HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	加速器冷中性子源による準弾性散乱分光器の高分子研究への応用
Author(s)	井上, 和彦; 梶, 慶輔
Citation	北海道大學工學部研究報告, 122, 49-59
Issue Date	1984-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41887
Type	departmental bulletin paper
File Information	122_49-60.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第122号（昭和59年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 122 (1984)

加速器冷中性子源による準弾性散乱分光器の高分子研究への応用

井上和彦　梶　慶輔*

（昭和59年3月31日受理）

Neutron Scattering Studies by Using Quasielastic Spectrometers Based upon a Pulsed Cold Neutron Source

Kazuhiko INOUE and Keisuke KAJI

(Received March 31, 1984)

Abstract

Two spectrometers installed at National Laboratory for High Energy Physics, LAM-40 and LAM-80, are useful apparatuses for the investigation of the molecular motions in polymers. These spectrometers utilize the know-how of the pulsed cold neutron source and the quasielastic spectrometer which have been developed at Hokkaido University. By using two spectrometers we can conduct measurements and analyses regarding the fluctuational motions in polymers.

1. 序　　論

低エネルギー中性子は，凝集体研究において，広い（Q, ω）空間における情報が得られる有用なプローブである。[1] これは他の放射線プローブがまねることができない重要な特色である。なかでも，エネルギーが約5 meV よりも小さく，波長が約4 Åよりも長い冷中性子は，その適切に小さなエネルギーと適切に長い波長のおかげで，高分子を特徴づける小さな特性エネルギーや大きな分子構造を効果的に調べる目的に最も適している。このために，冷中性子散乱の高分子研究への応用における最近の進展には著しいものがある。[2] 冷中性子散乱の実験を行うためには強い冷中性子源が必要である。高分子研究のため，あるいは他の多くの分野における研究のために，現在，世界各国の多くの研究所が強冷中性子源の開発に努力を傾注している。これまでは，欧州だけが原子炉冷中性子源を保有していたが，最近になって漸く米国も原子炉冷中性子源を設置した。我が国には，原子炉冷中性子源はまだ無いが，加速器冷中性子源に関しては日本は先進国である。

ここ数年来世界各国において，原子炉と同等かあるいはそれ以上の中性子ビーム強度を持ち得る陽子加速器によるスパレーション強パルス中性子源を開発する機運が高まってきた。これら各国のプロジェクトはICANS と略称される国際研究協力機構を作り，相互の情報交換・技術援助・研究協力・研究者交流・研究集会を活発に行っている。我が国のICANS 研究所は高エネルギー物

原子工学科　放射線源工学講座
* 京都大学化学研究所

理学研究所（KEK）である。これら各国のICANSプロジェクトはいずれも強パルス冷中性子源の開発に努力しているが，海外では未だ成功していない。KEKのスパレーション中性子源(KENS)だけが，北大の20 Kメタンによるパルス冷中性子源方式[3]を採用することによって，実用的なスパレーション冷中性子源の設置と長期稼動運転に成功している。[4]

北大では，早くより20 Kメタンを冷減速材とする加速器パルス冷中性子源の開発を行い，成功を収めた。さらに，これと並行して，加速器冷中性子源の特性を利用した飛行時間結晶アナライザー型分光器の開発を進めてきた。そして，パルス冷中性子源はその冷中性子放出パルス幅が広過ぎるために分光器への応用には不適であるとの定説を覆して，極めてS/N比が良好な実用的な準弾性散乱分光器の開発にも成功した。[5] そこで，より強力なKENS冷中性子源に，まず通常分解能の北大型分光器の改良型を設置した。さらに引き続いて，同方式で分解能が1桁良好な分光器の開発を行い，これも最近稼動を開始した。[6] これらの分光器は，いずれも高分子の研究に役立つが，併用することによって高分解能測定と広エネルギー窓幅測定が可能となるために，特に高分子研究にとって有用なものとなる。

本論文では，これらの加速器冷中性子源による準弾性散乱分光器の高分子研究への応用について述べる。まず，2章では，高分子に特徴的な中性子散乱の理論について述べる。3章では，上記2台の分光器の概略を説明する。4章では，それらを用いて測定した高分子の散乱スペクトルの例について述べる。最後に5章では，今後の展望と計画に言及する。

2. 基礎理論と高分子の準弾性散乱

低エネルギー中性子散乱に関して，束縛された水素原子のincoherent散乱断面積は他の原子の散乱断面積に比べて約10倍程度大きな値を持っている。この理由により，通常の高分子の中性子散乱では，水素原子のincoherent散乱が主として観測される過程となる。また，本論文で説明する2台の分光器は，いずれもincoherent準弾性散乱の測定に適するように設計されている。そこで，水素原子のincoherent散乱に限定して考え，さらに，中性子散乱で観測される高分子の色々な散乱過程の中から，非周期的な揺動運動モードに関するものに限定して述べることにする。

