

特集 大型施設を活用した高分子分析の最前線

## 大強度陽子加速器の中性子小角散乱の最新



## 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  
[319-1106] 茨城県那珂郡東海村白方162-1  
教授, 博士(工学).  
専門は中性子散乱装置の開発, ソフトマター物性.  
satoshi.koizumi.prof@vc.ibaraki.ac.jp  
living.base.ibaraki.ac.jp/index.html



## 能田洋平

同左  
講師, 博士(理学).  
専門は中性子散乱, 核偏極と磁気共鳴.  
yohei.noda.77@vc.ibaraki.ac.jp

大強度陽子加速器(J-PARC)の中性子小角散乱は、パルス中子と飛行時間法を組み合わせることで、原子サイズのミクロからメソスコピックのマルチスケールを瞬時に観察できる。さらに同施設で展開する「動的核スピン偏極コントラスト変調」を「製品そのもの」の分析技術として紹介する。

## 1. はじめに

粘弾性とそれを支配する高分子の階層構造を理解することは、われわれの共通の興味であろう。高分子を主成分にした身の周りの「製品」は、変形や温度、圧力等の外部刺激に対して変幻的な粘弾性的な応答を示す。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こと欠かない。本稿で報告する中性子小角散乱は、階層構造を繊細に捉える分析手法である。東日本大震災より5年の年月が過ぎ国内の中性子利用も大きく様変わりした。震災以前は研究炉JRR3の2台のピンホール型小角散乱装置(SANS-UとSANS-J-II)<sup>1)</sup>が活躍してきた。震災以降、大強度陽子加速器(J-PARC)の物質・生命科学研究施設(MLF)の大強度中性子小角散乱装置(TAIKAN、BL15)<sup>2)</sup>が学術利用を中心に多くのユーザーを受け入れている。また産業利用を目的とする茨城県構造解析装置(iMATERIA、BL20)が、2015年より中性子小角散乱の利用を始動した。本稿ではiMATERIA装置の活動を取り上げてJ-PARCの小角散乱の最新を解説する。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)である。その結果、原子サイズのミクロからメソスコピック領域の静的構造因子を瞬時に観察することができる。

## 2. 「製品」の検査技術として

われわれの身の周り「製品」は、高分子を主成分とし多成分系からなるものが多い。このため製品を小角散乱で眺めれば、各成分に由来する部分散乱関数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)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。これを「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「動的核スピン偏極法」である。核スピン偏極法とは、材料に含まれる水素の核スピンを低温強磁場のものと偏極して干渉性散乱長を変化させる手法である。タイヤなどの製品そのものを評価する検査技術として、電子顕微鏡や放射光と相補的に威力を発揮すると期待している。

## 3. パルス中性子源の小角散乱装置

J-PARCではプロトン(H<sup>+</sup>)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。これを核破砕と言ひ、パルスの繰り返し周期は25 Hz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、非結合ポイズン型モデレータ<sup>3)</sup>からの中性子線を受け入れるため中性子のパルス時間幅(~10 μ秒)が狭いのが特徴である。スーパーミラーを並べたガイド管でパルス中性子を散乱装置まで導く。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

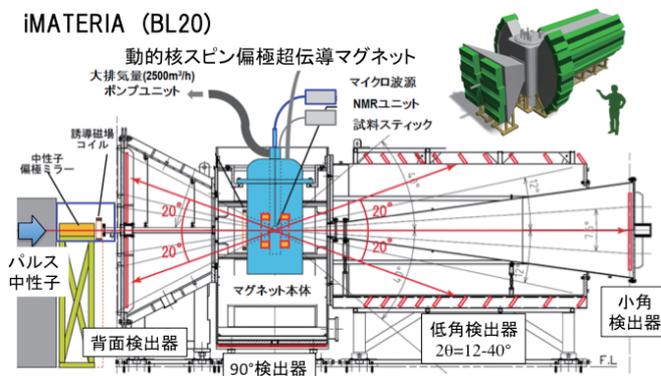


図1 J-PARC茨城県構造解析装置iMATERIA (BL20) の概念図

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1,500本のヘリウム検出器が設置されている(図1)。試料を透過した小角散乱は、前方位置の検出器バンクで捕獲される。一方で、粉末結晶の回折は背面および90°方向の検出器で捕獲される。

