

KEK Progress Report 2025-3

© 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 2024

目次

卷頭言 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 | 11 |
| #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 | 16 |
| #04 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態 | 18 |
| #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 | 21 |
| #06 触媒反応の動的挙動の観察、働く触媒粒子を働くために | 23 |
| #07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測 | 25 |
| #08 高性能二次電池内の伝導 / 拡散パスの可視化 | 28 |
| #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） | 35 |
| #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 | 42 |
| マルチ量子ビームで明らかにする牛乳カゼインミセルの内部構造 | 44 |
| 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 | 46 |
| ミュオニウムとポジトロニウムの生成・拡散機構の研究 | 47 |
| 論文リスト | 49 |
| 研究会・セミナー | 58 |
| 共用装置一覧 | 64 |

巻頭言

早いもので、量子ビーム連携研究センター (Center for Integrative Quantum Beam Science; CIQuS) は、2024 年度末で発足から 5 年となります。当初から活動の柱としてきた、「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 つの取り組みは、少しずつではありますがそれぞれ進展しており、スタッフおよびユーザーのマルチプローブ利用研究の発展に貢献できているのではないかと思います。

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。最近では特に、これまで X 線を使っていたユーザーを中性子実験へと誘導するケースが増えているのが特徴です。MLF のトラブルによる運転停止の影響もあり、2024 年度に実施したトライアル実験は 13 件でしたが、課題採択等の準備が整って実験の実施を待っているものも多く、今後もマルチプローブ利用研究の拡大が期待されます。

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。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、関連する研究プロジェクトによる外部資金獲得も増えてきました。今後も、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精力的に実施していきます。

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、2023 年度からは低速陽電子実験施設の博士研究員として、さらに 2025 年 1 月には放射光科学第一研究系の特別助教として採用されました。CIQuS での経験を大いに活かして、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。2024 年度末までに、AHMED さんを含めて 5 名の CIQuS 博士研究員が「卒業」し、それぞれ新しい立場で活躍しています。また、2025 年度には新たに 3 名の博士研究員の採用が決まっています。今後も引き続き、物構研ならではのマルチプローブ人材を育成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、2024 年度までの合計として、それぞれ 5 件、7 件の申請がありました。なお、スタンダードタイプに申請された 7 件のうち 4 件は、発掘型共同利用を実施したのちに課題申請に至ったもので、ユーザーのマルチプローブ利用研究の拡大に貢献した例と言えます。マルチプローブ課題は、有効期限（エキスパートタイプは 3 年、スタンダードタイプは 1 年）の間に複数のプローブで実験を行うための課題ですが、それだけではマルチプローブ利用研究を効率的に進めることはできません。そこで CIQuS では、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。

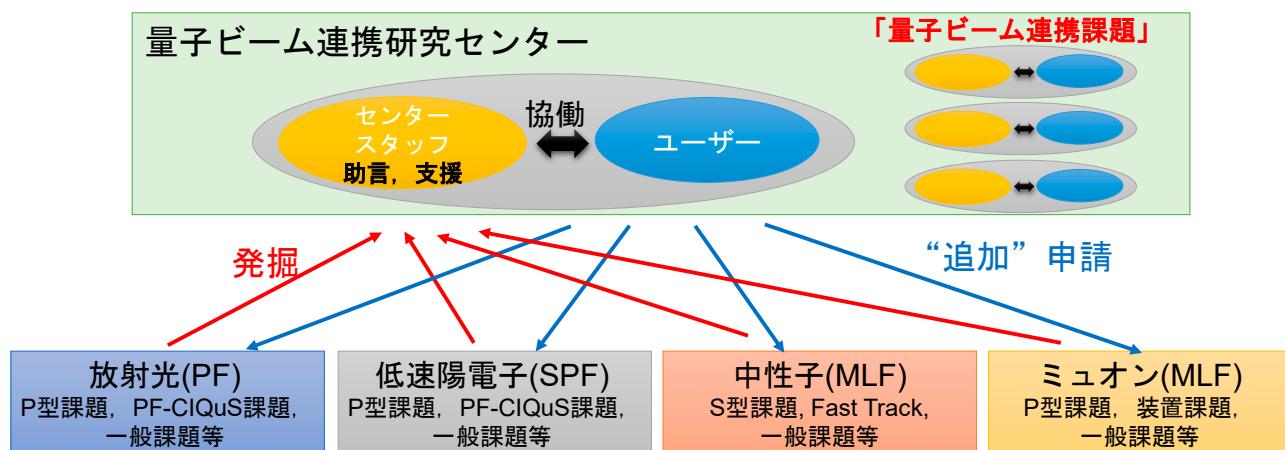
発足から 5 年目を迎えた CIQuS の活動をまとめた CIQuS 年報 2024 を是非ご覧いただき、引き続きご指導・ご協力のほど、よろしくお願ひいたします。



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。

2024 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。2024 年度も昨年度に引き続き、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なっており、中性子利用に対するハードルが下がりつつあります。

| 利用中の実験手法 | 新規に利用する実験手法 | 状況 |
|----------|---------------|-------------------------------|
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施(4日) |
| 中性子全散乱 | X線回折 | PF 実験実施を検討 |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施(1日) |
| X線回折 | 中性子反射率, 軟X線吸收 | MLF 実験実施(6.5日) PF 実験実施予定 |
| X線小角散乱 | 中性子反射率 | PF 実験実施(1日) MLF 実験実施予定 |
| X線小角散乱 | 中性子反射率 | PF 実験実施(1日) MLF 実験実施(3.5日) |
| X線 | 中性子反射率 | MLF 実験実施予定 |
| 軟X線吸收 | 中性子小角散乱 | JRR-3 実験実施(1日) |
| X線小角散乱 | 中性子小角散乱 | PF 実験実施(1日) 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 | MLF 実験実施(2日) |
| 中性子反射率 | 軟X線吸收 | PF 実験実施予定(1日) |
| 軟X線吸收 | 中性子反射率 | MLF 実験実施予定(1日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施予定(4.5日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施(3日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施(2日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施予定(3日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施(2日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施予定(0.5日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施予定(2日) |
| X線回折 | 中性子全散乱 | MLF 実験実施予定(3日) |
| 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(2日) |

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、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、2024 年度までに 5 名が在籍しました。2025 年度から新たに 3 名を採用する予定です。

| 氏名 | 職位 | 着任時間 | 受入教員 | 参加プロジェクト |
|---------------|-------|-------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------|
| AHMED Rezwan | 博士研究員 | 2020 年 11 月 1 日～ 2023 年 3 月 31 日 | 和田 健 | 機能性原子層状物質の原子配列と電子状態 (PL: 和田 健) |
| FAN Dongxiao | 博士研究員 | 2021 年 4 月 1 日～ 2024 年 3 月 31 日 | 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) |
| 大下 宏美 | 博士研究員 | 2021 年 4 月 1 日～ 2024 年 3 月 31 日 | 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) |
| DEY, S. Kumar | 博士研究員 | 2023 年 12 月 1 日～ 2024 年 6 月 7 日 | 佐賀山 基 | 強相関系物質の交差相関物性・巨大応答の動作原理の解明による次世代デバイス開発指針の構築 (PL: 佐賀山 基) |
| 三木 宏美 | 博士研究員 | 2024 年 4 月 1 日～ 2024 年 4 月 30 日 | 山田 悟史 | 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) |

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。2024 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。

2024 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へ向けた物性研究 | | |
| 3 | 超高速・超低消費電力の情報通信デバイス開発へ向けたスピントロニクス材料のマルチプローブ表面・界面観察 | 雨宮 健太 |
| 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、動かない触媒粒子を動かせるために | 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 | 幸田 章宏, 反保 元伸 |

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。2024 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。

2024 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 |
| 神田 聰太郎 | ミュオニウムとポジトロニウムの生成・拡散機構の研究 |

#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

プロジェクトリーダー：小野 寛太

「材料は不均一である」といっても、その不均一性にはナノメートルからセンチメートル以上までさまざまなスケールのものがあり、それぞれに材料の由来や製法に依存したり、機能発現の役割を担ったりしている。それらを統合的に分析するのがマルチスケール解析であるが、そこには常に「木を見て森を見ず」となりうる代表性の問題が存在する。これを解決するひとつの方法は高い分解能で広い視野を観察することであり、どのような顕微観察手法でも共通して高分解能化、あるいは高速化／広視野化といった方向で技術発展が進んでいる。

我々は、マルチスケールな解析が可能な高分解能・広視野で材料の化学状態を可視化できる手法のひとつとして、2次元全視野X線吸収分光イメージング（イメージング XAFS）の多画素化に取り組んできた [1]。この手法では、単色化したX線を試料に入射して透過像を観察する。XAFSスペクトル情報は、X線エネルギーを変化させて多数の像を取得することによって得る。これにより、ギガピクセルの顕微分光、すなわち 10^9 本のスペクトルを含むデータを現実的な時間内で取得することに成功した。一方でデータは必然的に膨大なものとなり、大量のデータを (i) どのように効率よく測定するか、(ii) どうやって解析するか、という課題が生じている。これらの課題について、データベースと統計的な考察に基づいた解決法を提案した。

大量のデータを効率よく測定する合理的な方法

XAFSスペクトルから化学状態を解釈するので、「効率のよい計測」とは結局のところ「化学状態を解釈するのに十分で、なるべく少ないエネルギー点数での計測」になる。我々は、すでに

機械学習手法を用いて測定点を適応的に決定する方法を提案している [2]。これにより不確実性の高い＝情報が多い点を効率的に測定することが可能になった。しかし現実的には、X線エネルギーを決定する分光器を決まった方向にスキャンしたい、などの実験的な制約によって、測定点を事前に決定しておきたいという需要がある。

XAFSスペクトルは、光イオン化とそこから生じる二次過程という物理的な理由により、ある程度決まった形を有している。経験豊富な研究者はスペクトルの形状をある程度知っているので、情報が多い（であろう）エネルギー点を集中的に測定するような実験計画を立てることができる。これを模擬するために、Fe K端を例にとて XAFSスペクトルのデータベース [3] から「測定しうるスペクトル」の確率分布を形成した。ある測定エネルギー点のセット x_m に従って測定が行われたときに、スペクトル f をどの程度正しく解釈できるかを、以下の関数で評価する。

$$U_e(x_m) = \int dy_m \int df U(f, x_m, y_m) N(y_m | f_{x_m}, \text{diag}(\sigma_{x_m}^2)) p(f)$$

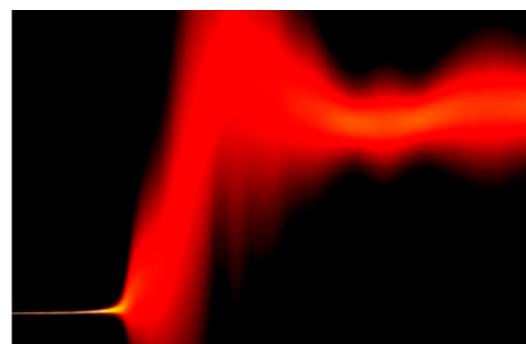


図 1: Fe K端 XAFSスペクトルの確率分布 [4]。

シミュレーション上は、データベースから取り出したスペクトル f に正規分布ノイズ N を乗せ、 x_m に従って測定点 y_m が得られる。 $U(f, x_m, y_m)$ は、 y_m からガウス過程回帰を行ったスペクトルと真のスペクトル f との二乗誤差の期待値とした。これが小さいほど、真のスペクトルを正しく解釈できることになる。 U_e は測定点を増やせば増やすほど下がるので、 U_e を最も下げるような測定点を追加していくことで、与えられた点数のもとで最も効率のよい測定エネルギーのセットを求めた。その例を図 2(a) に示す。スペクトル確率分布（図 1）と見比べると、吸光度の分散の小さいプリエッジを除いたおおむね 7110 eV 以上の領域を集中的に測定していることがわかる。図 2(c) は各測定点数でのガウス過程回帰と真のスペクトルとの期待二乗誤差であり、図 2(b) の等間隔測定と比べて 70% 程度の点数で同程度の情報が得られている。すなわち、測定点数を 3 割程度削減できることになる。

ガウス過程回帰の性質を利用し、 U_e を回帰結果が真のスペクトルからどの程度ずれるかを表すバイアスと、回帰結果がどの程度ばらつくかを表すバリアンスとに分解した。その結果を図 3 に示す。測定点が少なければ、真のスペクトルを推定するのに情報がじゅうぶんでないでバイアスの寄与が大きい。測定点が多ければ推定スペクトルは真のスペクトルの近傍に集まるので、バリアンスの寄与が勝る。このように

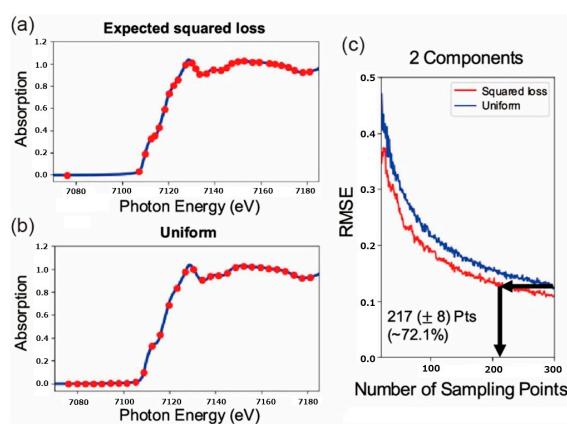


図 2: Fe K 端 XAFS スペクトルにおける (a) 最適な 30 測定点、および (b) 等間隔測定点。(c) 期待二乗誤差の測定点依存性 [4]。

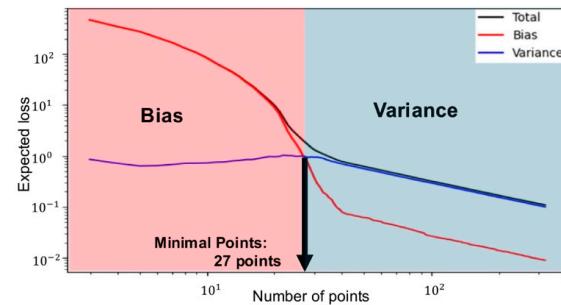


図 3: 期待二乗誤差のバイアス-バリアンス分解 [4]。

考えると、バイアスとバリアンスの寄与が逆転する点が最も効率のよい点数を与えると考えることができ、Fe K 端の例では 27 点と求まった。これは偶然にも実験研究者が効率のよい X 線顕微分光の測定において設定した例 [5] に非常に近く、別の見方をすれば、スペクトルデータベースに基づいた統計的な処理が実験研究者の経験をうまく捉えていると言える。

人の手によらず見落としのない高速な解析

次に、大量のスペクトルデータの解析を取り扱う。不均一な実材料において、そこに存在するスペクトルの成分を標準スペクトルとしてあらかじめ決定することができれば現実的な時間で解析を行うことができるが、一方で未知の成分を見落してしまうことになる。あらかじめ成分を決定できないスペクトルの分類、すなわち教師なし学習の手法としては、たとえば k-means 法などが知られている。しかし、これらの手法でギガピクセル級のデータを扱うには、計算量が多すぎるという問題がある。また、多くの場合未知成分は材料全体のごくわずかな領域に存在するが、データ全体での分類誤差を最小化する k-means 法などの手法では、全体に対する寄与の小さい微小領域の情報は無視される傾向にある。以上のことから、実材料の大量スペクトルデータを解析するには、高速かつ未知な微小成分の見落としのない解析手法が必要である。我々は、スペクトルデータベースが測定しうるスペクトルを網羅しているならば、データベースから分類器を作り出すことができると考えた。2 本のスペクトルがどれだけ一致

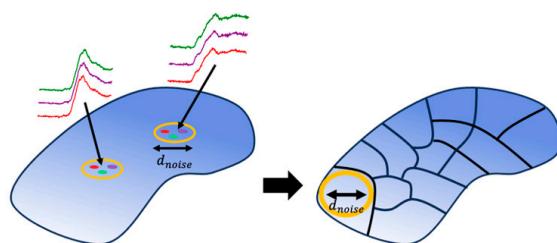


図 4: 測定ノイズ程度のサイズでスペクトル空間を分割する手法 [6]。

しているかは、たとえばコサイン類似度として定義できる。データのノイズ量は測定結果からわかっているので、ある 2 本のスペクトルがノイズ幅程度未満に似ていれば同じスペクトルとして分類し、ノイズ幅程度よりも異なるならば別のスペクトルとして分類できる。データベーススペクトルをアンカーとし、ノイズ量程度のサイズでスペクトル空間をボロノイ分割することで、分類器を生成した（図 4）。そのままでノイズ等の影響を受けて非常に雑多な分類結果となるが、画像を取得する顕微分光法のデータであることを活かして隣接ピクセルの情報を補完するフィルタリングを行った。

鉄焼結鉱のイメージング XAFS データに対して適用した例を図 5 に示す [6]。450 メガピクセルが個々にもつスペクトルが、作成した分類器によって 57 のクラスターに分類された。解析に要した時間は 20 時間程度であり、測定に要した時間未満である。クラスターごとのスペクトルに対して、実験的に生じるスペクトルの変形などを考慮した人の手による解釈を行い、最終的に 5 個の成分に分解できると結論づけ

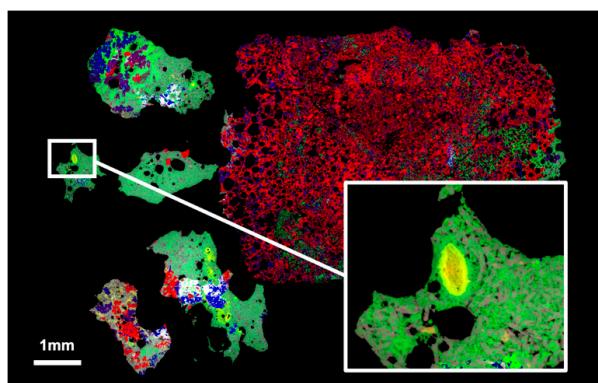


図 5: データベースから作成した分類器による鉄焼結鉱のイメージング XAFS 結果の分類 [6]。各色が分類された個別のクラスターを表す。

た。注目すべきは図中に黄色で示された成分である。この領域を SEM-EDX で元素分析を行ったところ Mg を多く含む領域であるとわかり、最終的にマグネシオフェライトであると判断した。この領域は全体のわずか 0.5% のピクセルにのみ存在する。すなわち、人があらかじめ成分を与えることなくギガピクセル級のスペクトルデータを分類し、特徴的なスペクトルを有する微小領域を見落とさずに検出することに成功したといえる。

展望

以上のように、未知の成分を含みうる不均一な材料のマルチスケール分析を想定して、大量のデータを効率よく測定する手法、および微少な特徴を見落とすことなく高速に解析する手法を開発した。最近、データ科学の観点からさまざまな分光データのデータベース蓄積が進められている。また、本研究では実測スペクトルのデータベースを用いたが、理論計算などを用いることもできる。以上のことから、本手法の考え方方は、可視光のラマン顕微鏡など放射光以外も含めたさまざまな顕微分光法に適用可能であると考えられる。

引用文献

- [1] Y. Takeichi, Y. Ito, Y. Niwa, M. Kimura and K. Ono, XXVI IUCr Congress (2023).
- [2] T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada and K. Ono, *npj Comp. Mat.* **4**, 4 (2018).
- [3] M. Ishii, H. Nagao, K. Tanabe, A. Matsuda and H. Yoshikawa, “MDR XAFS DB”, Materials Data Repository, National Institute for Materials Science (2021).
- [4] Y. Ito, Y. Takeichi, H. Hino and K. Ono, *Mach. Learn.: Sci. Technol.* **6**, 025037 (2025).
- [5] Y. Takeichi, R. Murao and M. Kimura, *ISIJ Int.* **63**, 2017 (2023).
- [6] Y. Ito, Y. Takeichi, H. Hino and K. Ono, *Sci. Rep.* **14**, 22549 (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でき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

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。

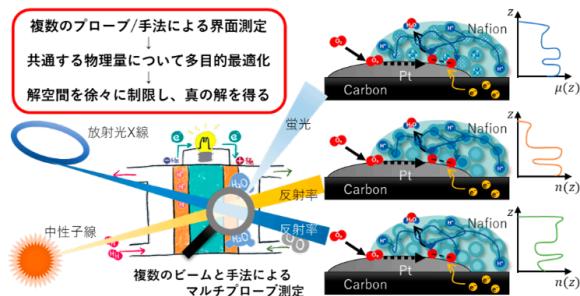


図 1: 軟 X 線反射率・深さ分解吸収分光と中性子反射率の組み合わせによるデータ解析の模式図

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指す。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 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で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

