J-PARC/MLF の中性子小角・広角散乱装置「大観」を利用したコロイド構造解析

Colloid Research on the Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument TAIKAN at MLF/J-PARC

岩瀬 裕希

総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センター
〒319-1106
茨城県那珂郡東海村白方 162-1

Hiroki IWASE
Comprehensive Research Organization for
Science and Society (CROSS)
Neutron Science and Technology Center
162-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

論文要旨：茨城県東海村にある大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置されている中性子小角・広角散乱装置「大観 (TAIKAN)」について紹介する。大観では白色中性子線 (波長範囲: $0.5 \sim 7.8 \text{ \AA}$) を利用し、大面積の検出器で散乱中性子を検出することで、一度に広い Q 領域 ($Q = 5 \times 10^{-3} \sim 18 \text{ \AA}^{-1}$) を測定することができる。また、さらに一桁小さい Q 領域をカバーできるように、集光素子および超小角検出器の整備を進めており、最終的には観測可能な Q ($Q_{\min}$) は $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ に到達する。装置の性能向上と並行して、レオメータなどの試料環境機器の整備も進めている。さらに本稿では、大観における研究例として、SANS と SAXS の相補利用による球状ミセルの解析、および Rheo-SANS による紐状ミセルの解析について紹介する。

Abstract: I introduce specifications and research activities on the time-of-flight (TOF) small and wide angle neutron scattering instrument (TAIKAN) installed on the Material and Life Science Experimental Facility (MLF) in the J-PARC, Tokai, Ibaraki, Japan. By using white neutrons in the wavelength range of $0.5 < \lambda < 7.8 \text{ \AA}$ based on TOF method, and four large area detector banks, the TAIKAN can cover simultaneously cover a wide Q range from 5×10^{-3} to $18 \text{ \AA}^{-1}$. Recently, we installed the ultra-small angle detector consisting of a cross-wired position sensitive photomultiplier tube combined with a $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ scintillator, and magnetic neutron lenses in order to extend the accessible low- Q limit. Several sample environments, such as a stretching cell, a superconducting magnet, a vapor sorption apparatus and a rheometer, have been constructed. As recent research activities, complementary SANS and SAXS studies of spherical micellar solutions are introduced. I also show the first result of Rheo-SANS experiments on the TAIKAN carried out on wormlike micellar solutions.

Key words: small-angle neutron scattering, J-PARC, MLF, gemini-type surfactant, Rheo-SANS

1 はじめに

中性子小角散乱 (SANS) 法は、X 線小角散乱 (SAXS) 法と同様にナノスケールの構造解析に用いられる。SANS の特徴として、i) 軽水素と重水素の散乱能が大きく異なる、ii) 散乱能が原子番号に依存しない、iii)

物質透過性に優れているなどが挙げられる。特に、i) の特徴を利用し、同位体置換により散乱コントラストを自在に変調できるために、多成分系の構造解析に威力を発揮している。また ii) の特徴は、X 線では見にくい水素などの軽元素の原子を他の重い原子と同程度に見ることを可能にする。それゆえ、結晶構造解析における水素原子の観察で最も威力を発揮しているが、SANS でも有機-無機ハイブリッド材料の構造解析で有効に利用され

連絡者：岩瀬 裕希
E-mail : h_iwase@cross.or.jp

ている。SANSの活用例はこれまでも本誌で取り上げられている^{1, 2)}。

本稿では、著者らが携わっている茨城県那珂郡東海村にある大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) に設置されている中性子小角・広角散乱装置「大観 (TAIKAN)」について紹介し、これまでに「大観」で得られたコロイド科学に関係した研究例を紹介したい。