エネルギーと波数ベクトルがそれぞれE_1と$\mathbf{k}_1$およびE_2と$\mathbf{k}_2$であるような入射中性子および散乱中性子に対するincoherent微分散乱断面積は次式で与えられる。

$$\frac{d^2\sigma_{\mathrm{inc}}}{d\epsilon d\Omega}=\frac{b^2}{h}\left(\frac{E_2}{E_1}\right)S_{\mathrm{inc}}(\mathbf{Q},\omega), \tag{1}$$

ここで，bは水素原子の束縛散乱長であり，

$$\mathbf{Q}=\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2 \tag{2}$$

$$\epsilon=\hbar\omega=E_1-E_2, \tag{3}$$

である。散乱函数$S_{\mathrm{inc}}(\mathbf{Q},\omega)$は中間散乱函数と次の関係にある。

$$S_{\mathrm{inc}}(\mathbf{Q},\omega)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-i\omega t}I_S(\mathbf{Q},t)\,dt. \tag{4}$$

高分子の運動を周期的なものと非周期的なものに分けて考えると都合が良い。厳密にこれら2種の運動を分離して扱うことには問題があるが，近似的には一般に妥当である。その場合には散乱函数はそれぞれの運動モードの散乱函数を使って次のように表わされる。

$$S_{\mathrm{inc}}(\mathbf{Q},\omega)=S_{\mathrm{inc}}^{(\mathrm{OSC})}(\mathbf{Q},\omega)\otimes S^{(\mathrm{RND})}(\mathbf{Q},\omega), \tag{5}$$

ここで，$\otimes$はωに関するコンボリューション積分を表わし，肩添字(OSC)と(RND)は周期的

モードと非周期的モードを意味する。この場合に，中間散乱函数は簡単にそれぞれの積で表わされる。

$$I_S(\mathbf{Q}, t)=I_S^{(OSC)}(\mathbf{Q}, t)\cdot I_S^{(RND)}(\mathbf{Q}, t). \quad (6)$$

非周期的モードをさらに2つに分けて考える。まずその一つは，平均的な意味での高分子の重心が並行移動的拡散をするようなものである。第二のものは，その平均的な重心が局在しており，高分子のセグメントが非周期的に揺動するものである。前者の例としては高分子鎖の液体中の拡散があり，後者の例には側鎖のジャンプ回転がある。前者に添字（tr）を付け，後者に（loc）を付けると，散乱函数と中間散乱函数は次のようになる。

$$S_{inc}^{(RND)}(\mathbf{Q}, \omega)=S_{inc}^{(tr)}(\mathbf{Q}, \omega)\otimes S_{inc}^{(loc)}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7)$$

$$I_{inc}^{(RND)}(\mathbf{Q}, t)=I_{inc}^{(tr)}(\mathbf{Q}, \omega)\cdot I_{inc}^{(loc)}(\mathbf{Q}, t). \quad (8)$$

一般に，局在揺動モードは常にエネルギー幅が無限に狭い $\delta(\omega)$ の部分を有しており，次のように書き表わすことができる。

$$S_{inc}^{(loc)}(\mathbf{Q},\omega)=A_0(\mathbf{Q})\delta(\omega)+\sum_{n=1}^{N} A_n(\mathbf{Q})L_n(\omega, \lambda_n) \quad (9)$$

ここで，$A_n(\mathbf{Q})$ は $\mathbf{Q}$ に依存する量で，$L_n(\omega\,;\lambda_n)$ は特性定数 λ_n を持つ一般に Lorentz 型の函数であり，N は有限または無限大である。

並進拡散運動の中間散乱函数は一般に次のように書くことができる。

$$I_{inc}^{(tr)}(\mathbf{Q}, t)=\exp[-Q^2W(t)/2], \quad (10)$$

ここで，$W(t)$ は t の函数で，拡散運動モデルに応じて次のようになる。

$$W(t)\propto t^{\beta}$$

単純拡散の場合には $\beta=1$ である。鎖セグメント間の相互作用を無視する Rouse モデルの場合には $\beta=1/2$ であり，無視できない Zimm モデルの場合には $\beta=2/3$ である。

これらの並進拡散による準弾性散乱ピーク幅の Q 依存性は，単純拡散では Q^2 に比例し，Rouse モデルでは Q^4 に比例し，Zimm モデルでは Q^3 の形となる。[1)]

