

中性子回折の基礎と応用(応用29)

中性子超小角散乱法

―歴史,発展そして応用―

小泉 智,山口大輔

Reprinted from RADIOISOTOPES, Vol.60, No.3 March 2011



Japan Radioisotope Association

http://www.jrias.or.jp/

連載講座

中性子回折の基礎と応用(応用29)

中性子超小角散乱法--歴史、発展そして応用--

小泉 智,山口大輔

独立行政法人 日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

一般に波数領域 $q=10^{-3}$ nm⁻¹ (対応するサイズは μ m) を観測する手法を中性子超小角散乱と定義する。本稿では,はじめにピンホールを用いた中性子小角散乱法と完全結晶を用いた中性子超小角散乱の歴史を概観する。次に,集光レンズとピンホール型小角散乱装置の組み合わせによる新しい進展を紹介し,二つの手法は,観測サイズの棲み分けにおいて相補的であることを述べる。最後にバクテリア産生セルロース,アクチン細胞骨格,タイヤ,燃料電池の膜電極接合体への応用例を紹介し,その階層構造を論じる。

Key Words: ultra-small-angle neutron scattering, focusing lens, double crystal diffractometer, hierarchical structure

1. はじめに

わたしたちの身の周りの物質の内部には、さ まざまな階層構造が存在して機能を発揮してい る。たとえば、生命は外径が µm のサイズの「細 胞」で構成され、その内部には様々な小器官が 階層構造として存在する。また、実用材料のタ イヤでは主成分のゴムの中にさまざまな添加剤 が、µmのサイズで分散する。このように機能 と直結する µm のサイズ (L) の物質構造を散 乱法で定量的に評価しようとすれば, 対応する 波数 $q(=2\pi/L)$ は $q<10^{-3}$ nm⁻¹であり、いわ ゆる超小角散乱の領域に相当する。中性子超小 角散乱法の歴史を概観すれば、まず完全結晶に よる手法が確立された1)。このとき観測できる 最小の波数 (q_{min}) は、 $q_{min}=10^{-4}$ nm⁻¹ が可能 である。一方で近年,確立された集光型超小角 散乱法は、完全結晶法の qmin を超えることはで きないが、何かと制約の多い結晶法を補い「超 小角散乱を効率よく観測する」という意味で威 力を発揮する。本稿では、これらの点に着目し ながら中性子超小角散乱法の概要とその応用を述べてゆきたい。中性子小角散乱²は、物質のありのままの姿を評価できる「生きたままを見る分析技術」である。この手法は超小角散乱として更に発展している。

2. 原 理

 $2\cdot 1$ ピンホール型中性子小角散乱法中性子小角散乱は文字通り、微分散乱断面積 $(\frac{d\Sigma}{d\Omega}(q))$ 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、

 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$

と定義され散乱ベクトルの大きさを意味する。 一般に 2θ は数度以下である。

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 $K_{\rm I}$,など中性子源や散乱装置に依存する因子に支配される。更に,I(q) は透過率 $T_{\rm S}$ サン

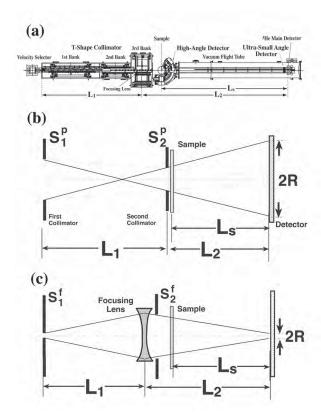


図1 (a) 集光型超小角散乱法の模式図。中性子は左より 飛来し装置中央にて試料に照射される。L₁=L₂=L₈= 10 m という巨大な装置である。(b) ピンホール光学 系による小角散乱の模式図,(c) 集光光学系による 超小角散乱の模式図。

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

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

で与えられる。筆者ら実験者の興味は,目的に応じてI(q)をいかに効率よく計測するかということになる。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やマスフラクタル性 3 に由来する。また散乱粒子の表面構造(表面フラクタ 3 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。超小角散乱法は、その波数範囲のなかで最小波数を担う。

中性子小角散乱の歴史は、ピンホール 型中性子小角散乱法に始まった。さきが けは1970年代のドイツユーリッヒ研究 所であった4)。その時代は冷中性子源や ガイド管といった「冷中性子の発生と輸 送」に関する原子炉技術の開発から始ま った。更に、小角散乱法には欠かせない 速度選別機や2次元検出器などの要素技 術を開発,集積してピンホール型小角散 乱装置として実現した。この実績は、時 をほぼ同じくして米国や他のヨーロッパ 地域に普及して行った5)。日本国内にお ける中性子小角散乱は1990年のJRR-3Mの臨界を待つ。そして、原研、東大 物性研がそれぞれにピンホール型中性子 小角散乱装置 (SANS-J と SANS-U) をスタートさせた。

ピンホール型装置を更に詳細にみてみよう。この装置では試料上流に巨大な真空層(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(図1(a))。

入射中性子の発散角はピンホールサイズ(S_1^r and S_2^r)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(図 1(b))。試料下流には再び真空層(フライトチューブ)があり内部の検出器位置では半径 R の入射中性子が到達する。試料から検出器までの距離($L_{\rm S}$)を用いて、 $\Delta \theta$ は

$$\Delta\theta \cong R/L_{\rm S} \tag{2}$$

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 q_{min} がある。一般に q_{min} は,

$$q_{\min} = 2\pi \Delta \theta / \lambda \tag{3}$$

で与えられるので、式(2)、(3)より

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

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 $\lambda=0.6 \text{ nm}$, $L_s=10 \text{ m}$, $S_1^p=20 \text{ mm}$, $S_2^p=10 \text{ mm}$ の組み合わせのもとで R=20 mm である。その結果,

$$q_{min} = 2 \times 10^{-2} \,\mathrm{nm}^{-1}$$

となる。これは実空間サイズ 300 nm($\sim 2\pi/q_{min}$)に対応する。ピンホールサイズと検出器 距離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 完全結晶超小角散乱法

