

特集 量子ビームが照らす高分子

量子ビームが照らす高分子

—高分子科学における中性子利用 原子炉と加速器—

Neutron Scattering for Polymer Science at Reactor and Spallation Sources

小泉 智

Satoshi KOIZUMI

Japan Atomic Energy Agency Advanced Science Research Center

E-mail: koizumi.satoshi@jaea.go.jp

中性子は多様な自由度（無電荷、質量、スピン、磁気モーメントなど）をもつ量子ビームである。これを踏まえて大強度陽子加速器（J-PARC）と原子炉（JRR-3）が得意とする中性子散乱法を解説する。両施設を併用すれば原子レベルのミクロスケールからマクロスケールまで網羅する階層構造に着目した新しい高分子科学が期待できる。

Abstract: The neutron, having a variety of intrinsic properties (no charge, mass, spin and magnetic moment), is a marvelous probe to explore the structure of polymer materials. We report characteristic methods of small-angle neutron-neutron scattering (SANS), which are performed at reactor and spallation sources. A time-of-flight method at a spallation source employs neutrons of wide wavelength distribution in order to observe a wide length scale from ångström to nanometer (from small-angle to wide-angle scattering regions). At a reactor source, on the other hand, a monochromatic neutron is utilized for precise observation of ultra-small-angle scattering, corresponding to a range from nano to micron meters. By combining both facilities, polymer science is further improved into exploring hierarchical structures in polymeric materials.

Keywords: Small-Angle Neutron Scattering / Spallation Source / Research Reactor / Time of Flight Method / Neutron Spin Echo / Neutron Reflectometry

1. 中性子はおもしろいプローブ

波長 1 Å の中性子の運動エネルギーは 81 meV であり、おなじ波長で比較すると電子線（150 eV）の 2,000 分の一、エックス線（12 keV）の 10 万分の一にあたる。この理由は、中性子は文字通り粒子であり質量 (1.6747×10^{-24} g) をもつこと、そしてこれが電子の 2,000 倍であることに起因する。81 meV というエネルギーは速度に換算すると毎秒約 1,000 メートルであり、この速度は簡単な方法で実測が可能だ。本稿はこの中性子の性質と関連して原子炉と加速器中性子源における中性子散乱法を解説してみたい。

2. 中性子源の歴史

中性子は 1932 年に英国チャドウィックによって発見され¹⁾、1936 年には回折実験によって波動性が確認された²⁾。1940 年代には米英国の原子炉施設において物質研究のための中性子回折実験が開始された。このさきがけの時代に活躍した 2 人の物理学者（ブルックハウスとシャル）が 1994 年に中性子散乱の功績で

ノーベル物理学賞を受賞したのは記憶にあたらしい。国内では、1980 年代に研究用原子炉 JRR-3（日本原子力研究所）の改造に着手し、1990 年に冷中性子源を備え、熱出力 20 MW の臨界に至った。この原子炉が現在私たちが利用している原子炉そのものである。世界トップレベルの原子炉（仏国ラウエランジュバン研究所（ILL））と比較して約 1/10 の熱中性子束であるが十分に成果をあげることができる。

一方、加速器利用中性子源の歴史である。こちらは 1960 年代半ばに東北大核理研において電子線形加速器を用いて核破砕で中性子を発生させ、これと飛行時間計測法を組み合わせることで世界で初めて本格的な専用パルス中性子回折実験が開始した。1980 年には高エネルギー加速器研究機構（KEK）が専用パルス中性子研究施設（KENS）を立ち上げその利用は 2006 年まで続いた。1985 年に英国ラザフォードアップルトン研究所に建設



小泉 智 Satoshi KOIZUMI

日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター
[319-1195] 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
研究主幹, グループリーダー, 工学博士。
専門はソフトマター物性, 中性子散乱。

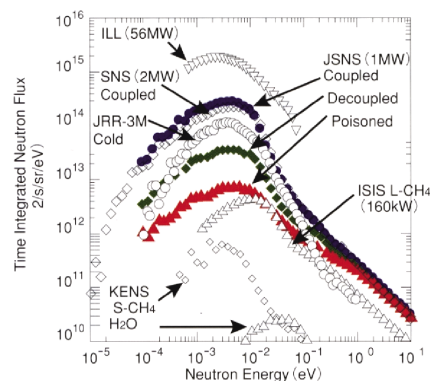


図1 さまざまな中性子線源と時間平均中性子束の比較

された ISIS 実験施設は、最高性能のパルス中性子源散乱施設 (160 kW) として現在も活躍中である。それぞれの施設の時間平均中性子束を図 1 にまとめて示した。