3. 準弾性散乱分光器

これまでは，低エネルギーを対象とする高分解能分光器をパルス冷中性子源を用いて実現するのは難しいと考えられてきた。むしろ，パルス中性子源はエピサーマル領域にその有用性があると主張されていた。[7)] しかし，原子炉冷中性子源を持っておらず，加速器中性子源を使用することができる研究者にとっては，もしパルス冷中性子源によって所期の分光器を実現できれば，これは望ましいことである。ところで，パルス冷中性子源が低エネルギーの高分解能中性子分光に不向きであると考えられた主な理由は，冷減速材からの放出冷中性子パルス幅が過大に広いであろうと予測されたためであった。実際に 20 K メタンを冷減速材とした場合について調べた結果では，この場合にはそのパルス幅は予想よりもかなり狭いことがわかった。そして，適切な設計をするならば，μeV オーダーの分解能も実現する可能性があることがわかってきた。[8)] この場合における分光器の型式は，いわゆるパルス中性子源・逆転配置飛行時間法・結晶アナライザー型である。勿論，チョッパーなどの回転する装置を使用して，パルス特性を操作することが考えられるし，実際に，そのような提案もすでに出されている。[9)] しかし，どうせパルス線源を使うのであるから，差当りまずは複雑な附加的装置を使用しないで，所期の特性を達成できないかという探究路線をとり，一応の目的を達成できた。以下にその概要を簡単に述べる。

上記の型式の分光器では，散乱中性子の時間スペクトルは次式で与えられる。

$$\eta(t,\theta)=\text{const.}\int\int\Phi\left(E_1,t-\frac{l_2}{\sqrt{2E_2/m}}\right)\sigma(E_1\to E_2,\theta)R(E_2)dE_1dE_2, \tag{11}$$

ここで，θ は散乱角であり，$\Phi(E_1,\ t_1)$ は入射中性子スペクトルであり，$R(E_2)$ はアナライザーのエネルギー分解能である。この式の形から，分光器のエネルギー分解能 $\Delta\varepsilon$ は，飛行時間法による E_1 の決定における分散 $\Delta\varepsilon_1$ とアナライザーによる E_2 の決定における分散 $\Delta\varepsilon_2$ からなることがわかる。20 K メタン冷減速材について，$\Delta\varepsilon$ を計算した結果を図 1 に示す。この場合に，$R(E_2)$ は次式で計算した[10]。

$$R(E_2)=\text{const.}\int\int\int p(r,\Sigma,S)\delta[E_2-\hat{E}_2(r,\Sigma,S)]drd\Sigma dS. \tag{12}$$

この場合のアナライザーの寸法は，縦が約 12 cm で，横が約 9 cm として，所定の設計になっているものとしている。また，散乱試料から中性子検出器までの実効飛行路長 l_2 は 120 cm である。試料の形状寸法は，直径 1.4 cm の薄板円筒で，長さは 8 cm である。

図 1 からわかるように，数 m の飛行路を使えば 100 μeV オーダーの分解能となり，この場合にはかなり幅広いエネルギー窓幅と高感度を期待できる。また，約 30 m の飛行路を使えば 10 μeV オーダーの分解能となるが，中性子導管を使用する必要がある。前者が KENS に設置されている LAM-40 分光器であり，後者が LAM-80 である。約 150 m の飛行路を使うことができれば，現在

