年報 2020

目次

巻頭言 ····· 3

【発掘型共同利用】····· 4

研究プロジェクト：テーマ設定型共同研究および所内提案型研究課題····· 5
【テーマ設定型共同研究】
#01　情報科学と量子ビームの融合によるマルチスケール・マルチモーダル構造解析 ····· 6
#02　超高速・超低消費電力の情報通信デバイス開発へ向けたスピントロニクス材料のマルチプローブ表面・界面観察 ····· 8
#03　機能性原子層状物質の原子配列と電子状態····· 10
#04　強相関系物質の交差相関物性・巨大応答の動作原理の解明による次世代デバイス開発指針の構築····· 13
#05　希少・毒性元素を含まない高性能電子材料創成のための基盤的学理構築（元素戦略・電子材料） ····· 16
#06　触媒反応の動的挙動の観察、働かない触媒粒子を働かせるために ··· 27
#07　社会インフラ構造材料のき裂起点の予測 ····· 30
#08　高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化 ····· 33
#09　高速光応答材料における動的機能性の可視化····· 36
#10　地球／惑星の過去の履歴を知る（水 , 炭素）／環境／資源 ····· 38
#11　量子ビームを用いた食品科学（QBFS, Quantum Beam Food Science） 40
＜所内提案型研究課題＞
書とナノサイエンス～量子ビームで明らかにする墨の性質～ ····· 43
量子ビームを用いた超高密度化ガラスの構造的解釈 ····· 45

論文リスト····· 47
研究会・セミナー ····· 57
共用装置一覧····· 59

巻頭言

2020 年 4 月，物質構造科学研究所 (物構研) において，量子ビーム連携研究センター (Center for Integrative Quantum Beam Science; CIQuS) が発足しました。ご承知のとおり物構研は，放射光，中性子，ミュオン，低速陽電子の４つの量子ビームを有する，世界的に見ても稀有な研究所です。物構研では，この利点を活かすために，2009 年に構造物性研究センター (Condensed Matter Research Center; CMRC) を設置し，複数の量子ビームプローブを相補的に利用する「マルチプローブ利用研究」を，構造物性分野を中心に推進してきました。CIQuS では，これまでに CMRC で切り拓いてきたマルチプローブ利用研究の流れを大きく発展させるために，対象とする研究分野を拡大するとともに，ユーザーをマルチプローブ利用研究へと誘導・支援する新たな取り組みである「発掘型共同利用」を，一つの柱として実施しています。量子ビームを利用している多くの研究者にとって，自身が利用していないプローブの利用にはまだまだ高い壁があるのが現実です。CIQuS の最大の使命の一つは、この壁をできるかぎり低くし、物構研内外の研究者がその壁を越える手助けをすることだと考えています。CIQuS のもう一つの柱となる取組みは，物構研のスタッフが中心となって研究テーマを設定し，内外の研究者と連携して課題を解決する「テーマ設定型共同研究」です。物構研の有する 4 つの量子ビーム施設における先端的な利用研究のノウハウを結集することで，国際的にもユニークなマルチプローブ連携研究を推進するとともに，マルチプローブ利用研究を担う若手研究者を輩出していきたいと考えています。「量子ビーム連携研究センター」に含まれている「連携」というキーワードには、量子ビーム間の連携（マルチプローブ利用）と様々な組織の研究者間の連携(産学官連携・国際連携）という二つの意味が込められています。これらの二つの連携を通じて，量子ビームを駆使した新たなサイエンスをうみだしていくことができれば幸いです。

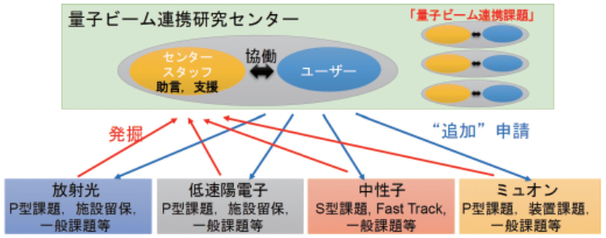
CIQuS が発足して最初に迎えた 2020 年度は，新型コロナウイルス感染症の世界的な蔓延という，予想外の出来事に見舞われました。年度当初には量子ビーム施設の利用運転が一時停止され，運転再開後も，出張制限等によって実験ができないという事例が相次ぎました。その一方で，それまで対面で行っていた会議や打ち合わせをオンラインで開催するのが当たり前になり，量子ビーム利用実験のリモート化・自動化も大きく進みました。もちろん，全ての実験をリモートや自動で実施することは現実的ではありませんし，手法開発や人材育成の意味から，現場での実験は依然として必要ですが，リモート化・自動化の流れは，マルチプローブ利用研究の推進には確実に追い風となると考えています。というのも，複数のプローブを利用した実験の全てを現場で実施するよりも，プローブによってはリモート・自動実験を活用することで，効率的にマルチプローブ利用研究が行えるからです。特に，これまで経験のないプローブを使った実験をする際のハードルを大幅に下げることができます。また，新たなプローブに研究を展開するための打ち合わせを，オンラインで気軽に行えるようになったのも重要な点です。このような流れを加速するために，CIQuS では「マルチプローブ環境整備」として，リモート化・自動化のための整備を行うとともに，AI・機械学習を活用した解析の自動化や測定の効率化を進めています。これらはセンターの構想段階から計画していたものですが，2020 年度の状況を受けて，その重要性がより高まったと言えます。

最後になりますが，CIQuS の設立に際してご尽力いただいた多くの方々，取り組みの趣旨に賛同して協力して下さった皆様に心より感謝いたします。

量子ビーム連携研究センター長　雨宮健太

発掘型共同利用

CIQuS では，4つの量子ビームプローブを有する物構研の強みを活かした新たな取り組みとして「発掘型共同利用」を実施しています。これは，放射光，中性子，ミュオン，低速陽電子の各プローブのユーザーが実施している研究の中から，マルチプローブ利用によって発展が期待されるものを発掘し，マルチプローブ利用に誘導するものです。発掘した研究課題については，ユーザーとともに研究内容を検討し，マルチビームに適した試料調製から実験・解析まで，研究実施に対する助言・実験支援を一気通貫に行います。



2020 年度は主に，放射光と中性子で共通の手法 (特に回折) や相補的な手法について，現ユーザーに声をかけて，他方のプローブを試行的に使ってもらう取り組みを中心に実施しました。その結果，表に示すように，15 件の研究課題について打ち合わせを行い，10 件の利用実験 (全て PF) を実施しました。2021 年度以降は対象とする手法を拡大し，本格的に発掘型共同利用を進める予定です。

利用中のビームライン	新規利用ビームライン	状況
PF BL-8(X 線回折)	MLF(中性子)	検討中
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL21(中性子回折)	PF	検討中
MLF BL21(中性子回折)	PF	検討中
MLF BL17(偏極中性子反射率)	PF BL-16A(XMCD)	PF 実験実施
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL8, 21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL16(中性子反射率)	PF BL-6A(X 線小角散乱)	PF 実験実施
PF BL-13(光電子分光)	MLF(ミュオン)	検討中
MLF BL18(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施 (2 件)
BL16(反射率)	SPF(低速陽電子)	検討中
MLF BL21(中性子回折)	PF BL-8(X 線回折)	PF 実験実施予定

研究プロジェクト：テーマ設定型共同研究および所内提案型研究課題

テーマ設定型共同研究は，CIQuS のメンバーが中心となってイノベーションに貢献できる量子ビーム連携研究課題を設定し、産学官連携・国際連携によって課題を解決する取り組みです。2020 年度4月に，以下に示す4分野11テーマでスタートしました。

2020 年度テーマ設定型共同研究一覧

No.	プロジェクト名	代表者
マルチプローブ利用研究の基盤形成		
1	情報科学と量子ビームの融合によるマルチスケール・マルチモーダル構造解析	小野寛太
新たなデバイス開発へ向けた物性研究		
2	超高速・超低消費電力の情報通信デバイス開発へ向けたスピントロニクス材料のマルチプローブ表面・界面観察	雨宮健太
3	機能性原子層状物質の原子配列と電子状態	和田健
4	強相関系物質の交差相関物性・巨大応答の動作原理の解明による次世代デバイス開発指針の構築	佐賀山基
5	希少・毒性元素を含まない高性能電子材料創成のための基盤的学理構築 (元素戦略・電子材料)	門野良典
材料の機能発現サイトの可視化		
6	触媒反応の動的挙動の観察、働かない触媒粒子を働かせるために	阿部仁
7	社会インフラ構造材料のき裂起点の予測	一柳光平，丹羽尉博
8	高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化	木村正雄
9	高速光応答材料における動的機能性の可視化	野澤俊介
自然物の生成過程の履歴解明		
10	地球 / 惑星の過去の履歴を知る (水 , 炭素)/ 環境 / 資源	武市泰男，木村正雄
11	量子ビームを用いた食品科学 (QBFS, Quantum Beam Food Science)	山田悟史，阿部仁

また，CIQuS では年度ごとに「所内提案型研究課題」を物構研内で公募し，マルチプローブ利用研究をサポートしています。2020 年度に採択された所内提案型研究課題のテーマは以下の通りです。

2020 年度所内提案型研究課題一覧 (テーマ設定型共同研究と内容が重複するものを除く)

代表者	課題名
高木秀彰	書とナノサイエンス～量子ビームで明らかにする墨の性質
柴﨑 裕樹	量子ビームを用いた超高密度化金属ガラスの構造的解釈

#01 情報科学と量子ビームの融合によるマルチスケール・マルチモーダル構造解析

プロジェクトリーダー：小野 寛太

はじめに

環境低負荷型の社会を支える材料として、電池材料や構造材料、磁性材料などの需要が高まっており、希少資源を使用することなく高性能を発揮する材料あるいは新しい機能を持った革新的新材料の研究開発が急務である。革新的な材料開発のためには、原子レベルで物質の結晶構造や局所構造をミクロに知ることだけでなく、微細組織や界面などメゾスケール構造、さらには材料（素材）として用いられるマクロスケールに至る階層的な不均一構造の情報を計測により明らかにし、量子ビーム計測データから物質・材料の情報として抽出することを通して、マルチスケールでの階層的不均一構造と材料特性との相関を解き明かすことが不可欠である。これらのマルチスケールでの階層的不均一構造と材料特性との相関の解明には、複数の量子ビームを活用したマルチプローブ研究が重要であると考えており、われわれはユーザが誰でも高度な解析を行うことができるようなマルチプローブでの計測・解析システムの実現を目指して研究をおこなっている。

また、将来の量子ビーム計測・分析技術を俯瞰すると、量子ビーム計測から（学術的あるいは産業的に）どれだけの価値が生み出されるか、という指標が重要となると考えている。特に大型施設における量子ビームを用いた計測では、この観点から研究を行い、ビームタイムの有効活用につなげたい。従来は量子ビームのプローブごと、あるいは観測する空間・時間スケールごとに行われていた計測・解析を統合し、複数の量子ビーム、すなわちマルチプローブを用いてマルチスケール・マルチモーダル解析を可能にすることで圧倒的に高い価値を生み出すことが可能になる。そこで本プロジェクトでは最新の人工知能(AI) 技術など数理科学を活用し、マルチプローブによるマルチスケール・マルチモーダル構造解析という解析手法を提案する。また、その手法を開発するとともにユーザが誰でも使えるように整備する。

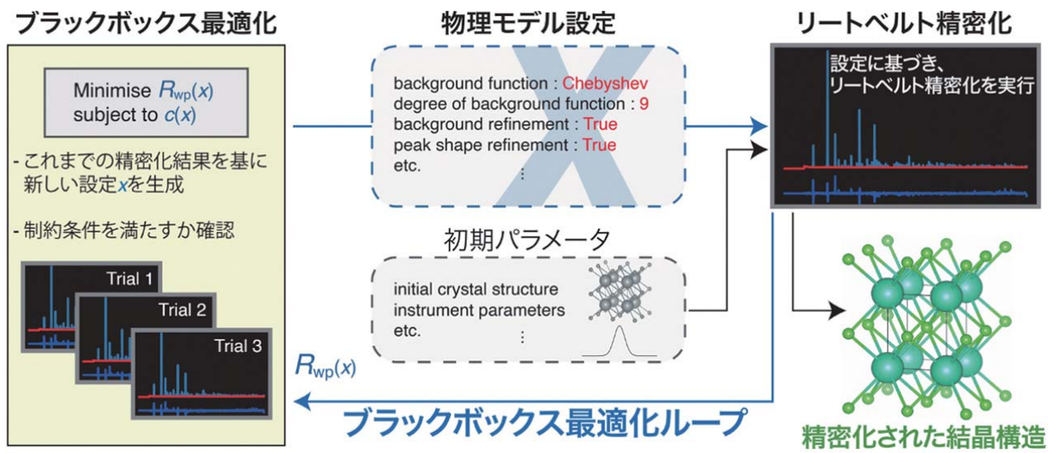


図1：ブラックボックス最適化を用いたリートベルト解析の模式図 [1]

2020 年度の成果

主に計測データ解析の自動化に取り組んだ。機械学習技術を用いて量子ビーム計測における計測データ解析の自動化を X 線・中性子粉末回折について行った。具体的には、すでに標準的に使われている解析手法であるリートベルト解析を例として、解析ソフトウェアで実行する、非線形カーブフィッティングを最適化問題として定式化した。図1に開発したブラックボックス･リートベルト法の模式図を示す。それらの最適化問題は従来法では局所解に落ち込みやすいことなどの問題があったが、最先端の最適化技術であるブラックボックス最適化と組み合わせ、ベイズ最適化に基づく手法を用いることにより、熟練者を凌駕する精度での自動計測データ解析を実現することが可能になった [1]。今後は、X 線･中性子回折、全散乱、EXAFS などの幅広い量子ビーム解析手法について、ブラックボックス最適化を用いた計測データ解析の自動化に取り組む。

一方で、解析手法が確立していない場合に自動解析を実現するため、われわれは次元削減によるデータ解析技術 [2]、及び解釈可能な機械学習を用いたデータ解析技術 [3] を開発した。解釈可能な機械学習を用いて、XRD パターンから結晶系や空間群、格子定数を推定するモデルの模式図を図 2 に示す。解釈可能な機械学習を用いることにより、熟練者が XRD パターンを見るだけで直感的に判断していた、結晶の対称性などについて、熟練者の勘やコツを定式化することが可能になった。これらの新しい計測データ解析技術の開発を進めるためには、機械学習の知識のみならず、それぞれの量子ビーム計測に関する深い知識が要求されるため、機械学習の専門家と各プローブでの計測の専門家とが共同で研究を行うことが可能な CiQuS の強みを活かした研究であると考えている。

今後は汎用的な計測データ解析技術を構築するほか、開発した計測データ解析ソフトウェアを広くユーザに公開し、ユーザからのフィードバックを受けながら、量子ビーム分野での標準的なソフトウェアとすることを目指す。

引用文献

[1] Y. Ozaki et al., npj Computational Materials **6**, 75 (2020).
[2] Y. Suzuki et al., npj Computational Materials **5**, 39 (2019).
[3] Y. Suzuki et al., Sci. Rep. **10**, 21790 (2020).

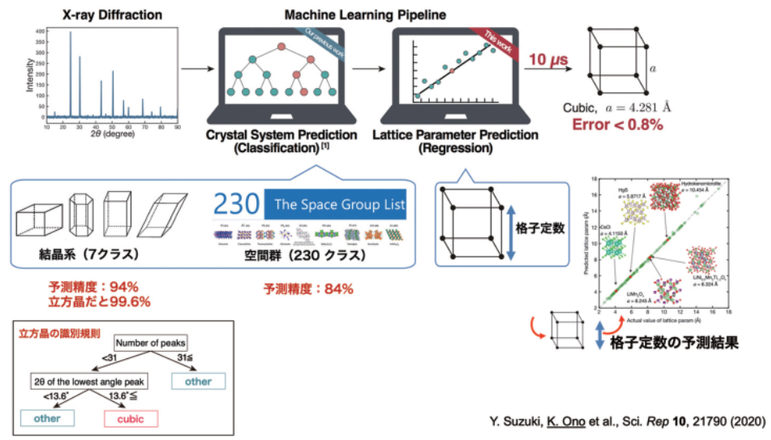


図 2：解釈可能な機械学習を用いて、XRD パターンから結晶系や空間群、格子定数を推定するモデルの模式図

#02 超高速・超低消費電力の情報通信デバイス開発へ向けたスピントロニクス材料のマルチプローブ表面・界面観察

プロジェクトリーダー：雨宮 健太

情報化社会においてますます重要になる超高速・超低消費電力の情報通信デバイスの開発において，電子の電荷だけではなくスピンを利用した，いわゆるスピントロニクス材料が注目されています。本プロジェクトでは，スピントロニクス材料の心臓部である，非常に薄い磁性体や絶縁体層からなる積層膜に対して，X 線 CTR 散乱・表面回折・陽電子回折・EXAFS などから構造 (原子配列) を，光電子分光・軟 X 線 XAS などから化学・電子状態を，そして軟 X 線 MCD・ミュオン SR・中性子反射率などからスピン状態を，それぞれ明らかにします (図 1)。これらのプローブ・実験手法を使い分けることで，原子層レベルの表面から数 10 nm におよぶ深さまで，特に薄膜と薄膜の間の界面に着目しながら，様々なスケールの深さを様々な観点で調べ，スピントロニクス材料が磁気抵抗効果などの機能を発現するメカニズムを解明することで，新たな材料開発につなげることを目指しています。以下，2020 年度に実施した研究の例をいくつか紹介します。

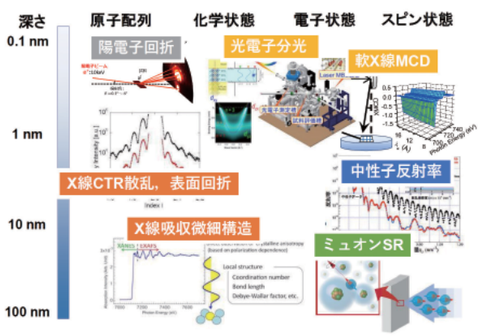


図1：マルチプローブを用いたマルチ深さスケール，マルチ観点の表面・界面観察

(1) 異なる磁気異方性を有する二層膜における電気磁気効果の実証

近年，IT 機器等における消費電力を大幅に低減するための一つの方策として，不揮発性 (電源を切っても情報を失わない) メモリの開発が急速に進められており，その一つとして磁気ランダムアクセスメモリ（MRAM）が挙げられます。MRAM はトンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を用いたメモリであり，絶縁層を挟んだ 2 つの強磁性層の磁化が平行か反平行かによる抵抗の変化を利用して，1 と 0 を読み取っています。2つの磁性層のうち一方の磁化を反転させることによって 1 と 0 を書き換えるのですが，この書き換えの方法として，現在は主にスピン偏極電流を磁性層に流す方法が採用されています。この方法は書き込みの際に電流を流す必要があるために エネルギー消費が大きく，これをさらに省エネ化するために，電圧による磁化反転を目指した研究が盛んにおこなわれています。本研究では，電圧による磁化反転方法の一つの候補として，面直方向に磁化容易軸をもつ磁性薄膜と面内方向に磁化容易軸を持つ磁性薄膜を積層し，界面における電気磁気効果に着目し，2層膜の磁気状態と，電圧によるその変化を，軟 X 線深さ分解 XMCD 法と偏極中性子反射率によって観察することを試みました。

得られた XMCD スペクトルの一例を図 2 に示します。XMCD シグナルは磁化の方向と入射 X 線の方向の内積に比例するので，入射角を変えることで磁化方向を知ることができます。さらにここでは，蛍光 X 線の出射角を変えることによって蛍光 X 線の脱出深度 (Escape depth) を制御し，主に表面付近の磁化を反映するデータと，より深いところの情報も含むデータを比較することで，深さ方向に磁化方向がどのように変化していくかを観察しました。軟 X 線を試料に対して垂直に入射した場合 (θ =0°) と，± 45° 傾いた方向から入射した場合とで XMCD 強度を比較し，さらにその脱出深度依存性も含めて解析を行った結果，図 3 に示すように，下部層では全体が面直方向に磁化されているのに対し，上部層では最下部の面直磁化 (0°) から最上部の 50° 傾いた状態までねじれていくことが明らかになりました。さらに，2層膜の面内方向に電界を印加することによって，磁気構造が変化することを示唆する結果を得ました (データは示していません)。今後，偏極中性子反射率測定による深さ方向の磁化の分布 (面内成分のみ) とあわせて詳細な解析を行っていく予定です。

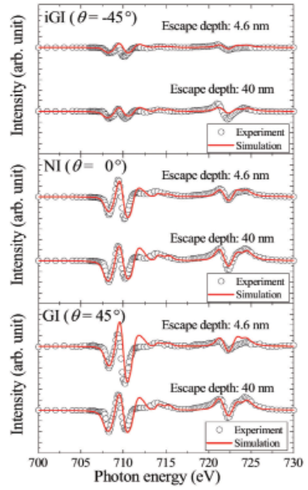
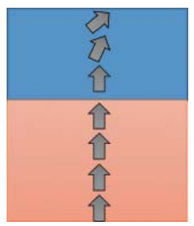


図 2 : XMCD スペクトルの脱出深度 (Escape depth) および入射角依存性。



上部層：
最下部は面直 (0°)，最上部で 50° 傾く

下部層：
すべて面直磁化

図 3 : 深さ分解 XMCD の解析によって得られた磁気構造

(2) 反射型 XMCD イメージング法と偏極中性子反射率の組み合わせによる3次元磁気構造観察

通常，磁性薄膜を利用したデバイスは面内方向に均一ではなく，電極など微細な構造を有しています。一方で，薄膜である以上，深さ方向の磁気構造も本質的に重要です。そこで本研究では，反射型の XMCD を用いたイメージング法と，偏極中性子反射率を組み合わせることによって，深さ方向を含めた3次元的な磁気構造を観察する手法の開発を進めています。図 4，5 に，テスト試料に対して測定した反射型 XMCD イメージングのデータを示します。この試料は場所によって表面が酸化された Co と，Au で覆われた Co の部分がありますが，それぞれの磁気構造を反映したスペクトルが得られています。

