

KEK Progress Report 2023-4

© High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 2023

KEK Reports are available from:

High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
1-1 Oho, Tsukuba-shi
Ibaraki-ken, 305-0801
JAPAN

Phone: +81-29-864-5137
Fax: +81-29-864-4604
E-mail: irdpub@mail.kek.jp
Internet: <https://www.kek.jp/en/>



年報 2022

目次

巻頭言	3
【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＞	
#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	11
#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	14
#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）	17
#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	21
#07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測	23
#08 高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化	25
#09 高速光応答材料における動的機能性の可視化	29
#10 地球／惑星の過去の履歴を知る（水，炭素）／環境／資源	31
#11 量子ビームを用いた食品科学（QBFS, Quantum Beam Food Science）	33
#12 量子ビームを用いた文理融合研究	38
＜所内提案型研究課題＞	
SOI 量子ビームイメージング	42
マルチ量子ビームで明らかにする牛乳カゼインミセルの内部構造	44
論文リスト	46
研究会・セミナー	53
共用装置一覧	60

巻頭言

2022 年度は量子ビーム連携研究センター (Center for Integrative Quantum Beam Science; CIQuS) にとって3年目となります。2020 年の4月に発足して以来、「発掘型共同利用」、「テーマ設定型共同研究」、「マルチプローブ人材育成」の3つの活動を柱に、メンバーの増強やマルチプローブ共同利用実験課題の改訂など、新しい取り組みを進めてきましたが、3年目になってようやく、少し腰を落ち着けて活動できる段階になってきたように思います。

CIQuS の最も特徴的な活動である「発掘型共同利用」、すなわち、各量子ビーム (プローブ) 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、これまでの放射光、中性子、低速陽電子に加えて、ミュオンを用いたトライアル実験を初めて実施し、これで物構研の4つのプローブ全てが発掘型共同利用の対象となりました。また、放射光や中性子についても、対象となる手法を順次増やし、様々なユーザーに対応できるようになってきています。その結果、2022 年度に行ったトライアル実験は 19 件と、2020、2021 年度 (それぞれ 10 件) よりも大幅に増加しています。発掘型共同利用では多くの場合、これまで使ったことのなかったプローブを利用することになりますので、すぐに結果が得られるものでもありませんが、いくつかのケースではマルチプローブ利用による研究成果が得られつつありますので、今後、そういった経験を紹介していただく機会を設けたいと思っています。

物構研のスタッフが中心となって研究テーマを設定し、内外の研究者との産学官連携・国際連携によって課題を解決する「テーマ設定型共同研究」においては、引き続き 12 プロジェクトが進行中です。多くのプロジェクトは3年目に入り、いよいよマルチプローブ利用研究が本格化してきました。詳細については各プロジェクトからの報告を是非ご覧ください。また、テーマ設定型共同研究では、CIQuS として採用している博士研究員が大いに活躍しています。物構研スタッフは従来、それぞれのプローブに関する組織に所属していたため、どうしても他のプローブを用いた実験をする機会が少なかったのですが、CIQuS 博士

研究員は、プローブに縛られることなく自在にマルチプローブ利用研究を行えます。これはまさに、CIQuS の活動の柱の一つである「マルチプローブ人材育成」につながるものです。なお、2022 年度の CIQuS 博士研究員は3名ですが、今後、順次採用人数を増やしていく予定です。

マルチプローブ共同利用実験課題 (マルチプローブ課題) は、2021 年度からエキスパートタイプとスタンダードタイプの二つに分けて公募していますが、2022 年 11 月メ切的募集では、エキスパートタイプ 2 件、スタンダードタイプ 1 件の応募があり、それぞれ採択されました。これで、新しい制度でのマルチプローブ課題の採択数は、合計でエキスパートタイプ 3 件、スタンダードタイプ 2 件になりました。この中には発掘型共同利用を足掛かりにマルチプローブ課題の申請に至ったケースもあり、まさに「発掘」が機能した例といえると思います。なお、マルチプローブ課題は、一回の申請で所定の有効期間内に複数のプローブを利用した研究ができるものですが、マルチプローブ利用研究を進める方法は、マルチプローブ課題だけではありません。例えば、一つのプローブで多くの実験をした後で、別のプローブでの実験を追加することで研究が大きく進展することもあります。マルチプローブ課題にこだわることなく、PF と SPF における「PF 課題」や MLF における「Fast Track」など、様々な利用制度を柔軟に活用して、発掘型共同利用やテーマ設定型共同研究を進めていくことが重要だと考えています。

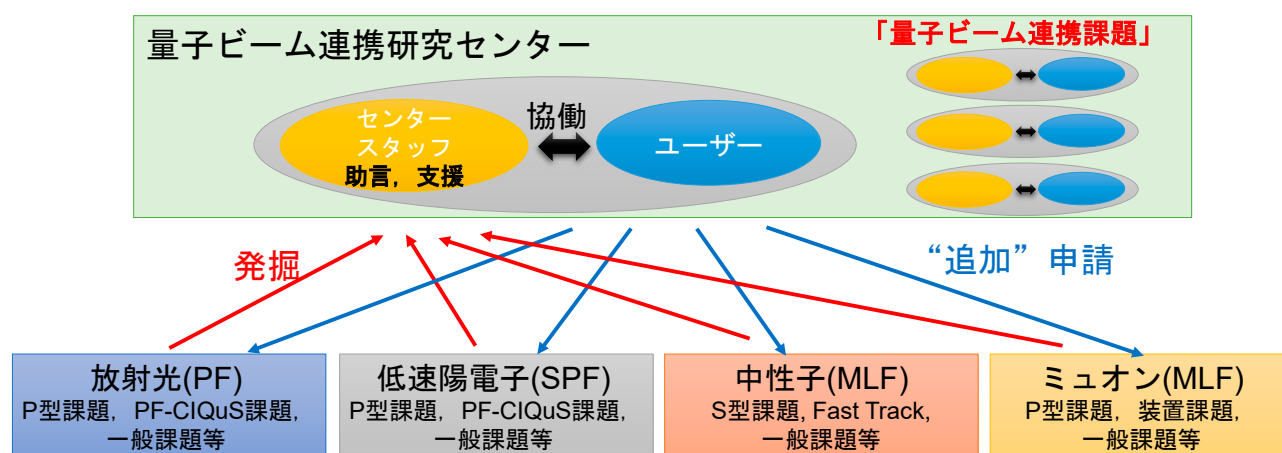
CIQuS 年報 2022 では、3 年目を迎えた CIQuS の活動として、発掘型共同利用、マルチプローブ人材育成、テーマ設定型共同研究、および萌芽的なマルチプローブ利用研究である「所内提案型研究課題」を紹介しています。是非、CIQuS の活動をご覧ください、今後のさらなる発展に向けて、引き続きご指導・ご協力のほど、よろしくお願いいたします。

量子ビーム連携研究センター長
雨宮健太



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ユニークな取り組みとして「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年度から本格的に発掘型共同利用を実施し、対象とする手法を順次拡大しています。PFでは特に、CIQuSの活動のためのPFの利用課題として2021年度に施設された、PF-CIQuS課題を活用しています。なお、PFにおける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。MLFでは、S型課題、P型課題に加えて、Fast Track課題を活用しています。

2022年度の発掘型共同利用の実績は以下の表の通りです。従来対象としていたX線、中性子、低速陽電子に加えて、ミュオンを利用した試行実験を初めて実施しました。また、中性子利用については、MLFに加えて、東大物性研の協力のもとでJRR-3の活用を進めています。さらに、これまで量子ビーム自体を使っていなかった研究内容に対しても発掘型共同利用を拡大し、ゼロからマルチプローブ利用につなげる取り組みも開始しました。

利用中の実験手法	新規に利用する実験手法	状況
偏極中性子反射率	X線磁気円二色性	PF 実験実施 (1.0 日) (2 回)
硬 X 線吸収分光	中性子散乱	MLF 実験実施 (4 日) (2 回)
X 線回折	中性子回折	MLF 実験実施 (3 日)
(量子ビーム利用なし)	中性子回折	MLF 実験実施 (1 日)
X 線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験実施 (2 日)
X 線小角散乱	X 線反射率 中性子反射率	PF 実験実施 (1 日) MLF 実験を検討中
X 線小角散乱	X 線反射率 中性子反射率	PF 実験実施 (1 日) MLF 実験を検討中
X 線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験実施 (1 日)
X 線回折	中性子散乱	MLF 実験実施 (2 日)
X 線回折	ミュオンスピン回転	検討中
中性子反射率	軟 X 線吸収分光	PF 実験実施 (2 日)
軟 X 線吸収分光	ミュオンスピン回転	MLF 実験実施 (1 日)
(量子ビーム利用なし)	X 線磁気円二色性 中性子回折	PF 実験実施 (1 日) 検討中
X 線回折	中性子回折	検討中
X 線回折	中性子散乱	MLF 実験実施 (1 日)
X 線回折	中性子散乱	MLF 実験実施 (3 日)
X 線回折	中性子散乱	検討中
(量子ビーム利用なし)	中性子散乱	検討中
(量子ビーム利用なし)	中性子散乱	MLF 実験実施 (0.5 日)
中性子反射率	軟 X 線顕微鏡	PF 実験実施 (3 日)
X 線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験を実施予定
X 線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験を実施予定
X 線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験実施 (2 日)
X 線回折	中性子反射率	MLF 実験を実施予定
中性子反射率	X 線小角散乱	PF 実験実施 (4 日)
X 線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施 (1.5 日)
X 線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験を実施予定
X 線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験を実施予定
X 線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験を検討中

マルチプローブ人材育成

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。2022 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)	低速陽電子回折実験ステーションの整備・立ち上げの結果、表面構造解析が可能なデータが得られるようになった [1]
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)	主に X 線吸収分光法を食品科学に活かす計画立案、およびこれまでに取得したデータ解析を実施。2022/5/8 より 2023/3/31 まで産休・育休。
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)	NOVA を用いた量子常誘電体遷移金属酸化物の中性子全散乱、in situ XRD による光誘起結晶移動現象のメカニズム解明 [2]、CH ₄ を生成する 2 核金属担持半導体光触媒の XAFS 解析 [3]、等を実施した。

- [1] R. Ahmed et al., 16th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques & Applications (SLOPOS-16), (2023).
 [2] Koichiro Saito et al., Adv. Mater. Interfaces **10**, 2202525 (2023).
 [3] Wasusate Soontornchaiyakul et al., J. Am. Chem. Soc. **145**, 20485 (2023).

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。2022 年度は以下の 12 テーマでした。次ページ以降に No. 2 から No. 12 について詳細を報告します。

2022 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に向けた物性研究		
2	超高速・超低消費電力の情報通信デバイス開発に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	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
モノ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	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。2022 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。

2022 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
梅垣いづみ	SOI 量子ビームイメージング
高木秀彰	マルチ量子ビームで明らかにする牛乳カゼインミセルの内部構造

#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：北村 未歩

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、電子の電荷の自由度だけではなくスピンの自由度を利用した、「スピントロニクス材料」の研究が盛んに行われています。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・ μ 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。

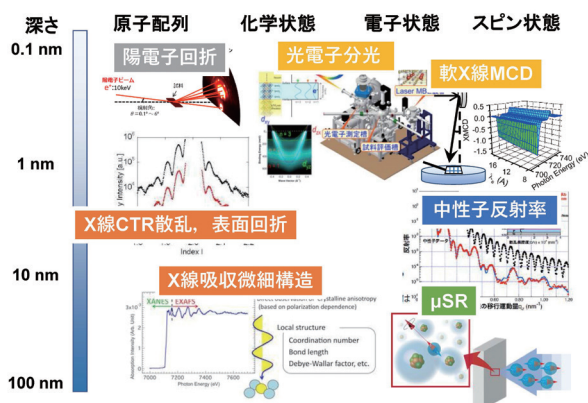


図1：マルチプローブを用いたマルチ深さスケール、マルチ観点の表面・界面観察

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、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曝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。

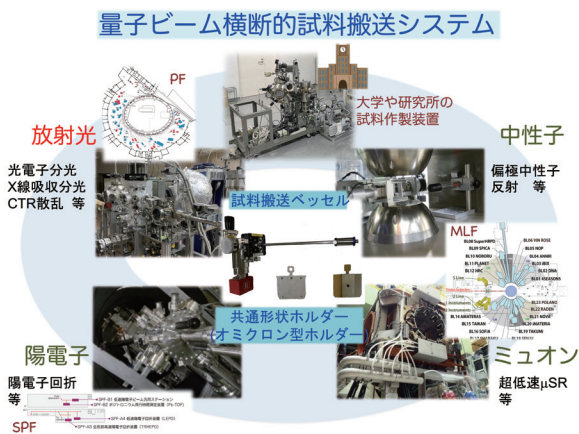


図2：量子ビーム横断試料搬送システム

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年度までに、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な、2台の試料搬送ベッセルの整備を行いました。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、表面分析で必要とされることの多い、高真空雰囲気

下での施設間搬送にも対応できます。

さらに、図3に示すように、分析装置側の改造として、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。低速陽電子実験のLEPD装置とTRHEPD装置、及び、中性子実験では、J-PARC MLF BL17 (SHARAKU)で偏極中性子反射装置への搬送システムの構築を継続中です。

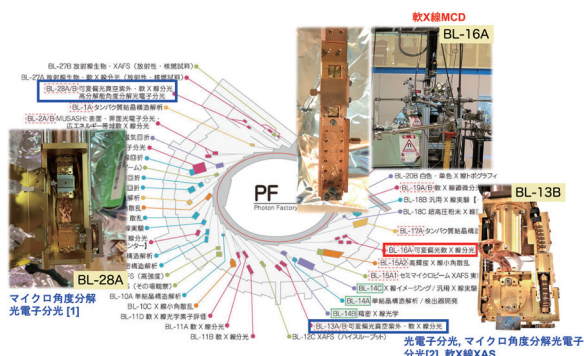


図3: PF BL-13B、BL-16A、BL-28Aでの測定装置側の改造。試料ホルダー受けがオミクロン型ホルダーに対応済み。

実際にこの搬送システムを利用することで、産業技術総合研究所で作製した大気不安定なSnO薄膜のPF BL-13Bでの真空紫外光を用いた角度分解光電子分光測定に成功しています。産業技術総合研究所の酸化物薄膜作製チャンバーでは、共通化を進めているオミクロン型ホルダーを試料ホルダーとして使用しており、本プロジェクトで整備したNEG/イオンポンプを搭載した試料搬送ベッセルを用いることで、酸化物薄膜作製チャンバーからPF BL-13Bの光電子分光チャンバーへ、 10^{-10} Torr 台の真空下で作製した薄膜試料を搬送することが可能です。図4に搬送ベッセルを用いて搬送したSnO薄膜と大気曝露で搬送したSnO薄膜の、1100 eVの軟X線で測定した光電子分光スペクトルと、158 eVの真空紫外光で測定した角度分解光電子分光スペクトルの比較を示します。

1100 eVの軟X線で測定した光電子分光スペクトルの結果から、試料搬送ベッセルを使用

して高真空下での試料搬送を行うことによって、表面汚染の指標となる炭素ピーク強度が検出限界以下に抑えられた非常にクリーンな試料表面を保持できていることが分かりました。さらに、試料搬送ベッセルによる搬送を行うことで、Snの大気酸化によるフェルミ準位近傍の状態の消失を防ぐことができることが分かりました。このように、表面汚染と表面酸化を防ぐことによって、非常に表面敏感な測定である真空紫外光を用いた角度分解光電子分光によるSnOの明瞭なバンド分散の測定に成功しました(図4(b))。

本プロジェクトで整備した真空搬送ベッセルの利用件数は順調に増加しており、今後は複数のビームを跨いだ多角的な評価による物質の理解が大きく進展すると期待されます。

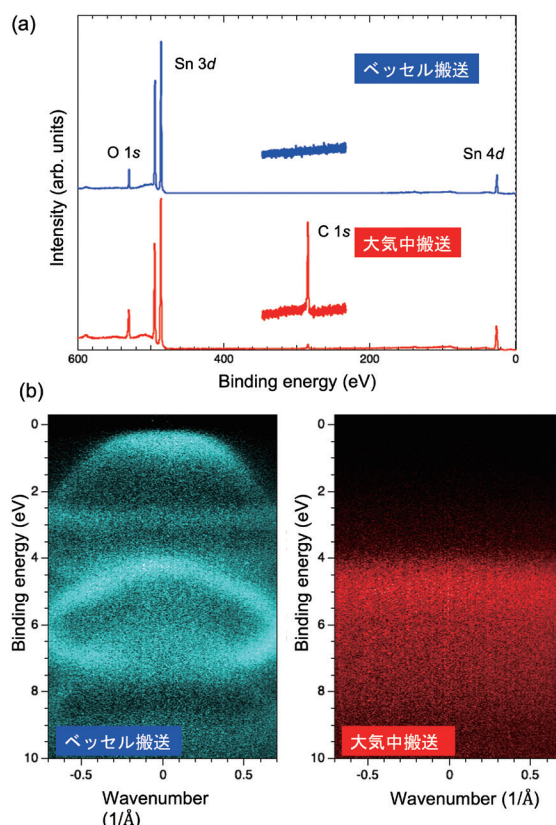


図4: 試料を搬送場合と大気曝露で試料搬送した場合の (a) 1100 eV 測定した光電子分光スペクトル、(b) 158 eV で測定した角度分解光電子分光スペクトル

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XMCD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Au/Co 細線 /Au/Al₂O₃ 試料の模式図と、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。この像のそれぞれの点における反射率スペクトル (図5(c)) を解析することで、3次元的な磁気構造を得ることができます。現在解析の途中です

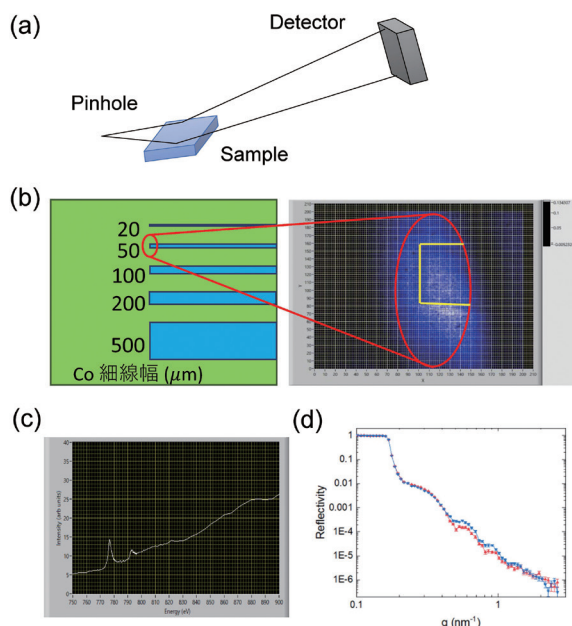


図5: (a) 軟X線反射率イメージング法の模式図、(b) Au/Co 細線 /Au/Al₂O₃ 試料の模式図 (左) と軟X線反射率像 (右)、(c) 反射率スペクトル、および (d) 偏極中性子反射率。

が、細線の内部と縁の部分とで磁気モーメントの深さ分布に違いがあることが示唆されています。この手法は、吸収端を用いるために元素選択性があり、XMCDによって磁気モーメントに敏感な測定ができるのですが、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(d)に、同じ試料に対して MLF BL17 (SHARAKU) で測定した偏極中性子反射率を示します。このように、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、現在解析を進めています。

引用文献

- [1] M. Kitamura et al., Rev. Sci. Instrum. **93**, 033906 (2022).
- [2] K. Ozawa et al., J. Synchrotron Rad. **29**, 400 (2022).
- [3] M. Suzuki-Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instrum. **92** 123702 (2021).

