

KEK Progress Report 2024-6

© High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 2025

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 2023

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＞	
#01 情報科学と量子ビームの融合によるマルチスケール・マルチモーダル 構造解析	8
#02 マルチプローブを用いたソフト界面分析プラットフォーム	10
#03 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	14
#04 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態	16
#05 マルチプローブを用いた機能性物質・材料の動作原理解明：次世代デ バイス開発指針の構築を目指して	19
#06 触媒反応の動的挙動の観察、働かない触媒粒子を働かせるために ...	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	26
#09 高速光応答材料における動的機能性の可視化	30
#10 地球／惑星の過去の履歴を知る（水，炭素）／環境／資源	32
#11 量子ビームを用いた食品科学（QBFS, Quantum Beam Food Science）	34
#12 量子ビームを用いた文理融合研究	40
＜所内提案型研究課題＞	
SOI 量子ビームイメージング	43
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	45
新型マイクロチャンネルプレートの開発による 4 つの量子ビームを用いた 分析手法の革新的進化	47
論文リスト	48
研究会・セミナー	57
共用装置一覧	59

巻頭言

2020 年 4 月に発足した量子ビーム連携研究センター (Center for Integrative Quantum Beam Science; CIQuS) は、2023 年度で 4 年目を迎えました。引き続き「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 つの取り組みを柱として、ゆっくりとではありますが、スタッフおよびユーザーのマルチプローブ利用研究を発展させるべく、活動を行っています。

CIQuS における最も特徴的な取り組みである「発掘型共同利用」は、各量子ビーム (プローブ) のユーザーに対して、その研究内容を踏まえてマルチプローブ利用研究への誘導・支援を行うものです。当初は X 線回折と中性子回折の相補利用から開始しましたが、順次、対象とするプローブと実験手法を増やし、現在では放射光、中性子、低速陽電子、ミュオンの 4 つのプローブ全てが発掘型共同利用の対象になっています。2023 年度に実施したトライアル実験は、これまでで最多の 21 件にのぼります。また、中性子については、東大物性研の協力のもと、2022 年度から MLF に加えて JRR-3 でのトライアル実験を開始しており、2023 年度も引き続き主に中性子小角散乱の実験を行っています。

物構研のスタッフが中心となってイノベーションに貢献する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。具体的な内容は各プロジェクトからの報告に譲りますが、CIQuS では 2022 年度に始まった第 4 期中期目標・中期計画期間におけるミッション実現戦略の一環として「量子ビーム連携研究によるグリーンイノベーションの推進」を掲げており、テーマ設定型共同研究においても、カーボンニュートラルの実現などの社会的課題の解決に貢献する研究を多く実施しています。

CIQuS の活動の 3 つ目の柱である「マルチプローブ人材育成」は、CIQuS に専任の博士研究員を採用し、テーマ設定型共同研究に参画させることによって、マルチプローブ利用研究を展開できる若手人材を育成するものです。CIQuS 博士研究員の第 1 号で

ある AHMED Rezwan さんは、2022 年度末をもって CIQuS を「卒業」しました。2023 年度からは、低速陽電子実験施設の博士研究員として採用され、CIQuS で装置開発から行ってきた、低速陽電子と放射光の相補利用による表面構造と電子状態の研究を、本格的に推進しています。2023 年度の CIQuS 博士研究員としては、引き続き FAN, Dongxiao さんと大下宏美さんが在籍するとともに、12 月から新たに DEY, S. Kumar さんが加わりました。今後も引き続き、博士研究員の採用を行い、物構研ならではのマルチプローブ人材を輩出していきたいと考えています。

CIQuS が各プローブの PAC (実験課題審査委員会) と協力して実施している物構研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募集しており、2023 年度には継続、新規合わせてエキスパートタイプ 3 件、スタンダードタイプ 2 件が実施されました。2023 年 11 月の申請では、スタンダードタイプ 1 件の応募があり、2024 年度から実施されます。新しい制度でのマルチプローブ課題を開始してから 3 年が経過し、順調に定着してきていると考えています。CIQuS では、マルチプローブ課題以外にも、PF と SPF における「PF 課題」や、MLF における中性子の「Fast Track」、ミュオンの「P 型課題」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ます。

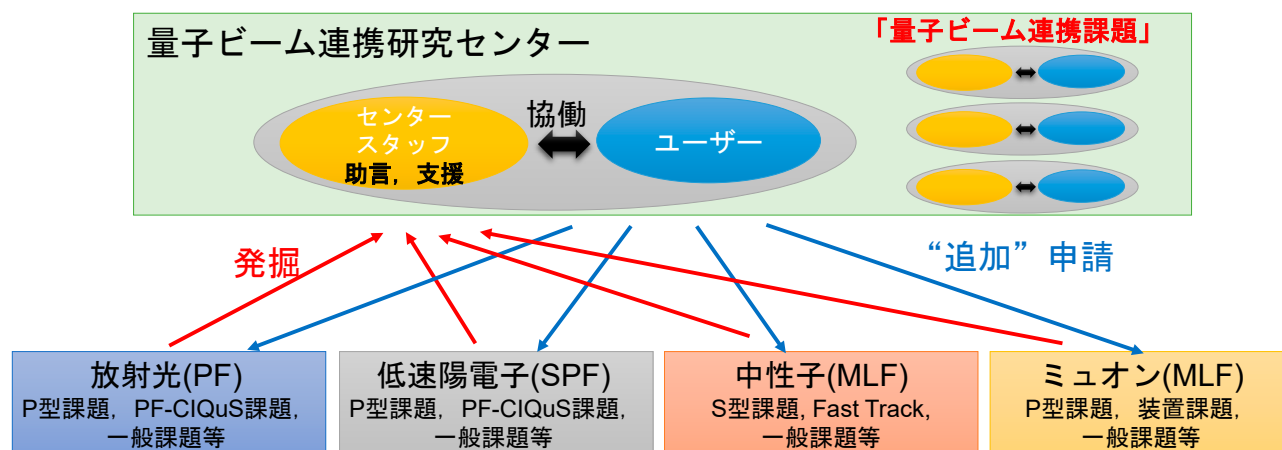
CIQuS 年報 20223 では、4 年目を迎えた CIQuS の活動として、発掘型共同利用、マルチプローブ人材育成、テーマ設定型共同研究、および萌芽的なマルチプローブ利用研究である「所内提案型研究課題」を紹介しています。是非、CIQuS の活動をご覧いただき、今後のさらなる発展に向けて、引き続きご指導・ご協力のほど、よろしくお願いいたします。

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。

2023 年度の発掘型共同利用の実績は以下の表の通りです。相談件数、実施件数ともに順調に増加してきています。2023 年度は特に、X 線を利用しているユーザーに中性子を使っていただくケースが非常に多く増えており、中性子利用に対するハードルを少しでも下げることができたのではないかと思います。

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 日) (2 回)
(量子ビーム利用なし)	X 線磁気円二色性 中性子	PF 実験実施 (2 日) MLF 実験検討中
X 線回折	中性子回折	MLF 申請済
X 線回折	中性子全散乱	MLF 実験実施 (5 日)

利用中の実験手法	新規に利用する実験手法	状況
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施 (2 日)
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施 (2 日)
X線	中性子反射率	MLF 実験実施 (4 日)
中性子全散乱	X線回折	PF 実験実施 (2 日)
X線回折	中性子全散乱	検討中
X線回折	中性子全散乱	検討中
X線吸収分光	中性子全散乱	MLF 申請済
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	中性子反射率	MLF 実験実施 (3 日)
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施 (2 日)
X線小角散乱	中性子小角散乱	JRR-3 実験実施 (1 日)
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施 (2 日)
X線小角散乱	中性子反射率 軟 X線顕微鏡	MLF 実験実施 (2 日) PF 実験実施 (1 日)
X線小角散乱	中性子反射率 軟 X線顕微鏡	MLF 実験実施 (2 日) PF 実験実施 (1 日)
X線	中性子反射率	MLF 実験実施 (0.1 日)
中性子全散乱	X線回折	PF 実験実施予定
X線	中性子全散乱	MLF 実験実施 (1 日)
X線吸収分光	中性子全散乱	MLF 実験実施 (1 日)
X線吸収分光, X線散乱	中性子全散乱	MLF 実験実施 (1 日)
X線	中性子全散乱	MLF 実験実施 (1 日)
X線	中性子全散乱	MLF 実験実施予定
(量子ビーム利用なし)	中性子反射率 X線	MLF 実験実施予定 PF 実験実施予定
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施予定
X線小角散乱	中性子反射率	MLF 実験実施予定
X線	中性子反射率	MLF 実験実施予定

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、その後の採用、転出を経て、2023 年度には 2 名が以下の通り活動を行いました。

氏名	職位	着任時期	受入教員	参加プロジェクト	2023 年度の主な活動
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。
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 [1]、CH ₄ を生成する 2 核金属担持半導体光触媒の XAFS 解析 [2]、等を実施した。

[1] Koichiro Saito et al., Adv. Mater. Interfaces 10, 2202525 (2023).

[2] Wasusate Soontornchaiyakul et al., J. Am. Chem. Soc. 2023, 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。2023 年度は以下の 12 テーマでした。次ページ以降に No.1 から No.12 について詳細を報告します。

2023 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
2	マルチプローブを用いたソフト界面分析プラットフォーム	山田悟史
新たなデバイス開発に向けた物性研究		
3	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	雨宮健太
4	機能性原子層状物質の原子配列と電子状態	和田健
5	マルチプローブを用いた機能性物質・材料の動作原理解明：次世代デバイス開発指針の構築を目指して	佐賀山基
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。2023 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。

2023 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
的場史朗	新型マイクロチャンネルプレートの開発による 4 つの量子ビームを用いた分析手法の革新的進化

#01

情報科学と量子ビームの融合によるマルチスケール・マルチモーダル構造解析

プロジェクトリーダー：小野寛太

マルチスケール・マルチモーダル構造解析の一つの大きな目標として、量子ビーム計測データからの結晶構造予測や組織構造予測があげられる。しかしながら、広いスケールで結晶構造や組織構造を記述する方法については、未だ確立していない。そこで、マルチスケール・マルチモーダル構造の記述に用いることが可能な、NeSF (Neural Structure Fields) および Crystalformer という2つの新しい手法を開発した。

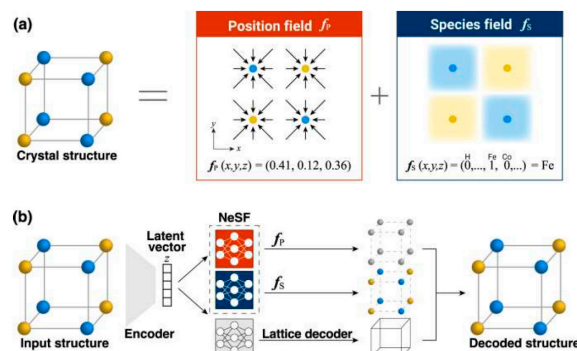
NeSF: 結晶構造の新たな表現手

NeSF (Neural Structure Fields) は、われわれが開発した結晶構造を予測するための新しい手法である。

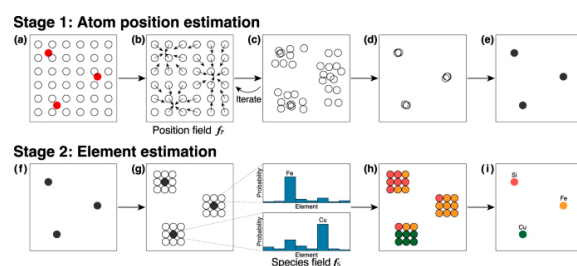
NeSF の基本的な考え方は、結晶構造を個々の原子の集合としてではなく、連続的なベクトル場として表現することである。結晶構造の単位格子内の任意の点に対して、その点から最も近い原子の位置へのベクトルを出力する。また、最も近い原子についてその種類の確率を出力する。このベクトル場を用いることで、原子の位置や種類を高精度に予測することが可能となる。

$$v(r) = \sum_i w_i \phi(|r - r_i|)$$

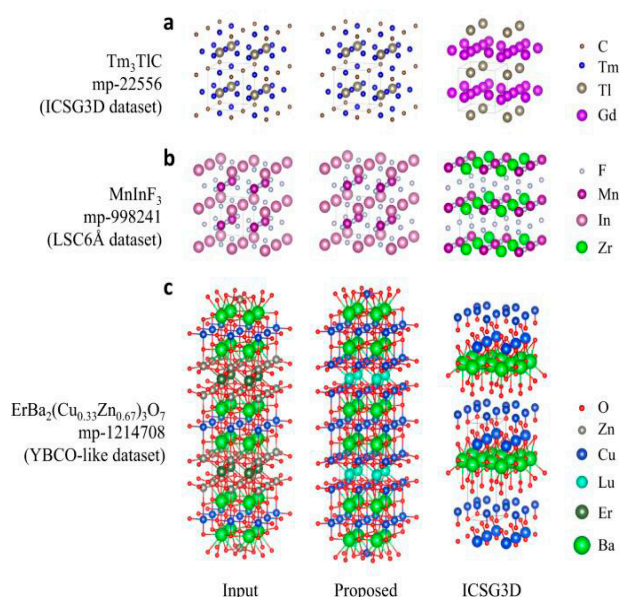
ここで、 $v(r)$ は位置 r におけるベクトル場、 w_i は重み、 r_i は原子の位置、 ϕ は基底関数である。NeSF を用いた結晶構造のオートエンコーダーを構築することに成功した。エンコーダーが結晶構造を潜在ベクトルに変換し、NeSF によりその潜在ベクトルから結晶構造を復元する。今回の研究でわれわれが構築したオートエンコーダーの性能



は、既存のグリッドベースの方法に比べて優れており、特に複雑な結晶構造の予測において高い精度を示している。複雑な構造を持つ、ペロブスカイト材料や銅酸化物超伝導体など、様々な結晶構造を高精度に復元できた。



NeSF の学習では、教師あり学習の手法により、既存の結晶構造データセットを用いて、エンコーダーとデコーダーのパラメータを最適化した。予

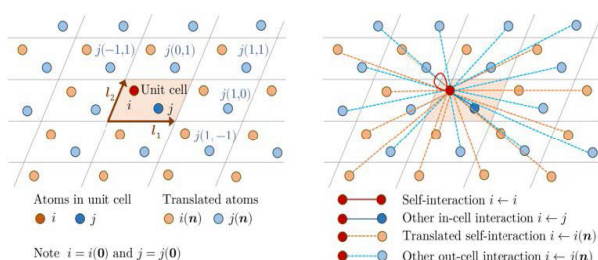


測値と実測値との間の誤差（例えば、平均絶対誤差（MAE））を使用した。NeSF により、結晶構造予測の精度と効率が飛躍的に向上することが期待される。従来の手法では困難だった高精度な予測が可能となる。

Crystalformer: 無限に連結されたアテンション機構による結晶構造エンコード

Crystalformer は、結晶構造の物理的性質を予測するために、われわれが考案した新しい機械学習モデルである。従来のモデルでは、計算が非常に複雑で、時間がかかるのみならず、結晶構造のように、結晶内の原子が無限に繰り返される周期的な構造を考慮することが難しかった。

Crystalformer は、「無限に連結されたアテンション機構」により、結晶構造内のすべての原子間の相互作用を効率的に計算することを可能にした。結晶構造の周期性を考慮し、無限に繰り返される原子間の相互作用を高次元の特徴空間で無限に足し合わせることで、精度の高い予測を実現した。



Crystalformer のアーキテクチャは、Transformer のセルフアテンションブロックをいくつか積み重ねた構成であり、各ブロックはマルチヘッドアテンション層とフィードフォワードネットワークからなる二つの残差ブロックを含んでいる。この構造により、結晶構造の周期性を効果的に捉え、精度の高い予測が実現される。

$$h_i = \sum_j \alpha_{ij} v_j \alpha_{ij} = \frac{\exp(q_i \cdot k_j)}{\sum_k \exp(q_i \cdot k_k)}$$

ここで、 h_i は各層の出力ベクトル、 α_{ij} は注意重み、 q_i と k_j はそれぞれクエリベクトルとキーのベクトルである。

Crystalformer は他の先端的な機械学習モデルよりも少ないパラメータで高精度な予測を実現している。特に、Materials Project データセットおよび JARVIS-DFT データセットにおける形成エネルギー、バンドギャップ、全エネルギー、エネルギー上昇の予測において、他の先端的な機械学習モデルと比較して優れた結果を示している。他のモデルに比べてわずか 29.4% のパラメータ数で同等以上の精度を達成している。

無限に連結されたアテンション機構は、物理シミュレーションにおけるエネルギー計算と類似しており、抽象的な特徴空間内での相互作用の無限和として解釈される。このアプローチにより、計算効率を大幅に向上させつつ、結晶構造の物理的性質を高精度に予測することが可能となる。また、このモデルは、結晶構造の周期性を適切にエンコードするための新しい Transformer フレームワークとなっており、従来の GNN ベースの手法に比べて優れた性能を示している。

この手法により、量子ビーム計測データから結晶構造や組織構造を予測することが可能になるだけでなく、物性も高精度で予測できることが期待される。

引用文献

- [1] Chiba, N. et al. Neural structure fields with application to crystal structure autoencoders. Commun Mater **4**, 106 (2023).
- [2] Tanai, T. et al. The Twelfth International Conference on Learning Representations (2024).

