

目次

巻頭言 ••••••••••••••••••••••••••••••••••••
【 発掘型共同利用】 ······4
【マルチプローブ人材育成】・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・6
【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】7
<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 ····· 8
#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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10
#03 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態・・・・・・・・・・・13
#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・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・16
#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) ····· 19
#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 ・・・ 30
#07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測 ・・・・・・・・・・・ 32
#08 高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化 · · · · · · · · · · · · · · · 35
#09 高速光応答材料における動的機能性の可視化・・・・・・・・・・38
#10 地球/惑星の過去の履歴を知る(水,炭素)/環境/資源・・・・・・・40
#11 量子ビームを用いた食品科学(QBFS, Quantum Beam Food Science)42
#12 量子ビームを用いた文理融合研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 46
<所内提案型研究課題>

巻頭言

量子ビーム連携研究センター (Center for Integrative Quantum Beam Science; CIQuS)が発足 して2年目を迎え,当初は手探りで始めた活動がい よいよ本格化してきました。特に,CIQuSの重要な 柱の一つである「発掘型共同利用」,すなわち,各量 子ビームのユーザーをマルチプローブ利用研究へと誘 導・支援する取り組みにおいては,前年度は比較的 やりやすい中性子→放射光のみだったものが,放射 光→中性子はもちろん,低速陽電子への展開も開始 され,様々な分野のユーザーの方々にマルチプローブ 利用研究への第一歩を踏み出していただくことができ ました。

センターのメンバーも充実してきました。ClQuS を 主務とするスタッフとしては,2021年4月に准教授と して採用された山田悟史さんと,前年度から在籍して いる小野寛太さん(2021年5月に大阪大学教授とし て転出,6月よりクロスアポイントメント)に加えて, 2021年4月に博士研究員として大下宏美さんとFAN Dongxiao さんが採用されました。博士研究員は,前 年度から在籍している AHMED Rezwan さんとあわせ て計3名となり,やはり ClQuS の柱の一つである「マ ルチプローブ人材育成」の一環として,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」 に参画しています。

「テーマ設定型共同研究」においては、2021年度 から新たに加わったテーマを含め、12 プロジェクトが 進行中です。すでに日常的にマルチプローブ利用実験 を行って成果を上げているプロジェクトもあれば、今 年度初めて新しいプローブを利用するという段階のも のもありますが、それぞれ精力的に研究を進めてい ます。また、プロジェクトのうち半数以上は、最近急 速に注目されている社会的な課題である、カーボン ニュートラルの実現に関するテーマとなっています。

各施設の利用制度についても改定を進めました。 物構研では従来から,「マルチプローブ共同利用実験 課題(マルチプローブ課題)」を公募しており,2020 年度までに5件が採択されています。従来のマルチプ ローブ課題は,3年間有効で複数のプローブを優先 的に利用できる一方で、申請の際には書類審査に加 えてヒアリングも受ける必要があり、マルチプローブ 利用研究に精通した研究者でないと、採択はもちろ ん申請自体も難しいものでした。そこで、各プローブ の課題審査委員会における議論の結果、マルチプロー ブ課題に二つのカテゴリーを設け、従来の制度に近 い「エキスパートタイプ」に加えて、一般課題に近い 「スタンダードタイプ」を新設することにしました。ス タンダードタイプの募集は年2回となり、2021年11 月×切の募集では2件の申請がありました(採択は1 件)。一方、エキスパートタイプについては、基本的 に年1回、11月×切での募集ですが、同じく2件の 申請(採択は1件)がありました。

一方で、実際にマルチプローブ利用研究を促進する には、マルチプローブ課題だけでは不十分です。例え ば、マルチプローブ課題は、物構研が運営するビーム ラインにしか設定されていないため、中性子を使った 実験手法の全てには対応できません。また、いくらス タンダードタイプを新設したといっても、これからマ ルチプローブ研究を始めようとするユーザーにとって は、依然ハードルが高いものとなっています。そこで、 マルチプローブ課題という制度にこだわらず、それぞ れの研究テーマの内容や段階に合わせて、各量子ビー ム施設の利用制度を柔軟に活用しています。中でも、 PF(SPF を含む) では 2021 年度に,比較的簡便な手 続きでビームを利用することができる 「PF-CIQuS 課 題」が新設され、主に試行的な実験に利用されてい ます。MLF においても、中性子の Fast Track、ミュ オンの P 型課題などを利用して,新たなマルチプロー ブ利用研究の開拓を進めています。

本年報を通して,2年目を迎えた CIQuS の活動を ご覧いただき,今後のさらなる展開に向けて,より一 層の連携につなげていければ幸いです。引き続きご 指導・ご協力のほど,よろしくお願いいたします。

量子ビーム連携研究センター長 雨宮健太



附占



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。



初年度である 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。 これを受けて 2021 年度は、対象とする手法を拡大し、本格的に発掘型共同利用を開始しました。また、 PF の利用制度の改革によって、CIQuS の活動のための利用課題として PF-CIQuS 課題が新設され、 発掘型共同利用がより効率的に実施できるようになりました。なお、すべての発掘型共同利用を PF-CIQuS 課題で実施するわけではなく、状況に応じて一般課題や P 型課題、あるいはマルチプローブ 課題等を利用しています。また、PF-CIQuS 課題はテーマ設定型共同研究の実施にも利用します。

2021 年度の発掘型共同利用の実績は以下の表の通りです。2020 年度は中性子回折を実施しているユーザーに X 線回折を利用してもらうのが主だったのに対し、2021 年度は X 線、中性子、低速陽電子の様々な手法を対象とし、PF だけではなく MLF や SPF においても、実験を実施することができました。

利用中の実験手法	新規に利用する実験手法	状況	備考
中性子回折	X 線回折	PF 実験実施	
偏極中性子反射率	XMCD	PF 実験実施	
偏極中性子反射率	XMCD	PF 実験実施 (3 件)	[1]
中性子反射率	X 線小角散乱 , X 線反射率	PF 実験実施 (4 件)	
中性子反射率	X 線小角散乱	PF 実験実施	
XMCD	低速陽電子回折	SPF 実験実施	
VAEC	中性子回折	MLF 実験実施	
XAF5	X 線回折	PF 実験実施	
XAFS	中性子回折	MLF 実験実施	
中性子回折	X 線回折	検討中	
X 線回折	中性子回折	MLF 実験実施	
中性子回折	X 線	検討中	
V 迫同た	中性子回折	検討中	
入市水凹が	光電子分光	快到中	
X 線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験を予定	
又迫力分为利	X 線反射率	PF 実験を予定	
へ雨水小月秋山	中性子反射率	MLF 実験を検討中	
X 線小角散乱	中性子小角散乱	検討中	

[1] http://pfwww.kek.jp/acr/2021pdf/u_reports/pf21b0159.pdf



CIQuS では、「マルチプローブ人材育成」として、これまでの利用経験にとらわれずに、マル チプローブを利用することによって研究を新たに展開していく意欲のある若手研究者を採用し、 「テーマ設定型共同研究」に参画する中でマルチプローブ利用研究を開拓していくことを通じて、 将来のマルチプローブ人材を育てる取り組みを行っています。2020年11月に最初の博士研究員 1名を採用し、2021年度には4月に採用した2名を合わせて3名となりました。2021年度の活 動は以下の通りです。

氏名	職位	着任時期	受入教員	参加プロジェクト	2021 年度の主な活動
AHMED Rezwan	博士研究員	2020 年 11 月	和田 健	機能性原子層状物質の原子 配列と電子状態 (PL: 和田 健)	光電子分光,X線 CTR 散乱等 との相補利用を目的とした低 速陽電子回折 (LEPD)実験ステ ーションの設計を行ない,そ の導入と立ち上げを開始した。 また,光電子分光との相補利 用を目的とした,Pd(111)上 の鉛原子による2次元層状物 質であるプランベン,および SiC(0001)上の絶縁性超薄膜 である SiON の全反射高速陽 電子回折 (TRHEPD)実験準備 を開始した。
大下 宏美	博士研究員	2021年 4月	阿部 仁	量子ビームを用いた食品 科学 (QBFS, Quantum Beam Food Science) (PL: 山田 悟史,阿部 仁)	X 線吸収分光を軸にしつつ [1]、近い将来の中性子利用実 験を視野に入れた feasibility study を実施。
FAN Dongxiao	博士研究員	2021 年 4 月	野澤 俊介	高速光応答材料における動 的機能性の可視化 (PL: 野澤 俊介)	光触媒に対する,時間分解 X 線吸収分光による光励起状態 の観察および中性子回折によ る Li の構造解析

[1] H. Abe* and H. Oshita, Radiat. Phys. Chem. 198, 110260 (2022).

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,4 分野11テーマでスタートし,2021年度には1テーマが追加されて以下の12テーマとなりました。

2021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
マルヲ	ー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	北村未歩
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0)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	丹羽尉博,一柳光平
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
モノの	D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	山下翔平,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
12	量子ビームを用いた文理融合研究	下村 浩一郎,三宅 康博

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。2021 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。

2021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
望月出海	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
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

#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

高付加価値を持つ材料の研究開発は、わが 国の産業を支える基盤として、今後のますます の進展が期待される。世界的な課題であるカー ボンニュートラル実現には、革新的な材料開発 が必要となるが、そ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 明らかにすることが重要である。そこで、マルチ プローブ量子ビームを活用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となってくる。

今後の計測・分析技術においては、その計測 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。 放射光や中性子など大型施設を利用した量子 ビーム計測においてもその指標が重要だと考え、 量子ビーム計測の価値を高める観点から、従来 は中性子・放射光あるいは分光・回折といったモ ダリティごとあるいはスケールごとに行われてい た量子ビーム計測・解析を統合し、マルチプロー ブを活用することにより、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高い価値を 生み出すことが可能になると考える。そこで本プ ロジェクトでは最新のインフォマティクス技術を 活用したマルチスケール・マルチモーダル解析に 関する研究を行っている。

下記に研究内容を紹介する。

能動学習による量子ビーム計測の自動停止

われわれがこれまで開発した統計的機械学習

プロジェクトリーダー:小野 寛太

を用いた適応型実験デザイン法 [1] について研 究を進めた。適応型実験デザイン法 (能動学習) においてどこで計測を止めるかという最適停止 は長年の問題となっている。なぜなら、適切な 停止基準がないと,無用に多くのデータを計測 することになり無駄なビームタイムを使ってしま うことや,逆に早く計測を停止しすぎると取得 データが少なすぎて解析結果の信頼性(予測性 能)が低くなる。これまでの研究では能動学習 の最適停止は個別の問題への依存性が大きいこ とから研究例がほとんどないのが現状である。

従来の計測実験では、実験を停止する判断は 実験のためのバジェットが尽きた際、または実 験者かが計測データに満足した際に実験が停止 されると論じられている。量子ビーム計測の場 合も、限られたビームタイムの中で計測実験を 行っており、ビームタイムの残り時間に合わせた 実験終了の判断や(合理的であるなしに関わら ず)実験者が計測データに満足した際に実験を 停止していることに異存はないだろう。

ここで重要なことはスペクトル計測などの量 子ビーム計測実験を能動学習により実行すること は教師ありデータの回帰問題に帰着されるとい うことである。われわれはガウス過程回帰(GPR) を用いて計測スペクトルから未知の「本当のスペ クトル」を近似していると考えることができる。 そうすると、GPR を用いて計測スペクトルを近 似することは、教師あり学習の問題と見做すこ とができ、近似の良さは未計測のエネルギーに おけるスペクトル強度の平均予測誤煮汎化誤差) を用いて評価することが可能となる。

日野、石橋らの最近の研究 [2,3] により、これらの汎化誤差を直接計算することはできない

ものの、n 点目のエネルギーを計測したときと、 n+1 点目のエネルギーを計測したときの間で汎 化誤差の事後平均の差の上界を評価することが 可能となった。

この結果を量子ビーム計測に適用した [4]。 やっていることを直感的に表現すると下記のようになる。現在まで得られた計測データをもと に GPR を用いて全体のスペクトルを近似する。 GPR で近似したスペクトルと「(決して知ること の出来ない)真のスペクトル」との間の汎化誤 差の上界について、1点前の計測で得られた近 似スペクトルからどのくらい汎化誤差が改善され たかの改善量を計算する。汎化誤差が改善され なくなったところで実験を停止するという手順で ある。



図 1:能動学習による量子ビーム計測の自動停止 の模式図 T. Ueno et al., npj Computational Materials, 7, 139 (2021); licensed under CC BY 4.0. Modified from the original.

上記の手順を実際のX線吸収スペクトルに適用した。能動学習によるスペクトル計測では、計測すべきエネルギーの範囲内でスペクトルの不確実性が下がるように計測を行う。これは、計測により得られる情報量の利得が最大になるように計測を行っていると言い換えることもできる。このことにより計測点数が少ない段階においてもエネルギー範囲全域での大まかなスペクトル形状を観察することが可能となり、GPRでスペクトルの概形をうまく近似することができるため、汎化誤差が小さくなる。一方で、微細なスペクトル構造を観察しようとする場合には汎

化誤差の改善量はあまり変化しない。このこと は、ここで提案する自動停止は探索的サンプリ ングと活用的サンプリングのバランスによって機 能しているということができる。能動学習を用い たスペクトル計測において、最小の計測回数で 汎化誤差をできるだけ小さくするためには探索的 サンプリングの方が重要であると言える。一方で、 微細なスペクトル形状を議論したい場合には活 用的サンプリングが重要であると考えられ、実 験者が計測から得たい情報に応じてサンプリン グ方法を変えることが望ましい。

引用文献

- Ueno, T., et al.: Adaptive design of an X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy experiment with Gaussian process modelling, npj Comput. Mater., 4, 4 (2018).
- [2] Ishibashi, H. and Hino, H.: Stopping criterion for active learning based on deterministic generalization bounds, In Proceedings of the 23rd International Conference on Artificial Intelligence and Statis- tics (AISTATS2020), (2020).
- [3] Ishibashi, H. and Hino, H.: Stopping criterion for active learning based on error stability, arXiv:2104.01836v2 [stat.ML] (2021).
- [4] Ueno, T., Ishibashi, H., Hino, H. and Ono, K.: Automated stopping criterion for spectral measure- ments with active learning, npj Comput. Mater., 7, 139 (2021).

#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

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、「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(マルチプローブ・マ ルチモーダル解析)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。

このような、薄膜表面・界面におけるマルチ プローブ・マルチモーダル解析を実現するために、



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

プロジェクトリーダー:北村 未歩

本プロジェクトでは、図2に示すように、作製し た試料やその表面を大気暴露により劣化させる ことなく、放射光・低速陽電子・中性子・ミュオ ンの各分析装置間で試料を移送して測定する「量 子ビーム横断試料搬送システム」の構築を進め ています。



図2:量子ビーム横断試料搬送システム

この搬送システムでは、国内外の放射光施設 や試料作製装置で広く利用されているオミクロ ン型試料ホルダーに試料ホルダーの統一化を行 います。さらに、各分析装置間で試料を真空ま たは不活性ガス雰囲気下で搬送可能な試料搬送 ベッセルの整備と、分析装置側の改造が必要と なります。2021年度は2台の試料搬送ベッセ ルの整備を行いました。分析装置の試料受け側 の構造に応じて、1個または3個のオミクロン 型試料ホルダーが同時搬送可能です(図3)。ま た、このベッセルは携帯バッテリーで駆動可能な NEG/イオンポンプ搭載用のポートを有しており、 高真空下での施設間搬送にも対応できます。さ らに、グローブボックスにベッセルを連結するこ とで、グローブボックス内で調整した試料を不活 性ガス雰囲気下で分析装置まで搬送することが できます。今後は、PF で開発が進められている 窒化 Tiの NEG コーティングを搬送ベッセル内

部に施すことを検討します。これにより、発生ガ スの種類に依存しますが、真空下の搬送の際に NEG/ イオンポンプを別途搭載する必要がなくな るため、ベッセルの軽量化が可能になります。



図3:真空または不活性ガス雰囲気下で試料搬送可能な搬送ベッセル

分析装置側の改造も行っています。現在、PF の BL-13B と BL-28A の光電子分光チャンバー、 BL-16A の軟 X 線 MCD 測定チャンバーがオミ クロン型試料ホルダーへの対応を完了しました。 低速陽電子実験では、まず LEPD 装置、続いて TRHEPD 装置のオミクロン型試料ホルダー対応 を進行中です。中性子実験では、J-PARC MLF の BL17 (SHARAKU) にて、 試料 搬送 ベッセル を用いて試料搬送し、真空下または不活性ガス 雰囲気下で偏極中性子反射率測定を行えるシス テムの構築に取り組んでいます(図4)。このシ ステムには冷凍機が搭載されているため、低温 での磁場中測定が可能です。今後は、冷凍機の 立ち上げと搬送テストを完了させ、例えば、PF の BL-16A で軟 X 線 MCD 測定により元素選択 的な磁化状態を評価した磁性薄膜の積層構造 を、大気非暴露で MLF BL17 (SHARAKU) に搬 送し、偏極中性子反射率測定により磁化の深さ 分布を評価することで、磁性積層膜膜の磁化状 態を包括的に理解するなどの実験を進めていく 計画です。



