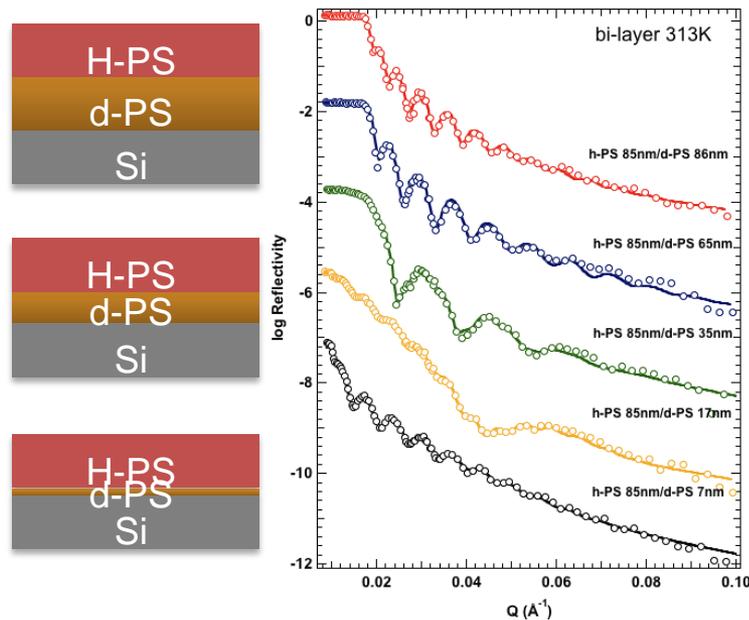


SOFIAは液体等による自由界面を含む、ソフトマターによる界面を主な測定対象としている。



# Results (2)

## 高分子/基板界面層の異常挙動(金谷Gr.)

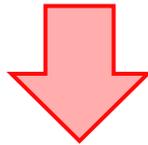
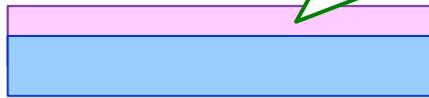
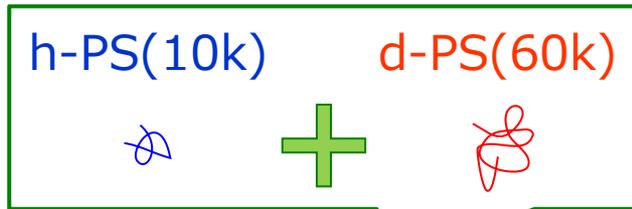


R. Inoue *et al.*, *Phys. Rev. E* **84**, 031802 (2011).

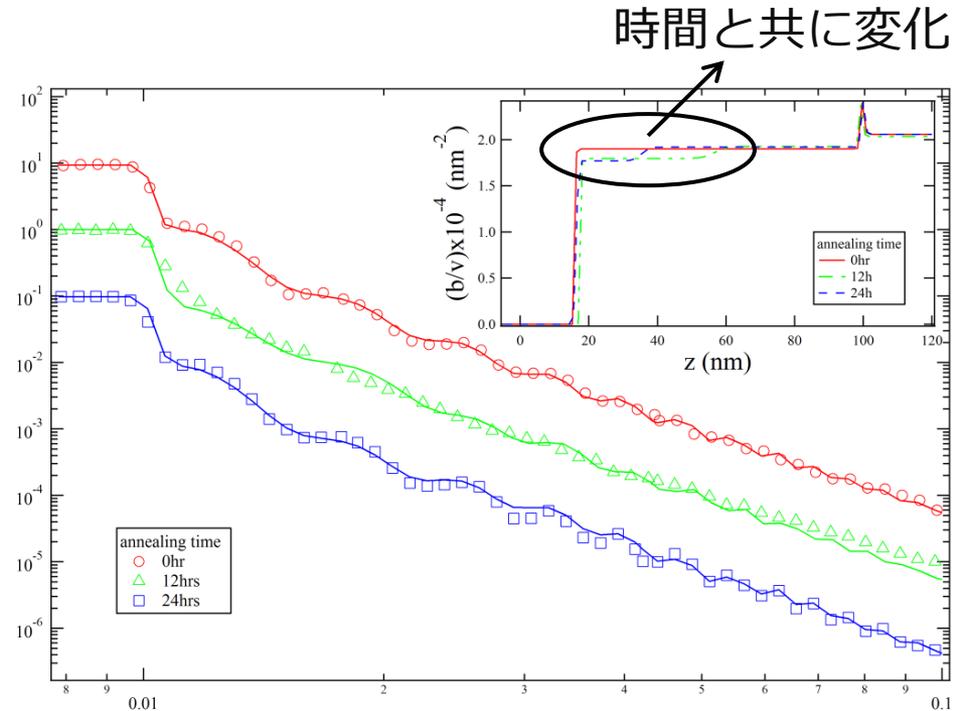
重水素化によりシリコン基板と接している界面での高分子をラベリングし、界面で分子が強く束縛されていることを明らかにした。

