



入門講座



「中性子実験装置（定常炉編）」(5) 小角散乱装置

原子炉における小角散乱装置

小泉 智, 柴山 充弘*, 能田 洋平**, 山口 大輔**, 古坂 道弘***

(茨城大学工学部, 東京大学物性研究所*, 日本原子力研究開発機構**, 北海道大学理工学研究科***)

Small-angle Neutron Scattering Instruments at Reactor

Satoshi Koizumi, Mitsuhiro Shibayama*, Yohei Noda**, Daisuke Yamaguchi**, and Michihiro Furusaka***

Faculty of Engineering, Ibaraki University

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo*

Japan Atomic Energy Agency** and Faculty of Engineering, Hokkaido University***



ABSTRACT

We review the small-angle neutron scattering (SANS) instruments, prepared at JRR-3, Tokai, Japan. Conventional pin-hole type SANS instruments (SANS-J-II and SANS-U) were recently reinforced by using focusing lens in order to detect ultra-small-angle neutron scattering (USANS) appearing at $q=10^{-4}\text{\AA}^{-1}$, where q is a magnitude of scattering vector. The double crystal (Bonse-Hart) method is available at PNO instrument which is able to reach to the q -region of $q=10^{-5}\text{\AA}^{-1}$. mfSANS instrument was designed to reduce its dimension using a focusing method. Dynamical nuclear polarization (DNP) analysis is available at SANS-J-II, in order to perform contrast variation experiments.

Keywords: *small-angle neutron scattering, pin-hole type, double crystal type, focusing lens, polarized neutron*

1. はじめに

中性子小角散乱 (small angle neutron scattering: SANS) の専用装置は、1960 年代の後半から 1970 年代前半にドイツのユーリッヒ研究所、フランスのラウェ・ランジュバン研究所 (ILL) で相次いで装置が建設されたことに始まる[1, 2]。それから 50 年が経過した今、SANS 利用は基礎研究の域にとどまらず、広く材料開発・研究や生命現象の解明へと益々浸透しつつある[3]。小稿では、現在、国内で利用可能な小角散乱装置の中で、研究炉 (JRR-3) の 4 つの小角散乱装置、SANS-J-II, SANS-U, PNO, mfSANS について、それぞれの装置の特徴を紹介するとともに、使い分けのポイントを概説する。キーワードは、ピンホール型、完全結晶型、集光、偏極である。

2. 小角散乱とは？

中性子小角散乱は文字通り、微分散乱断面積 [$d\Sigma / d\Omega$] (q) を小角で検出する手法である。ここで、 q は波長 λ と散乱角 2θ を用いて、

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

と定義され散乱ベクトルの大きさ (波数) を意味する。一般に 2θ は数度以下であり、実空間ではメガスケールに対応する。原子炉の定常中性子源では、 λ を固定して、 2θ すなわちカメラ距離 (L_s) を振る角度分散法を用いる。他方、加速器のパルス中性子源では、飛行時間法でも可変にして広範な q を網羅する波長分散法である。

わたしたちが実測する散乱強度 $I(q)$ はどのように決まるのであろうか。 $I(q)$ は入射中性子束 I_0 、検出器エレメントの立体角 $\Delta\Omega$ 、装置定数 K_I 、など中性子源や散乱装置に依存する因子に支配される。さらに、 $I(q)$ は透過率 T_S 、サンプル体積 V_S 、(これはサンプル断面積 A_S と厚み D_S の積で与えられる)にも影響を受ける。これらを定式化すると、 $I(q)$ は

$$I(q) = K_I I_0 (A_S D_S) T_S \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \Delta\Omega \quad (1)$$

で与えられる。

いわゆる小角散乱は原点 ($q = 0$) の周辺に広がる散漫散乱 (diffuse scattering) として現れることが多い。散漫散乱は散乱粒子の形状因子や、それらの配置の乱れ[4] やマスフラクタル性[5] に由

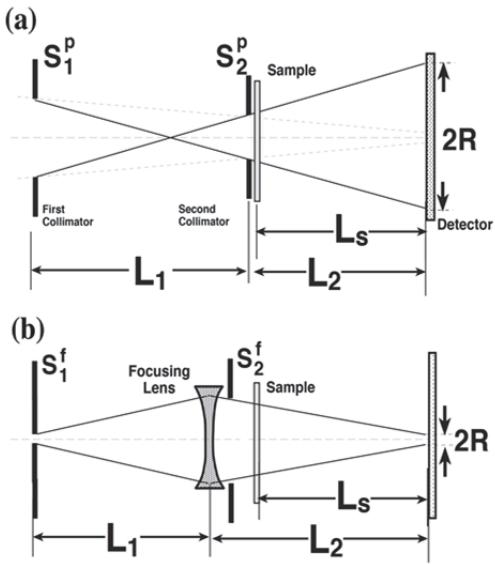


Fig.1 Schematic view of small-angle scattering with (a) pin-hole collimation and (b) focusing collimation.

来する。また散乱粒子の表面構造（表面フラクタル[5]やポロッド則）も散漫散乱の起源となる。これらの特徴を精度よく捉えるには、「何桁にも及ぶ広い波数範囲」において $I(q)$ を効率よく計測することが重要となる。そのため準備された原子炉の小角散乱装置は、ピンホール型と完全結晶型に大別できる。

2.1. ピンホール型小角散乱法

はじめにピンホール型装置をみてみよう。この装置では試料上流に巨大な真空槽（コリメータ）があり、内部には複数のピンホールを設置する（Fig.1(a)）。入射中性子の発散角はピンホールサイズ (S_1^p and S_2^p) で制限し小角散乱に必要なビーム発散角 ($\Delta\theta$) を準備する。試料下流には再び真空槽（ライトチューブ）があり真空槽内の検出器位置では半径 R の広がりを持った入射中性子が到達する。試料から検出器までの距離 (L_s) を用いて、 $\Delta\theta$ は

$$\Delta\theta \approx R/L_s \quad (2)$$

と与えることができる。小角散乱装置の性能を示す指標として到達できる最小の波数 q_{\min} がある。一般に q_{\min} は、

$$q_{\min} = 2\pi \Delta\theta/\lambda \quad (3)$$

で与えられるので、式(2), (3)より

$$q_{\min} = 2\pi (R/\lambda L_s) \quad (4)$$

を得る。原子炉にある一般的な小角散乱装置の場合、例えば $\lambda=6 \text{ \AA}$, $L_s=10 \text{ m}$, $S_1^p=20 \text{ mm}$, $S_2^p=10 \text{ mm}$ の組み合わせのもとで $R=20 \text{ mm}$ である。その結果、 $q_{\min}=2\times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ となる。これは実空間サイズ 300 nm ($\sim 2\pi/q_{\min}$) に対応する。ピンホール型では、

ピンホールサイズ R と検出器距離 L_s の組み合わせで入射中性子の $\Delta\theta$ を調節して、分解能（すなわち q_{\min}/q 値）を観測する波数に最適化できる利点がある。一般には $q_{\min}/q=0.1$ 程度である。