図 4 : J-PARC MLF BL17 (SHARAKU) での大 気非暴露試料搬送・測定システム

情報通信デバイスは多くの場合、ナノスケー ルの厚さの薄膜で構成されますが、同時に面内 方向にも電極などの構造を有しています。そうし たデバイスや、その原理検証のための試料を観 察するには、深さ方向にナノメートルを切る分解 能と、面内方向にマイクロメートルからナノメー トルの分解能を同時に実現する必要があります。 そこで、ピンホールからの軟X線を試料表面に 斜入射で照射し、反射光を二次元検出器で観察 する、「軟X線反射率イメージング法」の開発を 行っています (図5) [1]。この手法は、反射率 法による深さ分解分析に加えて、吸収端の付近 で反射率のエネルギー依存(スペクトル)を測 定することによって、化学状態を観察できること が大きな特長です。さらに、円偏光を用いるこ とで、吸収の軟 X 線 MCD と同様の原理による 磁気状態の観察も可能です。図 5(b) に Co/Au/ Al₂O₃ 薄膜に Au をメッシュ状に蒸着した試料に 対して、PF BL-16Aで円偏光軟 X 線を用いて測 定した反射率像を示します。試料は大気にさらし てから導入しているので、Au に覆われていない 部分では Co が一部酸化されていると予想され、 実際にそれを裏付けるスペクトルが得られていま す[1]。原理的には、この像のそれぞれの点にお ける反射率スペクトルを解析することで、3次元 的な化学・磁気構造を得ることができるのです が、吸収端付近では複素屈折率が急激に変化す

るため、反射率スペクトルの解析の信頼性に疑 問が残ります。そこで、すでに確立された手法 である偏極中性子反射率法と組み合わせること で、より信頼性の高い結果を得ることを目指して います。偏極中性子反射率法を用いると、磁化 の深さ方向の分布をナノメートルを切る分解能で 観察できますが、ビームを絞ることは現実的で はないため、面内方向には完全に平均されてし まいます(図5(c)に得られるデータのシミュレー ションを示します)。二つの異なる手法で得られ た結果を相補的に利用することによって、面内 方向に構造を有する磁性薄膜の化学・磁気状態 を 3 次元的に観察できると期待されます。偏極 中性子反射率の測定は 2022 年度の前期に MLF BL17 (SHARAKU)で実施する予定です。



図 5:(a) 軟 X 線反射率イメージング法の模式 図、(b) Au(mesh)/Co/Au/Al₂O₃ に対して得 られた反射率像、および (c) 偏極中性子反射率 のシミュレーション

引用文献

 M. Suzuki-Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instrum. **92** (2021) 123702.

#03 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態

本プロジェクトでは、角度分解光電子分光 (ARPES) などによる電子状態の観測と、理想的 な表面構造解析手法として期待されている陽電 子回折を組込んだマルチプローブ利用研究によっ て、「電子状態」と「原子配列」の両面から原子 層状物質などの表面原子層における新機能発現 メカニズムを解明していくことを目指している。

さらに、そのためのデータ駆動科学・高速計 算技術によるマルチプローブに対応した高信頼 結晶構造解析プログラムの開発を進めている。 既に完成していた大域グリッド探索と Nelder-Mead 法による局所探索のソフトウェアモジュー ル[1]による絶対最適解の高速計算にくわえ て、各原子座標パラメータの分散・共分散行列 の固有値問題を解くことで、TRHEPD の深さ方 向の感度を定量的に決定することが可能になっ た[2]。この解析手法の有用性を、半導体材料 である Si₄O₅N₃/6H-SiC(0001)-(√3×√3)R30° (以下 SiON) に対する TRHEPD 実験データを用 いて実証した。図1に SiC(0001) 基板上に作成 された、約 0.7 nm の厚みを持った SiON の側 面図を示す。本解析法により、TRHEPD はこの 側面図のZ1で示された最表面の原子からZ6の深 さの原子の範囲をプローブしていることがわかっ た。このようなデータ駆動型感度解析は、どの 範囲の原子座標を最適化法の変数とするべきか の客観的な指針を与える。将来のマルチプローブ 利用研究において、複数の手法のそれぞれの感 度領域の客観的指針は不可欠であると共に、こ のような解析が人的思索・試行錯誤を必要とし ない自動解析で実現できた意義は大きい。この 解析プログラムは、東京大学物性研究所計算物 質科学研究センターで「2DMAT」として公開し

プロジェクトリーダー:和田健



図1: SiON 表面の側面図[2]。SiC(0001) 基 板上に作成された約0.7 nmの厚みを持った 複雑な構造をとる。各原子座標パラメータの分 散・共分散行列の固有値問題z₁を解くことで、 TRHEPDの深さ方向の感度がで示された最表 面の原子からZ₆の深さの原子の範囲であること がわかった。

[3]、マルチプローブ利用研究への対応を含めた 改良を進めている。TRHEPD に加え、既に反射 高速電子回折 (RHEED)、表面エックス線回折 (SXRD)、低速電子回折 (LEED)、そして LEED の陽電子版の低速陽電子回折 (LEPD) への対応 が進んでいる。

LEPD 装置は、物質構造科学研究所の低速陽 電子実験施設 (SPF) において、加速器による高 強度低速陽電子ビームを用いた初観測に成功し [4]、構造解析に必要となるビームエネルギーに 対する各回折スポット強度の変化の観測も可能 となっていた。CIQuS の環境整備により、LEPD ステーションによる表面科学研究を可能にする



磁性体薄膜(真空配管内部)

図2: 非磁場領域への陽電子ビームの高効率引き出しと減速材へのビーム収束システム。

ために必須となる基本的な試料作成環境や超高 真空関係装置、再現性高く試料の角度や位置を 調整できるマニピュレータ、迅速な試料冷却装 置、ARPES との間で共通化した試料ホルダの導 入が進んでいる。

それと平行して本プロジェクトでは、より実用 的な測定時間での陽電子回折実験を実現するた めのビーム強度 / 輝度の増強と、検出器の高効 率化を進めている。他の手法と比べて陽電子回 折実験は測定に時間がかかることが、マルチプ ローブ利用研究におけるボトルネックとなり得る ためである。これまでに、陽電子回折実験のた めの非磁場領域へのビーム輸送効率増大のため に、磁性薄膜を用いた新装置を開発して高効率 化できることを確認した。ただし、ビーム軸に垂 直な方向の運動量の分散が想定よりも大きかっ たため、同時に開発した静電レンズ方式による ビーム収束システムでは、高輝度陽電子ビームを 生成するための再減速材に、ビームを十分に収 束できないということもわかった。そこで 2021 年度は、陽電子再減速材への5 keV ビームの収 束用の新しい磁場レンズによるビーム収束システ ムを開発した(図2)。このエネルギー領域では、 静電レンズよりも磁場レンズの方が収束力が高い ため、磁場レンズの導入によってこの問題の解決 が期待できる。2022 年度はこの磁場レンズを組 み込んだ新輝度増強装置の実証実験を行なう予 定である。

さらに、LEPD 用の検出器の改良も進めた。 SPF における LEPD 初観測 [4] で用いた検出器 に存在する十字状の不感領域は効率的な測定 の妨げになるため、十字状の不感領域の無い HEX-LEED システムを 2020 年度までに開発し た。2021 年度には、HEX-LEED システムによる LEPD パターンの観測に成功した [5]。

また、2020年度に実施した低速陽電子ビー ム生成ユニット、及びそのための高電圧フロー ティング電源更新によるビーム強度の評価を行 なった所、10⁷ slow-e⁺/s 台だったビーム強度が 10⁸ slow-e⁺/s の大台にのったことが確認でき た。

引用文献

- K. Tanaka et al., Acta Physica Polonica A 137, 188-192 (2020).
- [2] T. Hoshi et al., Comp. Phys. Comm. 271, 108186 (2022), online published on 4 Oct. (2021).

- [4] K. Wada et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 16, 313 (2018).
- [5] 和田健他、京都大学複合原子力科学研究所 専門研究会「陽電子科学とその理工学への応 用」,2021年12月10日.

#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

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。





図1:マルチプローブによる強相関電子系物質研 究の概念図

本プロジェクトは、複数の量子ビームを協奏 的に用いて強相関電子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。 2021 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研究」、 「5d 電子系の拡張多極子秩序の観測」、「中性子 プロジェクトリーダー:佐賀山 基

散乱と放射光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を用いた放 射光X線回折実験のための環境整備」を行って いる。以下、「5d 電子系の多極子秩序観測」、に 関する研究成果と「大型ピクセルアレイ型検出器 を用いた放射光X線回折実験の環境整備」につ いて紹介する。

5d 電子系の拡張多極子秩序観測

物質中のスピン軌道相互作用は、トポロジカ ル絶縁体表面でのディラック電子、スピンホー ル効果、マルチフェロイックス、異方的超伝導 など興味深い物性の発現に重要な役割を担って いる。そのため、強いスピン軌道相互作用を有 する 5d 電子系は新奇量子状態の探索の対象と して凝縮系物理の分野で広く関心を集めている。 5d 電子軌道は空間的な広がりが大きいために、 複軌道、複サイト、運動量空間まで多極子の概 念が拡張された「拡張多極子」を秩序変数とす る新奇異常量子状態が発現している可能性が指 摘されている[1]。その探索と微視的な理解は、 基礎学理の観点のみならず新規デバイス開発を 進めるうえでも重要である。

最近 Fu らによる理論研究は、反転心を有し スピンと軌道角運動量が結合した金属において 電子間相互作用がスピンチャンネルを通してポメ ランチェク不安定性を生じせしめ、新しい秩序 状態が発現する可能性を示した [2]。提案され た三種類の秩序相はすべて反転対称性が自発的 に破れ、それぞれ異なるフェルミ面の変形とス



図 2:(a) Cd₂Re₂O₇の結晶構造。(b) 高分解 能二次元検出器を用いて観測した(0, 0, 16) 反射の放射光X線回折プロファイル。

ピン縮退の破れ方が予想されている。

Cd₂Re₂O₇ は温度と圧力を変化させると逐次 的に相転移が起きる複雑な相図を示し、反転心 を持つスピン軌道結合金属の新しい秩序状態の 可能性を探るために最も適した候補物質である [3]。常圧では室温でパイロクロア構造(Fd-3m) を持ち、T_{s1} (~200K)とT_{s2} (~ 110K)で逐次的 に構造変化を伴う相転移が起こる。Phase II (Ts2 < T < T_{s1}) と Phase III (T < T_{s2})の空間群は 正方晶 I-4m2 と I4122 であり、いずれも反転対 称性が失われている。我々はその微視的解明と 新たな異常量子状態の探索のために PF にて放 射光 X 線回折実験を実施した。本研究では純良 単結晶に対して BL-4C にて二次元検出器を用い て高分解能放射光 X 線回折実験を行い、格子定 数や消滅測を調べ、構造の温度変化の詳細を明 らかにした。その結果、新たに Ts3~ 90K にお ける直方晶 (空間群 F222) の Phase XI への構 造相転移を見出し、これまで一次転移だと考え



図 3: Cd₂Re₂O₇の各相における空間群と格子 定数の温度変化

られてきた 120 Kの転移は、Phase XI を介在 する多段階転移であることを明らかにした [4]。 群論的考察から、これらの連続相転移は秩序変 数 E_u で統一的に理解できる。 T_{s1} は秩序変数の 振幅が発達する通常の相転移であり、 T_{s2} から T_{s3} にかけての転移は秩序変数の位相が変化する特 異な転移であると理解できる。温度低下に伴っ て体積が膨張する振る舞いや T_{s3} において結晶 構造の対称性が高くなる転移は電子系に駆動さ れた転移であることを示唆する。II、III 相はそ れぞれ拡張多極子 x^2-y^2 と $3z^2-r^2$ を秩序変数に 持つ電気トロイダル四極子奇パリティ状態であ り、XI はそれらの混合状態と思われる。

今後は BL-8A にて単結晶構造解析に取り組 む予定である。現在までに Phase II において電 気トロイダル四極子秩序状態が実現している可 能性が高いことが微視的に示された [5]。電子 状態を調べるためにさらに詳細な解析を行う予 定である。

本研究は廣井G(東大物性研)、有馬G(東大 新領域、理研)との共同研究である。

<u>大型ピクセルアレイ型検出器を用いた放射光X</u> 線回折実験の環境整備

本プロジェクトでは CIQuS におけるマルチプ ローブ環境整備の一環として、2020 年度末に大

テーマ設定型共同研究

型ピクセルアレイ型検出器 PILATUS3S 1Mを 導入し、Photon Factory における利用環境の 整備を行っている。Photon countingでの測定 を広範囲で同時に行うことができるため、ゼロ 次元検出器や IP を用いた回折計よりはるかに短 時間で高精度の測定が可能になる。無機物質の 高精度構造解析を目標として、より広い範囲で の測定を可能にするために検出器の位置を自動 調整できる機構を独自に開発した(図4)。現在、 測定のためのシステムを構築し、基盤技術部門 BL 制御開発チームの協力を得てソフトウエアを 開発している。

PILATUS3 1M @ BL-8B



図4:電動検出器位置調整装置と設置された PILATUS31M

引用文献

- H. Kusunose, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 064710 (2008).
- [2] L. Fu, Phys. Rev. Lett. **115**, 026401 (2015).
- [3] Z. Hiroi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 87, 024702 (2018).
- [4] D. Hirai, H. Sagayama et al., submitted.
- [5] H. Sagayama, in preparation.

#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)

本プロジェクトでは、東工大元素戦略拠研究 点の材料創製グループが合成した電子材料につい て、機能性発現の起源に関わる基礎的学理を明 らかにするために放射光・中性子・ミュオンを用 いた研究を行っている。2021年度には、放射光 X線回折により太陽電池材料、全有機強誘電体 材料、トンネルデバイス用ナノ材料、熱伝導率 スイッチ材料、ヒドリド伝導体など様々な材料に 対する構造の特色を明らかにした。また放射光 電子分光法を用いて、新規電子材料や機能性酸 化物における表面・界面の電子状態の観察・評 価を高い信頼性で行った。さらに、上記の測定 を µm の分析径で行えるようにビームラインに縮 小光学系を導入し、デバイス構造の解析を行っ た。中性子線散乱実験では、軽元素を含む様々 な物質の結晶構造、局所構造決定を行ない、新 規水素侵入型金属化合物や酸水素化物の水素位 置を含めた詳細な構造を明らかにした。さらに、 材料中の水素の役割を調べるために、酸化物半 導体中の擬水素としてのミュオンの局所電子状態 (安定位置・荷電状態)を同定するための測定を プロジェクトリーダー: 門野 良典

行ない、いくつかの酸化物中での水素の安定位 置と局所電子状態に関する情報が得られた。ま た、酸化物材料全般における擬水素としてのミュ オンの局所電子状態を系統的に記述可能なモデ ルに到達した。以下にこれらの成果の概要を示 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有機無機ペロフスカイト型太陽電池における 電場下の分極と構造

有機無機ハイブリッドペロフスカイト太陽電 池は、従来の量産されている太陽電池に匹敵 する電力変換効率 (> 20 %)及び、塗布技術 によって低コストでフレキシブルであるといった 特徴を合わせ持っており、次世代の太陽電池材 料の候補として多くの注目を集めている。より 高い変換効率を求めた応用研究がしのぎを削 る中、その効率の起源を追究した基礎的な研 究も盛んに行われている。特に長いキャリア寿



図1: (a) FAPbI3 の結晶構造。ペロブスカイトのAサイトに相当するのが中心にある FA 分子。Pb-I でフレームワークを構成している。(b) 単結晶の 100 方向への電場下分極特性。強誘電性の存在を示している。

命と拡散長は、高い変換効率に寄与していると されている[1,2]。一連の物質は、CaTiO3の ようなペロフスカイト型構造における鉛もしく は錫ハライドケージ中の陽イオンサイトに有機 分 子 [CH₃NH₃⁺: methyl-ammonium(MA)], [HC(NH₂)₂^{+:} formamide-nium (FA)]を内包し た構造をとっている。これらの極性分子の局所 分極によるポーラロン生成がキャリアを安定化 させていると考えられている。そこで我々は、光 照射下での極性分子の自己配列化と長いキャリ ア寿命の関係を探った。その実験的検証として、 室温から低温までの結晶構造と、電場下の分極 特性と結晶構造解明を進めた。特に NIMS から 供給された単結晶は、世界最高品質かつ最高の 対湿度安定性を誇り、これまで確認できなかっ た特性評価を可能にしている。図 1(a) は FAPbI3 の室温結晶構造である。極性を持つ FA 分子は 室温では配向無秩序状態になっている。逆に言 えば、外場が存在したときに FA 分子は非常に少 ないエネルギーで障壁を超えて特定の方向を向 くことができることを意味する。図1(b)は電場 下の分極特性である。室温下で小さいが強誘電 特性を発現していることを初めて見出した。先に 述べた FAPbI3の室温での FA 分子は配向無秩 序なので常誘電状態のはずであるが、観測した 強誘電特性から、FA 分子間に何らかの相互作用 が働き、配向を揃える作用が存在していること を暗示する。

1.2 熱伝導率スイッチ物質における薄膜構造評価とその温度変化

熱伝導率スイッチ物質 (Pb0.54Sn0.46)Se は、 精緻な薄膜作製により、PbSe 型の立方晶 3 次 元岩塩構造と SnSe 型の層状構造の間で温度変 化による相転移を起こす。以前に東工大のグルー プが第一報を報告し、熱伝導率スイッチデバイス としての新たな可能性を見出している[3]。今回、 より高品質の膜が製膜できたため、その構造評 価を行った。図 2(a)は (Pb0.54Sn0.46)Se 薄膜 (50 nm 膜厚)の室温での2次元検出器を用いた X 線回折図形である。明瞭に PbSe 型構造で指数 付けできている (黄矢印)。図 2(b) は、極低温 7.3 K における X 線回折図形で、主相が SnSe 型構造(緑矢印)を形成していることを表してい る。図 2(c) は、PbSe 型の立方晶 (Fm-3m) 由 来の回折点-513と、SnSe型の直方晶 (Pnma) 由来の回折点21-9の積分強度の温度変化で ある。1次転移による温度履歴で転移温度に大 きな幅が存在するが、140 Kを境に両相が"スイッ チ"していることがわかる。このスイッチは以前 のものよりはるかにシャープで、最低温で高温相 の残留も非常に少ないことから、製膜の質が格 段に向上していることが判明した。デバイス実装 に向けて確実に前進していることがわかった。



