1. J-PARC で展開される中性子科学

パルス中性子小中角散乱装置によるナノ構造評価の新展開

日本原子力研究開発機構 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

高エネルギー加速器研究機構 大友季哉

京都大学原子炉実験所 杉山正明

Jun-ichi SUZUKI, Takenao SHINOHARA, Shin-ichi TAKATA, Takayuki OKU, Kentaro SUZUYA, Kazuya AIZAWA, Masatoshi ARAI, Toshiya OTOMO and Masaaki SUGIYAMA: New Development in Nanostructure Analysis by Smaller-Angle Neutron Scattering Instrument of J-PARC

The technique of small-angle neutron scattering has been used to study structures of size between about 1 nm and 10 μm in materials and life sciences. This article introduces the smaller-angle neutron scattering instrument projected in J-PARC, which will produce new development in nanostructure analysis.

1. はじめに

中性子小角散乱法は、物質透過能力、水素などの軽元素識別能力、同位体識別能力、磁気解析能力などのほかの量子プローブにない中性子の優れた特徴を活かした数 nm から数 10 μm に及ぶスケールの構造解析法として幅広い科学分野で利用されている。しかし、近年のナノ技術の発展や複雑多相系・多成分系、非平衡系などの研究の進展により、中性子小角散乱法にはさらに高い空間分解能や時間分解能での高効率測定という機能が求められるようになった。

一般に、白色パルス中性子ビームを利用するパルス中性子小角散乱法は単色定常中性子ビームを利用する定常中性子小角散乱法と比べて広い q 領域の同時測定の点で有利とされるが、1 ~ 50 kW 級のパルス中性子源では、その低い時間平均中性子束がパルス中性子小角散乱法の適用範囲に制限を与えていた。しかし、現在、日本原子力研究開発機構 (JAEA) と高エネルギー加速器研究機構 (KEK) が共同で茨城県東海村に整備を進める大強度陽子加速器計画 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) や米国オークリッジ国立研究所に整備が進む核破砕中性子源 (SNS) といった施設の 1 MW 級のパルス中性子源では、中性子源位置において、ピーク中性子束だけでなく時間平均中性子束 (ただし、冷中性子領域のある波長に対する値である。単位は $\text{n/cm}^2/\text{sec}/\text{str}/\text{eV}/\text{MW}$.) でも 20 ~ 30 MW 級の中規模の原子炉の定常中性子源の時間平均中性子束を上回る予定であり、パルス中性子小角散乱法は、1 MW 級のパルス中性子源を利用することで、従来の制限を越え大きな発展を遂げる好機を迎えている。

本稿では、このような科学的要請および技術的背景の下、広い q 領域 (約 $10^{-3} \sim 50 \text{ \AA}^{-1}$) の同時測定を高効率かつ高精度に実現する世界最高性能のパルス中性子小中角散乱装置 (後述のように、検出器の配置の点で小中角散乱装置と表現するほうが適当である。以後、この表現を用いる。) をいかに MLF に構築するかを、この装置の目指す機能や役割とともに紹介する。まず、第 2 節では、パルス中性子小中角散乱装置の機器構成を設計概念とともに紹介する。そして、第 3 節では、モンテカルロ・シミュレーションなどにより見積もられるこの装置の基本性能について、第 4 節では、この装置性能をナノ構造評価に活かすデータ解析法の開発について紹介する。最後に、第 5 節では、この装置の役割をほかの装置の相補的利用の可能性も考慮しながら整理し、今後の展望をまとめる。

2. パルス中性子小中角散乱装置の構成

世界最高性能のパルス中性子小中角散乱装置を構築するためには、中性子の発生から検出、データ解析に至るまで、理想的なシステム性能を追求し、最新の知識および最先端の技術を注ぎ込むことが重要である。

図 1 は、2008 年度から MLF に建設されるパルス中性子小中角散乱装置の機器構成を概念的に示したもので、ビームラインの上流側から順に、パルス中性子源、スーパーミラー導管、入射光学系、試料ステージ、二次元検出器群、ビームストップなどが配置されるが、本装置は次の 4 点に特に配慮して設計されている。

- (1) わが国の優れたパルス中性子源技術を活かす。
- (2) 中性子の全飛行長を 20 m 程度に抑えて、広い波長帯

図1 パルス中性子小中角散乱装置の機器構成。(Design of the smaller-angle neutron scattering instrument.)