次に完全結晶法を概観してみよう。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た 6 。彼らの名にちなんで「ポンゼハートカメラ」とも呼ばれる。中性子においてもポンゼーハート型が提案され実現した 1)。結晶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(チャンネルカット型結晶)、この溝の中で中性子を複数回ブラッグ反射させる。完全結晶を想定した動力学回折理 27 によれば、ブラッグ反射の半値幅($\Delta\theta$ D)は

$$\Delta\theta_{D} = \left(\frac{\lambda_{hkl}^{2}}{\sin(2\theta_{B})}\right) \times \left(\exp(-M) \times \frac{b_{c}|F_{hkl}|}{\pi V_{c}}\right)$$
(5)

で与えられる。 λ_{hkl} (= $2 d_{hkl} \times \sin \theta_B$) はブラッグ 反射の波長を示す。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,

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

となる。すなわち $< u^2 >$ はブラッ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

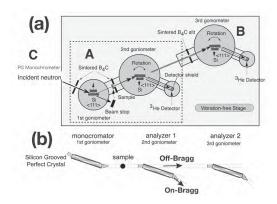


図2 (a) 完全結晶法 (ボンゼハート型) 中性子超 小角散乱装置の概念図。従来の 2 結晶法 (A) に対して、アナライザー結晶を直列配置する タンデムアナライザーカメラ (B) を実現した。 単色化は別結晶 C (PG(002))で行う。 (b) タン デムアナライザーカメラの拡大概念図。オフ ブラッグ条件の超小角散乱第1アナライザの 背面に透過する。

 $<u^2>\cong 0.45$ A^2 程度である 8)。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、カメラ距離 $\{$ L $_8$ $\}$ に支配されない点がピンホール型と異なる。特筆すべきは $\Delta\theta_D$ 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とより小さな $\Delta\theta_D$ 、すなわち小さな q_{min} を得ることになる。

回折強度曲線は無限厚みの結晶を想定した Darwin 曲線 $R_D(y)$ で近似される 9 。

$$R_D(y) = 1$$
 $|y| < 1$ の場合 $R_D(y) = [|y| - (y^2 - 1)^{1/2}]^2$ $|y| > 1$ の場合 (7)

このとき y は無次元の角度パラメータで,

$$y = (\theta - \theta_B) / \Delta \theta_D \tag{8}$$

で与えられる。

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(アナライザー)を順 に配置する(図2(a)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 でブラッグの反射条件を満たす超小角散乱を検 出器に導く。そのため,第1結晶,第2結晶の $R_D(y)$ の畳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 $q(=4\pi/\lambda_{hkl}\sin(y\Delta\theta_D))$ をカバーするために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 λ_{hkl} =0.2 nm のもとで q_{min} \cong 10^{-4} nm $^{-1}$)。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 $q=10^{-2}$ nm $^{-1}$ 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。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、 $q=10^{-3}$ nm $^{-1}$ の領域に最適化することを試みた 10 。

3. 中性子超小角散乱法の新しい発展

3・1 集光型超小角散乱法の実現

これまで見てきたように、超小角散乱において $q=10^{-3}$ nm $^{-1}$ の領域の計測が困難であった。そこで原子力機構研究用原子炉 JRR 3 にあるピンホール型中性子小角散乱装置(SANS-J)を 2003 年からの 3 か年を要して集光型超小角散乱装置に改造した。SANS-J のコリメータを新調して集光レンズや偏極素を導入した。また、高分解 2 次元検出器を導入し,集光型偏極中性子超小角散乱装置(SANS-J-II)が 2005 年に完成した $^{11),12}$ 。その結果、改造前(SANS-J)の $q_{min}=10^{-2}$ nm $^{-1}$ が、改造後の SANS-J-II では $q_{min}=3\times10^{-3}$ nm $^{-1}$ を実現することができた。類似の試みとして、

- 1) トロイダル形状ミラーによる集光法,
- 2) マルチピンホールによる集光法,
- 3) スピンエコー法

を利用した超小角散乱がある 13 。これらの試みに共通な点は、 q_{min} とサンプル位置のビームサイズ ($\sim A_s^2$) が独立していることである。すなわち大きな As のもとで小さな q_{min} を実現するアイデアである。

式(2)に示されるように、ピンホール型の場合(図1(b))、qmin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。集光型中性子超小角散乱法(図1(c))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中性子小角散乱装置では、試料直前のピンホールも微小にする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い中性子線では得策ではない。

集光型超小角散乱法は、コリメータ部における入射ビームの集光と、試料下流における中性子の高分解な位置検出が両立してはじめて実現する。筆者らは高分解検出器として2次元フォトマル(浜松フォトニクス社製R3239)とシンチレータ($ZnS/^6LiF$)の組み合わせを採用した(図3(a)のB)。この検出器は、 γ 線の波高弁別ができる上、位置分解能が0.5 mm であり、集光ビームの周辺に現れる超小角散乱の検出に十分であった。これらを踏まえて改造後のSANS-J-II には2次元フォトマルを遠隔操作の出し入れができるように工夫した(図3(a)写真)。一方、イメージングプレートは位置分解能(0.1 mm 程度)に優れるが、 γ 線の弁別に問題がある。

SANS-J-II には中性子集光レンズとして 6極型永久磁石磁気レンズ¹⁴⁾と両凹面物質レンズ¹⁵⁾の 2種類を搭載した。両凹面物質レンズは物質界面における屈折で中性子を集光させる。そのため物質による散乱及び吸収により入射中性子の一部を失う。SANS-J-II に搭載した物質レンズは、NIST が報告した両凹面形状のフッ化マグネシウム(外径 30 mm、曲率半径 25

