

2022 年度 液体・非晶質研究会 開催案内

日時：2023 年 3 月 16 日(木) 9:00～15:30

場所：KEK つくば 4 号館 3 階輪講室および Zoom によるハイブリッド開催

主催：J-PARC MLF 利用者懇談会 中性子産業利用推進協議会

共催：茨城県中性子利用研究会 総合科学研究機構(CROSS)中性子科学センター

参加費：無料

概要：液体・非晶質物質の原子レベルでの機能解明においては量子ビームを用いた構造やダイナミクス解析が強力な手段となりますが、近年は複数の量子ビームを組み合わせたマルチプローブによる構造解析が盛んになりつつあります。今回の研究会では、細孔水、電池電解液および高分子ガラスのマルチプローブ解析に加えて、液体・非晶質物質のダイナミクスの詳細解明法、および高圧下における非晶質材料の構造解析について、それぞれの第一線でご活躍されておられる専門家の方々にご講演いただきます

また、本研究会では、毎回、液体・非晶質研究に用いられる中性子分光装置を紹介しておりますが、今回は MLF 装置群から構造とダイナミクスの解析装置として、高強度全散乱装置 NOVA および冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS をピックアップし、それぞれの装置の概要と最近の研究成果についてご紹介いただきます。

プログラム

9:00 – 9:05 開会挨拶 研究会主査 吉田亨次 (福岡大学)

<J-PARC MLF の装置>

9:05 – 9:45 高強度全散乱装置 NOVA における現状と将来

本田 孝志 (KEK)

9:45 – 10:25 冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS の紹介

古府 麻衣子 (JAEA)

10:25 – 10:40 休憩

<研究成果>

10:40 – 11:20 Solution Structure by X-Ray/ Neutron Scattering and the Applications

Yongquan Zhou (Qinghai Institute of Salt Lakes CAS) (リモート)

11:20-12:00 X線・中性子を用いた蓄電池電解液の構造解析
木村耕治 (名工大)

12:00-13:00 休憩

13:00-13:40

QENSと緩和モード分布解析によりダイナミクス詳細解明を目指して 一単純分子
液体・水圏機能材料・ゴムー

菊地龍弥 (住友ゴム/KEK/JAEA)

13:40-14:20

ミュオンと中性子による高分子ガラス転移近傍でのダイナミクス

金谷利治 (京大)

14:20-15:00

高压その場中性子・X線回折実験から探る玄武岩質ガラスの構造：回折ピークと酸
素の配位構造の圧力依存性

大橋智典 (東北大)

15:00-15:05 閉会挨拶とお知らせ

小室又洋 (CROSS)

<情報交換会> 30分程度 現地のみ

【参加申込み】

参加を希望される方は、下記の申込フォームから3月8日(水)までにお申し込みください。

<https://forms.gle/VtWUo8wC3u1VmWGJA>

※ZOOMの接続URLは3月14日までにE-mailでお知らせします。

ご入力いただいたメールアドレスにお申し込み確認のメールが自動的に送信されます。

返信をご確認いただけない場合は、下記の問い合わせ先までメールにてお申し込みください。

メール申込み先：中性子産業利用推進協議会 事務局 小室又洋 E-mail: info@j-neutron.com

(1)名前、(2)所属、(3)連絡先(電話番号, E-mail address)をご記入の上、メールにてお申込みください。

<問合せ先> 吉田亨次 福岡大学理学部化学科

TEL: 092-871-6631 Ext:6241 E-mail: kyoshida@fukuoka-u.ac.jp

高強度全散乱装置 NOVA における現状と将来

KEK 物質構造科学研究所・本田孝志

J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL21 に設置されている高強度全散乱装置 NOVA では、高強度中性子ビームで、かつ広い Q 空間 ($Q = 0.03 \sim 100 \text{ \AA}^{-1}$) の観測が可能であり、液体・非晶質の構造解析にも利用されている。また、高強度回折装置という点から短時間測定や微量試料 (数 mg)、微小磁気モーメント ($\sim 0.3 \mu_B$) 試料での測定も行われている。

