中性子スピンエコー法の多成分系への応用

遠藤 仁

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 分子生命科学研究ユニット
生体物質ダイナミクス研究グループ)

Neutron Spin Echo Applied on Multi-component Systems

Hitoshi Endo

Neutron Biophysics Group, Molecular Biology Research Division,
Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency

ABSTRACT

The application of neutron spin echo technique on multi-component systems is introduced. As an example, dynamics of polyrotaxane studied by neutron spin echo with contrast variation method is reviewed. In addition, the current status of iNSE is briefly described.

Keywords: *neutron spin echo, contrast variation, multi-component, supramolecule, polyrotaxane*

1. はじめに

今回で6回目となる入門講座「中性子スピンエコー」であるが、これまでの内容を簡単に振り返りつつ、本稿の「多成分系への応用」へと文章を進めて行く。従って、これ迄の入門講座「中性子スピンエコー」の原稿を傍らに本稿を読み進めて頂きたいと思う。

中性子スピンエコー法とは、非弾性散乱過程における散乱前後の中性子の速さの変化 (= エネルギーの変化) を、磁場中で歳差運動する偏極中性子の回転数の違い (= 偏極度の差) として評価する手法である。詳しい原理に関しては入門講座第1回を参照して頂きたいが、中性子スピンエコー法の特に優れた特徴として、

- ・ 観測値が動的相関関数 $G(r, t)$ (r : 距離, t : 時間) の r 成分のみを散乱ベクトル Q でフーリエ変換した値, すなわち中間相関関数 $S(Q, t)$ として直ちに評価される。
- ・ 波長分解能とエネルギー分解能が原理的には完全に分離されており, 入射中性子の単色化を必要としない為, エネルギー分解能を上げても中性子強度が落ちない。
- ・ 中性子非弾性散乱測定法としてはナノ eV に及ぶ最高のエネルギー分解能を誇る。

といった点が挙げられる。ソレノイドコイルで発生する磁場を利用して偏極中性子の歳差運動を行う Mezei 型スピンエコー分光器では、歳差運動を

行う偏極中性子の量子化軸と中性子の進行方向が一致するため、中性子束の発散による磁場不均一の補正を行う事が比較的容易である¹。その為、現在稼働中の Mezei 型分光器の最大フーリエ時間は、ILL・IN15 の1マイクロ秒²を筆頭に、標準的な性能を有する東大物性研の iNSE 分光器でも定常的に50ナノ秒での測定が可能である。一方、共鳴型スピンフリップパーを用いる共鳴スピンエコー法においては、歳差運動の量子化軸と中性子の進行方向が直行するため、Mezei 型の様に効果的に中性子束の発散を補正する方法が無く、高分解能化は一般には非常に困難である。しかしながら、装置自体が非常にコンパクトであることから、偏極中性子を用いる分光器にオプション的に導入することが可能であり、Keimer らは偏極中性子三軸分光器に共鳴型スピンフリップパーを用いたスピンエコーモードを導入し、超伝導体のスローダイナミクスの研究を精力的におこなっている[1]。共鳴スピンエコー法については、今後の日野らによる「入門講座・中性子スピンエコー」で詳しく解説される予定なので、そちらを参照してほしい。

¹ 入門講座「中性子スピンエコー」第1回4章参照。

² IN15 の1マイクロ秒でエコーシグナルが観測された結果は、波長30Å以上の中性子ダイレクトビームを用いての測定であり、B. Farago らが最近磁場補正用開発したピタゴラスコイルのデモンストレーション的な要素が大きく、実際の試料を用いての実験はビーム強度が弱い為に非常に困難である。それでも新規な磁場補正素子を開発し、その性能の実証試験に成功した意義は大きい。

2. フーリエ時間とエネルギー分解能³

モノクロメーターを用いた非弾性散乱法で観測されるデータが $S(Q, \omega)$ (Q : 散乱ベクトル, $\hbar\omega$: エネルギー遷移) であるのに対し, NSE で得られるデータは $S(Q, t)$ (t : フーリエ時間) であることは上述した通りである. $S(Q, t)$ は $S(Q, \omega)$ を逆フーリエ変換して得られるので,

$$S(Q, t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} S(Q, \omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad (1)$$

