中性子小角散乱

—生きたままをみる分析技術—

小 泉 智

1. はじめに

近年、ナノサイエンスが隆盛である。これはナノサイズ of のさまざまな超分子をつくりだす化学の進展、またこれら新物質の発見を可能とした構造評価技術の進展が背景にあるといえるだろう。たとえば走査型フォース顕微鏡や、三次元電子顕微鏡または共焦点レーザー顕微鏡などがこれにあたる。これらの実空間観察の手法は、明瞭な(境)界面を有する組織構造の決定に有利である。一方、小角散乱法も古典的ではあるが、統計平均・非破壊の構造解析、または実空間観察では困難なゆらぎの直接観察において重要な手段である。ひとえに小角散乱といっても用いるプローブによってさまざまな手法がある。そのなかで本稿では中性子小角散乱法に注目する。高分子ゲル、高分子重合、高分子成形への応用に直結するモデル系を例にあげて、この手法を「生きたままをみる分析技術」として紹介してみたい。

2. 中性子の発生から小角散乱の検出まで

原子炉で発生した中性子を中性子減速材(たとえば液体水素)を通過させると波長が数 Å から 10 Å 程度の冷中性子が得られる。この広い波長帯の中性子を単色化するには、速度選別機と呼ばれるチョッパーで不要な波長成分をたたき落とす。その後に複数のスリットを通過させることで、小角散乱に必要な発散角の中性子が試料に到達する。中性子は文字どおりの電荷をもたないハドロンである。そのため中性子と物質との相互作用は、電子雲を突き抜けた原子核近傍において核力を介して働き、その結果、散乱や

吸収が生じることになる。中性子散乱はこの散乱波の干渉性から物質の内部構造を解析しようというものである。

散乱過程は一般に運動量変化 $\hbar\mathbf{q}$ ($=\hbar(\mathbf{k}_f-\mathbf{k}_i)$) と、エネルギー変化 $\hbar\omega$ ($=\hbar^2/2m)(\mathbf{k}_f^2-\mathbf{k}_i^2)$) で記述される¹⁾。ここで $\hbar$ はプランク定数、 $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ は散乱前後の中性子の波数ベクトル、 m は中性子の質量である。通常の中性子小角散乱では中性子と試料の間のエネルギーのやり取りが非常に微量であるので、 $|\mathbf{k}_f| \cong |\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda$ としてよい。ここで λ は入射中性子の波長である。したがって散乱による運動量変化、すなわち波数 q は、 $q=|\mathbf{q}|=(4\pi/\lambda)\sin(\theta)$ と表すことができる。ここで 2θ は散乱角である(図 1(a) 参照)。散乱実験では散乱波強度 $S(q)$ (または微分散乱断面積) を運動量変化、つまり波数 q ごとに読み取る。散乱波強度は物質の内部構造を示す構造因子に比例するが、その詳細は専門教科書をご覧ください¹⁾。

波数 q (または散乱角) を観測の拡大倍率と読み替えてみよう。すなわち大きな波数を検出することはより微細な構造を観測していることにはほかならない。そこでいかに精度よく波数を観測するか、とくに多数の高分子らが凝集した強相関超分子系が観察できる超小角散乱をいかに精度よく観測するかが実験のポイントとなる。ここで波数の逆数 ($1/q$) は実空間観測サイズに相当することを確認しておこう。

通常のピンホール型中性子小角散乱装置では散乱後の距離を長く取り、遠方で散乱を検出することで角度分解能を向上させる(図 1(a) の (I))。中性子小角散乱の場合、散乱後の距離は 10 メートルを超える。しかしこの手法で検出が可能であるのは波数が $q=0.01\text{ nm}^{-1}$ 程度までである。さらに微小な超小角散乱を検出するには、散乱波を一度完全結晶に照射してその回折によって角度を検出する 2 結晶型 (Bonse-Hart) 中性子超小角散乱法がある(図 1(a) の (II))。この手法では波数にして $q=0.0001\text{ nm}^{-1}$ まで到達できる。最近では中性子レンズを活用した集光型超中性子小角散乱法 ((a) の (III)) が確立されてピンホール型小角散乱装置の超小角領域 ($q=0.001\text{ nm}^{-1}$ まで) での利用も可能になっている^{2), 3)}。

KOIZUMI, Satoshi (独) 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター強相関超分子系の構築と階層間情報伝達機構解明グループ (319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4)・主任研究員サブグループリーダー、工学博士。1993年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門はソフトマター物性、中性子散乱。