域(約0.1～8 Å)の中性子を同時に利用する。

- (3) 大面積の二次元検出器の設置により、広い立体角(ただし、試料形状に配慮して最大散乱角 $2\theta_{\max} \sim 60^\circ$)をカバーする。さらに、検出器バンク数を制限することで、検出器バンク間に存在する不感領域を低減するとともに、異なる検出器バンクで集積される散乱データ間の接続も簡便にする。
- (4) 最先端の中性子光学技術および中性子検出技術を導入し、(1)で発生するパルス中性子を高効率に利用するとともに、(2)の空間制約による小角散乱領域での q 分解能の低下を克服する。

以下に、これらの点についてさらに詳しく解説する。

わが国は世界最先端のパルス中性子源技術を有する。この技術に基づき、MLFでは液体水銀ターゲットと3種類の中性子減速材が開発、設置されたが、本装置は、これらの減速材の中でパルス幅は最も広いが、最もピーク中性子束の高いパルス中性子を発生できる結合型液体水素減速材を見込むビームラインに建設される。実は、この結合型液体水素減速材から発生するパルス中性子の時間平均中性子束は、パルス中性子源の出力が1 MWに達しても、50 MW超級の高束炉の定常中性子源の時間平均中性子束と比べて数分の一程度と及ばない。しかし、広い波長帯域の中性子を同時に利用することで、利用可能な総中性子束を高束炉のそれと比べて10倍以上にすることが可能である。つまり、できるだけ広い波長帯域の中性子を利用することが、MLFのパルス中性子源の性能を活かし、世界最高の中性子ビーム束を利用することにつながる。

MLFのパルス中性子源は、40 msecの周期(25 Hzの繰り返し数)でパルス中性子を発生するが、本装置では、高効率な測定のために、第1フレームと呼ばれるパルス中性子が発生してから40 msecまでの時間を繰り返し利用した広い q 領域(約 $10^{-3} \sim 50 \text{ Å}^{-1}$)の測定を行う。この40 msecの時間制約の中で、中性子小角散乱法にとって有用な長波長の中性子を利用するためには、中性子の全飛行長、つまり、装置の全長を制限することが必要になる。本装置では、標準的な試料の中性子透過率の検討に基づき、約8 Åを最長波長とする広い波長帯域(約0.1～8 Å)の

図2 パルス中性子小中角散乱装置の入射光学系。(Neutron optical system for beam incidence of the smaller-angle neutron scattering instrument.)

中性子を利用するために、パルス中性子源から最も離れた検出器要素までの距離を約20 mとした。しかし、この約20 mの範囲では重厚な遮蔽体がビームラインの上流側の約半分を占めてしまうので、ビームラインの下流側の残りのわずか約10 mの範囲でビームを整形し、試料に入射し、散乱中性子を検出することが必要になる。そこで、本装置では、パルス中性子源から試料ステージまでの距離を約15 mに、また、試料から小角検出器までの距離を約5 mにした。定常中性子小角散乱法では、試料から小角検出器までの距離を約10～20 mとするものが一般的であるが、その距離と比べると本装置の約5 mという試料から小角検出器までの距離は短い。この短い距離範囲を利用して、小角散乱領域での高い q 分解能を実現することは、ピンホール型の小角散乱法では容易でなく、入射光学系を利用して試料に入射する中性子を小角検出器面上に収束あるいは集光させることが不可欠となる。

幸いなことに、わが国の中性子光学技術は、従来からの蓄積に加え、2000年度から科学技術振興調整費知的基盤整備推進制度による「中性子光学素子の開発と応用」に関する5年間の研究プロジェクトが推進され、おおいに進展した。これまでに、集光光学技術、偏極光学技術、高分解能検出技術、集光型偏極中性子小角散乱システム技術を始めとする多くの最先端技術が蓄積され、それらは本装置を構築する際の重要な基盤技術となっている。

図2は、本装置の入射光学系を概念的に示したものであるが、これまでに蓄積された中性子光学技術がこの入射光学系に活かされることになる。その対象は、高効率な測定を実現するために大強度のビームを適度な角度分解能で小角検出器面上に収束させる多チャンネル収束スリット、小角散乱領域での高い q 分解能を実現するためにビームを小角検出器面上に高精度に集光させる白色中性子磁気レンズ、数cm角のビーム断面積で高偏極の中性子を生成する多チャンネル磁気スーパーミラー偏極素子などである。