# Results (3)

## ポリスチレンの脱濡れ抑制(鳥飼Gr.)



熱処理後の分布を観測

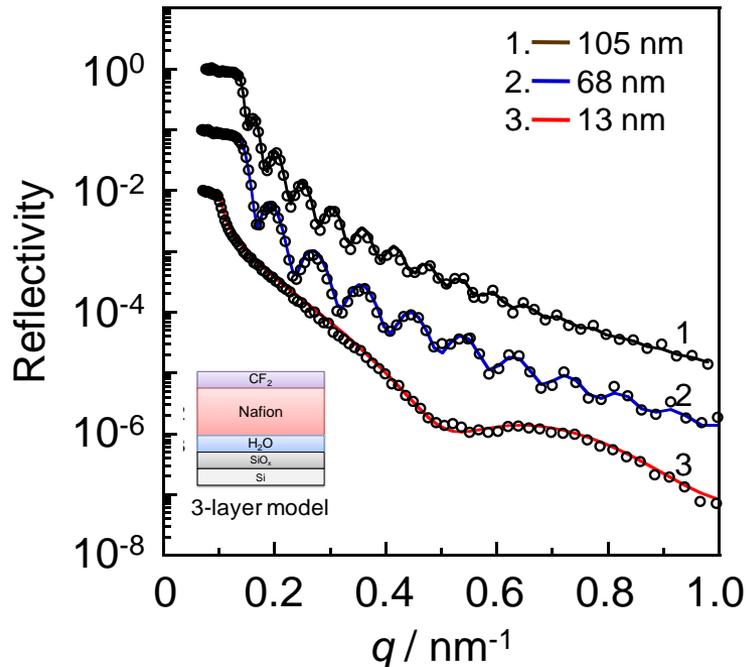


分子量の異なるポリスチレンを混合し、熱処理を行った結果、低い分子量の成分が表面に偏析することが明らかになった。

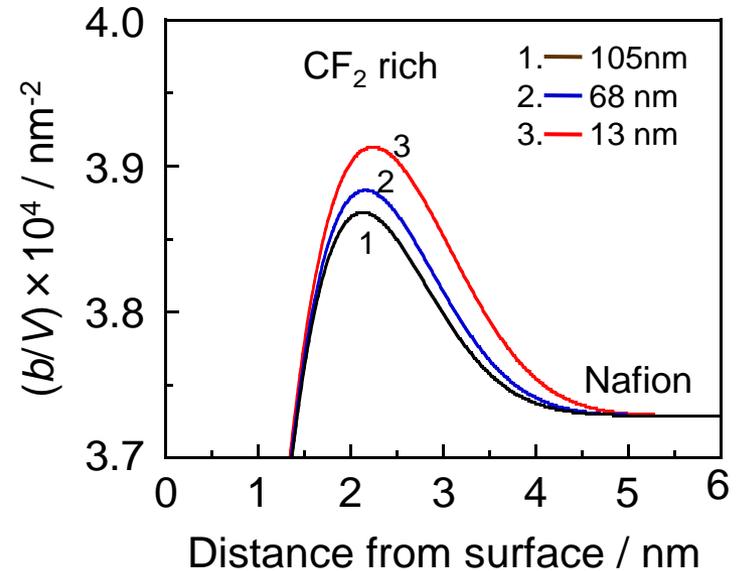
# Results (4)

