研究用原子炉 JRR-3 に設置の中性子粉末回折装置の現状と将来 —HERMES/HRPD 合同ユーザズミーティングを通して—

深澤 裕, 大山 研司*
(日本原子力研究開発機構, 東北大学²⁾)

A Future Vision for Neutron Powder Diffractometers on Research Reactors

Hiroshi Fukazawa, Kenji Ohoyama*
(Japan Atomic Energy Agency, Tohoku University*)

ABSTRACT

This article reports the present condition and recent topics of neutron powder diffractometers, which located on Japan Research Reactor 3 at Tokai. Furthermore, we report activities of user's meeting. In this meeting, we have discussed a future vision for powder diffractometers on the Research Reactor.

Keywords: *Neutron, Structure, Powder Diffraction, Reactor*

1. はじめに

日本原子力研究開発機構(原子力機構)の研究用原子炉施設(Japan Research Reactor 3: JRR-3)に、現在、2台の中性子粉末回折装置が設置されており、年間100グループを上回るユーザーが中性子粉末回折(Neutron Powder Diffraction: NPD)の実験を実施している。原子力機構量子ビーム応用研究部門と東北大学金属材料研究所が各一台の回折装置を運用している(Table 1, Fig. 1)。

NPDの実験は、産官学の広い科学技術分野で実施されている。興味深い研究対象に取り組んできた研究者、技術者達が、NPDの実験、解析手法に目を付けて、新規に研究を開始する例が近年増えている。地球・惑星の大学研究者が岩石中の水素を調べたり、大手製造業の技術者がディスプレイ材料の構造を分析したりする等、その分野は幅広い。また、初めて中性子に関わる者でも、JRR-3で粉末回折データを測定し、Rietveld法[1, 2]等による構造解析を実施して原子座標等の構造パラメータを得て、さらには最大エントロピー法(Maximum Entropy Method: MEM)を用いて原子核密度分布を分析して成果を挙げている状況がある。その結果、NPDの分野は中性子科学への身近な入り口として、重要な役割を担っている。

一方で、構造解析研究の専門家等が、水素や酸素といった軽元素に着目して、いわゆる放射光X線の相補利用としてNPDの実験を開始する例も多く有る。プロトン伝導体や酸化物、水素化物等の研究は、これに該当することが多い。この場合、実験者は、より高いレベルで精密な構造解析に成功することを目指している。

Table. 1 Specifications of our neutron powder diffractometer. HRPD and HERMES located at our research reactor (JRR-3) in Tokai. WAND at the High Flux Isotope Reactor of the Oak Ridge National Laboratory is operated within the "US-Japan Cooperative Program on Neutron Scattering".

	HRPD	HERMES	WAND
Monochromator	Ge (331)	Ge (331)	Ge (113) (115)
Wavelength	1.82 Å	1.83 Å	1.50, 0.95 Å Multinode type (624)
Detector Bank	64 ³ He-detectors (1 inch)	150 ³ He-detectors (10 mm)	anodes and ³ He-detectors 0.2° pitch)
$Q_{\max}$	~6 Å	~6 Å	~12 Å
$\Delta d/d$	~0.2%	~0.4%	~0.8%
*Typical measuring time	10 h	40 m	10 m

*More than 10,000 neutron counts of main diffraction peaks were obtained from 2 g of powder ice. Reliable results as Fig. 3 were obtained from the maximum entropy analysis.

以上の例の様に、NPDの分野は、JRR-3に訪れて初めて回折データを測定する新規参加者から、世界中の大型実験施設にて精密構造解析で実績を挙げてきたプロフェッショナルまでが集まる幅の広い領域であり、東海村は、企業、研究所、大学といったスタイルの異なる研究者、技術者が集まる研究拠点となってきた。NPDの分野が見せるスペクトラムの広がり、中性子科学の中でも際立っている。

HERMES

WAND

Fig. 1 Neutron powder diffractometer: HRPD (Upper), HERMES (Middle) and WAND (Lower).

