



## J-PARC における中性子全散乱装置

池田 一貴, 大友 季哉, 大下 英敏, 鈴木 賢太郎\*

(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所, 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター\*)

### Neutron Total Diffractometer at J-PARC

Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Hidetoshi Ohshita and Kentaro Suzuya\*

High Energy Accelerator Research Organization (KEK) and Japan Atomic Energy Agency\*



#### ABSTRACT

High intensity neutron total diffractometer (NOVA) was installed at BL21 of J-PARC/MLF and achieved the designated level of performance to study atomic distribution in various materials including liquids, amorphous and crystals. Short time and small sample measurements are feasible for averaged structure analysis, and the real space resolution is enough for local structure (Pair Distribution Function) analysis. Sample environments were prepared for auto sample change, low/high temperature and gas pressure, and time-transient hydrogen absorbing process was observed with the *in-situ* hydrogen pressure measurement system.

Keywords: *pulse neutron, neutron total scattering, disordered structure, hydrogen storage materials, pair distribution function, Rietveld refinement*

#### 1. はじめに

全散乱法は、液体や非晶質など原子配列に並進対称性を示さない不規則系物質における構造を解析することを目的としている。物質の静的構造因子  $S(Q)$  を可能な限り大きな  $Q = |Q| = (4\pi/\lambda)\sin\theta$  まで正確に測定し、式(1)に従って  $S(Q)$  を Fourier 変換することにより得られる原子対相関関数  $G(r)$  (Pair Distribution Function; PDF) を用いて構造解析を行う手法である[1-3]。なお、 $\lambda$  は入射中性子波長、 $2\theta$  は散乱角、 $r$  は原子間距離である。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q(S(Q)-1)\sin QrdQ \quad (1)$$

ここで、 $Q$  は逆格子空間における波数ベクトル  $k$  の変化 (運動量遷移) を表し、散乱ベクトルと呼ばれる。結晶の格子面間隔  $d$  と  $Q$  は、 $Q = 2\pi/d$  の関係がある。 $S(Q)$  は、実験により測定される回折プロファイルから、絶対値化した散乱断面積の  $Q$  依存性を導出したものである。散漫散乱を含んだ  $S(Q)$  を Fourier 変換して得られた PDF を平均構造から計算される  $G(r)$  と比較して、散漫散乱の起源となる構造を解析するのが PDF 解析である。PDF 解析において重要な要素のひとつである実空間分解能は、最大  $Q$  値に逆比例するため、短い波長の中性子による高い  $Q$  領域における統計精度の高い  $S(Q)$  測定が必要となる[3, 4]。したがって、主に熱外中性子領域 (0.5 ~ 10 eV, 0.009 ~ 0.04 nm) の比較的高エネルギーの高い (波長の短い) 中性子を利用することが装置として求められる。

#### 2. 高強度全散乱装置 NOVA の特徴

##### 2.1 基本性能

J-PARC の高強度全散乱装置 NOVA は、1970 年代後半に建設された東北大学原子核理学研究施設の MARK-I および II, 高エネルギー加速器研究機構の HIT-I および II に基づいて設計された (Fig. 1)。NOVA はパルス中性子源の特徴である広い波長領域の中性子を利用した 4 桁にわたる広い  $Q$  領域 ( $0.1 < Q < 1000 \text{ nm}^{-1}$ ) を利用することができ、結晶物質の構造解析に十分な最高  $Q$  分解能 ( $\Delta Q/Q = 0.35\%$ ) を有している。小角バンクから背面バンクまで五つの中性子検出器バンクから構成され (Table 1), 直径 1/2 インチ, 有効長 800 mm に 2 MPa の  $^3\text{He}$  ガスが封入された位置敏感型中性子検出器が約 900 本配置されている。

