1. J-PARC で展開される中性子科学

粉末回折装置の概要と構造科学・材料開発に与えるインパクト

茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター設立準備室 石垣 徹, 星川晃範

茨城大学大学院理工学研究科 米村雅雄

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 神山 崇, 鳥居周輝, 森嶋隆裕

日本中性子光学 大石亮子

Toru ISHIGAKI, Akinori HOSHIKAWA, Masao YONEMURA, Takashi KAMIYAMA, Shuki TORII, Takahiro MORISHIMA and Ryoko OISHI: Neutron Powder Diffractometers in J-PARC and Its Impact for Materials Science or Materials Developing

Here we describe two neutron powder diffractometers, iMATERIA and SHRPD, at the Materials and Life Science Experimental Facility in J-PARC. iMATERIA (IBARAKI Materials Design Diffractometer) has been constructed to be a high throughput versatile diffractometer enabling materials scientists to use it like a chemical analytical instrument in their material development processes. Typical measuring time to obtain 'Rietveld-quality' data is several minutes for the sample size of laboratory X-ray diffractometer. On the other hand, SHRPD (Super High Resolution Powder Diffractometer) has been constructed by J-PARC to promote the best science using the best resolution in the world ($\Delta d/d = 0.03\%$). Two instruments will be ready by the Day-One.

1. はじめに

粉末回折法は、基本的な測定法であり、X線粉末回折法は研究開発から製造現場まで広く用いられている。しかしながら、中性子粉末回折法については、高温超伝導体の結晶構造の決定などを経て有用性が認識され、最近ではMEM法を用いたイオン伝導経路の推定などにも広く用いられ始めている。しかしながら、強度の点からくる問題点(測定時間・試料量etc.)から、これまでの利用は限られた学術利用中心にとどまっていた。J-PARCが完成すると、中性子の強度が約100倍となることから、強度・分解能の問題が解決されることになり、粉末中性子回折の新たな発展が期待されている。

1.1 J-PARCの粉末回折装置

J-PARC・物質・生命科学実験施設(MLF)には、2台の粉末回折装置が建設中である。1台は茨城県が建設する茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)で、平均 d 分解能 $\Delta d/d = 0.16\%$ となる汎用回折装置である。もう1台は、KEKが建設する超高分解能粉末回折装置(SHRPD)で、 $\Delta d/d = 0.03\%$ の分解能を有している。中性子回折装置としては、世界最高級の分解能であり、放射光の粉末回折装置の分解能にせまる装置である。以上の2台に加えて、 $\Delta d/d = 0.3\%$ の全散乱解析装置、およびJAEA建設の残留応力解析装置(匠)も、各々高強度粉末回折装置・制限視野粉末回折装置とみなすことができるので、利用者は4台

の粉末回折装置を分解能・強度および目的に応じて使い分けることが可能となる。(図1)

1.2 産業界への広がり期待

実験室系粉末X線回折装置は、学術研究ばかりではなく、企業の材料開発研究現場においても広く用いられている。これらX線装置の利用者の中には、燃料電池材料、リチウム電池、セメントなどといった機能材料および構造材料を対象としている者が少なくないと考えられるが、これらの機能材料は軽元素を含む材料が多いため、X線回折ではこれら軽元素に関する十分な情報を取り出せず苦慮していることも少なくない。その意味では、企業の材料開発現場にいる人たちも、中性子回折の潜在的な利用者ではあるとも言えるが、実験室X線に比べて、手軽に(中性子の知識を要求されずに)、迅速に(必要なときに)測定をすることができないという、これまでの中性子施設利用が有していた問題により、中性子回折の利用者とは、なり得ていないのが現状である。J-PARCの強度に加えて、中性子利用のシステムを確立することができれば、化学分析のような身近な評価手段として利用することが可能となり、中性子回折の産業界における利用者の増大が期待できることになり、さまざまな物質の基礎研究に貢献できるうえ、産業応用(材料開発・物質探索)へのインパクトは非常に大きくなると考えられる。

1.3 茨城県の装置計画

茨城県は、「サイエンスフロンティア21構想」のもと、

図1 相対強度と分解能 ($\Delta d/d$) による世界の代表的な粉末中性子回折装置の比較. (Comparison of neutron powder diffractometers.)