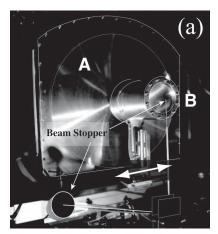




図3 (a) SANS-J-II におけるハイブリッド検出器。 ピンホール型小角散乱用のマルチワイヤ型°He 2 次元検出器(A)と,超小角用高分解検出器 (B)。ピンホール型小角散乱測定の場合,Bは 横スライドしてビーム位置から外れる。(b) 両凹面型フッ化マグネシウムによる中性子集 光レンズ。

mm, 中心厚み 1 mm) である(図 3(b)写真) $^{16)}$ 。 このレンズに対して、波長 λ = 0.65 nm, 波長 分布は $\Delta\lambda/\lambda$ = 0.13 を速度選別機で選別して用いた。これは普段のピンホール型小角散乱実験の条件で、C3 ビームラインの最大フラックスにあたる。焦点距離(L_2)は約 10 m である。このときレンズ枚数は 70 枚を要する。このときレンズ全体の透過率は約 50% であり半分の中性子を失うことを確認した。しかしながら、この散乱の一部は熱散漫散乱であるためレンズの冷却によって透過率を約 70% まで改善できることも確認した 17 。

一方、磁気レンズでは磁場勾配による力によって中性子を集光する。そのため、物質レンズのような散乱、吸収の心配は無い。しかし、レ

ンズ手前で中性子を偏極する必要があるため、 やはり半分の入射中性子を失うことになる。ま た偏極が不十分な場合、逆向きスピンの中性子 はレンズ中で発散し集光ビームの根元の過剰な バックグラウンドを与える¹²⁾。このため、高い 偏極度の中性子(~99%以上)が必要となる。 以上の点を踏まえると、ソフトマター系の通常 の超小角散乱には取り扱いが簡単な物質レンズ が有効であろう。一方で、動的核スピン偏極法 などの偏極中性子を用いる実験には、磁気レン ズが有効と思われる。

検出器上の集光ビームのサイズ R_f は、式 (9) で与えられる $^{18)}$ 。

$$R_{f} = \frac{L_{2}}{L_{1}} (S_{1}^{f}/2) + \frac{L_{1} + L_{2}}{L_{1}} 2 \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{0}}\right) (S_{2}^{f}/2) + \frac{\Delta d}{2}$$
(9)

ここで、 L_1 、 L_2 はレンズの位置、 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)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 項をマッチングさせるのがよい。図 4^{19} では S_7^I のサイズを変化させながら R_f を実 測した。また $S_2^I=15$ mm ϕ とした。その結果、 R_f を変化させず強度が増大する変化(図 4 の (I))と、強度は変化せず R_f が増大する変化(図 4 の (II))が確認できた。(I)の変化では式 9 の第 1 項に、また(II)の変化では式(9)の第 2 項に支配されていると解釈できる。したがって第一ピンホールのサイズ S_1^I を $2\sim3$ mm ϕ としたとき、 $\Delta\lambda/\lambda=0.13$ で決まる第 2 項と最適にマッチングできる。このとき $R_f=2$ mm、すなわち $g_{min}=10^{-3}$ nm $^{-1}$ が実現した。

図 5 に集光条件(λ = 0.65 nm⁻¹, N=70, S_r^l = 2 mm ϕ , S_r^2 = 20 mm ϕ) における集光ビームの強度曲線((b) - (d))を示した。曲線(a)はピンポール型(S_r^1 = 20 mm ϕ , S_r^2 = 8 mm ϕ) のビ

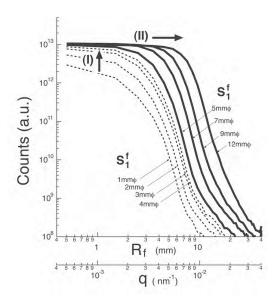


図 4 集光光学系による集光ビームサイズ (R_f) 。第 1 ピンホールのサイズ (S_1^f) を変化させて観測した。

ームである。集光ビームではそのサイズが約1/10になっていることが確認できる。また,集光ビームは波長分布($\Delta\lambda/\lambda$)に依存してそのサイズが変化する。これは式(9)の第2項の色収差による。またビームの裾にはゆっくりと減衰するテールがある(図5の(II))。これは装置やレンズそのものの寄生散乱による。まとめると,集光ビームの強度曲線は

$$R_f = R_{(I)} + R_{(II)} \tag{10}$$

の色収差と寄生散乱の2成分からなる。また次式,

$$\sigma_q = (2\pi/\lambda L_2) R_{(I)} \tag{11}$$

を用いてピンホール及び集光光学系の両者について、q分解能(σ_q/q)を評価した(図 6) 12 。これまでみたように「小角散乱におけるレンズ集光光学系の意義」は、

- 1) q_{min} をピンホール型中性子小角散乱法の 1/10 に改善する (図 6 の(1))。特に異方 的な超小角散乱の検出が可能である。
- 2) 従来の小角散乱領域 (q=0.01 nm⁻¹) で

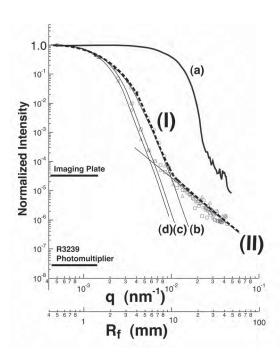


図5 ピンホール光学系 (a) と集光光学系 ((b) - (d)) によるダイレクトビーム曲線。集光光学系では波長分布 ($\Delta\lambda/\lambda$ = (b) 0.13, (c) 0.10, (d) 0.08) を変化させた。イメージングプレート及び 2 次元フォトマル検出器のノイズレベルを実線で示した。