平成 20 年度は、大強度の陽子加速器施設 (Japan Proton Accelerator Research Complex: J-PARC) の運転が開始され、東海村で新たに 2 台の粉末回折装置が一般の利用に共せられる[3]。JRR-3 と J-PARC にて計 4 台の回折装置が稼働することで、質と量が伴った高いレベルの中性子ビーム環境が実現する。今、NPD の研究分野は飛躍的發展が可能な好機にあると言える。

本稿では、JRR-3 で稼働してきた粉末回折装置の現状と取り組みを概説するとともに、将来の展望について述べる。これまで、JRR-3 で NPD の実験を実施してきた利用者との交流の場 (ユーザーズミーティング) で、ユーザーの将来的なニーズ

やデマンドに耳を傾けてきた。次項でその様子を解説する。(深澤)

2. 定常炉中性子粉末回折ユーザーズミーティング

本稿筆者の深澤は、金属材料研究所が運用する粉末回折装置 (Kinken Powder Diffractometer for High Efficiency High Resolution Measurements: HERMES) [4]を利用して氷の構造研究を進めてきた[5]が、本格的な粉末回折実験が初めての経験であったので、HERMES 装置責任者の大山博士の協力を頂いたり、解析方法は現在茨城県の材料構造解析装置 (iMATERIA) の装置担当者である星川博士に教えて頂いたりしてきた。途中、原子力機構内部での部門間の移動を切っ掛けとして、機構が運用する高分解能粉末中性子回折装置 (High Resolution Powder Diffractometer: HRPD) [6]の装置担当者となり、HERMES で自身の研究を進めつつ、HRPD のユーザー支援を業務として担うことになった。

このような事情で HERMES と HRPD を両方使用することになったのだが、両装置のユーザー動向を見ていると、両方の装置を実験内容に応じて使

Fig. 2 The field of the research done by HRPD in '06 and '07.

い分ける事例があまり見当たらないことに気が付いた。ユーザーが互いの装置を行き来し合うようになるためには、両装置の合同ミーティングを開催して研究情報を交換しあう必要がある。そう感じていた折に、大山博士から、JRR-3 で今後設置すべき粉末回折装置の将来像、特に超大強度の粉末回折装置へのニーズを探る為の研究会を開催するとの話があり、2007 年 12 月 14 日に第一回の HERMES と HRPD の合同ユーザーズミーティングが催されることになった。50 名近くが原子力機構システム計算機センターに集まった。

HERMES と HRPD を利用したプロトン伝導体に関する研究について、東工大川路博士、名大長崎教授が各々講演された。電池関連材料と MEM の詳細について、東京理科大井手本教授、東工大八島博士、AGC セイメキカル伊藤博士が講演された。中性子粉末回折パターンから MEM を用いて原子核密度分布を分析する研究が、例えばプロトンの伝導経路の解明等に役立っており、材料の分野で非常に威力を発揮していることが強く認識

された。物質・材料研究機構 (NIMS) の泉博士からは MEM の解析方法についてのアドバイスを頂いた。フリーディスカッションでは、大山博士が、中性子と MEM を用いて材料研究を実施している研究者の将来的な粉末回折装置へのニーズを取り纏めた。MEM を用いてより精密な分析を行なう為には、十分な強度の回折ピークを得ておくこと、より沢山の回折ピークを得ておくことが求められ

Fig. 3 Scattering length density map of ferroelectric ice XI with hydrogen-ordered arrangement, which was obtained from the maximum entropy analysis.

る。その為、1) これまでより高い強度で測定が可能で、2) 散乱ベクトル Q のレンジの広い粉末回折装置を求む意見が多かった。

この様に第一回目のミーティングでは、MEM を用いて材料の微視的状态を研究する分野で、JRR-3 の超大強度粉末回折装置への高いニーズが存在することが確認された。そこで、第二回ミーティングでは、酸化物、水素系化合物の研究分野に焦点を当てて、成果の情報を交換するとともに、将来の回折装置に対するニーズについて議論した。これらの物質は Fig. 2 に示す様に、近年 NPD の分野で主要な研究対象となっている。70 名近くの参加者が NIMS 量子ビームセンターに集まった。泉博士と東北大門馬氏によって Rietveld 解析と解析・可視化等のプログラム (RIETAN-FP, VESTA[7] 等) に関して丁寧な解説が行なわれた。詳細は既に紹介してある[8]ので省略するが、原子力機構目時博士の司会でフリーディスカッションが行なわれ、超大強度粉末回折装置への高い期待が込められた意見が多く発せられた。企業からの参加も増えてきたが、その中から、JRR-3 での粉末回折データは散乱角度 (2θ) を横軸として回折強度を表示するデータが得られるので、日常的に X 線を利用している研究者、技術者にとって見慣れたデータ形式となっており、解析が容易との意見があった。また、中性子科学の辞典やハンドブック等の出版を要望する声があった。

