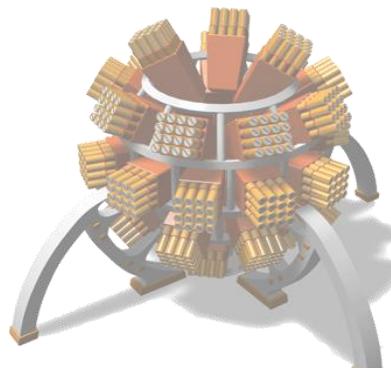




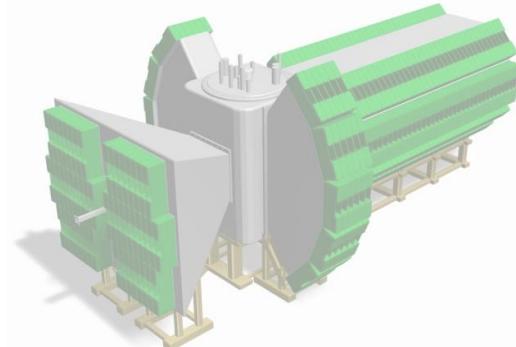
J-PARC MLF

茨城県中性子ビームライン



2021年5月

茨 城 県



茨城県

Ibaraki Prefectural Government

大強度陽子加速器施設: J-PARC

Japan Proton Accelerator Research Complex

日本原子力研究開発機構(JAEA)と高エネルギー加速器研究機構(KEK)
の共同プロジェクトにより茨城県東海村に設置された大型施設



J-PARCの主要施設

2

中性子、ミュオン、ニュートリノ、K中間子などの多彩な
二次粒子ビームを作り出して多種多様な実験を推進

- › 3つの加速器: 400MeVリニアック、3GeV&30GeVシンクロトロン
- › 3つの実験施設: ニュートリノ、原子核・素粒子、**物質・生命科学**



MLF中性子実験装置の配置

Materials and Life Science Experimental Facility

共用ビームライン(BL):21本

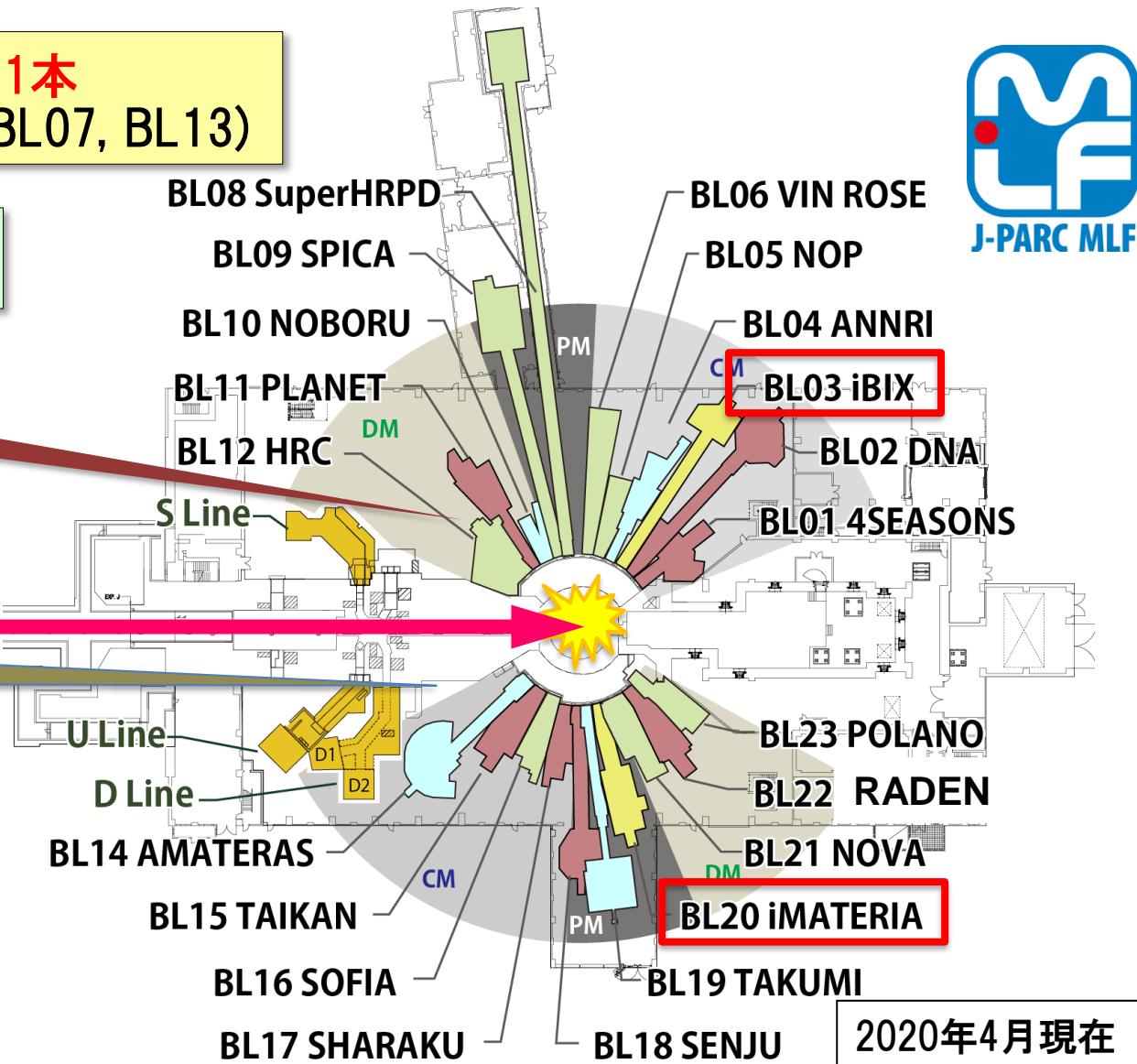
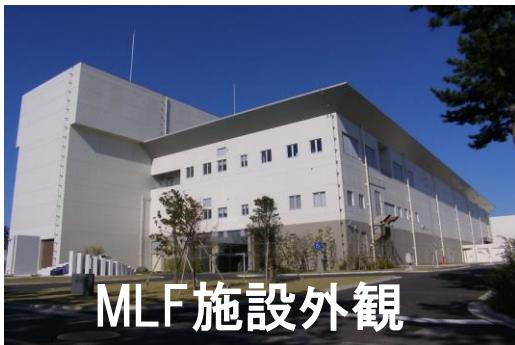
空きビームライン:2本 (BL07, BL13)

パルス中性子源

第1実験ホール



第2実験ホール



茨城県の取り組み

東海村に建設されたJ-PARCに2台の中性子構造解析装置を設置・運用して中性子産業利用を促進

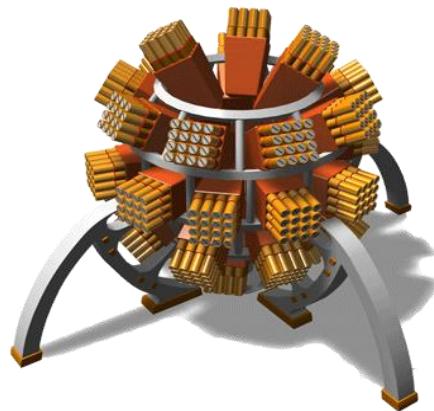
- プロジェクトディレクターによる施策推進
- 装置運用を茨城大学に委託して利用者の実験・解析支援
- 産業利用コーディネーターによる利用相談
- 研究会などの実施による産業利用の啓発と利用者開拓

いばらき量子ビーム
研究センター(IQBRC)