図 2: (a, b) (Pb_{0.54}Sn_{0.46})Se 薄膜 (50 nm 膜厚)のX線回折図形。黄色矢印は PbSe 型、緑矢印は SnSe 型構造と対応した X線回折反射。白矢印は基板の MgO からのもの。(c) PbSe 型構造からの-513反射と SnSe 型構造からの21-9反射の積分強度の温度変化。140 K付近で両相がスイッチすること、温度履歴を 持つ1次転移であることがわかる。

2 放射光光電子分光法による元素戦略材料の解 析・評価

2.1 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 るために下記に示す2つの装置群の建設・整備 を進め、新規電子材料や機能性酸化物の電子 状態解析に適用した。一つ目の装置群は、元 素戦略ビームライン BL-2 MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and HeteroInterface) と 「その場 (in situ) ARPES-Laser 分子線エピタ キシー(MBE)複合装置である。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、偏光依存の角度分解能電子分 光(ARPES)を行うことが可能である。これに より、材料創製グループが合成した電子材料の 迅速でかつ高精度な計測を、広いエネルギー範 囲(多くの元素吸収端)で可能にした。また、本ビー ムラインの特長を活かすエンドステーションとし て、別途、透過型軟 X 線吸収分光装置を整備し、 化学活性の高い物質の軽元素 X 線吸収分光測定 の一括化学状態評価も行った。

もう一つは、上記の測定を μm の分析径で行 うためのマイクロ集光μ) ARPES 装置である [4]。 具体的には、真空紫外光の偏光切替が可能なビー ムライン BL-28 に、Kirkpartick-Baez (K-B) ミ ラーによる縮小光学系を組み込むことで、分析 径 φ10 × 12 μm² 程度の放射光のマイクロ集光 を達成した。さらにこのµ集光系を、電子レン ズ部にリフレクター機能を備えることで試料と 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 装置に搭載す ることで、物質開発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 とした。その結果、ほぼ設計値どおりのµ集光 を達成し、試料上を走査しながら適切な位置で ピンポイントで測定することに成功している。

これらの整備した装置群を用いて、東工大 拠点で作製された材料である、1)強いフォ ノンドラッグ効果による高性能な熱電特性を示 す LaNiO₃ 薄膜の価数・電子状態 [5]、2)新 しい透明電極として期待されている 2H-type NbO₂や SnO 薄膜の化学・電子状態 [6,7]、3) 超高移動度をもつ電極材料として注目されてい る Sn_{1-x}Ca_xSeや Sn_{1-x}Pb_xSe の電子状態、4) 新規窒化物半導体 AETMN₂ (AE = Sr,Ba; TM = Ti, Zr, Hf) の電子状態、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。

2.2 放射光光電子分光法による元素戦略材料の 解析・評価

2.2.1 酸化物二重量子井戸構造の共鳴トンネル 効果を用いたモットトランジスタの原理検証

強相関酸化物における電気を流さない「電子 固体」状態と電気を流す「電子液体」状態間の 電子相転移(モット転移)を利用してOn/Offを 切り替えるモットトランジスタは、高性能で消費 電力の低いトランジスタが実現できることから、 次世代デバイスの有力候補として盛んに研究さ れている。しかしながら、モットトランジスタに おいては、従来広く用いられてきた電界効果型 トランジスタ構造では原理的な問題が報告され ており、その実現は困難を極めている。そこで、 新しい動作原理として、酸化物二重量子井戸構 造の共鳴トンネル現象に注目した。具体的には、 モット転移量子井戸層(QW1)/バリア層/金 属量子井戸層(QW2)からなる酸化物二重量子 井戸構造を設計し、量子準位間の共鳴トンネル を利用してモット転移層における金属・絶縁体転 移(On/Off 動作)を制御するという新たな動作 原理を提案し、その検証行った。

そのために、図3の中央に示すような強相関 伝導性酸化物 SrVO3 と酸化物半導体 SrTiO3(バ リア層)で構成された二重量子井戸を作製し、 強相関量子化状態の振る舞いを ARPES で調べ た結果、下部金属量子井戸(QW2) との近接効 果によって、上部のモット転移量子井戸(QW1) に金属・絶縁体転移 (MIT) が誘起されることを 見いだした (図 3(a))。さらに、詳細な理論計算 の結果(図3(b))、このMITは、量子井戸間の 量子化状態が共鳴(波動関数が混成)すること で、モット絶縁体である QW1 の電子に空間的 な自由度が生じた(有効クーロン反発力が減少し た)結果、引き起こされた現象であることを突 き止めた [8]。この結果は、二重量子井戸におけ る量子化状態間の共鳴トンネル現象を制御する ことで、モット転移を利用したトランジスタ動作



図3:酸化物二重量子井戸構造の共鳴トンネル 効果を用いたモットトランジスタの原理検証。 (a)ARPES結果、(b)理論計算との比較。準位 の近い量子化状態同士が共鳴している。

が実現できることを示している。また、BL28の µARPES 装置を用いてこの動作時の量子化状態 を可視化することを目指し、デバイスのオペラン ト計測用の電圧印加機構を設計した。

2.2.2 放射光電子分光による SrTi_{1-x}V_xO₃ 薄膜の 透明電極材料スクリーニング

強相関伝導性酸化物においては、10²³ cm⁻³ ものキャリア密度(n)を持つにもかかわらず、 伝導電子の有効質量(m*)が重いため、プラズ マ振動数が可視光以下になる。そのため近年、 強相関伝導性酸化物は新たな透明電極材料とし て期待されている。強相関酸化物の透明電極材 料としての性能を決定する重要なパラメータは n/m* である。そこで、伝導性酸化物 SrVO₃ と 酸化物半導体 SrTiO₃の混晶である SrTi_{1-x}V_xO₃ (STVO)に注目し、組成 x を変えることで n/ m* を連続的に制御できると考えた。この可能 性を検討するために、高輝度放射光分光を用 いて STVO 薄膜のフェルミ準位上(E_F)の状態 密度とバンド分散を直接決定し、実験的に n と m* を決定した。

図 4 に STVO 薄膜 (x = 0.4-1.0) における *E*_F 近傍の光電子スペクトルを示す。電気伝導性



図 4: STVO 薄膜における in-situ 光電子分光ス ペクトルの組成依存性。参照として n 型半導体 である Nb:SrTiO₃ 薄膜 (x = 0 に対応)のスペ クトルも示す。

の良い SrVO₃ (x = 1.0) からx が減少するにつ れて、EF 直下の n に対応する V 3d 由来のピーク 強度が減少し、また、x = 0.4 ではエネルギー ギャップが形成され絶縁体になっていることが 分かる。これらのことから、透明電極の候補と しては x >0.4 であると考えられる。次に、金属 領域 (x = 0.6-1.0) における m*の組成依存性 を決定するために、ARPES 測定を行った。得ら れたバンド分散からm*を求めたところ、組成 に対して m*には大きな変化が見られなかった。 これらの結果から、STVO 薄膜の組成依存性に おいては、nの変化が支配的であることが明らか になった。このことは、STVO の金属領域にお いては、xを変えることによりnを変数としてn/ m*の値を広い範囲で連続的に制御可能なこと を示している。さらに、放射光分光によって電子 論的パラメータを決定することで、透明電極材 料の高速スクリーニングが可能である事を示し ている [9]。

2.2.3 光誘起相転移を示す新しい酸化チタンλ -Ti₃O₅の高品質薄膜合成

酸化チタンの一種である λ 相 Ti₃O₅ (λ -Ti₃O₅) は、室温下でのパルス可視光照射で相転移を示 すことから、書き込み可能な光記録媒体への応 用が期待されている。安価で安全な酸化チタン を原料とする λ -Ti₃O₅ は、既存の光ディスク材料 である Ge-Sb-Te の代替となる。しかし λ -Ti₃O₅ は室温準安定相であり、これまでナノ多結晶試 料しか得られていない。そのため光誘起相転移 に伴う詳細な光物性変化は明らかになっておら ず、応用研究の障害となっている。そこで本研究 では速度論的平衡を生かし、 λ -Ti₃O₅ の薄膜合 成を試みた。

基板に (110) 面の LaAlO₃ を用い、パルスレー ザ堆積法によりλ -Ti₃O₅ 薄膜の合成を行なった。 合成条件の検討の結果、基板温度 1100℃の高 温を用いることで、λ -Ti₃O₅ 薄膜が成長すること が明らかとなった。合成した薄膜は X 線回折測 定から、λ-Ti₃O₅ [100]/ LaAlO₃ [110] の面直配 向とλ-Ti₃O₅ [010]/LaAlO₃ [001] 面内配向でエ ピタキシャル成長していることが明らかとなった。 λ-Ti₃O₅ 200 回折のωスキャンロッキングカーブ 測定から、回折ピークの半値全幅は 0.12° と薄 膜が高い結晶性を持つことが明らかとなった。

準安定なλ-Ti₃O₅が LaAlO₃ 基板上に薄膜成 長するメカニズムを明らかにするため、走査型 透過電子顕微鏡(STEM)により原子構造の直 接観測を行なった。図5にλ-Ti₃O₅/LaAlO₃界 面構造の高角度環状暗視野(HAADF)-STEM 像を示す。観測された HAADF-STEM 像が -Ti₃O₅構造を用いたシミュレーション像とよく-致することから、*λ*-Ti₃O₅薄膜が得られている ことがわかる。薄膜 / 基板界面極近傍に着目す ると、λ-Ti₃O₅に特有のTi原子のハニカム構造 が基板との界面第一層から観測されている。す なわち、A-Ti₃O₅は界面中間層を形成すること なく、LaAlO3 (110) 基板上に直接成長している ことを示している。面内配向関係と STEM 像か ら、λ-Ti₃O₅のb軸長 (= 3.787 Å)が擬立法晶 LaAlO3のa軸長 (= 3.79 Å)と等しい格子マッ チングを利用することで、準安定な*λ*-Ti₃O₅が エピタキシャル薄膜で安定化したと結論づけた [10]。

本研究により高品質なλ -Ti₃O₅ が薄膜形状で 得られたため、正透過率や正反射率の光学測定 が可能となった。これにより、今後、ナノ多結晶



図 5: λ -Ti₃O₅ 薄膜の LaAlO₃ 基板界面近傍の HAADF-STEM 像。赤点線は薄膜 / 基板界面を 示す。赤四角は λ -Ti₃O₅構造を用いたシミュレー ション像。

試料では不可能であったλ -Ti₃O₅ 光誘起相転移の解明につながると考えられる。

2.2.4 薄膜単結晶化によるコランダム型 Ti₂O3 の バンド構造決定

酸化チタンの一種であるコランダム型 Ti₂O₃ は、約 450 K で温度幅の広い金属 – 絶縁体転移 (MIT)を示す。この特徴的な MIT は、フェルミ 準位近傍の Ti 3d バンドの重なりが格子変形に 伴い変化することで生じると定性的に説明され ている。一方で、電子相関を考慮しないバンド計 算では絶縁相のバンド構造を再現できず、Ti₂O₃ の MIT には電子相関が重要であるとの主張もな されている。Ti₂O₃ 示す MIT を理解するには、 実験的にバンド分散を決定することが重要であ る。しかしながら、バルクの Ti₂O₃ は劈開面を



図 6:軟 X 線 ARPES により決定した Ti₂O₃ 薄 膜のバンド構造。比較のため、DFT 計算(U = 2 eV)結果を示してある。このバンド計算 結果は、Ti₂O₃ がホールドープされていること を考慮して高結合エネルギー側に 170 meV シ フトさせてある。

持たず、ARPES 測定に必要な単結晶平面が得られないという問題があった。そこで本研究では、 平坦かつ清浄な単結晶表面を有する Ti₂O₃ 薄膜 を合成し、ARPES 測定により Ti₂O₃ のバンド分 散を決定することを目的とした。

Ti₂O₃ 薄膜は、パルスレーザ堆積法により酸 素分圧 5 × 10⁻⁷ Torr、基板温度 1000° C の条 件でa -Al₂O₃ (0001) 基板上に合成した。作製し た試料は真空スーツケースを用いて東北大学の 実験室から KEK の装置まで搬送して ARPES 測 定を行った。また、一般化密度勾配近似(GGA+U) によるバンド計算を行い、ARPES で得られたバ ンド分散との比較を行った。計算には、バルク Ti₂O₃ のエネルギーギャップ (~100 meV) を再 現する U = 2.2 eV を用いた。

励起光エネルギー 565 eV で測定した、F-K 方向における Ti₂O₃ 薄膜のバンド分散を図 6 に 示す。フェルミ準位近傍に、明瞭な分散を示す Ti 3d バンドが観測されている。この結果は、薄 膜化により Ti₂O₃ のバンド分散を実験的に初めて 明らかにできたことを意味している。観測された Ti 3d バンドは、K 点で結合エネルギー約 750 meV に底を持ち、「点を中心とした小さなホー ル面を形成している。

一方、Ti₂O₃のバンド計算では、「点を中心と した電子面の形成が報告されており、実験と定 性的にも合致していない。この不一致は、Ti₂O₃ 薄膜がホールドープされており、その結果フェル ミ準位が浅くなっているためと考えられる。そこ で、U = 2.2 eV の GGA+U 計算で得られたバン ドを、「点近傍のホール面の大きさが合致するよ うにシフトさせ、実験との比較を行った(図6の 実線部)。その結果、「点近傍のホール面に加えて、 K 点近傍のバンドの底も実験結果をよく再現す ることが明らかになった。このことは、Ti₂O₃の 電子状態を記述する上で電子相関を取り入れる ことが重要である事を示している[11]。

3 中性子線回折を用いた材料評価・解析 3.1 新規エレクトライドの探索 触媒活性を示すYRu₂ (hexagonal Laves 型構造)[12]に関連して、層状構造を有す る CaNi₂Siを母体とした擬エレクトライド CaNi₂SiH_{0.78} に着目し、中性子回折による結晶 構造解析を J-PARC MLF の BL21 NOVAで行っ た。

図 7 に CaNi₂Si の結晶構造を示す [13]。Ca layer と Ni₂Si layer が交互になった構造となっ ており、Ca layer に着目すると Si、Ni 上に Vacancy があるとみなせる。第一原理計算から Ni 上の Vacancy site に電子雲が広がっていると 推測され、CaNi₂SiH_{0.78} ではそこに水素がいる と考えられる。図 8 に測定した中性子回折プロ ファイルを示す。主相は CaNi₂SiH_{0.78} であったが、 不純物として CaNi₂Si₂ や不明物(赤矢印) があり、



図 7: CaNi₂Si の結晶構造



図 8:CaNi₂SiH_{0.78}の室温の中性子回折プロファ イル

水素のサイト占有率を含めた構造精密化が必要 であると結論づけた。

3.2 高濃度水素置換チタン酸バリウムの構造解 析

触媒材料として高濃度にヒドリドを置換した チタン酸バリウムが、Ba水素化物を原料に用い た合成法により作製された。従来の酸素欠損型 チタン酸バリウムと同様に hexagonal 構造(図 9)をとることが示唆されており、さらに実際実 験室系 XRD および TPD の結果から高濃度に水 素が入っていることが示唆されているため、水素 位置および置換量を明らかにするため J-PARC MLF の BL21 NOVA にて中性子回折を行った。

図 10 に得られた中性子回折プロファイル を示す。試料は BaTiO₂H(図 10(a)) および BaTiO₂D(図 10(b))の水洗浄前後の計4つとなっ ており、H体では軽水素の非干渉性散乱による バックグラウンドの増加が見えている。水洗浄 前後で比べると、Ba水素化物が不純物として残っ ているが水洗浄後には起因する Bragg ピークは 小さくなり、強度が増加したピークは水と反応し 生成された不純物由来であると推定される。一 方で、局所構造を反映するブロードなピークは見



図 9 : (a)BaTiO_{3-x} および (b)BaTiO_{3-x}H_x の結晶 構造。



図 10 : (a)BaTiO₂H および (b)BaTiO₂D の洗浄 前後の中性子回折プロファイル

当たらないため、長距離秩序を持った結晶が生成されていると示唆される。

4 ミュオンを用いた材料評価・解析 4.1 遷移金属シリサイトにおける異常反磁性、お よび擬水素のミュオンの安定位置と局所電子状 態

エレクトライドは、化学結合に寄与しない電 子が原子核を持たないアニオンとして空隙に収容 されている物質であり、仕事関数が小さく、金 属化すれば電子移動度も高く、さらに水素との 親和性が高いことから注目されている。近年、 酸素欠乏型マイエナイト([Ca24Al28O64]⁴⁺4e⁻¹、 略称 C12A7:e⁻¹)が空気中で安定な固体エレ クトライドとして初めて実証されるとともに、こ れにルテニウム(Ru)を担持させることによって 非常に高効率なアンモニア合成の触媒活性が得 られることが明らかになり、関連分野における 種々の応用へとつながっている。また、これを契 機に固体エレクトライドの候補化合物の探索が 進み、LaScSiやY5Si3などの遷移金属シリサイ トが新しいエレクトライドの化合物群として提案 されている [14,15]。これらの化合物は大気中 や湿度に対して安定であり、Ru を担持させると アンモニア合成の高効率な触媒となるため、関 心が高まっている。

LaScSi(空間群 I4/mmm)は、La4 四面体 空隙(V) と La₂Sc₄ 八面体空隙(V') が Si 層 と交互に並ぶネットワークを持つ(図11(a)参 照)。X線回折と昇温脱離分光法(TDS)によ り、化学式あたり最大 1.5 個の水素 (H) が V および V' サイトに貯蔵されることが示されてい る [14,16]。第一原理密度汎関数理論 (DFT) 計 算からは、フェルミエネルギー近傍の状態密度 [N(E_F)] を構成する電子が、H 濃度に依存して V および V' サイトの中心に局在することが示され ている。LaScSiの電子はほとんど V サイトにあ ると予想されるため、Hが V サイトを優先的に 占有し LaScSiHV'0.5 を形成し、次に V' サイト を占有しLaScSiH_{1.5}(層状電子アニオン)を形 成するという段階的水素化過程が提案されてい る[14]。

