

3-3-3 専用ビームライン 日本原子力研究開発機構

1. BL11XU (JAEA量子ダイナミクスビームライン)

1-1 概要

BL11XUは真空封止型アンジュレータを光源とし、それをSi(111)結晶とSi(311)結晶を真空中で切り替え利用可能な液体窒素冷却二結晶分光器で単色化して、6 keVから70 keV領域の高輝度放射光を高出力で利用できる日本原子力研究開発機構の専用ビームラインである。光学ハッチ内には、集光と高調波カット用の横置き型X線ミラーに加え、Be屈折レンズを切り替え利用できる専用の光学機器も整備されている。主な研究課題として、放射光メスbauer分光による機能材料の局所構造解析、XAFSによるアクチノイド及びランタノイド錯体・融体の構造解析、共鳴非弾性X線散乱による強相関電子系物質の研究及び表面X線回折計を用いた分子線エピタキシー(MBE)成長中のその場観察による研究が展開されている。

1-2 放射光メスbauer分光による金属薄膜の局所磁性探査

実験ハッチ1では、原子の局所電子状態・振動状態に関する知見が得られる放射光メスbauer分光を用いた先端機能材料の物性研究を展開している。2011年度は、放射光メスbauer γ 線の全反射現象を利用した金属薄膜の局所磁性探査法の高度化とその応用研究を中心とした実験が行われた。

金属薄膜は、垂直磁気異方性やGMR、TMR等、応用上重要な磁気現象の発現舞台として、基礎・応用の両面で非常に注目されている。その研究発展のためには原子層単位で構造制御する製膜技術と表面・界面の局所磁気構造解析技術が重要になる。このため、金属多層膜の界面付近の原子の一部を核共鳴同位体で置換した試料を放射光メスbauer分光で測定し、界面の磁気構造を原子層単位で解析する方法の開発を行った。本実験では、MgO(001)上に成長させたCr/Fe多層膜の界面部の磁性を調べるため、Fe層の大部分を非共鳴同位体である ^{56}Fe で作製し、上部Cr/Fe界面から d nmだけ離れたFe層内の部位0.2 nm(~ 1 ML)を共鳴同位体である ^{57}Fe で同位体置換した試料を準備した。異なる d 値の試料を用意し、 ^{57}Fe プローブ層のメスbauerスペクトルを測定する事で界面近傍の磁性を1 MLの感度で解析できる。図1には、実験配置、試料構造モデル及び測定結果を示す^[1]。

実験では、図1(a)、(b)に示す様に、 $^{57}\text{FeBO}_3$ で生成した π 偏光の放射光メスbauer γ 線をCr/Fe多層膜

[5 mm (H) $\times$ 10 mm (V)]に全反射臨界角より低角($\theta = 0.16^\circ$)で入射した。この時、入射 γ 線は薄膜表面から侵入深さ($D_p \sim$ 数nm)程度まで入り込み、その領域内の ^{57}Fe プローブ層で核共鳴吸収を起こした後、薄膜外に全反射される。この時、 ^{57}Fe の含有量が ^{56}Fe に比べて少量の場合、反射強度の測定からメスbauer吸収スペクトルが得る事ができる。室温、無磁場の状態で2つの異なる d 値(0.0 nm, 2.0 nm)の試料を測定した結果をそれぞれ図1(c), (d)に示す。Cr/Fe界面から2.0 nm下部($d = 2.0$ nm)を測定したスペクトルでは、典型的なバルク鉄の核ゼーマン分裂($H_{\text{int}} = 33$ T)が観測されているが、界面の直下($d = 0.0$ nm)のスペクトルではバルク鉄より小さな内部磁場を持つ複数の磁気分裂成分で構成された複雑なパターンが観測されており、明らかに界面敏感なスペクトルが得ら

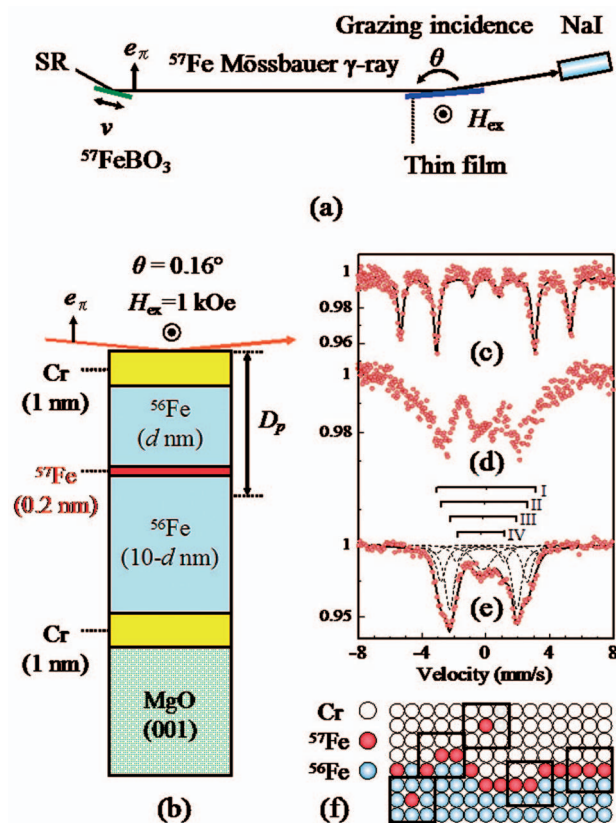


図1 (a) 実験光学系 (b) Cr/Fe 薄膜の構造モデル。(c), (d) 無磁場条件下で測定したメスbauer吸収スペクトル: Cr/Fe 界面と ^{57}Fe プローブ層間の距離 (c) $d=2.0$ nm, (d) $d=0.0$ nm (e) 外部磁場印可条件下で測定した Cr/Fe 薄膜 ($d=0.0$ nm) のスペクトル。(f) Cr/Fe 界面部のステップ構造。

れている。しかしながら、この複雑なスペクトルから内部磁場やIS値を決定する事は難しい。そこで、1 kOeの外場を薄膜に印加し、内部磁場の向きを散乱面に対して垂直に揃え、 $\Delta m = 0$ の2本の遷移のみを選択的に励起し、吸収線の数を減らした上で再測定を行った。その結果、図1(e)に示す様にスペクトル形状は大幅に簡素化され、4つの核ゼーマン分裂成分(I)–(IV)と1つの非磁性成分でフィッティングする事ができた。サブスペクトル(I)–(IV)から求めた内部磁場は、33.0 T, 29.1 T, 22.5 T, 16.0 Tであるが、この内、29.1 T, 22.5 T, 16.0 Tの成分は図1(f)に示す様にCr/Fe界面に形成されたステップ構造に由来するもので、 ^{57}Fe の最近接Cr数が増加するとFe-Cr間のスピントランスファー効果の結果、内部磁場が減少するものと考えられる。内部磁場の減少に伴い(II)から(IV)の順にIS値が減少しているが、これはFe原子と電気陰性度が異なる最近接Cr原子数の増加がFe-Cr間の電荷移動を介してFeのs電子密度を増加させた事が原因である。一方、バルク鉄に近い内部磁場33 Tの成分(I)と常磁性的な成分は下部Fe層と上部Cr層に拡散した ^{57}Fe 原子の寄与である。本実験から、同位体置換試料と全反射メスbauer分光を併用すれば、金属薄膜界面部の複雑な磁気構造を原子層レベルで解析する事が可能である事が示された。全反射メスbauer分光法は、RI線源による従来法では測定が困難な低プローブ濃度試料の測定や極低温等の特殊環境下での実験を容易に実現できるため、今後、スピントロニクス材料をはじめとした機能性薄膜の基礎・応用研究に有効利用される。例えば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ 積層膜の鉄、磁鉄鉱それぞれの界面の単原子層だけを ^{57}Fe で富化した試料に対して上記の開発手法を適用し、本系において最近発見された強い層間反平行磁気結合の起源解明に重要な界面局所構造と界面局所磁性に関する詳細な情報を得る実験が実施されている。

(三井 隆也)

1-3 XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解析

BL11XU実験ハッチ1ではまた、アンジュレータ放射光の高輝度・高エネルギー特性を生かして、ランタノイド錯体及び融体のXAFS構造解析を行っている。この研究は、核燃料廃棄物処理・再利用分野への応用を目指したものである。主に軽ランタノイドとアメリカシウム、キュリウムとの分離法の開発が、緊急かつ重要な課題である。これらの元素の分離は、その化学的挙動の類似性からたいへん難しいことが知られており、有望な分離系の開発が望まれている。湿式再処理関連では、イオン認識化合物を独自に設計・合成し、ランタノイド錯体構造や電子状態を放射光XAFSによって明らかにする。また、その錯形成及び分離メカニズムの解明を行うことで、核燃料廃棄物の新規分離法の開発に貢献することを目的としている。

またレアメタル金属回収技術の開発研究も進められている。アンジュレータビームラインにQuickXAFSシステムを導入し、さらに結晶交換システム^[2]、MOSTAB検出器(PIN-Ti箔/Mo箔タイプ、PSICタイプ)を使用することによって、6~70 keVにおいて高感度かつ高速なXAFS測定が可能となった。これらに係る測定装置や測定技術の開発研究及び高度化も併せて推進している。

2011年度は、「ニトロシルルテニウム(III)のニトラト及びニトロ錯体の構造解析」、「アクチノイド抽出クロマト分離剤の錯体構造解析及び吸着挙動の解明」、「レアメタル金属回収技術の開発研究」について報告する。

(1) ニトロシルルテニウム(III)のニトラト及びニトロ錯体の構造解析

ニトロシルルテニウム(III)は、硝酸溶液中でルテニウムを中心とする八面体構造に0~5個のニトラト(NO_3^-)が配位し、残りの配座はアコ(H_2O)配位子、またはヒドロキソ(OH^-)によって占有されていると考えられている。そこで我々は、放射光XAFSにより、0.5 mol/Lから13 mol/Lの硝酸領域におけるニトロシルルテニウム(III)の構造解析を実施した。その結果、硝酸濃度が0.5 mol/Lの条件では、2量体形成を示唆するRu-Ruの結合が動径構造関数(RSF)で約2.9 Å付近に確認できた。しかし、Ru-Ruの結合に起因するピークは、水溶液中の硝酸濃度の増加とともに減少し、硝酸濃度10 mol/L以上では、5個のニトラトが単座で配位する構造であることがXAFSにより初めて明らかになった。