3. 大強度陽子加速器施設 J-PARC

さて話題の J-PARC である。J-PARC とは Japan Proton Accelerator Research Complex の頭文字から付けられた名称で日本原子力研究開発機構 (JAEA) と KEK が共同で建設した大強度陽子加速器施設である。J-PARC は 2001 年に建設着手が認められ、総工費 1,500 億円を要して 2009 年に完成した。J-PARC では精密な加速器により大量の陽子を高いエネルギーまで加速して原子核に衝突させ、その際に起こる多彩な核反応によって中性子、ミュオン、K 中間子、ニュートリノなどの二次粒子を生成させる。これらの二次粒子は近年「量子ビーム」と総称されているのはご存知のとおりである。

J-PARC は初段の線形加速器 (リニアック)、2 段目の 3 GeV シンクロトロン、それに最終の 50 GeV シンクロトロンで構成される (図 2)。まずはリニアックで 400 MeV まで加速し、そのビームを 3 GeV シンクロトロンに入射し、エネルギー 3 GeV、電流値 333 mA、つまり陽子ビーム出力 1 MW の陽子ビームを出射しパルス中性子源とミュオン源がある物質・生命科学実験施設 (MLF) に導入する。そのうち約 5% は振り分け電磁石にて蹴りだされて 50 GeV シンクロトロンに送られ、K 中間子、ニュートリノ実験に利用される。

J-PARC では、加速された陽子を液体水銀のターゲットにぶつけて核破砕によってパルス中性子を発生させる。繰り返し周波数は 25 Hz である。米国オークリッジ国立研究所で建設中のパルス中性子源 SNS (Spallation Neutron Source) は 60 Hz、英国 ISIS は 50 Hz であり、これらに比べて一秒当たりのパルス数は半分以下である。J-PARC が 1 MW に達したとき、時間平均中性子束で冷中性子が JRR-3 の数倍、また熱中性子は JRR-3 の数分の一という関係にある。



図 2 新しくスタートした大強度陽子加速器施設 J-PARC と研究用原子炉 JRR-3。両者は数百メートルの距離で隣接し中性子散乱のメッカとなる (茨城県東海村)。

4. 角度分散法と波長分散法

一方、原子炉は核分裂の連鎖反応に従い連続的に中性子を発生するわけで定常ビームと呼ばれる。このように二つの線源では、それぞれ中性子の発生原理の違いから、利用できる中性子の時間特性 (パルスと定常) が異なる。ここでは高分子研究において中心を担う中性子小角散乱を念頭に置き、加速器および原子炉の中性子散乱法の特徴を述べる。また散乱過程で中性子のエネルギー (波長) が変化しない弾性散乱を考える³⁾。

中性子散乱は散乱中性子の運動量変化 q (または波数) ごとに、その中性子数 $I(q)$ を計測する。

$$I(q) = I_0 S D T_s \frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) \Delta\Omega \quad (1)$$

$I(q)$ は中性子線フラックス (I_0)、試料の面積 (S) と厚み (D)、試料透過率 (T_s)、検出器の素子が見込む立体角 $\Delta\Omega$ で決まる。物質の構造を示す微分散断面積 ($d\Sigma/d\Omega$) は

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q) = \Delta b^2 n V^2 F(q) S(q) \quad (2)$$

で与えられるが、ここでコントラスト (Δb)、散乱体の数密度と体積 (n and V)、また形状因子 ($F(q)$)、格子因子 ($S(q)$) である。高分子系に対する $F(q)S(q)$ のさらなる詳細は専門教科書をご覧ください⁴⁾。

中性子小角散乱では同位体置換によるコントラスト変調実験が有効である。重水素による置換は化学的な性質を変えることなく見たい分子だけラベルできるわけだ。また高分子を直接重水素化しない膨潤可視化法は、選択溶媒をしみ込ませるだけでコントラストを変えることができ、これまで重水素化が困難であったタイヤなどの実用材料の解析に威力を発揮する⁵⁾。またラベル分子の分布の時間変化を追跡することで分子の動きを議論することもできる⁶⁾。

