

## CONTENTS

P2 J-PARC/MLFの2014Aにおける課題採択結果 P3 中性子産業応用セミナー P4 ミュオン技術の紹介 P4-7 研究トピックス P8 活動報告/お知らせ

## 中性子ビーム実験による材料強度研究発展への期待

茨城大学 友田 陽

「構造材料の強靱化と信頼性向上」は、新機能材料開発のような華やかさはありませんが、地道で絶えることのない重要な研究課題です。最近、「国土強靱化」という耳慣れない言葉も使われ、社会基盤に関わる材料の研究開発の評価が少し高まってきたように思われ、嬉しいことです。

鉄鋼の熱間圧延プロセスにおいては、電子、原子を対象にしたナノサイズでの組織制御を鋼板の長さが100メートルを超えるマクロスケールで達成することを目指しています。サイズの大きい製品の内部の構造・マイクロ組織と応力状態を観察し、測定する探索子として中性子が注目されます。一方、構造材料の予想外の破壊や経年劣化をもたらすものの1つに水素(水)があり、中性子活用への期待は大きいものがあります。「さびとの闘い」には毎年膨大な経費が使われ、遅れ破壊や腐食疲労は「強いはずの材料」の信頼性を損ね、高強度材料の有効利用を阻害しています。中性子の高い透過力と水素の検出能力は構造材料にとって大きな魅力ですが、その検討は始まったばかりです。

最も利用が進んでいるのは残留応力評価の分野です。中性子回折では3軸方向の格子面間隔を測定し、その変化から格子ひずみ(弾性ひずみ)を求め、応力を評価することができます。多くの工業材料は複相多結晶体であり、マイクロ組織に対応した第一種(巨視的)と、第二種(結晶粒単位の平均)、第三種(個々の結晶粒内分布)の応力が重畳していますので、利用目的に応じて適切に解析し解釈することが肝要です。X線など他の手法では測定できない知見が得られ、その有用性の認識は定着しつつあります。しかし、物体深部の測定、あるいは放射光との相補的利用による表面までの連続測定への拡張、応力フリー基準面間隔の高精度な決定方法、集合組織の強い粗大粒材料の測定など、産業界の要望に応えることのできる測定・解析手法の開発と測定精度の向上が望まれています。

一方、機械的性質は化学組成のみでなくマイクロ組織に強く依存するため、構造や組織の解析と評価に電子顕微鏡観察、アトムプローブ分析、X線回折などの先端的分析技術が発達してきました。この分野での中性子利用の当面の魅力は、大きな対象物のマイクロ組織情報のバルク平均の測定と物体内部における分布の測定です。特に前者は、機械的特性との対応において他の手法に比べて著しく優れています。集合組織測定や、残留オーステナイトなどの構成相体積率のバルク平均値の測定は特筆に値します。特に要望が高い測定対象は転位密度(+組織)のバルク平均値の測定です。他の手法ではできなかったナノ粒子のサイズ分布の定量測定が中性子小角散乱法で実現したように、広角回折のプロファイル解析と小角散乱を組み合わせ、転位組織と転位密度の信頼性の高い定量測定が可能になれば波及効果はきわめて大きいと考えられます。なお、プロファイル解析法(+基本的測定方法)の開発が今後の大きな課題です。

J-PARC/MLFの利用においては、時分割その場測定法の開発が期待されます。上述のマイクロ組織や応力状態の変化を、材料の塑性変形中、あるいは熱処理中に、その場測定できるようになれば、マイクロ組織制御および特性予測に画期的な知見を提供できます。その代表的な課題のひとつが、加工熱処理中のその場中性子回折です。高温で直接測定したいという要望に応えるために、京都大学構造材料元素戦略研究拠点(<http://esism.kyoto-u.ac.jp>)が、J-PARC/MLFの匠にその場観察用実験装置を2013年度末に導入する予定です。これによって鉄鋼材料の加工熱処理中の本格的な中性子回折実験が世界で初めて可能となります。同装置は国内の研究者の利用を幅広く受け入れますので利用してください。さらに、加工凝固(鋳造)、溶接、疲労、クリープ破壊などにおいて時分割その場観察への期待はきわめて大きいと考えます。従来手法に捉われない新しい測定法の考案にも期待したいと思います。

## 中性子に対する鉄鋼材料研究の期待

新日鐵住金株式会社 五十嵐 正晃

昨年末、J-PARC/MLF運転再開の話若くは若い研究者から耳にして、「ようやく復興したな」と喜んでいたら、偶然にも巻頭言のお話を頂戴しました。中性子は従来困難であった物質深部の情報を得る非破壊検出法として有用であり、素材革新にも繋がる可能性を秘めているため各方面から注目を集めています。しかし、設備の建設や維持には莫大な資金が必要のため、宇宙開発にも匹敵する国家の大事業と言えるかと思えます。

東日本大震災以降、原子力発電の事故時のインパクトの大きさから、放射線と聞くとネガティブに捉えられがちですが、特に医学の分野においては、X線撮影には誰もが昔からお世話になっています。最近ではPET-CT(Positron Emission Tomography:陽電子放射断層撮影)とComputed tomography:コンピューター断層診断を組み合わせたものなども癌の検査と治療には不可欠な機器であり、放射線は私たちの生活に深く浸透しています。

中性子が何に役立つのか、多くの人達はまだ知りません。もしかしたら、原子力発電や核兵器を連想して、やはりネガティブな印象を抱く

方が少なくないのかも知れません。しかしながら、例えば、昨年世界中で反響を呼んだHiggs粒子のように、中性子の存在を最初に予言した科学者に因んでRatherford粒子と呼ぶ、あるいは、初めてその存在を実証した科学者に因んでChadwick粒子などと呼ばば、怖さよりも未知への好奇心が上回り、期待の星になり得るのではないでしょう。