Small-Angle Neutron Scattering—Real-Time & In situ Observation Method—

図1 中性子小角・超小角散乱法と中性子スピネコー法の概念図。(a)-(III)について、実際の集光光学系ではレンズは試料の上流にある。

次に中性子というハドロンに固有な性質に基づいて中性子小角散乱の特徴をまとめてみる。中性子はその名の通り中性であるために優れた物質透過性を示す。たとえば厚み1 cmの重水ではほぼ50%の中性子が透過し、数mmのクオートに対してはほぼ100%が透過する。つまり重水をクオート製の試験管に入れて溶媒とし、この中にさまざまな物質を分散させた系で中性子小角散乱が可能である。生物も測定対象の例外ではない。また核力で散乱することは、同位体同士で優れたコントラストをもつことを意味する。それゆえに重水素置換した試料を準備すれば、化学的性質を変化させることなくユニークなコントラストを得ることができるわけである。次に中性子が質量をもつことを反映して低エネルギー（10 meV程度）であるという特徴がある。それゆえに物質に中性子を照射することによってラジカルを誘発し、化学構造そのものにダメージを与えることはない。また10 meVというエネルギーは物質固有の熱振動エネルギーに拮抗している。散乱前後で中性子スピネコー法^{1) 4)}によってわずかな波数ベクトルの長さの変化を読み取れば（非弾性散乱測定）、物質内部のダイナミックスの情報を知ることができる。この手法は中性子がスピン1/2をもち、それ自体が磁石であることを利用している。まとめると中性子小角散乱が「生きたままをみる分析技術」であるゆえは、ありのままの環境で、ユニークなコントラストを使い、広い空間スケールで、物質の構造またはダイナミックスについてのその場観察が可能であることによる。以下に例をあげてみよう。

3. 小角から超小角散乱

はじめにポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル(PNIPAゲル、含水率93%の透明なゲルを重水で置換)を観測してみよう。このゲルは34℃以上の温度で溶媒である水を吐きだして急激な体積変化（体積相転移）を起こす

図2 ポリイソプロピルアクリルアミドゲルの中性子小角・超小角散乱

ことがよく知られている。図2ではピンホール型と2結晶型の2つの小角散乱法を組合せて、10マイクロメートルからナノメートルまで4桁にわたるサイズ（拡大倍率にして1万倍）が観測できている⁵⁾。膨潤状態の小角散乱はオルンシュタイン・ゼルニク（ローレンツ）型で、膨潤した網目構造に支配された濃度ゆらぎに起因する。転移温度に向かって温度の増大とともに散乱強度が増大することがわかる。これは浸透圧縮率の低下に伴い濃度ゆらぎが増大しているためである。ナノメートルサイズではブロップ内のセグメントの空間分布を示したべき乗則の散乱が見られる。また数十ナノメートルでは静的不均一構造による立ち上がりが見えている。この静的不均一構造は、時間に対しては緩和しないが、決して固定化されたものではなく、温度変化や変形に敏感に応答して増大する。とくに変形を受けたときはバタフライ状の異方的な小角散乱像を示す⁶⁾。これは高分子ゲルで広く一般的にみられる現象である⁷⁾。

34℃付近で小角散乱が急激に立ち上がり、約数十ナノメートル付近で折れ曲がっている^{5), 6)}。これは同一の鎖上で隣接するセグメント間で協同脱水和⁷⁾が起きたために形成されたネックレス状構造によると思われる。収縮状態ではさらに脱水和が進行してゲル網目が凝集構造（水と網目の相分離構造）を形成し、その過程におけるドメインの形状、サイズ、界面の知見が得られる。このように巨視的サイズのPNIPAゲルの急激な収縮には不均一構造の出現が伴う。

4. そしてダイナミクスへ —中性子スピネコー法—

膨潤したゲルは上述の各階層構造でどのようなダイナミクスを示すのであろうか。この知見を得るには、中性子スピネコー法によって散乱の前後で波数ベクトルの長さ変化を精密に読み取ればよい^{1), 4)}。図1(b)のように散乱前後の一定距離を、長さの等しい均一な磁場で覆ってみる。ここで前後の磁場の向きを逆にしておこう。偏極された中性子スピンの磁場に対してある傾きで入射するとき、中性子は磁場からトルクを受けて磁場方向周りに歳差運動を行う。第一歳差磁場後の歳差角度は磁場中を飛んでいた時間、すなわち中性子の波長に依存する。まったく対称な第二歳差磁場を通してスピンを逆回転させると、途中で中性子の速度変化がない限り、第一歳差磁場と同じ距離を走ったところで歳差角度が元に戻ることになる。この現象を中性子スピネコーと呼ぶ。第一、第二歳差磁場の間に試料をおき、非弾性散乱で中性子速度（運動エネルギー）が増大、減少すると、第二歳差磁場のより長い距離または短い距離の位置でスピネコーの条件が整う。このわずかなエコー点のシフトから微弱なエネルギー変化を検出するのが中性子スピネコー法の原理である。この手法により検出できるエネルギー変化 ΔE は 0.1 neV、時間換算で 200 ns ($\Delta E = \hbar/t_F$) になり、これは中性子非弾性散乱法の中で最高性能である。また、その原理より中間散乱関数 $S(q, t)$ が直接観測できる^{1), 4)}。中性子スピネコー法は光学系の幾何学的特徴と最高エネルギー分解能から小角散乱の非弾性散乱法に適している。

