

J-PARC が拓く水素の科学

池田 進

高エネルギー加速研究機構 (KEK) 物質構造化学研究所

〒305-0801 つくば市大穂 1-1

1. はじめに

太陽系で最多の元素は何か？ 我々の存在を支えている元素は何か？ その問いに疑いなく水素-プロトンがある。蛋白質のような生命物質、燃料電池材料、化学物質、薬品、鉱物、我々が目にするいろいろな物質には、必ず、水素が含まれる。また、電子がその量子性から半導体や超伝導等の物質材料機能発現の主演役であるように、一番軽い元素である水素もまたアイソトープ効果等の特異な量子効果を物質材料に発現させている。量、質ともに我々の生活に最も密接な元素である。

「エネルギー科学」「環境科学」「生命科学」「物質科学」「材料科学」の革新は、今世紀の重要課題である。これらの科学で対象とする物質に起こる不思議な物事は、基本的には、物質内の電子や原子核、それらによって組み上げられた分子をはじめとする高次階層構造によって作り出される。結局、我々が経験する不思議な物事は、総て、物質に含まれる電子と原子と分子の深遠なハーモニーなのである。水素は、そのハーモニーの中核を堂々と占めている。一方、20世紀の産業の礎となった天然資源が乏しい我が国にあっては、日本でさえ十分に存在す

る水素に着目し、水素による新しい量子効果を見つけ出し、新たな科学を切り開いて世界の産業をリードすることが必要である。

人間が本来持つ豊かな好奇心を原動力として、不思議な物事を理解し、その基本原理をさぐる「科学」の営みの第一歩は「観る」ことにある。物質にみられる深遠なハーモニーをどうやって理解するか？ その原点は、やはり、基本となる電子と原子核の位置と運動を正確に「観る」ことである。光、X線のような電磁波や中性子をはじめとする粒子ビームはその代表である。これらの粒子ビームそれぞれは、原子や電子との相互作用が異なり、極めて顕著な特徴を持っている。例えば、X線は電子状態を、一方、中性子は原子核の位置・運動情報を「観る」のに適している。この中において中性子は水素の測定で顕著な特徴—優位性を持っている。例えば、中性子散乱における水素の散乱断面積は他の元素に比して著しく大きい。水素の散乱振幅の符号は負であるが、同位体の重水素の散乱振幅は正である。これらの特徴は水素を含む物質の構造やダイナミックスの測定だけに数々の可能性を提供している。まさに、中性子は水素の申し子である。



図1 J-PARCの陽子加速器と実験施設のレイアウト

この中性子に新時代が訪れようとしている。1 MW 級パルス中性子源が、世界の三ヶ所（日本、米国、英国）に、それも時を同じくして 2007-2008 年に建設される。日本では KEK（高エネルギー加速器研究機構）と JAEA（（独）日本原子力研究開発機構）が共同して建設する J-PARC の中で、主要な実験施設の一つとして実現する。J-PARC では 400 MeV 陽子リニアック、3 GeV 陽子シンクロトロン、50 GeV 陽子シンクロトロンの加速器群を利用して、核変換実験施設、素粒子・原子核実験施設、ニュートリノ実験施設そして物質生命実験施設（中性子施設とミュオン施設）が建設される。中性子施設では、3 GeV、333 μ A、25 Hz の強力陽子ビームを利用して世界最大のパルススポーレーション中性子源が建設される（図 1 参照）。新パルス中性子時代の幕開けである。そして、それはまた新しい水素の科学の幕開けでもある。

2. 水素の申し子-中性子

「観る」ための良いプローブの条件は、第 1 に相互作用が大きく見えやすいことであり、第 2 に尺度があっていてさらに見えやすいことである。尺度とは何か。それは、原子や分子そして高次構造のもつ寸法とエネルギーである。原子や分子そして高次構造の寸法がプローブの波長と、それらのエネルギーがプローブのそれと同程度である必要が有る。同じ目線（寸法とエネルギー）で、「観る」ことが求められている。この点から言えば、25 meV（室温に相当する）のエネルギーを持った熱中性子の波長は 1.8 Å（ 1.8×10^{-10} メートル）であり、物質内部の原子・分子の運動エネルギー（室温程度）や原子間隔（約 3×10^{-10} メートル）の両者に対して同程度である。まさに、熱中性子は「観る」ための理想的なプローブである。

