

◆ Contents

燃料電池自動車のカギ、水素貯蔵のしくみ ..2

フォトンファクトリーの春休み ..4

◆ 研究トピックス ..6

分子性固体中の光誘起相転移を扱う
新しい理論的枠組み

次世代光源用光陰極直流電子銃から
500keV 大電流ビーム生成に成功

光で作られた隠れた準安定相の発見

◆ 施設情報 ..7

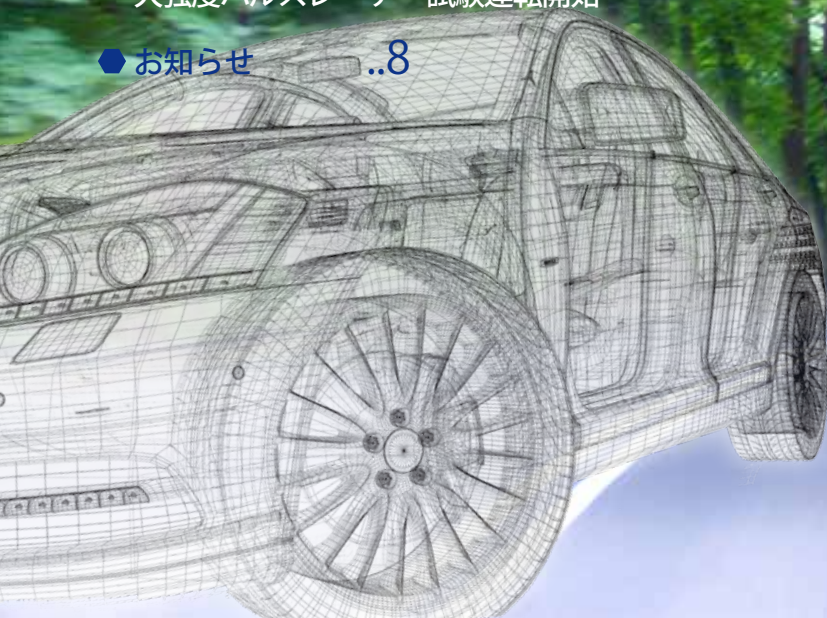
cERL 入射部のビーム調整を開始

偏極中性子散乱装置 POLANO の建設開始

超低速ミュオン

大強度パルスレーザー 試験運転開始

◆ お知らせ ..8



燃料電池自動車のカギ 水素貯蔵のしくみ



私たちの社会が抱えているエネルギー問題。地球温暖化と化石燃料の枯渇の点からも、新たなエネルギー源の普及が求められている。水素はその新たなエネルギー源の一つとして注目されている物質で、国内外で盛んに研究が進められている。

次世代の自動車、燃料電池自動車

水素は酸素と反応して水になると、エネルギーが発生する。このエネルギーを自動車のモーターに利用したものが燃料電池自動車。燃料電池自動車は化石燃料を使わず、温暖化ガスも排出しないので、ガソリン車と置き代わることができれば、エネルギー問題や環境問題の解決する上で大きな効果をもたらすと期待されている。しかし、その普及には一回のエネルギー補給で連続走行できる距離（航続走行距離）の伸長が課題で、ガソリン自動車の航続走行距離の目安である 500km を燃料電池自動車を実現するには、何と約 60000 リットル（室温・大気圧）もの水素が必要になる。これは 15 畳の部屋に相

当する体積で、通常のガソリン自動車のタンクが 50～60 リットル程度である事を考えれば、いかに容積が大きくなってしまいか想像できるだろう。そのため、より多くの水素を車に積載するために容積の小さなタンクにギュウギュウに水素を詰め込む（高圧化）方法がとられている。現在では、700 気圧の水素を充填可能なタンクが開発され、830km の走行が可能で燃料電池自動車も開発されている。しかし、水素量を圧力だけで大きく増やすことはできない。4 割上げて 1000 気圧にしたとしても、2 割程度しか水素量は増えない。そこで注目されているのが固体中に

1 水素を吸蔵できる水素貯蔵材料（図）。これを用いることにより、ガソリンタンクと同じ容積で、60000 リットル分の水素を貯蔵することができると期待されているが、水素貯蔵量、重量やコストなど実用化にはまだ多くの課題が残されている。



図1 水素貯蔵材料 (LaNi₅)