J-PARCを核とした中性子の産業利用を先導するため、J-PARCの稼働開始時期に合わせて県独自に中性子ビーム実験装置 (iMATERIA) を整備することを決定した。本装置を幅広く産業界に開放することにより、産業界の研究ニーズ (ナノテクノロジー・材料分野、特に金属、超伝導材料などの無機材料の構造解析) に的確に対応し、J-PARCから新たな産業応用の促進を図ることとしている。

2. 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA)

材料の研究において中性子回折に求められるものは、(1) 新規開発材料の結晶構造を明らかにする、(2) 構造と機能 (物性) との相関を明らかにしていく、そして (3) 構造変化と機能の向上 (特に実用材料における) との関係を明らかにしていくことにあると考えられる。このような目的においては、超高分解能の装置は必ずしも必要ではなく、むしろ、0.1 %程度の分解能、高強度、広い d 領域が測定可能といったことがマッチングした装置が必要である。このことは、 $\Delta d/d = 0.1$ % (背面バンク) であった、KENSのSirius¹⁾において、いくつかの優れた研究 (リチウムイオン電池材料²⁾・燃料電池材料³⁾・水素吸蔵合金⁴⁾・強誘電材料⁵⁾など) が実施されていることから明らかであろう。

iMATERIA (図2) は、このような考え方から、中分解能・高能率回折装置として考えられており、ISISのGEMやKENSのVegaよりは分解能を高く設定し、Siriusに比べて広い d 領域の測定を可能としている。

iMATERIAのビームラインには、 T_0 チョッパー 1 台、波長制限チョッパー (Disk Chopper) 3 台と、14 m 分の中性子ガイド管 (ストレートガイド) が設置される。装置パ

図2 iMATERIAの概略図. (Schematic view of iMATERIA.)

ラメータを表1に示す。種々の測定と広い d 領域の測定を目標とするため、平均分解能 $\Delta d/d = 0.16$ %の背面検出器バンクをはじめとして、90度検出器バンク、低角検出器バンク、小角検出器バンクの4つの検出器バンクを配している。これらの検出器バンクを用いることで、分解能が変化しながら、広い d 領域をカバーすることになる。

広い d 領域測定と高強度測定を満足させるため、チョッパーの回転速度を変更することで、3つの測定モードを設定している。中性子パルスの発生周期は25 Hzであるため、通常各チョッパーの回転数も25 Hzとしている。この場合、背面検出器バンクで $0.18 < d(\text{\AA}) < 2.5$ の範囲が測定可能となる。さらに、各検出器バンクを用いることで、 $2.5 < d(\text{\AA}) < 400$ の範囲が測定可能である。 T_0 チョッパーの回転数を50 Hzに増加させることにより、背面検出器バンクにおいて $d_{\min} = 0.09 \text{ \AA}$ ($Q_{\max} < 70 \text{ \AA}^{-1}$) までの領域

表1 iMATERIAの装置パラメータ。(Instrumental parameters of iMATERIA.) L2は試料-検出器間距離, d は3つの測定モードでカバーされる最大の d 領域.