また、すでに図1に示したように、パルス中性子源からこの入射光学系までの中性子輸送にはスーパーミラー導管を利用するが、結合型液体水素減速材が10 cm×10 cm

という大きな断面積を有するので、この広い断面積を有効に利用し、そこから発生する大強度のビームを効率良く入射光学系まで輸送するために、 $6.5\text{ cm} \times 6.5\text{ cm}$ の大きな見込み面積をもつ $3Q_c$ のスーパーミラー導管を設置する。そして、このスーパーミラー導管の一部には、高次フレームの中性子の混入を抑止するためのフレームオーバーラップ除去ミラーを内蔵させる。また、スーパーミラー導管と入射光学系の間の空間には、パルス中性子が発生してからわずかな時間に到達する高エネルギーの中性子を除去するための T_0 チョッパーや第1フレームの中性子を規定するためのディスクチョッパーを設置する。

散乱中性子の検出には、図1のように $2.5\text{ m} \times 2.5\text{ m}$ 規模の従来になく大面積の二次元検出器を小角検出器および中角検出器として導入する。これらの二次元検出器は、多数の $1/2\text{ inch}\phi$ や $8\text{ mm}\phi$ の一次元検出器を平面配置することで構成される。試料から各検出器面までの距離は、それぞれ 5 m および 1 m である。このような大面積の二次元検出器を導入する利点としては、前述のように広い立体角の利用、不感領域の低減、散乱データの接続の簡便化などが挙げられるが、それ以外にも広い q 領域にわたって磁気散乱のような異方性散乱が処理しやすくなることが挙げられる。また、小角散乱領域での高い q 分解能を実現するために、白色中性子磁気レンズと組み合わせて $15\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ 程度の面積の高分解能検出器を利用する。試料からこの検出器面までの距離は、約 5.5 m である。

そのほか、種々の試料環境制御機器を利用するための $1\text{ m}\phi$ 程度の試料テーブルやダイレクトビームを止めるためのビームストップなどが設置される。

3. 装置の期待性能

前節で述べた機器構成における本装置の期待性能をモンテカルロ・シミュレーションにより評価した。シミュレーションにはMcStasコードを利用した²⁾まず、測定可能な q 領域と q 分解能を結晶性微粒子からの散乱を例に図3に示す。ただし、結晶性微粒子としては、格子定数が 3.9 Å の単純立方格子から構成される粒径が 60 Å のモデル粒子を仮定した。図3では、理論的に求めた散乱曲線とシミュレーションにより求めた散乱曲線が比較されている。この図のように広い q 領域(約 $10^{-3} \sim 50\text{ Å}^{-1}$)が測定領域となると、従来の中性子小角散乱装置の測定対象であった微粒子のサイズや形状に関する情報に加えて、微粒子内部の原子配列の情報を中角散乱領域に現れる回折ピークから得ることができる。 1 Å^{-1} 以下の q 領域では q 分解能は十分高く、シミュレーションによる散乱曲線は理論的な散乱曲線をよく再現する。いくつかの回折ピークが含まれる q 領域($1 \sim 6\text{ Å}^{-1}$)での q 分解能はシミュレーションによる回折ピークの幅から約 1% (FWHM)と求められ、この値は、粒径が数 10 Å の結晶性微粒子の理論的な回折

図3 結晶性微粒子の散乱から見積もられる q 領域および q 分解能。実線およびマーカー：シミュレーション曲線、実線：理論曲線。(q region and q resolution estimated with the scattering from single crystalline nanoparticles. Line and markers: simulation curve, Line: theoretical curve.)

図4 結晶性微粒子の散乱から見積もられる測定効率。(Efficiency of data taking estimated with the scattering from single crystalline nanoparticles.)

ピークの幅と同程度となる。しかし、約 6 Å^{-1} 以上の q 領域では q 分解能は徐々に低下し、シミュレーションによる回折ピークの幅は理論的な回折ピークの幅より大きくなる。ただし、タンパク質溶液などの非結晶性物質の本質的に広がった回折ピークを評価するうえではまだ十分な q 分解能と言える。

次に、本装置の測定効率についてまとめる。ここでは、測定効率を、ある試料の散乱曲線を、目的とする q 分解能および統計精度で測定するために必要な時間と考える。図4は、図3で示した結晶性微粒子($10\text{ mm}\phi \times 0.5\text{ mm}$ の試料サイズを仮定)をある時間測定した場合に得られる統計精度の q 依存性を、小角検出器について示したものである。この図では、縦軸を統計精度として、ある q 領域に対応して検出された中性子数 $N(q)$ の相対誤差 $N(q)^{-1/2}$ を示している。例えば、縦軸が 10^{-2} のレベルが 1% の統計精度に対応するが、この結晶性微粒子の場合、約 $10^3 \sim 10^4\text{ sec}$ で 1% の統計精度の測定が実現できることを意味する。「 $10^3 \sim 10^4\text{ sec}$ とは、何と測定時間を要する装置か。」と思われるかもしれないが、測定時間は、試料の散乱断面積と q 分解能に依存する。実は、粒子系試料の単位体