2 中性子小角・広角散乱装置「大観」

SANS測定では、散乱ベクトルの大きさ Q ($Q=4\pi \sin\theta / \lambda$, ここで 2θ は散乱角, λ は入射中性子波長) に対して散乱強度 $I(Q)$ を測定する。原子炉に設置された定常型 SANS 装置では、速度選別機で中性子線を単色化し、それを試料に入射する。散乱された中性子は散乱角 (2θ) を変数として測定される。この測定方式は角度分散方式と呼ばれ、この方式を採用している装置を定常型 SANS 装置と呼んでいる。一方、MLF に代表される加速器駆動型のパルス中性子源に設置された SANS 装置では、中性子の波長 (λ) を変数として測定する波長分散方式を用いる。波長は飛行時間 (Time-of-Flight: TOF) 法により決定する。また TOF 法を利用した装置は TOF 型 SANS 装置と呼ばれる。実際の測定では、波長だけでなく、散乱角も変数として効率の良い測定を行う。SANS における波長分散方式の利点としては、広い Q 領域のデータを一度に測定できる点が挙げられる。

2・1 J-PARC・MLF

J-PARC・MLF の中性子実験施設は、茨城県那珂郡東海村の日本原子力研究開発機構 (JAEA) の敷地内にあり、2008 年 5 月に稼働を始めた。線形加速器 (全長 330 m)、および 3 GeV シンクロトロン (周長約 350 m) で加速された陽子を水銀ターゲットに照射し、核破碎反応によって中性子を発生させる。発生した高エネルギーの中性子は、減速材を主に構成する超臨界水素 (20 K) との非弾性散乱によりエネルギーを減らし、構造解析に適したエネルギーを有する中性子となる。中性子源の周りには、現在 21 台 (最大 23 台) の実験装置が設置されている。

2・2 大観 (TAIKAN)

Fig. 1 に MLF の BL15 ポートに設置された中性子小角・広角散乱装置「大観」の概略を示す³⁾。大観は全長が約 20 m の装置で、2011 年度より供用運転を開始した。中性子源で発生した様々な波長を持つ白色パルス中性子線は、大観の試料位置までの 14.35 m の間に設置されたスリットやコリメーターで整形され、さらに、T0 チョッパーおよび 3 台のディスクチョッパーを用いて、波長範

Fig. 1 Schematic drawing of the Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument "TAIKAN" installed on the Material and Life Science Experimental Facility (MLF) in the J-PARC.

囲が 0.8 Å から 7.8 Å までの白色中性子として選別され、試料に照射される。また、中性子線のスピンを揃える必要がある場合、光軸に偏極子を導入する。試料から散乱された中性子を、超小角、小角、中角、高角、背面に設置された複数の検出器バンクで検出する。超小角検出器を除く 4 つの検出器バンクには、直径 8 mm で数種類の長さの異なる 1 次元位置敏感型のチューブ状の ^3He ガス検出器 (1D-PSD) が敷き詰められている。大面積の検出器 (例えば、小角バンクの面積は $2.1 \times 2.1 \text{ m}^2$) と白色中性子を用いることで、一度に広い Q 範囲の散乱を高効率に測定することができる。

さらに、2015 年度、空間分解能が 1D-PSD と比較して一桁高い超小角検出器を導入した。この検出器は直径 5 インチの 2 次元位置敏感型光電子増倍管 (PS-PMT) と $\text{ZnS}/^6\text{LiF}$ シンチレータで構成されたシンチレーション検出器である。この超小角検出器を活用することで、観測限界 ($Q_{\min}$) は $Q_{\min} = 5 \times 10^{-4} \text{ Å}^{-1}$ に到達する。さらに、2016 年度は、 10^{-4} Å^{-1} オーダーの Q 領域を高強度で測定できるように磁気集光レンズの整備を進めている。

なお、国内の他の SANS 装置は、J-PARC と同じ JAEA の敷地内にある研究用原子炉 JRR-3 のガイドホールに SANS-U (東大物性研所有)、および SANS-J-II (JAEA 所有) が設置されている。いずれの装置も集光レンズを活用して観測限界 $Q_{\min}$ ($Q_{\min} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ Å}^{-1}$) は世界トップレベルとなっている。各装置の詳細は文献を参照して頂きたい⁴⁻⁶⁾。