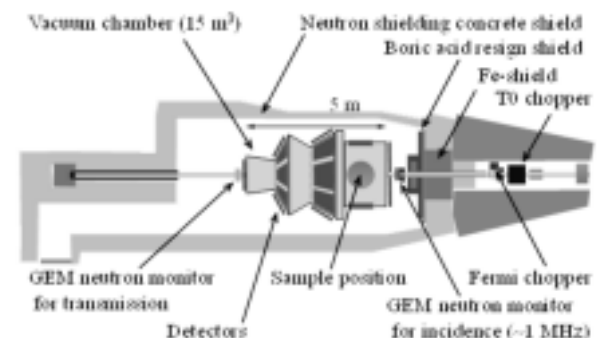


Fig. 1 Schematic layout of NOVA at BL21.

Table 1 Resolution of each detector bank at NOVA.

Detector bank	$2\theta$ (deg)	$Q$ -range ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q/Q$ (%)
Small angle	0.7 ~ 9	0.1 ~ 80	7 (4 ~ 50)
20 deg	13 ~ 28	2 ~ 260	2.5 (1.7 ~ 3.9)
45 deg	33 ~ 57	4 ~ 500	1.2 (0.9 ~ 1.5)
90 deg	72 ~ 108	10 ~ 820	0.6 (0.5 ~ 0.7)
Back scattering	135 ~ 170	14 ~ 1000	0.3 (0.30 ~ 0.35)

中性子の物質透過率が高いためにバルク試料の測定が容易というメリットは、バックグラウンドを低減するための遮蔽が困難であるというデメリットでもある。NOVAでは、中性子源側に中性子遮蔽コンクリート、ビーム方向に約1 mの厚さを有する鉄、ホウ酸レジンなどの遮蔽を設置し、また真空槽内や検出器周囲に炭化ホウ素レジンや炭化ホウ素入りゴムなどを配置することでバックグラウンドを減らしている。これは、NOVAが短波長中性子強度を損なわないために中性子源に近い位置（モデレータ～試料位置：15 m）に設置されており、高強度と低バックグラウンドの両立が必要であることに基づく。Fig. 2に示すように、NOVAで使用する波長範囲（0.012～0.8 nm）のバックグラウンドレベルは試料からの強度の1/100以下である。SiO<sub>2</sub>ガラスの場合には約1/1000であり、試料量を現在の1/10（100 mg）程度にしても測定が可能であると推測される。Si粉末についてはBraggピーク強度に比べると約1/10000であり、Braggピークの裾野付近の強度と比較すると1/100程度である。これは0.1 mm厚さのバナジウム製試料容器からの散乱強度であり、さらなるバックグラウンド対策としては試料環境の改良が重要である。

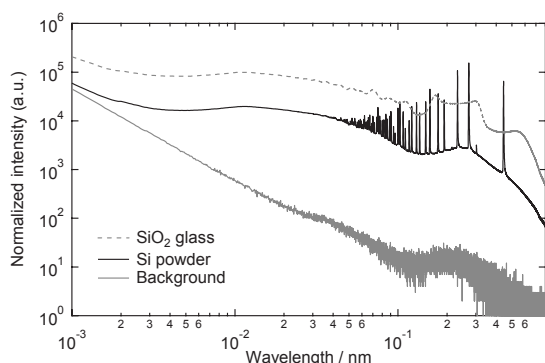


Fig. 2 Signal and noise at NOVA.

## 2.2 試料環境

NOVAにおいて整備が進められている試料環境制御機器をTable 2に示す。

Table 2 Sample environment apparatuses at NOVA.

