

高強度中性子全散乱装置NOVAによる 水素貯蔵材料の構造解析

池田一貴¹・大友季哉¹・鈴谷賢太郎²・三沢正勝¹・大下英敏¹・坪田雅己¹・金子直勝¹・瀬谷智洋¹・福永俊晴³・伊藤恵司⁴・亀田恭男⁵・山口敏男⁶・吉田亨次⁶・丸山健二⁷・社本真一²・樹神克明²・川北至信²・藤崎布美佳⁸

¹高エネルギー加速器研究機構、²日本原子力研究開発機構、³京都大学、⁴岡山大学、⁵山形大学、⁶福岡大学、⁷新潟大学、⁸総合研究大学院大学
〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

Structural Analysis of Hydrogen Storage Materials by High Intensity Neutron Total Diffractometer NOVA

K. Ikeda¹, T. Otomo¹, K. Suzuya², M. Misawa¹, H. Ohshita¹, M. Tsubota¹, N. Kaneko¹, T. Seya¹, T. Fukunaga³, K. Itoh⁴, Y. Kameda⁵, T. Yamaguchi⁶, K. Yoshida⁶, K. Maruyama⁷, S. Shamoto², K. Kodama², Y. Kawakita², F. Fujisaki⁸

¹High Energy Accelerator Research Organization (KEK)、²Japan Atomic Energy Agency、³Kyoto University、⁴Okayama University、⁵Yamagata University、⁶Fukuoka University、⁷Niigata University、⁸The Graduate University for Advanced Studies
1-1 Oho, Tsukuba 305-0801

Abstract: It is common and fundamental technique for developments of hydrogen storage materials to investigate atomic arrangements of hydrogen during the absorption and desorption process. Since neutron is sensitive probe against hydrogen, the structural environment of hydrogen in atomic scale is clarified by neutron scattering method. High intensity total diffractometer, NOVA, was constructed in the pulsed neutron facility of Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC). The most characteristic feature of NOVA is that it covers a wide scale of atomic distance from nearest neighbor to several ten nano meters by wide- Q (momentum transfer) measurement in short-time. By Fourier transformation of the obtained wide- Q diffraction data, Pair Distribution Function (PDF) useful for the analysis of disordered structures can be derived with high real-space resolution. On NOVA, both the wide- d space crystal structure analysis (Rietveld analysis) and the high-resolution PDF analysis can be performed. This means that various structures of crystals, amorphous and liquids for hydrogen storage materials are elucidated with NOVA. Aluminum hydride, Lanthanum hydride under GPa pressure and so on have been analyzed. Furthermore, time-transient measurement during hydrogen absorption and desorption process under hydrogen gas atmosphere (max 10 MPa) have been equipped on NOVA. It is expecting that structural analysis with NOVA will accelerate developments of hydrogen storage materials by industries.

Keywords: neutron, total scattering, Rietveld, PDF

1. はじめに

水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出過程における水素の空間配置を精度よく知ることは材料開発の基盤である。中性子は物質を透過する能力が高く、軽元素の検出に有利であるため、水素貯蔵材料における水素の位置情報を得る手段として適している。さらに全散乱法と呼ばれる手法を用いることで、原子が規則的に配列している結晶のみならず、不規則な配置をしている非晶質、ガラス、そして液体の構造解析も可能である。水素貯蔵材料における水素貯蔵・放出過程では、結晶格子の歪みや非晶質化など様々な不規則性が関わっている。すなわち、中性子全散乱実験により、水素の空間配置について規則性と不規則性をともに明らかにすることにより、水素社会を実現するために不可欠な高い性能を有する水素貯蔵材料の開発に必要な指針提供が可能である。そこで、世界最高レベルのパルス中性子源を有する大強度陽子加速器施設 (Japan Proton Accelerator Research Complex, J-PARC) の物質・生命科学実験施設において、世界トップレベルの測定精度を有する高強度中性子全散乱装置NOVAを設置した (図1.) [1]。