#02 マルチプローブを用いたソフト界面分析プラットフォーム

プロジェクトリーダー：山田悟史

異種の物質が直接接する表面・界面において、物質はバルクと異なる特異な振る舞いを示すことが広く知られている。例えば、電池の電極においては、まさに界面で電気化学反応が生じ、その結果として電子およびイオンが移動し、充放電が行われる。また、薄膜化することによって界面の性質が顕在化するため、巨大磁気抵抗効果のようにデバイスへの応用が可能な現象が生じる事も知られており、表面・界面の示す特異的な性質は学術的に興味深い研究対象であることはもちろん、工業的にも重要であると言える。このような表面・界面の特異的な挙動を理解するためには、当然ながらそれを観察する実験方法が必要になる。物質表面の観察には走査型プローブ顕微鏡のように相互作用を直接計測する方法もあるが、X線や中性子線は物質内部まで透過することが出来るため内部に埋もれた界面の評価に適している。本プロジェクトは、特に高分子や界面活性剤などの有機物が形成する「ソフト界面」に着目し、それをマルチプローブで多面的に分析するプラットフォームの構築を目指すものである。

このプロジェクトを立ち上げるにあたって、最も着目しているのが軟X線の利用である。ソフト界面を構成する有機物には炭素はもちろんのこと、窒素や酸素、フッ素といった軟X線領域で吸収端を持つ元素が多数含まれており、これを活用しない手は無い。しかし、特に日本においては界面に限らず、ソフトマター全般において、後述する例外を除いて軟X線の利用は進んでいないように見える。考えられる要因の一つが試料を超高真空中に曝す必要がある点で、これはマイルドな環境を要求することが多いソフトマター研究において大きな問題点となりうる。その一方、光電子分光はソフトマター表面の官能基を評価する手法として認識されて

おり、また広く用いられている。また、近年は窒化シリコン・炭化シリコン窓の進歩により、必ずしも超高真空中での実験は必要ない。よって、使いやすい実験装置と解析環境を提供し、有用な結果を示し、使える手法として認識されれば、そのポテンシャルを考えると、広く利用される可能性を秘めていると言える（実際、米国 Advanced Light Source の 11.0.1.2 ビームラインではソフトマターを中心とした軟X線散乱・反射率実験が行われており^{1,2}、2020年だけで96報の論文が産出されている）。また、硬X線や中性子ももちろん埋もれた界面を評価するのに適した手法であり、他にも様々な実験室の装置も相補的に利用可能である。これらのデータを用いて多角的に評価する手法を提示し、それを広めることによってマルチプローブ測定の普及に繋げていくことが、本プロジェクトの最終的な目標である。

現在、本プロジェクトで行っている装置開発は2つある。一つは軟X線ソフト界面解析装置 SOFIA-SX の開発で、軟X線反射率測定と深さ分解吸収分光を組み合わせる事により、深さ方向に対する元素組成と化学組成を同時に評価することを試みる。これと相補的な手法が中性子反射率法で、重水素化ラベリングにより着目する層のコントラストを変えたり、逆に周りのコントラストを消す事によって着目する箇所を浮き出させたりすることが可能である。こちらについては既に J-PARC MLF にソフト界面解析装置 SOFIA^{3,4}を設置し、測定可能な状態にあるが、2つのビームを異なる経路で試料位置に集光し、広い逆空間領域を同時測定する多入射反射率法の開発⁵を行い、測定速度の短縮と時分割測定において制限されていた逆空間領域を拡張することによる解析精度の向上を目指している。そして最終的にはこれらのデータを同

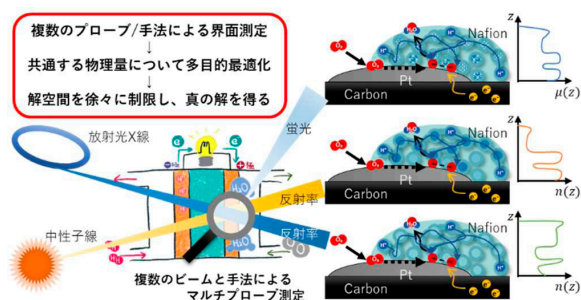


図1 軟 X 線反射率・深さ分解吸収分光と中性子反射率の組み合わせによるデータ解析の模式図

時に解析することで、データ解析の精度向上が期待できる（図1）。本稿では上記の進捗状況と、これらを組み合わせた解析手法の開発について進捗を報告する。

まず、SOFIA-SX について簡単に測定原理を述べる（図2）。この装置では入射角と反射角が等しい鏡面反射条件における反射率の入射角依存性を測定する反射率法に加えて、入射した X 線が試料を励起して発生する蛍光 X 線の出射角依存性を測定する深さ分解吸収分光を可能にすることを目的とする。前者はいくつかのエネルギーでいわゆる θ - 2θ スキャンを行い、後者は入射角固定で連続的にエネルギーをスキャンを行いながら蛍光 X 線の出射角依存性を計測する^{6,7}。得られる情報としては、反射率法が積層膜からの干渉を解析することで、各層の膜厚と屈折率（複素屈折率の実部）を評価するのに対し、深さ分解吸収分光法では自己吸収により出射角が浅いほど表面敏感な情報が得られるという性質を利用して各層の吸収係数（複素屈折率の虚部）を評価する。この際、反射率法は干渉の間隔から層の厚さを精密測定できる一方、屈折率はその振幅から間接的に評価することとなるため、少し精度が落ちる。一方、深さ分解吸収分光法では吸収係数を直接評価するため、その測定精度は反射率法と比べて高い一方、深さ情報について複数のシグナルを分離するという評価には干渉縞の周期のような特徴的な量を評価することができないため、その精度は落ちる。逆に言うと、これらは互いの弱点を補完し合う関係にあり、特に Kramers-Kronig の関係式を用いることで、深さ分解吸収分光で得られた複素

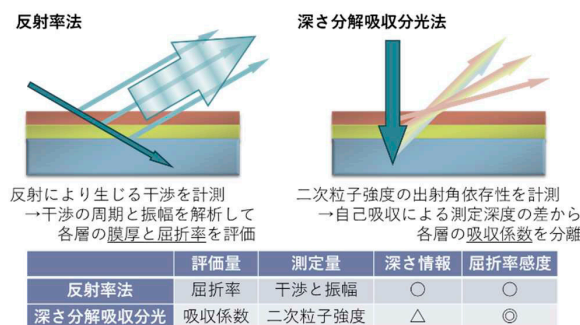


図2 反射率法と深さ分解吸収分光の相補性

屈折率の虚部を反射率法で得られる複素屈折率の実部に変換することによって、精密な同時解析を行うことが可能になると期待できる。

次に、装置の開発状況だが、プロジェクトの開始前から装置の主要部分の製作を進めてきた。図3が今年度スタート時の装置概要で、 θ - 2θ スキャンを行うための回折計と、ビームを整形するためのスリットを備えている。さらに上流には気水界面にビームを照射するためのミラー部も備えているが、ビームラインの真空と分離するために窒化シリコン窓で仕切って密閉する必要がある。特に水蒸気圧下では酸素の吸収が強くなるのでパスをなるべく短くすることが望ましいため、今年度はこれを実現するための試料容器を作成した。詳細な設計は論文化していないためここでは割愛させて頂くが、固定した入射窓と回折角度に応じて回転する出射窓を同時に備え、かつその際のビームパスを約 50 mm に抑える設計に成功した。また、内部に導入する試料は入射角を変更可能であることはもちろん、真空または He 雰囲気にするためのガス配管、ペルチェ素子で 100℃まで加熱可能な試料ステージを備えている。これと合わせて回折計全体の位置調整を行うための架台とモーターを駆動させるためのドライバーも今年度に購入し、来年度にオフラインでの動作試験を経て、実際にテスト実験を行う予定である。

次に中性子反射率計 SOFIA について述べる。この装置では準白色 (0.2-0.9 nm) の中性子を用いて鏡面反射の波長依存性を評価する。波長スキャンにより自動的に広い逆空間での反射率測定が可能であるが、一つの入射角だけでは

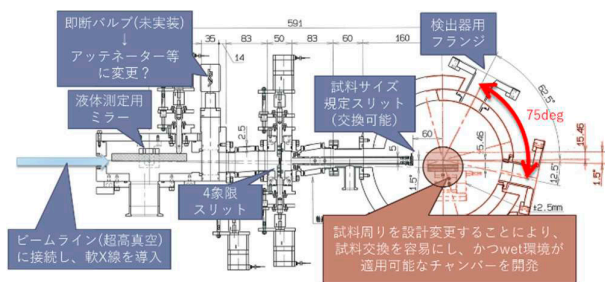


図 3 SOFIA-SX の概略図

測定可能な逆空間領域を全てカバーすることができないため、複数の入射角で波長依存性を測定し、それを一つのプロファイルにまとめるとい作業が必要となる。これに対し、現在2つのビームを試料位置で交差させ、2つの入射角で同時に反射率測定を行う多入射反射率法(図4)の開発を行っている。この際、分岐したビームは集光ミラーで試料位置に同時に結像することで、ビーム強度の向上を図る。この手法もプロジェクト開始前から開発を行っており、現在試料位置で集光する所まで成功していたが、残念ながら理研と共同開発を行っている集光ミラーの加工時に予期せぬトラブルがあり、予定の集光性能(0.1 mmのスポットサイズ)を到達することができなかった。このトラブルへの原因と対策は明らかになっていることから、今年度はミラーを再加工するための母材(アルミニウムシリコン合金)を購入し、再製作の準備を行った。また、製作済みのミラーを用いて試料からの反射を同時計測することにも成功している。

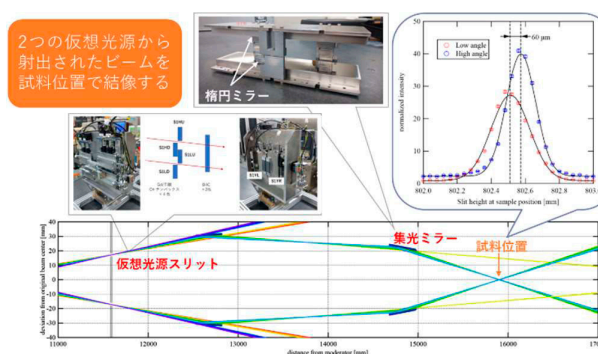


図 4 中性子反射率計 SOFIA で行う多入射反射率法の概略図

一方、ビームの光軸調整を行う際に、上流からのビームが設計通りの経路を通っていないことが明らかになり、それを調整するための自由度が足りないことも明らかになった。来年度は具体的にどのような対策を取れば良いか、製作済みの実機でさらに検証を行うと共に、最終版のミラーの製作に取りかかる予定である。

これらの手法は単独でも非常に有用であるが、マルチプローブ実験として協奏的に利用する方法についても検討を進めている。X線・中性子による反射は共に屈折率の深さ分布から計算することができ、それを実験データに対してフィッティングすることにより深さ方向の構造を評価できる。この際、屈折率は各原子の数密度と複素散乱因子の実部(中性子では散乱長)の積について総和をとることで計算できる。また、深さ分解吸収分光についても反射率法と同様、吸収係数の深さ分布を数密度と複素散乱因子の虚部の総和から計算し、それを実験データに合うようにフィッティングすることで深さ方向に対する化学構造の変化を評価することができる。この際にポイントとなるのは、いずれも原子の数密度が共通のパラメーターとして含まれている点で、これに複素散乱因子や散乱長を組み合わせることで各データをグローバルに最適化することができる。この際、中性子の散乱長は既知の定数であり、実験条件に依らず不変であるが、複素散乱因子は吸収端近傍で異常分散により化学構造に依存した変化を示し、これも

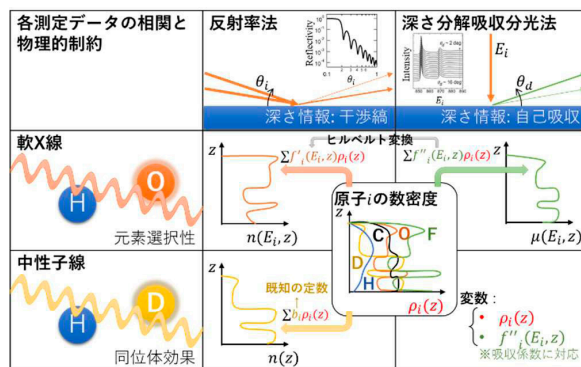


図 5 軟 X 線反射率・深さ分解吸収分光と中性子反射率の関係図

フィッティングパラメーターとなってしまふ。ただし、複素散乱因子の実部と虚部はヒルベルト変換によって可換であり、深さ分解吸収分光によりエネルギー方向への連続走査した虚部のデータから反射率法で必要となる実部の値を計算できる。よって、実質的なフィッティングパラメーターは各層における原子の数密度と吸収係数のエネルギー依存性に落とし込むことができる。

以上で述べた方法により、原理的には各データを矛盾無く説明出来る深さ分布を評価することにより、各層の元素組成だけでなく化学組成を高い信頼度で評価できるようになると期待できるが、実際にこれを検証した例は無い。そこで今年度は、名工大の山本准教授にシリコン基板の上に PVPA (Poly(vinylphosphonic acid)) を作成し、その上にさらに PS (polystyrene) を積層した 2 層膜について軟 X 線吸収分光と軟 X 線反射率による評価を行った。図 6 に炭素の吸収端近傍でのデータを示す。軟 X 線吸収分光では 285eV 近傍に PS の π 共役電子による吸収が観測され、その後に σ 結合に対応するピークが観測された (285eV よりも低いエネルギーで観測された吸収は高次光による酸素の吸収端からのシグナルに対応している)。これを基準に、 π 結合のピークより低いエネルギーで 3 点、それを超えた所で 1 点データを測定したのが図 7 の

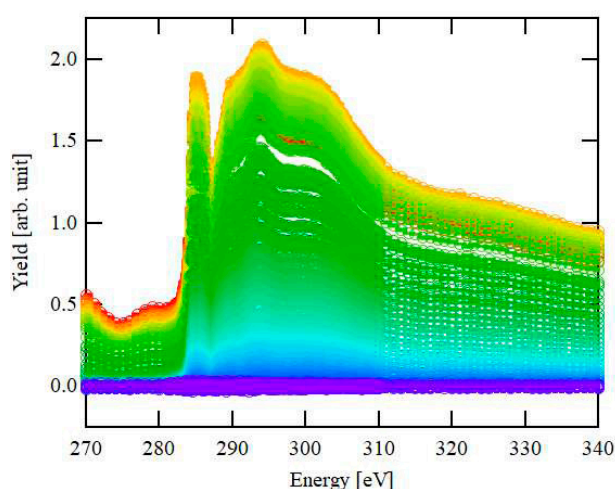


図 6 PS/PVPA/Si 基板による軟 X 線深さ分解吸収分光スペクトル

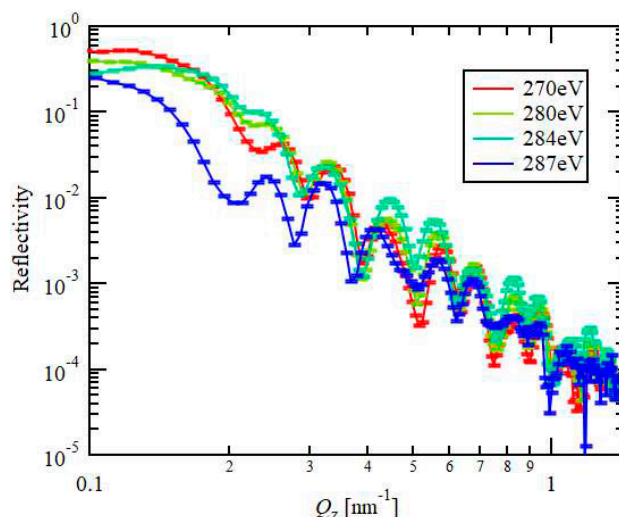


図 7 PS/PVPA/Si 基板による軟 X 線反射率スペクトル

データである。複素散乱因子の実部は吸収端で下向きのピークを示すことから、プロファイルの変化はこの異常分散効果によるものであり、PS のみが π 共役電子を持つことから、これらのデータは PS と PVPA で異なるコントラストを反映した反射率になっていると期待できる。既に中性子反射率のデータも取得しており、来年度はこれらを統一的に解析することで、軟 X 線反射率と深さ分解吸収分光、中性子反射率を相補的に活用した解析について検証を行う予定である。

引用文献

- [1] J. L. Thelen et al., *Chem. Mater.*, **32**, 6295 (2020).
- [2] T. J. Ferron et al., *JACS Au*, **3**, 1931 (2023).
- [3] N. L. Yamada et al., *Euro. Phys. J. Plus* **126**, 108 (2011).
- [4] K. Mitamura et al., *Polymer J.* **45**, 100 (2013).
- [5] N. L. Yamada et al., *J. Appl. Cryst.*, **53**, 1462 (2020).
- [6] O. Endo et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **502**, 012037 (2014).
- [7] K. Sakata et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 9573 (2022).

#03

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

プロジェクトリーダー：雨宮健太

情報化社会においてますます重要になる超高速・超低消費電力の情報通信デバイスの開発において、電子の電荷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。

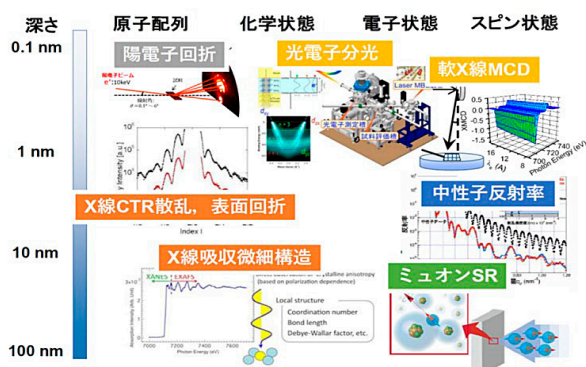


図1: マルチプローブを用いたマルチ深さスケール、マルチ観点の表面界面観察

近年、スピントロニクス材料を情報通信デバイスとして応用するにあたり、電圧によって磁性

を制御する試みが多くなされています。これは、情報の書き込みの際の消費電力を抑制するのに極めて有効です。ここではそういった試みの一つとして、Ti 酸化物と Co 薄膜の界面における電界を利用した Co の磁性の制御を取り上げます [1]。本研究ではまず、軟 X 線 XAS を用いて Co の化学状態を観察しました（図2）。Co 薄膜は Ti 酸化物と接しているため、その一部が酸化されていることがわかっています [1]。さらに、電圧を印加したときに、Co の化学状態が変化するかどうかは、磁性の制御機構を解明するにあたって極めて重要な情報になります。図2に示す軟 X 線 XAS の結果から、厚さ 2 nm 程度の Co 薄膜のうち、50% 程度が酸化されていることがわかりました（酸化された部分を CoOx と表記）。また、図2からわかるように、電圧の印加によって Co の化学状態はほとんど変化していません。

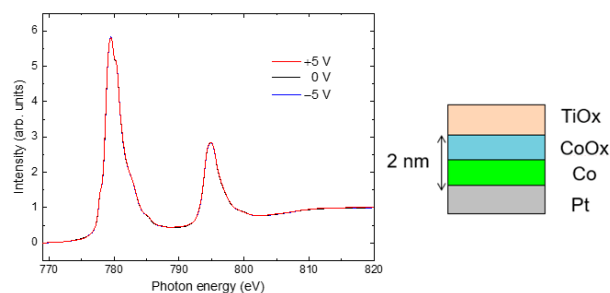


図2: Co L 吸収端軟 X 線 XAS による Co の化学状態の観察 (PF BL-16A)

一方、同じ薄膜に対して、弱い磁場 (200 Oe) と強い磁場 (10 kOe) を印加した状態で軟 X 線 MCD による磁気状態の観察を行いました（図3）。薄膜の表面に対して 30 度の角度から円偏光軟 X 線を照射し、左右円偏光による軟 X 線吸収スペクトルの差分 (MCD スペクトル) を測定しました。その結果、弱い磁場では MCD 強度が

印加電圧によって変化するのに対し、強い磁場では電圧によらずほぼ一定の MCD 強度が得られました。MCD スペクトルの強度は、磁気モーメントのうち入射軟 X 線方向の成分に比例するので、この結果は、弱い磁場では磁気モーメントが磁場の方向に完全には向いておらず、しかも印加電圧によってその傾きが異なることを示唆しています (図 4)。正の電圧を印加した方が MCD 強度が強いことから、磁場の方向に回転しやすいことを意味していると考えられます。一方、十分に強い磁場中では、磁気モーメントは磁場の方向に揃うため、電圧によらず同じ MCD 強度が得られることになります。

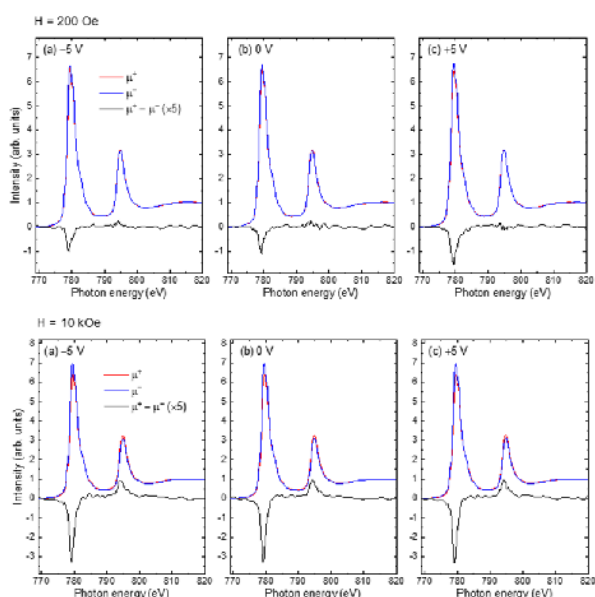


図 3: Co L 吸収端軟 X 線 MCD による Co の磁気状態の観察 (PF BL-16A)

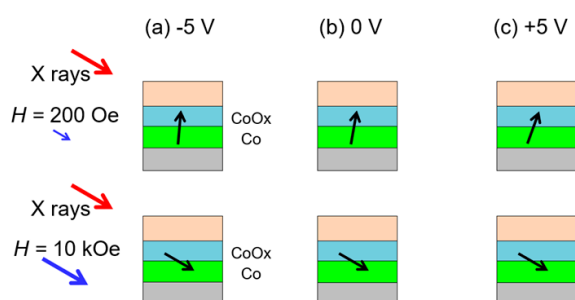


図 4: 電圧による磁気モーメントの変化の模式図

さらに、Co の磁気モーメントの変化をより正確に見積もるために、偏極中性子反射率の測定を行いました (図 5)。軟 X 線 XAS や MCD は、元素選択性があり、化学状態に敏感な手法ですが、磁気モーメントの深さ分布を定量的に観察するには、偏極中性子反射率法 (PNR) が適しています。軟 X 線 MCD を用いて磁気モーメントの深さ分布を観察する手法として深さ分解 MCD 法がありますが [2]、磁性層が厚い膜 (本研究では 15 nm 程度の TiO_x 層) に覆われている場合には、深さ分解能が大きく低下します。PNR を用いることで、薄膜の表面に平行な磁気モーメント成分の深さ分布を、nm を切る深さ分解能で観察することができます [3]。PNR 測定の結果、定性的には軟 X 線 MCD と同じ傾向がみられました。現在、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で、電圧印加による性の制御機構を解明することを目指して解析を進めています。

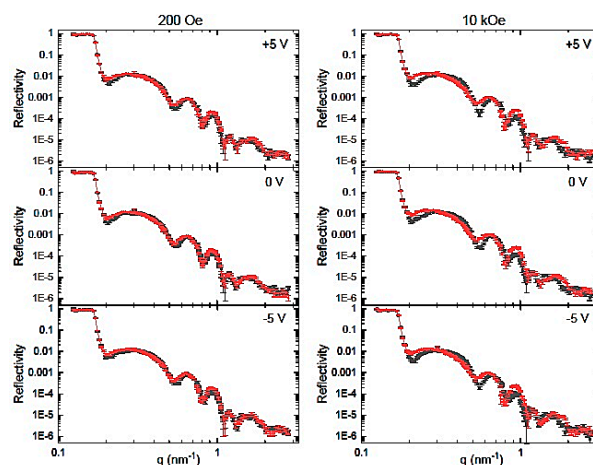


図 5: 偏極中性子反射率を用いた Co 薄膜の磁気モーメントの面内成分の観察 (MLF BL17 SHARAKU)

引用文献

- [1] T. Nozaki et al., Sci. Rep. **11**, 21448 (2021).
- [2] K. Amemiya and K. Sakata, Phys. Rev. B **109**, 134424 (2022).
- [3] K. Amemiya et al., Phys. Rev. B **89**, 054405 (2014).