 一方、Y₅Si₃ は Mn₅Si₃ 型構造 [空間群 P6₃/ mcm、図 11 (b) 参照] に属し、これまで主に 水素吸蔵合金として研究されてきた [17]。水素 化物 Y₅Si₃H_x は、c 軸方向に走る直径約 0.4 nm の一次元中空チャネルを構成する 6 個の Y 原子 が配位する位置 (2b サイト) に H を収容し、x =



図 11:LaScSi (a) と Y₅Si₃ (b) の結晶構造。(b) の上部の赤い破線は、c軸に沿った1次元のチャ ネル(穴)を示している。

0から~1までH量を変化させても格子定数に ほとんど変化が見られないことが報告されてい る[17,18]。DFT計算によると、Y₅Si₃HではH の1s軌道に由来するバンドが*E_Fの約5 eV*下 に存在し、一方、純粋なY₅Si₃ではYの4d軌 道と強く混成したバンドが*E_F*付近に出現してい る[15]。後者は、2bサイトに局在する電子(エ レクトライド電子)に由来すると推定され、触 媒活性などの機能発現に寄与していると予想さ れている。

C12A7:e[□]では、H を取り込むとヒドリドイオ ンがケージの中心に局在し、そこに電子が存在 することが報告されている [19]。LaScSi/Y₅Si₃ と C12A7:e[□]では、電子供与体が関与する局所 構造とそのバンド特性が異なることを考えると (前者ではアニオン電子バンドが他の原子軌道と 強く重なり [14,15]、後者では実質的に孤立して いる)、触媒活性に重要な働きをする H 占有に 伴う局所電子状態の解明が重要である。

我々は、以前に H を貯蔵できる 2 次元エレク トライドとして知られる Y₂C において、異常に大 きな反磁性が出現することをミュオンスピン回転 (μSR)研究によって明らかにした [20]。当該物 質中では、擬水素であるミュオンが 2 次元に広 がる電子の中心に位置する H サイトを占有する ことから、ミュオンが検出した反磁性は Y の 4d 軌道と強い混成を示すエレクトライド電子のバン



図 12 : LaScSiH/D_xの一様帯磁率 χ (a,b)と µSR 周波数シフト K_{μ} (c,d)の温度依存性。 K_{μ} =0の基準はCaCO₃のµSR 周波数、エラーバー はシンボルの大きさ以下である。

ド構造に特徴的であると示唆されている。また、 第一原理計算から示唆されている Y₂C における 強磁性不安定性 (Stoner 強磁性) についても、 エレクトライドとY 4d バンドとが関係している 可能性を示唆している [21,22]。

そこで、我々はLaScSiとY₅Si3</sub>について、 Y₂Cに見られる反磁性の有無、およびそれと水 素濃度の関係を明らかにするために µSR 実験を 行なった (図 12 および 13)。その結果、LaScSi とその水素化物 / 重水素化物 LaScSiH/Dx にお いて、零磁場及び縦磁場下の µSR スペクトルの 解析から、V/V' サイトを Mu が擬 H として占有 すること、さらにそれらが V 及び V' サイトの希 薄限界における H についての DFT 計算から推測 されるものと一致することを確認した [23]。ま た、これらの化合物におけるHとエレクトライ ド電子の相互作用について、磁場下での µSR 周 波数シフト(Mu サイトの局所帯磁率に比例)に より調べた。その結果、いずれにおいても日を 含まない化合物では温度によらない異常に大 きな反磁性シフトが観測された(図12)。また、 LaScSiH_xにおいては、このシフトが水素含有量 の増加とともに単調に減少したことから、エレク トライド電子は複数のHサイトに非局在化した 状態で存在し、Hに捕獲されることによって空隙 に局在し、ヒドリドイオン形成の原因なっている ことが示唆される結果となった [23]。



図 13 : Y₅Si₃の一様帯磁率χ(左軸)および μSR 周波数シフト *K*_μ(右軸)の温度依存性。 破線は平均値を表す。*K*_μ 基準は CaCO₃ におけ る μSR 周波数。

引用文献

- Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells; Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal, J. Am. Chem. Soc., 131, 6050 (2009).
- [2] Efficient 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 (2012).
- [3] Reversible 3D-2D structural phase transition and giant electronic modulation in nonequilibrium 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).
- [4] Development of a versatile microfocused ARPES system with Kirkpatrick-Baez mirror optics; Miho Kitamura, Seigo Souma, Asuka Honma, Daisuke Wakabayashi, Hirokazu Tanaka, Akio Toyoshima, Kenta Amemiya, Tappei Kawakami, Katsuaki Sugawara, Kosuke Nakayama, Kohei Yoshimatsu, Hiroshi Kumigashira, Takafumi Sato and Koji Horiba, Rev. Sci. Instrum., in press.
- [5] Large phonon drag boosts thermopower by massive electrons in strained ultrathin LaNiO₃ film; Masatoshi Kimura, Takayoshi Katase, Terumasa Tadano, Jan M. Tomczak, Makoto Minohara, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida, Keisuke Ide, Shigenori Ueda, Hidenori Hiramatsu, Hiroshi Kumigashira, Hideo Hosono, and Toshio Kamiya, Nano Lett. 21, 9240-9246 (2021).
- [6] Two-dimensional superconductivity in single band correlated 2H-type NbO₂ layers; Takuto Soma, Kohei Yoshimatsu,

Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, and Akira Ohtomo, Phys. Rev. B 105, 104504[1-7] (2022).

- [7] Enhancement of transparency in epitaxially-grown p-type SnO films by surface-passivation treatment in a Na₂S aqueous solution; Suguri Uchida, Takuto Soma, Miho Kitamura, Hiroshi Kumigashira, and Akira Ohtomo, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [8] Resonant tunneling driven metalinsulator transition in double quantumwell structures of strongly correlated oxide; R. Yukawa, M. Kobayashi, T. Kanda, D. Shiga, K. Yoshimatsu, S. Ishibashi, M. Minohara, M. Kitamura, K. Horiba, A. F. Santander-Syro, and H. Kumigashira, Nat. Commun. 12, 7070[1-7] (2021).
- [9] Electronic structure of SrTi_{1-x}V_xO₃ films studied by in situ photoemission spectroscopy: Screening for a transparent electrode material, Tatsuhiko Kanda, Daisuke Shiga, Ryu Yukawa, Naoto Hasegawa, Duy Khanh Nguyen, Xianglin Cheng, Ryosuke Tokunaga, Miho Kitamura, Koji Horiba, Kohei Yoshimatsu, and Hiroshi Kumigashira, Phys. Rev. B 104, 115121[1-11] (2021).
- [10] Direct synthesis of metastable λ -phase Ti₃O₅ films on LaAlO₃ (110) substrates at high temperatures; Kohei Yoshimatsu and Hiroshi Kumigashira. Cryst. Growth Des. 22, 703-710 (2022).
- [11] Electronic band structure of Ti₂O₃ thin films studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, Naoto Hasegawa, Kohei Yoshimatsu, Daisuke Shiga, Tatsuhiko Kanda, Satoru Miyazaki, Miho Kitamura, Koji Horiba, and Hiroshi Kumigashira, Phys. Rev. B 105, 235137[1-8] (2022).

- [12] High Electron Density on Ru in Intermetallic YRu₂: The Application to Catalyst for Ammonia Synthesis; T. Ogawa, Y. Kobayashi, H. Mizoguchi, M. Kitano, H. Abe, T. Tada, Y. Toda, Y. Niwa, H. Hosono, J. Phys. Chem. C 122, 10468-10475 (2018).
- [13] Neue Verbindungen im System Ca/Ni/ Si; J. Glaser, Z. Anorg. Allg. Chem. 628, 1946-1950 (2002).
- [14] Tiered Electron Anions in Multiple Voids of LaScSi and Their Applications to Ammonia Synthesis; J. Wu, Y. Gong, T. Inoshita, D. C. Fredrickson, J. Wang, Y. Lu, M. Kitano, and H. Hosono, Adv. Mat. 29, 1700924 (2017).
- [15] Water Durable Electride Y5Si3: Electronic Structure and Catalytic Activity for Ammonia Synthesis; Y. Lu, J. Li, T. Tada, Y. Toda, S. Ueda, T. Yokoyama, M. Kitano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 138, 3970 (2016).
- [16] New Hydrides REScSiH and REScGeH (RE = La, Ce): Structure, Magnetism, and Chemical Bonding; B. Chevalier, W. Hermes, B. Heying, U. C. Rodewald, A. Ham- merschmidt, S. F. Matar, E. Gaudin, and R. Pottgen, Chem. Mater. 22, 5013 (2010).
- [17] Cation Vacancies in MnO₂ and Their Influence on Electrochemical Reactivity;
 P. Ruetschi and R. Giovanoli, J. Electrochem. Soc. 135, 2663 (1988).
- [18] Dry Cell Dynamics: The Bobbin; J. J.Coleman, Trans. Electrochem. Soc. 90, 545 (1946).
- [19] Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor; K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nature 419, 462 (2002).
- [20] Electronic correlation in the quasi-two-

dimensional electride Y₂C; 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).

- [21] Exploration for Two-Dimensional Electrides via Database Screening and Ab Initio Calculation; T. Inoshita, S. Jeong, N. Hamada, and H. Hosono, Phys. Rev. X 4, 031023 (2014).
- [22] Magnetism induced by interlayer electrons in the quasi-two-dimensional electride Y₂C: Inelastic neutron scattering study; H. Tamatsukuri, Y. Murakami, Y. Kuramoto, H. Sagayama, M. Matsuura, Y. Kawakita, S. Matsuishi, Y. Washio, T. Inoshita, N. Hamada, and H. Hosono, Phys. Rev. B 102, 224406 (2020).
- [23] Anomalous diamagnetism of electride electrons in transition metal silicides;M. Hiraishi, K. M. Kojima, H. Okabe,A. Koda, R. Kadono, J. Wu, Y. Lu, andH. Hosono, Phys. Rev. B 103, L241101 (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

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、非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 ーな不均一性」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(NH₃)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(セリア,CeO₂)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

プロジェクトリーダー:阿部 仁

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(NH₃)合成触媒の理解を中 心に進めていく。また、高活性な NH₃ 分解触媒 の開発も求められており、併せて取り組む。NH₃ 分解触媒は、NH₃を水素キャリア(水素貯蔵) として利用し、必要な時に必要な場所で水素とし て利用するために必須であり、水素社会実現の 鍵の一つである。

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、H2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H2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(NH₃)合成触媒および分解触 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。 CaNHに担持されたNi触媒が従来の触媒と比 較して100度ほど低温で高活性を示し、耐性も 高いこと [2] などを報告した。

CeO_{2-x}への H₂ 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 連携して進めている。この反応がこれまでの研 究から表面特異的[1]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 てきた。

2021年度は、水素吸着したセリア表面試料 を得るための環境整備を行った。本プロジェクト で成膜環境を整備した試料準備チェンバをもち いて、Ru(0001) 単結晶基板の表面清浄化の条 件出しを完了し、再現性良く清浄面が得られる ようになった。また、この Ru(0001) 清浄面に O2 雰囲気(~1×10⁻⁴ Pa)下で10 層分程度の Ce 原子を蒸着した結果、図1(a) に低速電線回 折 (LEED, Low-Energy Electron Diffraction) パターンを示したように、CeO2(111)(1×1) 単 結晶の薄膜表面が得られた。さらに、本成膜試 料を、超高真空下950°C程度で約2日間保持 した結果、図1(b)に示した(√7×√7)周期パター ンが得られた。









図1: 成膜時の LEED パターン

この焼鈍処理により、CeO2(111)単結晶 の表面近傍に酸素欠損が導入され、最表面に CeO1.76 組成の表面超構造が形成されたことを 示している。また LEED パターンは高次スポット

まで鮮明に観測されており、均一かつ平坦な表 面が形成されていることが分かる。

さらに、上記試料を水素雰囲気(~2×10³ Pa)下に15分程度晒した結果、図2に処理前 後の RHEED パターンを示したように、(↓7×↓ 7) → (1 × 1) 周期への構造変化を観測した。こ の処理により、セリア表面への水素吸着が起き たと考えられる。



図2:水素処理前後のRHEEDパターン変化

酸素欠損が導入されセリア表面には、最表面 領域にCe(III)が存在し、そこに水素が解離吸 着することにより Ce(III) から Ce(IV) への酸化 プロセス [1] が起きている可能性がある。今後、 TRHEPD 実験により、この処理前後の表面原子 配置の詳細な解析を行い、上記反応の理解を掘 り下げる。

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. Ogasawara, T. Nakao, K. Kishida, T.-N. Ye, Y. Lu, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano, and H. Hosono, ACS Catal. 11 11005-11015 (2021).

#07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測

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 口構造解析と、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。

【銅の破壊の起源となる特異な原子状態】

0.1~1.0 s⁻¹のような遅いひずみ速度でひず みを増加させて機械的加重をかけると、一般的 な金属は転位の形成とその移動により、弾性変 形から塑性変形へ静的に変化することが広く知 られている。しかしさらに塑性変形が進んで破 壊に至る瞬間については、10⁶ s⁻¹を超える高い ひずみ速度に相当する動的変化でありミリ秒以 内に構造変化が進行すると予想され、そのメカ

プロジェクトリーダー:丹羽 尉博, 一柳 光平

ニズムについては明らかになっていない。我々 は本プロジェクトの一環として金属の破壊の瞬 間の原子レベルでの構造変化を観察することに より、破壊の起点(トリガーサイト)に関する基 礎的な知見を明らかにするため、銅のレーザー 衝撃破壊を波長分散型 XAFS (DXAFS) および XRD を用いていずれの手法も時分割に観察した [1]。この研究は高強度レーザーによって速いひ ずみ速度での破壊を発生させることに特徴があ る。時間分解XAFSおよびXRDデータから、レー ザー照射後約 100ns 以降において銅の局所構造 (短距離秩序: SRO)が消失するが、長距離秩序 (LRO) は存在していることが分かった。このよ うな DXAFS および XRD の時間分解計測の結 果と、レーザー照射後に回収した試料の透過型 電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、レーザー照射 された銅は破壊される過程において fcc 構造を 維持した状態で存在し、最終的には数 nm のナ ノ粒子になることが明らかになった。その過程に おいてレーザー照射から約 100ns 以降で、局所 構造の乱れ(変化)はあるが明確な長距離秩序 が保たれているという一見すると矛盾するような 結果が得られた。これはすなわち、局所的にの み無秩序な構造状態が存在し、長距離には秩序 的な構造を保った状態 (Short-range-disorderonly state) であることを意味している。得ら れた XAFS と XRD をシミュレーションにより更 に詳細に解析したところ、図1に示すような銅 のレーザー照射から破壊、微粒子化に至る過程 と、Short-range-disorder-only state の原子 構造が明らかになった。実験と計算で得られた XAFS スペクトルを比較すると、レーザー照射 後 317 ns のスペクトルは 10% 変位したそれと



図1: (a) 破壊中の銅の構造変化。レーザー照射 から破壊、微粒子化に至るまでの概念図とそれ ぞれ [111] および [-211] 方向から見た shortrange-disorder-only state の原子構造 (b) お よび理想的な fcc 構造 (c)。

よく一致していることから、317 nsでは図 1(b) に示すような約10%の局所的な変位のみが生じ た状態であると考えられる。これらの結果から 銅は 117 ns 以降では局所的に不均一に無秩序 な状態だが、LRO を保った状態 (Short-rangedisorder-only state と定義) であると言うこと ができる。塑性変形中、局所的に不均一で無秩 序な状態は {111} や {100} 面など、積層欠陥工 ネルギーの低い面で発生し、速いひずみ速度(106 s⁻¹)を伴う変形によって生じる双晶の形成や高 密度転位のすべりによって加速される。その後、 高密度の転位が形成され絡み合い(tangling)、 非常に不均一なひずみ場が生じる。これが破壊 の瞬間の直前に生じる Short-range-disorderonly state の要因と考えられる。以上のことを 踏まえると、銅のレーザーによる破壊は図1(a) で示したプロセスで進行していると結論でき る。亀裂の先端周辺など微小な領域での Shortrange-disorder-only state は破壊の起点にな る可能性がある。

【スポール破壊された材料の中性子を用いた非 破壊評価】

衝撃波の干渉により起こる材料の破壊モード としてスポール破壊がある。スポール破壊は、 物質に衝撃を与えた時に発生する衝撃波が物質 背面の自由表面で反射し、反射した圧力が解放 する希薄波が衝撃波と逆方向に進むことで、衝 撃波と反射が干渉し、物質内部で強い引っ張り が起こることで発生する。高速衝突で発生する 現象であるため、材料開発において考慮しなけ ればならない破壊モードであり、ただ材料自身 を硬くすれば良いという問題ではない。これま でスポール破壊の研究は、高速衝突後の試料の 顕微観察とシミュレーションにより研究が進め られてきた。しかしながら、金属内部を直接観 測する方法がなかったため、破壊した変位部の





図 2: (a)6 km/sのアルミニウム球を高速衝突 させた 16 mm 厚のアルミニウム材料のX線C T画像 (b) 中性子回折測定による (a)の弾道軸 方向の残留歪みプロット。矢印はスポール破壊 部分に対応する。

内部の残留応力分布から研究をアプローチした 例はない。我々のグループでは、JAXAの二段 式軽ガス銃により5 km/s~6 km/sで飛ばし たアルミニウム球を焼鈍処理したφ50 mm × 16-22 mmのアルミニウム(99.7%) 試験体に 衝突させたスポール破壊の試験体を用意し、X 線 CT 測定によるスポール破壊の形状観察を行 い、中性子回折によりスポール破壊試験体の内 部残留歪みの測定を行った。中性子回折測定は、 J-PARCの BL19 TAKUMI で行った。

図 2 に、厚さ 16 mm のスポール試験体の X線 CT 画像と、厚み方向の弾道軸方法の残留 歪みを示す。スポール破壊試験体の試料断面像 から、アルミニウム球の衝突により形成された クレータの反対側にスポール破壊により内部で 引っ張り破壊が起こり大きなき裂が形成している ことが分かる。その周辺には多数のボイドも形 成されている。特にスポール破壊部を境に圧縮 歪みから膨張歪みへと変化することが分かった。

【まとめ】

銅の衝撃破壊実験で得られた結果は、材料 の安全マージンの設計や金属の寿命を予測す るために必要な破壊のトリガーサイトに関する 基本的な情報を与えるものである。金属の破壊 に関しては、この Short-range-disorder-only state の形成を制御できれば、トリガーサイトの 数を抑制することが可能になる。またアルミニウ ムのスポール破壊試験体の中性子回折による測 定は、高速衝突した材料の内部残留歪みを明ら かにし、スポール破壊における新しい評価法とし て十分な役割を果たすことが証明された。

引用文献

 Y. Niwa, K. Takahashi, T. Sato, K. Ichiyanagi, H. Abe and M. Kimura, Materials Science and Engineering: A, 831, 142199 (2022).

