

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た日本原子力研究開発機構専用ビームラインの一つである。光学ハッチに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が設置され、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。さらに、集光と高調波カット用の横置き型X線ミラー、Be屈折レンズを切り替え利用できる専用のステージも整備されている。実験ハッチには4つの測定装置を利用した主な研究課題として、メスbauer分光、XAFS、非弾性X線散乱、表面X線回折による研究が展開されている。原子力機構の独自研究に加えて、機構の施設供用制度による外部ユーザーの利用実験も行われている。

1-2 高エネルギー核共鳴散乱実験用冷却測定系の開発と金属ナノ粒子水素化物研究への応用 (三井)

実験ハッチ1内上流では、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。2012年度は、Yb, Ni等の核共鳴エネルギーが50 keVを超えるメスbauer核種を含んだ金属ナノ粒子及びその水素化物の物性研究を展開することを目的として、パルス管冷凍機を用いた高エネルギー核共鳴散乱実験専用装置の開発を進めた(図1-1、図1-2参照)。本装置は、高エネルギー領域に核共鳴準位を有するメスbauer核の測定に最適化した8chの多素子高速時間検出器(APD)とクライオスタットを一体化させたもので、クライオスタットで冷却したシングルライン特性を有する基準散乱体からの核共鳴散乱線をAPD検出器で検出する仕組みになっている。銅製のバネを用いることで、散乱体の温度制御を行うと同時に速度トランスデューサーによる散乱体の速度変調を可能とする構

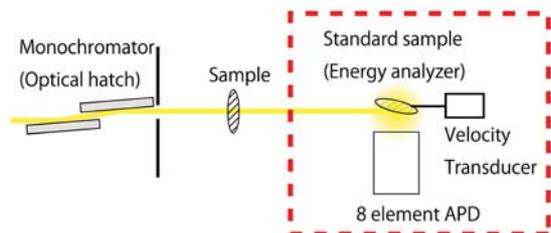


図1-1 放射光メスbauer測定系の概略図。赤点線で囲んだ部分が本開発でパルス管冷凍機を用いた測定系を構築した部位に対応する。

造を採用した。この測定系の振動の精度を評価するために、冷凍機を作動させた場合と作動させない場合での ^{57}Fe を富化(90%)した鉄箔のメスbauerアスペクトルを測定した(図1-3参照)。その結果、スペクトルから求めた不要振動によるエネルギー軸への不定性は0.1 mm/s程度であることがわかった。この不定性は ^{57}Fe のように線幅の狭い核種(^{57}Fe ではスペクトルのFWHM \geq 0.2 mm/s)では問題となるが、 ^{61}Ni のような線幅の広い核種(^{61}Ni で67.2 keVの準位を用いた場合、スペクトルのFWHM \geq 0.8 mm/s)

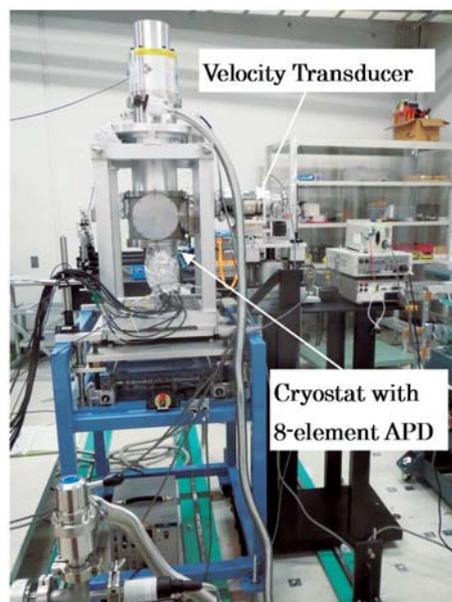


図1-2 構築した放射光メスbauer測定系

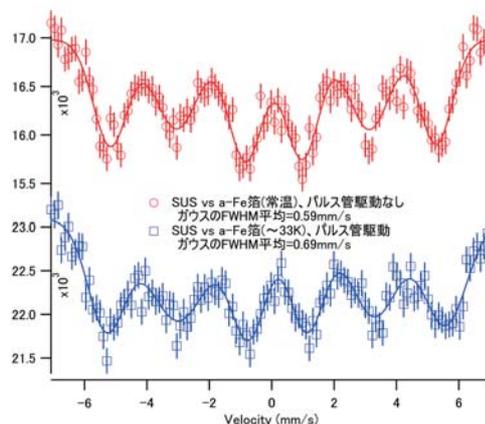


図1-3 ^{57}Fe 箔の放射光メスbauerアスペクトル。
上：冷凍機を駆動しない時(振動無)のスペクトル。
下：冷凍機を駆動した時(振動有)のスペクトル。

にはそれほど大きな問題にはならないものと考えられる。

次に、本装置を用いてhcp構造のNiナノ粒子の⁶¹Ni放射光メスbauer分光測定を試みた。実験では、図1-1の試料位置に6 Kまで冷却させたNiナノ粒子を配置した。これに放射光を照射し、共鳴吸収後の透過X線のエネルギー分布（吸収スペクトル）を下流側に配置して30 Kに冷却した基準体試料（Ni₈₄V₁₆）を振動させて解析した。結果を図1-4に示す。スペクトル解析で求めた内部磁場の値から、温度6 Kにおけるhcp-Niナノ粒子の磁気モーメントはバルクのfcc-Niとは大きく異なり、0.1 μB以下の非常に小さなものであることがわかった。

本実験からパルス管冷凍機による高エネルギー放射光メスbauer分光が可能であることが実証された。これにより、従来のガスフロー型冷凍機による測定法において問題となっていたランニングコストとメンテナンス面での問題が解決された^[1]。今後、輻射シールド等による冷却下限温度の改善を行うと共に高エネルギーX線に対して検出効率の高いシンチレーション検出器等を導入することで計測効率を向上させ、hcp-Niナノ粒子の磁気相転移温度の前後（3～30 K）における電子・磁気状態の変化を放射光メスbauer分光で調べることで、Niナノ粒子の低温での磁気転移機構の解明が進展することが期待される^[2, 3]。そのほか、核分光器で生成した放射光メスbauerγ線を用いた応用研究として、スピントロニクス系材料の局所磁気構造解析（課題番号2012A3512、2012B3514）、マントル物質中の鉄の価数とスピン状態を調べる超高压下測定（課題番号2012B3513）や合金中の微細組織解析を可能とするメスbauer小角散乱分光法の開発に関する研究も実施された。

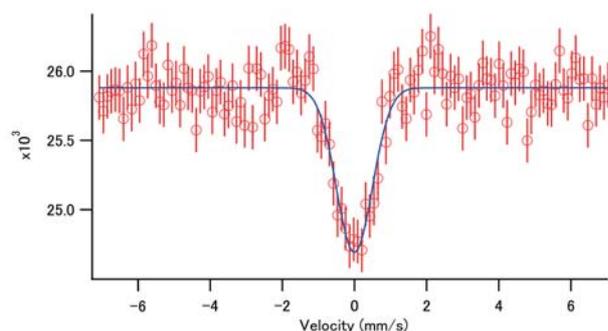


図1-4 ナノhcp-Niの⁶¹Ni放射光メスbauer分光スペクトル

1-3 XAFSによるアクチノイドなど重元素錯体の構造及び電子状態解析（岡本、小林、宮崎、矢板、塩飽）

実験ハッチ1内下流側では、溶液を主体として様々なダイナミクスな環境におけるイオンの挙動を、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たXAFS測定法を利用して明らかにし、原子力分野に関連した新しいイオン分離法の開発、放射性廃棄物処理法及び福島回復を目指した放射性物質除染法の開発に貢献することを目的とした研究を行っている。