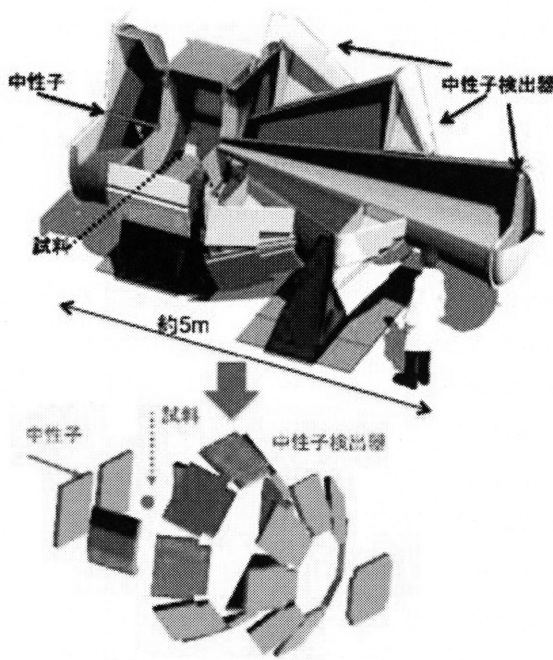


図1. 高強度中性子全散乱装置NOVAの概要

2. 中性子全散乱法の原理と高強度全散乱装置NOVAの基本仕様

全散乱装置の検出器配置は一般的な粉末回折装置と同様である。中性子全散乱装置は、熱中性子領域 (0.01~0.5eV、0.3~0.04nm) から熱外中性子領域 (0.5~10eV、0.04~0.01nm) までの比較的エネルギーの高い (波長の短い) 中性子を利用することにより、物質の静的構造因子 $S(Q)$ を可能な限り大きな $Q=|Q|=4\pi/\lambda \sin \theta$ まで正確に測定することを目的とする回折装置である。ここで、 λ は中性子の波長、 2θ は散乱角である。 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、干渉性の弾性および非弾性散乱断面積を表す動的構造因子 $S(Q, \omega)$ の Q 一定におけるエネルギー積分である [2]。

$$S(Q) = \int S(Q, \omega)|_{Q=const} d\omega \quad (1)$$

ω は散乱前後のエネルギー遷移を表す。このため $S(Q)$ の測定は、弾性と非弾性散乱を含む測定であり、全散乱 (total scattering) 実験と呼ばれる。 $S(Q)$ は Bragg 反射 (弾性散乱) を取り扱う結晶構造解析では要求されない絶対強度で表される。一方、Bragg 反射を生じない液体や非晶質物質、散漫散乱が検出される乱れた結晶物質の局所構造解析では広い Q 範囲で高い測定精度が要求される。一般に、乱れた構造を持つ物質の構造解析は、 $S(Q)$ のフーリエ変換によって得られる実空間の2体分布関数 $g(r)$ を導出することにより行われる [3]。 $g(r)$ は、原点に位置する原子から距離 r だけ離れた位置に他の原子を見出す確率を表し、この関数の解析によって原子間距離や配位数などの局所構造決定が可能になる。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q(S(Q) - 1) \sin QrdQ \quad (2)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (3)$$

$$G(r) = 4\pi \rho_0 [g(r) - 1] \quad (4)$$

$RDF(r)$ は動径分布関数、 $G(r)$ は原子対相関関数と呼ばれる。

(2)式のように、 $S(Q)$ を $Q \rightarrow \infty$ まで測定することは不可能であり、より正しい $g(r)$ を得る (高い r 空間分解能で測定する) ためには強い短波長中性子を使用して大きな Q まで $S(Q)$ を高精度で測定することが必要である ($\Delta r \sim \pi/Q_{max}$)。なお、 Q 分解能 (ΔQ) が高いほど、 $g(r)$ における最大 r 値 (r_{max}) が大きくなる ($r_{max} \sim \pi/\Delta Q$)。熱外領

域の短波長中性子強度が非常に強いパルス中性子源はこのような全散乱測定に適しており、世界中の主要なパルス中性子散乱実験施設では複数の全散乱装置を擁して非晶質物質やナノ結晶材料の構造解析で多くの優れた成果を上げている。これは測定値である $S(Q)$ から、フーリエ変換により $g(d)$ を導出することができ、構造モデルに依存せずに結晶・非晶質の短・中距離秩序の直接観測が可能であることによる。全散乱法が散漫散乱を含む構造解析であるのに対して、Rietveld解析では主にBragg散乱のみを解析するものである。Rietveld解析で単位胞程度の規則性を有する原子配置を決定し、その配置から計算される2体分布関数を全散乱法により得られる2体分布関数と比較することにより、材料内の原子配置の不規則性を明らかにできる。このような構造解析は結晶PDF解析と呼ばれる(PDF: 2体密度相関関数、atomic Pair-Density correlation Function) [4]。全散乱法は構造的な乱れを内包する物質・材料の構造解明の強力な手段として今日不可欠なものとなっている。

高強度中性子全散乱装置NOVAの使用波長領域は0.012~0.8nmであり、小角バンクから背面バンクまで5つの中性子検出器バンクにより4桁にもわたる広い Q 領域(0.1~1000nm⁻¹)と結晶材料の解析に十分な最高 Q 分解能($\Delta Q/Q$; 約0.35%)を有している(表1)。したがって、従来のパルス中性子回折装置を凌ぐ大強度粉末回折装置としての性能を有するので、 $S(Q) \cdot g(d)$ に基づく全散乱実験のPDF解析のみならず、粉末回折実験-Rietveld解析が可能となる。また、小角バンクでの小角散乱実験(0.1nm⁻¹)により数十nm程度の揺らぎとの同時測定も可能なため、水素貯蔵材料における複雑かつナノスケ