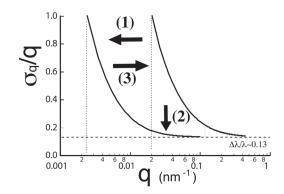


図 6 集光光学系 (左の実曲線) とピンホール光学 系 (右の実曲線) のq分解能 ($\sigma_{\mathbf{q}}/q$) を図 4 のダイレクトビーム曲線を用いて評価した。

の分解能を向上させる (図6の(2))。

3) 従来の小角散乱領域(0.01<q<0.1 nm⁻¹)での中性子強度を向上させる(図

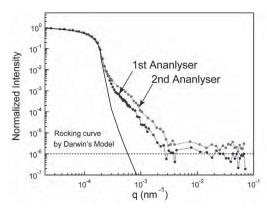


図7 第1及び第2アナライザ結晶によって計測した回折強度曲線。それぞれのチャンネルカット結晶(S(111))で3反射した。

6 の(3))。 にまとめることができる。

3·2 完全結晶法の改良 タンデムアナライ ザー結晶光学系の実現

完全結晶法の第2結晶でブラッグの反射条件 を満たさない散乱中性子は第2結晶の背面へ透 過する(図2(b))。そこで新しい試みとして結 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 (図 2(a) の B 部分)²⁰⁾。このアイデアは、 完全結晶という極めて均一な物質に対する中性 子の「高い透過性」という事実に着眼している。 第2結晶の背面(第3結晶)で検出される中性 子が、第2結晶によってどのような影響を受け ているのか、実測によって検証した。図7に第 2, 第3結晶からそれぞれ得られたロッキング カーブを示す。両者において指標となる $\Delta\theta_D$ は一致した。第3結晶は第2結晶に比べ、強度 は8割に減衰していたが、これは鉛直方向への ビーム発散による効果と考えられる。タンデム 光学系の意義は、同一試料からの超小角散乱を、 異なる散乱角で同時に二つの検出器で検出する ために、測定効率が実質2倍に向上した点であ る。この試みの他にもチャンネルカット結晶の 加工において各国で様々な工夫が試みられてい

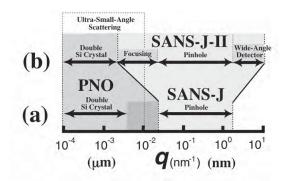


図 8 SANS-J-II と PNO の棲み分けの変遷の概念図。 (a) ピンホール型 (SANS-J) と完全結晶型 (PNO)の守備範囲にギャップが存在した。(b) SANS-J-II で集光型超小角散乱 (q_{min} = 3×10⁻⁴ A⁻¹) を実現した結果, q~10⁻⁴A⁻¹の領域の 測定効率が向上した。高角度検出器によって 高波数領域の測定も拡大した (測定例は図 16 に示した)。

る2100

結晶の溝のなかで複数回の反射を重ねることで、ロッキングカーブのテールが急速に減衰する。一方で、装置周辺に由来するノイズが問題になる。検出器の熱中性子及び γ 線を遮蔽するために検出器周りに3層構造の遮へい体を製作した。 γ 線に対して最内層に厚さ3 mm のタングステンを設置した。その外側に厚さ10 mm のB α Cの焼結体、また、最外層を厚さ200 mm ものポリエチレンを設置して吸収と非干渉性散乱によって熱中性子遮へいを試みた。その結果、ノイズレベルは α 3 cps 程度に減少できた(図7の点線のレベル)。

入射強度の増強も大きな課題である。超小角散乱の検出方向ではない鉛直方向の発散を制御して中性子束を高めることが有効である。そこで Pylotic Graphite (PG) モノクロ結晶 (図2(a)の C部分) から第1結晶までの光路(約1m)の上下面に Ni ミラーを設置することで約1.5倍増大した。更に PG モノクロ結晶を延長方向の湾曲面に設置して検出器位置に集光させることを、検討している。



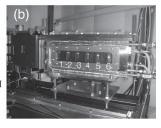


図 9 (a) SANS-J-II (ビームサイズ 15 mm φ) と PNO (ビームサイズ 15×40 mm²) の共通試料セル。 窓材にはクオーツを用いる。(b) 共通オート サンプルチェンジャー。

4. 中性子超小角散乱の応用例

集光型超小角散乱法の結果を踏まえて SANS-J-II と PNO の担当する波数領域を図 8 に示した。SANS-J-II の測定波数領域が 1 桁小角側へ拡張されたことで、PNO の測定守備範囲が 0.001<q<0.0001 (nm⁻¹) に限定することができた。またタンデムアナライザの実現によって測定効率が倍増した。その結果、PNOでは一測定が約 6 時間で完了するため、6 連式のサンプルチェンジャーを導入し昼夜を問わず自動連続測定が行えるようにしようと工夫した(図 9 (b))。また、SANS-J-II と PNO との両装置で用いるサンプルセルを共通化した(図 9 (a))。SANS-J-II と PNO を併用した超小角散乱法の併用による実測例を以下に示した。

4・1 微生物産生セルロースの階層構造

一般にセルロースは優れた結晶性を示し、このため水などの溶媒に不溶である。しかし微生物(酢酸菌)が作るマイクロバイアルセルロースフィルム(ペリクルと呼ぶ)は99%という高含水率を示す²²⁾。微生物はセルロースを結晶化させず非晶のままに留め、その中に莫大な水を蓄える術を知っていると言える。その意味でペリクルは微生物が織り上げた超分子系と言えよう。そこで中性子超小角散乱法を用いペリクル内部の非晶構造の階層性を理解し高含水率のからくりを解析した。