2012年度は、以下の4つの研究について報告する。

(1) 白金族などd遷移元素の化学挙動に関する研究

d電子系元素は、高レベル廃液処理において使用済み核燃料の再処理後に残る高レベル廃液（HALW）を経た後、ホウケイ酸ガラスと高温で混ぜ合わせた「ガラス固化体」として処分される。その製造過程である模擬仮焼層及び熔融ガラス試料中に含まれる白金族、希土類元素等の化学状態及びその変化を把握することは、ガラス製造プロセスの効率化、安全性の確保に欠かせない。このガラスマトリックス中に分布する微量元素成分の分析を、高輝度・高エネルギーXAFS測定を用いて実施した。多数の元素が微量ずつ含まれる複雑多成分系であるガラス試料中から、目的元素に関する情報を精度よく取得するためには、元素選択性を有するXAFS測定が最も効果的である。

酸化還元雰囲気の違いによる模擬ガラス試料中の白金族元素（Ru、Rh及びPd）の化学状態をK吸収端XAFS測定によって調べた。各試料は、800℃と1200℃の温度条件、及び酸化雰囲気（アルゴンガス）か還元雰囲気（窒素ガス）かの処理条件の組み合わせによって4種類ずつ用意した。解析の結果を表1-1にまとめた。その結果、Ruはすべての試料において酸化物（RuO₂）と確認されたが、RhとPdは、低温の酸化雰囲気では酸化物を、高温の還元雰囲気では合金と思われる金属の特徴を示した。RhのEXAFS関数を図1-5に示す。酸化雰囲気800℃では酸化物、還元雰囲気1200℃では金属の特徴を示している。

一方、還元雰囲気800℃と酸化雰囲気1200℃では、酸化物と金属が混在していることを示唆するデータが得られた。図中の破線は、酸化物と金属が半々に存在すると仮定して合成したスペクトルであり、よく一致している。ガラス熔融炉内と同じ熔融条件でのその場XAFS測定を行うことにより、より実環境に近い分析ができると期待される。

表1-1 模擬ガラス試料中の白金族元素（Ru、Rh及びPd）の化学状態

	Ru	Rh	Pd
酸化雰囲気 800℃	酸化物	酸化物	酸化物
還元雰囲気 800℃	酸化物	酸化物・金属	金属
酸化雰囲気 1200℃	酸化物	酸化物・金属	金属
還元雰囲気 1200℃	酸化物	金属	金属

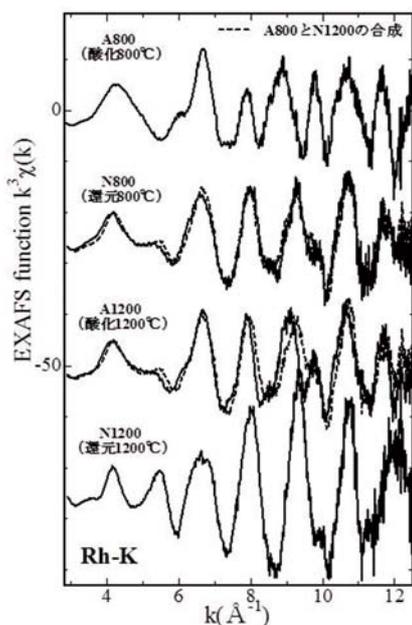


図 1-5 酸化及び還元雰囲気下における Rh の XAFS 関数

(2) 擬エナンチオ錯体によるランタノイドの単離に関する研究

我々の研究グループで開発したアクチノイド認識化合物 PTA は、高酸濃度領域で Pu^{4+} や Am^{3+} を選択的に抽出できるなど優れた性能を有している。また、3価ランタノイドの僅かなイオンサイズの差を認識できるという、非常に興味深い性質を有していることも近年明らかとなっている。現在、このような性能を有する高機能吸着材料を開発することを目的に、新しい PTA 誘導体の開発を行っている。

最近新たに合成したいくつかの PTA 誘導体とランタノイドの錯形成特性やイオン認識メカニズムを明らかにすることを目的とし、錯体の EXAFS 測定を行った。

置換基構造が異なる幾つかの PTA の Nd (III) 錯体の EXAFS を測定し、カーブフィッティングによりその金属-配位元素間距離を計算した結果、置換基の種類によりその距離が異なることが明らかとなった (図 1-6)。興味深いことに、その序列は以前に測定・解析した Eu(III) 錯体の序列とは異なっていた。PTA は、その N-N 間距離で錯形成に最適なイオンサイズが決まり、また、この N-N 間距離は PTA の置換基構造により制御できる可能性が示唆されている。今回得られた結果は、N-N 間距離が大きい PTA はイオン半径がより大きいランタノイドと、N-N 間距離が小さい PTA はイオン半径が小さいランタノイドと強く相互作用できることを示唆するものであり、現在提案されているイオン認識メカニズムを支持するものである。

さらに、重合官能基としてスチレン基を有する新規 PTA 誘導体 (StyPTA) の EXAFS を測定した結果、StyPTA は溶液中において安定な金属:配位子 = 1:2 錯体を形成すること、その構造は重合官能基を有さないこれまでの PTA 誘導体の単結晶 X 線構造解析や EXAFS 測定より明らかとなっている錯体構造と非常に良く似ていることが明らかとなった。すなわち、重合官能基を導入しても、その錯形成特性には大きな変化は生じないということを示唆している。今後、このような重合官能基を有する PTA を高分子化することにより、PTA に特有のイオン認識特性を有する高分子吸着材料を開発できるものと期待される。