#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

本プロジェクトでは、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と、光電子分光などによる電子状態の観測を組み込んだマルチプローブ利用研究によって、表面の「原子配列」と「電子状態」の両面から原子層状物質など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。

全反射高速陽電子回折 (total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD, トレプト) は、反射高速電子回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) の陽電子版の、10 keV 程度のエネルギーの陽電子のすれすれの視射角での入射による回折実験手法である。物質中の結晶ポテンシャルは正なので、バルクの奥まで入り込む電子とは異なり、電荷が正の陽電子は全反射条件を持ち、この条件で得られる回折パターンは最表面の原子層からのみ生じる。臨界角を超えた視射角での入射で回折すると、表面直下の情報も得られ、それよりも深い所からの回折パターンへの寄与は無い。表面から3～5原子層程度の領域に選択的に高い感度を持つ優れた表面構造解析手法である。TRHEPDと光電子分光を組み合わせたマルチプローブ実験については、まだ同一試料での実験は実現されていないものの、様々な試みが開始されている。

2021年度は、TRHEPD法とX線光電子分光法(XPS)を組み合わせ、Cu(111)基板上にホウ素を蒸着した表面構造を解明する研究が行なわれた。ホウ素化合物は低次元においても多彩な構造をとり、新規な物性や応用材料として期待されているが、解析の難しさからその二次元構造の実験的決定は行われていなかった。この

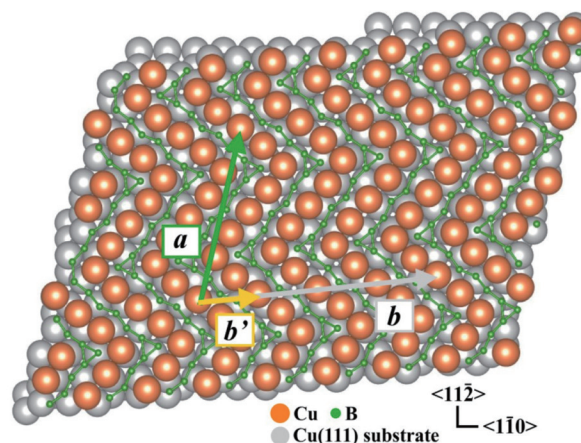


図1：TRHEPDとXPSによって確認されたCu(111)上の二次元ホウ素化合物 (Cu-Boride) の構造モデル [1]

構造については、単原子層の Borophene であるという説と、一次元原子鎖が並んだ二次元ホウ化銅であるという説があった。Cu(111) 基板上に二次元ホウ素マテリアルを大面積で成長させ、TRHEPD と XPS 測定により、この構造は Cu 上の二次元ホウ素化合物 (Cu-Boride, 図1) であることが確認された [1]。

また、Ag(111) 基板上に成長させた χ_3 -borophene の基板表面に垂直な構造を TRHEPD で調べたところ、その構造は平坦で、Ag 基板表面からの距離が 2.4 Å であり、X 線定在波励起光電子分光法の結果と一致した。さらに、 χ_3 -borophene の面内構造は、理論的な予測と一致することを実証した。これらの構造特性は、 χ_3 -borophene が、グラフェン同様のエピタキシャル単層シート群に属し、基板との相互作用が弱いことを示している [2]。

さらに、マルチプローブ利用実験に必要な、データ解析フレームワークの開発も進んでいる。2020年度に公開された汎用表面構造解

析フレームワーク“2DMAT” [3] において、並列モンテカルロ型ベイズ推定などの解析手法を駆使して、TRHEPD の複雑なデータ構造の中に潜む「真の解」 (= 正しい原子配列) を短時間で高信頼に見つけ出すことが可能となった [4]。また、“2DMAT” を X 線回折や電子回折など他の量子ビーム計測技術にも適用できるように拡張した。将来的には、それら測定データを相補的に解析することも可能にする予定である。

また、TRHEPD および RHEED による表面構造決定のためのオープン・ソース・シミュレータ STR (sim-trhepd-rheed) も開発された [5]。STR は、回折データ解析用に、陽電子または電子の波動関数に対する動力学的回折理論の偏微分方程式を解いて、試料の表面構造に対応するロッピング曲線を計算する。さらに、決定した表面構造を用いて、第一原理計算 (QUANTUM ESPRESSO) により電子構造などの物理量を評価するための、ユーティリティソフトも開発した。

もう 1 つの陽電子回折実験手法である低速陽電子回折 (Low-energy positron diffraction, LEPD, レプト) は、結晶表面構造の対称性の確認や構造解析に用いられる低速電子回折 (Low-energy electron diffraction, LEED) の陽電子版である。物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設において、世界初の加速器ベースの高強度低速陽電子ビームを用いた LEPD 回折パターンの観測が実現した [6]。陽電子は電子との交換相互作用が無く原子との散乱因子が単純となることなどから、LEPD は理想的な表面構造解析手法として LEED の先駆者から提唱されている [7]。LEED 同様垂直入射のため、TRHEPD では観測が困難な微小試料や平坦性に乏しい試料表面の構造解析が可能と期待できる。特に、角度分解光電子分光 (ARPES) とのマッチングが良いと期待され、2020 年度までに同一試料による LEPD/ARPES 測定を可能にするための環境整備が SPF-A4 (LEPD) ステーションで進められた。2021 年度には LEPD パターンにおける各回折スポット強度の入射ビームエネルギー依存

性のデータ (I - V カーブ) を用いた表面構造解析に十分な品質のデータが得られるようになった。PF で導入が進められている Omicron 型試料ホルダの通電加熱タイプとの互換性を保ちつつ、通電加熱による高温熱処理と LEED/LEPD 測定に必要な急速冷却を両立できる試料ホルダが導入されている。2022 年度は、LEPD 測定に使用した試料を、LEPD ステーションからロードロックシステムを介して超高真空 (UHV) 搬送容器によって PF の BL-13B の角度分解光電子分光 (ARPES) 実験ステーションに搬送し、ARPES 測定が問題無くできることを確認した。LEPD では、 Ar^+ スパッタリングの際にスパッタリングの電流値の確認のために、試料の両端の電極を接地電位から絶縁できるようになっているが、ARPES 測定の際には試料を接地する必要がある。BL-13B ではこの接地を試料ホルダで行っているため、 Ar^+ スパッタリングの条件出しの終了後に、BL-13B の仕様にあわせ、試料ブロックの片側の電極を試料プレートに接地した。

陽電子回折実験 (TRHEPD と LEPD) では、磁場によって輸送した低速陽電子ビームを非磁場領域にビームを引出してから減速材 (リモデレータ) にビームを収束する。そのための磁場から非磁場への低速陽電子ビームの効率的な取り出しとその後のビームの収束は、ビーム技術開発要素の核心となっている。また、この技術は低速陽電子実験施設で進行中のポジトロニウム (Ps) のレーザー冷却実験 [8] においても同様に重要である。この実験では、低速陽電子実験施設における短パルスモード (16 ns, 50 Hz) の高強度 ($\sim 10^7$ slow- e^+ /s) の低速陽電子ビームを試料に入射して Ps を生成し、Ps レーザー冷却に必要なパルスレーザー光 [9] と同期した実験が可能となっている。低速陽電子ビームとレーザー光のマルチプローブ利用実験は、物質表面の研究においても将来性が期待されている。ビーム技術開発用ポート (SFP-A1) において、これらの実験のための技術開発を 2019 年度から開始した。2020 年度には、ビームライン中心の磁場遮蔽の

ための磁性体薄膜 (磁場遮蔽グリッド) の導入, および磁力線をコイル外側にそって上流側に戻すための磁性体遮蔽構造を導入することで, 非磁場領域へのビーム輸送効率を大幅に増大できることが確認できた。ただし, その下流側における静電レンズではビームの収束が困難であることがわかった。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ことが原因の 1 つと考えられる。そこで, 2021 年度には, 静電レンズ群の最終段の静電収束レンズにかえて磁場レンズを導入し, ビーム収束の問題は解決されたことが 2022 年度の実験で確認された。ただし, その上流側の静電レンズ (アインツェルレンズ) 部の存在のために, 磁場収束レンズへの陽電子輸送効率が落ちていることが判明した。そのため, 2022 年度は, さらにこのアインツェルレンズを省略して磁場収束レンズに導入するよう改良してビーム試験を行った。その結果, 輸送効率が数倍高められたことが確認できた。

Applied **16**, 014009 (2021).

引用文献

- [1] Y. Tsujikawa, M. Horio, et al., Phys. Rev. B **106**, 205406 (2022).
- [2] Y. Tsujikawa, M. Shoji, et al., Molecules **27**, 4219 (2022).
- [3] <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/2dmat/>
- [4] Y. Motoyama, K. Yoshimi et al., Comp. Phys. Commun. **280**, 108465 (2022).
- [5] T. Hanada, Y. Motoyama et al., Comp. Phys. Commun. **277**, 108371 (2022).
- [6] K. Wada, T. Shirasawa, I. Mochizuki, et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **16**, 313 (2018).
- [7] S. Y. Tong, Surf. Sci. **457**, L432 (2000).
- [8] A. Ishida, R. W. Gladen, et al., "Recent progress in positronium laser cooling", 19th International Conference on Positron Annihilation (ICPA-19), online, Aug. 24 (2022)
- [9] K. Yamada, Y. Tajima, et al., Phys. Rev.

#04

強相関係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

高度な機能性デバイス材料は複数の自由度が空間的・時間的に多階層構造をとり機能を発現する。そのメカニズムを微視的に解明するためには、各自由度や階層スケールに応じて多角的に計測評価を行い統合的に理解することが必要である。本プロジェクトでは、強誘電体などの機能性物質と材料を複数の量子ビーム計測手法（X線回折散乱、吸収分光、光電子分光、中性子散乱、ミュオンスピン回転）の専門家がチームを組んで調べ、その物性や外場応答を解明し視覚化して次世代デバイス開発に向けた指針を明確化することを目指す。

2022年度の主だった成果として「5d 電子系の電気トロイダル多極子秩序の可視化」、「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」、が挙げられる。さらに、マルチプローブの活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」も行っている。

5d 電子系の電気トロイダル多極子秩序の可視化

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果たしている。そのため、強いスピン軌道相互作用を有する 5d 電子系は新奇な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。その探索と微視的な理解は、基礎学理の観点だけでなく新規デバイス開発を進めるうえでも非常に重要である。

最近の Fu による理論研究では、スピンと軌道角運動量が強いスピン軌道相互作用によっ

てもつれた遍歴電子系、すなわち「スピン軌道結合金属」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、新しい秩序状態が発現する可能性が示唆された [1]。提案された三種類の秩序変数 (ferroelectric, multipolar, isotropic gyrotropic liquid) を有する秩序相では、すべて反転対称性が自発的に破れ、それぞれに異なるフェルミ面の変形とスピン縮退の破れ方が期待されている。

5d 電子軌道は空間的な広がりが大きいので、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期待される。本研究の対象物質である $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、スピン軌道結合金属の典型例の数少ない候補であり、拡張多極子の一つである電気トロイダル四極子を秩序変数とする特殊な量子秩序状態が実現している可能性が指摘されている [2]。我々はその秩序状

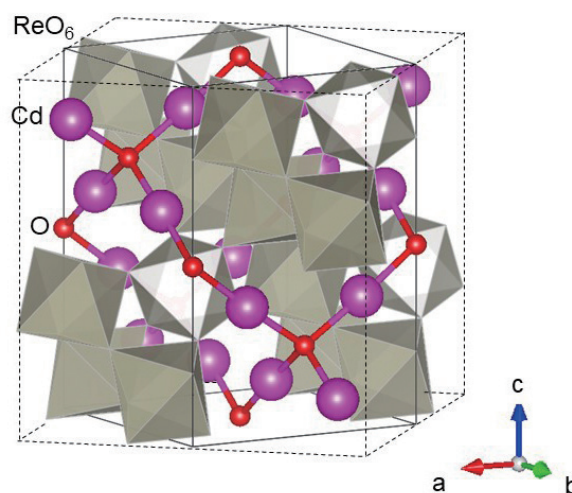


図1： $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の結晶構造。酸素が八面体配位する Re がパイロクロア格子を形成している。

態を可視化するために、放射光を用いた単結晶構造解析を実施した [3]。

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は温度と圧力の変化に対して逐次的に相転移による複雑な相図を示し、反転心を持つスピン軌道結合金属における新しい秩序状態の可能性を探るために最も適した物質である [4]。室温でパイロクロア構造 (空間群 $Fd-3m$) を持ち、 T_{s1} ($\sim 200\text{K}$) と T_{s2} ($\sim 110\text{K}$) で逐次的に構造変化を伴う相転移が起こる。収束電子線回折の結果から Phase II ($T_{s2} < T < T_{s1}$) と Phase III ($T < T_{s2}$) の空間群は正方晶 $I-4m2$ と $I4_122$ であり、いずれも反転対称性が失われていることが 2002 年に報告されました [5]。しかし、構造パラメータの詳細についてはこれまで不明なままでした。我々は物性研で合成された純良単結晶試料に対して BL-8A の大型二次元検出器を用いて構造解析を行い、 $T = 130\text{K}$ (Phase II) における格子変位を決定することに成功した (図 2)。Re に配位している O 原子、O1, O2, O3, O4 がそれぞれの方向に大きくシフトしているのに対して、Re 原子の位置シフトはごくわずかである。その結果として Re 位置の反転対称性が破られていることが明らかになった。伝導帯は配位酸素の $2p$ 軌道と Re の $5d-t_{2g}$ 軌道で構成されるため、配位酸素の変位による Re-Re 結合の変化を単純な軌道モデルによって近似的に評価した。シフト量が非常に小さいと

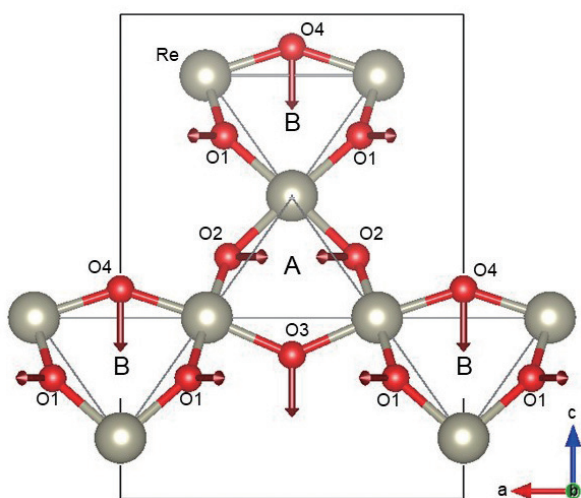


図 2 : 130K における Re の配位酸素の変位。

の前提の下ではホッピング振幅は同時にスレーター・コスターの関係 [6] を用いて近似できる。

結合変調の空間的配置を特徴付けるためには、複数のサイトにまたがる拡張多極子の概念の適用が有用である。ReO₆ で形成される 4 面体を一ユニットとして群論により導出された規約表現を用いる。四面体内の結合配置を考えると、II 相では四面体が結晶学的に二種類存在

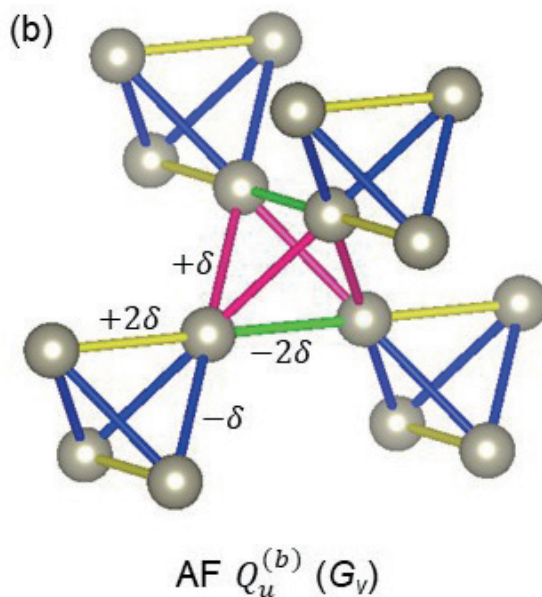
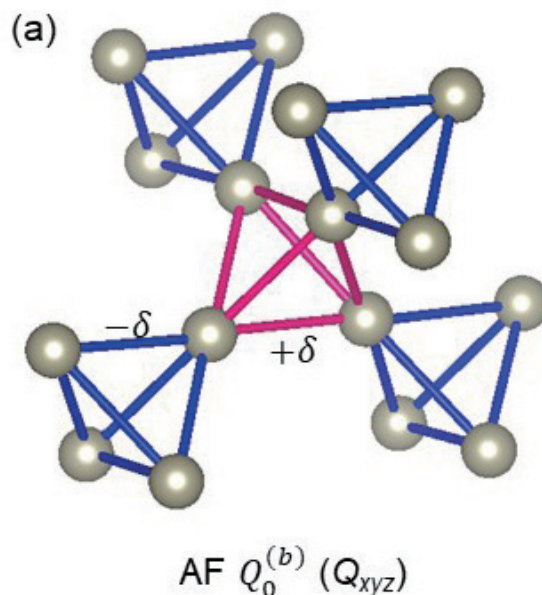


図 3: $Q_0^{(b)}$ の反動的配列 (Q_{xyz}) と (b) $Q_u^{(b)}$ の反動的配列 (G_v)。

する。それぞれのボンド変調は二つの規約表現 $Q_0^{(b)}$ と $Q_u^{(b)}$ の線形結合として表され、それぞれの大きさは実験精度の範囲内で一致し符号は逆である。すなわち、この結果はボンド変調が交替的に配置していること示している。 $Q_u^{(b)}$ の振幅は $Q_0^{(b)}$ のおよそ 3 倍大きい。注目すべき最も重要な結果は、主成分である $Q_u^{(b)}$ の交替的配列が II 相で実現が理論的に予想されているボンド変調構造 G_v と完全に一致している事である。 G_v は波数空間において x^2 - y^2 の秩序変数を持つ電気トロイダル四極子秩序によって誘起されるため、その存在の直接的な証拠となる [2]。また、もう一つの構成要素である $Q_0^{(b)}$ の交替的配列は電気八極子秩序 Q_{xyz} と関連している。この成分は電気トロイダル四極子秩序に寄生する可能性を理論的に示されていて、まさしくその状況が実現していると考えられる。

今後は $Cd_2Re_2O_7$ の他の相の秩序変数を微視的に可視化し解明することを目指す。また、対象を類縁物質まで広げて新しい拡張多極子秩序状態の探索を行う。

本研究は平井 G (名古屋大)、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。

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

このプロジェクトでは 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 での測定を広範囲に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指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開発した (図 4)。2022 年度には BL-8B において単結晶振動写真測定用のシステムを構築し、また、画像処理の

ためのソフトウェアを導入することで、単結晶構造解析が可能になった。今後はさらなる高精度の解析を目指して、ハードとソフトの両面で改善を進める。また、年度末に BL-14A において検出器制御システムを導入した。8B よりも短波長の X 線を用いた解析を可能にするため、23 年度には BL 制御開発チームの協力を得て整備を進める予定である。

PILATUS3 1M @ BL-8B

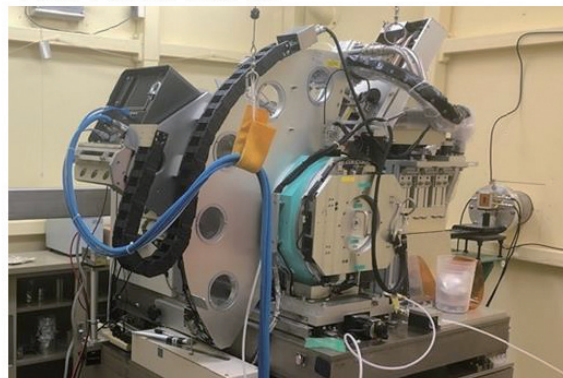


図 4: 電動検出器位置調整装置と設置された PILATUS3 1M

引用文献

- [1] L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 026401 (2015).
- [2] S. Hayami, et al., *Phys. Rev. Lett.* **122**, 147602 (2019).
- [3] H. Sagayama et al., submitted.
- [4] Z. Hiroi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 024702 (2018).
- [5] J. Yamaura, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Japan* **71** 2598 (2002).
- [6] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).