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。

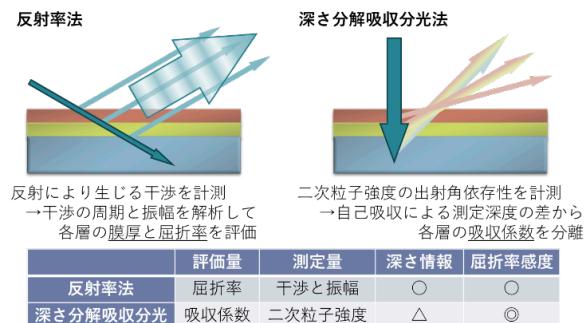


図 2: 反射率法と深さ分解吸収分光の相補性

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 が装置の概要で、 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、これを実現するための試料容器を開発中である。この容器は、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ており、かつビームパスを約 50 mm に抑える設計としている。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、ペルチエ素子で 100°C まで加熱可能な試料ステージを備えている。今年度は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を購入し、オフラインでの動作試験を経て、実際にビームを通すことに成功した。ただし、本格的に測定するための自動化については未実装で、来年度はモーター駆動とシリコンドリフト検出器による計測が連動させられるよう、ソフトウェアの開発を行う計画である。また、気液界面において全反射吸収分光を行うための試料環境についても整備を進めており、今年度は試料容器の

プロトタイプを作成した。こちらについても、来年度にR&Dを行い、本格的な測定を目指す計画である。

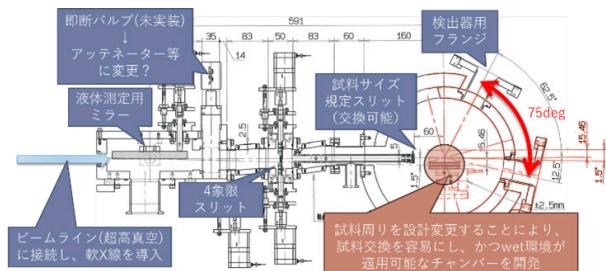


図3: SOFIA-SX の概略図

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う作業が必要となる。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、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) を購入するなど、再製作の準備を進めている。一方、製作済みのミラーを用いた光軸調整に関する R&D も進めており、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ている。今年度は具体的にどのよ

うな経路を通せば試料位置でビームを集光させられるか、具体的なパラメーターを決めるためのビーム調整を製作済みの実機で検証すると共に、実際に反射率測定を行い、1MW のビーム強度であれば 3 分程度の時間刻みで $Q < 2 \text{ nm}^{-1}$ の広い Q 領域にて時分割測定が可能であることを確認した。この成果は現在論文としてまとめている最中で、来年度はこの結果に基づき最終版のミラーの製作に取りかかる予定である。

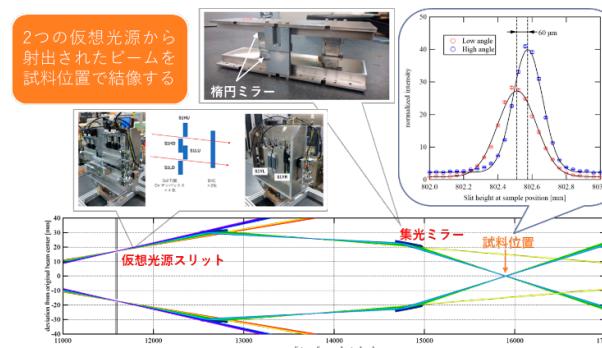


図4: 中性子反射率計 SOFIA で行う多入射反射率法の概略図

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变であるが、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

フィッティングパラメーターとなってしまう。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。

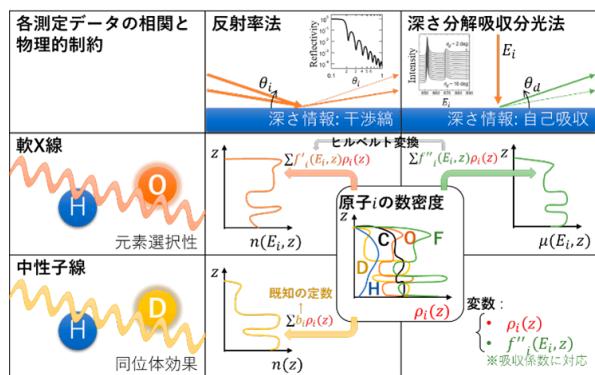


図 5: 軟 X 線反射率・深さ分解吸収分光と中性子反射率の関係図

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。そこで本プロジェクトでは、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。今年度はこれらを統一的に解析することを試みたが、別々の装置、別々の分解能で測定したデータを組み合わせて解析することは難しく、今のところ成功していない。現在開発中の反射率計が本格的に稼働すれば、まとまったデータ取得が可能になる見込みであり、引き続きそのための準備を行っていく計画である。

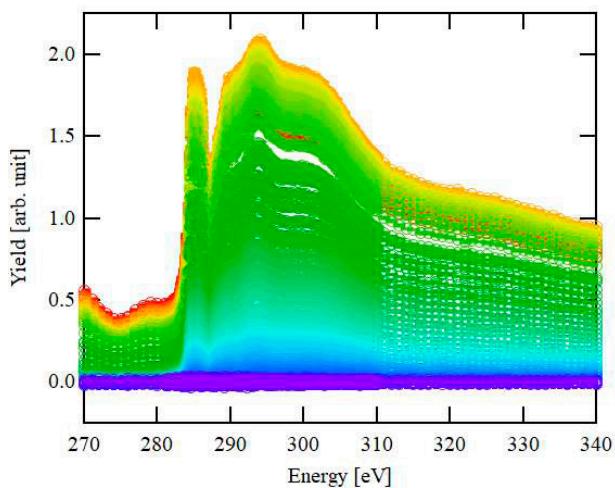


図 6: PS/PVPA/Si 基板による軟 X 線深さ分解吸収分光スペクトル

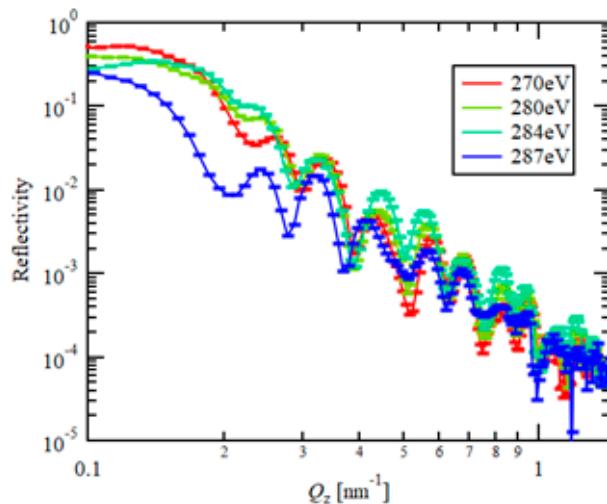


図 7: PS/PVPA/Si 基板による軟 X 線反射率スペクトル

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へ向けたスピントロニクス材料のマルチプローブ表面・界面観察

プロジェクトリーダー：雨宮 健太

情報化社会においてますます重要になる超高速・超低消費電力の情報通信デバイスの開発において、電子の電荷の自由度だけではなくスピノ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ノ状態を、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）によって、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。

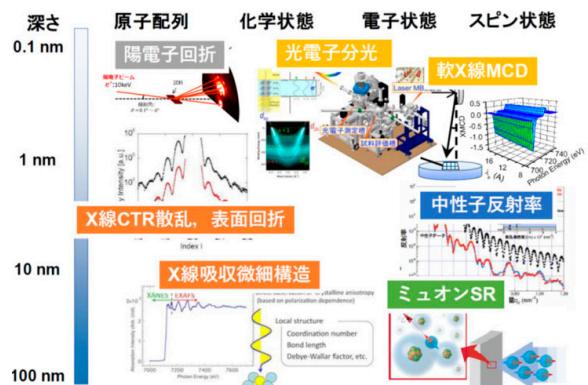


図 1: マルチプローブを用いたマルチ深さスケール、マルチ観点の表面界面観察

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っています。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、電圧を印加した状態で測定した軟 X 線 XAS の結果を示します。標準スペクトルを用いた解析の結果、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（模式図では酸化された部分を Co₃O₄ と表記）、および電圧の印加によって Co の化学状態はほとんど変化しないことがわかりました。

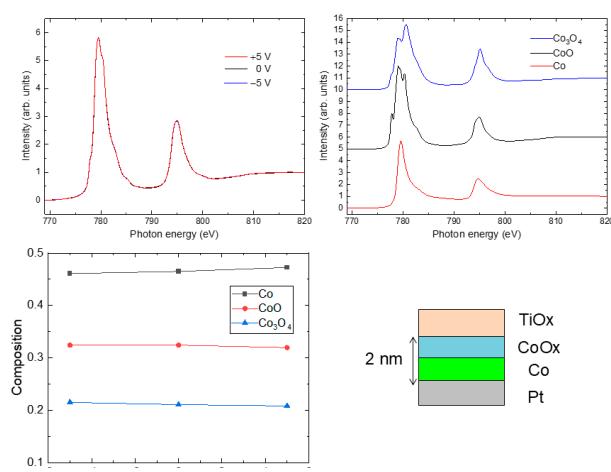


図 2: Co L 吸収端軟 X 線 XAS による Co の化学状態の観察 (PF BL-16A)

次に、CoOx/Co 薄膜の磁気モーメントの深さ方向の分布とその電圧依存性を調べるために、同じ薄膜に対して偏極中性子反射率 (PNR) の測定を行いました (図3)。元素ごとの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]、観察対象である磁性層が、比較的厚い膜 (本研究では 15 nm 程度の TiOx 層) に覆われている場合には、得られるデータに含まれる異なる深さからのシグナルの比を変化させることが難しいために、深さ分解能が大きく低下します。このような場合にも、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]。薄膜の面内方向に、弱い磁場 (200 Oe) と強い磁場 (10 kOe) を印加した状態で測定を行った結果、弱い磁場では偏極シグナル (中性子の偏極による反射率の差) 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シグナルが得されました。PNR のシグナル強度は、磁気モーメントの面内方向成分を反映するので、この結果は、弱い磁場では磁気モーメントが磁場の方向 (面内方向) 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。

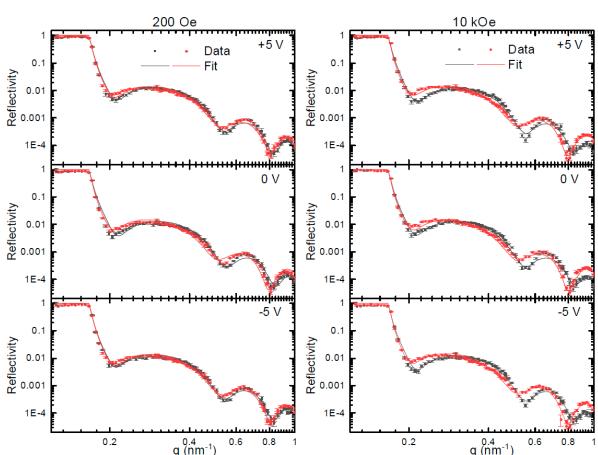


図3: 偏極中性子反射率を用いたCo薄膜の磁気モーメントの面内成分の観察 (MLF BL17 SHARAKU)

まだ予備的な解析の段階ですが、PNR のフィッティングによって得られた磁気モーメントの大きさを図4に示します。強い磁場を印加した場合、予想通り全ての磁気モーメントは磁場の方向に向き、電圧による変化はほとんど見られません。一方、弱い磁場の場合には、Co の磁気モーメントは負の電圧を印加した方が大きいのに対し、CoOx の磁気モーメントは (絶対値としては小さいですが)、正の電荷を印加した方が大きくなるという、興味深い結果が得られました。

さらに、同じ試料に対して軟 X 線 MCD を測定した結果、定性的には PNR と矛盾しない結果が得られました。現在、軟 X 線 XAS, MCD および PNR で得られた結果を相補的に利用することで、電圧印加による磁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。

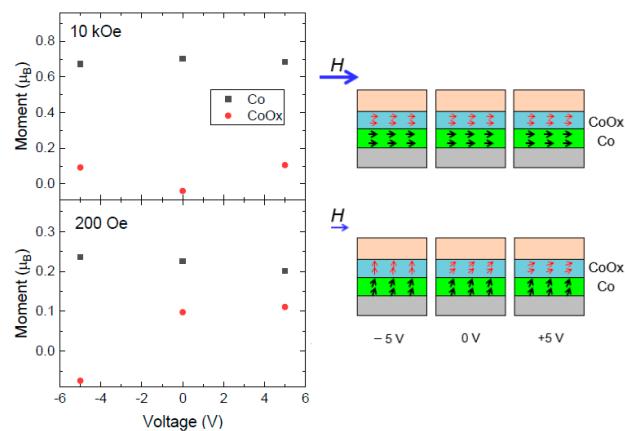


図4: 偏極中性子反射率データの解析結果

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、表面構造解析手法である陽電子回折と、電子状態の観測手法である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」の両面から表面や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、最表面から3-4原子層までの浅い領域のみをプローブするため、この領域の原子配列の高精度決定が可能である。

開発が先行したすれすれ入射の全反射高速陽電子回折 (total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD, トレプト) [1] では、過去10年以上にわたり表面構造解析に関する多くの共同利用の成果が得られてきた。TRHEPDは、反射高速電子回折 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) の陽電子版で、10 keV程度のエネルギーの陽電子をすれすれの視射角で入射する回折実験手法である (図1上)。TRHEPDでは、RHEEDにはない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。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が変わり、視射角0°から6°程度の範囲で最表面から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]。この手法は試料表面に対して20 eV - 300 eV程度で垂直入射して後方散乱によって得られる回折パターンを観測する手法で、低速電子回折 (Low-energy electron diffraction, LEED) の陽電子版である (図1下)。LEPDは最表面から3-4原子層までの領域に感度があり、かつ多重散乱

TRHEPD

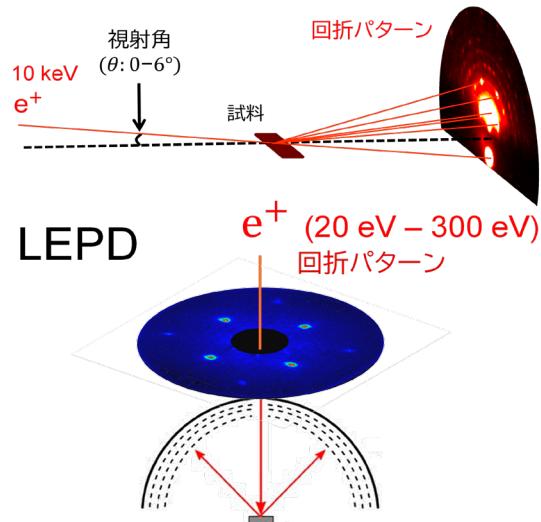


図1: 全反射高速陽電子回折 (TRHEPD) 実験と低速陽電子回折 (LEPD) 実験の概念図

が少ない。陽電子は電子との交換相互作用が無いため、原子散乱因子がX線並に単純で、理論と実験の一致が良いと提言されている [3]。近年微小表面領域の観測ニーズが高まっており、例えば角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 実験では顕微的装置開発が急速に進展している。陽電子回折においても、微小領域観測のためには、垂直入射による回折手法の開発が重要である。

物質構造科学研究所の低速陽電子実験施設では、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回折パターンの観測が実現した [4]。開発当初は1枚の回折パターンの取得に数時間要したが、本プロジェクトによるその後のビーム輸送効率の改善と試料作成および観測環境の刷新により、最近、金属表面において1回折パターンを1分で取得できるまで測定効率が向上した [5]。図2は、171 eV入射において観測されたCu(001)表面からのLEPDパ

ターンである(蓄積時間 1 分)。ビーム径は半値全幅で 1.5 mm とまだ太いが、構造解析に必要となる 100 枚以上の回折パターンの観測が 2 時間程度で完了する。これにより高精度表面構造解析が可能となり、単純金属表面で検証を開始した。

新しく開発した LEPD 実験ステーションでは、LEPD と ARPES 実験に対応した試料ホルダ(オミクロン型試料ホルダ)と超高真空搬送容器が使えるようになっている[5,6]。LEPD 実験ステーションで作製し観測した試料を同ステーションで再生浄化した後、超高真空搬送容器により清浄表面を保ったまま乗用車で同じ KEK つくばキャンパスの放射光実験施設(PF)まで運搬し、BL-13B の ARPES 実験により実際にデータが得られるこれを確認した[5]。図 2 (b) はこのようにして得られた ARPES の実験データである。

この LEPD と ARPES によるマルチプローブ実験を実現するために、以下の試料マニピュレータと図 3 に示す試料ホルダを開発した。

LEPD 実験ステーションは、試料準備チャンバと LEPD 測定チャンバから構成されている。試料準備チャンバでは LEED およびオージェ電子分光(AES)の測定も可能である。

各チャンバにはコンパクトな試料マニピュレータを備えている。LEPD 観察チャンバのマニピュレータは、ロッドに垂直な平面内の x、y 軸方向に ± 12.5 mm (精度 0.005 mm)、ロッド軸方向 (z 軸方向) に 100 mm (精度 0.1 mm) の移動が可能である。試料調製チャンバ側のマニピュレータも同様の機構を持ち、チャンバ上部の試料調製空間と下部の LEED/AES 観察空間の両方への移動に対応できるよう、可動範囲は上下 200 mm となっている。両マニピュレータは垂直軸まわりに 360° 回転(角度精度 0.05°)が可能で、試料の傾斜角は $\pm 2^\circ$ (精度 0.078°) まで調整できる。

準備チャンバ側のマニピュレータ先端の試料プレートレシーバには、ロッド上端のフィードスルーからの配線により、最大 18 A までの通電

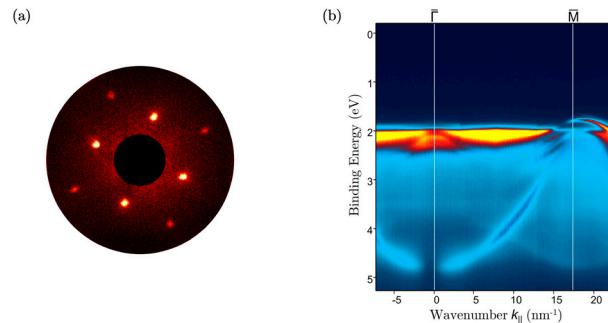


図2: (a) Cu(001) における 171 eV の LEPD パターン。(b) Cu(001) の ARPES の実験データ。(文献[5]より転載)

加熱が可能である。配線はロッドの回転に追従する構造である。試料レシーバの電極はスプリング機構により試料ホルダの電極を保持する。

LEED および LEPD 測定時には、試料を -180°C 以下に冷却し、Debye-Waller 因子で表される原子の熱振動による回折強度の減少を抑える。マニピュレータは液体窒素(LN₂)導入用の中空ロッド構造となっており、内部のステンレス管を通して供給される LN₂ がロッド底部の無酸素銅ブロックに直接接触し、そこに取り付けられた試料レシーバを効率よく冷却する。LEPD 測定チャンバのマニピュレータでは試料の温度が室温から 15 分程度で -180°C に到達する。

試料ホルダは、2 つのモリブデン(Mo) 製ブロック上に試料を固定し、タンタル(Ta)ねじで Mo プレートにより保持する構造である。ビーム照射領域は 4.5 mm × 5 mm で、最大 4.5 mm × 12 mm、厚さ 1.5 mm までの試料に対応できる。Mo ブロックと試料プレートの間にはサファイア板と金(Au)シートを介在させ、電気的に絶縁しつつ熱伝導を確保できるようになっている。2 つの Mo ブロックのうちの任意の片側のサファイア板をタンタル(Ta)板に交換することも可能である。これにより、マルチプローブ実験を行う場合の相手先の仕様にあわせて、試料電位を接地から浮かせた状態、あるいは接地した状態での通電加熱と測定が可能である。

Ar⁺スパッタ処理時は、試料電位を接地から浮かせた状態で、Mo ブロックとチャンバ間の電

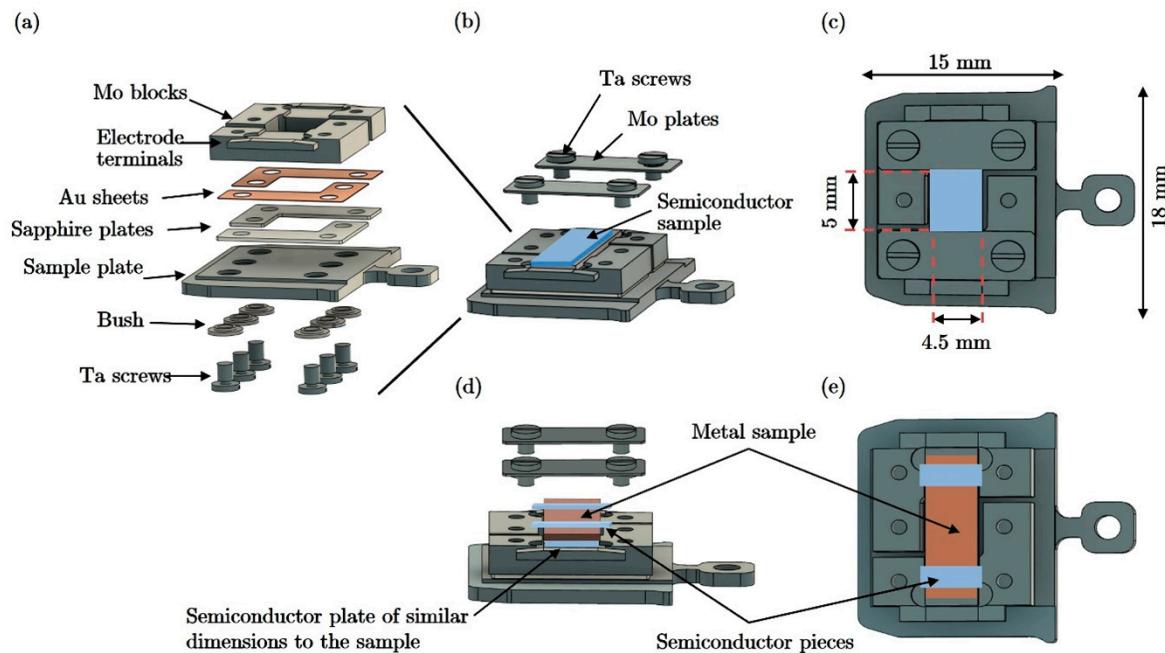


図3: 低速陽電子実験施設におけるLEPD実験ステーション(SPF-A4)と、放射光実験施設におけるARPES実験ステーション(BL-13B)の両方に互換な試料ホルダ。1200°Cまでの通電加熱(半導体試料の場合)と迅速な冷却を両立している。(文献[5]より転載)

流を電流計で測定しながら最適な位置・角度を決定する。その時に得られた最適位置・角度の値を記録することで、以後はその最適位置・角度を再現することで電流計で測定することなくスパッタ処理を行うことができる。

試料準備チャンバにおけるLEED/AES測定時は、試料ホルダはフィードスルーを介したチャンバ外部で接地する。通電加熱をしないLEPD測定チャンバでは、チャンバ内部で試料ホルダがマニピュレータロッドを介して接地されている。

半導体試料はMoブロック間に電流を直接流することで最大1200°Cまで加熱できる。金属試料の場合は半導体板を介した間接加熱を行い、下側の半導体板および上下の半導体片を通して電流を流す構造とすることで、金属試料両端の半導体部で抵抗加熱を生じさせる。これは金属試料のたわみを防ぐ支持体としても機能する。

今後このシステムを利用したLEPDによる表面原子配列の精密決定とARPESによる電子状態の観測の両輪による研究を展開してゆく予定である。

引用文献

- [1] Y. Fukaya et al., *J. 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] R. Ahmed et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1073**, 170270 (2025).
- [6] M. Kitamura, et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **3010**, 012149 (2025).