Apparatus	Specification
Sample Changer	sample : 10
Temperature Controlled Sample Changer	sample : 12 temp : 20 ~ 500 K
Top Load Cryostat	temp : 5 K ~ RT
Vanadium Furnace	temp : RT ~ 1373 K
Hydrogen Pressure Composition Temperature Measurement System	temp. : 50 ~ 473 K press. : ~ 10 MPa H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub>
Impedance Measurement System	temp : RT ~ 550 K freq : 4 ~ 1 MHz

NOVAの主要な研究対象物質は水素貯蔵材料であり、これまで最高圧力10 MPaの（重）水素ガス環境下におけるその場中性子散乱実験用に単結晶サファイア製およびバナジウム製試料容器を開発してきた。サファイア製試料容器については、小さな格子面間隔の領域における単結晶サファイアのピークを取り除くことが難しいため、中性子回折プロファイルのFourier変換である原子対相関関数の局所構造(PDF)解析精度は限られるが、一般的な粉末試料の平均構造(Rietveld)解析が可能である。一方、耐圧用バナジウム製容器を設計して10 MPaガスの気密を維持できる試料容器を開発し、構造解析の精度を比較した。耐圧バナジウム製容器、単結晶サファイア製容器、常用の大気圧バナジウム製容器に入れて室温下の試料交換機で測定した標準試料(Si粉末)の中性子回折プロファイルと原子対相関関数の平均および局所構造解析結果をFig. 3に示す。

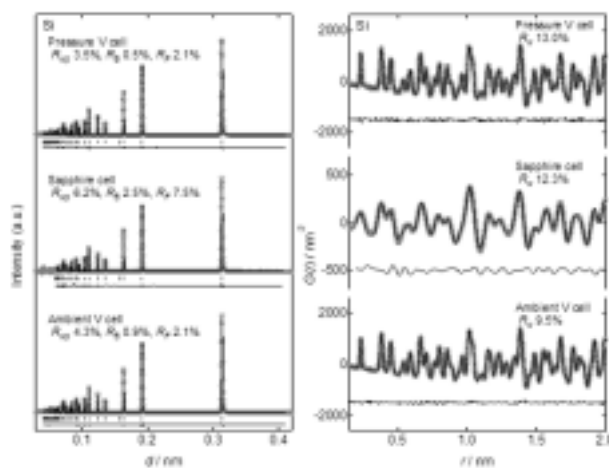


Fig. 3 Neutron diffraction profiles and PDF,  $G(r)$ , for Si powder in tight vanadium, single crystal sapphire and ambient vanadium cell. Rietveld and PDF refinement results: observed (circles), calculated (line), and residual (line below the vertical bars) diffraction profiles. The Bragg reflection positions are shown for Si.

耐圧バナジウム製容器の平均構造解析は他の容器の結果と同等であり、局所構造解析では単結晶サファイア製容器よりも高い位置精度で大気圧バナジウム製容器と同程度の解析が可能であることがわかった。耐圧バナジウム製容器は 473 K において 10 MPa の水素ガスを保持した後も変質やガス漏えいがないことを確認しているが、測定試料との反応性を確認しながら慎重に実験を行う必要がある。また、様々な試料との反応性や実験条件を考慮して複数の試料容器を選択できることが望ましいので、単結晶サファイア製容器の構造解析精度の向上にも取り組んでいる。

### 3. 高強度全散乱装置 NOVA の測定・解析例

#### 3.1 高強度を利用した測定

NOVA の特長のひとつは J-PARC の世界最高出力に由来する高強度であり、最大で  $1.3 \times 10^8$  n/(cm<sup>2</sup>·s) もの中性子フラックスを利用できることが推測されている。現在の出力はその 1/3 程度であるが、すでにこの性能を検証できる散乱データを得ている。Fig. 4 に NOVA で測定された Si 粉末による 40 msec の回折データを示す。ノイズが小さくないが、シミュレーション曲線と合致する Bragg ピークが検出できているので、中性子ビーム中の試料における干渉性が成り立てば秒以下の時間における相転移などを測定できる。

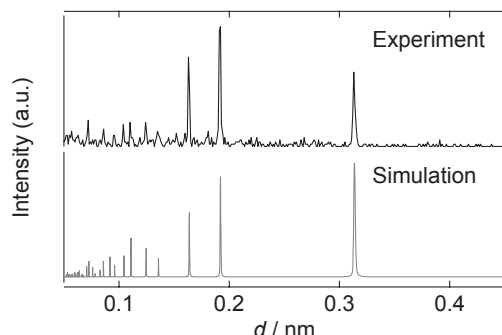


Fig. 4 Neutron diffraction profile of Si powder measured for 40 msec and simulation pattern.