散乱体の原子核から十分はなれたところを源を持つ速度 v （エネルギー E ）の中性子の物質波は平面波として、 $\psi = e^{-2\pi i x / \lambda} = e^{-i k x}$ のように表される（図 2 参照）。また、その散乱波は $-\left(\frac{b}{r}\right)e^{-i k r}$ と書くことができる。 r は固定された散乱体位置から測定点までの距離であり、 b は散乱振幅である。比較のため、X線との場合を示しておく。X線の散乱母体は核外電子である。この場合の散乱波の振幅は、 $e^2 / m c^2 \cdot f(\theta)$ で表される。 $f(\theta=0)$ の値は、核外電子の数に比例する。この二つの散乱振幅 b と $e^2 / m c^2 \cdot f(\theta)$ では、次のよう

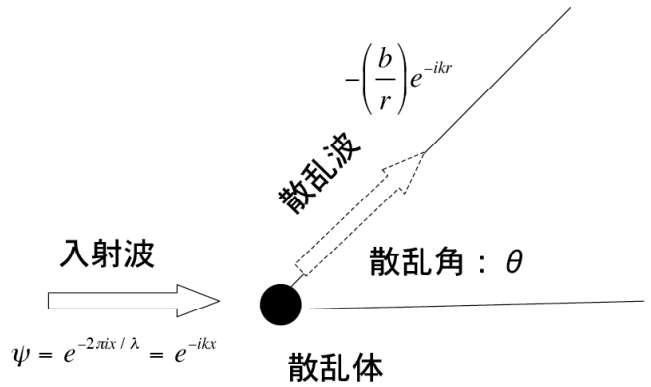


図 2 中性子散乱

な違いがあることを示しておく。

- ① X線の散乱振幅は原子番号の大きい原子ほど大きな値を持っている。中性子の場合の散乱振幅 b は、原子核の内部構造等に強く依存するため、原子番号との規則的な関係がない。つまり、中性子散乱に置ける水素の散乱振幅は、酸素、硫黄、銅等と同じ程度の絶対値を持っている。これはX線との大きな違いである。
- ② X線散乱では核外電子の分布は入射X線の波長 10^{-8} cm と同じ程度以上であるため、散乱振幅は散乱角の増大とともに急激に小さくなる。しかしながら、中性子が散乱する原子核の大きさは、 10^{-12} cm 以下であるため、散乱源は点と見なすことができ、散乱振幅は散乱角に殆ど依存しない。この中性子散乱の特徴は、非常に広い運動量空間での計測を可能にしており、この測定データの逆フーリエ変換により、詳細な実空間構造の観測を可能にしている。
- ③ 入射波と散乱波における位相差は、X線の電子散乱の場合、 π であるが、原子核に置ける中性子散乱の場合、数種の原子核に対して 0 となる。つまり、大部分の原子核では b の値が正であるが、数種類の原子核では負になる。X線では同位体でも核外電子数が同じなので、同じ散乱振幅であるが、中性子の場合には、原子核内構造に依存するため、同位体で b の値が異なる。水素の b は負であり、同位体である重水素の b の符号は正である。このことが水素を含む物質に、中性子コントラストバリエーション法による構造解析を可能にしている。

3. パルス中性子施設

中性子散乱研究分野の広がりや、原子炉や加速器駆動パルス中性子源の改良と中性子散乱装置の革新を両輪と

して実現されてきた。単純な物質構造が、小さな研究用原子炉と簡単な回折装置の組み合わせによって行われたのは1940年代。高性能研究用原子炉と3軸型中性子分光器によって、非弾性散乱実験を可能とし、格子振動や磁気励起等の集団励起が観測されたのは1950—60年代。1970年代には、中性子散乱を主目的とする研究原子炉の建設、また、冷中性子源、中性子ガイド管の導入、スピネコー装置のような斬新な散乱装置が考案され、neVのエネルギー領域の運動が研究された。

1980年、KEKは500 MeV陽子加速器 (20 Hz, 3 kW) を用いて中性子散乱用として世界最初の実用スポレーション・パルス中性子源KENSを稼働させた。熱中性子モデレータと冷中性子モデレータの二つの本格的モデレータを世界最初に装備していた。KENSの完成後数年のうちに、実用スポレーション・パルス中性子施設が世界の3カ所に完成した。米国アルゴンヌ研究所IPNS施設、英国ラザフォード・アプルトン研究所ISIS施設、米国ロスアラモス研究所LANSCE施設である。陽子加速器を利用したスポレーション中性子源では、一定周期の加速された陽子パルスビームを