以上、NPD の実験を実施しているユーザーとのミーティングを通して、将来のニーズが明らかに

なってきた。即ち、現行の HERMES と HRPD よりも十分に強度の高いデータが、広い Q レンジで測定可能な粉末回折装置である。(深澤)

3. HRPD の現状と取り組み

HRPD は、精密な構造解析を実施することを目的とした粉末回折装置であり、原子力機構の中性子ビーム研究のミッションをこなすことに加えて、現在、装置責任者の井川博士によるきめ細やかなユーザーサポートも行なわれ、産官学の広い分野のユーザーに提供されている。HRPD の利用は原子力機構の産学連携推進部が窓口となって随時受け付けており、現在、稼働日数に対し約 3 倍の利用希望がある。

本装置は、中性子回折データから MEM を用いて原子核密度分布を分析する研究に良く適している。HRPD ユーザーの大半が、泉博士が開発の Rietveld 解析プログラムである RIETAN-2000, REITAN-FP 等を利用して構造パラメータを求め、加えて同プログラムから MEM 解析用のファイルを生成させて、VESTA 等の可視化プログラムを利用して原子核密度分布を分析している。HRPD に

Fig. 4 Specifications of neutron powder diffractometer at JRR-3, J-PARC and so on [13].

は中性子を初めて利用するユーザーが多いものの、中性子科学への新規参入者が、HRPD で MEM を用いることで水素、プロトン等の微視的挙動を分析して成果が挙げられている。なお、HRPD では、筆者が水素の分析に用いた自作のプログラムや設定ファイル等をユーザーに提供している。

HRPD で MEM を用いて最初に水素の挙動を精密に解き明かした研究は星川博士によるガスハイドレートの構造解析[9]である。メタン分子や水分子を構成する水素の分布が明らかになり、本成果で用いられた手法はオークリッジ等の海外の中性子源施設でも高く評価されている。Fig. 3 に、氷試料中に発生させた水素秩序領域について筆者が

MEM を用いて明らかにした結果を示す。試料中に僅かに発生した水素秩序領域であっても、2 相解析を行なうことで、微小領域の構造が明らかに

Fig. 5 Hydrogen-gas cell (single-crystal sapphire) for neutron diffraction study.

なる。水素が結晶 c 軸方向に整列した様子が見られる。水素の整列により分極した氷結晶が宇宙に存在することを提唱した[10]。

以上の様に、HRPD は高分解能であることを生かして「MEM を用いた構造解析」や「水素の科学」の分野に貢献してきた。しかしながら、Fig. 4 で示す様に、J-PARC で本年度中に稼働する 2 台の粉末装置がより高い分解能を発揮することから、高分解能装置としての役割は終えたと言える。

一方で、「水素の科学」に関しては、HRPD にて水素雰囲気下で粉末試料を測定する等のニーズが多い。これを可能とする水素ガス加圧装置 (Fig. 5) の設置を進めている。県による安全審査に向けて準備をしており、審査実績を高めつつ、機構施設内で水素の研究を展開する環境を整えている。既に、量子ビーム応用研究部門の播磨地区や高崎地区で、放射光による水素化物の研究や水素センサーの開発等が行なわれており、連携を取りながら水素の科学を広く発展させたい。

また、東大の小松博士がパリエジンバラセルを設置して約 3GPa での回折実験を行なう等[11]、HRPD は高圧下での NPD の実験を推進する役割を担っている。非対称モノクロメーターの開発[12]、コリメーターの改良案等[13]、ビーム強度の増強を目的とした検討も行なってきた。詳細は、JRR-3・J-PARC 中性子実験装置整備計画検討作業グループ JRR-3 担当幹事の目時博士が将来計画案[13]をまとめたのでそちらを参考にされたい。