積当たりの散乱断面積は粒径が小さくなるほど小さくなる傾向があるので、図3、図4で扱った散乱体のモデル ($d\Sigma/d\Omega$ ($q=0$) $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) は、測定が最も難しい類いの試料だと言える。ソフトマター材料を始めとして、 1 cm^{-1} より大きな散乱断面積をもつバルク材料は多く存在する。散乱断面積がモデル粒子より10倍大きな試料は約1/3の測定時間 (約 $3 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3 \text{ sec}$) で、100倍大きな試料は1/10の測定時間 ($10^2 \sim 10^3 \text{ sec}$) で、1%の統計精度の測定を実現することができる。また、統計精度や q 分解能の条件を緩くしても構わない場合には、さらに測定時間を短縮することが可能で、1～10 sec程度の測定時間での時分割測定は現実的なものとなる。

ただし、これらの測定効率の見積りが正しくあるためには、統計精度に影響を与えない程度にバックグラウンドを散乱強度に比べて低く抑える必要がある。そのために、PHITSコードを利用したモンテカルロ・シミュレーションにより遮蔽設計を行った³⁾。パルス中性子源からは、パルス中性子が発生してからわずかな時間に高エネルギーの中性子が大量に発生するが、まず、これらの中性子を検出器からできるだけ離れたビームラインの上流で重厚な鉄製の遮蔽体や水素を多く含んだコンクリート製の遮蔽体により抑える。一方、低エネルギーの中性子の遮蔽は比較的容易であるが、中性子が遮蔽体に吸収される際に高エネルギーの γ 線を発生させないように、遮蔽体の内面にはホウ素を多く含んだ材料を利用する。さらに、試料セルや試料環境制御機器、検出器用真空槽の窓材、試料自身が発生するバックグラウンドを抑えるための遮蔽や γ 線に不感な検出器システムを設置することも重要である。

4. データ解析法の開発

本装置には、多数の検出器要素で集積される多量の散乱データを速やかに処理する機能が求められる。この中には高性能な計算機の導入により解決できる部分もあるが、広い q 領域の散乱データを扱うための原子スケールの構造情報を含んだ階層構造モデルによる解析法や非弾性散乱成分を考慮した構造解析法の開発が重要な課題となっている。

図5は、Protein Data Bankの構造情報を基にDebyeの式により計算したタンパク質分子(リゾチーム分子)の散乱曲線を示したものである。この散乱曲線には、タンパク質分子の周りの水と水の存在も考慮されているが、重水素置換が可能な水素原子を対象に、重水素置換の割合を変化させると、それに伴い散乱曲線の形状も変化する。重水素置換の割合が大きいと、軽水素原子核からの非干渉性散乱の割合が少なくなる。われわれはタンパク質分子の構造の決定には、コントラスト変調法により溶液中の軽水と重水の比率を自動的に変えながら散乱曲線を測定し、得られた多くの散乱曲線を矛盾なく説明できる分子構造を求める

図5 ある割合の水素が重水素で置換された場合のタンパク質分子の散乱曲線。(Scattering curves of protein molecules with hydrogen atoms partially replaced with deuterium atoms.)

ことが必要であると考えられる。また、軽水/重水混合溶媒の散乱曲線も混合比に依存するので、それらの溶媒分子系の原子座標データベースを整備したい。また、タンパク質溶液のようなソフトな試料からの散乱には、非弾性散乱成分が大きな割合で含まれる。現在、静的構造因子 $S(q)$ だけでなく、動的構造因子 $S(q, \omega)$ を考慮した構造解析法の開発として、自由ガスモデルなどを対象とした非弾性散乱成分の散乱曲線への影響の評価と非弾性散乱成分の分離方法の検討を行っている。

さらに、前節で述べたように、本装置の設計および性能評価では、McStasコードやPHITSコードを利用したモンテカルロ・シミュレーションを行っているが、この計算技術は、設計時における本装置の最適化、低バックグラウンド化、低コスト化などに寄与するだけでなく、装置建設後の散乱実験シミュレーションやデータ解析システムの構築にも直接活かすべきものとして蓄積されている。