- ① 時間平均して得られる平均中性子ビーム強度は原子炉の方が高い。しかし、瞬間の中性子ビーム強度はパルス中性子源の方がずっと高い。
- ② パルス中性子源から得られる中性子のエネルギー分布は、相対的に熱外中性子 (0.2 eV以上のエネルギーを持った中性子) の強度が相対的に高い。
- ③ パルス中性子源では、中性子発生時間を特定できる。これにより中性子飛行時間法 (TOF法) が採用できる。これに対して、原子炉中性子源では、中性子発生はランダムであり発生時間を特定できない。
- ④ ②と③の特徴により、パルス中性子源では測定可能な運動量-エネルギー空間を、運動量で 100 \AA^{-1} まで、エネルギーで1 eVまでと大幅に拡大したことは特筆されるべきである。

世界最初の実用パルススポレーション中性子源施設KENSは、9本の熱中性子ビームラインと4本の冷中性子ビームラインを有していた (図3参照)。前述のパルス中性子源の特徴を十分生かした実験装置が、KENSでは次々に提案され設置されていった。それらは斬新で世界を驚

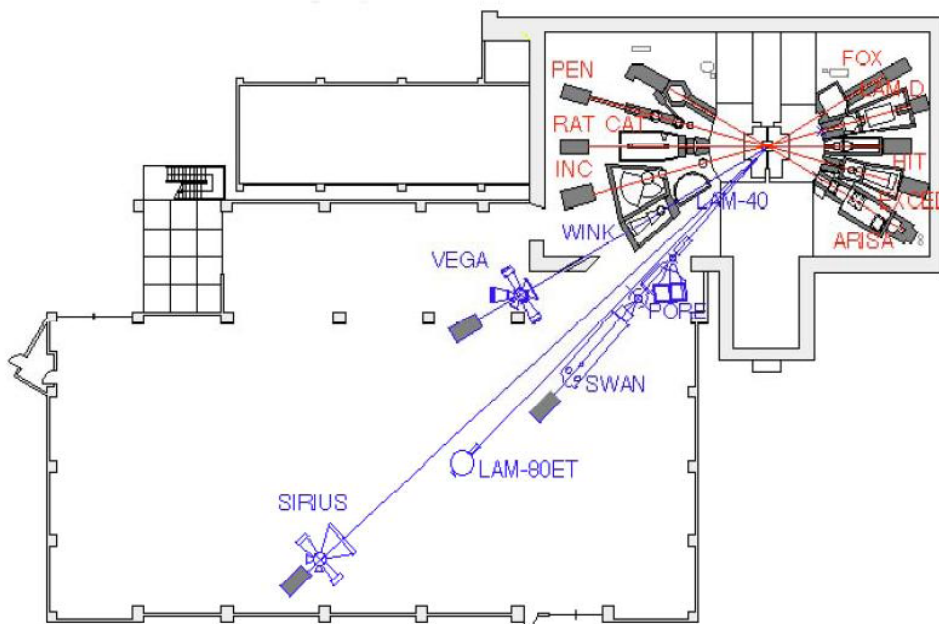


図3 世界最初のパルススポレーション中性子源施設KENSのレイアウト
 中性子発生ターゲットには重金属のタングステン等が使われていた。
 減速材としては水や固体メタンが使われた。

利用するため、パルス状の中性子ビームを発生する。パルス中性子源から得られる中性子ビームと原子炉から得られる中性子ビームを比較すると次のような特徴がある。

愕させる性能を有していた。小角散乱装置 SAN、全散乱装置 HIT、低エネルギー分光器 LAM-40、超低エネルギー分光器 LAM-80ET、中エネルギー分光器 LAM-D、粉末構造

解析装置 HRP 及び MRP、熱中性子散乱装置 WIT、単結晶構造解析装置 FOX、チョッパー型分光器 INC、時間焦点型分光器 CAT、共鳴吸収アナライザー型分光器 RAT、共鳴吸収利用分析装置 DOG、偏極熱外中性子実験装置 PEN、小中角散乱装置 WINK、粉末構造解析装置 VEGA 及び SIRIUS、水平型反射計 ARISA が新設された。