鉄鋼材料においては、中性子を用いて従来のX線や電子線では不可能であった物質深部の構造解析や反応機構の解明などに期待が高まっています。これは、中性子が電荷を持たず、原子核と直接相互作用(弾性・非弾性散乱)するため、散乱能が原子番号に依存せず、水素等の軽元素からの情報を得やすいことに依ります。さらには、透過距離が長いため、物質全体から散乱されて、表面だけではなくバルク全体の特性が得られやすいことにも依ります。また、中性子はスピンを持つため、物質中の磁気モーメントによっても散乱されることから、磁気構造の研究にも容易に応用が可能です。

今後、産学官の若い研究者達がJ-PARC/MLFに集まって、中性子の可能性を最大限に引き出し、これまで未知であった種々の反応の素過程を解明して、新たな物質創製に繋がる新しい知見を次々に獲得していくことを私もしっかりと見届けていきたいと思っています。

# J-PARC/MLFの2014Aにおける課題採択結果

J-PARC/MLFの2014年度上期(2014A)の運転日数は85日で、茨城県BLを含む17台の合計では1,309日の運転時間です。そのうち、KEKのS型課題やJAEAのプロジェクト研究、および装置グループの利用を除いて一般利用に供されるのは701日で、比率では53%です。

一般課題公募においては、一般利用で289件の申請があり、150件が採択されました。採択率は51.9%です。そのうち、産業界からは25件の申請があり、13件が採択されました。採択率は52%です。成果専有での課題申請は4件ありました。CROSSが管理する共用法装置におけるトライアルユース制度では4件の申請がありましたが、そのうち3件が産業利用です。茨城県のiMATERIAには成果公開で7件、成果専有で7件が採択されました。従って、J-PARC/MLFの2014Aにおける採択件数は合計で172件です。

茨城県BLとトライアルユース制度を含むJ-PARC/MLFの産業利用採択課題の合計は34件で、そのうち成果専有での利用は11件です。2014Aにおいて採択された成果公開での産業利用課題を表1に示します。

図1には2014Aにおける採択課題の申請元別分類と利用する装置別分類を示します。産業利用の比率は19.8%であり、2013Bの28.2%から少し減少しました。図1下に装置別の分類を示します。茨城県の材料構造解析装置iMATERIAが12.2%で継続的に多くの産業界から利用されています。次いで、BL15大強度型中性子小中角散乱装置「大観」が10.5%です。表1にも示したように一般利用では産業界から「大観」で4件採択されています。残留応力測定装置「匠」は8.7%です。上記以外では、BL01の「4次元空間中性子探査装置(4SEASONS)」とBL17の「試料垂直型偏極中性子反射率計(SOFIA)」が8%以上となっています。

図2にJ-PARC/MLFが共用を開始した2008年以降の採択

表1 2014Aにおける産業利用採択課題

ビームライン	分類	実験責任者	実験責任者所属機関		
BL02 ダイナミクス解析装置「DNA」	J-PARC 一般公募	増井友美	住友ゴム工業		
BL10 中性子源特性試験装置「NOBORU」		今川尊夫	日立製作所		
BL15 大強度型中性子小中角散乱装置「大観」		久米卓司 南部博信 平野辰巳 和泉篤志	花王 太陽化学 日立製作所 住友ベークライト		
BL16 高性能試料水平型中性子反射率計「SOFIA」		原田雅史	豊田中央研究所		
BL19 工学材料回折装置「匠」		野崎 洋 王 昶 山田耕二	豊田中央研究所 日立製作所 デンソー		
BL21 高強度全散乱装置「NOVA」		野崎 洋	豊田中央研究所		
BL20 材料構造解析装置「iMATERIA」		茨城県 一般公募	鎌田洋平 大川 敏 大川 敏 内田勝秀 三田一樹 中島 靖 永橋直也	クラレ 東レリサーチセンター 東レリサーチセンター エステイー・ラボ 三井化学 第一稀元素化学 石原産業	
BL01 4次元空間中性子探査装置「4SEASONS」			共用法装置 トライアル ユース制度	木太拓志	トヨタ自動車
BL15 大強度型中性子小中角散乱装置「大観」				富永哲雄 篠崎俊介	JSR DNPファインケミカル

課題件数の推移を示します。2013Bは運転時間が短いため大学の採択件数も少なかったのですが、2014Aでは運転時間が長いので、2014Bの約2倍の課題が採択されました。特に、大学の利用の伸びが大きくなっています。2014Aまでに1,099件の課題が採択されていますが、産業利用が31.5%、大学利用が37.7%とやや大学の利用率が多くなってきています。