2.2. 完全結晶型超小角散乱法

次に完全結晶法をみてみよう。これは Bonse と Hart によって X 線分野において先んじて確立され、彼らの名にちなんで「ボンゼハートカメラ」とも呼ばれる[6]。そして中性子散乱においてもボンゼ-ハート型が提案され実現した[7]。この手法では一体の完全結晶より平行する 2 枚の結晶面を切り出し（チャンネルカット），この溝の中で中性子を複数回ブラング反射させる。完全結晶を想定した動力学回折理論[8]によれば、ブラング反射の半値幅 ($\Delta\theta_D$) は

$$\Delta\theta_D = \left(\frac{\lambda_{hkl}^2}{\sin(2\theta_B)} \right) \times \left(\exp(-M) \times \frac{b_c |F_{hkl}|}{\pi V_c} \right) \quad (5)$$

で与えられる。 λ_{hkl} (= $2d_{hkl} \times \sin\theta_B$) はブラング反射の波長を示す。ここで d_{hkl} は結晶がつくる hkl 面の面間隔、 θ_B はブラング角である。また F_{hkl} は結晶構造因子、 b_c は干渉性散乱長、 V_c は結晶単位格子の体積を示す。指数関数はデバイ-ワーラー因子であり、

$$M = 8\pi^2 < u^2 > \left(\frac{\sin\theta_B}{\lambda_{hkl}} \right) \quad (6)$$

となる。すなわち $< u^2 >$ はブラング反射面方向の原子平均二乗変位を示し、シリコンの場合 $< u^2 > \cong 0.45 \text{ \AA}^2$ 程度である[9]。結晶法の q_{\min} は、式(3), (5)の組み合わせで決まる。すなわち、 q_{\min} は用いる結晶の素性（式(5)の第 2 括弧）に依り、検出器距離 L_s に支配されない点がピンホール型

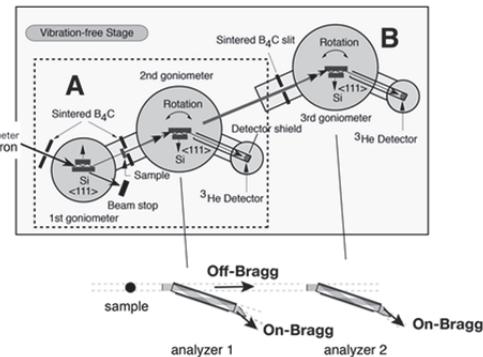


Fig.2 Illustration for the optics of double crystal (Bonse-Hart camera) SANS. Part (A) corresponds to the basic setup of monochromator- and analyzer-crystals and part (B) is second analyzer crystal in tandem location. Scattered neutrons, which do not satisfy Bragg condition to the first analyzer crystal, penetrate it.

と異なる。特筆すべきは $\Delta\theta_0$ が λ^2 に比例することであろう。すなわち、波長の短い中性子を用いることより小さな $\Delta\theta_0$ 、すなわち小さな q_{\min} を得ることになる。

完全結晶法では、第1結晶（モノクロメータ）の背後に試料、第2結晶（アナライザ）を順に配置する（Fig.2のA部分）。第2結晶を精度よく回転させながら、それぞれの結晶角度でブレーリングの反射条件を満たす超小角散乱を検出器に導く。そこで第1結晶と第2結晶の間に試料をおけば、試料からの超小角散乱を第2結晶のブレーリング反射で分離検出できる仕掛けである。そのため、第1結晶、第2結晶のプロファイルの重み込みとして回折曲線が観測される。それぞれの角度ごとに測定時間を費やすため、広範な q をカバーするため膨大な時間を要する。結晶の溝のなかで複数回の反射を重ねることで回折強度曲線の裾が急速に減衰する。

式(5)で見たように、結晶法の q_{\min} は用いる結晶の素性と波長の組み合わせで決まる（Si(111)の場合 $\lambda_{hkl}=2.0\text{\AA}$ のもとで $q_{\min}\approx 10^{-5}\text{\AA}^{-1}$ ）。このため測定の途中で q_{\min} を自在に変更することが困難である。他方、第2結晶の角度を大きく回転すれば、大きな波数領域の散乱を観測できる。しかしながら、たとえば $q=10^{-3}\text{\AA}^{-1}$ の領域を観測する場合、分解能（ q_{\min}/q ）は0.01程度となり測定効率が大幅に低下する。観測波数と分解能のミスマッチの問題が生じるのである[10]。

2.3. 集光型小角散乱法

近年、ピンホール光学系と集光レンズを組み合わせた集光型散乱法が開発された。この手法は、最高分解能の完全結晶型とピンホール型とを繋ぐ波数範囲（ $q=10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ の領域）で活躍する新手法である。

式(2)に示されるように、ピンホール型の場合（Fig.1(a)）、 q_{\min} を小さくしようとすれば、検出器上のビーム径 R を小さく絞る必要がある。集光型小角散乱法（Fig.1(b)）とは、試料位置で十分に大きなビーム径を確保しつつ集光レンズにより検出器上に中性子を集光させることにより、高分解能な超小角散乱と検出効率を両立可能とする計測手法である。従来のピンホール型では、試料直前のピンホール S_2^p を絞り込むと照射体積が激減し散乱強度を大幅に失う。このような正攻法は輝度の小さな中性子線では得策ではない。そこで集光レンズを試料の直前に設置する。試料位置でのビームサイズをFig.1(b)にあるように大きく維持しながら小さなビームスポットを作り出すことが出来る。

検出器上の集光ビームのサイズ R_f は、式(7)で与えられる[11]。

$$R_f = \frac{L_2}{L_1} \left(\frac{S_1^f}{2} \right) + \frac{L_1+L_2}{L_1} 2 \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right) \left(\frac{S_2^f}{2} \right) + \frac{\Delta d}{2} \quad (7)$$

ここで、 L_1, L_2 はレンズの位置を、 S_1^f, S_2^f は第1、2ピンホールの直径である。また $\Delta\lambda$ は波長分散である。式(7)の第1項は理想的なレンズ集光条件を、また第2項は色収差の効果を示している。第3項は検出器分解能（ Δd で表す）による寄与を示した。

効率よく集光ビームを得るには、式(7)の第1項と第2項をバランスさせるのがよい。実測によれば、第一ピンホールのサイズ S_1^f を $2\text{mm}\phi$ としたとき、 $\Delta\lambda/\lambda = 0.13$ で決まる第2項がバランスした。またレンズ加工の要請から $S_2^f = 15\text{ mm}\phi$ とした。このとき $R_f = 2\text{ mm}$ 、すなわち $q_{\min} = 10^{-4}\text{\AA}^{-1}$ が実現した。

ここで見てきたように小角散乱にレンズ集光系を利用する意義は、

- 1) q_{\min} をピンホール型中性子小角散乱法の1/10に改善し超小角散乱を検出する。
 - 2) 従来の小角散乱領域（ $q = 0.001\text{\AA}^{-1}$ ）で高分解能の測定を行う。
- 加えて、のちに実例を紹介するが、
- 3) 従来の小角散乱領域（ $0.001 < q < 0.01\text{\AA}^{-1}$ ）での散乱強度を向上させる（3.2.項参照）。
 - 4) 装置全長を1/10に短縮する（3.5.項参照）。
- などがある。