#04 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態

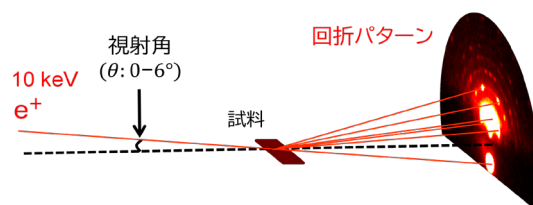
プロジェクトリーダー：和田 健

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、電子状態の観測手法の光電子分光等による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。

陽電子回折は電子で行われてきた回折実験を、その反粒子である陽電子におきかえたものである。開発が先行しているのは、反射高速電子回折 (Reflection high-energy electron diffraction, RHEED) の陽電子版の、全反射高速陽電子回折 (Total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD, トレプト) [1] である。10 keV 程度のエネルギーの陽電子をすれすれ視射角で入射する (図 1 上) TRHEPD では、全反射条件による表面第一層のみからの回折パターンの観測が可能である。また、視射角を調整することで回折パターンに寄与する原子層の深さを変えられ、視射角 0° から 6° 程度の範囲では最表面から 3 ~ 4 原子層程度の領域からの回折パターンが得られる表面構造解析手法である。

開発中のもう 1 つの陽電子回折実験手法は低速陽電子回折 (Low-energy positron diffraction, LEPD, レプト) である [2]。この手法は低速電子回折 (Low-energy electron diffraction, LEED) の陽電子版で、試料表面に対して陽電子を 20 eV ~ 300 eV 程度で垂直入射し、後方散乱によって得られる回折パターンを観測する (図 1 下)。LEPD も表面から 3 ~ 4 原子層の領域のみに感度があり、多重散乱が少ない上、散乱因子が X 線並に単純である [3]。また、垂直入射のため観測に必要となる表面平

TRHEPD



LEPD

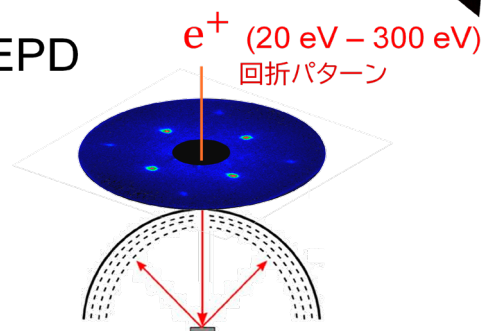


図 1 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 実験と低速陽電子回折 (LEPD) 実験の概念図

坦性の条件が厳しくなく、RHEED/TRHEPD よりも観測可能な試料表面の作成が容易である。放射光による角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 装置の大部分に LEED 装置が併設されており、LEPD は ARPES 等の光電子分光実験とのマルチプローブ利用研究に相性が良い。

物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設 (SPF) では、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 装置が実現した [4]。初期の装置では Ge(001)- 2×1 表面を用いた観測が行われ、1 つの回折パターンの観測に数時間要していた。その後のビーム輸送の改良や試料作成等の環境整備を進め、装置性能が飛躍的に向上し、Cu(001) 表面において 1 パターンあたり 1 分程度で観測できるようになった。これにより、各回折スポット強度の入射ビームエネルギー依存性 (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。

Cu(001) 表面からの LEPD *I-V* カーブを用いた構造解析を開始した。解析コードは LEED 用の Barbieri/Van Hove Symmetrized Automated LEED パッケージ [5] を用いている。ただし、入射粒子の電荷を負から正にかえ、陽電子と電子の間に交換相互作用が無いため交換相互作用の項をゼロとした。内部ポテンシャルの虚部は非弾性散乱によるダンピングを表しているが、陽電子の非弾性散乱断面積は電子よりも大きいため、この値も大きくした。内部ポテンシャルの実部はフィッティングパラメータとなっているが、この値も電子と陽電子では大きく異なる。解析の結果、LEPD では実験と計算の一致が極めて良いことがわかった。データの意味する物理的な解釈と共に、LEED とは異なる解析手法も含めた解析法などの検討を進めている。

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 [4,6]。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である。陽電子ビームと放射光とのマルチプローブ実験を行うにあたって、実験データ取得の律速となっているのは陽電子ビーム強度の不足である。この状況の改善のために、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リモデレータ位置へのビーム収束のシステムの改良に取り組んでいる。磁性体遮蔽構造および磁性体薄膜と磁場収束レンズを組み合わせることで輸送効率および高効率なビーム収束をより高めることができていたが、磁場遮蔽グリッドと磁場収束レンズの距離をさらにつめることでより高効率となることが予想されていた。そこで、2023 年度は、磁場遮蔽グリッドと磁場収束レンズの距離をつめた光学系の改造を行った。

ビーム試験を実施した結果、改造前と比較し

て最終的に磁場レンズで収束されるビーム径は以前の 1.7 mm から 1.0 mm まで小さくなり、中心強度も桁違いに強くなったことが確認できた。このシステムは、最近ポジトロニウム (Ps) のレーザー冷却実験に成功 [7] した SPF-B1 ステーションに導入し、ビーム試験を開始した。また、磁場遮蔽グリッドと磁場収束レンズの距離をさらにつめることは設計上可能であり、その距離を可能な限りつめた磁場遮蔽体と磁場収束レンズのヨークを一体化した新たな光学系の開発を開始した。

先端量子ビーム計測技術向けの大域型逆問題解析フレームワークの 2DMAT (ツーディマツ) [8-13] は、理論モデルが解析的に与えられない場合でも、実験データから最尤原子位置座標を、局所解に陥ることなく大域的に高効率で探索できる優れた解析プラットフォームである。局所探索型最適化 (Nelder-Mead 法)、グリッド型探索、並列化ベイズ最適化、レプリカ交換モンテカルロ (REMC) 法、ポピュレーションアニーリングモンテカルロ (PAMC) 法による解析法が実装されている。また、決定した表面構造の情報を用いて第 1 原理計算 (QUANTUM EXPRESSO) による電子状態の計算などをシームレスにできるようになっている。既に TRHEPD のデータ解析に活用されており、その他にも表面 X 線回折 (Surface X-ray Diffraction, SXRD) にも対応している。最近、LEED/LEPD の構造解析への拡張を進めており、PC やスーパーコンピュータによるこれらの計算を試行している。

引用文献

- [1] Y. Fukaya et al., Phys. D: Appl. Phys. 52, 013002 (2019).
- [2] I. Rosenberg et al., Phys. Rev. Lett. 44, 1139 (1980).
- [3] S. Y. Tong, Surf. Sci. 457, L432 (2000).
- [4] K. Wada et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 16, 313 (2018).
- [5] <https://www.icts.hkbu.edu.hk/>

VanHove_files/leed/leedpack.html

- [6] M. Maekawa et al., Eur. Phys. J. D 68, 165 (2014).
- [7] K. Shu et al., arXiv:2310.08761
- [8] <https://www.pasums.issp.u-tokyo.ac.jp/2dmat/>
- [9] K. Tanaka et al., Acta Phys. Pol. A 137, 188 (2020).
- [10] T. Hoshi et al., Comput. Phys. Commun. 271, 108186 (2022).
- [11] T. Hanada et al., Comput. Phys. Commun. 277, 108371 (2022).
- [12] Y. Motoyama et al., Comput. Phys. Commun. 280, 108465 (2022).
- [13] K. Tanaka et al., JJAP Conf. Proc. 9, 011301 (2023).

#05

マルチプローブを用いた機能性物質・材料の動作原理解明：次世代デバイス開発指針の構築を目指して

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。

2023年度の成果として「放射光と中性子を相補的に利用した新たな誘電体材料の構造研究」、「Gd化合物における多彩なスクリン格子相の研究」、等が挙げられる。また、マルチプローブを利用した構造物性研究を推進するために、「大型ピクセルアレイ型検出器を用いた放射光X線回折計の開発」を行っている。本稿ではその進捗と研究成果について報告する。

CIQuSはマルチプローブを利用した研究の促進を目的として、2021年にPhoton Factoryにピクセルアレイ型検出器PILATUS3 S 1Mを導入した[1]。同時に広範囲でPhoton counting測定できるため、ゼロ次元検出器やイメージングプレート(IP)よりはるかに短時間で高精度の測定が可能になる。本プロジェクトでは構造物性研究における利用を念頭に当該検出器を使ったX線回折測定システムの開発や環境整備を行ってきた。メーカーに依頼して一から回折計を開発することは、億円単位が必要になり予算の面で現実的ではない。そこで、PFの結晶構造解析用ビームライン、BL-8BとBL-14Aの既存のシステムや装置をできるだけそのまま流用し、作業

量と予算の両面においてコストを抑えて放射光X線回折実験の自動測定環境を実現する。

図1は我々がBL-1Bで開発したX線回折測定システムの写真と概要である。BL-8Bの光源はBending magnetで利用可能なX線エネルギーは5~19keVである。単結晶構造解析を行うためにロジウムコートされたシリコン全反射ミラーで横0.7mm、縦0.3mmのサイズに集光している（試料位置）。リガク社製の構造解析用IPX線回折計が設置されている。IPは測定された回折像を読み取るために約5分の時間的ロスが避けられないため、読み取りのための不感時間が短いPILATUSを導入することは有益である。他方、受光面が $169.81 \times 182.1 \text{ mm}^2$ と狭いことがデメリットである。そこで、IPと同程度の面積と実効的に確保するために、検出器位置を変更するための電動機構を開発した。試料と検出面の距離（カメラ長）は150~300mmの範囲で変更できる。この電動機構と検出器は一人で設置と取り外しができ、IPと併用して運用できる。

@BL-8B IP回折計+PILATUS3 S 1M

冷凍機+電動位置調整装置

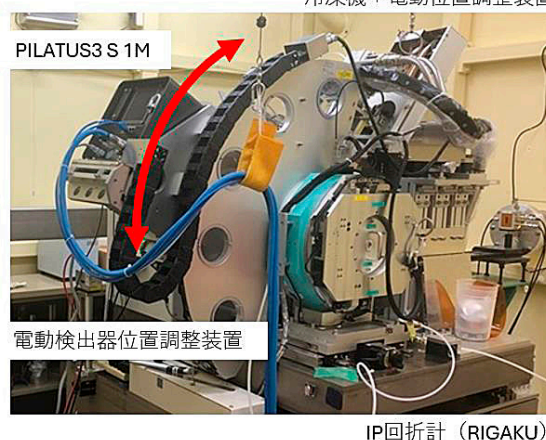


図1: BL-8BのIP回折計に増設されたPILATUS3 S 1Mと電動検出器位置調整装置

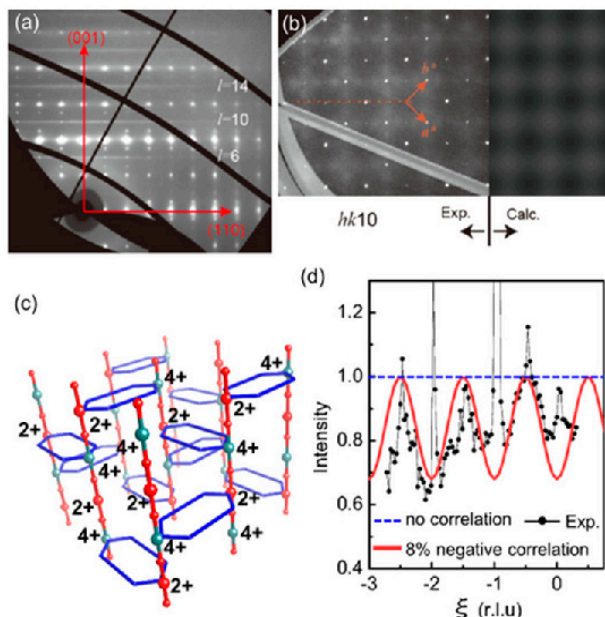


図 2: 擬一次元金属錯体の単結晶の散漫散乱観測の結果 [2]. (a) (hhl) 面の X 線散乱強度マップ。ブラッグ反射に加え、 $l=6, 10, 14$ に明瞭なストリークが観測された。(b) $(hk10)$ 面上の強度マップ。測定結果 (左) と最近接鎖間の負の相関を想定して計算された散乱強度分布 (右)。(c) Pt^{2+} と Pt^{4+} の価数配置の模式図。(d) 赤い破線 (b 参照) に沿った強度分布と計算強度分布。

検出器、検出器位置、冷凍機について制御プログラムを Photon Factory ソフトウェアチームのサポートを得て開発し、既存の IP 回折計の制御システム (リガク社製 RAPID) に組み込むことで PC 制御の測定システムを構築した。検出器以外の機器、ビームフラックス測定用のイオンチェンバー、ビームシャッター、試料用のゴニオメーター等は既存の回折計上でそのまま使用できる。また、試料環境のためのアクセサリー、He 循環式冷凍機、ガス吹付式冷凍機についても同様に流用することが可能である。

8B のビームフラックスでは読み取りのための不感時間を無視しても大きな問題が生じない場合が多く、X 線回折像をシャッターレスで連続的に撮影することが可能になった。連続して隙間なく観測できるので、弱い強度で逆格子空間に広がった散漫散乱等の評価に特に威力を発揮する。

実際の測定例として一次元系の単結晶の測定結果を示す (東北大若林研との共同研究)。白金とヨウ素で構成される新しいタイプの擬一次鎖金属錯体について X 線回折実験を行った。単結晶試料を角速度 1 度 / 分で連続的に回転させながら 6 秒毎に回折像を記録し、散乱強度分布を逆空間に再構成した。図 2(a) に (hhl) 面上の散乱 X 線強度分布を示す。

ブラッグ反射に加えて $l=6, 10, 14$ に二次元的に広がる散漫散乱が明瞭に観測された。 $(hk10)$ 面の強度分布 (図 2(b)) を見ると $h+k=2n+1$ の位置が極大の周期的変調が確認できる。これらの特徴から、一次元鎖上で白金イオンの価数が二価と四価に交替的に配列していること、3 次元な長距離相関はないものの、隣接鎖間に負の相関があること、が明らかになった。詳細については原著論文を参照されたい [2]。

今後は BL-14A の既存の 4 軸回折計に PILATUS 検出器を増設し、環境整備をすすめる。14A の光源は縦型ウイグラーで垂直偏光の広いエネルギー領域 (5 ~ 80keV) の光を利用できるため、より広い分野で利用が期待できる。横振り型の電動位置調整機構を導入し、ソフトとハードの両面で利用環境の整備を進める予定である。

引用文献

- [1] <https://www.dectris.com/en/support/manuals-docs/pilatus3-x-for-synchrotron/pilatus3-x-1m/>
- [2] Hao Liang, Kazuya Otsubo, Yusuke Wakabayashi, Hajime Sagayama, Shogo Kawaguchi, Hiroshi Kitagawa, *Angewandte Chemie* 136 (14), e20240016 (2024).

#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 10 年程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 (立命館大) 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。

これまでに開発された高活性なアンモニア合

成触媒は Ru などの貴金属を用いたものが多いが、貴金属を用いない触媒の開発が望まれている。コバルト (Co) は、そうした貴金属を代替可能な非貴金属として期待されるものの一つである。しかしながら、弱い Co-N 相互作用のために、特に比較的低温で望むような活性が得られないことが欠点であった。今回、新しい酸水素化物エレクトライド $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-xH}_y$ を担体に用いることで、Co を用いた触媒活性を大幅に向上させられることがわかった [2]。この Co/ $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-xH}_y$ 触媒の活性化エネルギーは 48.9 kJ mol^{-1} であり、単なる酸化物 BaAl_2O_4 を担体に用いた触媒、すなわち Co/ BaAl_2O_4 が示す $\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ の半分しかない。これら 2 つの触媒の Co の状態を XAFS 実験で評価したところ、いずれも金属状態であり、特段の違いは認められなかった。このことから担体の電子供与の効果が触媒活性向上に効いていることが支持される。

また、アンモニアのエネルギーキャリアとしての利用も注目される中で、アンモニア分解触媒の開発も進められている。アンモニア分解触媒でも Ru などの貴金属が多く使われているが、その代替として Ni を用いた触媒が開発された [3]。酸窒化物である $h\text{-BaTiO}_3\text{-xN}_y$ を担体としたものであり、ある種の酸化物の O サイトを N イオン (N^{3-}) で置換した担体が、高活性なアンモニア分解触媒の開発に効果的であることを示された。

引用文献

- [1] Z. Li, K. Werner, K. Qian, R. You, A. Plucienik, A. Jia, L. Wu, L. Zhang, H. Pan, H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, W. Huang, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 14686-14693 (2019).
- [2] Y. Jiang, R. Takashima, T. Nakao, M. Miyazaki, Y. Lu, M. Sasase, Y. Niwa, H. Abe, M. Kitano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 10669 (2023).
- [3] K. Ogasawara, M. Miyazaki,

K. Miyashita, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano, and H. Hosono, *Adv. Energy Mater.* **13**, 2301286 (2023).