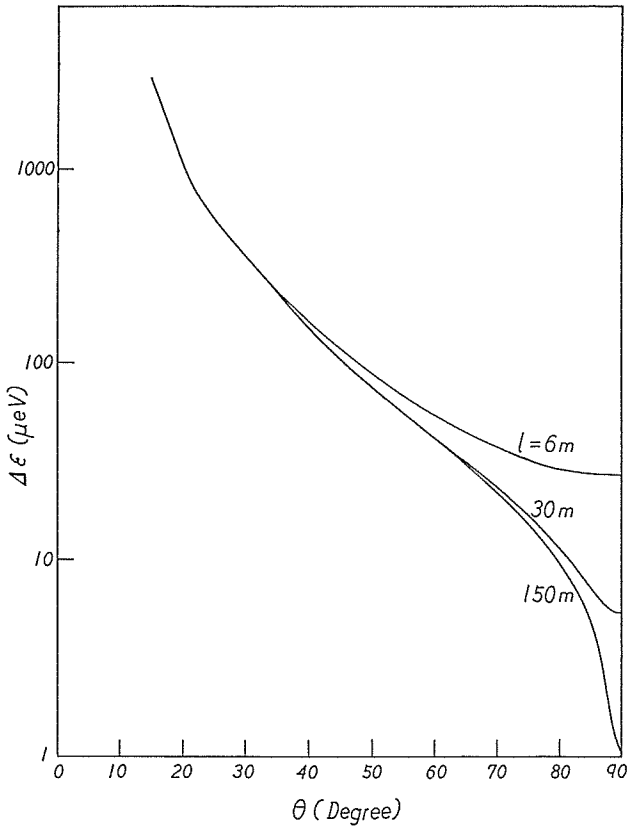

図 1　アナライザーの Bragg 角，飛行路長と分解能の関係

でも 2～3 μeV の分解能達成は可能であろう。

3. 1　LAM-40 分光器

図 2 に LAM-40 分光器の平面図を示す。この分光器では，Bragg 角が 39° であり，エネルギー分解能は公称 100 ないし 200 μeV である。実際に準弾性散乱ピークを解析する場合には，およそ数分の 1 の数 10 μeV までの値の変化を検出することができる。分光器の構成は全く同じ構造と機能の 8 台のアナライザーを組合せたものであり，1 つの散乱試料について散乱角を 16° おきに同時に 8 個の散乱スペクトルを測定することができる。また，散乱角は最小 8° から 136° の間の任意角をスキャンすることができる。分光器の本体は真空槽内に納められており，8 台のアナライザーは一体になって遠隔操作で所定散乱角にセットされる。結晶アナライザーはパイロリティック黒鉛を格子状に組合せたもので，1.2 cm 角の結晶片が特殊な曲面上に配列されている。[10] LAM-40 では，1 つのアナライザー鏡には縦 9 列，横 7 列で黒鉛結晶が並んでいる。また，LAM-40 のエネルギー窓幅が広いので，結晶の高次反射を除くために，図 2 に示すように厚さ方向が 6 cm のベリリウムブロックをフィルターとして使っている。

3. 2　LAM-80 分光器

図 3 に LAM-80 分光器の平面図を示す。この分光器では，Bragg 角が 80° である。公称エネル

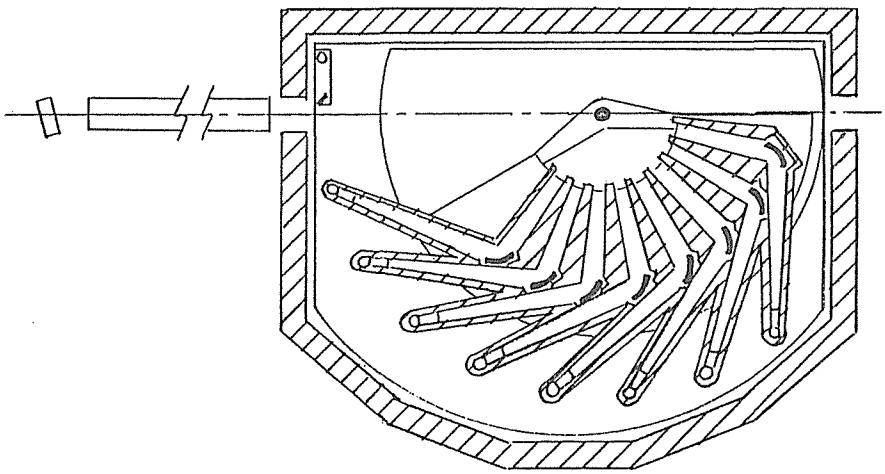

図 2　LAM-40 分光器の平面図

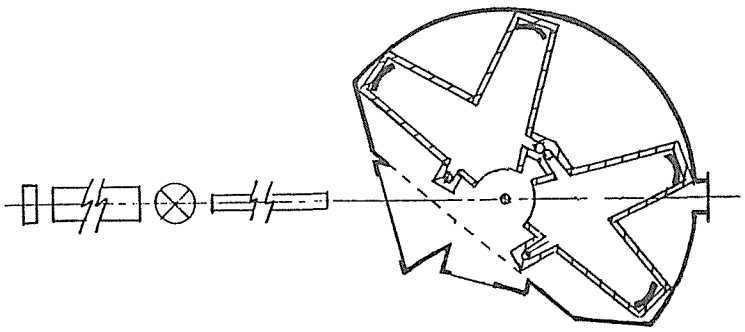

図 3　LAM-80 分光器の平面図

ギー分解能は10ないし20 μeVであるが，実際には数 μeV 程度までは充分に測定できる。図3に示すように，4組のアナライザーがあり，同時に4つの散乱角で測定できる。分光器本体は真空槽内に納められているが，LAM-80では真空槽が回転して散乱角を変化させるようになっている。アナライザー鏡は，LAM-40と同じ黒鉛結晶を縦9列，横8列に配列したものである。ベリリウムフィルターは使用していない。

3. 3 弾性散乱スペクトル

LAM-40，LAM 80ともに同じ散乱試料を使用することができる。この方式の分光器では，試料の寸法を変えることによって若干分解能が変化する。標準的な寸法形状は前に述べた通りである。弾性散乱スペクトルを見れば分解能特性を理解できるので，図4に円筒バナジウム試料の散乱スペクトルを示す。バナジウムの寸法は上記の標準寸法であり，厚さ0.5 mmである。

