

### 1-3-3. 専用ビームライン BL22XU JAEA重元素科学I

#### 1. 概要

超ウラン元素を含む密封放射性物質の利用研究を目的として、BL22XUは原子力機構（JAEA）4本目ビームライン（硬X線アンジュレータビームライン）として蓄積リング棟およびRI実験棟に建設され、2002年5月に運用を開始した。RI実験棟に導かれた軟X線アンジュレータビームラインBL23SUとBL22XUを相補的に利用することによって、JAEAが掲げる原子力に関する基礎と応用研究、福島環境回復をめざした研究等を推進するためのビームラインである。

2017年度に実施された課題は、前期は18課題、後期は21課題であった。その内、外部課題（JAEA施設共用課題／ナノテクプラットホーム課題）は、前期13課題、後期13課題であった。また、企業ユーザーも徐々に増えつつある。放射光実験に利用した日数は次の通りである。表1の数値はビームライン調整・機器調整を除いた日数で示されている。

表1 配分された実験利用日数

	2017年前期			2017年後期		
	内部課題	外部課題	小計	内部課題	外部課題	小計
JAEA	35	11	46	43	10	53
	42%	13%	55%	43%	10%	54%
QST	17	21	38	20	26	46
	20%	25%	45%	20%	26%	46%
全体	52	32	84	63	36	99
	62%	38%	100%	64%	36%	100%

2016年4月にJAEAよりQSTが分離移管されたため、BL22XUでも所有法人の異なる実験装置が入れ子状態となっている。2017年度は2年目であるが、JAEA/QST実験配分は2016年度と比べて改善されている。BL11XUのXAFS実験システムのBL22XUへの移設や、2軸回折計の撤去が行われており、入れ子解消は着実に実施されている。

2017年度はRI実験棟の放射性同位元素の使用許可に関する変更申請が行われており、Es（アインスタイニウム）を使用する世界初の実験が2017年12月に実施された。

2017年度に実施した研究について、上流側より実験分野ごとに報告する。

（塩飽 秀啓）

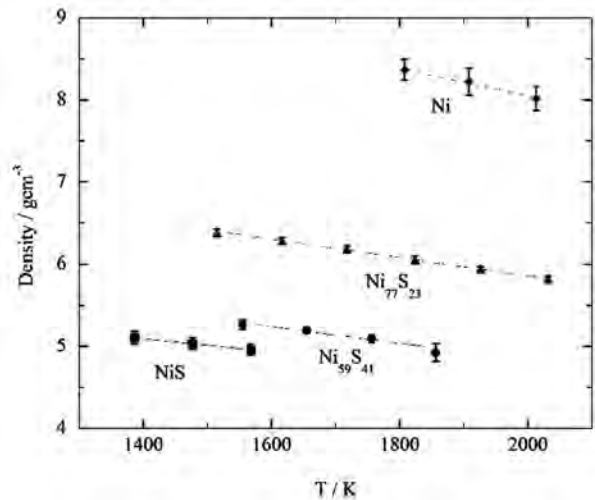


図1 Ni-S系融体の3.5 GPaにおける密度の温度変化

#### 2. 実験ハッチ1：高圧プレス

キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置SMAP180を利用することにより、現在、室温で圧力10 GPa、高温高圧下では圧力6 GPa-温度2000℃までの領域で、角度分散型X線回折実験とX線吸収法による密度測定が可能である。2017年度は岡山大・浦川らにより比較的小さい天体（水星や月など）の金属核を構成していると考えられているFe-Ni-S系融体を対象とした研究の一環としてNi-S系融体のX線吸収法による高温高圧その場密度測定が実施された（図1）。Ni-S系融体は2016年度に実施したFe-S系融体と比べて密度が大きく、熱膨張率も大きな値を示すことが明らかになった。また、火星などのより大きなサイズの惑星内部構造を明らかにするため、これまでよりも高圧下でのX線吸収による密度測定を可能とするための技術開発が阪大・寺崎らによって実施された。これまで高圧プレスを用いて実施してきた密度測定技術をダイヤモンドアンビルセルでの測定に適用した。この結果、12.5 GPaまでの圧力条件において、金属試料（Fe、In）と標準物質（KBr）のX線吸収測定から得られた金属試料の密度は、X線回折による密度とよく一致した。本測定手法によって試料密度が精度良く求められることが示された。また、高温高圧下において液体Csに一次の液体-液体相転移が存在しないことを、高圧プレス装置を利用したX線吸収測定によって明らかにした研究の論文が掲載された<sup>[1]</sup>。