膨潤した高分子ゲルを中性子スピネコー法で観測してみよう^{6), 9)}（図3）。対象実験として無架橋の PNIPA 溶液の結果も同時に示した。中間散乱関数は一見単調に見えるがそれぞれの波数で特徴的なダイナミクスを示している。はじめに無架橋溶液を見てみよう。プロップ内部（波数 q の大きなところ）では流体力学相互作用による Zimm 運動が、またプロップよりも大きなサイズ（波数 q の小さなところ）では、浸透圧縮率で決まる協同拡散による濃度ゆらぎの緩和が確認できた。次にゲルの緩和が無架橋溶液よりも見かけ上遅いのは、ゲルの濃度ゆらぎの一部が時間緩和できない静的不均一構造であるためである（小角側ではこの下駄分だけゲルの緩和が見かけ上遅い）。これらの知見から、時間緩和できる濃度ゆらぎのふるまいは無架橋溶液と同じであること（Zimm 運動と協同拡散）が明らかになった。ゲルは大半が低分子溶媒で構成されていて柔らかいが、一方で、ガラスや結晶と同じく流動性がない。「柔らかさ」と「非流動性」の2面性がゲルの特徴である。中性子小角散乱、中性子スピネコー法によれば、ナノスケールにおける液体的ダイナミクスと静的不均一構造の共存がゲルの2両性の要因である。

図3 中性子スピネコー法によるポリイソプロピルアクリルアミドゲルの濃度ゆらぎの観測
ドイツ ユーリッヒ研究所の中性子スピネコー装置 (FRJ2-NSE), およびフランス ラウエランジュバン研究所 (IN15) を使用。直接実験で得られるのは中間散乱関数 $S(q, t)$ を $S(q)$ で規格化したものである。影は同じ波数 q で高分子溶液と高分子ゲルの差を示している

5. 成長する高分子をみる —リビング重合反応のその場観測—

次にクォーツ容器の中で特殊構造ポリマーを重合し、その過程を中性子小角散乱でその場観察してみる。ここでは可逆的付加・脱離ラジカル連鎖移動 (RAFT) によるリビングラジカル重合で、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) と重水素化ポリスチレン (d-PS) からなるジブロック共重合体を合成する¹⁰⁾。第1段階として PMMA を RAFT 剤 (Cumyl Dithiobenzoate) を用いてベンゼン溶媒中で重合し、その後 RAFT 剤で成長末端を保護された PMMA を精製単離した。中性子小角散乱による観察はこの PMMA に対して重水素化スチレンモノマー (d-St) を添加し、重合を再開するところから始める。この第2段階は重合速度を速めるために溶媒を用いないバルク重合で行った。そのためコントラストは PMMA と d-St または d-PS の間にある。小角散乱の時間変化を4段階に分けて理解してみよう。反応再開直後の領域1では、d-St のマトリックス中に溶けた PMMA 鎖が見えている。やがて 0.5 時間ごろから矢印で示した位置にピークが出現する。これは PMMA の末端より d-PS 鎖が成長を始め、1本の高分子内で PMMA 鎖と d-PS 鎖が連結したことを示している。ピークが時間とともに小角に移動するのはリビング重合によって分子量が増大していることに対応する。反応時間5時間頃からさらに小角側で散乱が立ち上がる。これは生成したジブロック共重合体と副反応生成物である PS ホモポリマーが巨視的に相分離したためであろう。ほぼ同時に先のピークが明瞭に立ち上がり始め、その位置は逆に広角度へ移動を始めた。これは十分に長くなったジブロック共重合体が自発的にミクロ相分離を開始したためである。反応時間21時間

