

解説

パルス中性子を用いた構造解析の最前線

社本真一, 鈴谷賢太郎¹⁾, 神山 崇²⁾, 樹神克明, 大友季哉²⁾, 福永俊晴³⁾
 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門, ¹⁾日本原子力研究開発機構 J-PARC センター,
²⁾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, ³⁾京都大学 原子炉実験所

(原稿受付: 2008年3月3日)

中性子は磁気モーメントを持つが、電荷を持たない粒子である。このことから高い透過性を持つと同時に、強力な非破壊的測定プローブとなっている。特にパルス中性子では広い逆格子空間の散乱パターンを測定できることから、その特徴を利用して、周期構造をもたないアモルファスの構造から結晶性物質の構造まで、幅広く物質の構造解析に用いられている。さらにその中間に存在する乱れた結晶性物質やナノ物質の構造解析も可能である。ここではパルス中性子を利用した構造解析研究について、これまでの日本での先駆的な研究や放射光 X 線回折との比較を含めて、アモルファスから結晶性物質、さらにフラレンなどのナノ物質の最新の研究例も紹介しながら、基礎から応用、将来展望、さらに J-PARC 物質・生命科学実験施設で建設中の 3 台の特徴ある構造解析用の回折装置、すなわち超高分解能粉末中性子回折装置 SuperHRPD、高強度汎用全散乱装置 NOVA、茨城県材料構造解析装置 iMATERIA について解説する。構造解析について興味をもたれた方は関係者に問い合わせをいただき、ぜひ利用していただきたい。

Keywords:

pulsed neutron, synchrotron x-ray, structural analysis, amorphous material, crystalline material, nanomaterial, J-PARC, Materials and Life Science Facility

1. 序論

(社本)

中性子は磁気モーメントを持つが、電荷を持たない粒子である。このことから高い透過性を持つと同時に、強力な非破壊的測定プローブとなっている。中性子にはいろいろな働きがあり、ラジオグラフィのように実空間で物質を調べたり、波の性質を使った散乱により、逆格子空間で物質の構造や磁性、原子振動を調べたりすることができる。そしてその高い物質透過性を利用して、ステンレスなどで残留応力を物質内部深くまで調べることができる。また即発ガンマ線分析や放射化分析により、物質中の組成を調べることもできる。さらに核変換を利用した Si 半導体への P ドーピングなども産業として利用されている。ここではその中で、散乱により物質の構造を調べることにについて述べる。中性子は軽元素や磁性原子による散乱能が高いことから、磁性材料を中心として、無機材料、有機材料、高分子、バイオに関わる広汎な物質の構造を調べるのに適している [1]。

中性子源には主に研究用原子炉と加速器型中性子源とがある。わが国には研究用原子炉として、日本原子力研究開発機構の JRR-3 (20 MW) がある [2]。一方、加速器型中性子源としては、今年 5 月に大強度陽子加速器施設 (J-PARC: Japan Proton Accelerator Research Complex) 中の物質・生命科学実験施設 (MLF) で最初のパルス中性子ビームが

発生した [3]。加速器型中性子源に関しては、わが国が世界のパイオニアとして 1960 年代後半に東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックで開始した [4]。同時にパルス中性子を用いた回折装置・実験・構造解析技術もほぼここで確立されたといつてよい [5]。その後、1985 年に建設された英国ラザフォード・アップルトン研究所の ISIS 施設 (160 kW, 50 Hz) [6] が、それまでの中性子強度では困難であった非弾性散乱実験などで優れた研究成果を数多く上げたことから世界的に注目され、2006 年には米国オークリッジ国立研究所に同様な SNS 施設 (最高 1.4 MW を計画, 60 Hz) が完成した [7]。J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) はこれらの優れたパルス中性子源を上回るパルス中性子ピーク強度を計画しており、これまで不可能であった中性子実験が可能になる。例えば、そこでは少量の試料を数多く測定できるだけでなく、非弾性散乱実験や偏極中性子実験、複合極限環境 (超高圧, 超強磁場, 超高温, 超低温) 下での時分割実験、その場観察、マッピングなどで新しい実験が可能になる。またそれに加えて、弾性散乱装置で高強度と高分解能を同時に実現することが可能になる。MLF ではここで紹介するように測定対象や目的に応じて、高強度を重視した回折装置 (高強度全散乱装置) から世界一の高分解能を実現する回折装置 (超高分解能粉末中性子回折装置)、そしてその中間の回折装置 (茨城県材料

Front Lines of Structural Analyses by Pulsed Neutron Diffraction

SHAMOTO Shin-ichi, SUZUYA Kentaro, KAMIYAMA Takashi, KODAMA Katsuaki, OTOMO Toshiya and FUKUNAGA Toshiharu

corresponding author's e-mail: shamoto.shinichi@jaea.go.jp

構造解析装置)までを、2009年度までに取り揃える予定である。

原子炉と加速器というこの2つの中性子源にはそれぞれ特徴があり、相補的な利用が可能である。パルス中性子源の特徴は幅広いエネルギーの中性子(白色中性子)が発生する点にある。パルスとして同時に発生した速度(エネルギー)の異なる中性子を、離れた距離に置いた中性子ディテクタにより飛行時間法で観測すると、低エネルギーから高エネルギーまでの中性子を実効なく利用することができる。このエネルギー範囲は、その間の距離とパルス周期により決まる。弾性散乱実験ではこの特徴を十分に利用して、発生した中性子を有効利用できる。さらに中性子が散乱されるのは、ほとんど広がりがない原子核であることから、中性子では原理的に散乱パターンを大きな逆格子空間まで測定することができる。散乱ベクトルの最大値の逆数で実空間分解能が決まることから、これにより高い実空間分解能を得られることになる。この特徴を利用して、周期構造をもたないアモルファスの構造から結晶性物質の構造まで、パルス中性子は幅広く物質の構造解析に用いられている。

そこで本解説では、パルス中性子を利用して構造解析研究を行っている第一線の研究者とMLFに回折装置を建設している第一線の研究者に執筆をお願いし、放射光X線回折との比較を含めて、アモルファスから結晶性物質、さらにフラーレンなどのナノ物質の研究例を紹介することで、基礎から応用、さらに将来展望を含めて解説する。またJ-PARCのMLF施設の利用に関しては、その優れた装置を基礎研究から産業利用までを含めて幅広く一般の利用者が利用しやすい運用体制の整備が進められている。具体的には、2008年末からの供用を目指して7月7日に公募を開始する予定である。詳細は6月20日よりホームページ[3]にて公開予定である。読者の中で興味をもたれた方はぜひ問い合わせさせていただきたい。

2. パルス中性子構造解析の基礎 (鈴谷)

パルス中性子による回折実験・構造解析に入る前に、中性子回折についてX線回折と比較しながら整理しておこ

う。電子との相互作用であるX線散乱と比較して、原子核との相互作用である中性子散乱(回折)による構造解析の特徴は、①中性子と電子の持つスピンとの相互作用から磁気構造を調べることができる、散乱の大きさはX線のように Z (原子量)に依存しないので、②重元素に対して軽元素の観察が困難になるということはない、③原子番号が隣接する元素同士でも散乱の大きさがある程度異なるので識別可能である、また、同位体間でも散乱の大きさが大きく異なることがあるので、④特定元素のラベリング(同位体置換による選択的な観察)が可能である、等の特徴がある。また高い透過性も大きな特徴であり、粉末試料の選択配向の問題を軽減できる、特殊環境下での実験が(容器やその窓の問題で)行いやすい等の利点がある。⑤中性子が散乱されるのはほとんど広がりがない原子核であることから、原子1個からの散乱強度は散乱ベクトル Q に依存せず、物質の散乱パターン(回折強度)を大きな逆格子空間まで測定することができる。 Q の最大値の逆数で実空間分解能が決まることから、これにより実空間での高分解能が可能になる。他方、原子核の周囲に分布する電子雲で散乱されるX線の場合は、その電子分布の影響(Q 依存性)のため、 Q が大きくなるほど原子(正確にはある電子集団)からの散乱強度は小さくなる(原子散乱因子)。このために、SPRING-8などの高強度・高エネルギー(短波長)のX線を使わないと、原理的に大きな逆格子空間を測定することは精度的に困難である。このように中性子とX線では、散乱機構の違いにより特徴が異なることから、それぞれの特徴に適したテーマの研究を行うのが一般的であるが、実際の物質は複数の元素から成っており、X線だけ、あるいは中性子だけでは完全に解決できない構造の問題は数多く、相補的に両方の手法を併用して構造解析を行うことが理想的である。