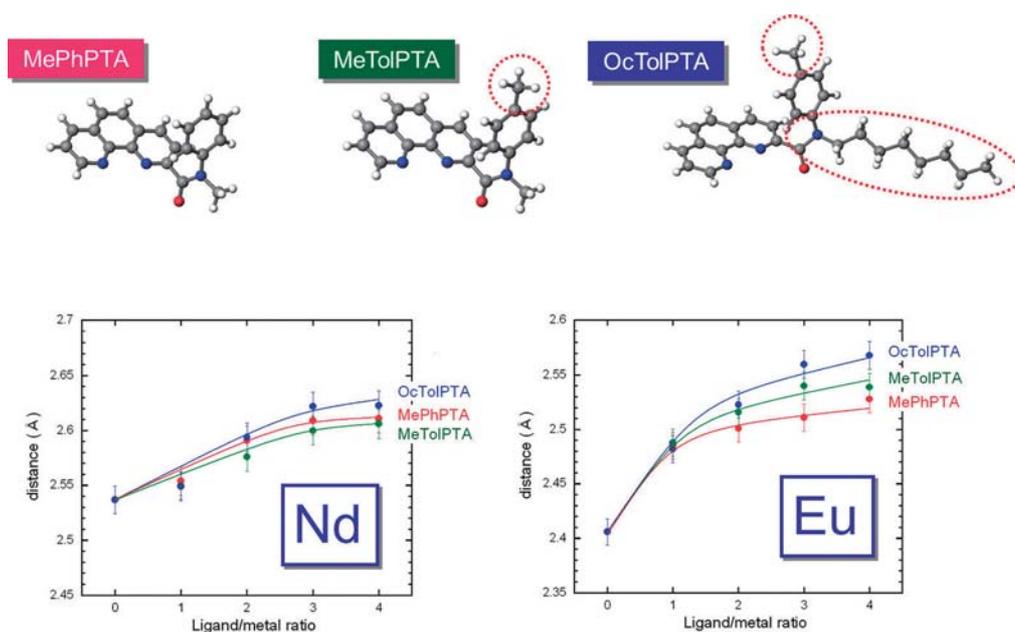


図 1-6 置換基構造が異なる PTA 誘導体と、その Nd(III) と Eu(III) 錯体の金属 - 配位元素間距離

(3) 粘土鉱物に吸着したCsの吸着・脱離メカニズムの解明
 福島第一原子力発電所の事故に伴い、大量の放射性セシウム (Cs) が環境中に放出され、福島県をはじめとする近隣都県に深刻な環境汚染をもたらしている。農地等の土壌は、粘土鉱物を多く含むためCsを選択的に吸着することが報告されている。そこで、表面剥離など除染作業が進められているが、膨大な量の土壌廃棄物の減容化の必要性が高まっている。

しかしながら、その粘土などへの吸着メカニズムは十分に解明されておらず、その剥離法も開発段階である。福島においてCsを効率よく吸着する粘土鉱物を取り上げ、それらによるCs吸着試料を作成し、系統的なCsの吸着構造を調べることで、吸着メカニズムの解明と剥離法の開発を行うことを目的としている。現在、福島県内の学校の校庭には築山が多数存在し、空間線量がいまだに高い。校庭の砂などからの剥離法が確立されれば、築山の処理やさらには農地の処理など、空間線量の低下や土壌廃棄物を大幅に低減することができるため、その開発・測定意義は非常に大きい。

実験には、QuickXAFS測定法を用いた。代表的な4種類の粘土鉱物 (vermiculite, illite, sericite, kaolinite) に非放射性セシウムを吸着させ、その吸着量を比較すると共に、XAFS測定実験によって構造を比較した。

実験結果を図1-7に示す。吸収端のジャンプ量及び吸着実験から、4種類の粘土鉱物の中ではvermiculiteが最も効率的にCsを吸着することがわかった。また、得られたデータを解析したところ、第一ピークは2種類のCs-Oの相関、第二ピークはCs-Siの相関を示すことがわかり、粘土鉱物のケイ酸塩シートの層間にCsが取り込まれた様子を確認することができた。さらに、第一ピークにおいては、Cs-OSiとCs-OH₂の2種類の結合が存在することを初めて明らかにし、ケイ酸塩シートの酸素とCsの強い結合が、vermiculite等にCsが非常に強固に取り込まれる要因となっていることがわかった。更に、硝酸やシュウ酸を用いてCsを脱離させたところ、少なくとも2種類の異なる吸着サイトにCsが吸着されている事を示唆する結果が得られた。

(4) セシウム選択的クラウンエーテルの配位特性の解明

粘土鉱物を含む土壌から単離された放射性セシウム (Cs) を効率的に回収・処理するために、我々はクラウンエーテル系化合物であるジベンゾ-20クラウン-6エーテル (DB20C6) によるCs分離技術を開発した。2010年に福島県飯舘村にて実施した現地試験では、この化合物を使用して、溜め池や農業用水路より採取した水から、Csを99%以上分離・回収できることがわかった。DB20C6はCsに選択的であり、ナトリウム、カリウムにほとんど親和性を示さないことを見出した。一方でDB20C6は、Csに対する吸着特性がゼオライト、プルシアンブルー等と比較して、強すぎず適当であることにより、溶離剤を用いて容易に分離回収できることがわかった。その結果、

DB20C6は繰り返し使用ができ、しかも有機物であるので使用後の焼却処分による減容化も可能である。このCs吸着特性を明らかにするために、Cs吸着構造をXAFS測定により調べた。シリカゲルにDB20C6を担持させ、BL11XUにおいてXAFS測定により行った。

実験の結果、XAFS構造解析によって得られた動径分布関数は、DFT計算から導かれた錯体構造のシミュレーションスペクトルとよい一致を得た。Cs原子は、ベンドしたクラウンエーテルのベンゼン環の方が、エーテル酸素よりも近い距離にあることがわかった。このことは、Csを選択的に分離するためにCs- π 電子相互作用が有効であるという密度汎関数理論に基づく分子軌道計算の結果を支持しているといえる。

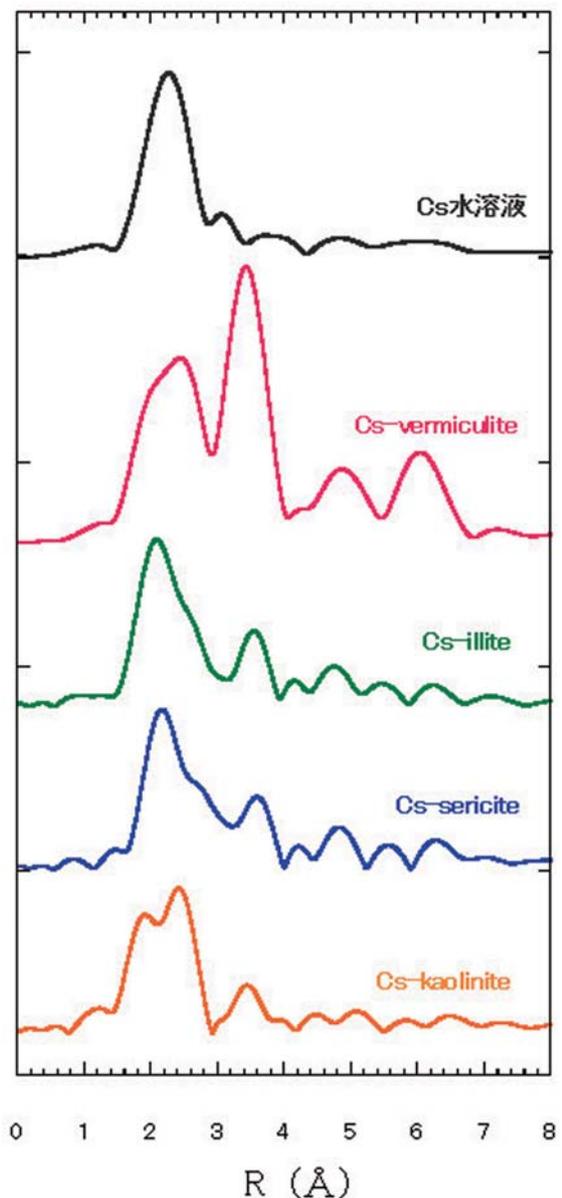


図1-7 Cs吸着粘土鉱物の動径構造関数

1-4 共鳴非弾性X線散乱法による強相関遷移金属化合物の電子励起の研究 (石井)