2・3 試料環境装置

大観の試料位置には 4 軸のゴニオメータがあり、その上に実験目的にあった試料環境機器を設置する。最初に述べた通り、中性子の物質透過性に優れているという特

微を利用して、様々な試料環境が開発されている。特に中性子線は数 mm 程度のアルミニウムや石英ガラスなどは問題なく透過することから、超高压、高磁場、極低温といった特殊試料環境下での実験に威力を発揮してきた。近年では、別の物性測定機器を組み込んで物性と散乱の同時測定や、時系列変化をその場で観察することなどが試みられている。

大観で整備されている試料環境機器は、標準試料交換機（試料数 10 個、10~100℃ の範囲で温調可能）に加え、引張り試験機、4K 冷凍機、加熱炉（25~1000℃）、1T マグネット、4T マグネット（横磁場）、10T マグネット（縦磁場）などがある。また、2015 年度よりレオメータ、および水蒸気吸着装置の整備を進めている。試料環境機器に関しては Web ページを参照して頂きたい (<http://mlfuser.cross-tokai.jp/ja/bl15.html>)。

3 大観での SANS 測定の実際と測定例

大観での標準的な測定では、試料を標準セルに封入し、それを試料交換機にセットして、直径 10 mm の中性子線を照射する。測定に必要な試料量は、溶液試料では約 0.6 mL、固体試料では 15 mm × 15 mm × t1 mm である。また、標準的な測定時間は、測定したい Q 範囲や試料条件に大きく依存するが 1 時間程度である。

大観を含む MLF の実験装置ではデータの集積にイベントレコーディング方式を採用している。この方式では、検出された中性子一つ一つに対して検出位置と検出時間を記録する。そのため、測定で得られた生データ（イベントデータ）はまず検出器の各ピクセルにおける TOF スペクトルに整理される。その後、立体角補正およびバックグラウンドの差し引きが行われた後、波長に依存する入射中性子強度分布、検出器の検出効率、および透過率の補正を行い、1 つの SANS プロファイルにまとめられる。さらに、散乱強度が既知の標準試料を測定試料と同じ光学系で測定し、互いの散乱強度を比較することで、最終的な散乱断面積プロファイルを得ることができる。大観では散乱強度の絶対値化用の標準試料として Glassy carbon を採用している。

実際に大観で得られた測定結果を紹介する。Fig. 2 はメソポーラスシリカ（太陽化学株式会社より提供）の SANS プロファイルである。メソポーラスシリカは、数ナノメートルの均一な細孔がヘキサゴナル構造（ハニカム構造）を形成したシリカ多孔体である。Fig. 2 に示した SANS プロファイルは大観の 5 つの各検出器バンク（超小角、小角、中角、高角、および背面）で得られた SANS プロファイルをまとめたものである。大観では通常、超小角検出器を除く 4 つの検出器バンクを用いて実

Fig. 2 SANS profiles for a meso-porous silica material. The inset shows that the peak-profile in the Q -range of $Q = 0.1 - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ are compared with those obtained at the SANS-J-II at the JRR-3 (filled circles), and the SAXS curve (solid line), respectively. The SAXS curve was measured at the BL19B2 beamline at SPing-8.

験が行われている。この時、一度に測定できる Q 範囲は $Q = 5 \times 10^{-3} - 18 \text{ \AA}^{-1}$ である。さらに、光学条件を集光条件にするとともに超小角検出器を活用すると、 $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ オーダーのデータ（実空間スケールでおおよそサブミクロン相当）も測定可能となっている。

Fig. 2 の挿入図は、ヘキサゴナル構造由来の複数のピークが観測される Q 範囲を拡大したものである。さらに定常型 SANS 装置で測定したデータ（JRR-3 の SANS-J-II にて測定⁵⁾）、および SPing-8 の SAXS 装置（BL19B2）を使用して測定した結果も示した。定常型 SANS 装置で得られたプロファイルにおいて、 $Q = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ 付近で観測された 1 次ピークは、放射光 SAXS の結果と比較して明らかにブロードであり、さらに 2 次、および 3 次ピークは装置分解能の影響で判別できない。この理由は、定常型 SANS 装置では、中性子線を単色化の際、強度を稼ぐために 10% 程度の波長分散を持たせているためである。一方、大観の結果では、シャープなピークプロファイルが観測され、そのピーク幅は放射光 SAXS の結果に匹敵していることがわかる。