装置は優秀であったが KENS の中性子源は 3 kW でしかなかった。後発して開発された ISIS 施設の 160kW と比べると実に 50 分の 1 しかなかったのである。このため、ISIS 施設がスタートした 1985 年頃から、ジェミニ計画、JHF 計画、JHP 計画が次々に KEK で立案され、此の中の有力な施設の一つとして MW 級のパルス中性子源を建設し世界を再びリードする計画が唱われていた。

4. J-PARC計画と1 MWパルス中性子施設

1980年に世界をリードした革新の気概とKENSで培われたパルス中性子研究の蓄積が、2008年に稼働するJ-PARCのパルス中性子施設の中でさらに発展する。J-PARC計画は、KEKとJAEAの共同建設で進められている。ここでは、中性子施設、ミュオン施設、ハドロン施設、ニュートリノ施設、核変換施設が建設される。中性子施設には、1 MWのパルス陽子ビーム (3 GeV, 333 μ A, 25 Hz) が輸送され、水銀ターゲットでスポレーション反応を起こし、パルス速中性子に変換される。このパルス速中性子は、水素モデレータによって効率よく、物質生命研究に使用できるパルス熱中性子やパルス冷中性子に変えられていく。J-PARCパルス中性子施設では、23本の中性子孔からパルス熱中性子やパルス冷中性子が引き出され、後述するような超高分解能粉末構造解析装置 (SHRPD) を含む多くの実験装置での実験を可能にしている (図4参照)。

原子炉中性子源、KENSパルス中性子源、J-PARCパルス中性子源、時を同じくして建設中の米国SNS施設の中性子源と比較してみよう。この比較に当たっては、1 MWの熱量発生で発生する中性子数は、スポレーション反応のほうが原子炉の核分裂反応より多く、パルススポレーション中性子源では約10倍の中性子を発生する。荒くいえば、10 MWの原子炉と1 MWのパルススポレーション中性子源の1秒当たりの平均中性子発生数は同じといえる。しかしながら、瞬間中性子強度となる非常に異なっている。瞬間中性子強度を比較するためには、パルス中性子源から発生するパルス中性子の時間幅を決める必要が有る。パルス中性子のパ

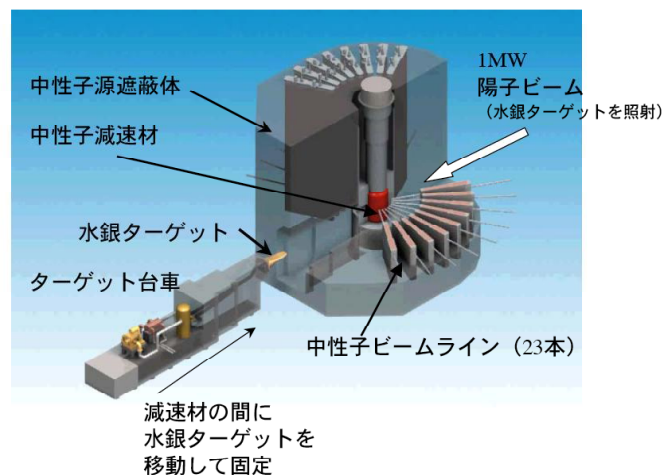


図4 J-PARCパルススポレーション中性子源

中性子発生ターゲットでの熱発生のため、固体ターゲットを使うことができない。このため水銀が用いられている。水銀は常に循環している。

パルス幅は、中性子のエネルギーによって異なるがパルス幅を約100 μ sと仮定する。これは概ねパルス冷中性子のパルス幅に対応する (熱中性子ではこれより短いパルス幅になる)。10 MWの原子炉から発生する単位時間当たりの平均中性子強度を1として、パルス中性子源や原子炉中性子源の中性子発生状況を図5に示す。原子炉に比べてパルス中性子源は非常に高い瞬間強度を持っている。特に、J-PARCのパルス中性子源は原子炉の400倍程度に達し、米国SNS計画の中性子源を抜いて世界一となる予定である。