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、2012年度に行った技術開発と研究内容を簡単に述べる。また、これまでの本ビームラインでの研究成果を中心にまとめたレビュー論文が出版された^[4]。

(1) イリジウム酸化物の磁気励起とその温度依存性

イリジウムなど5d遷移金属の酸化物は、これまで数多くの研究がなされた3d遷移金属酸化物と比べ、電子相関効果が弱く、スピン・軌道相互作用が強いなどの特徴を持っており、新たな電子物性研究の舞台として注目されている。5d遷移金属酸化物の中には磁気秩序を示すものも存在し、磁性の面でもこれらの特徴が現れると予想される。その研究手法として、10 keV程度にある5d遷移金属のL吸収端を利用した共鳴X線散乱は極めて有効である。近年の技術向上により、共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) による磁気励起も観測されるようになってきている。ここでは、反強磁性イリジウム酸化物の典型物質であるSr₂IrO₄ (T_N = 230 K) に対するIrのL₃吸収端を利用したRIXSの実験結果について報告する。マグノンに対応する磁気励起はおよそ0.3 eV以下に現れ、最低温 (約20 K) では、米国のAdvanced Photon Sourceで行われた先行研究の結果を再現する分散関係を得ることができた。我々は、磁気励起の温度依存性にも着目して測定を行ったところ、図1-8

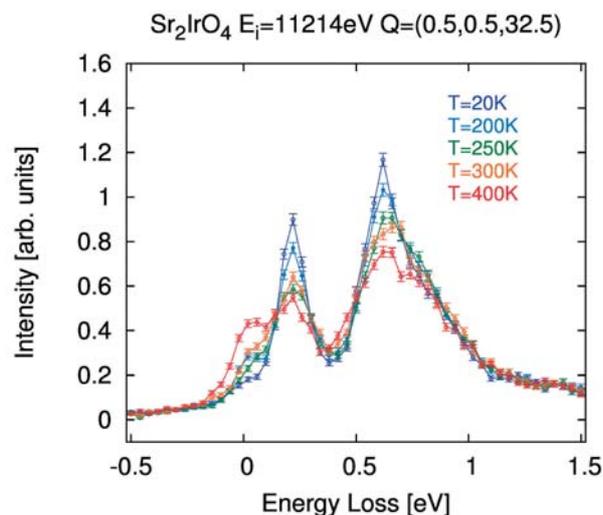


図1-8 反強磁性体Sr₂IrO₄のイリジウムL₃吸収端でのRIXSスペクトル。0.25 eVのピークがマグノン励起に対応する。ネール温度 (230 K) よりも高温でも励起が残存していることがわかる。測定時のエネルギー分解能は約100 meVである。

に示すように、ネール温度よりも高温 (~1.7 T_N) においても幅の広がった磁気励起が分散を持った形で残存していることがわかった。この結果は、結晶構造から予想される通り、強い2次元性を持った磁性を反映したものと考えられる。

(2) 背面反射型チャンネルカットモノクロメータの導入とそのエネルギー分解能評価

上述のような磁気励起を観測するためには、高いエネルギー分解能が不可欠である。これまでは、独立した4個のSi (333) 非対称反射を利用したモノクロメータを用いていたが、調整に多くの時間を要していた。その代替として、イリジウムL₃吸収端用 (11.212 keV) においてシリコンの中で最も背面反射に近いSi (844) 反射を利用したチャンネルカット型モノクロメータを導入した。図1-9にその写真を示す。チャンネルカット型モノクロメータは、基本的にはBragg角1軸のみの制御となることから、これまでのSi (333) 非対称反射モノクロメータと比べて非常に簡単に調整できる。さらに、エネルギー分解能も30 meVから18 meVへと向上することが期待され、実際に放射光を用いて測定したところ、ほぼ計算値通りの分解能が得られていることが確認できた。一方、チャンネルカット型モノクロメータでは、エネルギーを変えるとX線の出射位置が変わるという欠点があり、背面反射に近い場合はその変化量が大きくなることから、RIXSの入射エネルギー依存性の測定などには不向きである。今後は、非対称反射型とチャンネルカット型を目的に応じて使い分けて行く予定である。

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 (高橋)

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^[5]。

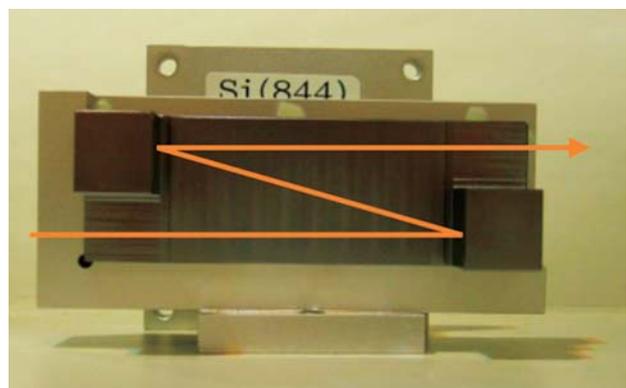


図1-9 実験ハッチ2にイリジウムL₃吸収端用として導入した背面反射型チャンネルカットモノクロメータ。Si (844) 対称反射を利用しており、イリジウムL₃吸収端 (11.212 keV) でのBragg角は86.0°である。

設置以来、本装置の利用研究は、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に始まり、最近では、量子ドットやナノワイヤの形成など、半導体ナノ構造の自己形成過程の解明とその制御に向けた研究が進められている。2011年度からは、その場測定用X線回折計用のX線ゾーンプレートが導入され、超高真空中の試料位置において1.1 μm (垂直方向) × 1.4 μm (水平方向) のX線ビームを得られるようになった^[6]。ナノ構造は本質的に構造ゆらぎを伴い、成長は局所的な不均一性に大きく影響される。集光X線を用いることによって、単一のナノ構造に着目した解析が可能になり、成長過程の理解と制御が一層進むようになると期待される。

2012年度においては、Si(111) 基板上に成長させたInAsナノワイヤのうちの1本に集光X線を照射し、単一のナノワイヤからの111回折を測定した^[6]。InAsナノワイヤが<110>ファセット面に囲まれた六角柱の形状であることを反映して、図1-10に示すようなフラウンホーファー・フリンジを伴う回折パターンが得られた。フリンジの間隔から、ナノワイヤの直径は150 nm程度と見積もられた。その他、集光しない0.5 mm角のX線を用いて、結晶成長過程のその場X線回折の研究も進め、金触媒を用いたGaAsナノワイヤの成長過程や、Si(001)・Si(111)基板上のGaAs膜の成長過程を調べた。

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、ナノテクノロジー支援ネットワークの一端を担うため、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た。2012A・B期を通じて実施された課題は、のべ4課題である。「その場逆格子マッピングによる太陽電池用材料InGaAs / GaAsの歪緩和過程の理解と転位分布制御に関する研究」(課題番号2011A3510、2011B3511)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