当初、iMATERIA装置は、粉末結晶回折の計測を目指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試料ステージの上に4象限スリットとパネル型自動試料交換機を設置した。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。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100 mmの孔を開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 $\pi$ フリップパー)を設置する予定である。

#### 4. 粒子線の飛行時間法

中性子は質量が $m_n = 1.675 \times 10^{-27}$  kgの粒子線である。ドブロイの予測に従い、速度 $v$ で飛行する中性子は波長 $\lambda (= h/m_n v)$ 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、 $\lambda = h/m_n v = (h/m_n)(t/L)$ と書き換えることができる。核破碎で発生したさまざまな波長の中性子がビームラインに沿って徒競走を行う。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。波数 $q$ は $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta)$ と定義される。複数の検出器でカバーされた広い散乱角 $2\theta (= 0.1 \sim 180^\circ)$ と、広い波長 $\lambda (= 1 \sim 10 \text{ \AA})$ 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。散乱過程の中性子の運動量変化 $\Delta p$ は、 $\Delta p = hq/2\pi$ と与えられる。

J-PARCの飛行時間法では、一つ一つの中性子が検出器に到達した時刻と位置を記録して保存する。これをイベント方式と呼ぶ。この膨大なデータを原子炉の単色中性子と同じ発想で実験者が自在に整理できるようなデータ補正プログラムを整備した。実験中にBL20のキャビンでバックグラウンド、感度、絶対強度に関して補正された散乱曲線を導出し、各自のPCにテキスト形式で保存できる。リダクションプログラムは、反射率の解析にも対応できる。

#### 5. 高分子電解質膜の例

50  $\mu\text{m}$ 厚の膜を3枚重ねて、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2)。測定

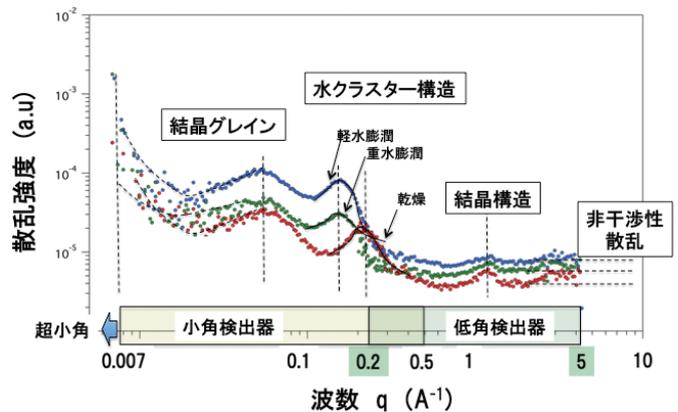


図2 高分子電解質膜(ナフィオン)の測定例

時間は600秒である。小角検出器バンクが $0.007 < q < 0.5 (\text{\AA}^{-1})$ を、また低角検出器バンクが $0.2 < q < 5 (\text{\AA}^{-1})$ をカバーする。その結果、電解質膜の内部に存在する結晶グレイン(100–10 nm)、イオン伝導にかかわる水クラスター(nm)や基材の結晶( $\text{\AA}$ )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(200 kW)時で、チョッパーをパルス間隔が80 msecとなるように(ダブルフレーム運転)に設定した。将来1 MW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秒で同等のデータが得られる。たとえば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。また背面検出器バンクまでを連続的につなげれば、波数は $40 \text{ \AA}^{-1}$ 程度まで到達する。

#### 6. 動的核スピン偏極コントラスト変調

多成分系(成分数 $N$ )の小角散乱は、次式のようにセルフトームとクロスームの部分散乱関数からなる。

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

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( $\Delta b^2$ )を実験的に準備すると以下のような実験データのセットができる。たとえば3成分系の場合について、

$$\begin{pmatrix} I(q) \\ I(q) \\ I(q) \\ \vdots \\ I(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta b_1^2 & \Delta b_2^2 & 2\Delta b_1 \Delta b_2 \\ 2\Delta b_1^2 & 2\Delta b_2^2 & 2^2 \Delta b_1^2 \Delta b_2 \\ 3\Delta b_1^2 & 3\Delta b_2^2 & 2^3 \Delta b_1^3 \Delta b_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ M\Delta b_1^2 & M\Delta b_2^2 & 2^M \Delta b_1^M \Delta b_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11}(q) \\ S_{22}(q) \\ S_{12}(q) \end{pmatrix}$$