ここで励起の場合を考え, ボーズ因子を無視して $S(Q, \omega) \propto \delta(\omega + \omega_0) + \delta(\omega - \omega_0)$ として (1) 式を解くと,

$$S(Q, t) \propto \cos(\omega_0 t) \quad (2)$$

が導かれる. ω_0 を中間相関関数から決定する為には最低 1 周期の測定が必要とすると, $\omega_0 t = 2\pi$ という関係式が得られる. ω_0 とエネルギー E_0 はプランク定数 h を用いて $E_0 = \hbar\omega_0/(2\pi)$ という関係式で結ばれるので,

$$E_0 = h/t \quad (3)$$

が得られる. (3) 式は散乱ベクトル Q の定義式と結晶面間隔 d に対するブラッグの法則を組み合わせで得られる関係式 $Q = 2\pi/d$ と同じ程度のものであり, フーリエ時間とエネルギーの関係を粗く見積もる事が出来る. (3) 式を用いると, フーリエ時間 1 ナノ秒は約 4 マイクロ eV に, 1 マイクロ秒は約 4 ナノ eV に相当する.

3. 測定におけるバックグラウンド補正⁴

第 1 回入門講座第 5 章にまとめられている通り, NSE で得られるエコーシグナルは,

$$J \propto I(Q, 0) + I(Q, t) \cdot \exp\left\{-\frac{\sigma^2(\delta \cdot \Delta B)^2}{2}\right\} \times \cos(\lambda \delta \cdot \Delta B) \quad (4)$$

と記述される. ここで, σ : 波長がガウス分布していると過程した場合の分散, ΔB : 第一歳差磁場と第二歳差磁場の磁場積分の差, λ : 中性子の波長である. δ は定数であり,

$$\delta = \gamma_L m_n / h \quad (5)$$

(γ_L : 磁気角運動比, m_n : 中性子質量, h : プランク定数) で与えられる. エコーシグナルから $I(Q, t)$ と $I(Q, 0)$ が決定され, 規格化された中間相関

関数 $I(Q, t) / I(Q, 0)$ が評価される. $I(Q, 0)$ は, 2 つの $\pi/2$ フリッパーを off にし, π フリッパーの on と off の強度 (それぞれ I_{off} , I_{on} とする) から精度良く決めてやる事が出来る. すなわち,

$$I(Q, 0) = \frac{I_{\text{off}} + I_{\text{on}}}{2} \quad (6)$$

である. また, スピンフリッパーの動作効率により中性子の偏極率は低下する. この効果も上述した π フリッパーの on と off の強度から,

$$\text{Polarization} = \frac{I_{\text{off}} - I_{\text{on}}}{I_{\text{off}} + I_{\text{on}}} \quad (7)$$

を用いて評価する事ができる. 従って, 試料の規格化された中間相関関数は,

$$\begin{aligned} \left[\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} \right]_{\text{Smp}} &= \left\{ \frac{2I_{\text{Smp}}(Q, t)}{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} + I_{\text{on}}^{\text{Smp}}} \right\} \left(\frac{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} - I_{\text{on}}^{\text{Smp}}}{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} + I_{\text{on}}^{\text{Smp}}} \right) \\ &= \frac{2I_{\text{Smp}}(Q, t)}{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} - I_{\text{on}}^{\text{Smp}}} \end{aligned} \quad (8)$$

と表される. (4) 式において, 理想的には $I(Q, t)$, $I(Q, 0)$ 以外は測定に依らずに一定値を取るのだが, 実際には中性子の光路差及び歳差磁場の不均一性により歳差磁場強度を変えた場合の位相差は一定とならない. この補正は, 弾性散乱が強い物質を標準試料として用いることで行う. すなわち, 標準試料を用いて同じ環境で測定を行った規格化中間相関関数を用いて補正を行う.

$$\left[\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} \right]_{\text{Smp}}^{\text{Abs}} = \left\{ \frac{2I_{\text{Smp}}(Q, t)}{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} - I_{\text{on}}^{\text{Smp}}} \right\} \left\{ \frac{2I_{\text{Std}}(Q, t)}{I_{\text{off}}^{\text{Std}} - I_{\text{on}}^{\text{Std}}} \right\} \quad (9)$$

ここで, $2I_{\text{Std}}(Q, t)/(I_{\text{off}}^{\text{Std}} - I_{\text{on}}^{\text{Std}})$ が NSE 法の分解能関数である.