#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その機能性発現の微視的な起源を明らかにするために、2012年度からの10年間にわたり副拠点として放射光・中性子・ミュオンを用いた解析を実施した。元素戦略プロジェクトは2021年度末に終了したが、本CIQuSプロジェクトでは、引き続き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）を同定するための研究を行なった。J-PARCにおいては、S1実験エリアに建設・調整したミュオン分光器 (ARTEMIS) を利用した。その結果、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、並行して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。さらに、放射光利用ARPESでは、元素戦略に関連する研究として Ti_2O_3 の特異な金属絶縁体転移のメカニズムを解明した。以下に2022年度の成果の概要を示す。

1. ミュオンを用いた材料評価・解析

1.1 ミュオンで探る酸化物材料中の水素の両極性

水素(H)はあらゆる物質に入り込む普遍的な不純物であり、鉄における水素脆性の例に見られるように、時として材料の性質を大きく左右する。半導体の分野においても、シリコン中でHがホストの導電性に大きな影響を及ぼすことが知られて以来、Hの挙動は大きな関心の対象である。これまでの研究からは、取り込まれたHの大部分は他の欠陥中心(p型・n型を問

わず)と複合体を作り、それらの電気活性を奪う「不動態化」が起きることが知られている。n型とp型両方の欠陥中心が共存する場合に起こる準位間の電子の授受(キャリア補償)と異なり、不動態化では固体内化学反応によって不純物準位そのものがバンドギャップ内から消失する。このようなHを含む複合欠陥については既に様々な実験手法で解析が行われ、その局所構造が解明されつつある。

一方で、もうひとつの重要な問題であるH自身の両極性不純物としての活性については、依然として未解明な部分が多い。製造プロセスなどで取り込まれるような微量のHは、多くの場合孤立した欠陥中心として存在すると考えられる。そのような孤立H中心の挙動を理解することは、実用上だけでなくHが関与する電気活性全体を理解するための基礎的な学理という意味でも重要である。しかしながら、実際の材料中では孤立したHの相対的な存在量は少なく、それを直接的に観測する手法も限られている。

このような背景の下、孤立Hの局所電子状態について実験的に情報を得られる数少ない手段として応用されてきたのが、ミュオン(μ^+)を使う方法である。ミュオンは陽子の1/9、電子の206倍の質量を持ち、電子との相互作用では断熱近似がよく成り立つため、物質との相互作用(化学的性質)という意味ではミュオンは水素の軽い放射性同位体、つまり擬水素(Mu)とみなすことができる。

特に2000年代初頭、酸化亜鉛(ZnO)の意図しないn型伝導の起源として格子間Hの可能性が第一原理計算によって指摘されて以降、酸化物を中心にn型不純物(ドナー)としてのH

の電子状態を Mu で調べる研究が盛んに行われてきた。しかしながら、観測される Mu の荷電状態が、H についての第一原理計算で得られる

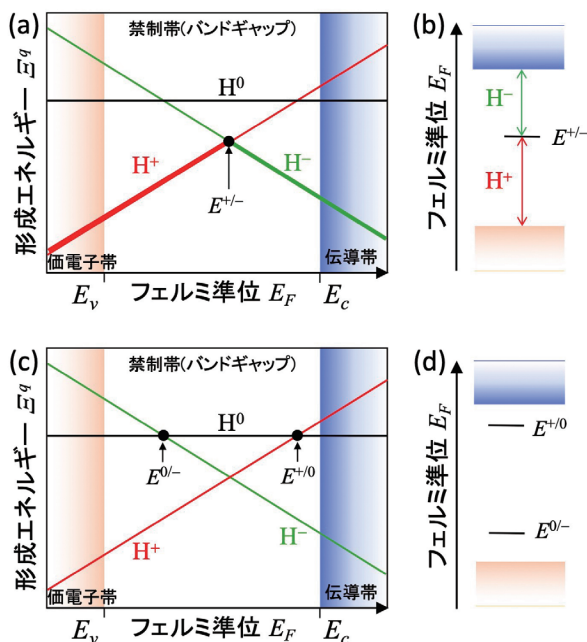


図 1: (a) 第一原理計算（密度汎関数理論に基づく）によって見積もられた酸化物絶縁体・半導体中における格子間の孤立水素（H⁺、H⁰、H⁻）の形成エネルギーとバンド構造の模式図。横軸はフェルミ準位（ E_F ）。図中の赤線、青線、黒線は、格子間水素がそれぞれ H⁺、H⁻、H⁰ の場合の E_F に対する形成エネルギーの変化を示す。 E_F が左に寄っている場合には H⁺ の方が安定、逆の場合には H⁻ の方が安定で、H が中性の場合には E_F によらないことを示している（オンサイトクーロンエネルギー U が負に相当）。(b) この状況で E_F を価電子帯トップから伝導帯の底へと変化させると、H⁺ の形成エネルギーと H⁻ の形成エネルギーの交点 $E^{+/-}$ で H の荷電状態が + から - に変わる（ $U < 0$ なのでその方が安定）、つまり H が電子を 2 個受け取るので、H に付随した不純物準位が $E^{+/-}$ にある、とみなすことができる。(c) 両極性モデルでは、(a) で H⁺ の形成エネルギーと H⁰ の形成エネルギーの交点をドナー準位（ $E^{+/0}$ ）、H⁻ の形成エネルギーと H⁰ の形成エネルギーの交点をアクセプター準位（ $E^{0/-}$ ）と仮定し、さらに H（あるいは Mu）はこれらに対応した 2 つの準安定状態を同時に取得すると仮定する（両極性）。(d) H（Mu）はこの準位を経由して伝導帯・価電子帯と電子・ホールのやり取りを行うことで中性状態を取ることができる。特にワイドギャップ酸化物中では $E^{+/0}$ が伝導帯に入り込む場合が多く、この準位の電子は常に伝導帯に放出され、 $E^{0/-}$ 準位に電子が 1 個束縛された H⁰（Mu⁰）と H⁺ の 2 つの状態が観測される。

熱力学的な電子準位（ $E^{+/-}$ ）からの予測と必ずしも一致しない、という基本的な問題が残っていた。

そこで我々は、これまでに H についての第一原理計算が行われた酸化物を中心に、H の両極性という観点から Mu の実験結果について再検討を行なった。その結果、Mu の電子状態は $E^{+/-}$ で記述される熱平衡状態ではなく、 μ^+ 注入に伴う電子励起に付随した緩和励起状態であり、それらが第一原理計算で準安定状態として予測されるアクセプター準位（ $E^{0/-}$ ）、およびドナー準位（ $E^{+/0}$ ）を伴った電子状態に対応する、というモデルに到達した（図 1）。そこで、この「両極性モデル」に従って、アクセプター/ドナー準位とバンド構造との関係から Mu の荷電状態が決定すると仮定すると、過去半世紀にわたり蓄積された実験結果を統一的に記述できることを見出した [1]。

このモデルは、第一原理計算からは予想されない ZnO、TiO₂ などの「浅いドナー Mu」の起源についても、「ドナー束縛励起子」という新たな生成機構の可能性を提示するなど、擬水素 Mu からの情報を的確に解釈するための強力な手段となりつつある。また、H についての第一原理計算のこのモデルによって深化させることで、励起状態を含む H の電子状態の全体像の理解へとつながることが期待される。

1.2 パワー半導体 β -Ga₂O₃ の特性を左右する水素の準安定状態

パワー半導体は、電圧の変換や交流から直流への変換などを担う重要な部品としてさまざまな電子機器に搭載されている。近年急速に進む自動車の電動化や低炭素社会の実現に向けて、効率よく電力を利用することが可能となる低損失で高効率なパワー半導体の開発が急務となっており、次世代のパワー半導体の候補物質として酸化ガリウム（ β -Ga₂O₃）の研究が進められている。 β -Ga₂O₃ は、現在主に用いられているシリコンよりも高耐圧で低消費電力となることが期

待されていることに加え、大型の単結晶が容易に製造できるため、実用化されれば安価で高性能なデバイスの作成が可能になると期待される。

一方で、応用上の課題として、キャリア密度などの電気特性を精密にコントロールすることが求められ、そのためには電気特性に影響を与える主要因（不純物や、酸素及び、ガリウム欠陥など）を理解し、さらには合成やデバイスの作成法との関係などを詳しく調べる必要がある。その中でも特に、水や水蒸気の形でいたるところに存在する H は、あらゆる物質に含まれる普遍的な不純物として重要である。 β -Ga₂O₃においても、理論計算による研究から、H が n 型伝導に寄与していることが指摘されている。つまり、製造工程などで不純物として H が含まれてしまうと、電気特性が意図せず変化してしまう可能性がある。しかしながら、前節でも述べたように、微量の H を直接的に調べる手法がほとんどなく、実験的な知見は非常に限られている。

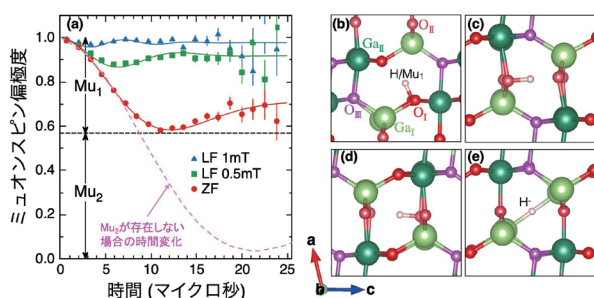


図 2 : (a) 室温での β -Ga₂O₃ の μ SR 実験結果。ミュオン偏極は近くにある Ga 原子核の磁気モーメントが作る微小磁場の影響を受けて緩和する。緩和率の大きさから格子中でのミュオンの静止位置を特定することができる。J-PARC では、大強度ミュオンビームで可能になった高統計・低バックグラウンドのデータ収集により、最大約 25 マイクロ秒までの偏極度の時間変化が観測できるようになった。その結果、偏極が緩和を示す成分 (Mu₁)、および全く緩和を示さない成分 (Mu₂) が同時に存在することが明らかになった。この結果と第一原理計算によって評価されたいくつかの静止位置候補での緩和率の予測値と比較を行った結果、Mu₁、Mu₂ はそれぞれ (b)、(e) に対応した状態を取り、Mu₂ は高速拡散によって緩和が抑制された状態（運動による先鋭化）にあることも明らかになった。

そこで、我々は β -Ga₂O₃ について不純物としての H の電子状態を解明することを目的として μ SR 測定を行った。その結果、図 2 に示されるように、ミュオンは β -Ga₂O₃ 中でアクセプター準位 ($E^{-/0}$)、およびドナー準位 ($E^{+/0}$) に対応する Mu₁ と Mu₂ という 2 つの準安定状態となっていることが判明した [2]。Mu₁ は、前述の理論計算で報告されているドナーとなる水素に対応しており、そのような水素が実際に存在していることを実験的に示したと言える。もう一方の Mu₂ はこれまで知られていなかったアクセプター的な状態で、伝導帯と電子をやりとりしながら高速で拡散している可能性が高いことが明らかになった。また、2 つの準安定状態が存在することは、先行研究で報告されている β -Ga₂O₃ のバンド構造に基づく「両極性モデル」 [1] からの予言とよく一致しており、当該モデルを支持するさらなる実験証拠となった。ここで、特にアクセプター的な Mu₂ の状態については、先行研究ではバックグラウンド成分と区別がつかず見落とされていたものであり、J-PARC MLF における大強度のミュオンビームの威力をよく示す例となった。

2. 放射光 X 線回折による元素戦略材料の解析・評価

2.1 放射光分光と計算科学による Ti₂O₃ の金属絶縁体転移のメカニズム解明

典型的な遷移金属単酸化物である Ti₂O₃ は、温度幅の広い金属・絶縁体転移 (MIT) を示し、MIT 前後で結晶の格子定数比 (c/a 比) が大きく変化する。他の遷移金属酸化物が示す MIT とその振る舞いが大きく異なることから、Ti₂O₃ の MIT のメカニズムに興味を持たれている。そこで、基板応力による格子自由度を利用することで c/a 比を自在に変調させた Ti₂O₃ 薄膜を合成し、MIT メカニズムの解明を目指した。電気抵抗率の温度依存性から MIT 温度 (TMIT) を決定し、熱膨張率を考慮した c/a 比に対してプロットしたところ、 $c/a = 2.68$ の特定の格子変形度で MIT が発現する結果が得られた [図 3(a) 挿

入図]。また c/a 比を変化させた Ti_2O_3 に対して密度汎関数法による電子状態計算を行ったところ、 $c/a \geq 2.68$ でフェルミ準位 (E_F) 上のギャップが閉じ、金属状態となる結果が得られた。実験と計算で MIT を示す c/a 比がよく一致しており、このことから Ti_2O_3 の MIT が結晶格子変形を起源とすると考察される [3]。

さらに MIT と密接に関係する E_F 近傍の電子状態を明らかとするため、 Ti_2O_3 薄膜の放射光角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。その結果、明瞭なバンド分散 [図 3(b)] やフェルミ面 [図 3(c)] が観測され、 Ti_2O_3 の運動量空間における電子状態を初めて明らかにした [4]。ARPES 測定から決定したバンド構造は理論計算と定性的によく一致し、電子状態の観点からも MIT の起源が格子変形であることを支持してい

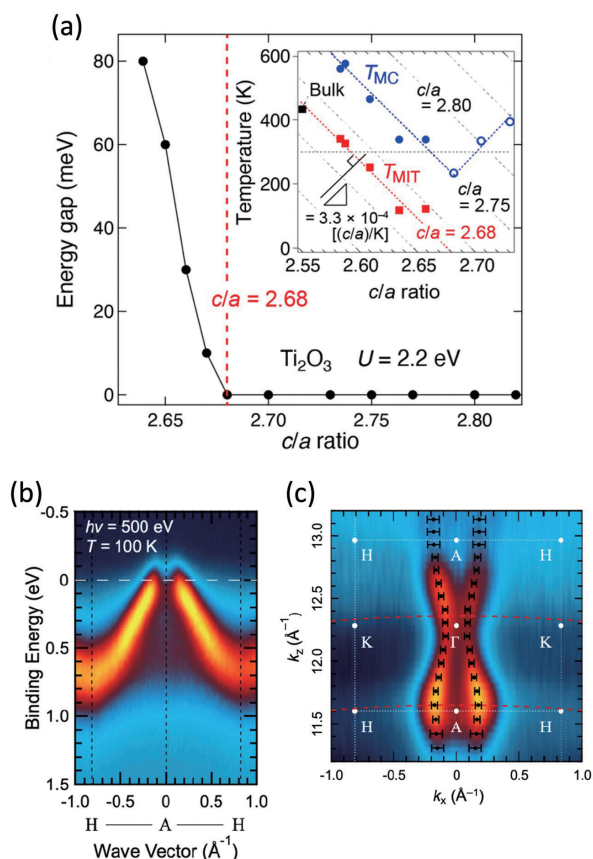


図 3: (a) 密度汎関数法で計算した Ti_2O_3 におけるフェルミ準位上のギャップサイズと c/a 比の関係。挿入図は抵抗率の温度依存性から決定した Ti_2O_3 薄膜の c/a 比と転移温度の関係。放射光角度分解光電子分光による Ti_2O_3 薄膜の (b) A-H 方向のバンド分散と (c) Γ -K-H-A 面におけるフェルミ面。

る。これらの結果から、 Ti_2O_3 の MIT は、多くの酸化物に見られるモット転移ではなく、そのバンド構造に由来した少数キャリアの性質を反映した半金属・半導体転移であることを明らかにした。

引用文献

- [1] Ambipolarity of diluted hydrogen in wide-gap oxides revealed by muon study; M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, and H. Hosono, J. Appl. Phys. **132**, 105701 (2022).
- [2] Local electronic structure of dilute hydrogen in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ probed by muons, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, T. Ohsawa, N. Ohashi, K. Ide, T. Kamiya, and H. Hosono, Phys. Rev. B **107**, L041201 (2022).
- [3] Evidence of lattice deformation induced metal-insulator transition in Ti_2O_3 ; K. Yoshimatsu, S. Miyazaki, N. Hasegawa, and H. Kumigashira, Phys. Rev. B **106**, L081110 (2022).
- [4] Electronic band structure of Ti_2O_3 thin films studied by angle-resolved photoemission spectroscopy; N. Hasegawa, K. Yoshimatsu, D. Shiga, T. Kanda, S. Miyazaki, M. Kitamura, K. Horiba, and H. Kumigashira, Phys. Rev. B **105**, 235137 (2022).

#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、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（セリア, 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。また、高活性な NH_3 分解触媒の開発も求められており、併せて取り組む。 NH_3 分解触媒は、 NH_3 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、 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) 合成触媒および分解触媒の XAFS を用いた評価、解析の研究は、継続的に XAFS 実験を実施しており、順調に進展している。

金属窒化物を使ったアンモニア合成触媒は貴

金属を含まない触媒として高活性であり、注目を集めている。しかし、大気や湿気に敏感であるなどの課題もある。そこで、金属窒化物の一つである LaN の格子に Al を導入することによってこのような化学的不安定性が改善できることを報告した [2]。ここではこの物質を La-Al-N と表記することにする。この物質を担体として用い、Co および Ni を担持した触媒が合成され、触媒活性が既報の LaN を担体として用いた触媒と遜色ないことを報告した。特に、大気や湿気に曝した後も触媒活性が劣化しなかったことが特徴として挙げられる。

また、アンモニア合成触媒の開発過程で見出した触媒を、他のプロセスに適用することにより高効率とすることが出来ないか、検討も行なっている。その結果、新たな展開も拓けている。例えば、LaH_{2+x} エレクトライドを担体として用いた触媒のメタノール合成への適用がある [3]。メタノールは C1 化学で鍵を握る化学物質の一つであると同時に、エネルギーキャリアとしても注目されている。メタノールの工業合成は、Cu/ZnO/Al₂O₃ などの不均一触媒を用い、高温高压の過酷な条件下で行われている。そこでより温和な条件でメタノール合成が行える触媒開発が求められている。希土類水素化物に Cu を担持した触媒が、CO と H₂ からのメタノール合成反応において、100℃以下でも十分な活性を示すことを見出した。希土類水素化物として LaH_{2+x} エレクトライドを用いると、Cu の活性サイトが負に帯電し、活性が向上していると考えられる。

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] Y. Lu, T.-N. Ye, J. Li, Z. Li, H. Guan, M. Sasase, Y. Niwa, H. Abe, Q. Li, F. Pan, M. Kitano, and H. Hosono, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202211759 (2022).
- [3] H. Sugiyama, T. Nakao, M. Miyazaki, H. Abe, Y. Niwa, M. Kitano, and H. Hosono, *ACS Catal.* **12**, 12572-12581 (2022).