L1 (中性子源から試料までの距離)		26.5 m
T_0 チョッパー位置		10.53 m
波長制限チョッパー位置 (Disk Choppers)		7.5 m (double) 11.25 m (single) 18.75 m (single)
背面検出器 バンク	2θ	$150^\circ \leq 2\theta \leq 175^\circ$
	L2	2.0~2.3 m
	d	$0.09 \leq d(\text{\AA}) \leq 5.0$
	平均分解能	$\Delta d/d \sim 0.16\%$
特殊環境検出器 バンク	2θ	$80^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
	L2	1.6 m
	d	$0.127 \leq d(\text{\AA}) \leq 7.2$
	平均分解能	$\Delta d/d \sim 0.5\%$
低角検出器 バンク	2θ	$10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
	L2	1.4~4.0 m
	d	$0.37 \leq d(\text{\AA}) \leq 58$
小角検出器 バンク	2θ	$0.7^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$
	L2	4.5 m
	d	$1.69 \leq d(\text{\AA}) \leq 800$

の測定が可能になり (High- Q モード), 結晶質試料の局所構造解析 (PDF (二体相関関数) 解析) に, 効果的なものとなる. d の大きな領域を測定する場合, 波長制限チョッパーの回転数を 12.5 Hz に減少させる (Wide- d モード). このとき, $0.18 < d(\text{\AA}) < 5.0$ の範囲が $\Delta d/d = 0.16\%$ の分解能で測定可能で, $0.18 < d(\text{\AA}) < 800$ の範囲がカバーされる. このモードは単位格子の大きな物質の測定や磁気構造解析, ナノ構造解析に, 有効になるものと考えられる. ただし, 発生した中性子の1パルスおきの測定になるため, 測定時間は標準モードの倍となる.

2.1 迅速な測定のために

試料位置での中性子強度は, 3.5 Å 付近で KENS の Sirius の約 100 倍と見積もられている. リートベルト解析を行うための標準的な強度のデータを測定するために必要な測定時間は, 実験室 X 線回折装置で用いられる数百 mg の試料量で, 10 分程度と考えられている. それゆえ, 材料研究者・技術者は, 材料開発プロセスにおいて, 中性子回折実験を化学分析と同じような手軽さ (測定時間・試料量) で行うことが可能となるはずである.

通常, 試料は真空槽中に設置されるが, 測定時間が短くなったことにより, 従来の数十個程度の試料を真空槽内にセットする試料交換機構では, ビームシャッター操作や真空操作などに費やされるロスタイムが測定時間と同程度になってしまうことが予想されるうえ, 1 日に何度もその作業を行う必要が発生する. そのため試料を遮蔽体外部の保管庫にセットし, 搬送機構, ゲートバルブなどを通して, 真空槽中の試料位置に順次搬送し, 測定後保管庫まで搬出する試料搬送・交換機構を用意する. 室温の測定だけが連続する場合, この試料搬送・交換機構を用い

れば, ビームを止めることなくほぼ連続して測定を継続することが可能となる.

2.2 試料環境装置の整備

材料の研究においては, 多様な外場に対する応答を検討することも重要であると考えられる. iMATERIA においても, 標準的な試料環境 (温度 (低温・高温)・高圧・磁場・化学反応セル) を整備する予定であり, ユーザーは必要に応じて, その試料環境を利用することが可能となる. 特に, TOF 装置であることから, 90 度検出器バンクを利用して, 試料の周りの容器などからの反射をカットした状態での測定も可能である. また, 特殊な環境を要求する場合, ユーザーが製作した試料環境セルなどをもちこんでの測定も可能である. 真空槽の上面のフランジ径を 955 mm と大きめに設計しているのので, 比較的大きな試料環境を真空槽に入れることも可能である.

J-PARC のデータ集積系では, イベントモード測定を採用するため, 条件を止めながら測定を行う多点測定ばかりでなく, 化学反応のような *in-situ* の時分割測定も可能である. この場合, 測定後に強度と必要な分割時間を考えたうえで, ヒストグラム化したデータを構築することが可能となる.