#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

安全で長持ちな材料を開発する際、どのように材料が壊れるか、どうしたら壊れ難い材料を開発できるか、が大きな問いとなる。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原子レベルの構造、電子状態の変化と、破壊や機能発現前後の材料内部のマクロからミクロに亘る「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、電子状態変化、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

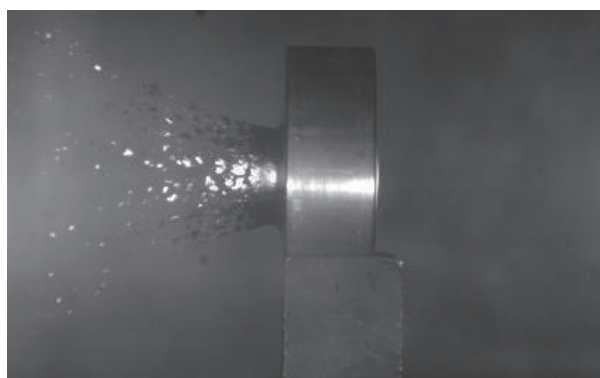
える高いひずみ速度に相当する動的変化であり、ミリ秒以内に構造変化が進行すると予想される。これまでに我々は、金属材料の破壊現象を理解するためのアプローチのひとつとして、速い歪み速度での金属の破壊現象を観察する試みを実施した。破壊が生じる極限環境を高強度レーザーを用いることで人工的にはい歪み速度での破壊を発生させ、その瞬間をサブナノ秒の時間分解能で計測することにより、破壊の発生およびその進展プロセスを観察した。これにより極短時間存在する破壊の起点となる特異な構造状態があることを見出し、それを基点とする金属の破壊プロセスを提案した [1]。また機能発現メカニズム解明の取り組みとして、鉄、鋼の温度誘起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、X 線を用いた材料の三次元的な「かたち」を観察することによる「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。

[スポール破壊されたアルミ合金の三次元構造から推定される破壊メカニズムの解明]

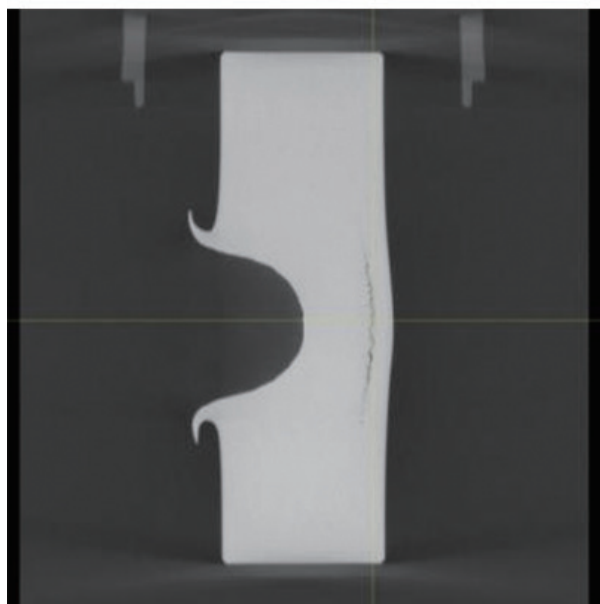
もっとも歪み速度が速い破壊モードは、構造材料に強い衝撃波が伝搬したときに発生する破壊現象である。特に衝撃波の伝搬と反射により発生するスポール破壊は、構造材料内部に強い引っ張り応力が発生し、き裂生成によりちぎれる

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。スポール破壊は、物質に衝撃を与えた時に発生する衝撃波が物質背面の自由表面で反射し、反射した圧力が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



(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。

気で焼鈍処理した $\phi 50 \times 16 \sim 22$ 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料を用意した。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 μ s 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。得られた X-CT の断面画像より、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た。シミュレーションには流体コード ANSYS S AUTODYN を使い、Lagrange 要素でモデル化を行った。メッシュサイズは 0.01 mm とした。材料の素材に対応する適切な状態方程式、構成則、破壊則を適用した。

アルミニウム合金 No. 6080 で得られた AUTODYN でのシミュレーション結果を図に示す。図 2 におけるグレースケールの図は X-CT で得られた No.6080 の断面画像であり、試料内部でのスポール破壊が明確に捉えられている。図 2A はシミュレーションの結果、スポール破壊と判定された領域のみを表しており、スポール破壊則の判定基準に到達した領域を赤色で示している。図 2B は図 2A においてスポール破壊と判定された領域において、その後損傷が成長した領域を赤で示した。図 2 より、スポール破壊による損傷の形状がシミュレーションによりよく再現されていることが分かる。図 2A はスポール破壊領域のみを赤色で示しているが、X-CT 断面画像と比べると、スポール破壊領域が過剰に判定されている。一方で、図 2B は実測の X-CT 断面画像をよく再現している。このことは

、破壊基準のみではなく、その後の損傷成長を考慮するモデルを適切に組み込むことにより、実際の破壊現象をよく再現することを示唆している。

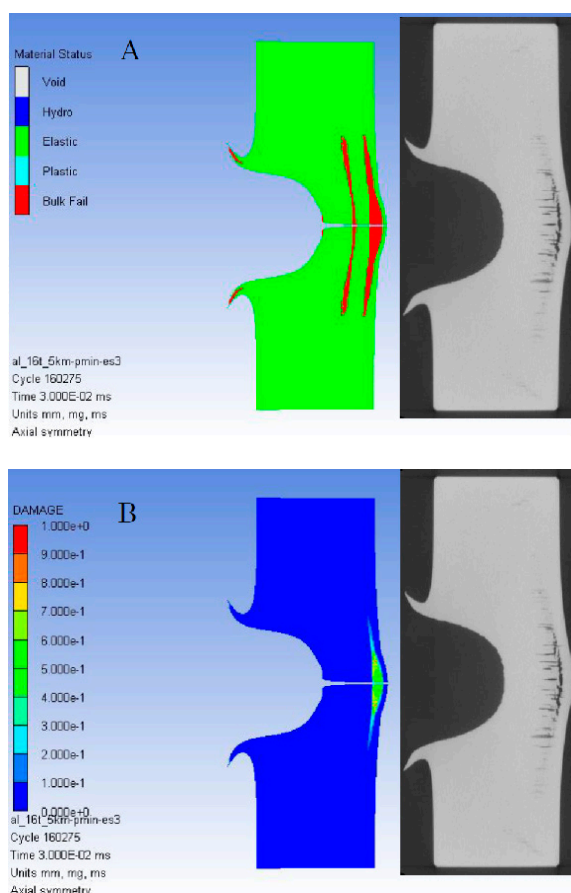


図 2 シミュレーションの結果得られた内部の破壊。
A はスポール破壊判定領域のみを考慮した結果であり B は損傷が成長した領域を考慮した結果である。

この取り組みにより、スポール破壊における、アルミ合金材料内部の破壊状態を再現する最適なシミュレーション条件を見出すことができた。今後は三次元計算も含めた数値シミュレーションを進め、内部損傷及び中性子回折実験から得られた内部応力・ひずみ分布とも比較することにより、衝撃材料強度モデルの検証を行う。

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 $\mu\text{m}\phi$ 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 μm^2 の視野でのXAS測定を、Co K-edgeでのXANESスペクトルが特徴的なエネルギー7-10点について測定した(測定時間=約40分)。

(C) 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線をフレネルゾーンプレートで拡大する。そのX線像をシンチレータにより光学像に変換した後に、更に光学レンズで拡大して、CCDカメラで計測する。X線光学素子(レンズ)と光学レンズの組み合わせにより、最高で約50nmでの高空間分解能での測定が可能である。

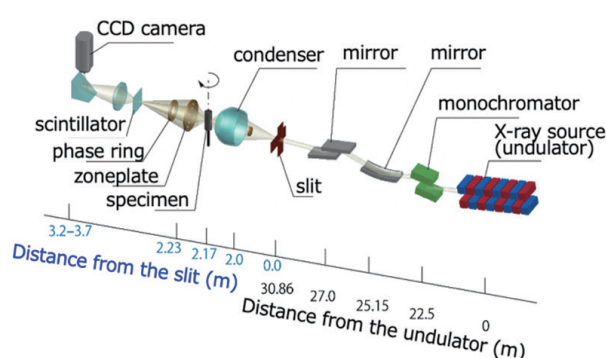


図1: PF-AR NW2A に設置した nanoscopic SR X-CT 顕微鏡の概要。黒数字は光源からの距離、青数字は仮想光源スリットからの距離を示す(表示はlinearでないことに注意)。

(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、セミマイクロ (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。

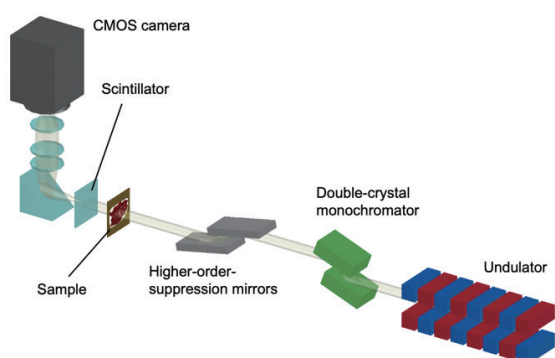


図 2: PF-AR NW2A に設置した imaging XAFS 顕微鏡の概要。

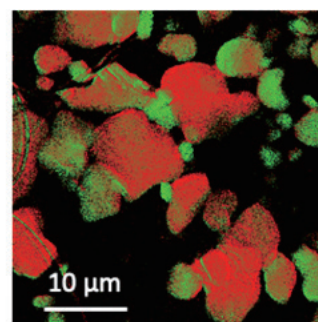
このように、複数の顕微鏡技術を用いて、ナノスケール～マクロスケールでの、電池の充放電サイクル中の化学状態観察が実施できる環境がほぼ整備された [10]。今後は観察対象の系を広げていきたいと考えており、化学状態の不均一

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、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、かつその不均一の場合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。

このようにして X 線顕微分光により、化学状態の不均一の状態を測定すると、空間 (3D) + エネルギー = 4D のビッグデータが計測される。そのデータサイズは数 10GB ~ 数 TB になることも珍しくない。このデータから、充放電に伴う反応の起点 (“trigger sites”) を決めるためには、4D のビッグデータから情報を引き出すアプローチ法が重要となる。

これは、データが膨大でその扱いや処理が大変というだけで無く、多次元のデータを扱うという根本的な問題がある。例えば、4D のデータであっても、それを直感的に理解し、必要な情報を引き出すのは、(3D の世界に生きる) 人間にとってはハードルの高いことである。そこで、現在は、試料の断面 (= 空間を 3D → 2D に次元削減) について、各ピクセルの分光データから相を同定することによりエネルギー軸の次元を削減し、最終的に 4D のデータを 2D のデータに削減して人間が理解しやすいかたちにして解析を行うことが多いのが実情である (例えば図 3)。

そこで、我々は、X 線顕微鏡 (顕微分光) で得られた 4D の XAFS データをそのまま理解するために、仮想空間 (VR) 内での可視化するためのシステムの開発に取り組んだ [13]。本システムは、Polyvision と呼ばれる四次元データ可視化プログラム [14] をベースに、4D の XAFS データに対応するように新たに開発したものである。本システムを用いると、VR ゴーグルとコントローラと組み合わせることにより、4D の XAFS データを VR 空間で表示・解析することができる [15]。

開発したシステムは、具体的には

(a) 3D volume data view mode, (b) 3D-spectroscopy mode, (c) 4D mode の 3 つもモードから構成されている。(a) のモードでは、試料の三次元微細構造を表現するもので、VR 内で試料を回転したり試料内に入り込んだり (“没入感”) して微細構造を体感できる。(b) のモードでは、三次元微細構造の一部の領域を指定して XAFS スペクトルを抽出することができる。(c) のモードでは、4D の XAFS データを VR 空間で直接体感することができる。

このシステムを使うことにより、例えば 4D の XAFS データから、特徴的な微細組織の XAFS スペクトルをインタラクティブに表示したり、その微細組織や化学状態の分布を形成する反応の起点 (“trigger sites” [16]) を探索したりする等、従来は困難であった様々な解析を、次元削減することなくインタラクティブに進めることができるのが大きなメリットである。

例えば、水と反応した岩石について、Fe K 吸収端で測定した XAFS データを、本システムで VR 可視化したイメージを図 4 に示す。中央部の白い部分が、吸収率の高い領域であり、その部分の XAFS スペクトルから、この特徴的な組織が反応によって生成した Fe₃O₄ 相であることが、本システムの様々なモードを活用することで VR 空間で容易に確認することができる。

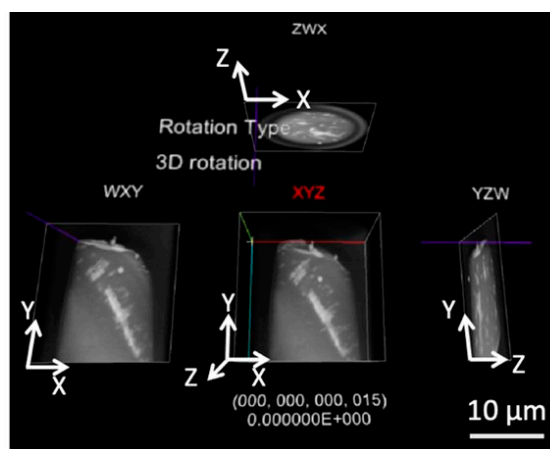


図 4 開発した 4D XAFS データの可視化システムでの VR 空間でのイメージ例。

但し現状のシステムでは、取り扱えるデータサイズに制限がある、解析機能が基本的なものに限られている、等の課題もあるため、今後改良を進めていく予定である。

このように、X線顕微鏡（顕微分光）の高度化、得られたデータの可視化、と研究を進めているが、得られた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進めている。そのため、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）[17] の材料科学班として「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] 城戸ら、第 37 回日本放射光学会年会 (2024).
- [14] K. Matsumoto, et al., Proc. Int. Conf. SIGGRAPH Asia 2019: Emerg. Technol., pp. 36 (2019).
- [15] H. Igarashi, et al., (in preparation) (2024).
- [16] M. Kimura et al., Sci. Rep., 8, (2018) 3553.
- [17] <https://data-descriptive-science.org/>

#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。

本年度に実施したマルチプローブ研究の一つとして、振電相互作用による構造変化を利用した触媒材料の開発を目的とする、J-PARC NOVAを用いた中性子全散乱と、PFにおけるXAFS測定を利用した、同位体置換による局所構造変化の研究について紹介する。

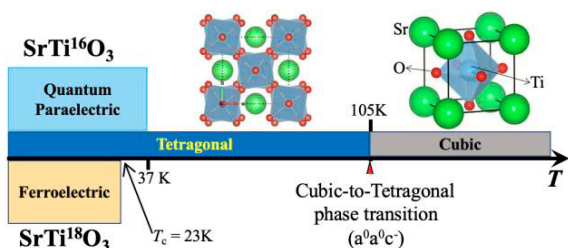


図1 $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ は全ての温度領域で Ti 変位を持たない常誘電相であるが、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ は $T_c = 25\text{ K}$ で強誘電体転移を示す。

触媒材料として利用される SrTiO_3 はペロブスカイト構造を持ち、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 [1]、 $T_c = 25\text{ K}$ 以下で強誘電体転移を示す (図1)。同位体効果による格子の局所歪みを可視化するには、CIQuS のマルチプローブ測定が有効である。

$T = 4\text{ K}$ で測定した $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ の中性子 PDF では (図2下)、Ti-O 結合の長さは一定だが、熱的無秩序により幅広いピークが観察される。一

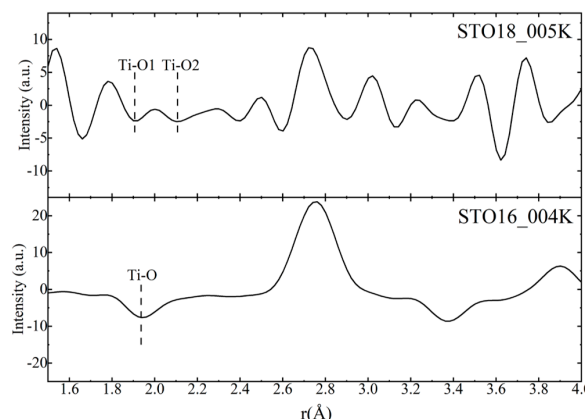


図2 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ と $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ における中性子 PDF の比較。低温の $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ では、Ti 原子周りの局所歪みに起因した中性子 PDF の変化が観測される。

方、 $T = 5\text{ K}$ で測定した $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ の中性子 PDF (図2上) では二重ピークが観測される。したがって低温では、同位体置換により酸素8面体中心

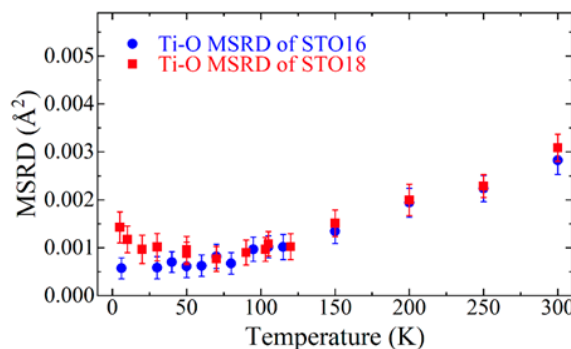


図3 EXAFS 解析より求められた、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ と $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ における 2 乗平均相対変位 (MSRD) の比較。 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ では温度の減少に伴い T_c 付近から MSRD の増加が観測される。

の Ti が $[111]$ 方向に斜方変形するため、3 つの短い Ti-O 結合と、3 つの長い Ti-O 結合が形成されることが示唆される。

図2に示したのは EXAFS 解析より求められた、 $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ と $\text{SrTi}^{16}\text{O}_3$ における 2 乗平均相

対変位 (MSRD) の温度依存性であり、これらの比較によっても同位体置換が局所構造に与える影響を理解することができる。SrTi¹⁸O₃ の低温領域における Ti-O MSRD の値は、SrTi¹⁶O₃ よりも大きい。したがって、この MSRD の増加により、SrTi¹⁸O₃ は T_c 付近で極性相への転移が起こり、Ti 原子が中央位置からずれることが示唆される [2]。

詳細な結果については、今後学術誌において発表していく予定である。

引用文献

- [1] M. Itoh, et al. *Phy. Rev. Lett.* 82, 3540 (1999).
- [2] D. Fan, S. Nozawa, R. Haruki, Y. Kim,
応用物理学会 2024 年第 71 回春季学術講演会

#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を与える。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 [1,2]。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る。試料の加工方法には集束イオンビームやマイクロトームなどがあり、数十～数百 nm 厚の薄片に加工して分析を行う。STXM においては試料準備（加工）が必須であることがもはや常識的になっているものの、加工時の労力に加え、加工自体が難しい場合や加工の際の試料ダメージや変形など、一部試料においては測定が困難なケースが存在した。

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

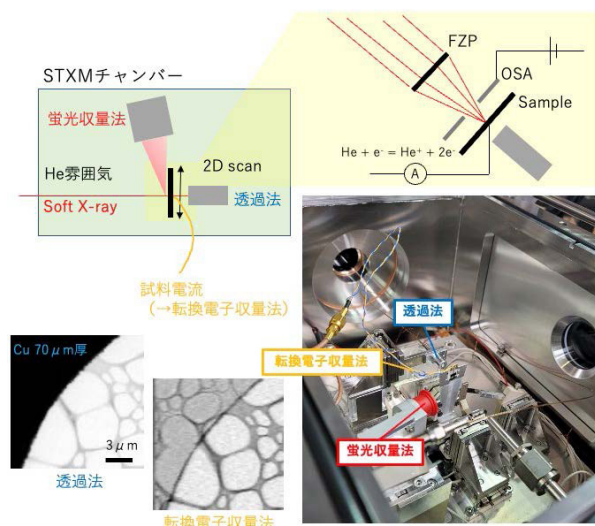


図1. 蛍光収量法および転換電子収量法の概略、装置写真、測定例。

これに対し、新たに開発した蛍光収量法と転換電子収量法（図1参照）は試料の薄片加工を要さない画期的な手法であり、2023年度の運用開始から徐々にその利用を増やしつつある。

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。また、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）を検出し、ごく表面敏感な顕微分析を可能としている。この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線領域においては極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前述の通り試料の薄片加工を要さない手法でもある。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している。

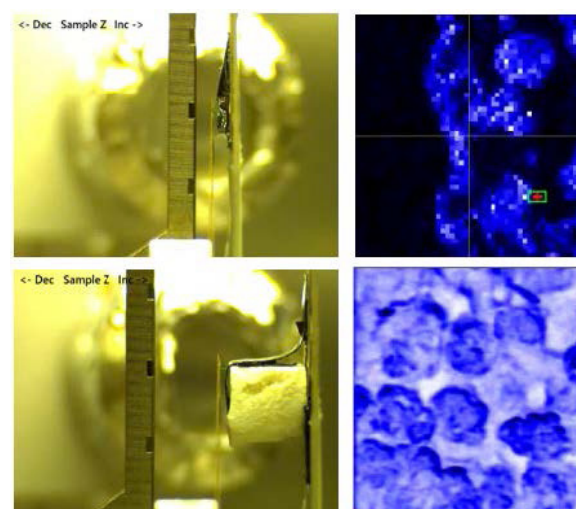


図2. 加工を要さず設置した試料の外観(側面写真)と種々の試料の取得画像例。

2023年度に実施した幾つかの測定例を図2にまとめる。図2の右上はNi-L端付近で取得した蛍光収量法による元素マップ（画角は20 μm）であり、実材料中のNi量が希薄ながらも不均一な元素空間分布を読み取ることができている。また、図2の右下は電池材料中の正極部分の極表面域（画角は同じく20 μm）を転換電子収量法で観測したものであり、正極活物質の粒子群および劣化解析においてとても重要となる界面付近の構造を高解像度で捉えることに成功している。

今後もこれらの手法の利用研究を推進するとともに、さらに複数かつ複雑な手法を組み合わせた*in-situ* & *operando*の環境構築にも着手する。年々複雑化するX線顕微鏡分野の実験条件に対応するため、本手法によって可能となった表面およびバルクの同時分析をはじめ、より複雑な系の分析環境の整備を進め、高度な応用研究への展開を目指す。

引用文献

- [1] Y. Takeichi et al., Rev. Sci. Instrum., **87**, 013704 (2016).
- [2] S. Yamashita et al., AIP Conf. Proc., **2990**, 040009 (2023).