今後，偏極中性子反射率による深さ方向分析 (面内方向には平均化) と組み合わせることで，3次元的な磁気構造の可視化を目指します。

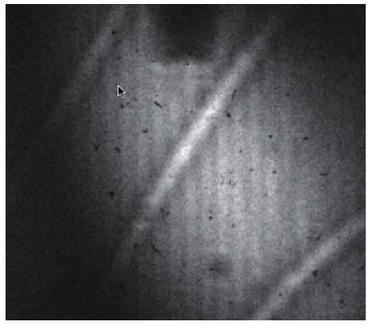


図 4 : 反射型 XMCD イメージング法によって得られた2次元像の一例。

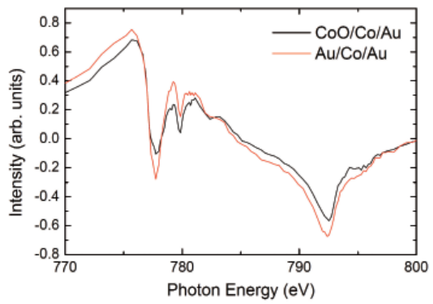


図 5 : 薄膜上の異なる点における反射型 XMCD スペクトル。

#03 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態

プロジェクトリーダー：和田 健

次世代電子デバイスの研究分野において，2次元層状物質を含む物質の表面に発現する物理現象の研究は益々その重要度を増している。結晶表面では結晶内部（バルク）とは異なる原子配列となり，様々な特異な現象が発現することが知られており，角度分解光電子分光 (ARPES) による電子状態の観測やその他の機能測定による研究が盛んに行なわれている。このような物質の性質・機能は，物質を構成する原子の配列と密接に関係するが，表面原子配列の詳細を明らかにするのは容易ではない。

本プロジェクトでは，ARPES などに加え，理想的な表面構造解析手法として期待されている陽電子回折を新たなプローブとして組込んだマルチプローブ利用研究を推進し，データ駆動科学・高速計算技術を駆使した解析によって，「原子配列」と「電子状態」の両面から原子層状物質の新機能発現メカニズムを解明していくことを目指している。

表面構造解析を目的とした陽電子回折実験手法には，斜入射による，反射高速電子回折 (RHEED) の陽電子版の全反射高速陽電子回折（TRHEPD，トレプト）と，垂直入射による，低速電子回折 (LEED) の陽電子版の低速陽電子回折（LEPD，レプト）がある。2020 年度は，先行して開発が進んでいる TRHEPD による実験に加え，LEPD 装置の開発を進めた。ほとんどの ARPES 実験ステーションには LEED 装置が併設され，試料作成や清浄表面の確認などを目的として補助的に用いられており，ARPES と LEPD は親和性が高いと期待できる。

LEED/LEPD は，数 10 eV ～ 数 100 eV 程度の電子 / 陽電子の垂直入射による表面構造解析手法である。LEED の動力学的回折理論を構築した S. Y. Tong により，LEPD は表面構造解析（最表面から 3 ～ 5 原子層の原子座標の確定）の理想的な手法として提言されている [1]。LEPD は LEED よりも浅い表面層(3 ～ 5 原子層)にのみ感度があり，かつ多重散乱の寄与がより少ない回折パターンを作る。また，正電荷の陽電子は内殻に近づかないので散乱因子が X 線並に単純である。そのため，LEPD では LEED よりも確度の高い表面構造解析が可能で，とりわけ LEED で困難な重元素を含む表面の構造解析が可能と考えられている。

ところが，陽電子は反粒子のため，LEPD 実験に十分なエミッタンスと強度を得るのが困難である。KEK 物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設 (SPF) では，加速器ベースの高強度低速陽電子ビームを用いることによってこれらの困難を克服し，Ge(001)-2 × 1 表面からの LEPD 観測に成功した (図 1)[2]。これは，加速器ベース低速陽電子ビーム利用による LEPD 観測の初

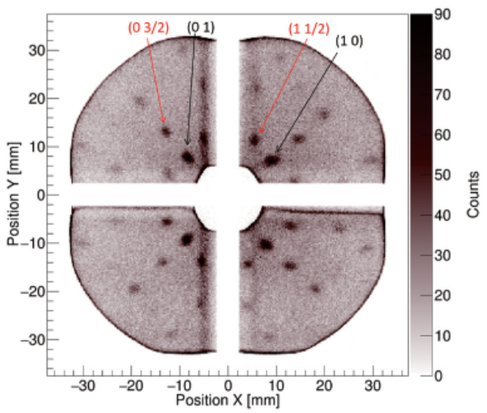


図1 : 2 層遅延線アノード検出器による LEPD パターン (Ge(001)-2 × 1, 144.5 eV)。[2]

の成功例であり，同施設で先行する TRHEPD と共に，もう 1 つの表面構造解析の基盤技術の確立に道を拓くものである。

SPF では，新たに開発したパルス幅伸張システム [3] により，低速陽電子ビームの 1 μs のパルス幅を，200 μs から 20 ms 程度の間の任意のパルス幅に伸張して実験装置にビームを輸送し，多重検出を許さない位置敏感検出器を用いた LEPD パターンの観測を可能にしている。通常の LEED 装置では試料からの後方散乱による回折パターンを蛍光スクリーンとカメラによって観測する。LEPD でそれを行なわないのは，LEPD 検出器の上流側の陽電子ビームの輸送システムのサイズが大きく，カメラによる観測が困難なためである。SPF では，MCP の背面に遅延線アノード検出器 (delay-line detector, DLD)[4] を配した位置敏感検出器を用いて回折陽電子の検出位置情報を得ている。MCP によって増幅された電子流が遅延線アノードに到達すると，そこから遅延線の両端にパルス信号が伝達され，その両端での到達時間の差から位置情報が得られる。最初に LEPD 観測に成功した加速器ベースの LEPD システムで使用していた 2 層式の DLD では，X 座標と Y 座標を決めるための独立な 2 本の遅延線が互いに 90°をなすよう巻かれている。LEPD 用に使う DLD の中央には，ビームを通すためのセンターホールをあける必要があるので，図 2 に示すように 2 本の遅延線はそれぞれこのセンターホールをまたいで巻かれた状態になっている。そのため，センターホールで交差する十字状の領域に遅延線が 1 層しか無い領域が存在し，この領域では 2 次元の位置情報が得られない。

この十字状の不感領域は共同利用実験の妨げとなっていた。不感領域に隠れた回折スポットについては，試料を回転することで再観測も可能ではあるが，測定に時間がかかるため，表面が汚染される前の迅速な測定が重要となる表面研究にとって好ましくない。そこで我々は，2 層遅延線アノード検出器にかえて，図 3 に示す 3 層遅延線アノード検出器（六角形の外観から HEX 検出器と呼ばれる）を導入した。HEX 検出器では，3 本の遅延線が独立に互いに 120 度の角度をなすようセンターホールをまたいで巻かれている。こうすることで，センターホールのごく近傍の領域を除き，必ず 2 層以上の遅延線で MCP がカバーされるため，十字状の不感領域の無い回折パターンの観測が可能である。

我々は，HEX 検出器を装着した HEX-LEED システムを新たに開発し，2020 年度に，電子銃を用いて十字状の不感領域の無い LEED パター

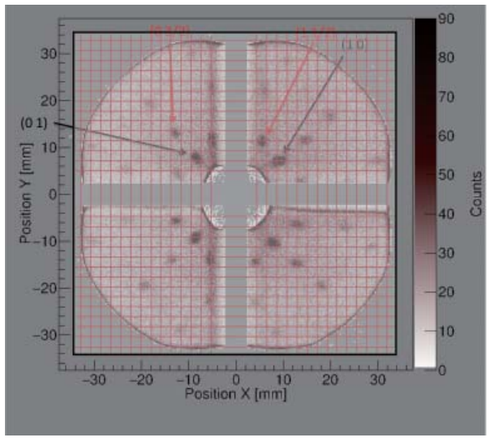


図 2 : 2 層遅延線アノード検出器の配置を図 1 に重ねた概念図。

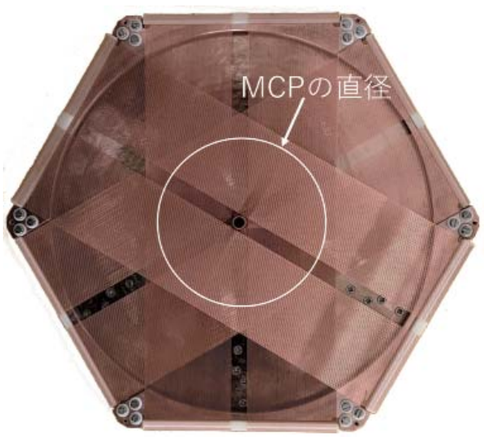


図 3 : 新しく LEPD 検出器に組み込んだ LEPD 用の 3 層遅延線アノード検出器。

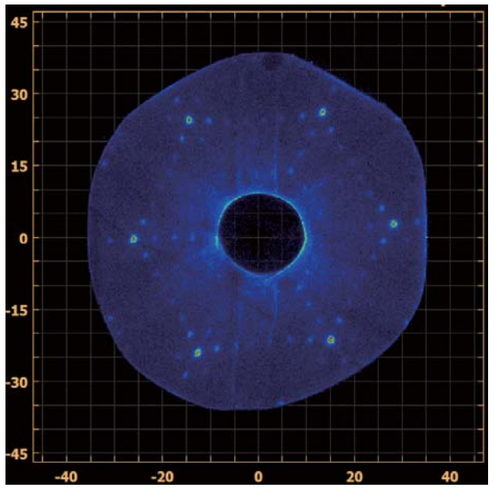


図 4 : 3 層遅延アノード線検出器による LEED パターン (Si(111)7 × 7, 52 eV)。

ンの取得に成功した (図 4)。ただし，取得した LEED パターンは，中心のデッドエリアが検出器の構造に対して想定より大きかった。この原因は，MCP と遅延線のセンターホール間の静電遮蔽が不十分なことによるものと特定できており，2021 年度にはこの問題を解消する予定である。また，この HEX-LEED システムの電子銃を LEPD 光学系にかえた HEX-LEPD システムによる LEPD 回折パターンの取得実験を開始する予定である。

引用文献

[1] S. Y. Tong, Suf. Sci. **457**, L432 (2000).

[2] K. Wada, T. Shirasawa, I. Mochizuki, et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 16, 313 (2018).

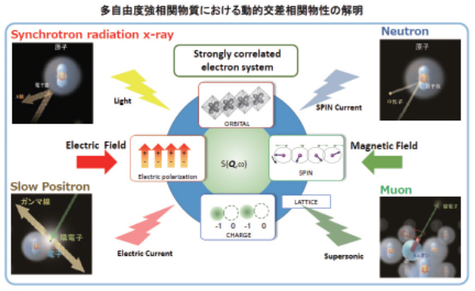
[3] K. Wada, M. Maekawa, I. Mochizuki, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **975**, 164161 (2020).

[4] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, et al., IEEE Trans. Nucl. Sci., **49**, 2477 (2002).

#04 強相関系物質の交差相関物性・巨大応答の動作原理の解明による次世代デバイス開発指針の構築

プロジェクトリーダー：佐賀山 基

強相関電子系では、電子間の強い相互作用により、スピン、軌道占有率、軌道角運動量、電荷、格子などが自由度として作用し、それらの相互相関が物理現象を支配している。これらが同時に秩序化する場合、図 1 に模式的に示すように非共役外場応答が生じ、単一材料で高度な機能を有するデバイスへの応用展開が可能になる。例えば、電界を印加することで磁化を制御できる電気磁気効果などが挙げられる。



本プロジェクトは、複数の量子ビームを協奏的に用いて強相関系の巨大な相互相関特性のメカニズムを微視的に解明し、デバイス応用への開発指針を得ることを目的とする。我々は 2015 年度に CMRC にてプロジェクトを開始し CIQuS への発展的改組を経て、継続して研究活動を行っている。これまで、放射光、ミュオン、中性子を相補的に活用し、マルチフェロイクスの巨大電気磁気効果をはじめとした強相関電子系における交差相関物性の研究に取り組んできた。2020 年度の主だった成果として「反転心を有する Gd 化合物におけるスキルミオン格子の発見」、「5d 電子系の四極子秩序観測」、「μSR と共鳴 X 線散乱の相補利用によるマルチフェロイック物質の磁気強誘電性発現機構の解明」が挙げられる。また、マルチプローブ利用を促進するために、大型ピクセルアレイ型検出器 (PILATUS3 1M) を用いた放射光 X 線回折実験のための環境整備を開始した。

以下、「5d 電子系の四極子秩序観測」、に関する研究成果について紹介する。近年，物質における電子相関とスピン軌道相互作用の複合効果が注目されている。例えば，Sr_2IrO_4 では強いスピン軌道相互作用の結果として、電子相関を有効的に強くなり、モット絶縁体状態が実現している [1]。5d 電子系では特にスピン軌道相互作用が強いため、スピンと軌道自由度が強く絡み合う電子状態が実現し、双極子より高次のモーメント、すなわち多極子と呼ばれる自由度が秩序化する可能性がある [2]。理論的には $5d^1$ の電子配置をもつ化合物において多極子秩序が実現することが予測されている [3]。しかし、高次の自由度である多極子の秩序は一般に物性に与える効果が非常に小さく、従来の実験プローブでは観測しにくい。そのため、5d 電子系における多極子秩序は、まだ実験的には十分に確立されていない。また、多極子秩序の特徴を示す 5d 化合物が希少であることも研究が進んでいない理由として挙げられる。

我々は、ダブルペロブスカイト (DP) 化合物である Ba_2MgReO_6 に注目した (図 1a)。DP 構造とは、ペロブスカイト ABO_3 の B サイトが 2 種類のカチオンによって占有されロックソルト型に秩序化されたペロブスカイト構造である。Ba_2MgReO_6 では、非磁性の Mg^{2+} イオンと電子配置が $5d^1$ の Re^{6+} イオンが、それぞれ B サイトと B' サイトを占有している。Ba_2MgReO_6 はモッ

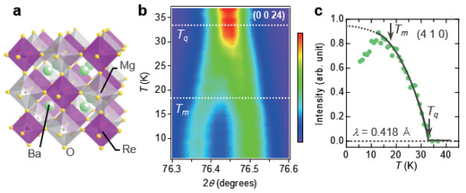


図1：**a** Ba_2MgReO_6 のダブルペロブスカイト構造。 **b** (0 0 24) 反射プロファイルの温度変化。T_q 以下で明瞭に分裂が観測された。**c** (4 1 0) 超格子反射（正方晶）の強度の温度依存性。

ト絶縁体であり、T_m=18K で磁気転移が見られ、さらに T_q=33K で逆帯磁率の傾きに変化が見られる。有効磁気モーメントが 0.68μ_B と小さく、電子エントロピーが Rln4 に近いことから、Re^{6+} イオンの電子状態は 5d 電子のスピン・軌道が強く絡み合った状態であることが推測される [4]。これらの事実は、T_m と T_q の間の中間相に四極子秩序が存在することを強く示唆している。しかし、T_q での相転移の微視的な性質は不明であり、その相転移の特性を明らかにするため、Photon Factory において詳細な X 線回折実験を行った。実験は BL-8A および AR-NE1A のビームラインで行った。BL-8A では波長λ =0.690Å の入射 X 線を，AR-NE1A では微弱な超格子反射を検出するために，λ =0.418Å の高フラックスかつ短波長の X 線を用いた。

高輝度・高分解能の放射光 X 線を用いることで、T_q=33K での転移に伴う極めて微小な構造変化を観測することに成功した。図 1b に示すように、(0 0 24) ブラッグ反射プロファイルの分裂が観察され、これは立方体から正方体への構造変化を示している。この正方晶歪みは冷却すると T_q 以下で徐々に大きくなるが、最大でも 25K で約 0.09% と非常に小さい。このような反射プロファイルの分裂に加えて、T_q 以下で 141 個の超格子反射が観測された。反射強度は非常に弱く、最も強い基本反射の 0.005% 以下程度である。一例を挙げると, 図 1c に示すように (4 1 0) 超格子反射の強度は T_q で現れ，温度の低下とともに徐々に増加する。この超格子反射の反射条件から、T_q 以下における構造は空間群 $P4_2$/mnm

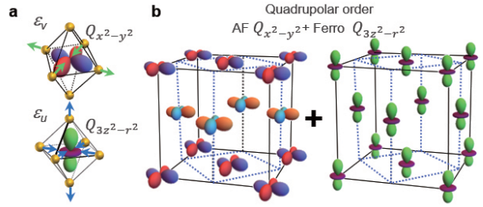


図 2：**a** 四極モーメント Q_{x2-y2} と Q_{3z2-r2} は、それぞれ緑と青の矢印で表したε_vとε_uの変位モードと結合する。 **b** Ba_2MgReO_6 で観測された四極秩序パターン。

(136) の正方晶構造であると結論づけた。

我々は高温相立方体構造では単一であった酸素サイトが 3 サイトに分裂し、その結果、ReO_6 八面体が c 方向にわずかに伸び、(0 0 1) 面上で菱形の歪みが生じる歪モデルを考えた。このモデルは空間群 $P4_2$/mnm と矛盾が無く、基本反射と観測されたすべての超格子反射の強度をよく再現する。この歪みは、八面体の 2 つのノーマルモードε_u とε_v に分解できる (図 2a)。電子電荷の異方的な分布である四極子モーメントは、電子 -フォノン相互作用によって格子の歪みを誘発し、Q_{x2-y2} および Q_{3z2-r2} の四極モーメントは、それぞれ、観測されたε_u およびε_v モードと結合する。ε_v 歪みは層内で一様であり、c 軸に沿って千鳥状に積み重なっているのに対し、ε_u 歪みはすべての ReO_6 八面体に共通している。この結果は、図 2b に示されるように、反強的に整列した Q_{x2-y2} と強的に整列した Q_{3z2-r2} の四極子秩序の存在を示している。なお、実際には、Q_{x2-y2} 秩序と Q_{3z2-r2} 秩序の線形結合した四極子状態が秩序化していると考えられる。

本研究により、Ba_2MgReO_6 の $5d^1$ 電子においてスピンと軌道自由度が強く結合し、低温で四極子秩序状態が実現することが明らかになった。この化合物は、5d 電子系における多極子自由度の対称性の破れを実験的に調べる機会を提供する。今後は中性子散乱実験を行い、T_m 以下における磁気秩序状態を詳細に調べる。また、理論的に発現が期待されている磁気八極子秩序の存在についても研究を進める予定である。

引用文献

[1] B. J. Kim, H. Ohsumi, T. Komesu, S. Sakai, T. Morita, H. Takagi and T. Arima, Science **323**, 1329 (2009).

[2] H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 064710 (2008).

[3] G. Chen, R. Pereira and L. Balents, Phys. Rev. B **82**, 174440 (2010).

[4] D. Hirai and Z. Hiroi, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 064712 (2019).

[5] D. Hirai, H. Sagayama, S. Gao, H. Ohsumi, G. Chen, T. Arima and Z. Hiroi, Phys. Rev. Research **2**, 022063(R) (2020).

#05 希少・毒性元素を含まない高性能電子材料創成のための基盤的学理構築（元素戦略・電子材料）

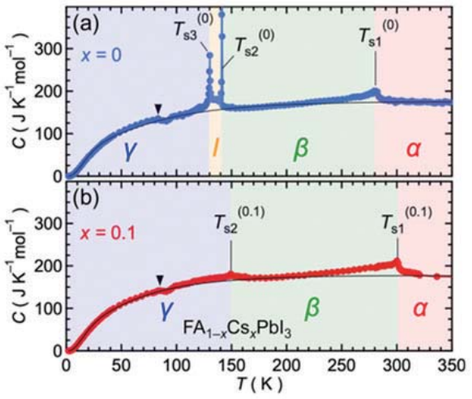
プロジェクトリーダー：門野 良典

本プロジェクトでは、東工大元素戦略研究拠点の材料創製グループが合成した電子材料について、同拠点では実施できない放射光・中性子・ミュオンを用いた測定を実施した。具体的には、放射光 X 線回折による精密構造解析、中性子回折による結晶構造解析・磁気構造解析・局所構造解析、中性子準弾性・非弾性散乱によるダイナミクス解析、放射光を用いた先端光電子分光による新規電子材料や機能性酸化物における表面・界面の電子状態の評価、光電子分光評価を数 μm の分析径で行えるよう装置開発、ミュオンを用いた物質中の水素電子状態の同定・スピン自由度のダイナミックス測定を行った。また、これらの量子ビーム解析から得られた結果を多角的に解析することで、マルチプローブを駆使した解析プラットフォーム体制を構築した。これにより、電子材料の精密解析・評価の結果を材料創製グループへ迅速にフィードバックし、物質開発速度の向上に貢献できた。また、さらなる解析・評価の精度向上、および解析速度の向上のために、測定装置の性能向上のための装置整備を行った。以下に 2020 年度の成果の概要を示す。

1. 放射光 X 線回折による元素戦略材料の解析・評価

1.1 有機無機ハイブリッドペロフスカイト太陽電池の結晶構造と未知相の発見

有機無機ハイブリッドペロフスカイトは次世代太陽電池材料候補として、近年注目を集めている [1,2]。この系は、20% 以上の高い変換効率、塗布技術による低コスト製膜、やわらかくフレキシブルであるといった特徴を有している。この高い効率は、長いキャリア寿命と拡散長、優れた欠陥許容度を起源としていると考えられているが、明らかになっていないことも多い。我々は、NIMS で合成された高品質の $FAPbI_3$, $FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$ (FA = formamidinium) の結晶



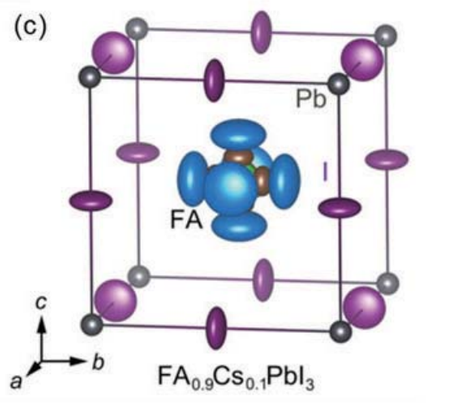


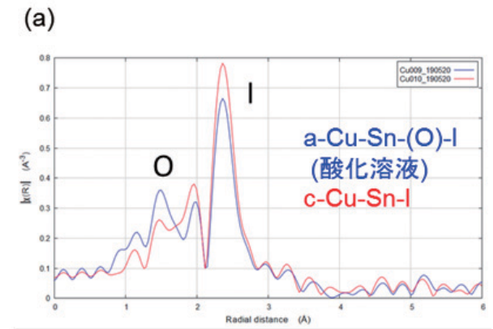
図 1 : $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ((a): x = 0; (b) x = 0.1) の比熱温度依存性。α, β, γ は、それぞれ対称性の異なる結晶構造相に対応する。x = 0 における I 相は、新発見の中間相。(b) α 相における $FA_{0.9}Cs_{0.1}PbI_3$ の結晶構造。FA 分子は 12 種類の配向で無秩序化している。原子は熱振動楕円体で表されており、I が異常熱振動していることもわかる [3]。