近年ではラジアルコリメータ (NOVARC) の導入に伴い、極低温 ($\sim 1 \text{ K}$) から高温 ($\sim 1873 \text{ K}$) まで様々な試料環境において低バックグラウンドでの実験が可能となっている[1-2]。さらなる発展として、軽水素の非干渉性散乱成分や磁気散乱成分の分離を目的とした ^3He スピンフィルターによる偏極中性子システムの導入を行っている[3]。広いエネルギー帯の中性子を偏極させることが可能、かつ広い立体角を覆うことが可能な ^3He スピンフィルターを、中性子ビームの入射側 (偏極子) と散乱側 (検極子) にそれぞれ設置している。これらは、軽水素試料のままでの散乱実験やキュリー点の高い磁石材料の磁気散乱実験に対して有益なものである。

本講演では、NOVA の現状から今後の展開を含めた計画を紹介する。

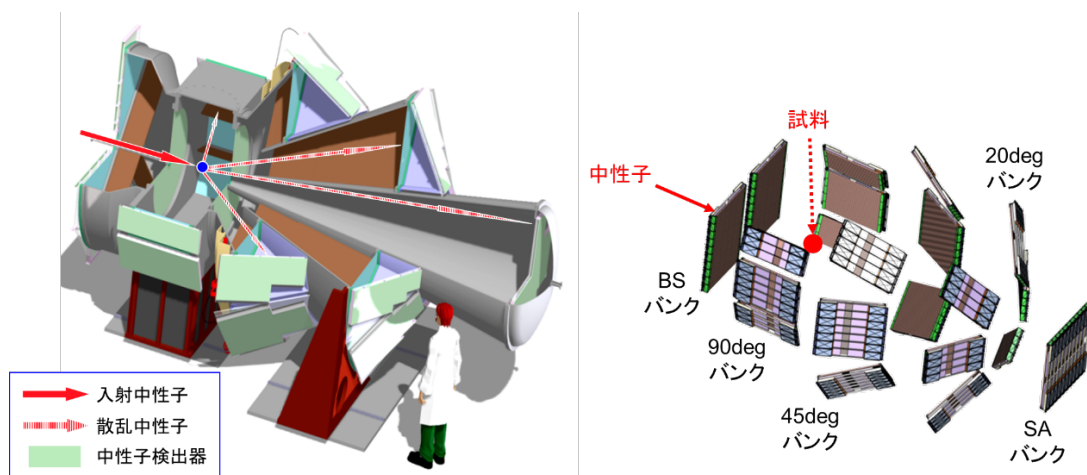


図 高強度全散乱装置 NOVA の概要.

[1] 本田孝志ら, 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2022年3月7-9日.

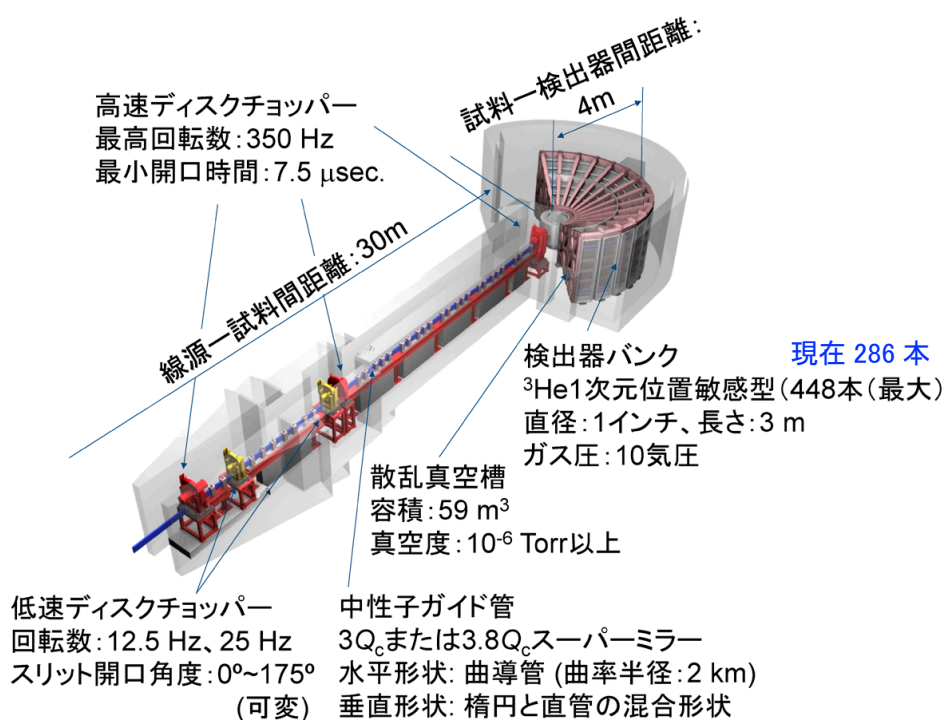
[2] 本田孝志ら, 日本中性子科学会 第22回年会, 2022年10月26-28日.