小角散乱と同様, NSE のシグナルも溶媒等のバックグラウンド散乱の影響を受ける. この補正は, (8) 式を

$$\left[\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} \right]_{\text{Smp}} = \frac{2\{I_{\text{Smp}}(Q, t) - \text{Tr} \cdot I_{\text{Bgr}}(Q, t)\}}{I_{\text{off}}^{\text{Smp}} - I_{\text{on}}^{\text{Smp}} - \text{Tr} \cdot \phi(I_{\text{off}}^{\text{Bgr}} - I_{\text{on}}^{\text{Bgr}})} \quad (10)$$

と置き換える事で行う. ここで, Tr : バックグラウンドに対する試料の透過率, ϕ : バックグラウンドの体積分率である. $I_{\text{Bgr}}(Q, t)$: バックグラウンドのエコーシグナルの振幅, $I_{\text{off}}^{\text{Bgr}} - I_{\text{on}}^{\text{Bgr}}$: バック

³ 入門講座「中性子スピンエコー」第 1 回 3 章参照.

⁴ 入門講座「中性子スピンエコー」第 1 回 5 章参照.

グラウンドの偏極率測定からの値であり、実際にバックグラウンド測定を行う事で決定する。 $I_{\text{Bgr}}(Q, t)$ は、バックグラウンドのダイナミクスの影響を除く為の項であるが、溶媒の動きが溶質のものより十分速い場合は殆ど影響無い。分母の $I^{\text{Bgr}}_{\text{off}} - I^{\text{Bgr}}_{\text{on}}$ の項は、溶質の散乱強度とバックグラウンドの散乱強度が拮抗する場合には中間相関関数の規格化に非常に効いてくる。バックグラウンドの影響は中性子小角散乱 (SANS) のデータからもある程度見積もる事が出来るので、NSE 測定においてはその測定値の妥当性を議論する為にも SANS 測定が必須である。

また、2次元検出器上で広い範囲から強度を積算しようとする、位相差のずれが大きくなり、観測されるエコーシグナルは不明瞭となる。この際、位相差を磁場積分に依存するものと検出器位置に依存するものとに分離してより多くの2次元検出器の範囲から強度積算を可能にする方法が山田らによって開発され、iNSE ではその方法を採用し測定効率を上げる事に成功している。詳細は文献[2]を参照されたい。

Fig.1 Schematic illustration of polyrotaxane.

4. 多成分系ソフトマターへの応用

Mezei 型の高分解能スピンエコー分光装置が強みを発揮する対象は、ソフトマターの緩和現象を中心とするスローダイナミクスに関する研究である。その中でも、高分子ダイナミクスの研究において NSE の果たした貢献は特に大きいものであった⁵。最近、筆者らはトポロジカルに結合した「超分子構造」を持つ高分子であるポリロタキサン⁶の静的動的構造を、コントラスト変調中性子散乱法を駆使して研究している。その研究はまだ途上にあるのだが、この章でその一部を紹介したいと思う。

ポリロタキサンとは、線状高分子を軸として多数の環状分子が連なった構造をしており (Fig. 1)、大阪大学の原田らが最初に合成に成功した[3]。線状高分子として代表的な水溶性高分子であるポリエチレングリコールを、環状分子としては6個の

グルコースが環状に結合した α -シクロデキストリンを用いた物が一般的であるが、その後、各種のポリロタキサンが合成されている[4]。今世紀冒頭に東京大学の奥村泰志 (現・九州大学)・伊藤耕三らが「環動ゲル」と呼ばれる新奇な物質を開発して以来、ポリロタキサンは応用面でも注目されるようになった[5]。「環動ゲル」とは、ポリロタキサンの環状分子の一部を「8 の字」状に架橋したゲルで、吸水性に優れるが力学的に脆いという従来のゲルの常識に反し、吸水性に優れるという特性そのままに高弾性かつ耐摩耗性に優れる等、力学的強度にも非常に優れた物質である。これらの特徴は、架橋点が可動であることから生じると予測されているが、ポリロタキサン及び環動ゲルの物性に関する分子論的研究は未だ開始されたばかりというのが現時点の状況である。

ポリロタキサンは高分子の一種と言えるが、環状分子のスライドと回転という内部自由度を有する等、従来の高分子とは異なった観点からその物性を評価する必要がある。実際、ポリロタキサンの動的性質を動的光散乱で評価した研究例があり、得られた動的構造因子を CONTIN 法というラプラス変換の一種を用いて各運動モードを評価した結果、環状分子のスライド運動が軸高分子のセグメント運動よりも速いという事が示唆されたが、分子論に基づく定量的な解析を行う様な定量的なデータは得られなかった[6]。我々は、ポリロタキサンを「軸となる線状高分子」と「軸に連なる環状分子」から成る複合系と見なし、部分重水素化した試料を合成して中性子散乱測定を行い、この二つの成分の散乱シグナルを分離して環状分子の静的動的性質を分子論的に議論する事を試みた。