さらに, コンビナトリアルケミストリーシステムも検討されている. コンビナトリアルケミストリーシステムは, 多数の試料の自動交換装置・*in-situ* 試料合成システムと解析システムの組み合わせとして考えられる. このシステムでは, あらかじめ組成を変化させておいた複数の原料を試料交換ロボット中に準備しておき, 適当な組成の試料を選択して, 試料合成を開始するとともに, *in-situ* で中性子回折実験を行う. 測定終了後, 自動的に解析が実行され, 原子間距離などの構造データより, さらに最適な試料の組成が検定される. その組成の原料を用いて再び合成・測定・解析が繰り返され, 最終的に考えている構造が得られる. 試料組成・合成条件などを決定していくシステムである. DSC (デザインー合成ー評価) サイクルを 1 台の装置の中で行ってしまうとも言えるであろう. この結果を実際の材料の設計へと反映していくことで, 材料開発の効率化が推進されるものと考えられる.

2.3 ユーザー利用推進のために

利用システムの整備は, 潜在的ユーザーを実際のユーザーへと移行させるための, ある意味最も重要な事項である. 装置を利用したいが中性子回折に詳しくないユーザーのためのサポートシステムを構築する必要がある. 定期的な講習会やトライアル実験, 随時受付システム, メールイン利用サービスなどが挙げられるが, このような利用システムのあり方についても, 検討が行われている.

2.4 解析ソフトウェアの整備

複数の粉末構造解析ソフトウェア, 結晶構造データベース, 可視化ソフトウェアを結合させた, 解析ソフトウェア

図3 ソフトウェアパッケージの概念図。(Concept of powder diffraction software package for materials science.)

パッケージは、材料の構造研究に非常に有効なものである(図3)。データの预处理や解析ソフトウェアごとの取り扱いに関する、経験的情報の存在が粉末中性子回折を難しいものとしている。しかも、そのようなデータの预处理などは、研究対象によって異なる場合が多い。例えば金属材料のデータを解析する場合と水素貯蔵合金のデータを解析する場合では、異なる処理を必要とする場合が多々存在している。ソフトウェアをパッケージ化することで、そのような部分をソフトウェアの中に組み込んでいくとすれば、ユーザーは、複数のソフトウェアを組み合わせる際に必要とする経験的な知識を必要とせず解析を進めることが可能となる。また理論計算パッケージも組み込むようにできれば、1つの解析環境で、中性子回折、X線回折、シミュレーションを直接比較することが可能になる。現在、ピークサーチプログラム、構造データベースおよび検索プログラム、リートベルト解析プログラムについてコード化が進んでいる。また、GUI化も進みつつある。

3. 高分解能粉末中性子回折装置(SHRPD)

SHRPD (Super High Resolution Powder Diffractometer) (図4)は、既存の粉末回折装置では不可能な研究領域の開拓を目指す、従来にない超高分解能型(最高分解能を0.03%)の回折装置である。MLF建家の外に新たにビームライン建家を建設し、長尺のスーパーミラーガイド管により、中性子の輸送ロスを最小限にして100 mの飛行長を実現させ、最高分解能を達成させる(表2)。経費の関係で当面基本部のみ建設するため、当初Siriusの真空槽をリサイクルするなど検出器立体角は小さいが、3つの研究目標分野、1) 外場などの変化による微少構造歪みを検出して構造物性を展開、2) 複合材料、ハイブリッド材料、超日本結晶学会誌 第50巻 第1号(2008)

図4 SHRPDの概略図。(Schematic view of SHRPD.)

表2 SHRPDの装置パラメータ。(Instrumental parameters of SHRPD.)

L1 (中性子源から試料までの距離)		92 m
波長制限チョッパー位置 (Disk Choppers)		7.1 m (single) 12.75 m (double)
背面バンク	2θ	150° ≤ 2θ ≤ 170°
	L2	1.9 ~ 2.5 m
	d 最高分解能	0.4 ≤ d (Å) ≤ 4.0 Δd/d = 0.03%
広角バンク	2θ	10° ≤ 2θ ≤ 100°
	L2	2.0 ~ 4.5 m
	d 分解能	1 ≤ d (Å) ≤ 60 Δd/d = 0.1 ~ 2%