次に散乱の基礎について述べる。図1に示すように、互いの位置ベクトル r_{ij} にある2つの原子核へ入射した波数 k_1 の中性子が k_2 に散乱されるとき、入射時の位相差は $-k_1 r_{ij}$ であり、散乱後の位相差は $k_2 r_{ij}$ であることから、この位相差の合計は $(k_2 - k_1) r_{ij}$ となる。 $(k_2 - k_1)$ は散乱ベクトル Q と呼ばれ、散乱の際の運動量移行(momentum transfer)を与えている。この時、弾性散乱では中性子の波

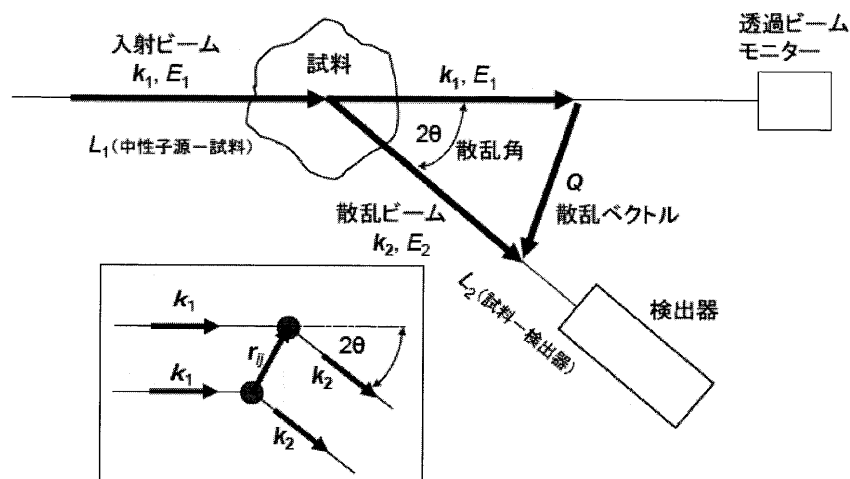


図1 中性子の核による散乱と実験配置図。

数ベクトルは散乱の前後で変わらない ($|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_2| = 2\pi/\lambda$, λ : 入射中性子の波長) ことから, 散乱角を 2θ として, $|\mathbf{Q}| = 2|\mathbf{k}_1|\sin\theta$ が成り立つ (運動量保存則) [8]. この散乱で $i(j)$ 番目の原子の干渉性散乱振幅 (散乱長) および位置を指定するベクトルを b_i (b_j) および $\mathbf{r}_i$ ($\mathbf{r}_j$) とすると, 散乱されてくる中性子の干渉性散乱強度 $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ は, 試料内の N 個の原子について足し合わせた合成散乱振幅の共役二乗として,

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp\{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \right\rangle, \quad (2.1)$$

と表わされる. ここで, $\langle \cdots \rangle$ は物理量 $\cdots$ の時間平均を意味する [9]. b_i は, X 線では原子散乱因子 $f_i(\mathbf{Q})$ に相当する. $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ は散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ の関数として測定されるが, $\mathbf{Q}$ は散乱角 2θ あるいは入射した波数ベクトルの大きさすなわち波長 λ を変えることで変化させられる. 原子炉中性子源の場合には, 結晶モノクロメータによって一定波長の中性子だけを取り出し (単色化), 検出器を掃引して散乱角 2θ の関数として $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ が測定される. これは, 角度分散方式と呼ばれており, 放射光 X 線や特性 X 線による実験系の X 線回折実験など広く用いられている. 他方, 2θ が固定されていても波長 λ を変えることによって散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ を変化させ $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ を測定できる (エネルギー分散方式). 先にも述べたようにパルス中性子源の特徴は, 熱外領域以上の高エネルギーも含む白色中性子が瞬間的に強く発生し, それが短い時間間隔 (パルス周期) で繰り返し出てくる点にあることから, このエネルギー分散方式の一種である飛行時間法を用いている. 17~100 ms (J-PARC では 40 ms) 間隔, パルス幅 14~92 μs で中性子源から周期的に発生する白色中性子が試料で散乱され, ある θ に固定されている検出器でカウントされるまでの飛行時間 t をタイムアナライザで測定する. 飛行距離 ($L = L_1 + L_2$) は既知であり, カウントされた中性子の速度は $v = L/t$ であるので, その波長は $\lambda = h/mv$ (m は中性子の質量) と求められる [10]. 角度分散方式では $\theta = 90^\circ$ までという制限があるが, 飛行時間法によって meV 領域の冷・熱中性子から eV 領域の熱外中性子までの広いエネルギー範囲を利用することにより非常に広い $\mathbf{Q}$ 領域で, $I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})$ を測定することができる.

結晶では, 散乱ベクトル $\mathbf{Q}$ が, 逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ と一致するその $\mathbf{Q}$ だけに回折ピークが現れるので, 回折面のミラー指数を (h, k, l) とすると式 (2.1) は,

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \exp\{i\mathbf{G}_{hkl}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \right\rangle = \left| \sum_{i=1}^N b_i \exp(i\mathbf{G}_{hkl}\mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (2.2)$$

となる. ここで N を単位胞 (unit cell) 中の原子の総数とすれば,

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N b_i \exp(i\mathbf{G}_{hkl}\mathbf{r}_i) \quad (2.3)$$

となり, これは (結晶) 構造因子としてよく知られているもので, 結晶構造解析の基本情報である. これについては次節で詳細が解説される.

一方, 液体やアモルファス固体などの非晶質あるいは粉末結晶のような等方的な試料では, $\mathbf{Q}$ と $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{ij}$ のなす角について等しい重みをつけて平均をとることができるので式 (2.1) は以下の Debye の式と呼ばれるものに簡単化できる [9, 11].

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}} \quad (2.4)$$

ここで, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である. この式によって表される非晶質の回折パターンは, ある特定の $\mathbf{Q}$ だけにピークが現れる結晶とは異なり連続的で大変ブロードで 1 次元的な情報であるため, 結晶のような周期性に基づく規則を構造解析に適用できないために一義的な構造 (原子の 3 次元的な配置) を特定することができない.

このような原子配列に周期性を持たない系における原子分布の記述には, 一般に 2 体分布関数 $g(r)$ (atomic pair distribution function) とよばれる関数, 平均原子数密度 ρ_0 のとき $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ によって与えられる動径分布関数 $RDF(r)$, 長距離相関がわかりやすい拡張 2 体分布関数 (PDF) $G(r)$ ($g(r) - 1 = G(r)/4\pi r \rho_0$), あるいは全相関関数 $T(r) = 4\pi r \rho_0 g(r)$ を用いる. $g(r)$ の意味は, 任意の原子から距離 r だけ離れた位置に別の原子を見いだす確率に相当する.