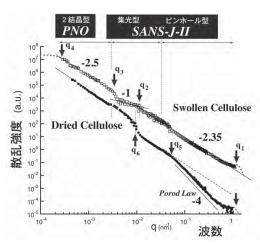


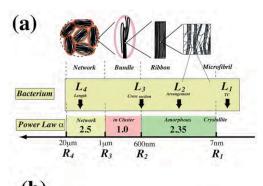
図10 ペリクル (未乾燥 (白印)と乾燥 (黒印))の中性子超小角散乱。2台の装置と三つの光学系による散乱をつなぎ合わせて広範なダイナミックレンジ (強度 9 桁, 波数 4 桁)を実現した。Hestrin-Schrimm (HS) 培地中 (軽水)に酢酸菌を埴菌し30℃のインキュベータ中で約2週間静置培養し空気側のペリクルの厚さ約1mmで切片状に切り出し重水中に1昼夜浸した。また同じ切片を乾燥した後再び測定を実施した。

図10には水で膨潤したペリクル,及び乾燥ペリクルの中性子超小角散乱を示した²³⁾。2台の超小角散乱装置(SANS-J-II,及びPNO)で得られた散乱曲線をつなぐことで一本散乱曲線を得ている。その結果,強度と波数(又は空間スケール)において,9桁又は4桁にわたるダイナミックレンジを実現した。小角散乱は,水(重水)を含まない結晶部と水で膨潤した非晶部のコントラストを捉えている。ここで集光型超小角散乱は,従来のピンホール型小角散乱と2結晶型超小角散乱の両者をつなぐ重要な役割を果たしている。

重水で膨潤したペリクルでは、超小角散乱は三つの指数 $(\alpha = 2.5, 1, 2.35)$ で特徴づけられる式(12)にあるように、指数関数 $(q^{-\alpha})$ に従って減衰した(図 (10))。

$$I(q) \sim q^{-\alpha} \tag{12}$$

これらはゲル綱目,綱目を構成するセルロース



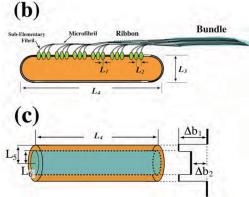


図 11 (a) 膨潤ペリクルの階層構造;中性子超小角散乱で決定した指数 (α) と空間サイズ領域。 (b) 菌体の構造 $(ターミナルコンプレックスのサイズと距離 <math>(L_1, L_2)$, 菌体半径と長軸長さ (L_3, L_4))を示した。(c) 菌体の細胞膜と細胞質を塗りつぶして2重円筒とみなしモデル化。それぞれの平均散乱長を Δb_1 , b_2 とした。細胞壁の厚みを (L_6-L_6) とした。

バンドル,バンドル内部の水の分布に由来する。これらの指数則とそれが見いだされる空間サイズを図 11(a)にまとめた。バンドル内部の水の分布の指数則 $(\alpha=2.35)$ は空間サイズ $7~\rm nm$ から始まるが、これはミクロフィブリルの直径に相当する。

膨潤したペリクルで指数則 α は微結晶分布に関するマスフラクタルと解釈できる。マスフラクタル次元 $d_m(1 < d_m < 3)$ は小角散乱で決定した指数 α と同一である。

一方,乾燥後のペリクルでは,高波数では α = 4.0 が観測できた。これはシャープな界面からの散乱(ポロッド則)を意味する。 α = 4 は

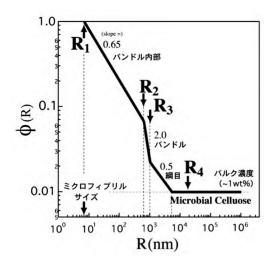


図 12 中性子超小角散乱のフラクタル解析で決定した微結晶(ミクロフィブリル)の体積分率 ϕ (R)。観測サイズ R に依存して変化し R=10 μ m でバルク濃度に到達する。各サイズ Ri は、図 T の散乱の波数位置 qi ($=2\pi/R$ i) より決定した。

表面フラクタルの一部ととらえられる。一般に d_s は $\alpha=6-d_s$ の関係にあるが、ポロッド則は表面フラクタル次元 $d_s=2$ に相当する。界面散乱が出現する波数を空間サイズに読み替えると約 $100~\rm nm$ に相当し、これはセルロースリボンの断面サイズに近い。

膨潤ペリクルの結果に基づき、セルロース微結晶の体積分率 $\phi(R)$ に換算することを試みた。 $\phi(R)$ は次式で与えられる。

$$\phi_R = \left(\frac{R}{R_L}\right)^{-\frac{(3-d_m)}{2}} \quad for \ R_L < R < R_U$$
 (13)

 R_L と R_U はマスフラクタルが見出される下限, 上限のサイズであり図 11(a)の $R_1 \sim R_4$ に対応する。 $\phi(R)$ を図 12 に示した。

膨潤ペリクルの $\phi(R)$ は、ミクロフィブリル (直径約7 nm) を起点に指数則に従い減衰し、約10 μ m の観測サイズでバルク濃度(約1%)に到達する。この解析によって、膨潤ペリクルでは約90%の水がバンドル中に存在することが明らかとなった。言い換えれば、バンドルを

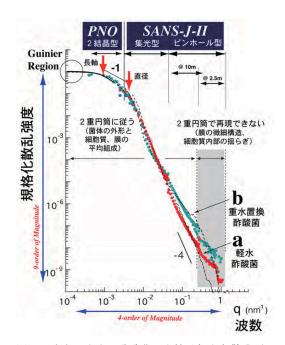


図13 生きたままの酢酸菌の中性子超小角散乱 (a 軽水培養, b 重水培養)。図中の破線は図6の2 重円筒モデルに従って計算した。HS 培地中(軽水及び重水)にセルラーゼ(セルロース分解酵素)を加えて培養した後,培養液を濾過,遠心分離して酢酸菌からなるペーストを得た。軽水で培養した酢酸菌は重水を加えて直後に速やかに中性子超小角散乱を実施した。菌体の濃度は 0.25 wt%である。