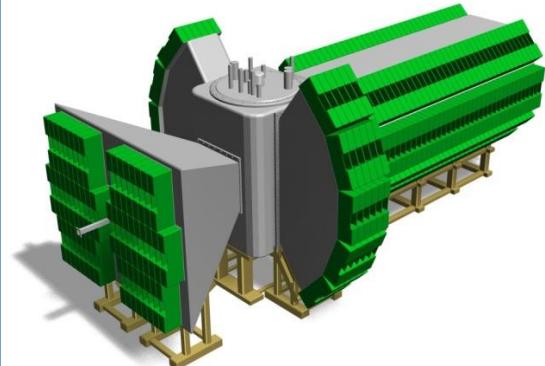


茨城県

生命物質構造解析装置
BL03: iBIX

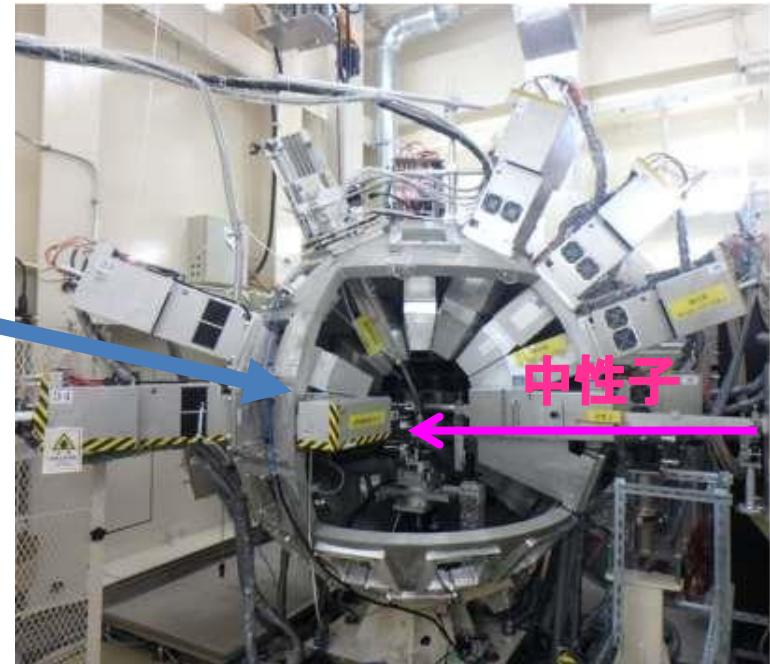
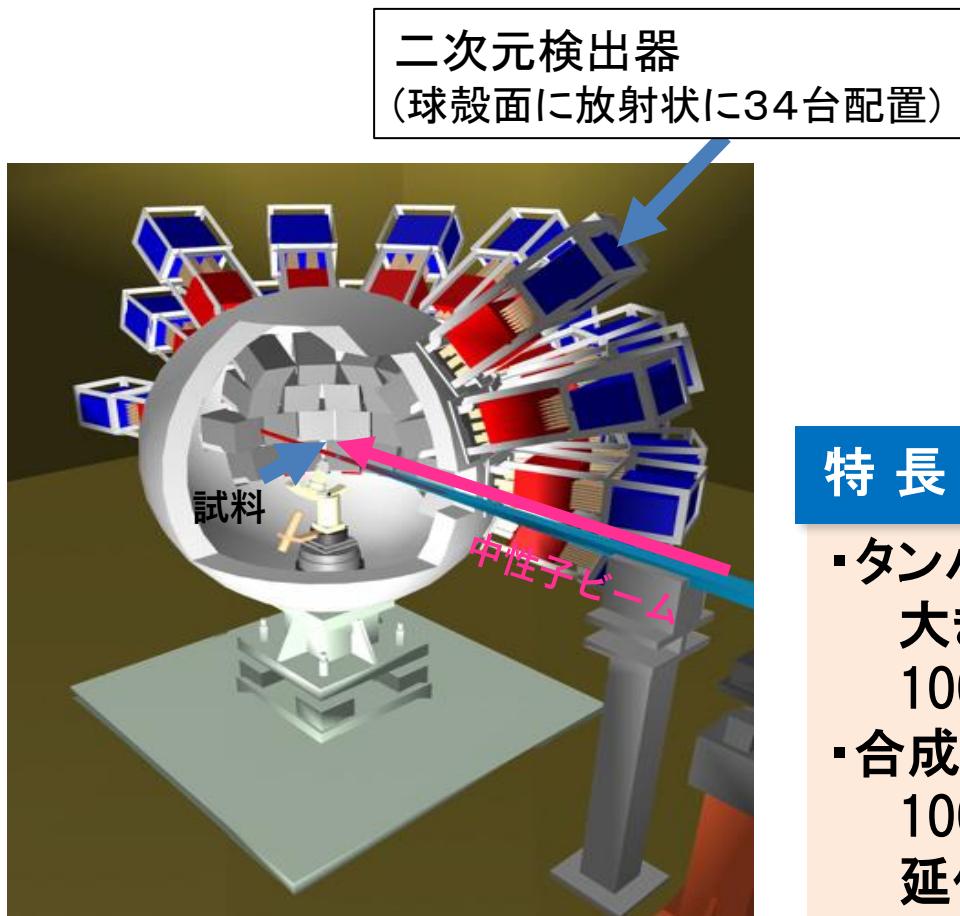


材料構造解析装置
BL20: iMATERIA



生命物質構造解析装置(iBIX)

タンパク質などの構造を
解析できる世界最高性能の
中性子単結晶構造解析装置



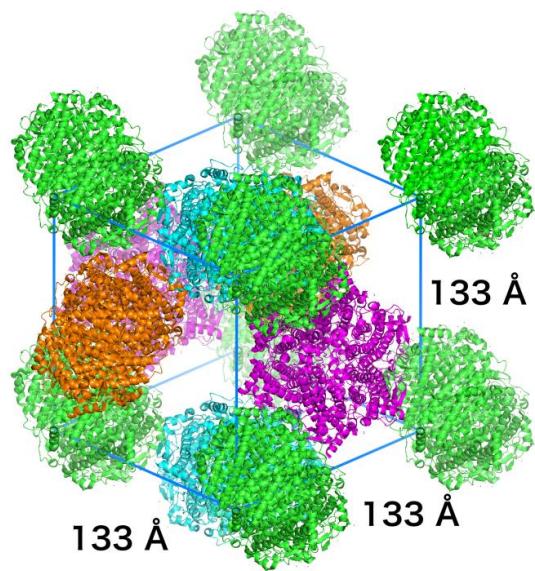
特長

- ・タンパク質に対して
大きな格子定数($<135 \text{ \AA}^3$)の結晶測定
100K～室温測定及び4°Cでの恒温測定
- ・合成高分子に対して
100K～高温(573K)での測定
延伸試験中での測定

中性子構造解析として最大の格子体積を持つ タンパク質の解析に成功

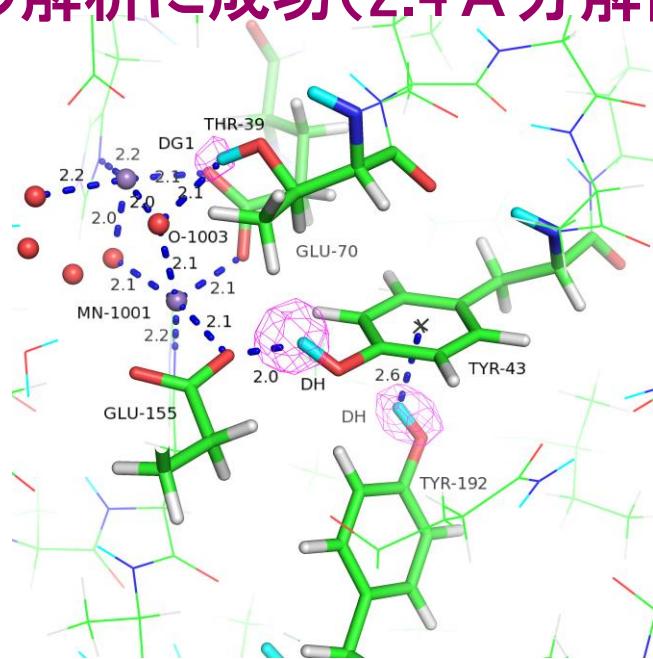
茨城大学 山田准教授

iBIXの設計目標である格子長 $135\text{ \AA} \times 135\text{ \AA} \times 135\text{ \AA}$ に近い
格子体積を持つマンガンカタラーゼの解析に成功(2.4 \AA 分解能)



マンガンカタラーゼ

最大格子体積のレコードを2倍以上更新
重水素を明確に観測
2.0 \AA 分解能データが取得可能



	中性子	X線
R_{work}	0.152	0.122
R_{free}	0.191	0.133

タンパク質構造解析における 中性子回折の特長

特長1. 水素原子、プロトンが見える

- a. プロトン互変異性を見つけ出す手段
- b. 水素結合があるかを見つけ出す手段
- c. 残基の側鎖の水素原子の位置を決定
- d. 側鎖のカルボキシル基の見えない
 プロトンは配向の乱れによるかどうか
- e. 骨格N-HのN-Dへの変換の観測

特長2. タンパク質の損傷が少ない

室温でのタンパク質の測定が可能



これらを生かしたiBiXでの解析例紹介

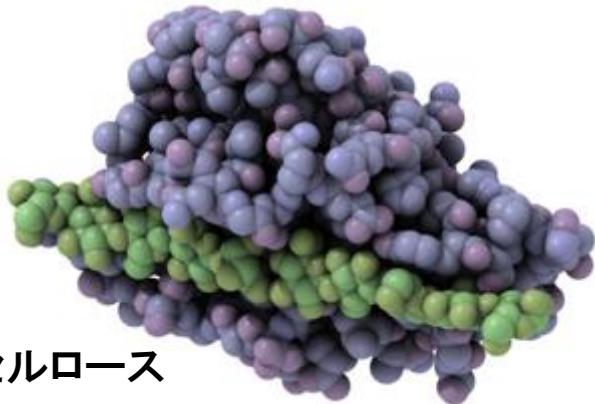
アミドーイミド酸型互変異性

東京大学 五十嵐准教授

セルロース分解酵素 *PcCel45A* の酵素反応メカニズムの解明

セルラーゼ:

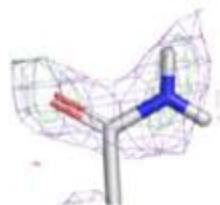
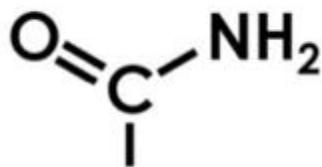
地球上で最も豊富に存在するバイオマスであるセルロースを分解する酵素



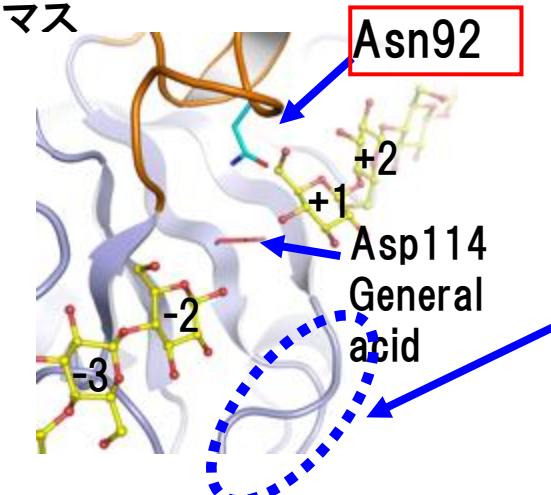
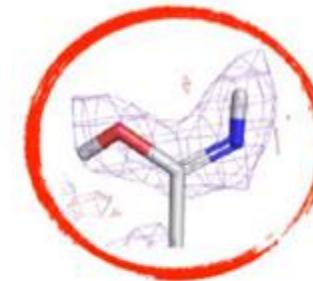
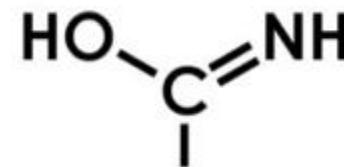
セルロース

セルラーゼ *PcCel45A*

アミド型



イミド酸型



PcCel45A の活性中心

セルロースの分解反応を行うために必要と考えられていたアミノ酸の一つが見当たらない

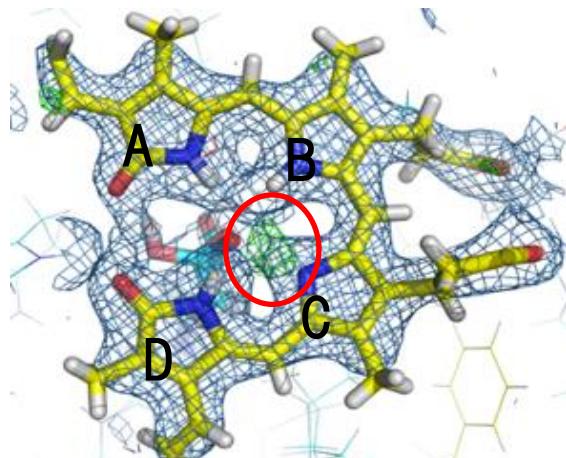
酵素反応に重要なAsn92:通常とは異なるイミド酸型として作用

ラクタムー-ラクチム型互変異

茨城大学 海野教授

フェレドキシン依存性ビリン還元酵素PcyAの中性子構造解析

PcyA:光合成や光応答の際に活躍するビリンの合成を触媒する還元酵素



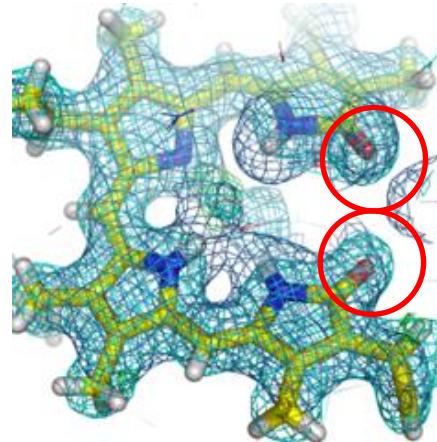
Blue: $2F_o - F_c$ neutron map at 1.0σ
Green: $F_o - F_c$ neutron map at 3.5σ