#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：丹羽 尉博

本プロジェクトは、社会インフラ構造材料の安全性マネジメントに必要な知見を得るため、材料の破壊現象と、破壊・劣化に強い高強度・高耐久材料の機能発現メカニズムの解明を目指している。これらを達成するためには、破壊進行中や機能を発現している反応の最中といった極限環境下や反応進行中での材料の観察と、破壊や機能発現前後の材料内部の「かたち」を見ることが極めて重要である。それらを観察する手法として、我々は放射光 X 線を用いた時間分解測定による原子レベルでの構造変化、X 線 CT 測定によるマイクロからナノメートルスケールに亘る三次元空間情報、中性子ブラックエッジ法による内部ひずみなどの情報を取得するアプローチを行っている。

物質の破壊現象は、原子レベル～マイクロメートルの空間、ピコ秒～年の時間といった様々な時空間スケールで起こる現象が複雑に相関しながら進行する。このため破壊現象の本質的な理解には、この時空間の階層構造を明らかにすることが極めて重要な課題となる。破壊現象は、ミクロな視点では欠陥や転位の運動が支配的であり、マクロな視点では組織の粒径変化やき裂の発生などの構造変化が支配的である。例えば、一般的な金属材料では、 $0.1 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$ のような遅いひずみ速度でひずみを増加させて機械的荷重をかけると、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。塑性変形が更に進むと破壊に至るが、その瞬間については 10^6 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

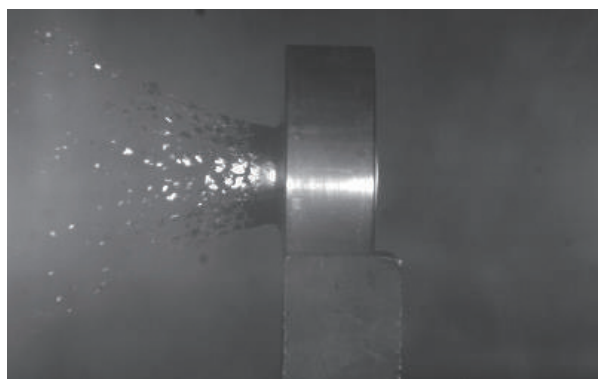
る。これまでに我々は、金属材料の破壊現象を理解するために、破壊が生じる極限環境を高強度レーザーを用いることで人工的に発生させ、その瞬間をサブナノ秒の時間分解能で計測することにより、破壊の発生およびその進展プロセスを明らかにし、かつ極短時間存在する破壊の起点となる特異な構造状態があることを見出した [1]。また機能発現メカニズム解明の取り組みとして、鉄、鋼の温度誘起相変態の過程を時分割測定した。鋼に含まれる炭素量に依存し相変態や析出の順序および時間スケールが大きく異なることから、相変態のトリガーサイトは鉄中に存在する炭素の拡散であることが分かった [2]。これらは破壊や機能発現プロセスといった現象の再現が不可能な不可逆な過程を観察する時間分解計測技術を開発、駆使することによる「いつ」を解明するためのアプローチである。一方で、「どこで」を明らかにする取り組みも同時に進めており、以下に紹介する。

[スプール破壊されたアルミ合金の中性子を用いた内部非破壊評価]

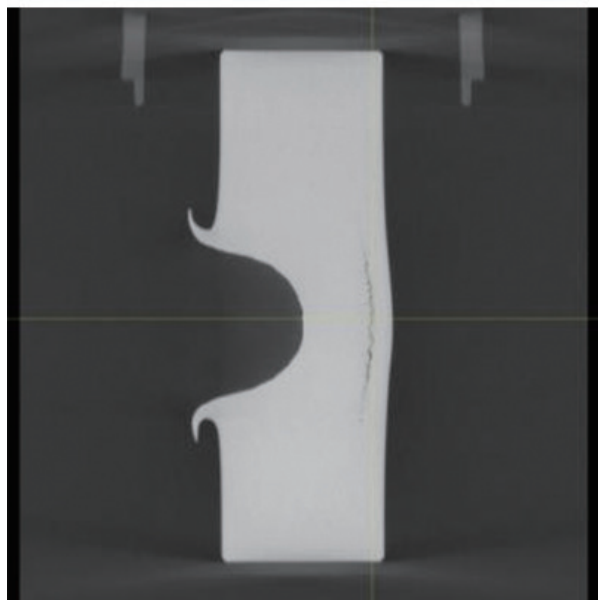
もっとも歪み速度が速い破壊モードは、構造材料に強い衝撃波が伝搬したときに発生する破壊現象である。特に衝撃波の伝搬と反射により発生するスプール破壊は、構造材料内部に強い引っ張り応力が発生し、き裂生成によりちぎれる現象である。また衝撃波の速度や材料の性質によっては高速で飛散するため、高強度もしくは高耐久性の材料であっても極限環境下で使用するときは考慮しなければならない破壊現象の一つである。スプール破壊は、物質に衝撃を与えた時に発生する衝撃波が物質背面の自由表面で反

射し、反射した圧力が開放する希薄波が衝撃波と逆方向に進むことで、衝撃波が干渉し、物質内部で破壊が極短時間で発生する。

本プロジェクトでは、JAXA のヘリウムガスをを用いた二段式軽ガス銃により 5 ～ 6 km/s で飛ばした 3.2mm φ のアルミニウム球を、窒素雰囲気下で焼鈍処理した φ 50 × 16 ～ 22 mm 厚の純アルミニウム (>99.9 %) 試験体アルミニウムに衝突させ、スポール破壊によるき裂の生成位置と分離の量が異なるスポール破壊された試験体を用意した。高速カメラによる衝突時の画像を図1(a)に示す。衝突から 15 μs 後に衝突側にアルミの噴出物、背面にスポール破壊によるふく



(a)



(b)

図 1: (a) アルミ球が約 5 km/s の速度でアルミニウム試験体に衝突した 15 μ 秒後の画像、(b) 衝突後に撮影したアルミニウム試験体の 3 次元 X 線 CT 画像。

らみが観測された。衝突後の試験体を 3 次元 X 線 CT 装置 (Carl Zeiss Xradia 520 Versa) により測定した X 線断面画像を示す (図 1(b))。3 次元 X 線 CT の試験体内部の側面を見ると衝突面に大きなクレータが形成され、その反対面にボイド形成と共に内部で引きちぎれたようなき裂が試験体の内部で見られた。このき裂が内部の引張応力によって発生したスポール破壊である。

これまで、純アルミニウムの中性子回折測定を J-PARC の BL19 TAKUMI で行い、スポール破壊付近の歪み測定を行った。特徴的な変化としては、裏面からスポール破壊部を境に圧縮歪みから膨張歪みに変化したことである (2021 年度 CIQuS 年報で報告)。現在は、AUTODYN による流体計算を用いたスポール現象の再現と破壊パラメータの検討を行っている。

また今回研究を行っている純アルミニウム試験体だけでなく、より実用的な材料であるアルミニウム合金の衝突試験を 2023 年度で測定する予定である。X 線 CT 測定による変位量と中性子回折測定による内部歪み分布の測定を行うことで高速衝突した構造材料の破壊メカニズムの理解が進むと期待される。

引用文献

- [1] Y. Niwa, et al., Materials Science and Engineering: A, **831**, 142199 (2022).
- [2] Y. Niwa, et al., Materials Transactions, **62**(2), 155 (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、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 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。

(A) マクロスケールの測定は、 1 mm^{ϕ} 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、 $20 \text{ }\mu\text{m}^{\phi}$ のX線

を用いて同BL-15A1にて試料をスキャン(on-the-fly)させながらXAS(透過法)測定を実施した。 $500 \text{ }\mu\text{m}^2$ 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) 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](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、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。

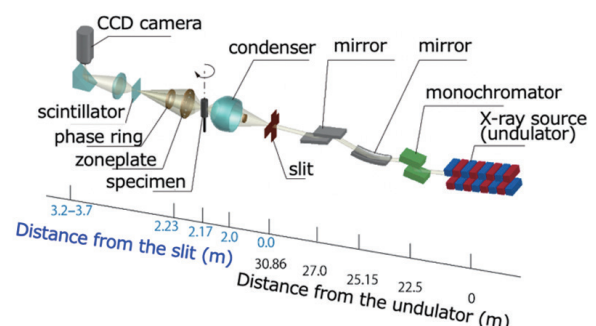


図1: PF-AR NW2Aに設置した nanoscopic SR X-CT 顕微鏡の概要。黒数字は光源からの距離、青数字は仮想光源スリットからの距離を示す(表示はlinearでないことに注意)。

(D) セミミクロの測定的高速化 (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、セミミクロ (B) の測定的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 顕微鏡 [1] の整備を行った。

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 $3 \times 8 \text{ mm}^2$ 、空間分解能 $\sim 8 \mu\text{m}$ 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_xCoO_2 の充放電サイクル中の Co の化学状態をマッピングした。1 回目の放電サイクル後では比較的均一であるが、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 ($> 10 \mu\text{m}$) 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、nanoscopic SR X-CT で観察する視野の選定にも重要な情報である。

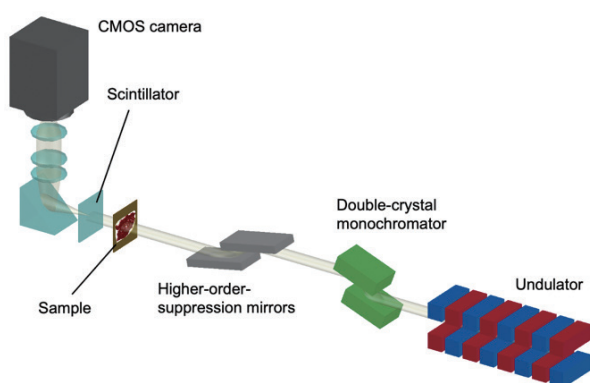


図 2: PF-AR NW2A に設置した imaging XAFS 顕微鏡の概要。

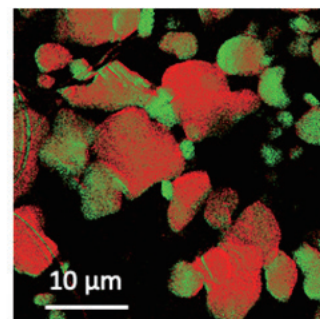
このように、複数の顕微鏡技術を用いて、ナノスケール～マクロスケールでの、電池の充放電サイクル中の化学状態観察が実施できる環境がほぼ整備された [10]。今後は観察対象の系を広

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_xFePO_4 系での観察を立命館大と協力して進めている [11]。

こうしたハード面の整備を行い、視野・空間分解能・得られる情報が異なる X 線顕微鏡を組み合わせて、リチウムイオン電池中の活物質の科学状態のマルチスケール観察を進めて行くと、多次元のビッグデータが得られる。しかし、得られたデータの解析においては人間の経験的な判断が中心で、ビッグデータに埋もれている情報を十分に引き出せていない可能性があり、応用数学を用いた新たな解析アプローチにも取り組んでいる。

リチウムイオン電池 (LiCoO_2) について充放電サイクルに伴う Co の化学状態の変化を KEK PF-AR の NW2A に設置した結像型の X 線顕微鏡 (nanoscopic SR X-CT) [6, 7] を用いて観察した。Co *K*-edge 近傍のエネルギーにて XANES スペクトルの空間分解測定 (空間分解能 $\sim 50\text{nm}$) を、ラミネート単セルによるオペランド環境で実施した [12]。

得られたデータについて各ピクセルで充電状態 ($\text{Li}_{0.46}\text{CoO}_2$) と放電状態 (LiCoO_2) の LCF 解析を行ったところ、充放電サイクルにより Co の化学状態が変化することを高空間分解能 ($\sim 50\text{nm}$) で観察することができた。充電状態での正極材中の Co の化学状態を各 pixel 毎に LCF で解析した結果を図 3 に示す。



Red: $\text{Li}_{0.46}\text{CoO}_2$ (Charged state)
Green: LiCoO_2 (Discharged)

図 3: XAFS-CT による充電状態での正極材中の Co の化学状態マッピング結果。

充放電サイクルにより全ての領域の化学状態が一様に充電状態と放電状態のどちらかになるのではなく、両方の状態が常に共存し、かつその不均一な度合いはサイクルを重ねることで変化することが確認された。

LiCoO₂ 系はこうした化学状態の不均一が少ないと報告されている。本測定では、X 線の透過方向において結晶粒の重なりができるだけないように、活物質の塗布量を少なくした。そのため、観測された結果は用いた試料条件によるものと考えている。

ただ、こうした特殊な条件での結果であっても、観察された化学状態の変化は、Li イオンの拡散に伴い放電、充電のそれぞれの状態の粒（もしくは粒内の領域）が拡大・縮小することを示している。こうした化学状態の不均一性の変化から、反応起点を persistent homology で解析可能であることが酸化鉄の還元反応を例とした研究が報告されている [13,14]。そこでこうした放電状態、充電状態の領域の変化を topological な観点から定量化することを試みた。

LCF の結果において充電状態である Li_{0.46}CoO₂ または放電状態である LiCoO₂ が 80% となる閾値により画像を二値化し、充放電サイクルにおける各状態の粒や領域の分布の変化を persistent homology で解析した。解析には、HomCloud[15] を用いた。放電→充電サイクルにおける充電状態の 0 次 persistence diagram を図 4 に示す。

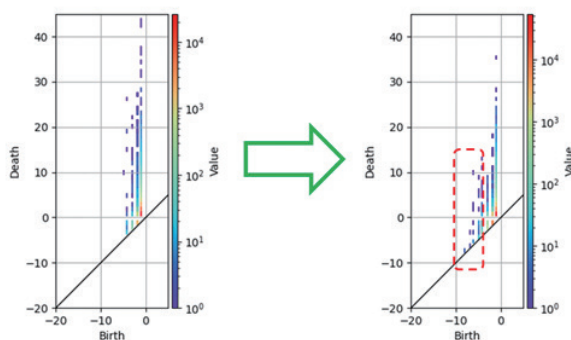


図 4: 充電サイクルにおける充電状態 (Li_{0.46}CoO₂) の領域の PD 図の変化。

persistent homology 解析では、ある化学状態の領域の分布を幾何学的な「かたち」と捉え、その「かたち」を穴の生成と消滅の二つのパラメータで定量化したものが persistence diagram である。0 次においては島構造を検出し、その大小を各 Birth-Death ペアから知ることができる。図 4 から充電サイクルにおいて充電状態である領域の分布の topological な特徴が変化していることが定量的に分かる。例えば、新たに増えた領域（赤線）は、反応が進行した領域の topological な特徴に対応しており、これに対応する領域が充電サイクルにおける反応起点に相当すると考えられる。

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十分である（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。幸いにも学術変革領域研究「データ記述科学の創出と諸分野への横断的展開」(2022～2026FY) が採択され、材料科学班として「データ記述科学を用いた材料解析とそのイノベーション展開」の観点から、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。

謝辞

放射光実験は、PF-PAC 課題番号 2019S2-002, 2022S2-001 で実施した。また本研究の一部は JSPS 科研費 JP 19H00834, JPMJMI22C1, 22H05109 の助成を受けて実施しました。

本プロジェクトの参加メンバー

【KEK 物構研】木村 正雄 *, 城戸大貴 *, 丹羽 尉博 *, 君島 堅一、小野 寛太、大友 季哉、神山 崇

【関係メンバー】

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)

参考文献

- [1] M. Katayama, et al., J. Power Sources, 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).
- [12] 城戸ら、第 26 回 XAFS 討論会 (2023).
- [13] M. Kimura et al., Sci. Rep., 8, (2018) 3553.
- [14] I. Obayashi et al., J. Appl. Comput. Topol., 1, (2018) 421.
- [15] I. Obayashi et al. J. Phys. Soc. Jpn., 91, (2022) 091013.

#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、新規合成される光触媒や電極触媒等に対して、CIQuS で利用できる様々な量子ビームを用いたマルチプローブ測定を行うことで、その機能性発現機構を可視化すること目標としている。

CO₂ 還元反応は、エネルギー問題や環境問題の解決を目的として、国内外で注目され、活発な研究が行われている。特に、6 電子還元反応により製造されるメタノールは、既存の化学工業プロセスの原料として高い付加価値を有している。このようなメタノールの選択生成に関して、電気化学反応は有効な手法の一つであるが、貴金属ナノ粒子や有機金属触媒を用いた研究では、電気化学触媒としては満足のいくものは開発されていない。このような状況の中、ヒドリド含有酸化物 BaTiO_{2.4}H_{0.6} にコバルトを担持した材料が、常温常圧下で 90% 以上の高い選択性で CO₂ をメタノールに変換できることが見出された。本研究の目的は、in-situ XAFS や中性子全散乱を用いることで、電気化学反応における金属やヒドリドの効果を構造的観点から可視化し、反応機構におけるそれらの役割を議論する

ことで、より機能的な電極触媒の設計指針を得ることである。

BaTiO_{3-x}H_x に含まれるヒドリド含有量は、XRD における格子定数の変化に対応するため [1]、BaTiO₃ 結晶格子内にヒドリドをドーピングすると、局所的構造変化が引き起こされることが予想される。そこで、ヒドリドの含有量を変えた時の Ti K 端 XAFS のスペクトル変化について詳しく調査した。Ti K 端吸収端周りの XANES において (図 1 (A))、 $x = 0.1$ から $x = 0.5$ までヒドリド含有量を増やしていくと、a₂ ピークの減少が観測された。a₂ で示したピークには、Ti 1s → 3d_{eg} 四極子遷移成分が含まれており、Ti 原子周りの局所構造における反転対称性が向上すると、Ti 3d-4p 混成が弱くなるため、四極子遷移成分は減少する。BaTiO₃ の正方晶から立方晶への相転移のメカニズムは、秩序 - 無秩序モデルで説明することができるが、過去に A サイトのカチオン置換等で検証されているように、TiO₆ 八面体の中心に Ti 原子が移動する (すなわち [111] 方向の歪みが減少して、Ti 原子周りの反転対称性が向上する) 場合でも、正方晶 -

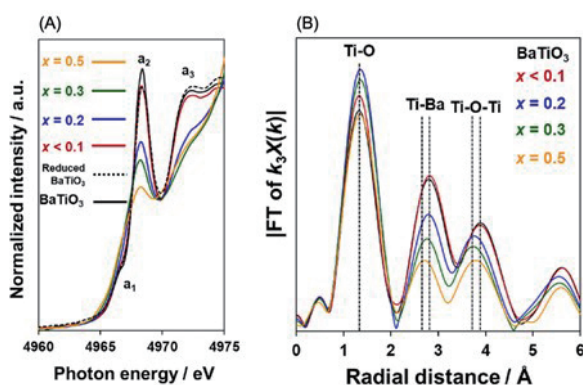


図 1 : BaTiO_{3-x}H_x の (A) Ti K-edge XANES と (B) Ti K-edge FT-EXAFS

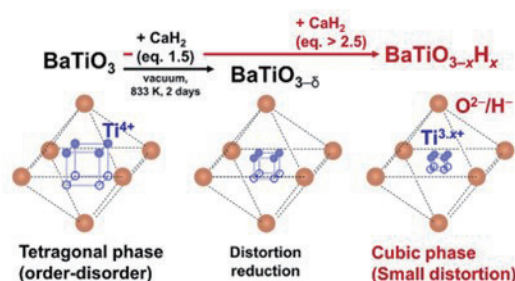


図 2 : Ti[111] 変位の秩序 - 無秩序モデルにおいて、BaTiO₃ は室温において正方晶構造を持つ。ヒドリドがドーピングされたサイトは Ti[111] 歪みが低減するので、ヒドリド含有量が増えると立方晶への相転移が促進される。

立方晶相転移は起こる。室温において正方晶の BaTiO_3 にヒドリドをドーピングすると立方晶になることが報告されているが、これはヒドリドがドーピングされたサイトにおいて Ti [111] 歪みが減少するので、ヒドリド含有量が増えると立方晶への相転移が促進されるためと考えることができる (図 2)。実際に Ti-K 端 EXAFS から導出した Ti 原子周りの局所構造を示す動径分布関数においても (図 1 (B))、ヒドリド含有量の増加に伴う正方晶から立方晶への格子変形により、Ti-Ba と Ti-O-Ti の平均長が短くなっていることがわかる [2]。

ペロブスカイト構造を持つ母物質の BaTiO_3 において、B サイトの Ti は d^0 電子状態を持つため配位する酸素との混成が非常に強く、その 2 次ヤン・テラー効果が局所的な Ti[111] 歪みをもたらす。酸素サイトにヒドリドをドーピングしていくと、バンドギャップは消失し、電気電動度が上昇するので、電極触媒としての特性は上昇する。本研究より、このバンドギャップの消失は、Ti[111] 歪みの緩和による、立方晶から正方晶への格子変形に起因することが理解できる。2 次ヤン・テラー効果に深く関係する配位酸素を置換することで、中心金属周りの局所構造が大きく変化し、電気的性質、および強誘電的性質が劇的に変化することは材料科学的にも非常に興味深い。

2 次ヤン・テラー効果を考慮した触媒材料開発の更なる推進を目指し、酸素サイト置換による局所歪み効果について J-PARC NOVA を用いた中性子全散乱を実施している。ペロブスカイト

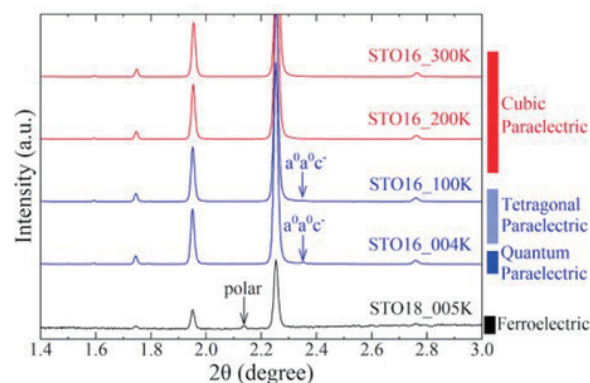


図 4: NOVA で測定された $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ 、および $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ の各温度における平均構造

構造を持つ SrTiO_3 は触媒材料として広く利用されているが、Ti 周りの反転対称性を破るような局所歪みは 0 K まで起こらず、低温では量子揺らぎで強誘電性長距離秩序が阻害される量子常誘電性を持つことが知られている。ここで、 ^{16}O を ^{18}O により同位体置換していくと 23K 以下で強誘電体転移を示す (図 3)。Ti 酸化物の局所歪みを可視化するには、CIQuS マルチプローブの中で中性子全散乱が最も有効な手法である。中性子全散乱を用いれば、平均構造と局所構造の両方を同時に調べることができ、かつ、酸素イオンは中性子を強く散乱し、Ti イオンは負の散乱長を持つため、シグナルとコントラストが向上し、正確な構造精密化を行うことができるためである。

中性子回折で平均構造を観測すると、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ の低温条件のみに同位体効果によって強誘電体相に対応する長距離秩序が観測され (図 4)、散乱プロファイルから反転対称性を破る局所歪みに対応したシグナルが観測されている。詳細な結果については、学術誌において今後発表していく予定である。

引用文献

- [1] Y. Kobayashi et al., Nat. Mater. 11, 507–511 (2012).
- [2] T. Kanazawa, S. Nozawa et al., J Phys. Chem. C 127, 7546–7551 (2023).