この記事は KEK ハイライト でもご覧いただけます。
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Highlights/>

水素の動きを瞬間写真のように捉える NOVA

これらの課題を克服するために水素貯蔵メカニズムを基礎研究に立ち返って理解し、高性能な水素貯蔵材料開発指針を得ることを目的に、平成 19 年度から平成 23 年度に NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（愛称：HydroStar、プロジェクトリーダー：九州大学 秋葉悦男氏）が実施された。このプロジェクトで、KEK の物質構造科学研究所は高強度中性子全散乱装置（NOVA、図 2）を、世界最高強度のパルス中性子ビームを利用できる J-PARC（Japan Proton Accelerator Research Complex）の物質・生命科学実験施設に建設した。

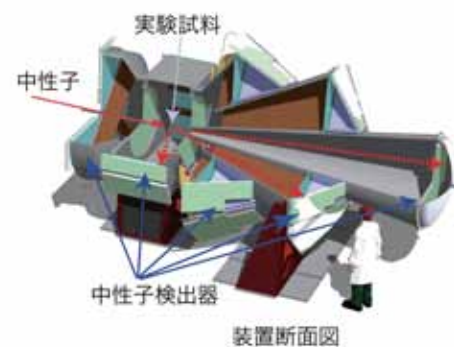


図2 高強度全散乱装置 NOVA の概図。空気により中性子が散乱されるのを防ぐため、巨大な真空槽（15 m³）内に試料を設置し、試料を取り囲むように設置された中性子検出器で散乱された中性子を観測する。

物質中の原子の位置を調べる手法として最もポピュラーな実験手法は X 線を用いた構造解析。X 線は物質中の電子の分布を調べられるため、そこから原子の位置を決定することが可能だ。ただし、水素は陽子 1 個と電子 1 個から成る小さな元素で、電子の数が少ないため X 線で捉えることが困難である。特に、水素貯蔵材料のような金属中の水素は、周りにいる金属原子の電子数が多く、電子を 1 つしか持たない水素は見分けにくくなってしまふ。このプロジェクトで開発された NOVA は、中性子を用いて物質中の原子の位置を解析する装置。中性子を用いた構造解析は X 線と原理も得られる情報も似ているが、電子ではなく原子核を直接観測できるという特徴がある。原子核によって中性子に対する見えやすさは異なるが、水素は中性子にとって非常に見えやすい元素の 1 つで、水素貯蔵材料に吸蔵された水素の位置を決定する上で有用な手段となる。そこで、

NOVA では水素貯蔵材料を研究するための試料環境として、最高 1000 気圧（10 MPa）までの水素雰囲気下で水素吸蔵・放出過程を中性子ビーム中で実現するためのガス設備を整備した。これを J-PARC の大強度中性子ビームと組み合わせることにより、水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応における構造変化を、秒単位のリアルタイムで観測することに成功した。また水素貯蔵材料は、水素を吸蔵したり、放出したりする過程で、数十 % の体積膨張が生じたり、結晶から非結晶（アモルファス）に変化したりと大きな構造変化を起こす。原子が規則的に並ぶ結晶の場合は、中性子の反射パターンにも規則性があり、パターンを解析することで原子の配置を調べることができる。しかし、規則性を持たないアモルファスや液体は、この方法では解析できない。そこで、NOVA では全散乱法と呼ばれる方法を用いて、測定されたパターンから、ある原子を中心として半径 r の距離にいる原子の種類と数の存在確率を調べ（動径分布関数）原子配置を決めることができる。この方法では、水分子が絶え間なく動いている液体の水の水分子の配置でも、瞬間写真を撮るように調べることができる（図 3）。

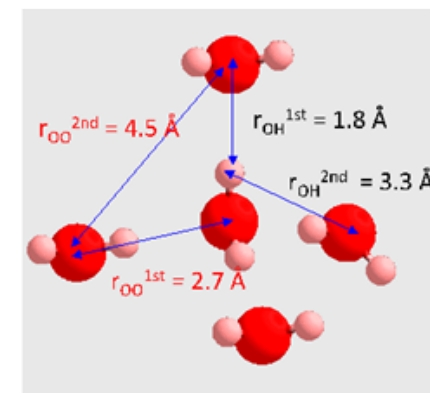


図3 全散乱法により観測された水の中の水分子の配置
動径分布関数の解析から、水の中の水分子 1 個の周りには、平均して約 4 個の水分子が存在していること、水素結合の距離は約 1.8 Å などといった情報が得られる。