このパルス性は中性子散乱の技術を革新した。一つは、飛行時間法 (TOF法) である。「パルス源では中性子の発生時刻を特定できる」ことを利用し、中性子の波長が中性子の速度に逆比例することを利用した画期的な中性子計測法である。もう一つは、図6に示されるようにパルス発生と同期して中性子の通り道を開くバンドチョッパー (パルス発生と同期する回転体の一部に穴をあけてある) によって、利用する中性子の波長を選べることである。これによって中性子散乱計測の際に、遮蔽が困難でバックグラウンドの原因となるeV以上の中性子や非常に遅い中性子を遮断できるのである。このことが、パルス中性子実験で非常にノイズの低い観測が可能になっている。次の章でTOF法を使った実験装置で、水素の科学の先端に立つ実験装置の一例を紹介する。

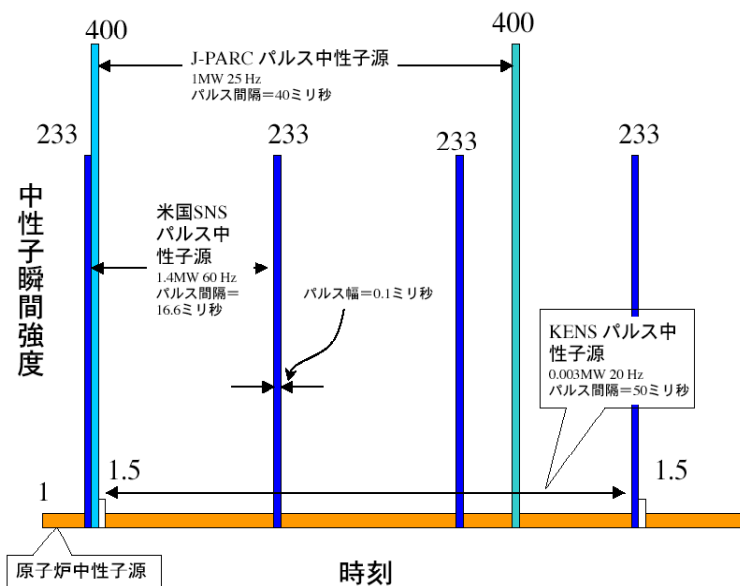


図5 パルススポレーション中性子源と原子炉中性子源

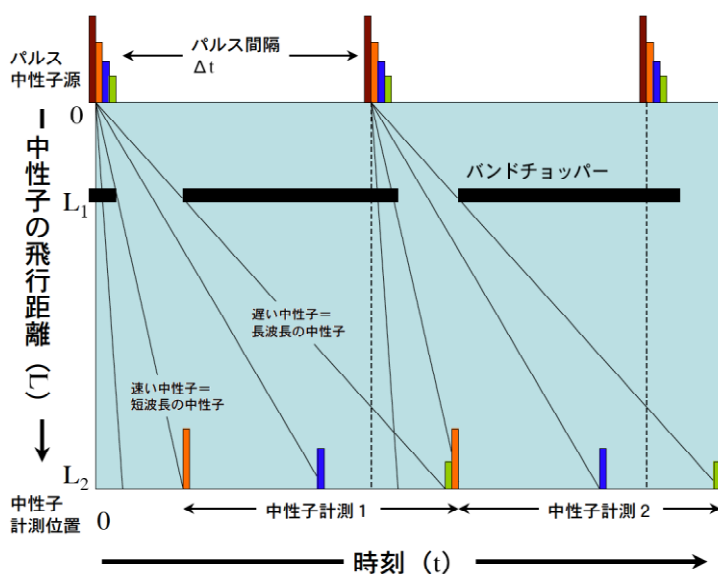


図6 パルス中性子源の特徴

中性子発生と同期して回転しているバンドチョッパーの位相を制御することによって、利用する中性子の波長領域を選択できる。その波長領域は中性子発生の間隔による。間隔が広ければ、利用できる波長領域も広げられる。間隔が狭ければ、利用できる波長領域も狭くなる。此のことは、25Hz 運転の J-PARC 中性子施設の方が、米国 SNS 中性子源よりも広く使えることを示している。

5. 水素の科学の先端に立つ実験装置の一例：超高分解能粉末構造解析装置 (SHRPD)