[3] T. Okudaira *et al.*, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, A **977**, 164301 (2020).

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS の紹介

原子力機構 J-PARC センター・古府麻衣子

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS は、複数のディスクチョッパーと結合型減速材による大強度ビームの組み合わせにより、大強度かつ高分解能を実現する非弾性・準弾性散乱装置である [1,2]。0.01~数 10meV のエネルギー領域における物質中の原子、分子、スピンのダイナミクス測定に適している。複数の異なる入射エネルギーを同時利用することにより、広いダイナミックレンジを高効率で測定することも特長である。AMATERAS がカバーするエネルギー領域では、結晶におけるフォノンやマグノン等の素励起や液体・非晶質物質の拡散や緩和現象など多彩なダイナミクスが存在する。広範囲の物質群に内在する動的性質を調べられることから、「あまた照らす」「あまねく照らす」に由来して AMATERAS と名付けられた。実際に、ユーザー利用が開始してからの 12 年間、幅広い分野の研究に用いられてきた。講演では、実際の測定例をいくつか紹介し、液体・非晶質物質の緩和ダイナミクス研究における AMATERAS の有用性を示したい。



[1] K. Nakajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB028 (2011).

[2] 中島健次, RADIOISOTOPES **66**, 101-115 (2017).

Solution Structure by X-Ray Neutron Scattering and the Applications

Yongquan Zhou¹, Zhuangfang Jing¹, Guangguo Wang¹, Toshio Yamaguchi¹, Koji Yoshida²

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan, Fukuoka 814-0180, Japan

Keywords : Ion hydration; Neutron scattering; Solid-Liquid Interface; X-ray Scattering; Density functional theory

INTRODUCTION

Salt lakes contain abundant mineral resources such as sodium (Na), magnesium (Mg), potassium (K), lithium (Li), boron (B), *etc.* In the past decades, great progress was achieved in salt lake resources separation [1], and researchers found the ion hydration and complex play important roles for the resource separation. Solution structure, the solution interface structure and transfer process are extremely important for salt lake resources separation. However, solution structure especially the liquid interfaces study at atomic level isn't an easy work^[2].

In the present talk, the methods for solution structure at the atomic level with the neutron scattering (NS) and wide angle X-ray scattering (WAXRS) were discussed. Then, three application examples, *i.e.* 1. Hydration of Brine Ions^[3]; 2. Borate solution crystallization^[4,5]; 3. Confined Solutions and the solid-liquid Interface^[6] were discussed.