3. 各小角散乱装置の特徴と利用法

各小角散乱装置の特徴をTable 1にまとめた。ユーザーの多様なニーズに対応できるようにレイアウトされている。以下に個別に詳細を述べる。

3.1. SANS-J-II

SANS-J-IIは日本原子力研究開発機構がJRR-3の冷中性子導管部の末端（C3-2）に設置・運営している装置である（Fig.3）[12]。全長は20mである。JRR-3炉心で発生した中性子は冷中性子源（液体水素）で冷却され、約30mの中性子導管でガイドホールのSANS-J-IIへと導かれる。速度選別機で波長6\AAに単色化し、波長分布（ $\Delta\lambda/\lambda$ ）は約10%程度である。回転速度を換えると $3 < \lambda < 20\text{\AA}$ の範囲で任意の波長を選択することができる。速度選別機から試料ステージまでの間の約10mのスペースにT型のコリメータ真空槽を準備した。この中のピンホールで小角散乱のために必要なビーム整形を行う。また集光や偏極のための様々な素子を備え、多様な光学実験ができる。

試料の下流には散乱真空槽があり、その内で検出器を1~10mの範囲で移動させながら異なる q を観測する。8mm直径の位置敏感型 ${}^3\text{He}$ 棒状検出器（PSD）96本を敷き詰めて $650\times 672\text{ mm}^2$ の2次元検出器を製作した[13]。データ取得法は、J-PARCの飛行時間法と同様なイベントデータ形式を採用したので試料に与える外場からのトリガー信号と同期した時分割測定が出来る。集光光学系用に高分解能検出器（ZnSシンチレータ+2次元フォトマル、有感域 $150\text{mm}\phi$ 、位置分解能 $0.45\times 0.45\text{ mm}^2$ ）を2次元検出器の直前に挿入する[12]。

SANS-J-IIの集光レンズは、磁場勾配による集光（6極型永久磁石レンズ）[14]と屈折による集光

Table 1 Features of small-angle neutron scattering instruments.

装置名 (ヒーメーター)	タイプ	特殊光学系	q 領域 [Å ⁻¹]	小角検出器の構成 第一 第二	特徴	
SANS-J-II (C3-2)	ピンホール型	集光レンズ、 両凹面物質 レンズ、 磁気レンズ	$3 \times 10^{-4} < q < 2$	2 次元検出器 (8mmφ棒状検出器 96 本, 位置分解能 3.6×6.9 mm ² , 有感域 650×672 mm ²)	2 次元検出器 (2 次元フォトマル +ZnS シンチレータ, 位置分解能 0.45×0.45 mm ² , 有効直径 約 74 mm)	偏極中性子利用, 偏極 解析に依る非干渉性散 乱評価, 動的核スピン 偏極
SANS-U (C1-2)	ピンホール型	集光レンズ	$3 \times 10^{-4} < q < 0.4$	2 次元検出器 (Ordela 社製クロス ワイヤ型, 位置分解能 $5 \text{mm} \times 5 \text{mm}^2$, 有感域 $645 \times 645 \text{mm}^2$)	2 次元検出器 (2 次元フォトマル +ZnS シンチレータ, 位置分解能 0.45×0.45 mm ² , 有効直 径 ca.150mm(5 inch))	多彩な試料環境 (恒温 槽型サンプルチェンジ ヤー, 高温, 压力, 延 伸, 流動場などの実験)
PNO (3G)	完全結 晶型	Si(111) 結晶	$3 \times 10^{-5} < q < 5 \times 10^{-4}$	0 次元棒状検出器 (通常の) アナライザ 一結晶用 (Fig.2 の A)	0 次元棒状検出器 (タンデム配置図 Fig.2 の B) 第 2 アナ ライザ一結晶用	最高分解能 ($\sim 10\mu\text{m}$)
mfSANS (C1-3)	ピンホール型	集光ミラー	$7 \times 10^{-3} < q < 0.5$	2 次元検出器 (棒状検出器 48 本, 12.7mmφ, 有効長 600mm)	2 次元検出器 (2 次元フォトマル +ZnS シンチレータ, 位 置分解能 1mm, 有効直 径 約 100 mm)	ミラーを用いた集光技 術による小型化

(両凹面物質レンズ) [15, 16]の 2 種類が選択できる。いずれのレンズも同等の集光性能をもち、これまでピンホール型の中性子小角散乱装置では到達できなかつた超小角散乱 ($q \sim 10^{-4}$ Å⁻¹, サイズに換算して数マイクロメートル) の観測が可能となつた[12]。

偏極中性子は主に水素と関連して利用する。大半の高分子は有機物で多量の水素 (H) を含み通常の場合、水素の核スピンの向きは乱雑であるため散乱の大半は非干渉性散乱となる。これは構造の情報を示さないノイズで除去する必要がある。そこで試料位置にスピニアナライザを備えた高角度検出器を設置して、偏極中性子解析が可能である。その結果、非干渉性散乱を定量化して除去ができる[13]。さらに後述するように高分子試料を対

また磁気集光レンズを利用する際に偏極が必須であることも付け加える。

3.2. SANS-U

SANS-U は東京大学物性研究所が JRR-3 の冷中性子導管の末端 (C1-2) に設置・運営を行う全国大学共同利用装置である (Fig.4) [17-19]。SANS-U は全長 32m の大型装置である。通常、速度選別機を用いて 7Å の冷中性子を選別し利用する。単色化された中性子線はピンホールを備えたコリメータ管の中に誘導される。ニッケル (Ni) ミラーによる中性子導管を組み替えることで実験に必要なビーム発散角を実現する。SANS-J-II と同様に、試料の直前には集光レンズ (両凹面物質レンズ) を挿入して集光型散乱実験が可能である。試料で散乱された中性子は真空飛行管 (flight tube) 内へと導かれ、その中のレールの上に設置された 2 次元検出器 (Ordela 社製マルチワイヤ型, 有感域 645×645 mm², 位置分解能 5×5 mm²) で計測される。2 次元検出器は、試料からの距離が 1m から 16m まで移動させることができる。ピンホールだけでビーム軌道を制御する場合は、 $0.002 \leq q \leq 0.35$ Å⁻¹ の領域をカバーできる。

先のレンズと組み合わせて、高分解能検出器 (ZnS シンチレータ + 2 次元フォトマル, 有感域 74 mmφ, 位置分解能 0.45×0.45 mm²) を 2 次元検出器の直前に挿入することで、極小角領域の高分解能測定を行うことができる。集光系を用いた計測には高分解能モード (超小角散乱) と高強度モードの 2 つあり、実験の目的に応じて使い分けることができる[20]。集光レンズ、高分解能検出器を挿入し、Fig.1 のアパーチャー S_1^f を 5mm とすると

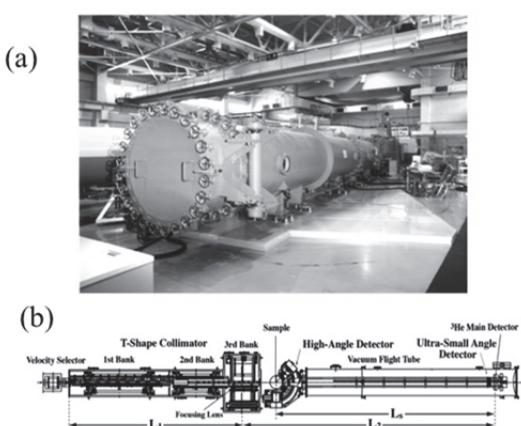


Fig.3 (a) Photograph of SANS-J-II spectrometer at C3-3 beam port of JRR-3. (b) Schematic view of SANS-J-II. L_1 and L_2 indicate first aperture-to-lens and lens-to-detector distances. L_s is sample-to-detector distance.