#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、ミュオンスピントルーピング）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。さらに、マルチプローブの活用を促進するために、「大型ピクセルアレイ型検出器を用いた放射光X線回折実験のための環境整備」も行っている。

フラストレート磁性体における非自明な磁気秩序状態の解明は現代の物性物理における中心的なテーマの一つであり、これまで放射光X線回折や中性子散乱を用いて研究を行ってきた。具体例として、幾何学的なフラストレーションに強いスピントルーピング相互作用が導入された系に関する研究を紹介する[1]。希土類金属間化合物DyAuGeの三角格子中の4f電子の準四重縮退状態($S_{eff} = 3/2$)から生じるキャント反強磁性基底状態を、DyのL3端近傍の放射光共鳴磁気X線回折を用いて明らかにした。磁気モーメントと電気四重極モーメントは密接に連動しており、反強誘電性電気四重極(AFQ)秩序によって磁気-双極子の非平行配列が誘起される。AFQ秩序は面内磁場によって抑制され、コリニアなアップアップダウン磁気状態へのメタ磁性転移につながる。これらの発見は、 $S_{eff} > 1/2$ のフラストレート三角格子系における非自明な磁気状態の出現に関する洞察を与えてくれる。

本プロジェクトではCIQuSで導入した大型ピクセルアレイ型検出器 PILATUS3 S 1Mについてマルチプローブ研究のための環境整備を進めている。読み取り時間が短くシャッターレス測定が可能になり、Insitu測定や連続三次元計測などに威力を発揮している。これまでにBL-8Bにおいて検出器位置を広く電動制御できる回折計を開発し、低次元有機金属錯体の散漫散乱等について研究を行ってきた。さらに垂直偏光X線が利用可能なBL-14Aにおいても同様に整備を進め、現在はモノクロメーター等の光学系の改修を行っている。成果の具定例として阿部G(防衛大)により実施された時間分解放射光実験の結果を示す(図2[2])。単成分の1-デシル-3-メチルイミダゾリウムナイトレート([C₁₀mim][NO₃])イオン液体において、冷却/加熱速度に依存する複雑な構造変態をX線回折実験により観測した。1K/minの冷却過程では、トランク型と無秩序型のハイブリッド層状結晶が現れ、より早い冷却プロセス(8-9K/min)では、イオン液体結晶(ILC)、六方最密充填構造(hcp)、を含む多相共存が観測された。早い冷却プロセスは準平衡効果として新しいhcp相を誘起し、さらにILC相へつながることが明らかになった。

引用文献

- [1] Takashi Kurumaji, Masaki Gen, Shunsuke Kitou, Kazuhiko Ikeuchi, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Tetsuya R Yokoo, Takahisa Arima, *Nature Communications* **16**, 2176 (2025).
- [2] Hiroshi Abe, Shusei Maruyama, Hiroaki Kishimura, Mikio Uruichi, Daisuke

Okuyama, Hajime Sagayama, The Journal of Physical Chemistry Letters **15**, 10668-10676 (2025).

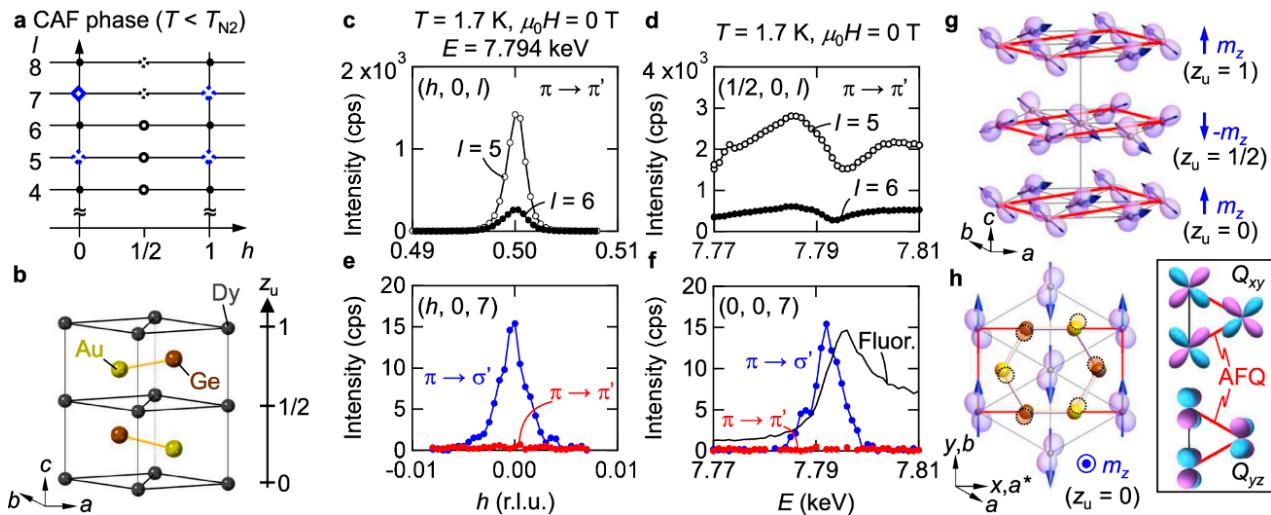


図1: a (h, 0, l) 面内のブレッギー峰の位置。b DyAuGe の結晶構造。c,d (h, 0, 6) と (h, 0, 5) の h スキヤンプロファイルと、h = 1/2 におけるブレッギー散乱のエネルギー依存性。e,f $\pi - \pi'$ チャンネルと $-\pi - \sigma'$ チャンネルで測定された (h, 0, 7) の散乱強度の h スキヤンプロファイルとエネルギー依存性。g,h DyAuGe の傾角反強磁性相の磁気構造と四極子秩序の模式図と z=0 の上面図。文献 [1] より抜粋。

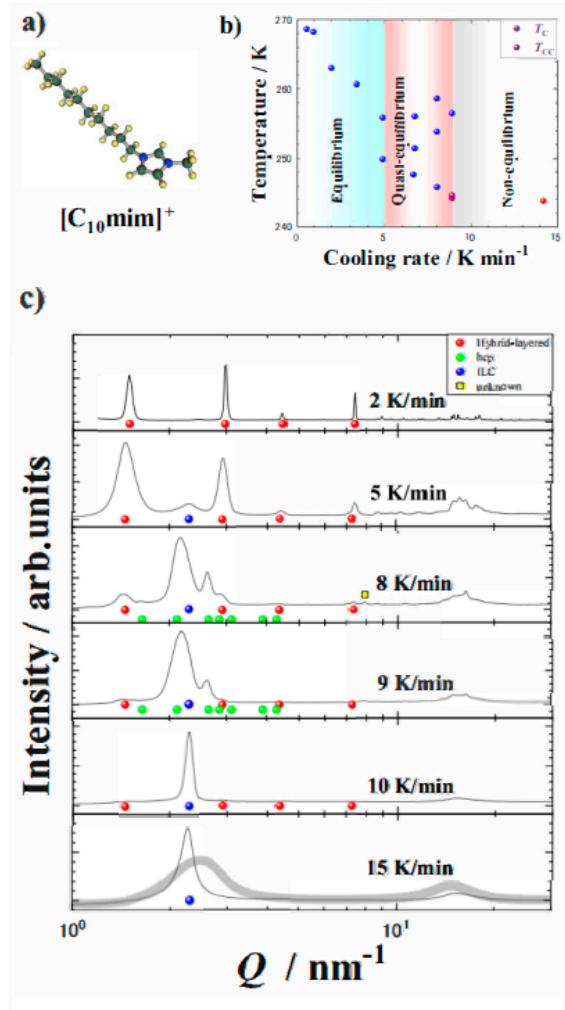


図2: a [C₁₀mim]⁺ 陽イオンの分子構造。b [C₁₀mim]⁺ [NO₃]⁻ の相転移の冷却速度依存性。冷却時の転移温度 (T_C) と加熱時の転移温度 (T_{CC}) をそれぞれ青丸と赤丸で示す。c 150 K での一次元化された X 線回折プロファイル、冷却速度は上から 2 K/min、5 K/min、8 K/min、9 K/min、10 K/min、15 K/min。赤、緑、青の円は、それぞれ層状結晶相、六方最密充填 (hcp) 構造、イオン液体結晶相に対応する。文献 [2] より抜粋。

#06

触媒反応の動的挙動の観察、働く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、活性化工エネルギー)を支配するactive site, non-active site(働く触媒粒子)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2013年から東工大(現 東京科学大)

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(東京科学大)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。CIQuSプロジェクトとして進めて来た本件は、2024年度に始まった一杉教授(東大)を領域代表とする学術変革領域(A)「イオン流の非平衡性と集団運動の理解による材料デザインの変革(イオン渋滞学)」に、計画班として参画することでさらに発展させていく所存である。

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。

アンモニア分解触媒では、岩塩構造の遷移金属窒化物 (Transition Metal Nitrides, TMNs) のうち、金属として La, Ce, Y, Zr, Hf を用いたものを担体とした物質の触媒活性が調べられた [2]。触媒金属としては Ru などの貴金属が多く使われているが、代替候補として Fe, Co, Ni も用いた。窒素欠陥がアンモニア合成および分解反応を媒介していることが報告されている。しかし、詳細は解明されておらず、今回、上記の TMNs を用いた一連の触媒の反応活性を調べた。その結果、これらの窒化物を担体に用いた触媒では、アンモニア分解の触媒活性が触媒金属 - 窒化物担体の界面の窒素欠陥サイトの反応活性によって決定付けられていることが示された。

上記のように、窒素含有化合物は、非貴金属触媒上でのアンモニア分解を促進する効率的な担体材料と認識されている。しかし、窒素含有化合物は大気中で分解し不活性化するため、取り扱いが困難という課題もある。そこで、大気中でも安定かつアンモニア分解触媒の高効率な担体となるペロブスカイト型酸窒化物に着目し、触媒活性および反応機構を調べた [3]。酸窒化物に Ni を担持させた触媒は、酸化物を担体とした Ni 触媒と比較し、Ni 粒子径や担体の比表面積に顕著な違いが見られないにもかかわらず 2.5 ~ 18 倍の触媒活性を示した。Ni 搅拌酸窒化物の触媒性能は、 N_2 昇温脱離実験における窒素脱離温度と良い相関を示し、アンモニア分解の活性点が Ni 表面ではなく、担体中の格子窒素であることを示唆している。さらに、 NH_3 昇温表面反応法による実験および DFT 計算により、 NH_3 分子は Ni 表面ではなく、担体表面の窒素欠陥サイトに優先的に吸着していることが明らかになった。この研究からは、Ni 搅拌酸窒化物でのアンモニア分解反応は欠陥が媒介する反応機

構によって促進されていることがわかった。

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] M. Miyazaki, K. Ogasawara, Y. Takekoshi, K. Miyashita, H. Abe, Y. Niwa, H. Hosono and M. Kitano, *Chem. Commun.* **60**, 6447 (2024).
- [3] K. Miyashita, K. Ogasawara, M. Miyazaki, H. Abe, Y. Niwa, H. Kato, H. Hosono and M. Kitano, *NPG Asia Mater.* **16**, 54 (2024).

#07 社会インフラ構造材料のき裂起点の予測

プロジェクトリーダー：丹羽 尉博

本プロジェクトでは、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に、様々な条件下での材料破壊過程の解明と、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。本プロジェクトではこれまでに放射光時間分解計測を行い、金属の破壊メカニズム解明に関する研究 [1]、鉄、鋼の温度誘起相変態過程に関する研究 [2]、中性子および X 線 CT を用いたスポール破壊された材料の内部構造に関する研究などに取り組んできた。

物質の破壊現象は、時間的・空間的に階層的な構造を持つことが知られている。原子レベルでは原子配列の不均一性が転位として発現し、ひずみの増加に伴いそのサイズが成長し、組織の粒形変化やき裂発生などのバルクサイズの変化へと発展する。このように破壊現象の本質的な理解をするためには、この空間の各構造変化と階層的な転移現象として議論する必要があると考えられる。上記のような空間的な議論と同様に時間依存性も破壊現象には存在する。特に破壊現象は歪み速度に依存して破壊メカニズムや特性が異なることがある。歪み速度が 10^6 s^{-1}

を超える場合、降伏応力やその温度依存性が異なることが金属の衝撃波による圧縮実験で報告されている。通常の材料の引張り・圧縮試験とは異なる衝撃破壊現象を解明するために、時間分解計測技術を開発、駆使することによる「いつ」トリガーとなる破壊が発現し進展する明らかにする取り組みを進めている。また中性子ブラックエッジ法を用いて、衝撃波特有の破壊現象であるスポール破壊の物理モデル探索も行っている。

[シリコン単結晶の時間分解ラウエ回折法を用いた転位進展過程の評価]

衝撃波による破壊現象は、秒速数 km/s で伝搬する衝撃波が伝搬し、弾塑性変形や波の伝搬過程が複雑に絡み合う高速かつ不可逆現象である。本研究で対象としたシリコン (Si) はこれまで多くの衝撃波による圧縮実験が行われてきた。また、Si は半導体として長い間デバイスとして世界中で使われている物質である。破壊の観点で考えた場合、シリコンは脆性材料であり、硬いが脆い性質がある。そのため、急激な応力印可により容易に破壊されてしまう。特に衝撃圧縮下における弾性 - 塑性変形の転移点での破壊初期過程について明らかにされていない。そこで本研究は、衝撃圧縮下におけるシリコン単結晶の時間分解ラウエ回折測定から衝撃波による塑性破壊の初期過程の観測を行った。

PF-AR の時間分解 X 線測定専用ビームラインである AR-NW14A の白色 X 線パルスを用いて衝撃圧縮下におけるシリコン単結晶の時間分解ラウエ回折測定を行った。AR-NW14A ビームラインに設定されていた Nd: ガラスアンプと Nd:YAG レーザーを組み合わせた衝撃波駆動用

レーザーと、16 keV にピークを持つ $\Delta E/E = 5\%$ 、パルス幅 100 ps の硬 X 線パルスを組み合せたポンプ・プローブ法により衝撃波伝搬中の結晶構造の変化を追跡した。12 J/pulse、1064 nm の高強度レーザーを試料表面に集光照射することで高い圧力の衝撃波を試料内部に印可することができる（図1参照）。シリコン単結晶は (0 0 1) 面のウエハーを両面研磨し、5 mm × 5 mm × 0.05 mm にカットした。X 線に対して (0 0 1) を軸立した場合、衝撃波伝搬方向は [0 0 1] となり、衝撃波伝搬に対して横方向である (h k 0)、(h 0 0)、(0 k 0) のみの回折点は観測できない。そこで我々は、シリコン単結晶を回転させることで、衝撃波伝搬方向を含んだ回折点と、衝撃波伝搬に対して垂直方向の結晶面の変化を同時に計測することができた。

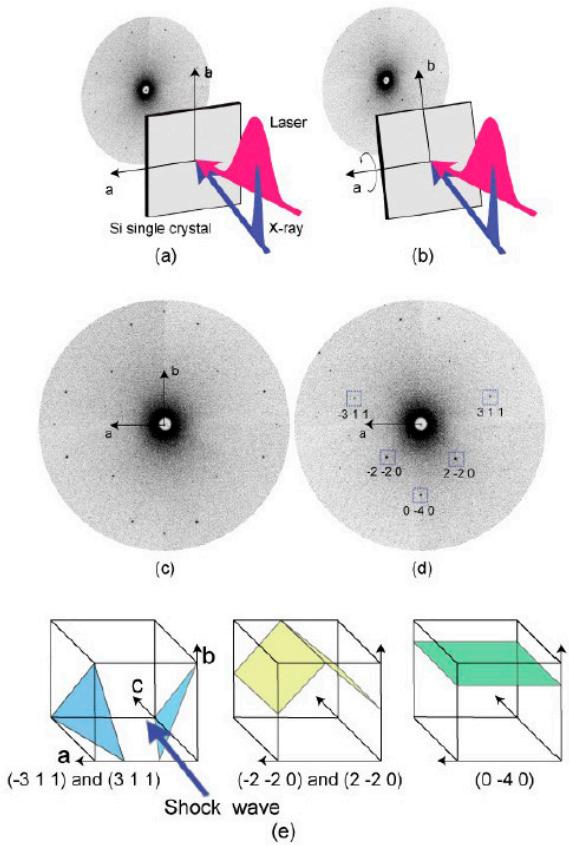


図1: X線パルスが (0 0 1) に垂直に照射した場合の実験配置 (a) と (0 0 1) に対して 13 度傾斜したいときの配置 (b) と、それぞれのラウエ回折像 (c)、(d) を示す。 (d) (-3 1 1)、(-2 -2 0)、(0 -4 0) の格子面の配置を示す。

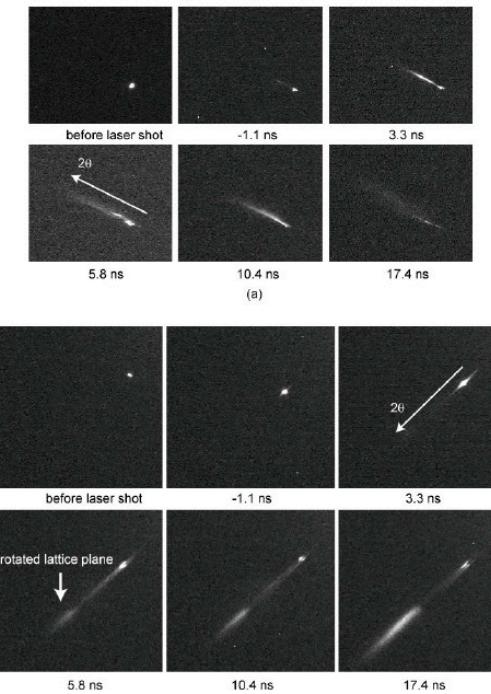


図2: 衝撃波伝搬下における (a) (-3 1 1) と (b) (-2 -2 0) の回折点の時間変化

図2に (-3 1 1)、(-2 -2 0)、(0 -4 0) の回折点の時間変化を示す。 (-3 1 1) は、弾性変形により高角にシフトし組織のモザイク化の進行とともに元の回折角の位置に戻る。一方、 (-2 -2 0) の回折点は、シフトは見られず組織のモザイク化によりブロードニングであったが、時間変化とともに高角側に新しい回折点が現れた。この新しい回折点は、衝撃圧縮下における弾性 - 塑性転移の際に生成された転位によって結晶格子面が部分的に傾いたことを示す。X 線に対して (-2 -2 0) の結晶格子面が部分的に角度を変えたことを意味する。このように、脆性材料であっても衝撃伝搬の短い時間中うちに、破壊の起点となるき裂の生成につながる部分転位の発生が確認できた。また、回折点の角度から転位密度を見積もることができ、衝撃波の弾性 - 塑性転移で単結晶シリコン内部に 10^{13} cm^{-2} もの高い転位密度が生成されることが分かった。

[金属アルミ材料のスパール破壊物理モデルの構築]

スホール破壊は、衝撃波による特有の破壊現象であり、高い歪み速度で発現する。衝撃波が物質内を伝搬し、界面で反射した際に交差する衝撃波により物質内部で強い引っ張りが起こる内部破壊を引き起こす。高速衝突現象で起こる破壊であり、材料の安全性を検討には考慮しなければならない材料の破壊現象である。これまで、衝突後の試験体の観測と物理モデルの検証が行われてきた。そのためには、内部情報を正確に検証する必要があるが、従来法では衝突試験体を切り出した組織観察が主であった。本研究では、中性子ブラックエッジ法による非破壊で衝突試験体の残留ひずみ測定と、X線CTによる精密な3次元形状の可視化を行うことでシミュレーションと破壊物理モデルの比較検討を行った。

試料は、 $\phi 6$ mm のアルミニ球体を、99.9% のアルミニ試料 ($\phi 50$ mm \times 25 mm) に秒速 5 ~ 6 km/s で衝突させた試料を用意した。図 3 に、X線CT画像の断面図と有限要素法によるシミュレーションの結果を示す。スホール破

壊が明瞭である条件と、スホール破壊が発現する条件で非常に良い一致をし、さらに残留歪みとも比較するこが出来た。この比較により、これまで提唱されている物理モデルと、物理モデルに使用されているパラメータを検証することができた。

また今回研究を行っている純アルミニウム試験体だけでなく、より実用的な材料の衝突実験を行い中性子回折法とX線CTにより、信頼できる高速衝突現象における物理モデルとパラメータを決定することで構造材料の破壊メカニズムの理解がより進むと期待される。

引用文献

- [1] Y. Niwa, et al., Materials Science and Engineering: A, **831**, 142199 (2022).
- [2] Y. Niwa, et al., Materials Transactions, **62**(2), 155 (2021).