#11

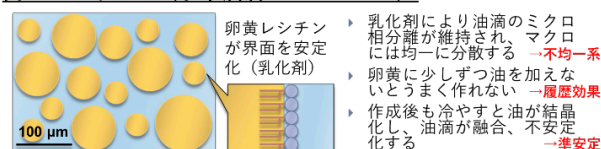
量子ビームを用いた食品科学 (QBFS, Quantum Beam Food Science)

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 (O/W) 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

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)

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。

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と、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。

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

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^{-2} 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。

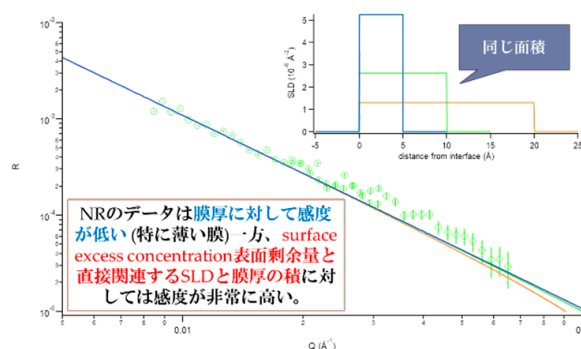


図 2：エタノール水溶液の中性子反射率データ

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る [11]。また、重水素化ラベルは各成分に対して個別に行うことが可能であり、それらの結果を組み合わせることで各成分の表面剰余量を分離して評価することができる。一般的に、食品は超複雑系であり、乳化剤となり得る成分も一つではない。また、実際の食品中の界面偏析を知るためには気液界面ではなく油水界面の測定が強く求められる。これらは上記の NR 測定の特徴を生かすことにより解決可能である。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った。今年度は、これをフッ素系のコーティング剤に変更し、うまく機能できるようにした他、縁にあたったビームによるバックグラウンドを下げるために縁をテーパ加工する対策を施した。

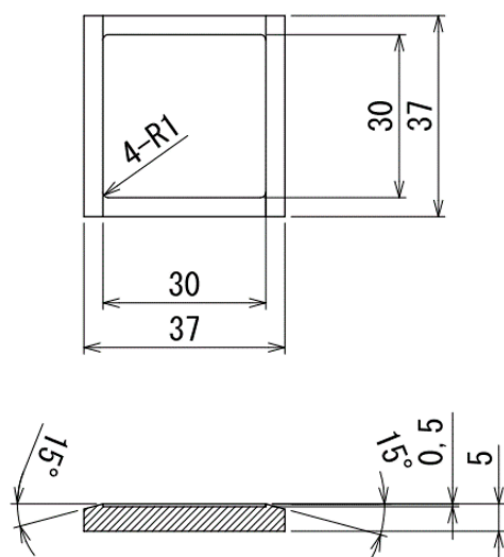


図 3：新たに作成した小型試料セル

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。例えば、メレンゲの泡立て方には卵白に砂糖を少しずつ加えながら泡立てる「フランスメレンゲ」、煮詰めた熱いシロップを加えながら泡立てる「イタリアンメレンゲ」、湯煎で 50℃ に加熱した後、湯煎から外して泡立てる「スイスメレンゲ」といったように様々な方法があり、それぞれ異なる食感が得られるが、砂糖や熱がどのような役割を果たしているのか、そのメカニズムはよくわかっていないのが現状である。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 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。また、温度依存性についても評価を行い、50℃ を境に温度上昇と共に反射率が増加する様子が観察された。これは界面に偏析するオボアルブミンの量が増加していることに対応している。

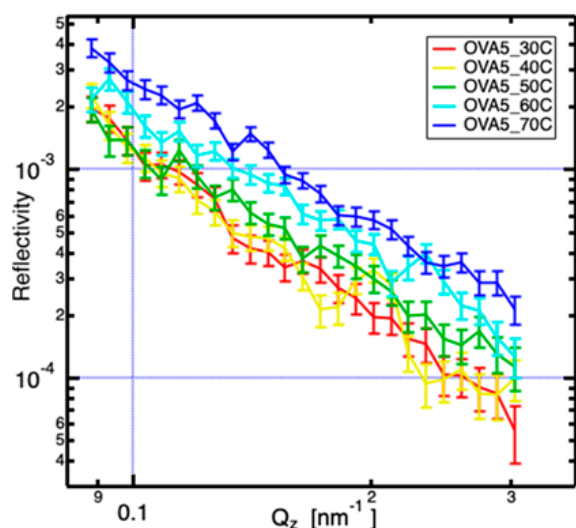


図4：オボアルブミン NRW 溶液の中性子反射率プロファイル

この反射率の変化を理解するために、フォトンファクトリー PF の BL-6A 小角散乱ビームラインにおいて、溶液中のオボアルブミンの分散構造を評価する実験を行った。得られた小角散乱プロファイルは図5に示す通りで、室温において $Q=0.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近にオボアルブミンのサイズに対応するピークと、 $Q<0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域にオボアルブミンの凝集に対応する立ち上がりが見測された。これを温度変化させると、興味深いことに、中性子反射率法と同様50℃まではプロファイルの変化はほとんど見られなかったのに対し、50℃を超えると凝集構造に対応する小角散乱領域が立ち上がり始め、オボアルブミンの熱変成温度である84℃を超えるとオボアルブミンのサイズに対応するピークが低Q領域にシフトした。これは、溶液中のオボアルブミンは熱変成温度よりも低い温度で凝集し始めることを意味しており、この現象と表面偏析には相関があることを強く示唆している。

以上の通り、中性子反射率法による表面偏析層の観察とX線小角散乱による水中のナノ構造観察の組み合わせは、卵白を模したオボアルブミン水溶液の解析に有効であることが示された。現在、メレンゲの作成において欠かせないショ糖の添

加効果についても観測を進めている他、泡沫安定性や表面張力のマクロ測定も行い、ミクロスコピックな描像とマクロスコピックな機能発現の相関を明らかにする予定である。実験にあたっては、中性子反射率測定に必要な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予想される。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おり、別のプロジェクト「マルチプローブを用いたソフト界面分析プラットフォーム」で開発中の軟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。

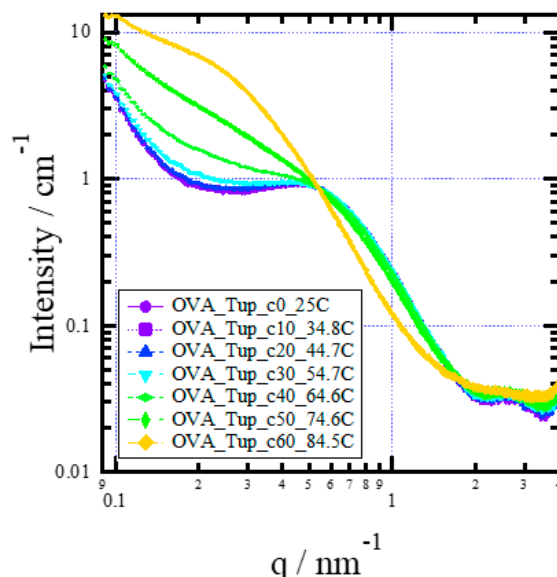


図5：オボアルブミン NRW 溶液のX線小角散乱プロファイル

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

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) ・物質構造科学研究所 (IMSS) では、茨城県東海村にある 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研究手法を開発している。

1. 負ミュオン捕獲 X 線元素分析装置の開発と高度化

MUSE では文理融合研究という枠組みの中、文化系・理科系を問わず、数多くの文化財研究者の分析要望に応えるため、可能な限りに効率的に、迅速に多数の資料の分析を可能とすることを求められている。そこで重要になるのが分析装置の検出効率を高めることだ。いくつかの競争的資金等を獲得し、試行錯誤をしながらの装置開発を進めてきた。現在では写真1に示す、9 台の低エネルギー用ゲルマニウム半導体 X 線検出器が搭載できる半球チャンバーシステムを組み上げ、実地導入することができている。本システムの導入により従来の 5 倍以上の検出効率が向上、照射時間の短縮化を図ることができ、発掘されたローマコインや、某城の金製品などの、様々な文化財研究の進展に寄与することができるようになりつつある。図 1 の写真中では、中央のφ 110 のビーム窓から、縦長楕円状 (30x60) の負ミュオンビームが出射される。

2. シンチレータ/CCD によるミュオン CT の開発

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

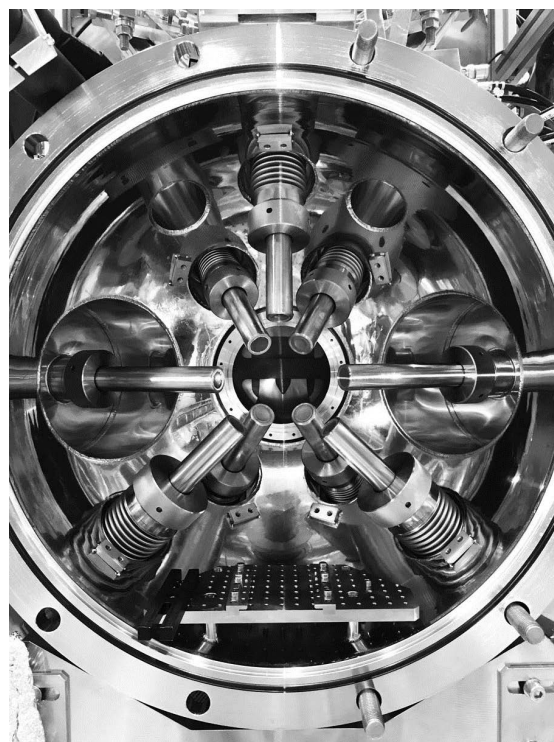


図 1：導入された半球チャンバーシステムをビーム下流側から撮影した写真。中央の開口部 (φ 110 mm) から紙面に垂直に、負ミュオンビームが射出される。文化財資料はビーム中心に設置される。その回りを、直径 1 インチの低エネルギー用 Ge 検出器が 9 本、取り囲み、その先端部がチャンバー中心を見込む様に設計されている。半球チャンバーの内径は 450mm であり、実験条件によって、内部を真空、ヘリウム、大気の雰囲気環境にすることができる。特に、1 μm 以下の浅い表面近傍の元素分析を行う為には、ビーム窓を除去し、ミュオンビームの減衰をおこさせないように高真空下での実験条件が必須である。

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。

ミュオンイメージングのフィジビリティ・スタディとして、図2に示す高さ80mm、幅40mmの阿修羅像の模型のCT測定をシンチレータ、CCDを用いて行った。

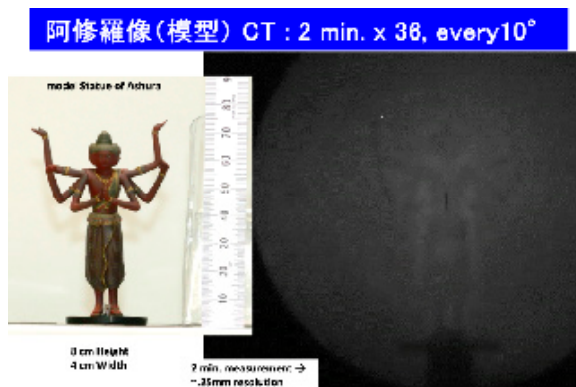


図2：高さ80mm、幅40mmの阿修羅像の模型のCT測定。1測定に2分間、トータル72分間を費やしてミュオンCT測定測定をCCDで行った。空間分解能0.25mm程度の3次元CT測定に成功した。

1測定に2分間、ミュオンビームを照射し、360度回転で72分間を費やしたミュオンCT測定測定である。ミュオン入射により、被写体から3cm程度、ビーム下流側に設置したφ130mm、厚み2mm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う簡易的な測定であるが、空間分解能0.25mm程度でのCT測定を行うことができた。

3 ミュオンイメージング分解能の向上

分解能を上げる為に、透過電子顕微鏡で用いられる最も検出感度の高い直接粒子検出型の大口径の2次元CMOSセンサもしくはシンチレーター・ファイバー結合型2次元画像センサを用いることで圧倒的な分解能の向上を図ることはできるが、高価で手が出ない。そこで、市販のデジタルカメラがCMOS検出器を使用していることを思いつき、市販デジタル一眼カメラNikon Z7IIを使つてのミュオンイメージングにチャレンジすることとした。使用したNikon Z7IIの仕様は、①カラーCMOSセンサ（ニコンFXフォーマット）②サイズ35.9×23.9mm ③ピクセル8256×5504（43μm×43μm）である。しかし、CMOSセンサの上には、埃掃除用の振動版、ローパスフィルタ、赤外フィルタ、ガラス窓、カラーフィルタが存在しており、低運動量のミュオンが透過できないばかりか、肉厚の素材の為に、ミュオンが散乱され、分解能が劣化するであろうことが予測された。

正ミュオン40MeV/c ジオラマ馬模型(W20×H15×D3mm)

Nikonカメラ(サイズ W35.9×H23.9mmを横置き)

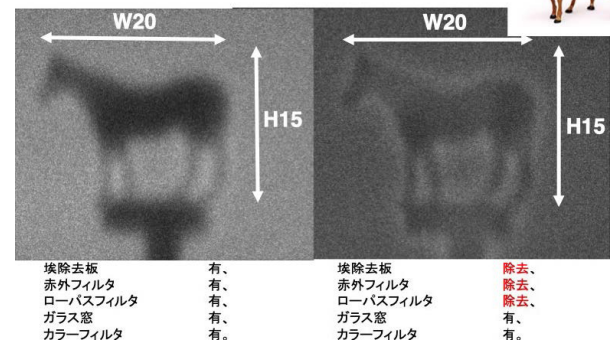


図3：高さ15mm、胴幅20mm、横幅3mmのジオラマ馬模型のミュオンイメージング測定。左図は、オリジナルのNikonカメラを用いた時のイメージング像、右図は、埃除去板、赤外フィルタ、ローパスフィルタを除去したNikonカメラでのイメージング像。

図3は、ジオラマ馬模型(W20×H15×D3mm)を対象として、ミュオンイメージングをNikonカメラ(サイズW35.9×H23.9mmを横置き)で行った時のイメージング像である。

左図は、オリジナルの Nikon カメラを用いた時のイメージング像、右図は、埃除去板、赤外フィルタ、ローパスフィルタを除去した Nikon カメラでのイメージング像である。一見して、3つのフィルターを取り除いた条件では、ぼやけが少なくなり、分解能の向上を図ることができたことがわかる。Nikon Z7II を用いることによって、空間分解能 0.1 mm を上回るミュオンイメージング測定に成功できたと考えられる。

4 まとめ

1) 9台の低エネルギー用ゲルマニウム半導体X線検出器が搭載できる半球チャンバーシステムを組み上げ、実地導入することができた。本システムの導入により従来の5倍以上の検出効率が向上、照射時間の短縮化を図ることができている。発掘されたローマコインや、某城の金製品などの、様々な文化財研究の進展に寄与することができるようになりつつある。

2) 加速器ミュオンは、宇宙線ミュオンと比べて、エネルギーは低いが、強度は、百万-千万倍であり、短時間でCT測定が可能。

3) シンチレータ方式では、空間分解能は 0.25mm程度だが、原理的には、20 μ m厚の鉄試料でもCT測定をめざすことができる。

4) Nikon(CMOS)による直接測定では、0.1mm程度の分解能。高価なので手が出ないが、大口径のCMOSが欲しい！

SOI 量子ビームイメージング

提案代表者：梅垣 いづみ

本研究課題の目的は、Silicon-On-Insulator (SOI) 検出器 [1] をイメージングセンサーとして放射光、ミュオン、中性子などの量子ビーム科学分野において展開することである。SOI 検出器の利用としては、KEK 放射光施設 (KEK-PF) において先行しておこなわれ、その後、J-PARC ミュオン科学実験施設 (MUSE) での実験が実施されている。中性子分野への展開は、所外研究協力者との協働によってようやく実施された。本稿では、2024 年 6 月におこなわれた SOI 検出器に対する中性子照射試験の概要について記述する。

SOI 検出器は半導体ピクセル検出器の 1 つであり、電気シグナルを出力する放射線検出器としては最高レベルの空間分解能を実現する。その構造は、有感領域であるシリコン層に酸化膜絶縁体層が埋め込まれ、その上部に信号処理回路が形成されている。SOI 検出器は、センサーと回路が一体化されているため、高速動作と低消費電力が期待できる。本研究課題の先行研究 [2] では、既に J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) の中性子ビームラインにおける試験は実施され、熱中性子感度と空間分解能が評価されている。今回、改めて MLF BL21 における中性子照射試験を通して、実際の運用に対する課題の洗い出しがおこなわれた。

試験に用いられた ^{10}B -INTPIX4 は電荷積分型の SOI 検出器であり、KEK において開発された INTPIX4 [3] の検出部表面に濃縮ホウ素 (^{10}B) を成膜した検出器である。そのピクセルサイズは $17 \times 17 \mu\text{m}$ であり、画素数と有感領域はそれぞれ 832×512 および $14.1 \times 8.7 \text{ mm}$ である。有感領域は、 64×512 ピクセルを 1 つのブロックとして、全 13 ブロックに分割