## 薄膜化によるNafionの表面構造変化(田中Gr.)

反射率曲線



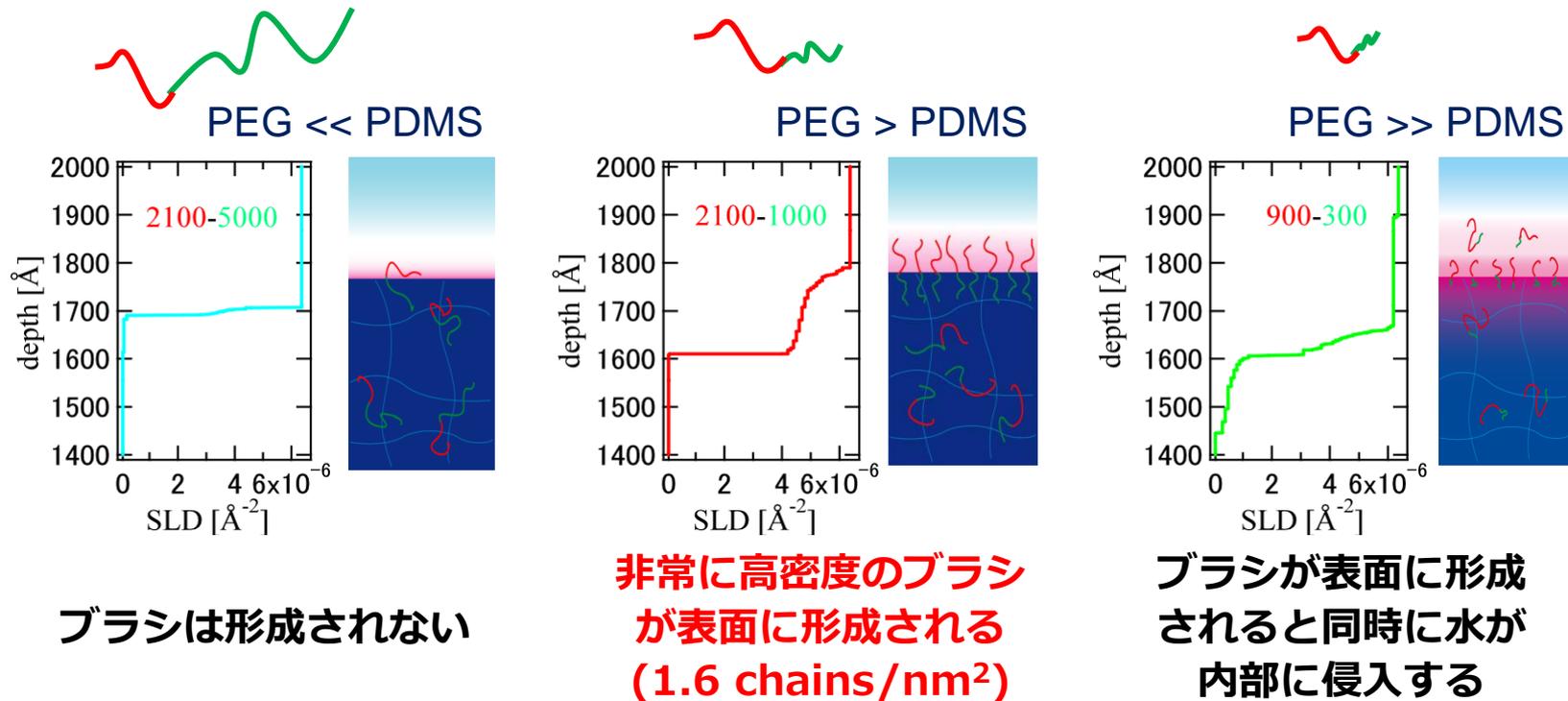
表面近傍の(b/V)プロファイル



Nafionの薄膜化により、最表面においてCF<sub>2</sub>リッチな層の形成が促進されることが明らかになった。

# Results (5)

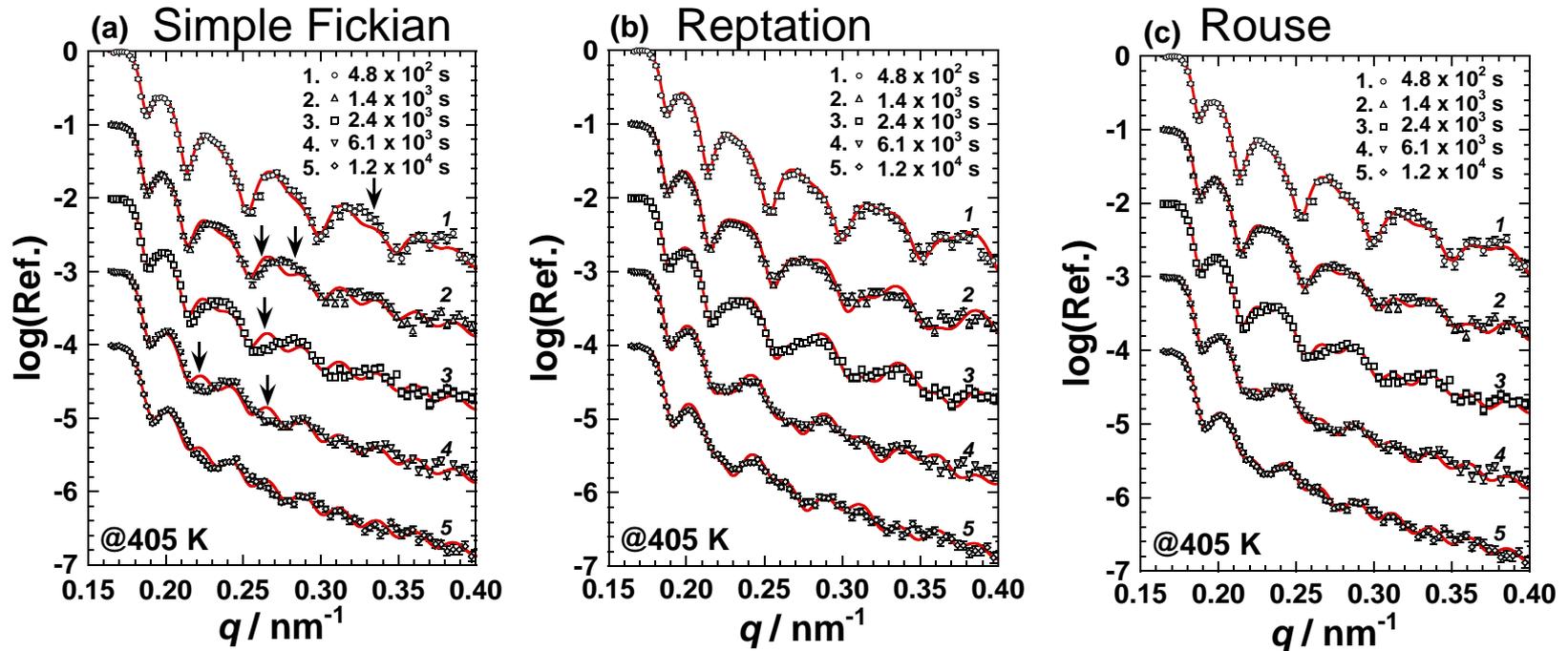
## 両親媒性ブロックコポリマーの偏析 (横山 Gr.)