水素結合観測

$$H_A : H_B : H_C : H_D = 1 : 0.83 : 0.65 : 1$$

ピロール環の4つとも水素が結合していることが判明

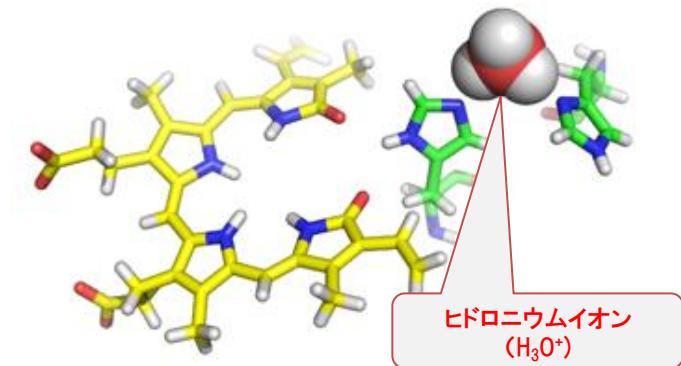
放射線ダメージを与えない測定



Blue: $2F_o - F_c$ neutron map at 1.1σ
Cyan: $2F_o - F_c$ X-ray map at 1.5σ
Green: $F_o - F_c$ neutron map at 3.5σ

プロトン互変異性の観測

ラクチム(C-OH)ではなく
ラクタム構造(C=O)であることが判明



ビリベルジン(BV)

水素結合観測

反応を促進するヒドロニウムイオン(H_3O^+)の発見

低エネルギー中性子の利用によりX線構造解析よりも「天然に近い」構造の解明

“宙に浮いた”水素イオンと 補酵素エノラート型一ケト型互変異性

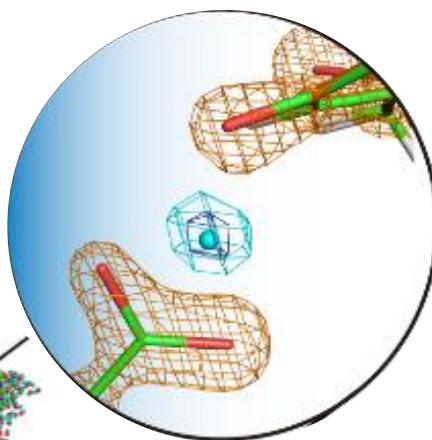
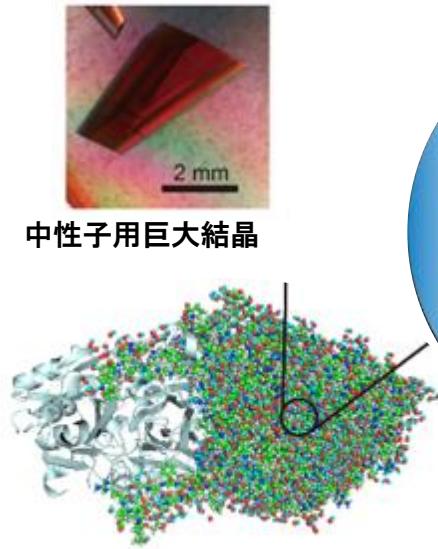
大阪大学 岡島 准教授

大型タンパク質(分子量70,600)の中性子結晶構造解析に成功

➤ 宙に浮いた水素の観測

➤ 補酵素トパキノンのエノラート型一ケト型の存在比率が6:4

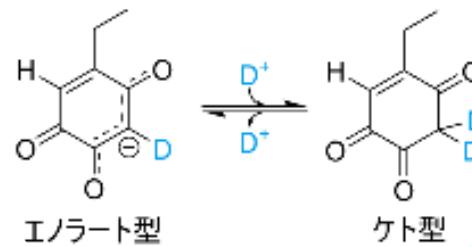
銅アミン酸化酵素 : 一級アミン類をアルデヒドとアンモニアに分解する酵素
糖尿病の血管障害の原因酵素



活性中心における“宙に浮いた”プロトンの観測

銅アミン酸化酵素の中性子結晶構造

Murakawa *et al.*, PNAS, 117, (2020) 10818-10823



$F_o - F_c$ omitting H or D (neutron)
Contoured at 3.2σ
Contoured at -2.8σ

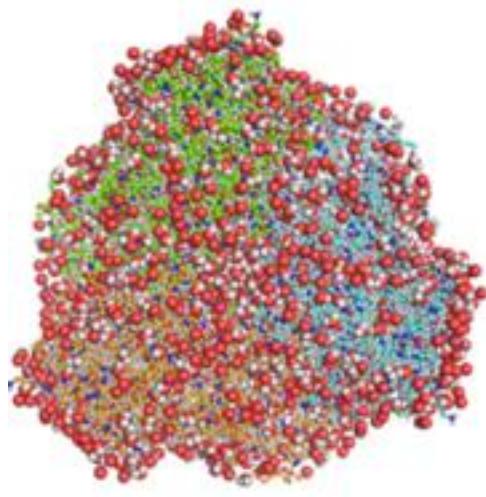
補酵素トパキノン
エノラート型とケト型が存在

地球の窒素循環を担う酵素の Cuイオンに配位するOH⁻イオン

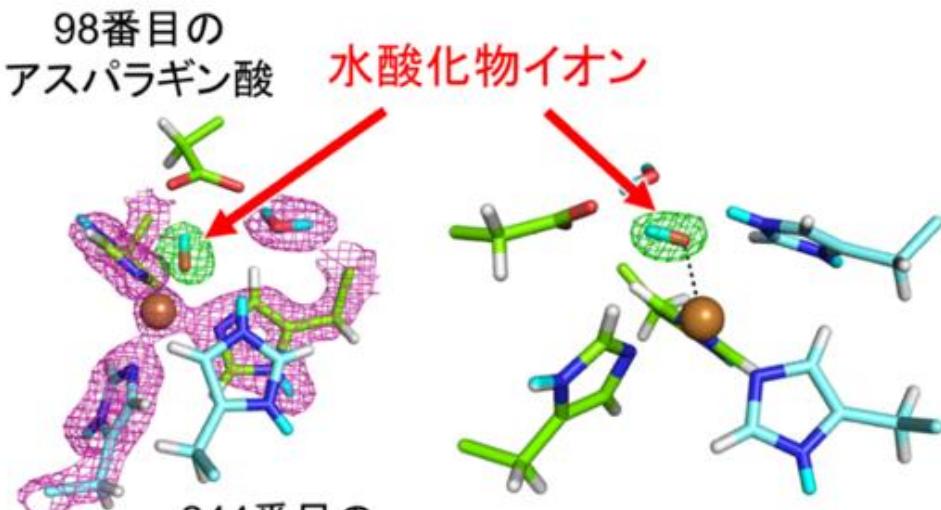
大阪大学 福田助教、QST 玉田上席研究員

活性中心の銅イオンに水酸化物イオンが結合した状態の可視化に成功し、提案されていた化学反応機構を書き換える可能性を提示

銅含有亜硝酸還元酵素CuNIR：土壤や水域中の脱窒過程の一部を担う鍵となるタンパク質（亜硝酸イオン→酸化窒素ガス）



CuNIRの
中性子結晶構造



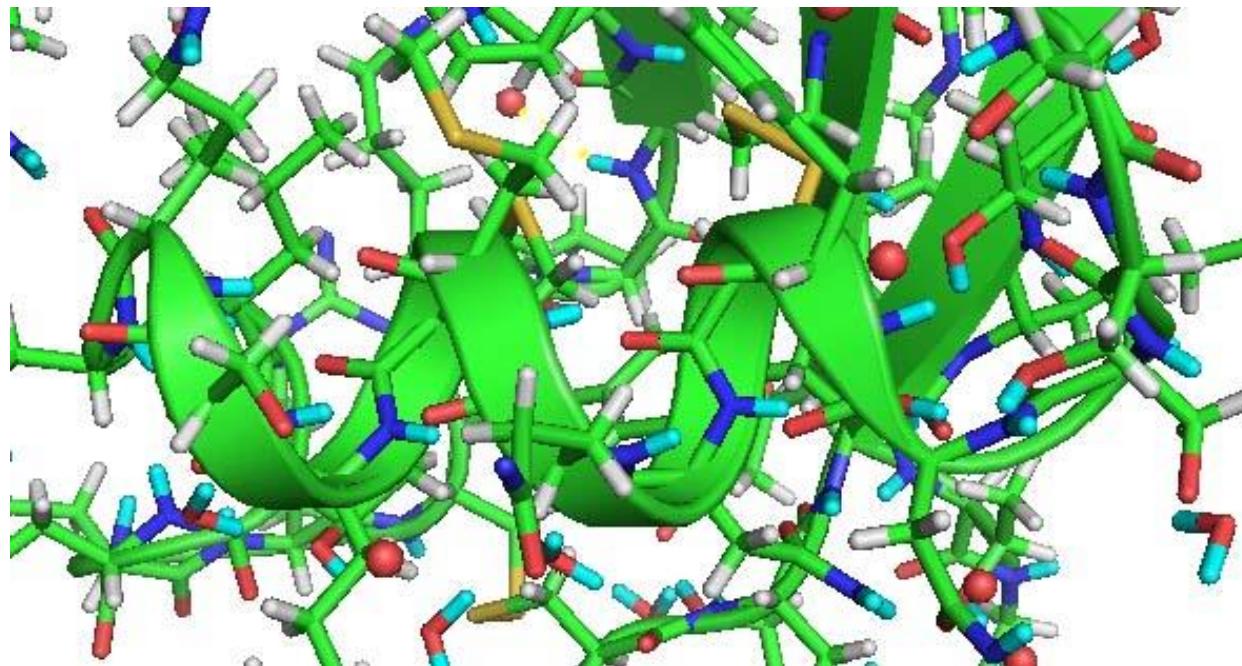
CuNIR 中で観察された銅イオン
(茶色球)に配位した水酸化物イオン

タンパク質の内部に浸入するD₂O

12

ヘリックス、βシートの骨格で観測されるN-HからDの置換

重水にsoakingされたタンパク質の骨格N-Dへの置換
N-Hに水分子D₂Oが近づきケトーエノール互変異性を通して
置換いくつかの配向をもつ水分子は観測されない