世界には約60台の中性子回折装置があるが、その中でもっとも高い分解能 $\Delta d/d = 0.03\%$ を持つ装置が超高分解能粉末中性子回折装置 (SHRPD) である。図7は、世界の主な粉末回折装置の中でこの装置が占める位置を示しており、右上に行くほど分解能と強度が高い。そのフロンティアは ILL や ISIS、あるいは新設の OPAL (オーストラリア原子炉) 等の粉末回折装置で占められている。J-PARC や SNS の粉末回折装置はフロンティアをさらに右上に押し進めることで、新しいサイエンスの展開を狙う。分解能が高い故に僅かな構造の歪みや、水素を含む複雑な物質の構造を粉末試料から決定することが可能である。

従来の高分解能粉末中性子回折装置の最高分解能は20年前に建設された ISIS-HRPD の $\Delta d/d = 0.05\%$ であり、それ以前に建設された ILL-D2B や世界各地で建設された多数の ILL-D2B 型装置の中でこの分解能を上回る装置はなかった。従来の分解能を超える 0.03% の性能は、構造因子の抽出能力を著しく高めることが可能である。また、最近、国内外の大型放射光源で建設されている高分解能回折装置の最高分解能は概ね 0.03% になっており、J-PARC の SHRPD が完成すれば、真に相補的なデータを得ることができるようになる。 $\Delta d/d = 0.03\%$ の分解能を持つ放射光 X 線高分解能粉末回折も有効性を発揮しつつあり、強度・分解能の点で相補的な能力を持つ2種の測定手段から、新しい構造解析が開拓できる訳である。粉末法は、単結晶を合成しなくても構造解析が可能であるが、従来の分解能を持つ装置では複雑な構造解析を実施することができない。本提案装置の分解能は従来の装置に比べ分解能が一桁上であるため、このような複雑な構造の解析が可能である。例として、開口フラーレンの回折パターンのシミュレーションの結果を図8に示す。図8では SHRPD による回折パターンのシミュレーションと KENS にある粉末

回折装置Vegaのシミュレーション結果の比較をしているが、SHRPDではVegaに比べブラッグ反射が分離されており、抽出された構造因子の信頼性が極めて高いことが容易に想像できる。高次に構造制御された構造体は他にも国内外の多くの研究機関で研究されている。これらの応用展開には構造と機能の関係を体系的に明らかにする必要があるが、構造が複雑であること、単結晶合成は期待できないことが多いため本装置のような高分解能回折装置が大変有効である。

分解能が高いことを利用してプロファイル解析ができることもこの装置の特徴である。水素を利用する材料では多かれ少なかれ、水素吸蔵放出等の動作を繰り返すと歪み

が増大するが、この装置は、結晶構造解析と歪み解析を同時に行うことができる。水素吸蔵合金では、吸蔵放出に伴う格子体積変化あるいは格子体積の異なる2相の共存状態により、結晶格子に高濃度の欠陥や歪みが導入されることが明らかになりつつある。本装置は、水素圧力変化in-situ測定法と組み合わせることで、反応過程の中性子回折パターンの変化を追跡し、欠陥・歪みの導入、構造(結晶構造、局所構造、ナノ構造)変化の観点から水素吸蔵メカニズムの総合的な理解が可能である。

6. 物質中の水素ポテンシャル $V_H(X)$ と水素の波動関数

J-PARCでは、高エネルギー分解能の非弾性散乱装置も建設される(図9(B)を参照)。結晶中に一個の水素がトラップされている場合を考えてみよう。その水素は、周りの原子が作るポテンシャル $V_H(X)$ の中で量子力学的な固有運動をしている。この運動はシュレーディンガー方程式で解かれ、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dX^2} + V_H(X) \right] \psi_n(X) = E_n \psi_n(X)$$

結局、波動関数 $\psi_n(X)$ と固有エネルギー E_n で記述されることになる。中性子散乱により、中性子の状態が入射波 e^{-ik_0x} から散乱波 e^{-ik_1x} に変化し、水素の状態が基底状態(固有状態 $\psi_0(X)$ 、固有エネルギー E^0) から励起状態に遷移するとする。中性子は散乱体原子核と点で相互作用するため、中性子散乱に置ける中性子と原子核との相互作用は $V_0 \delta(X-x)$ で表される。 V_0 は一定の値(散乱体原子核に依存)。この時、基底状態から励起状態 n への遷移確率 $P_{0 \rightarrow n}(Q)$ は次のように中性子の運動量変化 Q ($Q = k_i - k_f$) の関数として記述できる。

$$P_{0 \rightarrow n}(Q) = V_0^2 \left| \int \psi_n^+(X) \psi_0(X) e^{-iQX} \right|^2$$