構造を X 線構造解析から決定した。初期の報告では有機分子に MA (methylammonium) 分子が用いられてきたが、FA 置換、さらに Cs ドープで効率上昇や熱化学的安定性を得ることが知られている。図 1(a),(b) に結晶相の決定のため測定した $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ の比熱の温度依存性を示す。 α, β, γ と対称性の低下に伴う構造相転移のピークが観測された [3]。特に 150 K のピークは非常に鋭く、これまでにないような高品質試料であることを示している。また、x = 0 試料で、β, γ 相の間に中間相の存在を新たに見出した。Cs10% 置換試料 (x = 0.1) では、α 相から β 相への転移点が高温側へシフトしており、太陽電池の動作温度である 40-50 度に近い。相転移に伴う揺らぎが効率と関連している可能性もある。α 相での単結晶 X 線構造解析の結果、x = 0, 0.1 ともに FA 分子が配向無秩序化した立方晶であることを決定した (図 1(c))。我々は、FA 分子の分極が光照射下でのキャリア分離に寄与していると推測しており、対称性と効率の関連を明らかにするために、光照射下や電場下での X 線回折実験を進めているところである。

1.2 様々な薄膜デバイスの構造評価

新しいデバイス開発の促進に寄与するために、様々な薄膜デバイスの構造評価を迅速に行った。図 2(a) は、新しい p 型透明半導体 CuSnI の Cu 吸収端 EXAFS による R スペクトルである。CuSnI は塗布型薄膜でありながら高い移動率を有する [4]。図の横軸が Cu から見た距離に対応し、左側から酸素とヨウ素に帰属されるピークである。酸化溶液と未酸化溶液の差が酸素のピーク高さに表れており、良質のデバイスを作製する上での指針になった。

図 2(b) は、CoPt 多層膜を迅速熱処理した試料の薄膜 X 線回折像である。高い保持力を持つ $L1_0$ 規則相出現に伴う低角度での 001, 110 反射を確認することができた。製膜と測定のルーチンを繰り返した結果、製膜温度、表面酸化、



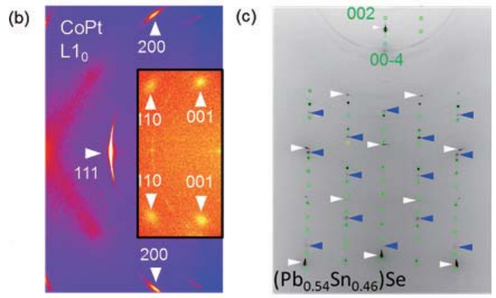


図 2 : (a) Cu-Sn-I 薄膜における、Cu 吸収端で測定した EXAFS の R スペクトル。横軸が Cu から見た原子間距離に相当する。(b) CoPt 多層膜の X 線回折像。四角内の回折スポットが $L1_0$ 規則相に対応するもの。(c) 14 K における $(Pb_{0.54}Sn_{0.46})Se$ 薄膜 X 線回折像。緑矢印は低温相、青矢印は高温相、白矢印は基板からの回折スポット。最低温でも高温相が完全に消失していないことがわかる。

基板選択、バッファ層の有無、積層構造の最適化など、非常に多くの選択しの中から最適条件を選び出すことに寄与することができた。

図 2(c) は、熱伝導率が温度で変化する物質 $(Pb_{0.54}Sn_{0.46})Se$ の薄膜 X 線回折画像である (14 K)。この物質は、物性測定から 250 K 付近で熱伝導率スイッチが示唆されている。X 線の実験の結果、室温の岩塩型から (青矢印で示した回折点)、低温の層状の歪岩塩型 (緑四角で示した回折点) に構造変化していることを確認した。熱伝導率スイッチの起源であると考えられる。以上は、いずれも東工大との共同研究である。

1.3 元素戦略ビームラインの建設・整備

KEK-PF において、元素戦略研究を推進するためのビームライン BL-2 MUSASHI（*Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and HeteroInterface*）を運用し、元素戦略材料の光電子分光解析・評価を推進している。このビームラインは、真空紫外光用(30 – 300 eV) と軟 X 線用(250 – 2,000 eV) の 2 台の挿入光源を 1 つのビームラインにタンデム配置することで、30 – 2,000 eV の非常に広いエネルギー範囲に渡って高エネルギー分解能かつ高フラックスを実現しているという特長を持つ。そのため、本「元素戦略ビームライン」では、Li 以下全ての元素の X 線吸収分光測定が同一のポートで測定可能であり、複合材料に含まれる全ての軽元素の一括化学状態評価ができる。更に、この真空紫外光用挿入光源は、磁石列の配置を制御することで水平・垂直・左右円偏光を自在に切り替えることが可能であり、試料配置を変えることなく偏光依存角度分解能電子分光（ARPES）を行うことが可能である。

これらの特長を活かすエンドステーションとして、新たな透過型軟 X 線吸収分光装置の開発（図 3）を進めており、大気不安定試料の代表的な系である Li イオン電池の電極材料などをはじめとした化学活性の高い物質の軽元素 X 線吸収分光（XAS）測定や複合材料の一括化学状態評価を進めている。

また、本ビームラインと既存の「その場（*in situ*）ARPES–Laser 分子線エピタキシー（MBE）複合装置」を用いて、東工大拠点で作製された材料である、1）磁性層とトポロジカル絶縁相が共存する新規トポロジカル絶縁体である $(MnBi_2Te_4)_m(Bi_2Te_3)_n$ のトポロジカル表面状態 [5] および、2）新規触媒材料 $BaAl_2O_{4-x}N_yH_z$・$Ba_2SiO_{4-x}H_y$・$Ba_3SiO_{5-x}N_yH_z$ の電子状態、3）ダブルペロブスカイト酸化物 La_2CrMnO_6 薄膜の磁性・電子状態、4）β-パイロクロアタイプの CsW_2O_6 薄膜 [6]、4）、新規 2 次元金属間化合物 MgFeGe のバンド構造、についての迅速な放射光評価を行い、拠点における材料設計にフィードバックを行った。

これらと同時並行で、研究初期段階における微少単結晶においても ARPES による電子状態解析を可能とすべく、マイクロ集光 ARPES 装置の開発を進めている。具体的には、BL-2A と同様に真空紫外光の偏光切替が可能な BL-28 に、Kirkpartick-Baez（K-B）ミラーによる縮小光学系を搭載することで、放射光のスポットサイズを分析径 ϕ10μm 以下に縮小する。さらにこの μ 集光系を、これまで開発を進めてきた電子レンズ部にリフレクター機能を搭載することで試料と放射光の幾何学的配置を変えずに偏光依存測定が可能な高精度偏光依存 ARPES 装置に組み込む準備を進めている（図 4）。

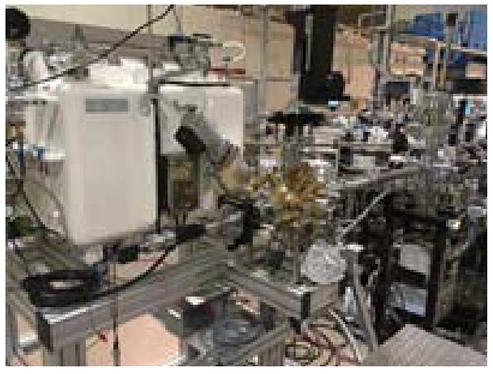


図 3 : 開発中の透過型軟 X 線 XAS 装置

図 4 : 高精度偏光依存 ARPES 装置

1.4 元素戦略ビームライン BL-2A における機能性酸化物の表面・界面電子状態評価：
1.4.1 VO_2 超薄膜における膜厚依存電子相

二酸化バナジウム（VO_2）は V イオンの二量化による構造相転移を伴った金属 – 絶縁体転移（MIT）を示す。近年、電気二重層トランジスタ構造（EDLT）を用いたキャリア注入により、VO_2 の MIT が制御可能であることが報告され、基礎研究のみならずデバイス応用の観点から注目されている [7-9]。特にこの MIT では、室温付近で急激な電気抵抗率の変化を伴うことから、スイッチングデバイスへの応用が期待されている。しかしながら、一般に酸化物薄膜を用いたデバイスにおいては、その特性が膜厚やヘテロ界面の構造に非常に敏感であるため、精密なデバイス設計に向けて VO_2 極薄膜が示す特性の膜厚依存性についての知見が重要となる。そこで本研究では、膜厚を制御した $VO_2/TiO_2(001)$ 極薄膜を作製し、物性測定による電子相図作成を行うとともに、*in-situ* 放射光光電子分光（PES）による電子状態評価を行った。

図 5 に、T = 320 K で測定した VO_2 極薄膜における価電子帯スペクトルの膜厚依存性を示す。膜厚 t = 10 nm（MIT 温度 T_{MIT} ~ 295 K）では、ルチル型金属相に特徴的なスペクトルが観測さ

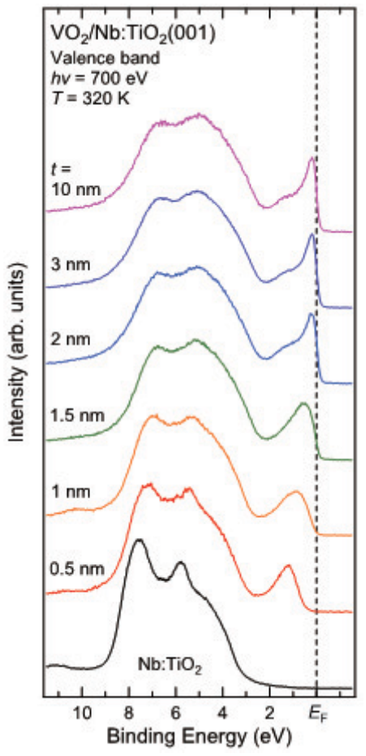


図 5 : (a)VO_2/Nb:TiO_2 (001) 薄膜の高温相（ルチル金属相）における価電子帯の膜厚依存性

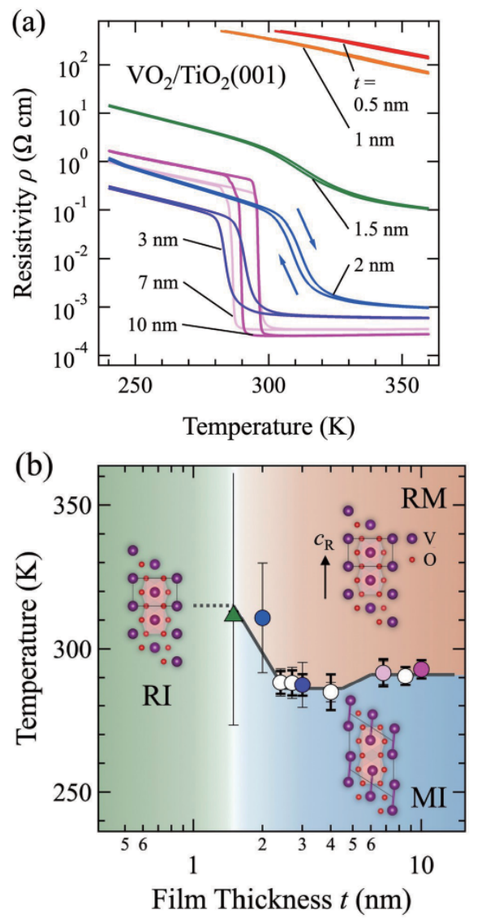


図 6 :（a）$VO_2/TiO_2(001)$ 極薄膜における電気抵抗測定の結果。（b）本研究から得られた電子相

れており、その形状は $t \geq 2$ nm でほぼ一致している。このことは、VO_2 は 2 nm まではその物性を維持していることを示している。一方、$t < 2$ nm の領域では、膜厚の減少とともにフェルミ準位（E_F）上の状態密度が急激に減少し、$t = 0.5$ nm では完全に消失する様子が観測されている。膜厚依存 MIT を調べるために E_F 近傍のスペクトル形状に注目すると、$t = 1.5$ nm においてはフェルミ端が観測されていることから、VO_2 の金属状態は $t \sim 1.5$ nm 程度まで維持されることが分かる。これらの結果から、VO_2 薄膜は臨界膜厚が 1.0–1.5 nm で膜厚依存 MIT を示すことが明らかになった。また、これらの結果と電気抵抗測定の結果とをあわせて、$VO_2/TiO_2(001)$ 極薄膜の電子相図を決定した（図 6）。今後は、この結果をもとに、スイッチングデバイス応用に向けたデバイス構造設計を行っていく予定である。

1.4.2 ペロブスカイト酸化物ヘテロ界面における電荷移動メカニズム

ペロブスカイト型遷移金属酸化物のヘテロ構造は、バルク相では発現しない特異な電子・磁気状態を示すことから、盛んに研究が行われている。この特異な界面電子・磁気状態の発現には、ヘテロ界面における遷移金属イオン間の電荷移動が重要な役割を果たしていると考えられる [10]。そこで本研究では、ヘテロ界面における電荷移動の発現メカニズムを調べるために、酸素の 2*p* 準位と遷移金属の 3*d* 準位のエネルギー位置関係が異なる 2 種類の界面を作製し、放射光を用いた光電子分光（PES）、共鳴光電子分光 (RPES) 、及び X 線吸収分光（XAS）を行った。

図 7 に $LaNiO_3$ (LNO) /$LaMnO_3$ (LMO) 及び $LaFeO_3$ (LFO) /$LaMnO_3$ (LMO) ヘテロ構造における遷移金属イオンの $L_{2,3}$ XAS スペクトルを示す。LNO/LMO ヘテロ構造では、バルク相の 3+ 状態からそれぞれ $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$、$Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ と価数変化しており、界面において Mn から Ni

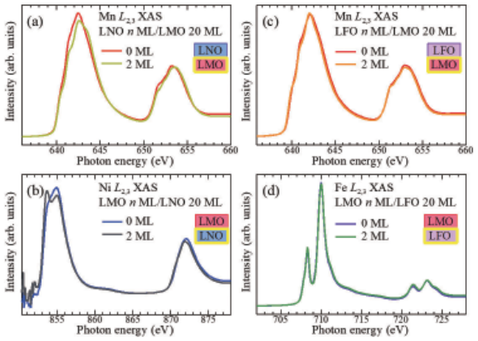


図 7 : (a) $(LNO)_n(LMO)_{20}$ における Mn $L_{2,3}$ XAS スペクトル、(b) $(LMO)_n(LNO)_{20}$ における Ni $L_{2,3}$ XAS スペクトル、(c) $(LFO)_n(LMO)_{20}$ における Mn $L_{2,3}$ XAS スペクトル、(d) $(LMO)_n(LFO)_{20}$ における Fe $L_{2,3}$ XAS スペクトル、(n = 0, 2)。

への電荷移動が起こっていることが見て取れる。一方で、LFO/LMO ヘテロ構造では、Fe イオン、Mn イオン共にバルク相の 3+ 状態が保たれており、界面電荷移動は起こっていないことが明らかとなった。

この界面電荷移動の違いを理解するために、PES と RPES を用いて構成材料の酸素 2*p* 準位と遷移金属の 3*d* 準位のエネルギー位置関係を決定した。その結果、界面電荷移動現象は、酸素の 2*p* 非結合準位を基準とした遷移金属の 3*d* 準位のエネルギー位置とその電子配置によって記述できることを明らかにした。

1.4.1 可変偏光真空紫外ビームライン BL-28 におけるマイクロ集光 ARPES システムの開発

近年トポロジカル絶縁体等の非自明なバンド構造に起因する特異な物性発現が注目を集めており、そのため新規物質探索において ARPES により電子状態を評価することの重要性が非常に高まっている。このような新規物質探索の初期段階では、育成された非常に微小な単結晶から物性情報を得る必要があり、ARPES 測定においてもこのような微小単結晶の計測を可能とすることが求められている。

このような要請を受けて現在我々は、PF の真

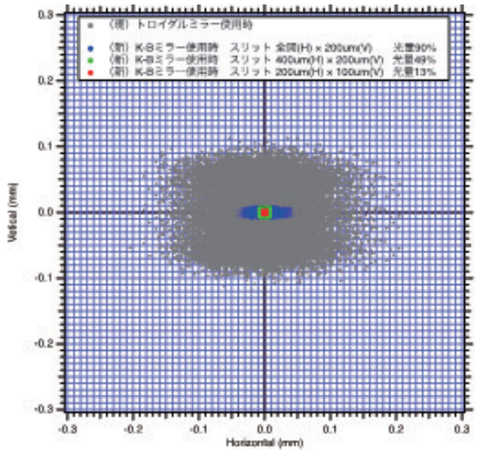


図 8 : K-B ミラーのレイトレース結果

空紫外光ビームライン BL-28 において、マイクロ集光 ARPES 装置の開発を進めている。具体的には、BL-28 においてこれまで開発を進めてきた高精度偏光依存 ARPES 装置に、Kirkpartick-Baez（K-B）ミラーによる縮小光学系を搭載することで、放射光のスポットサイズを ϕ10μm 以下に縮小し、その分析径での ARPES 計測を可能とする装置となる。

今年度はこの K-B ミラーシステムの設計を行った。図 8 にパラメータを最適化した K-B ミラーのレイトレース結果を示す。シミュレーション上ではこれまでのトロイダルミラーで 300 μm(H: 水平方向) × 200 μm(V: 垂直方向) であったスポットサイズが、K-B ミラーの導入により強度をほぼ保ったまま 50 μm(H) × 20 μm(V) へと縮小することができ、更に上流スリットでサイズを制限することにより 10 μm(H) × 10 μm(V) のスポットサイズを達成できることが示された。

このシミュレーションに基づいて、ミラーおよび制御システムの設計を行った。図 9 に K-B ミラーシステムの設計図および実際の写真を示す。来年度よりこの K-B ミラーシステムを実際に BL-28 の高精度偏光依存 ARPES 装置に組み込み、マイクロ集光 ARPES 測定実現のための調整を行っていく予定である。

図 9 : K-B ミラーシステムの設計図（左）、実際のチャンバー（右上）および内部ミラー（右下）の写真

2. 中性子回折を用いた材料の解析・評価

非弾性中性子散乱法を用いることで、2 次元エレクトライドの磁気相関や新規ヒドリド伝導体中のダイナミックスの研究が行われている。今年度、研究が進展したエレクトライド Y_2C における磁気励起の検出について下記に述べる。この結果は、層間に存在するアニオン電子の間に強磁性的な相関が発達していることを示しており、これまでの理論的な予想とも一致している。

2.1 2次元エレクトライド Y_2C におけるアニオン電子の磁気相関

エレクトライドは電子がアニオンとなるイオン結晶である。このアニオン電子は、格子間に緩く結合しており、様々な特徴的物性を示すことが知られている。特に、エレクトライドでは仕事関数が小さく高い伝導性を持つことから、発光ダイオードの電子注入層やアンモニア触媒材料などへの応用が進められている。アニオン電子が存在する空間次元により、0 次元・1 次元・2 次元・3 次元エレクトライドと呼ばれる物質が合成されている。ここでは、2 次元エレクトライド

Y_2C におけるアニオン電子間の磁気相関について、非弾性中性子散乱によって調べた。その結果、エレクトライドにおけるアニオン電子による磁気揺らぎを初めて直接的に捉えることに成功した。

Y_2C は図10(a) に示すような 2 次元的な結晶構造を持っており、Y と C の標準的な価数は Y^{3+} と C^{4-} であるので、$[Y_2C]^{2+}$ の層間に 2 個の過剰電子が拡がっていると考えられている [11, 12]。密度汎関数法による理論計算では、アニオン電子の S 軌道と Y の 4d 軌道が混成してフェルミ面を構成していることが報告されている。実際、角度分解光電子分光の実験より、直接的に 2 次元的なアニオン電子バンドが捉えられた [13]。また、Y_2C のアニオン電子は強磁性的な磁気相関を持つことが理論的に予想され注目を集めている [14]。磁気帯磁率や μSR 測定の結果は、本系の特徴的な磁気的性質を報告している [15]。本研究では、中性子非弾性散乱を用いることにより、直接的に磁気相関を測定し、その磁気的特性を明らかにする目的で行われた。

多結晶試料 Y_2C の非弾性中性子散乱が、J-PARC の BL02, DNA 分光器により測定された。DNA では、1meV までのエネルギー領域を分解能 3.6μeV で測定でき、シグナル・ノイズ比 10^5 という高精度の実験を行うことができる。図 10(b) は、運動量およびエネルギー移行の関数として観測された中性子散乱強度を示したものである。試料温度 T=7K, 120K の両データ共に、Q = 0 Å $^{-1}$ の近傍で明確な散乱強度が現れていることが分かる。この散乱は散乱強度の Q 依存性より、強磁性的なものであると考えられ、理論的な予測と定性的に一致している。

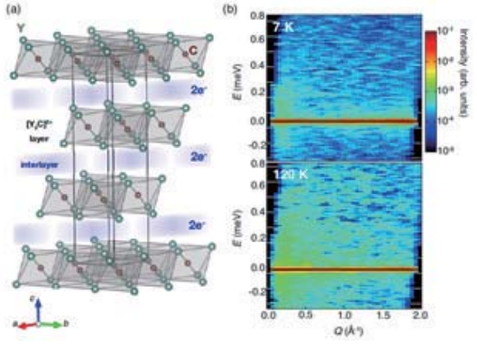


図 10 : (a) Y_2C の結晶構造。層間に存在するアニオン電子の概念図が描かれている。(b) 多結晶 Y_2C からの、温度 7 K と 120 K における中性子散乱強度が、運動量とエネルギー移行の関数として示されている。

これらの実験結果は、良く知られた磁性散乱からの S(Q,ω) を用いて理解することができる。すなわち、運動量およびエネルギー移行のローレンツ関数として良くフィットすることができ、運動量方向の実験結果のフィッティングから、磁気相関長が 7 K と 120 K でそれぞれ、16.6 Åと 11.7 Åと求めることができた。また 7 K での磁気モーメントの大きさは、0.0025μ_B と極めて小さい値であることが分かった。また、エネルギー方向の実験結果から求められるスピン揺らぎの寿命は、弱い強磁性体における常磁性領域での散乱として、スピン揺らぎの理論によってよく記述できることが分かった。このように、観測された磁気散乱は、理論から予測されているように、アニオン電子由来の遍歴電子系のスピン揺らぎによるものと考えられる。今後、より定量的に議論を進めるためには、単結晶試料による精密な実験が必要である。

3. ミュオンを用いた評価解析

電池材料・触媒として古くから知られている二酸化マンガン (β-MnO_2) 中での水素同位体としてのミュオンの局所電子状態を調べ、これらの材料中で水素が電気伝導等に寄与している証拠を得た。さらに、副拠点である物材機構・機能性材料研究グループと共同で、この材料を含む酸化物材料中での微量水素含有量測定を行い、バルク特性・ミュオンからの知見を組み合わせることで、水素の存在と物性の対応を解明するための方法論構築を行った。

3.1 β-MnO_2 における擬水素としてのミュオンの安定位置と局所電子状態

二酸化マンガン (MnO_2) は、脱酸素剤などの様々な化学反応の触媒として知られており、最近ではバイオマス由来の化合物を含む様々な種類の基質を酸化する高効率な不均一系触媒として注目されている [16]。また、MnO_2 の用途の多くは電池であり、電解法で合成された MnO_2 電解法で合成された MnO_2 (γ-MnO_2) は、リチウム電池や亜鉛一次電池の正極材料として世界中で使用されている [17]。人為的に合成された MnO_2 は、一般的に結晶構造中に水素を含んでいる。これは様々な物理的、化学的、そして電気化学的特性に影響を与えると考えられている。