$g(r)$ は, 中性子散乱 (回折) 強度 $I(\mathbf{Q})$ を散乱長 b (X 線の場合は原子散乱因子 $f(\mathbf{Q})$) によって規格化した構造因子 $S(\mathbf{Q})$ [12] (註: 通常の中性子回折で利用される冷・熱中性子のエネルギー領域では, ほとんどの元素の散乱長 b は一定の値を持つが, 熱外領域では共鳴散乱 (異常散乱) がある元素も多数存在するので, ここでは散乱長を X 線の原子散乱因子とも形式を合わせて異常散乱項のある複素数としている).

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{I_{\text{coh}}(\mathbf{Q})/N + \langle |b|^2 \rangle - \langle |b|^2 \rangle}{\langle |b|^2 \rangle} = \sum_{ij} c_i c_j \frac{\text{Re}[b_i b_j^*]}{\langle |b|^2 \rangle} S_{ij}(\mathbf{Q}) = \sum_{ij} w_{ij} S_{ij}(\mathbf{Q}) \quad (2.5)$$

のフーリエ変換として, 次式で与えられる [13].

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{Q_{\text{max}}} Q [S(\mathbf{Q}) - 1] \sin(Qr) dQ = 1 + \sum_{ij} \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{Q_{\text{max}}} r' [g_{ij}(r') - 1] w_{ij} \cdot \cos[Q(r - r')] dr' dQ \quad (2.6)$$

ただし,

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{Q_{\text{max}}} Q [S_{ij}(\mathbf{Q}) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2.7)$$

ここで, $\langle \rangle$ は原子 1 個当たりの平均値を意味し, c_i , b_i

は原子 i の濃度 (原子分率), 散乱長である. また, w_{ij} , $S_{ij}(Q)$, $g_{ij}(r)$ は, それぞれ, i - j 原子間相関に対する重み因子, 部分構造因子, 部分 2 体分布関数であり, ρ は原子数密度である (注: X 線では原子散乱因子 $f(Q)$ の導入によって w_{ij} は Q の関数 $w_{ij}(Q)$ となる. それゆえ, $S(Q)$ と $g(r)$ は, その部分相関 $S_{ij}(Q)$, $g_{ij}(r)$ の単純な和ではなく, 構造解析において構造情報とは無関係の $w_{ij}(Q)$ の影響を大きく受ける場合がある). こうした解析では, 回折パターンあるいは 2 体分布関数の中に複数の原子相関 i - j が複雑に重なり合うという避けがたい困難があるが, この困難を克服する方法として, これまで大きく分けて 2 種類の試みが行われてきている. ひとつは, X 線異常散乱 [14, 15] あるいは同位体置換中性子回折法 [16] により, ある特定の相関を分離抽出して観測する試みであり, 他の一はパルス中性子源から得られる短波長中性子を用いて非常に大きな Q ((2.3) 式の $Q_{\max}$) まで $S(Q)$ を測定し, $g(r)$ の r -空間分解能を格段に向上させて最近接相関の分離を行うものである [17]. 後者のパルス中性子回折法によって広い Q 領域を測定する方法は, 中性子の高透過能から電気炉等を用いた特殊環境の実験が容易である等の利点もあり, これまで非晶質物質の構造解析の主流となっている. また, 最近では SPring-8 などの第 3 世代放射光源から高エネルギー (短波長) の X 線が得られるようになり, 中性子とは桁違いの高強度から微量試料でも高 Q 測定が可能であるので, パルス中性子との相補的な利用だけでなく, 短時間での測定が必要とされる時分割測定やレビテーション (融体浮遊) 実験など新たな領域が開拓されつつある [18].

近年では, こうしたパルス中性子および放射光高エネルギー X 線の利用によって, 従来よりも実験精度が高く, 情報量の多い (Q 領域が広い) $S(Q)$ を得ることが可能になっていること, また計算機による構造モデリング法の発展から, 上記の部分相関に分離する解析とは異なり, 実験データ $S(Q)$ や $g(r)$ をよく再現するような 3 次元構造モデルを計算機によって構築し, そのモデルに基づいて構造を解析する方法がとられるようになってきている [19]. こうした解析の実際は, 4, 5 章で詳しく解説されている.

3. 結晶構造解析

(神山)

結晶では, 個々の原子は平均位置の周辺を熱振動し, さらに, 欠陥等の周辺で平均位置からずれているが, 時間的・空間的に平均した原子の配列は規則的であり, 並進対称性, 回転対称性を持つ. 対称操作としての並進操作, 回転操作やこれらの組み合わせは数学的な群 (32 の点群, 230 の空間群) を構成する. また, 結晶格子もその対称性の分類から 7 晶系, 14 ブラベー格子に分類される. 結晶の並進対称性の基本単位は単位胞であり, この繰り返しが結晶全体に及ぶが, 単位胞内のすべての原子が独立なのではなく, 多くは空間群に対応した対称操作により結びつけられている. なお, 230 の空間群では表現できない複合結晶や変調構造を持つ結晶も存在し, これらは高次元の空間群で整理される.

配列の規則性を反映して, 結晶からの散乱は干渉しやすく, いわゆるブラッグ反射と呼ばれる強い干渉ピークをつくる. また, 平均構造からのずれは弱い散漫散乱を生じる. ブラッグ散乱と散漫散乱を解析して結晶の配列の全体像を明らかにするのが, 広い意味での結晶構造解析であるが, 最近ではブラッグ散乱の解析を指すことが多く, そこから得られるのは結晶全体の平均的な描像である. また, 広い意味での結晶構造解析のうち, 最近大きな注目を集めているのが, 5 章で解説する結晶 PDF 解析であり, J-PARC で大きく発展することが期待されている.

結晶全体の平均の構造因子は

$$F_{\text{total}}(Q) = F(Q)G(Q) \quad (3.1)$$

で示すように 2 つの関数の積で表すことができる. $G(Q)$ は干渉関数と呼ばれ, ブラッグ反射の位置や形 (プロファイル) を表す. $F(Q)$ は単位胞の結晶構造因子 (unit cell structure factor) であり, ブラッグ反射の強度に対応している. したがって, 小さな単位胞内の原子配列からの散乱を計算するだけでブラッグ反射強度を計算することができ, 逆に, ブラッグ反射を解析して単位胞内の原子配列を求めることを, 狭義に結晶構造解析と呼ぶことも多い. 単位胞の結晶構造因子は空間群に対応して干渉の仕方が異なり, 特定の指数を持つブラッグ反射が消滅してしまう場合がある (消滅則).

粉末試料を用いて結晶構造解析を行うことを考える. 構造がまったく不明である場合, まず, ブラッグ反射の位置の規則性と消滅則を使って晶系 (および空間群) を決める必要がある (指数付け). 次にブラッグ反射を解析して単位胞内の原子配列を求めるのであるが, 3 次元の原子配列の情報を 1 次元の粉末回折パターンから得るのは容易ではない (未知構造解析法). 近年未知構造解析法の研究が集中的に行われ, 利用面での有効性が示されるとともに, 益々多くの研究者が浸ぎを削るようになってきている. 一方, ICDD (International Centre for Diffraction Data) が提供する PDF (Powder Diffraction File) のデータベース等を利用して既知物質の回折パターンと比較することが古くから行われており (同定), 近年のデータベース技術の発展に伴って, 材料研究開発への貢献が目立つようになってきている.