一方、高強度の利点として、新規に開発された、または合成が困難な極少量の物質でも測定が可能であることが挙げられる。6 GPa, 873 ~ 1073 K で合成された新しい水素化物 YLiFeH<sub>6</sub> を NOVA において測定した結果を Fig. 5 に示す。超高压合成では得られる試料量が少なく、大きさは直径 800 μm, 高さ 100 ~ 300 μm, 重さ 1.4 mg という微小試料であったが、J-PARC のビーム出力 200 kW における 6 h の測定により Bragg ピークが 20 deg ~ bs バンクにおいて検出された。さらにノイズレベルを下げるためには、試料容器の開発も必要であるが、1 mg 程度の微小試料の実験も十分に可能であることが確認できた。また、NOVA の高い S/N を利用することにより、アルミニウム重水素化物 AlD<sub>3</sub> の水素放出反応を制御している、粒子表面のわずか 5 nm 程度の厚さの酸化物層を同定することにも成功している[5]。

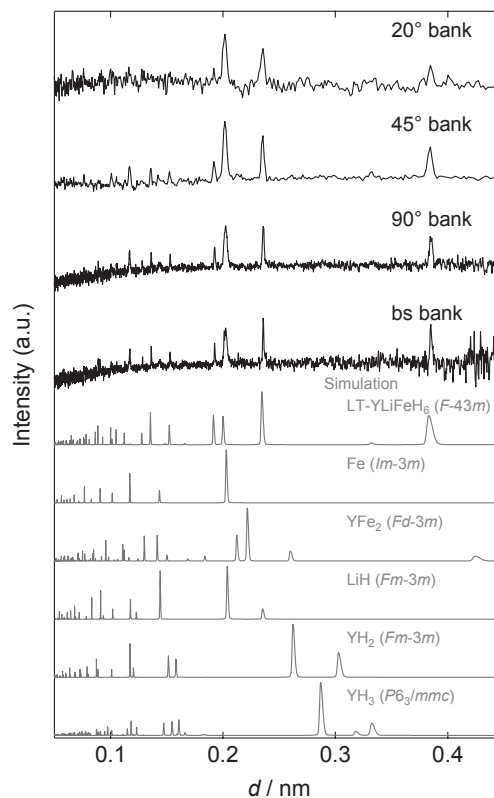


Fig. 5 Neutron diffraction profiles of YLiFeH<sub>6</sub> at each bank of NOVA and simulation patterns.

#### 3.2 実空間分解能の検証

NOVA では中性子回折曲線の Fourier 変換から導出される二体分布関数  $g(r)$  (atomic Pair Distribution Function) について局所構造解析を行っている。前述の原子対相関関数とは式(2)の関係がある。

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0} G(r) + 1 \quad (2)$$

ここで、 $\rho_0$  は真密度である。 $g(r)$  は任意の原子から距離  $r$  だけ離れた位置に同時刻に別の原子を見出す確率に相当するので、周期性を持たない液体や非晶質の原子分布を記述する場合にたいへん便利である。 $g(r)$  または  $G(r)$  の分解能は散乱ベクトルの大きさの最大値  $Q_{\max}$  の逆数に比例することが知られており、0.01 nm 程度の実空間分解能を得るためには  $Q_{\max} > 300 \text{ nm}^{-1}$  が必要である。fullerene (C<sub>60</sub>) の構造は 60 個の炭素原子からなる切頂二十面体であり、Fig. 6 に示すように 5 員環と 6 員環から構成される。中性子回折プロファイルの平均構造 (Rietveld) 解析からも確認できたように、第 1 近接原子間距離は 0.137 ~ 0.141 nm, 第 2 近接原子間距離は 0.233 nm および 0.243 nm であるため、5 員環と 6 員環を区別するためには 0.01 nm 程度の実空間分解能が必要になる。そこで、NOVA の測定で得られた構造因子  $S(Q)$  の  $Q_{\max} \sim 600 \text{ nm}^{-1}$  までのデータに対して Fourier 変換を行い、 $g(r)$  を導出したところ、fullerene の第 2 近接原子間距離を示すピークが 2 つのピークから成り立って

いることを確認できたので、5員環と6員環に由来する物性の違いを解明できることが期待される。

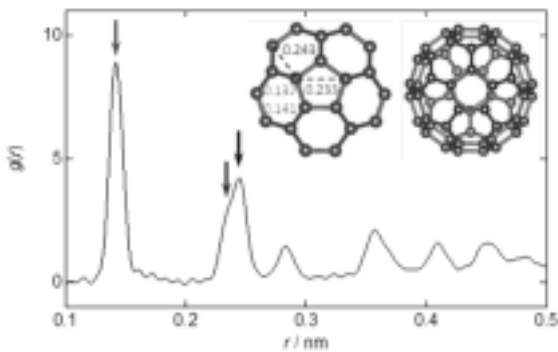


Fig. 6 Atomic PDF,  $g(r)$ , for the neutron scattering profile of fullerene ( $C_{60}$ ).

水素貯蔵材料のひとつとして期待されるリチウムアルミニウムアミド  $LiAl(NH_2)_4$  は、 $LiH$  との複合材料が 400 K 以下で 6.1 mass% の水素を放出する。その水素放出過程がいくつか提案されているが結論に至らないのは、 $LiAl(NH_2)_4$  そのものの分解過程が未解明であることが理由のひとつである。そこで、重水素化物  $LiAl(ND_2)_4$  を合成し、種々の熱処理試料について NOVA で中性子散乱測定を実施して局所構造を解析した (Fig. 7)。

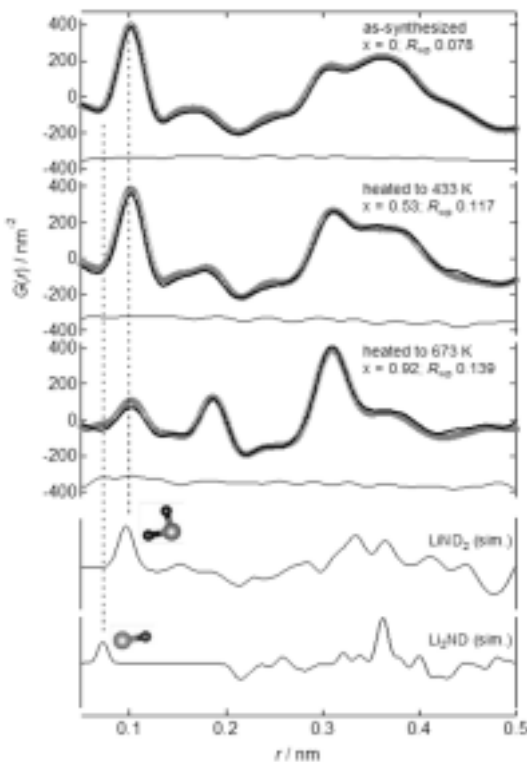
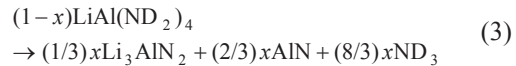


Fig. 7 PDF,  $G(r)$ , for the neutron scattering profiles of  $LiAl(ND_2)_4$  before and after heat treatment at 433 and 673 K, and simulation patterns of  $LiND_2$  and  $Li_2ND$ . PDF refinement results: observed (circles), calculated (line), and residual scattering profiles.