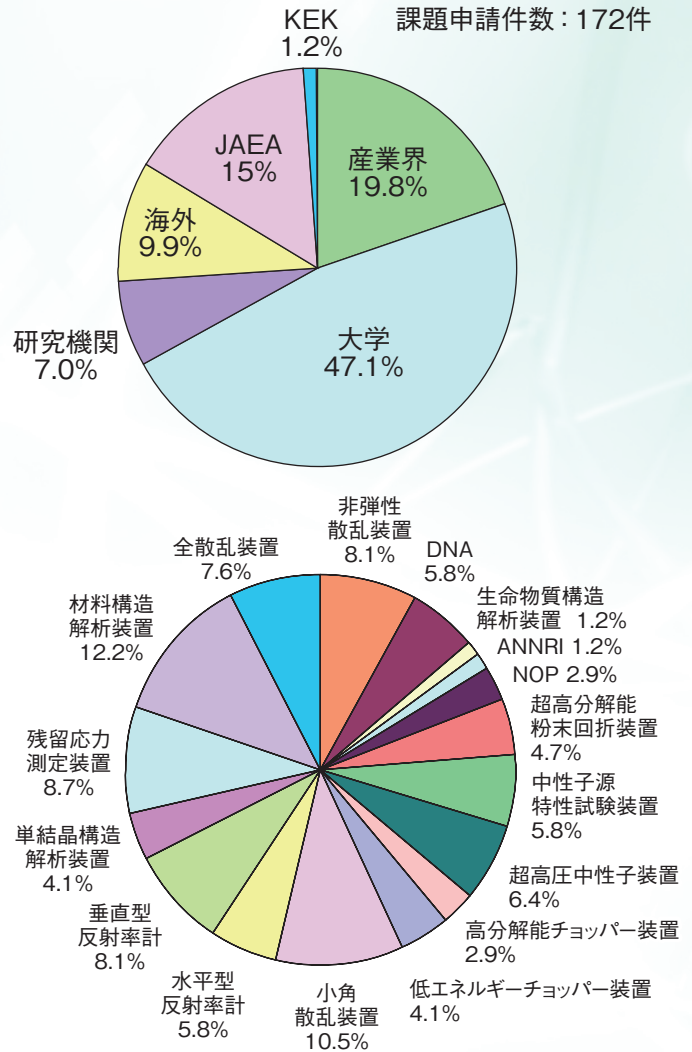


図1 2014Aにおける採択課題の申請元分類と装置別利用状況

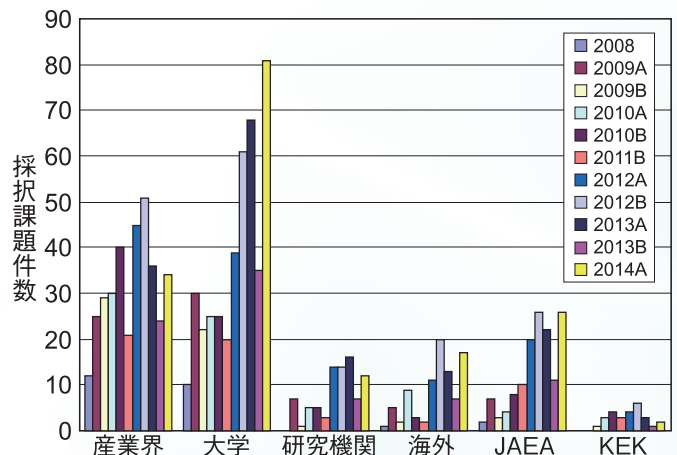


図2 J-PARC/MLFにおける2008年から2014Aにおける課題採択の推移

## 中性子産業応用セミナー

中性子ユーザーを開拓するため、茨城県が中心となり、原子力機構やJ-PARCセンターの協力を得て、平成17年から「中性子産業応用セミナー」を全国の主要都市で開催してきました。中性子産業利用推進協議会も発足した平成20年から茨城県と共同で主催し始め、昨年までに東京、大阪、福岡、名古屋などで延べ15回開催しました。量子ビームプラットフォームの構築に向けた動きもあるため、放射光と中性子の相補的利用に関するセミナーを、(公財)高輝度光科学研究センター(JASRI)や九州光シンクロトロン研究センターと共催してこれまでに2回開催しましたが、今年度も、昨年運用を開始したあいちシンクロトロン光センターならびにJASRIほかと協力して2回開催しましたので報告いたします。

### 放射光と中性子の相補的利用セミナー in あいち

1月15日(水)にあいち産業科学技術総合センターにおいて、愛知県と茨城県、(公財)科学技術交流財団、中性子産業利用推進協議会、総合科学研究機構(CROSS東海)が共催し、日本原子力研究開発機構とJ-PARCセンターが協賛して、「放射光と中性子の相補的利用セミナー in あいち」を開催しました。量子ビームを相補的に活用して新たな物質特性を解明し、高機能性材料、引いては、画期的な新製品の創成を目指すことを目的として開催しました。

本セミナーでは、冒頭の主催者の挨拶に続いて、あいちシンクロトロン光センターとJ-PARC/MLFにおける放射光や中性子による産業応用の現状について、岡本敦彦科学技術交流財団産業利用コーディネータと林眞琴茨城県技監から報告がありました。そのあと、それぞれの技術に基づく各種構造や材料の測定事例が、坪内明(株)村田製作所主任研究員、田淵雅雄名古屋大学教授、杉山正明京都大学教授、原田雅史(株)豊田中央研究所主任研究員、田代孝二豊田工業大学教授、ならびに、伊藤孝憲(株)AGCセイミケミカル課長から報告されました。

愛知県内を中心に78名の参加者があり、大変盛況でした。産業界の量子ビームの相補的利用に対する関心の高さが窺えました。



田代孝二豊田工業大学教授の講演と会場の様子

### 放射光と中性子の相補利用による産業応用に関するセミナー in 神戸

2月17日(月)に兵庫県民会館けんみんホールにおいて、兵庫県と茨城県、高輝度光科学研究センター(JASRI)、総合科学研究機構(CROSS東海)が主催し、(公)兵庫県立大学と(公財)ひょうご科学技術協会、SPring-8利用推進協議会、中性子産業利用推進協議会が共催し、(独)理化学研究所放射光科学研究センターとJ-PARCセンター、(独)日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門が協賛し、文部科学省が後援して、「放射光と中性子の相補利用による産業応用に関するセミナー in 神戸」を開催しました。

放射光や中性子などの量子ビームの産業利用が推進され、量子ビームプラットフォームの構築についても検討されている中で、量子ビームの活用により、新たな物質特性を解明し、高機能性材料、引いては、画期的な新製品の創成に繋がるものと期待されています。量子ビームの有効活用には、それぞれの特長を活かすことも重要ですが、相補的な利用により、より高度な物質構造解析や構造物の評価が可能です。

本セミナーでは、冒頭の主催者の挨拶に続いて、文部科学省量研室の工藤雄之室長から、「光科学技術と量子ビーム技術の融合・連携による先導的利用研究について」と題して講演していただきました。そのあと、SPring-8とJ-PARC/MLFにおける放射光と中性子による産業応用の現状について、廣沢一郎JASRI室長と林眞琴茨城県技監から報告がありました。利用成果の報告においては、「放射光と

中性子の相補的利用による高分子材料の研究」と題して金谷利治京都大学教授に基調講演をしていただき、放射光を利用した材料の研究成果について、牧野泰三新日鐵住金主幹研究員と籠島靖兵庫県立大学教授に報告していただきました。最後に、放射光と中性子の相補的利用技術に基づく鉄鋼材料と電池材料の研究成果について、大沼正人北海道大学教授と今井英人日産アーク部長から報告していただきました。