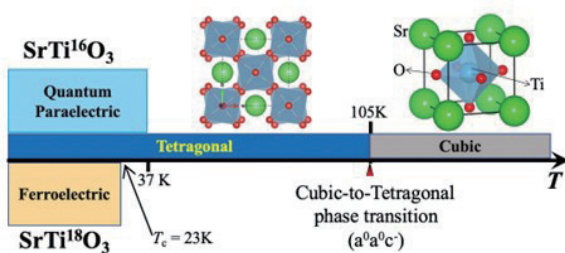


図 3: $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ は全ての温度領域で Ti 変位を持たない常誘電相であるが、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ は 23K で強誘電体転移を示す。

#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：山下 翔平，木村 正雄

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。

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一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 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。最近では、時間経過による風化や空気酸化の影響を受けずに分析するための手段として大気非暴露での試料投入および STXM 分析を可能とするシステムを開発した (図 1 参照)。本システムによって、集束イオンビーム装置による加工から STXM 分析までの一連の実験プロセスを全て大気非暴露環境で行うことに

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 μ m	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 μ m	高速

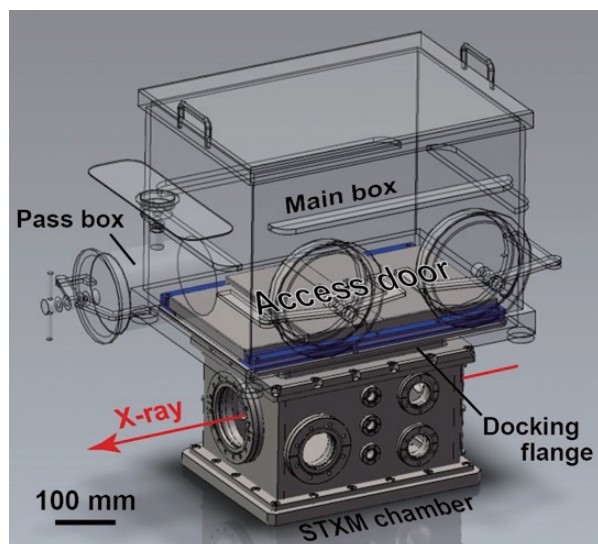


図1：大気非暴露システムの概略

成功しており、小惑星探査機「はやぶさ2」が持ち帰った小惑星リュウグウの試料分析にも活躍した [2]。特に 2021～2022 年度にかけては、本システムをはじめとする STXM を使った小惑星リュウグウの分析実験を数多く実施し、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、小惑星の形成過程に関する知見をはじめ、地球に生命が誕生したという大きな謎の解明に向けた研究論文がまとめられた [2-6]。

STXM は軽元素の顕微分析を可能とする一方で、前述の通り試料の薄片加工が必須であり、加工時の労力は勿論のこと、加工自体が難しい場合や加工の際のビームダメージなど、一部試料においては測定が困難なケースが存在する。今回、従来の透過法による STXM に、新たに蛍光収量法と転換電子収量法を採用した(図2 参照)。蛍光収量法にはシリコンドリフト検出器を試料側面に設置し、試料からの蛍光 X 線を捕集するために専用の試料ホルダーおよび OSA (order sorting aperture) を設計した。転換電子収量法の測定環境の構築のために、試料ホルダーの試料部を除く周囲に絶縁環境を施すことで試料電流を捕集した。試料に近接する OSA に対して +100 V の電圧を印加し、試料と OSA 間に電場を作成した。そうすることで、X 線による電子遷

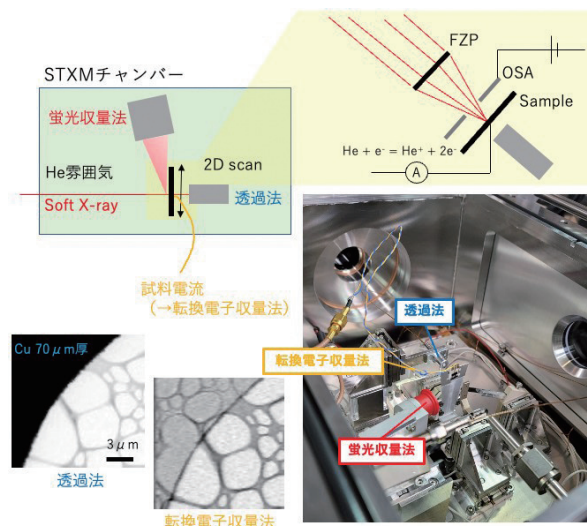


図2：蛍光収量法および転換電子収量法の概略、装置写真、測定例。

移の際に試料から放出されるオージェ電子が周囲のヘリウムを電離させ発生する電子(電流)を検出する環境を構築し、ごく表面敏感な顕微分析に成功した。分析深さは使用する X 線エネルギー、すなわちオージェ電子の脱出深度に依存するため、軟 X 線領域においてはごく表面敏感な分析手法であるとともに、試料表面に導通があれば試料の薄片加工を要さない画期的な手法でもある。分析感度が異なるため実際にはそれぞれの手法ごとに測定時間は変わるが(蛍光収量 > 転換電子収量 > 透過)、手法を組み合わせると同時に測定することも可能となった。

引用文献

- [1] Y. Takeichi et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 013704 (2016).
- [2] T. Nakamura et al., *Science*, **379**(6634), 8671 (2023).
- [3] J. Barosch et al., *Astrophys. J.*, **935**(1) L3 (2022).
- [4] I. Kerraouch et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **334**, 155 (2022).
- [5] H. Yabuta et al., *Science*, **379**(6634), 790 (2023).
- [6] E. Dartois et al., *Astron. Astrophys.*, **671**, A2 (2023).

#11

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

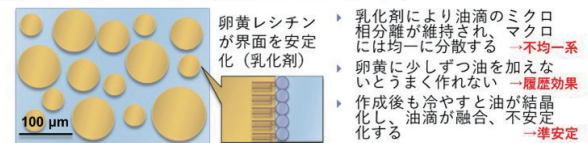
プロジェクトリーダー：山田 悟史, 阿部 仁

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。

例：マヨネーズ（水中油滴エマルション）



- ▶ 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
- ▶ 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、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ので、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、残念ながら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。

$$\rho = \sum_i^{\text{atoms}} b_i n_i$$

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 $-0.56 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ であるのに対し、重水の ρ は $6.34 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 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。

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

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、0.5-2 nm 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 ρ 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 Γ は分子の単位面積当たりの数密度で定義

され、

$$\Gamma = n_{\text{mol}} t = \frac{\rho t}{\sum_i^{\text{mol}} b_i}$$

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。

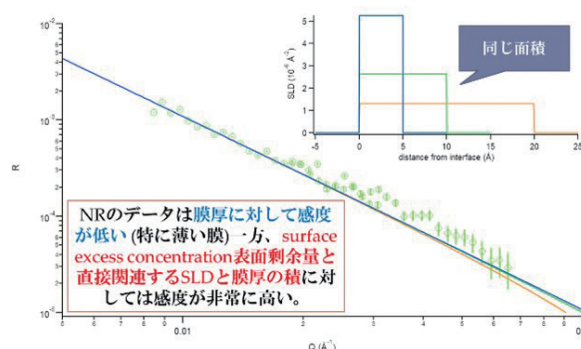


図 2：エタノール水溶液の中性子反射率データ

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 [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「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。その上、今まではテフロン製の容器に表面張力で液面が盛り上がるまで試料を注入し、そこからの反射を測定していたが、容積が内寸 54 mm × 73 mm 深さ 3 mm と大きく、約 15 mL と大量の試料が必要であった。そこで、本年度はまず貴重な重水素化物の使用量を減らすために試料セルの R&D を行った。

新たに作成した小型試料セルの図面を図3に示す。新しい試料セルはバックグラウンドを下げるために中性子の吸収体であるホウケイ酸ガラスを用い、ガラス板に30 mm 角の範囲に0.5 mm の浅い掘り込みを加えることにより作成した。また、液体試料の実験では液面の形状(メニスカス)をできる限りフラットにすることが重要であるため、ガラス容器をUV オゾン処理で親水化して接触角を低下させ、電子天秤を使用して溶液の注入量を管理し、縁の高さに液面を揃えた状態で密閉容器内にて封止することで液面の高さや形状の再現性を担保することを試みた。なお、縁が親水的だとセルを密閉容器に移動させる際に揺れなどによって試料がこぼれてしまうため、高分子系の撥水コーティング剤により縁のみを疎水化することを試みたが、コーティング剤がわずかに水に溶けるためか、試料を満たす掘り込み部も疎水化されてしまい、メニスカスをきれいに作れなかった。よって、試料ステージ上に電子天秤を載せて密閉容器ごと秤量し、そのまま測定を行うことで、応急的に対処した。また、スリットのエッジからの漏れなどに起因してわずかな中性子がガラスで反射してノイズになるという問題も確認できた(通常は問題にならないが、反射位置が重なるとシグナルが分離できなくなる)。今後はこれらの問題に対応した新し

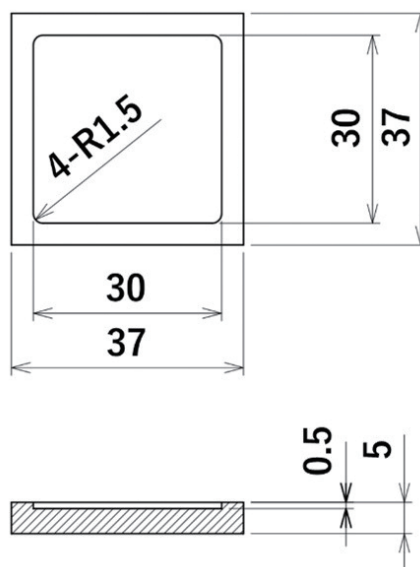


図3: 新たに作成した小型試料セル

いセルを開発する予定である。この新たなセルを用いて、実際の食品に関連する測定、具体的には卵白に含まれるオボアルブミン (OVA) に関する実験を行った。

泡の制御は食品内で最も重要な課題の一つである。卵白はメレンゲやスポンジケーキ等の気泡含有食品の起泡剤として重要な食品素材で、卵白に含まれるタンパク質の両親媒性的性質が表面張力を下げて泡を安定化させているとされている。しかし、その安定性の起源を分子レベルで深く理解されているとは言い難い。そこで、本プロジェクトのメンバーである川端は卵白を構成する主要なたんぱく質の一つであるOVA水溶液の表面張力測定を行ったところ、1wt%以上の濃度で水の表面張力の値から25%程度低下した値で飽和することを見いだした。一方、生体高分子であるOVAの吸着挙動は一般的な低分子界面活性剤とは異なっており、Gibbsの等温吸着式より表面剰余量を評価することが困難である。従って、OVAが表面にどのような形態で吸着しているかは未だ分かっておらず、食品科学の長年の未解決問題である。そこで本プロジェクトでは、表面剰余量を直接観測可能な実験手法であるNR法を用い、OVAの表面への吸着量の定量評価を試みた。

実験には大強度陽子加速器施設J-PARCの中性子反射率計SOFIAを用いた。試料は卵白由来のオボアルブミン(Sigma社製、純度95%)を用い、NRWを用いて界面張力が飽和す

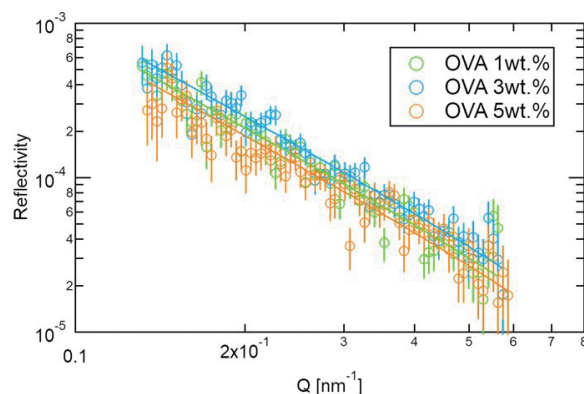


図4: OVAのNRW溶液の中性子反射率プロファイル

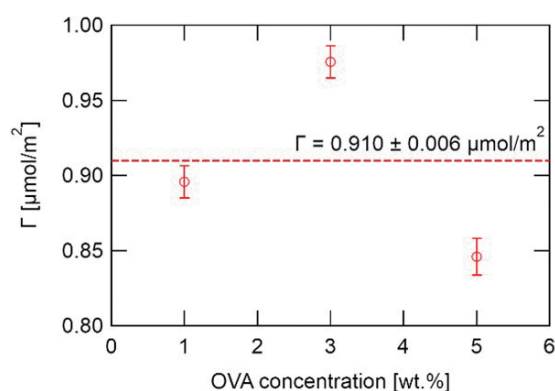


図 5 : 中性子反射率法で求めた表面剰余量

る 1-5wt.% の水溶液を作成した。得られた反射率プロファイルは図 4 に示す通り前述のエタノール水溶液の例と同様運動量遷移 Q_z に対して Q_z^{-2} 減衰しており、OVA が界面に偏析していることが確認できた。さらに、Parratt の式（多重反射も考慮した Fresnel 反射）を用いて OVA の表面剰余量を見積ったところ、図 5 に示す通り測定濃度範囲で表面剰余量はほぼ一定（平均 $0.91 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ）となることが分かった。この値は分子断面積で言うと 18 nm^2 に相当し、一般的な界面活性剤の分子断面積と比べると約 30 倍と非常に嵩高いが、バルク中の OVA の慣性半径が 2 ～ 3 nm であることを考慮すると大きく矛盾はしていない。

なお、メレンゲには甘味を加えるためにショ糖を添加するが、表面張力測定よりそれが泡沫安定性にも寄与していることを示唆する結果が得られている。しかし、表面張力はどちらの成分の寄与が支配的なのかを評価することが出来ない。これに対し、NR 法は重水素化を利用することにより各成分の濃度を分離することが可能で、表面剰余量の組成より、どちらの成分が支配的に働いているのかを評価できる。この問題に関しては、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に成功しており、今後はショ糖の添加系などにも研究を展開していく予定である。

また、今回の系はショ糖を重水素化することに成功したが、食品由来の成分を重水素化することは一般的に難しく、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と思われる。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、この実験は本プロジェクトのメンバーである山田が開発中の軟 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] 佐藤瑤子, 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 Sci. Nutr.*, **9**, 4916-4926 (2021).
- [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

要旨

J-PARC MLF ミュオン施設(MUSE)において、世界最高強度の負ミュオンビームの有意性を生かし、文化財をはじめとする人文科学資料の研究にも活用できる可能性を秘めた、新たな負ミュオン非破壊分析法の開発を進めている。

文化財の中には、必ずしも中身が見えないケースも多い。そのような中身が見えない状況で、非破壊分析するには、容器の厚み、内容物の3次元形状を把握する事が肝要である。2022年度から、非破壊元素分析法に加えて、透過力に優れたミュオンの、特徴を生かして、青銅製、金銅製の蔵骨器や、経筒の中に格納された人骨や経巻であっても、3次元形状をイメージングできるミュオンイメージング法の開発を開始した。

1. 序

電子などの高速の荷電粒子は、物質中で、原子核の電場を受けて制動放射 X 線(光)を放出し、散乱される。制動放射の効率は質量の2乗に反比例するので、質量の重いミュオンは、電子の場合と比べて単純計算で40000倍も制動放射が起こりにくく、散乱されにくい。一方、ミュオンより9倍重い陽子の場合には、物質中で加速されると原子核反応が起こし、パイオンやK中間子に生まれ変わり、陽子のままで居続けることができない。ミュオンは、電子と陽子の中間の質量を持つ素粒子だが、透過能に優れている物理的な根拠である(図1)。言い換えると、エネルギーを制御することにより、厚みのある物質を容易に透過することができるだけでなく、任意の深さに止めることもできる。

この透過能に優れた宇宙線ミュオンを用い

た研究は、最近、様々な分野で注目を浴びている。永嶺氏が始めた火山の透視レントゲン写真を撮って、噴火予知に役立てる研究を皮切りに、エジプトのクフ王のピラミッドに隠された空間を見つけたり、膨大な放射線の下、福島原子炉で溶け落ちた核燃料デブリを観察することに成功するなどの報告がなされている。

宇宙線ミュオンは、掌を上にかざすと、1秒間に1個程度の頻度で、宇宙からミュオンが降り注いでいる。地表に辿り着く宇宙線のおよそ7割程度を占めるほどだが、やはり、その数が限られている。一枚の透視図を作成するのに、2～3ヶ月の日数がかかってしまう程である。一方、J-PARC ミュオン施設 MUSE で得られる加速器ミュオンは、宇宙線ミュオンと比べて、百万倍以上の強度があり、一枚の透視図を撮るのにただか数秒～数分ほどしかかからない。しかも、

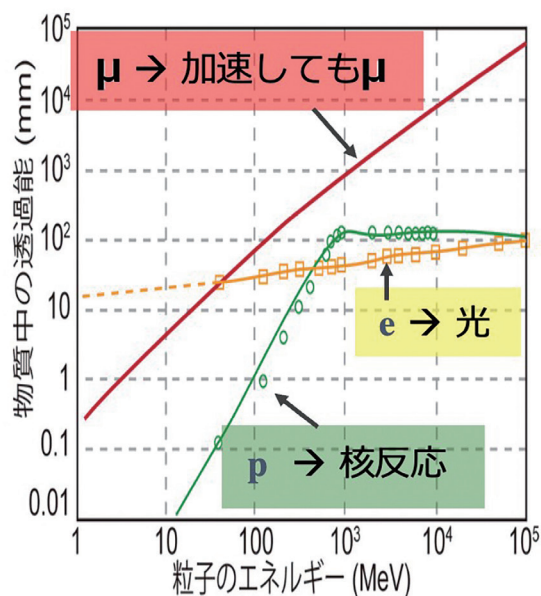


図1:電子、陽子、ミュオンの透過能のエネルギー依存性

炭素を標的とした場合、数 μm から、60 mm 厚までの物体のイメージングができる。将来的には、より高エネルギーのミュオンを取り出す事も可能で、900 mm 厚 (炭素) (370 mm(鉄)) に及ぶ分厚い歴史資料や、機械のイメージングも可能である。他の手法では到底、達成不可能な厚さの構造体をイメージングできるという過言ではない。

2. 本研究の目的

本研究の目的は、文化財のように貴重で希少な壊すことができない歴史資料を対象に、ミュオンビームを用いた、非破壊元素分析、イメージング技術を統合し、新しい診断法を確立することである。最終的には、本手法を用いた共同研究を通じて、考古学・文化財科学の研究者とのネットワークを拡張し、これまで交わることが難しかった文・理分野の研究者間のプラットフォームを構築することである。