水素貯蔵合金中の水素を見る

日本原子力研究開発機構の町田晃彦副主任研究員のグループと KEK 物構研の大友季哉教授のグループらは、この中性子全散乱と X 線回折を用いて希土類金属のランタンが水素を取り込む新たな構造を発見した。希土類金属は水素

との親和性が極めて高く、水素を多量に吸蔵して水素との化合物（水素化物）を形成する。水素原子が金属格子の隙間に入り込むことで、水素が吸蔵される。そして、温度を上げることで容易に水素が放出されるため、水素貯蔵材料の構成元素として注目されている。NOVA では、希土類水素化物に 10 万気圧以上の圧力をかけ、金属原子間距離を狭めたときに、水素がどこに留まるかを SPring-8 の放射光 X 線実験データとあわせ、調べた。その結果、ランタンが 1 水素化物、2 水素化物および 3 水素化物という 3 つの状態を形成し、それらの金属格子構造が全て面心立方構造であることを示した（図 4）。このような水素化物の形成が実験的に確認されたのは、全ての金属の中でランタンが初めて。

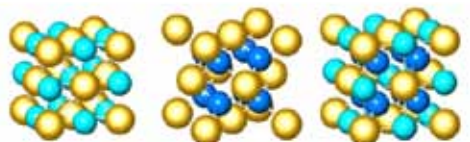


図4 金属格子が面心立方構造で、水素濃度が異なる 3 つの水素化物の構造。黄色が金属原子、水色が八面体サイトの酸素、青が四面体サイトの酸素を表わす。左から八面体サイトのみを占有している 1 水素化物、四面体サイトのみを占有している 2 水素化物、両方のサイトをすべて占有している 3 水素化物。八面体サイトのみを占有している構造は岩塩 (NaCl) 構造で、本研究では希土類金属で初めて岩塩構造の 1 水素化物の形成を観測した。

この成果は、水素と金属の相互作用の解明につながり、さらには高濃度の水素を吸蔵する希土類合金の開発指針が得られると期待され、現在も研究が続いている。この他にも、水素放出反応過程でアモルファス化を生じる水素化合物の構造変化に関する研究や、微量の触媒添加により水素吸蔵放出反応が促進されるメカニズムを解明する研究が行われている。HydroStar プロジェクトは終了したが、平成 24 年度には、NEDO「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」が実施される等、水素貯蔵材料の研究は NOVA の重要テーマとして継続^{*}し、今後さらなる成果が期待されている。また、水素貯蔵材料以外にも、リチウムイオン電池材料を始めとするデバイス材料、様々な液体やアモルファスの構造解析等の研究が展開されている。

^{*}物構研中性子共同利用 S 型実験課題「高強度全散乱装置による水素貯蔵機構の基本原理解明」として実施中

フォトンファクトリーの春休み



今年は桜が例年より2週間も早く咲きはじめ、ちょうど春休みの頃にお花見をした方も多かったのではないのでしょうか。桜の季節が終わって、間もなくゴールデンウィークが始まる時期ですが、少し時を巻き戻して、春休みを振り返ってみたいと思います。フォトンファクトリーは、どのような春休みを過ごしたのでしょうか。

新しいビームラインでは、細く絞った放射光ビームを、不均一な試料の特定の領域にピンポイントで照射するテクニックが必要になる。このため、30年以上前に建てられた建物の床の構造では、装置の精度を保てないことがわかった。そのため、装置を設置する部分の床に大きく穴を開け、新たに床を作ることになった。春休みにはここまでの作業が行われたので、現在、BL-15 付近の床には穴が開いたままになっていた(図 1f)。

BL-15 のちょうど逆側にある BL-2 でも同様にビームラインの撤去が行われた。BL-2 は、楕円の形のフォトンファクトリーリングで一番長い直線部が取れるビームラインで、挿入光源もビームラインも 20 年ほど前に建設されたものが使われていた。ここには株式会社日立製作所との共同研究により、リチウムからカルシウムまでの幅広い元素の電子状態・化学結合状態を解析できるビームラインが建設される。ビームラインは今年の夏休みに建設、挿入光源は来年の春休みに設置予定で、現在