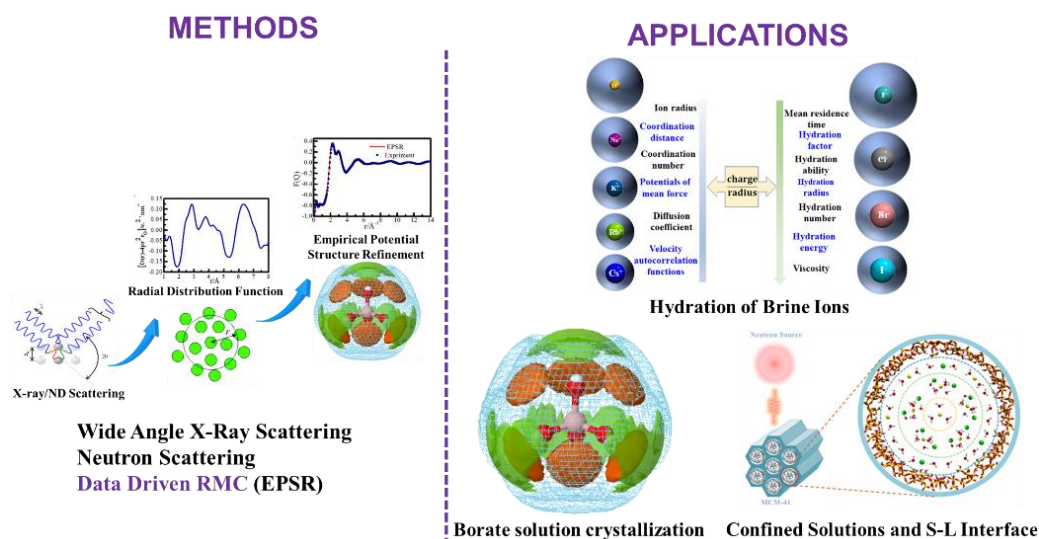


Figure 1. The main contents in this talk

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No.201973106) and the Innovation Platform Construction Project of Qinghai Province (2019-ZJ-T03). The neutron scattering experiments at the NOVA of J-PARC (Japan) were performed under the user program (No.2022A0102, No.2020B0319, No.2019A0309, No.2018A0140). The X-ray scattering experiments at the SPring-8 synchrotron facility (Japan) were performed under the user program (No. 2021A1110). The authors are grateful for the J-PARC and SPring-8 teams for their help during the experiments.

REFERENCES

- [1] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, *Sixty Years of Research on Salt lakes by Chinese Academy of Sciences*. Science Press: Beijing, 2015.
- [2] Sanders S. *125 Questions: Exploration and Discovery*. Science/AAA Custom Publishing Office: Washington, DC, USA 2021.
- [3] J. Mähler, I. Persson, *Inorg. Chem.*, 2012, 51 (1): 425.
- [4] Y. Zhou, S. Higa, C. Fang, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19 (40): 27878.
- [5] Y. Zhou, T. Yamaguchi, W. Zhang, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22 (30): 17160.
- [6] M. Falkowska, D. T. Bowron, H. Manyar, et al. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2018, 57 (17): 4565.

X線・中性子を用いた蓄電池電解液の構造解析

名古屋工業大学・木村耕治

電池に使用される電解液中では、イオン-溶媒分子間あるいはイオン-イオン間の相互作用によって様々な構造が形成され、その物性、ひいては電池の性能に強く影響を及ぼしている。X線および中性子散乱法を用いた原子対相関関数(PDF)解析は電解液構造を調べる強力な手法であり、これまで、濃厚電解液[1]、グライム系電解液[2]、カーボネート系電解液[3]など様々な系に適用されてきた。特に、電解液中にはキャリアとして添加した塩や溶出した電極から電離した金属イオンが存在し、その金属イオン周りの局所構造が粘性、イオン伝導度、塩の溶解度、電極との反応性などの性質を理解する上で重要である。実際に、Liの同位体置換を施した電解液の中性子散乱測定により、Li溶媒和構造の観測がなされている[2]。我々は、元素選択的な構造解析手法としてX線異常散乱(AXS)に注目して、電解液の構造を解析してきた。AXSを用いれば、同位体置換などの特別な試料作製をすることなく特定元素周りのPDFを導出することができ、より多様な金属イオンに関する局所構造解析が可能となる。