水との接触により自発的に親水性の高分子ブラシが形成され、その際のブラシ密度は親水部と疎水部の比率に応じて変化する。

# Examples (6)

## 高分子拡散現象のその場観察(名大 川口Gr.)



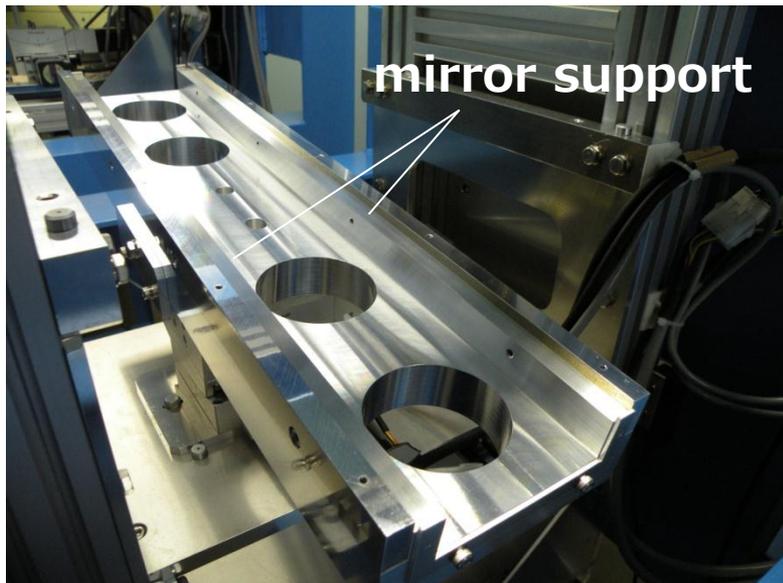
D. Kawaguchi *et al.*, *Macromolecules*, **44** (2011) 9424