3. 分析手法

3-1 負ミュオン元素分析法:

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 μ^- 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、 μ^- の質量が電子の約 200 倍であるため、この際に放出される μ^- 特性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 μ^- 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。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、 μ^- 捕獲X線により容易に検出することができ、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所以である。本手法の第1の特徴は、 μ^- 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、軽元素から重元素に至るまで、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ことだ。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、物質内部の任意の深さに於ける元素分析が可能であるということだ。 μ^- 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調べる事が可能である [1]。これらの特徴故に、はやぶさ2が持ち帰ってきた貴重なリュウグウ試料の初期分析として採択され、無事、成功裏に非破壊測定がなされた [2]。太陽系の形成進化を知る上で重要な炭素などの軽元素の非破壊分析法としても注目を浴びている。

希少で、時には唯一無二な、歴史資料の分析は、切断したり削ったりせずに、非変形・非破壊で行うことが前提である。蛍光X線分析法がよく用いられている所以だ。蛍光X線分析法は強力な手法ではあるものの、X線の透過力が低く、測定対象の表面近傍 (10 – 100mm 深さ) の元素分析に限られる。一方、 μ^- 非破壊分析法は、数百 nm の表面近傍から、60 mm (炭素) の深奥部までの範囲で、任意の深さでの元素分析ができる。大阪大学の至宝・緒方洪庵が残したガラス製薬瓶は、長い間、保管されていたこともあって、ガラス蓋が固着し、開封できなくなっていた。ガラス瓶を壊さずに、中身を同定するのに白羽の矢が立ったのが μ^- 非破壊分析法だ。ガラス壁を通り抜けて、瓶の中の試薬だけに止まるように μ^- ビームを制御し、非破壊で中身だけを元素分析することで、ガラス蓋の中の薬が水銀と塩素の化合物である甘汞 (Hg_2Cl_2) だと結論づけることができた [3]。薬瓶の実験の場合には、ガラスが透明なので、ガラスの肉厚や、内蔵物の分布を目視する事ができたが、通常の歴史資料は透明でなく、中を透視する事ができない。ミュオンイメージング法との統合が求められる所以である。

負ミュオン元素分析法による、2022年度の

文理融合研究では、名古屋城の鯨鯨の実験を開始した。小判や、丁銀などの貨幣以外での色揚げの有無を調査していく予定である。

3-2 ミュオンイメージング:

文化財の中には、必ずしも中身が見えないケースも多い。そのような場合でも、容器の厚み、内容物の3次元形状を把握する事が肝要であり、X線CTが使われることが多い。当然、金属容器に格納されている場合には、X線のエネルギーを高くせざるを得ないが、中身が、木や紙などのように、低Z物質だった場合には、透過率が大きすぎ、結像が困難であった。一方、ミュオンは、低Z物質に対しても、阻止能(クーロン散乱断面積)を有し、青銅製、金銅製の蔵骨器や、経筒の中に格納された人骨や経巻であっても、3次元形状をイメージングできる。また、中性子のように放射化させることなく、透過X線やX線CTでは観察が難しい素材が組み合わさってできている資料の内部観察にも有効な手法である。他の手法では到底、達成不可能な、900 mm厚(炭素)(370 mm(鉄))に及ぶ分厚い資料のイメージングも可能である。また、イメー

ジング技術の分解能を改善向上させることで、将来的には、物体内部の電磁場の3次元分布を可視化することに応用し、車載のリチウム電池や、エンジン、モーターを動かしながら、動的挙動を可視化するなどの産学連携研究への波及も視野に入れることができる。

4. ミュオンイメージング実験 R & D

ミュオンイメージングのフィージビリティ・スタディとして、図2に示す実験を行った。銅製の筒の中に、被写体として設置したポリ塩化ビニル製の人形(図2(a))を、1分間ミュオンビームを照射したときの透視イメージングが図2(b)である。図2(c)は、1測定に1分、360度回転で36分間での測定したCT再構成画像とその水平断面図である。ミュオン入射により、被写体から3 cm程度、ビーム下流側に設置したφ130 mm、厚み2 mmのプラスチックシンチレータが発光する。発光した2次元分布をレンズ、イメージインテンシファイア(ゲイン1000倍程度)、リレーレンズを通して、CCDカメラに結像させるといった簡易的な測定により、空間分解能1 mmでのCT測定を行うことができた。CT測定からは、頭部に空隙があることが、負ミュオン元素分析からは、炭素、塩素から構成されるポリ塩化ビニル製であろうことが判明した。

5. 今後の実験計画 (測定対象)

・蔵骨器内部にある火葬骨や、青銅製の経筒の中の経典の観察。火葬の風習は仏教文化と共に伝播し奈良時代以降広く行われるようになった。その火葬骨を納めた蔵骨器の材質は須恵器、土師器といった焼き物が多く、それらはX線でも内部観察できるが、青銅製、金銅製のものもあり、その場合X線で内部にある軽元素をみることは難しい。また経筒にも金銅製のものがある。中に含まれている物の成分元素は、蔵骨器は炭素・酸素・リン・カルシウム、経筒では炭素やケイ素等の軽元素から鉛といった重元素まで多様である。3次元CTを撮り、非破壊元素分析するこ

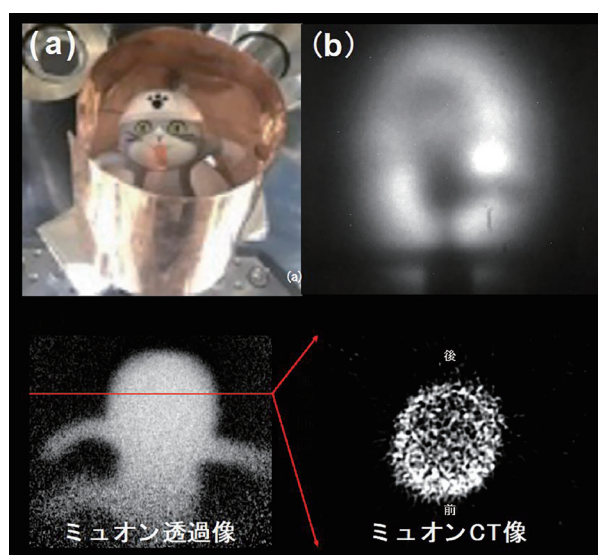


図2: (a) 銅筒の中に、設置したポリ塩化ビニル製の人形 (b) そのミュオン透視イメージング (c) 1測定に1分、360度回転で36分間での測定したCT再構成画像(左下)とその水平断面図(右下)。

とで、歴史研究に貢献する。実物資料の調査は、蓋が外れない経筒が対象で、内容物の存在が明確であればなお良い。例えば、茨城県の大沼経塚群出土経筒や、福井県の黒駒遺跡出土経筒などが該当する。一部は協力依頼済であり、進捗に伴い調査協力を教育委員会など所蔵先に行う予定である。

・鉄地象嵌は、古墳時代以降、鉄剣などの刀身、刀装具（鐔（つば）、柄頭（つかがしら）、鞘の鐙（こじり））など、様々なものに施されてきた。特に出土資料の場合、鉄錆で覆われてしまって外観からは確認できないことが多い。ミュオンイメージング法を用いる事で、鉄錆で覆われた貴重な文化財を削りだすことなく、象嵌の文様や文字を確認しつつ、局所的な化学組成を非破壊で調査する。

6. 物体内部の電磁場分布可視化

ピンホールアレイを通り抜けた平行ミュオンビームが、直径2cmのネオジウム（Nd）磁石による磁場によって軌道が動く‘ずれ量’から、磁場を可視化する試みを行い、Nd磁石の磁場分布の可視化に成功した。今後、空間分解能を向上させ、車載の電池、エンジン、モーター等を稼働しながらCT撮影を行い、電磁場の動的挙動を観察することにも挑戦していく予定である。

引用文献

- [1] 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
- [2] “Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples”, T.Nakamura, M.Matsumoto, K.Amano, Y.Enokido, … Y. Miyake, … M.Abe, S.Watanabe, Y.Tsuda, Science 2022 Vol. 0 Issue 0 Pages eabn8671(1-25), First release : 22 September 2022.

- [3] “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).

SOI 検出器を用いた量子ビームイメージング

提案代表者：梅垣 いづみ

素粒子物理学の実験や放射光で高い実績をあげている、SOI(Silicon-on-Insulator) 検出器を用いて、中性子、ミュオン、そして負ミュオンを照射して発生するミュオン特性 X 線などの量子ビームのイメージングを実現しようと取り組んでいる。プロジェクトのメンバーは、放射光、中性子、ミュオンの所属である。

【SOI ピクセル検出器とは】

SOI は半導体検出器の一種で、粒子検出を担うセンサーと信号処理回路が高度な半導体製造技術によって一体化したものである。現代の高エネルギー加速器実験などで主流の半導体ピクセル検出器と比べて放射線耐性が高く、低物質量化 (= 高分解能化) が可能であり、次世代の主流を担う検出器として KEK で開発されてきた。

【INTPIX シリーズ】

SOI 検出器の中でも X 線の高精細イメージングに適した型式で、材料中の残留応力測定などに応用され始めている。エネルギー、時間、位置の分解能のいずれも優れており、特に keV から sub-MeV 領域の X 線イメージングに適する。

【放射光イメージングの現状と課題】

放射光においては X 線イメージングの高度化のため、フレネルゾーンプレート (FZP) 2 枚を用いた X 線可変倍率ズーム光学系の開発が進められている。この光学系は従来の FZP1 枚の光学系よりも短い光軸長で高倍率を実現でき、また FZP2 枚の位置を調整することにより任意の倍率を設定出来ることが特徴であるが、従来の FZP1 枚の光学系よりも X 線強度が低下

するため、検出器には高い解像特性・感度特性が求められる。この要求を満たす検出器として INTPIX4NA と称する INTPIX シリーズの検出器を用いた X 線カメラの開発を進めており、現在は 1 素子による有効視野 14mm × 9mm の撮像システムが完成しつつある状況である。今後は視野の拡大等による応用範囲の拡大を進めることを予定している。

【中性子イメージング】

中性子は軽元素に対する反応断面積が大きい

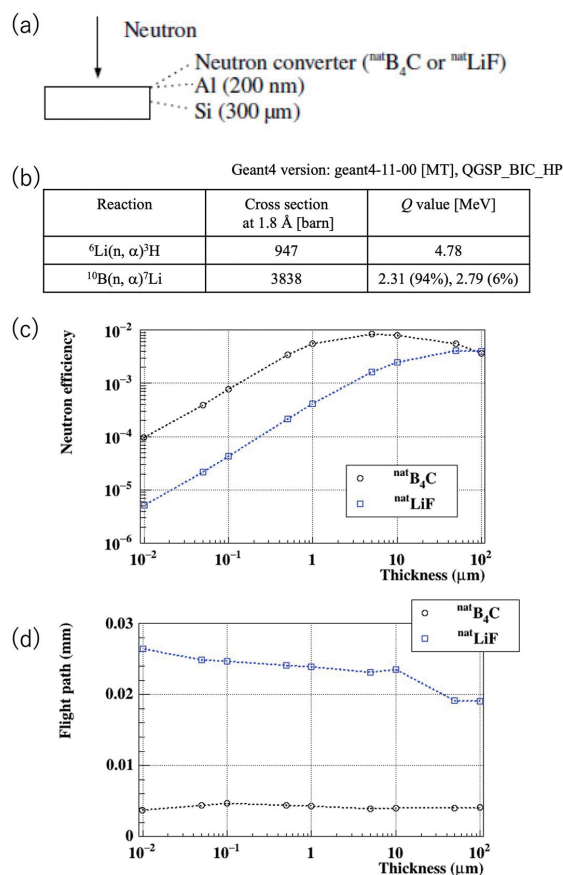


図 1 : (a)Geant4 による計算体系。(b) 反応断面積と Q 値の比較。B₄C と LiF における (c) 中性子感度と (d) 飛行距離の厚み依存性の比較。

いことから水素やリチウムを含む試料の非破壊検査に適用できる。J-PARC MLF の大強度中性子ビーム環境下で数え落としの少ない測定をおこなうためには、照射領域を限定する他、中性子フィルターを利用するなど入射中性子数を減らす必要がある。INTPIX の導入によって、これらの制限を打破することが期待できる。併せて、所外の研究協力者の経験を活かし、高い中性子感度を得るための改良もおこなう予定である。

今年度は、中性子コンバーターを選定するために、Geant4 シミュレーションが実施された。中性子感度と Si 層内における飛行距離を検証して、中性子コンバーターとして、 B_4C が適していることを明らかにした (図1)。

来年度は、実際に B_4C の成膜を実施する予定である。具体的には、一般的なスパッタ法ではなく、私たちのオリジナルであるスプレー法を用いて実施する。また、先行する東大・滋賀大の SOI 検出器 (^{10}B -INTPIX4-NA) を用いたデータ取得を実施することで、MLF で実際に使用されている中性子検出器システムの電気回路やソフトウェアの転用の可能性について検討し、実験の準備を進めていく予定である。

[ミュオンイメージングの現状と課題]

ミュオン X 線の計測は、物質深部の元素分析に応用できる。検出器の主流は Ge 半導体検出器であるが、エネルギー分解能が高い一方でイメージング能力がない。INTPIX を用いれば、位置とエネルギーの高精度測定を両立した上で、ビーム強度を制限することなく微小試料の精密測定が可能となる。

特に、リチウムのミュオン特性 X 線は Ka 線のエネルギーが 18.7 keV で、シリコンの検出効率を活かせるエネルギー領域である。今年度は、金属リチウムの単体を用いて、リチウムのミュオン特性 X 線を検出する実験を、本年度購入した INTPIX4 を用いて実施した。実験は、P 型課題を経て、KEK S2 長期課題として認められ、J-PARC MLF D2 実験エリアで実施した。ハニ

カム構造のコリメータ越しに、初めてミュオン特性 X 線を検出することができた (図2)。

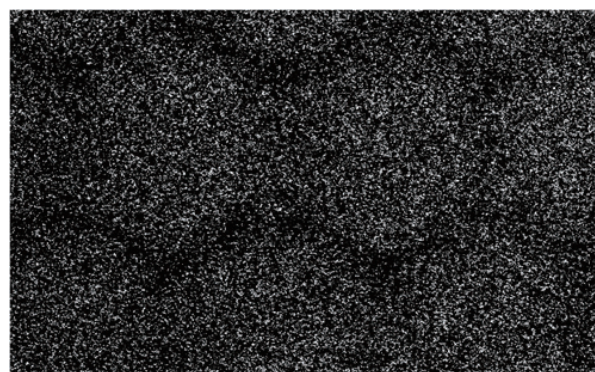


図2: SOI 検出器で取得した、リチウムのミュオン特性 X 線の画像。コリメータのハニカムの形状を反映している。

KEK PFBL-14A の CIQuS 課題としてビームタイムを獲得し、後日、SOI 検出器のエネルギーキャリブレーションを実施した。その結果、J-PARC で検出された信号のエネルギーが 18 keV 相当であると確認することができた (図3)。

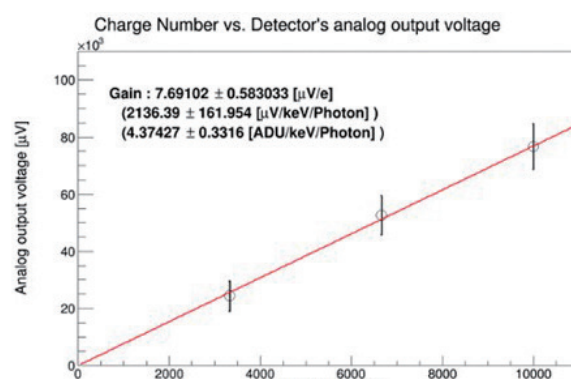


図3: 検出器の出力電圧と電荷量の関係。傾き(1電子あたりの電圧)からエネルギーキャリブレーションを実施。

来年度は、実験セットアップの改善と、リチウムの濃淡のある試料の測定に取り組む。

プロジェクトメンバー: 大下英敏、瀬谷智洋 (中性子科学研究系)、神田聡太郎、的場史朗 (ミュオン科学研究系)、西村龍太郎 (放射光実験施設)

マルチ量子ビームで明らかにする牛乳カゼインミセルの内部構造

提案代表者：高木 秀彰

【背景】

牛乳には白い色がついているが、これは色素によるものではなく、液体内に分散している約100nmのミセルが光を乱反射するためである。このミセルはカゼインタンパク質から成るためにカゼインミセルと呼ばれている。カゼインミセルの詳細な構造は現代でも未解明であり、様々な構造モデルが提唱されている [1]。

我々の研究グループは主に放射光 X 線を利用した小角散乱 (SAXS) 実験からミセル構造の解明を目指して研究を行っている。実験で得られた SAXS プロファイルをこれまでに提唱されている構造モデルで計算した結果、従来のミセルモデルでは SAXS プロファイルを再現できないことが分かった [2]。過去の電子顕微鏡を使った研究でしばしばミセル内部に水がリッチなドメイン構造が観察されることがある。この水ドメインを考慮して SAXS プロファイルを fitting したところ、実験で得られた SAXS プロファイルをほぼ完全に再現でき、また fitting で得られた構造パラメータも電子顕微鏡観察結果と一致することが分かった。従って、“水ドメイン内包モデル” が最も SAXS プロファイルを合理的に説明できることが分かった [2-4]。

牛乳は粉末にすることができ、重水で乳液に戻すことで中性子小角散乱 (SANS) 実験を行うことができる。牛乳は SAXS と SANS プロファイルがミスマッチする系である。本研究では SAXS と SANS が一致しない原因について調査した。

【実験】

生乳を 20℃、3,000 × g で 15 分間遠心分離

し得られた脱脂乳に、アジ化ナトリウムおよびトリプシンインヒビターをそれぞれ 200 ppm、4 ppm となるように添加した。その後、6ml 容バイアル瓶に 1 ml を分注し、凍結乾燥させた。凍結乾燥前後の重量を測定し、乾燥減量を求めることで還元時に使用する重水の量を決定した。重水 / 軽水の比率が 100/0、40/60、及び 0/100 の混合水で乳に戻して使用した。

SANS 測定は JRR-3 内の東京大学物性研究所が有する SANS-U にて行った。波長は 7 Å、試料と検出器間の距離 (SDD) は 1 m、4 m 及び 12 m で行った。

【結果と考察】

我々が過去に電子密度計算で使用したカゼインミセル、乳清及び CCP の組成 [4] を考慮して散乱長密度を計算した結果を表 1 に示す。計算した結果、ミセルの散乱長密度は重水素化乳清の量が約 40% でコントラストが一致した。

図 1 に D₂O/H₂O の割合が 100/0、40/60 及び 0/100 の混合水で粉乳から液体の牛乳へと戻した試料で得られた SANS プロファイルを示す。表 1 に示したようにカゼインミセルと重水素化乳清の散乱長密度コントラスト差が最も大き

Amount of D ₂ O (%)	Scattering length density (× 10 ⁻¹⁰ cm ⁻²)	
	serum	casein micelle
100	6.219	5.641
40	2.205	2.217
0	-0.472	-0.066

表 1. Calculated scattering length densities of serum and casein micelle.

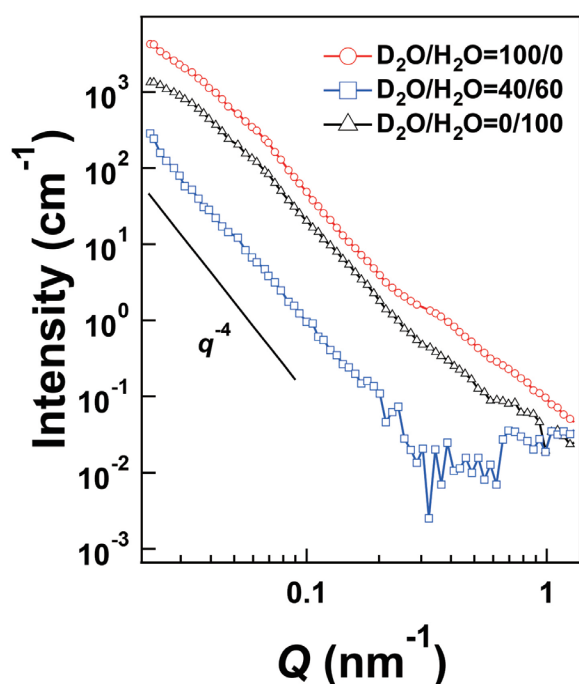


図 1 : SANS profiles of skimmed milk with $D_2O/H_2O = 100/0$ ($\circ$), $60/0$ ($\square$) and $0/100$ ($\triangle$).