構造が既知となった場合, それをもとに最小自乗法などを用いて正確な原子位置の情報を得る必要がある (構造精密化). もっぱら使われる手法が 1960 年代後半に提案されたリートベルト法である. リートベルト法とは, 結晶構造モデルに基づいた計算パターン $f_i(X)$ が, 実測パターン y_i をできるだけ再現するように, 可変パラメータ (格子定数, プロファイル関数, 原子座標など) を求める方法であり, $S(x) = \sum w_i [y_i - f_i(x)]^2$ を最小にする可変パラメータの組み合わせを, 非線形最小自乗法により捜す. すでに多くのソフトウェアが知られているが, 現在も新しい特徴を備えたソフトウェアが続々と報告されている. 解析の最後にリートベルト解析の結果から原子間距離・角度を求め, 得られた結果を解釈する. そのために, 目的に応じてバンド計算に進んだり, マキシマム・エントロピー法を適用して

原子核密度分布（正確には散乱長密度分布）を得ることも行われている。

以上、概観したように、回折データ取得後の解析の流れは、X線回折データを用いる場合と変わらない。したがって、利用者はX線（電子を見る）と中性子（原子核を見る）の感度の違いを考えながら、2つの方法を使い分ければよい。放射光とJ-PARCのデータを同時に解析して、軽元素であるリチウムや水素の分布や数（一般的には中性子データの質が高い）、共有結合の有無（X線）、電子とイオンの分布（両者に特徴）、骨格構造とその変化（両者に特徴）、などを研究することができる。

一方、パルス中性子源の特徴は幅広いエネルギーの中性子が発生する点にある。パルス中性子回折データはその特徴を最大限に生かしており、角度分散型中性子回折データと比較した場合、得られるブラッグ反射の数が極めて多い。これは、実験室X線回折装置に対する放射光X線回折装置の優位性に大変よく似ている。また、このパルス中性子の特徴が5章で述べる結晶PDF解析を可能にしている。今後の構造解析のひとつの方向として、結晶構造解析と結晶PDF解析を併用することで、真の構造を解明することであらう。

最後に、幅広いエネルギーを利用するパルス中性子回折の特徴をひとつ紹介しておこう。中性子のエネルギーや速度の違いを反映して、発生後試料を経て最終的に検出器に到達するまでの時間 t が異なってくる。これを利用するのが先に述べた飛行時間法であるが、2章で述べたド・ブロイの関係 $\lambda = h/mv$ にブラッグの条件を代入すると格子面間隔 d が計算できる。

$$d[n] = \frac{t [\mu\text{sec}]}{505.555 [\mu\text{sec}/\text{nm}] L [\text{m}] \sin \theta} \quad (3.2)$$

このことを具体的に考えてみる。式(3.2)によると、減速材から28.5 mの位置に検出器がある回折装置（後述する茨城県iMATERIA, $L=28.5$ m）の場合、背面位置（ $\sin \theta = 1$ ）に置かれた検出器で測定される面間隔 $d=1, 2, 4$ [Å]のブラッグ反射は、それぞれ時刻 $t=14408, 28817, 57633$ [μsec]に観測されるはずである。しかし、J-PARCでは25 Hzで加速器を運転するため、40ミリ秒ごとに新たにパルス中性子が発生すること、短波長の中性子は速度が速いことから、新しく発生した中性子に追い抜かれてしまう（これをフレームオーバーラップという）。したがって、 $d=4$ [Å]のブラッグ反射を観測するには低角に置かれた検出器を用いるか（ $\sin \theta < 1$ ）、距離の短い高強度汎用全散乱装置を用いるか、あるいはディスクチョッパーを使って長い波長の中性を切り出す必要がある。

4. アモルファス構造解析 (福永)

アモルファス (amorphous) 物質とは無秩序構造を持つ固体の総称である。アモルファス物質の中性子を用いた構造解析では干渉性散乱強度 $I(Q)$ を原子1個（あるいは1分子）あたりの強度に規格化した構造因子 $S(Q)$ を求める。これにより2体分布関数から距離 r だけ離れた位置にある原

子数を絶対値で求めることが可能になる。このために実測の散乱強度 $I_{\text{obs}}(Q)$ から $S(Q)$ を得るには種々の補正を行う、すなわち、①試料容器散乱やバックグラウンド、②試料ならびに容器での吸収、③非干渉性散乱、④多重散乱、⑤検出器の効率、⑥入射中性子強度そして⑦散乱原子数などの補正である。そのために試料（試料+容器）、容器、バックグラウンドそして規格化のためにバナジウムの4種類の散乱強度を測定しておく。実測の散乱強度 $I_{\text{obs}}(Q)$ と $S(Q)$ との関係は次式で表される[20]。

$$\frac{1}{A_{\text{S,SC}}(\lambda, 2\theta)} \left[I_{\text{obs}}(Q) - \frac{A_{\text{C,SC}}(\lambda, 2\theta)}{A_{\text{C,C}}(\lambda, 2\theta)} I_{\text{C}}(Q) \right] \\ = N i_0(\lambda) \beta(2\theta) \eta(\lambda) [b_{\text{C}}^2 \{S(Q) + f_{\text{p}}(\lambda, Q)\} + b_{\text{inc}}^2 \{1 + f_{\text{p}}(\lambda, Q) + \Delta_{\text{C}}(\lambda) + \Delta_{\text{inc}}(\lambda)\}] \quad (4.1)$$

ここで、

$Q : 4\pi \sin \theta / \lambda$

$I_{\text{obs}}(Q)$: 試料を容器に入れて測定した散乱強度

$I_{\text{C}}(Q)$: 容器からの散乱強度

$A_{\text{S,SC}}(\lambda, 2\theta)$ 等 : 吸収ならびに散乱による減衰補正因子[21]

$i_0(\lambda)$: 入射中性子束

$\beta(2\theta)$: 装置常数等の規格化因子

$\eta(\lambda)$: 検出器の効率

$f_{\text{p}}(\lambda, Q)$: プラチェック補正[22]

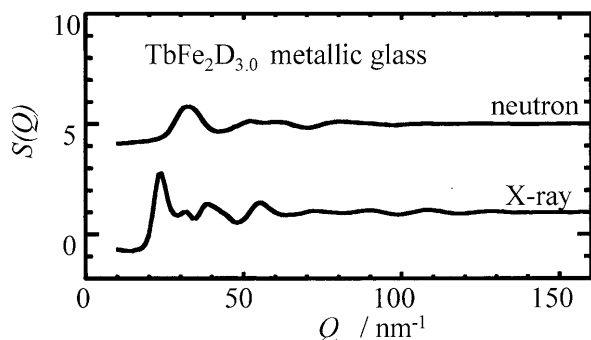
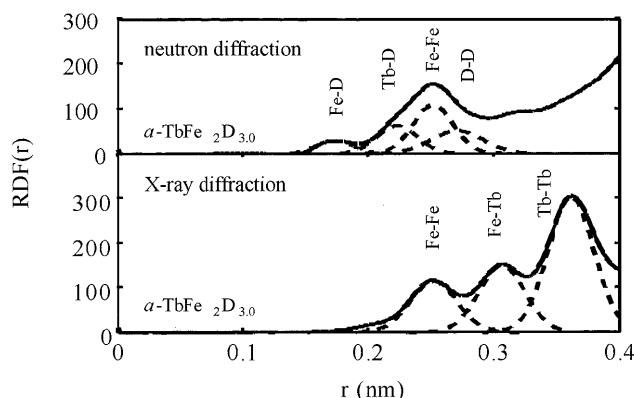
$\Delta_{\text{C}}(\lambda), \Delta_{\text{inc}}(\lambda)$: 干渉性および非干渉性散乱に対する多重散乱の補正[23]

式(4.1)において、原子数 N は測定でき、 $A_{\text{S,SC}}(\lambda, 2\theta)$ 等、 $f_{\text{p}}(\lambda, Q)$, $\Delta_{\text{C}}(\lambda)$, $\Delta_{\text{inc}}(\lambda)$ は計算によって評価でき、 $[i_0(\lambda) \beta(2\theta) \eta(\lambda)]$ はバナジウムを標準試料として散乱強度を求めると実験的に求めることができる。それゆえ、このような補正をすることによって実測の散乱強度 $I_{\text{obs}}(Q)$ から絶対値としての $S(Q)$ を得ることになる。