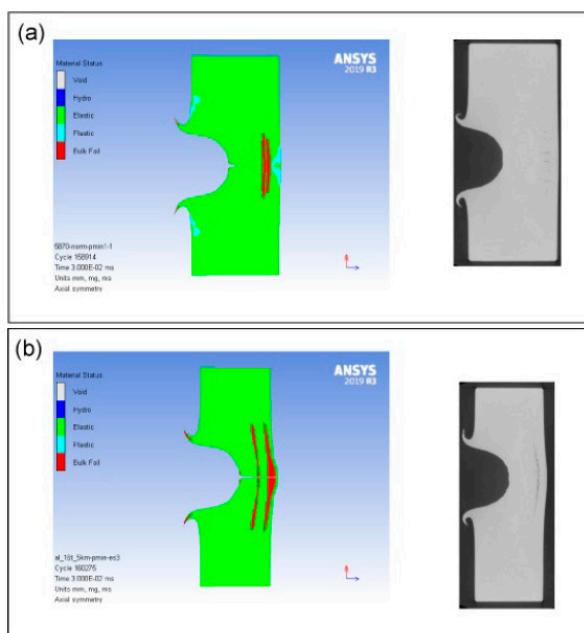


図 3: $\phi 6$ mm のアルミニウム球を秒速 $**$ km/s で衝突させた厚さ $**$ mm (a) と $**$ (b) のアルミニウム試験体のスホール破壊のシミュレーションと、衝突試験後の試験体のX線CT図の比較。

#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[例えは 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。高工ネ機構・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でのオペラント観察を目標として取り組みを進めている。

そこで「 LiCoO_2 / 1M LiPF_6 / EC:DMC / Li 箔」の構成の小型電池(ラミネート単セル)を作製してマルチスケールでの計測を実施している。

(A) マクロスケール測定: 1 mm^φ のX線を用いてPFのBL-9Cでの標準的なquick-XAS(透過法)の測定

(B) セミマイクロ測定: 20 μm^{ϕ} のX線を用いてPFのBL-15A1にて試料をスキャン(on-the-fly)させながらのXAS(透過法)の測定。

より短時間でのサイクルでの *in situ* 測定を行うためには、ARのNW2Aにて全視野型(Full field)のimaging XAFS顕微鏡[1]での測定

(C) ナノスケール測定: さらに小さなナノスケールでの測定は、PF-ARのNW2Aにて、結像型X線顕微鏡[5-8](nanoscopic SR X-CT、図1)を用いた測定。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。

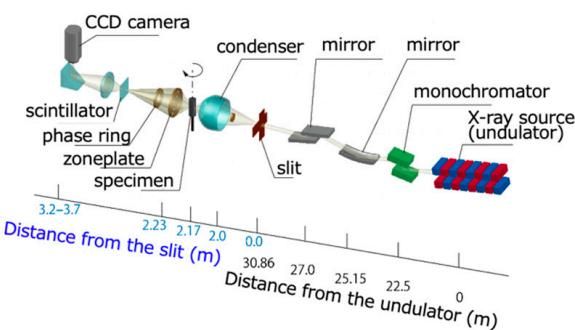
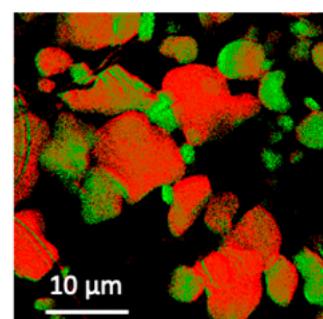


図1: PF-AR NW2Aに設置した nanoscopic SR X-CT 顕微鏡の概要。黒数字は光源からの距離、青数字は仮想光源スリットからの距離を示す(表示は linear でないことに注意)。

本 imaging XAFS 顕微鏡を用いて、 $\text{Li}_{x}\text{CoO}_2$ の充放電サイクル中の Co の化学状態をマッピングした例を図2に示す。ナノスケールでの結晶粒毎の不均一だけでなく、結晶粒の集団としてのマクロスケール(> 数 10 μm) でも不均一が存在することが確認されている[9]。



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

図2: 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。

このように、複数の顕微法技術を用いて、ナノスケール～マクロスケールでの、電池の充放電サイクル中の化学状態観察が実施できる環境がほぼ整備された[10]。2024年度は、観察対象の系を広げ様々な系での電気化学反応の観察に着手した。

こうしたハード面の整備を行い、視野・空間分解能・得られる情報が異なるX線顕微鏡を組み合わせて、リチウムイオン電池中の活物質の科学状態のマルチスケール観察を進めて行くと、多次元のビッグデータが得られる。しかし、得られたデータの解析においては人間の経験的な判断が中心で、ビッグデータに埋もれている情報を充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。

具体的には、パーシステントホモロジーによる位相的データ解析により、充電領域、放電領域それぞれの分布（‘かたち’）を定量化することに取り組んでいる[11]。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)[12]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。

こうした画像データを記述する数理的アプローチにより、オペランド計測により観察画像が増えたり、視野が広くなった場合など、解析対象となるデータが膨大になっても、その分布の定量と解析が可能になるとを考えている。このアプローチは、電池等の電気化学反応に限らず、様々な系のX線顕微分光の計測データに適用可能である。2024年度では、地球科学の分野への展開を進めた。

また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のビッグデータを如何に「見る(理解する)」かが重要になる。そこで、我々は、X線顕微鏡(顕微分光)で得られた4DのXASデータをそのまま理解するために、仮想空間(VR)内で可視化するためのシステムの開発にも取り組んだ[13]。

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JP19H00834, 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

【連係メンバー】

京都大学：渡邊 稔樹*、内山 智貴*、内本 喜晴*、NIMS: 増田 卓也、

大阪大学：武市 泰男*

立命館大学：稻田 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] 城戸ら、第26回XAFS討論会(2023)。
- [12] <https://data-descriptive-science.org/>
- [13] H. Igarashi, et al., *J. Synchrotron Radiat.*, **32** (2025) 162.

#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、リラクサー強誘電体における極性ナノ領域 (PNR) 形成機構の解明を目的とする、Sn ドーピングによる BaTiO_3 の局所構造変化の研究について紹介する。

ペロブスカイト型酸化物 BaTiO_3 (BTO) は、優れた化学的安定性と適度なバンドギャップを有し、多様な化学修飾によって電子構造や局所構造を調整できることから、高性能な光触媒の設計における重要な構造プラットフォームとしても注目されている。特に、Ti 3d-O 2p 混成軌道と格子振動との相互作用に起因する擬 Jahn-Teller 効果は物性発現の鍵となる要素であり、ドーピングや酸素欠損導入などによってこの効果に基づく局所構造を化学的にチューニングし、光吸収特性や反応サイトの電子状態を最適化することで、光触媒機能の向上が可能となる。本研究では、ペロブスカイト型強誘電体 BaTiO_3 (BTO) に Sn をドープすることで発現するリラクサー特性の起源を、局所構造変化の観点から解明することを目的とした。

リラクサー強誘電体の特異な誘電・圧電特性は、極性ナノ領域 (PNR) の形成と密接に関連しているが、その形成過程における局所構造の役割は十分に理解されていない。本研究では、BTO の秩序 - 無秩序型強誘電性における Ti 局所変位の変化を、Sn ドーピングによる局所歪みおよび振電相互作用 (擬 Jahn-Teller 効果) の抑制に着目して調べた。試料には、固相反応法により作製した $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ (BTSO, $x = 0\text{--}0.30$) 多結晶を用いた。粉末 X 線回折 (XRD) 測定により、Sn ドーピング量の増加に伴い、平均構造が T (正方晶) \rightarrow O (斜方晶) \rightarrow R (三方晶) \rightarrow C (立方晶) と逐次相転移するこ

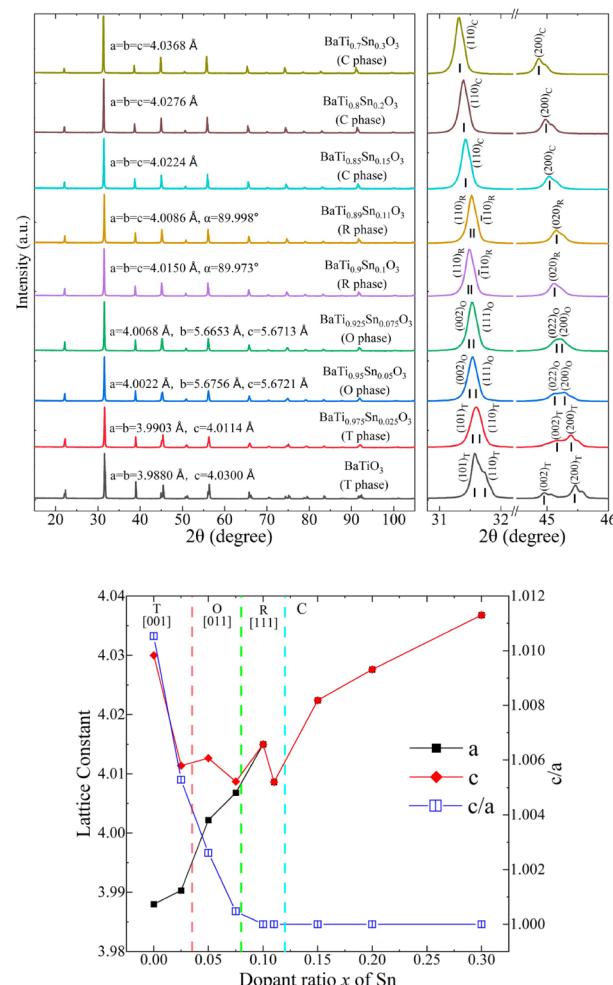


図1: Sn ドープ BaTiO_3 (BTSO) の粉末 X 線回折パターン (上) および Sn ドーピング量に対する格子定数と c/a 比の変化 (下)。

とを確認した (図 1)。低ドーピング域 ($x \leq 0.035$) では c 軸長が急激に減少し、大きな局所歪みが生じていることが示された。

局所構造の評価には、Ti K 吸収端 XANES を利用し、特に $\text{Ti} 1s \rightarrow 3d (e_g)$ 遷移成分を含むプレエッジ B ピークの強度変化に着目した [1] (図 2)。B ピーク強度は $x = 0.025$ まで増加し、その後 T \rightarrow O \rightarrow R \rightarrow C 相転移の進行とともに減少した。

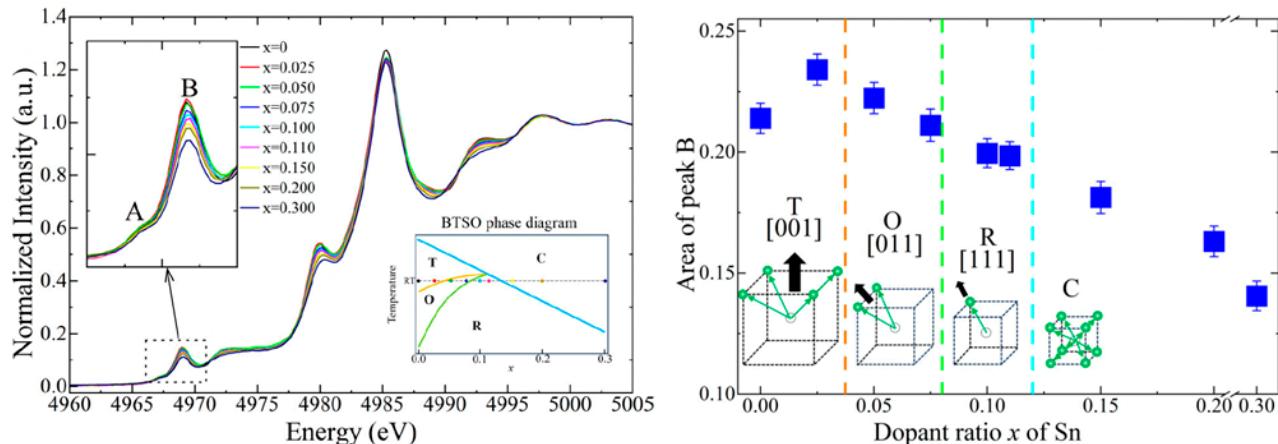


図2: Sn ドーピング量に対する、Ti K-XANES の変化 (左)、および B ピーク強度の変化 (右)。B ピークは $\text{Ti} 1s \rightarrow 3d (e_g)$ 四極子遷移を含むため、 TiO_6 八面体の反転対称性破れに敏感である。

この挙動は、低ドーピング域での Sn 置換位置周辺の局所構造歪みによる反転対称性破れの増大と、その後の Ti 3d-O 2p 混成軌道とフォノンとの振電結合の抑制を反映している。

擬 Jahn-Teller 効果に基づく $\text{Ti} \langle 111 \rangle$ 変位の二重井戸ポテンシャルモデルは、Sn ドーピングに伴う振電結合の弱化とポテンシャル障壁低下が、電気双極子モーメントの配向自由度を減少させ、 $T \rightarrow O \rightarrow R$ と平均構造を変化させる過程を示している。また $x \geq 0.12$ では長距離秩序が崩れ、局所的に一方向に配向した PNR が形成されるが、PNR 間相互作用が消失するため全体としては立方晶対称のリラクサー相となる (図3)。

本研究により、Sn ドーピング BTO の局所構造進化と PNR 形成プロセスの相関を原子スケールで明らかにした。この知見は、リラクサー強誘電体の物性発現機構の理解と高性能エネルギー変換材料の設計指針に貢献する。本研究結果は Physical Review Research 誌に Letter として掲載された [2]。

引用文献

- [1] S. Nozawa et al., Appl. Phys. Express **6**, 061501 (2013).
- [2] D. Fan, S. Nozawa et al., Phys. Rev. Res. **7**, L032005 (2025)

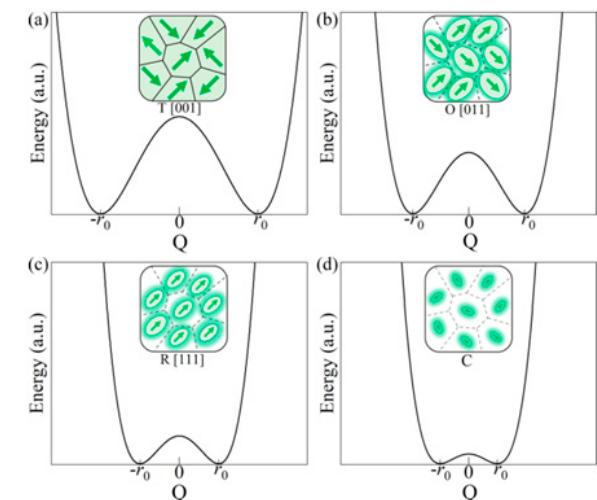


図3: 擬 Jahn-Teller 効果に基づく $\text{Ti} \langle 111 \rangle$ 変位の二重井戸ポテンシャルモデル。Sn ドーピング量に応じてポテンシャル障壁および平衡変位 r_0 が減少し、電気双極子モーメントの配向自由度が T 相 (4 方向) \rightarrow O 相 (2 方向) \rightarrow R 相 (1 方向) と変化する。 $x \geq 0.12$ では長距離秩序が消失し、PNR が形成され平均構造は立方晶となる。

#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鉄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、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や圧力、時間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勿論のこと、材料の特性を決める開発指針にもなり得る。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、最終製品の性能や製造コストにも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、高効率化へ活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分析手法である[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ミクロトームなどがあり、数十～数百nm厚の薄片に加工してから分析を行う。この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、加工の手間のほか、加工自

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XAS | PF BL-19B | ミラー集光・試料走査 | 30 μm | 軽元素 |
| セミマイクロプローブXAFS | PF BL-15A1 | ミラー集光・試料走査 | 20 μm | XRF, XRD |
| XAFS-CT | PF-AR NW2A | FZP拡大投影 | 50 nm | 三次元 |
| XAFSイメージング | PF-AR NW2A | 直接投影 | 7 μm | 高速 |

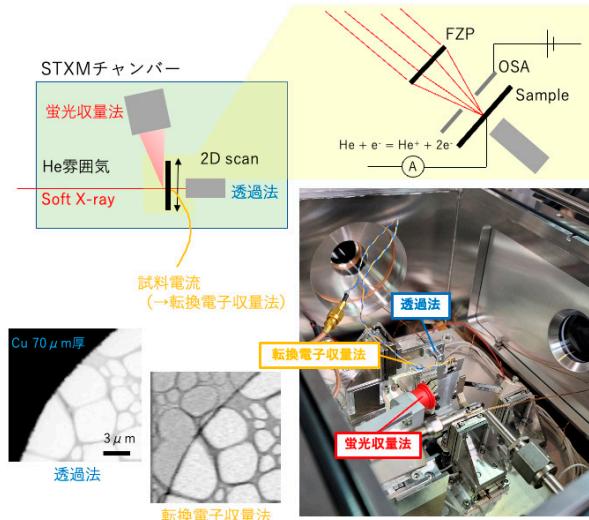


図1: 蛍光収量法および転換電子収量法の概略、装置写真、測定例。

体が難しい場合や加工に伴う試料の損傷や変形など、一部試料においてはリスクが高く測定が困難なケースが存在する。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)では、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2024年度にかけて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中の特定元素の電子遷移に由来する微弱な電流を捕集することに成功した。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の極表面から放出されるオージェ電子が周囲のヘリウムを電離させ、発生する電子(電流)を検出することで、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めて表面敏感な分析手法であるとともに、試料表面に導通さえあれば前述通り試料の薄片加工を要さない画期的な手法でも

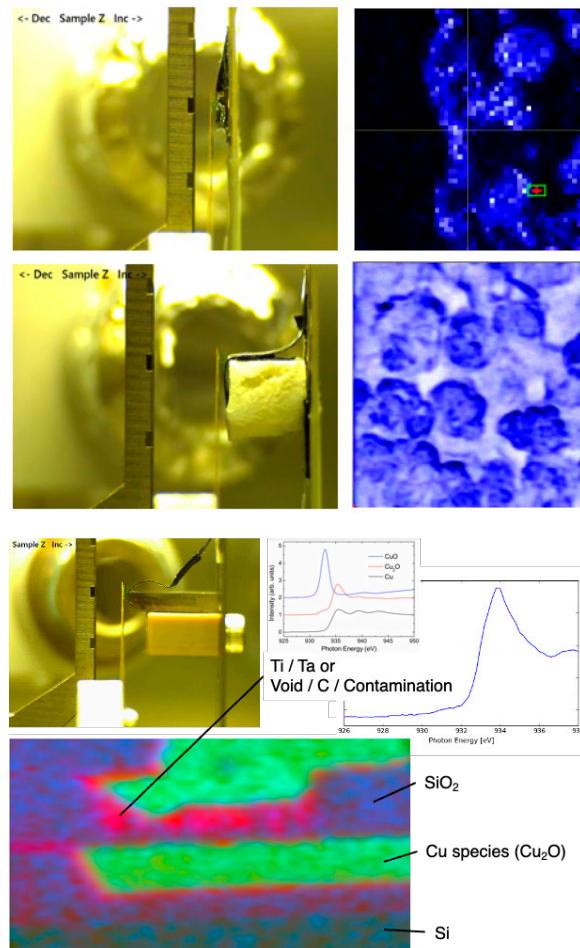


図2: 加工を要さず設置した試料の外観(側面写真)及び取得画像例。

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)、手法を組み合わせて同時に測定することも可能としている。