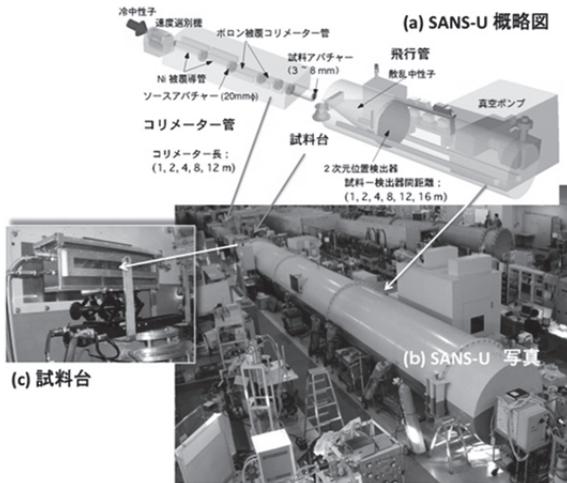


Fig.4 (a) Schematic view of SANS-U. (b) Photographs of SANS-U spectrometer at C1-2 beam port of JRR-3 and (c) enlarged view of sample stage.

高分解能モードとなる。また集光レンズを挿入したままで、アーバーチャー S_1^f を20mmに戻すと高強度モード測定が可能になる。高分解能モードでは測定可能な最小 q 値、 q_{\min} は $3.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ となり、サブミクロノオーダーの物体の研究が可能である。一方、高強度モード測定にすると、通常モードの約3倍の散乱強度を得ることができるので、測定時間の短縮に大いに役立つ。

Fig.5 は半径 2980Å のポリスチレンラテックスの測定例である[20]。通常のピンホール SANS 測定での測定限界が $q_{\min} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ であるのに対し、高分解能モードになると、 $q_{\min} = 3.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ が実現されている。

3.3. SANS-U の実験アクセサリー

SANS-U はユーザーの要望に応えるさまざまな試料環境にて実験ができるように工夫された汎用マシンとして一般利用に供している。試料台に、恒温槽型サンプルチャンジャーの他、高温セル、圧力セル、延伸セル、流動場実験装置などを載せ替えることによって様々な外場下でも実験ができる。

SANS-U の制御プログラムは LabVIEW で書かれているため、光学系のセッティングや自動測定プログラムの作成も含め、殆どの操作がマウス操作で行うことができ、また、コンピュータ画面上で容易に実験の状況把握ができるようになっている。SANS-U の性能についてのより詳しい情報は、SANS-U ホームページ[17]は以下 URL
<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/Operation/Operation.html>
 もしくは文献[18,19]に詳しく説明がある。

3.4. PNO

PNO は日本原子力研究開発機構が JRR-3 の炉室内の 3G ポートに設置・管理する Bonse-Hart 型装置である (Fig.6(a))。上流に設置された PG ダブルモノクロメータにより単色化された熱中性子を利用

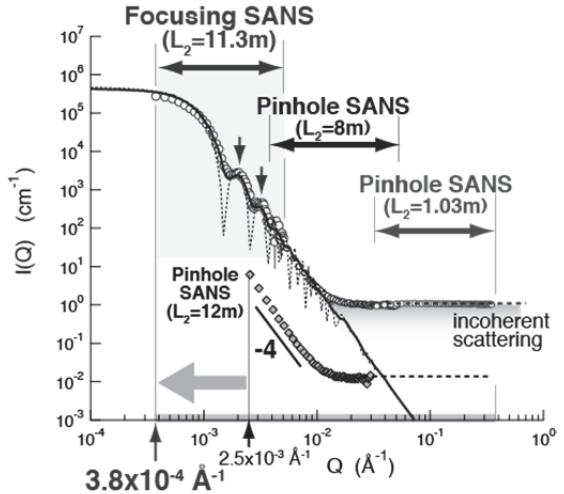


Fig.5 Small-angle and ultra-small-angle neutron scattering of polystyrene latex particles (2980 Å in radius) detected by SANS-U using combination of pin-hole and focusing lens collimations. Intra-particle scattering of spherical particle at small q and incoherent scattering at high q are recognized [20].

用する。通常の波長は 2 Å を用いる。反射面(111)が向き合うようにチャンネル（溝）カットした一組のシリコン完全結晶を準備し、結晶での溝のなかで中性子を 3 回反射させる[21]。試料は 2 つの結晶（第 1, 2 結晶）の間に設置する。試料のサイズは幅 20mm×高さ 50mm×厚さ 1mm である。第 2 結晶を回転しながら小角散乱を測定するので、測定時間は 6-8 時間を要する。試料の厚さは多重散乱を避けるために透過率を参照しながら決定する。得られたデータに対して、バックグラウンド補正とスリット補正を行う。サンプルチャンジャー導入による最大 6 試料までの測定自動化などを行った[22]。自動測定用の試料セルを SANS-J-II と共に通の形状とし、2 台の装置の連携を図っている (Fig.6(b), (c))。

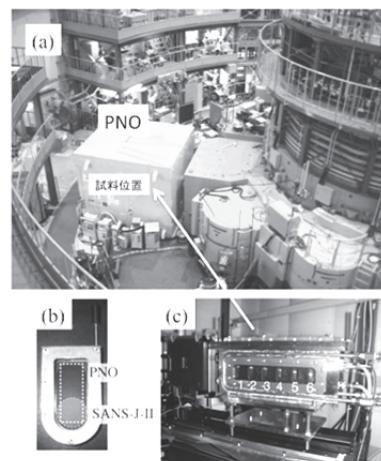


Fig.6 (a) A bird's-eye view of 3G port, where PNO spectrometer is installed. (b) Sample cell commonly used for SANS-J-II (irradiated area of 15 mm ϕ) and PNO (irradiated area of 15×40 mm 2). Sample is sealed by quartz plates. (c) Auto sample changer for the cell.