水素ガス雰囲気下の構造研究の一環として、金沢大・

石川らにより高圧プレス装置に小型電気炉を設置し水素透過合金の高温水素ガス雰囲気下におけるその場X線回折測定が施設供用課題として実施された。Nb-TiNi合金はbcc-Nb相とB2-TiNi相からなる2相合金であり、水素透過性と耐水素脆性の性質を併せ持つ材料である。繰り返し使用可能な水素分離膜として応用するために、組成や金属組織の異なる合金に対して水素化、脱水素化過程の構造変化を調べた結果、水素化と脱水素化ではbcc-Nb相が異なる構造変化をすることを明らかにした。

(町田 晃彦、綿貫 徹)

### 3. 実験ハッチ1：DAC

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 用回折計では、東大・水上らによりFeSeおよびFeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (x~0.08)単結晶試料の高圧下X線回折測定が実施された。同グループが2015、2016年度に実施した鉄系超伝導体FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>に関する課題の成果である物理的圧力と化学的圧力の組み合わせによる新しい鉄系高温超伝導の発見については、論文が掲載され<sup>[2]</sup>、プレス発表が実施された。2017年度は物理的圧力効果と化学的圧力効果の違いを理解するためにFeSeおよびFeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> (x~0.08)単結晶での高圧下X線回折測定が実施された。この実験では2016年度に名大・澤らによって開発された、DAC中に封入した2つの単結晶からの回折をそれぞれ抽出する新たな解析法を適用した。FeSeとFeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>ではカルコゲンの原子座標の圧力に対する変化に違いが見られ、これが物性への物理的圧力と化学的圧力の寄与の違いである可能性が示唆された。また、澤らが2016年度に実施した励起子絶縁体である層状遷移金属カルコゲナイドTa<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub>の低温高圧下での構造解析では、同グループが開発した上記の手法を用いて高精度な結晶構造解析に成功し、論文が掲載されるとともに<sup>[3]</sup>、プレス発表も実施された。この他に東工大・東らによって負の熱膨張関連物質の新規物質であるPbCoO<sub>3</sub>、PbMnO<sub>3</sub>の高圧下粉末X線回折測定が施設供用課題として実施された。

DAC回折計と高エネルギーX線を利用して原子二体分布関数 (Pair Distribution Function; PDF) 解析のためのX線全散乱測定も引き続き実施した。BL22XUのSi (111) 二結晶分光器による高強度の高エネルギーX線と大型二次元検出器の組み合わせによって短時間で高統計精度のX線全散乱測定が可能であり、BL22XU実験ハッチ1の特長を活かした測定である。2017年度にはPDF測定に関して5件の施設供用課題が実施された。文部科学省の光・量子融合連携研究開発プログラムでの研究課題として実施された水素貯蔵材料の研究でPDF測定環境の整備を主に進めてきた。本プログラムにおいて産総研・Kimらと進めてきた薄膜試料のPDF測定に関