RNaseAのHelix2 8個のNH のうち7個がDに置換

代表的高分子 Atacticポリビニルアルコール PVA結晶構造解析

13

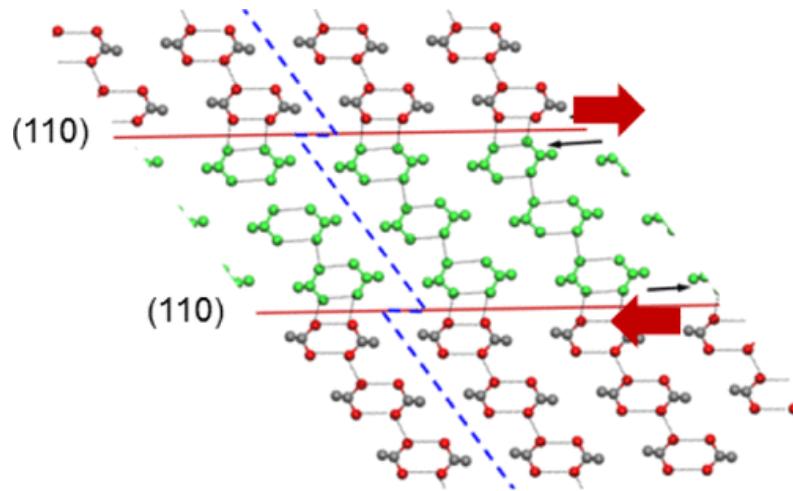
豊田工業大学 田代教授、茨城大学 日下教授

1世紀にわたる結晶構造のジレンマに終止符

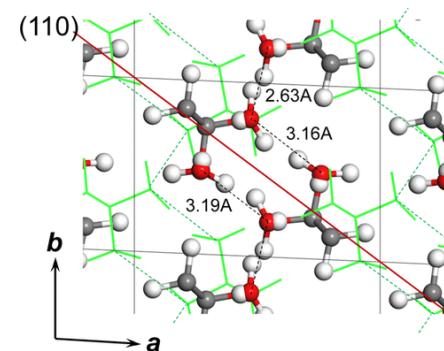
従来の規則的充填構造の問題点

1. 中性子の110と110ピークの強度計算値と逆転
2. X線の計算値に対し観測値110極端に強い

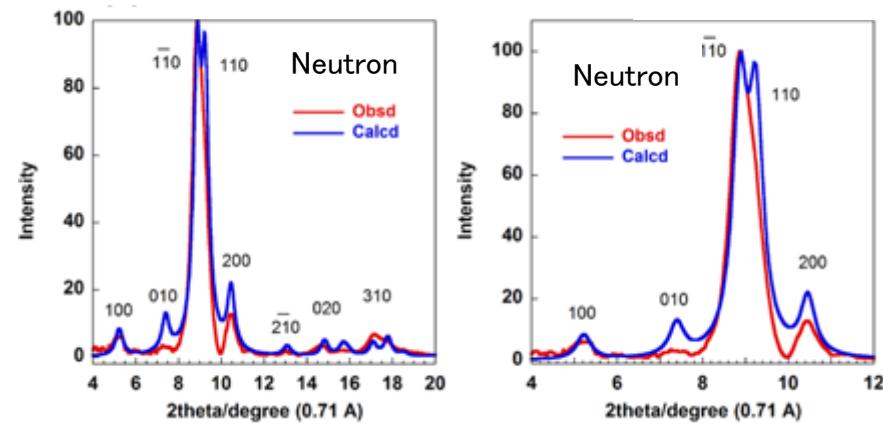
乱れの導入で解決



PVAの乱れを導入した構造



灰色:従来の構造、グリーン:それを110平面にそって1/2ずらした構造



PVAとヨウ素の錯体の構造: 亂れの導入が問題解決

14

豊田工業大学 田代教授、茨城大学 日下教授

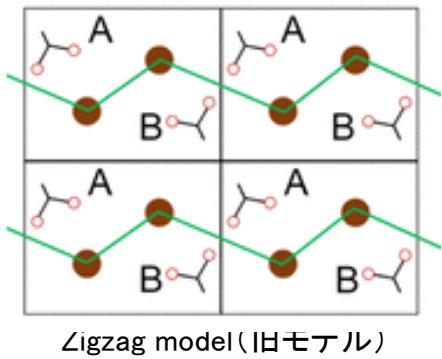
PVAヨウ素錯体: 偏光板として応用され、基本構造として不可欠

X線散乱 : I>>K>O>C>>H --- PVA分子鎖の位置が曖昧

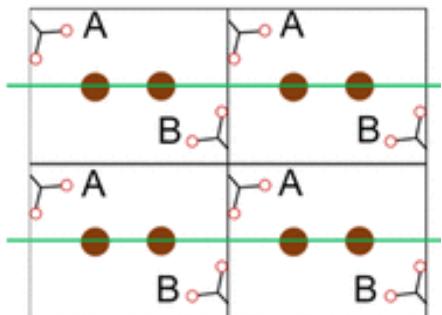
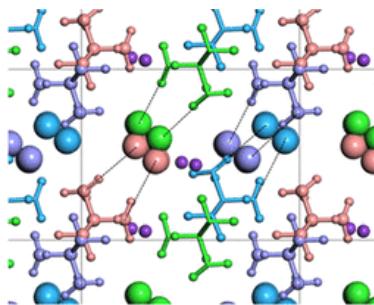
中性子散乱 : C~O~D>>KとI --- PVAの位置がより正確に決定可能

X線構造解析によるモデルの問題点

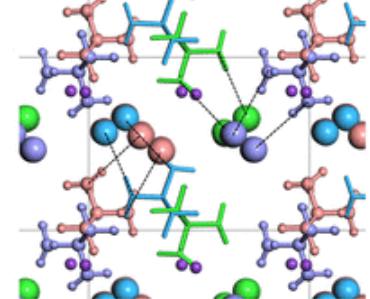
— 中性子010のピークの強度の計算値が観測値に比べ余りにも弱い



1. a軸方向に1/2の乱れ導入 (formII)



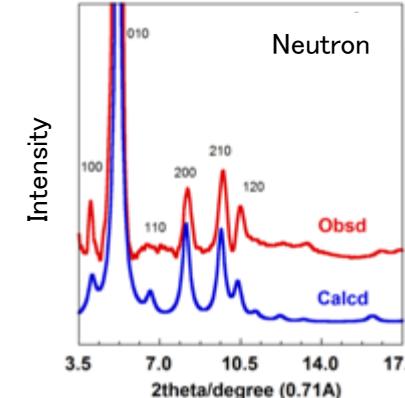
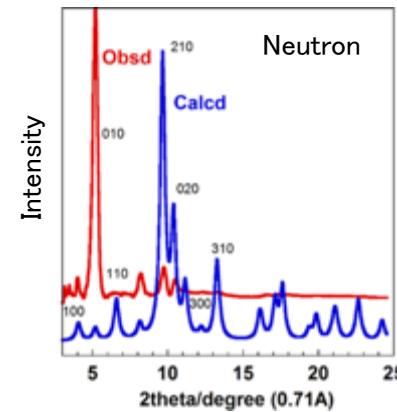
2. a軸方向に1/2とミラーの乱れ導入 (formII)



規則的構造では不十分 1か2は区別できない

Tashiro et al., Macromolecules 53 (2020), 6656–6671

規則的新モデル

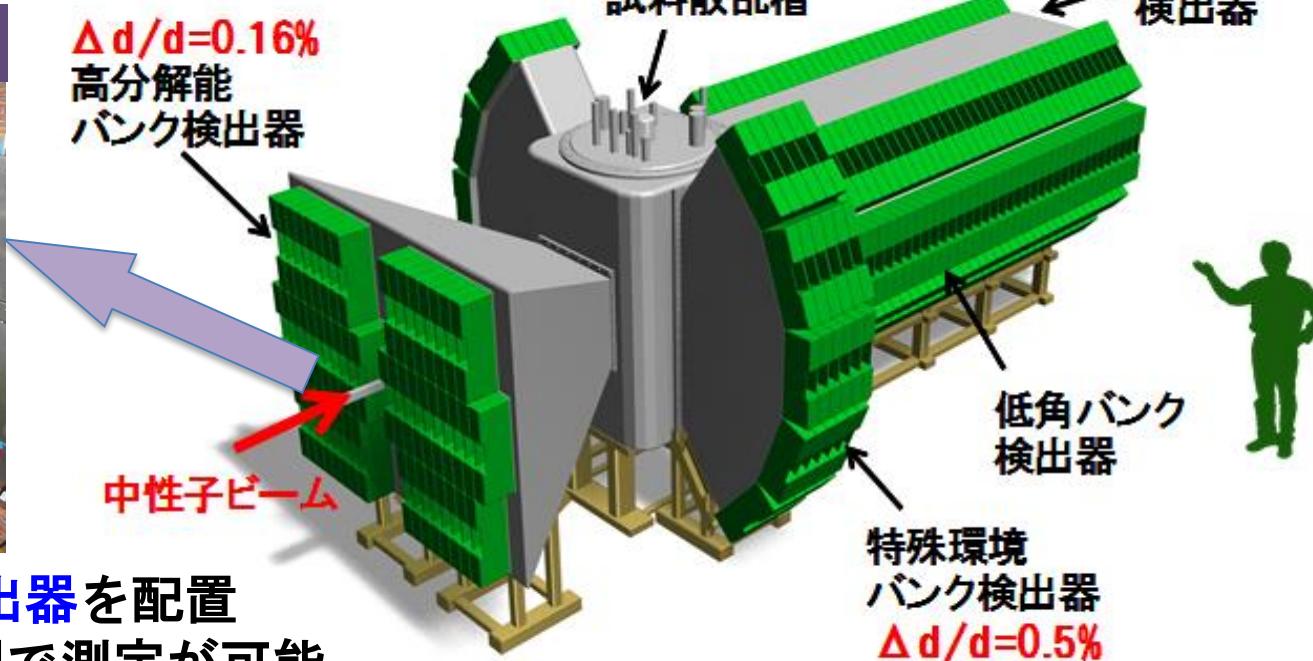


材料構造解析装置(iMATERIA)