図 2 2013 年 4 月の BL-2 付近

は BL-1 と BL-3 の間に広い空間が空いている(図 2)。

ビームラインを分岐する

同じく見学者用通路からよく見渡せる BL-13 では、新しい分岐ビームラインの設置が行われた。BL-13 は 2009 年に建設された比較的新しいビームラインで、有機分子や生体分子に含まれる軽い元素の電子状態を調べる研究に最

適化されたビームライン。運転終了後に測量を開始し(図 3)、ビームラインを設置、真空状態にして、制御システムを組み込む、といった作業が1ヶ月の間に行われ、4月からは調整・立ち上げが順調に行われている。新しくできた分岐ビームライン BL-13B には今年の夏休みに光電子分光装置が設置され、専用の実験ステーションとしてより便利に使えるようになる予定だ。



図 1a 2012 年 12 月の BL-15。オレンジ色の実験ハッチ(実験装置が入った小屋)の BL-15A は、一足先にこの後間もなく撤去された。



図 1b 2013 年 2 月 25 日(平成 24 年度運転終了時)。BL-15B、15C の 2 つのビームラインはこの後間もなく撤去される。



図 1c 2013 年 3 月 4 日。ビームラインの撤去がほぼ終了し、実験ハッチだけが残った状態。



図 1d 2013 年 3 月 18 日。旧 BL-15 は全て撤去され、新 BL-15 用のメインハッチが新しく建設された。実験装置が設置される場所の周辺は床工事の準備がされている。



図 1e 2013 年 3 月 19 日。床工事が始まる。



図 1f 2013 年 4 月。この後、ゴールデンウィーク中に、コンクリートが穴に流し込まれた。

新しいビームラインを作る

フォトンファクトリーは、2 月 25 日、月曜日の朝に平成 24 年度の運転が終了した。4 月始めに運転が再開されるまでの1ヶ月ちょっとの間、今年は特に忙しい春休みだったようだ。25 日の朝、加速器の運転が止まるとすぐ、ビームライン BL-15 では物品の移動作業が始まった。その週の後半からはビームラインの撤去が始まり、最初の2週間で、BL-15 にあったビームラインは跡形もなく無くなってしまった。

ここには、これから新しいビームラインを作っていく。高輝度の光を発生させることのできる挿入光源、アンジュレーターを設置し、新しい2つの実験装置が作られる予定なのだ。1つはセミマイクロビームを使ったX線吸収微細構造(XAFS)装置、もうひとつはX線小角散乱装置だ。XAFS 法と小角散乱法は、放射光で最も良く行われている実験法で、どちらも結晶でない物質の構造や機能に関する情報が得られるため、試料の制約がほとんどなく、工業材料や触媒から生体・環境試料など広い分野で利用され

ている。特に、加工中の材料の構造変化や、生体内と同じ条件での生体物質の構造変化など、試料の周りの環境を制御した実験が得意。XAFS では局所的な構造や化学状態、小角散乱では原子スケールからマイクロメートルオーダーまでの幅広い構造情報と、それぞれ違った情報が得られる。新しいビームラインでは、1つの材料をこの2つの手法で複合的に調べることが可能になり、ナノテクノロジー材料やソフトマター材料などの、組成が空間的に不均一な試料中の微小な領域の構造情報を捉えられるようになるのだ。



このようにフォトンファクトリーでは、古くなったビームライン・装置を最新の技術やニーズに合わせた新しいものに変える作業が絶えず行われている。建設後30年以上を経過した研究施設だが、まだまだ現役で、最新の成果を生み出し続けている。

図 3 2013 年 3 月の BL-13。新しい分岐ビームラインを作るための測量中。

この記事は KEK ハイライト
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Highlights/>
でもご覧いただけます。