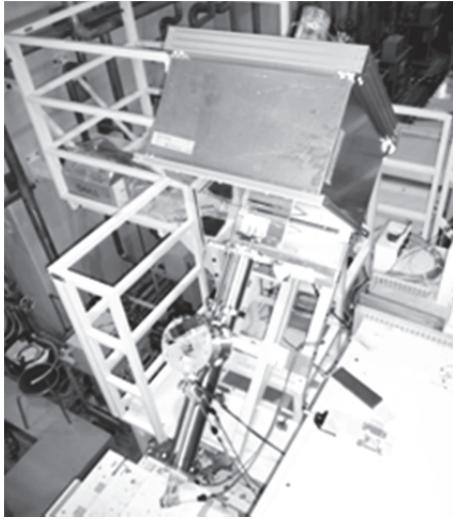


Fig.7 A photograph of the mini-focusing small-angle neutron scattering instrument, mfSANS.

完全結晶法の第2結晶でブレーリングの反射条件を満たさない散乱中性子は第2結晶の背面へ透過する(Fig.2)。この点に着目して結晶を直列かつ別角度に配列して、透過した散乱中性子を検出するタンデムアナライザ法を実現した(Fig.2のB部分)[23]。このアイデアは、完全結晶という極めて均一な物質における中性子の「高い透過性」を利用している。その結果、同一試料からの超小角散乱を、異なる散乱角で同時に検出するために、測定効率が2倍に向上した。

3.5. mfSANS

一般に長大な小角散乱装置を小型集束型小角散乱装置 mfSANS では、集光技術を利用して 1/10 のサイズに小型化することを試みた。冷中性子導管 C1-3 に設置されていて、検出系が上方斜め 45 度に突き出した構造をもつ(Fig.7)。モノクロメータは完全結晶 Si を湾曲したものを開発し使用している。集光ミラーは長径 1.25m、短径 20mm の回転楕円体の一部を切り取った桶のような形である。900mm 長さのミラーがほぼ中央にあり、幅 20mm 弱のビームを収束する。第一焦点位置に 1 ないし 10mm 径程度のピンホール孔を置くと、出口の焦点位置にビームが集光され、最初のピンホールとほぼ同じ径になる。検出器は出口の焦点位置に置く。試料は集光ミラーの入り口に置かれ、検出器までの距離はほぼ 0.7m である。試料寸法としては 5mm×15mm 程度の長方形であり、面積としては従来の SANS の試料とほぼ同等である。

集光の効果で、検出器面上でのビーム径 R が数 mm とかなり小さいため、試料-検出器間距離(L_s)が 0.7m 程度であっても十分な角度分解能を得ることができ、通常の小角散乱領域の Q 領域の測定が可能である(式(4)を参照のこと)。さらに、小角部分には ZnS シンチレータと 2 次元検出できるフォトマルとを組み合わせ、100mm ϕ の有効検出面をもった高分解能検出器が設置されている。また、中角領域を測定するために 1.27mm (1/2 イン

チ) 直径の位置敏感型 ^3He 棒状検出器 (PSD) 48 本を用いて 2 次元検出器とした。

試料と検出器の距離 L_s が短いため、角度の大きい範囲の散乱を大きな立体角で取り込むことが出来、比較的大きな波数 0.02-0.05 Å $^{-1}$ の領域を効率良く測定できる。実例として、ベヘン酸銀の標準試料の基本反射ピーク ($q = 0.0104 \text{ Å}^{-1}$ 付近) に対して、その 5 倍の 5 次のピークまで明確に測定することが出来た。また様々な金属材料中の nm 程度の大きさをもった析出物などの測定を行い、このような分野の研究に最適な性能を持つことが確かめられた。しかし、入射中性子強度は非常に弱いため、例えば金属材料に磁場をかけて磁場成分と核散乱成分を分離して測定するためには約 1 日の測定時間が必要である。湾曲モノクロメータ、および集束ミラーの改良をさらに行い、H27 年度からの共同利用の開始を目指している。

4. 成果・応用

それぞれの装置の特徴を踏まえて、以下に成果のハイライトを紹介する。

4.1. SANS-J-II の例

(1) PNO との併用による階層構造の観察

2 台の装置の併用による階層構造の観察例を示す。ここでは生きた酢酸菌のその場観察の事例をあげて、2 台の装置が網羅する観測範囲を示したい。材料[24, 25]や生体関連物質[26, 27]の研究例は文献を参照されたい。

Fig.8 に軽水と重水の培地で培養した酢酸菌の中性子超小角散乱の結果を示した。軽水で培養された菌体内部は軽水で満たされバルクコントラス

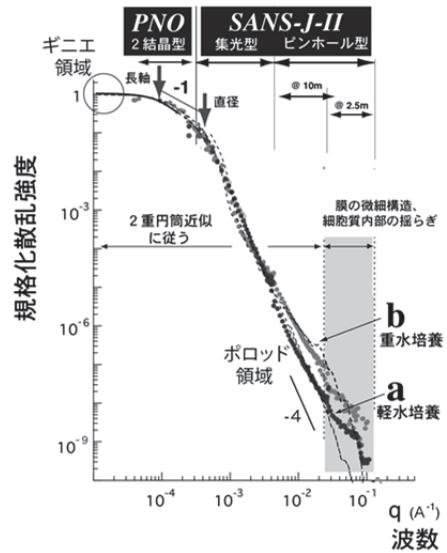


Fig.8 Small-angle and ultra-small-angle neutron scattering of living bacterium (*acetobacter xylinum*) detected by SANS-J-II and PNO. Combination of pin-hole and focusing lens collimations were employed for SANS-J-II. Profiles a and b originate from specimens cultivated in H_2O and D_2O medium, giving rise to bulk and film contrasts. Broken lines indicate intra-particle scattering based on cylindrical object, as shown in Fig. 9(b).

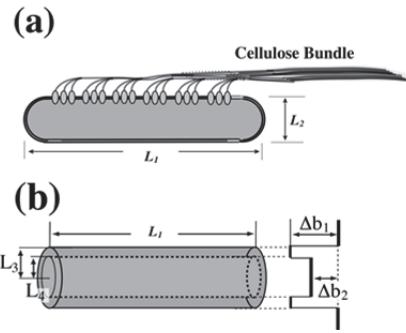


Fig.9 (a) Schematic view of bacterium (acetobacter xylinum). (b) Bacterium body is approximated by double cylinder structure with scattering contrast Δb_1 and Δb_2 . Cultivation in H_2O or D_2O medium results in bulk or film contrast ($\Delta b_1=\Delta b_2\neq 0$ or $\Delta b_1\neq 0$, $\Delta b_2=0$), respectively.