以上の通り、大観では、一度に広い Q 範囲の散乱を測定することが可能であり、また高 Q 分解能で測定が可能である。広い Q 範囲の測定は、タンパク質やゴム材料に代表される階層構造を有する試料の構造解析において極めて重要な情報を与える。定常型 SANS 装置では、広い Q 範囲の測定を行うためには試料-検出器間距離を数回変えて測定を行う必要があるが、カバーできる散乱角度の上限や利用できる中性子の波長の下限や分解能

に制限があるので、高 Q の測定、および高 Q 分解能の測定は難しい。一方、大観のような TOF 型 SANS 装置では、広い波長範囲の白色中性子線を利用できるので、一度に広い Q 範囲の測定、および高 Q 分解能の測定が可能となる。

4 SANS と SAXS の相補利用によるミセル構造解析

ミセルやベシクルなどの両親媒性分子が溶液中で形成する会合体の構造解析は、これまでに SANS や SAXS で数多く行われてきた。散乱プロファイルは、溶媒に対する試料の散乱コントラストプロファイルを反映するため、同一試料の SANS・SAXS プロファイルは大きく異なることがある。界面活性剤ミセルはその典型で¹⁾、この特徴を利用して、より精密にミセルの構造解析を行うことができる。最近我々が行ったジェミニ型両親媒性デンドリマーミセルの構造解析結果を紹介する⁷⁾。

ジェミニ型両親媒性デンドリマーは、親水性頭部が世代2のデンドロン、疎水性尾部がアルキル鎖 (C_{12}) からなる両親媒性デンドリマーを連結基で結んだ分子である。ジェミニ型両親媒性デンドリマー水溶液 (pH9) の SANS および SAXS プロファイルを Fig. 3 にそれぞれ示した。SANS の結果では、 $Q=0.06 \text{ \AA}^{-1}$ 付近から散乱強度は単調に減少する。一方、SAXS では、低 Q 領域 ($Q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) の散乱強度が SAXS と約2桁低く、さらに、 $Q=0.1-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ の Q 領域でブロードなピークが観測さ

Fig. 3 SANS (diamonds) and SAXS (circles) profiles for gemini-type amphiphilic dendrimers of second generation in solutions at pH 9. The solid and dashed lines were the best-fit theoretical scattering curves evaluated using a polydispersed core-shell sphere model. The scattering length density $\rho(r)$ profiles are also shown.

れ、SANS プロファイルと大きく異なる特徴を示す。

SANS では、溶媒 (重水) に対する親水性頭部の散乱コントラスト ($\Delta\rho_{\text{head}}$) および疎水性尾部の散乱コントラスト ($\Delta\rho_{\text{tail}}$) が十分に大きい、両者の散乱コントラストの差は小さい。この場合、親水性頭部と疎水性尾部の散乱コントラスト差に起因する散乱の寄与は小さい。そのため、SANS によるミセルの解析では、多くの場合で散乱コントラストが均一の剛体モデルを仮定して、構造のサイズや形状を評価されることが多い。一方、SAXS では、 $\Delta\rho_{\text{head}}$ は正であるのに対して、 $\Delta\rho_{\text{tail}}$ は負となり、 $\Delta\rho_{\text{head}}$ と $\Delta\rho_{\text{tail}}$ の差は非常に大きい。この大きな散乱コントラストの差が SAXS プロファイルの $Q=0.1-0.2 \text{ \AA}^{-1}$ にピークとして反映されている。これは、SANS ではミセル全体の構造を反映するが、SAXS ではミセルの内部構造を強く反映していることを意味しており、モデル解析ではコア-シェルモデルが用いられる。また、観測される散乱強度 $I(Q)$ は粒子全体の散乱コントラストの二乗に比例する。そのため、粒子全体の散乱コントラストが大きい SANS の散乱強度の方が SAXS と比較して大きくなる。