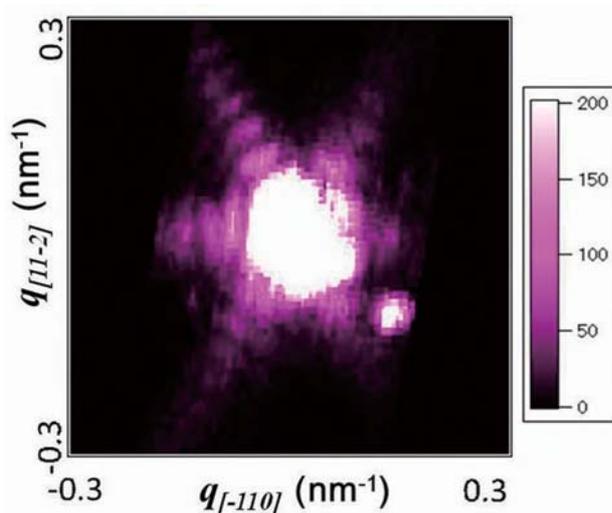


図1-10 単一のInAs/Si(111)ナノワイヤからの111回折パターン

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。また、「InAs量子ドットのキャップ層による歪制御のXRDによるその場観察」(課題番号2011B3512)では、分子線エピタキシーによるGaAs(001)上の自己形成InAs量子ドットをInGaAsでキャップする際の歪みと発光特性との相関が調べられた。その他、Si(111)基板上における触媒フリーのInAs量子細線の成長及びそれに対するSb添加の影響を調べる研究「In-Situ studies of Strain in III-V nano wires in the early stages of growth」(課題番号2012A3511)も実施された。

参考文献

- [1] M. Seto et. al: *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 217602.
- [2] SPring-8重点ナノテクノロジー支援課題研究成果報告書 2008年度B版 p.10
http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/publications/pri_nano_tech/2008b
- [3] 日本物理学会第65会秋季大会 (2009) 熊本大学 25aYK-13
- [4] K. Ishii, T. Tohyama and J. Mizuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 021015.
- [5] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 6247.
- [6] W. Hu, M. Takahasi, M. Kozu and Y. Nakata: *Journal of Physics: Conf. Ser.* **425** (2013) 202010.

(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
岡本 芳裕、小林 徹、宮崎 有史
矢板 毅、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法による局所構造研究などを研究の中心に据えて実験を行っている。

BL14B1で行われた各研究のビームタイムの配分実績は、高圧35%、DXAFS10%、鉄鋼材料の歪み測定4%、PDF12%、表面X線回折10%、発光分光4%、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XAFS14%や回折実験3%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70%で、残りの30%は施設供用課題、文科省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題、三機関連携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、恒常的な教育活動も行っている。

2-2 高圧実験 合成(齋藤、遠藤)

高圧ステーションでの合成研究としては、高温高圧下での金属と水素の直接反応による新規水素化合物合成研究が進められている。エネルギー分散法によるその場X線回折測定により、反応温度圧力条件の探索及び反応機構の解明を行っている。

典型的な水素吸蔵合金であるTiFe合金の高温高圧下での水素化挙動が調べられた^[1, 2]。CsCl構造のTiFe合金を常圧近傍で水素化させた場合、水素吸蔵量の増加に伴い結晶構造が歪み、単位格子は立方晶から斜方晶に構造相転移する。これに対して同じTiFe合金を5 GPaの高圧下で水素化した場合には、結晶構造に歪みが導入されることなく、単位格子は立方晶を保ったまま水素吸蔵することがわかった。さらにこの水素化過程において結晶構造がCsCl構造からBCC構造へ規則不規則転移することも明らかになった。高温高圧下でこれまで報告例の無かったBCC構造TiFe合金水素化合物が実現されることが明らかになった。一般的に水素化による構造歪みの導入は、水素吸蔵合金の繰り返し水素吸放出特性に影響を与えていると考えられている。今回新たに実現に成功したBCC構造TiFe合金水素化合物の安定化機構を解明することで、TiFe系水素吸蔵合金の性能向上に有益な知見が得られる可能性がある。

施設供用課題では、Niを含む新規水素化合物の合成と反応過程のその場観察に成功した^[3, 4]。この研究ではLiHとNiの混合粉末を高温高圧下で水素化する際に、一度LiとNiの固溶体の水素化合物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{H}$ が生成され、その後水素化が進行してペロブスカイト構造の LiNiH_3 が生成されることが明らかにされた。固溶体の水素化合物がペロブスカイト構造水素化合物の前駆体となっていることを示す結果であり、同様の固溶体を形成することのできる元素の組み合わせからも、新規ペロブスカイト構造水素化合物が合成できる可能性を示している。なお本成果については東北大学と原子力機構で共同プレスリリースを行い新聞5紙に掲載された。

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。2011年度に引き続き、液体ガリウムの研究が行われた^[5, 6]。一般の液体金属の構造は、丸い球を詰めたような単純なモデルで表すことができるが、ガリウムはそれとは異なった構造を持つことが知られている。5.6 GPaまでの実験によって、(1) 加圧による第1及び第2近接原子間距離の減少が相似的な圧縮で期待される減少よりも小さい反面、第1近接原子の配位数が増加することで、単純な液体金属の構造へと近づいていくこと、(2) 液体の構造は高圧結晶相の局所構造と類似しており、類似の程度が加圧とともに大きくなること、(3) 常圧結晶相で存在する2原子分子的な構造は液体中にはほとんど存在しないと考えられること、(4) 加熱によって、密度減少にもかかわらず第1近接原子間距離が減少することなどが、良質なデータと詳細な解析によって明確になった。

一方、施設供用課題として、塩化カルシウム、塩化マグネシ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ヨウ化錫の液体-液体転移の研究^[7]や水の解説^[8]が出版された。

2-4 応力測定(菖蒲)

高圧ステーションを利用して、白色X線を利用したエネルギー分散法による異種材料レーザー接合内部歪み評価を行った。レーザー溶接は他の接合技術と比較して、熱影響部が非常に小さいこと、金属同士のみならず、プラスチックなどの非金属に対しても有効な接合手段との期待が高い一方で、ポロシティなどの内部欠陥や複雑な残留応力分布の改善等が課題となっている。本研究では、原子炉内部ダクトとして使用されるPNC-FMS(フェライト鋼)とSUS316L(オーステナイト鋼)をレーザー溶接した場合の内部歪み分布を溶接後の熱処理前後で明らかにし、残留歪みがどの程度改善されるかどうかを評価した。その結果、レーザー溶接後のSUS316Lはほぼ無歪みであるのに対して、PNC-FMSでは急激な歪み勾配が発生するが、熱処理によりPNC-FMSもほぼ無歪みに改善することを明らかにした^[9]。

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引き続き行われ、次のような実験結果を得た。異なる濃度の塩化物イオン(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ン)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、電極表面構造のハロゲン濃度依存性を*in situ*で追跡した。その結果、 Cl^- 濃度を2, 20, 200 mMと高くする

に伴い、表面(1×1)構造の再構成構造への変化速度が大きくなると共に、再構成する面積も増加することがわかった。また、20 mMの時のみX線反射率強度に大きな増減が観測され、特異的かつ可逆的に大きな表面構造変化が起こることもわかった。これらの結果から、イオン液体/電極界面では、イオン液体分子とハロゲンイオンが共吸着しており、バルクのハロゲンイオン濃度が大きくなるに伴い、界面のハロゲンイオン濃度も大きくなるが、表面原子の拡散速度は、イオン液体とAu原子との相互作用が支配的であることがわかった。

2-6 PDF (米田)