これまでに実施した幾つかの測定例を図2にまとめる。図2上部は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中央部は全固体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初めて観測したものであり、正極活性物質の粒子群および劣化解析においてとても重要な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。図2下部は、実際の半導体デバイスの最表面(画角は縦5 μm、横9 μm)を転換電子収量法により観測したものであり、金属部

同土の接合界面における劣化の様子を直接可視化した結果を示している。主成分解析を用いることで、金属化学種の同定はもとより、その他の含有物の空間分布も明らかにすることに成功した。今後、より複雑な材料系への応用が期待される。

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

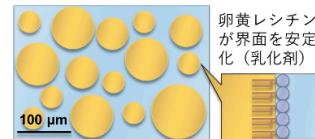
量子ビームを用いた食品科学 (QBFS, Quantum Beam Food Science)

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、マヨネーズは目視で観察可能なマクロスケールでは均一に見えるが、顕微鏡スケールでは数十～数百 μm 程度の油滴が水中に分散している、いわゆる水中油滴 (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、作成後も冷やすと油が針状結晶を形成して隣接する油滴と融合し、不安定化したりと、様々な準安定系特有の現象を示す。

例：マヨネーズ（水中油滴エマルション）



- 乳化剤により油滴のミクロ相分離が維持され、マクロには均一に分散する **一不均一系**
- 卵黄に少しずつ油を加えないとうまく作れない **一履歴効果**
- 作成後も冷やすと油が結晶化し、油滴が融合、不安定化する **一準安定化**

- 不均一性の評価：マイクロビームを用いたマッピング
- 元素選択：X線の吸収端を利用した分光
- 水素の識別：重水素化ラベリングを施し、中性子で評価
- 水和水：中性子準弾性散乱で緩和運動を観察
- 界面情報：中性子/高エネルギーX線反射率法で抽出

図1：量子ビームの食品への応用例（マヨネーズ）

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

- ✓ 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、溶解度が低いシウウ酸カルシウムとして存在していることが原因であることを明らかにした [8]。
 - ✓ 干し芋の乾燥時間と熱力学特性および中性子準弾性散乱から評価できる水の運動性の相関を評価し、乾燥が進むほど水分子の結晶化が阻害され、干し芋がガラス化することを明らかにした [9]。

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

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 の表面剩余量(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。

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

これは表面剩余量が正の時、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剩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。中性子は物質内で原子核と相互作用することが知られており、物質と中性子との相互作用の強さの指標となるパラメーターである散乱長密度 ρ は、物質を構成する原子 i の干渉性散乱の散乱長 b_i と数密度 n_i を用いて次式のように表せる。

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

特に水素原子は原子核が陽子 1 個で構成される軽水素と、陽子と中性子 1 個ずつで構成される重水素で散乱長が大きく異なっており、水の ρ が $-0.56 \times 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ 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、表面剩余量 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。表面剩余量 Γ は分子の単位面積当たりの数密度で定義され、

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

と表すことができることから、 ρt が膜厚に依らず不变であることは「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。

このように、NRW を用いた NR 測定は表面剩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、

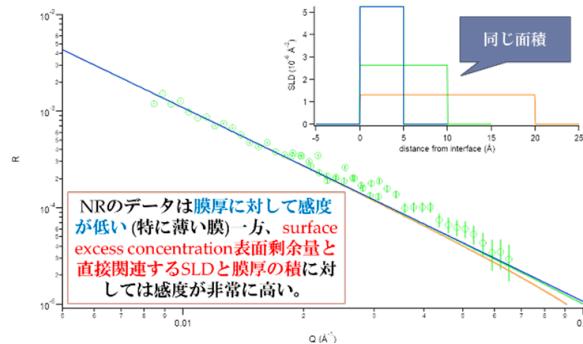


図 2: エタノール水溶液の中性子反射率データ

油水界面での表面剩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剩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、逆に言うと「重水素化する必要がある」ことを意味している。実際の食品に含まれる成分は必ずしも重水素化できるとは限らないし、そのコストも高い。その上、今まで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、本プロジェクトで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

面の高さと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、フッ素系の撥水コーティング剤により、これを妨げている。また、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プ加工する対策も施している。

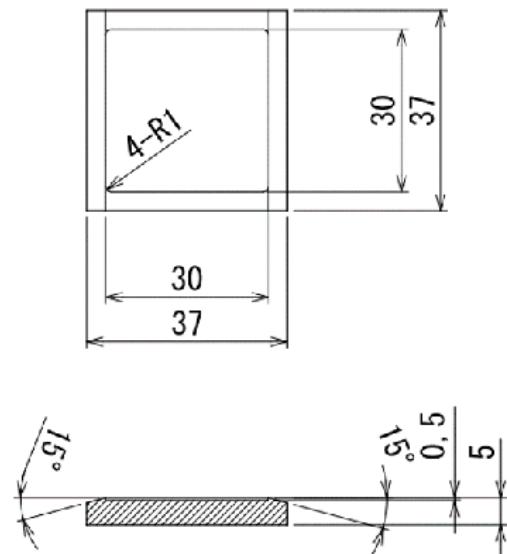


図3: 新たに作成した小型試料セル

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°C 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つ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剩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、表面剩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°C 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。

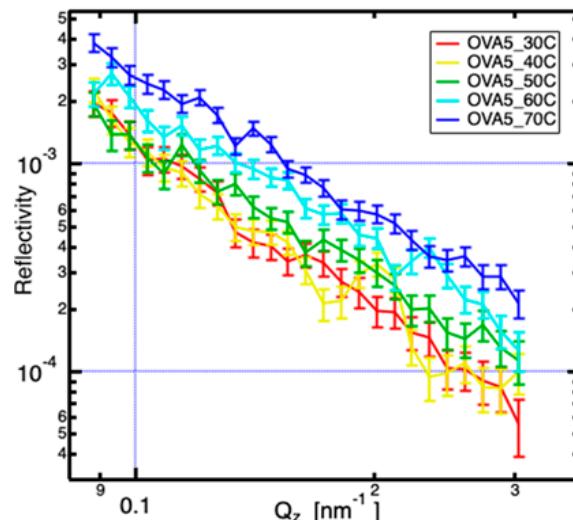


図4: オボアルブミン NRW 溶液の中性子反射率プロファイル

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観測された。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°C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 °C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。

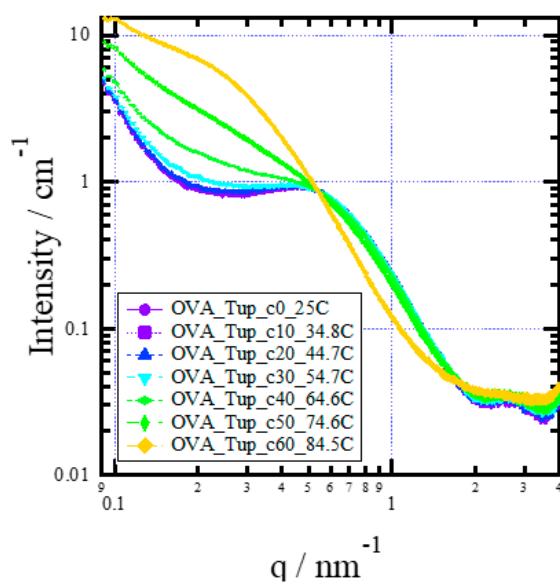


図 5: オボアルブミン NRW 溶液の X 線小角散乱プロファイル

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。今年度は、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評価を進め、ショ糖濃度に応じて偏析挙動に変化が見られること

を確認した。データは現在論文としてまとめている最中であるため、今回は掲載を見送るが、来年度には報告できると考えている。

また、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だと期待できる。こちらについては、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最中である。

引用文献

- [1] M. Kawai, *Primates* **6**, 1–30 (1965).
- [2] 佐藤瑠子, *日本調理科学会誌* **47**, 119–125 (2014); **53**, 74–80 (2020).
- [3] L. Bayés-García et al., *Cryst. Eng. Comm.*, **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：幸田 章宏，反保 元伸

ミュオン科学研究系 D ライン D2 では負ミュオンを利用した非破壊元素分析を行っている。特に文化財を中心とした分析では江戸時代の丁銀 [1]、鎌倉時代の青銅製経筒 [2]、等でユニークな成果を上げつつある。丁銀では深さ $0.2 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ 程度まで、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 深さ分解能での銀濃度の深さ分布を測定、江戸時代に行われた丁銀表層での銀濃度の豊富化処理技術の時代変遷を明らかにした。一方青銅では酸化、炭酸銅になっていて鉛、すず組成が経年変化を起こしていない、深さ $300 \mu\text{m}$ から 1mm 深さの鉛、すず濃度について測定、鎌倉時代当時の組成を明らかにし、その組成は当時大量に出回っていた中国の宋錢の組成とは大きく異なっていることを示唆する結果を得た。

これらの研究が知られ近年ではさらに多くの文化財分析に対する要請が増加しており、これらをすべて行うことは現在不可能であるため、「文理融合課題」という新たな申請枠をつくり審査を経てマシンタイムを競争的に獲得できるようにした。

我々としてはなるべく多くの考古学系研究者に門戸を広げたいところではあるが、マシンタイムを増やすという議論もある一方で装置側の分析能力も高める努力も必要である。限られたマシンタイム内で分析点数を増やすには単位時間あたりの検出効率の増加しかない。J-PARC におけるパルスミュオンビームの時間幅 ($0.1 \mu\text{s}$) は Ge 検出器が信号を形成する時間 ($\sim 100 \mu\text{s}$) よりも短い。ゆえに検出効率を増加させるためには高効率の Ge 検出器の選定、それらの多台数化、が必要である。ミュオン科学研究系では多種類の Ge 検出器を多数用意し、文化財分析を行いつつ、実験的に一番高効率な Ge 検出器

を見出し、それをさらに増やして多台数化を進めることで検出効率の増大に努めている。多台数をなるべく搭載できるように前年度に報告した半球チャンバーを製作、運用中で導入以前と比べ、5 倍程度の検出効率が増加している [3]。

半球チャンバーには最大で 9 台の Ge 検出器が搭載可能であり、Ge 結晶サイズ直径 1cm 厚み 1 を持つ検出器 (LEG0110)、7 台そして直径 28mm 、厚み 15 mm をもつ検出器 (LEG0515) 検出器、2 台を用いていた。しかしながら運用した結果、体積の大きい Ge 検出器程、バックグラウンドを受けやすいため検出効率が悪いことが判明している [4]。そこで 0515 の運用を中止、新たに購入した 0110 に変更した。変更後効率が図 1 に示すように 20% 程度増加した。

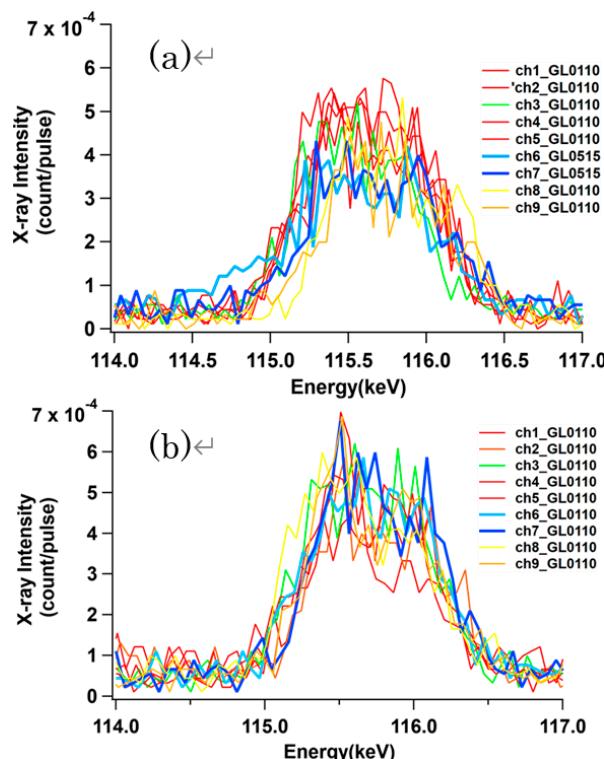


図 1: 半球チャンバー、ポート 5 番、6 番の Ge 検出器 2 台の交換 (0515 から 0110 へ) による効率の増加 (a)2023 年 6 月 (b)2024 年 6 月、両方ともローマコインの実験

低エネルギー負ミュオンビームの高度化について

前述のようにGe検出器が信号を形成する時間幅は～100μsであるので、(1photon/100μs)～10^4photons/sを超えるX線を発生させるミュオンビーム強度の場合、スリットでビーム強度を弱めるか、最上流のパイオンを取り込む電磁石を弱めるかどちらかである。J-PARCでは負ミュオンビーム強度はその運動量とともに増加する。これは逆に運動量が低下するにつれ強度は低下し、現在Ge検出器に10^4photons/sのFluxを与える負ミュオンの運動量は7～8MeV/c程度であることが経験的にわかっている。7MeV/c以下はGe検出器が飽和する強度以下であるので、検出効率を増加させるにはビーム強度そのものを増やさなければならない。とくに6MeV/c以下では金銀合金等では1μmの深さの元素分析に適しており、それより浅い深さにおける元素分析では非常に長時間の測定になっており、マシンタイムの浪費が問題である。このような低エネルギー負ミュオンビームの強度を上げるにはビーム伝送光学系のチューニングが重要であるが、合計17台の電磁石を上流から1台ずつチューンするのには時間を要する。この時間はビーム強度が強ければチューンは短縮化できるのだが、低エネルギーの場合、ミュオン数が少なく、そもそも検出する困難であった。そこで従来の検出器とはことなるマイクロチャンネル検出器を導入し、チューニングを行った。その結果今までチューニングすることさえ叶わなかつた4MeV/cのビームのチューニングが1日程度でビーム強度が20%増加する良好な結果を得た。

財科学会誌84巻 p23～45 (2022)

- [3] M.Tampo, Y.Miyake, et al, J. Phys. :Conf. Ser. **2462** 012002 (2023)
- [4] M.Tampo, Y.Miyake, et al, Interactions, **245**, 39, (2024) DOI:<https://doi.org/10.1007/s10751-024-01885-2>

引用文献

- [1]「日本の中世青銅資料と北宋錢に関する研究」齋藤努、村木二郎、他 日本文化財科学会誌89巻 p23～45 (2024)
- [2]「負ミュオンを用いた丁銀の色付に関する非破壊分析」齋藤努、竹下聰史、他 日本文化

SOI 量子ビームイメージング

提案代表者：梅垣 いづみ

本研究は Silicon-On-Insulator (SOI) 技術に基づく半導体ピクセル検出器である SOI 検出器 [1] をミュオン、中性子などの量子ビーム科学分野に展開することを目的としている。SOI 検出器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た構造をもつ。この一体化された構造により、SOI 検出器は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だけでなく、高速なシグナル応答性と低消費電力が期待できる。これまでの 1 年間に J-PARC 物質・生命科学実験施設 (MLF) のミュオンおよび中性子ビームラインにおいて実験がおこなわれ、その適用分野の拡大が進められている [2]。表 1 に実際の中性子照射試験において使用された SOI 検出器 (^{10}B -INTPIX4) の仕様 [3] を示す。この検出器は KEK で開発された INTPIX4[4] の検出部表面に濃縮ホウ素(^{10}B)を成膜した電荷積分型の SOI 検出器である。中性子の検出には、以下に示す中性子反応によって放出される α 粒子、 ^7Li 原子核といった荷電粒子が測定される。

$$n + ^{10}\text{B} \rightarrow \alpha + ^7\text{Li} + 2.79 \text{ MeV} \text{ (分岐比: 6\%)}$$

$$n + ^{10}\text{B} \rightarrow \alpha + ^7\text{Li}^* + 2.31 \text{ MeV} \text{ (分岐比: 94\%)}$$

ここで、 $^7\text{Li}^*$ は励起状態であることを示し、0.48 MeV の γ 線を放出して基底状態に戻る。本稿では、MLF でおこなわれた中性子照射試験の結果を評価するために実施された Geant4 ベースシミュレーションについて記述する。

Geant4[5] は物質中を通過する粒子の物理相互作用をシミュレーションするためのツールキットであり、中性子検出器の性能を評価する上で、その有用性が既に示されている [6]。中性子に

表 1 ^{10}B -INTPIX4 の仕様

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Sensor material (thickness) | Si (300 μm) |
| Neutron converter (thickness) | ^{10}B (0.2 μm) |
| Pixel size | $17 \times 17 \text{ mm}^2$ |
| Active area | $14.1 \times 8.7 \text{ mm}^2$ |
| Thermal neutron efficiency | 1.5% |
| Position resolution | $4.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$ |

よる物理過程（散乱、吸収など）を再現するため、放射線防護・遮へい、医療用のシミュレーションで利用される QGSP_BIC_HP 物理パッケージ [7] が適用された。この汎用の物理パッケージは評価済み核データライブラリの 1 つである JEFF3.3[8] のデータが採用されており、20 MeV 未満のエネルギーをもつ中性子による物理過程を再現することができる。図 1 にシミュレーションにおいて実装された SOI 検出器の概念図を示す。単純化された SOI 検出器はマルチレイヤー形状として実装され、そのサイズと材質は実機を再現するように選定されている。なお、図 1 に示された 2 枚の INTPIX4 で構成されたサンドwich型は、将来的に構想されている検出器ジオメトリである。Geant4 ベースシミュレーションでは、有感領域における各粒子のエネルギー損失量と軌跡の情報が蓄積され、実測以上の詳細な解析が可能である。実際に、それらの相関図を図 2 に示す。軌跡の情報は空間分解能との比較をおこなうため、中性子の入射位置からのずれが計算された。そのずれはビーム入射方向に対して垂直な平面内における変位についてエネルギー損失量で重みを付けた座標によって導出された距離に相当する。検出器のシグナル生成過程のゆらぎを無視すれば、そのずれは空

間分解能に近い値を取ることが期待され、図2の結果で得られた $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の値は我々の先行研究の結果 [3] と一致する。空間分解能を改善するため、サンドwich型の検出器ジオメトリが有効である。2枚の有感領域において α 粒子と ^7Li 原子核を同時に計測し、それぞれの検出位置から中性子反応点が推定される。最もシンプルな推定はこれらの検出位置の中点を中性子反応点と見なすことであり、このような単純な導出でさえ 30% を超える改善効果が期待できる(図3)。

参考文献

- [1] Y. Arai, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **636** (2011) s31.
- [2] Y. Kamiya, et al., JPS Conf. Proc. for the 4th J-PARC Symposium, in press.
- [3] Y. Kamiya, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **979** (2020) 164400.
- [4] S. Mitsui, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **953** (2020) 163106.
- [5] S. Agostinelli, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **506** (2003) 250.
- [6] H. Ohshita, et al., JPS Conf. Proc. **41** (2024) 011011.
- [7] Geant4 Collaboration, "Physics List Guide rev. 9.2" (2025).
- [8] A. J. M. Plompen, et al., Eur. Phys. J. A **56** (2020) 181.