ト (Fig.9(b) で $\Delta b_1=\Delta b_2\neq 0$) にある。一方、重水中で培養した菌体の内外は重水で満たされ、細胞膜が浮き上がったコントラストを持つ状態（フィルムコントラスト）(Fig.9(b)で $\Delta b_1\neq 0$, $\Delta b_2=0$) にある。

SANS-J-II では集光型超小角散乱、ピンホール型小角散乱（カメラ距離 10m, 2.5m）の計 3 つの光学系を併用している。2 結晶型および集光型で得られた超小角散乱の波数範囲 ($q < 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$) では、散乱強度が q^{-1} で減衰した。一方、ピンホール型小角散乱で得られたこれより大きな波数では軽水、重水培養に差が生じた。すなわち、軽水培養では q^{-4} に近い減衰が、また重水培養の菌体では q^{-4} より緩やかな減衰が確認された。

酢酸菌は断面の直径が約 $1\mu\text{m}$ 、長軸の長さが $5\sim 10\mu\text{m}$ の円筒状をした原核生物である (Fig.9(a))。そこで、複雑な菌体の細胞質と細胞膜の内部を塗りつぶして 2 重円筒で近似してみる (Fig.9(b))。電子顕微鏡の観察をもとに $L_1(\equiv 2H) = 10\mu\text{m}$, $L_3(\equiv R_3) = 1\mu\text{m}$ とし、さらに $\Delta R = L_3 - L_4(\equiv R_1 - R_2) = 10\text{nm}$ のもとで無配向 2 重円筒の形状因子を求めた (Fig.8 の破線)。2 重円筒のシェルは細胞壁に相当し、コントラストは、軽水、重水を考慮した。低角の広い q 範囲で実験とよく一致することがわかる。 $q < 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ の領域では散乱は Guinier の法則に従い菌体の回転半径 R_g ($=[(R_1^2/2)+(H^2/3)]^{1/2}$) が求められる。また、2 つの矢印の間の q 領域では、散乱強度の減衰が q^{-1} に従うが、矢印の位置は菌体の直径および長軸長さに対応する。 q^{-1} の意味は、この空間スケールでは菌体は細長い棒状に見えるのである。 $4\times 10^{-3} < q < 2\times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域 (10m のピンホール光学系がカバーする領域) で両者の差が生じる。この空間スケールでは細胞質内部の情報を多く含み重水置換効果に敏感であるためである。一方、 $q = 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ で破線と実験結果が一致しないが、ここで行った 2 重円筒モデルでは、細胞壁などの菌体の微細構造などが考慮されていないためである。言い換えると、この領域の小角散乱は、膜に垂直な断面方向に高感度である。

(2) 核スピン偏極コントラスト変調実験

偏極中性子の利用例として動的核スピン偏極によるコントラスト変調実験を述べる。この手法では試料内部の水素核スピンを、低温・強磁场中でマイクロ波を照射し続ける事で非平衡定常状態として高偏極状態を維持する。中性子の物質に対する干渉性散乱長は試料を構成する原子核のスピン状態（偏極度）に依存するため、偏極度の関数として変化させる事が出来る[28]。

SANS-J-II の動的核スピン偏極では、取り扱いの簡便さを優先して、磁場強度 3.5 T, 温度 1 K, ポンプ排気量 $2000 \text{ m}^3/\text{hr}$, ヘリウム消費量 $1 \text{ L}/\text{hr}$ の設備を製作した。その結果マグネットを含めて $0.6\text{m}\times 0.6\text{m}\times 1.0\text{m}$ というコンパクトサイズの偏極装置が完成した。またサンプル交換は冷凍機の冷凍状態を保持したままでよいトップロード方式を採用しサンプル交換は数時間で完了する (Fig.10)。

動的核スピン偏極法では、偏極の起点となる常磁性ラジカル ($2,2,6,6\text{-tetramethylpiperidine 1-oxyl}$ (TEMPO)) の導入が重要となる。ラジカルの選択的分布を制御するために高分子系の階層構造（結晶・非晶構造、ラメラミクロドメイン構造）を鋳型とし、蒸気浸透法および溶媒キャスト法を確立した[29]。

スチレンイソプレンジブロック共重合体が形成するラメラ状ミクロドメインのスチレン相にラジカルを選択的にドープして小角散乱の強度と波数依存性を解析した結果、ラジカルドープ相が 30% の偏極度であることが明らかになった[30]。イソプレン相はスチレン相からのスピン拡散で偏極状態にある。小角散乱の形状因子の波数依存性を厳密に評価すると、スチレン-イソプレン相界面からイソプレン相の中心部に向かって指數関数的に偏極度が減衰し、イソプレン相の中心部で偏極度 28% になることが明らかになった。

動的核スピン偏極法は現在では、多成分複合体であるタイヤゴムなどの実用材料へ動的核スピン偏極コントラスト変調法を応用し、その構造評価

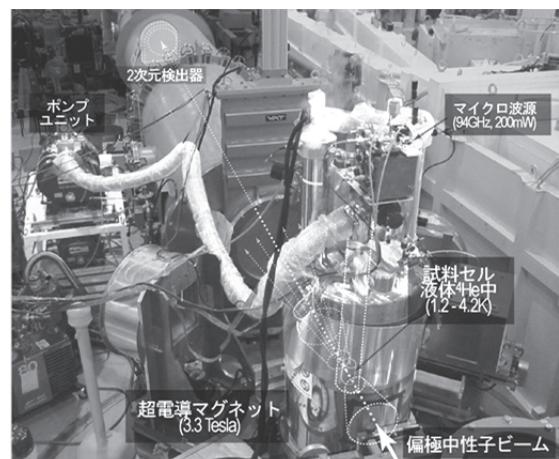


Fig.10 Photogragh of dynamical nuclear polarization (DNP) sample target developed for SANS-J-II spectrometer.

から産業界における材料設計に新たな指針を提供できる実験技術として発展している。

(3) 小角散乱法を補足する同時計測

小角散乱を補足する手法をビームラインに設置し、散乱実験を行う同一試料に対して同時計測を実施した。ラジオグラフィは50μm以上のサイズに関して金属などの可視光を透過しない試料に関して有効なマクロプローブである。そこでラジオグラフィをSANS-J-IIのビームラインに移植して燃料電池可視化技術を開発した[31]。またミクロプローブとしてUV, IRの分光法をSANS-J-IIのビームラインに導入し重合反応溶液の評価に活用した[32]。

4.2. SANS-Uの応用と成果

SANS-Uは1993年から中性子散乱全国共同利用の中核的装置として多くのユーザーに利用されてきた。毎年、40件ほどの一般実験課題を受け付けているほか、装置グループの研究の成果は10-20報/年である。研究の対象は高分子系（ブレンド、ブロック共重合体、ゲル）、ミセル・エマルション、ペシクル、生体物質、低分子混合系など、非常に幅広い。これらの成果は物性研究所附属中性子科学研究施設のデータベース（ISSP-NSL Activity Database）<http://quasi.issp.u-tokyo.ac.jp/db/search.php>もしくは、SANS-Uホームページ<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/index.html>から閲覧できるようになっている。

以下に、SANS-Uの成果のハイライトを数例紹介する。

(1) ブロック共重合体水溶液の圧力誘起相転移[33]

異なる温度で水に不溶となる下限臨界共溶温度(LCST)型の高分子成分から成るジブロック共重合体Poly(2-(2-ethoxy)ethoxyethyl vinyl ether)-block poly(2-methoxyethyl vinyl ether)(pEOEOVE-pMOVEと略記)水溶液の温度・圧力誘起相分離、相転移現象を疎水性相互作用の観点から研究した。大気圧下で、pEOEOVE-pMOVE水溶液は温度上昇に伴い、それぞれのLCSTである約40°C, 65°C付近でミクロ相分離、マクロ相分離する。しかし、高圧下では、さまざまな相が観測された。特に、P=100MPa付近を境に逆の温度依存性を示す挙動が観測された。100MPa以下では、温度の上昇に伴い相分離が進行するが、100MPa以上では、温度の上昇に伴い相混合が起こった。これは、高分子と水の疎水性相互作用に起因し、特に高分子鎖まわりの自由体積の圧力依存性が100MPa前後で反転することに起因するとして説明した。