中性子散乱においては、運動量変化 Q 、エネルギー変化の両方を決めながら、中性子散乱関数 $S(Q, \epsilon)$ を計測している。このため、一個

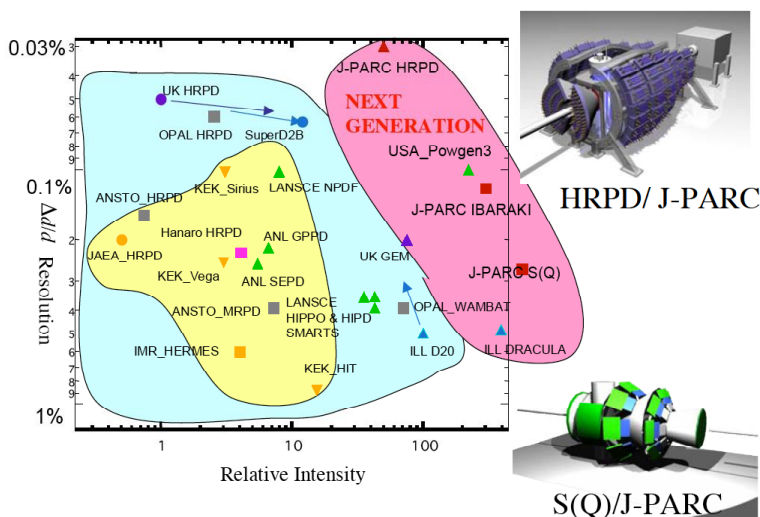


図7 J-PARC 粉末中性子回折装置の分解能と強度
 図中の装置図は、J-PARC に設置される高分解能粉末解析装置と全散乱装置である。

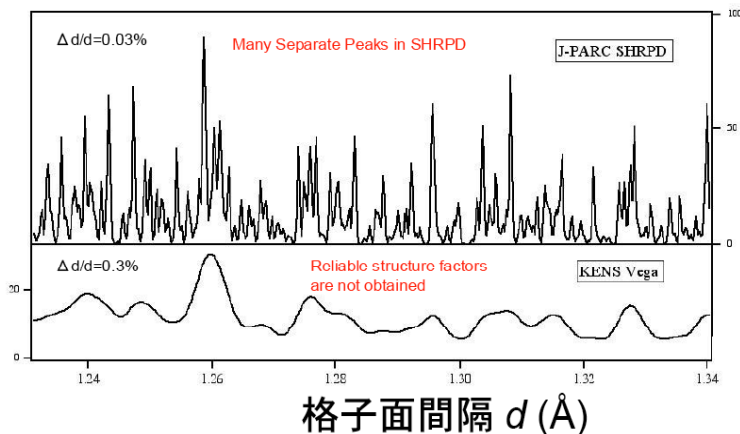


図8 開口フラーレンの構造モデルと回折パターンのシミュレーション

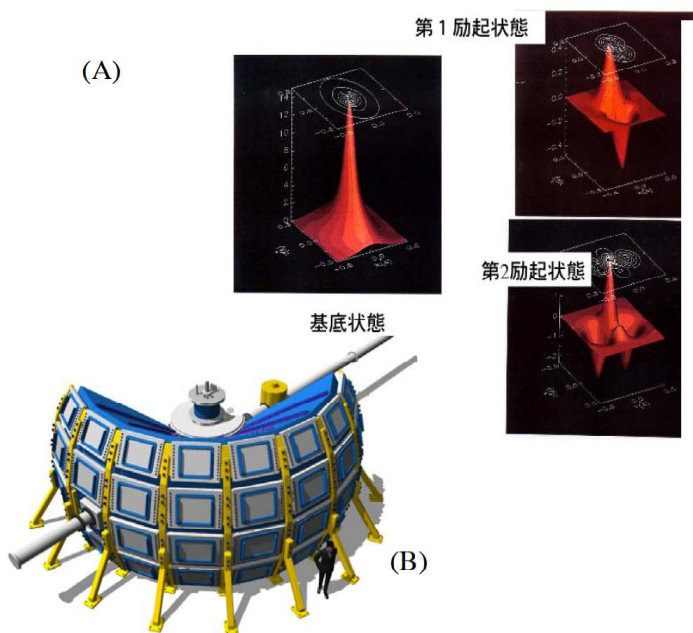


図9 (A) 中性子散乱で観測された $\psi_n(X) \psi_0(X)$
 (B) J-PARC に設置される高エネルギー分解能チョッパー分光器

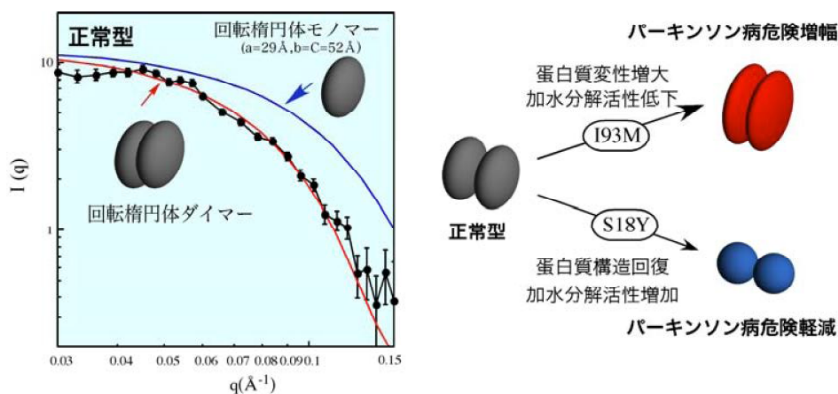


図10 中性子小角散乱を用いた UCH-L1 の水溶液構造の観測

の水素からの中性子散乱関数は一般に次のようにかける。
 $S(Q, \epsilon) = P_{0 \rightarrow n}(Q) \delta(\epsilon - \omega_n) \delta(Q - k_i + k_f)$
 ここで、 $\omega_n = E_n - E_0$ である。また、 $\epsilon = E_i - E_f$ で、
 E_i は入射中性子エネルギー、 E_f は散乱後の中性子エネルギーである。このことは、中性子散乱が水素の励起スペクトラム ω_n を観測できると同時に、波動関数 $\psi_n(X)$ や $\psi_0(X)$ について知見を得ることができることを示している。
 $\psi_n(X)$ や $\psi_0(X)$ に関する知見から水素が運動するポテンシャル $V_H(X)$ の空間形状が議論できるのである。