ールで階層的な構造を有する物質の構造解析にきわめて有効である。また、45°と20°バンクの Q_{max} がそれぞれ500と260nm⁻¹であり、これらのバンクだけでも $S(Q)$ 測定が可能である。特に水素を含む物質に対しては低角領域で測定することにより補正が容易になることが考慮されている。

また、NOVAでは³Heガス圧力2MPaを使用した位置敏感型中性子検出器からの増幅信号と、中性子飛行(TOF)時間、検出器位置情報、実時間対応指数から成るイベント方式のデータ集積システムを採用しており、温度や磁場、雰囲気ガス圧力など試料環境の変化と試料の全散乱測定による構造変化を実時間対応指数によりその場時分割測定が可能である[5]。

さらに、NOVAでは様々な試料環境制御機器が整備されている(表2)。

水素貯蔵材料の構造や水素を貯蔵放出する反応にともなう構造変化を調べるため、最大水素ガス圧力10MPa、測定温度範囲50~473Kの制御を可能とする試料周辺機器(水素吸蔵放出測定装置、以後PCT装置)が利用できる。耐圧力、視認性、中性子回折バックグラウンド処理などについて優れる単結晶サファイア製高压容器をPCT装置用に開発した。これにより試料部ガス容積が減少して試料量が増加したため、PCT装置の水素量測定精度を200倍向上できた。典型的な水素貯蔵材料であるLaNi₅に対して室温において水素吸蔵・放出過程の重水素ガス圧力-組成-等温(PCT)曲線を測定しつつ(図2)、いくつかの圧力条件を維持して中性子散乱測定を実施した(図3)。重水素圧力の上昇にともなう回折ピークのシフトおよび新たな回折ピークの出現が検出でき、装置の

表1. NOVAの検出器バンク構成と性能。

検出器バンク	散乱角2θ (°)	試料-検出器間距離 (m)	平均分解能 (%) (最高~最低 (%))	測定 Q 領域 (nm ⁻¹) (d 領域 (nm))
小角	0.7~9	4	7 (4~50)	0.1~80 (0.08~63)
20°	12.6~28	2.8~3.0	2.5 (1.7~3.9)	2~260 (0.02~3.1)
45°	33~57	1.7~1.9	1.2 (0.9~1.5)	4~500 (0.01~1.6)
90°	72~108	1.2~1.3	0.6 (0.5~0.7)	10~820 (0.008~0.63)
背面	135~170	1.0~1.4	0.3 (0.3~0.35)	14~1000 (0.006~0.45)

表2. NOVAの試料環境制御機器。

機器	性能	備考
水素ガス雰囲気下 その場実験装置	圧力：最高10MPa (水素/重水素ガス) 温度：50~473K	
高温実験装置	温度：室温~1373K	
高圧実験装置	圧力：最高17GPa	HydroStar材料物性グループ開発
室温試料交換装置	10個の試料を連続自動測定	
非弾性散乱実験装置	エネルギー分解能：10~20%	他の試料環境制御と併用可能

性能を確認できた。また、時分割測定を利用することにより、数分で完了するLaNi₅の水素吸蔵過程における構造変化をとらえることが可能である(図4)。

水素化物における水素位置の解析には、水素の非弾性散乱効果の補正が必要である。これまでは経験則的な手法が用いられてきたが、実測の非弾性散乱断面積に基づく補正手法の確立を目指し、NOVAにはフェルミチョッパーが設置されている。通常は中性子ビームから離れた位置に移動しており、非弾性散乱実験時に中性子ビーム上に移動する仕組みになっている。TiH₂の非弾性散乱データを図5と図6に示す。まだpreliminaryな補正しか行っておらず、バックグラウンド補正もなされていないが、水素の励起が第4励起まで測定できている。第1励起だけを測定する条件(入射中性子エネルギー=196 meV)で

あれば第1励起の分離も観測できている。また、励起準位だけを見るのであれば、10minでも十分であった(図5)。したがって、全散乱測定の合間に励起準位を測定することが可能である。また、チョッパーグループにより開発されたソフトウェア(Utsusemi)により示した図6の非弾性散乱強度は、図7に示した調和近似により計算された $\chi(Q, E)$ と定性的によく一致している。フェルミチョッパーの設置位置は非弾性散乱測定の最適条件から離れているためエネルギー分解能は10~20%弱とけっして高くはないが、非弾性測定を活かした軽水素の補正方法の検討、さらには波動関数の導出などに挑戦して、構造とダイナミクスの両方から水素の存在状態の研究を進めて行きたいと考えている。