(2) ポリプロピレンのシシケバブ構造の研究[34]

流動場での結晶性高分子の結晶化では、しばしばシシケバブ（串刺しした焼肉料理）構造という伸びきり鎖結晶（シシ）と折畳み鎖結晶（ケバブ）からなる構造が観察される。これまでの定説では、シシは高分子量成分からなり、その周りに低分子量成分が結晶化するとして説明してきた。しか

し、住友化学-CalTech-物性研グループは、高、中、低分子量成分を意図的に配合したポリプロピレン（PP）ブレンド試料の延伸物のSANS実験を行い、必ずしも高分子量PPがシシを形成するのではなく、中、低分子量成分もシシ形成に参加していることを見いだした。そして、この結果をもとに、高分子量PPは主として、シシ部にまわりの分子を取り込む触媒的な作用をしているとして説明した。

(3) リン酸脂質ナノディスク二重層の静的・動的性質[35]

ナノディスクはリン脂質とタンパク質からなるコンプレックスであり、薬剤担体や膜タンパク質の固定化などへの応用が期待されている。SANSにより、dimyristoylphosphatidylcholine(DMPC)とapolipoprotein A-I(apoA-I)から成るナノディスクが厚み44Å、半径37Åの2重膜であることがわかった。さらに時分割SANSにより、ナノディスク内での脂質交換が巨大単ラメラ膜での理論予想よりも20倍も速い速度で起こっていることがわかった。

その他、さまざまな高強力高分子ゲルの延伸下での2次元SANS測定より、優れた力学物性の由来の解明やゲルの変形機構の研究が精力的に行われている[36, 37]。

5. J-PARCの小角散乱装置との使い分け

小稿では散乱装置で観測可能な最小の波数 q_{\min} に着目し実験装置を解説した。定義をみれば、 q_{\min} は利用できる最大波長(λ_{\max})と最小散乱角($2\theta_{\min}$)の組み合わせで決まる。この事情は定常炉とパルス中性子源に共通な基本原理である。このため小角散乱領域($q < 10^{-2}\text{\AA}^{-1}$)の実験効率は、 $2\theta_{\min}$ の検出器に到達する λ_{\max} の中性子の時間平均中性子束の大小で決まり、線源の個性(定常 or パルス)は関係なくなる。最大波長(λ_{\max})の中性子に対して、レンズ、ミラー、完全結晶等の光学デバイスを使って精緻なビーム整形を行い、超小角散乱を検出する実験は原子炉向きなのかもしれない。

一方、大きな q については、 λ と 2θ の組み合わせでいろいろ可能だ。長い λ と小さい 2θ の組み合わせは、短い λ と大きな 2θ と同じ値の q を与える。そのためパルス中性子源より発生する白色中性子をすべて試料に当て散乱させ、飛行時間法によって個々の散乱中性子の q を整理して加算すれば、測定効率において、莫大な利得が生まれると期待する。小角から中角以上($q \geq 0.1\text{\AA}^{-1}$)において飛行時間法を活用する利点である。

まとめるとパルス中性子源では広い波長帯の中性子を活かして中角・広角散乱領域(原子から単高分子まで)を効率よく測定すること、一方、定常炉では小角・超小角散乱領域(単高分子から集合組織まで)を精密に測定することに棲み分けのポイントがありそうである。

6. 最後に

入門講座として、小角散乱装置の基本原理及び原子炉における小角散乱装置群の概要を紹介した。各装置各様の特色を感じていただけたのではと思っている。本稿が読者諸兄の小角散乱研究の一助となれば幸いです。