(2) アクチノイド抽出クロマト分離剤の錯体構造解析及び吸着挙動の解明

高レベル放射性廃棄物(HLW)中には、放射性毒性が高い MA^{3+} (Am^{3+} , Cm^{3+} など)が含まれている。 MA^{3+} をHLWから分離し核変換処理を行うことができれば、HLWによる環境への大幅な負荷低減が可能となる。そのため、HLWから MA^{3+} を分離することは高レベル放射性廃棄物処理における重要な課題の一つとして注目されている。HLW中には中性子捕獲断面積の大きいランタノイド(Ln^{3+})が含まれているため、 MA^{3+} の効率的な核変換処理には MA^{3+} から Ln^{3+} を分離する必要がある。しかし、両者の化学的性質は類似しており、効率的な分離が非常に困難であった。近年では、 N,N,N',N' -tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN)を基本骨格とする抽出クロマト分離剤が、効率的に $\text{MA}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ を分離できることが見出されており、分離剤に対する MA^{3+} 、 Ln^{3+} の吸着機構を解明することは大変興味深く、重要な研究課題となっている。本研究では、図2に示す通り、構造の異なる4種のTPEN系分離剤に Eu^{3+} を吸着させて、その分離剤における Eu^{3+} の局所構造をEu-K吸収端XAFSの測定、解析により明らかにした。また、その結果を基にTPEN系分離剤に対する Eu^{3+} 吸着メカニズムを考察した。

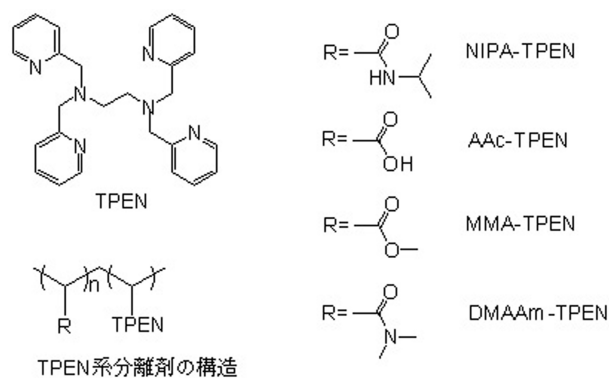
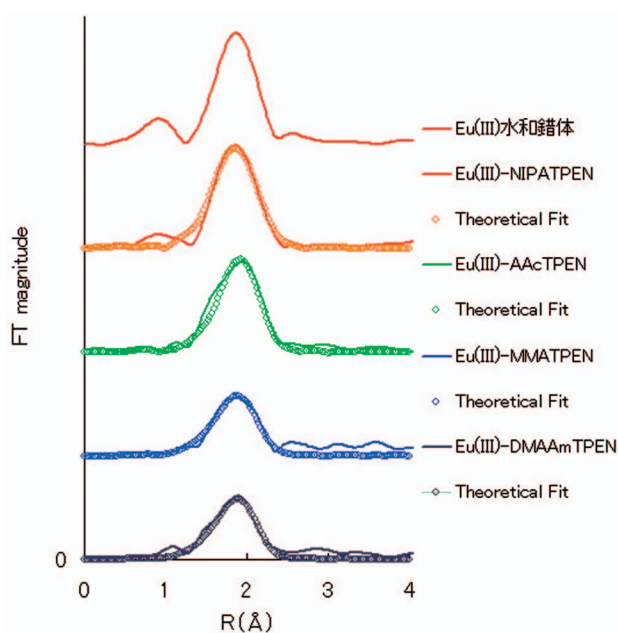


図2 TPEN及びTPEN系分離剤の構造

図3 Eu^{3+} -TPEN系分離剤中の Eu^{3+} 錯体の動径構造関数

各TPEN系分離剤中に吸着した Eu^{3+} のEXAFSを測定し、それらを比較したところ、 Eu^{3+} は何らかの相互作用により分離剤に吸着しているに関わらず、 Eu^{3+} 水和錯体と分離剤中に吸着した Eu^{3+} のスペクトルの間に大きな違いは見出されなかった。次に、カーブフィッティング解析により、 Eu^{3+} の隣接原子種、原子間距離、配位数を求めた。その結果、全てのTPEN系分離剤中において、 Eu^{3+} は9分子の水分子が配位した水和錯体として存在していることが明らかとなった。 Eu^{3+} -TPEN錯体の単結晶構造解析の結果においては、TPENの6個の窒素が Eu^{3+} を包接する形の配位構造を取ることが明らかにされており、TPEN系吸着剤中においても同様の構造を形成すると考えられていた。

しかし、本結果は明らかに Eu^{3+} -TPEN錯体が形成されていないことを示しており、全てのTPEN系分離剤は Eu^{3+} と直接的な強い相互作用は形成していない可能性が

示唆された。従って、TPEN系分離剤中において Eu^{3+} は水和錯体として存在し、分離剤と水とを介した弱い相互作用を形成して吸着していることが、本結果から推定された。

(3) レア金属回収技術の開発研究

塩酸溶液からのロジウム抽出に対する高効率分離試薬である、*N*-*n*-hexyl-bis(*N*-methyl-*N*-*n*-octyl-ethylamide) amine (HBMOEAA) の性能を調べるために、抽出系(溶液系)及び固体のHBMOEAA—Rh錯体についてRh K-edge EXAFSスペクトル測定を行った。Rhの内圏構造をカーブフィッティングによって調べた結果(図4)、抽出系では5個の Cl^- 原子と1個のO原子(配位水)が存在し、HBMOEAAが直接配位していないことが示唆されたが、一方、固体錯体では3個の Cl^- 原子と3個のO/N原子の存在が明らかになり、FT-IR等の結果を考慮すると、HBMOEAAがRhに3座配位(2O&1N)していると推測できる。

近年、白金族金属含有製品の増加などにより白金族資源が特に重要になっている。それに伴い、高レベル放射性廃液中の白金族金属を将来の資源として確保することが注目され始めた。よって、従来の塩酸系に加え、硝酸系における白金族金属分離も注目されている。最近、3級アミンとスルフィド含有アミド化合物の混合抽出剤が、硝酸からのロジウム抽出に対し優れた性能を示すことが分かった。そこで、抽出メカニズム解明のために、硝酸溶液(7 M)中のロジウムイオン及びトリ-*n*-オクチルアミン(TOA)—*N*, *N'*-ジメチル-*N*, *N'*-ジ-*n*-オクチル-チオジグリコールアミド(MOTDGA)混合抽出剤による硝酸ロジウム抽出錯体について、Rh K-edge XAFS測定を行った。また、比較の

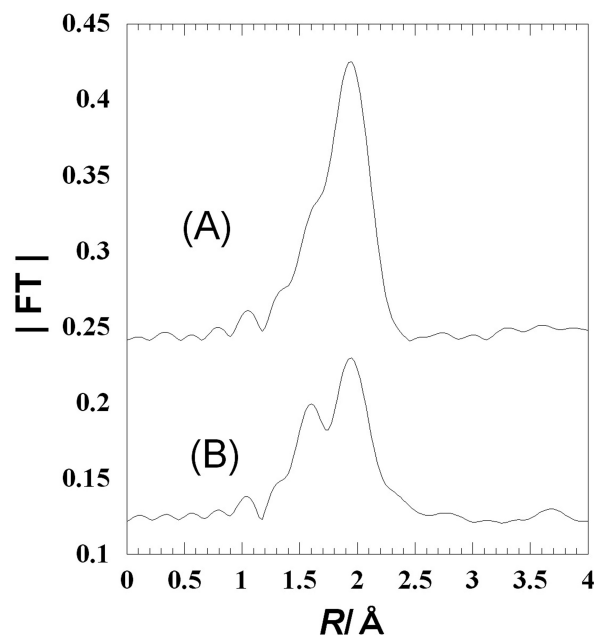


図4 HBMOEAA—Rh錯体に関するRh K-edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換図 (A) 抽出系 (B) 固体系 位相シフト未補正

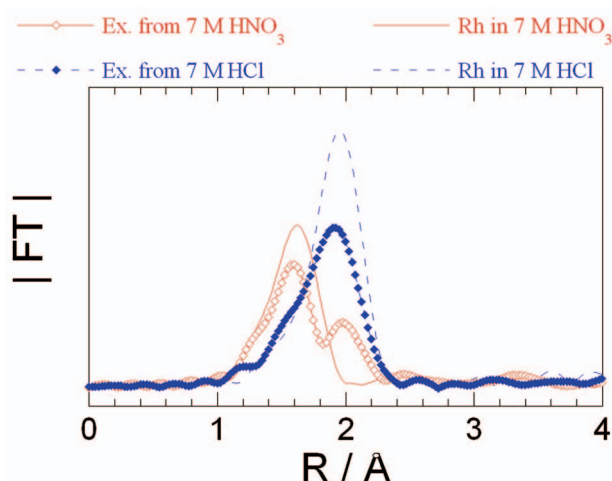


図5 塩酸・硝酸溶液中及び塩酸・硝酸ロジウム抽出錯体に関する、Rh K-edge EXAFSのフーリエ変換図

ため塩酸系においても同様の測定を行った。EXAFSスペクトルのフーリエ変換図を図5に示す。カーブフィッティング解析によると、7 M塩酸溶液及び塩酸系における抽出錯体のロジウム内圏構造は類似しているが、7 M硝酸溶液と硝酸系抽出錯体では大きく異なっている。塩酸系抽出錯体では抽出剤のロジウム内圏における存在は見られなかったが、硝酸系抽出錯体ではMOTDGAのスルフィドが直接ロジウムに配位していることが分かった。

(鈴木 伸一、阿久津 宏和、成田 弘一、塩飽 秀啓)

1-4 共鳴非弾性X線散乱法による遷移金属化合物の電子励起の研究

実験ハッチ2では、硬X線領域にある3d遷移金属のK吸収端、5d遷移金属のL吸収端を用いた共鳴非弾性X線散乱(RIXS)による研究を行っている。測定対象は強相関電子系など遷移金属化合物が中心で、RIXSによって電子励起スペクトルを観測することで、電子構造やその背後にある相互作用の効果を明らかにすることを目的としている。以下、2011年度に行った技術開発と研究内容を簡単に述べる。

(1) 単結晶を用いた高圧下RIXS実験

ダイヤモンドアンビルセルは、比較的簡便な高圧発生装置として多くの放射光実験で利用されている。RIXSに適用すれば、数eV程度の電子励起を圧力下で観測するというユニークな研究展開が可能であり、これまで粉末試料を用いた研究例が報告されていた。一方で、RIXSの持つ重要な特長の一つである運動量分解能を活かすためには単結晶での測定が不可欠であり、そのための技術開発を行った。

これまでの入射X線の光学系では縦方向のビームサイズが高圧実験には不適當であったことから、ベリリウム屈折レンズを光学ハッチ内に設置し、集光を行った。ダイヤモンドアンビルセルは、(1) 低エネルギー励起観測の妨げと

なる弾性散乱を低減するために散乱角(2θ)は90度付近にする、(2) 平板状試料をダイヤモンドのキュレット面に平行に配置し、それに垂直な方向の運動量を測定する、という二つの要請から、同一のダイヤモンドアンビルからX線を入射・出射させる設計にした。また、散乱光側でセルの近傍にピンホールを置くことで、ダイヤモンドからの散乱がスペクトルに現れるのを最小限に抑えた。これらを利用することで、圧力下で超伝導体となる梯子格子型銅酸化物 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の単結晶について銅K吸収端でのRIXSスペクトルの観測に成功し、電子状態の圧力依存性をおよそ3 GPaまで調べることができた。