兵庫県内を含む関西地区を中心に81名の参加があり、量子ビームの相補的利用に対する関心の高さが窺えました。



土肥義治JASRI理事長の挨拶、工藤雄之室長の講演と会場の様子

# ミュオン技術の紹介

## 半導体中のミュオニウムで見る水素の状態

高エネルギー加速器研究機構 下村 浩一郎

酸化亜鉛、2酸化チタンといった化合物半導体は、シリコン等の元素半導体に比べて不純物の制御は格段に難しいという問題があります。例えば、酸化亜鉛については長年に亘って結晶の良質化と大型単結晶の育成に努力が払われ、合成過程で入り込む可能性のある数多くの不純物原子が調べられました。しかしながらn型になる原因は結局特定できず、最近まで酸化亜鉛の酸素そのものの欠陥構造がドナーと疑われるという状況でした。

この状況を変えたのが2000年に現れた理論計算による1つの仮説です[1]。その仮説では酸化亜鉛の中でドナーとなっているのは水素ではないかとされています。水素はどこにでもある元素で、合成のありとあらゆる局面で結晶中に忍び込む可能性があります。しかも微量であれば非常に捕えにくい元素です。半導体の伝導性は1 ppm以下のドナーあるいはアクセプター原子で制御されるため、問題となる水素の濃度も1 ppm程度です。

そこで我々は、この仮説の当否を微視的に検証すべく、酸化亜鉛中のミュオニウムの電子状態を観測しました[2]。ミュオニウムとは水素原子の中の陽子をミュオンで置き換えた状態であり、半導体結晶中では孤立水素原子の軽い同位体とみなすことができます。特にその電子状態は小さな同位体補正を除けば、水素の電子状態と完全に同じですので、ミュオニウムの電子状態を研究することは水素の電子状態を研究することと全く等価です。さらに、ミュオニウムを使う大きなメリットとして、試料外から持ち込まれるミュオンの数は不純物濃度としては超希薄極限であることがあります。このため、実際に水素を入れて信号を捕えられるような濃度で問題になる水素同士の相互作用や固溶の不均一さといった問題から完全に開放されることがあります。この驚異的な感度はミュオンが放射性同位体であることに依ります。

ミュオンとミュオニウム(1)、(2) (Mu(1)、Mu(2))の存在比の温度依存性と超微細相互作用の結晶軸依存性を詳しく調べた結果の一部を図1に示します。バンドギャップ中での不純物準位やサイトなどを決定でき、ミュオニウム(水素)がドナーとなることが分かりました[3]。

この研究は、現在までに窒素化ガリウム[3]、2酸化チタン、チタン酸バリウムなどに対象を広げ、これらの伝導性コントロールに対して有益な情報を得ています。

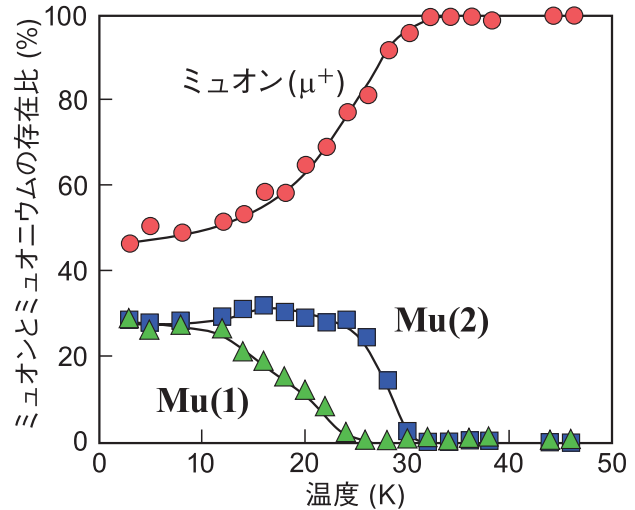


図1 酸化亜鉛中のミュオンとミュオニウム(1)、(2)の存在比の温度依存性

### 参考文献

- [1] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, 1012 (2000)
- [2] K. Shimomura, K. Nishiyama, and R. Kadono, Phys. Rev. Lett. 89, 255505 (2002).
- [3] K. Shimomura, R. Kadono, K. Ohishi, M. Mizuta, M. Saito, K. H. Chow, B. Hitti, and R. L. Lichti, Phys. Rev. Lett. 92, 135505 (2004); <http://legacy.kek.jp/newskek/2004/marapr/GaN.html>

# 研究トピックス

## ●J-PARC

### マルチプローブで見る高分子ブレンドの脱濡れ

京都大学化学研究所 金谷 利治  
JASRI 小川 紘樹  
高エネルギー加速器研究機構 山田 悟史

我々の研究グループでは数種類の高分子を混合した高分子ブレンド薄膜が液滴化する脱濡れという現象について、可視光とX線、中性子を組み合わせた実験により観測しました。その結果、高分子ブレンド薄膜では、まず異種高分子が相分離し、その結果として脱濡れが引き起こされることが明らかになりました。

高分子はペットボトルから、自動車のタイヤ、電子機材のコーティング材や太陽電池など我々の身近にたくさん存在します。これら高分子は軽くて加工性が良いために、既に我々の生活にはなくてはならないものになっています。特に、高

分子の薄膜材料では、数種類の高分子を混合することによって、より高い機能性を目指した研究が行われています。一方、コーティング材などの利用においては、異種の高分子ブレンド薄膜が安定であることが重要であり、表面で弾かれて液滴化する脱濡れを防ぐ必要があります。そのため、高分子ブレンドの脱濡れメカニズムを理解し、優れたコーティング材を開発する研究が盛んに行われています。しかし、現象が複雑で1つの測定方法だけでは、なかなか本質的な理解を得ることが難しいのが現状です。

我々は、ポリスチレン(PS)とポリメチルビニルエーテル(PVME)のブレンドの薄膜が脱濡れする様子を実験室での光学顕微鏡、光散乱、原子間力顕微鏡、放射光施設Spring-8でのX線反射率、加速器中性子源J-PARC/MLFでの中性子鏡面・非鏡面反射率を組み合わせることによって、そのメカニズムを探る研究を行いました [Macromolecules 46, 4540 (2013)]. 可視光