産業利用の多様なニーズに応える 多機能な汎用中性子散乱装置

- 高分解能粉末回折測定
- 広散乱角検出(結晶配向/全散乱測定)
- 小角散乱測定

産業利用優先



約1,500本の3He検出器を配置
⇒短時間で測定が可能

iMATERIAの主要機能

16

高分解能粉末回折測定

● 粉末物質の汎用結晶構造解析

- ・Liイオン電池の材料開発に威力
- ・自動試料交換機構による迅速測定



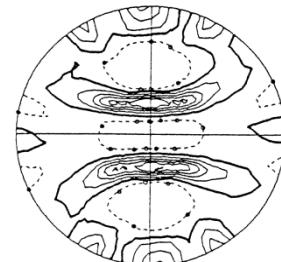
広散乱角検出

● 集合組織(結晶配向)の解析

- ・迅速測定で鋼板などの開発に威力

● アモルファス構造の(全散乱)解析

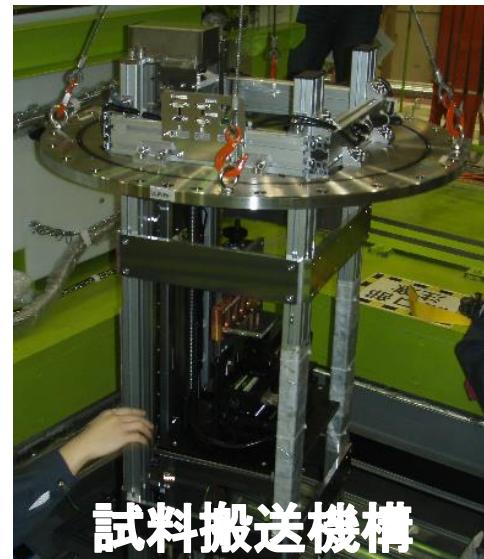
- ・ガラス/液体材料開発に威力



小角散乱測定

● ナノレベルの構造解析

- ・広角散乱との同時測定で原子からナノサイズのマルチスケール解析
- ・多成分系の高分子材料開発に威力

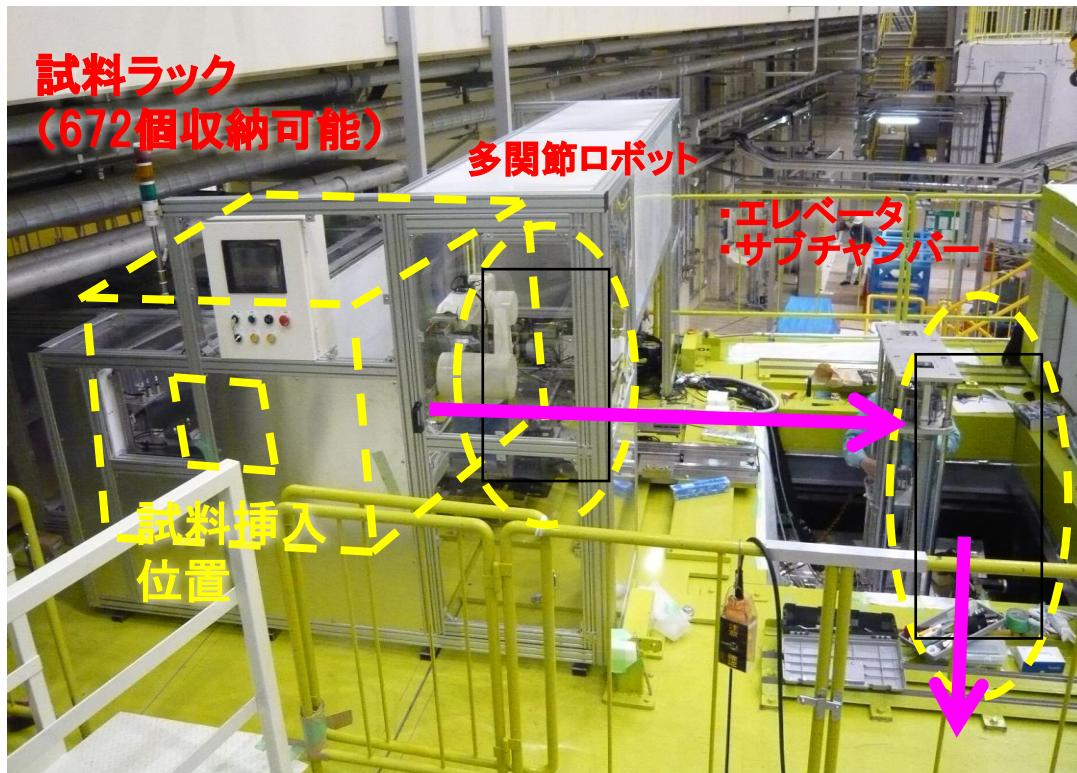


iMATERIA試料自動交換機構

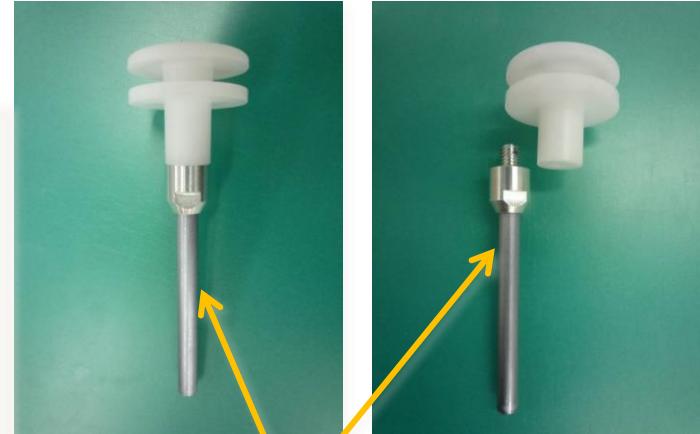
17

標準試料ホルダーで中性子回折の自動連続測定

自動試料交換機構の外観



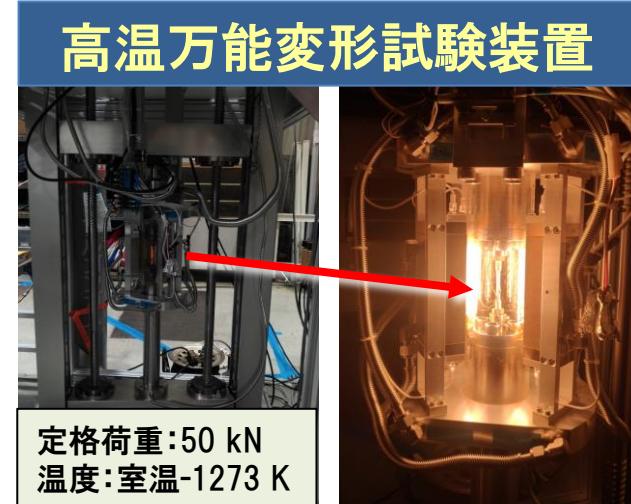
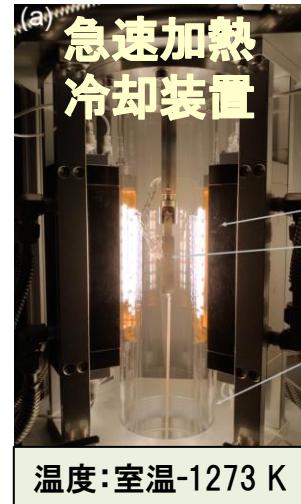
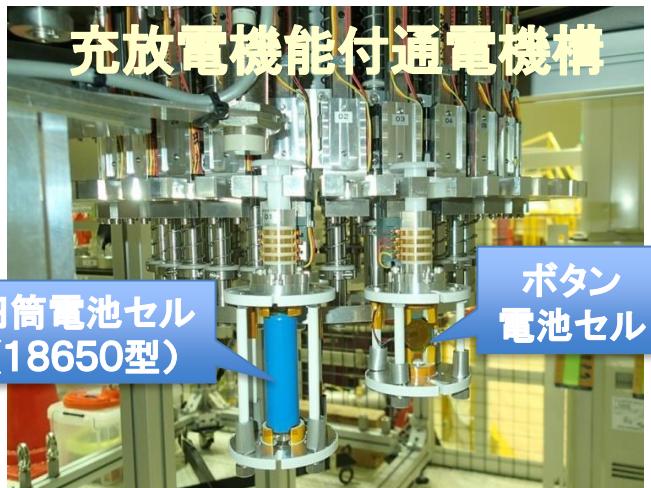
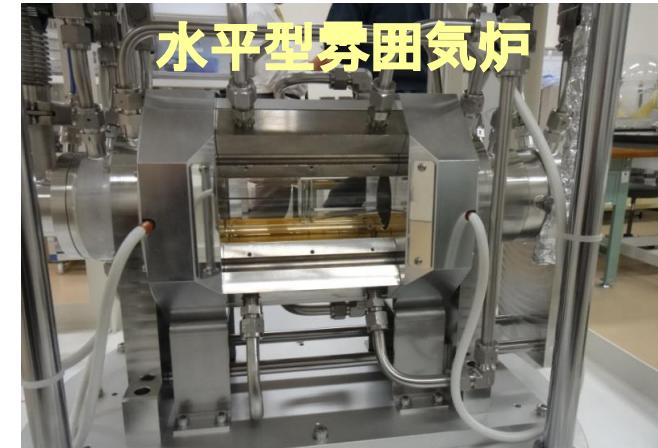
自動試料交換機構用
標準試料ホルダー



iMATERIA特殊環境装置

多様な環境(温度、雰囲気、通電、引張等)で
測定可能な周辺機器が充実

- 高温から低温で温度環境
0.6K～1273K(1000°C)
- 真空のみならずガス雰囲気環境
真空、大気、不活性ガス、
水素還元雰囲気など
- 通電や引張試験も可能