構成要素とするゲル綱目間にはわずか 10% 程度の水しか存在しない。マイクロバアルセルロースの保水メカニズムは階層的に形成された非晶空間での毛管現象が重要のようで,分子鎖周辺での水和で保水する水溶性高分子ゲルとは好対照である²⁴⁾。この違いを受けて,マイクロバアルセルロースは押しつぶすと簡単に水を吐き出す。微生物に依らない人工合成で得られたセルロースの階層構造も中性子超小角散乱法で評価した²⁵⁾。

4・2 生きた酢酸菌のその場観察

菌体を軽水と重水の培地で培養した後,重水中に分散させた。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ト(図 11(c)

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)(図 11(c)で $\Delta b_1 \neq 0$, $\Delta b_2 = 0$) にある。

図 13 に酢酸菌の中性子超小角散乱の結果を示した。ペリクルの場合と同様に 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 $10 \, \mathrm{m}$, $2.5 \, \mathrm{m}$)の計三つの光学系を駆使している。 $2 \, \mathrm{結晶型及び集光型で得られた超小角散乱の波数範囲(}q<0.001 \, \mathrm{nm}^{-1}$)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} より緩やな減衰が確認された。

酢酸菌は断面の直径が約1 μm, 長軸の長さ が 5~10 μm の円筒状をした原核生物である (図 11(b))。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(図 11(c))。電子顕微鏡の観察をもとに 2H = 10 μ m, $R = 1 \mu$ m とし、更に $\Delta R = R_1 - R_2 = 10$ nm のもとで無配向2重円筒の形状因子を求め た (図13の破線)。2 重円柱のシェルは細胞壁 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*<10⁻³nm⁻¹の領域では散 乱はGuinierの法則に従い菌体の回転半径 $Rg(=[(R_1^2/2)+(H^2/3)]^{1/2})$ が求められる。ま た,二つの矢印の間の 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 径及び長軸長さに対応する。g ¯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。 $4 \times 10^{-2} < q < 2 \times 10^{-1} \text{nm}^{-1}$ の波数領 域(10 m のピンホール光学系がカバーする領 域)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, $10^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ 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

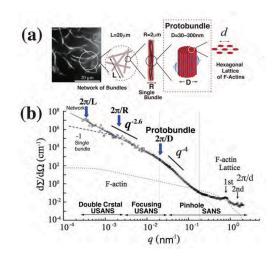


図 14 (a) アクチン細胞骨格の階層構造の概念図 (蛍光顕微鏡と中性子超小角散乱による)。 (b) アクチン細胞骨格モデル溶液の中性子超小角散乱。アクチンタンパク質/アクチン結合タンパク質としてプラスの電気を帯びた人工高分子を用いた。これら二つの分子を、エネルギー物質 ATP の溶液に入れ、溶液は生理条件 pH=7.4 に調節する緩衝材を混合してモデル溶液とした。

細構造などが考慮されていないためと考えられる。しかしながら、このような簡単な解析でも 菌体の大まかな情報が得られる。特に断面方向 (膜に垂直方向)へは高感度であることがわかる。

4・3 アクチン系細胞骨格の階層構造

次に細胞内部の小器官を見てみよう。たとえば、細胞の変形・運動を司る細胞骨格(アクチン蛋白質)がある。刺激を受けないときは、アクチンは折り畳まれて球状になって細胞内に存在している。カルシウムイオン(Ca²+)と推定される刺激物質が細胞内に入ることで、重合して棒状(アクチンフィラメント)へと構造が変化する。更に、個々のフィラメントが凝集して東状(バンドル)となる。この東状構造が細胞膜を内側から押すことで、糸状仮足(Filopodia)形成などの細胞の運動が起きるわけだ。

光学顕微鏡で見ると、刺激物質となる KCI の濃度が低いときには、アクチンバンドルは球

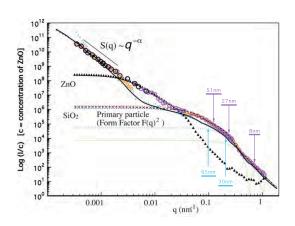


図 15 末端にシリカと反応する官能基を導入した変性 ゴム (S-SBR) をアニオン重合法により合成し た²⁷⁾。S-SBR にシリカ,シランカップリング剤, カーボンブラック,硫黄,酸化亜鉛,加硫促進 剤,伸展油,老化防止剤を配合,混練を行い, 160℃のプレス加硫成型機で加硫物シートを得 た。実測値(丸)より酸化亜鉛の小角散乱(黒 三角)を引き取ると,シリカー次粒子の形状因 子(破線)や,その配置に関する超小角散乱(実 曲線)を得る。

状の塊だが、濃度を上げると、バンドルが棒状 に変化していく (図 14(a)の左写真)。このと きバンドル内部では何が起きているのか、中性 子超小角散乱を計測した (図 14(b))²⁶⁾。その 結果, 大きなバンドルは基本単位であるプロト バンドルで構成されていることが明らかになっ た。塩濃度が低いときにプロトバンドルは直径 (D) が D=30 nm ほどだが、塩濃度を上げる と直径が D=300 nm と太くなっていることが わかった。プロトバンドルが細い時には、アク チン東は柔軟で全体が球状の塊であるが、太く なると、曲げ弾性率が熱揺らぎに勝り、曲がり にくくなり、バンドルの形状は棒状となると考 えられる。塩濃度の変化をきっかけにして,プ ロトバンドルの直径が増大し、um スケールの 全体の形状が球状から棒状へと変化, その結果, 細胞の変形・運動を引き起こすという階層間協 同現象ととらえることができないか。集光型超 小角散乱法の完成により、観察の空白領域(~ μm)を埋めることで初めて見えてきた事例で