は $\mu\text{m}$ スケールの構造を観察するのに適していて、これにより脱濡れが起きる様子を観察することができます。一方、X線や中性子は $\text{nm}$ スケールの構造を観察するのに適しており、厚さ数十 $\text{nm}$ の薄膜表面がどのように乱れていくかを観測することができます(図1)。特に中性子は重水素化ラベリングという手法を用いることで異種の高分子を識別することができるため、膜内部でそれ

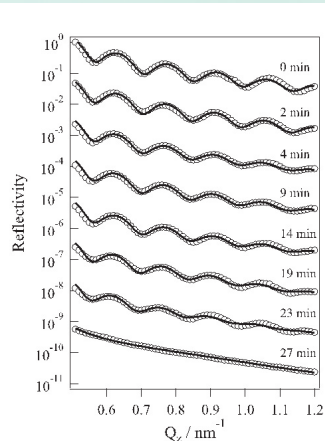


図1 X線反射率の時間変化

ぞれの成分がどのように分布しているかを観察することが可能です。今回の実験では、エネルギー分析型中性子非鏡面反射法を用いることにより、 $\mu\text{m}$ スケールでの平面構造を観察することができました(図2)。これらの観察結果を組み合わせた結果、最初に薄膜内部で高分子同士の相分離が起り、その後脱濡れが起きることが明らかになりました(図3)。

今回の実験より高分子ブレンドの内部で異種成分が相分離し、それによって脱濡れが誘起されることが分かりました。これは、今後の薄膜コーティング材料の開発の大きな指針になると期待されます。

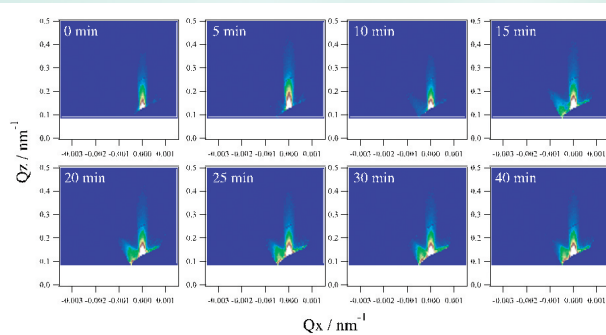


図2 中性子鏡面・非鏡面反射率の時間変化

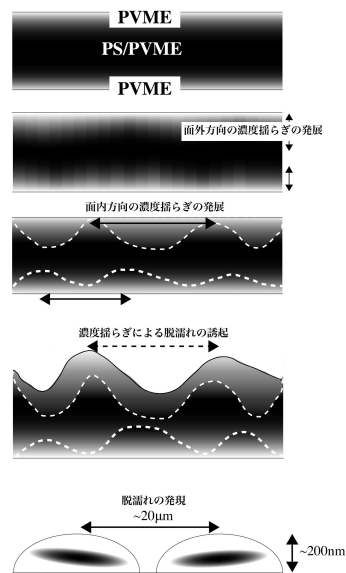


図3 高分子ブレンド薄膜の脱濡れ機構

## 中性子散乱によるアミロイド線維形成蛋白質の内部ダイナミクスの解析

日本原子力研究開発機構 藤原 悟

アミロイド線維は、アルツハイマー病やパーキンソン病等の神経疾患や種々のアミロイド疾患の患者の細胞で見つかる蛋白質の線維状異常凝集体です。このアミロイド線維や、線維形成に至る中間体が疾病発症に関係すると言われています。アミロイド線維形成の分子機構を調べることは、疾病発症機構を解明する上で重要です。様々な蛋白質がアミロイド線維を形成しますが、形成された線維は全て同様の構造を有しています。従って、これらの蛋白質は共通の機構によりアミロイド線維を形成すると考えられます。この共通機構の解明を目指して、アミロイド線維形成のモデル蛋白質系について中性子散乱実験を行いました。

ニワトリ卵白リゾチーム(HEWL)は、高濃度エタノール中でアミロイド線維を形成することが知られています。そこで、単量体として存在する正常状態である水中のHEWLとアミロイド線維状態である高濃度エタノール中のHEWLのそれぞれについて、J-PARC/MLFのBL02(DNA)を用いて中性子非干渉性弾性散乱(EINS)実験を行いました。EINSは、中性子非弾性散乱法の一つで、得られたEINS曲線から、蛋白質の平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ を評価することができます。 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性を調べることで、蛋白質の柔らかさに関する情報を得ることができます。

EINS曲線より得た、単量体状態とアミロイド線維状態のHEWLの $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性を図1に示します。アミロイド線維状態の $\langle u^2 \rangle$ の方が大きいことが分かります。 $\langle u^2 \rangle$ の温度依存性の解析から得た蛋白質の実効的バネ定数

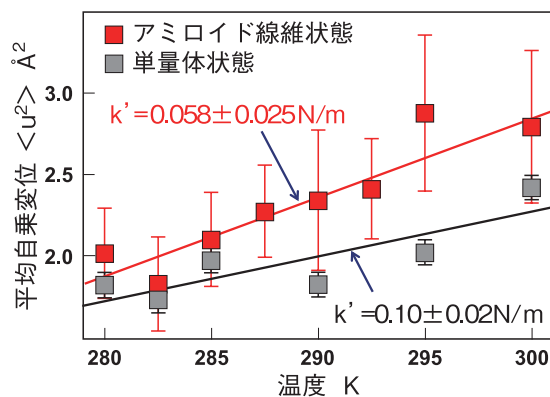


図1 HEWLの平均自乗変位の温度依存性

$k'$ 値は、図1に示したように $k' = 0.058 \pm 0.025 \text{ N/m}$ となりました。 $k'$ は蛋白質の柔らかさに反比例します。得られた $k'$ 値はアミロイド線維状態のHEWLの方が柔らかいことを示しています。蛋白質の柔らかさは、蛋白質のダイナミクスに由来します。従って、この結果は、蛋白質のダイナミクス異常とアミロイド線維形成との相関を示唆しています。これは、蛋白質機能や安定性におけるダイナミクスの重要性を示すとともに、蛋白質ダイナミクス研究における中性子散乱の有用性を示しています。