熱分解過程において非晶質化をとまなうため、通常の平均構造 (Rietveld) 解析は困難である。試料合成の制約により測定試料量は 50 mg 程度の非常

に少量であったが、検出器バンク全体のデータを適切に足し合わせれば十分な統計精度の  $S(Q)$  が得られることを実証できた [6]。熱処理前の試料は平均構造解析が可能であったため、水素位置を含む結晶構造パラメーターを決定した。熱処理前後試料の  $S(Q)$  を Fourier 変換して得られる  $G(r)$  の局所構造 (PDF) 解析から、アンモニア放出過程は式 (3) のように  $LiAl(ND_2)_4$  が直接的に  $Li_3AlN_2$  と  $AlN$  に分解することが示唆された。



### 3.3 高圧水素ガス雰囲気その場測定

NOVA では高圧水素ガス雰囲気における水素吸蔵放出過程の時間変化測定にも成功している。Fig. 8 はサファイア製耐圧試料容器に封入された Pd が  $PdD_{0.7}$  に変化するための重水素ガスを 393 K において一回で導入したときの回折曲線を示す。横軸は格子面間隔  $d$  nm、縦軸は時間 sec であり、1 sec 間の測定時間ごとの回折強度を表している。数 sec の間に金属 Pd から水素固溶相 ( $\alpha$ - $PdD_{0.03}$ ) を経て水素化物相 ( $\beta$ - $PdD_{0.76}$ ) に変化する過程を測定できることがわかった。すでに NOVA に実装されている、1 MHz もの計数率を示す GEM (Gas Electron Multiplier) [7, 8] を使用して入射中性子を全波長領域にわたって正確にモニターすることにより短時分割測定においても  $S(Q)$  の絶対値精度を向上させる。また、圧力・温度データを中性子散乱データと同期したイベントデータとして出力することが可能な TrigNET を利用して、短時間測定しか検出できない現象を構造解析の観点から解明できるよう整備を進める。

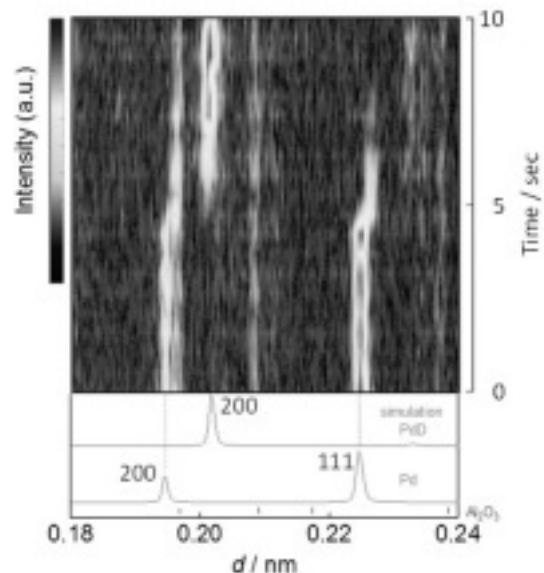


Fig. 8 Time transient for neutron diffraction profiles of Pd- $D_2$  system.

#### 4. おわりに

J-PARCの高強度全散乱装置 (NOVA) が稼働し、その高い入射中性子強度と実空間分解能を活かした実験が鋭意進められている。水素を多量に含む物質の正確な  $S(Q)$  を導出するためには水素非干渉性散乱や非弾性散乱の補正など高度な解析技術が要求されるため、中性子科学として興味深く、かつ開発すべき要素がまだ残っている。多くの研究者が中性子全散乱法に興味を抱き、様々なかたちで測定・開発技術の開発に携わっていただくことを期待する。