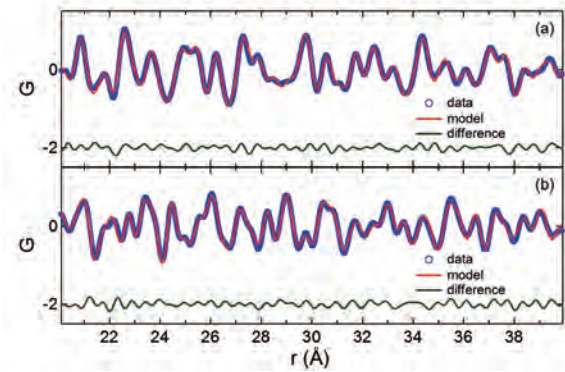


図2 石英ガラス上に製膜したMg薄膜試料を粉碎した試料で得られたPDFの解析結果。(a) 水素化前のMgとPd (キャップ層)の2相モデル、(b) 水素化後のMg、MgH<sub>2</sub>、PdH<sub>x</sub>の3相モデルでの解析結果。

しては石英ガラス上に製膜したMg薄膜を粉末化することで薄膜試料の特性にほぼ影響を与えず選択配向の影響を低減させることに成功した。その結果、薄膜試料で十分に解析可能なPDFが取得でき、水素吸蔵前はMgとキャップ層であるPdの2相モデル、In-situでの水素吸蔵後はMg、MgH<sub>2</sub>、PdH<sub>x</sub>の3相モデルで良く再現することができた (図2)。大型二次元検出器を利用したPDF測定はユーザーが増加し、その対象が貴金属クラスター (物材機構・富中)、ゼオライト (東大・脇原)、セメント材 (Hanyang Univ.・Bae) と多岐にわたるようになった。また、準結晶の単結晶構造解析に関する論文<sup>[4]</sup>、および数気圧のガス雰囲気下におけるX線回折測定環境を利用した水素貯蔵合金<sup>[5]</sup>やMOF<sup>[6]</sup>の構造研究に関しての論文が掲載された。

(町田 晃彦、綿貫 徹)

### 4. 実験ハッチ3：XAFS

#### 4-1 XAFS測定システムの構築

QST発足に伴い、ビームラインと実験装置の入れ子解消のため、BL11XUにて培われたアンジュレータXAFS実験システムをBL22XUへ移設している。2017年前期では、アンジュレータXAFS測定による蛍光XAFS測定システムの高度化を実施した。19素子SSD検出器を使用し、湾曲ラウエ結晶アナライザーを利用してバンクグランドノイズを低減化した極微量試料測定システム構築を行った。その結果、 $\mu\text{mol/L}$ オーダー試料の蛍光XAFS測定に成功した。2017年後期では、Es元素測定を目指して専用試料容器を開発すると共に、測定試料環境の整備と測定条件の詳細設定を行った。極微量の密封放射性物質測定の基礎が構築できた。

(塩飽 秀啓)

#### 4-2 Esの水和構造

人類が利用できる最も重い元素である原子番号99番元素「Es（アインスタイニウム）」の水和構造解明研究を実施した。Esは、原子特性や物理特性などほとんどが解明されていない元素の一つである。イオン半径を決定する閉殻の6s、6p軌道の広がりや相対論あるいは内殻の5f軌道の遮蔽によって決まる。Esではこれらの関係が混じりはじめの元素であり、水和イオン半径の測定によって未解明のf軌道の挙動を明らかにする手がかりとなることが期待される。測定は高輝度アンジュレータ放射光、19素子SSD検出器、湾曲ラウエ結晶アナライザーを組み合わせることによって、Esから放出される蛍光X線を効率よく捉えることができた。測定データを詳細に解析しており理論計算と合わせて検討中である。またEs水和構造解析実験に先立ち、Esの蛍光X線エネルギーと吸収端エネルギーを初めて正確に測定することができた。これらの結果は、RI実験棟ビームラインの特長を生かした実験成果である。

(塩飽 秀啓)

#### 4-3 ガラス固化体

使用済み燃料の再処理から発生する高レベル放射性廃液のガラス固化処理では、廃棄物発生量を減らすために、廃液成分の高充填化を目指した研究開発が進められている。我々は、XAFSの有する元素選択性を活かして、ガラスに含まれる元素の化学状態を調べてきている。特に、ガラス溶融炉の炉底に蓄積し、安定な運転操作を阻害する要因である白金族元素の分析に力を入れている。これまでの放射光分析から、ガラス固化体中でロジウム元素の化学形が、酸化物（ $\text{RhO}_2$ ）とRh金属からなっていること<sup>[7]</sup>、それらの割合や分布がルテニウムとの強い相関に支配されていること<sup>[8]</sup>を明らかにしてきた。本研究では、ロジウム元素の化学形が、ガラス原料の違いやガスバブリング操作によってどう影響を受けるかを調べた。