サジタルフォーカスベンダーによって高エネルギー領域での集光技術を利用して、全散乱パターンから動径分布関数の一種である2体相関分布関数法(Pair Distribution Function, PDF)を使った局所構造解析が行われている。PDF解析は周期的構造を仮定しない解析手法であるため、層状化合物のように結晶構造内に2種類の異なるコヒーレンスを有する物質の構造解析には有用である。図2-1は強誘電的相転移温度が850°Cと非常に高く、自動車のノッチングセンサへの利用が期待されているビスマス層状化合物 Bi_2WO_6 のPDFである。得られたPDFのピークのほとんどは、 Bi_2O_2 層、 WO_6 層、それぞれの層内の相関に由来するもので、唯一、 $r = 4.5 \text{ \AA}$ のピークだけが層間の相互作用に由来しており、顕著な温度変化を示している。このピークの変化が Bi_2WO_6 の相転移温度で生じていることから、相転移の起源は層間の相互作用の変化であることがわかった。 Bi_2WO_6 の室温より高温側の相転移に関しては、すでに発表されているが^[10]、低温側の相転移についてもPDF解析を行うことによって、これまでに報告されていない相転移を見出し、詳細を明らかにするため引き続き研究を行っている。また、ペロブスカイト型ビスマス化合物^[11]や超磁歪材料における局所構造解析も同様の手法

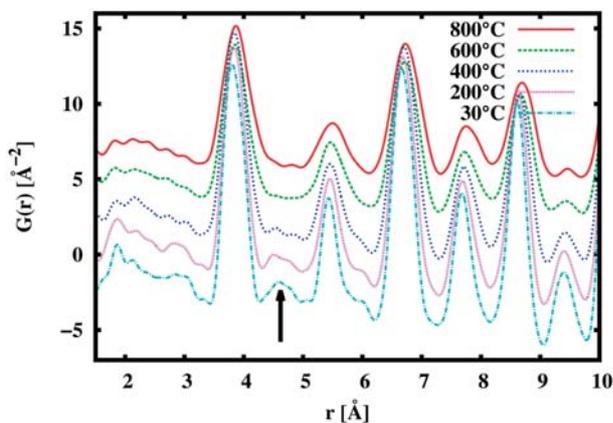


図2-1 Bi_2WO_6 の2体相関分布関数の温度変化。矢印で示した層間の相互作用に由来するPDFピークは相転移温度で消失する。

で行われている^[12]。

2-7 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光学系によるXAFS連続測定が行われている^[13]。また、単色X線を利用して通常型のXAFS測定も行われている^[14-16]。2012年度に行われた実験の中から、4f、5f電子系の配位反応に関する研究について報告する。

アクチノイドなどf電子系の元素の化学結合ダイナミクスの解明のために、U(IV)と窒素ドナー系配位子(フェナントロリンアミド:PTA)との相互作用について着目し、その構造特性及び電子状態特性の時間変化についてエネルギー分散型XAFSを用いて測定を行った。ウラン系の実験に先立って、Eu(III)-PTA系の実験を実施したところ、構造変化及び電子状態変化はEuとPTAを混合して200秒程度で平衡に達した。

一方、U(IV)-PTA系(但し、ヘキサミン酸を緩衝剤として使用)は、250分程度とかなり遅い反応であり、構造特性は平衡に達する傾向を示したが、電子状態変化は変化し続けるという傾向を示した。特に興味深いことは、電子状態の変化が、Euについては配位子と混合後負の方向に、Uについては一旦負の方向にふれた後、正の方向にシフトした。これは、混合前の状態を基準とし、相対的にEuはルイス酸として、Uは一度ルイス酸としての特徴を示した後、ルイス塩基的な振舞をしている可能性を示しており、遍歴的f軌道電子を有するウランは、PTAとの相互作用を通じて窒素ドナー配位子に対し電子を共有している可能性を示した。これは、f軌道電子の化学結合への関与を示す結果として重要な知見であり、詳細な評価を今後行う予定である。

参考文献

- [1] N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: *J. Alloy Compd.* **546** (2013) 270.
- [2] N. Endo, H. Saitoh, A. Machida and Y. Katayama: *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (2013) 6726.
- [3] R. Sato, H. Saitoh, N. Endo, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki and S. Orimo: *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013) 091901.
- [4] S. Takagi, H. Saitoh, N. Endo, R. Sato, T. Ikeshoji, M. Matsuo, K. Miwa, K. Aoki and S. Orimo: *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 125134.
- [5] O. F. Yagafarov, Y. Katayama, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin and H. Saitoh: *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 174103.
- [6] O. F. Yagafarov, Y. Katayama, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin and H. Saitoh: *High Press. Res.* **33** (2013) 191.
- [7] K. Fuchizaki, N. Hamaya, T. Hase and Y. Katayama: *J. Chem. Phys.*, **135** (2011) 091101.

- [8] 池田 隆司、片山 芳則、低温科学： **71** (2013) 125-129.
- [9] T. Shobu, S. Zhang, A. Shiro, T. Yamada, T. Muramatsu, F. Kono and T. Ozawa: MECA SENS2013, Sydney, Austraria, 2013. 9.
- [10] Y. Yoneda, S. Kohara, H. Takeda and T. Tsurumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 09LE06.
- [11] Y. Yoneda, Y. Kitanaka, Y. Noguchi and M. Miyayama: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 184112.
- [12] Y. Yoneda, S. Kohara, M. Ito, H. Abe, M. Takeuchi, H. Uchida and Y. Matsumura: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **38**[1] (2013) 109.
- [13] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata and J. Mizuki: *J. Phys.: Conf. Ser.* **430** (2013) 012024.
- [14] M. Matsuo, D. Matsumura, Y. Nishihata, G. Li, N. Hiyama, S. Semboshi and S. Orimo: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 044101.
- [15] M. Harada, H. Fukuoka, D. Matsumura and K. Inumaru: *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 2153.
- [16] T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori and K. Uosaki: *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 10098.

(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、田村 和久、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、小林 徹

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、遠藤 成輝

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

3. BL22XU (JAEA 量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUで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 (片山、綿貫、町田、菖蒲)

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°C 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。2012 年度は「高圧下における Fe-FeO 融体の密度と熱弾性特性の解明 (大阪大学 寺崎准教授)」「Fe-C および Fe 融体の密度・圧縮率不連続変化の探査 (大阪大学 寺崎准教授)」の 2 件が施設供用課題として行われ、2011 年度までに行われたヨウ化錫の密度測定に関する論文が出版された^[1]。

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力下の構造相転移の研究を実施しており、TbD₃ を対象として中性子との相補利用による希土類金属 3 水素化物の長周期構造の解明に関する研究に着手した。高温高圧力下で合成された新規水素化物の回収試料の評価も実施し、その構造の決定に貢献した^[2]。また、2011 年度までに施設供用課題として行った A サイト秩序型ペロブスカイト LaCu₃Fe₄O₁₂ の低温高圧下構造観察に関係する論文が出版された^[3]。