γ-MnO_2 には Ruetschi と Giovanoli が提唱したように、2 種類の水素 (プロトン) が存在する [18-20]。第 1 のタイプは、カチオン空孔に付随する水素で、Ruetschi プロトンと呼ばれ、Mn^{4+} カチオンの代わりに電荷を補う。第 2 のタイプは、Mn^{3+} カチオンに結合した水素で Coleman プロトンと呼ばれる。これは構造体のトンネルの中に存在し、Ruetschi プロトンよりも移動性が高い。この 2 つのタイプのプロトンの存在は中性子回折や NMR の研究によって実験的に確認されている [21-25]。しかしながら、これらのプロトンは主に O-H 結合の長さの違いによって区別されているため、その具体的な位置や電子状態は不明である。また、希薄な水素はそれ自体の信号が弱く、様々な回折分析において背景となる水素の信号が誤って検出されるため、その挙動を把握することは困難である。

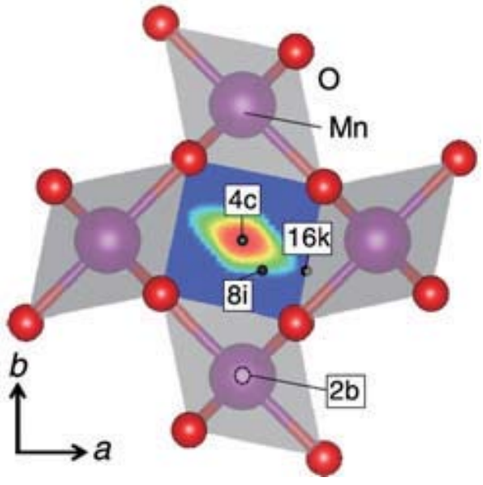


図 11 : β-MnO_2 中の Mu サイト。85% は第一原理計算による Hartree ポテンシャルの極小でもある 4c サイトにあり、Mu+ 状態を取る、すなわち電子ドナーとして振舞っている。15% は Mn 空孔サイトにあり、弱く電子を束縛して Mu^0 となっている。

MnO_2 は様々な結晶多形を示すことが知られており，その結果様々なトンネル構造や層状構造が形成されるが、β-MnO_2 (pyrolusite) は最も単純で熱力学的に安定な相である。β-MnO_2 の結晶構造は，稜や辺で共有された MnO_6 八面体が 1 × 1 のトンネル (酸素チャンネル、図 11 参照) を形成しており、これは γ-MnO_2 の基本構造の一部でもある。また、β-MnO_2 の構造は、やはり光触媒や高誘電体として盛んに研究されているルチル (TiO_2) の構造と同じで、意図しない n 型の伝導性を示すことが知られており、酸素欠乏や水素などの不純物の少ない格子間に起因すると考えられる [26,27]。酸素空孔濃度が無視できるほど小さければ、水素がキャリアの主要な供給源となりうる。しかし、バルク特性の測定では、これらの異なる寄与をすべて分離するのは困難であることが多い。そこで我々は、β-MnO_2 における水素の電子状態 (荷電状態、格子間位置) を調べる目的で、ミュオンスピン回転実験 (μSR) を茨城県にある J-PARC MLF 実験施設と、カナダ TRIUMF 研究所にて行なった。μSR 実験は、ミュオン自身が物質中で擬似水素として振る舞う点で特徴的であり、希薄極限での水素の状態をシミュレートすることが可能である。物質内部に打ち込まれたミュオンは、格子間位置に静止したのち、超高感度の磁気プローブとして振る舞い、周囲の核スピンや電子スピンとの相互作用によってミュオンスピン偏極に回転や緩和が生じる。この挙動を調べることで、擬似水素としてのミュオンの局所電子状態を調べることができる。さらに好都合なことに、β-MnO_2 はネール温度 92 K 以下でよく定義され

たスクリュー型磁気秩序を持つ古典的な反強磁性体であり [28,29]、ネール温度以下では既知の磁気構造をガイドにして β-MnO_2 中の水素の位置と電子状態を決定することができる。

実験の結果、注入されたミュオン（Mu）のうち、約 85% は観測した全ての温度（2-300 K）で反磁性状態（Mu^+）を取り、ネール温度の上下いずれにおいても図 11 に示す 4c サイトと呼ばれる酸素で囲まれたトンネルの中心に存在することが明らかになった [30]。これは Coleman プロトンに対応し、第一原理計算（密度汎関数法、DFT）による Hartree（静電）ポテンシャルの極小位置とも一致しているが、同じ DFT 計算で孤立水素を挿入した場合の全エネルギー極小である OH 結合位置（8i サイト）とは若干ずれており、その違いは Mu の軽い質量に伴う同位体効果として理解されることがわかった。いずれにせよ、アニオンに囲まれた反磁性状態は Mu^+ と推定される。これは、イオン化 ($Mu^0 \rightarrow Mu^+ + e^-$) によって放出された電子が隣接する Mn^{4+} イオンの d 軌道や Mu 自身の近傍に局在せず、対応する水素の不純物準位が伝導帯にあること、すなわちドナーとして働くことを意味している。この結果から、Coleman プロトンがドナーであることが初めて示されたと言える。

一方で、残り 15% については、高温では Mu^+ であるものの、2.3 K という低温では電子を弱く束縛して Mu^0 となる状態が存在することが明らかになった。しかも、この弱く束縛された電子は Mn^{4+} イオンの d 軌道に入らず、有効質量モデルで理解できるような状態にあることから、こちらも高温側では電子ドナーとして振舞うことが示唆される結果となった。

参考文献

[1] Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells; A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050-6051 (2009).

[2] Effient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites; M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, Science **338**, 643-647 (2012).

[3] Structural and Thermal Properties in Formamidinium and Cs-Mixed Lead Halides; S. Kawachi, M. Atsumi, N. Saito, N. Ohashi, Y. Murakami, J. Yamaura, J. Phys. Chem. Lett. **10**, 6967-6972 (2019).

[4] Material Design of p-Type Transparent Amorphous Semiconductor, Cu-Sn-I; T. Jun, J. Kim, M. Sasase, H. Hosono, Adv. Mat. **30**, 1706573 (2018).

[5] Natural van der Waals Heterostructural Single Crystals with both Magnetic and Topological Properties; Jiazhen Wu, Fucai Liu, Masato Sasase, Koichiro Ienaga, Yukiko Obata, Ryu Yukawa, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Satoshi Okuma, Takeishi Inoshita, and Hideo Hosono, Sci. Adv. **5**, eaax9989 [1-9] (2019).

[6] Magnetic and electronic properties of B-site-ordered double-perovskite oxide La_2CrMnO_6 thin films; K. Yoshimatsu, J. Ishimaru, K. Watarai, K. Yamamoto, Y. Hirata, H. Wadati, Y. Takeda, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, and A. Ohtomo, Phys. Rev. B **99**, 235129[1-8] (2019).

[7] Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation; M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, and Y. Tokura, Nature **487**, 459-462 (2012).

[8] Suppression of Metal-Insulator Transition in VO2 by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation; J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, Science **339**, 1402-1405 (2013)

[9] Emergence of metallic monoclinic states of VO2 films induced by K deposition; D. Shiga, M. Minohara, M. Kitamura, R. Yukawa, K. Horiba, and H. Kumigashira, Phys. Rev. B **99**, 125120[1-7] (2019).

[10] Relationship between charge redistribution and ferromagnetism at the heterointerface between perovskite oxides LaNiO3 and $LaMnO_3$; M. Kitamura, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, K. Amemiya, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, K. Horiba, and H. Kumigashira, Phys. Rev. B **100**, 245132[1-8] (2019).

[11] Two-Dimensional Transition-Metal Electride Y_2C; X. Zhang, Z. Xiao, H. Lei, Y. Toda, S. Matsuishi, T. Kamiya, S. Ueda, and H. Hosono, Chemistry of Materials **26**, 6638 (2014).

[12] High-Throughput ab Initio Screening for Two-Dimensional Electride Materials; T. Tada, S. Takemoto, S. Matsuishi, and H. Hosono, Inorganic Chemistry **53**, 10347 (2014).

[13] Semimetallic bands derived from interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride Y_2C; K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J.-i. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami, and H. Kumigashira, Phys. Rev. B **96**, 045101 (2017).

[14] Ferromagnetic instability of interlayer floating electrons in the quasi-two-dimensional electride Y_2C; T. Inoshita, N. Hamada, and H. Hosono, Phys. Rev. B **92**, 201109 (2015).

[15] Electronic correlation in the quasi-two-dimensional electride Y_2C; M. Hiraishi, K. M. Kojima, I. Yamauchi, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, R. Kadono, X. Zhang, S. Matsuishi, H. Hosono, K. Hirata, S. Otani, and N. Ohashi, Phys. Rev. B **98**, 041104 (2018).

[16] Effect of MnO_2 Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid; E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba, and M. Hara, J. Am. Chem. Soc. **141**, 890 (2019).

[17] Handbook of Manganese Dioxides-Battery Grade; D. Glover, B. Schumm, and A. Kozawa, The International Battery Material Association, Cleveland (1989).

[18] Cation - Vacancy Model for MnO_2; P. Ruetschi, J. Electrochem. Soc. **131**, 2737 (1984).

[19] Cation Vacancies in MnO_2 and Their Influence on Electrochemical Reactivity; P. Ruetschi and R. Giovanoli, J. Electrochem. Soc. **135**, 2663 (1988).

[20] Dry Cell Dynamics: The Bobbin; J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc. **90**, 545 (1946).

[21] Inelastic Neutron Scattering Study of the Proton Dynamics in Manganese Oxides: I. γ-MnO_2 and Manganite; F. Fillaux, C. H. Cachet, H. Ouboumour, J. Tomkinson, C. Lévy-Clément, and L. T. Yu, J. Electro-chem. Soc. **140**, 585 (1993).

[22] Further Understanding of Reaction Processes in Electrolytic Manganese Dioxide Electrodes for Lithium Cells; M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, and R. Kanno, J. Electro-chem. Soc. **152**, E230 (2005).

[23] The structure of manganese dioxide and position of proton studied by neutron diffraction with isotopic substitution; C. Pitteloud, M. Nagao, K. Itoh, and R.

Kanno, J. Solid State Chem. **181**, 467 (2008).
[24] Chemically oxidized γ-MnO_2 for lithium secondary batteries: structure and intercalation/deintercalation properties; WI. Jung, M. Nagao, C. Pitteloud, K. Itoh, A. Yamada, and R. Kanno, J. Mater. Chem. **19**, 800 (2009).
[25] ^{2}H MAS NMR Studies of the Manganese Dioxide Tunnel Structures and Hydroxides Used as Cathode Materials in Primary Batteries; Y. Paik, J. P. Osegovic, F. Wang, W. Bowden, and C. P. Grey, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9367 (2001).
[26] Momentum-dependent band spin splitting in semiconducting MnO_2: a density functional calculation; Y. Noda, S. Ohno, and S. Nakamura, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 13294 (2016).
[27] Transport properties and magnetism of a helically Hund-coupled conductor: β-MnO_2; H. Sato, T. Enoki, M. Isobe, and Y. Ueda, Phys. Rev. B **61**, 3563 (2000).
[28] Magnetic Structure of β-MnO_2: X-ray Magnetic Scattering Study; H. Sato, K. Wakiya, T. Enoki, T. Kiyama, Y. Wakabayashi, H. Nakao, and Y. Murakami, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 37 (2001).
[29] Short and Long Range Magnetic Ordering in β-MnO_2 –A Temperature Study–; M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and J.-U. Hoffmann, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 3444 (2004).
[30] Local electronic structure of dilute hydrogen in β-MnO_2; H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, S. Takeshita, K. M. Kojima, I. Yamauchi, T. Ohsawa, N. Ohashi, H. Sato, and R. Kadono, Phys. Rev. B **103**, 155121 (2021).

#06 触媒反応の動的挙動の観察、働かない触媒粒子を働かせるために

プロジェクトリーダー：阿部 仁

触媒は素材合成、石油化学、自動車等に広く用いられ、材料やエネルギー創出を支える社会基盤の一つである。触媒では、反応種と触媒粒子や触媒担体等の間で、原子や分子、イオン、あるいは電子の移動による反応が選択的かつ高効率に進行することが求められる。一見単純な模式図で描かれることが多いが、このことは実際には複雑で不均一、不一様な反応があまりよく分かっていないことの裏返しとも言える。つまり、触媒の高活性化・高性能化のためには、「均一な不均一性」を、時間および空間でのマルチスケールで理解することが不可欠である。

本プロジェクトでは、各種触媒について、(1) 硬 X 線 XAFS 等の分光法や様々な顕微法による反応観察、(2) 軟 X 線 XAS, XPS 等を用いた軽元素の状態観察、(3) 低速陽電子を用いた極表面の観察、(4) 中性子を用いた特に水素等に注目した構造解析、(5) 理論計算や情報科学的な手法を用いた反応機構の描画、を組み合わせ、反応素過程の動的挙動、律速段階の制御因子の理解に取り組む。さらに、マクロ特性 (合成速度、TOF、活性化エネルギー) を支配する active site, non-active site (働かない触媒粒子) が発現する機構の理解を目指す。

具体的に取り組む系としては、高活性で高効率なアンモニア (NH_3) 合成触媒の開発のための硬 X 線 XAFS を用いたキャラクタリゼーション、酸化セリウム (CeO_2) への水素吸着 (吸蔵) による Ce の酸化という一見不思議な Ce の価数変化の反応機構解明、を設定した。また、関連する内容も含めてプロジェクトを進めていくこととした。

前者は数年前から東工大の細野教授らを中心とした JST ACCEL プロジェクト「エレクトライドの物質科学と応用展開」に本 CIQuS プロジェクト所内メンバーである KEK 物構研の阿部、丹羽らが参画し、北野准教授 (東工大) らと連携して取り組んできたものである。これを本 CIQuS プロジェクトとしても発展的に取り組むことで、高活性なアンモニア (NH_3) 合成触媒の理解を中心に進めていく。

後者は、マルチビームで取り組むことを見据え、朝倉教授 (北大) らの助言も受け、「CeO_{2-x} が水素で酸化される」という一見不思議な興味深い現象の理解に取り組む。Freund 教授 (Fritz-Haber-Institut) らの報告によると、この現象は表面特異的であると結論付けられている [1] が、その機構の詳細は不明な部分も多い。そこでこの現象について物構研の量子ビーム (放射光、低速陽電子、中性子、ミュオン) を用いたマルチプローブ研究で解明したいと考えている。鍵と見ている現象は、H_2 吸着により Ce が Ce(III) から Ce(IV) に酸化される “通常 “とは逆の Ce の価数変化、系の内部と表面での Ce の挙動の違い、である。また、吸着した H_2 の反応への関与と取り得る化学状態も興味深い。

アンモニア (NH_3) 合成触媒の XAFS を用いた評価、解析では継続的に XAFS 実験を実施し、順調に進展している。大気中で安定なカルシウムシアナミド ($CaCN_2$) に担持されたルテニウム (Ru) 触媒が、効率的かつ安定にアンモニア合成および分解の触媒活性を示すこと [2]、ランタン酸水素化物に担持した Ru 触媒 ($Ru/LaH_{3-2x}O_x$) の酸化ランタン担持 Ru 触媒 (Ru/La_2O_3) より 100 K 以上低い活性発現 [3]、および関連研究

[4] の報告をした。

CeO_{2-x} への H_2 による Ce の酸化反応の機構解明に向けて、まず低速陽電子を利用した実験を進めることとし、望月助教（KEK 物構研）と連携して進めた。この反応がこれまでの研究から表面特異的と結論付けられていることから、低速陽電子を用いた実験が最適と考えられるためである。表面超敏感な構造解析法である、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD, Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction) を用いることを想定し、研究環境の構築を進めた。

今年度は、綺麗な CeO_2(111) 薄膜を何らかの単結晶基板上に作製するための環境整備、それを用いた良好な CeO_2(111) 薄膜作製、を行った。今後の TRHEPD 実験のため、CeO_2(111) 薄膜作製チェンバーから TRHEPD 測定チェンバーへは、大気非曝露で移送できる必要がある。そのため、超高真空維持型ベッセル、試料交換ロードロックを備えたチェンバーを用いた(図 1)。CeO_2(111) 薄膜作製に用いる単結晶基板は、アニール温度など諸条件を検討し、Ru(0001) を用いることとした。CeO_2(111) 薄膜作製のため、EB 加熱式 Ce 蒸着源、水晶振動子膜厚計、放射温度計、等を整備した。

RHEED を備えた試料作製チェンバーを用いて、Ru(0001) 単結晶基板の表面清浄化および CeO_2 薄膜作製の条件出しを行った。500 V の

図1：低速陽電子テストホールの薄膜試料作製チェンバー。

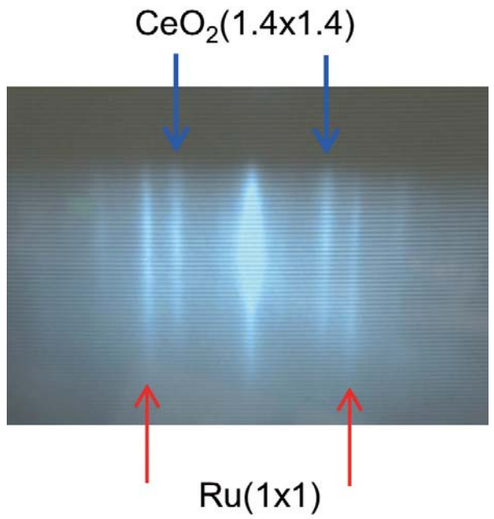


図 2 : Ru(0001) 単結晶基板に CeO_2 薄膜を作製中の RHEED 像。CeO_2 薄膜由来のストリークが基板由来のものと同程度の強度で見えてきている。

Ar+ スパッタ、700℃で 10 分のアニールを数回繰り返すことで再現性良く清浄表面が得られた。ここに、成膜条件を検討し、酸素分圧 $P(O_2)$ = 3x10^{-5} Pa、基板温度 250℃で Ce 蒸着したところ、CeO_2 由来のストリークが観測され、CeO_2(111) 薄膜が作製できていることが確認できた（図 2)。さらに、数層作製した CeO_2(111) 薄膜試料を、超高真空下、高温保持することで酸素欠損した CeO_{2-x}(111) 由来のストリークが確認できた。

今後、より結晶性、平坦性の高い CeO_{2-x}(111) 薄膜試料の作製を行い、TRHEPD 実験に臨みたい。硬 X 線” XAFS” で表面観察するための手法開発 [5] も進めており、多面的に本プロジェクトを進めて行きたい。

なお、低速陽電子にかかる内容は所内提案型研究課題「TRHEPD マルチプローブユースのための試料準備チェンバ整備」（プロジェクトリーダー：望月 出海）と連携して実施した。

引用文献

[1] Z. Li, K. Werner, K. Qian, R. You, A. Plucienik, A. Jia, L. Wu, L. Zhang, H. Pan, H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, W. Huang, H.-J. Freund, Angew. Chem. Int. Ed. **58**, 14686-14693 (2019).

[2] K. Kishida, M. Kitano, M. Sasase, P. V. Sushko, H. Abe, Y. Niwa, K. Ogasawara, T. Yokoyama, and H. Hosono, ACS Appl. Energy Mater. **3** 6573-6582 (2020).

[3] K. Ooya, J. Li, K. Fukui, S. Iimura, T. Nakao, K. Ogasawara, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, and H. Hosono, Adv. Energy Mater. **11** 2003723(12pages) (2021).

[4] Y. Lu, T.-N. Ye, S.-W. Park, J. Li, M. Sasase, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, and H. Hosono, ACS Catal. **10**, 14366-14374 (2020).

[5] H. Abe, Y. Niwa, and M. Kimura, Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 24974-24977 (2020).