5. おわりに

MLFには、小角検出器を有する装置として、本装置以外に、新エネルギー・産業技術総合開発機構の水素貯蔵材料先端基盤研究事業による全散乱装置と茨城県材料構造解析装置の建設が進められている。両装置は、高い q 分解能を実現するために、それぞれ非結合型(ボイズンなし)および非結合型(ボイズンあり)の液体水素減速材を見込むビームラインに建設される。その結果、中性子源位置での時間平均中性子束の比は、およそ、1(本装置):0.1(全散乱装置):0.025(材料構造解析装置)となる。また、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉JRR-3には、 10^{-3} Å^{-1} 以下の小角散乱領域でも高い q 分解能での測定を実現する集光型偏極中性子小角散乱装置SANS-J-IIが設置されている⁴⁾。

本装置は、これらの装置群と q 分解能や測定効率の点で

役割を分担しながら, 自らの特徴を活かした幅広い科学分野でのナノ構造評価を新たに展開する.

謝 辞

本装置の検討は, 多くの関係者の協力に支えられている. 特に, 2000 年の分光器検討班における活動, 2003 年の実験装置提案書の作成, 2004 年の実験装置設置詳細計画書の作成における, 古坂道弘, 小泉 智, 藤原 悟, 大沼正人, 柴山充弘, 清水裕彦, 平井光博, 今井正幸, 金谷利治, 瀬戸秀紀, 長尾道弘, H. Stuhmann の各氏との議論が, 本装置の検討の基礎となっている. また, 技術的な検討においては, J-PARC センターの多くの関係者の協力を得た. これらの方々に感謝する.

文 献

- 1) 清水裕彦 (代表): 科学技術振興調整費知的基盤整備推進制度「中性子光学素子の開発と応用 (NOP)」, 2000 ~ 2004 年度, 本稿の著者では, 鈴木淳市, 奥 隆之, 篠原武尚が, 磁気集光光学技術を始めとする種々の基盤技術開発に携わった.
- 2) Neutron ray-trace simulation package, <http://neutron.risoe.dk/>
- 3) 粒子挙動シミュレーションソフトウェア, <http://www.rist.or.jp/>
- 4) 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: 日本中性子学会誌 **14**, 266 (2004).

プロフィール

鈴木淳市 Jun-ichi SUZUKI
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: suzuki.junichi@jaea.go.jp
専門分野: 中性子小角散乱法による構造物性学, 中性子光学
現在の研究テーマ: パルス中性子光学システムの開発と磁性・鉄鋼材料評価への応用

篠原武尚 Takenao SHINOHARA
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: shinohara.takenao@jaea.go.jp
専門分野: 磁性ナノ粒子, 中性子光学
現在の研究テーマ: 中性子光学素子の開発と中性子を用いた磁性研究

高田慎一 Shin-ichi TAKATA
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: takata.shinichi@jaea.go.jp
専門分野: 高分子構造解析
現在の研究テーマ: 中性子散乱装置開発

奥 隆之 Takayuki OKU
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: oku.takayuki@jaea.go.jp
専門分野: 中性子光学, 磁気工学
現在の研究テーマ: 中性子磁気屈折光学システムの開発と応用, 中性子小角散乱法による磁性材料研究

鈴谷賢太郎 Kentaro SUZUYA
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: suzuya.kentaro@jaea.go.jp
専門分野: 中性子・放射光 X 線回折による不規則構造物質の構造解析
現在の研究テーマ: 非晶質セラミックスの構造物性

相澤一也 Kazuya AIZAWA
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: aizawa.kazuya@jaea.go.jp
専門分野: 中性子散乱, 材料科学
現在の研究テーマ: J-PARC 中性子実験装置の開発・建設

新井正敏 Masatoshi ARAI
日本原子力研究開発機構
Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
2-4 Shirakata-shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1195, Japan
e-mail: masatoshi.arai@j-parc.jp
専門分野: 中性子散乱, 固体物理
現在の研究テーマ: 中性子実験装置開発, 高温超伝導, 超イオン伝導, ガラスのダイナミクス

大友季哉 Toshiya OTOMO
高エネルギー加速器研究機構
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
e-mail: toshiya.otomo@j-parc.jp
専門分野: 物性科学
現在の研究テーマ: 非晶質物質の構造研究, 中性子散乱実験装置の設計と建設

杉山正明 Masaaki SUGIYAMA
京都大学原子炉実験所
Research Reactor Institute, Kyoto University (KURRI)
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西 2-1010
2-1010 Asashiro-nishi, Kumatori, Osaka 590-0494, Japan
e-mail: sugiyama@rri.kyoto-u.ac.jp
専門分野: ナノ構造物理学
現在の研究テーマ: RMC を用いた構造可視化・水溶液中のタンパク質の構造解明