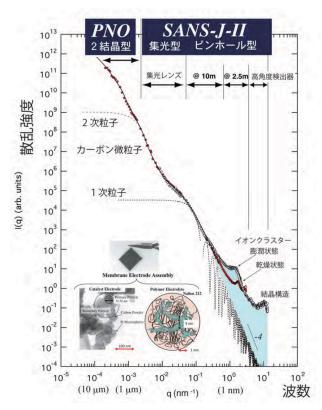


図 16 固体高分子形燃料電池。膜電極接合体の中性子超小角散 乱 0.1 nm から 10 μ m までのサイズを連続的に概観した。高分子電解質膜としてナフィオン 212 を用いた。電解質膜のイオンクラスターや結晶による小角散乱を水色で示した。超小角散乱は電極部のカーボンによる。

ある。

4・4 タイヤの階層構造と転がり抵抗

タイヤの転がり抵抗は自動車の燃費を支配する重要な因子である。転がり抵抗はタイヤの補強剤 (シリカ微粒子) とゴム (スチレンブタジエンランダム共重合体:SBR) との間の分散状態に大きく支配される。近年、SBR の分子末端にシリカ微粒子と相互作用する官能基を導入することで、シリカ粒子の分散状態を制御する試みが行われている²⁷⁾。図 15 には、末端変性ゴム (S-SBR) の中性子超小角散乱を示した。この系には、シリカ、シランカップリング剤、硫黄、酸化亜鉛、加硫促進剤、伸展油、老化防止剤などが配合されている。結果を見ると、硫

黄加硫に関係する助触媒(酸化亜鉛)の 寄与が大きいことがわかる。酸化亜鉛の 超小角散乱を引き取るとシリカの散乱を 得る。高波数側にシリカの一次粒子から の小角散乱が、また低波数側にはシリカ の分散に関係する超小角散乱が観測された。超小角散乱は式(12)に従い $\alpha=2.5$ であり末端を変性しない SBR の $\alpha=2.0$ との差が確認できた。式(13) との関連で解釈すれば、S-SBR の重合体末端 に導入された官能基とシリカ表面が相互 作用することで、シリカ微粒子がより微分散した結果であると理解できる。

4·5 燃料電池材料 (膜電極接合体) の階層構造

水素の燃焼エネルギーを電力に変換するシステムとして注目される固体高分子 形燃料電池の心臓部とも言えるのが高分 子電解質膜による膜電極接合体である。 これは厚み 50 μ m の電解質膜を中心に して、両面を白金触媒層で覆う積層膜で ある(図 16 の挿絵)。白金触媒はカーボ ン微粒子上に担持され、その表面を電解 質膜同じ分子であるアイオノマーが nm

という厚みで微粒子表面を覆う。中性子超小角散乱法で MEA を概観した結果を図 16 ²⁸⁾に示した。触媒層が低波数の超小角散乱として,また高分子電解質膜の内部のイオン伝導パス(水クラスター)の散乱が高波数側の小角散乱として見えている。また SANS-J-II の高角度検出器の利用によって電解質膜基材の結晶構造がみえている。現在は,加湿状態における水の分布を決定することを進めている。

5. おわりに

集光型超小角散乱法と完全結晶超小角散乱法 の併用によって広範な空間サイズを満遍なく計 測するという散乱技術が確立した。ここで紹介 した中性子超小角散乱法は、定常中性子源であ る研究用原子炉と相性の良い手法である²⁹⁾。中性子小角散乱は、物質のありのままの姿を非破壊でその場観察できるという「生きたままを見る分析技術」であるが、超小角散乱法としてますます発展している³⁰⁾。

謝 辞

集光型中性子超小角散乱装置の建設は、原子 力機構 鈴木淳市, 奥隆之, 岩瀬裕希 (現在東 大物性研)との共同作業である。完全結晶法に 関しては、原子力機構 相澤一也に指導いただ いた。マイクロバイアルセルロースの研究は, 九大バイオアーキテクチャーセンター近藤哲男 先生, 富田陽子さんとの共同研究である。アク チンの研究では、北大 龔剣萍先生、角五彰先 生,原子力機構 増井友美らとの共同研究であ る。ゴム材料の中性子超小角散乱は日本合成ゴ ム (株) 湯淺毅さん, 曽根卓男さん, 冨永哲雄 さんらとの共同研究である。また燃料電池材料 の研究は、プトラアナンダ (原子力機構 特定 課題推進員) との共同研究であり, 産業技術総 合開発機構(NEDO)の支援を受けた。橋本竹 治先生(京大名誉教授)には全般にわたり様々 なご指導をいただいた。ここに謝辞を申し上げ る次第である。

文 献

- Schwahn, D., Miksovsky, A., Rauch, H., Seidl, E. and Zugarek, G., Nucl. Instrum. Methods, A239, 229-234 (1985)
- 2) 高分子学会,編,高分子先端技術 One Point「高 分子分析技術最前線」,共立出版,東京(2007)
- 3) Avnir, D. (Editor), The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry (John Wiley & Sons, 1989)
- Schmatz, W., Springer, T., Shelton, J. and Ibel, K., J. Appl. Cryst., 7, 96-103 (1974)
- 5) 仏国では Ibel, K., J. Appl. Cryst., 9, 296-309 (1976), 米国では Glinka, C. J., Rowe, J. M. and LARock, J. G., J. Appl. Cryst., 19, 427-439 (1986)
- 6) Bonse, U. and Hart, M., Appl. Phys. Lett., 1965, 7, 238
- 7) 和文の解説書として Kikuta, S., X-ray Diffraction