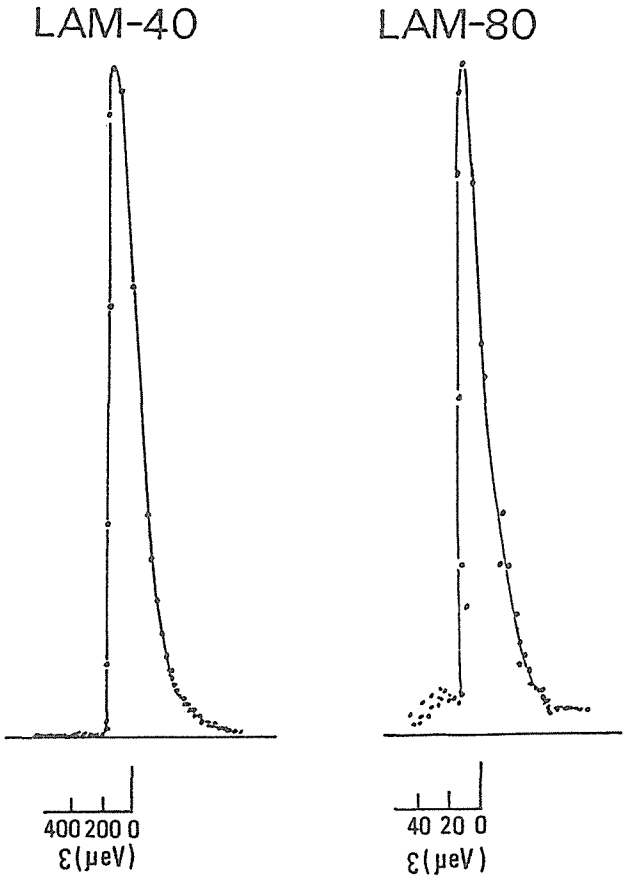

図 4 LAM-40とLAM-80によるバナジウム散乱スペクトルの測定結果

4. 高分子の準弾性散乱スペクトル

4. 1 主鎖の局在モード

図5と図6はポリイソプレンとポリブタジェンの散乱スペクトルをLAM-40で測った結果である。横軸はタイムアナライザーのチャネル番号であり，1チャンネル当りの幅は32マイクロ秒で