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)

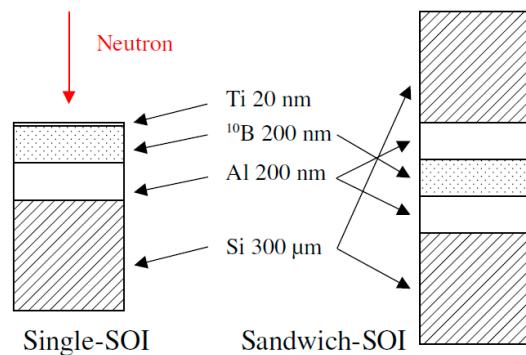


図1: Geant4 ベースシミュレーションに実装された SOI 検出器の概念図

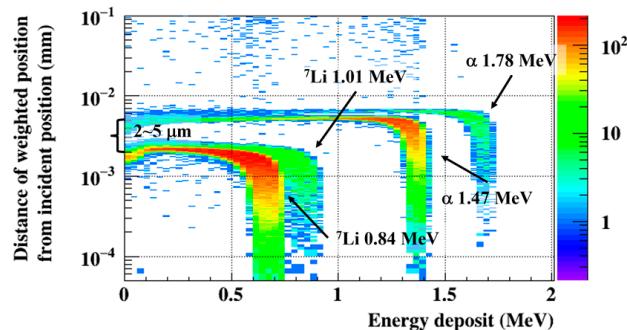


図2: 有感領域における各粒子のエネルギー損失量と軌跡の相関図
軌跡の情報は中性子の入射位置からのずれとして表示され、その最頻値が空間分解能に影響を与えると考えられる。

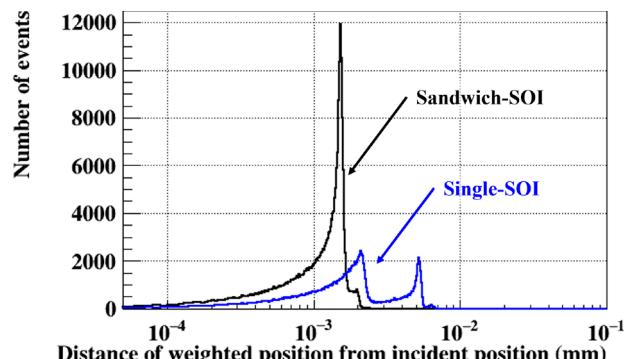


図3: 検出器ジオメトリの違いによる中性子入射位置からのずれの比較
青線は図2における y 軸方向への射影ヒストグラムに相当する。

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】

牛乳は白い色をしているが、これは乳液内に存在するコロイド粒子が光を乱反射するためである。この乳液内のコロイド粒子をカゼインミセルと呼んでいる。牛乳や乳製品は人類最古の飲食物の一つであるが、2025年現在でもカゼインミセルの詳細な構造は未解明である。電子顕微鏡観察などから分かっていることとして、ミセルは直径100nm程度であり、内部に不溶性のカルシウムがリン酸カルシウムのさらに小さな微粒子として存在していることである。これら以外はほとんど未解明であり、これまでに数多くのカゼインミセルの構造モデルが提唱されている[1]。

牛乳は長期保存を可能にするために熱による殺菌を行う。この殺菌温度はその後の乳の加工性に大きな影響を与えることが古くから知られている。例えば75°C以上の高温殺菌した乳からはチーズが作れないことが経験的に分かっているが、その理由は解明されていない。

我々の過去のSAXS実験から殺菌温度を変えると散乱プロファイルにわずかな影響を与えることが分かっている。そこで2024年度はSANSでも違いがあるのか調査した。

【実験】

生乳を20°C、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。殺菌は65、75及び85°Cに保ったウォーターバスに30分つけ行った。その後、6ml容バイアル瓶に1ml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、J-PARCのMLF L15(TAIKAN)にて行った。

【結果と考察】

Fig. 1に非加熱乳と65、75及び85°Cで殺菌を行った乳のSANSプロファイル($D_2O = 100\%$)を示す。SAXSではピークは $Q = 0.04, 0.15, 0.8 \text{ nm}^{-1}$ 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ることが知られている。図から分かるようにSANSでの $Q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ 強度が殺菌温度によって変化した。従ってSANSでは明確なピーク状にはなっていないが、 $Q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ に散乱が存在することが分かった。これは非常に重要な発見であり、 $Q = 0.04, 0.15, 0.35, 0.8 \text{ nm}^{-1}$ と4つのピークが存在していることが分かった。

SAXSではピークは3つ、SANSではピークが4つ観察されるということはこれまで判明しておらず、非常に有益な実験事実である。つまり、 $Q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ に起因する構造はSAXSの電子密度には差がなく、中性子の散乱長密度には差を持つ構造であることが示唆された。

もう一つSANSプロファイルで不明な点として、 $Q = 0.8 \text{ nm}^{-1}$ のリン酸カルシウム微粒子(CCP)の散乱がSAXSほど明確に観察されないことである。CCPのサイズについても所説あるが、数nm～十nm程度の非常に小さい微粒子であることは分かっている。組成や密度も分かっていないために、散乱長密度を正確には計算できないが、有力な数値で計算するとミセル内の構造の散乱長密度とは明確に差が生じるために、

SANS プロファイルでも明確に観察されるはずである。

コントラスト変調 SANS などを実施して、詳細な解析を行う予定である。

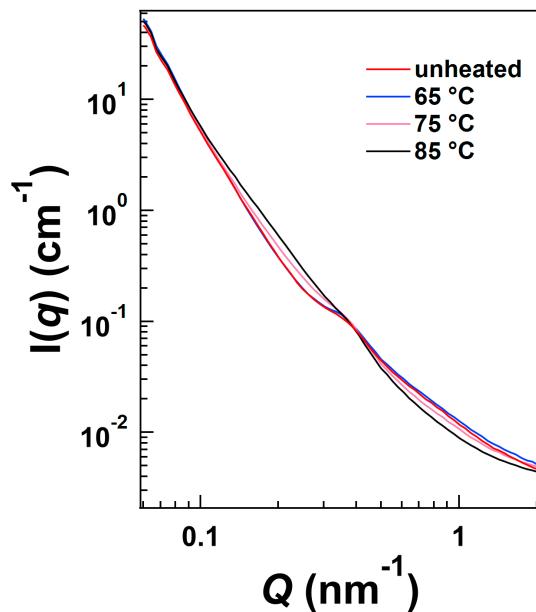


Fig. 1: SANS profiles of the raw skim milk and heated skim milks.

【まとめ】

殺菌温度を変えた乳を使って SANS 実験を行った。SANS プロファイルには $Q = 0.04, 0.15, 0.35, 0.8 \text{ nm}^{-1}$ と 4 つのピークが存在し、SAXS とか数が異なることが分かった。この結果は、 $Q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ の散乱を発生させる構造は、電子密度には差がなく、散乱長密度には差を持つものであることが示唆された。構造の詳細は不明であるが、今後コントラスト変調 SANS などを実施して、構造の解明に取り組みたい。

引用文献

- [1] H. Takagi, T. Nakano, T. Aoki, M. Tanimoto, Food Chemistry, **393**, 133389 (2022).

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、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。大面積、高空間分解能位置検出、および高速検出という特徴から、基礎研究から産業まで広い分野で利用されている。本研究は、この MCP を用いて様々な量子ビーム分析手法の革新的な進化を目指す。

本稿では、2024 年度に実施した研究開発の中から、MCP を用いた低速負ミクロンのビームチューニングと、低真空対応ホウケイ酸 ALD-MCP アッセンブリの試作について報告する。

負ミクロンを用いた非破壊元素分析は、宇宙科学から文理融合に至るまで幅広い分野で大きな成功を収めている。負ミクロンの運動量を変化させて深さ方向の元素分布を測定できることは大きな特徴の一つだが、低運動量領域では負ミクロンの収量が少なく、測定に長時間を要することが大きな課題であった。低運動量負ミクロンを輸送させるための電磁石電流値は、収量の多い高運動量領域の値をスケールさせて設定されており、最適化されていなかった。これは、低運動量ミクロンを効率よく検出するシステムが構築されていなかったためである。

2024 年の D ライン装置課題において、有効径 40 mm のマイクロチャンネルプレート検出器を用いて 4.5 MeV/C の負ミクロンビームのチューニングを実施した。負ミクロンからの崩壊電子はゲインが小さく、負ミクロンはゲインが大きいため、パルス波高分布の違いから両者を分別した。主に下流側の電磁石電流をパラメータとしてチューニングを行った結果、従来パラメータより 3 割の負ミクロン収量増加を達成した。現在、丁銀 1 サンプルで 24 時間以上の長時間実験を実施しており、負ミクロン収量の増加によって測

定効率の大幅な向上が期待され、文理融合研究の加速的な発展が見込まれる。

近年、 $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ 反応を利用して ^{10}B を注入した中性子コンバーターと電子増倍を兼ねる MCP が開発され、CERN を中心に利用が進められている。MCP は数十 ps の時間分解能と $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の空間分解能を持ち、新しい中性子検出器として期待されている。本研究課題では、コンバータ元素濃度を増加させ、反跳陽子脱出距離を長くすることで熱外中性子の検出感度を向上させることを目的に、軽元素で構成された鉛不使用の MCP アッセンブリを製作した（図 1）。この鉛不使用 MCP は、ホウケイ酸ガラスを原料に原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition, ALD) を用いて製作されており、 ^{10}B が豊富に含まれるという特徴を持つ。さらに、中性子実験を視野に入れ、低真空 (10 Pa 程度) での動作が可能なアッセンブリに組み込んだ。今後、この ALD-MCP アッセンブリを用いて中性子検出効率測定等を行う予定である。



図 1：低真空対応 ALD-MCP アッセンブリ

ミュオニウムとポジトロニウムの生成・拡散機構の研究

提案代表者：神田 聰太郎

ミュオニウム (Mu; $\mu^+ + e^-$) とポジトロニウム (Ps; $e^+ + e^-$) はいずれもレプトンのみで構成された異種原子であり (図 1)、その生成や物質中の拡散、物質中から真空への放出には類似点が多い。しかしながら、多くの場合これらの物理過程に関する議論はそれぞれの分野で完結したもので、Mu と Ps を統一的な描像で理解しようとする試みは前例が少ない。

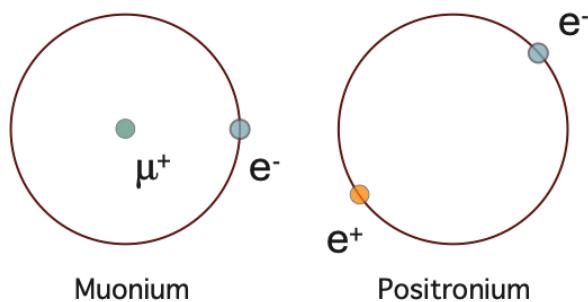


図 1: ミュオニウムとポジトロニウム

その理由として、Mu に関する実験事実が比較的限られていることが挙げられる。例えば、Ps も Mu もシリカパウダーやメソポーラスシリカから真空中に放出されるが、粉末に加圧成形した試料を用いた実験では Ps の放出が確認されている一方、別の実験では Mu は放出されなかつたとされている。加圧の条件が大きく異なること、Mu については一報のみが知られていることから、適切な条件で加圧すれば Mu も放出される可能性がある。

Mu と Ps の最も際立った違いは質量、すなわち de Broglie 波長にある。室温における Ps の波長は 3 nm で、これはシリカパウダーの粒径やメソポーラス材料における空隙のサイズと近い。そのため、室温以下の Ps 拡散を理解するためにはトンネル効果などの量子力学的效果を

考慮する必要がある。一方、Mu の波長は Ps のそれより 207 倍短く、粒や空隙のサイズとは大きく異なる。しかしながら、古典的なモデルは Mu の拡散を再現しないことが室温でも低温でも知られている。

Ps は冷却した試料からも放出され、さらに収量が温度に強く依存しないことが報告されている。一方、低温で Mu を放出する物質としてはメソポーラスシリカのみが知られており、その収量は低温になるほど小さくなるとされている。低温の Mu 放出源は Mu のレーザーイオン化による超低速ミュオノン (USM) 発生に極めて有用であり、USM- μ SR による物質表面近傍や物質中界面における物性研究や透過型ミュオノン顕微鏡への応用が見込まれる。

そこで、本研究では Mu と Ps が物質中でどのように生成・拡散して放出されるのか、共通の試料と測定条件の元で系統的に評価することを目指した。特に、Mu と Ps の収量が標的温度に対してどのように変化するのかを調べ、生成・拡散・放出の統一的描像を構築することを目的としている。本研究で提案した Mu 生成実験のセットアップを図 2 に示す。

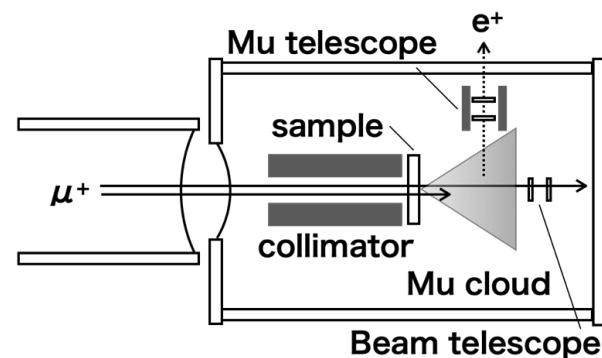


図 2: ミュオニウム生成実験のセットアップ

実験では、スピン偏極した正ミュオンビーム(4 MeV)を試料に照射する。試料は機械的振動の少ないパルスチューブ冷凍機で冷却する。試料から真空に湧き出した Mu は熱速度でドリフトするため、ドリフト中に崩壊した Mu 由来の陽電子をテレスコープで測定する。試料などに止まったミュオンに由来する背景事象はテレスコープで再構成した発生位置の情報を用いて適切な時間領域を観察するか、陽電子検出の時間情報を用いて発生位置を解析することで抑制できる(図 3)。

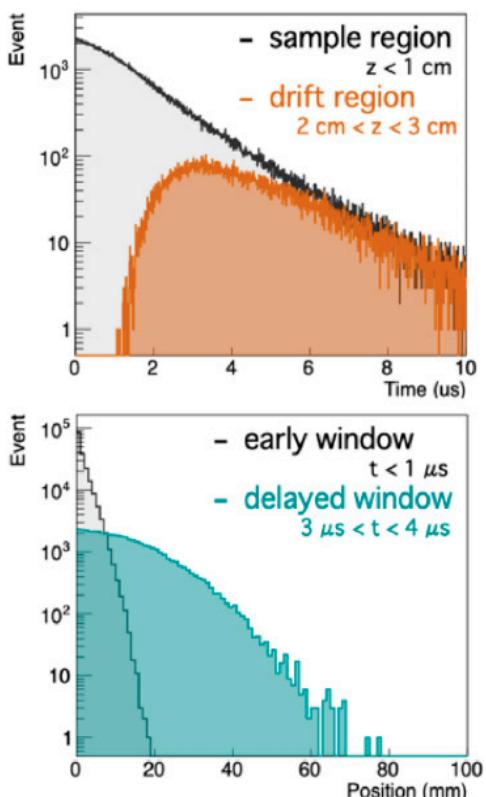


図 3: ミュオニウム生成実験で期待される信号のシミュレーション結果。

マルチプローブ研究課題として、主に実験の基盤整備と研究協力体制の構築において以下の成果が得られた。

(1) 実験基盤の構築: Mu と Ps の実験で、可能な限り同一の条件下で測定を行うため、クライオスタートによる試料の温度調整(10 K ~ 300 K)と、電圧印加が可能な専用試料ホルダーを設計・製作した。粉末試料を任意の圧力で成形するための低圧プレスや、試料の熱処理を行う

電気炉を導入し、多様な特性を持つ試料の作製・準備環境を整備した。

- (2) 研究協力体制の構築: 本研究課題を通じて、KEK のミュオン・陽電子グループと、東京理科大学の陽電子科学の専門家との協力体制を構築した。これによりミュオンと陽電子という異なるプローブの知見を融合させた、学際的な研究展開が可能となった。
- (3) 研究成果の発信: 本研究に関連する成果として、これまでに国際会議での発表 1 件、査読付き論文 1 報 [1]、国内会議での発表 1 件を行った。

2024 年度に実施を予定していた J-PARC MLF でのミュオンビームを用いた実験は、残念ながら中性子源トラブルの影響により実施することができなかった。しかしながら、このビームタイムは 2025 年冬に改めて実施される予定である。この実験では、これまでデータの乏しかった様々な物質からの低温 Mu 放出に関する新しいデータが得られると期待される。この実験で得られる結果と、今後予定されている Ps 実験の結果を比較検討することで、本研究の主目的である「ミュオニウムとポジトロニウムの統一的理解」と「高効率な低温ミュオニウム源の開発」に向けて引き続き取り組む予定である。

引用文献

- [1] S. Kanda, *Interactions* **245**, 78 (2024).

論文リスト

1. "Sample Environment for Low Temperature μ SR Experiments at MLF, J-PARC". J. G. Nakamura, A. Koda, H. Li, M. Hiraishi, H. Okabe, S. Nishimura, and R. Kadono, *JPS Conf. Proc.* **41** 11007 (2024).
2. "Electron microscopy observations of the diversity of Ryugu organic matter and its relationship to minerals at the micro- to nano-scale". Rhonda M. Stroud, Jens Barosch, Lydie Bonal, Katherine Burgess, George D. Cody, Bradley T. De Gregorio, Luke Daly, Emmanuel Dartois, Elena Dobrica, Jean Duprat, Cecile Engrand, Dennis Harries, Minako Hashiguchi, Hope Ishii, Yoko Kebukawa, A. David Kilcoyne, Falko Langenhorst, Martin R. Lee, Larry R. Nittler, Eric Quirico, Taiga Okumura, Laurent Remusat, Scott Sandford, Hikaru Yabuta, Masanao Abe, Neyda M. Abreu, Paul A. J. Bagot, Pierre Beck, Laure Bejach, Phil A. Bland, John C. Bridges, Brittany A. Cymes, Alexandre Dazzi, Francisco De La Pena, Ariane Deniset-Besseau, Satomi Enju, Yuma Enokido, David R. Frank, Jennifer Gray, Mitsutaka Haruta, Satoshi Hata, Leon Hicks, Yohei Igami, Damien Jacob, Kanami Kamide, Mutsumi Komatsu, Sylvain Laforet, Hugues Leroux, Corentin Le Guillou, Zita Martins, Maya Marinova, James Martinez, Jeremie Mathurin, Megumi Matsumoto, Toru Matsumoto, Junya Matsuno, Samuel Mcfadzean, Tatsuhiro Michikami, Itaru Mitsukawa, Akira Miyake, Masaaki Miyahara, Akiko Miyazaki, Gilles Montagnac, Smail Mostefaoui, Tomoki Nakamura, Aiko Nakato, Hiroshi Naraoka, Yusuke Nakauchi, Satoru Nakazawa, Masahiro Nishimura, Takaaki Noguchi, Kenta Ohtaki, Takuji Ohigashi, Tatsuaki Okada, Shota Okumura, Ryuji Okazaki, Thi H. V. Phan, Rolando Rebois, Kanako Sakamoto, Takanao Saiki, Hikaru Saito, Yusuke Seto, Miho Shigenaka, William Smith, Hiroki Suga, Mingqi Sun, Shogo Tachibana, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Akihisa Takeuchi, Aki Takigawa, Yusuke Tamenori, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Michelle S. Thompson, Naotaka Tomioka, Akira Tsuchiyama, Yuichi Tsuda, Kentaro Uesugi, Masayuki Uesugi, Tomohiro Usui, Maximilien Verdier-Paoletti, Daisuke Wakabayashi, Sei-Ichiro Watanabe, Toru Yada, Shohei Yamashita, Masahiro Yasutake, Kasumi Yogata, Makoto Yoshikawa, Hisayoshi Yurimoto, Pierre-M. Zanetta, Thomas Zega, and Michael E. Zolensky, *Meteoritics & Planetary Science* **59** 2023 (2024).
3. "In situ pump-flow-probe XAFS study of photoexcited electron transfer over single atom-Pt/CoOOH photocatalysts". Weiren Cheng, Daiki Kido, Yasuhiro Niwa, Shuowen Bo, Masao Kimura, Ryo Ota, Tamaki Shibayama, Kiyotaka Asakura, *Chemistry Letters* **53** upae 012 (2024).
4. "The thermal history of Ryugu based on Raman characterization of Hayabusa2 samples". Lydie Bonal, Eric Quirico, Gilles Montagnac, Mutsumi Komatsu, Yoko Kebukawa, Hikaru Yabuta, Kana Amano, Jens Barosch, Laure Bejach, George D. Cody, Emmanuel Dartois, Alexandre Dazzi, Bradley De Gregorio, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Cecile Engrand, Minako Hashiguchi, Kanami Kamide, David Kilcoyne, Zita Martins, Jeremie Mathurin, Smail Mostefaoui, Larry Nittler, Takuji Ohigashi, Taiga Okumura, Laurent Remusat, Scott Sandford, Miho Shigenaka, Rhonda Stroud, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Shohei Yamashita, Tomoki Nakamura, Hiroshi Naraoka, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hisayoshi Yurimoto, Shogo Tachibana, Masanao Abe, Akiko Miyazaki, Aiko Nakato, Satoru Nakazawa, Masahiro Nishimura, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Kanako Sakamoto, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Yuichi Tsuda, Tomohiro Usui, Seiichiro Watanabe, Toru Yada, Kasumi Yogata, Makoto Yoshikawa, *Icarus* **408** 115826 (2024).
5. "AFM-IR nanospectroscopy of nanoglobule-like particles in Ryugu samples returned by the Hayabusa2 mission". Jeremie Mathurin, Laure Bejach, Emmanuel Dartois, Cecile Engrand, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Yoko Kebukawa, Hikaru Yabuta,