されている。データはこれらのブロックに対して並列に読み出される。 ^{10}B -INTPIX4 のデータ取得は、検出シグナルの電荷を積分し続ける露光時間と電荷の読み出しとリセットする時間から構成され、これらはフレームという概念によって取り扱われる。1 ピクセル分の処理時間 (電荷の読み出しとリセットする時間) は 280 ns (典型値) であるため、1 ブロック分の処理時間は 9.2 ms ($=64 \times 512 \times 280 \text{ ns}$) である。したがって、最大フレームレートは約 100 Hz であるが、この場合、露光時間はほとんどゼロであり、実用的なフレームレートは 100 Hz よりも低くなる。中性子コンバータとして、SOI 検出器上に $0.2 \mu\text{m}$ の ^{10}B 層が成膜されている。中性子コンバータは $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ などの中性子反応を通して α 、 ^7Li などの荷電粒子を放出する材料であり、中性子検出に利用される。 ^{10}B -INTPIX4 の有感領域は厚さ $300 \mu\text{m}$ のシリコン層である。取得されるデータはフレーム毎の各ピクセルにおける電荷積分量である。有感領域を通過する粒子の種類 (中性子反応由来の α 、 ^7Li およびバックグラウンド γ 線由来のコンプトン電子など) に依存して電荷積分量の空間分布状態が異なるため、 n γ 弁別が可能である。中性子の検出位置は、各ピクセルにおける電荷積分量の重心演算によって算出される。

^{10}B -INTPIX4 の MLF BL21 における中性子照射試験は、図 1 に示すように、ビームダンプ手前でおこなわれた。中性子モデレータの中心から検出器の設置位置までの距離は約 21 m である。加速器ビームパワーは 820 kW であり、期待される中性子フラックスは約 $10^7 \text{ n/s} \cdot \text{cm}^2$ である。なお、本実験では、KEK-PF および MUSE で使用されている測定システム (SOI-

DAQSIX) [4] とデータ収集ソフトウェアがそのまま用いられた。図 2 に花形のクラフトパンチで型取りされたテストパターンの二次元イメージを示す。テストパターンは厚さ 50 μm のカドミウム箔で作成されている。図中に花形の大きさも明示されている。図 2 における二次元イメージの左側のイベント数が少ない領域は試験中に中性子感度が失われた領域であり、放射線損傷の可能性はあるが、実験を通して ^{10}B -INTPIX4 による二次元イメージの取得は非常に簡便かつ円滑に実施された。これは測定システムとデータ収集ソフトウェアが共通化されていることが大きな要因である。また、大雑把な見積もりでは、このセットアップ（試料設置条件などが最適化されていない状態）において 50 μm の位置分解能が得られており、 ^{10}B -INTPIX4 の潜在能力の高さを示している。今後、ビームライン光学系や試料設置条件を工夫することで、さらに高い空間分解能での二次元イメージの取得が期待できる。その一方、中性子照射試験中に放射線損傷の兆候が見られるなど、 ^{10}B -INTPIX4 の性能についてもさらなる改善（例えば、Time Of Flight 測定の実現、読み出しフレームの高速化と放射線耐性の向上など）が必要である。

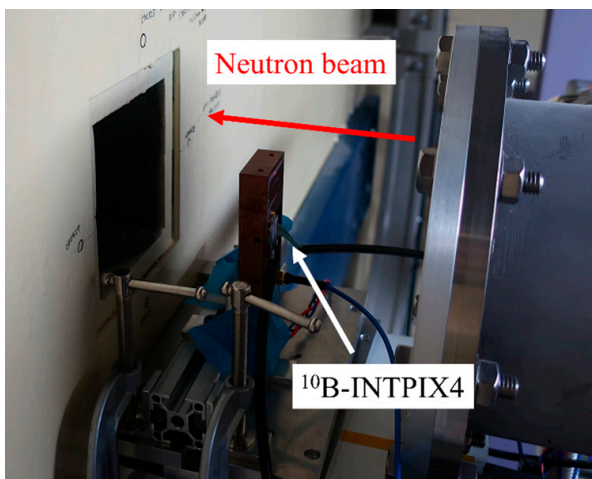


図 1：実験セットアップ

^{10}B -INTPIX4 はビームダンプ手前に設置された。図中には、中性子ビームの入射方向が明示されている。

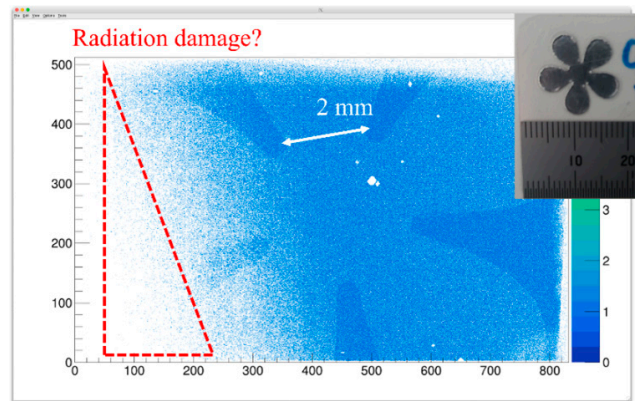


図 2：花形のテストパターンの二次元イメージ

テストパターンは ^{10}B -INTPIX4 の 6 mm 上流側に設置された。図の左側におけるイベント数の少ない領域は放射線損傷の可能性はある。図中には、花形の大きさが明示されている。

参考文献

- [1] Y. Arai, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **636** (2011) s31.
- [2] Y. Kamiya, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **979** (2020) 164400.
- [3] S. Mitsui, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **953** (2020) 163106.
- [4] R. Nishimura, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **1064** (2024) 169429.

プロジェクトメンバー：西村龍太郎（放射光実験施設）、瀬谷智洋、大下英敏（中性子科学研究系）、神谷好郎（東京大学）、三井真吾（滋賀大学）、山田美帆（東京都立大学）、武田彩希（宮崎大学）

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】

牛乳は典型的なコロイド溶液であり、牛乳の白い色は約 100nm のサイズの小さな粒子が光を乱反射するためである。この小さな粒子は牛乳の主要なたんぱく質であるカゼインから成るためにカゼインミセルと呼ばれている。牛乳の加工品であるチーズやヨーグルトはこのカゼインミセルが凝集・凝固したものである。

カゼインミセルの構造に関する研究は古くからなされており、膨大な量の研究が行われている。しかしながら現代でも詳細な構造は解明されていない [1]。

我々の研究グループは放射光 X 線・中性子小角散乱法を利用してカゼインミセル構造の詳細を解き明かす研究を進めている [2-6]。我々は放射光 X 線小角散乱 (SAXS) で得られた散乱プロファイルを様々な構造モデルで fitting した結果、ミセル内に直径で約 20nm の大きさの球状の水ドメインを内包する構造が最も合理的に SAXS 結果を説明できることが分かった [2]。2023 年度では主に中性子小角散乱 (SANS) プロファイルの詳細を調査し、SANS でも水ドメイン内包モデルが有効であるか検討を行った [6]。

【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 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】

カゼインミセルの散乱プロファイルの形状は SAXS と SANS で異なることが知られている。Fig. 1 に SAXS と SANS ($D_2O = 100\%$) の散乱プロファイルを示す。SAXS ではブロードなピークが $Q = 0.04, 0.15, 0.8 \text{ nm}^{-1}$ に観察されるのに対し SANS では $Q = 0.04, 0.35, 0.8 \text{ nm}^{-1}$ と 2 つ目のピーク位置が異なり、我々の実験結果でも確認できた。

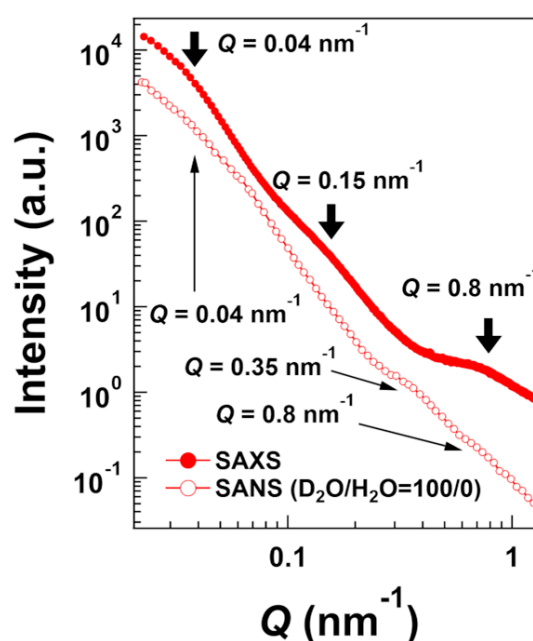


Fig. 1. SAXS and SANS profiles of skimmed milk.

2 つ目のピーク位置は水ドメイン内包モデルに従えば水ドメインに対応する。SANS プロファイル fitting するために水ドメイン内包モデルから水ドメインを除外した式 $I(Q)$ は以下になる。

$$I(Q) = C_{micelle}I_{micelle}(Q) + C_{CCP}I_{CCP}(Q) \quad (1)$$

ここで $C_{micelle}$ 、 C_{CCP} はミセルと CCP の係数、 $I_{micelle}$ 、 I_{CCP} はミセルと CCP の散乱強度を意味する。ミセルと水ドメインは孤立した球とみなし、半径 R の球状の形態因子を採用した。Fig. 2 に D_2O 100% で戻した乳の SANS プロファイルと fitting カーブを示す。図から分かるように fitting の精度は悪く、 $Q = 0.35 \text{ nm}^{-1}$ だけでなく $Q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ あたりのプロファイル形状が再現できないことが分かった。

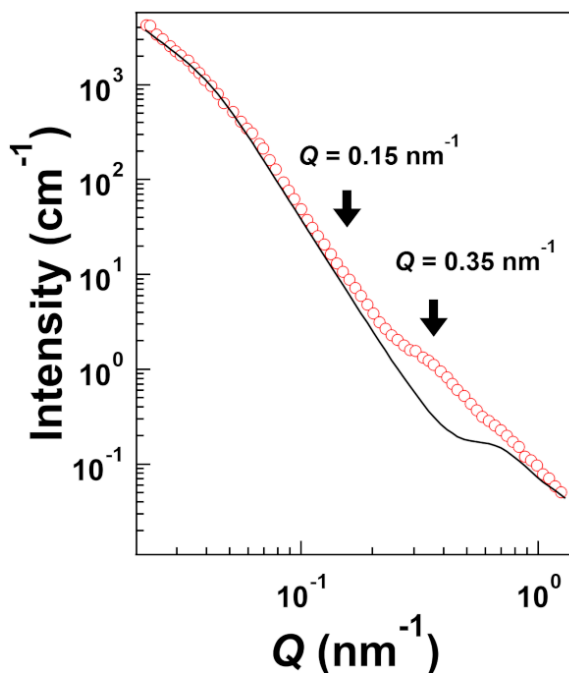


Fig. 2. SANS profile ($D_2O = 100\%$) and calculated curve using eq. (1).

詳細は紙面の関係上省略するが、水ドメインの散乱は fitting カーブに考慮する必要があることが分かった [6]。さらに $Q = 0.35 \text{ nm}^{-1}$ のピークを Teubner-Strey (TS) 理論による散乱関数で fitting を行った。計算式は以下となる。

$$I(Q) = C_{micelle}I_{micelle}(Q) + C_{water}I_{water}(Q) + C_{TS}I_{TS}(Q) + C_{CCP}I_{CCP}(Q) \quad (2)$$

(2) 式を利用して fitting を行った結果を Fig. 3 に示す。図から分かるように SANS プロファイルをほぼ再現できることが分かった。

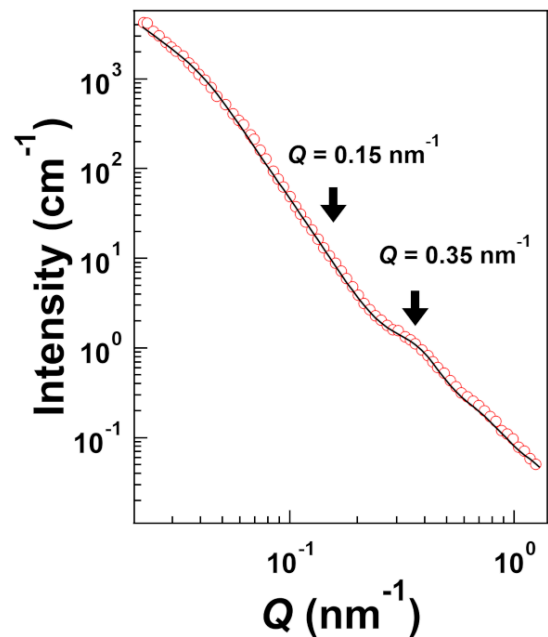


Fig. 3. SANS profile ($D_2O = 100\%$) and calculated curve using eq. (2).

【まとめ】

水ドメイン内包モデルが SANS プロファイルでも適用できるのか調査した。その結果、水ドメイン内包モデルにさらにもう一つの構造が存在していることが分かった。この構造は電子密度には差があり、散乱長密度には差がない構造であることが示唆された [6]。詳細については調査中である。

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).
- [5] H. Takagi, T. Nakano, T. Aoki, M. Tanimoto, Food Chemistry, 443, 138606 (2024).
- [6] 高木秀彰, 中野智木, 青木孝良, 谷本守正, ミルクサイエンス, 73, 3-10 (2024).

新型マイクロチャンネルプレートの開発による4つの量子ビームを用いた分析手法の革新的進化

提案代表者：的場史朗

マイクロチャンネルプレート (MCP) はガラス板に電子増倍作用を持つ直径 $10\ \mu\text{m}$ 程度の細孔を二次元的に配列した板状の検出器である。紫外光や X 線、荷電粒子等に感度があり、大面積で高空間分解能位置検出や高速検出が可能であるという特徴を有するため、基礎研究から産業まで広い分野で使われている。

近年、欧州 RoHS 指令により鉛ガラスを用いた MCP の使用が禁止される事となり、メーカー各社はホウケイ酸ガラスを用いた MCP 製造の開発に着手している。ホウケイ酸ガラスは硬く難加工性のため、原子層堆積法 (Atomic layer deposition、以下 ALD) を用いた製造法が採用されつつある。本研究では、この ALD-MCP を用いて、従来型 MCP では不可能であった選択的粒子検出や中性子直接検出等の技術開発を通して、物質構造科学研究所のもつ4つのプローブを用いた先端的分析技術のさらなる高度化を狙うものである。ALD 製法の特性を生かして、MCP の材質、コーティング、ミクロンレベルの幾何学的構造の最適化を行い、量子ビームを用いた分析手法について革新的な進化を目指す。2023 年度では主に中性子検出に大きな進展があったので以下の通り報告する。

ALD-MCP の材料は鉛ガラスを使用せず、ホウケイ酸ガラスが用いられている。ALD-MCP に中性子が入射されると、内部で中性子吸収反応 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ によって生じる 1MeV-Li イオンと 1.8MeV アルファ線が二次電子放出を引き起こし、増幅されて電子パルスとして検出される。MCP を用いた中性子検出としては、ホウ素イオンをドーブした鉛ガラスを用いられることがあったが、検出効率や製作コストに難があり広く普及するにはいかなかった。従来手法と比較

して ALD-MCP を用いる利点としては、主に以下の二点が挙げられる。

- ・天然同位体比がホウ素 10: ホウ素 11=1:4 であり、高濃度で中性子反応元素が充てんされている。中性子コンバーターを用いずに MCP 単体でも中性子検出が可能となる。
- ・鉛ガラスの比重 ($>4.3\text{g/cc}$) よりホウケイ酸ガラスの比重 ($\sim 2.5\text{g/cc}$) が小さく、中性子反応によって生じた α 線及び Li イオンがチャンネル表面へ到達しやすくなり二次電子放出率が向上する。その結果ゲインが高くなる。

2023 年に京都大学複合原子力科学研究所研究用原子炉 CN3 ビームラインにて、熱～熱外領域の中性子検出実験を行った。有効径 27mm の 2 枚構成の ALD-MCP (浜松ホトニクス社製) に熱領域の中性子を照射した。その結果、約 1000cps の収量を得た。図 1 にパルス高さ分布 (PHD) を示す。PHD にはピークが表れており高いゲインであることが示されている。これは世界初のホウケイ酸ガラス製 ALD-MCP を用いた中性子検出となる。2024 年度は検出効率測定等の追加実験を行う予定である。

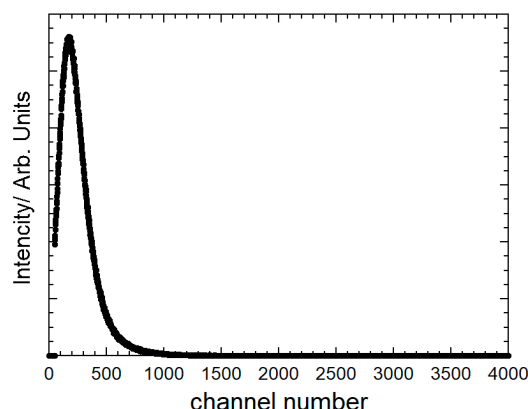


図 1. ALD-MCP からの中性子検出シグナルの波高分布。縦軸 (線形) は収量、横軸はマルチチャンネルアナライザのチャンネル数であり 4096ch で約 10V である (※未校正)。

1. “Enhanced X-ray excited optical luminescence in MgO with Cr ion implantation”,
Tetsuro Ueno, Hiroyuki Okazaki, Sontiang Li, Seiji Sakai, Tetsuya Yamaki, Tetsu Watanuki, Yasuo Takeichi, Masaki Mizuguchi, Hideaki Iwasawa, Yoshiyuki Ohtsubo,
QST Takasaki Annual Report, **QST-M-39**, 42 (2023).
2. “Magnetic Ordering and Structural Phase Transitions of Nd₃T₄Sn₁₃ (T = Rh and Ir)”,
Ami Shimoda, Kazuaki Iwasa, Keitaro Kuwahara, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Motoyuki Ishikado, Takashi Ohhara, Akiko Nakao, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki,
Proc/The Physical Society of Japan Conference Proceeding **38**, 011091 (2023).
3. “Local Magnetism in the Spin-singlet State of VO₂”,
Hirotaka Okabe, Masatoshi Hiraishi, Akihiro Koda, Yoshitaka Matsushita, Takeo Ohsawa, Naoki Ohashi, Ryosuke Kadono,
JPS Conf. Proc. **38**, 011117 (2023).
4. “Developments of muonic X-ray measurement system for historical-cultural heritage samples in Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC),
Motonobu Tampo, Yasuhiro Miyake, T.Kutsuna, T.Saito, Soshi Takeshita, Izumi Umegaki, Koichiro Shimomura,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012002 (2023).
5. “Non-destructive Elemental Analysis of Lunar Materials with Negative Muon Beam at J-PARC,
I-Huan Chiu, Kentaro Terada, Takahito Osawa, Changkun Park, Soshi Takeshita, Yasuhiro Miyake, Kazuhiko Ninomiya,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012004 (2023).
6. “Integration of arts and sciences using negative muon non-destructive analysis at J-PARC MUSE,
Yasuhiro Miyake, Motonobu Tampo, Soshi Takeshita, Izumi Umegaki, Patrick Strasser, Shogo Doiuchi, Akiko Hashimoto, Koichiro Shimomura, T.Kutsuna, T.Saito, K.Kubo, and K.Ninomiya,
J. Phys. Conf. Ser. **2462**, 012005 (2023).
7. “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).
8. “Local spin dynamics in the geometrically frustrated Mo pyrochlore antiferromagnet Lu₂Mo₂O₅-yN₂,
Sourav Dey, K. Ishida, Hirotaka Okabe, Masatoshi Hiraishi, Akihiro Koda, Tohru Honda, J.Yamaura, H.Kageyama, Ryosuke Kadono,
Phys. Rev. B **107**, 024407 (2023).
9. “Effect of molecular weight distribution on the thermal adhesion of polystyrene and PMMA brushes,
Hayato Yoshioka, Yujin Aoki, Kensuke Nonaka, Norifumi L.Yamada, Motoyasu Kobayashi,
Polymer **264**, 125561 (2023).
10. “Ultrafast charge-transfer dynamics in a visible-light-excited iridium(III) terpyridine 2-phenylpyridine complex studied by femtosecond X-ray absorption spectroscopy,
Ken-ichi Yamanaka, Kosuke Sato, Shunsuke Sato, Shunsuke Nozawa, Sunghee Lee, Ryo Fukaya, Hironobu Fukuzawa, Daehyun You, Shu Saito, Tsukasa Takanashi, Tetsuo Katayama, Tadashi Togashi, Takamasa Nonaka, Kazuhiko Dohmae, Shin-ichi Adachi, Kiyoshi Ueda, Makina Yabashi, Takeshi Morikawa, Ryoji Asahi,
Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry **435**, 114267 (2023).
11. “Atomic-scale observation of solvent reorganization influencing photoinduced structural dynamics in a copper complex photosensitizer”,
Tetsuo Katayama, Tae-Kyu Choi, Dmitry Khakhulin, Asmus O. Dohn, Christopher