本研究は、総合科学研究機構の山田武氏、蒲沢和也氏、J-PARCセンターの柴田薫氏、川北至信氏、高橋伸明氏、ならびに、日本原子力研究開発機構の松尾龍人氏との共同研究として行いました。この場を借りて感謝申し上げます。

## ●JRR-3

### ヒトα-トロンビンと阻害剤複合体の結晶構造解析

茨城大学 山田 太郎

ヒトα-トロンビンは血液凝固過程で中心的な役割を果たすタンパク質分解酵素です。この酵素はフィブリノーゲンを加水分解し、かさぶたの原料となるフィブリンに変換します。このため、この酵素の働きを抑える阻害剤は血栓の生成を防ぐ抗凝血剤として使われます。一方、α-トロンビンはタンパク質を加水分解する際にセリン残基が関与するタンパク質分解酵素群の一つです。この酵素反応では、水素移動や水分子の活性化過程が重要です。これらの水素を中性子結晶構造解析することにより、反応機構が解明される可能性があります。

本研究では阻害剤ピバリルジンとα-トロンビンの複合体の結晶構造解析を行いました。ピバリルジンは天然の抗血液凝固剤であるヒルジンの一部と別の阻害剤dFPRPを結合させた人工ペプチドです。この阻害剤は結晶試料調製中にトロンビンによって加水分解を受けdFPR-COO-とヒルジンペプチドに分解されますが、dFPR-COO-は加水分解に重要なセリン残基の近傍に残った状態となります。この複合体は酵素が生成物を放出する直前の酵素・生成物複合体と見なすことができるため、酵素触媒反応の終点付近における構造を調べるのに適しています。pD5.0の重水溶液中で作成した複合体の単結晶をJRR-3の生体高分子結晶構造解析中性子回折計BIX-4を用いて2.8 Å分解能で測定し、KEK光子ファクトリーのBL-5AによりX線回折を行いました。それらのデータを用いてPHENIXによりX線-中性子結合構造解析を行いました。

得られた活性部位付近の構造と中性子散乱長差密度を図1に示します。アスパラギン酸102/Hとヒスチジン57/Hの間に重水素が明確に観測されました。また、生成物のア

ルギニン3/Iとヒスチジン57/Hの間にも重水素が観測され、水素結合していることを確認できました。一方、セリン195/Hの酸素原子上には重水素原子は観測されませんでした。この酸素原子はアルギニン3/Iのカルボキシル基と2.5 Åと近接していることから、セリン195/Hが求核性を保持して、生成物のカルボキシル基と相互作用していることが示唆されます。

本研究は茨城県委託研究業務の一部として実施しました。中性子回折実験に際しては、原子力機構の黒木良太氏、栗原和夫氏、玉田太郎氏のご支援を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

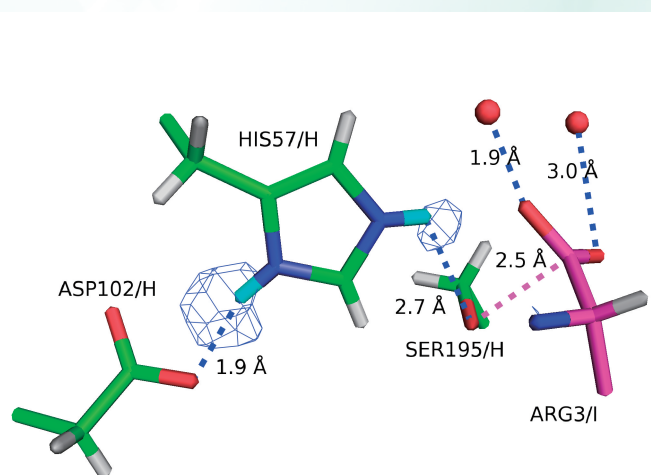


図1 ヒトα-トロンビン-ピバリルジン複合体の活性部位の構造と重水素原子の中性子散乱長差密度  
緑: α-トロンビン(H), 紫: dFPR-COO- (I)

### ゴムの不均一構造解析

横浜ゴム(株) 網野 直也、京都大学 竹中 幹人  
山形大学 西辻 祥太郎

横浜ゴム(株)では、車が走行する際のCO<sub>2</sub>排出量を減らして環境負荷を低減させるために、転がり抵抗が小さなタイヤの開発に取り組んでいます。そのために、ゴムの内部構造をナノオーダーで制御する方法を研究しています。タイヤ用のゴムには、シリカやカーボンブラックなどの補強剤が配合され、さらにゴム分子鎖を硫黄で架橋した不均一な構造をしています。また、補強剤の周りにはバウンドラバーと呼ばれる吸着層があり、これらの構造を計測することは困難でした。

電子顕微鏡やX線散乱法によって、補強剤の大きさや配置を調べることは可能です。しかし、バウンドラバーとそれ以外のゴム分子の違いや架橋構造を観察する場合には、これら手法では十分なコントラストが得られず、上手く観察できませんでした。我々は、膨潤させたシリカ配合ゴムを中性子小角散乱法によって観察しました。膨潤溶媒に重水素化ヘキサソ (d-hex) をブレンドすることで、溶媒とゴム分子の中性子に対する散乱長密度差が大きくなり、コントラストが得られます。また、ゴム成分とシリカの両方を観察するために、膨潤溶媒の重水素化ヘキサソ (d-hex) /

