

「何ができる? どこがすごい?」～各装置の紹介～

超高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD

神山 崇* 鳥居 周輝**

1. SuperHRPD で何ができる?

現在、J-PARC では 3 台の粉末(多結晶)中性子回折装置が稼働、公開利用されており、新たに 2 台が外部資金により建設中か計画途中である。すなわち(1)0.03%程度の分解能を持ち、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の SuperHRPD (KEK), (2)従来の高分解能型である0.1%強の分解能を持ち、産業界からの利用促進も期待されている iMATERIA (茨城県), (3)ビームを絞って微小領域からの回折データの測定が可能である残留応力測定装置 TAKUMI (JAEA) の 3 台がすでに稼働しており、公開利用が開始されている。さらに、(4)分解能0.3-0.5%の高強度全散乱装置 NOVA は NEDO の委託を受けて KEK 等が建設、(5)超高压下粉末回折装置は科研費により東大や JAEA 等が建設準備を進めている。本装置 SuperHRPD はこれらの粉末装置の中でもっとも高い分解能を持つ装置であり、複雑な構造の解析や僅かな構造変化の解明に従来の装置以上に威力を発揮する。

SuperHRPD の第一期計画では、速やかな利用開始を目指したため、KEK の旧中性子回折装置 Sirius の真空散乱槽を用いて高分解能回折装置を利用できるようにしたが、第二期計画[†]では、専用の真空散乱槽を用いて高精度化を図る予定である。この結果、将来、最高分解能0.03%程度、最大面間隔 60 Å (6.0 nm) の測定が可能となる。

SuperHRPD の理想的な試料サイズは直径 6 mm、高さ 30 mm であるが、加速器パワーが増大するまでは直径 10 mm、高さ 40 mm を標準的試料サイズとするのがよいと考えている。また、角型試料ホルダー (20 mm × 20 mm × 5 mm) も用意されている。試料環境として、低温 (~4 K)、高温 (最高温度 ~1000 K)、引張応力等を標準で備えている。

2. SuperHRPD はどこがすごい?

SuperHRPD で得られた回折データ(シリコン)を Sirius の

データとの比較した図を示す(図 1)。世界的にも高分解能装置として知られた Sirius と比較して、SuperHRPD は分解能 1/3 以下を達成しただけでなく、ブラック回折線に大きな裾がなくなり、1/10線幅では10倍以上改善されている。図 2 には開発を進めてきた粉末回折データ解析ソフトウェア Z-Code によるリートベルト解析結果を示す。

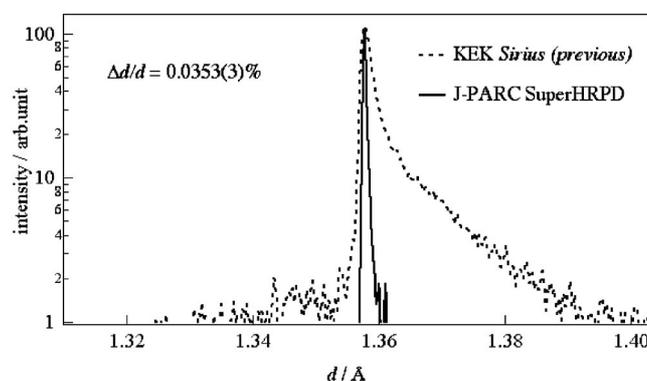


図 1 SuperHRPD および KEK の旧高分解能粉末回折装置 Sirius を用いて測定されたシリコンの回折データ。SuperHRPD は Sirius と比較して分解能 1/3 以下を達成しただけでなく、ブラック回折線に大きな裾がなくなり、1/10線幅では10倍以上改善されている。

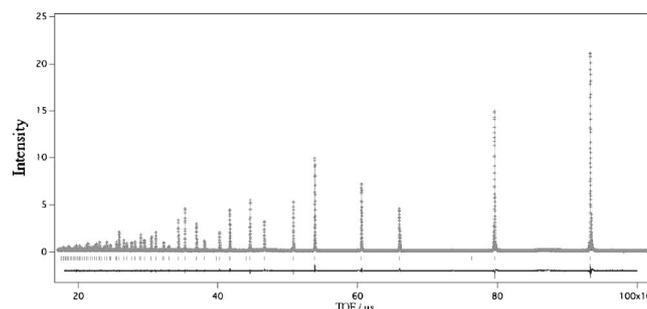


図 2 シリコンの回折パターン Rietveld 解析。SuperHRPD で測定されたデータを Z-Code で解析した。

* 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; 教授(〒305-0801 つくば市大穂 1-1)

** 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所; 技師補

Super High Resolution Powder Diffractometer; Takashi Kamiyama, Shuki Torii (High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba)

Keywords: crystallography, crystal structure, high resolution, rietveld analysis

† 2009年中に専用の真空散乱槽に入れ替え、その後、数年かけて検出器を増設していく計画である。

2009年3月9日受理

表1 SuperHRPD 何ができる? どこがすごい?