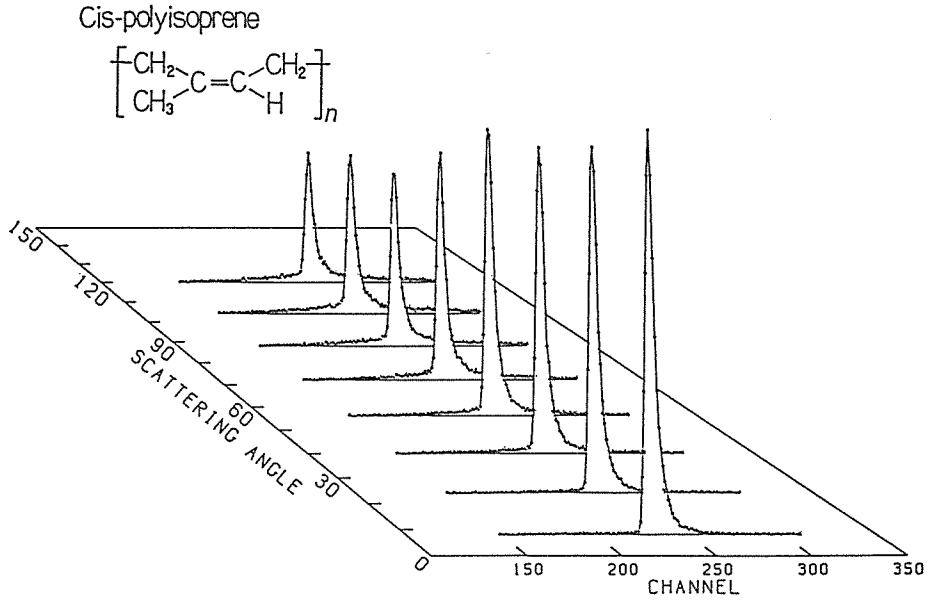

図 5 ポリイソプレンよりの散乱スペクトルの LAM-40 による測定結果

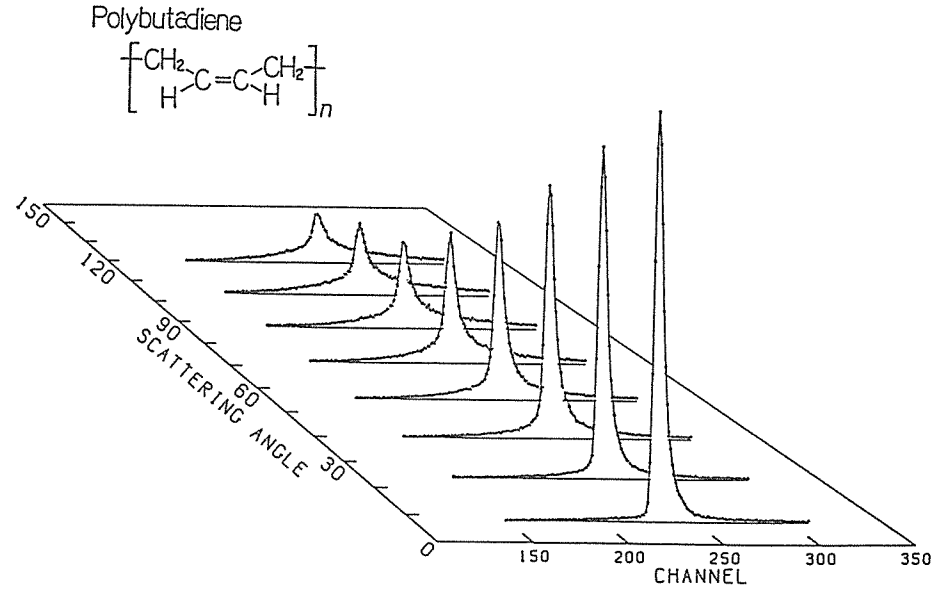

図 6 ポリブタジェンよりの散乱スペクトルの LAM-40 による測定結果

ある。これから，入射中性子の飛行時間が算出され，中性子のエネルギー変化量が決定される。高さ方向は各チャンネルのカウント数に対応する。図の奥行き方向に数個のスペクトルが描かれているが，これらは順次 16 度ずつ散乱角が異っている。手前の方が小さな散乱角のもので，奥の方が大きな散乱角のものである。即ち，手前から奥にかけて Q の値が増加する。

ポリイソプレンのスペクトルも，ポリブタジェンのものも，双方とも中心の鋭いピークと幅が広い裾の部分からなっている。この中心の鋭いピークを除いた残りの裾を構成する幅広い部分が，

高分子主鎖の局在モードに関連するスペクトルである。これらの，高さが低い幅広いピークの半値幅は若干変動はあるがほぼ同じ値を示しており，これは1ピコ秒あるいはそれより若干短い時定数のジャンプ的揺動の存在を示唆している。詳細な解析を行うためには，中心ピークの強度と裾の部分の強度の比がQに依存してどのように変化をするかを調べ，それと理論モデルとの対比を行う必要がある。予備的な解析の結果は，ジャンプ的揺動のサイト数が数個以内で極めて少数個であることを示している。1つの説明は，クランクシャフト回転の移動，またはキンクの移動が考えられるが，時定数が短いことおよびサイト数が極めて少数であることから考えて，この解釈には無理がある。むしろ，C-C軸まわり回転ポテンシャル内における障壁を越えることがない歪の重ね合せで，セグメントがジャンプ的ねじれを行っていると考える方が妥当である。

図5と図6に示すスペクトルは，いずれも室温で測定した。従って，ポリイソプレンは融点(T_m)以下でかつガラス転移点(T_g)以上にあることとなり，ポリブタジェンは融点以上にあることになる。この事は，前者の中心ピーク幅がQに依存していない事，および後者のものがQに依存して増大している事に反映している。この点については後で詳しく触れる。ここで重要な点は，中心ピークと裾の広いピークの強度比のQ依存が両者でかなり差異がある事である。この結果は，裾の広いピークがジャンプ的ねじれ揺動であるとした場合に，そのジャンプの代表的距離が，ポリブタジェンの方が長い事に相当する。この事は，ポリブタジェンが融点以上にあることからも，うなずける結果である。

4. 2 主鎖の並進モード

液状あるいは溶液内の高分子の並進拡散は局在モードに比べてはるかにゆっくりしており，このモードによる散乱ピーク幅は一般に極めて狭い。このために，(9)式に示すような局在モードの特徴，即ち，局在モードの散乱函数がδ函数成分を必ず含むことから，並進拡散をしている高分子からの準弾性散乱スペクトルの中心ピークは，ほぼ正確に並進モードの特徴を反映する事になる。固体高分子の場合には，$S_{inc}^{(tr)}(Q, \omega)$が$\delta(\omega)$だけになるために，中心ピークは$\delta$函数になる。