分子など複雑な構造をもつ機能性物質の構造研究、3) 医薬品などの有機物質構造解析、のうち、1), 2) を集中的に行う。その後、フルインストールを達成することで、強度

と分解能の達成を図る。高分解能化は情報量を飛躍的に増大させるが、さらに強度を増大させることで、未弱な信号を統計的に有意な情報にする。また、フルインストール時には、粉末装置として高いクオリティの構造因子を得ることを目指して、バックグラウンドの減少も計画されている。結晶性の低い材料の構造解析にはほかの2台の回折装置の利用が望ましいが、課題によっては、結晶性を改善してでもこの装置を利用するだけの価値がある。一方、高いクオリティのデータから新しい構造情報を取り出す方法の開発にも取り組んでいるが、当面は、2.4節に述べたように、ユーザー支援ソフトの充実を優先している。

4. 粉末中性子回折装置による構造研究

粉末中性子回折装置の研究および測定の対象となる材料は、その形態が多結晶、結晶質を問わずさまざまな材料を網羅し、多岐にわたる。すなわち、無機材料、金属材料、有機材料にまたがる。用途および応用の観点から分類すると、

電気・電子・光学材料：誘電体、絶縁体、圧電体、半導体、電子導電体、超伝導体、イオン導電体、磁性体、発光・受光・光記録材料、通信材料、透明導電材料、フォトンクス材料、メモリ材料……

環境・エネルギー関連材料：触媒材料、イオン導電体、エネルギー変換材料、ナノ・萌芽材料、熱電材料、水素吸蔵・電池材料、超伝導材料、原子力材料、形状記憶材料、耐熱材料、インテリジェント材料、クリーンエネルギー材料……

構造材料：非酸化物高温・構造材、酸化物高温・構造材、コンポジット・複合材料、セメント・コンクリート、高温腐食関連材料、金属間化合物材料……

生体関連材料：金属系生体材料、リン酸カルシウム系生体材料、酸化物系生体材料、コンポジット、歯科材料、医療用材料、生体適合・安全性材料……

と非常に幅広い。また、製品を構成する材料だけではなく、製品やその一部の材料を製作する材料の合成プロセスにおける相変化、結晶構造変化も重要である。ゾルゲル法、共沈法、熱処理を行っている際の変化についても重要な情報である。温度、圧力、電場、磁場などによる外場による材料の微小応答も重要な課題である。また、小角バンクを用いたナノ構造、短波長中性子を用いることで求められる局所構造なども、結晶構造に限らず、材料の特性と関連がある。iMATERIAでは多岐にわたる大量の試料と課題に対応することも可能である。さらに、ナノ構造・局所構造を含めた構造の総合的な構造研究が可能となる。

4.1 有機物質の粉末構造解析への展開

タンパク質をはじめとする、有機物の構造解析には、単結晶を用いるのが普通である。しかし、温度や環境条件の変化に伴う構造変化の測定や単結晶合成の困難な場合に

は、粉末回折を用いる必要が出てくる。

近年、ヨーロッパを中心として、放射光粉末X線回折を用いたタンパク質の構造解析への試みが進んでいる。^{6),7)} Direct Space法^{8),9)}などの先端的解析手法の整備やリートベルトプログラムの改良により、複雑な構造の解析も可能となってきた。中性子回折の場合、非重水素試料を用いた場合、水素の非干渉性散乱からくる高バックグラウンドの影響から、統計的に有意な情報を取り出すために、非常に長時間の測定が必要となる。測定時間に加えて、解析の問題もあり、これまで中性子回折の利用はそれほど進んでいなかった。しかしながら、現在最強のパルス中性子源であるISISにおいて非重水素試料の長時間測定が行われるなど、積極的な取り組みが始まっている。

粉末中性子回折を用いた有機物の構造解析を実用レベルに到達させるには、装置の高度化と先端的解析手法の開発が不可欠である。これらの取り組みが成功し有機物の構造解析に大きな進展があることを祈りたい。