高分解能粉末結晶構造解析

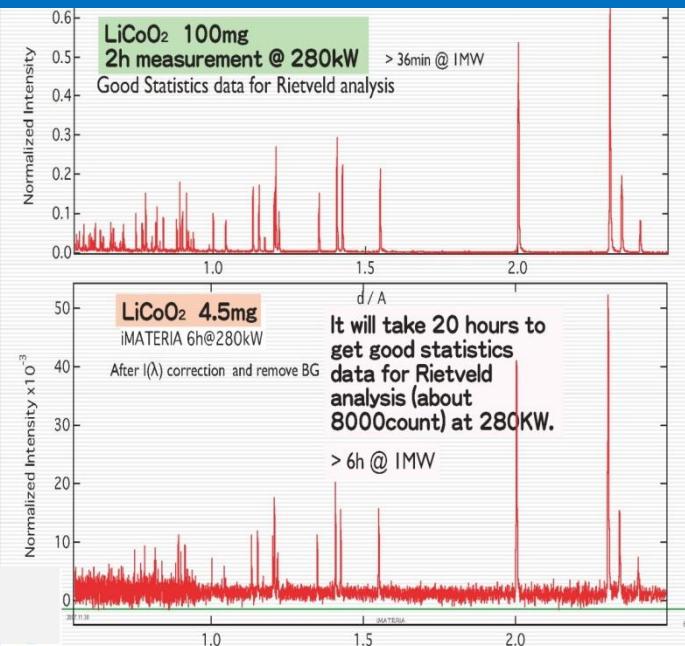
19

茨城大学

Reitveld解析やMEM解析により結晶格子でのLiなど軽元素のサイト、占有率の解明に有効

Liイオン電池用LiCoO₂正極材料の導電経路解析

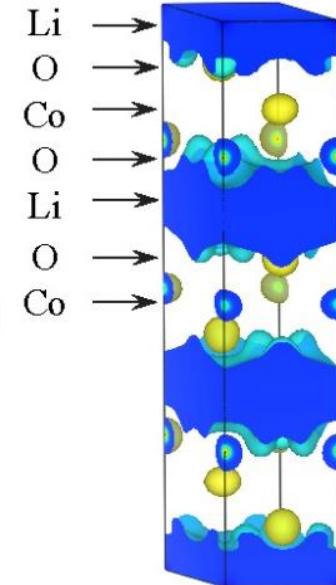
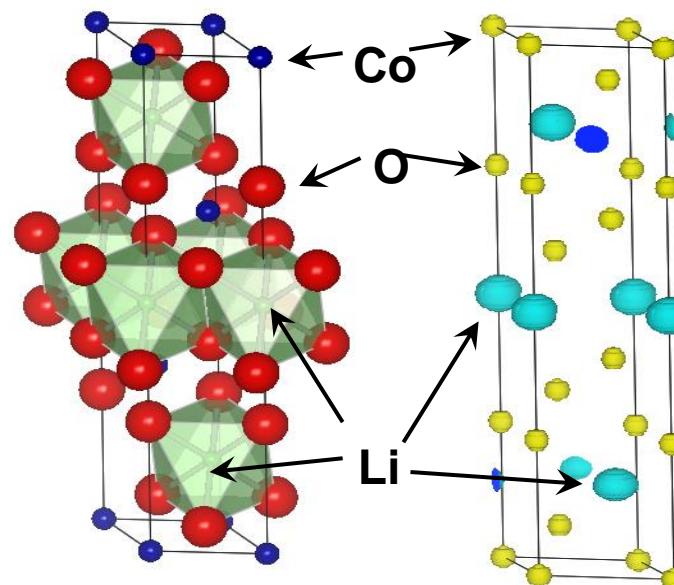
LiCoO₂正極材の回折パターン



結晶構造

原子核密度分布

Liの導電経路



新材料のイオン伝導経路の可視化

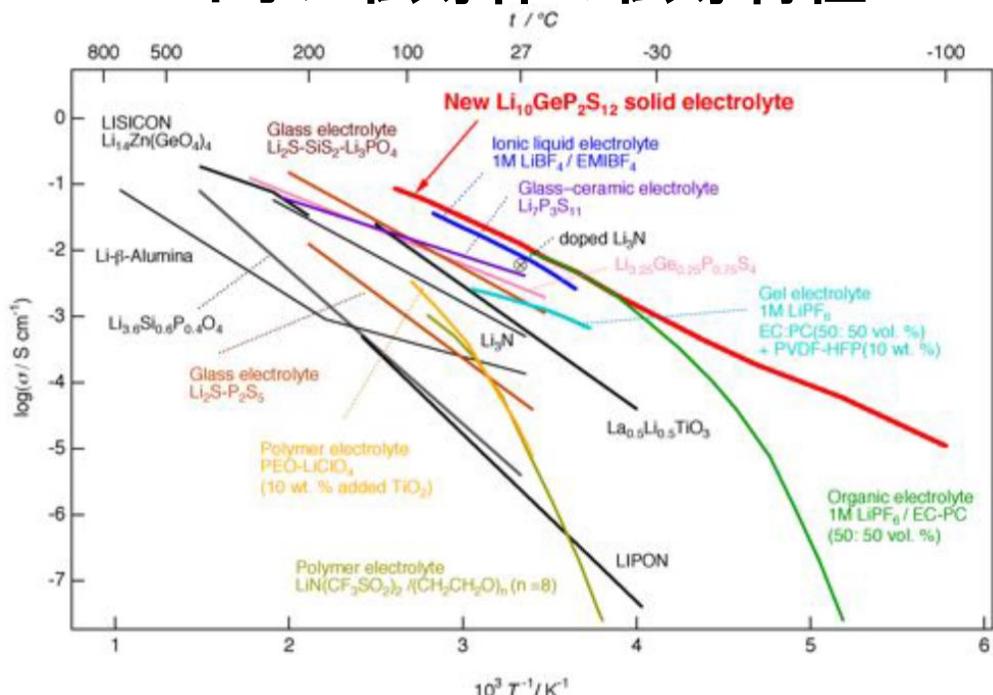
20

東京工業大学、トヨタ自動車、KEK他

次世代全固体Liイオン電池用の新規電解質材料 (LiGePS)のイオン伝導経路可視化に成功

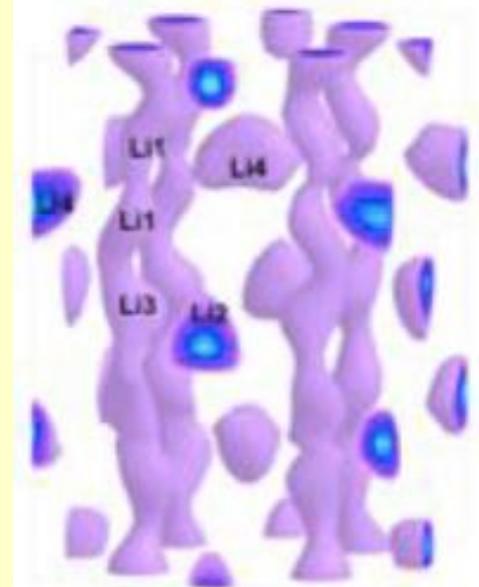
「粉末中性子Rietveld解析+MEM法による核密度分布解析」により
超イオン伝導体の伝導イオン種の可視化が可能

イオン伝導体の伝導特性



伝導イオンの可視化例

$Li_{10.05}Ge_{1.05}P_{1.95}S_{12}$



時分割粉末回折測定法

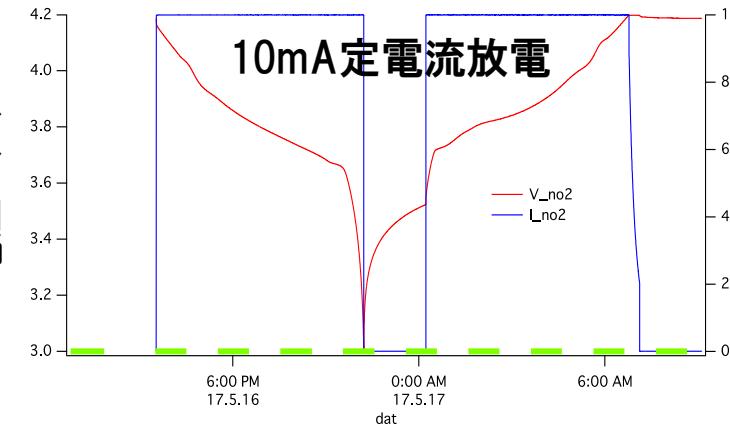
21

茨城大学

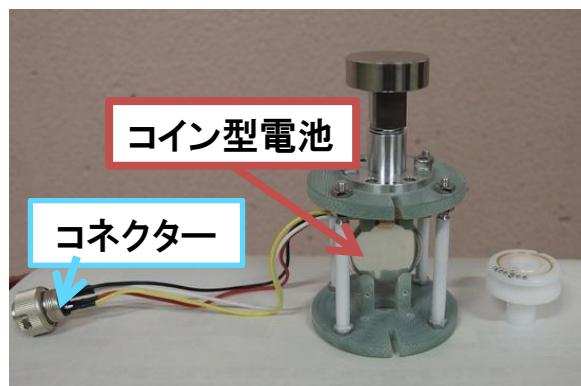
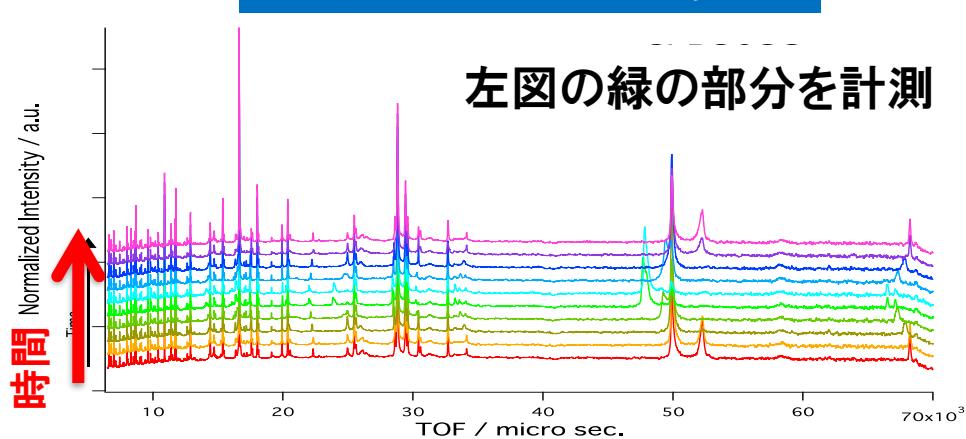
Liイオン電池実セルの充放電オペランド計測