原子力機構では、HRPD に加えて、米国オークリッジ国立研究所 (Oak Ridge National Laboratory: ORNL) に高感度な粉末回折装置 (Wide-Angle Neutron Diffractometer: WAND) を運用している

(Fig. 1)。WAND は、世界最大級 (85 MW) の研究用原子炉に設置されており、HRPD の約 50 倍の強度を持つ。ORNL は Spallation Neutron Source (SNS) の稼働により米国で中性子ユーザーの集まる拠点になってきたが、SNS ユーザーから WAND の利用希望が多く有り、2008 年には 10 件近くの課題が実施される。通常の粉末構造解析を行なうものから、高圧装置の開発や予備測定、液体構造の研究等、内容は多岐に渡る。現在、アド

バンストマシン工場の泉妻氏が製作の制御プログラムを導入したり、波長を選択可能とするモノクロメーターを新設したりする等の整備を行い、オークリッジでの本格的な共用に向けて最終的な準備を進めている。ONRL では、WAND とは別に、原子炉に新たな粉末回折装置を建設しており、原子炉に 2 台の粉末回折装置が必要と判断されている。即ち、パルス中性子の利用と共に NPD 分野の研究者が増えることによって、原子炉での回折実験のニーズが増える状況がある。従って、HRPD に対して機構内外のニーズが有るまでは、装置本体や試料環境装置を改良しつつ、外部ユーザーの支援を行なうことに加えて、原子力機構が進める水素や高圧の研究装置としての役目を担っていきたい。(深澤)

4. HERMES の果たした役割と次世代角度分散型装置への夢

本稿では、東北大学金属材料研究所が所有する HERMES がこれまで果たしてきた役割を振り返り、そこから、中性子新時代において社会に必要とされる角度分散型装置のあり方を考えたい。

HERMES は、金研粉末回折装置 KPD のグレードアップ装置であり、KPD for High Efficiency and high Resolution Measurement の略称といわれている。(最後の S に命名時の苦労がしのばれる。) HERMES は、第 3 コリメーターを単純化して 150 本もの検出器を搭載することで、その名のとおりに測定効率の大幅な向上に成功した。一方、高分解能を標榜しているものの、実際には建設当時ですら中分解能というべき「そこそこ」のスペックであった。ところが、現在、毎年様々な分野からの新規参入を含むのべ約 70 グループが HERMES で実験を行い、毎年約 30 編の論文が発表されているという事実が、HERMES が物質科学に必要とされている事を証明している (Fig. 6)。特に近年は、イオン伝導分野で多くの美しい成果が発表されている。この状況をもって、HERMES は成功したと断言しても、失笑をかうことはあるまい。ではなぜ、突出したスペックをもたない「そこそこ」の装置である HERMES が成功したのだろうか。

超高分解能が必要となるピークサイエンスが興味深くかつ未来にとってどれほど重要かはいうまでもない。しかし、一方で、社会には超高分解能を必要としない無数のテーマが広大な裾野として広がっている。積分値で考えれば、この裾野が社会のニーズの大部分をしめているのではないか。そしてこの部分では、中性子が研究に有効としても経験者は決して多くない。筆者は、「そこそこ」の装置である HERMES が成功した理由は、この社会のニーズ、特に非経験者のニーズに積極的に答えたから、と考えている。実際、HERMES を通して初めて中性子に接するユーザーが非常に多いことからそれがうかがえる。

HERMES を社会のニーズをとりこめる装置にするために、建設当初から、誰にでも簡単に測定

ができ、自力で論文までもっていける装置を目指し努力と工夫をしてきた。実際、X線の経験のある実験家であれば、基本的には中性子未経験者でも HERMES で希望の研究ができる状況になっているはずである。幸い角度分散型装置は、中性子といえども見慣れた X 線回折装置と変わるところはなく、未経験者でも装置の構造、データの意味、必要な補正を容易に理解できる。これは角度分散型の大きな利点である。また、高い信頼性もつ RIETAN-2000 の存在もいうまでもなく大きい。ユーザーは RIETAN-2000 を用いてただちに自分の力でデータを解析し、論文にできるからである。HERMES にはこのような分かりやすさがあったので、同時期に Vega, Sirius というのはかに高分解能、大強度の優れた装置が充実したサポート体制で運営されているにもかかわらず、ユーザーが HERMES から離れていかなかったと考えている。このことから、共同利用装置では、ユーザーにとっての使いやすさも分解能、 Q 領域、強度に匹敵する重要ポイントであることが見えてくる。そして、HERMES の最大の意義は、使いやすい中性子を提供してきたことにあと筆者は思っている。