- and Scattering Vol.1 (Experimental Techniques in Applied Physics), University of Tokyo Press, Tokyo (1992)
- 8) SEARS, V. F., Neutron Optics, Oxford University Press, New York (1989)
- Zachariasen, W. H., Theory of X-ray Diffraction in Crystals, Dover Publications, Inc., New York (1967)
- Kulda, J. and Mikula, P., J. Appl. Cryst., 16, 498-504
 (1983); Strunz, P., Saroun, J., Mikula, P., Lukas, P. and Eichhorn, F., J. Appl. Cryst., 1997, 30, 844
- 11) Koizumi, S., Iwase, H., Suzuki, J., Oku, T., Motokawa, R., Sasao, H., Tanaka, H., Yamaguchi, D., Shimizu, H. M. and Hashimoto, T., *Physica B*, 2006, 385-386, 1000; Koizumi, S., Iwase, H., Suzuki, J., Oku, T., Motokawa, R., Sasao, H., Tanaka, H., Yamaguchi, D., Shimizu, H. M. and Hashimoto, T., *J. Appl. Cryst.*, 2007, 40, s474
- 12) "Neutrons in Soft Matter" Wiley (2010) in press.
- 13) トロイダルミラーによる超小角散乱法として, Alefeld, B., Hayes, C., Mezai, F., Richter, D. and Springer, T., *Physica B*, 1997, 234-236, 1052; マル チピンホール型として, Brület, A., Thevenot, V., Lairez, D., Lecommandoux, S., Agut, W., Armes, S. P., Du, J. and Desert, S., *J. Appl. Cryst.*, 2008, 41, 161; スピンエコー小角散乱法として, Bouwman, W. G., Plomp, J., de Haan, V. O., Kraan, W. H., Well, A. A. v., Habicht, K., Keller, T. and Rekveldt, M. T., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2008, 586, 9, and references cited therein.
- 14) 磁気レンズはシュルテン・ゲルラッハの実験装置 (Gahler, R., Kalus, J. and Mampe, W., J. Phys. E Sci. Instrum., 1980, 13, 546) を応用したものでWilliams, W. G., Polarized Neutron, Clarendon Press, Oxford (1988) に記述がある。これを六極永久磁石で構成してレンズと完成した (Oku, T., Iwase, H., Shinohara, T., Yamada, S., Hirota, K., Koizumi, S., Suzuki, J., Hashimoto, T. and Shimizu, H. M., J. Appl. Cryst., 2007b, 40, s408)
- 15) 物質レンズ Eskildsen, M. R., Gammel, P. L., Issacs, E. D., Detlefs, C., Mortensen, K. and Bishop, D. J., *Nature*, 1998, 391, 563
- Choi, S. -M., Barker, J. G., Glinka, C. J., Cheng, Y.
 T. and Gammel, P. L., J. Appl. Cryst., 2000, 33, 793
- 17) Frielinghaus, H., Pipich, V., Radulesch, A.,

- Heiderich, M., Hanslik, R., Dahlhoff, K., Iwase, H., Koizumi, S. and Schwahn, D., *J. Appl. Cryst.*, 2009, 42, 681-690
- 18) Mildner, D. F. R., Hammouda, B. and Kline, S. R., J. Appl. Crystallogr., 2005, 38, 979; Hammouda, B. and Mildner, D. F. R., J. Appl. Cryst., 2007, 40, 250
- 19) Iwase and Koizumi in preparation.
- 20) Yamaguchi, D., Koizumi, S., Motokawa, R., Kumada, T., Aizawa, K. and Hashimoto, T., *Phys.* B, 2006, 385-386, 1190-1193
- 21) ノイズの軽減として Agamalian, M., Christen, D. K., Drews, A. R., Glinka, C. J., Matsuoka, H. and Wignall, G. D., J. Appl. Cryst., 31, 235-240 (1998); 輝度の増大として Schwahn, D., Meier, G. and Springer, T., J. Appl. Cryst., 24, 568-570 (1991)
- 22) Haigler, C. H., Weimer, P. J. (Editors), Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose, Marcel Dekker Inc., New York (1991)
- 23) Koizumi, S. et al, Eur. Phys. J. E, 26, 137-142 (2008); Macromolecular Symposia Volume 279, Issue 1, 2009, pp.110-118
- 24) Koizumi, S. and Zhao, Y., in preparation.
- Tanaka, H., Koizumi, S., Hashimoto, T., Kurosaki,
 K. and Kobayashi, S., Macromolecules, 40, 6304
 (2007)
- 26) Masui, T., Koizumi, S., Hashimoto, T., Shikinaka, K., Kakugo, A. and Gong, J. P., *Soft Matter*, 6, 2021-2030 (2010)
- 27) JSR TECHNICAL REVIEW No.114, 1-8 (2007)
- 28) Ananda. P., in preparation.
- 29) 小泉 智, 高分子, 58 巻, 10 月号, 733-736(2009)

30) ここでは紹介できなかった研究例として Yama-guchi, D., Mayama, H., Koizumi, S., Tsujii, K. and Hashimoto, T., Eur. Phys. J. B., 2008, 63, 153; Koga, T., Tanaka, F., Motokawa, R., Koizumi, S. and Winnik, F., Macromolecules, 2008, 41, 9413 などがある。

Abstract

Fundamentals and Applications of Neutron Diffraction (Applications 29).

Ultra-Small-Angle Neutron Scattering –History, Developments and Applications–

Satoshi Koizumi and Daisuke Yamaguchi: Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Quantum Beam Science Directorate, 2-4 Shirane, Shirakata, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki Pref. 319-1195, Japan

Ultra-small-angle neutron scattering (USANS), which is a scattering method observing in a q-region of $q = 10^{-3}\,\mathrm{nm}^{-1}$, was initiated by double crystal (Bonse-Hart) method. Recently, a focusing USANS method was developed by combining a pin-hole type spectrometer and focusing lenses. These two methods, which are complementary to each other, were employed to achieve wide q-observations on microbial cellulose, actin cytoskeleton, tire, and membrane-electrolyte assembly of fuel cell.