ヘキサソ (h-hex) 比率を変量したコントラスト変調法を用いました。

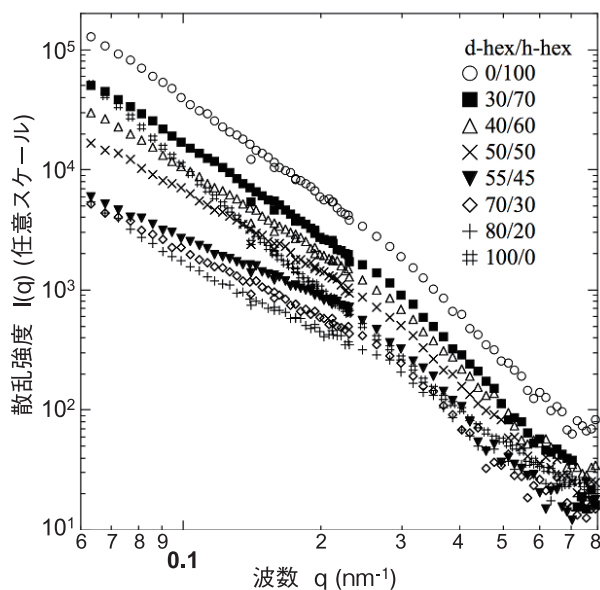


図1 各試料の散乱曲線

中性子小角散乱実験には、集光型偏極中性子小角散乱装置 (SANS-J-II) を用い、波長を6.5Å、サンプルと検出器間の距離を2.5mと10.2mに設定して測定しました。

得られた中性子散乱曲線を図1に示します。図1の8つの試料は同じ配合のゴムですが、膨潤溶媒のd-hex/h-hex比率の違いによって、散乱曲線が変化することが分かります。

図1の散乱曲線が、ゴム成分、シリカ粒子、溶媒の3成分から成り立つものとして、各成分の部分散乱関数を求めることができます。部分散乱関数は、シリカ粒子の周りに吸着ゴム層を持ったモデルによって解析しました。その結果、シリカ粒子周辺は図2に示す構造であることが分かりました。

こうした手法を用いてシリカ周辺構造とタイヤ性能との関係を調べ、低燃費タイヤの開発に役立っています。

本研究は、日本原子力研究開発機構の施設供用利用課題(課題番号:2010A-A75)として実施しました。実験においては、原子力機構の山口大輔氏の技術支援を頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。

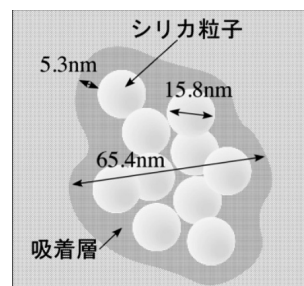


図2 シリカ周辺の構造モデル

## ●茨城県BL

### Liイオン電池の固体電解質の結晶構造解析

(株)豊田中央研究所 野崎 洋

現在利用されているLiイオン電池は、正極、負極、ならびにLiイオンのみを伝導させる電解質で構成されています。このうち電解質は液体ですが、さらなる性能と安全性の向上のために、電解質を固体に置き換えた全固体電池が研究開発されています。我々は固体電解質の有力な候補として、高Liイオン伝導度( $\sigma_{Li}$ )を有するLi含有ガーネット酸化物;  $Li_{5+x}La_3Zr_xNb_{2-x}O_{12}$  (LLZO,  $x=0-2$ ) に着目して研究を進めてきました[1,2]。

LLZOを固体電解質として構成したLi電池は、数百回のサイクルにも耐える充放電特性を示しました[1]。また、 $x$ を変化させたときの $\sigma_{Li}$ は $x=1.75$ で最大を示すことが分かりました。これまでにミュオンスピン緩和( $\mu$ SR)測定と中性子準弾性散乱測定(QENS)で、LLZOの $\sigma_{Li}$ を支配する要因を調べてきました。 $\mu$ SR測定の結果、いずれの組成でもLiイオンは200-250K以上から動き始め、300Kにおける自己拡散係数は組成依存性がほとんどありませんでした。さらに、 $\mu$ SR測定とQENSから求めた活性化エネルギー  $E_a$  は150-200meV程度で、ほとんど組成に依らないことが分かりました。以上の結果から、LLZOの $\sigma_{Li}$ を最も強く支配しているのは結晶中で動けるLiイオンの数(可動Liイオン濃度;  $n_{Li}$ )と考えられます[3,4]。ここで $n_{Li}$ は結晶中のLiサイト占有率に支配されています。そこで、iMATERIAで中性子回折を行い、Z-Rietveldで精密な結晶構造を解析しました。図1に中性子回折パターンを示します。主相以外の回折ピークは観測されず、反射強度の弱いピークまで良いS/N比で測定できました。図2にRietveld解析で得られたLLZOの結晶構造を示します。Liは24dサイトと96hサイトを占めることが分かりました。それぞれのサイトのLi占有率を求めた結果、両サイトの占有率差が小さいほど $\sigma_{Li}$ が高いことが明らかになりました。これは両サイトのポテンシャル差に起因すると考えられ、さらに高Liイオン伝導度を有する材料開発に役立つと考えられます。

本研究実施に際して茨城大学の石垣徹教授のご支援をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

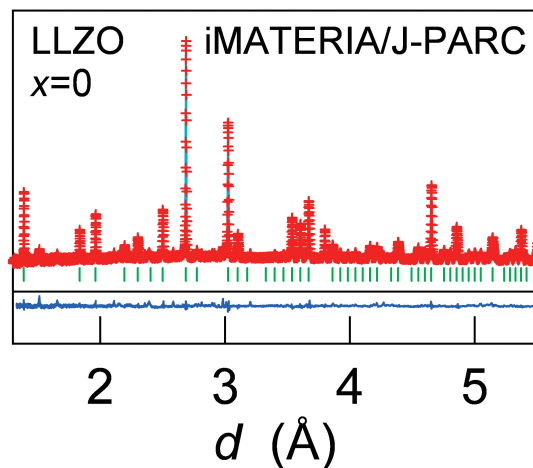


図1 x=0試料の中性子回折パターン

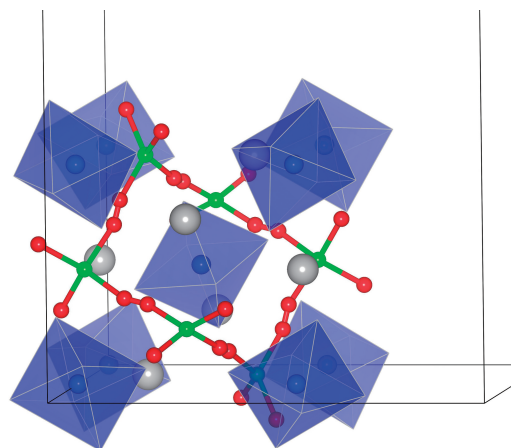


図2 Liガーネット酸化物の結晶構造  
緑色は24dサイトのLi、赤色は96hサイトのLi、灰色はLa、青色の八面体は(Zr,Nb)O6を表す。結晶構造の描画にはVESTAを用いました。