#08 高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化

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。

「LiCoO₂/ 1M LiPF₆ /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、5 × 5 mm² のカプトン窓をつけ透過法で XAS 測定 (XANES スペクトル)を行った [9]。窓無しでも目的とする、 Co, Ni 等の *K*-edge 吸収端付近の X 線の透過は

プロジェクトリーダー:木村正雄

可能であるが、アルミラミネートの皺等がイメー ジングの障害になることが判明したためカプトン 窓付きセルでの実験に落ち着いた。なお、電池 として作用するためには電極に圧力を加える必 要があるため Be 窓がついた PEEK 板でラミネー トセルを挟み込む工夫をした。

<u>(A) マクロスケールの測定</u>は、1 mm[⊕]のX 線を用いて PF の BL-9C で、標準的な quick-XAS(透過法) で実施した。

(B) セミマイクロの測定は、20 μ m^φの X 線 を用いて 同 BL-15A1 にて試料をスキャン (onthe-fly) させながら XAS(透過法)測定を実施した。 500 μ m²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) ナノスケールの測定
 さらに小さなナノ
 スケールでの測定を実施するために、PF-ARの
 NW2A にて、結像型 X 線顕微鏡 [5-8] (XAFS CT、図 1)を用いて測定した。挿入光源 (アン



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)。

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、集光点 に設置した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。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。

セミマイ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 測定を実施している (測定時間:2D=約 20分)。充放電による Co(III) ⇄ Co(IV)の変 化が、(i) 電極の粒子毎に大きく異なること、(ii) さらにその変化挙動がサイクル数を増やすことに より異なってくること (劣化) が観察されている。

(D) セミミクロの測定の高速化 (Full field 測 定) 上記のマクロ (A) ~ナノ (C) のマルチスケー ルの観察を進めている中で、セミマイクロ (B) の測定の高速化が必要になってきた。これは、 電池の充放電サイクルは、1サイクルが数 10 分 ~数時間であることが多く、試料をスキャンす る測定法 (B) では、短時間でのサイクルでの in situ 測定が困難であった。そこで、全視野型 (Full field)のimaging XAFS顕微法 [1]の整備を行っ た。



図 2 : PF-AR NW2A に 設 置 し た imaging XAFS 顕微鏡の概要。 PF-AR の NW2A からの非集光ビームを試料 に照射し、透過像をシンチレーターにて光に変 換、そのあと光学レンズで拡大した後、CMOS カメラで撮像する(図 2)。視野 3 × 8 mm²,空 間分解能~8μmについての化学状態マッピン グが 10~20 分程度で測定可能である。

本 imaging XAFS 顕微鏡を用いて、Li_xCoO₂ の充放電サイクル中の Co の化学状態をマッピ ングした (図 3)。1回目の放電サイクル後では 比較的均一であるが (図 3(a))、充放電サイクル を重ねるについて、上述したナノスケールでの結 晶粒毎の不均一だけでなく、結晶粒の集団とし てのマクロスケール (>数 10 µ m) でも不均一 が存在することが確認された。こうした観察は、 XAFS-CT で観察する視野の選定にも重要な情 報である。

このように、複数の顕微法技術を用いて、ナ ノスケール~マクロスケールでの、電池の充放電 サイクル中の化学状態観察が実施できる環境が ほぼ整備された [10]。今後は観察対象の系を広 げていきたいと考えており、化学状態の不均一 がおきやすいとされている Li_xFePO₄ 系での観察 を立命館大と協力して進めている [11]。



図 3: imaging XAFS による LixCoO2 の充放電 サイクル中の Co の化学状態マッピング。(a) 1 回目の放電サイクル後、(b) 3 回目の充電サイク ル後、(c) 5 回目の充電サイクル後。

このようにして得られた化学状態の不均一の 状態(4D, 5Dのビッグデータ)とマクロ特性の 関係を明らかにしていくためには、経験や知見 に基づいて人間がデータを読み解くだけでは不 +分である(限界がある)。そこで、化学状態の 不均一の「かたち」と「うごき」を数学的に記 述することにより、定量解析や情報科学との融 合を図りたいと考えている。そのため、数学の 研究者等と協力して議論・研究のためのネット ワークを形成し活動を進めている。その一環とし て学術変革領域研究の準備を進め応募を行った (2022年6月に採択の連絡あり)。

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 *、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 *、NIMS: 増田 卓也、

大阪大学:武市泰男*

立命館大学: 稲田 康宏*

(*は、本報告に関係するメンバー)

参照文献

- 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).
- [10] Y. Niwa, et al., XAFS2022 (2022).
- [11] 西川ら、第 25 回 XAFS 討論会 (2022).

#09 高速光応答材料における動的機能性の可視化

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。

太陽光を利用した、光触媒材料による水素生 成は、エネルギー問題や環境問題を解決する大 きな可能性を秘めており、2020年に経産省が示 したグリーン成長戦略では、我が国におけるカー ボンニュートラルの実現に向けた開発技術の一 つになっている。しかし、多くの半導体光触媒 材料の動作波長は、紫外光領域に限られている ため、可視光領域にピークを持つ太陽光波長を 効率良く使えないことが課題となっている。この ような背景から、本研究の意義は、人類が太陽 エネルギーを最大限に活用できるようにするた め、可視光駆動型光触媒材料の反応機構を解明 し、エネルギー・環境問題の解決に貢献するこ とにある。

CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂ (CLTO) は、600 nm までの 可視光を吸収し、高い光触媒活性で水素を発生 することが報告されている [1]。これまで行われ た研究から、CLTO の可視光吸収は Cu⁺ イオン が形成する狭いバンドギャップによるものと考え られている。しかしながら、CLTOの光エネルギー 変換過程に関する動的研究は、これまで行われ てこなかった。本研究の目的は、時間分解 (TR-) XAFS を用いて CLTO の光励起状態における電 子状態や局所構造の動的変化をピコ〜ナノ秒の 時間スケールで可視化し、水素生成効率を支配 するキャリアダイナミクスの観点から光触媒反 応プロセスを考察することで、より活性の高い 水素生成光触媒の設計指針を得ることである。

CLTO の光励起状態を理解するためには、基

プロジェクトリーダー:野澤 俊介

底状態の結晶構造の情報が必要である。CLTO は軽元素であるLiを含むため、X線回折では Liの位置を特定することが困難である。そこで、 J-PARCの高強度回折装置であるNOVAを用い て中性子回折を行い、CLTOの結晶構造を決定 した。

図1に測定された中性子回折パターンと Rietveld 解析結果、図2に Rietveld 解析によっ て得られた結晶構造を示す。さらに、この構造 を用いて CLTO の Cu-K 端における EXAFS 解 析を行った(図3)。Rietveld 解析、EXAFS 解析、 共に良好であり、基底状態の構造が Li の位置も 含め非常に高い精度で決定された。



図1: CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂の中性子回折パターンと Rietveld 解析結果



図 2 : Rietveld 解析で得られた CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂の結晶構造



図3: CuLi1/3Ti2/3O2のEXAFS 解析結果

放射光における TR-XAFS はこれまで励起状 態の動的構造研究において成果をもたらしてき た。しかしながら多くの研究においてその測定 周波数は1 kHz に制限されており、励起レーザー の周波数に起因したシステムのその低繰り返し 性は時間分解測定において X 線量不足の要因と なっていた。この問題を解決するため、PF-AR のビームライン AR-NW14A において測定周波 数 400 kHz の高繰り返し TR-XAFS が構築され た (図4)。このシステムでは放射光から発せられ る X 線を間引くことなくすべて利用できるため、 十分な X 線量を用いた TR-XAFS 測定が実施で きるようになり、より精密な動的構造解析が可



図4:高繰り返しTR-XAFS (AR-NW14A)

能となった。図5に515 nmの波長でCLTOを 励起した時の、光励起後100ピコ秒における Cu-K端TR-XANESの測定結果を示す。基底状 態スペクトルを赤線で、レーザー励起前後の差 分を青線で示した。差分の形状より、光励起に よりCu-K端が高エネルギーシフトすることがわ かった。これはCuサイトにおける光励起ホール 形成に伴う、Cu酸化数の増加に伴う変化と考え られる。今後はCu-K端TR-EXAFS測定を実施 することで、励起状態構造を議論する予定であ る。



図 5 : CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂ の Cu-K 端における光励起 後 100 ピコ秒の XANES スペクトルの変化

引用文献

- K. Iwashina, A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, A. Kudo^{*}," Visible-Light-Responsive CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂ Powders Prepared by a Molten CuCl Treatment of Li₂TiO₃ for Photocatalytic H₂ Evolution and Z-Schematic Water Splitting", Chem. Mater., 28, (2016), 4677–4685.
- [2] S. Nozawa^{*}," Upgrade the beamline PF-AR NW14A for the high-repetitionrate X-ray pump-probe experiments", doi:10.18429/JACoW-MEDSI2016-WEPE26

#10 地球/惑星の過去の履歴を知る(水,炭素)/環境/資源

自然界や宇宙空間に存在する物質はいずれも 本質的には不均一である。その物質の特性は、 構成する元素やその化学状態に関する基本情報 だけでなく、それらが空間的にどのように分布し ているかも重要な要素である。例えば、隕石鉱 物内部に含まれる炭素の官能基や Fe の価数な どの化学状態やその空間分布を知ることができ れば、その宇宙や地球に密接に関わる物質がこ れまでに辿ってきた温度、圧力などの環境条件 を推定することができ、物質の成り立ち(履歴) をはじめ生命の起源に関する情報を得ることが できる。これは学術的な重要性はもちろんのこ と、材料の特性を決める開発指針にもなる。また、 自然界から採掘した石炭・鉄鉱石などの有機資 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製造プロセスとしての効率 や収率の優劣、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とな る。

本テーマでは、物質中の化学状態とその分布 を可視化し、そこでみられる化学状態変化の履 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、物質 中で機能する元素の振る舞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。

プロジェクトリーダー:山下 翔平,木村 正雄

炭素や鉄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」が非常に有用である。我々 はこれまでに、表1にまとめた X 線顕微分光手 法を開発し、ナノからマイクロスケールに及ぶ 様々な実空間での分析を展開してきた。本研究 で対象とする自然界の物質化学状態とその不均 ーな分布はナノからミリまで様々であり、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分析条件に応じて、 手法を使い分けている。

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 力な手法である [1]。STXM が対象とする元素 のうち、特に 3d 遷移金属は様々な価数を取りう る。そのため、時間経過による風化や空気酸化 の影響を受けた場合には、物質本来の化学状態 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 システムを新たに開発した。STXM は透過型の 測定手法であり、測定エネルギーに応じて適し た試料厚みを用意する必要があり、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、

表 1. 本研究で取り扱う X 線顕	微分ナ	比法群
--------------------	-----	-----

手法名	設置場所	イメージング法	空間分解能	特徴
走查型透過 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

PFで保有する集束イオンビーム装置においても 大気非暴露環境を構築し、試料の投入から、加 工後の封入・運搬、STXM 装置への投入までの 一連の分析プロセスを全て大気非暴露環境で行 うことを可能とした(図1)。STXM 装置に可搬 型の小型グローブボックスを接続し、酸素濃度 や露点を常時モニターし、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である。



図1:大気非暴露システムの概略

小惑星探査機「はやぶさ2」が小惑星リュウ グウへ向かい試料を回収して帰るという壮大な ー大プロジェクトが進行し、約6年に及ぶ長き 旅を終えて 2020 年 12 月 6 日についに地球に 帰還した。大仕事を終えた「はやぶさ2」が持ち 帰った小惑星リュウグウの試料は、宇宙空間で 封止されたものであり、風化や地球の大気によ る酸化の影響を受けていないまさに生きた状態 である。初期記載 (Phase-1 キュレーション)を 経て2021年6月から6つのサブチームから成 る初期分析チームによって一斉に分析研究が開始 された。我々も大気非暴露システムを導入した STXM を使い、石の物質分析チームや固体有機 物分析チームらと連携してこの初期分析に参画し た(図2)。取り決めにより現状データを公開す ることができないため割愛するが、リュウグウに 含まれる元素や化学状態、その不均一な分布を 空間的に解析し、構成物質の成因や年代、惑星 の形成過程に関する知見をはじめ、地球に命が 誕生したという大きな謎の解明に向けた研究が 展開され論文にまとめられる。

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 [2]。また、東北大と連携して海底深 部から採取された鉱物試料の観察を行い、海水 と地中マントルの接触箇所である海洋プレート に不均一に見られる鉄の化学状態に関する知見 を得て、そこで生じる化学反応、過去の反応履 歴を推定することができた。

リュウグウの初期分析の期間は 2022 年 6 月 で一旦終了を迎え、成果論文の公表が目前とな る。今後は二次電池材料など CIQuS 他テーマ を含む様々な化学反応プロセス材料についての 分析を進める。さらに、バルクの XAFS 分析や 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、試料中で生じ ているあるいは過去に生じたであろう化学反応 を多角的に追跡する。



図2:大気非暴露による分析チャート

引用文献

- Y. Takeichi et al., Rev. Sci. Instrum. 87, 013704 (2016).
- [2] Y. Takeichi et al., Microsc. Microanal. 24, 484 (2018).

#11 Food Science)

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

プロジェクトリーダー:山田 悟史, 阿部 仁

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。

例:マヨネーズ(水中油滴エマルション)

100 μm 100

▶ 不均一性の評価:マイクロビームを用いたマッピング

元素選択:X線の吸収端を利用した分光
 水素の識別:重水素化ラベリングを施し、中性子で評価

▶ 小糸の諏別・里小糸にノベリンノを心し、十庄」で計画

▶ 水和水:中性子準弾性散乱で緩和運動を観察

▶ 界面情報:中性子/高エネルギーX線反射率法で抽出

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た め、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、幅広い構造階層性に 対しては、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。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り、反射率法を用いれば 表面・界面の情報のみを抽出することができる。 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。本年度は特に気液界面に着目し、それに向けた Feasibility study を開始した。

異種の物質が接する表面・界面では、そこで 生じる界面エネルギー損失を最小化するために バルクとは異なる振る舞いを示すことが広く知 られている。特に食品に関して関係が深い現象は 「界面偏析」であり、例えば乳化剤のような両親 媒性の分子は気水界面や油水界面に偏析し、疎 水性の気相・油相と親水性の水相で生じる界面 エネルギー損失を最小限に抑え、界面を安定化 することができる。この際、Gibbsの等温吸着 式に従うと、分子 i の表面剰余量表面濃度)Γ_i は、 そのバルク濃度 C_i と界面張力 γ を用いて以下の ように表すことができる。

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_i}$$

これは表面剰余量が正の時、界面での化学ポテ ンシャルの増加が表面張力を低下させることを 意味しており、表面張力の低下は表面の安定化 につながる。よって、乳化剤による界面安定化の メカニズムを理解するためには表面剰余量を評 価する手法が強く求められるが、残念ならがこ れを評価する手法は多くない。また、複数成分 が存在する際にはそれらを分離して評価する必 要があるため、さらに難易度は向上する。この ような状況に対し、本プロジェクトでは中性子反 射率 (Neutron Reflectometry; NR) による評 価方法とエバネッセント場を用いた蛍光分析に よる評価方法について検討を進めている。

まず、NR による評価手法だが、この際に鍵 となるのが同位体置換によるコントラスト変調で ある。中性子は物質中で原子核と相互作用する ことが知られており、物質と中性子との相互作用 の強さの指標となるパラメーターである散乱長 密度 ρ は、物質を構成する原子iの干渉性散乱 の散乱長 b_i と数密度 n_i を用いて次式のように 表せる。

$$\rho = \sum_{i}^{atoms} b_i n_i$$

特に水素原子は原子核が陽子1個で構成される 軽水素と、陽子と中性子1個ずつで構成される 重水素で散乱長が大きく異なっており、水の ρ が -0.56 × 10⁻⁴ nm⁻² であるのに対し、重水の ρ は 6.34×10^{-4} nm⁻² と符号が逆転している。一方、 反射率を記述する上で重要な物理量である屈折 率 n は ρ および中性子の波長 λ と以下の関係に ある。

$$n = \sqrt{1 - \frac{\lambda^2 \rho}{\pi}} \approx 1 - \frac{\lambda^2 \rho}{2\pi} \ (\lambda^2 \rho \ll 1)$$

このことは、水と重水を 91.5:8.5 の体積比で混 合すると水の n は空気と等しくなり、反射が生 じないことを意味しており、この水は Null Reflection Water (NRW)と呼ばれている。よっ て、NRW を使うと表面偏析層からの反射をノイ ズゼロで測定することができ、表面剰余量 Γ が ダイレクトに評価できるというメリットがある。