$S(Q)$ は逆格子空間上の構造の情報であるが、これから実空間上の情報である2体分布関数 $g(r)$ を式(2.6)のようにフーリエ変換によって得ることができる。この実空間上の原子分布の情報は散乱波数 Q がスカラーであることから、立体角 4π で平均化した1次元原子分布を示している。実際のアモルファス物質は2元系以上で形成されており、 $S(Q)$ の定義はその研究目的によって異なっている。例えば、Faber-Ziman型[24]は原子分布における原子種相関を表すのに適し、Bhatia-Thornton型[25]は原子種の濃度揺らぎや原子種を問わない密度揺らぎを表すのに適している。また、分子性液体では原子数個で構成される分子1個の散乱強度に規格化した $S(Q)$ [26]もよく利用される。ここでは原子レベルの原子分布を取り扱うのに適しているFaber-Ziman型 $S(Q)$ を中心に述べていく。

2元系アモルファス物質におけるFaber-Ziman型 $S(Q)$ は部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の重み付き和として次式のように表される。

$$S(Q) = \frac{c_{\text{A}}^2 b_{\text{A}}^2}{\langle b \rangle^2} S_{\text{AA}}(Q) + \frac{2c_{\text{A}} c_{\text{B}} b_{\text{A}} b_{\text{B}}}{\langle b \rangle^2} S_{\text{AB}}(Q)$$

図2 TbFe₂D_{3.0}水素吸蔵金属ガラスの構造因子 $S(Q)$.図3 TbFe₂D_{3.0}水素吸蔵金属ガラスの2体分布関数 $RDF(r)$.

$$+ \frac{c_B^2 b_B^2}{\langle b \rangle^2} S_{BB}(Q) \quad (4.2)$$

ここで、 c_i ならびに b_i はそれぞれ i 種原子の濃度と干渉性散乱振幅を表し、そして $\langle b \rangle = c_A b_A + c_B b_B$ を表している。 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより $g(r)$ が得られるが、この $g(r)$ も式(2.7)と同様に部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ の重み付き和で表される。そして、部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ も式(2.7)と同様に部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ とフーリエ変換の関係にある。

具体例として TbFe₂D_{3.0} 水素吸蔵金属ガラスの構造観察を示す[27, 28]。図2は中性子ならびにX線回折によって得られた $S(Q)$ を示している。中性子ならびにX線回折から得られた $S(Q)$ の違いは式(4.2)で示している各 $S_{ij}(Q)$ の重み因子に与える各原子の中性子ならびにX線に対する散乱能の違いによるものである。

式(4.2)によって得られた実空間上の原子分布を表す動径分布関数 $RDF(r) (= 4\pi r^2 \rho_0 g(r))$ を図3に示す。中性子とX線に対する水素(D)に対する散乱能の違いから、中性子 $RDF(r)$ では水素原子からの情報が多く観察され、X線 $RDF(r)$ からは金属原子からの情報が主となる。この分布関数から短範囲構造である原子種相関距離ならびにその配位数がピーク位置ならびにその面積から求められる。

しかし、このようなアモルファス物質の回折実験からは1次元の構造情報しか得られないことから、3次元構造の情報を得るための構造モデルの研究が不可欠となってきた。それゆえ、最近のアモルファス物質の構造解析では、3次元的で、かつ広い範囲の構造(中距離構造)を知

るために、 $S(Q)$ などの実験値を基にして構造モデルを構築する逆モンテカルロ法(RMC法: Reverse Monte Carlo modeling)[29, 30]やEPSR法(Empirical Potential Structure Refinement method)[31]などの計算機シミュレーション法を使った研究が活発化している。これらの方法は、対象とする物質の実際の原子数密度と同じ数密度を持つ立方体セル中の原子(粒子)を乱数(RMC法)あるいは経験的原子間ポテンシャル(EPSR法)によって動かしながら、その物質のX線回折、中性子回折等の1次元の実験データ(構造因子 $S(Q)$ や2体分布関数 $g(r)$ など)を再現するような3次元の構造モデル(原子・粒子配置)を構築する粒子シミュレーション法である。このような構造解析では、構築された構造モデルの信頼性は解析の対象となる $S(Q)$ の精度と情報量(Q 範囲)に依存するので、より信頼性の高い構造モデルを得るための前提として、パルス中性子回折や高エネルギーX線回折による高精度で広い Q 範囲の実験データの測定が必要となる。

5. 結晶 PDF 解析

(社本, 樹神)

PDFとは2章で紹介した拡張2体分布関数 $G(r)$ のことであり、PDF解析手法は4章で述べられたような周期性のないアモルファスや液体の解析手法と基本的には同じであるが、この手法を用いて結晶性物質を対象としたものが、結晶PDF解析である。通常の結晶構造解析手法が逆格子空間での回折ピークの強度だけを相対強度で解析するのに対し、この手法では回折ピーク強度に加えて散漫散乱によるバックグラウンドを含めて絶対値で解析することで、結晶の局所構造、すなわち周期性のある結晶格子からの乱れを調べることができる[9]。さらに Q 分解能の高いデータを用いて長距離にわたるPDF情報を解析することで、ナノ粒子の形とサイズも議論できる[32]。一般に結晶PDF解析による構造解析では、実空間での原子同士の相関(PDF)情報を用いて、原子位置を非線形最小二乗法[33]またはRMC法[34]を用いて決定する。しかし周期性のある結晶では原子対の結合長の分布幅が狭いことから、アモルファスではわからなかった効果がよく見えてくる。例えば、格子振動を反映して最隣接原子間が距離を保ったまま原子対が振動することで最隣接原子間距離のピーク幅が長距離のものに比べて狭くなることが見つかった[35]。近年ではこれをさらに発展させ、フォノン分散が求められており[36]、今後は結晶が得られないナノ物質でも固有のフォノンやマグノンの分散が求まる可能性がある。また別の例として、格子定数の異なる2つの物質を固溶させたとき、固溶体の格子定数はその間を直線的に変化すること(ベガード則)が知られているが、In_{1-x}Ga_xAsでは固溶前の長さの異なるIn-AsとGa-Asの2つの結合長が固溶比に伴って共存することが見つかった[37]。また局所構造歪みは、リラクサー強誘電体や強誘電性と磁性が共存するマルチフェロイック物質でも顕著であり、多くの特徴的な研究がなされている[38, 39]。一般に粉末試料から結晶構造を決定するには、3章のリートベルト解析が有効であるが、これに加えてこの結晶PDF解析を行い、構造を確認することが望

ましい[39]。他に、ナノ物質では一般に格子定数を正確に求めることができないが、結晶PDF解析を用いることで正確な格子定数を求め、隣接した類似相を区別することもできる[40]。これに関連してナノ物質中の格子歪みを調べる研究もなされている[41]。これまでの内容は配向がランダムな粉末試料による結晶PDF解析であり、逆格子空間での情報が1次元軸に投影されている。単結晶を用いることで、3次元情報として解析することも可能である。その際には測定すべき Q 領域が非常に大きくなる問題点があるが、例えば $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{25}$ 準結晶では特定の逆格子面へのみ散漫散乱が生じる特性を利用して、ブラッグピークから分離した散漫散乱強度を用いて結晶性部分からの格子歪みを求める研究が最近なされている[42]。以上のように結晶PDF解析では、結晶格子中の周期構造から外れた格子歪みを取り扱うことから、結晶構造解析で用いられる空間群の議論が役に立たない。別の言い方をすれば、結晶とアモルファスの中間を調べる手法と言える。そこには同様に周期境界条件が使えない例としてナノ物質も含まれる。