ミセル構造の定量化のためにモデルフィッティング解析が良く行われる。多くの場合、SAXS または SANS いずれかの測定結果に対して解析が行われてきた。実際、SAXS のモデル解析で得られたパラメータから SANS プロファイルを再現すると実験結果と一致しないことがある。解析の精度を増すためには、観測された SANS・SAXS プロファイルを絶対強度化し、さらに両方のプロファイルに対してグローバルフィッティング解析を行うことで、より正確に評価することができる。実際、ジェミニ型両親媒性デンドリマーの SANS と SAXS の結果に対してモデル解析を行い、デンドロン頭部の厚みやアルキル鎖が形成するコア半径、多分散度の他に、ミセルの会合数、ミセル内部に含まれる水量、ミセルにおける占有面積などを評価することができた。

5 Rheo-SANS による紐状ミセルの構造解析

大観において、現在整備を進めているレオメータと SANS を同時に測定する「Rheo-SANS」測定について紹介する。Fig. 4 は Rheo-SANS 実験のセットアップの様子である。レオメータは Anton Paar 社製の MCR302 で、温調、および照射試料の飛散防止用のアルミ製のボックスに収められ、試料テーブルに設置される。試料温度は -40°C から 200°C の範囲でコントロール可能である。セルは石英ガラス製二重円筒型セル (内筒外径 48 mm, 外筒内径 50 mm, 試料の厚み $t \approx 1 \text{ mm}$) を使用する。この Rheo-SANS 法を用いて、最近行ったジェミニ型カチ

Fig. 4 Photographs of rheometer (Anton Paar MCR302) installed on sample table at the TAIKAN (Rheo-SANS setup).

オン性界面活性剤が形成する紐状ミセルの構造解析について紹介する。

試料は鎖長12のジェミニ型カチオン性界面活性剤(12-2-12)水溶液で、無塩、体積分率が0.0136の溶液条件で測定を行った。この溶液条件では、紐状ミセルを形成することが知られている⁸⁾。測定は、ずり速度を 10^3 s^{-1} まで対数関数的に増加させながら90分かけて増加させ、その間にSANSと粘度を同時に計測した。3節で述べた通り、大観ではデータ集積にイベントレコーディング方式を採用している。この方式の採用により、測定後に任意の時間幅でSANSプロファイルの作成が可能なので、ずり速度を変えながら粘度測定を行っている間、散乱データは測定開始・終了を繰り返すことなく常に記録されている。測定後、散乱データの積算時間幅を120秒として生データから散乱プロファイルを作成し、各ずり速度に対応するSANSプロファイルを得た。

Fig. 5にRheo-SANS測定結果のハイライトを示した。Fig. 5Aはずり速度が平均 45 s^{-1} (左図)、および平均 703 s^{-1} (右図)における二次元SANSプロファイル $I(Q_x, Q_y)$ である。水平方向が流動方向に相当する。低ずり速度では等方的なプロファイルを示すが、高ずり速度では異方的なプロファイルを示しており、ずり速度を上げると紐状ミセルが配向することがわかる。Fig. 5Aの挿入図に水平、および垂直方向でそれぞれセクター平均したSANSプロファイルを示した。いずれのSANSプロファイルでも $Q=0.025 \text{ \AA}^{-1}$ 付近にピークが観測される。このピークはミセル間の反発的な粒子間相互作用による。ここで、各ずり速度に対応するSANSプロファイルからピーク強度を見積り、粘度の振る舞いと比較したのがFig. 5Bである。低ずり速度領域($<80 \text{ s}^{-1}$)では、紐状ミセルが空間的にランダムに分布しているため、粘

Fig. 5 Rheo-SANS results of gemini-type cationic surfactant (12-2-12) solutions; A) SANS 2D counter map for shear-rate of 45 s^{-1} (left) and 705 s^{-1} (right), respectively. Insets are sector-averaged SANS profiles. B) Shear-rate dependence of viscosity (solid lines) and peak-intensity $I(Q_m)$ observed in the sector-averaged SANS intensities in the perpendicular (open circles) and parallel (filled circles) directions, respectively.