#07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測

プロジェクトリーダー：一柳 光平，丹羽 尉博

物質の破壊現象は原子レベルからマクロスケールまでの空間的な階層構造を持つ。加えて破壊が始まってからの経過時間によってもそのメカニズムが異なる。本プロジェクトは社会インフラ構造材料の安全性をマネジメントするための知見を得ることを目的としている。そのために材料の破壊と高機能化のメカニズム解明をテーマとし、破壊そのものの発生メカニズムと進展を明らかにすること、および破壊 / 劣化に強い高強度、高耐久材料開発に繋がる相変態メカニズムの解明に取り組んでいる。いずれのテーマも材料の空間的かつ時間的な階層構造を適切な手法で観察し、現象の初期構造から終焉に至るまでの途中経過を時空間のマルチスケールで理解することが極めて重要になる。そのために放射光 X 線を用いた時間分解計測による破壊や変態中での動的なミクロ構造解析と、イメージングおよび中性子ブラックエッジ法などを用いた非破壊測定による材料の内部可視化を行い構造材料の破壊と機能発現メカニズムを時空間のマルチスケールで明らかにしている。

【鋼の相変態プロセスの解明】

社会インフラ材料として広く用いられている鋼の信頼性向上は安全、安心な社会の実現に不可欠である。鋼は鉄と炭素の合金で、温度と炭素濃度により安定相の結晶構造や磁気的性質が異なる（相変態）。その変態を利用し、高温状態から冷却する速度を調節して冷却すると、硬さなどの機械的性質を変化させることができる。このように変態によって形成される金属組織は鋼の化学組成と冷却速度によって影響を受けるため、鉄鋼材料の材質制御のためには連続冷却の際の変態特性を理解することが極めて重要である。我々はこれまで Dispersive XAFS（DXAFS）とレーザーとを組み合わせたシステムを用い、鉄、鋼の急速昇温過程における温度誘起構造相転移をリアルタイムで計測することによって、昇温時の相転移のメカニズムを速度論的に解明する取組を行ってきた。しかしながら鉄鋼材料の機械的性質を決定する最も重要なプロセスは鋼の冷却過程である。これまで平衡状態での XRD や TEM 観察による冷却時の組織を観察する試みは多く実施されているが、冷却プロセス中の鋼をリアルタイムで観察した例はほとんど無い。そこで時間分解 DXAFS と鋼を相変態温度まで昇温するためのレーザーとを組み合わせたシステムを開発し、自然放冷過程におけるオーステナイト（γ -Fe, fcc 構造）からフェライト（α -Fe, bcc 構造）への鉄の相変態過程をミリ秒の時間分解能で動的に観察した（図 1）。冷却によるγ -Fe からα -Fe への相変態過程での XAFS スペクトルの変化から、純鉄は相変態速度が最も遅く、炭素量 1.24% の鋼が最も速い結果となった。また純鉄のγ -Fe からα -Fe への相変態は鉄に関して一次で変態が進行し、オーステナイトとフェライトの 2 相がひとつの素過程で変態した。一方で炭素を含む二種類ではいずれもオーステナイト単相からオーステナイトおよびフェライトの 2 相への相分離が起こっていることが明らかになった [1]。各試料で冷却が開始されても相変態が始まらない不感時間（incubation time）が確認された。炭素含有量の違いによる incubation time の違いはそれぞれの相変態での 2 相への分離とセメンタイト（Fe_3C）生成する核となるサイトへの炭素の拡散距離の違いと考えられる。この結果は XAFS を用いて局所構造（short range order）の時間発展から相変態の様相を明らかにしようとした初めての試みであり、これまでに例がない。しかしながら冷却過程が自然放冷であり、硬い鉄の相であるマルテンサイト変態を引き起こす冷却速度に至っていない。そこで迅速に試料を冷却するため、CIQuS 予算で冷却窒素ガス吹付装置を導入し、冷却システムの構築を計画している（図 2）。80K の窒素ガスを吹き付けた状態でレーザーにより試料をγ -Fe まで相変態させ、レーザー照射を停止することで一気に冷却する。これによりマルテンサイト変態を引き起こしその過程を動的に観察することでマルテンサイト変態のメカニズムを明らかにする。

【中性子・放射光による衝撃破壊現象の解明に向けた検討】

我々のグループでは中性子を用いた衝撃破壊材料の精密な評価法を検討している。高速衝突や高エネルギーの局在化により衝撃波が発生し、その衝撃波による相互作用によって材料内部に高速で引張破壊（スポール破壊）が生じることが知られている。スポール破壊は内部破壊であり、破壊領域を観測するためには試料を切断する必要がある。電子顕微鏡による破壊領域の観測や放射光 X 線による歪み量の解析するために切断し加工を行っていた。金属材料などでは、破壊試験体の切断による温度上昇によって歪みが解放されてしまうなどの問題がある。そのための真の精密な歪み量や転位密度を評価するためにはスポール破壊した試験体を非破壊で測定する必要がある。そこでスポール破壊した試験材料を中性子ブラックエッジ回折法により非破壊で測定することでより精密な歪み量や転位密度の評価とスポール破壊現象の解明につながると考えている。

現在、JAEA、JAXA、防衛大学校との共同研究によりアルミニウム試料のスポール破壊したアルミニウム試験体の準備を行った。JAXA の二段式軽ガス銃を用い（図 3）、φ 3.2 mm のアルミ球を、焼鈍処理をした厚み約 20 mm のアル

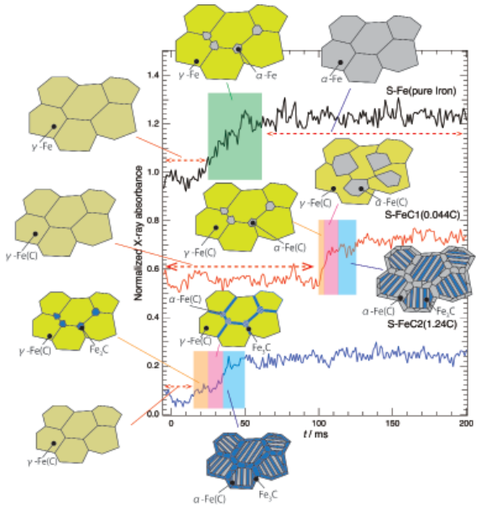


図1：DXAFS によって観測した自然冷却時における純鉄（γ -Fe(FCC) からα -Fe(BCC)）と炭素量が異なる鋼、オーステナイト（γ -Fe(FCC)）からフェライト（α -Fe(BCC)）の相変態過程。炭素の有無、含有量によって相変態の開始時間、速度などが異なることが明らかになった。

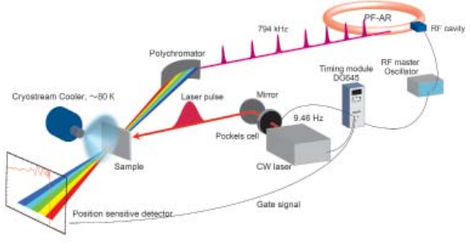


図 2：吹き付け型冷却装置を組み込んだ時間分解 DXAFS 測定装置

図 3：JAXA の2段式軽ガス銃

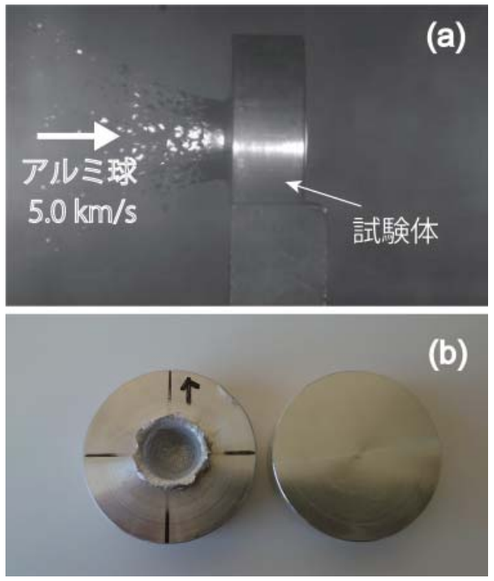


図 4 : (a) 5 km/s のアルミ球をアルミ試験体に衝突した瞬間 , (b) 衝突後のアルミ試験体の正面と裏面の写真

ミニウム材料 (99.99%) に約 5 km/sで衝突させた。図 4 にスポール破壊したアルミニウム試験体を示す。今年度中にスポール破壊したアルミニウム試験体の中性子回折測定を行う予定である。今後、我々のグループでは中性子と放射光を用いたマルチプローブによりスポール破壊現象の新規評価法の確立を行い、高速衝突現象による破壊現象の解明を行う。

引用文献

[1] Y. Niwa, K. Takahashi, K. Ichiyanagi, M. Kimura, Materials Transactions, **62**(2), 155-160 (2021).

#08 高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化

プロジェクトリーダー：木村 正雄

リチウムイオン電池の合剤電極は、様々な化学種から構成されており、充放電サイクルによりその化学種の化学状態が複雑に変化することが、X 線顕微鏡等を用いた研究により報告されている [例えば 1,2]。

充放電サイクルにおける化学状態の変化と電池性能の関係を理解するためには、nm ～ mm に渡るマルチスケールでの観察が必要となる。高エネ機構・物質構造科学研究所ではここ数年様々な X 線顕微鏡の整備に力を入れており [3-8]、それらを活用して、X 線吸収分光 (XAS) を用いたリチウムイオン電池のマルチスケール観察、特に数 10nmでのオペランド観察を目標として取り組みを進めている。

「$LiCoO_2$/ 1M $LiPF_6$ /EC:DMC / Li 箔」の構成の小型電池を作製しX線を透過できる窓をつけることにより、オペランド観察を試みた。小型電池をアルミラミネートで密閉し、2 mmΦの窓が開いた PEEK 板で挟み込み、透過法で XAS 測定 (XANES スペクトル) を行った [9]。

(A) マクロスケールの測定は、1 mmΦのX 線を用いて 高エネ機構 / 物構研 /PF の BL-9C で、標準的な quick-XAS(透過法) で実施した。

(B) セミミクロの測定は、20 μmΦのX 線を用いて 同 BL-15A1 にて試料をスキャンさせながらXAS(透過法) 測定を on-the-fly mode で実施した。500 μm^2 の視野での XAS 測定を、Co K-edgeでの XANES スペクトルが特徴的なエネルギー 7-10 点について測定した (測定時間＝約 40 分)。

(C) さらにナノスケールの測定を実施するために、PF-AR の NW2A にて、透過型 X 線顕微鏡 [5-8] (nanoscopic SR X-CT、図 1) を用いて測定した。挿入光源(アンジュレーター) からの放射光(X 線) をモノクロメータで単色化した後にミラーで集光し、スリットで成形して仮想光源としている。そのスリット位置 (仮想光源) からのX 線をガラスキャピラリーで集光して試料に照射し、試料を透過したX線をフレネルゾーンプレートで拡大する。

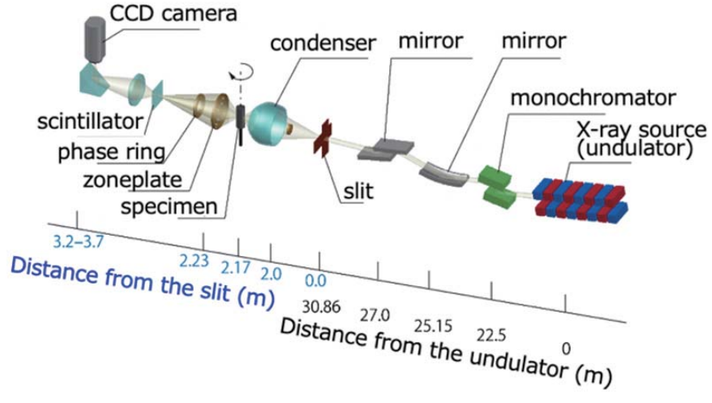


図1 : PF-AR NW2A に設置した nanoscopic SR X-CT 顕微鏡の概要。黒数字は光源からの距離、青数字は仮想光源スリットからの距離を示す(表示は linearでないことに注意)。

そのX線像をシンチレータにより光学像に変換した後に、更に光学レンズで拡大して、CCDカメラで計測する。X線光学素子（レンズ）と光学レンズの組み合わせにより、最高で約50nmでの高空間分解能での測定が可能である。セミミクロの測定と同様に、Co K-edge周りのエネルギー数点について、2次元の透過XAS測定、及び試料を回転（回転角度= 0 ～± 65°）させた3次元のX-CTモードでのXAS測定を実施した（測定時間：2D= 約20分、3D= 数時間）。

マクロ測定により得られたCo K-edgeのXANESスペクトルの変化例を図2に示す。充放電による$Co(III) \rightleftarrows Co(IV)$の変化が観察され既報告の結果と一致する。小型電池を用いたオペランドXAS測定が正しく行われていることを確認した。

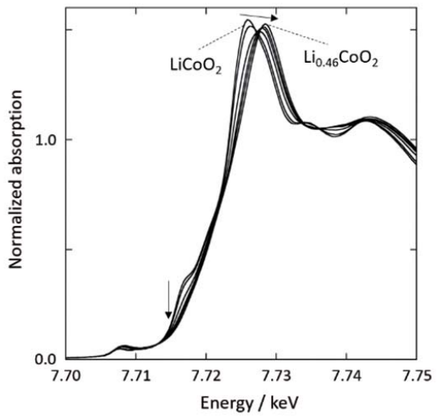


図2：充放電によるCo K-edgeでのXANESスペクトルの変化

セミミクロスケールでの各ピクセルのXAS測定結果は、マクロスケールの標準スペクトルの線形結合として解析した。サイクリックボルタンメトリーの測定値で、Li_xCoO_2 (x=1, 0.6)に相当するスペクトルを標準スペクトルとして、XASスペクトルの解析に用いた。

充電時の測定結果を図3に示す。周りに較べて化学状態が先行して変わる部分（例えば青色の実線矢印）が、不均一に観察された。また充放電による化学状態の変化が少ない部分（例えば青色の点線矢印）もあった。即ち、mmオーダーの平均的なスペトル変化では分からない活性化学種の不均一がセミマクロ（～20 μm）スケールでも存在することが明らかになった。

そこで引き続きナノスケールでの観察を実施し、電極を構成する酸化物粒子（数μm）によって、充放電に伴いCoの価数が変化するものとしないものがあることがわかりつつある。逆に、ナノスケールでの観察では観察視野（FOV: field of view）が限定されるために、電池全体の代表的な視野を正しく観察できているかに留意する必要がある。そのため、二次元のmosaic scanning(FOVを重ねて広い領域を測定するモード）での観察をした上でFOVを選定するなどの工夫を進めている。また、ナノスケールでの観察は1測定にも時間がかかり、ひとつの充放電サイクルでの測定は数時間以上となる。そのため、窓付きの特製の小型電池が安定して動作しないことが多々あり、実験に苦戦している。特に、窓付きの小型電池では、X線により測定するFOVが、電池全体に締める割合は2割程度である。

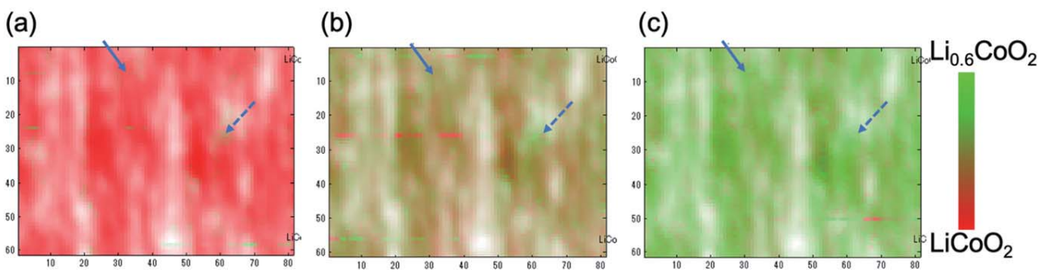


図3：充電時のCoの化学状態マッピング。(a)0 C, (b) 0.2 C, (c) 0.4C

そのため、測定されているFOVの状態が、電池全体の電気化学的手法により計測にされているものと一致しているかどうかについて、慎重な判断が必要になることもわかりつつある。

充放電サイクルにおけるリチウムイオン電池の合剤電極の化学状態のマルチスケール観察の取り組みを進めている。マクロ～セミミクロスケールでの不均一性の可視化については、一定の結果を得ているものの、ナノスケールでの観察では苦戦中である。今後、オペランド測定用の特製の小型電池の改良を進める一方、ex situでの不均一性の測定も含めて、リチウムイオン電池内の活性化学種の可視化を進めていきたい。

謝辞

放射光実験は、PF-PAC課題番号2019S2-002で実施した。また本研究の一部はJSPS科研費JP 19H00834の助成を受けたものです。

本プロジェクトの参加メンバー

【KEK物構研】木村 正雄 *、君島 堅一 *、武市 泰男 *、丹羽 尉博 *、小野 寛太、大友 季哉、神山 崇

【連係メンバー】（京都大学）渡邊 稔樹 *、内山 智貴 *、内本 喜晴 *、（京都大学）増田 卓也

（* は、本報告に関係するメンバー）

参照文献

[1] M. Katayama, et al., J. Power Souces, **269**, (2014) 994.

[2] T. Nakamura, et al., J. Phys. Chem. C, **121**, (2017) 2118.

[3] Y. Takeichi, et al., Rev Sci Instrum, **87** (2016) 013704. DOI: 10.1063/1.4940409

[4] Y. Takeichi, et al., Microsc. Microanal., **24** (2018) 484.

[5] T. Watanabe, et al., Microsc. Microanal., **24** (2018) 432.

[6] Y. Niwa, et al., AIP Conf Proc, **2054** (2019) 050003. DOI: 10.1063/1.5084621

[7] M. Kimura, et al., The Chemical Record, **19** (2019) 1462. DOI: 10.1002/tcr.201800203.

[8] M. Kimura, et al., Sci. Rep. **9** (2019) 19300, DOI: 10.1038/s41598-019-55904-2.

[9] 渡邊ら、第22回XAFS討論会 (2019).

#09 高速光応答材料における動的機能性の可視化

プロジェクトリーダー：野澤 俊介

本プロジェクトでは、触媒材料や高速スイッチング材料等の高速応答材料についてその機能性が発現していく過程を、量子ビームを用いて可視化することを試みている。２０２０年度にはJST-CREST「ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学 CO_2 還元」がスタートし、量子ビームを用いたマルチプローブ研究を実施している。本研究では、高選択的かつ高速で CO_2 を還元する新しい電気化学触媒の創出を目的としている。触媒構成物質としてヒドリド含有酸化物群 [1] に着目し、マルチプローブ研究活用してそれらの構成イオンを制御することで最適な担体を探索する。さらには、第二成分として遷移金属種をヒドリド含有酸化物上に添加し、量子ビームを用いた化学状態分析を駆使しながら、目的生成物に対する選択率と反応速度を向上させる（図1）。触媒開発と連動して、動作中の触媒の様子をリアルタイムで捉える量子ビームを用いた新しい分光計測手法の開発にも取り組み、機能性と安定性を兼ね備えた電気触媒系の創生を試みる。

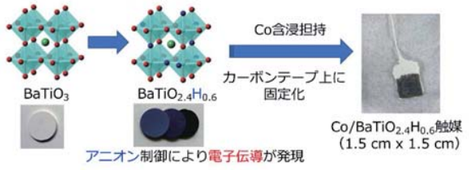


図1：ヒドリド含有酸化物 $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ を用いた高選択的電気化学 CO_2 還元

X 線を用いた測定手法は主に XAFS を想定している。局所構造・電子状態の視点から高い触媒特性が得られる金属ナノ粒子 / ヒドリド含有酸化物複合体の調製条件を特定する [2,3]。また、ヒドリド構造についても中性子回折を用いた可視化を試みる。図2に Co 種担持 $BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ の XAFS を用いた測定結果を示す。本測定ではバックグラウンド源となるヒドリド含有酸化物に対して、Co 種の担持量は 10 wt% だが、Co の蛍光成分のみを検出して XAFS を測定することで、Co の酸化状態や局所構造を明確に測定できている。ヒドリド含有酸化物に含まれる重元素の吸収端に対して XAFS 測定を行えば、ヒドリド含有酸化物の局所構造・電子状態の情報も同様に得ることができる。プロジェクトの初期段階において的確に試料の合成方法を最適化していくためには、このようなマルチビーム測定による化学状態分析のフィードバックが重要である。

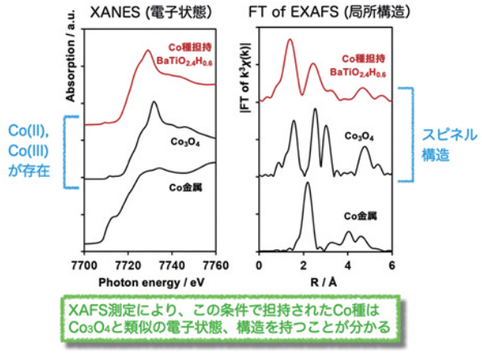


図 2：$Co/BaTiO_{2.4}H_{0.6}$ の XAFS を用いた化学状態分析

また、安定して動作する電気触媒系を構築するために、電気化学触媒反応下における in situ 測定も予定している。一般的に利用されている汎用の電気化学セルを X 線、中性子を用いた in-situ 測定用に改造することで、電極触媒反応下においても化学状態分析を実施することが可能となる。

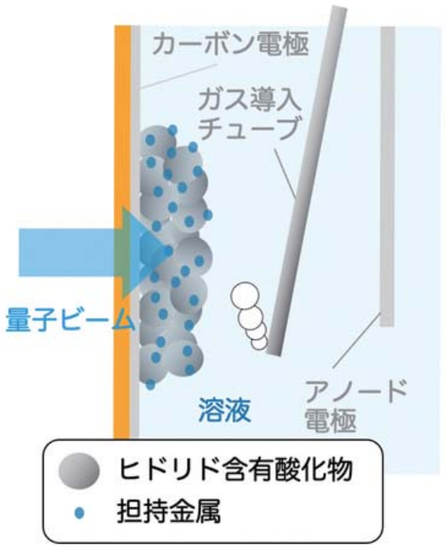


図 3：電気化学 CO_2 還元反応条件下における in-situ 測定の概念図

図3に in situ 測定の概念図を示す。電極背面に設置した窓から量子ビームをサンプルに当て、XAFS 測定では蛍光 X 線を、中性子回折では回折を検出する。

ガス導入チューブを使い CO_2 をバブリングすることで、CO_2 反応条件下における触媒系の化学状態変化を追跡する。ここで Ar をバブリングすれば、電極反応が進行しない不活性状態時の in situ 測定を行うことができるため、触媒反応前に起こる担持金属の酸化還元反応についても検証を行っていく。

図 4：XAFS ビームラインにおける in-situ 電気化学測定

このようなマルチビーム in situ 測定による電気化学反応過程の化学状態分析（図4）は、プロジェクト後半において電気化学触媒系の反応特性や安定性などを最適化する際に必須である。

引用文献

[1] Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. eun Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama* “An oxyhydride of $BaTiO_3$ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity” , Nat. Mater., **11**, (2012), 507-511.

[2] K. Maeda*, K. Ishimaki, M. Okazaki, T. Kanazawa, D. Lu, S. Nozawa, H. Kato, M. Kakihana, “Cobalt Oxide Nanoclusters on Rutile Titania as Bifunctional Units for Water Oxidation Catalysis and Visible-Light-Absorption: Understanding the Structure–Activity Relationship. ACS Appl. Mater. Interfaces, **9**, (2017), 6114–6122.

[3] T. Kanazawa, K. Kato, R. Yamaguchi, T. Uchiyama, D. Lu, S. Nozawa, A. Yamakata, Y. Uchimoto, K. Maeda*, Cobalt Aluminate Spinel as a Cocatalyst for Photocatalytic Oxidation of Water: Significant Hole-Trapping Effect. ACS Catal., **10**, (2020), 4960–4966.