#### 謝辞

NOVA は NEDO 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HydroStar)」 (プロジェクトリーダー: 秋葉悦男氏 (現九州大学)) により建設されました。NOVA の設計と運用は、福永俊晴, 小野寺陽平, 森一広, 杉山正明 (以上, 京都大学原子炉実験所), 町田晃彦, 服部高典, 片山芳則, 社本真一, 樹神克明, 川北至信, 中谷健, 高田慎一 (以上, 日本原子力研究開発機構), 山口敏男, 吉田亨次 (以上, 福岡大学), 亀田恭男 (山形大学), 丸山健二 (新潟大学), 金子直勝, 瀬谷智洋, 鈴木次郎, 佐藤節夫, 伊藤晋一, 上野健治, 横尾哲也 (以上, KEK) の各氏, J-PARC センター物質生命科学ディビジョン中性子利用セクション, KEK 物質構造科学研究所の S 型課題 (2009S06, 2014S06) で実施されています。また本稿で紹介した水素貯蔵材料に関する研究の一部は, 中村優美子, 榊浩司, 浅野耕太, Hyunjeong Kim (以上, 産業技術総合研究所), 小島由継, 市川貴之 (以上, 広島大学), 折茂慎一, 松尾元彰 (以上, 東北大学金属材料研究所) 各氏との共同研究, および NEDO 「水素利用技術研究開発事業/軽量水素貯蔵材料の研究開発」 の再委託研究での成果をまとめたものです。

#### 参考文献

- [1] J. M. Carpenter, *J. Non-Cryst. Solids* **76**, 1 (1985).
- [2] K. Suzuki, *Methods of Experimental Physics* **23 B**, 243 (1987).
- [3] T. Egami and S.J.L. Billinge, "Underneath the Bragg Peaks - Structural Analysis of Complex Materials", Pergamon, (2003).
- [4] C.L. Farrow et al., *Phys. Rev. B*, **84**, 134105 (2011).
- [5] K. Ikeda et al. *Mater. Trans.*, **52**, 598 (2011).
- [6] K. Ikeda et al., *Mater. Trans.*, **55**, 1129 (2014).
- [7] H. Ohshita et al., *Nucl. Instrum. Meth. A*, **623**, 126-128 (2010).
- [8] H. Ohshita et al., *Nucl. Instrum. Meth. A*, **672**, 75-81 (2012).

池田 一貴 (いけだ かずたか)

略歴: 2005 年 日本学術振興会 特別研究員 (数物系 DC2) (2006 年より PD), 2006 年 東北大学大学院環境科学研究科材料物性学環境科学専攻博士後期課程修了, 博士 (学術) 取得, 2007 年 東北大学金属材料研究所 助教, 2010 年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特任准教授, 2014 年 同 特別准教授。



所属: 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究系

e-mail: kikeda@post.j-parc.jp

専門: 水素化物の物質科学研究

大友 季哉 (おおとも としや)

略歴: 1993 年 東北大学大学院工学研究科材料物性学先行専攻博士後期課程修了, 博士 (工学) 取得, 1994 年 高エネルギー物理学研究所 (現 高エネルギー加速器研究機構) プースター利用施設助手, 2003 年 高エネルギー加速器研究機構大強度陽子加速器計画推進部 助教授, 2008 年 高エネルギー加速器研究機構大強度陽子加速器計画推進部 教授, 2009 年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 教授。



所属: 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究系

e-mail: toshiya.otomo@j-parc.jp

専門: 中性子を用いた物質科学研究

大下 英敏 (おおした ひでとし)

略歴: 2007 年 信州大学大学院工学系研究科地球環境システム科学専攻博士後期課程修了, 博士 (理学) 取得, 2008 年 高エネルギー加速器研究機構大強度陽子加速器計画推進部 研究員 (産学連携), 2009 年 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特任助教, 2014 年 同 博士研究員。



所属: 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究系

e-mail: ohshita@post.kek.jp

専門: 放射線検出器

鈴木 賢太郎 (すずや けんたろう)

略歴: 1992 年 東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了, 博士 (工学) 取得, 日本学術振興会 特別研究員, アルゴン国立研究所 博士研究員, 1995 年 日本原子力研究所 (現 日本原子力研究開発機構) 研究主幹。



所属: 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 物質生命科学ディビジョン

e-mail: suzuya.kentaro@jaea.go.jp

専門: 中性子・放射光を使った非晶質材料の構造研究