度はほぼ一定で、水平、垂直方向のピーク強度は一致している。一方、ずり速度を 80 s^{-1} から 90 s^{-1} まで上げた時、粘度が急激に増加するshear thickeningが観測され、その後、粘度は緩やかに増加する。この時、ピーク強度は水平、垂直方向のピーク強度に差が生じ、徐々にその差が大きくなることから、紐状ミセルは徐々に流動方向に配向していると解釈される。さらにずり速度を上げていくと、粘度は逆に減少する、いわゆるshear thinningが観測される。この時のピーク強度はどちらの方向でも一定となった。これは紐状ミセルの配向は維持されていることを示している。

このように、Rheo-SANSにより、レオロジー挙動と構造を直接比較することができる。さらに、大観ではデータ集積にイベントレコーディング方式を採用しているため、測定終了後に時間幅を任意に設定して散乱プロファイルを構築できるため、注目している現象を解明するだけでなく、当初予想していなかった新しい現象も見落とすことなく捉えることができる。したがって、Rheo-SANSなどの大観での時分割測定は極めて有効と考える。

6 まとめ

本稿では、J-PARC・MLFに設置されている中性子小角・広角散乱装置「大観」の性能、および大観で行われたコロイド分散系の構造解析について紹介した。中性子・X線小角散乱は、幅広い系を測定対象とし、かつ測定結果から様々な情報を引き出すことができる。「大観」のみならず、MLFの中性子散乱装置は世界に開かれており、年2回の実験課題の公募が行われている。さらに、著者が所属する総合科学研究機構(CROSS)・中性子科学センターでは、一般利用実験の測定支援に加え、MLFの利用未経験者を対象に新利用者支援事業を推進している(http://www.cross-tokai.jp/ja/users/trial_use/)。本稿により、大観における中性子小角散乱測定に少しでも興味を持って頂ければ幸いである。

謝辞

「大観」の維持管理、性能向上、および実験支援は、J-PARCセンターの高田慎一博士、CROSSの鈴木淳市博士、大石一城博士、河村幸彦博士、森川利明氏と推進しています。ここで紹介したメソポラスシリカは太陽化学株式会社の笠間勇輝氏、南部宏暢氏より提供頂きました。

ジェミニ型両親媒性 dendrimer の構造解析は吉村倫一教授(奈良女子)のグループとの共同研究であり、Rheo-SANSによるジェミニ型カチオン性界面活性剤水溶液の構造解析は、高田慎一博士、吉村倫一教授および柴山充弘教授(東大物性研)のグループとの共同研究として行われました。ここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 松岡秀樹, 日本油化学会誌, **45**, 1087 (1996).
- 2) 松岡秀樹, 日本油化学会誌, **49**, 1163 (2000).
- 3) S. Takata, J. Suzuki, T. T. Shinohara, T. Oku, T. Tomimaga, K. Ohishi, H. Iwase, T. Nakatani, Y. Inamura, T. Ito, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai, T. Otomo & M. Sugiyama, *JPS Conf. Proc.*, **8**, 036020 (2015).
- 4) S. Koizumi, H. Iwase, J. Suzuki, T. Oku, R. Motokawa, H. Sasao, H. Tanaka, D. Yamaguchi, H. M. Shimizu & T. Hashimoto, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s474 (2007).
- 5) H. Iwase, S. Koizumi, J. Suzuki, T. Oku, H. Sasao, H. Tanaka, H. M. Shimizu & T. Hashimoto, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s414 (2007).
- 6) H. Iwase, H. Endo, M. Katagiri & M. Shibayama, *J. Appl. Cryst.*, **44**, 558 (2011).
- 7) H. Iwase, N. K. Kawano, K. Akutsu, T. Yoshimura, *JPS Conf. Proc.*, **8**, 033012 (2015).
- 8) R. Oda, V. Weber, P. Lindner, D. J. Pine, E. Mendes & F. Schosseler, *Langmuir*, **16**, 4859 (2000).