#10 地球／惑星の過去の履歴を知る（水 , 炭素）／環境／資源

プロジェクトリーダー：武市 泰男，木村 正雄

地球上や宇宙空間も含む自然界に存在する物質は、本質的に不均一である。これは元素分布や結晶構造だけでなく化学状態についても同様で、有機物中の炭素の官能基や鉱物中の金属の価数、およびその分布は、それぞれの物質が辿ってきた温度、圧力などの環境を推定する重要な情報源であり、学術研究に不可欠な要素である。一方、自然界から採掘した石炭・鉄鉱石など資源ベースの材料は工業的に広く用いられており、不均一な化学状態は工業プロセス材料としての優劣、最終製品の性能に大きな影響を与えるため、工業的にも非常に重要な情報である。

従来、これらの物質の化学状態に関する議論は、地球外物質、環境化学物質、工業材料などとして個別の分野で扱われ、それぞれのコンテキストで理解されてきた。本テーマでは、物質中の化学状態とその分布を可視化し、そこで生じた化学状態変化の履歴を共通言語として、地球外物質や採掘資源ベースの工業材料を横断的に取り扱うための総括的なアプローチを行っている。これにより、単に一方で得られた知見が他方でも有効である、といったケースだけでなく、天然物・資源・材料の挙動を決める鍵となることが多い炭素や鉄といった主要な元素のふるまいを統合的に理解し、地球外物質の履歴の解明や、工業プロセスの改善へと生かすことを目指している。

鉄や炭素といった元素の化学状態とその分布を明らかにするには、放射光 X 線を用いたイメージング手法に X 線吸収分光の原理を組み合わせた「X 線顕微分光」の分析が非常に有用である。我々はこれまで、表 1 に示すナノからマイクロまでさまざまなスケールの X 線顕微分光手法を開発・展開してきた。本研究で対象とする自然界の物質の不均一性、化学状態の分布はナノからミリまでさまざまであり、対象物質の構成元素、想定する不均一のスケール、二次元あるいは三次元といった条件に応じて、これらの手法を使い分けている。また、同一の物質を異なる手法で観察した際にも、単に異なる情報が得られるというだけでなく、個々の化学反応をナノスケールで観察し、その伝播をより広域で捉えるといった統合的な理解が可能になる [1]。

軟 X 線領域の走査型透過 X 線顕微鏡 (scanning transmission X-ray microscopy: STXM) は、炭素の官能基や鉄の価数を識別した二次元ナノ構造を可視化することができる強力な手法であり [2,3]、これまでもさまざまな材料の分析に利用されてきた。STXM が対象とする元素のうち、特に 3d 遷移金属はさまざまな価数を取りうる。そのため、風化や空気酸化の影響を受けた場合には、物質が本来もつ化学状態を保持していない可能性が残る。そこで、大気非暴露での試料投入・STXM 分析を可能にするシステムを開発した。STXM は透過型の測定手法であり、集束イオンビームなどの加工法を用いて数十～数百 nm 厚の薄片に加工して分析を行う。本システムでは、PF で保有する集束イオンビーム装置に試料を投入し、加工後にケースに封入して運搬、STXM 装置に投入するところまでをすべてアルゴン雰囲気中で行えるよう、集束イオンビームや STXM 装置にグローブボックスを取り付けた（図 1）。STXM 装置のグローブボックスでは酸素濃度や露点をモニターし、酸素や水による酸化の可能性を排除した状態で測定が可能になった。

今後、本システムを用いて、地球環境での風化を経ていない地球外物質や、化学反応プロセス中から取り出した物質の分析を行う予定である。また、二次電池材料など CIQuS 他テーマを含むさまざまな化学反応プロセス材料について、大気酸化を受けない状態での化学状態観察に利用していく。

さらに、バルクの XAFS 分析、ミュオン特性 X 線分析といった試料全体の情報を得る手法と組み合わせることで、試料中で起きている、あるいは過去に起きた化学反応を多角的に追跡する。

また、硬 X 線領域での X 線顕微分光法を用いると、鉱物等の金属元素の化学状態分布を可視化することができる。例えば、XAFS-CT 装置を用いるとセラミック中の希土類元素の化学状態分布を 50 nm の分解能で三次元観察することが可能であり、化学反応プロセスの履歴を推測することができる [4]。XAS イメージング法を用いると、mm から cm の広視野で金属元素の化学状態分布を観察できる。これらの手法は、今後地中や海底深部から採取された鉱物試料の観察に利用し、過去の反応履歴を明らかにしていく予定である。

表 1. 本研究で取り扱う X 線顕微分光法群

手法名	設置場所	イメージング法	空間分解能	特徴
走査型透過 X 線顕微鏡	PF BL-19A	FZP 集光・試料走査	30 nm	軽元素
セミマイクロプローブ XAFS	PF BL-15A1	ミラー集光・試料走査	20 μm	XRF, XRD
XAFS-CT	PF-AR NW2A	FZP 拡大投影	50 nm	三次元
XAS イメージング	PF-AR NW2A	直接投影	7 μm	高速

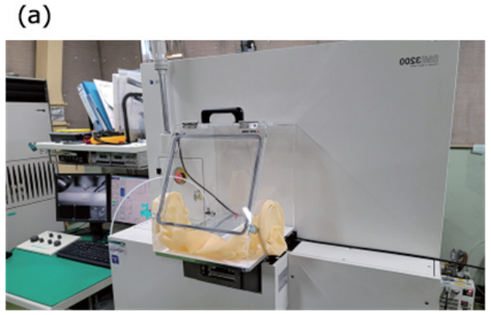


図1：(a) 集束イオンビーム装置に試料投入・取り出し用の簡易グローブボックスを取り付けた様子。(b) STXM 装置取り付けたグローブボックスのモデル図。

引用文献

[1] M. Kimura et al., Chem. Rec. **19**, 1462 (2019).

[2] 武市泰男 ,「走査型透過 X 線顕微鏡」日本表面真空学会 編 , 表面科学ハンドブック (朝倉書店 , 2021).

[3] Y. Takeichi et al., Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).

[4] Y. Takeichi et al., Microsc. Microanal. **24**, 484 (2018).

#11 量子ビームを用いた食品科学（QBFS, Quantum Beam Food Science）

プロジェクトリーダー：山田 悟史，阿部 仁

調理は人間固有の能力であると考えられている（ただし、サルが海水で芋を洗い、塩味をつける「芋洗い行動」が世代間で引き継がれることは報告されている [1]）。人間は、食品を加工することによって調理を行い、その技術は経験則により発展してきた。一方、今日ではその調理過程を科学によって理解することが可能である。具体的には、加水分解、乳化、ゲル化、結晶化、ガラス化など、その背景にある科学的現象は枚挙に暇がない。もちろん、数千年かけて積み重ねてきた経験則は、数多の教師データの学習により生まれたものであり、一筋縄では理解できない。しかし、中には正確とは言えないものもあり、科学による検証もまた重要であると言える（例えば「煮物は冷める時に味がしみる」と言われるが、本来は温度が高い方が熱拡散によって味は浸透しやすく [2]、煮崩れ防止などの観点も含んだ格言であると推測される）。また、調理過程の科学的な理解が加工食品の品質向上や、調理方法の開発にも繋がっている。

ただし、食品は構成要素が非常に多い超複雑系であり、それを支配するメカニズムもまた非常に複雑である。具体的な例として、マヨネーズの例を図 1 に示す。まず、マヨネーズは目視で観察可能なマクロスケールでは均一に見えるが、顕微鏡スケールでは数十～数百 μm 程度の油滴が水中に分散している、いわゆる水中油滴エマルションであり、ミクロ相分離した不均一系である。この際、卵黄に含まれるレシチンが乳化剤の役割を果たし、界面エネルギーを減少させることによって系を安定化させているが、作成の際に卵黄に少しずつ油を加えないとマクロに相分離してしまったり、作成後も冷やすと油が針状結晶を形成して隣接する油滴と融合し、不安定化したりと、様々な準安定系特有の現象を示す。

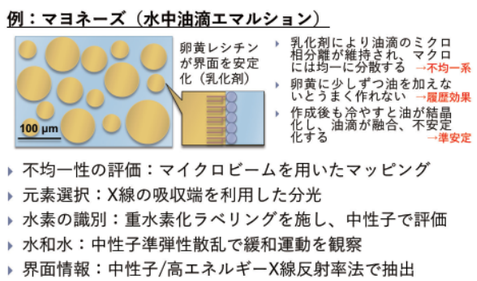


図1：量子ビームの食品への応用例（マヨネーズ）

このような系に対して、一側面だけを見ていてもその全容を理解することはできない。そこで、我々は複数の量子ビームと手法を組み合わせて情報を抽出し、その全容を明らかにするために「量子ビームを用いた食品科学（QBFS, Quantum Beam Food Science）」プロジェクトを立ち上げた。例えば、幅広い構造階層性を評価する際には、分子とその集合体は回折や小角散乱で、組織構造はマイクロビームで調べることが有効である。また、水の分布やダイナミクスは中性子による同位体置換法や非弾性散乱が有効であるし、X 線の吸収端を用いることで元素選択的な評価も可能である。他にも、反射率法を用いることで表面・界面の情報のみを抽出することができるなど、測定対象に合わせてプローブや手法を適切に組み合わせることで、幅広い情報を得ることが可能である。実際、これまでにも量子ビームを用いた食品科学は行われており、本プロジェクトメンバーは小角 / 高角散乱、X 線吸収端微細構造、中性子準弾性散乱、中性子反射率法などを用いて以下のような研究を行ってきた。

- チョコレート中に含まれる油脂（ココアバター）について、工業的に有利な結晶型である V 型の成長が、温度変化のレートの最適化やずり流動により促進されることが X 線回折および中性子反射率により明らかになった。[3,4]
- 牛乳の主成分であるカゼインミセルの構造、およびそれを加工することによって得られるチーズが熟成される際にカゼインカルシウムペプチド、乳脂肪結晶といった要素が構造変化する様子を X 線小角散乱により観察した [5]。
- 小麦の主要タンパク質の一つであるグリアジンの水溶液および水和凝集体について、濃度変化に伴う集合構造の遷移を SAXS により解析し、小麦粉生地の物性改善を通じて食品品質の向上や加工性の改善への寄与が期待される結果が得られた [6]。
- X 線小角 / 高角散乱と FT-IR 測定を組み合わせてわらび餅の形成過程観察を行い、デンプン中のアミロペクチン分子が広がっていきネットワークを作る様子を観察することに成功した [7]。
- ほうれん草に大量にカルシウムが含まれているにも関わらず、吸収される量がわずか 5% しかないという現象に対し、溶解度が低いシュウ酸カルシウムとして存在していることが原因であることを明らかにした [8]。
- 干し芋の乾燥時間と熱力学特性および中性子準弾性散乱から評価できる水の運動性の相関を評価し、乾燥が進むほど水分子の結晶化が阻害され、干し芋がガラス化することを明らかにした [9]。

一方、これらは確かに量子ビームを活用した研究ではあるが、残念ながら主に単一の量子ビームの手法に基づく研究であった。そこで、本プロジェクトではこれをさらに深化させ、複数の量子ビーム・実験手法を用いて多面的に評価することを目指している。そのためにはプロジェクト内で共通の課題を抽出し、それに対してハードやソフトを整備し、プロトコルを確立することが理想的な方法である。しかし、食品の測定対象とそこで発現する現象は非常に幅が広いため、まずはそれを分類し、個々の環境整備を行うというアプローチで活動を進めている。この方針も基づき、初年度にあたる 2020 年度は湿度に着目して試料環境の整備を行った。

食品が「湿気る」ことにより食感が変化することは、我々の日常生活において良く見られる現象であろう。この食感の変化は、食品のガラス転移と関連していることが知られている。すなわち、高湿度下において食品が吸湿すると、水が可塑剤として働き、ガラス転移温度が減少する。これにより、ガラス転移温度が室温を下回ると、食品はゴム状態へと転移し、例えばサクサクした食感のクッキーがねっとりとした食感へと変化する。これを防ぐために、添加剤を加えてガラス転移温度を上げ、サクサクした食感を保つなどの工夫が行われている。また、食品のガラス化は長期保存にも重要であり、世界一硬い食品と言われている鰹節もガラスであることが知られている。また本プロジェクトで研究している干し芋も乾燥させることによってサツマイモをガラス化させ、長期保存を可能にしている。

そこで、本プロジェクトでは工業試験で用いられる、80℃ -80%RH まで到達可能な高温加湿装置を導入した。この装置は J-PARC MLF で既に導入されている装置で、PF でも同じ実験環境を実現することにより、マルチプローブ実験へとつなげることを計画している（もちろん、食品以外の実験にも活用が可能である）。また、調理方法の一つとして高温多湿下で蒸す方法も広く用いられている。通常の蒸し器では水を沸騰させるため 100℃以上の水蒸気を用いて蒸し調理を行うが、近年は 70℃程度で蒸し調理を行う調理方法が提案されており、調理中の食材の変化を in-situ で観測可能になると期待できる。

これまで、食品科学の分野において主流となっていた測定手法は我々が実際に感じること

ができる、マクロスコピックな物性の評価であった。これに対し、量子ビームを用いた測定は主にミクロスコピックな構造を対象としており、空間スケールに大きな隔たりがある。しかし、マクロスコピックな物性の起源はミクロスコピックな構造にあることから、これらの架け橋となるような知見を得ることが、本プロジェクトの鍵になると考える。今後は、先述の調湿装置を活用したガラス転移や調理過程の研究を推進すると共に、食感と関連のあるレオロジー測定や加工のプロセスにも視野を広げ、量子ビームが食品科学においてもメジャーな測定手法となるよう、分野の開拓を行っていく計画である。

引用文献

[1] M. Kawai, Primates **6**, 1-30 (1965).

[2] 佐藤瑶子, 日本調理科学会誌 **47**, 119-125 (2014); 53, 74-80 (2020).

[3] L. Bayés-García *et al.*, CrystEngComm, **15**, 302-314 (2013).

[4] F. Nemoto *et al.*, JPS Conf. Proc. **33**, 11077 (2021).

[5] 那須田祐子ら、食品科学工学会誌 , **67**, 186-192 (2020).

[6] N. Sato *et al.*, J. Agric. Food. Chem., **63**, 8715-8721 (2015).

[7] A. Nagasaki *et al.*, Food Science and Nutrition, in press.

[8] H. Abe, Chem. Lett. **43**, 1841 (2014).

[9] H. Nakagawa *et al.*, Frontiers in Chemistry - Physical Chemistry and Chemical Physics, **7**, 731 (2019).

書とナノサイエンス～量子ビームで明らかにする墨の性質～

提案代表者：高木 秀彰

【イントロダクション】

人類は言葉を伝達し記録するために文字を発明した。古代では文字は石や板などに掘って記して伝達し、現代では鉛筆やインクを使って紙などに書き記してきた。日本では弥生時代に朝鮮半島を経由して中国文化である漢字が伝来した。その後、日本独自の文字である平仮名や片仮名が用いられるようになり、日本独自の文字文化が定着し、現代まで至る。

中国をはじめとする東洋文化圏では、書くことで文字の美しさを表そうとする芸術として書道が知られている。書道は主に毛筆と墨を使い、その特徴を生かして紙の上に文字を書く手法である。その書法には様々な方法が編み出され、長い歴史がある美術とみることができる。

書道において重要な用具である墨にも長い歴史があり、美術工芸品として取り扱われる場合がしばしばある。墨は、煤や膠、香料などを練り固めた固形墨や、これを硯で水とともに磨りおろして作った液体を差す。

墨のミクロ構造に関しては電子顕微鏡観察などから、墨の煤は数百～数十 nm 程度の粒子であり、疎水性の煤が親水性の膠でコーティングされたコロイド粒子である (図 1)[1,2]。詳細な構造に関しては科学な実験ではほとんど実証されておらず、伝承や経験則などの科学に依らない部分が非常に多い。

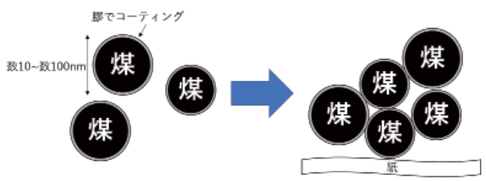


図 1 : 墨を水で溶いた墨汁の概念図。疎水性の煤は親水性の膠でコーティングされており、数 10nm ～数 100nm 程度の大きさである。

墨は主原料である煤の違いによって主にふたつの種類に分類される。松煙墨は松の木片を燃焼させたて得た煤で作製した墨であり、もう一つは土器に油を入れて灯芯をともし、土器の蓋についた煤から作製する油煙墨である。電子顕微鏡観察から油煙墨の煤のサイズはおおよそ均一であるのに対し、松煙墨は煤の粒子サイズは不均一である。粒形サイズがそろっていない松煙墨を使用すると、小さい粒子が紙上で拡散するために、松煙墨の方がにじみやすい。また、粒子のサイズが小さいほど筆を押し当てた位置から遠くに移動するために、サイズ分布を持つことで線が立体的な印象を与える。

このように墨の作製方法によって滲みなどの物性が異なることが経験的に分かっている。そこで 2020 年度はこの松煙墨と油煙墨のミクロ構造の違いを明らかにすることを目的として実験を行った。

【実験方法】

試料である松煙墨と油煙墨は明確に製法が記載された試料を使用した。松煙墨は墨運堂が市販する固形墨「陳玄」、油煙墨は同じく墨運堂が市販する「墨精」を使用した。固形墨をヤスリで削り出し、10wt% の水溶液を作製し、一週間攪拌した後に試料として使用した。墨液は直径 2mm の石英キャピラリーに入れ、パラフィンで封じた。

小角 X 線散乱実験は PF では小角分解能が足りないために、SPring-8 の SAXS ビームライン

BL40B2 にて行った。カメラ長は 4m、入射 X 線エネルギーは 10keV で行った。

【結果と考察】

図 2 に松煙墨 (青色四角) 及び油煙墨 (赤色丸) の SAXS プロファイルを示す。油煙墨と松煙墨で SAXS プロファイルにわずかな違いが観察されることが分かった。松煙墨の SAXS プロファイルでは低角側の立ち上がりが大きく、油煙墨では q = 0.2nm^{-1} 付近 (矢印) に松煙墨では観察されないショルダー状のピークが観察された。球状の Form factor で fitting を行うと、松煙墨では球の半径が 29nm、油煙墨が 28nm となり、松煙墨の方がわずかに大きいことが分かった。また fitting から得られた標準偏差は松煙墨で 7nm、油煙墨で 5.5nm となり、経験的に指摘されていたように油煙墨の方がサイズが揃っていることが分かった。詳細については今後凝集体モデルを用いた fitting から定量的な評価を行う。

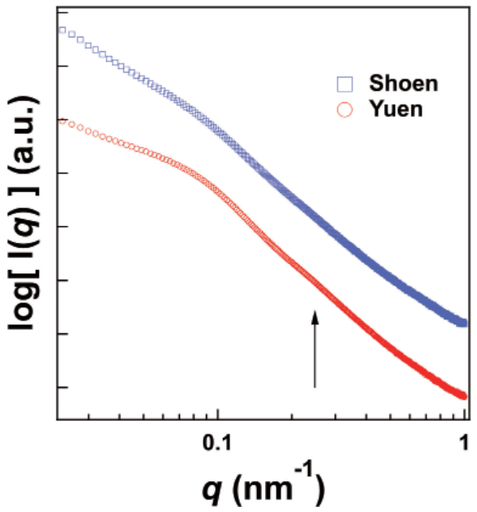


図 2 : 10wt.% の墨液の SAXS プロファイル。青色四角が松煙墨、赤色丸が油煙墨を示す。矢印は散乱ピークの位置を示す。

【まとめ】

2020 年度に行った実験から、油煙墨と松煙墨で SAXS プロファイルに違いがあり、これまで経験もしくは電子顕微鏡観察から指摘されていたように、油煙墨の方が粒子サイズが揃っていることが分かった。さらに詳細な構造情報に関しては現在解析中である。

引用文献

[1] B. Ichikawa, 奈良学芸大学紀要 , **5**, 95-97 (1955).
[2] B. Ichikawa, et al., 古文化財教育研究報告 , **4**, 1-5 (1975).

量子ビームを用いた超高密度化ガラスの構造的解釈

提案代表者：柴崎 裕樹

1．はじめに

金属ガラスとは、文字通り、長距離秩序を持たない非晶質金属のことである。最近我々によって、金属ガラスを高圧下で熱処理することで、機械的特性の向上を伴う超高密度化 (~1%) が起こることが見出された (Yamada et al., 2019)。この様な上昇率を常圧下で達成させるためには結晶化を伴う必要があるが、高圧熱処理による超高密度化は結晶化を伴わず、常圧熱処理では得難い、特異な「未見のガラス」であることが示唆されている (Yamada et al., 2020; Shibazaki et al., 2020)。

超高密度化金属ガラスの構造を X 線と中性子を用いて詳細に調査することが本研究の最終的な目的であるが、X 線回折について、精度良く高 Q 値 (>20 Å $^{-1}$) まで測定可能なビームラインが PF には未整備である。私が担当する PF AR-NE1A は、高エネルギー特性を利用して、50 keV での X 線回折を行えるビームラインであるが、高 Q 値測定向けにセットアップされていない。そこで、NE1A の整備を行い、高 Q 値までの高精度な X 線回折が行えるようにすることが、本課題の目的である。

2．方針と成果

高 Q 値まで X 線回折を取得するには、試料と二次元検出器を近づけることが重要である。また、回折 X 線の強度が低い非晶質試料からの回折像を高精度に取得するには、空気からの散乱が大きな弊害となる。そこで、試料から検出器まで全体をヘリウム雰囲気とすることが可能なテストチャンバーを用意し、その効果を検証した。

図1に、ヘリウム置換前後のシリカガラスの回折パターンを示す。使用したエネルギーは 50 keV であり、二次元検出器にはメージングプレートを使用した。今回のテストチャンバーではヘリウム置換量を定量的に確認することが出来ないが、明らかに置換前後でバックグラウンドが下がり、空気散乱が抑えられているのが分かる。

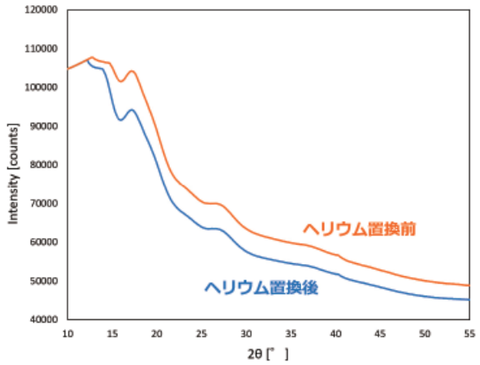


図 1 : ヘリウム置換前後 (0.5 l/min, 60 min) のシリカガラスの X 線回折像

今回のテスト実験の結果を踏まえ、現在、真空環境にもできるチャンバーを作製し、また遠隔操作可能なフラットパネル検出器を新たに導入して、真空およびガス置換下での XRD 測定が可能な測定系を立ち上げ中である。今後、この測定系を使って、PF AR-NE1A に高 Q 値までの高精度な X 線回折が可能な測定システムを整備していきたい。

引用文献

[1] R. Yamada, Y. Shibazaki, Y. Abe, W. Ryu,

J. Saida, 2019, NPG Asia Materials, **11**, 1-9.

[2] R. Yamada, Y. Shibazaki, Y. Abe, W. Ryu, J. Saida, 2020, Scientific Reports, **10**, 1-10.

[3] Y. Shibazaki, R. Yamada, J. Saida, Y. Kono, M. Wakeda, K. Itoh, M. Nishijima, K. Kimoto, 2020, Communications Materials, **1**, 1-11.

論文リスト

1. “The energy-resolved neutron imaging system, RADEN”,
Takenao Shinohara , Tetsuya Kai , Kenichi Oikawa , Takeshi Nakatani, Mariko Segawa, Kosuke Hiroi, Yuhua Su, Motoki Ooi, Masahide Harada, Hiroshi Iikura, Hirotoshi Hayashida, Joseph D. Parker , Yoshihiro Matsumoto, Takashi Kamiyama, Hirotaka Sato , and Yoshiaki Kiyanagi,
Review of Scientific Instruments **91**, 043302 (2020).

2. “Ferroelectrics Field Modulation Imaging: A Useful Technique for Domain and Domain-Wall Observations”,
Yohei UEMURA, Shunto ARAI, Jun'ya TSUTSUMI, Satoshi MATSUOKA, Hiroyuki YAMADA, Reiji KUMAI, Sachio HORIUCHI, Akihito SAWA, Tatsuo HASEGAWA,
Ferroelectrics **556**, 37-43 (2020).