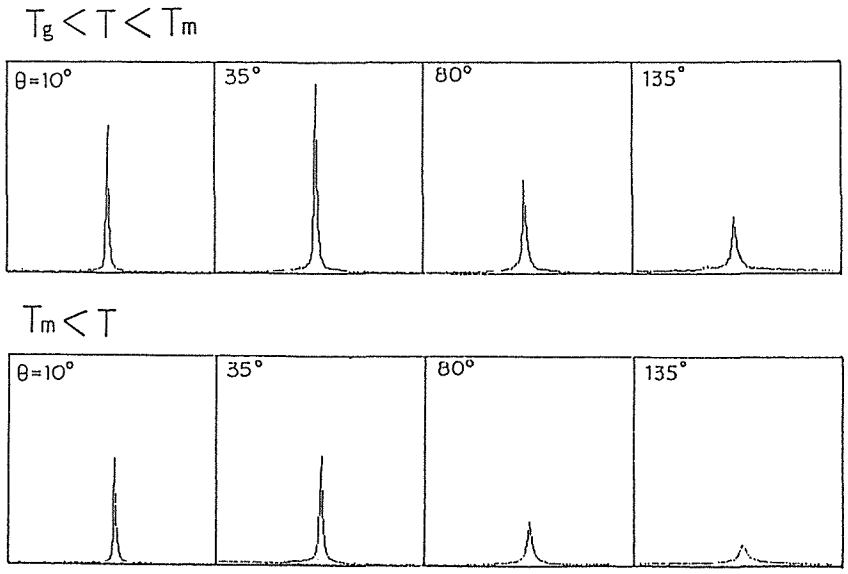

図7 融点の上下におけるポリブタジェンの散乱スペクトルのLAM-80による測定結果

この現象は，前節で述べたように，図5のポリイソプレンのスペクトルに現れている。ポリブタジェンの中心ピークの性質を調べる目的にとっては，LAM-40の分解能では不充分であり，LAM-80を使う必要がある。

図7に，融点の上下における，ポリブタジェンの準弾性散乱スペクトルをLAM-80で測定した結果を示す。このデータから，ポリブタジェンの中心ピーク幅のQ^2依存を求めた結果を図8に示す。この結果は，2章で述べた並進拡散運動モデルのどれとも合っていない。この不一致の理由については2つの事が考えられる。一つは，中心ピークは実際には，時定数がかなり短い局在モードとそれよりもさらに狭い並進拡散モードのピークからなっており，分光器の分解能の不足のために一つのピークに観測されたという解釈である。第2のものは，実際には，拡散運動モードは2章の理論モデルのいずれでも説明できない様相をしているという解釈である。データ数がまだ少数であるために確言できないが，もし後の解釈が正しければ，図8のQ^2依存の形から見て，並進拡散もジャンプ的であるように思われる。これを調べるためには，スペクトルプロフィルのより詳細な検討を行う必要がある。

4. 3　側鎖の回転モード

高分子では，メチル基あるいはその他の側鎖を持つものが多いが，これらの側鎖はやはり揺動的運動をすることが多い。特に，メチル基は低温の固相においてもジャンプ回転をしている。LAM-40あるいはLAM-80は，側鎖のジャンプ回転を測ることができる有効な装置である。その測定

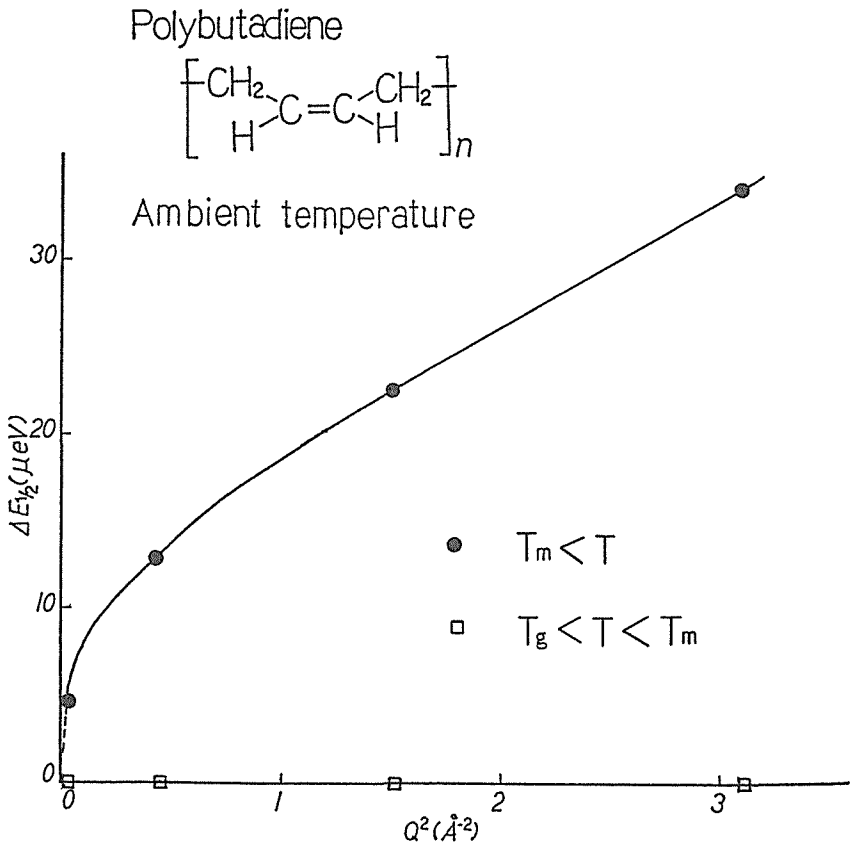

図 8　ポリブタジェンにおける並進拡散モードの散乱ピークのQ依存性

のためには，重水素置換を行って，目的とするメチル基だけを見えるようにする必要がある。この節の測定例としては，重水素置換した高分子試料の用意ができなかったので，固相メタノールを用いて実験を行った結果を示す。