研究トピックス

物構研、および PF、MLF の共同研究・
共同利用による研究成果

■ もっと詳しく
物構研 HP > 研究成果
<http://imss.kek.jp/news/>

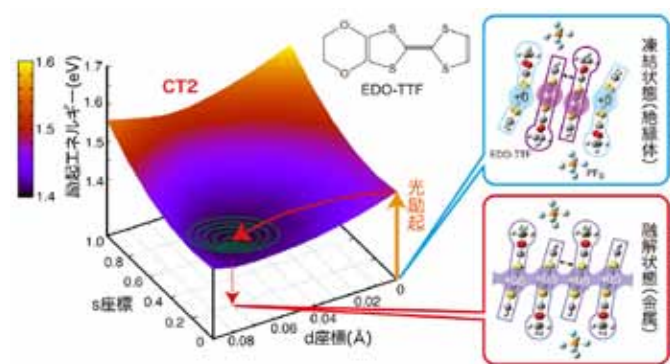
理論

分子性固体中の光誘起相転移を扱う 新しい理論的枠組み

KEK 物構研の岩野薫研究機関講師と産業技術総合研究所ナノシステム研究部門の下位幸弘上級主任研究員の研究グループは、分子性固体の光誘起相転移を理論的に扱うための新しい手法「自己無撞着環境場法」を提唱した。そして本手法により、光によって絶縁体から金属状態へ変化する分子性固体 (EDO-TTF)₂PF₆ の光誘起相転移メカニズムを理論的に解明した。分子性固体 (EDO-TTF)₂PF₆ は、光誘起相転移を示す物質の一種で、照射前は電荷の占める場所が凍結した絶縁体だが、100 ピコ秒程度という極短時間光を当てると、電荷の場所が融解して一時的に電気が流れる金属状態となることが実験によって確かめられていた。

今回開発した理論計算の枠組みでは、光誘起変化ではごく小さい部分から局所的に変化が起こることに注目し、分子クラスターを用意した。そして、この分子クラスターを固体の中にと「思い込ませる」ように周りを「自己無撞着環境場」で包んだ。自己無撞着環境場とは、固体中でクラスター周辺の分子による静電相互作用やファンデルワールス相互作用を取り入れた影響のこと。

この理論的枠組みを用いて、光励起後のクラスターの変化を調べた。その結果、光励起されると、励起前の安定状態から、一種の不安定な状態を経て、金属状態へ向かうクラスターの一連の構造変化が示された。この構造変化には、特に分子間距離の変化が重要であることが詳しい解析から分かった。また、KEK のスパコンを用いることで、特定の変形を仮定せず、自由に変形させる計算が可能になり、金属状態の構造へ向かって変わっていくことが確かめられた。



理論的に求められた (EDO-TTF)₂PF₆ の光変化の様子

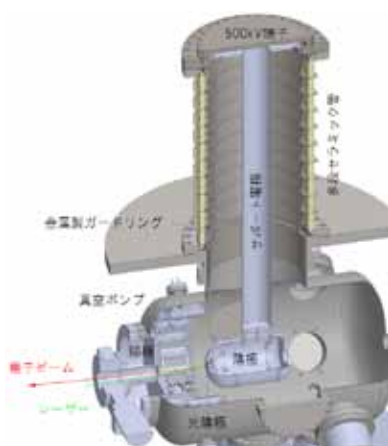
これらのことから、光励起後の構造変化の初期の部分を理論的に記述できるようになった。

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.116401

技術

次世代光源用光陰極直流電子銃から 500 keV 大電流ビーム生成に成功

日本原子力研究開発機構の西森信行研究副主幹、KEK 加速器研究施設の山本将博助教、広島大学の栗木雅夫教授及び名古屋大学の桑原真人助教らの共同研究グループは、世界に先駆けて 500 keV の大電流ビームを生成できる光陰極直流電子銃を開発した。これは、放射性核種の非破壊分析を可能にする大強度 γ 線源や、生体細胞の高分解能イメージング、持続可能な社会実現のための光合成や触媒の研究における新たなツールとしての高輝度・短パルス X 線源など、次世代光源へとつながる技術である。



500 keV 光陰極直流電子銃

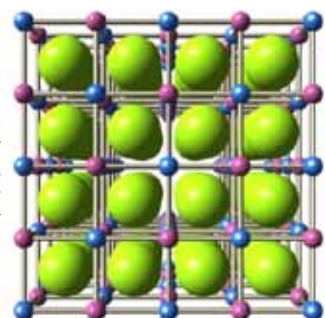
材料・物性

光で作られた隠れた準安定相の発見

筑波大学の守友浩教授グループは、KEK 物構研の足立伸一教授との共同研究により、熱相転移を示さないコバルトプルシャンブルー類似体をフェムト秒レーザーで光励起したところ、大きなスピンをもつ Co²⁺ の寿命が 32 ナノ秒と極端に長いことを見出した。このような長寿命は、新しい磁気状態 (準安定状態) の形成を強く示唆する。