さて話題を本題に戻す。 q は中性子波長 λ 、散乱角 2θ を用いて

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (3)$$

と定義される。一般に小角散乱とは 2θ が数度以下の散乱を指すことが多いが、式 (3) によれば q を変化させるには、 λ と 2θ のいずれかを変えればよいことに気づく。それぞれ波長分散法、角度分散法と呼び、原子炉と加速器ではこの二つの分散法を使い分ける。

加速器、すなわちパルス中性子源ではパルス状に発生する中性子すべてを一度に試料に当てる。このなかにはさまざまな波長が含ま

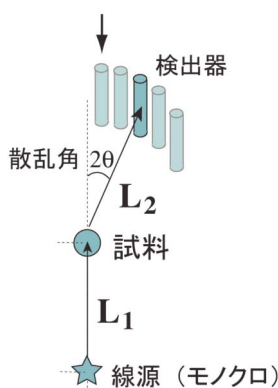


図 3 散乱実験の概念図

れるが、散乱された中性子は波長ごとに時間差をもって検出器に到達する。この時間差に従って中性子波長を選別し、対応する q に振り分けるのが波長分散法である。またはこれを飛行時間法と呼ぶ。線源から試料まで、また試料から検出器までの距離を L_1 , L_2 として(図3)、この状況を距離飛行時間ダイアグラムで示した(図4)。パルス状に発生した中性子が試料に照射され、速い中性子から順次検出器に到達する様子が示されている(図4a)。一方、定常炉ではモノクロメータで入射中性子を単色化し、これを連続的に試料に照射する(図4b)。そして異なる位置(2θ)に置かれた検出器で検出しこれを異なる q とする(角度分散法)。このとき波長分布($\Delta\lambda/\lambda$)は10%程度であり、この分布は q 分解能(Δq)に反映される。

小角散乱装置の性能を測る指標として、その装置で観測可能な最小の q (q_{\min}) がある。この逆数($2\pi/q_{\min}$)はその装置で観測可能な最大サイズを与える。式(3)の定義をみれば、 q_{\min} は利用できるいちばん長い波長(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。このためたとえば $q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ の小角散乱領域では、 $2\theta_{\min}$ 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実験効率が決まり、原子炉とパルス源の線源の個性は関係なくなる。

一方、大きな q については、 λ と 2θ の組み合わせではいろいろ可能だ。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 を与えるわけだ。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 を整理すれば、測定効率において、多大な利得が生まれる。たとえば小角から中角 ($q \geq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) において、J-PARCにて建設中の小角散乱装置では数十倍という利得が生まれる可能性がある。

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だ。

5. 大強度パルス中性子小中角散乱装置(TAIKAN)

次にJ-PARCに建設中の小角散乱装置を紹介しよう。ビームライン(BL16)に建設中の大強度パルス中性子小中角散乱装置(TAIKAN)⁷⁾は、白色中性子($0.1 < \lambda < 8 \text{ \AA}$)の中性子をすべて使い、その結果、 $10^{-3} < q < 50 \text{ \AA}^{-1}$ という広範な波数範囲を一度にカバーすることを目指している(図5)。メイン検出器は一次元棒状ヘリウム検出器を敷き詰めることで、 $2.5 \times 2.5 \text{ m}^2$ の大面積の二次元感度面をつくる。また1 mの距離には両袖をカバーする広角検出器を設置する。小角散乱領域で高い q 分解能を実現するために、 $15 \times 15 \text{ cm}^2$ サイズのシンチレータと、白色中性子磁気レンズと組み合わせる計画である。

J-PARCではTAIKANのほかに小角散乱の観測が可能な装置がさらに2台建設中である。それは新エネルギー・産業技術総合開発機構(水素貯蔵材料先端基盤研究事業)に支援されている全散乱装置(NOVA)と、茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)である(図5)。両装置は高い q 分解能を実現するために非結合型液体水素減速材を見込むビームライン(BL-21とBL-20)に建設が進行中である。

6. 集光型偏極中性子超小角散乱装置(SANS-J-II)

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30 mの中性子導管でガイドホールの小角散乱装置(SANS-J-II)へと導かれる。原子炉ではこの中性子を速度選別機で単色化し利用する。波長はおもに6 Åで、波長分布($\Delta\lambda/\lambda$)は約10%程度である。回転速度を変えると波長範囲 $3 < \lambda < 20 \text{ \AA}$ の任意の波長を選択することができる。試料に対して検出器位置を1~10 mの範囲で変えながら異なる q を観測する(角度分散法)。TAIKANと同様に一次元棒状ヘリウム検出器を敷き詰めて $0.65 \times 1.5 \text{ m}^2$ の二次元検出器とする。