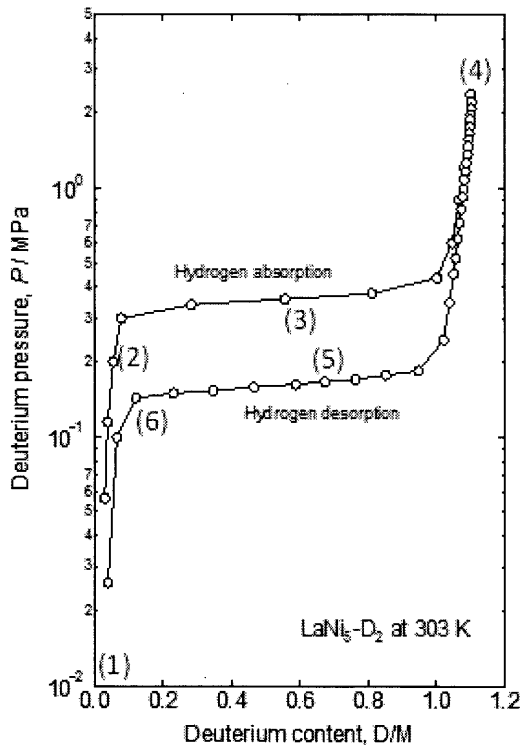


図2. LaNi₅の室温における重水素ガス圧力-組成-等温曲線

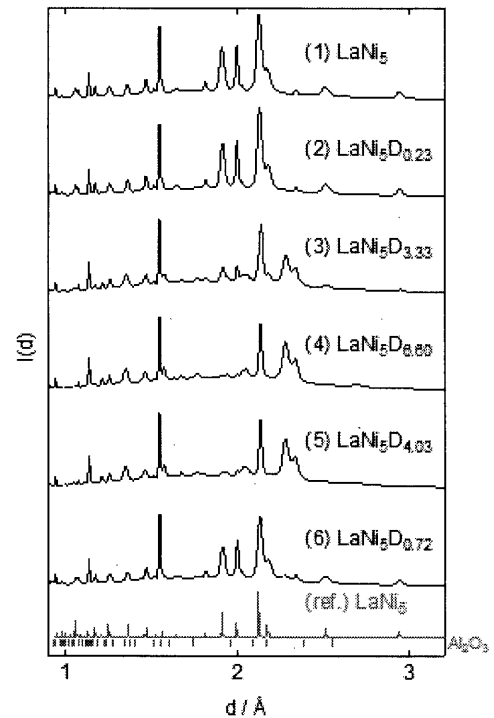


図3. 重水素ガス雰囲気におけるLaNi₅の中性子回折パターン。(1)~(6)の条件は図2に示す。

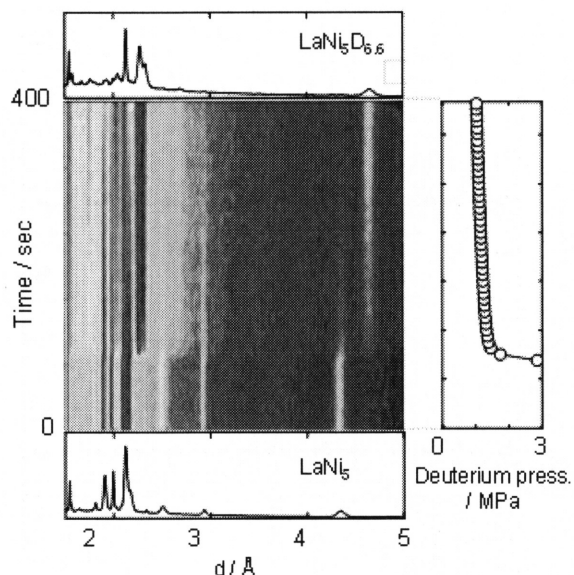


図4. LaNi₅からLaNi₅D_{6.6}へ遷移過程における中性子回折パターンと重水素ガス圧力変化

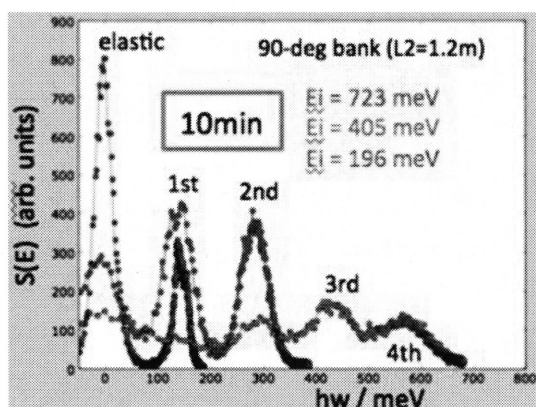


図5. NOVAにより測定されたTiH₂エネルギースペクトラム

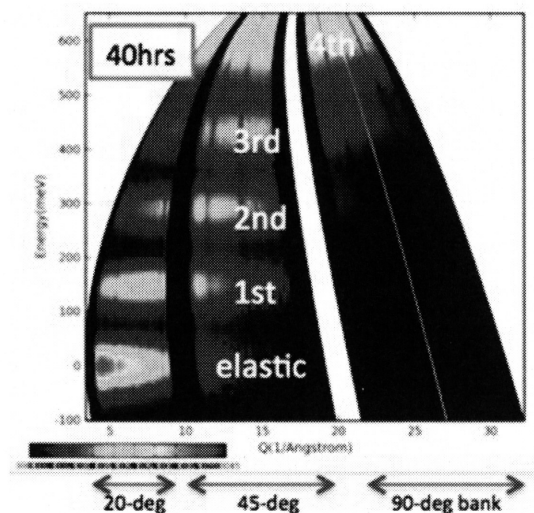


図6. NOVAにより測定されたTiH₂の非弾性散乱強度
E_i=723meV

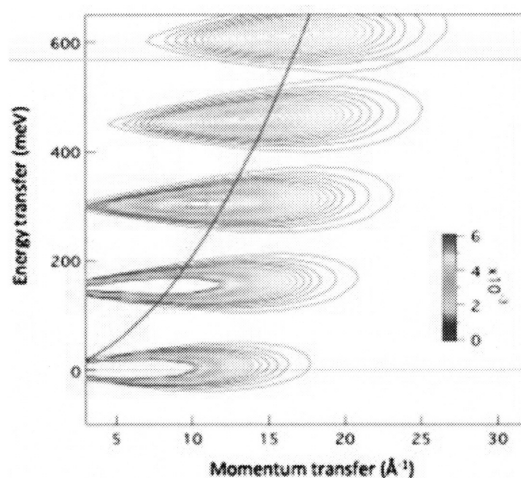


図7. 調和近似により計算されたTiH₂のS(Q, E)

3. 高強度中性子全散乱装置NOVAによる構造解析

高強度中性子全散乱装置NOVAにより水素貯蔵材料の構造解析が進められている。