以上、HERMES がこれまで果たした役割を考えてみた。しかし、仮に今後も HERMES 向きのテーマがあるとしても、J-PARC+JRR-3 時代にふさ

Fig. 6 The publication and the research field done by HERMES (Aug. 2008)

わしく、かつ社会の要請に答える新しい装置は何かを考え、計画を立ち上げる時がきている。そこで以下に、ユーザーズミーティングの議論と HERMES の果たした意義をふまえ、次世代装置についての私見をのべたい。あるいは、資金の背景がない以上、夢、というべきだろうか。

J-PARC の SHRPD で見事に世界最高分解能を達成した以上、角度分散型装置で超高分解能を目指すのは無意味であり、また Q 領域の広さにおいても J-PARC の装置が圧倒的に有利である。このため、この 2 点を次世代角度分散型装置の主要スペックにする必要はない。従って、目指すべきものが大強度型となるには自明といっている。原子炉出力は変えられない以上、技術的に実現可能な大強度型計画は、大面積二次元検出系 (2D-PSD) を装備した粉末回折装置を炉室内に設置することである。類型の装置として例えば ANSTO の Wombat がある。2D-PSD については韓国が高い技術を持ち積極的に開発研究を展開しているので、アジアの力を結集して新装置を建設するという夢のある道もありえよう。

乱暴な見積もりだが、このような装置は HERMES に比べ 100 倍程度の実効強度が期待できる。なぜなら、二次元検出系の導入によりスキャンが不要になること、デバICON上での積分が可能になることから、ここで HERMES の 10 倍以上の効率が得られ、さらに、炉室の中性子束は T1 ガイドより一桁高いと期待できるからである。また、2D-PSD の位置分解能を仮に 4mm とすると、試料-検出器間距離 1.6m 程度にすれば、第 3 コリメーターとしては HERMES の 2 倍の高分解能を期待できる。もちろん実現には、資金だけでなく、いくつかの技術的な努力が必要である。まず、可能なかぎり大型のモノクロメーターを導入し、かつ中性子光学デバイスを用いて炉室の強い中性子束を有効に試料に輸送する必要がある。また、炉室ではバックグランド対策が本質的に重要なので、スウィングコリメーターを含む洗練された対策機構が必要となる。さらに、複数のモノクロメーターを装備し、実験の必要性に応じて、ユーザー自身が高分解能モードと大強度モード、広 Q モードを簡便にすばやく選べる事も、ユーザーの興味を満たす上で重要である。

大強度化が研究の地平を押し広げるのはいうまでもない。たとえば HERMES でも容易ではない MEM 解析目的の測定を、マシンタイム内に多数行う事ができる。MEM 解析につきもののフェイクを排除するには他の物理量との注意深い比較が必要だが、それには中性子でも十分な数の測定点が必要である。HERMES より遥かにつよい大強度装置はそれを可能にするので、イオン伝導現象の直接解明に重要な装置となろう。また、最近 HERMES で走査型回折実験を実用化し、材料中の局所構造研究が可能となったが、強度不足のため測定領域を数 mm 以下にすることができない。この点、大強度回折装置ならば局所構造を 1mm 角以下の微小領域で測定が可能となるので、他の走査型測定、たとえば走査型 SQUID 法との比較を高密度で行うことができるようになり、材料科学に新たな視点を付け加えることになる。