SANS-J-IIは集光と偏極技術の利用に特徴がある⁸⁾。集光は入射中性子線を絞り込み検出器上に集光することで超小角散乱を検出することを目的としている。磁

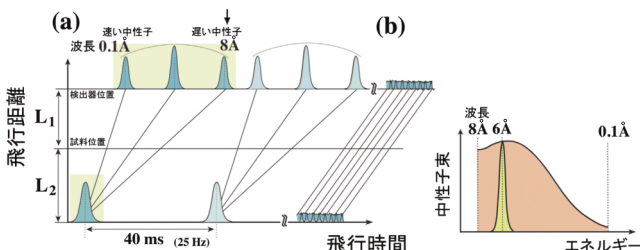


図4 距離飛行時間ダイアグラム
(a) パルス中性子源で行われる波長分散法。パルス状に発生した広波長帯(右図の0.1~8 Å)の中性子を40 msecの繰り返し周期で試料に照射する。検出器に到達する時間差から波長を選別して異なる q を観測する。
(b) 定常炉で行われる角度分散法。単色ビーム(右図の6 Å)が連続的に照射され異なる検出器位置で検出する。

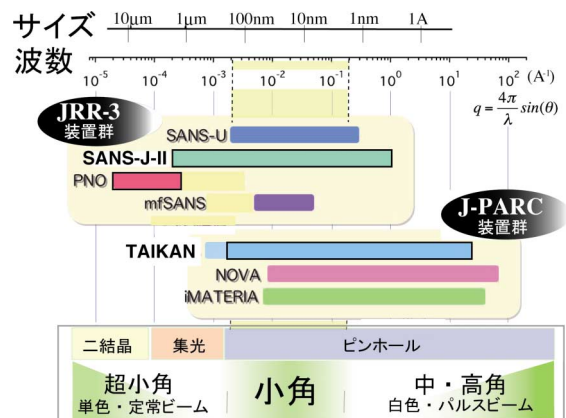


図5 J-PARCおよびJRR-3における小角散乱装置群

場勾配による集光(6極型永久磁石レンズ)⁹⁾と屈折による集光(両凹面物質レンズ)¹⁰⁾の2種類を採用した。その結果、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った超小角散乱($q \sim 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$, サイズに換算して数マイクロメートル)の観測が可能となった⁸⁾(図5)。この技術は異方的な超小角散乱の検出に有効であり、分子集合体を対象とする超分子科学の発展に寄与すると期待されている。

次に偏極中性子の利用であるがこれは水素と関連する。大半の高分子は有機物で多量の水素(H)を含む。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あり、除去する必要がある。原理に従えば散乱の前後で中性子のスピン状態を解析する偏極中性子解析を行うと非干渉性散乱を定量化できる¹¹⁾。さらに試料の水素核の核スピンを低温強磁場中で偏極すればさきのコントラスト(Δb)を重水素化を行わなくても変化させることができるうえ、同時に非干渉性散乱を消去することができる(動的核スピン偏極法)¹²⁾。これらの散乱技術はこれからの高分子研究に有望な技術であり現在JRR-3で開発中である。

JRR-3におけるその他の小角散乱装置(図5)について述べる。まず全国共同利用に供するSANS-U(東大物性研)¹³⁾は汎用装置としてあるが、現在集光光学系の導入を検討している。また湾曲ミラーによる集光技術を利用して装置サイズを1/10に小型化することを目指してmf-SANS(北大および東大物性研)が建設されている。シリコン完全結晶を利用した2結晶型超小角散乱装置PNO(原子力機構)¹⁴⁾はタンデム検出系を開発して利用効率が向上している。

7. その他の分光法について

高分子研究に用いるその他の中性子分光法にも簡単に言及したい。中性子反射率計は、薄膜表面に対して中性子を浅い角度で入射してその反射を計測し表面・界面構造を解析する手法である。中性子源を薄膜に対して動かすことはできないので、入射光軸に対して薄膜角度と検出器位置を同時に変えながら計測する。この手法は計測ステップ数に比例して計測時間を要する難点がある。一方、パルス中性子源の飛行時間法を用いれば、薄膜角度と検出器位置を換えることなく、広い q を瞬時にスキャンすることができる。とくに気液表面の薄膜の観測では、試料を傾けることができないのでこの飛行時間法が有効である。以上のことより中性子反射率計はパルス中性子源で有効で、実際文献によれば多くの成果はパルス中性子源の飛行時間型中性子反射率計から生み出された¹⁵⁾。

