

大強度陽子加速器の中性子小角散乱

— 製品そのものを分析する技術を目指して —

茨城大学量子線科学専攻ビームライン科学コース 教授 小泉 智

茨城大学量子線科学専攻ビームライン科学コース 講師 能田 洋平

茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター 助教 前田 知基

茨城大学量子線科学専攻ビームライン科学コース 産学官連携研究員 上田 悟



著者近影：左から小泉、前田、上田

1. はじめに

私たちの身の周り「製品」は、高分子を主成分とした複合材料である。そのため変形や温度、圧力等の外部刺激に対して変幻に粘弾的な応答を示す。食品の食感、衣料品の風合い、手触りからタイヤの性能まで粘弾性と機能の話題には事欠かない。大小のさまざまな構成成分は、原子レベルのミクロスケールから巨視的なマクロスケールにわたる複雑な階層構造を形成し、粘弾性などと関連した機能を担う。製品の粘弾性と、それを支配する階層構造の関係を理解することは、わたしたちの共通の興味であろう。中性子小角散乱は、階層構造を織

細に観察する手段である。茨城県東海村にある大強度陽子加速器 (J-PARCパルス中性子源) の物質・生命科学施設 (MLF) (図1) では、学術利用の大強度中性子小角散乱装置 (TAIKAN, BL15) に加えて、産業利用を主目的とする茨城県構造解析装置 (iMATERIA, BL20) (図2) が、2016年より中性子小角散乱の計測を始動した¹⁾。本稿ではiMATERIA装置の活動を取り上げて、この装置を「製品そのもの」が分析できる計測技術として紹介する²⁾。パルス中性子源の小角散乱の特徴は、飛行時間型 (time-of-flight, 略してTOF) であり、この手法によって広い空間サイズ (d) を捉えた静的構



図1 大強度陽子加速器 (J-PARCパルス中性子源) の物質・生命科学施設 (MLF)

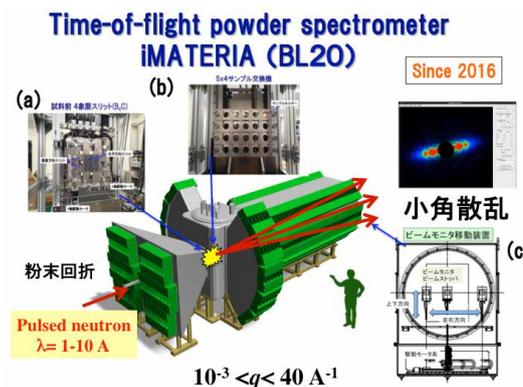


図2 iMATERIA装置の構成

造因子を瞬時に観察することができる。

一般に製品は多成分という特徴がある。これを小角散乱で眺めれば、各成分に由来するシグナル (これを部分散乱関数と呼ぶ) の総和が観察される。それぞれの部分散乱関数は、コントラスト (散乱長密度の差の自乗) と呼ばれる係数で重み付けされ強弱が決まる。実験者がコントラストを自在に変化させることができれば、注目する成分を選択的に観察できるわけで、この手法を「コントラスト変調」と呼ぶ。従来は同位体 (水素と重水素) を利用した化学的置換法が用いられてきた。しかし市販の製品そのものを重水素化するのは不可能である。そこで注目するのが、水素の核スピンを偏極する「動的核スピンの偏極法」である。核スピンの偏極法とは、材料に含まれる水素の核スピンを低温強磁場のもとで偏極して干渉性散乱長を変化させる手法で、iMATERIA装置で開発中である。

2. 電子線やX線との比較

はじめに電子顕微鏡との比較から、中性子小角散乱の特徴を記述してみよう。電子顕微鏡の拡大倍率は原子のサイズに迫り、構造評価の手法として欠かせない。電子顕微鏡は、さまざまな階層構造の境界線を画像の濃淡から検出する。これを「エッジコントラスト」と呼ぼう。そのために境界を際立たせる染色技術を駆使する。これに

対して、小角散乱法は、構造の境界線に加えて、界面の厚み、構造の内部の濃度や密度の揺らぎ、高分子鎖の広がり、ゲルの網目など、顕微鏡では検出しにくい情報を感度よく拾い上げることができる (「疎密コントラスト」と呼ぶ)。電子線を取り扱う環境は真空中で

あるため、試料は乾燥または凍結する必要がある。そのため水を含んだような生きた状態を観察することが難しい。観察視野の違いも特徴であり、中性子線は直径10mm程度のビームを厚み1mm程度の試料にあてがう。これに対して電子顕微鏡で10nm程度の構造を観察する場合、その10倍程度の視野を眺めるとしよう。このときの被検に関わる体積を比較すると 10^{10} 倍にあり、中性子小角散乱は試料全体の平均値を得ることになる。