本講演では、アルカリ乾電池などで使用されているKOH電解液中のZnイオンについてAXSでその局所構造解析を行った研究[4]を発表する。図1(a)はX線全散乱によって得られたZnO+KOH溶液およびKOH溶液のPDF($G(r)$)である。ともに、2.8 Å付近にO-OあるいはK-O由来のピークが観測される。一方、図1(b)のAXSにより導出したZn周りのPDF($\Delta_{Zn}G(r)$)を見ると、Znとは関係しない2.8 Å付近のピークは現れていない。それに代わり、過去にEXAFS測定[5]で観測されていた2 Å付近のZn-O結合(peak 1)に対応するピークに加えて3.7 Å付近に中距離相関(peak 2)を初めて観測した。Znイオン濃度は0.3 mol%程度と非常に希薄であったが、AXSの有用性を示すことができた。発表では、中性子散乱実験の結果も示すとともに、AXSをフッ化物電池の電解液に適用した研究[6]や、最近取り組んでいる電池の動作環境下におけるX線散乱実験についても紹介する。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP16001、JPNP21006)の結果得られたものです

参考文献

- [1] K. Fujii et al. *J. Phys. Chem. C* **121**, 22720 (2017).
- [2] S. Saito et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2832 (2016).
- [3] T. Yamaguchi et al., *J. Phys. Chem. B* **121**, 5355 (2017).
- [4] K. Kimura et al., *Anal. Chem.* **92**, 9956 (2020).
- [5] K. Pandya et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 11976 (1995).
- [6] Y. Takabayashi et al., *Adv. Sustainability Res.* **3**, 2200020 (2022).

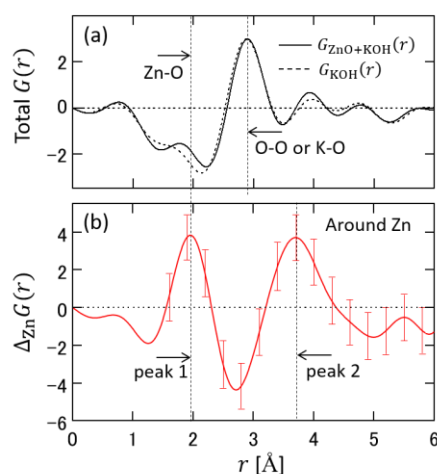


図 1 (a) X線全散乱によって得られたZnO+KOH溶液およびKOH溶液のPDF, $G(r)$. (b) AXSにより導出したZn周りのPDF, $\Delta_{Zn}G(r)$.

QENS と緩和モード分布解析によりダイナミクス詳細説明を目指して

—単純分子液体・水圏機能材料・ゴム—

住友ゴム工業(株)/KEK/JAEA・菊地 龍弥

緩和モード分布解析 (MDA) は、QENS スペクトルを様々な幅 (緩和時間) の Lorentz 関数の和で表すことで、その Lorentz 関数の強度から、横軸を緩和時間として緩和モードの分布関数(Fig.1)を計算する方法です [1]。この解析法は、QENS から緩和時間の分布を計算出来たら面白いだろうという思い付きで 2010 年 5 月に開発を始めました。計算には、それまで全く縁のなかった情報科学を用いる必要がありましたが、実際には一か月程度の短期間で開発できました。それから現在まで、多少の改良を重ねながら開発と応用を続けております。

この MDA を最初に適用した系は水で、その結果それまでに報告のない新しい緩和が発見することができました[1]。この緩和は強度が小さく、また、2つの大きな緩和に挟まれた中間の領域にあるため、限られた Q 範囲でしか観測できないものでした。そのため、特定のモデルを用いた解析では非常に見過ごしやすいものでした。

この水の結果は、MDA によって『先に緩和の分布を見て後から現象を考えること』が有効であることを示していると考えています。また同時に、『MDA の結果は測定データを変換したもので実際の現象をそのまま表している』とも考えられます。以上のことから、『MDA の結果すべてを説明できるモデルが実施に起きている現象である』と期待して、これまで MDA による研究を進めてきました。本発表では、MDA の結果を説明するには、どのようなダイナミクスが考えられるかという点に着目して報告したいと思います。試料は、単純分子の液体[2]に加え、現在の本所属で行っているゴム物質、クロスアポイントメントで参加している新学術領域研究「水圏機能材料」(領域代表：東京大学 加藤隆史)での結果についても報告予定です。

[1] T. Kikuchi, et al., *Phys. Rev. E* **87**, 062314 (2013).