(2) マルチアナライザーを利用したRIXS実験

近年、電子励起測定を目的とした硬X線の非弾性散乱分光器では、異なるエネルギーを持つ試料からの散乱光をアナライザー結晶のブラッグ角の違いを利用して位置分散させ、位置敏感型(1次元)検出器で検出する、という方法が主流となってきている。複数のアナライザーを(異なるデータとして)同時に利用するためには、アナライザーと同数の1次元検出器、または、2次元検出器を利用する必要がある。ここでは後者の方法を採用し、2009年度末に分光器に導入したマルチアナライザーシステムの本格利用に向けて、開発を行った。

検出器にはDECTRIS社のPILATUS100Kを使用し、鉛直方向に並んだ3つのアナライザーからの散乱光をPILATUS上の異なる位置でそれぞれ検出するようにした。また、PILATUSの2次元強度データをソケット通信で分光器の制御ソフトspecに取り込み、散乱光のエネルギーと強度の関係に変換したデータを出力するためのソフトウェアの開発を行った。その結果、原理的にはこれまでの3倍の効率での測定が可能となった。

(石井 賢司)

1-5 表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中のその場観察

BL11XUの実験ハッチ3には、GaAsなどの化合物半導体の結晶成長過程の動的測定を目的とした分子線エピタキシャル装置とX線回折計とを組み合わせた装置が設置されている^[3]。設置当初は、成長の出発点となる基板表面の原子レベルでの構造解析が主なテーマであったが、最近では、Stranski-Krastanov様式による量子ドットの形成など、半導体ナノ構造の自己形成過程の解明とその制御に研究の中心が移ってきている。たとえば、2011年度は、金を触媒とした気相・液相・固相成長法(VLS成長法)によるガリウムヒ素量子細線の成長についてその場X線測定を行い、量子細線に特有な現象として知られている閃亜鉛鉱構造とウルツ鉱構造の間の結晶構造変化の様子を精密に追跡することに成功した。

本ステーションにおけるこれまでの研究では、径1 mm 弱のビームを使い、100万～1億個のナノ構造の平均構造

に関するデータに基づく議論が進められてきた。しかしながら、ナノ構造は本質的に構造ゆらぎを伴うことと、成長が局所的な不均一性によって決定されることから、成長過程の理解と制御のためには、単一のナノ構造に着目した解析が不可欠である。そこで2011年度は、その場測定用X線回折計用のX線ゾンプレートを導入した。超高真空中の試料位置において1.1 μm (垂直方向) $\times$ 1.4 μm (水平方向)のX線ビームが得られていることを確認した。

本装置は、III-V族半導体の結晶成長過程をその場X線回折測定できる世界的に見ても独自性の高い装置であり、文部科学省委託事業「ナノテクノロジーネットワーク」による研究支援の一端を担うため、ビームタイムの一部が国内外の外部ユーザーに対し供用に付されている。2011A・B期を通じて実施された課題は、のべ6課題である。「その場X線逆格子マッピングによる太陽電池用材料InGaAs/GaAsの歪緩和素過程に関する研究」(課題番号2011A3573、2011B3573)では、本実験ステーションで開発を進めてきたその場3次元逆格子マッピングの測定技術を活かし、光電変換効率の高い多接合太陽電池の作製のために重要な格子不整合系の歪緩和過程の詳細が明らかにされた^[46]。太陽電池材料の研究としては、他に「太陽電池用新材料InGaAsN/GaAs積層膜の3次元逆格子マッピングによる構造評価」(課題番号2011A3572)で、新材料である希薄窒素化合物の結晶評価が行われた。また、「MBEによるGaAs上の自己形成InAs量子ドットの形成機構」(課題番号2011A3571)では、分子線エピタキシーによるGaAs(001)上の自己形成InAs量子ドットの形成過程とヒ素分子線強度との関係について調べられた。そのほか、Si(111)基板上における触媒フリーのInAs量子細線の初期成長を調べる研究(課題番号2011B3574)や、触媒フリーのGaAs量子細線の成長過程をその場測定する課題(課題番号2011B3572)も実施された。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, E. Suharyadi and K. Mibu: J. Synchrotron Radiat. **19** (2012) 198.
- [2] 塩飽秀啓、戸澤一清、三井隆也 JAEA-Research 2009-009 (2009).
- [3] M. Takahashi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247.
- [4] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, M. Takahashi, S. Fujikawa, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi: J. Cryst. Growth **323** (2011) 13-16.
- [5] T. Sasaki, H. Suzuki, M. Takahashi, Y. Ohshita, I. Kamiya and M. Yamaguchi: J. Appl. Phys. **110** (2011) 113502.
- [6] T. Sasaki, K. Shimomura, H. Suzuki, M. Takahashi, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys.

51 (2012) 02BP01.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
量子構造研究グループ

三井 隆也、石井 賢司
コヒーレントX線利用研究グループ

高橋 正光
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
アクチノイド錯体化学研究グループ

塩飽 秀啓

2. BL14B1 (JAEA物質科学ビームライン)

2-1 概要 (米田、山本、金子、山岡)

BL14B1は白色、単色両方の放射光X線を使う事ができるSPring-8では唯一のビームラインである。白色X線を用いた高温高压下での物質構造研究、時分割XAFS法による反応ダイナミクスの研究や鉄鋼材料の歪み測定、単色X線を用いた表面X線回折法による固液界面研究や2体相関分布関数(Pair-distribution function, PDF)測定とXAFS法による局所構造解析などを研究の中心に据えて実験を行っている。

2010年度からは発光分光装置を導入して立ち上げ作業を行ってきた。この発光分光装置は以前はBL15XUに設置されていたものであるが、新たな技術開発・利用開発のためにBL14B1に移設された。光源がアンジュレータから偏向電磁石になったため、入射X線の強度を補うためのサジタルフォーカスを行っている。立ち上げ作業の詳細はユーザーグループからの報告を参照していただきたい。

BL14B1で行われた各研究のビームタイムの配分実績は、高压36%、DXAFS14%、鉄鋼材料の歪み測定4%、PDF5%、表面X線回折15%、発光分光6%、放射化物の吸着剤開発に関わる研究8%、である。また、これら以外にコンベンショナルなXAFS12%、も行われている。これらの原子力機構が主体となっている独自研究(文科省元素戦略プロジェクト、NEDO水素貯蔵材料先端基盤研究事業、及び企業からの受託研究を含む)は全ビームタイムの約80%で、残りの20%は施設供用課題、文部省委託事業ナノテクノロジーネットワーク課題などにより外部ユーザーに供与している。原子力機構では理研やJASRIと連携して大学院生を受け入れ、恒常的な教育活動を行うと共に、学外授業の1つとして放射光実験の実習を2010年度に引き続き行った。BL14B1ではビームタイムの一部を使用してXAFS測定を行い、学生が実習に参加した。

2-2 高压実験 合成 (齋藤)

高压ステーションでの合成研究としては、高温高压下での金属と水素の直接反応による新規水素化物の探索やその

ための技術開発研究が進められている^[1]。また2011年度はこれらの技術をもとに高圧水素貯蔵容器用材料の耐水素化性能の評価研究も行った^[2]。

高圧水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定されたアルミニウム材料である A6061-T6 合金の水素化温度圧力条件とその反応機構を調べた。実験は BL14B1 に設置された 180 トン超高压発生装置を用いて行った。9 GPa、600℃までの高温高圧水素流体中での A6061-T6 合金の水素化反応をエネルギー分散型 X 線回折測定によりその場観察したところ、水素化反応には約 6 GPa、550℃の高温高圧条件が必要であった。ここで純アルミニウムの水素化には約 9 GPa、600℃の温度圧力条件が必要であることが既に明らかになっている。従って A6061-T6 合金の水素化においては、反応に必要な温度圧力条件が純アルミニウムに対してともに低下したことが分かった。純アルミニウムと A6061-T6 合金で水素化条件に相違が生じる起源を明らかにする目的で、A6061-T6 合金の主要添加元素が Mg であることから Al-3at.%Mg 合金試料を作製し、その水素化条件を調べた。その結果 Al-3at.%Mg 合金は 7 GPa で水素化することが分かった。このことから添加元素である Mg が反応圧力の低下に関連している可能性が示唆された。

2-3 高圧実験 液体（片山）

高圧ステーションでは、キュービック型マルチアンビル装置（SMAP2）により白色光を用いたエネルギー分散型回折実験によって液体の圧力誘起構造変化のその場観察が行われている。

2010年に引き続き、遷移金属水素合金の構造が調べられた。チタンやバナジウムなどは常圧でも水素化物を作ることが知られているが、鉄などの後期遷移金属は常圧ではほとんど水素を吸蔵しない。しかし、鉄も高圧下では水素との固溶体を作り、融点が大きく降下する。水素を含む液体の構造を調べるため X 線回折実験を行った結果、鉄、ニッケル、コバルトに加え、マンガンも水素を含むと液体中の金属原子間の距離がわずかながら増大することが明らかになった。一方、バナジウム水素化物だけでなく、チタン水素化物でも試料容器に用いている NaCl の融点以下では明確な融解が観測されなかった。このほかに、独自研究として、メタノールや液体ガリウム、水の実験を行うと共に、施設供用課題として、塩化ナトリウム水溶液の研究が行われた。また、過去の課題の成果として水の解説^[3]、 P_2O_5 ^[4]や酸化物やカルコゲナイド液体^[5]の論文が出版された。

2-4 応力測定（菖蒲）

BL14B1 においては白色 X 線が利用できることから、エネルギー分散法による材料内部ひずみ分布計測を行っている。2011年度は3月に発生した東日本大震災の影響により JRR-3 が運転停止となったため、応力評価に関連した施

設供用課題のうちの2件を振替実験として実施し、1つの成果として中性子応力測定では評価が困難な複層鋼板内の界面近傍微小領域のひずみ分布評価に成功した^[6]。また機構内連携の一環として実施しているレーザー溶接技術評価では、2枚の重ね溶接を施した鉄鋼材料内部ひずみ計測を実施し、溶接後のひずみ分布では局所領域に非常に高いひずみ値をもつが、熱処理後にはそれが大きく緩和していることを明らかにした^[7]。ただし、完全に無ひずみにはならず、材料強度にはほとんど影響しないレベルで、レーザー溶接により塑性変形した領域周りにわずかながらひずみが残留していることを確認した。今後、本測定を熱処理中に実施することで最適な温度時間条件が導出できることから、本測定がレーザー溶接技術の基礎データの蓄積に貢献するものと期待している。

2-5 表面 X 線回折（田村）

不純物を含むイオン液体中での電極表面のその場観察の実験が行われ、次のような実験結果を得た。200 mM の塩化物イオン (Cl^-) を含む 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド ([BMP] TFSA) を電解液とし、Au (111) 単結晶を電極として、電気化学測定と表面 X 線散乱実験を同時に行い、電極表面構造の電極電位依存性を *in situ* で追跡した^[8]。その結果、電解液に Cl^- を含む場合も、 Cl^- を含まない場合と同様に、電極表面構造は、再構成構造と (1×1) 構造との間で可逆的に構造変化をすることが明らかになった。一方で、再構成構造が安定な電位領域が正側にシフトすること、及び構造変化が 1 桁程度速いことも明らかになった。これらの結果から、水溶液中と同様、イオン液体中の Cl^- も Au 原子と