重水素化バナジウム (VD₁₈) を金属系グループから提供いただき、NOVA において全散乱測定を実施した。VD₁₈にはD原子が大量に含まれることから、45° 検出器バンクの回折データを主に使用して構造因子の導出を行った。その結果、 $Q=50 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍まで良好な構造因子を得ることができた (図8.)。さらに、広いQ領域の構造因子をフーリエ変換することで、実空間分解能の高い2体分布関数を得ることができた (図9.)。PDF解析の結果は良好であり、2体分布関数におけるD-D 相関ピークから得られた距離と配位数は、結晶構造解析によって得られている値と一致した。今後、水素組成の異なる試料のS(Q)をPCT装置によりその場測定し、結晶PDF法による解析を行う。

高密度水素貯蔵材料として期待されているAlH₃の脱水素化過程を解明するための構造の情報を得ることを目的とし、AlD₃ (AlH₃) をLiAlD₄ (LiAlH₄) とAlCl₃を用いた液相反応により合成して中性子回折を行った。リートベルト解析により、これまでに報告されている α -AlD₃ (AlH₃) と同様の結晶構造パラメータを確認できた (図10.)。さらに、SPRing-8で測定された高輝度X線回折曲線と合わせて解析することにより、TEMで観察されていた、AlD₃ (AlH₃) の脱水素化反応を抑制する数mol%の表面層がアルミニウム酸化物 (χ -Al₂O₃) であることが示唆された[6, 7]。