CLB2032(70mh)コイン型電池の充放電測定結果

電圧プロファイル



回折パターンの時間変化



放電に伴う時分割の回折パターンから
Li占有率変化を算出

	充電状態	放電0-1h	放電2-3h	放電状態
Li占有率	0.415(6)	0.555(8)	0.660(7)	1.0

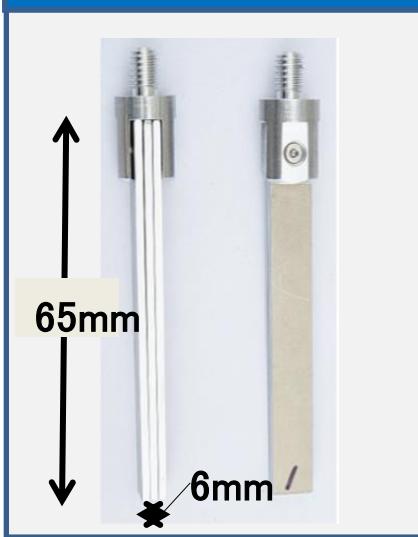
集合組織の迅速測定

22

茨城大学

自動車用高強度鋼板や電磁鋼板など金属材料の加工集合組織(結晶配向状態)を高速測定

測定試料の外観



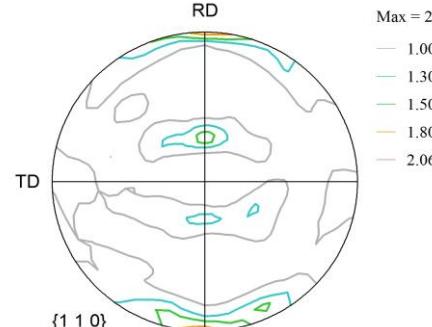
EBSO: Electron Back-Scatter Diffraction

- X線やEBSO*に比べ1/100以下の短時間(3分程度@500kW)で測定
- X線やEBSO*では困難なバルク平均状態の情報取得可能

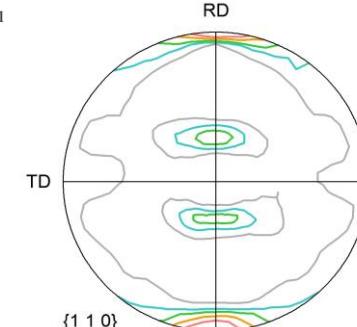
鋼板(bcc相)の測定例

測定時間3分以上で不变な極点図が作成が可能

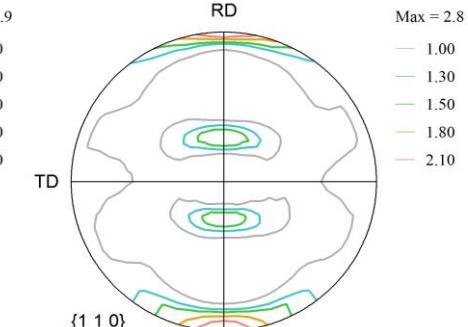
測定時間:1分



3分



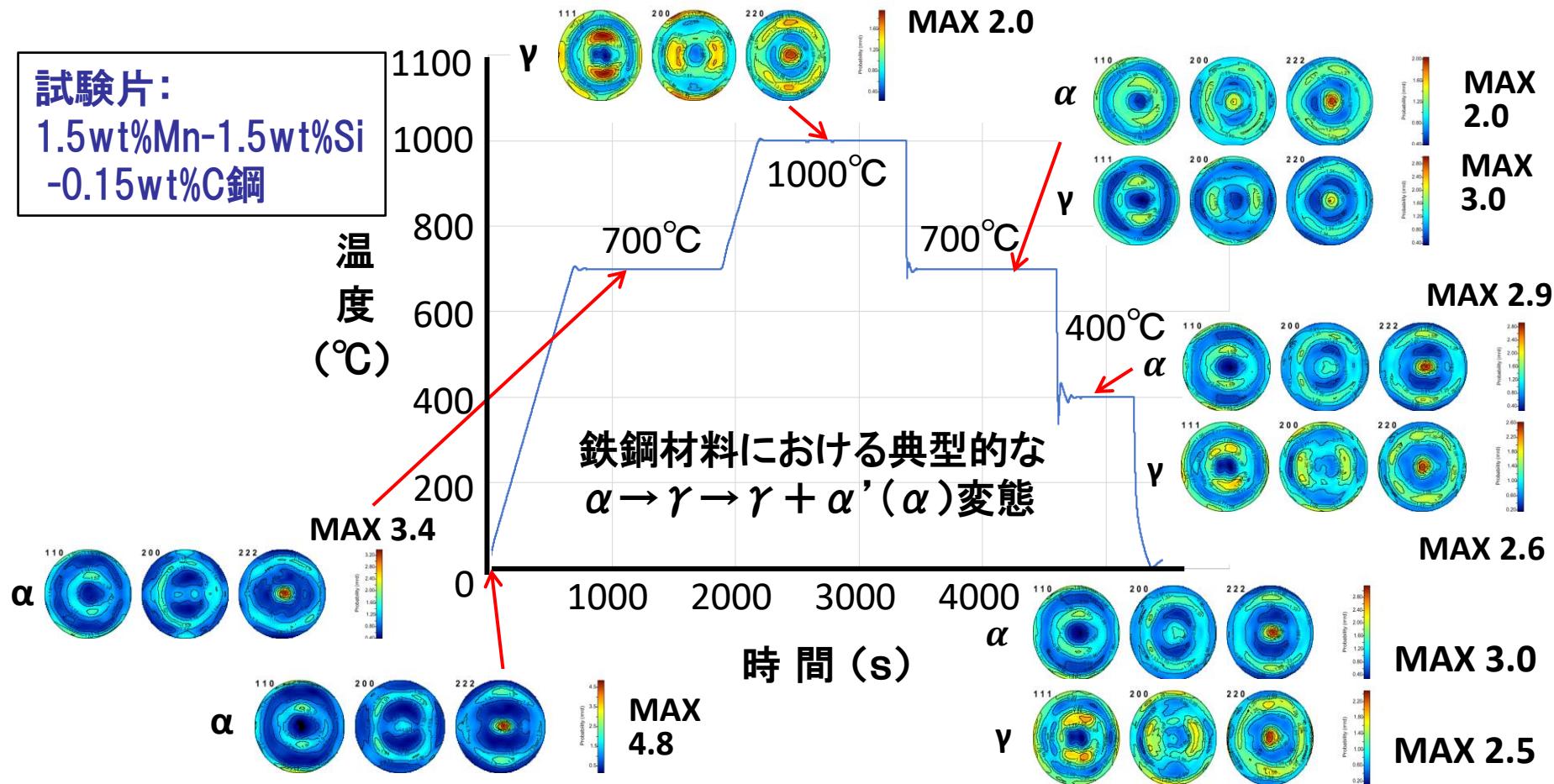
7.5分



時分割集合組織測定法

茨城大学

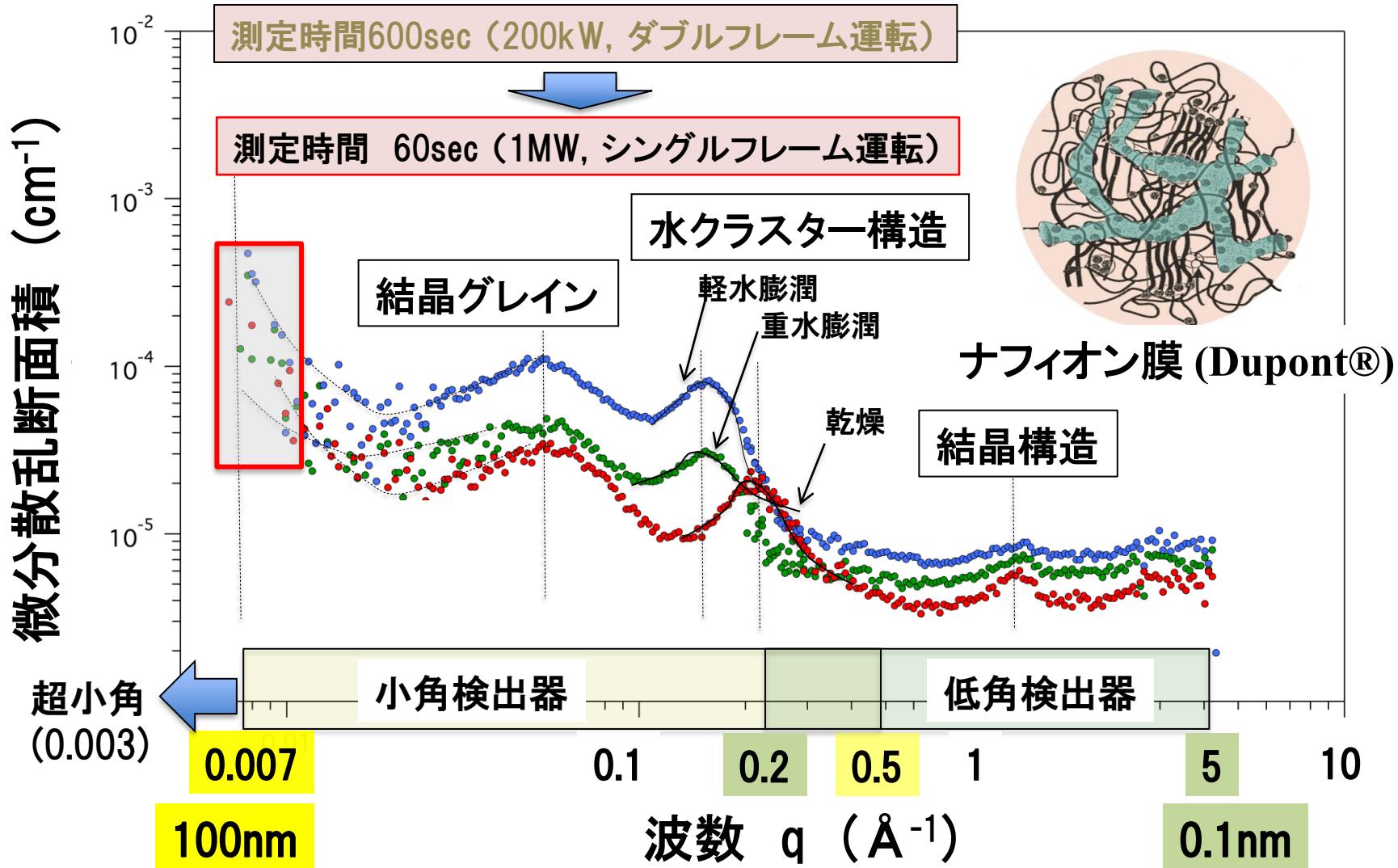
金属材料特性を支配する集合組織(結晶配向)や相分率の
熱処理過程や変形過程での変化をその場測定