本装置を利用して常圧および高圧下での X 線吸収実験も行った。Au-Al-Yb 合金系正 20 面体型準結晶について Yb-L₃ 端 XANES 測定により Yb の価数評価を行ったところ、常圧において 2.61 価であり、2 価・3 価の間の中間価数状態の Yb が準周期配列した系となっていることを明らかにした^[4]。これまで高圧力の利用により準周期構造の中間価数 4f 電子系を作製してきたが、常圧での実現は世界初である。磁化および比熱測定の結果、Au-Al-Yb 準結晶の電子系は低温で非フェルミ液体的振舞いを示すことも見出した^[4]。加えて、この準結晶について、高圧下での Yb 価数評価も行った。

DAC 用回折計の大型イメージングプレート (IP) と高エネルギー X 線を利用して、主に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 2011 年度に引き続き行った。PDF 解析は局所的な構造の乱れを調べるために有効な手法であり、今回、

水素吸蔵合金の水素誘起アモルファス化の研究に適用した。水素誘起アモルファス化は水素吸蔵・放出の繰り返しに伴う水素吸蔵特性の劣化の一つの原因とされている。RNi₃ (R=Ca, Y, La) の水素化後のPDFプロファイルでは、合金組成による違いが明瞭に観測された。また、水素誘起アモルファス化したMg_{2-x}Pr_xNi₄H₆の加熱による再結晶化では、熱処理条件の違いによるPDFプロファイルの変化が観測された。これにより水素誘起アモルファス化のメカニズムについて理解を進めることができた。

同じく大型IPと高エネルギーX線の利用により、応力測定も実施した。金属ガラス用放射光in-situ引張試験機を設計製作し、本試験機を用いてZr-Cu-Ni-Al四元系バルク（円柱状）金属ガラス、Zr-Cu-Al, Zr-Ni-Al三元系およびZr-Cu, Zr-Ni二元系薄帯金属ガラスの変形中でのX線散乱プロファイルの変化から局所構造変化を解析・追跡した。その結果、構造不均一性の変化（二元→三元→四元と多元化するほど構造不均一性大）と、それらの材料のマクロな変形と原子レベルでの変形を統一的に説明するには、短距離（0.1 nm オーダー）、中距離（10 nm オーダー）、長距離（mm オーダー）間の階層的マルチスケール変形機構を考えなければならないことを見出しつつある^[5]。

実験ハッチ1では2011年度に引き続き、水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程の時分割X線回折その場観察実験を実施した。2011年度までにLaNi_{4.5}Al_{0.5}合金やLa(Ni,Sn)₅に対して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る^[6]。今回、異なる物質系であるTi-V-Cr-Nb系BCC合金の水素吸蔵過程の時分割X線回折実験を実施したところ、合金から1水素化物が形成される過程で中間相の形成を示唆するブロードなピークの存在を観測した。このBCC合金系では初めて観測された水素化に伴う過渡的な構造変化であり、一種の格子が乱れた状態を経由するという反応パスの可能性が示された。

3-3 実験ハッチ3（稲見、石井、大和田、菖蒲）

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、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8 T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移相子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きている。2012年度は、新しい多極子秩序系RPd₃S₄ (R=Pr, Dy)について、零磁場および磁場下での共鳴X線回折実験を行った。PrPd₃S₄は約1.6 Kで秩序

状態に入り、中性子回折実験から磁気散乱が観測されるものの、磁場温度相図などから複数の多極子が関与した相転移と想像されていた。PrのL₃吸収端で磁場中（2 T）での全偏光解析を行い、磁場中で四極子が誘起されるものの、主たる秩序変数は双極子であるとの結論を得た。一方、DyPd₃S₄は約2.7 Kで秩序状態に入るが、中性子回折実験からは磁気散乱が観測されず、四極子秩序が予想されていた。DyのL₃吸収端においてE1およびE2遷移での全偏光解析を行い、零磁場での秩序パラメータを $\langle O_{xy} + O_{yz} + O_{zx} \rangle$ 型の四極子と決定した。また、磁場に対する大きな非対称性を観測し、磁場誘起の双極子あるいは八極子が観測されているとして解析を進めている。この他、背面反射と高分解能モノクロメータを組み合わせることにより面間隔測定の分解能を向上させる高分解能X線回折実験の開発を、Ce_{0.7}La_{0.3}B₆をテスト試料として進めた。

また、BL22XUではコヒーレントX線利用の一環としてスペck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^[7, 8]。

2012年度は、この観測法をリラクサー強誘電体91%Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9%PbTiO₃ (PZN-9%PT)の常誘電-強誘電相転移 ($T_c = 455$ K) に応用した。その結果、PZN-9%PTでは T_c のごく近傍においてセミマクロな常誘電-強誘電領域からなるヘテロ相ゆらぎ (heterophase fluctuation) が成立し、誘電応答の担い手にヘテロ相ゆらぎが参加し始めることを明らかにした。このヘテロ相ゆらぎはPZN-9%PTの1次相転移を直接に支配しているとも考えられ、ソフトフォノン（変位型）や臨界スローダウン（秩序無秩序型）とは一味違った相転移の前駆現象を観測したものとして期待している。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、その場時分割測定を中心とした材料評価を行った。複数台のPILATUS 2次元検出器と溶接システムを組み合わせた溶接時表面応力時間変化を0.1 sec以下で測定することに成功し、機械構造用炭素鋼S50Cの溶融部の応力が $\gamma \rightarrow \alpha$ 層へと変化しながら高い引張応力へ徐々に変化していくことを実験的に明らかにした^[9]。今後、溶融部以外の部位や異なる材料に関する測定を行い、理論計算へのフィードバックを図り、新規材料の提案に役立てる。また、エコな加工技術として注目される金属再結晶現象に関して、アルミニウム単結晶を対象に実施したところ、塑性変形材中にはほとんど残留歪み・応力が内在していないにもかかわらず、塑性変形材に熱を加えることで再結晶化していく様子

をリアルタイムで観測することに成功した^[10, 11]。このことから再結晶には塑性変形に伴い増大する転位が密接に関係していると予想され、2013年度も引き続き、本研究を継続中である。

一方、2012年度は応力評価に関する施設供用課題を4機関7件実施した。そのうち、この数年間継続して実施している応力腐食割れ (SCC) に関する研究について、ようやく結果が出始めた。本研究の特徴は、外部機関が常設しているオートクレーブを実験開始1000時間以上前よりハッチ外で運転開始し、実験直前に運転を停止、オートクレーブを含む装置一式をハッチ内に設置した後、再運転させ、高エネルギー放射光をオートクレーブ内の試験片に照射することで、腐食環境による影響をダイレクトに計測できることにある。そしてこの数年間は、沸騰水型軽水炉冷却水模擬環境下にさらされたオーステナイト系ステンレス鋼表面に発生した酸化皮膜と溶液中の溶存酸素、水素等との関係を系統的に調べた。その結果、一部の表面酸化皮膜について、ex-situ (大気中) との違いを明らかにし、水質の影響などについて基礎的な知見を得ることに成功した^[12]。今後は、加圧水型軽水炉冷却水模擬環境下や材料をNi合金に変えるなど、さらにSCCに関する知見を増やし、SCC対策に貢献していく。