図3にガラスの原料としてビーズ状とファイバー状、ファイバー状のガラス原料に空気とアルゴンのバブリング操作を加えた、計4種類のガラス固化試料中のロジウム元素K吸収端EXAFSの結果を示す。酸化物に対応するRh-O対の第1ピーク、金属に対応するRh-Rh対の第2ピークが認められる。原料の違いに着目すると、ビーズ状の原料から製作したガラス固化試料の方が、酸化物に相当する第1ピークが弱く、金属に相当する第2ピークが強いことから、ファイバー状原料の試料よりも還元性であることがわかる。次に、バブリング操作による影響では、ガスの種類に関係なく、第1ピークが弱まり、第2ピークが大きくなったことから、還元性へ傾いたことを示している。空気よりもアルゴンガスのバブリングの

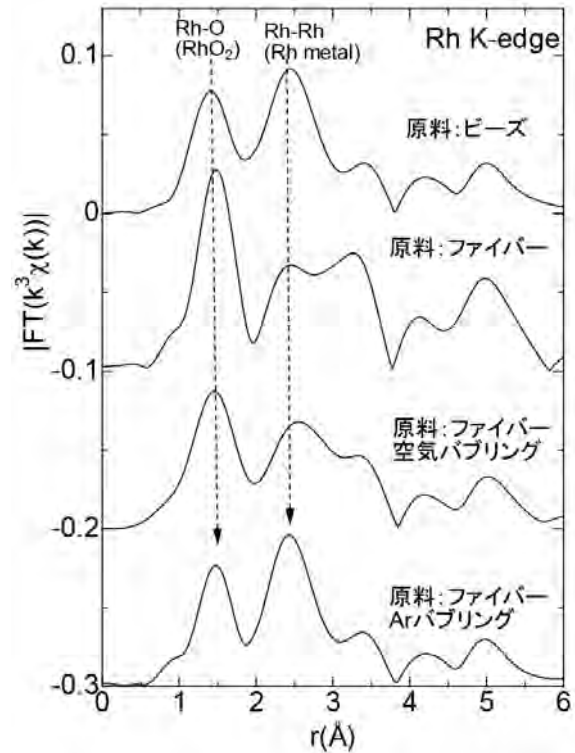


図3 ガラス固化体のXAFS構造関数

方が、より還元的であった。空気をバブリングした場合、含まれる酸素により酸化側へ傾くと予想されたが、そうはならなかった。その理由として、 $\text{RuO}_2$ にトラップされて固溶体  $(\text{Ru,Rh})\text{O}_2$  として安定化するプロセスが、バブリングによって阻害されたためと考えられる。この結果は、バブリング操作が、白金族元素の沈殿堆積による問題を克服する可能性を示している。このように、様々な条件で製作したガラス固化試料中の元素を調べ上げることで、ガラス溶融炉内で何が起きているのか、どのようにすれば課題が解決できるかの糸口を与えてくれる。

(岡本 芳浩)

#### 5. 実験ハッチ3：応力／イメージング

材料加工、疲労に関する研究においては、温度や荷重による変形、欠陥生成・成長、溶融凝固などの現象をリアルタイムで計測し、そのメカニズムを解明することが構造物の健全性、予寿命評価につながる。BL22XUでは、X線可視光変換ユニットとハイスピードカメラを組み合わせることで時間分解能0.5 msec、視野 $5 \times 2 \text{ mm}^2$ 、空間分解能 $6 \mu\text{m}$ を満たしたシステムを構築し、高エネルギー放射光X線による材料内部の外的変化に伴う実空間現象の解明を行っている。