- Lydie Bonal, Eric Quirico, Christophe Sandt, Ferenc Borondics, Jens Barosch, Pierre Beck, George D. Cody, Brad T. De Gregorio, Minako Hashiguchi, David A. L. Kilcoyne, Mutsumi Komatsu, Zita Martins, Megumi Matsumoto, Gilles Montagnac, Smail Mostefaoui, Larry R. Nittler, Takuji Ohigashi, Taiga Okumura, Van T. H. Phan, Laurent Remusat, Scott Sandford, Miho Shigenaka, Rhonda Stroud, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Shohei Yamashita, Tomoki Nakamura, Tomoyo Morita, Mizuha Kikuri, Kana Amano, Eiichi Kagawa, Takaaki Noguchi, Hiroshi Naraoka, Ryuji Okazaki, Kanako Sakamoto, Hisayoshi Yurimoto, Masanao Abe, Kanami Kamide, Akiko Miyazaki, Aiko Nakato, Satoru Nakazawa, Masahiro Nishimura, Tatsuaki Okada, Takanao Saiki, Shogo Tachibana, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Yuichi Tsuda, Tomohiro Usui, Seiichiro Watanabe, Toru Yada, Kasumi Yogata, Makoto Yoshikawa, *Astronomy & Astrophysics* **684** A198 (2024).
6. "μSR studies on copper minerals" Masayoshi Fujihala, Hirotaka Okabe, Akihiro Koda, *Hyperfine Interactions* **245** 13 (2024).
 7. "Understanding of a Pt thin-film H₂ sensor under working conditions using AP-XPS and XAFS". Ryo Toyoshima, Takahisa Tanaka, Taro Kato, Hitoshi Abe, Ken Uchida, Hiroshi Kondoh, *Chemistry Letters* **53** upad031 (2024).
 8. "Z-scheme water splitting utilizing CuLi_{1/3}Ti_{2/3}O₂ as a hydrogen-evolving photocatalyst with photo-response up to 600 nm". Shunya Yoshino, Tanya Kurutach, Qingshan Liu, Toshiki Yamanaka, Shunsuke Nozawa, Makoto Kobayashi, Hiromu Kumagai, Hideki Kato, *Sustainable Energy & Fuels* **8** 1260 (2024).
 9. "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).
 10. Finding "Trigger Sites" of Reactions Among Heterogeneous Materials from X-ray Microscopic Big Data Using Persistent Homology". Masao Kimura, Ippei Obayashi, Daiki Kido, Yasuhiro Niwa, Xichan Gao, Kazuto Akagi, *Minerals, Metals & Materials Series* **2024** 784 (2024).
 11. "Nanoscale dynamics of hydrogen in VO₂ studied by μSR". H. Okabe, M. Hiraishi, A. Koda, Y. Matsushita, T. Ohsawa, N. Ohashi, and R. Kadono, *Phys. Rev. Mater.* **8** 024602(2024).
 12. "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 (2024).
 13. "Multistep topological transitions among meron and skyrmion crystals in a centrosymmetric magnet". H. Yoshimochi, R. Takagi, J. Ju, N. D. Khanh, H. Saito, H. Sagayama, H. Nakao, S. Itoh, Y. Tokura, T. Arima, S. Hayami, T. Nakajima, S. Seki, *Nat. Phys.* **20** 1001 (2024).
 14. "Muon spin relaxation in mixed perovskite (LaAlO₃)_x (SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{1-x} with x≈ 0.3". Takashi U. Ito, Wataru Higemoto, Akihiro Koda, Jumpei G. Nakamura, and Koichiro Shimomura, *Interact.* **245** 25 (2024).
 15. "Negative muon beam status at the D-line of MUSE, J-PARC". Soshi Takeshita, Izumi Umegaki, Motonobu Tampo, Patrick Strasser, Yutaka Ikeda, Akihiro Koda, Wataru Higemoto, Takahiro Yuasa, Naritoshi Kawamura, Yasuhiro Miyake, and Koichiro Shimomura, *Interact.* **245** 38 (2024).
 16. "Tuning of spin-orbit coupling in chiral molecule-incorporated two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite copper halides with ferromagnetic exchange interactions". Kouji Taniguchi, Po-Jung Huang, Hajime Sagayama, Ryoji Kiyanagi, Kazuki Ohishi, Shunsuke Kitou, Yuiga Nakamura,

- and Hitoshi Miyasaka, Phys. Rev. Materials **8** 024409 (2024).
17. "Characterization of the electronic structure of sputter-deposited Mo-doped BiVO₄ thin-film photoanodes". Lingga Ghufira Oktariza, Yuta Sato, Shukur Govurof, Kenichi Ozawa, Muhammad Monirul Islam, Shigeru Ikeda, Takeaki Sakurai, Japanese Journal of Applied Physics **63** 02SP41 (2024).
18. "Developments on muonic X-Ray measurement system for historical-cultural heritage samples in Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)", Motonobu Tampo, Yasuhiro Miyake, Tsutomu Saito, Takahiko Kutsuna, Makiko Tsumura, Izumi Umegaki, Soshi Takeshita, Shogo Doiuchi, Yuta Ishikake, Akiko Hashimoto, and Koichiro Shimomura, Interact. **245** 39 (2024).
19. "In situ observation of the phase transformation kinetics of bismuth during shock release". Jiangtao Li, Qiannan Wang, Liang Xu, Lei Liu, Hang Zhang, Sota Takagi, Kouhei Ichiyangagi, Ryo Fukaya, Shunsuke Nozawa, Jianbo Hu, Chinese Physics B **33** 46401(2024).
20. "Composition dependence of crystalline and magnetic properties in Mn_{4-x}Ge_xN epitaxial thin films" Tomohiro Yasuda, Kaoru Toko, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **593** 171813 (2024).
21. "Pulsed muon facility of J-PARC MUSE". Koichiro Shimomura, Akihiko Koda, Amba Datt Pant, Hikaru Sunagawa, Hiroshi Fujimori, Izumi Umegaki, Jumpei Nakamura, Masayoshi Fujihala, Motonobu Tampo, Naritoshi Kawamura, Natsuki Teshima, Patrick Strasser, Ryosuke Kadono, Ryoto Iwai, Shiro Matoba, Shoichiro Nishimura, Shusei Kamioka, Sohtaro Kanda, Soshi Takeshita, Takahiro Yuasa, Takashi Ito, Takayuki Yamazaki, Tsutomu Mibe, Wataru Higemoto, Yasuhiro Miyake, Yasuo Kobayashi, Yu Oishi, Yukinori Nagatani, and Yutaka Ikeda, Interact. **245** 31 (2024).
22. "Simultaneous Recording of Remote Domain Dynamics in Membrane Proteins Using the Double-Labeled DXB/DXT Technique", Kazuhiro Mio, Tatsunari Ohkubo, Daisuke Sasaki, Mayumi Sugiura, Kayoko Kawaguchi, Kazutaka Araki, Keizaburo Taninaka, Masaki Sakaguchi, Shunsuke Nozawa, Tatsuya Arai, Yuji C. Sasaki, Membranes **14** 75 (2024).
23. "Persistent spin dynamics in magnetically ordered honeycomb-lattice cobalt oxides", Ping Miao, Xianghong Jin, Weiliang Yao, Yue Chen, Akihiro Koda, Zhenhong Tan, Wu Xie, Wenhui Ji, Takashi Kamiyama, Yuan Li, Phys. Rev. B **109** 134431 (2024).
24. "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** 162 (2024).
25. "Degradation of a lithium cobalt oxide cathode under high voltage operation at an interface with an oxide solid electrolyte". Kotaro Ito, Kazuhisa Tamura, Keisuke Shimizu, Norifumi Yamada, Kenta Watanabe, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, RSC Applied Interfaces **1** 790 (2024).
26. "¹⁴⁹Sm synchrotron-radiation-based Mössbauer and μ^+ SR studies of Sm₃Ru₄Ge₁₃". Satoshi Tsutsui, Takashi U. Ito, Jin Nakamura, Mio Yoshida, Yoshio Kobayashi, Yoshitaka Yoda, Jumpei G. Nakamura, Akihiro Koda, Ryuji Higashinaka, Dai Aoki, Tatsuma D. Matsuda, Yuji Aoki, Interact. **245** 55 (2024).
27. "Raman spectroscopy of Ryugu particles and their extracted residues: Fluorescence background characteristics and similarities to CI chondrites", Mutsumi Komatsu, Hikaru Yabuta, Yoko Kebukawa, Lydie Bonal, Eric Quirico, Timothy J. Fagan, George D. Cody, Jens Barosch, Laure Bejach, Emmanuel Dartois, Alexandre Dazzi, Bradley De Gregorio, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Cecile Engrand, Minako Hashiguchi, Zita Martins, Jeremie Mathurin, Gilles Montagnac, Smail Mostefaoui, Larry R. Nittler, Takuji Ohigashi, Taiga Okumura, Laurent Remusat, Scott Sandford, Rhonda Stroud, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Shohei

- Yamashita , Hisayoshi Yurimoto, Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Satoru Nakazawa, Tomohiro Usui, Masanao Abe, Tatsuaki Okada, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Aiko Nakato, Akiko Miyazaki, Kasumi Yogata, Shogo Tachibana, Seiichiro Watanabe, and Yuichi Tsuda, Meteoritics & Planetary Science **59** 2166 (2024).
28. "Annealing and doping effects on magnetism for T*-type (La, Eu, Sr)₂CuO_{4-y}F_y cuprates". Peiao Xie, Motofumi Takahama, Takanori Taniguchi, Hirotaka Okabe, Akihiro Koda, Isao Watanabe, and Masaki Fujita, Interact. **245** 66 (2024).
29. "Modification of Visible-Light-Responsive Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} with Metal Oxide Cocatalysts to Improve Photocatalytic O₂ Evolution toward Z-Scheme Overall Water Splitting". Yoshitaka Tamura, Megumi Okazaki, Hiroto Ueki, Kenta Aihara, Tomoki Kanazawa, Dongxiao Fan, Rie Haruki, Akihide Iwase, Shunsuke Nozawa, Fumitaka Ishiware, Kunihisa Sugimoto, Akinori Saeki, Kazuhiko Maeda, ChemSusChem **17** 408 (2024).
30. "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, Phys. Rev. B **109** 134425 (2024).
31. "Nonmagnetic Ground State in RuO₂ Revealed by Muon Spin Rotation". M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, T. Muroi, D. Hirai, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **132** 166702 (2024).
32. "Photocatalytic CO₂ Reduction Using Mixed Catalytic Systems Comprising an Iron Cation with Bulky Phenanthroline Ligands", Hiroyuki Takeda, Mina Irimajiri, Toshihide Mizutani, Shunsuke Nozawa, Yuna Matsuura, Masao Kurosu, Osamu Ishitani, Inorganic Chemistry **63** 7343 (2024).
33. "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).
34. "Use of planar retarding field to improve energy resolution of projection-type electron spectroscopy collimator analyzer", Hiroyuki Matsuda, Kenichi Ozawa, Yusuke Hashimoto, Tomohiro Matsushita, Fumihiko Matsui, Japanese Journal of Applied Physics **63** 46503 (2024).
35. "Evaluation of a casein micelle structure using neutron small-angle scattering", Hideaki Takagi, Tomoki Nakano, Takayoshi Aoki, Morimasa Tanimoto, Milk Science (日本酪農科学会誌) **73** 3 (2024).
36. "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** 124583 (2024).
37. "X-ray magnetic circular dichroism of Mn_{4-x}Ga_xN epitaxial thin films confirming ferrimagnetic-ferromagnetic phase transition by nonmagnetic Ga doping", Aoi Hatake, Takumi Horiuchi, Takamitsu Ishiyama, Kaoru Toko, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **597** 171973 (2024).
38. "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).
39. "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, Koshi Takenaka, Physical Review Materials **8** 55001 (2024).
40. "Adhesion to Untreated Polyethylene by Diffusion: Effect of Polyurethane Adhesive

- Molecular Weight on Polyethylene Penetration", Yoshihiko Shiraki, Norifumi L. Yamada, Kohzo Ito, Hideaki Yokoyama, *Polymer* **302** 127073 (2024).
41. "Lattice-commensurate skyrmion texture in a centrosymmetric breathing kagome magnet", Max Hirschberger, Bertalan G. Szigeti, Mamoun Hemmida, Moritz M. Hirschmann, Sebastian Esser, Hiroyuki Ohsumi, Yoshikazu Tanaka, Leonie Spitz, Shang Gao, Kamil K. Kolincio, Hajime Sagayama, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Laszlo Forro, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Istvan Kezsmarki, Takahisa Arima, Yoshinori Tokura, *npj Quantum Materials* **9** 45 (2024).
42. "Ammonia decomposition mediated at nitrogen vacancies on NaCl-type binary metal nitrides supporting transition metal nanoparticles", Masayoshi Miyazaki, Kiya Ogasawara, Yousuke Takekoshi, Kazuki Miyashita, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Hideo Hosono, Masaaki Kitano, *Chemical Communications* **60** 6447 (2024).
43. "In Situ Observation of Charge Transfer in the Cocatalyst-Loaded $\text{SrTiO}_3:\text{Al}$ Photocatalyst under UV Irradiation by Conversion-Electron-Yield Soft-X-ray Absorption Spectroscopy", Zi Wang, Ryo Toyoshima, Masaaki Yoshida, Kazuhiko Mase, Hiroshi Kondoh, *Journal of Physical Chemistry C* **128** 9193 (2024).
44. "A SAXS and USAXS study of the influence of pH on the casein micelle structure", Hideaki Takagi, Tomoki Nakano, Takayoshi Aoki, Morimasa Tanimoto, *Food Chemistry* **443** 138606 (2024).
45. "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, Bradley De Gregorio, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Cecile Engrand, Minako Hashiguchi, A.L.David Kilcoyne, Mutsumi Komatsu, Zita Martins, Jeremie 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, Seiichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Earth and Planetary Sciences Letters* **637** 118719 (2024).
46. "Development of a non-destructive carbon quantification method in iron by negative muon lifetime measurement", Kazuhiko Ninomiya, Michael Kenya Kubo, Makoto Inagaki, Go Yoshida, Soshi Takeshita, Motonobu Tampo, Koichiro Shimomura, Naritoshi Kawamura, Patrick Strasser, Yasuhiro Miyake, Takashi U. Ito, Wataru Higemoto, Tsutomu Saito, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **333** 3445-3450 (2024).
47. "Na-ion Dynamics in the Solid Solution $\text{Na}_x\text{Ca}_1-x\text{Cr}_2\text{O}_4$ Studied by Muon Spin Rotation and Neutron Diffraction", Elisabetta Nocerino, Ola Kenji Forslund, Hiroya Sakurai, Nami Matsubara, Anton Zubayer, Federico Mazza, Stephen Cottrell, Akihiro Koda, Isao Watanabe, Akinori Hoshikawa, Takashi Saito, Jun Sugiyama, Yasmine Sassa, and Martin Måansson, *Sustainable Energy Fuels* **8** 1424-1437 (2024).
48. "Neutron Reflectivity Study on the Adsorption Layer of Polyethylene Grown on Si Substrate", Keisuke Shimokita, Katsuhiro Yamamoto, Noboru Miyata, Motoki Shibata, Yohei Nakanishi, Masato Arakawa, Mikihito Takenaka, Takumitsu Kida, Katsuhisa Tokumitsu, Ryo Tanaka, Takeshi Shiono, Masako Yamada, Hideki Seto, Norifumi L. Yamada, Hiroyuki Aoki, Tsukasa Miyazaki, *Langmuir* **40** 15758–15766 (2024).
49. "Slow polymer dynamics in poly(3-hexylthiophene) probed by muon spin relaxation", S. Takeshita, K. Hori, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, D. Kawaguchi, K. Tanaka, and R. Kadono, *J. Appl. Phys.* **136** 034701 (2024).

50. "The evolution of organic material on Asteroid 162173 Ryugu and its delivery to Earth", H.G. Changela, Y.Kebukawa, L.Petera, M.Ferus, E.Chatzitheodoridis, L.Nejdl, R.Nebel, V.Protiva, P.Krepelka, J.Moravcova, R.Holbova, Z.Hlavenkova, T.Samoril, J.C. Bridges, Shohei Yamashita, Y.Takahashi, T.Yada, A.Nakato, K.Sobotkova, H.Tesarova, D.Zapotok, *Nature Communications* **15** 6165 (2024).
51. "Soft Interface Analysis with Spectroscopy, Grazing-Incidence Scattering, and Reflectometry", Norifumi Yamada, Kobunshi (高分子学会・高分子) **73** 390 (2024) .
52. "Compositional heterogeneity of insoluble organic matter extracted from asteroid Ryugu samples", Eric Quirico, Lydie Bonal, Yoko Kebukawa, Kana Amano, Hikaru Yabuta, Van T. H. Phan, Pierre Beck, Laurent Remusat , Emmanuel Dartois, Cecile Engrand, Zita Martins, Laure Bejach, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Jean Duprat, Jer Emie Mathurin, Gilles Montagnac, Jens Barosch, George D. Cody, Bradley De Gregorio, Yuma Enokido, Minako Hashiguchi, Kanami Kamide, David Kilcoyne, Mutsumi Komatsu, Megumi Matsumoto, Smail Mostefaoui, Larry Nittler, Takuji Ohigashi, Taiga Okumura, Scott Sandford, Miho Shigenaka, Rhonda Stroud, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Daisuke Wakabayashi, Shohei Yamashita, Hisayoshi Yurimoto, Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Shogo Tachibana, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Aiko Nakato, Akiko Miyazaki, Kasumi Yogata, Masanao Abe, Tatsuaki Okada, Tomohiro Usui, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Satoru Nakazawa, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Meteoritics & Planetary Science* **59** 1845 (2024).
54. "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).
55. "Fermi liquid state in T^* -type La_{1-x}/Eu_{1-x/2}Sr_xCuO₄ revealed via element substitution effects on magnetism", Takanori Taniguchi, Kota Kudo, Shun Asano, Motofumi Takahama, Isao Watanabe, Akihiro Koda, and Masaki Fujita, *Phys. Rev. B* **110** 085116 (2024).
56. "Antiferromagnetic coupling in ferrimagnetic Mn₄N-based bilayer structures", Tomohiro Yasuda, Daisuke Ogawa, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu, *Applied Physics Letters* **125** 82401 (2024).
57. "Variations of organic functional chemistry in carbonaceous matter from the asteroid 162173 Ryugu", Bradley De Gregorio, George D. Cody, Rhonda M. Stroud, A.L. David Kilcoyne, Scott Sandford, Corentin Le Guillou, Larry R., Nittler, Jens Barosch, Hikaru Yabuta, Zita Martins, Yoko Kebukawa, Taiga Okumura, Minako Hashiguchi, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Yoshio Deniset-Besseau, Jean Duprat, Cecile Engrand, Jérémie Mathurin, Jens Barosch, George D. Cody, Bradley De Gregorio, Minako Hashiguchi, Kanami Kamide, David Kilcoyne, Mutsumi Komatsu, Zita Martins, Gilles Montagnac, Smail Mostefaoui, Larry R. Nittler, Takuji Ohigashi, Taiga Okumura, Laurent Remusat, Scott Sandford, Miho Shigenaka, Rhonda Stroud, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Yasuo Takeichi, Yusuke Tamenori, Maximilien Verdier-Paoletti, Daisuke Wakabayashi, Shohei Yamashita, Hisayoshi Yurimoto, Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Shogo Tachibana, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Aiko Nakato, Akiko Miyazaki, Kasumi Yogata, Masanao Abe, Tatsuaki Okada, Tomohiro Usui, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Satoru Nakazawa, Sei-ichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Meteoritics & Planetary Science* **59** 1907 (2024).