参考文献

- [1] W. Schmatz, T. Springer, J. Shelton, and K. Ibel, *J. Appl. Cryst.* 7, 96 (1974).
- [2] K. Ibel, *J. Appl. Cryst.* 9, 296 (1976).; C. J. Glinka, J. M. Rowe and J. G. LARock, *J. Appl. Cryst.* 19, 427 (1986).
- [3] T. Imae, T. Kanaya, M. Furusaka and N. Torikai (Editor), *Neutrons in Soft Matter*, Wiley (2010).
- [4] R. Hosemann, R. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland Publishing Co. (1962).
- [5] D. Avnir (Editor), *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*, John Wiley & Sons (1989).
- [6] U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* 7, 238 (1965).
- [7] D. Schwahn, A. Mikovsky, H. Rauch, E. Seidl and G. Zugarek, *Nucl. Instr. Meth. A* 239, 229 (1985).
- [8] Seiji Kikuta, *X-ray Diffraction and Scattering Vol.1 (Experimental Techniques in Applied Physics)*, University of Tokyo Press (1992).
- [9] V. F. Sears, *Neutron Optics*, Oxford University Press (1989).
- [10] この問題を解決するために Mikula たちは、完全結晶を弾性変形させて $\Delta\theta_D$ を増大させ、 $q = 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ の領域に最適化することを試みた。J. Kulda and P. Mikula, *J. Appl. Cryst.* 16, 498 (1983).; P. Strunz, J. Saroun, P. Mikula, P. Lukas, F. Eichhorn, *J. Appl. Cryst.* 30, 844 (1997).
- [11] D. F. R. Mildner, B. Hammouda and S. R. Kline, *J. Appl. Cryst.*, 38, 979 (2005).; B. Hammouda and D. F. R. Mildner, *J. Appl. Cryst.* 40, 250 (2007).
- [12] 集光型小角散乱建設の経緯は以下の文献。S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu and T. Hashimoto, *Physica B* 1000, 385 (2006).; S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu and T. Hashimoto, *J. Appl. Cryst.* 40, s474 (2007).; 小泉智, 岩瀬裕希, 田中宏和, 橋本竹治, 鈴木淳市, 奥隆之, 笹尾一, 清水裕彦, 波紋 14, 274 (2004).; 小泉智, 元川竜平, 岩瀬裕希, 宮元展義, 田中宏和, 増井友美, 飯田優羽, 趙躍, 千葉かおり, 熊田高之, 山口大輔, 橋本竹治, 波紋 17, 19 (2007).
- [13] Noda, Y., and Koizumi, S. in preparation.
- [14] 磁気レンズはシュルテン・ゲルラッハの実験装置 (R. Gahler, J. Kalus and W. J. Mampe, *J. Phys. E: Sci. Instr.* 13, 546 (1980).) を応用したもので WILLIAMS, W.G. *Polarized Neutron*, Clarendon Press, Oxford (1988).に記述がある。これを6極永久磁石で構成してレンズと完成した (T. Oku, H. Iwase, T. Shinohara, S. Yamada, K. Hirota, S. Koizumi, J. Suzuki, T. Hashimoto and H. M. Shimizu, *J. Appl. Cryst.* 40, s408 (2007).).
- [15] M. R. Eskildsen, P. L. Gammel, E. D. Issacs, C. Detlefs, K. Mortensen and D. J. Bishop, *Nature* 391, 563 (1998).
- [16] S. M. Choi, J. G. Barker, C. J. Glinka, Y. T. Cheng and P. L. Gammel, *J. Appl. Cryst.* 33, 793 (2000).
- [17] <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/neutron/inst/sans-u/index.html>.
- [18] 柴山充弘, *RADIOISOTOPES* 59, 395 (2010).
- [19] S. Okabe, M. Nagao, T. Karino, S. Watanabe, T. Adachi, H. Shimizu, and M. Shibayama, *J. Appl. Cryst.* 38, 1035 (2005).; S. Okabe, T. Karino, M. Nagao, S. Watanabe, and M. Shibayama, *Nucl. Instr. Meth. A* 572, 853 (2007).
- [20] H. Iwase, H. Endo, M. Katagiri and M. Shibayama, *J. Appl. Cryst.* 44, 558 (2011).
- [21] K. Aizawa, H. Tomimitsu, *Physica B* 213/214, 884 (1995).; H. Tomimitsu, Y. Hasegawa, K. Aizawa, S. Kikuta, *Nucl. Instr. Meth. A* 420, 453 (1999).
- [22] 小泉智, 山口大輔, *RADIOISOTOPES* 60, 117 (2011).
- [23] D. Yamaguchi, S. Koizumi, R. Motokawa, T. Kumada, K. Aizawa and T. Hashimoto, *Physica B* 385–386, 1190 (2006).
- [24] D. Yamaguchi, N. Miyamoto, S. Koizumi, T. Nakato, T. Hashimoto, *J. Appl. Cryst.* 40, s101 (2007).; D. Yamaguchi, H. Mayama, S. Koizumi, K. Tsuji and T. Hashimoto, *Eur. Phys. J. B* 63, 153 (2008).; S. Koizumi and T. Inoue, *Soft Matter* 7, 9248 (2011).
- [25] T. Koga, F. Tanaka, R. Motokawa, S. Koizumi and F. Winnik, *Macromolecules* 41, 9413 (2008).
- [26] S. Koizumi et al, *Eur. Phys. J. E* 26, 137 (2008).; *Macromolecular Symposia* 279, 110 (2009).; H. Tanaka, S. Koizumi et al, *Macromolecules* 40, 6304 (2007).
- [27] T. Masui, S. Koizumi, T. Hashimoto, K. Shikinaka, A. Kakugo and J. P. Gong, *Soft Matter* 6, 2021 (2010).
- [28] E. Fanchon et al., *Structure and Dynamics of Biomolecules: Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies*, Oxford University Press (2000).
- [29] Y. Noda et al., *Physica B* 404, 2572 (2009).; T. Kumada, et al, *Physica B* 404, 2637 (2009).; T. Kumada et al., *Nucl. Instr. and Meth. A* 606, 669 (2009); Y. Noda et al., *Phys. Procedia* 42, 52 (2013).
- [30] Y. Noda, T. Kumada, T. Hashimoto and S. Koizumi, *J. Appl. Cryst.* 44, 503 (2011).

- [31] H. Iwase, S. Koizumi, H. Iikura, M. Matsubayashi, D. Yamaguchi, Y. Maekawa and T. Hashimoto, Nucl. Instr. Meth. A 605, 95 (2009).
- [32] Y. Zhao, H. Tanaka, N. Miyamoto, S. Koizumi and T. Hashimoto, Macromolecules 42, 1739 (2009).
- [33] N. Osaka, and M. Shibayama, Phys. Rev. Lett. 96, 048303 (2006).
- [34] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, M. Shibayama, and J. A. Kornfield, Science 316, 1014 (2007).
- [35] M. Nakano, M. Fukuda, T. Kudo, M. Miyazaki, Y. Wada, N. Matsuzaki, H. Endo, and T. Handa, J. Am. Chem. Soc. 191, 8306 (2009).
- [36] M. Shibayama, Polym. J. 43, 18 (2011).
- [37] 柴山充弘, 高分子 59, 701 (2010).

小泉 智 (こいづみ さとし)

略歴：昭和 64 年, 京都大学工学部
高分子化学科卒, 平成 5 年同大
学院工学研究科高分子化学専
攻単位取得認定退学, 同年日本
原子力研究所入所, 平成 7 年京
大工学博士, 研究グループリ
ーダーを経て, 平成 24 年より茨城大学教授, JAEA,
JCNS (ユーリッヒ研究所) 客員研究員.
所属：茨城大学工学部
e-mail : skoizumi@mx.ibaraki.ac.jp
専門：ソフトマター物性と中性子散乱
趣味：マラソン, サッカー（観戦）



柴山 充弘 (しばやま みつひろ)

略歴：昭和 52 年, 京都大学工学部
高分子化学科卒, 昭和 57 年同大
学院工学研究科高分子化学専攻
修了, 京大工学博士, 昭和 59 年
京都工芸繊維大学助手, 助教授,
教授を経て, 平成 12 年より東大物性研教授.
所属：東京大学物性研究所
e-mail : sibayama@issp.u-tokyo.ac.jp
専門：高分子物理学, 高性能・機能性高分子
趣味：テニス, 読書



能田 洋平 (のうだ ようへい)

略歴：平成 13 年, 京都大学総合人間
学部卒, 平成 19 年同大学院理学研
究科化学専攻修了, 京大理学博士,
同年日本原子力研究所入所.
所属：日本原子力研究開発機構
e-mail : noda.yohei@jaea.go.jp
専門：中性子小角散乱, 核スピン偏極, 磁気共鳴
趣味：ホッケー, 水泳



山口 大輔 (やまぐち だいすけ)

略歴：平成 6 年, 京都大学工学部高
分子化学科卒, 平成 12 年同大
学院工学研究科高分子化学専攻
単位取得認定退学, 平成 13 年博
士 (工学), ポストドクを経て平
成 15 年日本原子力研究所入所,
現在に至る.



所属：日本原子力研究開発機構

e-mail : yamaguchi.daisuke@jaea.go.jp

専門：ソフトマターの構造, 超小角散乱

趣味：読書

古坂 道弘 (ふるさか みちひろ)

略歴：昭和 47 年東北大学理学部物
理学科卒, 昭和 57 東北大学理学
研究科物理第二専攻博士課程後
期単位取得認定退学, 同年東北
大学理学部助手, 昭和 59 年理学
博士 (東北大学), 昭和 63 年高
エネルギー物理学研究所ブースター利用施設助手,
助教授, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学
研究所物質科学第三研究系助教授, 教授をへて, 平
成 17 年北海道大学大学院工学研究科機械知能工学
科教授.



所属：北海道大学大学院工学研究院

機械知能工学科教授

e-mail : furusaka@eng.hokudai.ac.jp

専門：中性子散乱装置, 加速器中性子源, 中性子散乱,
医学物理

趣味：食事が, 体が, 脳が作る意識と外界との関わり
について考えること, 同様の枠組みの中の Ski.