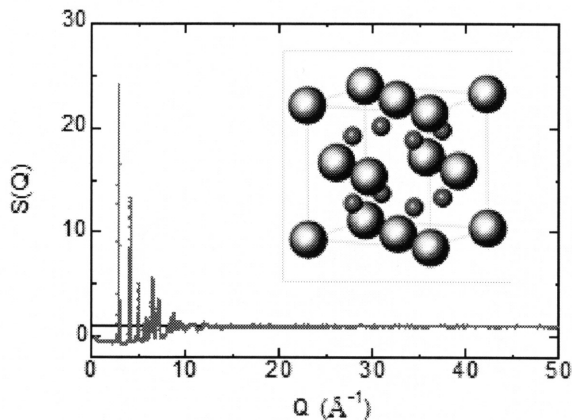


図8. NOVAにより測定されたVD_{1.8}の静的構造因子 $S(Q)$

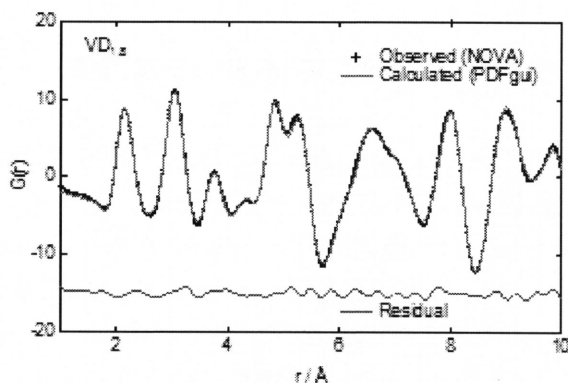


図9. NOVAにより測定されたVD_{1.8}の静的構造因子 $S(Q)$ から導出した $G(r)$ のPDF解析結果

リチウムアルミニウムアミド ($\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$) は熱分解過程において非晶質化するため、試料の局所構造を詳細に調べることで分解反応における水素放出機構の解明を試みている。 $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$ の種々の熱処理試料についてNOVAにより粉末中性子散乱測定を行った。試料合成の制約上、測定に用いた試料量は50 mg程度の非常に少量であったが、バンク全体のデータをタイムフォーカシングすれば、 $S(Q)$ に変換するのに統計精度が十分な測定が可能であることが実証できた。得られた $S(Q)$ についてRietveld解析したところ、単結晶 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ のX線回折測定により決定された結晶構造と比較して、より詳細に水素位置を精密化することができた。また、 $S(Q)$ をPDFに変換して局所構造解析を行ったところ、 $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$ が直接的に Li_3AlN_2 と AlN に分解する過程が示唆された(図11)。

高圧下の希土類水素化物 $\text{La}(\text{H/D})_2$ の高圧構造変化を調べた。物性グループにより、希土類2水素化物では高圧下において金属格子中を水素が移動し、水素密度が異なる2つの状態に自発的に相分離するという興味深い発見

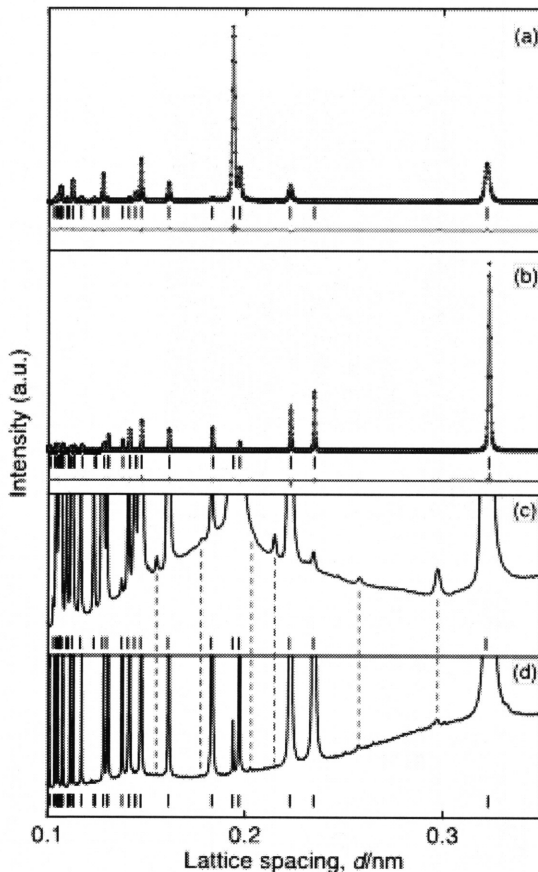


図10. (a)NOVAにより測定された AlD_3 の中性子回折パターンと(b)SPring-8 BL02-B2により測定した AlH_3 の放射光X線回折パターン。(c)と(d)は(a)と(b)の縦軸をそれぞれ70倍拡大した回折パターンを示す。

がなされている[8]。高圧下における金属格子間の水素の状態をその場測定するためにNOVA用高圧装置を開発し、国内最高圧力となる17GPaでの高圧中性子実験データを取得した。高圧実験では試料容積を小さくする必要があり(17 GPaでは15 mm³)、高圧装置により生じるバックグラウンドの低減措置とNOVAでの大強度中性子線(200 kW)により成功に至ったものである。2水素化物(LaD_2)の中性子回折実験を高圧力で実施し、3水素化物(LaD_3)に近い水素化物と低重水素濃度の1水素化物(LaD)の形成を初めて明らかにした(図12)。[9]。LaDは八面体サイトのみが重水素原子で占有された岩塩(NaCl)構造を形成する。さらに、その1水素化物(LaD)が高圧力で安定に存在できることを第一原理計算によって示した。

軽水素原子を多量に含んだ液体は、水素原子による非弾性散乱効果の補正が最も難しい。NOVAでの解析が可能であることを実証するため、テトラヒドロフラン(THF)–水混合系の同位体置換回折実験をNOVAにお