プルシャンブルー類似体は、遷移金属で構成されるホスト格子に、アルカリ金属イオンをゲストとして取り込む構造 (図) で、その量を電気化学的に制御できる特徴を持つ。最近では、エレクトロクロミズム、セシウム除去剤、二次電池正極材料の有力候補として注目されている。本研究では熱相転移を示さない NCF90 薄膜をフェムト秒レーザーで光励起させ、コバルト原子の価数状態を計測した。その結果、光励起により高スピン Co²⁺ が形成されていることが分かり、この準安定状態とは、『格子が一様に広がった低濃度の高スピン Co²⁺ 不純物が存在する状態』であることが明らかになった。

J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 033601



プルシャンブルー類似体の模式図

施設情報

放射光 cERL

cERL 入射部のビーム調整を開始

ERL 開発棟で建設中の cERL は、500 keV 光陰極 DC 電子銃、入射器超伝導空洞、入射器診断ラインなどの設置と調整が完了し、3 月末に cERL 入射部の建設が完了した。

放射線申請および放射線主任者検査を経て、4 月 22 日から cERL 入射部の調整運転が開始された。光陰極 DC 電子銃から出力された約 390 keV の電子ビームを、超伝導空洞で約 5 MeV まで加速でき、施設検査に向けたビーム調整が順調に進んでいる。

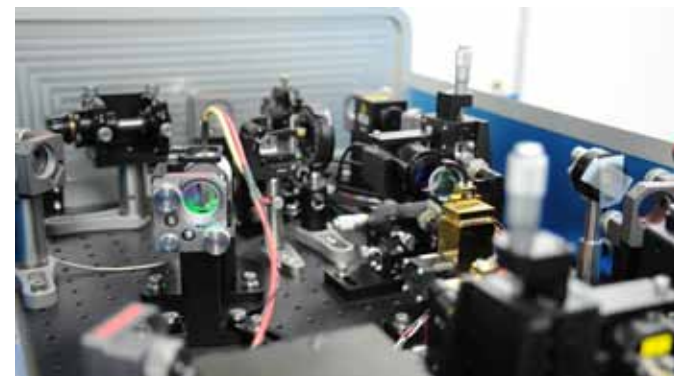


ERL 開発棟での cERL ビーム調整の様子

ミュオン U ライン

大強度パルスレーザー 試験運転開始

J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) に建設中の超低速ミュオンビームライン (U ライン) に、大強度パルスレーザーシステムが設置された。



超低速ミュオンは、加速器からの低速ミュオンをタングステン標的に入射し、超高真空中に蒸発してきたミュオニウム (電子 1 個と正ミュオンの水素状原子) にレーザーを照射、電子を引き剥がすことで得られる。

今回搬入された固体レーザーシステム基幹部は、新学術領域研究「超低速ミュオン顕微鏡」計画により、理化学研究所の大石裕協力研究員、宮崎洸治特別研究員、斎藤徳人基幹研究所研究員、和田智之ユニットリーダー、岩崎雅彦主任研究員らのグループが開発した。今後はレーザーの組み上げ・調整作業が行われる。

また並行して、KEK 物構研の中村惇平准技師、三宅康博教授らのグループでは、レーザーシステムを格納するクリーンルーム等を整備している。今後は、真空紫外光の輸送・診断系やレーザー安全インターロック系など施設との連結部の調整が行われ、超低速ミュオン取り出しを目指している。

中性子ビームライン BL23

偏極中性子散乱装置 POLANO の製作開始

KEK 物構研と東北大学金属材料研究所は共同で J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL23 に偏極中性子散乱装置 POLANO の建設計画を進めている。