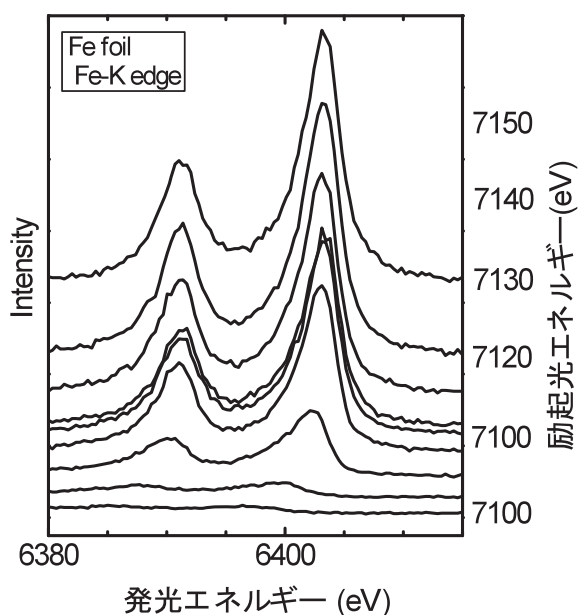


図1 BL14B1に移設した二結晶発光分光装置で得られた Fe foil の発光スペクトル

相互作用をしており、表面Au原子の拡散速度に影響を与えていること、加えて、イオン液体分子とAu原子との相互作用は Cl^- よりも小さいことが示唆された。

2-6 発光分光 (吉井)

2010年4月に二結晶分光器を使用したX線発光分光装置を導入し、2010A期において本装置の調整を行った。鉄フォイルを用い、 K 吸収端近傍での $K\alpha_{1,2}$ 線を測定したところ、1スペクトルが30分から2時間で取得できるようになり、実際の実験に用いることが可能となった。得られたスペクトルは図1である。低励起光エネルギーにおいて(~ 7100 eV以下)、ラマン散乱に由来する発光ピークの非対称性、 K 殻レベル幅の高エネルギー成分のカットによるピーク幅の減少、及びエネルギー分散の屈曲が観測された。これらの現象を用いれば吸収端の新しい決定法となりうることから、データを詳細に検討中である。また、2010B期において、ガラス材料中に添加した鉄の価数を決定する実験を行った。試料の作製条件によって、鉄イオンの価数が変化することが観測されており、現在解析を行っている。

2-7 PDF (米田)

BL14B1ではベンダーの利用によって、高エネルギー領域での集光が可能となり、2009年度より再びPDF解析が可能となった。2010年度まではベンダー結晶として3 mmの短冊状の結晶を並べたものを利用していたが、この結晶では最小集光サイズが3 mmに制限される。さらなる集光を目指してフラット結晶を曲げ込む試みをスタートさせた。新しいフラット結晶によってビームサイズが0.5 mmとなり、サブミリ集光が可能となった。サブミリ集光によってクライオスタット中に仕込んだ2つのサンプルを切り替えることが可能となり、高圧合成やイオン照射によって作製した試料の低温実験が効率的に行えるようになった^[9, 10]。

2-8 XAFS 及びエネルギー分散型 XAFS (松村、鈴木、小林、塩飽、矢板)

BL14B1ではエネルギー分散型 XAFS (DXAFS) 光学系による XAFS 連続測定が行われている。単色 X 線を利用し、通常型の XAFS 測定も行われている^[11, 12]。2011 年度に行われた実験の中から、水素吸蔵材料と粘土鉱物へのセシウムの吸着挙動に関する研究について報告する。

水素吸蔵材料である $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対して触媒として添加された TiCl_3 の構造解析^[13]について述べる。 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ は高い水素重量濃度をもつ実用的な水素貯蔵材料候補の1つであるが、水素放出温度が高いという弱点がある。 TiCl_3 の添加は、水素放出温度を低下させる役割を果たすが、具体的なメカニズムは不明であった。通常型 XAFS による Ti K 吸収端の構造解析の結果、添加直後の TiCl_3 は $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の中に入り込んで $\text{Ti}(\text{BH}_4)_n$ の形をとっている

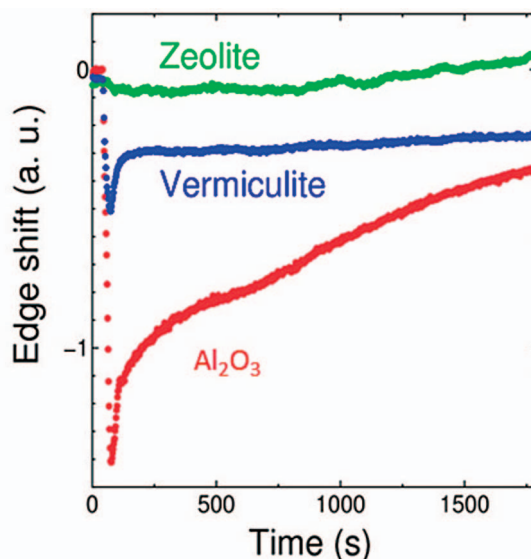


図2 時間分解 DXAFS による Cs-各種無機材料との相互作用に伴う化学シフトの時間変化

ことがわかった。また、DXAFSを用いて、水素放出反応とTiの局所構造変化との同時追跡を行った結果、Tiが周りの BH_4^- の分解を伴いながら構造変化を起こし、それが水素の低温放出をもたらすことが観測され、水素放出温度低下の要因を明らかにすることができた。

溶液内あるいは固液反応での錯形成反応の追跡は、反応中間体の状態など平衡論では理解できない様々な情報を得ることができる可能性がある。特に、電子状態に加え構造情報まで同時に理解することのできるDXAFS法による時間分割測定は、これまで用いられてきたどの方法よりも多くの情報をもたらす有力な方法である。本研究においては、福島原子力発電所の事故に伴い放出されたセシウム (Cs) が粘土鉱物などに吸着される過程を理解するため、降り積もったCsが降雨を通じて粘土に取り込まれる過程を想定したシミュレーション実験を行った。すなわち、あらかじめ十分乾燥させた無機材料に塩化セシウムをまぶし(物理的に降り注いだ状態)、これに水を通水する(降雨)ことで、吸着の状態を理解しようとするものである。取り上げた粘土はバーミキュライトで、その他にCsを空孔によって捕捉することが可能な吸着材であるゼオライト、非吸着性物質であるアルミナを比較対象として用いた。その結果、DXAFSにおいて用いられた CCD 画像の変化から、バーミキュライト及びゼオライトにおいては、速やかな吸着が、非吸着性のアルミナにおいては、水の通水に伴うCsの移動が観察された。結果の一部を図2に示す。通水後、非吸着性のアルミナでは、水和状態を経て緩やかな吸着傾向を示しているが、バーミキュライト、ゼオライトについては、本実験の時間分解能では、水和をせずにこれらの物質に吸着されている可能性が示唆された。

- [1] 齋藤寛之、町田晃彦、片山芳則、青木勝敏：日本結晶成長学会誌, **38** (2011) 55-61.
- [2] H. Saitoh, J. Abe: High Pressure Research, **31** (2011) 407-412.
齋藤寛之、町田晃彦、片山芳則、青木勝敏、秋葉悦男：日本金属学会誌, **76** (2012) 139-143.
- [3] 池田隆司、片山芳則：日本原子力学会誌 第53巻(1)、(2011) 42-44.
- [4] V. V. Brazhkin, J. Akola, Y. Katayama, S. Kohara, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, S. G. Lyapin, G. Tricot and O. F. Yagafarov: J. Mater. Chem., **21** (2011) 10442-10447.
- [5] V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. Kanzaki, M. V. Kondrin, and A. G. Lyapin: JETP Lett. **94** (2011) 161-170.
- [6] 小島真由美、井上純哉、南部将一、小関敏彦、徐平光、秋田貢一、鈴木裕士、菖蒲敬久、城鮎美、張朔源：日本鉄鋼協会講演大会、愛媛、2012.9.
- [7] 菖蒲敬久、張朔源、城鮎美、村松壽晴、山田知典、小川剛充、小澤隆之、十亀求：M&M2012カンファレンス、愛媛、2012.9.
- [8] K. Tamura, S. Miyaguchi, K. Sakaue, Y. Nishihata, J. Mizuki: *Electrochemistry Communications*, **13** (2011) 411-413.
- [9] Y. Yoneda, H. Saitoh, and K. Yoshii: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 09NE06.
- [10] Y. Yoneda and H. Abe: Trans of Mater. Res. Soc. Japan, **36** (2011) 23-26.
- [11] S. Torigoe, Y. Ishimoto, N. Hanasaki, Y. Nogami, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda and Y. Nishihata: J. Phys.: Conf. Ser. **320** (2011) 012078.
- [12] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata and J. Mizuki: J. Alloy. Compd. **509S** (2011) S849.
- [13] D. Matsumura, T. Ohyama, Y. Okajima, Y. Nishihata, H.-W. Li and S. Orimo: Mater. Trans. **52** (2011) 635.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
量子ダイナミクス研究グループ

米田 安宏、松村 大樹

アクチノイド錯体化学研究グループ

矢板 毅、鈴木 伸一、塩飽 秀啓
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
高密度物質研究グループ

片山 芳則、齋藤 寛之

3. BL22XU (JAEA量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUは高圧下での物質構造研究、共鳴X線回折・吸収実験、コヒーレントX線回折実験、応力測定など、多岐

にわたる分野の研究を行っている。また、実験ハッチ3はRI棟に設置されており、ウランなどの国際規制物資などの研究も展開している。光源は周期長の長いSPRing-8標準タイプの真空封止型アンジュレータであり、光学ハッチに直列に配備したSi(111)面を分光結晶とする、低エネルギー用(3~37 keV)、高エネルギー用(35~70 keV)の2台の二結晶分光器と組み合わせて、3~70 keVまでのエネルギー範囲で最大強度の光が利用できるようになっている。加えて、高純度な光を確保するために液体窒素による分光結晶の間接冷却を行い、またMOSTAB(Monochromator stabilization)を導入することで、光強度の時間変動を抑えた質の高い安定した光が実現されている。集光技術として、高エネルギー実験の際には光学ハッチに設置されているベリリウム屈折レンズを、低エネルギー実験の際には実験ハッチ2に設置されている4枚3組の全反射ミラーをそれぞれ利用することができる。オプションとして100 nmレベルにまで集光できるKBミラーも利用可能であり、ナノ領域の回折・分光が行える。

3-2 実験ハッチ1

キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置SMAP180を利用した実験として、現在、室温で圧力10 GPa、圧力6 GPaで温度2000℃までの領域で、角度分散型X線回折実験とX線吸収法による密度測定を行うことが可能である。2011年度は「液体鉄の密度測定とその圧力依存性の解明(大阪大学 寺崎准教授)」「鉄融体の密度・圧縮性に与える炭素の効果(大阪大学 寺崎准教授)」「圧力下でのヨウ化錫液体の密度以上の検証(愛媛大学 瀧崎教授)」の3件が施設供用課題として行われ、2010年度までに行われた珪酸塩メルトや硫化鉄の密度測定関係に関する論文が出版された^[1, 2]。