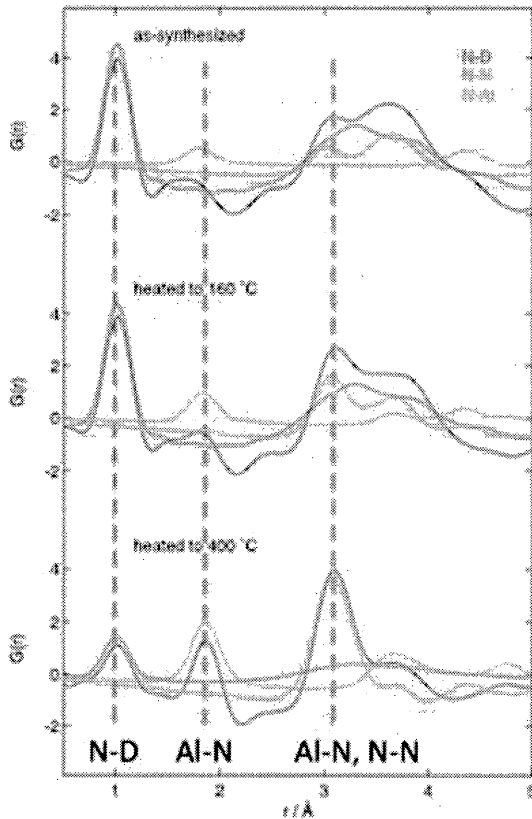


図11. LiAl(ND)_4 の合成後、および160°C、400°C熱処理後の試料をNOVAにより測定した静的構造因子 $S(Q)$ から導出した $G(r)$ 。 LiAl(ND)_4 の熱分解過程において、 $[\text{ND}]_2$ ユニットを示す $r=1.0\text{\AA}$ 相関が減少して $[\text{ND}]$ ユニットを示す $r=0.7\text{\AA}$ 相関が生成することなく $[\text{Al-N}]$ 相関が増大しており、 LiAl(ND)_4 が直接的に Li_3AlN_2 と AlN に分解する過程を示唆している。

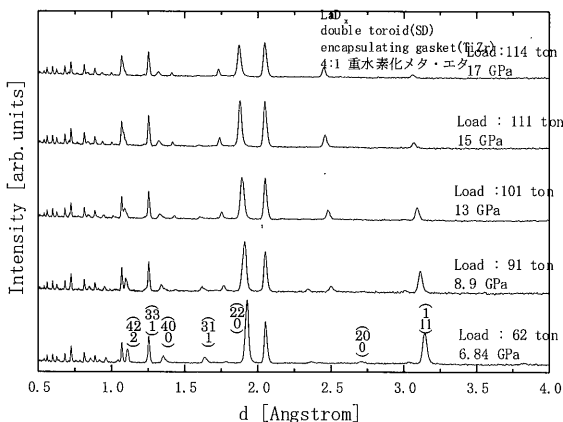


図12. LaD_x 高压中性子回折パターン (7~17GPa)。 $d \sim 2.5\text{\AA}$ が高压化で生じた相によるピーク。ダイヤモンドは圧力を加えるためのアンピルの素材。

いて行った。 H/D 同位体置換試料から得られた散乱データを組み合わせる事により、水素原子周囲の構造情報を抽出する「 H/D 同位体置換法」を適用して、水素周りの原子配置を示す2体分布関数の導出に成功している。軽水素原子の非弾性散乱効果の補正には $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた方法を適用した [10]。 $(\text{THF-d}_3)_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.9}$ および $(\text{THF-h}_3)_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.9}$ について観測された干渉項の差 $\Delta H(Q)$ のFourier 変換より、THF 分子内の水素原子周囲の原子分布を表す分布関数 $G_H(r)$ を求めた (図13)。 $G_H(r)$ の $r=1.09$ および 1.72\AA に見られる第1 および第2 ピークは、THF 分子内 H-C 相関および $\text{H}\cdots\text{H}$ 相関に各々帰属される。 $G_H(r)$ の $r=2.20\text{\AA}$ に見られるピークは、THF 分子内 $\text{H}\cdots\text{C}$ および $\text{H}\cdots\text{O}$ 相関によるものである。 $^2\text{H}_2\text{O}$ の散乱強度を用いた非弾性散乱補正により、 H 原子を多量に含む試料のデータ解析を良好に行える事が示された。

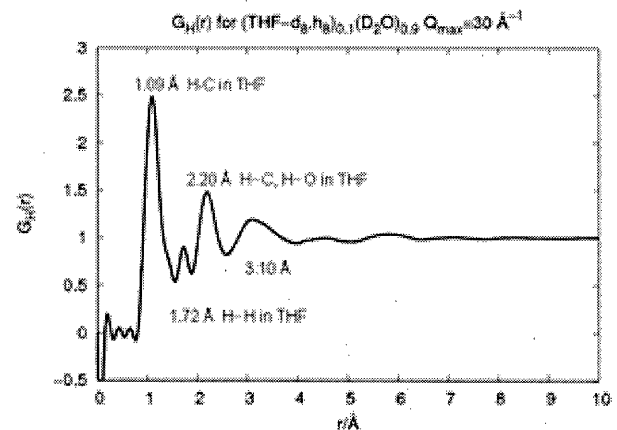


図13. THF 分子内水素原子周囲の原子分布を表す分布関数 $G_H(r)$

さらに、Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) モデリング法 [11] を適用し、各原子対の2体分布関数、配位数、空間密度関数などの詳細な液体構造に関する情報を得ることができた。EPSRモデリング法は英国ラザフォードアップルトン研究所 (RAL) ISIS 施設の不規則系物質研究グループが開発し、ソフトウェアを配布しているものであり、X線・中性子回折実験から得られた構造因子を用いて原子間ポテンシャルに修正を加え、より現実系に近いポテンシャルで計算機実験を行う方法である。