- Takahashi, Daisuke Wakabayashi, Ccile Engr, Laure Bejach, Lydie Bonal, Eric Quirico, Laurent Remusat, Jean Duprat, Maximilien Verdier-Paoletti, Smail Mostefaoui, Mutsumi Komatsu, Jrmie Mathurin, Alexandre Dazzi, Ariane Deniset-Besseau, Emmanuel Dartois, Yusuke Tamenori, Hiroki Suga, Gilles Montagnac, Kanami Kamide, Miho Shigenaka, Megumi Matsumoto, Yuma Enokido, Makoto Yoshikawa, Takanao Saiki, Satoshi Tanaka, Fuyuto Terui, Satoru Nakazawa, Tomohiro Usui, Masanao Abe, Tatsuaki Okada, Toru Yada, Masahiro Nishimura, Aiko Nakato, Akiko Miyazaki, Kasumi Yogata, Hisayoshi Yurimoto, Tomoki Nakamura, Takaaki Noguchi, Ryuji Okazaki, Hiroshi Naraoka, Kanako Sakamoto, Shogo Tachibana, Seiichiro Watanabe, Yuichi Tsuda, *Nature Communications* **15** 7488 (2024).
58. "Real-Time and Operando Observation of Solid-Liquid Interfaces of Oxygen Evolution Electrode Catalysts Using Synchrotron Soft X-Rays", Kaoruho Sakata, Kenta Amemiya, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan (表面技術)* **75** 403 (2024).
59. "Magnetic compensation in $Mn_{4-x}Cu_xN$ films on $SrTiO_3(001)$ with noncollinear magnetic structures", Aoi Hatake, Tomohiro Yasuda, Kenta Amemiya, Takashi Suemasu, *Physical Review Materials* **8** L091403 (2024).
60. "Formation and structure of Mu OH in ice studied by muon spin rotation", Amba Datt Pant, Akihiro Koda, Burkhard Geil, Katsuhiko Ishida, Rajendra Adhikari, Kazuaki Kuwahata, Masanori Tachikawa, and Koichiro Shimomura *Phys. Rev. B* **110** 104104 (2024).
61. "Geometrical features of pores formed by hydrothermal alteration of feldspar: analysis by persistent homology", Shuhei Fujiwara, Atsushi Okamoto, Kazuki Yoshida, Tomohiro Ishii, Masao Kimura, Daiki Kido, *Annual Meeting of the Geological Society of Japan (日本地質学会学術大会講演要旨)* **2024** 8 (2024).
62. "Bifunctional conjugated polymer photocatalysts for visible light water oxidation and CO_2 reduction: function- and site-selective hybridisation of Ru(II) complex catalysts", Kotaro Ishihara, Akinobu Nakada, Hajime Suzuki, Osamu Tomita, Shunsuke Nozawa, Akinori Saeki, Ryu Abe, *Journal of Materials Chemistry A* **12** 30279 (2024).
63. " Cl^- -Including Rh/Ir O_x Cocatalyst Loaded on a Rh,Sb-Codoped $SrTiO_3$ Photocatalyst for Water Splitting under Visible Light Irradiation", Erika Kikuchi, Shunya Yoshino, Tomoki Kanazawa, Rie Haruki, Dongxiao Fan, Shunsuke Nozawa, Yuichi Yamaguchi, Akihiko Kudo, *Journal of Physical Chemistry C* **128** 16353 (2024).
64. "Universal role of combined symmetry for the protection of the Dirac cone in antiferromagnetic topological insulators", Asuka Honma, Noriyuki Kabeya, Seigo Souma, Yongjian Wang, Kunihiro Yamauchi, Kosuke Nakayama, Daichi Takane, Kenichi Ozawa, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Tamio Oguchi, Takashi Takahashi, Noriaki Kimura, Yoichi Ando, Takafumi Sato, *Physical Review B* **110** 115152 (2024).
65. "Rational partitioning of spectral feature space for effective clustering of massive spectral image data", Yusei Ito, Yasuo Takeichi, Hideitsu Hino, Kanta Ono, *Scientific Reports* **14** 22549 (2024).
66. "Microwave-enhanced catalytic conversion of fatty acid ester to olefins by Na-ZSM-5", Shunsuke Ota, Jun Fukushima, Kenichi Kimijima, Masao Kimura, Noriyuki Igura, Noriyasu Tezuka, Takashi Sato, Hisahiro Einaga, Shuntaro Tsubaki, *Chemical Engineering Journal* **497** 154737 (2024).
67. "Quasistatic magnetism in the breathing pyrochlore antiferromagnets $LiGa_{1-x}In_xCr_4O_8$ ($x=0.2, 0.5$)", W. Lee, S. Yoon, Y.-S. Choi, S.-H. Do, A. N. Ponomaryov, S. A. Zvyagin, D. Gorbunov, J. Wosnitza, A. Koda, W.-T. Chen, K.-Y. Choi, and S. Lee, *Phys. Rev. B* **110** 144435 (2024).
68. "Visualization of spatial inhomogeneity in the superconducting gap using micro-ARPES",

- Yudai Miyai, Shigeyuki Ishida, Kenichi Ozawa, Yoshiyuki Yoshida, Hiroshi Eisaki, Kenya Shimada, Hideaki Iwasawa, *Science and Technology of Advanced Materials* **25** 2379238 (2024).
69. "Evolution of band structure in the kagome superconductor $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$: Toward universal understanding of charge density wave and superconducting phase diagrams", Shuto Suzuki, Takemi Kato, Yongkai Li, Kosuke Nakayama, Zhiwei Wang, Seigo Souma, Kenichi Ozawa, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Takashi Takahashi, Yugui Yao, Takafumi Sato, *Physical Review B* **110** 165104 (2024).
70. "Modulating phase segregation during spin-casting of fullerene-based polymer solar-cell thin films upon minor addition of a high-boiling co-solvent", Kuan-Hsun Lu, Wei-Ru Wu, Chun-Jen Su, Po-Wei Yang, Norifumi L. Yamada, Hong-Jun Zhuo, Show-An Chen, Wei-Tsung Chuang, Yi-Kang Lan, An-Chung Su and U-Ser Jeng, *J. Appl. Crystallogr.* **57** 1871-1883 (2024).
71. "Solvothermal Growth of $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiFe}$ Layered Double Hydroxide for Hydrogen Evolution from UV-Visible-Light-Driven Water Splitting", Chomponoot Suppaso, Tomoki Kanazawa, Shunsuke Nozawa, Kazuhiko Maeda, Nithima Khaorapapong, *ChemCatChem* **16** 858 (2024).
72. "Effects of nitrogen vacancy sites of oxynitride support on the catalytic activity for ammonia decomposition", Kazuki Miyashita, Kiya Ogasawara, Masayoshi Miyazaki, Hitoshi Abe, Yasuhiro Niwa, Hideki Kato, Hideo Hosono, Masaaki Kitano, *NPG Asia Materials* **16** 54(2024).
73. "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, Masaki Hojo, *Composites Science and Technology* **257** 110837 (2024).
74. "Difference in Structural Changes of Surfactant Aggregates near Solid Surface under Shear Flow Versus those in the Bulk", Fumiya Nemoto, Fumi Takabatake, Norifumi L. Yamada, Shin-ichi Takata, and Hideki Seto, *J. Chem. Phys.* **161** 164902 (2024).
75. "Multiphase Coexistence in an Ionic Liquid: 1-Decyl-3-methylimidazolium Nitrate", Hiroshi Abe, Shusei Maruyama, Hiroaki Kishimura, Mikio Uruichi, Daisuke Okuyama, Hajime Sagayama, *Journal of Physical Chemistry Letters* **15** 10668 (2024).
76. "Temperature-Dependent Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes via Neutron Reflectometry", Kenichi Nagase, Kenji Yamaoka, Ruka Shimane, Naoto Kojima, Norifumi L. Yamada, Hideki Seto, Yoshihisa Fujii, *Surf. Interfaces* **54** 105268 (2024).
77. "Fluorous and organic extraction systems: a comparison from the perspectives of coordination structures, interfaces, and bulk extraction phases", Yuki Ueda, Cyril Micheau, Kazuhiro Akutsu-Suyama, Kohei Tokunaga, Masako Yamada, Norifumi L. Yamada, Damien Bourgeois, and Ryuhei Motokawa, *Langmuir* **40** 24257 (2024).
78. "Adsorption isotherm and kinetics of diffusion of water accumulated between polypropylene thin film and Si substrate: Neutron reflectivity investigation", Tsukasa Miyazaki, Noboru Miyata, Hiroshi Arima-Osonoi, Keisuke Shimokita, Katsuhiro Yamamoto, Mikihito Takenaka, Yohei Nakanishi, Motoki Shibata, Hiroyuki Aoki, Norifumi L. Yamada, Masako Yamada, Hideki Seto, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **701** 134928 (2024).
79. "Nonequilibrium Layered PbS Stabilized by Sn Doping: Bipolar Semiconductors with Low Thermal Conductivity", Mari Hiramatsu, Zhongxu Hu, Sakura Yoshikawa, Zan Yang, Xinyi He, Takayoshi Katase, Junichi Yamaura, Hajime Sagayama, Terumasa Tadano, Shigenori

- Ueda, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Toshio Kamiya, ACS Applied Electronic Materials **6** 8339 (2024).
80. "Iron-Based Layered Perovskite Oxyfluoride Electrocatalyst for Oxygen Evolution: Insights from Crystal Facets with Heteroanionic Coordination", Ryusuke Mizuochi, Yuuki Sugawara, Kengo Oka, Yoshiyuki Inaguma, Shunsuke Nozawa, Toshiyuki Yokoi, Takeo Yamaguchi, Kazuhiko Maeda, Journal of the American Chemical Society **146** 32343 (2024).
81. "Salt concentration dependency of hydrated swollen structure of cholinephosphate-type polyzwitterion brushes", Takumi Komiya, Norifumi L. Yamada, and Motoyasu Kobayashi, Polym. J. **57** 291 (2024).
82. "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 Yamada, Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama, Advanced Materials Interfaces **11** 2300780 (2024).
83. "Development of a non-destructive depth-selective quantification method for sub-percent carbon contents in steel using negative muon lifetime analysis", Kazuhiko Ninomiya, Michael Kenya Kubo, Makoto Inagaki, Go Yoshida, I-Huan Chiu, Takuto Kudo, Shunsuke Asari, Sawako Sentoku, Soshi Takeshita, Koichiro Shimomura, Naritoshi Kawamura, Patrick Strasser, Yasuhiro Miyake, Takashi U. Ito, Wataru Higemoto, and Tsutomu Saito, Sci. Rep. **14** 1797 (2024).
84. "Electronic Origin of Enhanced Photocatalytic Activity at the Anatase/Rutile Boundary: A Case of Acetic Acid on the TiO₂ Surface", Keita Hiromori, Nobuo Nakajima, Takumi Hasegawa, Shinichi Wada, Osamu Takahashi, Takuo Ohkochi, Kazuhiko Mase, Kenichi Ozawa, Journal of Physical Chemistry C **128** 21767 (2024).
85. "Muon-Induced SEU Cross Sections of 12-nm FinFET and 28-nm Planar SRAMs", Yuibi Gomi, Kazusa Takami, Rurie Mizuno, Megumi Niikura, Yifan Deng, Shoichiro Kawase, Yukinobu Watanabe, Shin-ichiro Abe, Wang Liao, Motonobu Tampo, Izumi Umegaki, Soshi Takeshita, Koichiro Shimomura, Yasuhiro Miyake and Masanori Hashimoto, IEEE (2024).
86. "An improved sample preparation method for the accurate determination of manganese redox state of microparticles in deep-sea oxic sediment". GoIchiro Uramoto, Shohei Yamashita, Yasuo Takeichi, Yoshio Takahashi , Geochemical Journal **58** 276 (2024).
87. "Surface Depth Analysis of Chemical Changes in Random Copolymer Thin Films Composed of Hydrophilic and Hydrophobic Silicon-Based Monomers Induced by Plasma Treatment as Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy and Neutron Reflectivity Measurements", Katsuhiro Yamamoto, Tatsuya Imai, Atsuki Kawai, Eri Ito, Tsukasa Miyazaki, Noboru Miyata, Norifumi L. Yamada, Hideki Seto, and Hiroyuki Aoki, ACS Appl. Mater. Interfaces **16** 66782 (2024).
88. "Structural development on Ru and RuO₂ electrodes during oxygen evolution -- a soft X-ray absorption spectroscopy approach", Kaoruho Sakata, Katerina Minhova Macounova, Kenta Amemiya, Petr Krtík, Electrochimica Acta **507** 145066 (2024).
89. "Field-Induced Criticality in YbCu₄Au", Takanori Taniguchi, Kotaro Osato, Hirotaka Okabe, Takafumi Kitazawa, Masahiro Kawamata, Shota Hashimoto, Yoichi Ikeda, Yusuke Nambu, Dita Puspita Sari, Isao Watanabe, Junpei G. Nakamura, Akihiro Koda, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko, Shunichiro Kittaka, Toshiro Sakakibara, Masaichiro Mizumaki, Naomi Kawamura, Takayoshi Yamanaka, Koichi Hiraki, Takahiko Sasaki, and Masaki Fujita, J. Phys. Soc. Jpn. **93** 124706 (2024).

CIQuS 研究会「collaboration with 酪農学園大学 食品物性談話会」

物理化学的手法を用いた食品コロイドの構造観察 "分子美食学～スウィーツから介護食まで～"

日 時：2024年7月24日（水）終日
場 所：酪農学園大学（北海道江別市）A2号館-307室
オンラインでの聴講も可能
司会人：酪農学園大学 川端庸平
高エネルギー加速器研究機構 山田悟史

<プログラム>

9時00分～9時25分：受付
9時25分～9時30分：開会挨拶 川端庸平（酪農学園大学）
9時30分～10時00分：一般講演 三木宏美（高エネルギー加速器研究機構）
放射光イメージングによる介護お粥の可視化
10時00分～10時30分：一般講演 日高将文（東北大学）
第4世代放射光 "ナノテラス" を用いた食品イメージング研究
休憩（10分）
10時40分～11時30分：特別講演 佐藤清隆（広島大学）
食べる結晶チョコレートの魅力とその科学
11時30分～13時10分：ポスター発表（軽食付）
休憩（10分）
13時20分～13時50分：一般講演 山田悟史（高エネルギー加速器研究機構）
中性子を用いた食品科学 - メレンゲを例に
13時50分～14時20分：一般講演 松川真吾（東京海洋大学）
NMRイメージングと緩和測定を用いた食品研究
休憩（10分）
14時30分～14時50分：一般講演 金田勇（酪農学園大学）
北海道のナチュラルチーズを科学する
14時50分～15時20分：一般講演 三浦孝之（日本獣医生命科学大学）
「熱血ハカセのガチ遊び」のチーズは何で伸びたのか？

休憩 (10 分)

15 時 30 分～16 時 00 分：一般講演 上野聰 (広島大学)

食品におけるオレオゲルの応用に向けて

16 時 00 分～16 時 30 分：一般講演 藤井修治 (東洋大学)

あんことホップクリームのレオロジー

16 時 30 分～17 時 00 分：一般講演 宮前孝行 (千葉大学)

和周波で食品の表面を科学する

17 時 00 分～17 時 10 分：閉会挨拶 瀬戸秀紀 (高エネルギー加速器研究機構)

「日本の食品物理学 "分子ガストロノミー" 研究の今後について」

移動 (80 分)

18 時 30 分～懇親会 @サッポロビール園

< ポスター発表 >

P1: 高木秀彰 (高エネルギー加速器研究機構) 量子ビームを利用した牛乳の構造に関する研究

P2: 下久由希 (広島県立総合技術研究所) 凍結含浸法を用いたやわらか食の開発

P3: 杉本優子 (鳥取県産業技術センター) おから粒子の化学的食感制御による新しい食品開発

P4: 武仲能子 (産業技術総合研究所) アルギン酸ナトリウムの気液界面吸着挙動～食品カプセルを安定して作製するために～

P5: 鳥巣哲生 (大阪大学) 水素 / 重水素交換質量分析を用いたヒト血清アルブミンおよび卵白アルブミンの泡沫表面での構造解析

P6: 水口潤哉 (大阪大学) 卵白アルブミンとリゾチームの相互作用および構造と泡沫特性の解析

P7: 松元一頼 (奥野製薬工業株式会社) 冷凍食品への新技術「トップビストロフローズン/NICE-01」

P8: 野澤恵理花 (山形大学) 転相現象の結合写像格子：複雑な乳の加工をシミュレーションする試み

P9: 安部美季 (奈良女子大学) 中性子反射率法によるドデカン酸カリウムとジグリセリン誘導体混合系の気 / 液界面における吸着特性の解明

P10: 福田遙暉 (北海道大学) 小角 X 線散乱を用いたモツツアレラチーズにおけるナノ構造の季節変化観察

P11: 三木宏美 (高エネルギー加速器研究機構) 放射光 X 線位相イメージングによるトウモロコシ穎果可視化の基礎的検討

P12: 熊田高之 (日本原子力研究開発機構) スピンコントラスト変調仲裁し小角散乱法を用いた急冷糖溶液中に生成するナノ氷晶の研究

CIQuS 研究会「つくばソフトマター研究会」

日時 : 2024 年 12 月 19 日 (木) 13:00 ~
12 月 20 日 (金) 14:35

場所 : 高エネルギー加速器研究機構
つくばキャンパス 4 号館 2 階輪講室
オンラインでの聴講も可能

<プログラム>

12/19(Thu)

13:00-13:05 開会挨拶 山田悟史

13:05-14:05 招待講演 1 長尾道弘

中性子と X 線の準弾性散乱による脂質膜ダイナミクスの解析

14:05-14:15 休憩

14:15-14:35 口頭発表 1 真田初穂

ベシクルを用いた有機フッ素化合物の回収におけるベシクル疎水領域への依存性

14:35-14:55 口頭発表 2 柳町拓哉

液晶セル近傍におけるエネルギー散逸機構について

14:55-15:15 口頭発表 3 根本文也

ずり流動下の基板表面における界面活性剤ラメラ構造

15:15-15:25 休憩

15:25-15:45 口頭発表 4 荒井俊人

銀ナノコロイドの自己焼結における配位分子の役割

15:45-16:05 口頭発表 5 佐光貞樹

X 線 CT を用いた多孔質高分子の 3 次元構造解析

16:05-16:25 口頭発表 6 富永大輝

高分子網目中の水和水ダイナミクス

16:25-16:45 口頭発表 7 樋口祐次

粗視化分子動力学シミュレーションによる結晶性高分子とフィラーの界面剥離

16:45-17:40 移動時間

17:40-20:00 懇親会

20:24-20:55 つくバス (KEK→つくばセンター)

12/20(Fri)

9:00 -10:00 特別講演 1 濑戸秀紀

生体親和性物質に水和する水のダイナミクス

10:00-10:10 休憩

10:10-11:10 特別講演 2 斎藤一弥

平均値としての物性

11:10-11:20 休憩

11:20-12:20 招待講演 2 山室修

単純分子ガラスのガラス転移と低エネルギー励起

12:20-13:30 ランチ

13:30-13:50 口頭発表 8 貞包浩一朗

塩を含む有機溶媒水溶液が示す2次元流体的な臨界挙動

13:50-14:10 口頭発表 9 小林幹佳

標準理論によるコロイド・ナノ粒子の電気泳動の解析

14:10-14:30 口頭発表 10 菱田真史

タンパク質の安定性・機能に対する水和水の役割

14:30-14:35 閉会挨拶 山村泰久

世話人：

高エネルギー加速器研究機構 山田悟史

筑波大学 山村泰久

東京理科大学 菱田真史

CIQuS 研究会「量子ビームを用いた 3D イメージング」

日時 : 2025 年 3 月 15 日 (土) 10:00 ~ 15:45

場所 : 高エネルギー加速器研究機構

つくばキャンパス 4 号館 1 階セミナーホール

オンラインでの聴講も可能

〈プログラム〉

| | |
|---------------|----------------------------------------------|
| 9:25 - 9:47 | つくバス (つくばセンター to KEK) |
| 10:00 - 10:05 | 開催趣旨 |
| | 山田悟史 (KEK) |
| 10:05 - 10:35 | 放射光 x 線顕微鏡を用いた非破壊 3 次元マルチスケールイメージング |
| | 竹内晃久 (JASRI) |
| 10:35 - 11:05 | MAXWELL 法による 3 次元ナノイメージング |
| | 香村芳樹 (理化学研究所) |
| 11:05 - 11:35 | レーザコンプトン散乱ガンマ線を用いた核共鳴蛍光散乱による同位体識別 3 次元イメージング |
| | 全炳俊 (京都大学) |
| 11:35 - 12:05 | 軟 X 線を用いた 3 次元イメージング |
| | 大東琢治 (KEK) |
| 12:05 - 13:00 | 休憩 |
| 13:00 - 13:30 | X 線・中性子を用いた 3 次元イメージングの産業利用 |
| | 藤原健 (産業技術総合研究所) |
| 13:30 - 14:00 | パルス中性子を用いた 3 次元イメージング |
| | 篠原武尚 (JAEA) |
| 14:00 - 14:30 | 中性子深さ方向分析を利用した 3 次元イメージング |
| | 大澤崇人 (JAEA) |

| | |
|---------------|-----------------------------------------------------|
| 14:30 - 14:40 | 休憩 |
| 14:40 - 15:10 | ミュオン・中性子即発 γ 線を利用した 3 次元イメージング 邱奕寰 (JAEA) |
| 15:10 - 15:40 | ミュオン顕微鏡による 3 次元イメージング 永谷幸則 (KEK) |
| 15:40 - 15:45 | 閉会挨拶 |
| | 山田悟史 (KEK) |
| 16:04 - 16:35 | つくバス (KEK to つくばセンター) |

| 装置名 | 仕様 | 設置場所 | 担当者 | 連絡先 |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|--------------------------|
| ディープラーニング用ワークステーション | NVIDIA DGX-1 | 計算機北棟第2マシン室 | 小野寛太 | kanta.ono @ kek.jp |
| ハイスループット放射光X線回折装置 | 放射光X線回折実験 | PF BL-14A | 佐賀山基 | hajime.sagayama @ kek.jp |
| 量子ビーム連携真空試料搬送システム | 高真空下試料搬送、及びPNR実験 | 実験準備棟 CIQus スペース (MLF BL17、SPF、及びPF光電子 / 軟X線 BL に移動可能) | 雨宮健太 | kenta.amemiya @ kek.jp |
| 液体窒素吹付装置 | 80 ~ 400 K | 各 BL に移動可能 | 丹羽尉博 | yasuhiro.niwa @ kek.jp |
| 調湿装置 | 80°C -80%RH まで | 各 BL に移動可能 (SAXS BL, BL-7C 回折計以外は要相談) | 山田悟史 | norifumi.yamada @ kek.jp |
| ボックス炉 | 1400°C まで | 化学実験棟 実験室 4 | 本田孝志 | takhonda @ post.kek.jp |
| 真空封緘ライン | バーナー | 化学実験棟 実験室 4 | 本田孝志 | takhonda @ post.kek.jp |
| PPMS | 交流磁化率、抵抗、比熱 | 先端計測開発棟 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/bl/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 | PF 光源棟側室 A14 | 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 | 大石裕 | bigstone@post.kek.jp |
| 解析用 64CPU コアワークステーション | AMD EPYC7713(2.0GHz 64Core) × 1 128GB(16GB × 8枚) DDR4-3200 Windows11 Pro | 4号館 2階 | 山田悟史 | norifumi.yamada @ 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