次にX線と比較してみよう。電磁波であるX線が電子数に比例して感度が増大するのに対して、中性子線は核力で散乱するために軽元素に感度が高く、また重元素素材に物質透過性が高い。中性子線は試料に与えるダメージが小さいので、生物や重合反応のその場観察に優れる³⁾。ビームサイズは1mm程度であるため平均エリアは中性子線の1/100になる。

3. 大強度陽子加速器パルス中性子源の小角散乱装置

J-PARCではプロトン(H⁺)を加速し、水銀のターゲットに繰り返し衝突させ大強度のパルス中性子を発生させる。これを核破砕と言い、パルスの繰り返し周期は25Hzである。MLFのビームホールは23本の中性子ビームラインを有し、このなかのBL20にiMATERIA装置はある。BL20ビームラインはパルス時間幅(~10 μ 秒)が狭いのが特徴である(非結合ポイズン型モデレータ)。核破砕で発生したさまざまな波長の中性子は、スーパーミラーを並べたビームラインに沿って飛行する。その様子は「中性子運動会の徒競走」のようである(文献1)の図)。飛行時間法とは、検出器に到達した順に記録する波長の違いを弁別する手法である。ビームラインの途中には、複数のチョッパーを並べ、長波長、短波長の不要な中性子を取り除く役割を担う。

iMATERIA装置は巨大な真空タンクからなり、このなかに中心部の試料を取り囲むように約1500本のヘリウム検出器が設置されている(図2)。試料を透過した小角散乱は、前方位置の小角検出器(0~ $\pm 15^\circ$)、および低角検出器バンク($\pm 20 \sim \pm 40^\circ$)で捕獲される。一方で、粉末回折は、背面検出器バンク($\pm 150 \sim \pm 180^\circ$)および90°方向の特殊検出器バンク($\pm 70 \sim \pm 110^\circ$)で捕獲される。

iMATERIA装置は、当初、粉末結晶回折の計測装置として利用を開始した。

iMATERIA装置で小角散乱を計測するために、専用の試料ステージ、4象限スリット、パネル型自動試料交換機を設置した(図2)。最大40個の試料を装填して無人で自動測定ができる。また小角散乱検出器の手前に、可動式のダイレクトビームモニター、ビームストッパーを設置した(図2)。さらに2015年度には小角検出器バンクの検出器配置の更新を行い、中心ビーム付近に直径100mmの孔をあけ超小角散乱を検出する。2017年には、BL20ビームラインに中性子を偏極する光学素子(偏極スーパーミラーと π フリップパー)を設置した。2018年には、前方の小角散乱と、後方への粉末回折が同時に観察できるように、吊り下げピンホールスリットを整備した。

4. 中性子小角散乱の原理

小角散乱で利用するエネルギーの低い中性子(熱冷中性子)は平面波とみなされる。これを物質に照射すると各原子と相互作用して球面散乱波が発生する。中性子散乱はこの球面波の干渉性から、物質の内部構造を解析しようというものである。一般に小角散乱とは散乱角(2θ)が数度以下の範囲である。散乱過程は運動量変化 $\hbar\vec{q}$ (= $\hbar(\vec{k}_f - \vec{k}_i)$)と、エネルギー変化 $\hbar\omega$ (= $\hbar^2/2m)(\vec{k}_f^2 - \vec{k}_i^2)$)の保存則のもとで記述される。ここで \hbar はプランク定数、 \vec{k}_i 、 \vec{k}_f は散乱前後の中性子の波数ベクトル、 m は中性子の質量である。散乱過程の中性子の運動量変化 Δp は、 $\Delta p = \hbar q/2\pi$ と与えられる。通常の中性小角散乱では中性子と試料の間のエネルギーのやり取りが微量であるので、 $|k_f| \approx |k_i| = 2\pi/\lambda$ としてよい(λ は中性子波長)。この近似は小角散乱では良く成り立つ。したがって散乱による中性子の波数変化は、

$$q = |q| = (4\pi/\lambda) \sin(\theta) \quad (1)$$

と表すことができる。実験では散乱強度 $I(q)$ を波数 q ごとに読み取る⁴⁾。観察できる実空間のサイズ(d)は、波数と $d = 2\pi/q$ の逆関係にあるので広い波数範囲(q -range)を読み取ることが重要である。中性子は質量が $m = 1.675 \times 10^{-27}$ kgの粒子線であるため、ドブロイの予測に従い、速度 v で飛行する中性子は波長 $\lambda = (h/mv)$ の波動として振る舞う。ここで h はプランク定数である。中性