一方、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)用回折計では、希土類金属水素化物の回折実験による高圧下の相転移や相分離現象の研究を実施しており、2010年度までに行われた相分離現象に関する研究の論文^[3]と解説^[4]が出版された。同装置を利用して高圧下でのX線吸収実験も行った。Yb系準結晶については加圧しながらYb-L₃端XANES測定を行うことにより、Ybの価数測定を行った。その結果、常圧で2価のYbも高圧下では2価・3価の間の非整数価数となり、中間価数のYbが準周期配列した系を実現できることを示した^[5]。本装置ではX線吸収実験に並行して回折実験を行うことも可能である。上記測定では圧力に対する体積圧縮曲線も同一の加圧過程で決定し、体積圧縮に対する価数変化の情報も得られた。また、本装置の大型イメージングプレートと高エネルギーX線を利用して、水素吸蔵合金を対象としたPDF(Pair Distribution Function)解析のための回折測定を行った。高Q領域まで測定を可能とする装置セッティングを整備し、Q = 25 Å⁻¹

までの測定を可能にした。その結果、相関長約100 ÅまでのPDFの取得に成功した。水素吸蔵合金は水素吸蔵・放出の繰り返しに伴う水素吸蔵特性の劣化が問題とされており、その原因を探るために、水素吸蔵・放出した際に生じる格子変形や局所構造の乱れをPDF解析により調べた。合金の組成や水素吸放出サイクル数の異なる試料でPDFデータを比べたところ、組成やサイクル数の違いによるPDFプロファイルの変化が観測された。これにより水素吸蔵合金のサイクル特性の劣化メカニズムについて理解を進めることができた。また、本装置を利用して応力測定も実施した。負荷中の金属ガラスに対してX線回折測定を行い、散乱（ハロー）ピークのシフトからマクロひずみを、また、動径分布関数から得られた原子間距離からミクロひずみをそれぞれ算出した。これにより、金属ガラスの変形メカニズムの理解を進めることができた^[6, 7]。

実験ハッチ1では2010年度に引き続き、水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程の構造変化を時分割X線回折実験でその場観察するためのシステム開発を行った。2010年度までに $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金については合金相から水素化物相へと水素を吸蔵する過程で過渡的な中間相を観測することに成功していたが、2011年度はその一般性を探るために同種の合金である $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_5$ に対して水素吸蔵過程の時分割X線回折測定を実施した。その結果、 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Sn})_5$ でも平衡状態で現れる水素化物相とは異なる格子定数を持つ中間相が形成されることが確認された。

(片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦、菖蒲 敬久)

3-3 実験ハッチ3

実験ハッチ3では低エネルギー対応の挿入光源とモノクロメータを利用した4f, 5f電子系の共鳴X線回折実験、高強度を活かしたパルス強磁場下X線実験、コヒーレントX線回折実験、高エネルギーモノクロメータを利用した高エネルギーX線による応力測定などが行われている。

共鳴X線回折実験（RXD）としては、2010年度に広島大学との共同研究により整備された8T超伝導クライオマグネットと ^3He 循環型冷凍器、入射X線の直線偏光方向を制御するポラリメータを組み合わせることによって、最低温度0.5 K、最高磁場8 Tでの回折実験が全偏光解析モードで行えるようになっている。2011年度はこれらの装置群の本格的な活用に移行することができた。2010年度に引き続き、Ceの八極子秩序がRXDから示された $(\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{B}_6$ のIV相の測定を行い、IV相（零磁場）での秩序変数が反強八極子であることを全偏光解析から明瞭に示した。また、磁場を印加することにより反強四極子が誘起されることを同じく全偏光解析から明らかにし、IV相に対する物理的な理解（相互作用や対称性）を大きく進めることができた。さらに、新しい多極子秩序系 CePd_3S_4 について零磁場及び磁場下での回折実験を行い、零磁場での四極子秩序の証拠

を補強するとともに、磁場による O_2^0 型から O_2^2 型への相転移を見出すことができた。この成功は、磁場中での対称性の決定が全偏光解析により可能になったことによるところが大きい。この他、RXD実験としては、隠れた秩序相として知られる URu_2Si_2 の16極子秩序の検証実験を行った。また、パルス強磁場下のX線実験としては、重い電子系物質に焦点を絞り、Ce化合物（ CeRu_2Si_2 、 CeRh_2Si_2 ）及びYb化合物（ YbRh_2Si_2 ）の磁場中X線吸収実験を行い、強磁場によって近藤一重項が壊れる様子をCe、Ybの価数変化から観測することに成功した^[8]。

また、BL22XUではコヒーレントX線利用の一環としてスペックル散乱やナノ集光ビームを利用したX線回折実験を実施している。これらの手法は物質内部の単位格子より大きな高次構造（強誘電分域など）の空間分布やゆらぎを捉えることができると期待されている。我々はこれまでにコヒーレントX線回折法を利用する事で、通常のX線回折実験では難しかった原子レベル（数百 pm）から分域構造レベル（数 μm ）にいたる構造情報をほぼ連続的に取得するマルチスケール観測法を確立した^[9, 10]。2011年度は、この観測法をリラクサー強誘電体91%Pb($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 ・9%PbTiO₃(PZN-9%PT)の正方晶—菱面体相転移近傍のドメイン観測に応用し、非平衡状態下のドメイン緩和が存在することを観測した。これまでに強い冷却速度依存性が報告されてきたリラクサー強誘電体の誘電率の振る舞いをドメインの緩和から定性的に説明できるものと期待される。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、2010年に引き続き、応力測定手法開発とそれを利用した材料強度評価を行った。まず、機械構造物における損傷の大部分である表面の応力評価を実現させるため、Ni基600合金に機械加工を施した強加工層極表面近傍での残留応力測定を実施した。これにより三軸応力解析手法を提案し、従来法との整合、組織変化との対応からその有効性を確認した^[11]。加えて、本測定から強加工層は最表面から数nmの領域をゲージ体積としない限り平面応力状態を仮定できないため、三軸応力解析で残留応力を測定する必要があることを明らかにした。さらに、高温環境下における強加工層の経時変化を三軸応力解析で評価する際、バルクの弾性定数よりもハードなそれを有する回折面を利用すると、残留応力が時効前に比べて増加することがあることを明らかにした。続いて、近年多くの機械構造物で施工されている異材接合の残留応力に関する弾塑性有限要素解析を行うため、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS316L）とニッケル基超合金（NCF600）を82合金（YNiCr-3）溶接金属で平板突合わせTiG溶接した試験片の表面残留応力分布測定を行った^[12]。その結果、表面から30 μm までの平均残留応力分布は、溶接金属内部でSUS316L側は母材よりも低い圧縮応力、NCF600側は母材よりも高い圧縮応力と全く違う傾向が示された。しかしながらこのことは、ピーニング前

の応力が溶接金属内部ではほぼ等しいという有限要素解析の結果と相反するものである。このような溶接部のピーニング残留応力の特異な変化の起きる機構を解明するには、結晶配向、弾塑性異方性などを含めた研究が必要であり、これらの成果の蓄積により複雑な溶接部の弾塑性有限要素法の信頼性が向上するものと期待される。

一方、その場／時分割材料内部残留応力評価を実施するため、2次元検出器（ここではPILATUS）と原子力機構が独自に開発したスパイラルスリットを組み合わせた、測定手法開発を実施した。これにより数百 μm 程度の結晶粒を持つSUS304鉄鋼材料やアルミニウム材内部の特定の領域からの回折線の計測に成功し、回折スポット追跡法により内部ひずみ／応力分布の計測に成功した^[13]。今後、本手法の応用や産業利用への適用を進めることで、多結晶中の1結晶粒ごと、さらには1結晶粒内のひずみ／応力分布の導出への発展が期待される。

（稲見 俊哉、石井 賢司、大和田 謙二、菖蒲 敬久）

参考文献

- [1] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, H. Terasaki and Y. Katayama: Am. Mineralogist, **96** (2011) 553-557.
- [2] K. Nishida, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, T. Sakamaki, H. Terasaki and Y. Katayama: Am. Mineralogist, **96** (2011) 864-868.
- [3] A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, K. Ikeda, K. Suzuya, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima and D.Y. Kim: Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 205501.
- [4] 町田晃彦、綿貫徹、青木勝敏：高圧力の科学と技術 **21** (2011)168-175.
- [5] 綿貫徹、川名大地、町田晃彦、蔡安邦：放射光 **25** (2012) 176-183.
- [6] H. Suzuki, J. Saida, T. Shobu, J. Katsuyama, H. Kato, M. Imafuku and Shigeo Sato: submitted to Scripta Materialia (2012).
- [7] 清水健太、松田卓弥、菊池拓哉、今福宗行、大谷真一、才田淳治、菖蒲敬久：第46回X線材料強度に関するシンポジウム、京都、2012.7.
- [8] Y. H. Matsuda, T. Nakamura, J. L. Her, S. Michimura, T. Inami, K. Kindo, and T. Ebihara: Phys. Rev. B **86** (2012) 041109(R).
- [9] K. Ohwada, J. Mizuki, K. Namikawa, M. Matsushita, S. Shimomura, H. Nakao, K. Hirota: Phys. Rev. B **83** (2011) 224115.
- [10] K. Ohwada, S. Shimomura, H. Nakao, M. Matsushita, K. Namikawa and J. Mizuki: J. Phys.: Conference Series, **320** (2011) 012086/1-5.

- [11] T. Hashimoto, T. Shobu and M. Mochizuki: Journal of the society of Materials Science, Japan, **61** (2012) 612-619.
- [12] K. Suzuki, A. Yamagishi, S. Nishikawa and T. Shobu: Maintenology **11** (2012) 91-98.
- [13] K. Suzuki, T. Shobu, A. Shiro and H. Toyokawa: Maintenology **11** (2012) 99-106.