図 2 に J-PARC MLF の中性子反射率計 SOFIAを用いて NRW 条件としたエタノール水 溶液で行った実験結果を示す [10]。この系では、 弱い界面活性を示すエタノール分子が気水界面 に偏析することが多くの理論や計算機実験によ り示されている。実際、今回の実験結果も重水 素化したエタノール分子が界面偏析層を形成し、 それによる反射が明確に観測されている。ただ し、その反射率プロファイル(図中、マーカーで プロットしたデータ) は深さ方向の運動量遷移 Q_z に対して Q_z^{-4} 減衰する、特徴の無いプロファ イルであった。これに対し、0.5-2nmの膜厚を 仮定してフィッティング解析を行った結果 (図中 実線のデータ)はどれもほぼ一致していること から、膜厚に対して感度が低いことがわかる。 一方、注目すべきことに各膜厚で得られた散乱長 密度 Рの値は膜厚に対して反比例しており、結 果として膜厚との積は一定となっている。表面剰 余量 Гは分子の単位面積当たりの数密度で定義 され、

$$\Gamma = n_{mol}t = \frac{\rho t}{\sum_{i}^{mol} b_i}$$

と表すことができることから、ρt が膜厚に依ら ず不変であることは Γ を定量評価する上で十分 な感度を有していることを意味している。



図2:エタノール水溶液の中性子反射率データ

このように、NRW を用いた NR 測定は表面 剰余量を定量評価に最適な手法である。これに 中性子の利点である高い透過性を活用すると、 油水界面での表面剰余量を評価することができ る[11]。また、重水素化ラベルは各成分に対し て個別に行うことが可能であり、それらの結果 を組み合わせることで各成分の表面剰余量を分 離して評価することができる。一般的に、食品 は超複雑系であり、乳化剤となり得る成分も一 つではない。また、実際の食品中の界面偏析を 知るためには気液界面ではなく油水界面の測定 が強く求められる。これらは上記の NR 測定の 特徴を生かすことにより解決可能であり、現在 メレンゲのモデル系であるオボアルブミン(卵 白を構成する主要なタンパク質)とショ糖の水 溶液に対してこの方法が適用可能か feasibility study を行っている。

ただし、NR 測定の利点である重水素化ラベ ルは、逆に言うと「重水素化する必要がある」こ とを意味している。実際の食品に含まれる成分 は必ずしも重水素化できるとは限らないし、そ のコストも高い。上記のメレンゲの系については、 外部の共同研究者 (CROSS 東海 阿久津和宏氏) との連携によって、市販の重水素化ショ糖よりも

高い重水素置換率を有するショ糖を合成するこ とができたが、今後研究を進めていくにあたって は重水素化無しでも成分分離できるような実験 手法も強く求められるようになることは想像に難 くない。そのため、NR 測定と平行して軟 X 線 を全反射臨界角以下で入射した際に発生するエ バネッセント場を利用して表面敏感な蛍光分析 を行い、表面剰余量が評価できないか検討を行っ ている。この手法のメリットは、固有の元素を有 する成分を特異的に評価することができること で、メレンゲの場合はタンパク質に固有な元素 である窒素や硫黄をマーカーとして分析可能では ないかと考えている。残念ながら、これをすぐに 実施できるような装置は少なくとも本グループの 知る限り無いため、この実験は現在開発中の軟 X線反射率系のオプションとして実験できるよう 検討を進めている。

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).
- [10] A. E. Hyde et al., J. Mol. Liq. 290, 111005 (2019).
- [11] K. S. Akutsu et al., Appl. Sci. 12 1215 (2022).

#12 量子ビームを用いた文理融合研究

プロジェクトリーダー: 下村 浩一郎, 三宅 康博

負の電荷をもつ負ミュオン(µ)が標的試料 に打ち込まれると、標的試料内で散乱されなが らエネルギーを失い、最終的に原子に捕獲・束 縛される。原子に束縛された負ミュオンは、X 線を放出しながら基底状態に落ちる(これは電 子の蛍光 X 線と同等のものである)。ただし、負 ミュオンの質量が電子の約200倍であるため、 この際に放出される特性 X 線 (負ミュオン捕獲 X線)のエネルギーは、電子の場合に比べて約 200 倍も高い。この高エネルギーの特性 X 線は 物質の透過力が高く、試料奥深くで発生した場 合でも試料外部での検出が可能であるという特 徴がある。このため、通常の蛍光 X 線元素分析 では感度が悪いナトリウムより軽い元素、たと えばリチウムや炭素等も、負ミュオン捕獲 X 線 により容易に検出することが可能であり、蛍光X 線分析をはるかに凌ぐ超高感度の元素分析手段 として期待されている。

負ミュオン捕獲 X 線を用いた元素分析は、 極めて特徴的であり、他の手法に対する高い優 位性を有するにもかかわらず、J-PARC MUSE 以外の他施設ではほとんど実施されてこなかっ た。それは、従来のミュオン施設では十分な負 ミュオンの収量が得られなかったためである。 J-PARC MUSE では、負ミュオンの生成に必要 な負パイオンの発生に3 GeV という、極めて高 いエネルギーの陽子を用いている。これによっ て、負パイオンの生成断面積がより大きく、他 の施設と比べより大量の負ミュオンを生成する ことが可能である。具体的には、J-PARC MUSE での負パイオンの生成断面積を諸外国のミュオ ン施設 (500-800 MeV の陽子ビーム) と比較す ると、pn 核反応では 10 倍強、pp 核反応に至っ ては 200 倍にも及ぶ。

また、諸外国のミュオン施設では、ビームラ インの構造上 20 MeV/c 以下の低運動量の負 ミュオンを引き出すことが難しいが、J-PARC/ MUSE では、負パイオンを負ミュオンに変換さ せる為の超伝導電磁石の断熱方式をウォームボ ア方式に変更し、ビーム輸送系で低運動量のミュ オン損失の原因となるビーム輸送系の区切り窓 を取り除くなどの工夫を加えることにより、低 運動量 2.6 MeV/c (32 keV) から高運動量 120 MeV/c (54 MeV) までの世界最高強度の負ミュ オンが得られている。このことは、深さ約0.2 umから数 cmまでの試料内部を選択的に非破 壊で同時に多元素分析することを可能としてい る。このダイナミックレンジが広く、且つ大強度 の負ミュオンを用いて基礎研究、開発研究を行 うことにより、これまでの手法では不可能であっ た非破壊元分析が可能となり、実用材料への応 用研究も展開が期待される。また、負ミュオン の実用的利用が J-PARC MUSE によってはじめ て成され得ると言って過言ではない。

本手法の第1の特徴は、負ミュオンの原子へ の含有量当たりの捕獲確率は大部分の原子でほ とんど同じであり、軽い元素から重い元素に至 るまで、すべての元素から放出される特性 X 線 を非破壊的に同時に検出する事ができる事だと 言える。同じ非破壊多元素同時分析法である中 性子放射化分析の感度が元素によって6桁異な ることと対照的である。第2の特徴は、物質内 部の3次元的元素分析が可能であるということ である。負ミュオンの入射エネルギーを制御す ることによって、試料中のミュオンの停止位置を 制御し、深さ方向の元素の分布を3次元的に調 べる事が可能である。

歴史資料の化学組成は、製作された時期や 地域によって異なっており、特に金属試料の場 合、人類の歴史にあらわれた製錬や加工などの 技術的変遷や、地域的相違を色濃く反映する文 化的指標となっている。そのため、これまで多 くの考古学研究者や文化財科学研究者がそれら のデータを得ようと試みてきたが、歴史資料分 析は非変形・非破壊で行うことが大前提となっ ており、 蛍光 X 線分析法のような表面分析の手 法を取らざるを得なかった。しかし、大部分の 歴史試料は、地中での錆化や経年劣化、表面処 理などの影響によって、表層部と深奥部では化 学組成に大きな違いが生じており、しかもシステ マティックに変化しているわけではないので、こ のような従来の分析法では、製作時における本 来の化学組成を知ることができなかった。状況 が許される場合には、資料を切断・抽出したり、 研磨して表層部を取り除いたりして、深奥部の分 析が行われることもあったが、それはきわめて例 外的なケースであり、また指定文化財など重要 資料に適用することはほぼ不可能であった。こ れまで MUSE では、久保、二宮等によって、天 保小判や青銅銭などの考古学上、壊すことがで きない貴重な遺物の非破壊元素分析の基礎研究 [1,2,3] などが行われている。また、隕石などの 貴重微少試料について、容器に密封されたまま の状態での分析手法の開発研究が二宮等によっ て行われ、はやぶさ2計画の新しい非破壊元素 分析法として採択された [4]。

2021 年度の研究

<u>琉球王朝から出土した金製品(厭勝銭)の元素</u> 分析

琉球王朝の金製品は、統一後に建設された 琉球国王の居城であった首里城の中に存在する 伝統的な御嶽などの宗教施設から出土したもの で、御嶽に供えられた厭勝銭と考えられる薄板 の金製品である。作られた時代ははっきりとせ ず、首里城建造に伴うと考えられ、中世後半と みられている。

琉球は、日本と中国、東南アジア諸国の中間 に位置するため、東シナ海の地の利を活かした 中継貿易によって大いに栄えた。琉球は材料を 海外から輸入し、工芸品を生産して輸出する貿 易などが活発であった。そのため、膨大な文物 と共に様々な技術が中国から直接もたらされた と考えられるが、その詳細は未だに研究が進ん でいない。太平洋戦争における沖縄戦によって 多くの文化財が灰燼に帰したため、限られた資 料から歴史を解き明かす必要性や、文献なども 限られる事などがある。特に金工品は、現在伝 統工芸として残っておらず、その技術は完全に途 絶えてしまっている。

発掘調査時の沓名による科学調査では、金濃 度は資料によって異なり90wtから70wt%で あった。表面の電子顕微鏡観察により表面に無 数の孔が確認され、金中の銀を除去して金濃度 を高くする表面処理「色付け」が行われているこ とが推定されている。同様の製品は沖縄県内で は南城市の斎場御嶽から出土しており、現在は 国の重要文化財に指定されている。首里城の資 料も現在順次重要資料から国の指定が進んでお り、いずれ本資料も国指定になることは間違い ない。そのため、早急な調査が必要となっている。

また、琉球王国統一以前には沖縄本島内で勢 力争いが行われていた。その一つの本拠地であっ た本島中部の中城から、近年の発掘調査によっ て薄板の金製品が出土している。現地調査で金 濃度は90%程度と高く、首里城の資料より遡る 資料であり非常に重要である。この資料はまだ 電子顕微鏡観察なども行っていないため、一連 の調査を計画している。

資料は非破壊調査が必須のため、表面処理に よる金の濃度変化の測定は、負ミュオンを用い た分析しか方法がない。日本本土の金製品調査 は、既に数点実施済みで多大な成果を得た。中 国から直接技術が流入する琉球の資料を調査す ることで、色付け技術の伝播を考える上で重要



図1:首里城跡出土金製品「厭勝銭」

な情報が得られ、東アジアにおける金属製品技術の展開を知ることができることが期待される [5]。

負ミュオン照射実験では、発掘調査時の蛍 光X線蛍光分析の結果から金の平均濃度が異 なる3種類について調査を計画し、90wt%以 上の資料2点、平均86wt%の資料3点、平均 78.5wt%3点の濃度が異なる3種類(図1)に ついて深さ方向に対する元素分析を行った。分 析ではマシンタイムの制約上統計をかせぐため、 前述した各濃度で示した複数個の資料を上下方 向に並べて照射した。

図2に示すように分析した深さ方向で濃度変 化がみられることから、3種類すべてにおいて、 「色付け」が確認できた。このことから「色付け」 の手法が、15-16世紀の琉球で用いられていた ことが沖縄地方においても確認できた。これま で16世紀の日本で行われたことが確認されてい た表面処理技術が、100年ほど遡る可能性が示



図 2:3 種類の厭勝銭において、いずれも色づけが確認された

唆されている。さらに、この技術は日本独自と されてきたが、沖縄で確認されたことはこの技 術の源流を考える上で、非常に興味深い事実で ある。そのため、近く沖縄県庁でのプレス発表 を予定している。

引用文献

- [1] "A novel challenge of nondestructive analysis on OGATA Koan' s sealed medicine by muonic X-ray analysis", Kayoko Shimada-Takaura, Kazuhiko Ninomiya, Akira Sato, Naomi Ueda, Motonobu Tampo, Soshi Takeshita, Izumi Umegaki, Yasuhiro Miyake, Kyoko Takahashi, Journal of Natural Medicines 75,532-539(2021).
- [2] 特集 文化財への応用が期待される量子ビー ムを用いた非破壊分析技術「J-PARC ミュオ ン施設の紹介とミュオン分析の特徴や開発 状況」,三宅康博,金属 Vol.91(2021),No.3, P.41-48
- [3] "負ミュオンを用いた丁銀の色付に関する非破 壊分析" 齋藤努、竹下聡史、反保元伸、土 居内翔伍、橋本亜紀子、梅垣いづみ、久保 謙哉、二宮和彦、三宅康博 文化財科学 84,1-16(2021)
- [4] Y. Miyake, J-PARC Muon Facility, MUSE, Journal of Computer Chemistry Japan, 2020, 19, A12-A18 (2020)
- [5] 沓名貴彦(2018)「首里城継世門北地区出 土の銭貨状金製品の科学調査について」『沖 縄県立埋蔵文化財センター調査報告書 首里 城跡 -継世門北地区発掘調査報告書-』97, pp.129-131

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

KEK 物構研の低速陽電子実験施設 (SPF) で は、CIQuS における 4 ビーム協奏した成果創出 とマルチプローブ・マルチユース開拓に貢献すべ く、全反射高速陽電子回折 (TRHEPD, トレプト) 装置^(1.2)を共同利用実験に供している。この装 置は、様々な2次元表面物質の構造解明⁽¹⁻⁵⁾に 成果を上げており、ユーザーアクティビティも高 い。

最近では、鳥取大学の星健夫准教授(兼 KEK 物構研客員准教授)を中心とした共同研究によ り、データ駆動科学を活用した汎用データ解析 ソフトウェア「2DMAT」も開発&公開^(5,6)され、 高効率な成果創出に向けて、ユーザーフレンド リーな実験環境の構築が進められている。

その一環として、試料準備チェンバ(図1)の 整備も、2018年度の本助成による支援を機にス タートした。ここでの目標は、ユーザーが各研究 室で行っているのと同等の試料準備を行えるよ う、①様々な最先端材料の試料作製に対応でき、



図1:SPF テストホール南側に設置された試料 準備チェンバ。

提案代表者:望月出海

②表面が正しく作られたか判断できる必要十分 な評価システムを備え、③表面の清浄性を担保 できる試料搬送システムを備えた、超高真空チェ ンバを設置することである。外部資金なども投 入しつつ整備を進めた結果、2020年度のSPF 共同利用実験から、本格的に装置運用が開始さ れるに至った。

2021 年度は、本助成により、試料マニピュ レータに (X, Y) 位置調整&チルト機構を取り付 け、さらに試料を液体窒素で冷却できるよう改 修した。これにより、図2に示したように、従来 から導入されていた反射高速電子回折 (RHEED) 装置に加えて、新規に導入した低速電子回折 / オージェ電子分光 (LEED/AES) 装置による試料 評価も不備なく行えるようになった。また、本装 置内で作製・評価した試料は、トランスファーベ ゼル (図 3) をもちいて超高真空を保持したまま TRHEPD 装置まで搬送し、測定をすぐに始める ことができる。

今後は、マルチプローブ・マルチユース研究に おいて低速陽電子をより積極的に活用するため、 現在は TRHEPD 装置での測定専用に設計されて いる試料ホルダの形状を、共通設計(シエンタ オミクロン社の実験装置などで採用されている 試料輸送方式に準拠したもの)に対応させる予



図 2 : 本チェンバ内で測定した Si(111)7 × 7 表 面の (a) RHEEDパターン, (b) LEEDパターン, (c) AES スペクトル。



図3:超高真空を保持したまま試料搬送できる トランスファーベゼル。

定である。

これにより、既に対応完了している SPF-A4 の低速陽電子回折 (LEPD,レプト)装置や、放 射光実験施設の BL-2,13,16,28 などの実験装 置との間で双方向の試料搬送を可能にし、完全 な同一試料でのマルチプローブ計測を行えるよう にする。このためには、SPF に新しいビーム分岐 と、第二号機の TRHEPD 測定装置の建設が必 要である。

引用文献

- [1] Y. Fukaya et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **52**, 013002(2019). (doi. org/10.1088/1361-6463/aadf14)
- [2] 兵頭俊夫,固体物理 53,705 (2018).
- [3] Y. Fukaya et al., Phys.Rev.B 104, L180202(2021). (doi.org/10.1103/ PhysRevB.104.L180202)
- [4] 遠藤由大他,陽電子科学 16,23 (2021).
 ※ Y. Endo et al., Carbon 157,857 (2020).の邦文解説.(doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.070)
- [5] T. Hoshi et al., Comput. Phys. Comm.
 271, 108186 (2022). (doi.org/10.1016/ j.cpc.2021.108186)

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〜

【背景】

墨は日本では広く慣れ親しまれた書画材料で ある。日本で育った多くの人は、学校の授業や 近所の書道教室で実際に触れた方が多いと思 う。古来より文字を書き残したり、水墨画や書 道のように芸術としても慣れ親しまれている。

墨は典型的なコロイド粒子であり、サブミク ロンオーダーの粒子サイズを持つ。疎水的な煤 を親水的な膠がコーティングすることで、水中 に安定して存在できる。これまで墨の構造に関 する研究は電子顕微鏡観察による一部の粒子を 評価した例が多く [1,2]、散乱法を使った粒子 の平均的な構造情報を明らかにする研究はほと んどない。

墨は原料である煤の製法の違いによって大き く2つの種類に分類される。松煙墨と呼ばれる 墨は、松の木片を燃やして得た煤から作製され る。もう一つは油煙墨と呼ばれる墨で、土器に 菜種油などを入れて、灯芯から燃えて土器の蓋 についた煤から作製される。

松煙墨は油煙墨と比較して墨が滲みやすいこ とが古くから経験的に知られている。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[3]。

そこで本研究では、墨の製法の違いによって 煤のミクロ構造に違いがあるのかを明らかにす るために小角 X 線散乱法 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) を利用して研究を行った。

【実験方法】

試料である墨は製法が明確に記載された市 販されている固形の油煙墨と松煙墨を使用した。

提案代表者:高木 秀彰

固形墨をヤスリで削り、10wt.%の水溶液にし 使用した。墨液は直径 2mm、厚み 0.01mmの 石英キャピラリー封じ入れて使用した。

SAXS 実 験 は 理 化 学 研 究 所 SPring-8 の BL40B2 にて行った。試料と検出器間の距離は 約 4m とし、X 線エネルギーは 10keV を利用し た。測定は室温にて行った。

【結果と考察】

図1に油煙墨(赤丸)と松煙墨(青四角)の SAXS プロファイルを示す。SAXS プロファイル の形状は油煙墨と松煙墨で異なることが分かっ た。特に油煙墨で見られる $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ のショ ルダー状のピークが松煙墨では $q = 0.06 \text{ nm}^{-1}$ 付近で観察され、さらに油煙墨よりもさらにブ ロードのように観察された。



 \boxtimes 1: SAXS profiles of Yuen (\bigcirc) and Shoen (\Box) solutions. Solid lines represent calculated curves using Unified Guinier/ Power-law approach.