ここではナノ物質の具体例として球状分子フラーレン C_{60} と球状分子フラーレン異性体であるヘテロフラーレン C_{59}N [43, 44]を取り上げる。なおこの C_{59}N 試料は、武蔵工業大学、(株)イデアスター、東北大学のグループで合成されたものであり、測定には米国ロスアラモス国立研究所パ

ルス中性子散乱施設LANSCEのNPDFを用いた。ここで測定した試料の特徴的な違いは、 C_{60} には長周期構造があるが、 C_{59}N にはないことである。これに伴い、図4に見られるように鋭いブラッグ反射が C_{60} のみで見られるが、一方で両者のバックグラウンドは非常に似通っている。これはブラッグ反射が C_{60} 分子の作る面心立方構造に由来するものであり、バックグラウンドが C_{60} 内の構造に由来することを示している。つまり C_{60} と C_{59}N は分子構造が非常に類似していることを示している。別のより一般的な表現をすれば、ある r 領域でクラスター的に局所的な原子対相関があり、そのクラスター間には互いに相関のない場合には、そのクラスター内の構造情報はバックグラウンドに現れることを示している。結晶PDF解析ではこの情報を含めて取り扱う。実際に図4の構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換すると図5の $G(r)$ (本解説2章参照)となる。

両者で共に、最近接炭素原子間距離は、約1.4Åであり、球状分子の直径に相当する約7Åまでピークが見られる。 C_{60} では約10Åになだらかな盛り上がりが見える。このなだらかなピークは C_{60} の面心立方構造に由来し、この分子間の相関が構造因子 $S(Q)$ の鋭いブラッグ反射を与えている。ここで7Å以上で明瞭なピークが見えない理由は、共に球状分子が互いに回転し、球状分子を超えた炭素原子間の相関が失われているからである。このPDF情報から、 C_{59}N は C_{60} とほぼ同じ分子構造を取るが、少し歪んでいることがわかる。このように結晶PDFではナノ物質の構造に関する情報を得ることができる。このことから、ナノ粒子全体を構造解析する試み[33]や*ab initio*でクラスター物質の構造を決定する試み[45]も始まっており、現在この分野の研究は高強度パルス中性子源や放射光X線の全散乱装置の建設に伴って進展著しい。

6. J-PARC 物質・生命科学実験施設の装置

1章で述べた東北大学核理学研究施設ではJ. M. Carpenter (IPNS, 米国) から木村スプートニックと呼ばれた世界最初のパルス中性子回折装置が作られたが、引き継いだ高エネルギー加速器研究機構ではガラス・非晶質の構造解析で活躍したHIT、高温超伝導体、電池材料等の機能性材料の構造解析で活躍したHRP, Vega, Siriusが建設された。これらを受けてMLFでは加速器運転開始当初からの利用を目指して、分解能と強度等の特徴を持った回折装置群が建設されている。それらの中から3つの装置を紹介する。

6.1 超高分解能粉末中性子回折装置 (神山)

結晶の不完全性が無視できる場合、式(3.2)を微分することにより分解能 $\Delta d/d$ が得られる。ただし、減速材で発生する中性子のパルス波形 Δt は、他のガウス分布的な寄与と違ってほぼ線形に足されると考えると、

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta t}{t} + \sqrt{\frac{(\Delta L)^2}{L^2} + (\Delta\theta)^2 \cot^2 \theta} \quad (6.1)$$

となる。第1項は飛行時間 t の誤差(時間分解能)、第2項は飛行距離 L の誤差(距離分解能)、第3項は散乱角の誤差

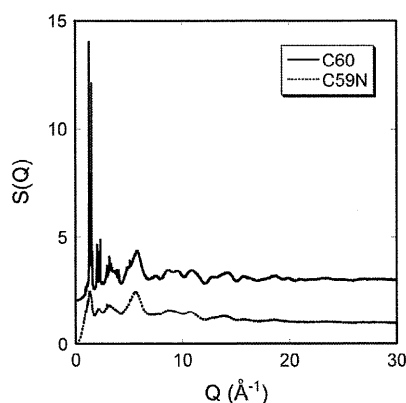


図4 フラーレン C_{60} (+2だけ $S(Q)$ をシフトさせた)とヘテロフラーレン C_{59}N の構造因子 $S(Q)$ (共に室温で測定)。

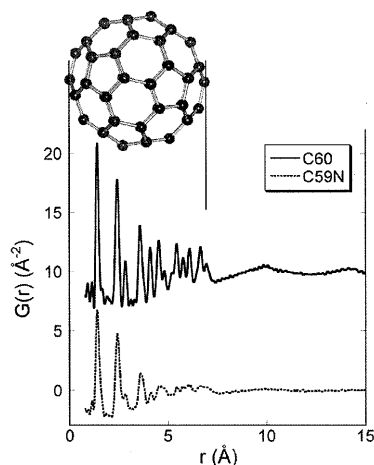


図5 フラーレン C_{60} (+10だけ $S(Q)$ をシフトさせた)とヘテロフラーレン C_{59}N の拡張2体分布関数 $G(r)$ とフラーレン分子の構造。

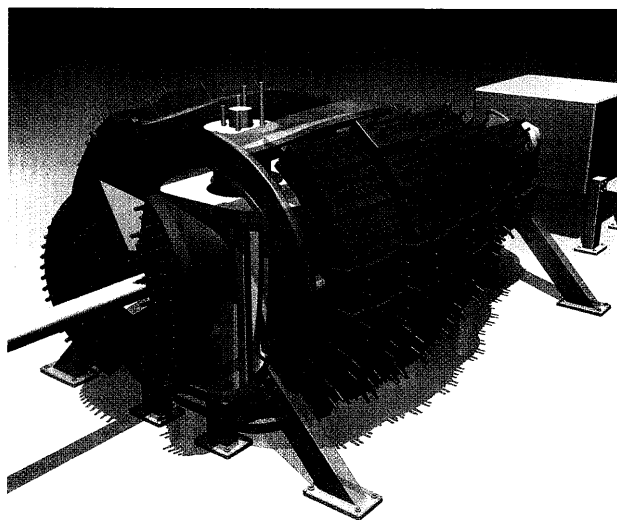


図6 超高分解能粉末中性子回折装置概要（フルインストール時）。中性子は左下から右上に向かって入射する。

（角度分解能）である。第1項の Δt は主に減速材からでてくる中性子のパルス幅で、減速材の大きさの効果も含んでいる。第2, 3項は試料や検出器が有限な大きさをもつために生じる幾何学的な効果である。第3項の $\Delta \theta$ は試料への入射ビーム角の誤差や散乱ビーム角の誤差で、後者は試料と検出器の大きさおよび両者間の距離の関数である。TOF型粉末回折装置で高分解能を実現するためには上式の3つの項を小さくする必要がある。すなわち、試料位置を中性子源から離して L を長くすることで（ t も大きくなる）、時間分解能および距離分解能をよくし、検出器をできるだけ背面反射（ $\cot \theta \approx 0$ ）の位置にすることで $\Delta \theta \cot \theta$ を小さくする。

超高分解能粉末中性子回折装置（Super High Resolution Powder Diffractometer: SuperHRPD）（図6）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（最高分解能は $\Delta d/d = 0.03\%$ ）の回折装置である。物質・生命科学研究施設（MLF）の主建家の外に新たに長尺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。当初1996年に作られた高分解能粉末回折装置 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、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、さらに強度の増大とバックグラウンドの減少を達成すること、微弱な信号を統計的に有意な情報にすることにより、粉末装置として高いクオリティの構造因子を得ることが可能となる。結晶性の低い材料の構造解析には他の2台の回折装置の利用が効率的に望ましいが、テーマ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ために解析手法の開発にも取り組んでいる。