3. “Cobalt Aluminate Spinel as a Cocatalyst for Photocatalytic Oxidation of Water: Significant Hole-Trapping Effect”,
Tomoki Kanazawa, Kosaku Kato, Ryusei Yamaguchi, Tomoki Uchiyama, Daling Lu, Shunsuke Nozawa, Akira Yamakata, Yoshiharu Uchimoto, and Kazuhiko Maeda,
ACS Catalysis **10**, 4960–4966 (2020).

4. “Simple, reproducible synthesis of pure monohydrocalcite with low MG content”,
Kitajima T., Fukushi K., Yoda M., Takeichi Y., Takahashi Y.,
Minerals **10**(4), 346 (2020).

5. “Structural Studies of Hydrogen Storage Materials with Neutron Diffraction: A Review”,
Toshiya Otomo, Kazutaka Ikeda, Takashi Honda,
Journal of the Physical Society of Japan **89**, 51001 (2020).

6. “Sublayered Thin Films of Hydrated Anion Exchange Ionomer for Fuel Cells Formed on SiO_2 and Pt Substrates Analyzed by Neutron Reflectometry under Controlled Temperature and Humidity Conditions”,
T. Kimura, T. Kawamoto, M. Aoki, T. Mizusawa, N. L. Yamada, K. Miyatake, and J. Inukai,
Langmuir **36**, 4955-4963 (2020).

7. “Spin order in the classical spin kagome antiferromagnet $Mg_xMn_{4-x}(OH)_6C_{l2}$”,
Md. Mahbubur Rahman Bhuiyan, Xu-Guang Zheng, Masato Hagihala, Shuki Torii, Takashi Kamiyama, and Tatsuya Kawae,
Phys. Rev. B **101**, 134424 (2020).

8. “Helical and collinear spin density wave order in the S=1/2 one-dimensional frustrated chain compound $NaCuMoO_4(OH)$ investigated by neutron scattering”,
Shinichiro Asai, Takuma Oyama, Kazuhiro Nawa, Akiko Nakao, Koji Munakata, Keitaro Kuwahara, Masato Hagihala, Shinichi Itoh, Zenji Hiroi, and Takatsugu Masuda,
Phys. Rev. B **101**, 144437 (2020).

9. “Motion-Induced Transition of Positronium through a Static Periodic Magnetic Field in the Sub-THz Region”,
Y. Nagata, K. Michishio, T. Iizuka, H. Kikutani, Luca Chiari/L. Chiari, F. Tanaka, Y. Nagashima,
Phys. Rev. Lett **124**, 173202 (2020).

10. “Influence of carbon concentration and magnetic transition on the austenite T lattice parameter of 30Mn-C steel”,
Y. Tomota, T. Murakami, Y.X. Wang, T. Ohmura, S. Harjo, Y.H. Su, T. Shinohara,
Materials Characterization **163**, 110243 (2020).

11. “A new $Bi_{0.7}Fe_{1.3}O_{1.5}F_{1.7}$ phase: Crystal structure, magnetic properties, and cathode performance in fluoride-ion batteries”,
Tsuyoshi Takami, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Katsumi Kawahara, Toshiharu Fukunaga, and Takeshi Abe,
APL Materials **8**, 051103 (2020).

12. “Slow magnetic fluctuations and critical slowing down in $Sr_2Ir_{1-x}Rh_xO_4$”,
C. Tan, Z. F. Ding, J. Zhang, Z. H. Zhu, O. O.

Bernal, P. C. Ho, A. D. Hillier, A. Koda, H. Luetkens, G. D. Morris, D. E. MacLaughlin, and L. Shu,
Phys. Rev. B **101**, 195108 (2020).

13. "Field-induced spin reorientation in the antiferromagnetic Dirac material $EuMnBi_2$ revealed by neutron and resonant x-ray diffraction",
H. Masuda, H. Sakai, H. Takahashi, Y. Yamasaki, A. Nakao, T. Moyoshi, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, S. Ishiwata,
Physical Review B **101**, 174411 (2020).

14. "Magnetism driven by strong electronic correlations in the heavily carrier-doped iron oxypnictide $LaFeAsO_{0.49}H_{0.51}$",
M. Hiraishi, K. M. Kojima, H. Okabe, S. Takeshita, A. Koda, R. Kadono, R. Khasanov, S. Iimura, S. Matsuishi, and H. Hosono,
Phys. Rev. B **101**, 174414 (2020).

15. "Metaelectric multiphase transitions in a highly polarizable molecular crystal",
Sachio Horiuchi, Shoji Ishibashi, Rie Haruki, Reiji Kumai, Satoshi Inada, Shigenobu Aoyagi,
Chemical Science **11**, 6183-6192 (2020).

16. "Determination of Size Distribution of Nanoparticles Using Asymmetric Flow Field-flow Fractionation (AF4);Determination of Size Distribution of Nanoparticles Using Asymmetric Flow Field-flow Fractionation (AF4)",
Masao KIMURA, Daisuke Itabashi,
ISIJ International **60**, 979-987 (2020).

17. "Improvement of Bragg-edge Neutron Transmission Imaging for Evaluating the Crystalline Phase Volume Fraction in Steel Composed of Ferrite and Austenite",
Hirotaka SATO, Miyuki SATO, Yuhua SU, Takenao SHINOHARA and Takashi KAMIYAMA,
ISIJ International **61**, 1584-1593 (2021).

18. "Switching of band inversion and topological surface states by charge density wave",
N. Mitsuishi, Y. Sugita, M. S. Bahramy, M. Kamitani, T. Sonobe, M. Sakano, T. Shimojima, H. Takahashi, H. Sakai, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Taguchi, K. Miyamoto, T. Okuda, S. Ishiwata, Y. Motome, and K. Ishizaka,
Nat. Comm. **11**, 2466[1-9] (2020).

19. "Multiple diffusion pathways in $Li_xNi_{0.77}Co_{0.14}Al_{0.09}O_2$ (NCA) Li-ion battery cathodes",
Thomas E. Ashton, Peter J. Baker, Dustin Bauer, Alexandra R. Groves, Carlos Sotelo-Vazquez, Takashi Kamiyama, Takeshi Matsukawa, Kenji M. Kojima and Jawwad A. Darr,
J. Mater. Chem. A **8**, 11545-11552 (2020).

20. "High-pressure Synthesis of $Ba_2CoO_2Ag_2Te_2$ with Extended CoO_2 Planes",
Yuki Matsumoto, Yusuke Nambu, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Hiroshi Kageyama,
Inorg. Chem. **59**, 8121–8126 (2020).

21. "Magnetically induced electric polarization in $Ba_3Fe_2O_5Cl_2$ with tunable direction in three dimensions",
N. Abe, S. Shiozawa, K. Matsuura, H. Sagayama, A. Nakao, T. Ohhara, Y. Tokunaga, and T. Arima,
Physical Review B **101**, 180407(R) (2020).

22. "Structure changes of nanocrystalline mackinawite under hydrothermal conditions",
Yoshinari SANO, Atsushi KYONO,
Journal of Mineralogical and Petrological Sciences **11**, 261-275 (2020).

23. "Insulator-to-Metal Transition of Cr_2O_3Thin Films via Isovalent Ru^{3+}Substitution",
Fujiwara K., Kitamura M., Shiga D., Niwa Y., Horiba K., Nojima T., Ohta H., Kumigashira H., Tsukazaki A.,
Chemistry of Materials **32**, 5272–5279 (2020).

24. "Principal Vibration Modes of the La_2O_3–Ga_2O_3 Binary Glass Originated from Diverse Coordination Environments of Oxygen Atoms",
Kohei Yoshimoto, Atsunobu Masuno, Itaru Sato, Yoshinobu Ezura, Hiroyuki Inoue, Motoi Ueda, Masafumi Mizuguchi, Yutaka Yanaba, Tatsunori Kawashima, Tomoki Oya, Yohei Onodera, Shinji Kohara, and Koji Ohara,
The Journal of Physical Chemistry B **124**, 5056-5066 (2020)

25. "Influence of fluorination on electronic states and electron transport properties of Sr_2IrO_4 thin films",
Takahiro Maruyama, Akira Chikamatsu, Tsukasa Katayama, Kenta Kuramochi, Hiraku Ogino, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, and Tetsuya Hasegawa,
J. Mater. Chem. C **8**, 8268-8274 (2020).

26. "Influence of oxygen vacancies on magnetic properties of perpendicularly magnetized $NiCo_2O_4$ epitaxial thin films",
Ikumi Suzuki, Daisuke Kan, Miho Kitamura,
Journal of Applied Physics **127**, 203903 (2020).

27. "High-field depinned phase and planar Hall effect in the skyrmion host Gd_2PdSi_3",
Max Hirschberger, Taro Nakajima, Markus Kriener, Takashi Kurumaji, Leonie Spitz, Shang Gao, Akiko Kikkawa, Yuichi Yamasaki, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Seiko Ohira-Kawamura, Yasujiro Taguchi, Taka-hisa Arima, and Yoshinori Tokura,
Physical Review B **101**, 220401(R) (2020).

28. "Structure-Activity Relationship in a Cobalt Aluminate Nanoparticle Cocatalyst with a Graphitic Carbon Nitride Photocatalyst for Visible-Light Water Oxidation",
Tomoki Kanazawa, Ryusei Yamaguchi, Tomoki Uchiyama, Daling Lu, Shunsuke Nozawa, Yoshiharu Uchimoto, Kazuhiko Maeda,
ChemPhotoChem **4**, 5175-5180 (2020).

29. "Shear-Induced Liquid-Crystalline Phase Transition Behaviour of Colloidal Solutions of Hydroxyapatite Nanorod Composites",
S. Kajiyama, H. Iwase, M. Nakayama, R. Ichikawa, D. Yamaguchi, H. Seto and T. Kato,
Nanoscale **12**, 11468-11479 (2020).

30. "Formation of $L1_0$-ordered CoPt during interdiffusion of electron-beam-deposited Pt/Co bilayer thin films on Si/SiO_2 substrates by rapid thermal annealing",
Ryo TOYAMA, Shiro Kawachi, Soshi Iimura, Jun-ichi Yamaura, Youichi Murakami, Hideo Hosono, Yutaka MAJIMA,
Materials Research Express **7**, 066101 (2020).

31. "Electronic structure of a 3×3-ordered silicon layer on Al(111)",
Yusuke Sato, Yuki Fukaya, Mathis Cameau, Asish K. Kundu, Daisuke Shiga, Ryu Yukawa, Koji Horiba, Chin-Hsuan Chen, Angus Huang, Horng-Tay Jeng, Taisuke Ozaki, Hiroshi Kumigashira, Masahito Niibe, and Iwao Matsuda,
Phys. Rev. Mater. **4**, 064005 [1-6] (2020).

32. "Simultaneous Broadening Analysis of Multiple Bragg Edges Observed by Wavelength-resolved Neutron Transmission Imaging of Deformed Low-carbon Ferritic Steel",
Hirotaka Sato, Kenji Iwase, Takashi Kamiyama, Yoshiaki Kiyanagi,
ISIJ International **60**, 1254-1263 (2020).

33. "Hydrogen states in hydrogen-passivated semiconducting barium disilicide measured via muon spin rotation",
Z. Xu, T. Sato, J. Nakamura, A. Koda, K. Shimomura, A. Filonov, D. Migas and T. Suemasu,
Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 071004 (2020).

34. "Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn-based half-Heusler thermoelectric materials",
Qingyong Ren, Chenguang Fu, Qinyi Qiu, Shengnan Dai, Zheyuan Liu, Takatsugu Masuda, Shinichiro Asai, Masato Hagihala, Sanghyun Lee, Shuki Torri, Takashi Kamiyama, Lunhua He, Xin Tong, Claudia Felser, David J. Singh, Tiejun Zhu, Jiong Yang & Jie Ma,
Nature Communications **11**, 3142 (2020).

35. "q=0 long-range magnetic order in centennialite $CaCu_3(OD)_6Cl_2{\cdot}0.6D_2O$: A spin-1/2 perfect kagome antiferromagnet with J_1–J_2–J_d",
K. Iida, H. K. Yoshida, A. Nakao, H. O. Jeschke, Y. Iqbal, K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, K. Munakata, Y. Inamura, N. Murai, M. Ishikado, R. Kumai, T. Okada, M. Oda, K. Kakurai, and M. Matsuda,
Phys. Rev. B **101**, 220408(R) (2020).

36. "Ti underlayer effect on the ordering of CoPt

in $(Co/Pt)_4$ multilayer thin films on Si/SiO_2 substrates",
Ryo TOYAMA, Shiro Kawachi, Jun-ichi Yamaura, Youichi Murakami, Hideo Hosono, Yutaka MAJIMA,
Japanese Journal of Applied Physics **59**, 075504 (2020).

37. "Air-Stable Calcium Cyanamide-Supported Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis and Decomposition",
Kazuhisa KISHIDA, Masaaki KITANO, Masato Sasase, Peter V. Sushko, Hitoshi ABE, Yasuhiro Niwa, Kiya Ogasawara, Toshiharu Yokoyama, Hideo Hosono,
ACS Applied Energy Materials **3**, 6573–6582 (2020).

38. "Spin and orbital magnetic moments in perpendicularly magnetized $Ni_{1-x}Co_{2+y}O_{4-z}$ epitaxial thin films: Effects of site-dependent cation valence states",
Kan, Daisuke, Mizumaki, Masaichiro, Kitamura, Miho, Kotani, Yoshinori, Shen, Yufan, Suzuki, Ikumi, Horiba, Koji, Shimakawa, Yuichi,
Physical Review B **101**, 224434 (2020).

39. "Magnetic correlations in $YBaCo_4O_7$ on kagome and triangular lattices",
M. Soda, S. Itoh, T. Yokoo, G. Ehlers, H. Kawano-Furukawa, and T. Masuda,
Phys. Rev. B **101**, 214444 (2020).

40. "Antiferromagnetic long-range order in the $5d^1$ double-perovskite Sr_2MgReO_6",
Shang Gao, Daigorou HIRAI, Hajime SAGAYAMA, Hiroyuki OHSUMI, Zenji Hiroi, Taka-hisa Arima,
Physical Review B **101**, 220412(R) (2020).

41. "Electronic charge transfer driven by spin cycloidal structure",
Y. Ishii, S. Horio, Y. Noda, M. Hiraishi, H. Okabe, M. Miyazaki, S. Takeshita, A. Koda, K. M. Kojima, R. Kadono, H. Sagayama, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Kimura,
Phys. Rev B **101**, 224436 (2020) .

42. "Impact of the Crystal Orientation of Positive Electrodes on the Interface Resistance across a Solid Electrolyte and Electrode",
Kazunori Nishio, Koji HORIBA, Miho KITAMURA, Hiroshi KUMIGASHIRA, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi,
ACS Applied Energy Materials **3**, 6416–6421 (2020).

43. "Residual stress and Wear Resistance of HVOF Inconel 625 Coating on SS304 Steel Substrate",
Oluseyi Philip OLADIJO, LUZIN Vladimi, Nthabiseng maledi, SETSWALO Keagisitswe/ Keagisitswe SETSWALO, Tshepo P Ntsoane, Hitoshi ABE,
Journal of Thermal Spray Technology **29**, pages 1382–1395 (2020).

44. "Observation of inverted band structure in the topological Dirac semimetal candidate CaAuAs",
Nakayama, Kosuke, Wang, Zhiwei, Takane, Daichi, Souma, Seigo, Kubota, Yuya, Nakata, Yuki, Cacho, Cephise, Kim, Timur, Ekahana, Sandy Adhitia, Shi, Ming, Kitamura, Miho, Horiba, Koji, Kumigashira, Hiroshi, Takahashi, Takashi, Ando, Yoichi, Sato, Takafumi,
Physical Review B **102**, 041104(R) (2020).

45. "Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet",
Masayoshi Fujihala, Katsuhiro Morita, Richard Mole, Setsuo Mitsuda, Takami Tohyama, Shin-ichiro Yano, Dehong Yu, Shigetoshi Sota, Tomohiko Kuwai, Akihiro Koda, Hirotaka Okabe, Hua Lee, Shinichi Itoh, Takafumi Hawai, Takatsugu Masuda, Hajime Sagayama, Akira Matsuo, Koichi Kindo, Seiko Ohira-Kawamura, and Kenji Nakajima,
Nature Communications **11**, 3429 (2020).

46. "Magnetic behavior of T′-type Eu_2CuO_4 revealed by muon spin rotation and relaxation measurements",
M. Fujita, K. M. Suzuki, S. Asano, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, and I. Watanabe,
Phys. Rev. B **102**, 045116 (2020).

47. "Noncoplanar ferrimagnetism and local crystalline-electric-field anisotropy in the quasicrystal approximant $Au_{70}Si_{17}Tb_{13}$",
T. Hiroto, T. J Sato, H. Cao, T. Hawai, T. Yokoo, S. Itoh, and R. Tamura,
J. Phys.: Condens. Matter **32**, 415802 (2020).

48. "Detection of multipolar orders in the spin-orbit-coupled 5 d Mott insulator Ba_2MgReO_6",
Daigorou HIRAI, Hajime SAGAYAMA, Shang Gao, Hiroyuki OHSUMI, Gang Chen, Taka-hisa ARIMA, Zenji Hiroi,
Physical Review Research **2**, 022063(R) (2020).

49. "Emergence of a Cubic Phase Stabilized by Intermetallic Charge Transfer in $(1-x)PbVO_3$-$xBiCoO_3$ Solid Solutions",
Hajime YAMAMOTO, Kaoru Toda, Yuki Sakai, Takumi Nishikubo, Ikuya Yamada, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Hajime Sagayama, Masaiuchiro Mizumaki, Kiyohumi Nitta, Hiroyuki Kimura,
Chemistry of Materials **32**, 6892–6897 (2020).

50. "Nanoscale crack initiation and propagation in carbon fiber/epoxy composites using synchrotron: 3D image data;Nanoscale crack initiation and propagation in carbon fiber/epoxy composites using synchrotron: 3D image data",
Toshiki WATANABE, Yasuo TAKEICHI, Yasuhiro NIWA, Masao KIMURA,
Data in Brief **31**, 105894 (2020).

51. "Molecular beam epitaxy growth of the highly conductive oxide $SrMoO_3$",
Hiroshi Takatsu, Naoya Yamashina, Daisuke Shiga, Ryu Yukawa, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Takahito Terashima, and Hiroshi Kageyama,
J. Cry. Growth **543**, 125685[1-5] (2020).

52. "Threshold Photodetachment Spectroscopy of the Positronium Negative Ion",
Koji Michishio, Susumu Kuma, Yugo Nagata, Luca Chiari/Luca Chiari, Taro Iizuka, Riki Mikami, Toshiyuki Azuma, Yasuyuki Nagashima,
Phys. Rev. Lett **125**, 063001 (2020).

53. "Metamagnetic transitions and magnetoelectric responses in the chiral polar helimagnet Ni_2InSbO_6",
Yusuke ARAKI, Tatsuki SATO, Yuri FUJIMA, Nobuyuki ABE, Masashi TOKUNAGA, Shojiro KIMURA, Daisuke MORIKAWA, Victor UKLEEV, Yuichi YAMASAKI, Chihiro TABATA, Hironori NAKAO, Yoishi MURAKAMI, Hajime SAGAYAMA, Kazuki OHISHI, Yusuke TOKUNAGA, Takahisa ARIMA,
Physical Review B **102**, 054409 (2020).

54. "Topological Nernst Effect of the Two-Dimensional Skyrmion Lattice",
Maximilian HIRSCHBERGER, Leonie Christine SPITZ, NOMOTO Takuya, KURUMAJI Takashi, Shang GAO, MASELL Jan, Taro NAKAJIMA, KIKKAWA Akiko, YAMASAKI Yuichi, SAGAYAMA Hajime, NAKAO Hironori, TAGUCHI Yasujiro, ARITA Ryotaro, Takahisa ARIMA, TOKURA Yoshinori,
Physical Review Letters **125**, 076602 (2020).

55. "In Situ Observation of the Phase Transition Behavior of Shocked Baddeleyite",
Sota Takagi, Atsushi Kyono, Shunsuke Nozawa, Nobuaki Kawai, Koji Inukai, Ryo Fukaya, Nobumasa Funamori, Shinichi Adachi, Kouhei Ichiyanagi,
Geophysical Research Letters **47**, e2020GL089592 (2020).

56. "Strong lattice anharmonicity exhibited by the high-energy optical phonons in thermoelectric material",
PengWu, Feng-Ren Fan, Masato Hagihala, Maiko Kofu, Kunling Peng, Yoshihisa Ishikawa, Sanghyun Lee, Takashi Honda, Masao Yonemura, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, GuoyuWang, KenjiNakajima, Zhe Sun and Takashi Kamiyama,
New J. Phys. **22**, 083083 (2020).

57. "Nanoscale in situ observations of crack initiation and propagation in carbon fiber/epoxy composites using synchrotron radiation X-ray computed tomography",
Toshiki WATANABE, Yasuo TAKEICHI, Yasuhiro NIWA, Masaki HOJO, Masao KIMURA,
Composites Science and Technology **197**, 108244 (2020).

58. "A pulse stretcher for a LINAC-based pulsed slow-positron beam providing a quasi-continuous beam with an energy of 5.2 keV",

Ken Wada, Masaki MAEKAWA, Izumi Mochizuki, Tetuso Shidara, Atsuo KAWASUSO, Masao Kimura, Toshio HYODO, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A **975**, 164161 (2020).

59. "Development of fluorescence-yield wavelength-dispersive x-ray absorption spectroscopy in the soft x-ray region for time-resolved experiments",
Kenta AMEMIYA, Kaoruho SAKATA, Masako Suzuki-Sakamaki,
Review of Scientific Instruments **91**, 093104 (2020).

60. "Interfacial Water: A Physical Chemistry Perspective",
M. Tanaka and H. Seto,
Frontiers in Chemistry, **8**, 760 (2020).

61. "Magnetic compensation at two different composition ratios in rare-earth-free $Mn_{4-x}Co_xN$ ferrimagnetic films",
H. Mitarai, T. Komori, T. Hirose, K. Ito, S. Ghosh, S. Honda, K. Toko, L. Vila, J. -P. Attané, K. Ameniya, and T. Suemasu,
Phys. Rev. Materials **4**, 094401 (2020).

62. "Thickness dependence of electronic structures in VO_2 ultrathin films: Suppression of the cooperative Mott-Peierls transition",
D. Shiga, B. E. Yang, N. Hasegawa, T. Kanda, R. Tokunaga, K. Yoshimatsu, R. Yukawa, M. Kitamura, K. Horiba, and H. Kumigashira,
Phys. Rev. B **102**, 115114[1-8] (2020).