1ナノ秒より速い運動を追跡する非弾性散乱はパルス中性子源の得意とする手法である。一方、数100ナノ秒のゆっくりとした運動を対象にする手法として中性子スピンエコー法がある¹⁶⁾。これは中性子の磁気

モーメントを利用する非弾性散乱法で、試料の前後に設置した逆向きの均一磁場の中で中性子スピンを歳差運動させ、そのエコーから中性子の速度変化(非弾性散乱)を検出し、高分子のスローダイナミクスを解析する。この装置の中性子光路は中性子小角散乱と同一であるため小角散乱法で行った棲み分けの議論は有効である。また偏極中性子のスピン位相を定量的に取り扱うことが必須であるため、このような中性子光学の基礎技術はやはり単色中性子を用いる方が簡便であり、原子炉向きの分光法であると言える。一方でさきのSNSでは白色中性子による飛行時間型中性子スピンエコー法の開発も進んでいる。

8. まとめ

J-PARCの完成により、JRR-3とあわせて中性子を利用するユーザーの選択肢はますます多様化するに違いない。本稿ではJ-PARCとJRR-3の概要を報告し、パルス中性子源と定常炉の使い分けのポイントをとりまとめてみた。紙面の都合で十分な記述ではないがご考察の一端になれば幸いである。本稿は鈴木淳市研究主幹(原子力機構J-PARCセンター TAIKAN装置責任者)との日々の議論に基づいている。また新村信雄教授(茨大)、柴山充弘教授(東大)には貴重なコメントをいただいた。ここに皆様に謝辞を申し上げたい。

文 献

- 1) J. Chadwick, *Proc. R. Soc. London, Sect. A*, **136**, 692 (1932)
- 2) H. von Halban and P. C. R. Preiswerk, *Acad. Sci. Paris*, **203**, 73 (1936)
- 3) たとえば高分子溶液では、中性子は水との相互作用でそのエネルギーが大きく変化し(非弾性散乱)広角で顕著となる。水による非弾性散乱の効果を定量的に評価する中性子小角散乱法は今後取り組むべき課題である。
- 4) "Polymers and Neutron Scattering", J. S. Higgins and H. C. Benoît, Clarendon Press, Oxford (1994)
- 5) M. Takaneke, S. Nishitsuji, N. Amino, Y. Ishikawa, D. Yamaguchi, and S. Koizumi, *Macromolecules*, **42**, 308 (2009)
- 6) M. Nakano *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 238101 (2007); *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6745 (2009)
- 7) 鈴木淳市, 篠原武尚, 高田慎一, 奥 隆之, 鈴谷賢太郎, 相澤一也, 新井正敏, 大友季哉, 杉山正明, *日本結晶学会誌*, **50**, 24 (2008)
- 8) S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu, and T. Hashimoto, *J. Appl. Crystallog.*, **40**, s474 (2007)
- 9) T. Oku, J. Suzuki, H. Sasao, T. Adachi, T. Shinohara, K. Ikeda, T. Morishima, K. Sakai, Y. Kiyanagi, M. Furusaka, and H. M. Shimizu, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. sect. A*, **529**, 116 (2004)
- 10) M. R. Eskildsen, P. L. Gammel, E. D. Isaacs, C. Detlefs, K. Mortensen, and D. J. Bishop, *Nature (London)*, **391**, 563 (1998)
- 11) "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", G. L. Squires, Cambridge University Press (1978)
- 12) H. B. Stuhmann, B. van den Brandt, P. Hault, J. A. Konter, T. O. Niinikoski, M. Scmitt, R. Willumeit, J. Zhao, and S. Mongo, *J. Appl. Crystallog.*, **30**, 839 (1997)
- 13) S. Okabe *et al.*, *J. Appl. Crystallog.*, **38**, 1035 (2005)
- 14) D. Yamaguchi and S. Koizumi *et al.*, *Phys. B*, **385-386**, 1190 (2006)
- 15) *J. Polym. Sci., Part B*: 42 issue 17 (2004)
- 16) D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe, and J. Colmenero, *Adv. Polym. Sci.*, **174**, 1 (2005)