6.2 高強度全散乱装置

（大友）

アモルファス物質のように原子配列（構造）に周期性を

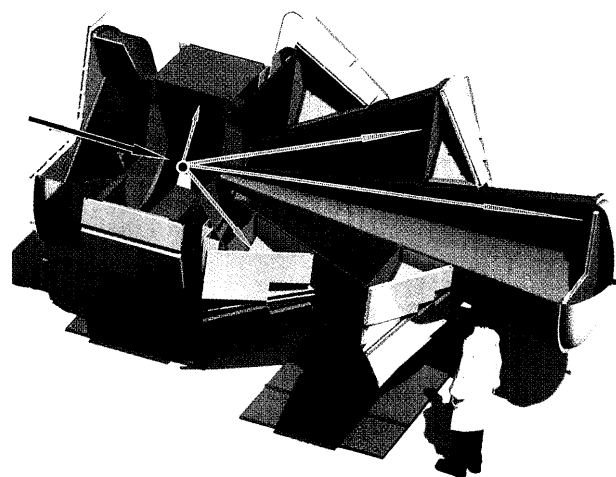


図7 高強度全散乱装置 NOVA 概要。紙面左の矢印が入射中性子を示し、矢印の先端（青丸）が試料位置である。散乱された中性子を試料位置からの矢印で示している。

持たない物質では、ブラッグ回折は観測されず、ブラッグ回折ピーク位置やその強度比による構造解析はできない。このような物質の構造解析については、4章アモルファス構造解析に詳しく述べられているように、構造因子 $S(Q)$ よりフーリエ変換に2体分布関数 $g(r)$ を求めることにより行われてきた（全散乱法）。 $g(r)$ における実空間分解能は、 $S(Q)$ における最大 Q 値に逆比例するため、短波長を含む広い波長の中性子を利用する必要がある。パルス中性子源は、全散乱法にとって理想的な線源であり、1970年代後半に東北大学核理学研究所電子リニアック施設に世界に先駆けて設置されて以来、成果を挙げてきた。装置としては、アモルファス物質による散乱の観測には Q 分解能は必要なく、むしろ測定を効率的に行うために低い Q 分解能の装置が設計されており、いわゆる粉末回折装置とは異なるものとして位置付けられてきた。一方で、5章結晶 PDF 解析に述べられているように、全散乱法は結晶物質にも適用されており、局所的な構造乱れや揺らぎを観測する方法として、適用範囲が急速に拡大している。 $g(r)$ における観測可能な距離相関が、 Q 分解能に逆比例することもあり、結晶 PDF 解析を行うためには、通常の粉末回折装置と同等の Q 分解能が要求される。

J-PARCでは、その世界トップレベルの中性子フラックスにより、0.3%程度の Q 最高分解能を有し、 $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ から $100 \text{ \AA}^{-1}$ までの広い Q 領域を数分程度で観測可能な装置が実現される。それが高強度全散乱装置 NOVA である（図7）。試料からの散乱を余すところなく捉えるため、広い立体角に検出器を配置している。本装置では、アモルファスや結晶ということを区別する必要なく、むしろ両相が混在するような試料において、もしくは両相の間の構造変化のその場観測等において威力を発揮する。同装置は NEDO プロジェクト（「水素貯蔵先端基盤研究事業」）により予算化され、平成23年度までのプロジェクト期間中は、物質中水素の挙動について集中的な研究が計画されている。

6.3 茨城県材料構造解析装置

（神山）

通常の材料研究開発プロセスにおいて実験室粉末X線回

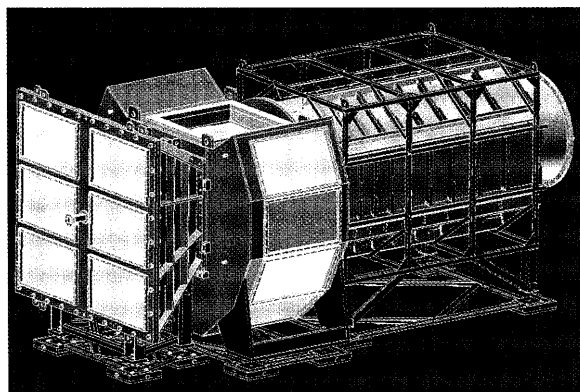


図8 茨城県材料構造解析装置概要。中性子は左下から右上に向かって入射する。

折装置が頻繁に用いられているが、手軽（利用システム・測定時間・試料量等）に測定できる粉末中性子回折装置の実現が望まれていた。これに対して、実験室粉末X線回折で用いられる試料量で10分以下、随時受付可能で測定までの時間も短い、あるいは郵送による測定委託が可能という分析センター的側面も含んだ装置提案が出されていた。そのような装置では産業利用も十分に可能となるが、学術的にも、十分に高い分解能と短波長を含む広い波長の中性子を利用することで、3章と5章で述べた結晶構造解析と結晶PDF解析を同時に実現することが可能となる。この提案にもっとも近くJ-PARCの立ち上げ期に実現させる装置が茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）（図8）である。茨城県は、「サイエンスフロンティア21構想」のもと、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2つの中性子ビーム実験装置を整備することを決定したが、その一つがiMATERIAである。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）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た。

iMATERIAでは、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 $\Delta d/d=0.16\%$ を有する背面検出器バンク（ 2θ が180度に近い）を初めとして、90度検出器バンク（ 2θ が90度に近い）、低角検出器バンク（ 2θ が10–40度）、小角検出器バンク（ 2θ の最低角が0.7度）の4つの検出器バンクを配している。また、iMATERIAは、T0チョッパー、3つの波長制限チョッパー（Disk Chopper）と14mのスーパーミラーガイド管を用いることで様々な測定モードが可能である。 $Q_{\max}=70\text{\AA}^{-1}$ 程度までの測定が可能なHigh- Q 測定モード（T0チョッパーの回転数を50Hz）を用いて結晶PDF解析が可能である上、 $d(\text{\AA})=800$ の範囲がカバーできるWide- d モード（Disk Chopperの回転数を12.5Hz）を用いればナノ構造の小角散乱も可能となる。

7. まとめ

（福永）

日本でのパルス中性子を利用した構造研究は、1968年東北大学の核理学研究施設に始まり、1980年に建設された高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の中性子科

学研究施設で成長し、J-PARCにおける物質・生命科学実験施設（MLF）でさらに発展しようとしている。今回の解説ではパルス中性子を利用した構造解析の研究を各分野の研究者に纏めていただいた。紙面の関係からその説明は十分ではないが、興味を抱かれた方は各研究者にコンタクトを取っていただきたい。

J-PARC物質・生命科学実験施設（MLF）を利用される方はJ-PARCセンターのホームページ[3]に利用方法が詳細に示される予定であるので、それを参照し、是非、利用していただけることを期待している。また利用者の交流および総意のJ-PARCセンターへの提言を目的に利用者懇談会[46]が設置されているので、ご興味のある方はぜひご入会いただきたい。