い $D_2O/H_2O = 100/0$ のプロファイルの散乱強度が最も大きく、プロファイルの形状の特徴もよく見て取れる。 H_2O のみで粉乳を戻した $D_2O/H_2O = 0/100$ の試料もコントラストは十分につき、 $D_2O/H_2O = 100/0$ の場合と若干形状が異なることが分かった。一方で、コントラスト差が最も小さい $D_2O/H_2O = 40/60$ の SANS プロファイルの散乱強度は弱く、 $Q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは完全に消滅した。これは表 1 の散乱長密度計算結果とも一致する。しかしながら、低 Q 側では散乱強度が Q の -4 乗で減少した。この特徴は過去の SANS 研究結果とも一致している。散乱強度が Q^{-4} で減少することは、系内にシャープな界面を持つ散乱体が存在していることを意味する。従って、残存する脂肪球や小さな細胞による散乱だと考えられる。

図 2 に SAXS と最もコントラストがつく $D_2O/H_2O = 100/0$ の SANS プロファイルを示す。カゼインミセルは SAXS と SANS のピーク位置が異なる稀な系であることが知られている。SAXS では $Q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 、 0.15 nm^{-1} 、及び 0.8 nm^{-1} 付近にブロードなピークが観察されるのに

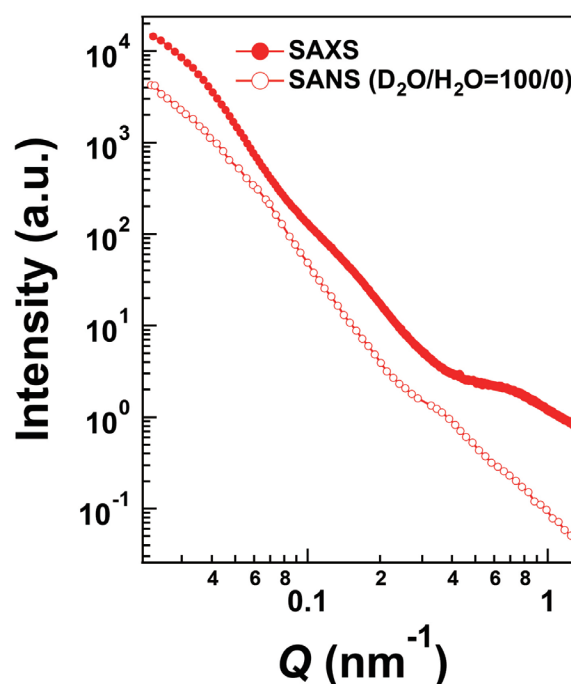


図 2 : SAXS and SANS profiles of skimmed milk.

対し、SANSでは 0.35 nm^{-1} 付近にも観察される。図 2 から分かるように、我々の結果も SAXS と SANS でピーク位置が異なることが分かった。

SANS と SAXS プロファイルの違いについて現在解析中である。

引用文献

- [1] 青木孝良, 水野礼, 木村利昭, 堂迫俊一, ミルクサイエンス, 66, 125-143 (2017).
- [2] H. Takagi, T. Nakano, N. Shimizu, T. Aoki, M. Tanimoto, Milk Science, 71, 10-22 (2022).
- [3] H. Takagi, T. Nakano, T. Aoki, M. Tanimoto, Food Chemistry, 393, 133389 (2022).
- [4] H. Takagi, T. Nakano, T. Aoki, M. Tanimoto, Soft Matter, 19, 4562-4570 (2023).

1. “Interfacial Selective Study on the Gelation Behavior of Aqueous Methylcellulose Solution via a Quartz Crystal Microbalance”,
K. Yamaoka, N. L. Yamada, K. Hori, Y. Fujii, and N. Torikai,
Langmuir **38**, 4494–4502 (2022).
2. “Heterogeneous Chemical State of Carbon in Fe–C Binary Alloys”,
Takayuki Harano, Reiko Murao, Yasuo Takeichi, Shohei Yamashita, Daisuke Wakabayashi, Masao Kimura,
ISIJ International **62**, 699–707 (2022).
3. “Observing the orbital angular momentum of Fe and Co in chiral magnet $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Si}$ using soft x-ray magnetic circular dichroism”,
Masaki MITO, Takayuki TAJIRI, Kenta AMEMIYA,
Journal of Applied Physics **131**, 153902 (2022).
4. “Analysis of tangential contact damping mechanism with direct observation by X-ray computed tomography”,
Daisuke Kono, Taishi Yamazaki, Tomohiro Ishii, Masao Kimura,
CIRP Annals **71**, 485–488 (2022).
5. “Reconsideration of a structural model of a casein micelle for small-angle X-ray scattering measurements”,
Hideaki TAKAGI, Tomoki NAKANO, Nobutaka SHIMIZU, Takayoshi AOKI, Morimasa TANIMOTO,
Milk Science **71**, 10–22 (2022).
6. “Proposal for new measurements of muonic helium hyperfine structure at J-PARC”,
S. Fukumura, P. Strasser, T. Ino, T. Oku, T. Okudaira, S. Kanda, M. Kitaguchi, K. Shimomura, H. M. Shimizu, H. A. Torii, and S. Nishimura,
EPJ Web Conf. **262**, 01012 (2022).
7. “sim-trhepd-rheed – Open-source simulator of total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED)”,
T. Hanada, Y. Motoyama, K. Yoshimi, T. Hoshi,
Comput. Phys. Commun. **277**, 108371 (2022).
8. “Hydrophobicity of Pentafluorosulfanyl Group in Side Chains of Polymethacrylates by Evaluation with Surface Free Energy and Neutron Reflectivity”,
Y. Xie, J. Iwata, T. Matsumoto, N. L. Yamada, F. Nemoto, H. Seto, and T. Nishino,
Langmuir **38**, 6472–6480 (2022).
9. “Operando Observation of the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction with a Co Oxide Catalyst Using Fluorescence-yield Wavelength-Dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy”,
Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **20**, 119–123 (2022).
10. “The Distribution and Structures of Ferric Aqua and Chloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions”,
Masahito UCHIKOSHI, Kozo SHINODA, Daisuke AKIYAMA, Ken'ichi Kimijima,
ISIJ International **62**, 912–921 (2022).
11. “Effects of Lithium Bis(oxalate)borate Electrolyte Additive on the Formation of a Solid Electrolyte Interphase on Amorphous Carbon Electrode by Operando Time-Slicing Neutron Reflectometry”,
H. Kawaura, M. Harada, Y. Kondo, M. Mizutani, N. Takahashi, and N. L. Yamada,
ACS Appl. Mater. Interfaces **14**, 24526–24535 (2022).
12. “Broccoli microgreens treated with CaCl_2 solution absorb calcium atoms and accumulate them as Ca(II) hydrated ions”,
Hitoshi ABE, Hiromi OSHITA,
Radiation Physics and Chemistry **198**, 110260 (2022).
13. “Development of Fluorescence-yield Wavelength-dispersive Soft X-ray Absorption Spectroscopy for Real-time Observation of Surface Chemical Reaction”,

Kenta AMEMIYA, Kaoruko SAKATA, Masako SUZUKI-SAKAMAKI,
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology **20**, 135-138 (2022).

14. “Negative Muon Spin Rotation and Relaxation Study on Battery Anode Material, Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ”,
I. Umegaki, K. Ohishi, T. Nakano, S. Nishimura, S. Takeshita, A. Koda, K. Ninomiya, M. K. Kubo, and J. Sugiyama,
J. Phys. Chem. C **126**, 10506 (2022).
15. “Structure of χ_3 -Borophene Studied by Total-Reflection High-Energy Positron Diffraction (TRHEPD)”,
Y. Tsujikawa, M. Shouji, M. Hamada, T. Takeda, I. Mochizuki, T. Hyodo, I. Matsuda and A. Takayama,
Molecules **27**, 4219 (2022).
16. “Absolute measurements of anomalous small-angle X-ray scattering intensity using glassy carbon at the Mg K absorption edge”,
Keita Aoyama, Hiroshi Okuda, Shan Lin, Kazuhiko Mase, Yoshinori Kitajima, Yusuke Tamenori,
Japanese Journal of Applied Physics **61**, 70915 (2022).
17. “Development of magnetic field mapping system for the MuSEUM experiment with high precision using CW-NMR probes”,
H. Tada, F. Yoshizu, S. Oyama, T. Tanaka, K. Sasaki, and K. Shimomura,
IEEE Trans. Appl. Supercond. **32**, 9002205 (2022).
18. “Development of precise shimming technique with materials having low saturation magnetization”,
K. Sasaki, M. Sugita M. Abe H. Iinuma, C. Ogane, T. Mibe, K. Shimomura, and T. Ogitsu,
IEEE Trans. Appl. Supercond. **32**, 9002107 (2022).
19. “Zwitterionic Poly(carboxybetaine) Brush/Albumin Conjugate Films: Swollen Structure and Lubricity”,
Y. Higaki, R. Furusawa, T. Otsu, and N. L. Yamada,
Langmuir **38**, 9278–9284 (2022).
20. “Displacement of hydrogen position in dihydride of V-Ti-Cr solid solution alloys”,
K. Sakaki, H. Kim, E.H. Majzoub, A. Machida, T. Watanuki, K. Ikeda, T. Otomo, M. Mizuno, D. Matsumura, Y. Nakamura,
Acta Materialia **234**, 118055 (2022).
21. “Enhanced Rashba Splitting of Au(111) Surface States with Hydrogen-Bonded Melamine-Based Organic Framework”,
Rena Moue, Yuta Kokubo, Kozo Mukai, Hirotaka Mizushima, Yuto Fukushima, Kaishu Kawaguchi, Takeshi Kondo, Ayumi Harasawa, Jun Yoshinobu, Kazuhiko Mase, Shik Shin, Kaname Kanai,
Advanced Materials **9**, 2201102 (2022).
22. “Data-analysis software framework 2DMAT and its application to experimental measurements for two-dimensional material structures”,
Yuichi Motoyama, Kazuyoshi Yoshimi, Izumi Mochizuki,
Computer Physics Communications **280**, 108465 (2022).
23. “Study on FeCr thin film for a spintronic material with negative spin polarization”,
Hirofumi SUTO, Kenta AMEMIYA, Yuya SAKURABA,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **557**, 169474 (2022).
24. “Neutron Diffraction with $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Isotopic Substitution Method on the Solvation Structure of S_8 Molecule in Concentrated CS_2 Solutions”,
Yasuo Kameda, Nana Arai, Yuko Amo, Takeshi Usuki, Jihae Han, Hikari Watanabe, Yasuhiro Umebayashi, Seiji Tsuzuki, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo,
Bulletin of the Chemical Society of Japan **95**, 1481-1485 (2022).
25. “Ambipolarity of diluted hydrogen in wide-gap oxides revealed by muon study”,
M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, and H. Hosono,
J. Appl. Phys. **132**, 105701 (2022).
26. “Formation and evolution of carbonaceous

- asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples”,
T. Nakamura, Y. Takahashi, S. Yamashita, Y. Takeichi,
science **379**, eabn8671 (2023).
27. “Maxwell's displacement current and the magnetic field between capacitor electrodes”,
T. Hyodo,
Eur. J. Phys. **43**, 65202 (2022).
 28. “Effect of Co Substitution on Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of YMgNi₄-based Alloys”,
Toyoto Sato, Kazutaka Ikeda, Takashi Honda, Luke L. Daemen, Yongqiang Cheng, Toshiya Otomo, Hajime Sagayama, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Shigeyuki Takagi, Tatsuoki Kono, Heena Yang, Wen Luo, Loris Lombardo, Andreas Züttel, Shin-ichi Orimo,
The Journal of Physical Chemistry C **126**, 16943-16951 (2022).
 29. “Performance of Position-Sensitive Flat-panel and Resister type Photomultiplier Tube Detector on Neutron Reflectometer SOFIA at J-PARC”,
F. Nemoto, N. L. Yamada, and S. Satoh,
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **1040**, 166988 (2022).
 30. “Neutron Reflectivity Study on the Suppression of Interfacial Water Accumulation between Polypropylene Thin Film and Si Substrate using a Silane-Coupling Agent”,
K. Shimokita, K. Yamamoto, N. Miyata, H. Arima-Osonoi, Y. Nakanishi, M. Takenaka, M. Shibata, N. L. Yamada, H. Seto, H. Aoki, and T. Miyazaki,
Langmuir **38**, 12457–12465 (2022).
 31. “Operando muon spin rotation and relaxation measurement on LiCoO₂ half-cell”,
K. Ohishi, D. Igarashi, R. Tatara, I. Umegaki, A. Koda, S. Komaba, and J. Sugiyama,
ACS Applied Energy Materials **5**, 12538-12544 (2022).
 32. “Time- and Depth-Resolved Chemical State Analysis of the Surface-to-Subsurface Oxidation of Cu by X-ray Absorption Spectroscopy at Near Ambient Pressure”,
Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya,
Journal of Physical Chemistry Letters **13**, 9573-9580 (2022).
 33. “Effect of water activity on the mechanical glass transition and dynamical transition of bacteria”,
Tomochika Sogabe, Hiroshi Nakagawa, Takeshi Yamada, Shigenobu Koseki, Kiyoshi Kawai,
Biophysical Journal **121**, 3874-3882 (2022).
 34. “Stabilization of a high H⁻-conducting phase via K doping of Ba-Li oxyhydride”,
Kei Okamoto, Fumitaka Takeiri, Yumiko Imai, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi,
Journal of Materials Chemistry A **10**, 23023 (2022).
 35. “Determination of Anisotropy in Magnetic Moments at the Interface of Au/Co/Au Thin Film without Thickness-Dependent Experiment”,
Kenta AMEMIYA, Kaoruho SAKATA,
Physical Review B **106**, 134424 (2022).
 36. “Hydrogen vibration excitations of ZrH_{1.8} and TiH_{1.84} up to 21 GPa by incoherent inelastic neutron scattering”,
T. Hattori, M. Nakamura, K. Iida, A. Machida, A. Sano-Furukawa, S. Machida, H. Arima, H. Ohshita, T. Honda, K. Ikeda, and T. Otomo,
Physical Review B **106**, 134309 (2022).
 37. “Neutron reflectometry & simultaneous measurements of rheology and small angle neutron scattering studies for polyether modified silicone vesicle systems”,
M. Uyama, A. Takahara, Y. Higaki, N.L. Yamada, H. Iwase,
J. Oleo Sci. **71**, 1625 (2022).
 38. “Interfacial Structure and Tribological Property of Adsorbed Layer Formed by Dibasic Acid Ester Derivative”,
N. Yamashita, T. Hirayama, N. L. Yamada, Y. Shimizu, K. Oda, and H. Kawamoto,
Tribol. Online **17**, 246-256 (2022).
 39. “Temperature dependence of the casein micelle structure in the range of 10–40 °C: An in-situ

- SAXS study”,
Hideaki TAKAGI, Tomoki NAKANO,
Takayoshi AOKI, Morimasa TANIMOTO,
Food Chemistry **393**, 133389 (2022).
40. “Time-resolved resonant soft X-ray scattering combined with MHz synchrotron X-ray and laser pulses at the Photon Factory”,
Ryo Fukaya, Jun-ichi Adachi, Hironori Nakao,
Yuichi Yamasaki, Chihiro Tabata, Shunsuke Nozawa, Kouhei Ichiyonagi, Yuta Ishii,
Hiroyuki Kimura, Shin-ichi Adachi,
Journal of Synchrotron Radiation **29**, 1414-1419 (2022).
 41. “Tuning of hole carrier density in p-type α -SnWO₄ by exploiting oxygen defects”,
Makoto Minohara, Yuka Dobashi, Naoto Kikuchi, Akane Samizo, Takashi Honda, Xinyi He, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Keishi Nishio, and Yoshihiro Aiura,
Mater. Adv. **3**, 9111-9116 (2022).
 42. “Structural and electronic evidence of boron atomic chains”,
Y. Tsujikawa, M. Horio, X. Zhang, T. Senoo, T. Nakashima, Y. Ando, T. Ozaki, I. Mochizuki, K. Wada, T. Hyodo, T. Iimori, F. Komori, T. Kondo, and I. Matsuda,
Physical Review B **106**, 205406 (2022).
 43. “Nanoscale in situ observation of damage formation in carbon fiber/epoxy composites under mixed-mode loading using synchrotron radiation X-ray computed tomography”,
Masao KIMURA,
Composites Science and Technology **230**, 109332 (2022).
 44. “無酸素 Pd/Ti 非蒸発型ゲッター (NEG) を蒸着したステンレス製ペローズの排気性能・剥離耐性の表面仕上げ依存性”,
狩野悠, 小川忠良, 矢部学, 大島和馬, 加藤良浩, 小野真聖, 吉岡和夫, 吉川一朗, 菊地貴司, 間瀬一彦,
表面と真空 **65**, 514-519 (2022).
 45. “Synthesis of conductive polymer alloys by electrochemical polymerization in chiral liquid crystal”,
Kyoka Komaba, Tomoaki Jo, Reiji Kumai,
Hiromasa Goto,
Journal of Macromolecular Science Part A **59**, 880-888 (2022).
 46. “Origin of enhanced interfacial perpendicular magnetic anisotropy in LiF-inserted Fe/MgO interface”,
S. Sakamoto, T. Nozaki, S. Yuasa, K. Amemiya, and S. Miwa,
Physical Review B **106**, 174410 (2022).
 47. “Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H⁻ Conductivities in the Ba–Li–Na–H–O Oxyhydride System”,
Kei Okamoto, Fumitaka Takeiri, Yumiko Imai, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, and Genki Kobayashi,
Advanced Science **10**, 2203541 (2022).
 48. “Ferroelectric Ordering in Nanosized PbTiO₃”,
Li Q., Sun J., Zhang Y., Li T., Liu H., Cao Y., Zhang Q., Gu L., Honda T., Ikeda K., Otomo T., Lin K., Deng J., Xing X.,
Nano Letters **22**, 9405-9410 (2022).
 49. “Interfacial Distribution of Nafion Ionomer Thin Films on Nitrogen-modified Carbon Surfaces”,
Wataru Yoshimune, Nobuaki Kikkawa, Hiroaki Yoneyama, Naoko Takahashi, Saori Minami, Yusuke Akimoto, Takuya Mitsuoka, Hiroyuki Kawaura, Masashi Harada, Norifumi L. Yamada, Hiroyuki Aoki,
ACS Appl. Mater. Interfaces **14**, 53744–53754 (2022).
 50. “Synthesis of lamellar polyaniline in ice”,
Kyoka KOMABA, Ryo MIYASHITA, Reiji KUMAI, Hiromasa GOTO,
Molecular Crystals and Liquid Crystals **758**, 46-52 (2023).
 51. “Birchite Cd₂Cu₂(PO₄)₂SO₄ · 5H₂O as a model antiferromagnetic spin-1/2 Heisenberg J₁–J₂ chain”,
M. Fujihara, H. O. Jeschke, K. Morita, T. Kuwai, A. Koda, H. Okabe, A. Matsuo, K. Kindo, and S. Mitsuda,
Phys. Rev. Material **6**, 114408 (2022).
 52. “Effect of molecular weight distribution on the