より定量的に SAXS プロファイルを解析する ために、Guinier/ べき乗統一則を用いて fitting を行った。Guinier/ べき乗統一則は階層構造を 形成する構造体の評価に適しており、Guinier の法則とフラクタル構造に由来するべき乗則を 統一的に用いることが可能となる。

図1の黒の実線が計算曲線を示す。 油煙墨及 び松煙墨ともに計算曲線と実験カーブがよく一致 することが分かった。Fitting によって得られた パラメータを Table 1 に示す。Fitting によって 得られるパラメータは、凝集体を構成する粒子 の慣性半径 (R_a)、凝集物の質量フラクタル (D_m)、 構成粒子の表面フラクタル (Ds) である。Rg につ いては松煙墨が 32 nm、油煙墨が 27.5nm とな り、凝集体を構成する粒子のサイズは松煙墨の 方が大きいことが分かった。この結果は電子顕 微鏡観察結果と一致した。また Ds は油煙墨と 松煙墨でほぼ変化がなく、煤粒子の表面につい ては墨の種類によらず同じであることが示され た。一方で、Dmについては油煙墨の方が大きな 値になり、より立体的なフラクタル構造をとるこ とが分かった。

Table 1. parameters obtained by fittings

	Yuen	Shoen
R_q (nm)	27.5	32
, D _m	2.8	1.75
Ds	2.1	2.1

【まとめ】

油煙墨と松煙墨の SAXS を構造モデルで fitting を行い、Rg は松煙墨の方が大きくなり、 これまでの経験則や電子顕微鏡観察結果と一致 した。またフラクタル次元の比較を行い、煤の 表面は製法によらずほぼ同じとなり、凝集物の フラクタルは油煙墨の値の方が大きくなること が分かった。

今後は、この R_g やの D_m の違いを上手く使うことで、紙面に書かれた墨の種類を区別できるか調査する予定である。

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).
- [3] https://boku-undo.co.jp/story/st2.html
- [4] Beaucage, G., J. Appl. Cryst., 28, 717-728 (1995).

 "Modifications in the nanoparticle-protein interactions for tuning the protein adsorption and controlling the stability of complexes",
 S. Kumar, D. Saha, S. Takata, V.K. Aswal, H. Seto,
 Appl. Phys. Lett. 118, 153701 (2021).

Appl. Phys. Lett. 118, 153701 (2021).

- 2. "Local electronic structure of dilute hydrogen in β-MnO₂",
 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).
- "Muon spin relaxation and fluctuating magnetism in the pseudogap phase of YBa₂Cu₃O_y",
 Z. H. Zhu, J. Zhang, Z. F. Ding, C. Tan, C. S. Chen, Q. Wu, Y. X. Yang, O. O. Bernal, P.-C. Ho, G. D. Morris, A. Koda, A. D. Hillier, S. P. Cottrell, P. J. Baker, P. K. Biswas, J. Qian, X. Yao, D. E. MacLaughlin, and L. Shu, Phys. Rev. B 103, 134426 (2021).
- 4. "Highly Swollen Adsorption Layer Formed by Polymeric Friction Modifier Providing Low Friction at Higher Temperature", N. Yamashita, T. Hirayama, N. L. Yamada, H. Watanabe, K. Onodera, and T. Sato, Tribol. Lett. 69, 65 (2021).
- "Humidity-induced Nanoscale Restructuring in PEDOT:PSS and Cellulose reinforced Biobased Organic Electronics",
 C. J. Brett, O. K. Forslund, E. Nocerino, L. P. Kreuzer, T. Widmann, L. Porcar, N. L. Yamada, N. Matsubara, M. Månsson, P. Müller-Buschbaum, L. D. Söderberg, and S. V. Roth, Adv. Electron. Mater. 7, 2100137 (2021).
- 6. "Antiferromagnetic-to-ferrimagnetic phase transition with large electric-polarization change in a frustrated polar magnet CaBaCo₄O₇", Tsuyoshi Omi, Yoshito Watanabe, Nobuyuki Abe, Hajime Sagayama, Akiko Nakao, Koji Munakata, Yusuke Tokunaga, and Taka-hisa Arima,

Phys. Rev. B 103, 184412 (2021).

- 7. "Electronic structure of 3° -twisted bilayer graphene on 4H-SiC(0001)",
 T. Iimori, A. Visikovskiy, H. Imamura, T. Miyamachi, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Mase, K. Nakatsuji, S. Tanaka, and F. Komori,
 Phys. Rev. Materials 5, L051001:1-6 (2021).
- "Modulation of the electronic states and magnetic properties of nickel catecholdithiolene complex by oxidation-coupled deprotonation", So YOKOMORI, Dekura SHUN, Reiji KU-MAI, Journal of Materials Chemistry C 9, 10718 (2021).
- "Effect of Block Copolymer Composition and Homopolymer Molecular Weight on Ordered Bicontinuous Double-Diamond Structures in Binary Blends of Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymer and Polyisoprene Homopolymer", Hideaki TAKAGI, Katsuhiro YAMAMOTO, Macromolecules 54, 5136 (2021).
- 10. "Atomic-level characterization of free volume in the structure of Cu₆₇Zr₃₃ amorphous alloy",
 K. Itoh, R. Yamada, J. Saida, K. Ikeda and T. Otomo,
 Journal of Physics : Condensed Matter 33, 274001 (2021).
- 11. "Strong anharmonicity in tin monosulfide evidenced by local distortion, high-energy optical phonons, and anharmonic potential",
 Peng Wu, Kang Xia, Kunling Peng, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Fengguang Liu, Pierre Vallobra, Fengren Fan, Jiuhui Song, Deming Zhang, Fanghang Yu, Jianjun Ying, Fengfeng Zhu, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, and Weisheng Zhao,
 Phys. Rev. B 103, 195204 (2021).
- 12. "Anomalous diamagnetism of electride electrons in transition metal silicides",
 M. Hiraishi, K. M. Kojima, H. Okabe, A. Koda,
 R. Kadono, J. Wu, Y. Lu, and H. Hosono,
 Phys. Rev. B 103, L241101 (2021).

- 13. "Structural properties of (Ti, Zr)(Mn,Cr)₂M_{0.1} (M=none, Fe, Co, Ni, and Cu) hydrogen storage alloys: Composition distribution and occupied site of doped element", Tessui Nakagawa, Daichi Heshiki, Hiroki Higa, Junko Kawakami, Riki Kobayashi, Nobuko Hanada, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Hironori Ofuchi, and Masayoshi Ishida, Materials Transactions **62**, 899 (2021).
- 14. "XRDおよびXAFSによる多成分カルシウムフェ ライトの還元挙動のその場観察", 村尾 玲子,木村 正雄, 鉄と鋼: Journal of the Iron and Steel Institute of Japan/Tetsu to Hagane 107, 517 (2021).
- "Diffracted X-ray blinking measurements of interleukin 15 receptors in the inner/outer membrane of living NK cells", Jaewon CHANG, Yonugseok Baek, Injee Lee, Hiroshi Sekiguchi, Kouhei ICHIYANAGI, Kazuhiro MIO, Shunsuke NOZAWA, Ryo FU-KAYA, Shin-ichi ADACHI, Masahiro KURA-MOCHI, Yuji C. SASAKI, Biochemical and Biophysical Research Communications 556, 53 (2021).
- "Visualization of transformation toughening of zirconia ceramics during dynamic fracture,", Sota TAKAGI, Koji Inukai, Kouhei ICHI-YANAGI, Applied Physics Letters 118, 231901 (2021).
- 17. "Magnetic structure of short-range ordering in intermetallic antiferromagnet Mn₃RhSi", Katsuaki Kodama, Takashi Honda, Hiroki Yamauchi, Shin-ichi Shamoto, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Journal of the Physical Society of Japan 90, 074710 (2021).
- 18. "Local Structure of Li⁺ in Super-concentrated Aqueous LiTFSA Solutions", Hikari Watanabe, Nana Arai, Erika Nozaki, Jihae Han, Kenta Fujii, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, Yasuo Kameda, and Yasuhiro Umebayashi,
 L Phys. Chem. D 125, 7477 (2021).

J. Phys. Chem. B 125, 7477 (2021).

19. "Stress-Strain and Stress-Relaxation Behaviors

of Solution-Coated Layers Composed of Block Copolymers Mixed with Tackifiers", Takahiro Doi, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, ACS Omega **6**, 17299 (2021).

- "Origins of peaks of graphitic and pyrrolic nitrogen in N1s X-ray photoelectron spectra of carbon materials: quaternary nitrogen, tertiary amine, or secondary amine?", Tomofumi Kato, Yasuhiro Yamada, Yasushi Nishikawa, Toshiya Otomo, Hayato Sato, and Satoshi Sato, Journal of Materials Science 56, 15798–15811 (2021).
- 21. "Study of muonium behavior in n-type silicon for generation of ultra cold muonium in vacuum",A. D. Pant, K. Ishida, N. Kawamura, S. Mato-

ba, A. Koda, S. Nishimura, and K. Shimomura, Phys. B **613**, 412997 (2021).

- 22. "Dimensional reduction by geometrical frustration in a cubic antiferromagnet composed of tetrahedral clusters",
 R. Okuma, M. Kofu, S. Asai, M. Avdeev, A. Koda, H. Okabe, M. Hiraishi, S. Takeshita, K. M. Kojima, R. Kadono, T. Masuda, K. Nakajima, Z. Hiroi,
 Nature Commun. 12, 4382 (2021).
- 23. "Photocleavable Regenerative Network Materials with Exceptional and Repeatable Viscoelastic Manipulability",
 Minami OKA, Hideaki TAKAGI, Tomotaka MIYAZAWA, Robert M. WAYMOUTH, Satoshi HONDA,
 Adv. Sci. 8, 2101143 (2021).
- 24. "Local polarization and valence distribution in LaNiO₃/LaMnO₃ heterostructures", Masato ANADA, Satoshi SAKAGUCHI, Kazuki NAGAI, Yusuke WAKABAYASHI, Miho KITAMURA, Koji HORIBA, Hiroshi KUMI-GASHIRA, Physical Review B 104, 85111 (2021).
- 25. "Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Studies on Confined Crystallization of Poly(ethylene glycol) in Poly(L-lactic acid) Spherulite in a

PLLA/PEG Blend",

Apisit Banpean, Hideaki Takagi, Nobutaka Shimizu, Noriyuki Igarashi, Shinichi Sakurai, Polymer **229**, 123971 (2021).

- 26. "Enhanced formation of stereocomplex crystallites in Poly(L-lactic acid)/ Poly(D-lactic acid) blends by silk fibroin nanodisc", Amit Kumar Pandey, Hideaki Takagi, Noriyuki Igarashi, Nobutaka Shimizu, Shinichi Sakurai, Polymer 229, 124001 (2021).
- 27. "Ammonia Decomposition over CaNH-Supported Ni Catalysts via an NH²⁻-Vacancy-Mediated Mars–van Krevelen Mechanism",
 K. Ogasawara, T. Nakao, K. Kishida, T.-N. Ye,
 Y. Lu, H. Abe, et al.,
 ACS Catalysis 11, 11005-11015 (2021).
- 28. "Automated stopping criterion for spectral measurements with active learning", Tetsuro Ueno, Hideaki ISHIBASHI, Hideitsu HINO, Kanta ONO, npj Computational Materials 7, 139 (2021).
- 29. "Real-Time Observation of Surface Chemical Reactions Proceeding in the Depth Direction by Wavelength-Dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy", Kaoruho Sakata, Masako Suzuki-Sakamaki, Kenta Amemiya, Nano Letters 21, 7152 (2021).
- 30. "Development of Operando Observation Technique of Electrochemical Reactions at the Solid-liquid Interface by Fluorescence-yield Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy",
 Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya,
 Chemistry Letters 50, 1710 (2021).
- 31. "Transverse-type Lattice Modulation in LaO_{0.5}F_{0.5}BiS₂: Possible Charge Density Wave Formation",
 Hajime SAGAYAMA,
 Journal of the Physical Society of Japan 90, 103601(1) (2021).
- 32. "Cononsolvency of Poly(2-(methacryloyloxy) ethyl phosphorylcholine) in Ethanol–Water Mixtures: A Neutron Reflectivity Study",

D. Ihara, Y. Higaki, N. L. Yamada, F. Nemoto,Y. Matsuda, K. Kojio, and A. Takahara,Langmuir 38(17), 5081–5088 (2022).

33. "Generating Mechanism of Catalytic Effect for Hydrogen Absorption/Desorption Reactions in NaAlH₄–TiCl₃", Kazutaka Ikeda, Fumika Fujisaki, Toshiya Otomo, Hidetoshi Ohshita, Takashi Honda, Toru Kawamata, Hiroshi Arima, Kazumasa Sugiyama, Hitoshi Abe, Hyunjeong Kim, Kouji Sakaki, Yumiko Nakamura, Akihiko Machida, Toyoto Sato, Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo,

Applied Sciences 11, 8349 (2021).

34. "Electronic structure of SrTi_{1-x}V_xO₃ films studied by in situ photoemission spectroscopy: Screening for a transparent electrode material", Tatsuhiko KANDA, Daisuke SHIGA, Ryu YUKAWA, Naoto HASEGAWA, Duy Khanh Nguyen, Xianglin CHENG, Ryosuke TOKU-NAGA, Miho KITAMURA, Koji HORIBA, Kohei YOSHIMATSU, Hiroshi KUMIGASHI-RA,

Physical Review B 104, 115121 (2021).

- 35. "A ring of grids: a giant spin-crossover cluster", Takuya SHIGA, Minami TACHIBANA, Hajime SAGAYAMA, Reiji KUMAI, Masayuki NIHEI, Newton N Graham, Hiroki OSHIO, Chemical Communications 57, 10162 (2021).
- 36. "A New Genuine Mott Insulator: β-(BEDT-TTF) TaF₆",
 Tadashi KAWAMOTO, Kohei KURATA, Takehiko MORI, Reiji KUMAI,
 Journal of the Physical Society of Japan 90, 103703 (2021).
- 37. "Crystalline electric field level scheme in the non-centrosymmetric CeRhSi₃ and CeIrSi₃", Daichi Ueta, Tomohiro Kobuke, Hiroki Shibata, Masahiro Yoshida, Yoichi Ikeda, Shinichi Itoh, Tetsuya Yokoo, Takatsugu Masuda, Hideki Yoshizawa,

J. Phys. Soc. Jpn. 90, 104706 (2021).

 "Field induced quantum spin disordered state in spin-1/2 honeycomb magnet Na₂Co₂TeO₆ with small Kitaev interaction", Gaoting Lin, Jaehong Jeong, Yao Wang, Qing Huang, Takatsugu Masuda, Shinichiro Asai, Shinichi Itoh, Gerrit Günther, Margarita Russina, Zhilun Lu, Jieming Sheng, Le Wang, Chaebin Kim, Jiucai Wang, Guohua Wang, Qingyong Ren, Chuanying Xi, Wei Tong, Langshen,

Nature Communications 12, 5559 (2021).

- "Epitaxial-Strain-Induced Spontaneous Magnetization in Polar Mn₂Mo₃O₈", Shishin Mo, Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, and Tetsuya Hasegawa, Chem. Mater. 33, 7713–7718 (2021).
- 40. "Hydrogen storage by earth-abundant metals, synthesis and characterization of Al₃FeH_{3.9}", Hiroyuki Saitoh, Toyoto Sato, Mai Tanikami, Kazutaka Ikeda, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Tomitsugu Taguchi, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, Shigeyuki Takagi, Toshiya Otomo, and Shin-ichi Orimo, Materials & Design **208**, 109953 (2021).
- 41. "Experimental Determination of Relationship between Intramolecular O-D Bond Length and Its Stretching Vibrational Frequency of D₂O Molecule in the Liquid State", Yasuo Kameda, Misaki Kowaguchi, Kana Tsutsui, Yuko Amo, Takeshi Usuki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, The Journal of Physical Chemistry B 125, 11285-11291 (2021).
- 42. "Na-ion mobility in P2-type $Na_{0.5}Mg_xNi_{0.17-}$ $_xMn_{0.83}O_2$ ($0 \le x \le 0.07$) from electrochemical and muon spin relaxation studies",

L. A. Ma, R. Palm, E. Nocerino, O. K. Forslund, N. Matsubara, S. P. Cottrell, K. Yokoyama, A. Koda, J. Sugiyama, Y. Sassa, M. Mansson, and R. Younes,

Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 24478-24486 (2021).

43. "Large magnetoresistance of a compensated metal Cu₂Sb correlated with its Fermi surface topology",

Mizuki Endo, Hideyuki Kawasoko, Seigo Soma, Kunihiko Yamauchi, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Noriaki Kimura, Tamio Oguchi, Takafumi Sato, and Tomoteru Fukumura, Phys. Rev. Materials **5**, 105002:1-8 (2021).