（独）日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
高密度物質研究グループ

片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦
量子構造研究グループ

稲見 俊哉、石井 賢司
コヒーレントX線物質科学研究グループ

大和田 謙二
量子ビーム材料評価・構造制御技術研究ユニット
弾塑性材料評価研究グループ

菖蒲 敬久

4. BL23SU（JAEA 重元素科学ビームライン）

4-1 概要

重元素科学ビームライン（BL23SU）は、高輝度軟X線を利用したアクチノイド化合物の電子状態の研究を主目的とする。利用実験は、蓄積リング棟実験ホール内の表面化学及び生物物理分光ステーション、さらにRI棟内のアクチノイド実験ステーションで展開されている。真空封止型ツインヘリカルアンジュレータによる1 Hz円偏光スイッチングモードでのXMCD実験では、検出精度が向上したことにより、これまでできなかった常磁性体のウラン化合物の測定^[1]や、後述するように、機能性磁性材料における非磁性元素に対する磁化曲線測定^[2]も可能になった。（竹田 幸治）

4-2 表面化学実験ステーション

表面化学実験ステーションでは、超音速分子ビームによって誘起される表面反応素過程を、リアルタイムその場光電子分光、低エネルギー電子回折、走査プローブ顕微鏡、質量分析などを活用して研究している。ガス分子の並進・振動エネルギーを反応制御パラメータにして表面反応のダイナミクスが研究できる点、及びリアルタイムその場光電子分光観察ができる点に特長がある。2011年度には以下の研究が行われた。また、2011年4月以降に出版された論文リストを末尾に示す^[3-27]。

原子力機構独自の研究課題として、光電子分光法によるNi (111) 表面の室温における酸化反応ダイナミクスに関する研究を継続し^[3, 4]、また、Al (111) 表面の窒化反応ダイナミクスの温度依存性の研究に着手した^[5]。Ni (111) 酸化では、超音速酸素分子線の室温Ni (111) 清浄表面へ

の照射と、Ni及びO原子の内殻光電子スペクトルの測定を繰り返して、酸素吸着曲線、及び初期吸着レートの O_2 並進運動エネルギー依存性を詳細に評価した。 O_2 並進運動エネルギーの増加に伴って酸素吸着曲線はラングミュア型に近づき、0.6 eV以上では飽和酸素量が3 MLから5.5 MLに増加した。これは0.6 eV以上で活性化吸着が顕著になることに対応している。また、最表面でのO原子吸着状態から過酸化物を経てNiOが形成される反応様式において、0.6 eV以上では過酸化物とNiOの生成レートが、2.3 eVではNiOの生成レートがさらに際立って増加することが明らかになった。ポテンシャルエネルギー障壁を越える活性化吸着が誘起されることで、同じ酸素飽和吸着量であってもNiOの割合を大きくできることが見出された。また、Al(111)表面の窒化反応では超音速窒素分子線の並進運動エネルギーをしきい値(1.8 eV)を越える2 eVに固定して窒素吸着曲線の温度依存性を測定した。室温でも窒化が起こることを確認したが、N1sの光電子ピークを検出するまでに照射する N_2 分子数に大きな温度依存性を見出した。すなわち、300 Kから500 Kまでは温度が高いほどN1s光電子ピークが検出されるまでに要する N_2 分子数(待機時間)が少なくなった。これは物理吸着状態を経由した解離吸着機構ではないことを意味している。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの受託研究(水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究)では、自然酸化膜を除去したV(001)単結晶の清浄表面に対して、酸素ガス暴露と超音速酸素分子線照射で人工酸化膜を形成し、それを通して重水素イオン(D_2^+ と D^+ の混合)ビームを注入して、V単結晶を重水素化した。 D_2^+ 分子の昇温脱離ガス分析とO1s光電子スペクトルの同時測定によって、酸化膜の存在が D_2^+ 分子の脱離レートを小さくすることを確認した。すなわち、酸化膜の存在によって本来室温以下で脱離する D_2^+ 分子の脱離が抑制されるものの、700 K以上では酸化膜はほとんど分解・昇華してしまうため、高温側の D_2^+ 分子脱離を制御することはできないことが確認された。

グラフェン・オン・ダイヤモンド(GOD)基板は、次世代通信用大電力変換半導体デバイスへの応用が期待されている。しかし、GOD基板は下地及び膜ともに炭素のみで形成されるため、電子回折法や光電子分光法では評価が困難であった。例えば、グラフェンの sp^2 結合とダイヤモンドの sp^3 結合の結合長が近いこと、電子回折法で両者を区別することは難しい。また、結合状態を直接評価できる光電子分光でも、 sp^2 結合の成分とダイヤモンドC(111)表面の再構成に由来する表面成分が重なってしまうため、グラフェンのみの評価は困難である。そこで、東北大学多元物質科学研究所他を支援して、真空中アニールによるダイヤモンド表面の化学結合変化及びバンドベンディング変化を光電子分光によって追跡することで、ダイヤモンドC(111)

表面でのグラファイト化は約1150 Kから始まり、1200 Kを超えると著しく進行することを明らかにした。またダイヤモンドとグラフェンの界面には界面バッファ層が存在することも明らかとなった^[6,7]。

カーボン単原子層の2次元結晶であるグラフェンは、高移動度のために次世代デバイス材料として期待されているが、論理集積回路へ応用する際の課題として、 10^6 以上のON/OFF電流比と0.3 eV以上のバンドギャップが必要である。理論計算ではグラフェンのナノリボン化によってそれが達成できると予想され、酸化グラフェンを約1170 Kでアニールすることでナノリボン形成を示唆する実験結果も報告されている。そこで、東北大学電気通信研究所を支援して、6H-SiC(0001)基板上に成長させたグラフェンを酸素雰囲気中でアニールした後に角度分解光電子分光測定を行うことで酸素とグラフェンの反応性を評価した。約1270 Kアニールでは酸素はSiCとの界面に存在し、Siと結合していることを示唆する結果を得た。同様の温度でのグラフェン化は3C-SiC(111)薄膜(3C-SiC(111)/Si(111))で実証されている^[8,9]。また、3C-SiC(100)/Si(100)薄膜や3C-SiC(111)/Si(110)薄膜でも約1500 Kでの高温グラフェン化は知られているが^[10,11]、低温グラフェン化については不明であった。そこで、3C-SiC(100)/Si(100)及び3C-SiC(111)/Si(110)薄膜上のグラフェン化に対する微量酸素添加効果をC1s内殻光電子分光で調べ、低温(約1270 K)でもグラフェン化することを実証した^[12]。

次世代パワーデバイス用材料として注目されているSiCでは SiO_2 絶縁膜が用いられる。SiC基板の熱酸化でSiが O_2 と反応して SiO_2 を形成し、CはCOあるいは CO_2 として脱離すると考えられている。一部のカーボン不純物が SiO_2 /SiC界面に偏析してできる高濃度の界面欠陥によるチャネル移動度劣化がSiC-MOSトランジスタの大きな問題となっている。また、熱酸化 SiO_2 /SiC構造に紫外線を照射すると顕著な特性劣化を示すことも見出されている。紫外線起因の電気的欠陥は SiO_2 /SiC界面に偏在することから、残留炭素不純物が活性化されて欠陥準位を形成したと推測される。そこで、大阪大学大学院工学研究科を支援して、紫外線照射した SiO_2 /4H-SiC(0001)界面の構造について、光電子分光法による評価に着手した^[13-18]。

従来のSiよりも高キャリア移動度を有するGeをチャネル材料とした金属-絶縁膜-半導体(MIS: Metal-Insulator-Semiconductor)構造の実現が期待されている。等価 SiO_2 換算膜厚(EOT: Equivalent Oxide Thickness)が1 nm以下で、かつ界面特性に優れた高誘電率ゲート絶縁膜(high-k)/Geスタックが求められている。そこでECRプラズマ窒化処理を施したGe基板に ZrO_2 層を堆積した ZrO_2 /Ge₃N₄/Ge積層構造試料に関して、大阪大学大学院工学研究科を支援して、その熱的安定性を光電子分光法により評価した。極薄EOTと優れた界面特性を両立する

high-k/Ge ゲートスタック作製プロセスの技術的指針を得た^[19]。

次世代電子デバイスのナノ配線材料や新規太陽電池に銅をベースとしたナノ構造が期待されている。大阪大学科学教育機器リノベーションセンターを支援して、Cu系合金の酸化ダイナミクスを詳細に研究した。Cu₃Au 単結晶を用いて O₂ 分子による極薄酸化膜形成過程の表面温度依存性を評価し、これまで得ている Cu 単結晶の結果と比較して、極薄酸化膜形成過程に対する合金化の効果を検討した。具体的には Cu₃Au (110) 表面の表面温度を 300 K から 500 K の範囲で変化させながら、表面酸化の進行過程を高分解能放射光光電子分光法により追跡した。酸化に伴い Cu が表面に析出して酸化物を形成することがわかっているが、析出した Cu 上での -Cu-O-Cu-O- 構造の生成とその温度依存性を明らかにしたことで、酸化物生成過程に Cu 原子の拡散過程が重要であることがわかった。

従来の平面型 Si トランジスタ構造の微細化の限界を克服するため、3次元構造を持つ Si ナノワイヤ FET や Fin 型 FET 等のマルチゲート FET の開発が進められている。そこでは Si 高指数面の酸化膜が必要となるため、横浜国立大学大学院工学府を支援して、Si 高指数面上での極薄酸化膜形成過程をリアルタイム光電子分光法で解析した。(001)、(113)、(120)、(331) の面方位を持つ Si 単結晶の初期酸化過程では、歪んだ Si-O-Si 構造が高指数面における O1s 光電子スペクトルの化学シフトの要因であることが示唆された。さらに、超音速酸素分子線を用いると室温でもサブサーフェス層の酸化を効率的に行うことができるため、特に Si (113) 面についてリアルタイム光電子分光法を用いて酸化反応の並進運動エネルギー依存性を詳しく調べ

た。Si の各価数 Siⁿ⁺ (n:1-4) の時間変化から、高指数面においては Si (001) 面と比べて熱酸化の場合と同様にサブオキサイド Si²⁺ 状態が抑制されることから、超音速分子線で形成される酸化膜では歪み緩和が顕著であることが分かった^[20]。

優れた耐熱性を持つ Ni 基金属間化合物 (Ni₃Al、NiTi など) は、メタンやメタノールから H₂ ガスを発生させる反応に高い触媒活性と選択性を示すことから、新しい水素製造触媒として期待されている。独立行政法人物質・材料研究機構を支援して、放射光光電子分光法を適用して Ni 基金属間化合物の水素製造触媒活性発現の反応機構解明に着手した。まず、NiTi 基金属間化合物の表面に形成された自然酸化膜の熱安定性を調べた。室温・空气中で酸化された試料を準備し、それを超高真空中で 573、773、973 及び 1173 K の各温度まで加熱して、Ni2p、Ti2p、O1s の各光電子スペクトルを測定した。NiTi 試料表面に形成された自然酸化膜には主に Ti 酸化物が含まれていること、それは 573 K 以上に加熱すると不安定になり、773 K 以上で金属 Ti に還元されることが分かった。この自然酸化膜の熱変性は NiTi の初期水素製造触媒特性に影響を与えると考えられる。

他に 2011 年度以前に実施した実験のうち、Si (111) 面の酸化反応機構 (図 4-1 参照)^[21, 22]、透明電極としての亜鉛酸化膜の組成分析^[23]、水素貯蔵合金 VCrTi の自然酸化膜分析^[24]、Cu 高指数面の酸化ダイナミクス^[25]、Cu₃Au の自然酸化膜の組成分析^[26]、NiTi の酸化ダイナミクス^[27]について論文が出版された。

(寺岡 有殿)