本システムを適用し、2015年度より引き続き、レーザー照射下における金属球の溶融凝固その場測定を行った。図4は真空容器中のオーステナイト系ステンレス鋼



SUS304基板上の $\phi 0.2$  mmチタン球にレーザーを照射したときのチタン球の時間変化を示している。(a)、(b)はそれぞれ基板の温度を25 $^{\circ}$ C、500 $^{\circ}$ Cに設定している。レーザーはIRレーザーを使用、入熱量 $4 \times 10^4$  W/mm $^2$ で数秒チタン球にのみ照射した。その結果、基板の温度が低い場合には金属球が溶けているものの基板に広がらず、基板の温度が高い場合には基板に広がりだしていることがわかる。つまり、金属球が基盤に広がるためには金属球が溶けていることは当然であるが、溶け広がる基板の温度が高いことが重要であることがわかる。この結果は、レーザーコーティングの現象を解明する非常に重要な成果であり、レーザーコーティング膜表面に金属球の状態が残存するのは、膜の温度が低くなっているレーザー照射直下から外れた場所に落下した金属球であり、その理由を解明したこととなる。本研究成果は、国家プロジェクトであるSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）／革新的設計生産技術、高付加価値設計・製造を実現するレーザーコーティング技術開発（H26-H30、代表機関：大阪大学、JAEA）におけるレーザーコーティング現象解明に大きく貢献するものであり、2018年度も引き続き、研究を重ねていく予定である。

2017年度は応力評価に関する施設供用課題を7機関9件（うち、成果専有課題3件）実施した。主なテーマは、粗大粒を有する材料内部応力評価技術開発、レーザーピーニング表面改質による圧縮応力分布評価、燃料電池の充放電における内部応力評価、人工骨や航空機材料に

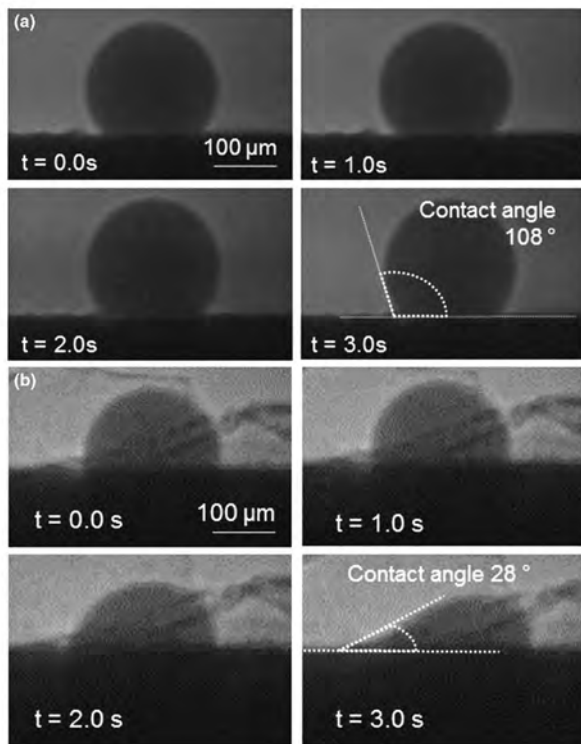


図4 SUS304基板上のチタン球のレーザー照射下での変化  
基板の温度は、(a) 25 $^{\circ}$ C、(b) 500 $^{\circ}$ C。

利用されているチタン合金の強度と変形、組織に関する研究など、ものづくりを念頭に置いた評価実験であり、それぞれ非常に有益な情報が得られた。

(菖蒲 敬久、安田 良、城 鮎美)