- J. Milne, György Vankó, Zoltán Németh, Frederico A. Lima, Jakub Szlachetko, Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa, Shin-Ichi Adachi, Makina Yabashi, Thomas J. Penfold, Wojciech Gawelda, and Gianluca Levi, *Chemical Science* **14**, 2572 (2023).
12. “A two-stage data-analysis method for total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)”,
Kazuyuki Tanaka, Izumi Mochizuki, Takashi Hanada, Ayahiko Ichimiya, Toshio Hyodo, Takeo Hoshi,
JJAP Conference Proceedings **9**, 11301 (2023).
 13. “Neutron reflectivity study on the nanostructure of PMMA chains near substrate interfaces based on contrast variation accompanied with small molecule sorption”,
Keisuke Shimokita, Katsuhiko Yamamoto, Noboru Miyata, Yohei Nakanishi, Motoki Shibata, Mikihiro Takenaka, Norifumi L. Yamada, Hideki Seto, Hiroyuki Aoki, Tsukasa Miyazaki,
Soft Matter **19**, 2082 (2023).
 14. “Formation and evolution of carbonaceous asteroid Ryugu: Direct evidence from returned samples”,
T.Nakamura, M.Matsumoto, K.Amano, Y.Enokido, M.E.Zolensky, T.Mikouchi, H.Genda, S.Tanaka, M.Y.Zolotov, K.Kurosawa, S.Wakita, R.Hyodo, H.Nagano, D.Nakashima, Y.Takahashi, Y.Fujioka, M.Kikuri, E.Kagawa, M.Matsuoka, A.J.Brearley, A.Tsuchiyama, M.Uesugi, J.Matsuno, Y.Kimura, M.Sato, R.E.Milliken, E.Tatsumi, S.Sugita, T.Hiroi, K.Kitazato, D.Brownlee, D.J.Joswiak, M.Takahashi, K.Ninomiya, T.Takahashi, T.Osawa, K.Terada, F.E.Brenker, B.J.Tkalcec, L.Vincze, R.Brunetto, A.AleonToppani, Q.H.S.Chan, M.Roskosz, J.C.Viennet, P.Beck, E.E.Alp, T.Michikami, Y.Nagaashi, T.Tsuji, Y.Ino, J.Martinez, J.Han, A.Dolocan, R.J.Bodnar, M.Tanaka, H.Yoshida, K.Sugiyama, A.J.King, K.Fukushi, H.Suga, Shohei Yamashita, T.Kawai, K.Inoue, A.Nakato, T.Noguchi, F.Vilas, A.R.Hendrix, C.JaramilloCorrea, D.L.Domingue, G.Dominguez, Z.Gainsforth, C.Engrand, J.Duprat, S.S.Russell, E.Bonato, C.Ma, T.Kawamoto, T.Wada, S.Watanabe, R.Endo, S.Enju, L.Riu, S.Rubino, P.Tack, Soshi Takeshita, Yasuo Takeichi, A.Takeuchi, A.Takigawa, D.Takir, T.Tanigaki, A.Taniguchi, K.Tsukamoto, T.Yagi, S.Yamada, K.Yamamoto, Y.Yamashita, M.Yasutake, K.Uesugi, I.Umegaki, I.Chieu, T.Ishizaki, S.Okumura, E.Palomba, C.Pilorget, S.M.Potin, A.Alasli, S.Anada, Y.Araki, N.Sakatani, C.Schultz, O.Sekizawa, S.D.Sitzman, K.Sugiura, M.Sun, E.Dartois, E.DePauw, Z.Dionnet, Z.Djouadi, G.Falkenberg, R.Fujita, T.Fukuma, I.R.Gearba, K.Hagiya, M.Y.Hu, T.Kato, T.Kawamura, Masao Kimura, M.K.Kubo, F.Langenhorst, C.Lantz, B.Lavina, M.Lindner, J.Zhao, B.Vekemans, D.Baklouti, B.Bazi, F.Borondics, S.Nagasawa, G.Nishiyama, K.Nitta, J.Mathurin, T.Matsumoto, I.Mitsukawa, H.Miura, A.Miyake, Yasuhiro Miyake, H.Yurimoto, R.Okazaki, H.Yabuta, H.Naraoka, K.Sakamoto, S.Tachibana, H.C.Connolly Jr., D.S.Lauretta, M.Yoshitake, M.Yoshikawa, K.Yoshikawa, K.Yoshihara, Y.Yokota, K.Yogata, H.Yano, Y.Yamamoto, D.Yamamoto, M.Yamada, T.Yamada, T.Yada, K.Wada, T.Usui, R.Tsukizaki, F.Terui, H.Takeuchi, Y.Takei, A.Iwamae, H.Soejima, K.Shirai, Y.Shimaki, H.Senshu, H.Sawada, T.Saiki, M.Ozaki, G.Ono, T.Okada, N.Ogawa, K.Ogawa, R.Noguchi, H.Noda, M.Nishimura, N.Namiki, S.Nakazawa, T.Morota, A.Miyazaki, A.Miura, Y.Mimasu, K.Matsumoto, K.Kumagai, T.Kouyama, S.Kikuchi, K.Kawahara, S.Kameda, T.Iwata, Y.Ishihara, M.Ishiguro, H.Ikeda, S.Hosoda, R.Honda, C.Honda, Y.Hitomi, N.Hirata, N.Hirata, T.Hayashi, M.Hayakawa, K.Hatakeda, S.Furuya, R.Fukai, A.Fujii, Y.Cho, M.Arakawa, M.Abe, S.Watanabe, Y.Tsuda, *Science* **379**, 787 (2023).
 15. “Macromolecular organic matter in samples of the asteroid (162173) Ryugu,”
Hikaru Yabuta, George D. Cody, Cécile Engrand, Yoko Kebukawa, Bradley De Gregorio, Lydie Bonal, Laurent Remusat, Rhonda Stroud, Eric Quirico, Larry Nittler, Minako Hashiguchi, Mutsumi Komatsu, Taiga Okumura, Jrmie Mathurin, Emmanuel Dartois, Jean Duprat, Yoshio Takahashi, Yasuo TAKEICHI, David Kilcoyne, Shohei Yamashita, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Scott Sandford, Zita

- Martins, Yusuke Tamenori, Takuji Ohigashi, Hiroki Suga, Daisuke Wakabayashi, Maximilien Verdier-Paoletti, Smail Mostefaoui, Gilles Montagnac, Jens Barosch, Kanami Kamide, Miho Shigenaka, Laure Bejach, Megumi Matsumoto, Yuma Enokido, Takaaki Noguchi, Hisayoshi Yurimoto, Tomoki Nakamura, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Harold C. Connolly Jr., Dante S. Lauretta, Masanao Abe, Tatsuaki Okada, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Kasumi Yogata, Aiko Nakato, Miwa Yoshitake, Ayako Iwamae, Shizuho Furuya, Kentaro Hatakeda, Akiko Miyazaki, Hiromichi Soejima, Yuya Hitomi, Kazuya Kumagai, Tomohiro Usui, Tasuku Hayashi, Daiki Yamamoto, Ryota Fukai, Seiji Sugita, Kohei Kitazato, Naru Hirata, Rie Honda, Tomokatsu Morota, Eri Tatsumi, Naoya Sakatani, Noriyuki Namiki, Koji Matsumoto, Rina Noguchi, Koji Wada, Hiroki Senshu, Kazunori Ogawa, Yasuhiro Yokota, Yoshiaki Ishihara, Yuri Shimaki, Manabu Yamada, Chikatoshi Honda, Tatsuhiro Michikami, Moe Matsuoka, Naoyuki Hirata, Masahiko Arakawa, Chisato Okamoto, Masateru Ishiguro, Ralf Jaumann, Jean-Pierre Bibring, Matthias Grott, Stefan Schröder, Katharina Otto, Cedric Pilorget, Nicole Schmitz, Jens Biele, TraMi Ho, Aurlie Moussi-Soffys, Akira Miura, Hirotomo Noda, Tetsuya Yamada, Keisuke Yoshihara, Kosuke Kawahara, Hitoshi Ikeda, Yukio Yamamoto, Kei Shirai, Shota Kikuchi, Naoko Ogawa, Hiroshi Takeuchi, Go Ono, Yuya Mimasu, Kent Yoshikawa, Yuto Takei, Atsushi Fujii, Yuichi Iijima, Satoru Nakazawa, Satoshi Hosoda, Takahiro Iwata, Masahiko Hayakawa, Hirotaka Sawada, Hajime Yano, Ryudo Tsukizaki, Masanobu Ozaki, Fuyuto Terui, Satoshi Tanaka, Masaki Fujimoto, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Shogo Tachibana, Seiichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Science* **379**, 790 (2023).
16. “Data-driven sensitivity analysis in surface structure determination using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)”, Takeo Hoshi, Daishiro Sakata, Shotaro Oie, Izumi Mochizuki, Satoru Tanaka, Toshio Hyodo, Koji Fukushima, *Positron sciences* **21**, 3-9 (2023).
 17. “Surface-Specific Modification of Graphitic Carbon Nitride by Plasma for Enhanced Durability and Selectivity of Photocatalytic CO₂ Reduction with a Supramolecular Photocatalyst”, Noritaka Sakakibara, Mitsuhiko Shizuno, Tomoki Kanazawa, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Shunsuke Nozawa, Tsuyohito Ito, Kazuo Terashima, Kazuhiko Maeda, Yusuke Tamaki, and Osamu Ishitani, *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, 13205 (2023).
 18. “Adhesion to Untreated Polyethylene and Polypropylene by Needle-like Polyolefin Crystals”, Yoshihiko Shiraki, Masayuki Saito, Norifumi L. Yamada, Kohzo Ito, and Hideaki Yokoyama, *Macromolecules* **56**, 2429 (2023).
 19. “Geological records of transient fluid drainage into the shallow mantle wedge”, Kazuki Yoshida, Ryosuke Oyanagi, Masao Kimura, Oliver Plümper, Mayuko Fukuyama, Atsushi Okamoto, *Science Advances* **9**, eade6674 (2023).
 20. “Single Crystal Growth of Ilmenite-Type MnVO₃ by Solid-State Recrystallization”, Sachiko Kamiyama, Terutoshi Sakakura, Hiroyuki Kimura, Hajime Sagayama, Shunji Kishimoto, Ikuya Yamada, and Hajime Yamamoto, *Crystal Growth & Design* **23**, 2295-2300 (2023).
 21. “Extracting Kinetics and Thermodynamics of Molecules without Heavy Atoms via Time-Resolved Solvent Scattering Signals”, Key Young Oang, Sungjun Park, Jiwon Moon, Eunji Park, Hyun Kyung Lee, Tokushi Sato, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Joonghan Kim, Jeongho Kim, Jeong-Hun Sohn, and Hyotcherl Ihee, *Journal of Physical Chemistry Letters* **14**, 3103 (2023).
 22. “Improved Photocatalytic O₂ Evolution on a Sillén-Aurivillius Perovskite Oxychloride Bi₆NbWO₁₄Cl by Rh₂O₃ Additives and Surface Modifications”, Hajime Suzuki, Takanori Takashima, Osamu

- Tomita, Tomoki Kanazawa, Shunsuke Nozawa, Kosaku Kato, Akira Yamakata, Kouichi Nakashima, Akinori Saeki, and Ryu Abe, *Journal of Physical Chemistry C* **127**, 7965 (2023).
23. “Quasielastic neutron scattering probing H– dynamics in H– conductors LaH₃–2xOx”, Hiromu Tamatsukuri, Keiga Fukui, Soshi Iimura, Takashi Honda, Tomofumi Tada, Youichi Murakami, Jun-ichi Yamaura, Yoshio Kuramoto, Hajime Sagayama, Takeshi Yamada, Masato Matsuura, Kaoru Shibata, Maiko Kofu, Yukinobu Kawakita, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, and Hideo Hosono, *Phys. Rev. B* **107**, 184114 (2023).
 24. “Microbial traces found in microdolomite associated with seep-related shallow gas hydrate”, Fumito Shiraishi, Takayuki Akimoto, Naotaka Tomioka, Yoshio Takahashi, Ryo Matsumoto, Glen T. Snyder, *Frontiers in Earth Science* **11**, 1188142 (2023).
 25. “Oxidation-induced nanolite precipitation triggered the phreatomagmatic eruption of Fukutoku-Oka-no-Ba in 2021”, Kenta Yoshida, Akira Miyake, Shota H. Okumura, Hidemi Ishibashi, Satoshi Okumura, Atsushi Okamoto, Yasuhiro Niwa, Masao Kimura, Tomoki Sato, Yoshihiko Tamura, Shigeaki Ono, *Sci. Rep.* **13**, 7117 (2023).
 26. “Direct observation of oxygen polarization in Sr₂IrO₄ by O K-edge x-ray magnetic circular dichroism”, Ryosuke Kadono, M. Miyazaki, M. Hiraishi, H. Okabe, Akihiro Koda, Kenta Amemiya, Hironori Nakao, *Physical Review B* **107**, L201122 (2023).
 27. “A Sillén oxyhalide SrBi₃O₄Cl₃ as a promising photocatalyst for water splitting: impact of the asymmetric structure on light absorption and charge carrier dynamics”, Hajime Suzuki, Daichi Ozaki, Yusuke Ishii, Osamu Tomita, Daichi Kato, Shunsuke Nozawa, Kouichi Nakashima, Akinori Saeki, Hiroshi Kageyama, Ryu Abe, *Journal of Materials Chemistry A* **11**, 15159 (2023).
 28. “Applicability of Focused-ion-beam-based Thin Sectioning for STXM-NEXAFS Analysis of Carbon Species: An Examination of Kaolinite-bacteria Composite”, Hiroaki Shimada, Koji Ito, Toshihiro Kogure, Maki Asano, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Yoshio Takahashi, Rota Wagai, *Chemistry Letters* **52**, 508 (2023).
 29. “Control of Hole Density in Russellite Bi₂WO₆ via Intentional Chemical Doping”, Makoto Minohara, Yuka Dobashi, Naoto Kikuchi, Seiya Suzuki, Akane Samizo, Takashi Honda, Keishi Nishio, and Yoshihiro Aiura, *Inorg. Chem.* **62**, 8940 (2023).
 30. “Mechanical Properties and Swelling Behaviors of Ultrathin Chemically Cross-Linked Polybutadiene Films”, Masayuki Saito, Norifumi Yamada, Kohzo Ito, Hideaki Yokoyama, *Macromolecules* **56**, 4000 (2023).
 31. “Twist pz Orbital and Spin Moment of the Wavy-Graphene/L10-FePd Moiré Interface”, H. Naganuma, M. Uemoto, H. Adachi, H. Shinya, I. Mochizuki, M. Kobayashi, A. Hirata, B. Dlubak, T. Ono, P. Seneor, J. Robertson, and K. Amemiya, *Journal of Physical Chemistry C* **127**, 11481 (2023).
 32. “Rapid aggregation and dissolution of organic aerosols in liquid methane on Titan”, Eito Hirai, Yasuhito Sekine, Naizhong Zhang, Natsumi Noda, Shuya Tan, Yoshio Takahashi, Hiroyuki Kagi, *Geophysical Research Letters* **50**, e2023GL103015 (2023).
 33. “Quasi-elastic neutron scattering reveals the relationship between the dynamical behavior of phospholipid headgroups and hydration water”, Md. Khalidur Rahman, Takeshi Yamada, Norifumi L. Yamada, Mafumi Hishida, Yuji Higuchi, Hideki Seto, *Structural Dynamics* **10**, 044701 (2023).
 34. “Local electronic structure of interstitial

- hydrogen in MgH₂ inferred from muon study”,
Ryosuke Kadono, Masatoshi Hiraishi, Hirotaka Okabe, Akihiro Koda, Takashi U Ito,
J. Phys.: Condens.Matter **35**, 285503 (2023).
35. “Complex mixture of organic matter in a xenolithic clast from the Zag meteorite revealed by coordinated analyses using AFM-IR, NanoSIMS and STXM/XANES”,
Yoko Kebukawa, Jeremie Mathurin, Emmanuel Dartois, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Laurent Remusat, Takaaki Noguchi, Akira Miyake, Yohei Igami, Maximilien Verdier Paoletti, Michael E. Zolensky, Cecile Engrand, Christophe Sandt, Ferenc Borondics, Shohei Yamashita, Daisuke Wakabayashi, Yasuo Takeichi, Yoshio Takahashi,
Icarus **400**, 115582 (2023).
 36. “Reversible Modulation of the Electronic and Spatial Environment around Ni(0) Centers Bearing Multifunctional Carbene Ligands with Triarylaluminum”,
Yasuhiro Yamauchi, Yutaka Mondori, Yuta Uetake, Yasuo Takeichi, Takahiro Kawakita, Hidehiro Sakurai, Sensusuke Ogoshi, Yoichi Hoshimoto,
Journal of the American Chemical Society **145**, 16938 (2023).
 37. “Photo-excited charge carrier lifetime enhanced by slow cation molecular dynamics in lead iodide perovskite FAPbI₃”,
Masatoshi Hiraishi, Akihiro Koda, Hirotaka Okabe, Ryosuke Kadono, K.A. Dagnall, J.J. Choi, and S.H.Lee,
J. Appl. Phys. **134**, 055106 (2023).
 38. “Mn-precipitates found in a Martian crustal rock”,
A.Nakamura, M.Miyahara, H.Suga, A.Yamaguchi, Daisuke Wakabayashi, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, K.Kukihara, Y.Takahashi, E.Ohtani,
Journal of Geophysical Research-Planets **128**, e2023JE007951 (2023).
 39. “Non-destructive elemental analysis of lunar meteorites using a negative muon beam”,
I-Huan Chiu, Kentaro Terada, Takahito Osawa, Changkun Park, Soshi Takeshita, Yasuhiro Miyake and Kazuhiko Ninomiya,
Meteorit. Planet. Sci. **58**, 1333 (2023).
 40. “Ammonia Decomposition over Water-Durable Hexagonal BaTiO₃-xNy-Supported Ni Catalysts”,
Kiya Ogasawara, Masayoshi Miyazaki, Kazuki Miyashita, Hitoshi Abe, Yasuhiro NIWA, Masato Sasase, Masaaki Kitano, Hideo Hosono, Advanced Energy Materials **13**, 2301286 (2023).
 41. “Low-temperature and high-pressure phase transitions in 1-decyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid”,
Hiroshi Abe, Yuto Yoshiichi, Hiroaki Kishimura, Hajime Sagayama,
Chemical Physics Letters **827**, 140685 (2023).
 42. “Growth of ultrathin Mn₄N epitaxial films on SrTiO₃(001) and their thickness-dependent magnetic structures”,
Tomohiro Yasuda, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu,
Applied Physics Letters **123**, 122404-1 (2023).
 43. “Nano-to macroscale in Situ observation of microcrack formation in carbon fiber-reinforced plastic under loading using synchrotron transmission X-ray”,
Masao Kimura, Toshiki Watanabe, Sota Oshima, Yasuo Takeichi, Yasuhiro Niwa, Rumi Kitazawa, Tomohiro Ishii, Yuji Seryo, Masaki Hojo,
AIP Conference Proceedings **2990**, 20008 (2023).
 44. “Effect of the compatibilizer on the morphology of a phenoxy-resin/nylon-12 polymer alloy: A scanning transmission Xray microscopy study”,
Takayuki Harano, Takahiro Yoshioka, Shinichiro Sakurai, Hiroaki Ohara, Sakura Origuchi, Jun Mukudai, Yasuo Takeichi, Shohei Yamashita, Hiroyuki Takahashi, Hideaki Yoshino, Kyoko Adachi, Masao Kimura,
AIP Conf. Seri. **2990**, 20013 (2023).
 45. “New design of a non-atmospheric transport system for compact STXM at photon factory”,
Shohei Yamashita, Jumpei Yahiro, Daisuke

Wakabayashi, Yasuo Takeichi, Masao Kimura,
AIP Conf. Proc. **2990**, 40009 (2023).