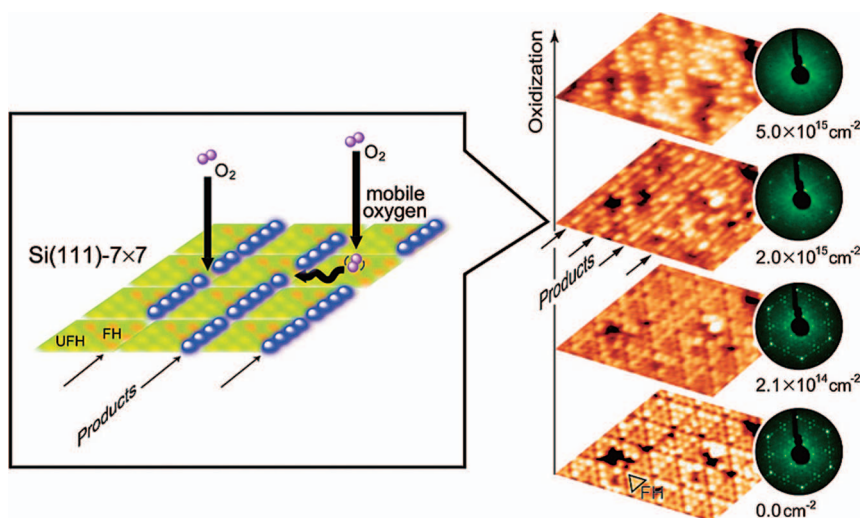


図 4-1 Si (111)-7×7 表面に O₂ 分子が解離吸着し、吸着 O 原子が表面を移動して積層欠陥サイトの Si アドアトム上に並ぶ様子の模式図 (左)。右図は O₂ 供給量が 0、2.1×10¹⁴、2.0×10¹⁵、5.0×10¹⁵ molecules/cm² のときの LEED パターン (丸写真) 及び占有状態の STM イメージ (菱形写真)。最下段の STM イメージ中に示された△印は積層欠陥サイトを表す^[21]。

4-3 生物物理分光ステーション

生体内で遺伝情報を司るDNA分子は、放射線との相互作用により分子変異（DNA損傷）を生じる。この分子変異は、発がんや突然変異の要因の一つであることが知られている。代表的なDNA損傷として、主鎖切断や遺伝子である核酸塩基の酸化変異などがある。これらの損傷が、どのようなイオン化過程あるいは励起過程を経て、不対電子種などの中間生成物を生成し、最終的にどのような変異に固定されて行くのかを明らかにすることで、放射線による突然変異誘発などの遺伝的影響についての物理的な初期過程について理解が進むと期待される。

そこでまず、軟X線照射前後のDNA薄膜についてXANESスペクトルの変化を観測することで、DNAに生じる分子結合切断を予測した。その結果、560 eVの照射によって（1）塩基部位のNHからプロトンが脱離している。（2）塩基部位よりもDNA主鎖の糖部位の結合切断が起こりやすい。ことが明らかになった^[28]。また、軟X線照射後に生成する二次電子がDNA付近でどのような挙動を示すか、分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。その結果、DNA分子付近に再捕獲される低運動エネルギーの二次電子が存在することが明らかになった^[29]。

また、DNAの放射線損傷に関わる電子状態と幾何構造を調べるため、液体分子線分光実験を東京農工大学のグループと共に継続して行っている。これまで液体の水のオージェ電子スペクトルの観測や、水溶液系のヌクレオチドに対する全電子収量測定を行ってきたが、さらに水溶液中の分子の水和構造の解析や、共鳴光電子放出による放射線損傷の核と言うべき初期励起状態常態の特定を行いその分子変形過程を調べる予定である。以上の目的に対して、アデニン塩基を含むヌクレオチドであるAMP及びATPに対して、水溶液中のpHの違いに応じたヌクレオチド内のアデニンの構造変化を軟X線吸収スペクトルの変化として観測した^[30]。現在、装置の改良を含めた更なる実験の信頼性・再現性の向上をはかっているところである。

EPR装置を用いた実験では、これまでに観測してきた短寿命不対電子種の寿命について明らかにするため、シンクロトロン異なる2つのバンチモード（C-mode（11バンチトレイン×29）及びD-mode（1/7フィリング+51バンチ））を選んで軟X線を照射し、EPRスペクトルやラジカル収量を比較した。実験は仔牛胸腺DNA薄膜をX-band EPR装置（日本電子、JES-TE300）の真空槽中のキャビティーに導入し、軟X線を照射しながらEPR測定を行った。窒素及び酸素のK殻吸収端近傍のXANES領域で、照射する軟X線のエネルギーを掃引しながらEPR測定を繰り返し、得られたEPRスペクトルの2回積分の値を不対電子種の収量とした。DNA薄膜のEPRスペクトルは核酸塩基試料同様singletであり^[31]、軟X線照射を中断すると直ちに完全に消失した。この不対電子種の g 値2.000は自由電子の g 値

2.0023よりも低いことから、観測されたEPRシグナルはイオン化により生じた自由電子のものではないことがわかった^[31]。また、EPR強度の窒素及び酸素のK殻吸収端近傍の軟X線エネルギー依存性には π^* や σ^* といったX線吸収端微細構造（XANES）を反映したピークが現れた（図4-2）。C-mode及びD-modeのバンチモードを選んで軟X線を照射したところ、バンチモードにかかわらず不対電子種のEPRスペクトル形状（図4-3）、 g 値、軟X線エネルギー依存性は完全に一致した。これは、どちらのバンチモードにおいても、同じだけの不対電子がEPR測定中に存在していることを示唆している。そこで、軟X線照射によって生成された不対電子種が指数関数的に緩和すると仮定し、緩和時間を変えながら、全てのバンチで生じる不対電子収量を積算し、2つのバンチモードで等しい不対電子収量になるかどうかを調べた。その結果、DNA薄膜中に軟X線照射中にのみ生じるこの不対電子種の寿命は、数十から数百マイクロ秒であることが見積もられた^[32]。

最終生成物としてのDNA鎖切断や塩基損傷を定量する実験では、これまで照射試料として用いて来た緩衝液塩を含むDNA分子薄膜ではなく、DNA分子のみで構成される薄膜を新たに作成しこれに対する照射実験を行った。過去の実験では、緩衝液塩として含まれるTrisやEDTA分子が酸素原子や窒素原子を含むため、DNA自体の酸素、窒素K殻イオン化にこれらの周囲の分子の内殻イオン化の影響がどうしても含まれてしまう難点がある。しかし

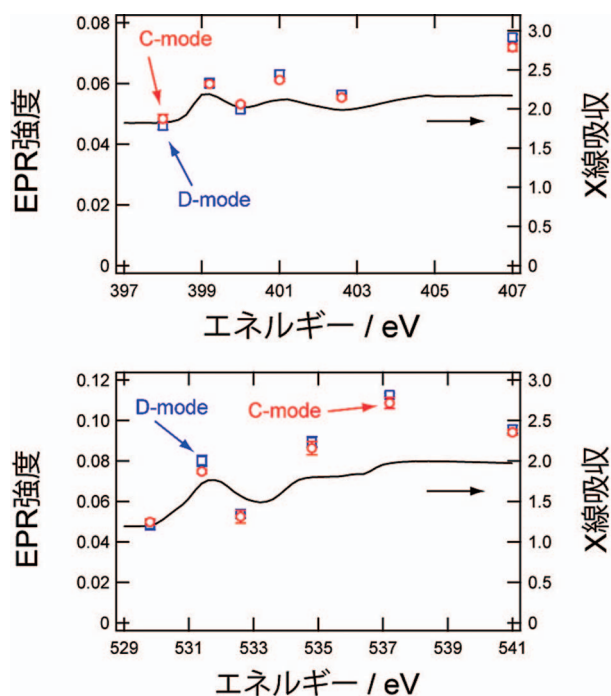


図4-2 異なるバンチモードにおける窒素及び酸素のK殻吸収端近傍のEPR強度の軟X線エネルギー依存性。右軸はBeer-Lambertの法則より計算したX線吸収。

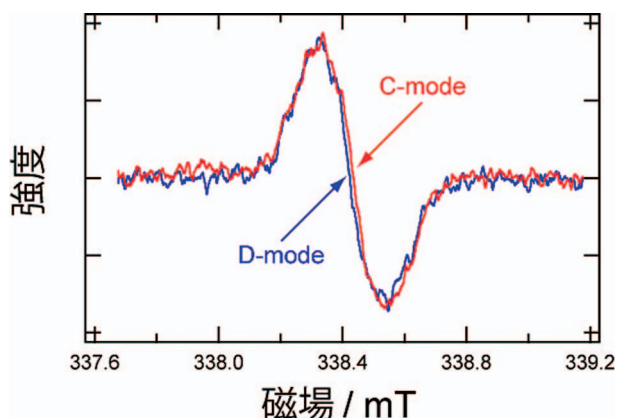


図4-3 軟X線照射中に仔牛胸腺DNA薄膜中に誘起される不対電子種のEPRスペクトル。測定は異なるパンチモード(C-mode及びD-mode)で行った。

DNA分子のみの薄膜は不安定で、表面との相互作用で切断され易くなる一方、均一な膜厚を得る事が極めて難しい。様々な薄膜調製法を検討した結果、リング状ではあるがより薄く均一な膜(数100 nm)を作成する事に成功した^[33]。これを試料に用い、DNA中の酸素のXANES領域で単色軟X線を照射した後、ピリミジン塩基損傷、プリン塩基損傷及びAPサイトをそれぞれNth、Fpg、Nfoの3種類のDNAグリコシレースで処理することでSSB(Single Strand Break)に変換し、アガロースゲル電気泳動によるコンフォメーション変化として定量した。

その結果、酸素K殻のイオン化閾値を超えた560 eVの照射においてNthで検出されるピリミジン損傷がその他の損傷を含めた損傷全体に占める割合が顕著に増加する事が明らかになった。これらの結果により、DNA中の酸素の直接イオン化が、ピリミジン塩基損傷生成の主な原因になっている事が示唆された。今後は、塩基損傷の生成に関わる分子結合の切断やその原因となる二次電子との関連について、解明する予定である。

九州シンクロトロン光研究センターとの共同研究により、酸化チタン上に作成したDNA薄膜のUV照射による分子変化の機構を解明する研究を進めている。酸化チタンは光触媒としてよく知られており、医学・医療への応用が期待されている。その光触媒作用は紫外線を照射することで生成する活性酸素種が関与していることが知られている。その活性酸素種がDNAにどのような影響を及ぼすかを解明することは、医学・医療分野等に应用する際に重要である。これまで、紫外線照射によるDNAの直接的なダメージに関しては多く報告されているが、酸化チタンとDNA界面の反応に関する報告例は少ない。そこで、我々は表面界面の軽元素の化学状態の分析に有用な軟X線吸収分光法を用い、酸化チタン/DNA界面で活性酸素種がDNAのどの部位をどのように変異させるかを明らかにすることを旨とした。DNA試料はTiO₂/Si基板及びSi基板

上にDNA溶液を自然乾燥させて作製した。紫外線照射はオフラインの装置で行い、その試料の窒素K殻と酸素K殻のXANESスペクトルを測定した。その結果、TiO₂/Si基板上DNAの窒素K殻XANESスペクトルにおいて、紫外線照射により新たなピークが観測された。このような変化はSi基板上DNAのXANESスペクトルでは観測されなかった。現在、観測されたピークの帰属は他の分光法等を用いて解析中であるが、 σ^*CN の可能性がある。今後は、そのピークの起源を明らかにすることで、DNA分子の変異した部位の特定を行う予定である。

(藤井 健太郎)