[2] T. Kikuchi, et al., *J. Mol. Liq.*, submitted.

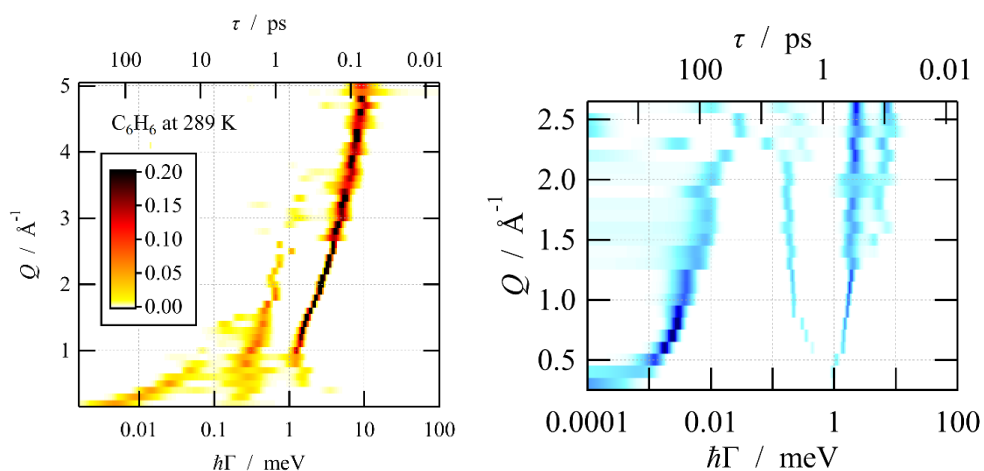


Fig.1 MDA の結果。左：ベンゼン (単純分子液体)、右：ポリブタジエン (ゴム)

ミュオンと中性子による高分子ガラス転移近傍でのダイナミクス

京都大・金谷利治

We report two topics of polymer dynamics studied using muon and neutron. One is a study on rubber polymers reinforced with metallic diacrylate [1,2]. Rubber polymers are utilized in various industrial products such as tires for automobile, airplane and base-isolating devices and are indispensable in industry and our daily life. In such industrial uses, rubber materials are usually reinforced with an addition of filler materials such as carbon black, silica and clay. Among them, rubber crosslinked with zinc diacrylate (ZDA) exhibits strong reinforcement properties without an addition of fillers. Hence the structure of such rubber has been extensively studied. Dynamics studies are very few although they are very important to understand the properties. In the study, we have therefore studied the dynamics of rubbers crosslinked by ZDA. It is found the so-called α -process which dominates the glass transition directly is very much affected by ZDA but the so-called picosecond fast process is not. The results will be discussed from molecular viewpoint in the meeting.

The other is polymer thin films [3,4]. Properties of polymer thin films are very different from those of bulk. One of the most interesting findings is the thickness dependence of the glass transition temperature T_g revealed by various experimental techniques. This suggests that polymer thin films have very heterogeneous dynamics/structure along the depth direction. In order to reveal the heterogeneous dynamics we have evaluated the depth dependence of T_g in polystyrene thin film from the spin-relaxation rate as a function of muon implantation energy (0.5 keV to 4.5 keV), revealing the T_g at the surface is very low and increases with approaching to the interface near substrate. The results will be discussed comparing with the neutron reflectivity ones.

In both of the topics we show the power of combined studies of muon and neutron.

references

- [1] R. Mashita, H. Kishimoto, R. Inoue, A. Koda, R. Kadono, T. Kanaya, *POLYMER*, **105**, 510-515, 2016
- [2] R. Mashita, R. Inoue, T. Tominaga, K. Shibata, H. Kishimoto, T. Kanaya, *SOFT MATTER*, **13**, 7862-7869, 2017
- [3] R. Inoue, M. Nakamura, K. Matsui, T. Kanaya, K. Nishida, M. Hino, *Phy. Rev. E*, **88**, 032601, 2013
- [4] T. Kanaya, H. Ogawa, M. Kishimoto, R. Inoue, A. Suter, T. Prokscha, *Phys. Rev. E*, **92**, 022604, 2015