子の飛行距離を L 、飛行時間を t とすれば $v = (L/t)$ であるので、 $\lambda = h/mv = (h/m)(t/L)$ と書き換えることができる。

式(1)によれば、 λ または 2θ のいずれかを変えれば q が変化する。ここで、 λ を変化させる方法を「波長分散法」、 2θ を変化させる方法を「角度分散法」と呼ぶことにする。加速器によるパルス中性子源ではパルス状に発生する中性子全てを試料に当てる。このなかには様々な波長が含まれるが、散乱された中性子は波長ごとに時間差を持って検出器に到達する。この時間差を計測して中性子波長を判定し、対応する q に振り分けるのが波長分散法である。ある q に到達する仕方は、いろいろな λ と 2θ の組み合わせで可能である。つまり長い λ と小さい 2θ の組み合わせは、短い λ と大きな 2θ の組み合わせと同じ値の q を与えるわけだ。そのためパルス中性子をすべて試料に当て、飛行時間法によって等価な q に整理すれば、単色の中性子を用いる角度分散法と比較して測定効率に多大な利得が生まれる。iMATERIAでは、1500本の検出器でカバーされた広い散乱角 2θ (= 0.1-180°)と、広い波長 λ (= 1-10Å)とを組み合わせれば、瞬時に広範な波数 q 範囲を観測できるわけだ。角度分散法と波長分散法の両者を併用している。

高分子電解質膜(ナフィオン)の乾燥状態、軽水または重水による膨潤状態をそれぞれ計測した(図3)。小角検出器バンクが $0.007 < q < 0.5$ (Å⁻¹)、低角検出器バンクが $0.2 < q < 5$ (Å⁻¹)、背面検出器バンクまでを連続的につなげれば、波数は40Å⁻¹程度まで到達する。その結果、電解質膜の内部に存在する結晶グレイン(100-10nm)、イオン伝導に関わる水クラスター(nm)や基材の結晶(Å)が階層的に観察できる。また高波数の領域では、水素に比例して非干渉性散乱が増減する。この測定はJ-PARC加速器出力

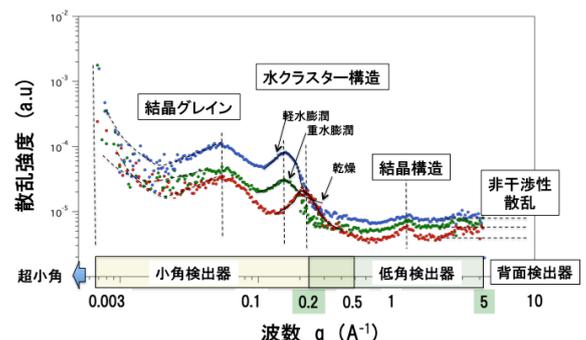


図3 高分子電解質膜(ナフィオン)の乾燥状態、軽水または重水による膨潤状態の計測結果



図4 専用超伝導マグネット

(200kW) 時で、チョッパーをパルス間隔が 80msec となるように (ダブルフレーム運転) に設定した。このとき測定時間は600秒であった。将来1MW出力となり、またシングルフレーム運転で計測すれば、1/10の約60秒という短時間で同等のデータが得られる。材料を加工するプロセスの過渡状態の階層構造をその場観察できると期待する。

5. 動的核スピン偏極コントラスト変調

多成分 (成分数N) の複合材料の小角散乱は、(2) 式で与えられる。

$$I(q) = \sum_{i=0}^N \Delta b_i^2 S_{ii}(q) + 2 \sum_{i<j}^N \Delta b_{ij}^2 S_{ij}(q) \quad (2)$$

ここで $S_{ii}(q)$ と $S_{ij}(q)$ は、自己相関と交互相関の部分散乱関数である。

非圧縮性の条件のもとで、互いに独立な関数の数は $N(N-1)/2$ 個であるので、この数以上のM種のコントラスト (Δb_2) を実験的に準備しデータセットを作る。たとえば3成分系の場合では、成分3との散乱長の差 $\Delta b_1 = b_1 - b_3$, $\Delta b_2 = b_2 - b_3$ がコントラストである。データセットの連立方程式を解くと部分散乱関数を決定できる。