63. "Reversible thermally controlled spontaneous magnetization switching in perovskite-type manganite",
Hajime Yamamoto, Satoru Sekikawa, Haruka Taniguchi, Michiaki Matsukawa, Kei Shigematsu, Takashi Honda, Kunihiko Yamauchi, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Terutoshi Sakakura, Masaki Azuma, Shigeki Nimori, Yukio Noda, Hiroyuki Kimura,
Appl. Phys. Lett. **117**, 112404 (2020).

64. "Hard and soft x-ray photoemission spectroscopy study of the new Kondo system SmO thin film",
Shoya SAKAMOTO, Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Ryu Yukawa, Masafumi HORIO, Yuichi Yokoyama, Kohei Yamamoto, Kou Takubo, Yosuke Nonaka, Keisuke KOSHIISHI, Masaki KOBAYASHI, Arata Tanaka, Akira Yasui, Eiji Ikenaga, Hiroki Wadati, Hiroshi Kumigashira, Tomoteru Fukumura, Atsushi FUJIMORI,
Physical Review Materials **4**, 095001 (2020).

65. "Polarity reversal of the charge carrier in tetragonal TiH_x(x=1.6−2.0) at low temperatures",
Ryota Shimizu, Koji HORIBA, Miho KITAMURA, Hiroshi KUMIGASHIRA, Taro Hitosugi,
Physical Review Research **2**, 033467 (2020).

66. "Enantiopure Crystal Growth of a Chiral Magnet $YbNi_3Al_9$ via the Flux Method with a Temperature Gradient",
S. Nakamura, J. Inukai. T. Asaka, J. Yamaura, S. Ohara,
J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 104005 (2020).

67. "Development of in situ cell for simultaneous XAFS/XRD measurements at high temperatures",
Kimijima K., Watanabe T., Takeichi Y., Niwa Y., Kimura M.,
Radiation Physics and Chemistry **175**, 108153 (2020).

68. "Bond-length mapping without two-dimensional scanning by means of PEEM-EXAFS measurement;Bond-length mapping without two-dimensional scanning by means of PEEM-EXAFS measurement",
Masako SUZUKI, Kenta AMEMIYA,
Japanese Journal of Applied Physics **59**, 105504 (2020).

69. "Emergence of nearly flat bands through a kagome lattice embedded in an epitaxial two-dimensional Ge layer with a bitriangular structure",
A. Fleurence, C.-C. Lee, R. Friedlein, Y. Fukaya, S. Yoshimoto, K. Mukai, H. Yamane, N. Kosugi, J. Yoshinobu, T. Ozaki, and Y. Yamada-Takamura,
Phys. Rev. B **102**, 201102(R) (2020).

70. "Development and application of a 3He neutron spin filter at J-PARC",
T. Okudaira, T. Oku, T. Ino, H. Hayashida, H. Kira, K. Sakai, K. Hiroi, S. Takahashi, K. Aizawa, H. Endo, S. Endo, M. Hino, K. Hirota, T. Honda, K. Ikeda, K. Kakurai, W. Kambara, M. Kitaguchi, T. Oda, H. Ohshita, T. Otomo, H.M. Shimizu, T. Shinohara, J. Suzuki, T. Yamamoto,
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **977**, 164301 (2020).

71. "Orientation-Dependent Hindrance to the Oxidation of Pd–Au Alloy Surfaces",
Ryo TOYOSHIMA, Kenta Amemiya, Kazuhiko Mase, Hiroshi KONDOH,
Journal of Physical Chemistry Letters **11**, 9249–9254 (2020).

72. "Regioisomeric control of layered crystallinity in solution-processable organic semiconductors",
Inoue S., Higashino T., Arai S., Kumai R., Matsui H., Tsuzuki S., Horiuchi S., Hasegawa T.,
Chemical Science **11**, 12493-12505 (2020).

73. "Positronium formation at 4H SiC(0001) surfaces",
A. Kawasuso, K. Wada, A. Miyashita, M. Maekawa, H. Iwamori, S. Iida, Y. Nagashima,
J. Phys.: Condens. Matter **33**, 035006(2021).

74. "Water Distribution in Nafion Thin Films on Hydrophilic and Hydrophobic Carbon Substrates",
K. Ito, M. Harada, N. L. Yamada, K. Kudo, H. Aoki, and T. Kanaya,
Langmuir **36**, 12830–12837 (2020).

75. "Topological metastability supported by thermal fluctuation upon formation of chiral soliton lattice in $CrNb_3S_6$",
Takashi Honda, Yuichi YAMASAKI,
Scientific Reports **10**, 18596 (2020).

76. "A surface sensitive hard X-ray spectroscopic method applied to observe the surface layer reduction reaction of Co oxide to Co metal",
Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Masao Kimura,
Physical Chemistry Chemical Physics **22**, 24974-24977 (2020).

77. "Tracking the Local Structure Change during the Photoabsorption Processes of Photocatalysts by the Ultrafast Pump-Probe XAFS Method",
Yohei UEMURA, Kiyotaka ASAKURA, Toshihiko Yokoyama, Shunsuke Nozawa, Tetsuo Katayama,
Applied Sciences **10**, 7818 (2020).

78. "Solvation Structure of Li^+ in Concentrated Acetonitrile and N,N-Dimethylformamide Solutions Studied by Neutron Diffraction with $^6Li/^7Li$ Isotopic Substitution Methods",
Yasuo Kameda, Shu Saito, Aoi Saji, Yuko Amo, Takeshi Usuki, Hikari Watanabe, Nana Ara, Yasuhiro Umebayashi, Kenta Fujii, Kazuhide Ueno, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo,
The Journal of Physical Chemistry B **124**, 10456 (2020).

79. "Structural investigation of sulfonated polyphenylene ionomers for the design of better performing proton-conductive membranes",
K. Shiino, T. Otomo, T. Yamada, H. Arima, K. Hiroi, S. Takata, J. Miyake, K. Miyatake,
ACS Appl. Polym. Mater. **2**, 5558-5565 (2020).

80. "Initial oxidation of GaAs(100) under near-realistic environments revealed by in situ AP-XPS",
Ryo TOYOSHIMA, Shunya MURAKAMI, Shinsuke EGUCHI, Kenta AMEMIYA, Kazuhiko MASE, Hiroshi KONDOH,
Chemical Communications **56**, 14905-14908 (2020).

81. "Tuning neutron resonance spin-echo spectrometers with pulsed beams",
T. Oda, M. Hino, H. Endo, H. Seto, and Y. Kawabata,
Physical Review Applied, **14**, 054032 (2020).

82. "Strain-induced creation and switching of anion vacancy layers in perovskite oxynitrides",
Takafumi Yamamoto, Akira Chikamatsu, Shunsaku Kitagawa, Nana Izumo, Shunsuke Yamashita, Hiroshi Takatsu, Masayuki Ochi, Takahiro Maruyama, Morito Namba, Wenhao Sun, Takahide Nakashima, Fumitaka Takeiri, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yuki Sugisawa, Masahito Sano, Yasushi Hirose, Daiichiro Sekiba, Craig M. Brown, Takashi

Honda, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Kazuhiko Kuroki, Kenji Ishida, Takao Mori, Koji Kimoto, Tetsuya Hasegawa, Hiroshi Kageyama,
Nature Commun. **11**, 5923 (2020).

83. “Crystal Structural Investigations for Understanding Hydrogen Storage Properties of $YMgNi_4$-Based Alloys”,
Sato Toyoto, Mochizuki Tomohiro, Ikeda Kazutaka, Honda Takashi, Otomo Toshiya, Sagayama Hajime, Yang Heena, Luo Wen, Lombardo Loris, Züttel Andreas, Takagi Shigeyuki, Kono Tatsuoki, Orimo Shin-ichi,
ACS Omega **5**, 31192–31198 (2020).

84. “Probing the adsorption of nonionic micelles on different-sized nanoparticles by scattering techniques”,
H. Singh, D. Ray, S. Kumar, S. Takata, V.K. Aswal, H. Seto,
Phys. Rev. E **102**. 62601 (2020).

85. “Magnetism induced by interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride Y_2C: Inelastic neutron scattering study”,
Hiromu Tamatsukuri, Youichi Murakami, Yoshio Kuramoto, Hajime Sagayama, Masato Matsuura, Yukinobu Kawakita, Satoru Matsuishi, Yasuhito Washio, Takeshi Inoshita , Noriaki Hamada, and Hideo Hosono,
Physical Review B **102**, 224406 (2020).

86. “Surface Electron–Ion Mixed Conduction of $BaTiO_{3-\delta}$ Thin Film with Oxygen Vacancies”,
Tomoasa Takada, Takeshi Fujita, Takehiro Imagawa, Emi Yamamoto, Jun Kano, Daisuke Shiga, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, and Tohru Higuch,
J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 014701[1-5] (2021).

87. “Metallic ground states of undoped Ti_2O_3 films induced by elongated c-axis lattice constant”,
K. Yoshimatsu, N. Hasegawa, Y. Nambu, Y. Ishii, Y. Wakabayashi, and H. Kumigashira,
Sci. Rep. **10**, 22109[1-9] (2020).

88. “In situ Observation of Reduction Behavior of Multicomponent Calcium Ferrites by XRD and XAFS”,
Reiko MURAO, Masao KIMURA,
Journal of the Iron and Steel Institute of Japan/ Tetsu to Hagane **107**, 517-526 (2021).

89. “Ruthenium Catalysts Promoted by Lanthanide Oxyhydrides with High Hydride-Ion Mobility for Low-Temperature Ammonia Synthesis”,
Ooya K., Li J., Fukui K., Iimura S., Nakao T., Ogasawara K., Sasase M., Abe H., Niwa Y., Kitano M., Hosono H.,
Advanced Energy Materials **11**, 2003723 (2021).

90. “Artificially Designed Compositionally Graded Sr-Doped $NaTaO_3$ Single-Crystalline Thin Films and the Dynamics of Their Photoexcited Electron−Hole Pairs”,
Rio Konno, Shingo Maruyama, Takumu Kosaka, Ryuzi Katoh, Ryota Takahashi, Hiroshi Kumigashira, Nobuyuki Ichikuni, Hiroshi Onishi, and Yuji Matsumoto,
Chemistry of Materials **33**, 226−233(2021).

91. “Investigation of the electronic states of A-site layer-ordered double perovskite $YBaCo_2O_x$ (x = 5.3 and 6) thin films by X-ray spectroscopy”,
Akira Chikamatsu, Tsukasa Katayama, Takahiro Maruyama, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Hiroki Wadati, and Tetsuya Hasegawa,
Appl. Phys. Lett. **118**, 012401 (2021).

92. “Transport properties and electronic structure of fluorine-doped SnO_2 prepared by ultrasonic assisted mist deposition”,
Enju Sakai, Naoya Tsutsumi, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, and Yoshiko Tsuji,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **247**, 147041 (2021).

93. “Detailed investigations on short- and intermediate-range structures of Ge-Se glasses near the stiffness transition composition”,
Shinya Hosokawa, Yukinobu Kawakita, Laszlo Pusztai, Kazutaka Ikeda, and Toshiya Otomo,
J. Phys. Soc. Japan **90**, 024601 (2021).

94. “Zirconium Hydride-Stabilized Yttrium Hydride (ZSY): Stabiliza- tion of a Face-Centered Cubic YH_3 Phase by Zr Substitution”,
Riki Kataoka, Masashi Nozaki, Toru Kimura, Kouji Sakaki, Toshikatsu Kojima, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Nobuhiko Takeichi, Atsunori Kamegawa,
J. Alloys Compd. **851**, 156071 (2021).

95. “High-pressure phase diagrams of FeSe1−xTex: correlation between suppressed nematicity and enhanced superconductivity”,
Kiyotaka MUKASA, K. Matsuura, Mingwei QIU, Mikihiko SAITO, Y. Sugimura, Kousuke ISHIDA, M. Otani, Y. Onishi, Yuta MIZUKAMI, Kenichiro HASHIMOTO, J. Gouchi, Reiji KUMAI, Y. Uwatoko, T. Shibauchi,
Nature Communications **12**, 381 (2021).

96. “Extreme Suppression of Antiferromagnetic Order and Critical Scaling in a Two-Dimensional Random Quantum Magnet”,
W. Hong, L. Liu, C. Liu, X. Ma, A. Koda, X. Li, J. Song, W. Yang, J. Yang, P. Cheng, H. Zhang, W. Bao, X. Ma, D. Chen, K. Sun, W. Guo, H. Luo, A. W. Sandvik, and S. Li,
Phys. Rev. Lett. **126**, 37201 (2021).

97. “Time-resolved observation of phase transformation in Fe-C system during cooling via X-ray absorption Spectroscopy”,
Yasuhiro Niwa, Kei Takahashi, Kouhei Ichiyanagi, Masao Kimura,
Materials Transactions **62**, 155-160 (2021).

98. “High-Quality Few-Layer Graphene on Single-Crystalline SiC thin Film Grown on Affordable Wafer for Device Applications”,
Norifumi ENDO, Koji HORIBA, Hiroshi KUMIGASHIRA, Hirokazu FUKIDOME,
Nanomaterials **11**, 392 (2021).

99. “ミュオンと第一原理計算の組みあわせで調べる半導体材料中の水素の電子状態 ”,
平石雅俊 ,
応用物理 90 巻 2 号 103-106 (2021).

100. “Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses”,
A. Saito, K. Hayashi, K. Hanzawa, S. Ueda, S. Kawachi, J. Yamaura, K. Ide, J. Kim, G. Tricot, S. Matsuishi, K. Mitsui, T. Shimizu, M. Mori, H. Hosono, H. Hiramatsu,
J. Non-Cryst. Solids **560**, 120720 (2021).

101. “Extended superconducting dome revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy of electron-doped cuprates prepared by the protect annealing method”,
C. Lin, T. Adachi, M. Horio, T. Ohgi, M. A. Baqiya, T. Kawamata, H. Sato, T. Sumura, K. Koshiishi, S. Nakata, G. Shibata, K. Hagiwara, M. Suzuki, K. Ono, K. Horiba, H. Kumigashira, S. Ideta, K. Tanaka, Y. Koike, and A. Fujimori,
Phys. Rev. Research **3**, 013180 (2021).

102. “ 全反射高速陽電子回折（TRHEPD）による Ca 挿入 2 層グラフェン超伝導材料の原子 配列解明 ”,
遠藤由大，深谷有喜，望月出海，高山あかり，兵頭俊夫，長谷川修司，
陽電子科学 16 号 23 − 29 (2021).

103. “Origin of magnetvolume effect in a cobaltite”,
P. Miao, Z. Tan, S. Lee, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Yonemura, A. Koda, K. Komatsu, S. Machida, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, X. Lin, K. Li, T. Mochiku, R. Kikuchi, C. Kawashima, H. Takahashi, Q. Huang, S. Itoh, R. Kadono, Y. Wang, F. Pan, K. Yamauchi, T. Kamiyama,
Phys. Rev. B **103**, 094302 (2021).

104. “ 擬似水素としてのミュオンと第一原理計算の組み合わせによる水素の電子状態研究”，
平石雅俊 , 小嶋健児 , 岡部博孝 , 幸田章宏 , 門野良典 , 井手啓介 , 松石聡 , 雲見日出也 , 神谷利夫 , 細野秀雄 ,
Journal of Computer Chemistry, Japan 19 巻 3 号 106-114 (2020).

105. “Reversible 3D-2D structural phase transition and giant electronic modulation in non-equilibrium alloy semiconductor, lead-tin-selenide”,
T. Katase, Y. Takahashi, X. He, T. Tadano, K. Ide, H. Yoshida, S. Kawachi, J. Yamaura, M. Sasase, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya,
Sci. Adv. **7**, eabf2725 (2021).

106. “Magnetic Pair Distribution Function of Spin-glass System $Mn_{0.5}Fe_{0.5}TiO_3$”,
Katsuaki Kodama, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Shin-ichi Shamoto, and Toshiya Otomo,
JPS Conf. Proc. **33**, 011059 (2021)

107. “Local- and Intermediate-Range Atomic Order in Ga2Ge3Se9 Glass: Complementary Use of

X-Rays and Neutrons",
Shinya Hosokawa, Jens Rüdiger Stellhorn, Yohei Onodera, Shinji Kohara, Hiroo Tajiri, Eisuke Magome, László Pusztai, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Milos Krbal, and Tomas Wagner,
JPS Conf. Proc. **33**, 011069 (2021)

108. "Local- and Intermediate-Range Order in Room Temperature Superionic Conducting Ag-$GeSe_3$ Glasses",
Shinya Hosokawa, Yukinobu Kawakita, Jens Rüdiger Stellhorn, László Pusztai, Nils Blanc, Nathalie Boudet, Kazutaka Ikeda, and Toshiya Otomo,
JPS Conf. Proc. **33**, 011070 (2021)

109. "Installation of a Rheometer on Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC toward Rheo-NR and Observation for Crystallization Behavior of Cocoa Butter in Chocolate",
F. Nemoto, N. L. Yamada, F. Takabatake, and H. Seto,
JPS Conference Series, **33**, 011077 (2021).

110. "Static and Dynamic Structure Analysis of Intermediate Water on Polyvinyl Pyrrolidone Using Neutron Scattering",
Masaru Nakada, Takeshi Yamada, Kazutaka Ikeda, and Toshiya Otomo,
JPS Conf. Proc. **33**, 011080 (2021)

研究会・セミナー

CIQuS 研究会「無機材料中の水素の存在状態と機能発現」

日時：2020 年 8 月 27 日（木）13:30 ～
場所：オンライン開催（Zoom）

＜プログラム＞

（司会：門野良典）

13:30　はじめに– CMRC から CIQuS へ– [5 分]
雨宮健太（物構研）

（座長：幸田章宏）

13:35　S2 型課題「無機材料における水素敏感物性の微視的学理構築」事始め [15 分]
門野良典＊（物構研ミュオン）

13:55　SrTiO3 中の H/Mu [15 分]
伊藤　孝（JAEA）

14:15　光触媒 rutile 型 TiO2 中の H を含む欠陥構造について [15 分]
三輪寛子（北大触媒研）

14:35　XAFS による触媒研究と水素の挙動観察の要望–触媒反応の理解に向けて– [15 分]
阿部　仁＊（物構研 PF）

---------- 休憩（14:55 - 15:10）----------

（座長：門野良典）

15:10　ワイドギャップ半導体β -Ga2O3 中における格子間水素の電子状態 [15 分]
平石雅俊＊（物構研ミュオン）

15:30　アモルファス Ga2O3 中の水素 [15 分]
井手啓介＊（東工大フロンティア材料研）

15:50　単結晶 CeO2 中のミュオニウムの探索 [15 分]
幸田章宏＊（物構研ミュオン）

16:10　β -MnO2 中の H/Mu –電気・磁気物性への理解深耕– [15 分]
岡部博孝＊（物構研ミュオン）

16:30　白色中性子ホログラフィーで見る Si 単結晶中の水素 [15 分]
大山研司（茨城大理工）

16:50　おわりに／ Zoom 集合写真撮影
門野良典

＊は元素戦略・電子材料領域／ミュオン S2 型課題参加者

CIQuS キックオフ研究会

日時：2021 年 1 月 14 日（木）10：00-15：00
形態：オンライン (Zoom)
主催：KEK 物質構造科学研究所 量子ビーム連携研究センター (CIQuS)

＜プログラム＞

10:00　所長挨拶　[5 分]
小杉信博 (KEK 物構研)
10:05　イントロダクション　[10 分]
雨宮健太 (KEK 物構研)
10:15　希少・毒性元素を含まない高性能電子材料創成のための基盤的学理構築　[10 分]
門野良典 (KEK 物構研)
10:25　擬似水素ミュオンで調べた IGZO 中の水素の電子状態　[15 分]
平石雅俊 (KEK 物構研)
10:40　議論　[5 分]
10:45　マルチプローブで観る強相関交差相関物性　[20 分]
佐賀山基 (KEK 物構研)
11:05　議論　[5 分]
---------- 休憩 (11:10 - 11:20) ----------
11:20　量子ビーム連携と計測インフォマティクス　[15 分]
小野寛太 (KEK 物構研)
11:35　スピントロニクス科学の進展とマルチプローブ研究への期待　[20 分]
水口将輝 (名古屋大学)
11:55　議論　[5 分]
---------- 昼食 (12:00 - 13:00) ----------
13:00　マルチプローブ表面界面研究のための真空試料搬送システムの構築と研究展開　[15 分]
北村未歩 (KEK 物構研)
13:15　複数の量子ビームを用いた触媒反応の動的挙動の観察への挑戦　[10 分]
阿部仁 (KEK 物構研)
13:25　議論　[5 分]
13:30　量子ビームを用いた食品科学 - 複雑系への新たな挑戦　[20 分]
山田悟史、阿部仁 (KEK 物構研)
13:50　議論　[5 分]
---------- 休憩 (13:55 - 14:05) ----------
14:05　マルチスケール時間分解による可逆・不可逆反応の観察　[20 分]
野澤俊介 (KEK 物構研)
14:25　マルチスケール顕微分光法による地球惑星 / 環境、電池、分野の取り組み　[20 分]
武市泰男 (KEK 物構研)
14:45　議論　[5 分]
14:50　まとめ　[10 分]
雨宮健太 (KEK 物構研)

共用装置一覧

装置名	仕様	設置場所	担当者	連絡先
ディープラーニング用ワークステーション *	NVIDIA DGX-1	計算機北棟第 2 マシン室	小野寛太	kanta.ono@kek.jp
ハイスループット放射光 X 線回折装置 *	放射光 X 線回折実験	PF BL-8	佐賀山基	hajime.sagayama@kek.jp
量子ビーム連携真空試料搬送システム *	高真空下試料搬送、及び PNR 実験	実験準備棟 CIQuS スペース (MLF BL17、SPF、及び PF 光電子 / 軟 X 線 BL に移動可能)	北村未歩	mkita@post.kek.jp
液体窒素吹付装置 *	80 ～ 400 K	各 BL に移動可能	丹羽尉博	yasuhiro.niwa@kek.jp
調湿装置 *	80°C -80%RH まで	各 BL に移動可能	山田悟史	norifumi.yamada@kek.jp
ボックス炉	1400°Cまで	化学実験棟 実験室 4	本田孝志	takhonda@post.kek.jp
真空封緘ライン	バーナー	化学実験棟 実験室 4	本田孝志	takhonda@post.kek.jp
PPMS	交流磁化率、抵抗、比熱	先端計測開発棟 102 号室	本田孝志	takhonda@post.kek.jp
X 線発生装置＋ 4 軸回折計 x2 台	回折計：BL-4C と同等 (https://www2.kek.jp/imss/pf/apparatus/bl/bl4c.html)	先端計測開発棟 102 号室	中尾裕則	hironori.nakao@kek.jp

* 2020 年度マルチプローブ環境整備