	SuperHRPD	iMATERIA
測定対象 測定領域	弾性散乱 $0.4 < d/\text{\AA} < 60$	弾性散乱 $0.09 < d/\text{\AA} < 800$
中性子波長(またはエネルギー)およびフラックス	$0.6 < \lambda/\text{\AA} < 5$ (8.33 Hz) $1 < \lambda/\text{\AA} < 8$ (5 Hz)	標準: $0.2 < \lambda/\text{\AA} < 5$ 広 d モード: $0.4 < \lambda/\text{\AA} < 10$
得られる情報	結晶構造	結晶構造, ナノ構造, 局所構造, 結晶 PDF
対象研究分野	構造科学・構造物性(無機物質, 金属, 低分子有機化合物)	構造科学・構造物性(無機物質, 金属, 低分子有機化合物)
試料サイズ	標準 10 mmφ × 40 mm	標準 10 mmφ × 20 mm 最小 6 mmφ × 20 mm
特殊環境	現在: 低温(4 K) 整備中: 高温(真空中 1000 K), 引張応力(1 ton). さらに低温(2 K), 磁場(6 T), 高温(1800 K)を計画中.	低温・高温・磁場・応力等を順次整備
測定時間	標準10時間(2009年度) 標準1時間(1 MW 時)	標準1時間(2009年度) 標準5-10分(1 MW 時)
装置特徴	世界最高分解能	高分解能かつ高強度. 広い Q 領域. 構造解析全般に対応
装置運用状況	全般的には加速器の整備状況に依存. 共同利用公開済み. 2009年度途中から専用真空槽を変更, 調整のうち, 利用を再開予定.	加速器の整備状況に依存
J-PARC 関連装置	iMATERIA, 匠, NOVA	SuperHRPD, 匠, NOVA, 大観

構造と機能の関係解明は, 複雑な構造を持つ物質においても重要課題であることは間違いないが, 分解能や強度精度が劣った装置では, 構造と機能の関係を明らかにできないか, あるいは, 間違った結論を導きかねない. また, iMATERIA 等の分解能は従来の装置で実現しているのに対して, 本装置では前人未踏の分解能を達成しており, その意味で既存の粉末回折装置では不可能な研究領域の開拓が期待される. 世界一の高分解能と測定精度を利用して, 相転移等による極めて微少な歪みの検出も可能であるが, 多くの試料は結晶性の良否(歪み, 欠陥, 有効結晶子サイズなど)によりブラッグ反射がブロードニングを起こすことに注意が必要である. ブロードニングによるピーク強度の低下が著しい場合には, 強度の強い iMATERIA 等を用いる方が賢明である. 一方で, 結晶性の研究を行うには分解能の高い SuperHRPD は有効であり, プロファイルを解析することが有効である(表1).

3. SuperHRPD を活用するために

本装置は, 稼働済みの他の2台の回折装置同様, J-PARC の web サイトから利用申し込みが可能である(文献(1)参照)が, 申し込みの前に著者にご相談頂くか, 各装置担当者に連絡頂くことを薦めたい. 前述のように, 他の2台とは, 分解能と強度, および, 目的が異なり, 必要に応じて使い分ける必要があるからである. TOF 粉末回折法の基礎については新井による本特集記事および文献(2)(3)をご覧頂きたい. その他の装置については文献(4)-(7)を参照されたい.

茨城県中性子利用促進研究会や中性子産業利用推進協議会には粉末あるいは多結晶回折法を用いた物質材料研究をテーマとする研究会が設けられている. すなわち, 茨城県中性子利用促進研究会には材料構造解析研究会(電池材料, 磁性材料), 中性子産業利用推進協議会には物質科学研究会, 電池材料研究会, 磁性材料研究会があり, これらの研究会では, 粉末中性子回折の基礎から粉末中性子回折についての最新情報や J-PARC の状況等についての情報を得ることができる.

文 献

- (1) <http://j-parc.jp/MatLife/ja/index.html> 参照: 物質・生命科学実験施設(MLF)の最新情報が得られる. また, 利用申し込みが可能.
- (2) 神山 崇: 日本結晶学会誌, **46**(2004), 259: パルスと原子炉の粉末中性子回折法について解説されている.
- (3) 神山 崇: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 306: パルス中性子粉末回折法の発展について示されている.
- (4) 石垣 徹, 他: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 18: J-PARC/MLF に設置された粉末回折装置の概要と構造科学・材料開発での利用について, 解説されている.
- (5) 大友季哉, 鈴谷賢太郎: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 29: J-PARC/MLF の高強度全散乱装置の概要と水素吸蔵材料研究について述べられている.
- (6) 鍵 裕之: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 35: J-PARC/MLF への建設が始まろうとしている超高压高温物質科学ステーション(地球惑星ビームライン)の概要について述べられている.
- (7) ステファヌス ハルヨ: 日本結晶学会誌, **50**(2008), 40: 中性子残留応力測定装置の概要について, 解説されている.
- (8) 社本真一, 他: プラズマ・核融合学会誌, **84**(2008), 323: パルス中性子を用いた構造解析(結晶構造解析, 局所構造解析など)について, 全般的に解説されている.