 図9 (A) は、筆者が水素結合物質中の水素の波動関数に関わる情報を得るためにISIS施設のMARI分光器を用いて

$\psi_n(X) \psi_0(X)$ の空間分布を観測したものである。この実験は当時、10日間を要した。J-PARCではこの観測が1日で完了し、 $\psi_n(X) \psi_0(X)$ の空間分布から詳細な $V_H(X)$ の決定が行われるだろう。これをもとに水素の科学が新しい展開を見せるであろう。それを強く期待している。

7. 終わりに

J-PARCでは、その大強度によって、これまで想像もつかなかった研究が開拓され、それが当たり前の研究に成るかもしれない。水素の申し子、中性子の活躍によって、水素の科学も大きく進歩することは疑いない。その兆しは既に出ている。我々の日常生活に深く関わる研究、例えば、疾患の研究にも応用されようとしている。学術創成研究「パルス中性子源を活用した量子機能発現機構に関する融合研究」(2004-2008年/代表:池田進)では、J-PARCに向けた新しい中性子科学の創成を目指しており、その一例を紹介して終わりとする。

この研究は希代の難病であるパーキンソン病の原因の一つとされる酵素UCH-L1の水溶液構造を中性子小角散乱によって計測したものである(図10参照)。頻繁にパーキンソン病が発病する家系の遺伝子は、UCH-L1の93番目のアミノ酸が変化しており(193M変異型)、一方、パーキンソン病に成りにくい家系の遺伝子からは18番目に変化した(S18Y多形型)家系が見ている。これらのUCH-L1の形状を中性子で観測した結果、193M変異型は正常型よりひしゃげた回轉楕円体となり、S18Y多形型はより球状性が向上することがわかった。この形状の変化が細胞の活動に著しい影響をもたらしている。この測定はまだ未熟ではあるが、中性子を利用した水素の科学発展の限らない広さを感じる。