参考文献

- [1] 解説として例えば、実験物理学講座5，構造解析，藤井保彦編（丸善株式会社）。
- [2] <http://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp>
- [3] <http://j-parc.jp/MatLife/ja/index.html>
- [4] 木村一治，菅原真澄，小山田正幸，窪田健雄，富吉昇一，渡辺昇，武田征一：核理研究報告（東北大学理学部）1, 55 (1968).
- [5] K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe, Nucl. Instrum. Methods **147**, 519 (1977).
- [6] <http://www.isis.rl.ac.uk>
- [7] <http://neutrons.ornl.gov/aboutsns/aboutsns.shtml>
- [8] 解説として例えば，キッテル固体物理学入門，2章（丸善，1998）。
- [9] T. Egami and S.J.L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials* (Pergamon, Amsterdam, 2003).
- [10] C.G. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering* (Taylor & Francis, London, 1981).
- [11] B.E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover, 1990).
- [12] T.E. Faber and J.M. Ziman, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).
- [13] D.A. Keen, J. Appl. Cryst. **34**, 172 (2001).
- [14] Y. Waseda, *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization* (Springer-Verlag, 1985).
- [15] 早稲田嘉夫，松原英一郎：X線構造解析（内田老鶴圃，1998）。
- [16] P.S. Salmon, Nature **435**, 75 (2005).
- [17] U. Hoppe, G. Walter, A. Barz, D. Stachel and A.C. Hannon, J. Phys.: Condensed Matter **10**, 261 (1998).
- [18] S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi and M. Takata, J. Phys.: Condensed Matter **19**, 506101 (2007).
- [19] S. Kohara and K. Suzuya, J. Phys.: Condensed Matter **17**, S77 (2005).
- [20] K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe, Nucl. Instrum. Methods **147**, 519 (1977).
- [21] H.H. Paalman and C.J. Pings, J. Appl. Phys. **33**(9), 2635 (1962).
- [22] G. Placzek, Phys. Rev. **86**, 377 (1952).
- [23] I.A. Blech and B.L. Averbach, Phys. Rev. **137**(4A), 1113 (1965).
- [24] T.E. Faber and J.M. Ziman, Phil. Mag. **11**, 153 (1965).

- [25] A.B. Bhatia and D.E. Thornton, Phys. Rev. **2**(8), 3004 (1970).
 [26] P.A. Egelstaff, D.J. Page and J.G. Powles, Mol. Phys. **20**(5), 881 (1971).
 [27] K. Itoh, K. Kanda, K. Aoki and T. Fukunaga, J. Alloys Compounds **348**, 167 (2003).
 [28] T. Fukunaga, K. Itoh, S. Orimo and K. Aoki, Mater. Sci. Eng. B **108**, 105 (2003).
 [29] R.L. McGreevy and L. Pusztai, Molec. Simulation **1**, 359 (2001).
 [30] R.L. McGreevy, J. Phys.: Condensed Matter **13**, R887 (2001).
 [31] A.K. Soper, Molec. Phys. **99**, 1503 (2001).
 [32] K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi and S. Shamoto, Acta Cryst. A **62**, 444 (2006).
 [33] <http://discuss.sourceforge.net>
 [34] <http://www.isis.rl.ac.uk/RMC>
 [35] I.-K. Jeong, Th. Proffen, F. Mohiuddin-Jacobs and S.J.L. Billinge, J. Phys. Chem. A **103**, 921 (1999).
 [36] A.L. Goodwin, M.G. Tucker, E.R. Cope, M.T. Dove and D. Keen, Phys. Rev. B **72**, 214304 (2005).
 [37] V. Petkov, I.-K. Jeong, J.S. Chung, M.F. Thorpe, S. Kycia and S.J.L. Billinge, Phys. Rev. Lett. **83**, 4089 (1999).
 [38] 例えば, I.-K. Jeong, T.W. Darling, J.K. Lee, Th. Proffen, R.H. Heffner, J.S. Park, K.S. Hong, W. Dmowski and T. Egami, Phys. Rev. Lett. **94**, 147602 (2005).
 [39] 例えば, K. Kodama, S. Iikubo, S. Shamoto, A.A. Belik and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn. **76**-12, 124605 (2007).
 [40] S. Shamoto, K. Kodama, S. Iikubo, T. Taguchi, N. Yamada and Th. Proffen, Jpn. J. Appl. Phys. **45**-11, 8789 (2006).
 [41] B. Gilbert, F. Huang, H. Zhang, G.A. Waychunas, J.F. Banfield, Science **305**, 651 (2004).
 [42] Ph. Schaub, Th. Weber and W. Steurer, Phil. Mag. **87**, 2781 (2007).
 [43] R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Fujimoto, M. Miwa and Y. Kasama, Electrochemical Society Proceedings **12**, 103, (2004).
 [44] S. Abe, G. Sato, T. Kaneko, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Yokoo, S. Onon, K. Omote and Y. Kasama, Jpn. J. Appl. Phys. **45**-10B, 8340 (2006).
 [45] P. Juhás, D.M. Cherba, P.M. Duxbury, W.F. Punch and S. J.L. Billinge, Nature **440**, 655 (2006).
 [46] <http://is.j-parc.jp/MLFuser>



しや もと しん いち
社本真一

1987年京都大学院理学研究科化学専攻博士課程中退, 同年分子科学研究所研究技官, 1991年名古屋大学理学部物理学教室助手, 1995年同講師, 1996年東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻助教授, 2004年日本原子力研究所中性子利用研究センター主任研究員(グループリーダー), 2005年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門研究主幹(グループリーダー)現在に至る。理学博士, 主に中性子を用いたナノ構造に関する研究に従事。日本物理学会会員, 日本化学会会員, 日本中性子科学会会員, 応用物理学会会員, ナノ学会会員。



すず や けん た ろう
鈴谷賢太郎

1992年東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 1993年アルゴンヌ国立研究所博士研究員, 1995年日本原子力研究所入所, 2004年同主任研究員(のち改組のため日本原子力研究開発機構研究主幹), 現在に至る。博士(工学), 現在, 中性子・放射光X線回折で非晶質セラミックスの構造研究を行っている。最近の仕事はJ-PARC中性子回折装置の設計が中心で, 中性子遮蔽材料にも取り組んでいる。日本セラミックス協会会員, 日本金属学会会員, 日本中性子科学会会員。



かみ やま たかし
神山崇

1987年東北大学大学院理学研究科博士課程修了, 1987年東北大学理学部助手, 1988年筑波大学講師, 2000年高エネルギー加速器研究機構助教授, 2005年同教授, 現在に至る。理学博士, 結晶学を専門とし, 飛行時間型粉末中性子回折を用いて機能性物質の結晶構造解析を行っている。最近J-PARCにおいて茨城県材料構造解析装置と高エネ機構超高分解能粉末回折装置の開発を進めている。日本結晶学会会員, 日本中性子科学会会員, 日本物理学会会員, 日本化学会・化学電池材料研究会会員, 電池技術委員会会員など。



こ だま かつ あき
樹神克明

1998年1月名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻博士課程修了, 1998年2月日本学術振興会特別研究員, 1998年11月東京大学物性研究所助手, 2005年4月日本原子力研究所研究員, 2006年7月日本原子力研究開発機構研究副主幹, 現在に至る。中性子散乱および核磁気共鳴を用いた固体物性, 特に磁性体の研究を中心に行っている。日本物理学会会員, 日本中性子科学会会員, ナノ学会会員。



おお とも とし や
大友季哉

1993年東北大学大学院工学研究科後期課程修了, 1994年高エネルギー物理学研究所助手(現高エネルギー加速器研究機構), 2003年高エネルギー加速器研究機構助教授(2007年より准教授), 現在に至る。工学博士, 現在, 中性子を主として用いたガラス・液体の構造学的研究を行っている。J-PARCにおける装置建設, フレームワークソフトウェア開発にも携わっている。日本物理学会会員, 日本金属学会会員, 日本中性子科学会会員。



ふく なが とし はる
福永俊晴

1979年東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 1984年東北大学金属材料研究所助手, 1989年名古屋大学工学部助教授, 1998年京都大学原子炉実験所教授, 現在に至る。工学博士。現在, 中性子・X線散乱を用いて非平衡材料の構造学的研究を行っている。最近中性子散乱の産業利用を推し進めるため, 応用材料の構造学的研究にも取り組んでいる。日本物理学会会員, 日本金属学会会員, 日本中性子科学会会員, 日本MRS会員, 粉体粉末冶金協会会員。