図4 RAFT法による特殊構造ポリマーのリビングラジカル重合のその場観察

を経てやがて小角散乱の時間変化は終わる。このときのモノマー転化率はほぼ80%であることがゲルろ過クロマトグラフィー法によって確認された。反応進行中にミクロ相分離が出現するに伴い重合速度やモノマー消費率が変化することが確認されている。類似の試みとしてリビングアニオン重合のその場観察や、酵素触媒、微生物による天然高分子合成のその場観察も展開されている¹¹⁾。

6. 流動誘起相分離の三次元観察

ポリスチレン (PS)/ポリビニルメチルエーテル (PVME) からなる高分子ブレンドのフィルムを変形して、その内部構造の変化を中性子小角散乱で観察してみよう。中性子に対して十分なコントラストを得るためにポリスチレンを重水素化した。分子量はd-PS, PVMEともに6万である。このブレンドはLCST型の相図をもち臨界点が140℃付近にある。そのためPS, PVMEのガラス転移温度は均一混合相にある。このブレンドは2つのガラス転移温度の間では分子の運動性に差が生じて、PVMEがすばしっこい分子、PSがのろまな分子になることが期待される(動的非対称性)。たとえばこのフィルムに40℃でずりをかけて変形すれば、流動誘起相分離が出現する¹²⁾。その後速やかに-30℃に急冷して構造を凍結した。この凍結フィルムを中性子ビームに対して回転することであらゆる方向から小角散乱を観察してこれを三次元散乱像に再構築した¹³⁾。図5は変形で生じた流動誘起相分離による小角散乱の等強度曲面である。応力最大方向($x=y$ 方向)に相分離構造が優先的に成長している様子がわかる。また xz 面でこの断面像を観察すれば、これがいわゆるアブノーマルバタフライパターンである。変形に伴って分子が拡散する際に、のろまな分子のPSどうしが担う局所応力と、すばしっこい分子のPVMEどうしが担う局所応力に不釣り合いが生じる¹⁴⁾。この局所応力の不釣り合いが流動誘起相分離の要因であり変形下的高分子ゲルの場合も同様である。

図5 (a) ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテルのブレンドにおける流動誘起相分離の三次元中性子小角散乱像。x, y, z方向はそれぞれ、ずり、速度勾配、渦方向である。(b) 三次元散乱像の q_x - q_z 面における断面がいわゆるアブノーマルバタフライ散乱($0.03 < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$)である。

7. おわりに

以上のように中性子小角散乱法はその多彩さから、高分子物性のみならず高分子重合、超分子合成のその場観察まで含めて適用範囲のきわめて広い分析技術といえる。今後は、企業の開発研究の現場からも盛んな中性子散乱利用の提案が期待される。

謝辞 リビング重合のその場観察は、橋本竹治氏、元川竜平氏(伴に原子力機構)、長谷川博一氏、Yue Zhao氏(伴に京大)らとの共同研究である。また中性子スピネコー法ではドイツユーリッヒ研究所・Richter教授に協力いただいた。中性子小角散乱の三次元観察は鈴木淳市氏(原子力機構)に協力いただいた。共同研究者に深く感謝いたします。

文 献

- 1) J. Higgins, H. Benoit: "Polymers and Neutron Scattering," Clarendon Press, Oxford, 1994
- 2) S. Koizumi, *et al.*: Proceeding of ICNS2005, *Physica B*, in press
- 3) 小泉 智ほか: 中性子科学会誌「波紋」, **14**, 266 (2004)
- 4) B. Even, D. Richter: "Advances in Polymer Science 134," Springer, Berlin, 1997 and references cited therein
- 5) S. Koizumi, *et al.*: *Physica B*, **276-278**, 367 (2000)
- 6) S. Koizumi, M. Monkenbusch, D. Richter, D. Schwahn, B. Farago: *J. Chem. Phys.*, **121**, 12721 (2004)
- 7) J. Bastide and S. J. Candau: "Physical Properties of Polymeric Gels," J. P. Cohen Addad, Ed., John Wiley & Sons, pp. 143-308 and references cited therein
- 8) Y. Okada and F. Tanaka: *Macromolecules*, **38**, 4465 (2005)
- 9) 小泉 智: 放射線化学, **75**, 35 (2003)
- 10) Y. Zhao, ほか: 高分子学会予稿集, **54**, 3411 (2005)
- 11) たとえばセルロース人工合成について T. Hashimoto, H. Tanaka, S. Koizumi, K. Kurosaki, M. Ohmae, S. Kobayashi: submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- 12) S. Koizumi: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (Special Issue of Neutron Scattering), **42**, 3148 (2004)
- 13) S. Koizumi and J. Suzuki: submitted to *J. Appl. Cryst.*
- 14) 田中 肇: 高分子, **52**, 572 (2003)