- 44. "Positronium emission from GaN(0001) and AlN(0001) surfaces",
 A. Kawasuso, M. Maekawa, A. Miyashita, K. Wada, Y. Nagashima and A. Ishida, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 54, 205202 (2021).
- 45. "Local Dynamics of the Hydration Water and Poly(Methyl Methacrylate) Chains in PMMA Networks", Yoshihisa Fujii, Taiki Tominaga, Daiki Murakami, Masaru Tanaka and Hideki Seto, Frontiers in Chemistry 9, 728738 (2021).
- 46. "Oxygen-Free Titanium Thin Film as a New Nonevaporable Getter with an Activation Temperature as Low as 185 °C", Masato Ono, Ichiro Yoshikawa, Kazuo Yoshioka, Takashi Kikuchi, Kazuhiko Mase, Yusuke Masuda, Yasuo Nakayama, Shinya Ohno, Kenichi Ozawa, Yuta Sato, Proceedings of the 11th International Conference on Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instru-
- 47. "Magnetic excitations in chiral-structure phase of Ce₃Ir₄Sn₁₃",

mentation 119 (2021).

Kazuaki Iwasa, Seiya Nakazato, Daisuke Hashimoto, Mami Shiozawa, Keitaro Kuwahara, Hajime Sagayama, Seiko Ohira-Kawamura, Naoki Murai, Devashibhai T. Adroja and André M. Strydom,

J. Phys. Soc. Jpn. 90, 124701 (2021).

48. "Suppression of the Phase Coexistence of the fcc-fct Transition in Hafnium-Hydride Thin Films",

Lars J. Bannenberg, Herman Schreuders, Hyunjeong Kim, Kouji Sakaki, Shigenobu Hayashi, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Kohta Asano, Bernard Dam,

The Journal of Physical Chemistry Letters **12**, 10969-10974 (2021).

49. "Zero-Length Conflat Fin-Type Nonevaporable Getter Pump Coated with Oxygen-Free Palladium/Titanium",

Kazuhiko Mase,

Proceedings of Mechanical Engineering Design of Synchrotron Radiation Equipment and Instrumentation 107-110 (2021).

- 50. "Dirac semimetal phase and switching of band inversion in XMg₂Bi₂ (X=Ba and Sr)", Daichi Takane, Yuya Kubota, Kosuke Nakayama, Tappei Kawakami, Kunihiko Yamauchi, Seigo Souma, Takemi Kato, Katsuaki Sugawara, Shin-ichiro Ideta, Kiyohisa Tanaka, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Tamio Oguchi, Takashi Takahashi, Kouji Segawa, Takafumi Sato, Sci Rep **11**, 21937:1-9 (2021).
- 51. "Antiferromagnetic Kitaev interaction in Jeff = 1/2 cobalt honeycomb materials Na₃Co₂SbO₆ and Na₂Co₂TeO₆",
 Chaebin Kim, Jaehong Jeong, Gaoting Lin, Pyeongjae Park, Takatsugu Masuda, Shinichiro Asai, Shinichi Itoh, Heung-Sik Kim, Haidong Zhou, Jie Ma, and Je-Geun Park,
 J. Phys. Condens. Matter **34**, 045802 (2022).
- 52. "Atomic arrangements of quasicrystal bilayer graphene: Interlayer distance expansion", Yuki Fukaya, Yuhao Zhao, Hyun-Woo Kim, Joung Real Ahn, Hirokazu Fukidome, and Iwao Matsuda, PHYSICAL REVIEW B **104**, L180202 (2021).
- 53. "Small-angle X-ray scattering system at synchrotron radiation facilities/ 放射光小角 X 線 散乱装置", 太田 昇, 高木 秀彰, 増永 啓康, 関口 博史, 清水 伸隆, めそん (日本中間子科学会誌)/Meson 54, 17 (2021).
- 54. "Direct Observation of Scattering Angle Dependence of the Inelasticity Effect on the Interference Term Obtained from Time-of-Flight Neutron Diffraction Experiments",

Yasuo Kameda, Kana Tsutsui, Yuko Amo, Takeshi Usuki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo,

Bull. Chem. Soc. Jpn. 94(12), 2800-2806 (2021).

55. "Overscreening Induced by Ionic Adsorption at

the Ionic Liquid/Electrode Interface Detected Using Neutron Reflectometry with a Rational Material Design",

N. Nishi, J. Uchiyashiki, T. Oda, M. Hino, and N. L. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn. **94**(12), 2914-2918 (2021).

- 56. "Superconducting gap and pseudogap in the surface states of the iron-based superconductor PrFeAsO_{1-y} studied by angle-resolved photoemission spectroscopy",
 K. Hagiwara, M. Ishikado, M. Horio, K. Koshiishi, S. Nakata, S. Ideta, K. Tanaka, K. Horiba, K. Ono, H. Kumigashira, T. Yoshida, S. Ishida, H. Eisaki, S. Shamoto, A. Fujimori, Phys. Rev. Research **3**, 043151 (2021).
- 57. "Resonant tunneling driven metal-insulator transition in double quantum-well structures of strongly correlated oxide",
 Ryu YUKAWA, Masaki KOBAYASHI, Tatsuhiko KANDA, Daisuke SHIGA, Kohei YOSHIMATSU, Shoji ISHIBASHI, Makoto MINOHARA, Miho KITAMURA, Koji HORIBA, A. F. Santander-Syro, Hiroshi KU-MIGASHIRA,
 Nature Communications 12, 11069 (2021).
- 58. "μSR Study of Kapellasite-type Quantum Kagome Antiferromagnet CaCu₃(OH)₆Cl₂ · 0.6H₂O",
 H. K. Yoshida, H. Okabe, S. Takeshita, H. Luetkens, A. Koda, and R. Kadono,
 J. Phys. Soc. Jpn. 91, 013701 (2022).
- "Investigation of Interfacial Water Accumulation between Polypropylene Thin Film and Si Substrate by Neutron Reflectivity",
 K. Shimokita, K. Yamamoto, N. Miyata, Y. Nakanishi, H. Ogawa, M. Takenaka, N. L. Yamada, and T. Miyazaki, Langmuir **37**, 14550–14557 (2021).
- 60. "Polymer Brush Formation Assisted by Hierarchical Self-Assembly of Topological Supramolecule",
 S. Uenuma, K. Endo, N. L. Yamada, H. Yokoyama, and K. Ito,

ACS Appl. Mater. Interfaces **13**, 60446-60453 (2021).

- 61. "Three-dimensional chemical-state imaging with reflection-mode soft x-ray absorption spectros-copy",
 Masako SUZUKI, Kenta AMEMIYA,
 Review of Scientific Instruments 92, 123702-1 (2021).
- 62. "Neutron-Reflectometry-Based In Situ Structural Analysis of an Additive Aligning Agent for the Alignment of Nematic Liquid Crystals on Solid Substrates",
 F. Nemoto, N. L. Yamada, M. Hino, H. Aoki, and H. Seto,
 Soft Matter 18, 545-553 (2022).
- 63. "Modification of a Polymer Surface by Partial Swelling Using Non-solvents",
 H. Taneda, N. L. Yamada, F. Nemoto, Y. Minagawa, H. Matsuno, and K. Tanaka, Langmuir 37, 14941–14949 (2021).
- 64. "Development of surface element imaging technique using soft x-ray reflectivity", Masako SUZUKI, Kenta AMEMIYA, Proceedings of International Conference on Technology and Social Science (2021).
- 65. "Synergistic Effects of Earth-Abundant Metal– Metal Oxide Enable Reductive Amination of Carbonyls at 50 °C",
 M. K. Bhunia, D. Chandra, H. Abe, Y. Niwa and M. Hara,
 ACS Applied Materials & Interfaces 14(3), 4144-4154 (2022).
- 66. "Hydride-ion-conducting K₂NiF₄-type Ba–Li oxyhydride solid electrolyte", Fumitaka Takeiri, Akihiro Watanabe, Kei Okamoto, Dominic Bresser, Sandrine Lyonnard, Bernhard Frick, Asad Ali, Yumiko Imai, Masako Nishikawa, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, Ryoji Kanno, and Genki Kobayashi, Nature Materials **21**, 325–330 (2022).
- 67. "Unique atomic structure of metals at the moment of fracture induced by laser shock", Yasuhiro NIWA, Kei TAKAHASHI, Tokushi SATO, Kouhei ICHIYANAGI, Hitoshi ABE,

Masao KIMURA,

Materials Science and Engineering A **831**, 142199 (2022).

- 68. "High-Pressure Synthesis of Transition-Metal Oxyhydrides with Double Perovskite Structures", Takeshi Yajima, Kanako Takahashi, Hotaka Nakajima, Takashi Honda, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, and Zenji Hiroi, Inorganic Chemistry 61, 2010-2016 (2022).
- 69. "Organic molecular dynamics and charge-carrier lifetime in lead iodide perovskite MAPbI₃",
 A. Koda, H. Okabe, M. Hiraishi, R. Kadono, K. A. Dagnall, J. J. Choi, and S. Lee,
 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 119, e2115812119 (2022).
- 70. "Neutron flat-panel detector using In-Ga-Zn-O thin-film transistor",
 T. Fujiwara, H. Miyoshi, Y. Mitsuya, N. L. Yamada, Y. Wakabayashi, Y. Otake, M. Hino, K. Kino, M. Tanaka, N. Oshima, and H. Takahashi,
 Rev. Sci. Instrum. 93, 013304 (2022).
- 71. "Synthesis of High-Entropy Layered Oxide Epitaxial Thin Films: LiCr_{1/6}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Co_{1/6}Ni_{1/6}Cu_{1/6}O₂",
 Kaidong Wang, Kazunori Nishio, Koji Horiba, Miho Kitamura, Kurei Edamura, Daisuke Imazeki, Ryo Nakayama, Ryota Shimizu, Hiroshi Kumigashira, and Taro Hitosugi, Cryst. Growth Des. 22, 1116–1122 (2022).
- 72. "Pyrochlore oxide Hg₂Os₂O₇ on verge of metal– insulator boundary", Kota Kataoka, Daigorou Hirai, Akihiro Koda, Ryosuke Kadono, Takashi Honda, Zenji Hiroi, J. Phys.: Condens. Matter **34**, 135602 (2022).
- 73. "New design of a sample cell for neutron reflectometry in liquid–liquid systems and its application for studying structures at air–liquid and liquid–liquid interfaces",
 K. S. Akutsu, N. L Yamada, Y. Ueda, R. Motokawa, and H. Narita,
 Appl. Sci. 12, 1215 (2022).
- 74. "K -edge anomalous SAXS for protein solution structure modeling",

Karman Virk, Kento Yonezawa, Komal Choukate, Lucky Singh, Nobutaka Shimizu, Barnali Chaudhuri, Acta Crystallographica Section D **78**, 204 (2022).

- 75. "Data-driven sensitivity analysis in surface structure determination using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)", Takeo Hoshi, Daishiro Sakata, Shotaro Oie, Izumi MOCHIZUKI, Satoru Tanaka, Toshio Hyodo, Koji Hukushima, Computer Physics Communications 271, 108186 (2022).
- 76. "Experimental Evidence of Slow Mode Water in the Vicinity of Poly(ethylene oxide) at Physiological Temperature", Taiki Tominaga, Mafumi Hishida, Daiki Murakami, Yoshihisa Fujii, Masaru Tanaka, and Hideki Seto,

J. Phys. Chem. B 126, 1758-1767 (2022).

 "Unveiling a Chemisorbed Crystallographically Heterogeneous Graphene/L10-FePd Interface with a Robust and Perpendicular Orbital Moment", Hiroshi NAGANUMA, Kenta AMEMIYA,

ACS Nano **16**, 4139 (2022).

78. "Relationship between Interfacial Adsorption of Additive Molecules and Reduction of Friction Coefficient in the Organic Friction Modifiers-ZDDP Combinations",
W. Shen, T. Hirayama, N. Yamashita, M. Adachi, T. Oshio, H. Tsuneoka, K. Tagawa, K. Yagishita, and N. L. Yamada,
Tribal. Int. 107, 107265 (2022).

Tribol. Int. 167, 107365 (2022).

79. "Effect of Oligomer Segregation on the Aggregation State and Strength at the Polystyrene/Substrate Interface",
M. Inutsuka, H. Watanabe, M. Aoyagi, N. L. Yamada, C. Tanaka, T. Ikehara, D. Kawaguchi, S. Yamamoto, and K. Tanaka,

ACS Macro Lett. 11, 504-509 (2022).

 "Crystal structure and electronic property modification of Ca₂RuO₄ thin films via fluorine doping", Shota Fukuma, Akira Chikamatsu, Tsukasa Katayama, Takahiro Maruyama, Keiichi Yanagisawa, Koji Kimoto, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, Phys. Rev. Materials **6**, 035002:1-5: (2022).

81. "Development of a versatile micro-focused angle-resolved photoemission spectroscopy system with Kirkpatrick–Baez mirror optics", Miho Kitamura, Seigo Souma, Asuka Honma, Daisuke Wakabayashi, Hirokazu Tanaka, Akio Toyoshima, Kenta Amemiya, Tappei Kawakami, Katsuaki Sugawara, Kosuke Nakayama, Kohei Yoshimatsu, Hiroshi Kumigashira, Takafumi Sato, Koji Horiba, Baujaw, of Sajantifia Instrumenta **03**, 22006

Review of Scientific Instruments **93**, 33906 (2022).

ミュオンS型課題研究会 /CIQuS研究会 「無機材料中の水素の存在状態と機能発現II」

日時:2021年7月28日(水)13:30~ 場所:オンライン開催

<プログラム>

(座長:幸田章宏)

- 13:30 S2 型課題進捗・格子間 H/Mu の両極性に基づいた理解 [20 分]
 - 門野良典*(物構研ミュオン)
- 13:55 酸水素化ランタンの常温高速ヒドリドイオン伝導 [20分]

飯村壮史*(物材機構)

14:20 VO2 中の H/Mu - 金属 - 絶縁体転移機構への理解深耕 - [15 分]

岡部博孝*(物構研ミュオン)

14:40 ルチル TiO₂ 中のミュオニウム関連常磁性欠陥に対する電子スピン共鳴 [15 分] 伊藤 孝(JAEA 先端研)

------ 休憩 (15:00 - 15:10) -------

(座長:門野良典)

- 15:10 アモルファス酸化ガリウムのショットキーバリアダイオードへの応用 [15分] 井手啓介*(東工大フロンティア材料研)
- 15:30 パワーデバイス用物質β-Ga₂O₃中の格子間 H/Mu の電子状態 [15分]

平石雅俊*(物構研ミュオン)

15:50 単結晶 CeO2 中のミュオンの電子状態 II [15 分]

幸田章宏*(物構研ミュオン)

16:10 水素敏感 TDS 分析装置の進捗 [10 分]

中村惇平*(物構研ミュオン)

16:25 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

日本中性子科学会第 21 回年会内 公募セッション1 「中性子と他の量子ビームとの連携において「本当に」必要な物は何か?」

日時:2021年12月1日(水)9:00~12:00

場所:オンライン開催

<プログラム>

- A-1
 中性子とライフサイエンスの共同作業を目指して

 千田俊哉(KEK)
- A-2 民間企業分析部門が中性子利用分析に期待すること泉謙一(JSR(株))
- A-3 エネルギー材料研究における中性子利用への期待
 大平昭博 1, 舩木敬 1, 金済徳 2, 兼賀量一 1, 佐藤縁 1 (1AIST、2 NIMS)
- A-4 プロトン伝導性の可視化を志向した集積型 Pt(II) 錯体系の開発 小林厚志(北大院理)
- A-5 量子ビーム連携利用についての課題小林正起(東大院工)

2021 年度 CUPAL 事業による放射光・中性子分析初級 / 中級コース -数理科学・マルチプローブを活用した粉末回折データの解析-

日時:2022年2月1日(火)16:30~

場所:オンライン開催

■概要:近年、発達がめざましい数理科学的手法を量子ビーム実験のデータ解析に適用する試 みが行われており、様々な成果が出始めている。本実習では、これを広くユーザーに活用しても らうための学習の場を提供するために、講義による座学と、リモートでの実験およびデータ解析 を組み合わせたプログラムを準備した。特に、放射光と中性子を組み合わせたマルチコントラス ト解析は構造解析において強力な手法であり、今回は散乱実験の中でも最も広く使われている手 法の一つである粉末構造解析にこれを適用した実習を行う。

■プログラム:

2月1日(火)	
9:00-9:10	ガイダンス(KEK 山田悟史)
9:00-10:20	講義 1:数理科学を用いたデータ解析(大阪大、KEK 小野寛太)(+TA)
10:20-10:30	休憩
10:30-11:50	講義 2:数理科学を用いたデータ解析(大阪大、KEK 小野寛太)(+TA)
11:50-13:00	昼休み
13:00-14:20	講義 3:回折を利用した結晶構造解析(KEK 森一広)
14:20-14:30	休憩
14:30-15:30	講義 4:放射光 X 線粉末回折による結晶構造解析 (KEK 佐賀山基)
15:30-16:30	講義 5:中性子線粉末回折による結晶構造解析 (KEK 本田孝志)
2月2日(水)	
9:00-10:20	リモート実習1:中性子粉末回折実験(本田)
10:20-10:30	休憩
10:30-11:50	リモート実習 2:放射光粉末回折実験(佐賀山)
11:50-13:00	昼休み
13:00-14:20	リモート実習 3:マルチコントラスト粉末回折データ解析 (講師+ TA)
14:20-14:30	休憩
14:30-15:30	リモート実習 4:機械学習を利用したデータ解析 (講師+ TA)
15.20 16.20	

装置名	仕様	設置場所	相当者	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	$80\sim400~{ m K}$	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
ポックス炉	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
SMdd	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

共用装置一覧