4-4 アクチノイド実験ステーション

バルク敏感な軟X線光電子分光を用いて、ウラン化合物とその関連物質の電子構造の研究を進めている。2011年度は、隠れた秩序の起源の解明が長年の問題となっている代表的な重い電子系ウラン化合物URu₂Si₂の電子状態を角度分解光電子分光実験により明らかにする研究をさらに押し進め、その3次元的なフェルミ面形状を実験的に明らかにするとともに^[34]、基底状態で反強磁性秩序を示す混晶化合物U(Ru_{0.97}Rh_{0.03})₂Si₂のバンド構造とフェルミ面がURu₂Si₂のものと同様であり、どちらも遍歴的なU 5f電子の寄与を考慮することにより説明されることを明らかにした^[35]。また、一連の重い電子系ウラン化合物に対するU 4f内殻準位の光電子スペクトル形状において、図4-4に示すように、より電子の有効質量が大きいウラン化合物において高結合エネルギー側に構造が現れることからU 5f電子とリガンド状態との混成の強さの系統的变化を議論できることを明らかにした^[36]。ウラン化合物の関連物質では、4f電子系で重い電子系化合物を形成するイッテルビウム化合物の中で、Yb2価に近いと考えられているYbCu₂Ge₂の角度分解光電子分光実験をさらに展開し、この物質の3次元的なフェルミ面形状がバンド構造計算により極めて良く説明されることから、2価に近いYb化合物のYb 4f電子は、遍歴性を獲得してバンド構造とフェルミ面形成に寄与していることを明らかにした^[37]。

軟X線磁気円二色性(XMCD)測定装置を使った研究では、メタ磁性転移を示すウラン化合物UCoAlの研究を2010年度に引き続き行った。2011年度は測定温度領域を常磁性相まで広げて、UとCoの元素選択磁化曲線の温度依存性を中心に調べた。筑波大学、広島大学との共同研究では、機能性磁性材料として注目されているCo₄N強磁性薄膜に対するXMCD実験を行った。この物質は、フェルミ準位でのスピン偏極度が高いことが理論的に予想されており、実験的情報が切望されていた。CoとNの元素選択磁化曲線測定を行い、その結果、CoとNともに強磁性的な振舞を示すことが明らかになった^[2]。2010年度に報告したFe₄Nと比較すると、磁性元素とNに誘起された磁気

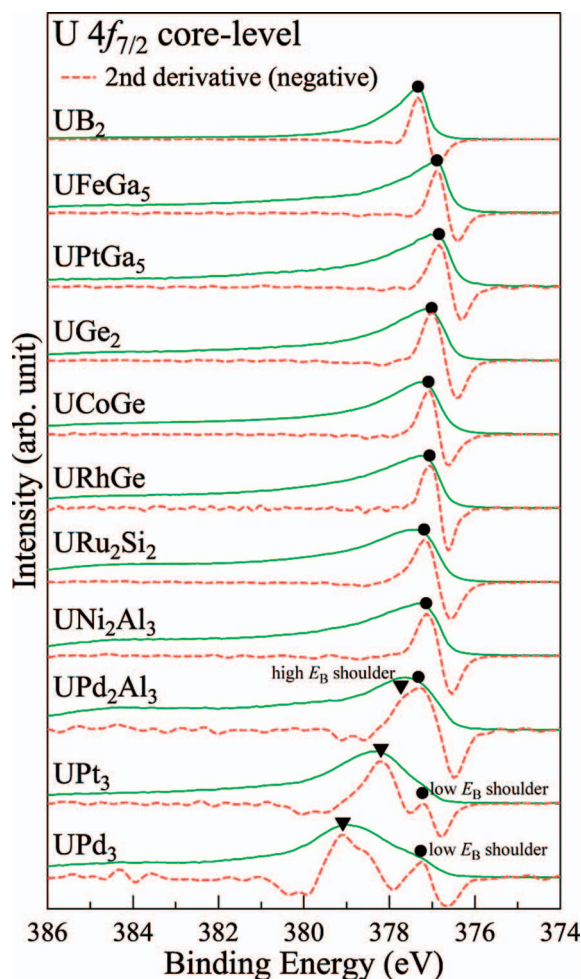


図4-4 UFeGa₅、UPtGa₅、UGe₂、UCoGe、URhGe、URu₂Si₂、UNi₂Al₃、UPd₂Al₃、UPt₃、並びにUPd₃について $h\nu = 800$ eVで測定したU $4f_{7/2}$ 内殻準位の光電子スペクトルとその二回微分^[3]。

モーメントは、Fe₄Nでは強磁性的に、Co₄Nでは反強磁性的にカップリングしている様子が観測され、強磁性発現機構における非磁性元素の役割についての重要な手がかりを得た。東京大学との共同研究で進めたp型希薄磁性半導体Li_yNi_{0.97-y}Mn_{0.03}O薄膜に対するXAS実験からは、この物質におけるMnの価数分離状態とそのLi濃度依存性を明らかにした^[38]。

(岡根 哲夫)

参考文献

- [1] Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanakad and H. Kitamura: J. Synchrotron Rad., in press.
- [2] K. Ito, K. Harada, K. Toko, M. Ye, A. Kimura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Akinaga and T. Suemasu: Appl. Phys. Lett., **99** (2011) 252501.
- [3] K. Inoue and Y. Teraoka: J. Phys. Conference Series, in press.
- [4] K. Inoue and Y. Teraoka: The Astrophysics and Space Science Proceedings, in press.
- [5] Y. Teraoka, M. Jinno, J. Harries and A. Yoshigoe: J. Phys. Conference Series, in press.
- [6] S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [7] 小川修一、山田貴壽、石塚真治、渡辺大輝、吉越章隆、長谷川雅孝、寺岡有殿、高桑雄二：表面科学, **33(8)** (2012) 449-454.
- [8] T. Ide, Y. Kawai, H. Handa, H. Fukidome, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, Y. Enta, T. Kinoshita, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Suemitsu: Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 06FD02.
- [9] R. Takahashi, H. Handa, S. Abe, K. Imaizumi, H. Fukidome, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Suemitsu: Jpn. J. Appl. Phys., **50(7)** (2011) 070103.
- [10] H. Fukidome, S. Abe, R. Takahashi, K. Imaizumi, S. Inomata, H. Handa, E. Saito, Y. Enta, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Kotsugi, T. Ohkouchi, T. Kinoshita and M. Suemitsu: Appl. Phys. Express, **4** (2011) 115104.
- [11] H. Fukidome, R. Takahashi, S. Abe, K. Imaizumi, H. Handa, H.-C. Kang, H. Karasawa, T. Suemitsu, T. Otsuji, Y. Enta, M. Suemitsu, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Kotsugi, T. Ohkouchi and T. Kinoshita: J. Material Chemistry, **21** (2011) 17242-17248.
- [12] K. Imaizumi, H. Handa, R. Takahashi, E. Saito, H. Fukidome, Y. Enta, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and M. Suemitsu: Jpn. J. Appl. Phys., **50(7)** (2011) 070105.
- [13] H. Watanabe, T. Kirino, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Hosoi and T. Shimura: ECS Transactions, **35(2)** (2011) 265-274.
- [14] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, D. Ikeguchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura and T. Shimura: ECS Transactions, **41(3)** (2011) 77-90.
- [15] H. Watanabe, T. Kirino, Y. Kagei, J. Harries, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Hosoi and T. Shimura: Materials Science Forum, **679-680** (2011) 386-389.
- [16] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura and T. Shimura: Materials Science Forum, **717-720** (2012) 697-702.
- [17] T. Hosoi, T. Kirino, A. Chanthaphan, Y. Uenishi, D. Ikeguchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Shimura and H. Watanabe: Materials Science Forum, **717-720** (2012) 721-724.
- [18] H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A.

- Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Shimura: Appl. Phys. Lett., **99**(2) (2011) 021907.
- [19] T. Hosoi, K. Kutsuki, G. Okamoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Shimura and H. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 10PE03.
- [20] 大野真也、井上慧、森本真弘、新江定憲、豊島弘明、吉越章隆、寺岡有殿、尾形祥一、安田哲二、田中正俊：電子情報通信学会技術研究報告, **111(114)** (2011) 23-27.
- [21] A. Yoshigoe and Y. Teraoka: J. Phys. Chem. C, **116**(6) (2012) 4039-4043.
- [22] 吉越章隆、寺岡有殿：表面科学, **33**(3) (2012) 172-177.
- [23] T. Kuchiyama, S. Hasegawa, K. Yamamoto, Y. Teraoka and H. Asahi: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 121101.
- [24] J. R. Harries, Y. Teraoka, M. Tode and A. Yoshigoe: Appl. Phys. Express, **5**(3) (2012) 031802.
- [25] M. Okada, L. Vattuone, M. Rocca and Y. Teraoka: J. Chem. Phys., **136** (2012) 094704.
- [26] M. Souwa, D. Yamazaki, M. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Kasai: Electrical Engineering in Japan, **175**(4) (2011) 43-47.
- [27] 山崎大地、宗和誠、岡田美智雄、寺岡有殿、笠井俊夫：真空, **54**(5) (2011) 307-312.
- [28] K. Fujii, Y. Fukuda and A. Yokoya: Int. J. Radiat. Biol., in press.
- [29] T. Kai, M. Higuchi, K. Fujii, R. Watanabe and A. Yokoya: Int. J. Radiat. Biol., in press.
- [30] H. Shimada, T. Fukao, H. Mimani, M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and Y. Saitoh: 12th International Workshop on Radiation Damage to DNA, Prague, June (2012).
- [31] T. Oka, A. Yokoya and K. Fujii: Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 103701-1-3.
- [32] T. Oka, A. Yokoya and K. Fujii: Int. J. Radiat. Biol., in press.
- [33] Y. Sugaya, T. Shiina, I. Shiraishi, K. Fujii and A. Yokoya: 12th International Workshop on Radiation Damage to DNA, Prague, June (2012).
- [34] I. Kawasaki, S.-i. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, A. Yasui, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B, **83** (2011) 235121.
- [35] I. Kawasaki, S.-i. Fujimori, T. Okane, A. Yasui, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn., **80** (2011) 124710.
- [36] S.-i. Fujimori, T. Ohkochi, I. Kawasaki, A. Yasui, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Tokiwa, S. Ikeda, T. Sugai, H. Ohkuni, N. Kimura and Y. Ōnuki: J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2012) 014703.
- [37] A. Yasui, S.-i. Fujimori, I. Kawasaki, T. Okane, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Sekiyama, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B, **84** (2011) 195121.
- [38] Y.-H. Lin, M. Kobayashi, R. Zhao, G. S. Song, C.-W. Nan, S. Li, W.-S. Yan, J. I. Hwang, Y. Ooki, A. Fujimori, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami and C. Gao: Phys. Rev. B, **83** (2011) 193105.
- (独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
電子構造研究グループ
竹田 幸治
- (独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
表面反応ダイナミクス研究グループ
寺岡 有殿
- (独) 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
放射場生体分子科学研究グループ
藤井 健太郎
- (独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
電子構造研究グループ
岡根 哲夫