## 6. 実験ハッチ3：回折計

### 6-1 強誘電体

強誘電体は自発電気分極を持ち、これにより蓄電や、電気と力や熱とを相互に変換できることから、コンデンサや圧電素子、センサーに使われる。中でもリラクサー強誘電体は材料の組成や分極の広がり・構造を不均質化することによって高い性能が実現される。この不均質な構造は原子レベルからミリメートルまで様々な大きさを持つとともに様々な速さで動くことから、高い性能の本質を解明するためには、様々な長さや時間スケールを計測する事が必要となる。我々はこれまでにリラクサー強誘電体である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ を対象に、結晶中に組成傾斜 $(27\% < x < 38\%)$ のある試料を用いて顕微回折的手法を用いて詳細にプラグ回折の線幅からドメインサイズを計測し、ドメインサイズと物性に負の相関があることを見出してきた。すなわち、ドメインサイズが小さくなれば物性値が向上する<sup>[10]</sup>。一方、物性はダイナミクスと強い相関を持つことからダイナミクスに関連した散漫散乱を計測し、単斜晶 $Mc$ 相内において001方向に延びる散漫散乱と110方向に延びる散漫散乱の強度分布が交差する領域が広く $(29\% < x < 32\%)$ 存在することを見出した。BL35XUにおいて非弾性X線散乱を計測し、散漫散乱が音響横波モードのソフト化並びに過減衰に対応していることを見出した。以上のことから、結晶格子はこの濃度領域において容易に変形しやすい状況にあり、それらは散漫散乱の強度の交差、ひいてはソフト化並びに過減衰したTAモードに対応するものであることが示唆される。この変形のしやすさが物性値を向上させると考えられる<sup>[11]</sup>。

(大和田 謙二)

### 6-2 磁性体および強相関電子系

酸素分子は $S=1$ の磁性分子であり、交換相互作用が分子軌道の重なり依存することから、固相、液相において、強いスピン格子結合の発現が期待されている。実際、100 T以上の強磁場下で分子の空間配置が変化して構造相転移が誘起されることが発見されており、また、液相では磁場による液-液相転移を誘起できる可能性も議論されている。以上のような背景から、液体および固体酸素における分子立体配置の磁場効果を明らかにすることを目的に、30 T級パルス磁場下でのX線回折を2017A期と2017B期に実施した。

測定はBL22XUの大型X線回折計を用いて行った。10 K冷凍機に小型パルスマグネットを組み込み、これを回折計に搭載し、低温高磁場下X線回折実験を実施した。試料は、酸素ガスから低温凝集させた液体または固体酸素である。検出器は2次元検出器(PILATUS 100 K)を用いた。入射X線エネルギーは15 keV。100  $\mu$ sのゲート幅でパルス磁場(1 ms)の頂上でX線回折を記録した。測定における環境の揺らぎの影響を抑制するため、磁場発生直前のゼロ磁場X線回折プロファイルを測定し、これを参照データとして磁場依存性を見積もった。いくつかの温度で磁場の大きさの異なるショットを必要回数行い、各相でのX線回折パターンの磁場依存性を測定した。

実験結果としては、例えば、10 Kにおける固体酸素 $\alpha$ 相では、24 Tで、格子定数が $1 \times 10^{-4}$ 以下程度増大することが明らかになった。これは、液体酸素で報告されている磁場による体積膨張と同程度であり、酸素分子間の交換磁歪機構によると理解できる。過去の報告よりも格子定数の磁場による変化は1桁程度小さいことも明らかとなり、10 T程度の磁場では、その符号も逆であることを示唆する結果を得た。液体に関しては磁場中での回折パターンの変化は観測されなかった。

YbNi<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>は空間群R32のキラリ結晶であり、純粋試料およびNiをCuで置換した系において磁化過程がキラリソリトン格子特有の振る舞いを示すことが報告されている。純粋試料の中性子回折実験からは、ジャロシンスキー守谷型の相互作用により、 $c$ 面内に強的に揃ったモーメントが $c$ 軸方向に波数 $q = 4/5$ で変調していることがわかっている。これまで研究された3d系のキラリソリトン格子CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub>に対して、磁気相互作用の違い(短距離交換相互作用とRKKY相互作用)や異方性、多極子自由度の影響を見るため、Ybの低温磁場中共鳴磁気X線回折実験を実施した。