#### 参考文献

- [1] S. Ohta et al., J. Power Sources 196, (2011) 3342.
- [2] S. Ohta et al., J. Power Sources 202, (2012) 332.
- [3] H. Nozaki et al., JPSJ 82, (2013) SA004.
- [4] H. Nozaki et al., Solid State Ionics (2013), in press

## 活動報告

### ●磁性材料研究会

12月20日(金)に研究社英語センターにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催し、SPRING-8利用推進協議会が協賛して「バルク磁性材料の内部構造に迫る」をテーマに磁性材料研究会を開催しました。46名もの参加がありました。

省資源と省エネルギーの観点から磁石や磁心などバルク磁性材料の効率的な利用が重要となっています。磁性体のミクロな磁化過程メカニズムの解明と、マクロな磁化応答解析の両面からのアプローチが必要と考え、磁性体磁化挙動の機構解明・解析法と放射光、中性子を利用した研究の現状について議論しました。榎園正人大分大学教授に「ベクトル磁気特性の可視化」、宝野和博NIMSセンター長に「ネオジム磁石の微細構造と保磁力」と題してそれぞれ講演していただきました。また、大久保忠勝NIMS主幹研究員、大沼正人北海道大学教授、

小嗣真人JASRI主任研究員には磁気特性や磁区構造解析などについて講演していただきました。NdやDyの使用量を抑えた磁石材料の開発に向けての議論が活発に展開されました。



武田全康主査の挨拶、宝野和博センター長の講演と会場の様子

### ●薄膜・界面研究会

1月17日(金)にエッサム神田ホールにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県、総合科学研究機構(CROSS東海)、J-PARC/MLF利用者懇談会が共催し、SPRING-8利用推進協議会が協賛して「微小角入射散乱測定技術の現状と界面テクノロジー」をテーマに薄膜・界面研究会を開催しました。34名の参加がありました。

鳥飼直也三重大学准教授による微小角入射散乱の測定原理の説明のあと、装置責任者である山田悟史KEK助教と武田全康JAEAユニットリーダーからJ-PARC/MLFの反射率計であるBL16とBL17の現状と、両装置による表面・界面の観察結果について紹介がありました。金谷利治京都大学教授からは中性子とX線、放射光反射率計による高分子ブレンドの脱濡れの研究成果が紹介されました。全体として、

大学、研究機関と企業の研究者の間で非常に厳しい議論が展開され、今後、BL16とBL17の利用が一層増えるのではないかと考えられます。



鳥飼直也主査の挨拶、金谷利治教授の講演と会場の様子

### ●有機・高分子材料中性子構造解析研究会

1月30日(木)に研究社英語センターにおいて、中性子産業利用推進協議会と茨城県、総合科学研究機構(CROSS東海)が主催し、SPRING-8利用推進協議会が協賛して、「中性子飛行時間法の原理とiBIXシステムを用いた結晶構造解析の実際」をテーマとして、有機・高分子材料中性子構造解析研究会を開催しました。一般ユーザーのために、飛行時間法による中性子回折データの測定原理ならびにiBIXを用いた結晶構造解析法の原理から実際までを、茨城県生命物質構造解析装置の装置責任者である日下勝弘茨城大学准教授と、細谷孝明助教が分かりやすく系統的に講義されました。iBIXのユーザーに特化したような内容であったため、参加者は24名と少な目でしたが、非常に活発な、また、厳しい質問が飛び交いました。



田代孝二主査の挨拶と会場の様子

## お知らせ

### ●J-PARC/MLFの運転再開について

昨年5月23日に発生したJ-PARCの原子核・素粒子実験施設(略称:ハドロン実験施設)における放射性物質の漏洩事故により、MLFの運転を停止していましたが、2月17日(月)に運転を再開し、20日(木)より一般ユーザーへの共用を開始しました。今回のハドロン事故に際しましては、2013Aの実験期間が大幅に短縮され、実験を予定されていた皆様には大変ご迷惑をおかけしてしまいました。

J-PARCセンターでは、ハドロン事故に対して、事故原因を究明して対策を立てるとともに、安全管理体制の抜本的な見直しを行いました。その過程において、文部科学省のご指導により第三者委員会を

立ち上げて審議を行ったため、解決に至るまでに時間を要しました。

中性子産業利用推進協議会では、日本中性子学会や日本中間子学会、J-PARC/MLF利用者懇談会と連携して茨城県に対して早期運転再開の要望書を提出しました。その結果、12月下旬から1月中旬にかけて茨城県など地元自治体から了承が得られました。なお、2013Bでは4月6日まで期間を延長して37.5日運転します。2014年度は、2014Aで85日、2014Bで69日の合計7サイクル、154日の運転を予定しています。

### ●平成26年度総会・平成25年度成果報告会

日時:平成26年7月24日(木) 13:00-17:00

会場:秋葉原コンベンションホール

中性子産業利用推進協議会の平成26年度総会を開催します。平成25年度の事業報告と決算、ならびに平成26年度の事業計画と予算について審議していただきます。総会のあと、平成25年度成果報告

会を開催します。初めにJ-PARCや茨城県BLなど施設側の現況報告を行い、続いて、産業界による中性子実験装置の利用成果に関する講演を6件予定しています。多くの皆さまのご出席をお願い致します。

詳しい情報については協議会HP <http://www.j-neturon.com/> に順次掲載しますのでご参照ください。

### 中性子産業利用推進協議会 季報【14年・春】Vol.22

発行日 2014年3月25日

発行元 中性子産業利用推進協議会

〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター2F D201

TEL:029-352-3934 FAX:029-352-3935

E-mail:info@j-neturon.com URL:http://www.j-neturon.com/