となる。なおここで、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。上式の逆行列を求めて演算すると部分散乱関数を決定できる。

核スピンの偏極度を含めて水素、重水素の干渉性散乱長 ( $b_H$ ,  $b_D$ ) は、

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

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

で与えられる。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1桁小さいのでここでは無視した。同位体置換では $P_H = 0$ の無偏極状態で $b_H$ と $b_D$ の差を利用する。ここで $P_H$ は水素の偏極度であり、水素の干渉性散乱長は偏極度 $P_H$ に大きく依存する。「核スピン偏極法」とは、低温強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1,000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。水素核スピン偏極法には、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が必要である。

①の試料への電子スピンの導入は、ユーザーが担当する。このとき有機ラジカルや金属イオンの不対電子が利用できる。②~④は専用超伝導マグネット (7tesla & 1K, JASTEC社製) で操作する。試料を低温にクエンチして、強磁場とマイクロ波を同時に印可しながら水素の核スピンの偏極度を操作する。偏極度はNMRや中性子の透過強度から定量化できる。これまでの実績では3.3テスラ1.2Kにおいて、水素の核スピン偏極度は $P_H = 50\%$ 程度であった。磁場の強度を7テスラへと増大させると90%程度の偏極度が達成できると考える。

タイヤを例に考える。カーボンブラックやシリカ微粒子といったフィラーの分散状態は超小角散乱にあらわれる<sup>4)</sup>。他方でフィラーの表面は高分子が相互作用し着層や架橋する機能場として重要な役割を果たす。

SBRゴムの散乱長密度を変化させてみよう。散乱長密度が大きな素材は、炭素(グラファイト)である。 $P_H = 90\%$ に近い偏極度を達成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、架橋反応にともなう助触媒(ZnO)の

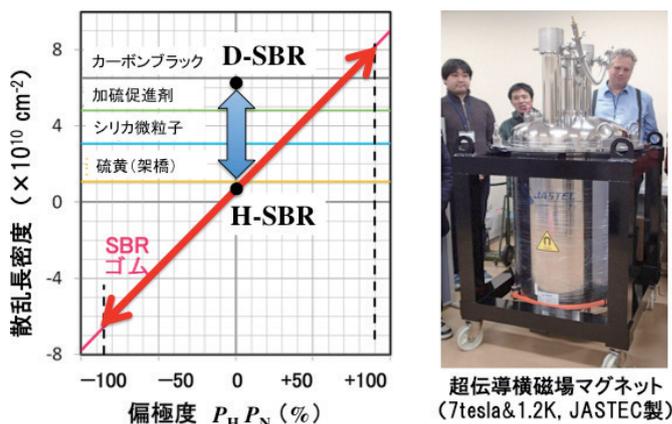


図3 核スピン偏極による散乱長密度の変化 (SBRゴムの場合) と7テスラの核スピン偏極用超伝導マグネット

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<sup>5),6)</sup>。

## 7. おわりに

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。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目指している。ここで紹介したJ-PARCのiMATERIA装置に加えて、理研(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<sup>7)</sup>。

## 文 献

- 1) 小泉 智, 柴山充弘, 能田洋平, 山口大輔, 古坂道弘, 波紋, **24**, 141 (2013)
- 2) 小泉 智, 高分子, **58**, 733 (2009)
- 3) 減速材の内部に吸収材を挿入しパルス時間幅を短く整える方式
- 4) 原子炉の集光型超小角散乱については“Neutrons in Softmatter” eds by Toyoko Tomoe, T. Kanaya, M. Furusaka, and N. Torikai, Wiley (2011) または“Elements of Slow-Neutron Scattering” by J. M. Carpenter and C. -K. Loong, Cambridge (2016) に詳しい
- 5) “粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方”, S&T出版, 東京, 2015, p.195
- 6) Y. Noda, S. Koizumi, T. Masui, R. Mashita, H. Kishimoto, D. Yamaguchi, T. Kumada, S. Tanaka, K. Ohishi, and J. Suzuki, *J. Appl. Cryst.*, **49**, 2036 (2016)
- 7) 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」の採択課題として実施中