Fig.2 Contrast variation small-angle neutron scattering results for polyrotaxane (PR) with different deuteration: (○) PR with both protonated axial polymer and cyclic molecules, (□) PR with partially deuterated axial polymer and protonated cyclic molecules, and (△) PR with protonated axial polymer and partially deuterated cyclic molecules.

⁵入門講座「中性子スピンエコー」第3回参照。

ポリロタキサンは、以下の式で与えられる。

$$I(Q) = \Delta\rho_C S_{CC}(Q) + 2\Delta\rho_C \Delta\rho_P S_{CP}(Q) + \Delta\rho_P S_{PP}(Q) \quad (11)$$

ここで、 $\Delta\rho_i$ は成分 i ($i = C, P$; C : 環状分子, P : 軸高分子) と溶媒との散乱長密度の差、 $S_{ij}(Q)$ は部分散乱関数で、 $S_{CC}(Q)$ は環状分子からの、 $S_{PP}(Q)$ は軸高分子からの散乱寄与である。 $S_{CP}(Q)$ は環状分子と軸高分子との対相関を反映した散乱寄与であり、 $S_{CP}(Q)$ を直接検証することで環状分子と軸高分子との相互作用を決定する事が出来る。(11)式を中間相関関数に拡張すると、

$$\frac{I(Q, t)}{I(Q, 0)} = \frac{\Delta\rho_C S_{CC}(Q, t) + 2\Delta\rho_C \Delta\rho_P S_{CP}(Q, t) + \Delta\rho_P S_{PP}(Q, t)}{\Delta\rho_C S_{CC}(Q, 0) + 2\Delta\rho_C \Delta\rho_P S_{CP}(Q, 0) + \Delta\rho_P S_{PP}(Q, 0)} \quad (12)$$

が得られる。すなわち、ポリロタキサン中の環状分子のダイナミクスを評価する為には、(12)式中の $S_{CC}(Q, t)$ と $S_{CP}(Q, t)$ とを何らかの方法で分離して個別に評価する必要がある。中性子を散乱のプロブとした場合、軽水素と重水素の散乱長密度が大きく異なる事を利用したコントラスト変調法が可能となる。我々は、軸高分子並びに環状分子を選択的に部分重水素化することでコントラスト変調中性子小角散乱並びにコントラスト変調中性子スピンエコー実験を行った。具体的には、(i)環状分子と軸高分子共に軽水素から成るポリロタキサン、(ii)環状分子のみ部分重水素化したポリロタキサン、(iii)軸高分子のみ部分重水素化したポリロタキサン、の3種のポリロタキサンを合成することでコントラスト変調中性子散乱実験を行った。試料は、軽水素換算で分子量 2 万 g/mol のポリエチ

レングリコールを用いて合成したポリロタキサンを良溶媒である重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO) 中にそれぞれ体積分率 8%で溶解させたものを用いた。Fig.2 に部分重水素化した成分の異なるポリロタキサンの中性子小角散乱プロファイルを示す。散乱強度は大きい順から軽水素から成るポリロタキサン、軸高分子を部分重水素化したポリロタキサン、環状分子を部分重水素化したポリロタキサンとなる。強度の差と $Q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の領域における各散乱強度のスロープの違いから、各コントラストでの部分散乱関数の寄与が大きく異なっている事が分かる。これらの試料を用いて中性子スピンエコー測定を行った結果を Fig.3 に示す。中性子スピンエコー測定はドイツ FRM-II 研究原子炉に設置されている J-NSE 分光器を用い、 Q 領域を $0.05 \leq Q [\text{\AA}^{-1}] \leq 0.15$ の範囲で、最大フーリエ時間を 30 ナノ秒に設定した。Fig.3 の通り、各コントラストでの中間相関関数に明瞭な差は見られなかった。この結果から、動的光散乱の結果に基づく環状分子のスライド運動が軸高分子のセグメント運動より速いという予測は、完全に否定された。残る可能性は、環状分子と軸高分子の運動速度が全く同じ場合と、環状分子のスライド運動が軸高分子のセグメント運動より遅い場合であり、現在、この2つの可能性に関して理論及び実験両面から検証を行っている。

以上の通り、中性子スピンエコーにコントラスト変調法を組み合わせる事によって、多成分系のダイナミクスの詳細をナノメートル・ナノ秒の時空間スケールで定量的に検証する事が初めて可能になる。この様に、多成分系の研究において、コ

Fig.3 Intermediate scattering functions for polyrotaxane in dimethyl sulfoxide with different deuteration (see the caption in Fig.2).