図14にスナップショットを示す。THF 分子同士の会合が見られ、濃度ゆらぎが生じていることが分かった。図15には、THF 分子の周囲の水分子の空間分布を示す。

水分子は主にTHF分子の酸素原子に配位していることがわかった。これらの結果ならびに2体分布関数、配位数についても、RALのISIS施設で実施された純THF液体、23mol% THF-水混合溶液の構造解析の結果から判断して矛盾がなかった。つまり、NOVAによる水素系物質測定データに対して、EPSR法が十分に適用可能であることが確認された。

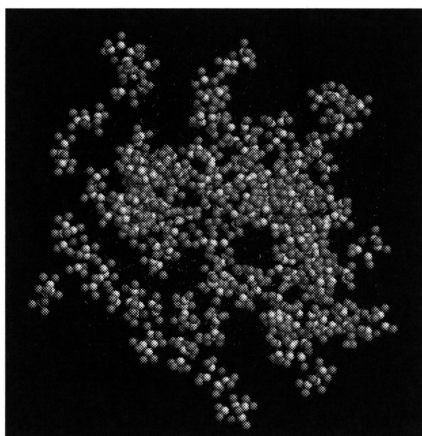


図14. THF-水混合溶液のスナップショット
水分子はwireframeモデル、THF分子はCPKモデルで示した。

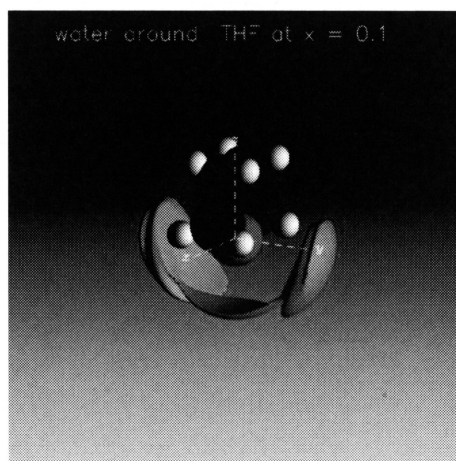


図15. THF分子周囲の水分子の空間配置

4. まとめ

NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」において建設した高強度全散乱装置NOVAは、所期の性能を有する世界トップレベルの装置であることが確認された。今後、NOVAによる構造研究が実用的な水素貯蔵材料の開発を加速することが期待される。

謝辞

高強度全散乱装置NOVAの建設及び水素貯蔵材料の研究は、NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（プロジェクトリーダー：秋葉悦男（現、九州大学）平成19～23年度）の下に実施されました。また、NOVAの建設にあたり多くの技術的・学術的協力をいただいた、池田進、神山崇、武藤豪、佐藤節夫、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、千代浩司、清水裕彦、猪野隆、伊藤晋一、横尾哲也、上野健治、鈴木次郎、鈴木純一（以上高エネルギー加速器研究機構）、杉山正明、森一広（以上京都大学）、中谷健、稲村泰弘、高田慎一（以上日本原子力研究開発機構）、伊藤崇芳（CROSS）、岩瀬健二（茨城大学）、沖弘志（NAT）、岩瀬健（BBT）各氏、そしてJ-PARCセンター物質生命科学ディビジョンの方々に感謝いたします。

参考文献

1. 大友季哉、鈴木賢太郎; "日本結晶学会誌", 50, p29-34 (2008), "高強度全散乱装置の概要と水素吸蔵材料研究"
2. J.M. Carpenter, *J. Non-Cryst. Solids* 76, 1 (1985)
3. K. Suzuki, Neutron Scattering in: D.L. Price, K. Skold (Eds.), *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, INC., p243 (1987)
4. T. Egami, S.L.J. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks - Structural Analysis of Complex Materials*, Pergamon, (2003)
5. H. Ohshita, T. Otomo, S. Uno, K. Ikeda, T. Uchida, N. Kaneko, T. Koike, M. Shoji, K. Suzuya, T. Seya and M. Tsubota; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* 672, 75-81 (2012)
6. K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.W. Li, S. Semboshi and S. Orimo; *Mater. Trans* 52, 598-601 (2011).
7. 池田一貴、奥隆之、鈴木淳市、武田全康、星川晃範、三宅康博; "工業材料", 60(8), p28-31 (2012)、"J-PARCの物質・生命科学実験施設"
8. A. Machida, T. Watanuki, D. Kawana, K. Aoki, *Phys. Rev. B* 83 (2011)
9. A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, K. Ikeda, K. Suzuya, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim; *Phys. Rev. Lett.* 108, 205501 (1)-(5) (2012)
10. Y. Kameda, M. Sasaki, T. Usuki, T. Otomo, K. Itoh, K. Suzuya, T. Fukunaga, *J. Neutron Res* 11, 153 (2003)
11. A.K. Soper, *Chem. Phys.* 202, 295 (1996)