メタノールは固相では水素結合で1次元的に連結した構造をしている。従って，固相メタノールのメチル基が置かれた状況は高分子内のメチル基が置かれた環境と良く似ている筈である。そこで，100 K の固相メタノールの準弾性散乱スペクトルを LAM-40 を用いて測った。測定スペクトルを図9に示す。図には，比較のために，バナジウムの散乱スペクトルも示してある。メタノールでは裾に広がりが見えるが，これがメチル基のジャンプ回転の存在を示している。時定数は数ピコである。この裾の部分を詳細に解析することにより，側鎖の動きに関して種々の情報が得られる。

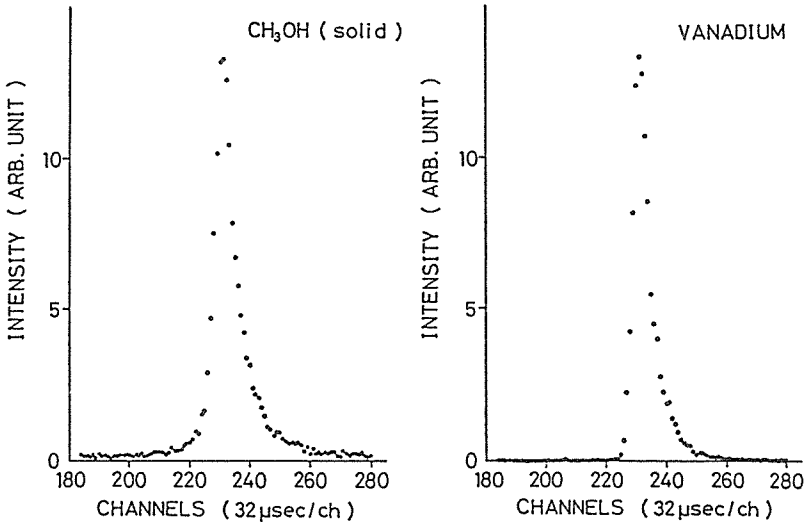

図 9 固体メタノール内のメチル基のジャンプ回転による準弾性散乱スペクトル

5. 今後の展望と結言

前章で示した幾つかの測定例は，LAM-40 および LAM-80 が，高分子の揺動運動を調べるために，極めて有力な装置であることを示している。準弾性散乱スペクトルプロフィルを詳細に解析することによって，高分子がミクロにどのように動いているかに関する情報を得る事ができる。この目的のためのスペクトルデータ解析コードの開発はほぼ完了しており，各種の高分子のデータについて解析作業を始めたところである。それらの結果については，いずれ報告する。

高分子主鎖の並進拡散の詳細を調べるためには，その特性時間が 10^{-9} 秒のオーダー程度かそれ以下であるために，μeV オーダーのエネルギー変化を測定する必要がある。LAM-80 では，前章で示したように数 μeV までの測定は可能であるが，上記目的のためにはさらに高分解能の分光器が必要である。3章で述べたように，加速器冷中性子源を用いてこの目標を達成することは，原理的には可能である。これについても，既に具体的な検討と予備的な開発を開始している。

謝　　辞

高分子研究へのLAMシリーズ分光器の応用に際して，その有用性の示唆とプロジェクト実施への強い支持をいただいた北大理学部三宅康博博士に感謝します。また，測定と試料の調製および有益な討論に関して，京大化学研究所金谷利治博士に感謝します。

参 考 文 献

1) T. Springer: Springer tracts in modern physics, **64** (1972).
2) J. S. Higgins: Developments in Polymer Characterization, **4** (1983) p 131.
3) K. Inoue *et al*: Nucl. Instr. and Meth., **192** (1982) p 129.
4) Y. Ishikawa: Proc. 4th Int. Collaboration on Advanced Neutron Source (1980), Tsukuba.
5) K. Inoue *et al*: Nucl. Instr. and Meth., **178** (1980) p 459.
6) K. Inoue *et al*: KENS Report-IV (1983) p 100.
7) C. Windsor: Pulsed Neutron Scattering (1982), AERE Harwell.
8) 井上和彦：北大工学部研究報告，**117** (昭59)，p 61.
9) J. M. Carpenter *et al*: Proc. 6th Int. Collaboration on Advanced Neutron Source (1982), Argonne (ANL), p 217.