Fig.4 (a) Picture of iNSE at C-2-3-1 beam port in the experimental hall of JRR-3. (b) Overview of iNSE.

ントラスト変調法を活用した中性子散乱は現時点で最良の実験手法であり、日本・米国・欧州の3極で第二世代スパレーション中性子源の開発が進む21世紀前半においてその優位性はしばらく揺るが無いであろう。

5. iNSE の現状

iNSE 分光器は、1990 年代に広島大学の好村滋洋・武田隆義・瀬戸秀紀（現・KEK）らの尽力で JRR-3 の実験ガイドホールで建設が進められた[7]。建造当初は、ISSP-NSE という名称で C2-2 ビームポートに設置されていたが、2003 年に東京大学の長尾道弘（現・NIST）らによって C2-3-1 ビームポートへ移設され、iNSE と改称された[8]。移設と同時に大幅な改良が為され、ビームの単色化、偏極化、偏極アナライザ、検出器、2nd $\pi/2$ フリップパーの大型化、補正コイルの大型化が成された。Fig.4 に現在の iNSE の写真及び概略図を示す。

更に、平成 20 年度より文科省「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」に「原子炉型中性子小角散乱分光器群の先鋭的高度化に関する研究（代表：柴山充弘東京大学教授）」が採用され、そ

の一環として iNSE の一層の高度化が進められた。その結果、現在、Fig.5 に示す通り、中性子波長 $15.8\text{\AA}$ を用いて明瞭なエコーシグナルの観測に成功し、最大フーリエ時間は 140 ナノ秒にまで到達している。

6. まとめ

以上で入門講座「中性子スピンエコー」第 6 回を終えるが、元々は「多成分系への応用」という主題で書く予定であったものが、「これ迄の小まとめ及び補足」の部分と「iNSE の現状」を加え、広範な内容になってしまった。これ迄の入門講座の記述に頼っていて理解し難い部分もあるかと思うが、以前と重複している箇所は重要な部分と思って頂いて、第 1 回～第 5 回までの原稿を読み返す契機になれば幸いである。しかしながら、より良い理解には中性子スピンエコー測定を一度行ってみるに越した事は無いので、入門講座「中性子スピンエコー」を読んで興味を持たれた方は、是非 NSE 測定に挑戦して頂きたい。最後に、原稿の締め切りを度々破り多大なご迷惑をお懸けした首都大学東京・川端庸平氏をはじめ波紋編集委員の方々にお詫び申し上げて、筆を擱く。

謝辞

今回の記事の研究成果の一部は、文部科学省「原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブ」から予算支援を受けて行ったものです。iNSE 分光器の Upgrade に関しては、KEK・山田悟史博士に多くの協力と助言を頂きました。また、ポリロタキサンの研究においては、東大・眞弓皓一氏、NIST・長尾道弘博士らと研究を進めてきました。この場を借りて感謝致します。

参考文献

- [1] P. Aynajian et al., Science 319, 1509-1512 (2008).
- [2] 山田悟史ら, 波紋 17, 132-135 (2007).
- [3] A. Harada et al., Nature 356, 325-327 (1992).
- [4] A. Harada et al., Chem. Rev. 109, 5974-6023 (2009).
- [5] Y. Okumura and K. Ito, Adv. Mater. 13, 485-487 (2001).
- [6] C. Zhao et al., J. Phys. Condens. Matter 17, S2841-S2846 (2005).
- [7] T. Takeda et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 364, 186-192 (1995).
- [8] M. Nagao et al., Physica B 385-386, 1118-1121 (2006).

Fig.5 (a) Visibility of echo signals with direct beam of $15.8\text{\AA}$ wavelength neutrons as a function of Fourier time. (b) Echo signal with direct beam of $15.8\text{\AA}$ wavelength neutrons at 0.22Tm magnetic field, in which the corresponding Fourier time is 141ns.