絡み合いが起きるはずの高分子鎖でも、短時間領域における拡散挙動はむしろRouseモデルに従うことが明らかになった。

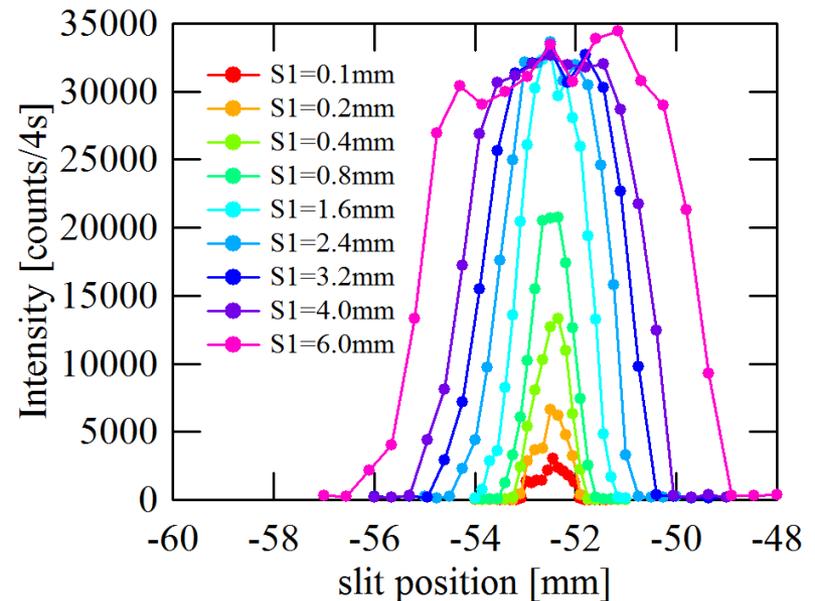
# Focusing system

## Mirror bender to form elliptical shape

### Mirror bender



### Image of slit at focal point

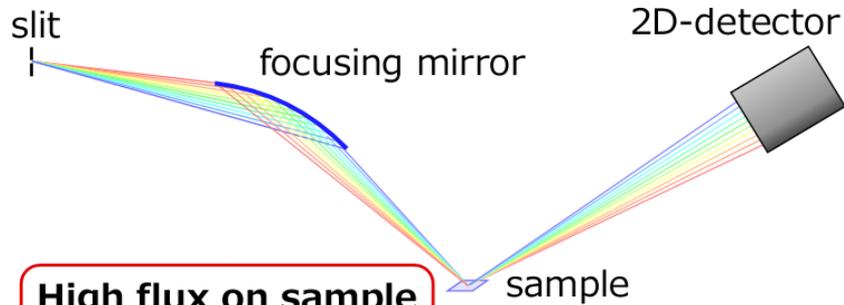


N. Torikai, N. L. Yamada *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, accepted.

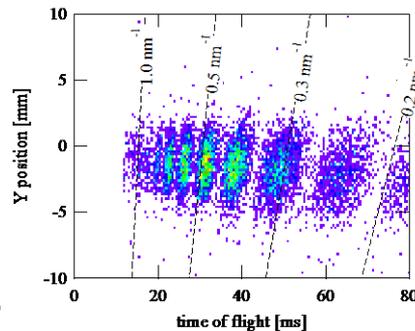
サイズ100mm x 500mmの大きな集光ミラーを非常にシンプルな方法で作成することに成功した。

# Sample-focusing system

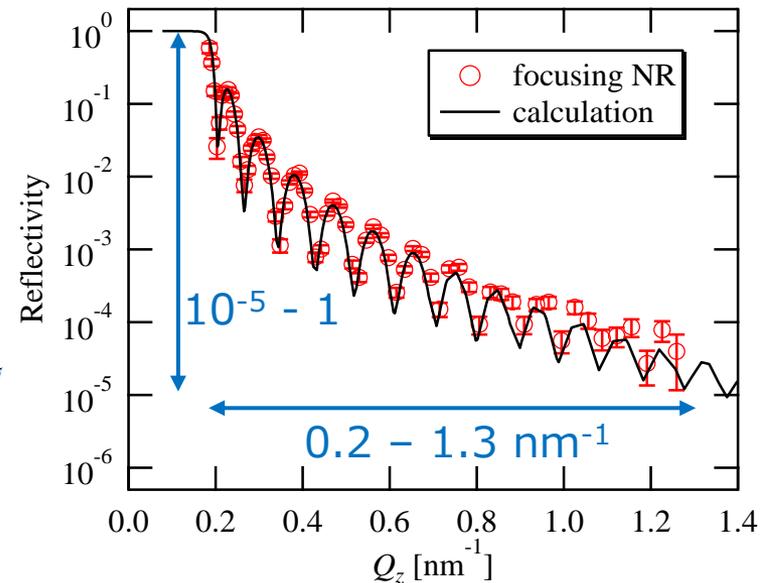
## Quick measurement with wide Q-range



Large divergence  
makes angular  
resolution worse.  
↓  
Position sensitive  
detector can recover it.