ここで、根源的な問題として、そもそも J-PARC 時代に原子炉粉末回折装置は不要ではないか、と

いう指摘があろう。ごく近い将来 J-PARC が強度でも原子炉を凌駕することが期待されており、上記のような実験はすべて J-PARC でも可能だからである。しかし、この点について筆者は、「そこそこ」の装置 HERMES の成功の意味を考えたとき、日本の社会にとって角度分散型のニーズは将来においてもかわらずに高いと考えている。どの分野においても日本は物作りにおいて高い国際競争力をもっている。物作りには構造物性研究が必須なのであり、特にエネルギー関連分野では中性子回折を必要としている。従って、物作り研究者にとって使いやすく分かりやすい装置は社会から常に求められている。もちろんパルス源でもそれは十分に実現可能だが、角度分散型の使いやすさ、自分で実験の全てを把握できる分かりやすさは、物作り研究者の大部分をしめる中性子未経験者の参入をごく容易にする。新たなユーザーが中性子回折に習熟しいくなかで、J-PARC のパワーユーザーも生まれてくることだろう。この意味で、物作り研究者へ顔をむけたとき、角度分散型回折装置は日本にこそ必須の装置ではないだろうか。(大山)

5. まとめ

本稿では、JRR-3 に設置の粉末回折装置の現状と取り組みを解説すると共に、ユーザーズミーティング等を通して、将来的に社会のニーズをとりいれ続けるには、定常炉において超大強度粉末回折装置を建設する必要があることを概説した。第3回目のミーティングは、磁性の研究を話題の中心にして開催し、超大強度粉末回折装置で展開可能な新たな研究テーマについての議論をさらに深める予定である。

NPD の研究分野は、中性子科学の中においても他分野からの新規参入が容易に可能な領域で、J-PARC の稼働によって近く飛躍的な発展が期待される。大学、研究所のみならず企業から参入する例も多い。社会からのニーズを受け入れ、中性子による物質科学を押し広げていくことが粉末回折装置の運用に関わる者の責務と感じている。また、原子力機構の長期的な将来ビジョンとして、次世代の研究用原子炉を求める議論が始まっている。今後、定常炉原子炉に設置の粉末回折装置の将来像についてさらに議論を深めていきたい。皆様のご協力を期待しております。

6. 謝辞

執筆の機会を与えてくださった、NIMS の茂筑博士に感謝致します。HERMES/HRPD 合同ユーザーズミーティングの開催に多大なご協力を頂いた NIMS の北澤博士、原子力機構の目時博士、東北大金研の後藤孝先生に感謝致します。WAND の開発に尽力頂いたアドバンストマシン工房の泉妻氏に感謝致します。

参考文献

- [1] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford, (1993).
- [2] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum **321–324**, 198 (2000).
- [3] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/applying/koubo.html>
- [4] K. Ohoyama, T. Kanouchi, K. Nemoto, M. Ohashi, T. Kajitani, and Y. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3319 (1998).
- [5] H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, and Y. Ishii, J. Cryst. Growth **282**, 251, (2005); H. Fukazawa, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, N. Igawa, and Y. Ishii, Physica B **385–386**, 113 (2006).
- [6] 森井幸生, 日本結晶学会誌, **34**, 62 (1992).
- [7] http://www.geocities.jp/kmo_mma/
- [8] 大山研司, 日本中性子科学会誌「波紋」, **18**, 165 (2008).
- [9] A. Hoshikawa, N. Igawa, H. Yamauchi, and Y. Ishii, J. Chem. Phys. **125**, 034505, (2006).
- [10] H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos, and J. A. Fernandez-Baca, Astrophys. J. Lett. **652**, L57 (2006); Science **315**, 18 (2007); 深澤裕, 日本惑星科学会誌(遊・星・人) **16**, 7-12 (2007); 日本中性子科学会誌「波紋」 **18**, 97 (2008); 低温科学, in press.
- [11] 小松一生等, 日本高圧力学会誌「高圧力の科学と技術」, **18**, (2008).
- [12] 山内, 石井, 井川, 深澤, 内海, JAEA-Research 2008, in press.
- [13] JRR-3・J-PARC 中性子実験装置整備計画検討作業グループ「JRR-3 と J-PARC/MLF における中性子実験装置の役割分担と連携及び JRR-3 の中性子散乱実験装置に関する将来計画」2008 年 5 月.