46. "Formation processes of paper-thin raft and coated bubble: Calcium carbonate deposition at gas-water interface",
Fumito Shiraishi, Takayuki Akimoto, Naotaka Tomioka, Satoko Motai, Yoshio Takahashi,
Sedimentary Geology **456**, 106514 (2023).
47. "Novel idea of neutron polychromator and application for reflectometry and spectroscopy",
Norifumi L. Yamada,
EPJ Web of Conferences **286**, 3009 (2023).
48. "Determination of the spacing between hydrogen-intercalated quasifreestanding monolayer graphene and 6H-SiC(0001) using total-reflection high-energy positron diffraction",
Matthias Dodenhof, Izumi Mochizuki, Ken Wada, Toshio Hyodo, Peter Richter, Philip Schadlich, Thomas Seyller, and Christoph Hugenschmidt,
Physical Review B **108**, 155438-1 (2023).
49. "Reversible structure change in graphene/metal interface by intercalation and deintercalation",
Yuki Fukaya, Shiro Entani, Seiji Sakai,
Physical Review B **108**, 155422 (2023).
50. "Neutron reflectometry in narrow-gap high-shear field for evaluating structure of adsorbed layer in fluid lubrication",
Naoki Yamashita, Tomoko Hirayama, Masahiro Hino, Norifumi Yamada,
Sci. Rep. **13**, 18268 (2023).
51. "Vapor-Induced Assembly of a Platinum(II) Complex Loaded on Layered Double Hydroxide Nanoparticles",
Tamami Morimoto, Masaki Yoshida, Ayana Sato-Tomita, Shunsuke Nozawa, Junichi Takayama, Satoshi Hiura, Akihiro Murayama, Atsushi Kobayashi, Masako Kato,
Chemistry - A European Journal **29**, e202301993 (2023).
52. "Water Vapor Condensation in Nanoparticle Films: Physicochemical Analysis and Application to Rapid Vapor Sensing",
Shinya Kano, Jin Kawakita, Shohei Yamashita, Harutaka Mekar,
Chemosensors **11**, 564 (2023).
53. "Development of transient μ SR method for high-flux pulsed muons",
Shoichiro Nishimura, Hirotaka Okabe, Masatoshi Hiraishi, Masanori Miyazaki, Jumpei Nakamura, Akihiro Koda, Ryosuke Kadono,
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **1056**, 168669 (2023).
54. "Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity of Nitrogen/Fluorine-Codoped Rutile TiO₂",
Akinobu Miyoshi, Megumi Okazaki, Kosaku Kato, Tomoki Kanazawa, Toshiyuki Yokoi, Shunta Nishioka, Shunsuke Nozawa, Akira Yamakata, and Kazuhiko Maeda,
ACS Omega **8**, 41809 (2023).
55. "Real-time observation of intermediate species in electrochemical oxygen evolution reactions on CoOx through soft X-ray absorption spectroscopy",
Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya,
Electrochemistry Communications **157**, 107627 (2023).
56. "Fast lithium intercalation mechanism at surface-modified cathodes for lithium-ion batteries",
Huangkai Zhou, Jun Izumi, Sho Asano, Kotaro Ito, Kenta Watanabe, Kota Suzuki, Fumiya Nemoto, Norifumi Yamada, Kohei Aso, Yoshifumi Oshima, Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama,
Adv. Energy Mater. **13**, 2302402 (2023).
57. "Systematic comparison of Mg K-edge XANES spectra of magnesium-bearing clay minerals and magnesium silicate hydrates: A promising tool for identifying magnesium silicate hydrate in natural sample",
Kosuke Inoue, Yuto Nishiki, Keisuke Fukushi, Reo Suma, Tsutomu Sato, Hiroshi Sakuma, Kenji Tamura, Shingo Yokoyama, Misato Shimbashi, Tomoyuki Mizukami, Kensuke Unami, Yohei Noji, Takuma Kitajima, So Fukaya, Yasuo Takeichi, Shohei Yamashita, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi,
Applied Clay Science **245**, 107152 (2023).

58. “Reassigning CI chondrite parent bodies based on reflectance spectroscopy of samples from carbonaceous asteroid Ryugu and meteorites”, Kana Amano, Moe Matsuoka, Tomoki Nakamura, Eiichi Kagawa, Yuri Fujioka, Sandra M Potin, Takahiro Hiroi, Eri Tatsumi, Ralph E Milliken, Eric Quirico, Pierre Beck, Rosario Brunetto, Masayuki Uesugi, Yoshio Takahashi, Takahiro Kawai, Shohei Yamashita, Yuma Enokido, Taiga Wada, Yoshihiro Furukawa, Michael E Zolensky, Driss Takir, Deborah L Domingue, Camilo Jaramillo-Correa, Faith Vilas, Amanda R Hendrix, Mizuha Kikuri, Tomoyo Morita, Hisayoshi Yurimoto, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hikaru Yabuta, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Shogo Tachibana, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Aiko Nakato, Akiko Miyazaki, Kasumi Yogata, Masanao Abe, Tatsuki Okada, Tomohiro Usui, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Satoru Nakazawa, Seichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Science Advances* **9**, eadi3789 (2023).
59. “Selective Acetylation of Amorphous Region of Poly(vinyl alcohol) in Supercritical Carbon Dioxide”, Takuya Matsumoto, Miyabi Yorifuji, Ryohei Hori, Mitsuo Hara, Norifumi Yamada, Hideki Seto, Takashi Nishino, *Polym. J.* **55**, 1287 (2023).
60. “The effect of structural change during the activation process on the catalysis of In/SiO₂ non-oxidative coupling of methane: An operando XAFS study”, Takahiro Wada, Upendar Kashaboina, Yuta Nishikawa, Yuki Wakisaka, Deling Bao, Satoru Takakusagi, Yuta Inami, Fumiya Kuriyama, Arnoldus Lambertus Dipu, Hitoshi Ogihara, Shoji Iguchi, Ichiro Yamanaka, Daiki Kido, Masao Kimura, Motohiro Uo, and Kiyotaka Asakura, *The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 24211 (2023).
61. “Micromechanism of Heterogeneous Reduction of Iron Ore Sinters Investigated by Synchrotron X-Ray Multimodal Analysis”, Yasuo Takeichi, Reiko Murao, Masao Kimura, *ISIJ International* **63**, 2017 (2023).
62. “Extremely efficient and stable hydrogen evolution by a Pt/NiOx composite film deposited on a nickel foam using a mixed metal-imidazole casting method”, Zaki N. Zahran, Yuta Tsubonouchi, Debraj Chandra, Tomoki Kanazawa, Shunsuke Nozawa, Eman A. Mohamed, Norihisa Hoshino, Masayuki Yagi, *Journal of Materials Chemistry A* **12**, 7094 (2023).
63. “Structure and Electronic State of Boron Atomic Chains on a Noble Metal (111) Surface”, Yuki Tsujikawa, Xiaoni Zhang, Masafumi Horio, Fumio Komori, Takeru Nakashima, Yasunobu Ando, Takahiro Kondo, Iwao Matsuda, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **22**, 1 (2024).
64. “Nanoscale dynamics of hydrogen in VO₂ studied by μ SR”, H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, Y. Matsushita, T. Ohsawa, N. Ohashi, and R. Kadono, *Phys. Rev. Mater.* **8**, 024602 (2024).
65. “Electrical Double Layer Formation at Intercalation Cathode–Organic Electrolyte Interfaces During Initial Lithium-Ion Battery Reactions”, Junpei Nakayama, Huangkai Zhou, Jun Izumi, Kenta Watanabe, Kota Suzuki, Fumiya Nemoto, Norifumi L. Yamada, Ryoji Kanno, and Masaaki Hirayama, *Adv. Mater. Interfaces* **11**, 2300780 (2024).
66. “Formation Processes of a Solid Electrolyte Interphase at a Silicon/Sulfide Electrolyte Interface in a Model All-Solid-State Li-Ion Battery”, Sho Asano, Jun-Ichi Hata, Kenta Watanabe, Keisuke Shimizu, Naoki Matsui, Norifumi L. Yamada, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, and Masaaki Hirayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 7189 (2024).
67. “What Is the Active Structure for High-Temperature Direct Dehydrogenative Conversion of Methane by the Supported NiP Catalysts—An in Situ XAFS Study”, Qing Wang, Shoji Iguchi, Ichiro Yamanaka,

- Jin Ohta, Takahiro Wada, Motohiro Uo, Daiki Kido, Masao Kimura, Kiyotaka Asakura, *Journal of Physical Chemistry C* **128**, 3242-3249 (2024).
68. “Composition dependence of crystalline and magnetic properties in Mn_{4-x}G_xN epitaxial thin films,”
Tomohiro Yasuda, Kaoru Toko, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **593**, 171813 (2024).
 69. “Reversible Modulation of the Local Environment around Metal Centers Bearing Multifunctional Carbenes”,
Yasuhiro Yamauchi, Sensuke Ogoshi, Yuta Uetake, Yoichi Hoshimoto,
Chemistry Letters **53**, upae042 (2024).
 70. “Negative muon beam status at the D-line of MUSE, J-PARC”,
S. Takeshita, I. Umegaki, M. Tampo, P. Strasser, Y. Ikedo, A. Koda, W. Higemoto, T. Yuasa, N. Kawamura, Y. Miyake, and K. Shimomura,
Interact. **245**, 38 (2024).
 71. “Finding “Trigger Sites” of Reactions Among Heterogeneous Materials from X-ray Microscopic Big Data Using Persistent Homology”,
Masao Kimura, Ipppei Obayashi, Daiki Kido, Yasuhiro Niwa, Gao Xichan, and Kazuto Akagi,
TMS 2024 153rd Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings **784** (2024).
 72. “Distinguishing Ion Dynamics from Muon Diffusion in Muon Spin Relaxation”,
Takashi U. Ito and Ryosuke Kadono,
J. Phys. Soc. Jpn. **93**, 044602 (2024).
 73. “Developments on muonic X-Ray measurement system for historical-cultural heritage samples in Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)”,
M. Tampo, Y. Miyake, T. Saito, T. Kutsuna, M. Tsumura, I. Umegaki, S. Takeshita, S. Doiuchi, Y. Ishikake, A. Hashimoto, and K. Shimomura,
Interact. **245**, 39 (2024).
 74. “Antiferromagnetic ordering and chiral crystal structure transformation in Nd₃Rh₄Sn₁₃”,
Ami Shimoda, Kazuaki Iwasa, Keitaro Kuwahara, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Motoyuki Ishikado, Akiko Nakao, Seiko Ohira-Kawamura, Naoki Murai, Takashi Ohhara, Yusuke Nambu,
Physical Review B **109**, 1 (2024).
 75. “A Three-Dimensionally Extended Metal-Organic Ladder Compound Exhibiting Proton Conduction”,
Hao Liang, Kazuya Otsubo, Yusuke Wakabayashi, Hajime Sagayama, Shogo Kawaguchi, Hiroshi Kitagawa,
Angewandte Chemie-International Edition **63**, e202400162 (2024).
 76. “Nonmagnetic Ground State in RuO₂ Revealed by Muon Spin Rotation”,
Masatoshi Hiraishi, Hirotaka Okabe, Akihiro Koda, Ryosuke Kadono, T. Muroi, Daigorou Hirai, Zenji Hiroi,
Phys. Rev. Lett. **132**, 166702 (2024).
 77. “Chemical States of Stainless Steel in nm to Several Tens of nm Region from Surface Observed by the Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy”,
Kenta Amemiya, Kaoruho Sakata,
ACS Omega **9**, 18593 (2024).
 78. “Low-temperature and high-pressure phase transitions of ionic liquid 1-decyl-3-methylimidazolium bromide”,
Hiroshi Abe, Shusei Maruyama, Yuto Yoshiichi, Hiroaki Kishimura, Daisuke Okuyama, Hajime Sagayama,
Journal of Molecular Liquids **401**, 1 (2024).
 79. “Odd-parity multipole order in the spin-orbit coupled metallic pyrochlore Pb₂Re₂O_{7-δ}”,
Yuki Nakayama, Daigorou Hirai, Hajime Sagayama, Keita Kojima, Naoyuki Katayama, Jannis Lehmann, Ziqian Wang, Naoki Ogawa, and Koshi Takenaka,
Physical Review Materials **8**, 55001-1 (2024).
 80. “X-ray magnetic circular dichroism of Mn_{4-x}G_xN epitaxial thin films confirming ferrimagnetic-ferromagnetic phase transition by nonmagnetic Ga doping”,

- Aoi Hatate, Takumi Horiuchi, Takamitsu Ishiyama, Kaoru Toko, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **597**, 171973 (2024).
81. “Organization of malonamides from the interface to the organic bulk phase”,
Cyril Micheau, Yuki Ueda, Ryuhei Motokawa, Kazuhiro Akutsu-Suyama, Norifumi L. Yamada, Masako Yamada, Sayed Ali Moussaoui, Elizabeth Makombe, Daniel Meyer, Laurence Berthon, Damien Bourgeois,
J. Mol. Liq. **401**, 124372 (2024).
 82. “Microscale hydrogen, carbon, and nitrogen isotopic diversity of organic matter in asteroid Ryugu”,
Larry R. Nittler, Jens Barosch, Katherine Burgess, Rhonda M Stroud, Jianhua Wang, Hikaru Yabuta, Yuma Enokido, Megumi Matsumoto, Tomoki Nakamura, Yoko Kebukawa, Shohei Yamashita, Yoshio Takahashi, Laure Bejach, Lydie Bonal, George D Cody, Emmanuel Dartois, Alexandre Dazzi, Gregorio Bradley De, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Cécile Engrand, Minako Hashiguchi, A.L. David Kilcoyne, Mutsumi Komatsu, Zita Martins, Jérémie Mathurin, Gilles Montagnac, Smail Mostefaoui, Taiga Okumura, Eric Quirico, Laurent Remusat, Scott Sandford, Miho Shigenaka, Hiroki Suga, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Daisuke Wakabayashi, Masanao Abe, Kanami Kamide, Akiko Miyazaki, Aiko Nakato, Satoru Nakazawa, Masahiro Nishimura, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Tomohiro Usui, Toru Yada, Kasumi Yogata, Makoto Yoshikawa, Hisayoshi Yurimoto, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Shogo Tachibana, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda,
Earth and Planetary Sciences Letters **637**, 118719 (2024).
 83. “Microscopic evaluation of spin and orbital moment in ferromagnetic resonance”,
Yuta Ishii, Yuichi Yamasaki, Yusuke Kozuka, Jana Lustikova, Yoichi Nii, Yoshinori Onose, Yuichi Yokoyama, Masaichiro Mizumaki, Jun-ichi Adachi, Hironori Nakao, Taka-hisa Arima,
and Yusuke Wakabayashi,
Scientific Reports **14**, 15504 (2024).
 84. “Real-time and operando observation of intermediates on TiO₂ photoelectrocatalysis by soft X-ray absorption spectroscopy”,
Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya,
Electrochemistry Communications **165**, 107771 (2024).
 85. “Enhancing atomic ordering, magnetic and transport properties of Mn₂VGa Heusler alloy thin films toward negatively spin-polarized charge injection”,
Z.H. Li, H. Suto, V. Barwal, K. Masuda, T.T. Sasaki, Z.X. Chen, H. Tajiri, L.S.R. Kumara, T. Koganezawa, K. Amemiya, S. Kokado, K. Hono, Y. Sakuraba,
Acta Materialia **276**, 120110 (2024).
 86. “Microwave-enhanced catalytic conversion of fatty acid ester to olefins by Na-ZSM-5”,
Shunsuke Ota, Jun Fukushima, Ken’ichi Kimijima, Masao Kimura, Noriyuki Igura, Noriyasu Tezuka, Takashi Sato, Hisahiro Einaga, Shuntaro Tsubaki,
Chemical Engineering Journal **497**, 154737 (2024).
 87. “Mesoscale mechanism of damage in fracture process zone of CFRP laminates simulated with triaxial stress state-dependent constitutive equation of matrix resin”,
Sota Oshima, Yuji Seryo, Masao Kimura and Masaki Hojo,
Composites Science and Technology **257**, 110837 (2024).

CIQuS 研究会「量子ビームを用いた食品科学」

日時：2024 年 3 月 8 日 10:00-14:30

場所：水戸市民会館 中会議室 303

オンラインでの聴講も可能

<プログラム>

10:00-10:15	開催趣旨	高エネルギー加速器研究機構 山田悟史
10:05-10:55	中性子反射率法を活用した食品科学研究	高エネルギー加速器研究機構 山田悟史
10:55-11:45	放射光イメージング技術を活用した食品科学研究	高エネルギー加速器研究機構 三木宏美
11:45-12:45	休憩	
12:45-13:35	X 線 / 中性子小角散乱法を利用した牛乳の研究	高エネルギー加速器研究機構 高木秀彰
13:35-14:25	SPring-8 における食品科学研究	高輝度光科学研究センター 伊藤華苗
14:25-14:30	閉会挨拶	高エネルギー加速器研究機構 山田悟史

CIQuS 研究会「マルチプローブ、マルチスケールで見る 金属材料の破壊メカニズム」

日時：2024 年 3 月 8 日 10:00-14:30

場所：水戸市民会館 中会議室 304

オンラインでの聴講も可能

<プログラム>

13:00-13:10	開催趣旨 丹羽尉博（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）
13:10-13:50	中性子、X 線、電子線から見た金属中の転位運動、転位 増殖 佐藤成男（茨城大）
13:50-14:30	マルチプローブによる非破壊測定を活用したアルミニウム 合金 のスポール破壊評価の試み 川合伸明（防衛大）
14:30-14:45	休憩
14:45-15:25	放射光を用いた時間分解計測による金属破壊メカニズム の解明 丹羽尉博（高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所）
15:25-16:05	時間分解 X 線回折法を使った衝撃波による金属組織微 細化過 程の直接観測 一柳光平（高輝度光科学研究センター）
16:05-16:30	総合討論

装置名	仕様	設置場所	担当者	連絡先
デイスレ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 112 号室	本田孝志	takhonda @ post.kek.jp
X 線発生装置 + 4 軸回折計	回折計 : BL-4C と同等 (https://www2.kek.jp/imss/pf/apparatus/bl4c.html)	先端計測開発棟 102 号室	中尾裕則	hironori.nakao @ kek.jp
X 線発生装置 + 4 軸回折計	回折計 : BL-4C と同等 (https://www2.kek.jp/imss/pf/apparatus/bl4c.html)	PF 光源棟側室 A14	中尾裕則	hironori.nakao @ kek.jp
真空紫外領域分光測定装置	分光計器 真空紫外分光光度計 KV-201B	中性子中間子ビームライン制御棟 レーザークリーンルーム内	下村浩一郎	ksimomu@post.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