5. おわりに

iMATERIAは単なる高能率粉末回折装置にとどまらず、ナノ構造解析、局所構造解析に対しても利用可能な装置となる予定であり、解析ソフトウェアの整備と合わせて、材料の結晶構造の理解を通して機能性材料の開発を推進していく装置となる。SHRPDは超高分解能の装置として、既存の粉末回折装置では不可能な研究領域の開拓を目指す装置となる。

両装置とも、2008年の中性子ビーム供用開始時から稼働を開始するデイワン装置の1台とすべく、建設が進行中である。

文 献

- 1) T. Kamiyama et. al.: *Physica B* **213&214**, 875 (1995).
- 2) T. Kamiyama et. al.: *Appl. Phys. A* **74**, S1219 (2002).
- 3) S. Takai et. al.: *Solid State Ionics* **148**, 123 (2002).
- 4) Y. Nakayama et. al.: *J. Alloys Compd.* **316**, 284 (2001).
- 5) Y. Noguchi et. al.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7062 (2002).
- 6) R. B. Von Dreele: *Acta Cryst.* **D61**, 22 (2005).
- 7) I. Margiolaki et. al.: *Acta Cryst.* **D61**, 423 (2005).
- 8) W. I. F. David et. al.: *J. Appl. Cryst.* **39**, 910 (2006).
- 9) K. D. M. Harris et. al.: *Chem Matter.* **8**, 2554 (1996).

プロフィール

石垣 徹 Toru ISHIGAKI
茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター
設立準備室
Office of Frontier Research Center for Applied
Nuclear Sciences, Ibaraki University
〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan
e-mail: toru.ishigaki@j-parc.jp

to_ishig@mx.ibaraki.ac.jp

最終学歴：筑波大学博士課程工学研究科修了
専門分野：粉末中性子回折、結晶構造解析

日本結晶学会誌 第50巻 第1号 (2008)

星川晃範 Akinori HOSHIKAWA
茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター
設立準備室
Office of Frontier Research Center for Applied
Nuclear Sciences, Ibaraki University
〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan
e-mail: akinori.hoshikawa@j-parc.jp
最終学歴：北海道大学大学院理学研究科博士後期
課程修了
専門分野：結晶学, 物性物理

米村雅雄 Masao YONEMURA
茨城大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki
University
〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1
4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan
e-mail: yonemura@mx.ibaraki.ac.jp
最終学歴：神戸大学大学院自然科学研究科博士課程
専門分野：固体化学

神山 崇 Takashi KAMIYAMA
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
(兼) J-PARC センター MLF ディビジョン
Institute of Materials Structure Science, High Energy
Accelerator Research Organization
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4
日本原子力開発機構内
2-4 Shirakata Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-
1195, Japan
e-mail: takashi.kamiyama@kek.jp
専門分野：中性子回折

鳥居周輝 Shuki TORII
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science, High Energy
Accelerator Research Organization
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4
日本原子力開発機構内
2-4 Shirakata Shirane, Tokai, Naka, Ibaraki 319-
1195, Japan
e-mail: torii@post.kek.jp
最終学歴：筑波大学博士課程工学研究科修了
専門分野：粉末中性子回折, 装置開発

森嶋隆裕 Takahiro MORISHIMA
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所
Institute of Materials Structure Science, High Energy
Accelerator Research Organization
〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
e-mail: moris@post.kek.jp
最終学歴：東北大学大学院理学研究科博士課程後
期修了(理学博士)
専門分野：宇宙物理, 素粒子・原子核物理(中性
子基礎物理)

大石亮子 Ryoko OISHI
日本中性子光学
Japan Neutron Optics Inc.
〒305-0047 茨城県つくば市千現2-1-6 つくば研究
支援センター内
2-1-6 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
e-mail: oishi@j-nop.com
最終学歴：東京大学数理科学研究科
専門分野：結晶群論, ソフトウェア開発