水素について具体的にみてみよう。水素、重水素の干渉性散乱長 (b_H, b_D) は、

$$b_H = -0.374 + 1.456 P_H [10^{-12} \text{ cm}]$$

$$b_D = 0.667 [10^{-12} \text{ cm}]$$

で与えられる。ここで P_H は、水素の核スピンの偏極度である。厳密には重水素も偏極度に従って干渉性散乱長が変化するが、その値は一桁小さいのでここでは無視した。通常 (室温で無磁場) では $P_H = 0$ の無偏極状態である。従来からの重水素を利用した同位体置換では、 $P_H = 0$ とした b_H と b_D の差を利用する。

一方で、「核スピン偏極法」とは、低温強

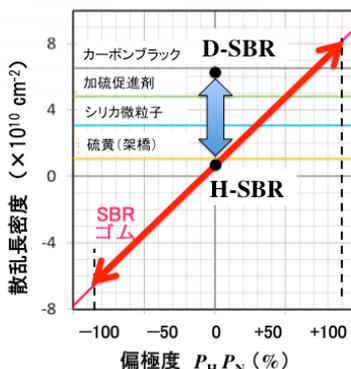


図5 タイヤゴム (SBR) の散乱長密度を変化させた結果

磁場のもとで共鳴周波数のマイクロ波を照射しながらポンピングして、核スピンの偏極状態を非平衡定常状態として維持する実験手法である。核スピンの磁気モーメントは微小であり単独偏極することは難しい。そこで磁気モーメントが1000倍大きな不対電子 (ラジカル) を隣接させ、核と電子の超微細相互作用を利用し偏極する。①試料への電子スピン導入、②高磁場、③極低温、④マイクロ波照射という四つの条件のもとで、水素核スピンを偏極するわけだ。iMATERIA装置では専用超伝導マグネット (7tesla & 1K, JASTEC社製) を準備した (図4)。

例として、タイヤゴム (SBR) の散乱長密度を変化させてみよう (図5)。タイヤのなかで散乱長密度が大きな素材は、炭素 (グラフアイト) である。SBRの水素を $P_H = 90\%$ まで偏極すれば、カーボンをはじめとする配合成分とのコントラストマッチが達成できる。コントラスト変調実験によって、ゴム分子のフィラーの結合、吸着や架橋反応に伴う助触媒 (ZnO) の変化などの情報が得

られる。詳細は最近の文献を参照されたい (5), 6)。

6. 展望

茨城大学は2016年度より量子線科学専攻ビームライン科学コースを新設し「手作りビームライン」による大学院教育を開始した。ここで紹介したJ-PARCのiMATERIA装置に加えて、理化学研究所 (埼玉県和光市) の小型パルス中性子源 (RANS) に小角散乱装置を建設中である (図6) 7)。RANSの中性子束はJ-PARCの1/1000程度であるために、マルチピンホールによる入射強度を高める工夫を施した。また、本稿で紹介した動的核スピン偏極によるコントラスト変調法を産業利用に普及させる目的で「茨城県中性子利用促進研究会小角散乱分科会」を2014年度より発足させた。中性子産業利用推進協議会によるソフトマター研究会を定期的に開催して中性子散乱の産業利用を推進している。ご参加いただきたい。



図6 理化学研究所 (埼玉県和光市) の小型パルス中性子源 (RANS) に建設中の小角散乱装置

参考文献

- 1) 小泉 智：高分子、58巻、10月号、733-736 (2009年)。
- 2) 小泉 智、能田洋平：高分子、66巻、8月号、406-408 (2017年)。
- 3) 小泉 智：日本ゴム協会誌、84巻、3月号、87-93 (2011年)。
- 4) 中性子解説の基礎と応用 (連載講座 応用29) 中性子超小角散乱法 一歴史、発展そして応用—日本アイソトープ協会RADIOISOTOPES, Vol.60 No.3 117/130 (2011年)。
- 5) 日本中性子科学会誌波紋、入門講座「中性子実験装置 (定常炉編)、(5)原子炉における小角散乱装置」、Vol.24、No.2、141(2013年)。
- 6) 粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方、第20章「粉粒体・多孔質体の中性子小角散乱」、195-211、S&T出版株式会社。
- 7) Yohei Noda, Satoshi Koizumi, Tomomi Masui, Ryo Mashita, Hiroyuki Kishimoto, Daisuke Yamaguchi, Tkayuki Kumada : Shin-ichi Tanaka Kazuki Ohishi and Jun-ichi Suzuki. 49, 2036-2045 J.Appl. Cryst. (2016)。
- 8) JST Astep 産業ニーズ対応タイプ「コンパクト中性子源とその産業応用に向けた基盤技術の構築」の採択課題として装置建設を実施中。