この装置は中性子が「ミクロな磁石」として振る舞うことを利用し、磁性体中におけるスピンドYNAMIKS の測定を行うための装置である。

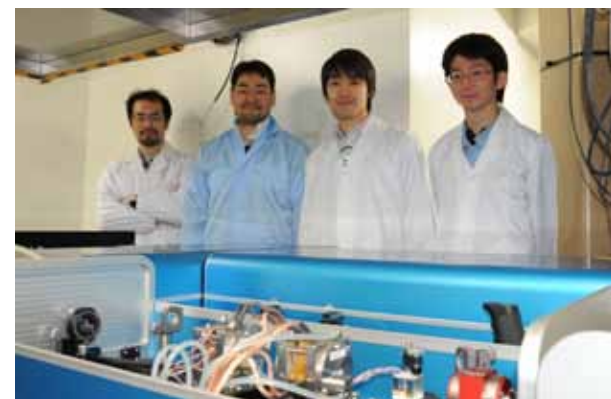
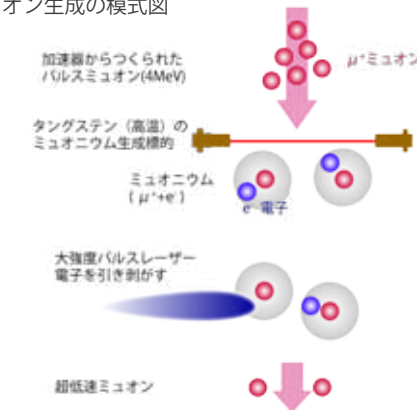
これまで装置の設計、および遮蔽体等の製作をすすめてきたが、平成 25 年度より本格的な建設が始まる予定である。



POLANO のコンクリート遮蔽体の製作状況

(左) コンクリートブロック製缶の一つで、この中にコンクリートが打設される。(右) ビームラインに設置されるコンクリートブロック製缶を組み上げた様子。

超低速ミュオン生成の模式図



開発したレーザーシステム (下) とメンバーの一部。左から、岩下大器氏 (NAT)、大石裕氏 (理研)、宮崎洸治氏 (理研)、中村惇平氏 (KEK)

イベント予定

6/29 (土)

KEK 公開講座

「量子ビームで拓く惑星・地球科学」

加速器が生み出すビームを利用して、地球や惑星内部の物質や、小惑星探査機はやぶさによって回収されたイトカワの微粒子を調べて分かった惑星・地球科学の講演会。

KEK 研究本館 小林ホール
13:30～16:00 (入場無料)

鍵裕之教授 (東京大学)
「中性子と放射光を利用して
地球や惑星の中身を調べる」

中村智樹教授 (東北大学)
「放射光で明らかにする
太陽系天体の誕生のプロセス」

>> <http://kouza.kek.jp/>



8/16 (金)～24 (土)

第7回サマーチャレンジ

研究最前線で活躍する研究者と共に実験や解析、最終日には全員が研究成果を発表する、研究を9日間にわたって体験するプログラム。申込 5/16 締切。

>> <http://ksc.kek.jp/>

8/25 (金)～30 (土)

アジアサイエンスキャンプ2013

ノーベル賞学者や世界のトップレベルの研究者による講演、講演者がリードするディスカッションセッションなどにより、アジアからの参加生徒が直接科学の面白さを体験し、また参加者同士の交流を深めるプログラム。申込 5/15 締切。

>> <http://rikai.jst.go.jp/eng/asc2013/>

お知らせ

次世代放射光源 ERL の愛称、PEARL に決定

KEK が次世代放射光源として推進しているエネルギー回収型ライナック (ERL) の愛称がパール (PEARL, Photon Factory ERL Advanced Research Laboratory) に決定しました。30 年の伝統を持つフォトンファクトリーの名を継承し、放射光施設であり研究拠点ともなっていく姿勢を表しています。また、PEARL の意味する真珠は、日本の技術により普及した宝石であり、七色の輝きを放つ点が、加速器技術、ひいては生み出される放射光とサイエンスを象徴するとして選ばれました。



物構研広報 新体制

今年度より物構研広報室が新設されました。

室長：宇佐美 徳子 (放射光科学研究系)

室員：餅田 円、大島 寛子

広報委員：山田 和芳 (委員長)

足立 伸一・岩野 薫・阿部 仁 (放射光科学研究系)、山田 悟史・

瀬谷 智洋 (中性子科学研究系)、小嶋 健児 (ミュオン科学研究系)



編集：物構研広報委員会

発行：KEK 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 <http://imss.kek.jp/>
TEL: 029-864-5602 E-mail: imss-pr@ml.post.kek.jp