### Test measurement @ 12.5Hz

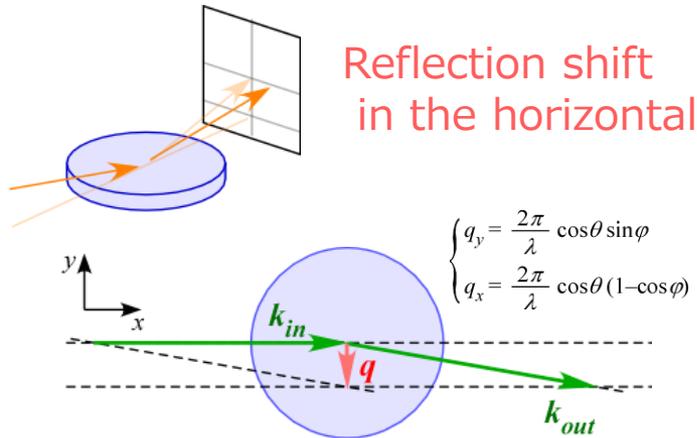


**Duration time: 225 s**

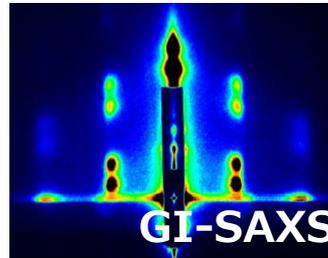
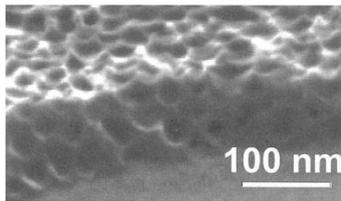
ダブルフレームモードによる広い波長幅の中性子ビームを試料へ集光させることにより、短時間で広いQ領域をスキャン可能。

# Detector-focusing system

## Grazing incidence small-angle scattering

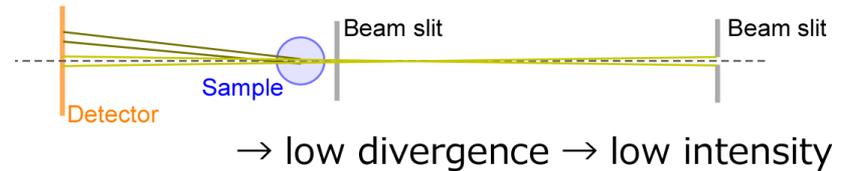


SEM image

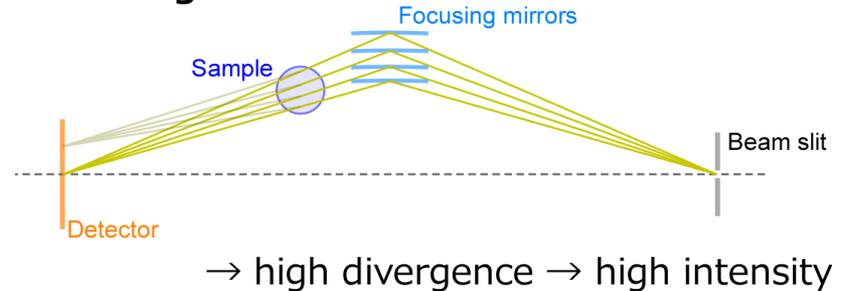


### Recover neutron flux w/ mirror

#### Double slit collimation



#### Focusing collimation

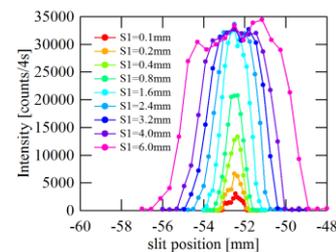
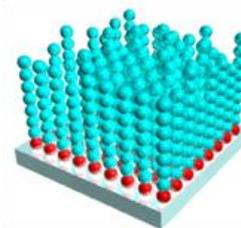


GI-SANS測定を目指し、縦置き集光ミラーによる検出器集光システムを開発中。

# Summary

## 中性子反射率計を用いたソフト界面の研究

1. J-PARC/MLF BL16の中性子反射率計SOFIAを整備した。
2. KEKのS型では高分子を中心に基礎から応用まで幅広い研究が進行中。
3. 集光ミラーを利用した装置の高度化に向けて準備を進めている。



中性子反射率計SOFIAの整備とそれを用いたソフト界面の研究は順調に立ち上がっている。今後も精力的に活動を行う予定。