2015B期では、Yb L<sub>3</sub>吸収端での共鳴磁気X線回折実験を水平偏光入射で純粋試料およびいくつかのCu置換試料で実施し、変調ベクトルの磁場温度依存性を得た。2016AB期では入射円偏光を利用し、磁気構造がらせん構造であること、結晶の掌性とらせんの向きには1対1の対応関係があることを明らかにした。2017A期では、ここまでで取り残した置換右結晶試料の測定を行い、研究を完成させた。

実験は8 Tクライオマグネットを大型X線回折計に搭載し、温度1.0 Kで行った。入射エネルギーはYbのL<sub>3</sub>吸収端であった。結晶の掌性は実験室のX線回折から決定するとともに、ビームラインでも異常散乱を用いて再度確認した。今回の実験の結果、(i) E2遷移で得られた信号が磁気八極子によるものであることを明らかにし

た。(ii) 高調波(2 $q$ )成分の磁場依存を各置換試料で系統的に測定し、キラリソリトン格子がsine-Gordonモデルとよく合うことを示した<sup>[12]</sup>。

この他、SmSの高圧相の反強磁性秩序の探索実験を2017B期に行ったが、反強磁性ピークの検出には至らなかった。

(稲見 俊哉)

#### 参考文献等

- [1] T. Hattori, *Phys. Rev. B* **97** (2018) 100101.
- [2] K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J.-G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko, and T. Shibauchi, *Nat. Commun.* **8** (2017) 1143.
- [3] A. Nakano, K. Sugawara, S. Tamura, N. Katayama, K. Matsubayashi, T. Okada, Y. Uwatoko, K. Munakata, A. Nakao, H. Sagayama, R. Kumai, K. Sugimoto, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, and H. Sawa, *IUCrJ* **5** (2018) 158-165.
- [4] T. Yamada, H. Takakura, M. de Boissieu, and A.-P. Tsai, *Acta Cryst. B* **73** (2017) 1125-1141.
- [5] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Machida, and T. Watanuki, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 16667-16674.
- [6] T. Ohmura, N. Setoyama, Y. Mukae, A. Usuki, S. Senda, T. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Cryst. Eng. Comm.* **19** (2017) 5173.
- [7] Y. Okamoto, H. Shiwaku, M. Nakada, S. Komamine, E. Ochi, M. Akabori, *J. Nucl. Mater.*, **471**, (2016) 110-115.
- [8] 岡本芳浩、永井崇之、塩飽秀啓、猪瀬毅彦、佐藤誠一、日本原子力学会和文論文誌、**16** (4), 180-190 (2017).
- [9] Y. Sato, M. Tsukamoto, T. Shobu, Y. Yamashita, S. Yamagata, T. Nishi, R. Higashino, T. Ohkubo, H. Nakano and N. Abe, *Applied Physics A*, Vol.124, (2018) pp.288-293.
- [10] D. Shimizu, S. Tsukada, M. Matsuura, J. Sakamoto, S. Kojima, K. Namikawa, J. Mizuki and K. Ohwada, *Phys. Rev. B* **92**, (2015) 174121.
- [11] K. Ohwada, S. Tsukada, M. Matsuura, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki and K. Namikawa, *Ferroelectrics* (in press).
- [12] T. Matsumura, Y. Kita, K. Kubo, Y. Yoshikawa, S. Michimura, T. Inami, Y. Kousaka, K. Inoue, and S. Ohara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, (2017) 124702/1-12.

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

原子力科学研究部門

物質科学研究センター

放射光エネルギー材料研究ディビジョン

放射光分析技術開発グループ

塩飽 秀啓、岡本 芳浩、菖蒲 敬久

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

量子ビーム科学研究部門

関西光科学研究所 放射光科学研究センター

高圧・応力科学研究グループ

綿貫 徹、安田 良、町田 晃彦、城 鮎美

コヒーレントX線利用研究グループ

大和田 謙二

磁性科学研究グループ

稲見 俊哉