小角散乱の迅速測定

茨城大学

100nm以下の階層構造の解析が可能



時分割中性子小角散乱法

25

日油、茨城大学、奈良女子大学、クラシエ

泡の崩壊過程を時分割で測定して泡構造変化を解明

起泡直後から
1分刻み

散乱強度

15分
～
60分

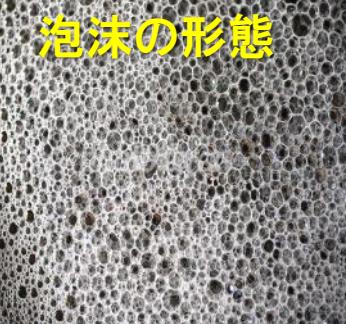
厚い膜

泡の膜厚
30.0 nm

薄い膜

膜内のミセル散乱
ミセル間距離
9.0 nm

界面活性剤: C_{12} -EtOH- β Ala in D_2O



広いq領域を
短時間で測定可能

薄膜の構造

膜内ミセル

膜の水分

100nm

波数 q (\AA^{-1})

1.0 \AA

動的核スピン偏極中性子小角散乱法 26

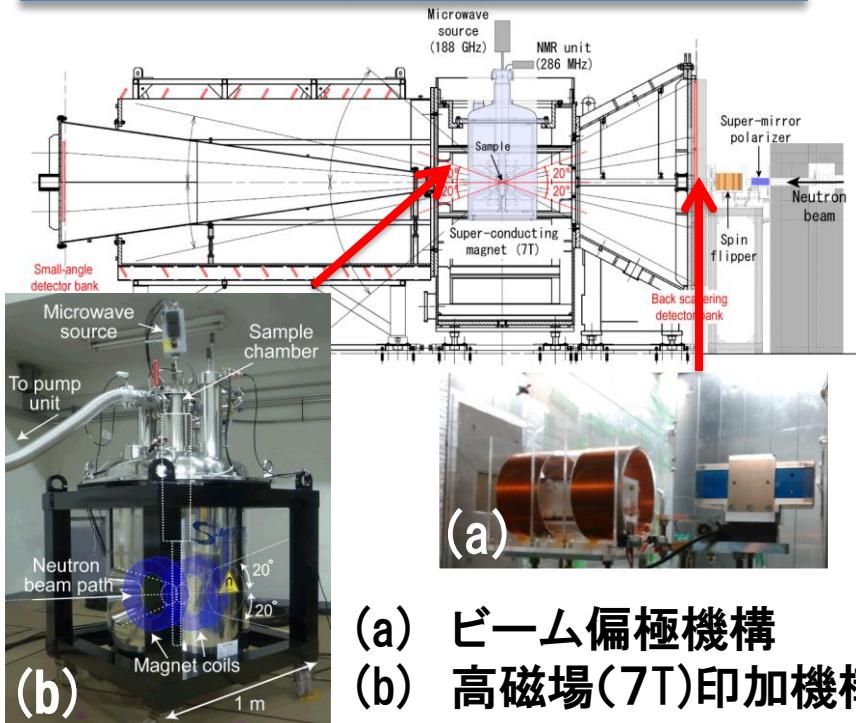
Dynamic Nuclear Polarisation Small Angle Neutron Scattering

茨城大学、住友ゴム工業

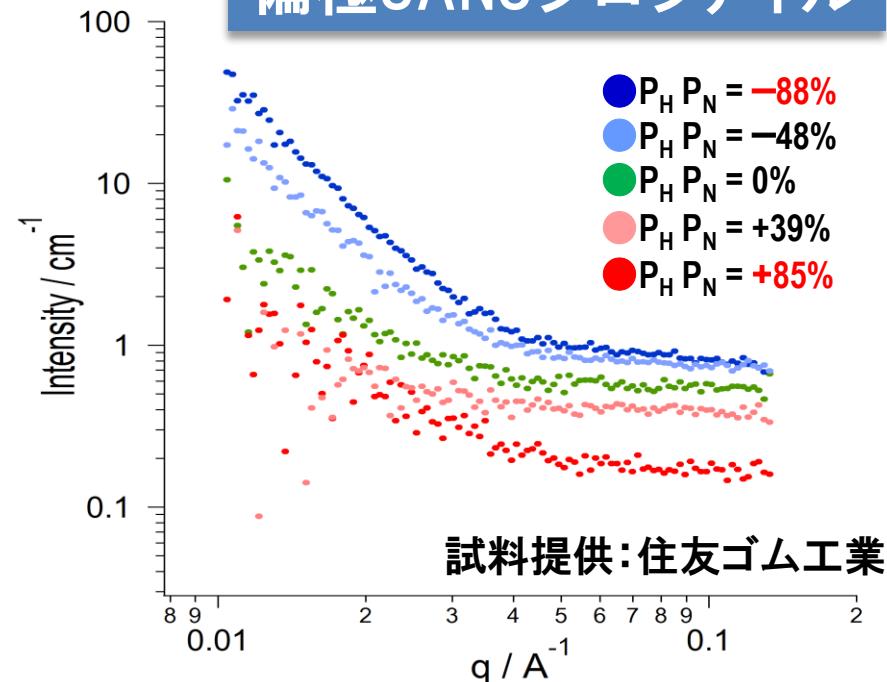
新規開発したDNP-SANS装置により
ゴム材料で世界最高レベルの偏極度を達成

「製品そのものを見る」分析技術として産業利用開始

DNP-SANS装置@iMATERIA



SBRゴムの偏極SANSプロファイル



茨城県BL課題の公募制度

27

■ 産業利用課題 茨城県公募

年間を通じて常時公募

産業利用目的の課題について、企業・公益法人等に属する方、及び一般企業と共同研究契約等を締結している大学・公的研究機関等に属する方を対象に募集

■ BL利用促進課題 「革新研究課題」 茨城県公募

iBIXは年2回、iMATERIAは年1回公募

生命・材料科学全般の発展と将来の産業利用に資する革新的な研究について、大学・公的研究機関等に属する方を対象に募集

■ J-PARC一般利用課題 J-PARC公募

J-PARCが年2回公募

大学・公的研究機関等に属する方を対象にJ-PARCが募集
(産業利用は除く)

茨城県公募(産業利用課題)

28

年間を通じて常時公募！

- 実験を実施する時期の45日前に公募締切日を設定
- 一般、メールインサービス及び緊急の3つの課題区分
- トライアルユース制度(初回無料)

課題区分		茨城県料金	J-PARC料金	備 考
一般	成果公開型	26,190円/時間	—	トライアルユース制度 利用可
	成果専有型	31,430円/時間	約112,834円/時間	
メールイン サービス	成果公開型	39,280円/時間	—	
	成果専有型	47,150円/時間	約112,834円/時間	
緊急	成果専有型	41,900円/時間	約112,834円/時間	時期など要相談

※メールインサービスはBL20(iMATERIA)のみ利用可

※茨城県料金については県内企業は2分の1(10円未満切り上げ)

※成果専有型の利用料金は茨城県料金とJ-PARC料金の合算額

茨城県公募(産業利用課題)

多様な特殊環境装置が利用可能

No.	試料環境機器	支援経費負担額
1	核スピン偏極用超電導マグネット(DNP)	220,000円／課題 ※令和2年4月1日から令和4年3月31日まで110,000円／課題
2	真空炉(バナジウム炉)	110,000円／課題
3	ガス雰囲気炉	
4	1K冷凍機	
5	急速加熱冷却装置	
6	強力高温変形試験機(万能変形試験機)	55,000円／課題
7	試料交換型クライオファー一ネス(試料交換型中温冷凍機)	
8	クライオファー一ネス(CF冷凍機)	
9	高温変形試験機(変形試験機付きゴニオ)	
10	特殊形状試料交換機(30交換機)	
11	特殊形状試料交換機(30交換機)の充放電利用	27,500円／課題
12	並列充放電試料交換機(6連式交換機)	
13	小角散乱試料交換機の温度調整機利用	
14	小角散乱試料交換機の大気容器利用	

※支援経費負担額については県内企業は2分の1

※トライアルユース制度の適用対象

事前相談・実験遂行・データ解析・報告書提出の全過程で手厚い支援

- コーディネーターによる実験内容・課題などの利用相談
- 課題申請から最短45日^{*1}で実験可能
- 茨城大学^{*2}が実験・解析を支援
- メールインサービス(測定代行)制度
- 無料で利用できるトライアルユース制度(初めての方)
- 大学や研究機関の方々にも利用可能な課題公募制度

*1 課題公募締切日から最短で45日

*2 装置管理・運用担当

令和3年度産業利用課題募集

第1回(4, 5月実験分) : 2/16(火)〆切

第2回(5, 6月実験分) : 3/16(火)〆切

第3回(6, 7月実験分) : 4/15(木)〆切

第4回(11, 12月実験分) : 9/15(水)〆切

第5回(12, 1月実験分) : 10/14(木)〆切

第6回(1, 2月実験分) : 11/16(火)〆切

第7回(2, 3月実験分) : 12/15(水)〆切

第8回(3月実験分) : 1/13(木)〆切

茨城県ビームラインのご利用を お待ちしております

茨城県中性子ビームライン

検索



<https://www.pref.ibaraki.jp/sangyo/kagaku/tyusei/bl-top.html>

【問合せ先】

プロジェクトディレクター： 茨城県産業戦略部技監 児玉 弘則
E-mail: h-kodama@pref.ibaraki.lg.jp TEL: 029-352-3302

iBIX産業利用コーディネーター： 今野 美智子
E-mail: mkonno@ibaraki-neutrons.jp TEL: 029-352-3304

iMATERIA産業利用コーディネーター： 峯村 哲郎
E-mail: minemura@ibaraki-neutrons.jp TEL: 029-352-3303

いばらき量子ビーム研究センター茨城県事務室： 大窪・山形
E-mail(共通)： info-neutron@pref.ibaraki.lg.jp TEL: 029-352-3301



茨城県

Ibaraki Prefectural Government