- thermal adhesion of polystyrene and PMMA brushes”,
H. Yoshioka, Y. Aoki, K. Nonaka, N. L. Yamada, and M. Kobayashi,
Polymer **264**, 125561 (2023).
53. “Pressure cells for in situ neutron total scattering: Time and real-space resolution during deuterium absorption”,
Kazutaka Ikeda, Hidetoshi Ohshita, Toshiya Otomo, Kouji Sakaki, Hyunjeong Kim, Yumiko Nakamura, Akihiko Machida and Robert B. Von Dreele,
Journal of Applied Crystallography **55**, 1631 (2022).
 54. “Magnetic structure of 3d-element doped Mn_4N films confirmed by X-ray magnetic circular dichroism – Conditions for magnetic compensation”,
Taro KOMORI, Takumi Horiuchi, Haruka MITARAI, Tomohiro YASUDA, Kenta Amemiya, Takashi SUEMASU,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **564**, 170050 (2022).
 55. “Anomalous Cu phase observed at HIP bonded Fe–Cu interface”,
Hitoshi ABE, Masahiro Onoi, Atsuro Kimura,
Journal of Chemical Physics **157**, 234707 (2022).
 56. “Persistent homology analysis with nonnegative matrix factorization for 3D voxel data of iron ore sinters”,
Ippei Obayashi, Masao Kimura,
The Japan Society for Industrial and Applied Mathematics Letters **14**, 151-154 (2022).
 57. “Local spin dynamics in the geometrically frustrated Mo pyrochlore antiferromagnet $\text{Lu}_2\text{Mo}_2\text{O}_5\text{-yN}_2$ ”,
S. K. Dey, K. Ishida, H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, T. Honda, J. Yamaura, H. Kageyama, and R. Kadono,
Physical Review B **107**, 024407 (2023).
 58. “Local electronic structure of dilute hydrogen in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ probed by muons”,
M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, T. Ohsawa, N. Ohashi, K. Ide, T. Kamiya, and H. Hosono,
Physical Review B **107**, L041201 (2022).
 59. “Localizing Oxygen Lattice Evolutions Eliminates Oxygen Release and Voltage Decay in All-Mn-Based Li-Rich Cathodes”,
Kang Wu, Enyue Zhao, Peilin Ran, Wen Yin, Zhigang Zhang, Bao-Tian Wang, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Xiaoling Xiao, Fangwei Wang, and Jinkui Zhao,
Small **19**, 2300419 (2023).
 60. “Ferrimagnetic-ferromagnetic phase transition in Au-doped Mn_4N epitaxial films confirmed by x-ray magnetic circular dichroism”,
T. Horiuchi, T. Komori, T. Yasuda, T. Hirose, K. Toko, K. Amemiya, and T. Suemasu,
AIP Advance **13**, 25107 (2023).
 61. “Development of a porous silica cavity for laser excitation of confined positronium”,
K. Shu, K. Yamada, K. Hashidate, A. Ishida, T. Namba, S. Asai, M. Kuwata-Gonokami, Y. Tajima, E. Chae, K. Yoshioka, N. Oshima, B. E. O’Rourke, K. Michishio, K. Ito, K. Kumagai, R. Suzuki, S. Fujino, T. Hyodo, I. Mochizuki, K. Wada and T. Kai,
JJAP Conf. Proc. **9**, 11202 (2023).
 62. “A two-stage data-analysis method for total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)”,
K. Tanaka, I. Mochizuki, T. Hanada, A. Ichimiya, T. Hyodo, T. Hoshi,
JJAP Conf. Proc. **9**, 11301 (2023).
 63. “Neutron reflectivity study on the nanostructure of PMMA chains near substrate interfaces based on contrast variation accompanied with small molecule sorption”,
K. Shimokita, K. Yamamoto, N. Miyata, Y. Nakanishi, M. Shibata, M. Takenaka, N. L. Yamada, H. Seto, H. Aoki, and T. Miyazaki,
Soft matter **19**, 2082-2089 (2023).
 64. “Spin gap in the weakly interacting quantum spin chain antiferromagnet $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”,
M. Fujihala, M. Hagihala, K. Morita, N. Murai, A. Koda, H. Okabe and S. Mitsuda,
Physical Review B **107**, 054435 (2023).

65. “Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu”,
Hikaru Yabuta, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Shohei Yamashita, Daisuke Wakabayashi,
Science **379**, eabn9057 (2023).
66. “Effects of Polarity of Polymers on Conformation and Lubricating Film Formation of Adsorbed Films”,
Yuxi Song, Kenji Fukuzawa, Tomoko Hirayama, Naoki Yamashita, Norifumi L. Yamada, Shintaro Itoh, Naoki Azuma, Hedong Zhang,
Macromolecules **56**, 1954–1964 (2023).
67. “Developments of muonic X-ray measurement system for historical-cultural heritage samples in Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)”,
M. Tampo, Y. Miyake, T. Kutsuna, T. Saito, S. Takeshita, I. Umegaki, and K. Shimomura,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012002 (2023).
68. “Non-destructive Elemental Analysis of Lunar Materials with Negative Muon Beam at J-PARC”,
I-H. Chiu, K. Terada, T. Osawa, C. Park, S. Takeshita, Y. Miyake, and K. Ninomiya,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012004 (2023).
69. “Integration of arts and sciences using negative muon non-destructive analysis at J-PARC MUSE”,
Y. Miyake, M. Tampo, S. Takeshita, I. Umegaki, P. Strasser, S. Doiuchi, A. Hashimoto, K. Shimomura, T. Kutsuna, T. Saito, K. Kubo, and K. Ninomiya,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012005 (2023).
70. “Search of ultracold muonium generation material: muon spin rotation and relaxation study in SiC”,
A. D. Pant, K. Ishida, A. Koda, S. Matoba, S. Nishimura, N. Kawamura, and K. Shimomura,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012016 (2023).
71. “Non-destructive operando measurements of muonic x-rays on Li-ion battery”,
I. Umegaki, Y. Kondo, M. Tampo, S. Nishimura, S. Takeshita, Y. Higuchi, H. Kondo, T. Sasaki, K. Shimomura, and Y. Miyake,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012018 (2023).
72. “Precise measurement of the hyperfine splitting in muonium with a high intensity pulsed muon beam at J-PARC”,
R. Iwai, M. Abe, S. Fukumura, M. Hiraishi, S. Kanda, S. Kawamura, S. Nishimura, H. Okabe, K. Sasaki, P. Strasser, K. Shimomura, H. Tada, N. Teshima, and H. A. Torii,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012019 (2023).
73. “Status of the new muonic helium atom HFS measurements at J-PARC MUSE”,
P. Strasser, S. Fukumura, T. Ino, R. Iwai, S. Kanda, S. Kawamura, M. Kitaguchi, S. Nishimura, T. Oku, T. Okudaira, S. Seo, H. M. Shimizu, K. Shimizu, K. Shimomura, H. Tada, T. Tanaka, H. A. Torii, H. Yamauchi, and H. Yasuda, on behalf of the MuSEUM collab,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012023 (2023).
74. “Intense Lyman-alpha light source for ultra-slow muon generation”,
Y. Oishi, T. Adachi, N. Saito, Y. Ikedo, K. Ishida, S. Kanda, T. Umezawa, S. Kamioka, N. Teshima, J. Nakamura, S. Nakamura, Y. Miyake, M. Iwasaki, S. Wada, and K. Shimomura,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012026 (2023).
75. “The Ultra-Slow Muon beamline at J-PARC: present status and future prospects”,
S. Kanda, N. Teshima, T. Adachi, Y. Ikedo, Y. Miyake, Y. Nagatani, S. Nakamura, Y. Oishi, K. Shimomura, P. Strasser, and T. Umezawa,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012030 (2023).
76. “Present status of J-PARC MUSE”,
K. Shimomura, A. Koda, A. D. Pant, H. Natori, H. Fujimori, I. Umegaki, J. Nakamura, M. Tampo, N. Kawamura, N. Teshima, P. Strasser, R. Kadono, R. Iwai, S. Matoba, S. Nishimura, S. Kanda, S. Takeshita, T. Yuasa, T. Yamazaki, Y. Miyake, Y. Kobayashi, Y. Ois,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012033 (2023).
77. “A simulation study of muon transport in the Ultra-Slow Muon beamline at J-PARC”,
N. Teshima, S. Kanda, T. Adachi, Y. Ikedo, Y. Miyake, Y. Nagatani, Y. Oishi, K. Shimomura, and P. Strasser,

J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012036 (2023).

78. “Negative muon spin rotation and relaxation on Li metal”,

J. Sugiyama, I. Umegaki, S. Takeshita, T. Nakano, K. Ninomiya, K. Shimomura, and M. K. Kubo,

J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012045 (2023).

79. “Sodium Diffusion in Hard Carbon Studied by Small- and Wide-Angle Neutron Scattering and Muon Spin Relaxation”,

K. Ohishi, D. Igarashi, R. Tatara, Y. Kawamura, K. Hiroi, J. Suzuki, I. Umegaki, S. Nishimura, A. Koda, S. Komaba, and J. Sugiyama,

J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012048 (2023).

80. “Structure Analysis of Adsorption Layers at Air-Liquid, Solid-Liquid, and Liquid-Liquid Interfaces with Neutron Reflectometry”,

N. L. Yamada,

Oleosience (bulletin of Japan Oil Chemist's Society) **23**, 127-133 (2023).

81. “Development of Nondestructive Elemental Analysis System for Hayabusa2 Samples Using Muonic X-rays”,

T. Osawa, S. Nagasawa, K. Ninomiya, T. Takahashi, T. Nakamura, T. Wada, A. Taniguchi, I. Umegaki, K. M. Kubo, K. Terada, I-H. Chiu, S. Takeda, M. Katsuragawa, T. Minami, S. Watanabe, T. Azuma, K. Mizumoto, G. Yoshida, S. Takeshita, M. Tampo, K. Shimomura,,
ACS Earth Space Chem. **7**, 662-959 (2023).

Neutrons and Food 6

日時：2022 年 5 月 16 日～18 日

場所：オンライン開催

<プログラム>

■ 16th May

18:00 Opening remarks : Hideki SETO (Prof., Chair of N & F 6, KEK, Japan)

18:10 Elliot GILBERT (Prof., ANSTO, Australia)

"Oleogel structure revealed by small angle scattering"

18:50 break

Session 1 (Food Emulsions)

19:00 Lirong CHENG (Ms., Massey Univ., New Zealand)

"SAXS, SANS and USANS study on the structure of sodium caseinate in dispersions and at the oil-water interface, and oil diffusion between droplets"

19:20 Kentaro MATSUMIYA (Dr., Kyoto Univ., Japan)

"Lipophilic emulsifiers added to the oil phase efficiently improve bread-making quality of wheat flour dough via complex formation with starch molecules"

19:50 Theresia HEIDEN-HECHT (Ms., JCNS, Germany)

"Proteins and phospholipids at o/w interfaces"

Session 2 (Alternative Food)

20:10 Wim BOUWMAN (Dr., Delft Univ. of Technology(TU Delft), The Netherlands)

"What neutrons tell us about meat analogues"

Session 3 (Fats & Oils)

20:30 Laura BAYÉS-GARCÍA (Dr., Univ. of Barcelona, Spain)

"Crystallization of cocoa butter under the influence of external factors"

21:00 Fumiya NEMOTO (Dr., National Defense Academy of Japan, Japan)

"Rheo-NR measurement on the crystallization behavior of chocolate"

21:20 break

Session 4 (Dairy)

21:30 Gregory N. SMITH (Dr., ISIS Neutron and Muon Source, U.K.)

"Casein micelles as sticky spheres improves neutron scattering data analysis"

22:00 Masato OHNUMA (Prof., Hokkaido Univ., Japan)
"Nanostructure of Gouda cheese studied by small-angle X-ray scattering"

Session 5 (Digestion, Metabolism, Nutrition & Health)

22:20 François BOUÉ (Dr., CNRS, France) & Maja NAPIERAJ (Ms., CNRS, France)
"Gastro-intestinal digestion of plant protein gels"

22:40 End of Day 1

■ 17th May

18:10 Tomoko NAKANISHI (Prof., Univ. of Tokyo / President, Hoshi Univ., Japan)
"Riddle of Water Movement in a Plant Revealed by Neutron Beam and Radioisotopes"

18:50 break

Session 6 (Methods)

19:00 Fumitoshi KANEKO (Dr., Osaka Univ., Japan)
"Structures and Properties of Triacylglycerols Studied by Vibrational Spectroscopy and Neutron Scattering"

19:30 Hitoshi ABE (Prof., KEK / Ibaraki Univ., Japan)
"XAFS applications to characterize metal species in foods"

20:00 Hideki SETO (Prof., KEK, Japan)
"Hydration water dynamics observed by Quasi-elastic Neutron Scattering"

20:20 break

20:40 Hiroshi NAKAGAWA (Dr., Japan Atomic Energy Agency, Japan)
"Correlation between water activity and water dynamics in aqueous glycerol solutions"

21:00 Norifumi YAMADA (Dr., KEK, Japan)
"Liquid surface measurement for food science and complementary use of neutrons and synchrotron x-ray"

21:20 Susana C.M. TEIXEIRA (Dr., Univ. of Delaware / NIST, U.S.A.)
"High-pressure studies on the interaction between green tea polyphenols and a serum albumin"

21:40 break

21:50 Dérick ROUSSEAU (Prof., Ryerson University, Canada)
"Historical and new perspectives on the structure of triacylglycerols in the liquid state"

22:30 End of Day 2

■ 18th May

18:10 Mitsuhiro SHIBAYAMA (Prof., Comprehensive Research Organization for Science and Society, Japan)

"Complementary Use of SANS and DLS in Food Gel Research"

18:50 break

Session 7 (Biopolymers)

19:00 Hiroyuki TAKENO (Prof., Gunma Univ., Japan)

"Structural and Mechanical Properties of Konjac Glucomannan Gels and Influence of Freezing-Thawing Treatments on Them"

19:30 Marta MARTÍNEZ-SANZ (Dr., Spanish National Research Council, Spain)

"Advanced structural characterisation of agar-based hydrogels"

19:50 Satoshi KOIZUMI (Prof., Ibaraki Univ., Japan)

"Biopolymerization -induced hierarchical self-organization and water uptake"

20:10 break

20:20 Amélie BANC (Dr., Univ. de Montpellier, France)

"Gluten structure and viscoelasticity"

20:50 Nobuhiro SATO (Dr., Kyoto Univ., Japan)

"Structural analysis of hydrated wheat protein assembly by small-angle scattering"

21:10 Brian PAUL (Dr., Univ. of Delaware, U.S.A.)

"Ovalbumin Dense Phase Formation in Concentrated Electrolyte Solutions"

21:30 break

Session 8 (Others)

21:40 Khadija EL HAZZAM (Ms., Mohammed VI Polytechnic Univ., Morocco)

"Optimization of saponins elimination wet process of Chenopodium quinoa seeds and the study of their effect on nutritional properties"

22:00 Machiko HATSUDA (Prof., Juntendo Univ., Japan)

"The modification of meats with a cosmic neutron radiation"

22:20 Announcement of the Next Conference : Susana C.M.TEIXEIRA (Dr., Univ. of Delaware / NIST, U.S.A.)

22:30 End of Day 3 (End of the conference)

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III」

日時：2022 年 11 月 14 日（月） 13:30 ～ 17:00

場所：オンライン開催

<プログラム>

（座長：幸田章宏）

13:30 酸化物における Mu の両極性モデルの確立と他材料への応用 [20 分 +5 分]
門野良典＊（KEK 物構研）

13:55 VO₂ 中の H/Mu – 金属 - 絶縁体転移機構 – [15 分 +5 分]
岡部博孝＊（東北大／ KEK 物構研）

14:15 ニッケル酸化物薄膜における水素誘起相転移の制御と応用 [20 分 +5 分]
田中秀和（阪大産研）

14:40 水素敏感 TDS（昇温脱離）分析装置 [15 分 +5 分]
中村惇平＊（KEK 物構研）

15:00 高強度中性子全散乱装置による水素貯蔵材料の水素ガス雰囲気その場測定
と結晶・局所構造解析 [15 分 +5 分]
池田一貴（KEK 物構研）

----- 休憩（15:20 - 15:30） -----

（座長：門野良典）

15:30 β -Ga₂O₃ 中の格子間 Mu の高速拡散と残留キャリアの相関 [15 分 +5 分]
平石雅俊＊（茨城大）

15:50 ペロブスカイト型酸化物における Mu の拡散運動 [15 分 +5 分]
伊藤 孝（JAEA 先端研）

16:10 Pd 中水素の量子拡散 [15 分 +5 分]
小澤孝拓（東大生産研）

16:30 水素をつかった新しいセラミックス材料の開発と機能の探求 [15 分 +5 分]
高津 浩（京大工）

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 研究会「マルチプローブを用いたソフト界面解析技術
～量子ビームの枠を超えたマルチプローブ実験の普及を目指して」

日時：2023 年 3 月 16 日 9:00-16:00

場所：KEK つくば 4 号館 2 階輪講室

オンラインでの聴講も可能

<プログラム>

9:00-9:10	開催趣旨	高エネルギー加速器研究機構 山田悟史
9:10-10:10	X 線 / 中性子反射率法を用いたソフト界面評価	高エネルギー加速器研究機構 山田悟史
10:10-10:20	休憩	
10:20-11:00	軟 X 線吸収顕微分光を用いたソフト界面評価	分子科学研究所 荒木暢
11:00-11:40	斜入射小角散乱法を用いたソフト界面評価	名古屋工業大学 山本勝宏
11:40-13:00	昼食	
13:00-13:40	和周波発生分光を用いた高分子界面の評価	産業技術総合研究所 犬束学
13:40-14:20	走査型プローブ顕微鏡を用いたソフト界面評価	九州大学 盛満裕真
14:20-15:00	水晶振動子マイクロバランスを用いたソフトマター界面の粘弾性評価	三重大学 山岡賢司
15:00-15:10	休憩	
15:10-16:00	討論 ～ 量子ビームの枠を超えたマルチプローブ実験の普及を目指して	

中性子小角散乱研究会

日時：2023 年 3 月 16 日（木） 10:00-15:35

場所：KEK つくば 4 号館 1F セミナーホール

主催：J-PARC MLF、総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センター

共催：KEK 物質構造科学研究所 CIQuS

協賛：MLF 利用者懇談会、日本中性子科学会、中性子産業利用推進協議会

<プログラム>

10:00-10:10 開会挨拶

鈴木淳市 (CROSS)

■装置セッション 中性子実験施設 (加速器)

10:10-10:30 中性子小角・広角散乱装置 BL15 大観の現状

高田慎一 (J-PARC)

10:30-10:50 理研小型中性子源小角散乱の現状と iMATERIA 装置との比較、
使い分け

小泉智 (茨城大学)

10:50-11:10 北大 iANS の成果と課題

大沼正人 (北海道大学)

■装置セッション 中性子実験施設 (原子炉)

11:10-11:30 SANS-U を用いたソフトマターの構造解析

眞弓皓一 (東大物性研)

11:30-11:50 京大複合研 KUMASANS の現状及び重水素化試料作成と周辺測定
による統合的生体高分子研究について

守島健 (京都大学複合原子力科学研究所)

■放射光実験施設

11:50-12:10 Photon Factory の小角 X 線散乱ビームライン

高木秀彰 (KEK)

12:10-13:20 昼食

■ユーザーセッション

- 13:20-13:40 ランダム共重合体ミセルの動的会合挙動とハイドロゲル：
中性子小角散乱による分析と理解
寺島崇矢（京都大学）
- 13:40-14:00 中性子小角散乱と透過率スペクトル解析を併用した鉄鋼材料の評価
大場洋次郎（JAEA）
- 14:00-14:20 SANS-U でのバイオ系試料の測定の現状及び今後
井上倫太郎（京都大学複合原子力科学研究所）
- 14:20-14:40 中性子・X 線散乱を用いた高強度環動イオンゲルの延伸中における
構造解析
橋本慧（東京大学物性研究所）
- 14:40-15:00 コントラスト変調小角中性子散乱法を用いたシリカ充填 SBR の
高次構造解析：シランカップリング剤の効果
中西洋平（京都大学化学研究所）

■交流セッション

- 15:00-15:30 ユーザーからの要望、装置間協力
- 15:30-15:35 閉会挨拶

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-14A	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)	雨宮健太	kenta.amemiya @ 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 (SAXS BL, BL-7C 回折計以外は要相談)	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

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
量子ビーム連携研究センター

<https://www2.kek.jp/imss/ciqus/>
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂1-1