高圧その場中性子・X線回折実験から探る玄武岩質ガラスの構造：

回折ピークと酸素の配位構造の圧力依存性

東北大学大学院理学研究科地学専攻・大橋智典

地下約 10 km に源を持つ火山性のマグマ（珪酸塩メルト）に加え、地震波速度や電気伝導度などの地球物理学的観測から、地下数百～数千 km の深さにもマグマが結晶粒間に存在する可能性が示唆されている。マグマは固体より移動・反応速度が大きいため、少量でも地球内部の化学組成に影響を及ぼす可能性がある。地球深部に存在するマグマの重力的安定性は、密度や粘性などの物性から評価でき、そして物性はマグマの構造から理解することができる。また 46–44 億年前には、地下 1000 km 以深まで融解したマグマオーシャンの時代があったとされる。しかし、一般に高融点（1000–2000 °C 超）の珪酸塩を高圧で融かすのは困難ゆえ、珪酸塩ガラスをマグマの模擬物質として使う方法がある。本研究 [1] では地球深部マグマの構造物性を理解するという動機のもと、地球表層で最も典型的なマグマの組成である玄武岩質ガラス（ $\text{Si}_{0.19}\text{Al}_{0.07}\text{Fe}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{Ca}_{0.05}\text{Na}_{0.02}\text{O}_{0.61}$ ）の室温・高圧下の構造をその場 X 線・中性子回折実験により調べた。X 線・中性子回折実験はそれぞれ KEK AR-NE5C ビームラインに設置の大容量プレス MAX80 と、J-PARC BL11 PLANET ビームラインの VX4 型パリ・エジンバラプレスをを用いて行った。

結果、加圧下での玄武岩質ガラスの構造は圧縮挙動の変化を見せた：(i) O-O 距離（Si(Al)-O₄四面体の辺長）一定のまま 2–4 GPa で O-O 配位数が上昇し始め、(ii) Al-O 配位数上昇に伴い約 9 GPa 以上で O-O 配位数の上昇が止まり、同時に O-O 距離が減少し始めた。この振る舞いは、(i) Si(Al)-O₄四面体間の結合角を縮めて空隙を埋める挙動から、(ii) Si(Al)-O 多面体を変形させる挙動へと変化したと解釈できる。これまでの高圧実験により、玄武岩メルトの粘性が 3–5 GPa で極小を持つこと [2] や、玄武岩ガラスの音速が約 2 GPa で極小を持つこと [3] が報告されているが、これらは上記のうち O-O 配位数の上昇、すなわち Si(Al)-O 多面体の重合化と稠密化の開始を反映した物性なのかもしれない。

加えて、中性子構造因子の第一ピーク（first sharp diffraction peak）と第二ピーク（principal peak）の半値全幅をシリカガラスと複数の珪酸塩ガラスとの間で比較すると、対照的な圧力依存性を示した。これは、ガラスの中距離秩序構造の圧縮機構がシリカガラスと珪酸塩ガラスとでは異なることを示唆し、Mg²⁺や Na⁺などの網目修飾イオンが SiO₄のなすネットワークの間に存在することによって、配位多面体のなす員環のサイズや多面体間の空隙体積が大きく異なる [4] ことに起因すると考えられる。

文献

- [1] T. Ohashi, T. Sakamaki, K. Funakoshi, T. Hattori, N. Hisano, J. Abe, and A. Suzuki, *Am. Mineral.* **107**, 325 (2022).
- [2] T. Sakamaki, A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki, S. Urakawa, Y. Katayama, K. Funakoshi, Y. Wang, J. W. Hernlund, and M. D. Ballmer, *Nat. Geosci.* **6**, 1041 (2013).
- [3] J. Liu and J.-F. Lin, *Geophys. Res. Lett.* **41**, 8832 (2014).
- [4] S. Kohara, J. Akola, H. Morita, K. Suzuya, J. K. R. Weber, M. C. Wilding, and C. J. Benmore, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 14780 (2011).