参考文献等

- [1] K. Fuchizaki, N. Hamaya and Y. Katayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 033003.
- [2] M. Matsuo, H. Saitoh, A. Machida, R. Sato, S. Takagi, K. Miwa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki and S. Orimo: *RSC Adv.* **3** (2013) 1013-1016.
- [3] Y-w. Long, T. Kawakami, W-t. Chen, T. Saito, T. Watanuki, Y. Nakakura, Q-g. Liu, C-q. Jin and Y. Shimakawa: *Chemistry of Materials* **24** (2012) 2235-2239.
- [4] T. Watanuki, S. Kashimoto, D. Kawana, T. Yamazaki, A. Machida, Y. Tanaka and T. J. Sato: *Phys. Rev. B* **86** (2012) 094201.
- [5] K. Shimizu, T. Matsuda, M. Imafuku, J. Saida and T. Shobu: MECA SENS 2013, Sydney, Austraria, 2013. 9.
- [6] 町田晃彦、齋藤寛之、松村大樹、竹田幸治: までりあ **52** (2013) 337-341.
- [7] K. Ohwada, J. Mizuki, K. Namikawa, M. Matsushita, S. Shimomura, H. Nakao and K. Hirota: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 224115.
- [8] K. Ohwada, S. Shimomura, H. Nakao, M. Matsushita, K. Namikawa and J. Mizuki: *J. Phys.: Conference Series*, **320** (2011) 012086/1-5.
- [9] 張朔源、菖蒲敬久、城鮎美、橋本匡史、辻明宏、岡野成威、望月正人: 第47回X線材料強度に関するシンポジウム、東京、2013.7.

[10] A. Shiro, T. Okada and T. Shobu: *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* **7** (2013) 1-13.

[11] A. Shiro, T. Okada and T. Shobu: MECA SENS 2013, Sydney, Austraria, 2013. 9.

[12] T. Yonezawa, M. Watanabe, T. Shobu and T. Shoji: *Journal of Nuclear Materials* **434** (2013) 89-197.

(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 (岡根)

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し、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、RI棟内のアクチノイド実験ステーションで利用実験を展開している。アクチノイド実験ステーションでは、真空封止型ツインヘリカルアンジュレータを活用した1 Hz円偏光スイッチングモードでのX線吸収磁気円二色性 (XMCD) 測定実験を展開している^[1]。

4-2 表面化学実験ステーション (寺岡)

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、高輝度・高分解能放射光を活用したり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、質量分析などを用いて研究している。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、表面反応中にリアルタイムでその場光電子分光観察ができる点に特長がある。2012年度には以下の研究が行われた。

原子力機構の独自研究としてAl(111) 窒化反応ダイナミクスの研究を継続し、Ni(001) 酸化反応ダイナミクスの研究に着手した。Ni(001) 酸化では、酸素吸着曲線及び初期吸着レートのO₂並進運動エネルギー依存性を評価した。並進運動エネルギーの増加に伴って酸素吸着曲線がラングミュア型に近づく点はNi(111) と類似しているが、飽和酸素量に並進運動エネルギー効果は見られない。また、初期吸着レートはO₂ガス暴露 (バックフィリング) の場

合が最も大きく、1.0 eV以上では減少した。Ni(111) 酸化で見られた2.3 eV以上の第二ポテンシャルエネルギー障壁の存在は観測されていない。以上のようにNi(111)とは異なる特徴が見出されつつある。また、Al(111) 窒化反応ではN₂並進運動エネルギーを2 eV(しきい値: 1.8 eV)に固定して窒素吸着曲線の温度依存性及び窒化膜の熱変性について調べ、次の三段階の反応機構を提唱した。(1) 並進運動エネルギーで誘起される解離吸着、(2) 吸着窒素の移動による前駆体形成、(3) 前駆体へのN₂分子衝突による窒化の進行。さらに、N₂によるAl(111) 窒化では3配位のN原子(N³⁻)が主成分であり、高温ほど4配位成分(N⁴⁻)が減少することが明らかになった。窒化膜は600°C以上で窒素が減り、2配位成分(N²⁻)が増加することから、窒化膜の分解に伴って表面近傍でAl-N-Al構造が形成されることがわかった。

Si系電子デバイスの限界を打破するために移動度等の優れたGeの利用が注目されており、その単結晶表面の極薄酸化膜形成機構の解明に取り組んでいる。Ge(100)-2×1酸化の吸着曲線は2次のラングミュア吸着式で再現できた。初期吸着確率はバックフィリング酸化で最も大きく(1.6×10⁻²)、並進運動エネルギーが増加すると一旦減少した後に再び増加して、2.2 eVでは1.8×10⁻³となった。再増加は活性化吸着が起きることを示唆する。また、飽和吸着量はバックフィリングでは0.36 ML、超音速O₂分子線では0.46 MLとなり、並進運動エネルギー効果で約1.3倍に増加することがわかった。さらに、バックフィリング酸化ではO₂分子が表面のGe二量体のバックボンド及びブリッジサイトにひとつずつ解離吸着した状態(type A)が酸化初期から生成するが、並進運動エネルギーが2.2 eVの場合、Ge²⁺成分のみが増加することから、酸化直後からGe二量体のブリッジサイト及び双方のGe原子のバックボンドにひとつずつO原子が解離吸着した状態(type B)も生成することが明らかとなった。さらに、Ge(111)面の酸化では、並進運動エネルギー効果で飽和酸素量が約1.8倍に増加した。バックフィリングではGe²⁺まで酸化が進行するが、超音速O₂分子線照射ではGe²⁺の増加とともにGe³⁺まで酸化が促進される。

グラフェン・オン・シリコンの水素との反応による界面処理について東北大学電気通信研究所を支援した。グラフェンは高移動度のため次世代デバイス材料として大きな注目を集めている。Si基板上のSiC薄膜を熱改質することでグラフェンを大面積形成できる^[5]が、SiCとグラフェンの間に存在する界面層中の炭素原子の3分の1がSiCと共有結合するため、グラフェンのキャリア移動度を低下させてしまう。その防止策として、水素を挿入することで共有結合を開裂させる水素インターカレーション法が提案されている。実際に4H-SiC(0001)基板上に成長させたグラフェンに原子状水素照射を行い、グラフェンと原子状水素

の反応及び真空加熱時における水素脱離過程を観測することに成功した。また、金属触媒表面でのグラフェン固溶/析出機構の解明に関して東北大学多元物質科学研究所を支援した。大面積グラフェンの成長にはNi、Pt、Co、Cuなどの遷移金属触媒を用いた触媒CVD法も利用されている。触媒金属上でのC原子の挙動を解明するため、Al₂O₃(0001)上にエピタキシャル成長させたCu(111)表面にグラフェンを成長させ、グラフェン/Cu/Al₂O₃積層構造の真空中加熱過程における変化をその場光電子分光観察した。大気輸送したためにグラフェン/Cu界面に形成されたCu₂O膜は500°C加熱で完全に消失し、さらに加熱するとC原子は表面析出せずに内部へ拡散したままであることがわかった。一方、高温CVDではCu表面上にグラフェンが成長するため、CVD中はCuへのC拡散を防ぐメカニズムが存在することが示唆される^[6]。

統合Si酸化反応モデルの実験的検証に関して東北大学多元物質科学研究所を支援した。近年開発が進められている3次元Fin型MOSFETにおける絶縁膜形成では、Si(111)面の酸化も必要とされる。そこで、Si(111)表面の初期酸化速度の酸素圧力依存性をリアルタイム光電子分光によって調べ、準安定酸素の挙動と酸化反応過程を検討した。酸

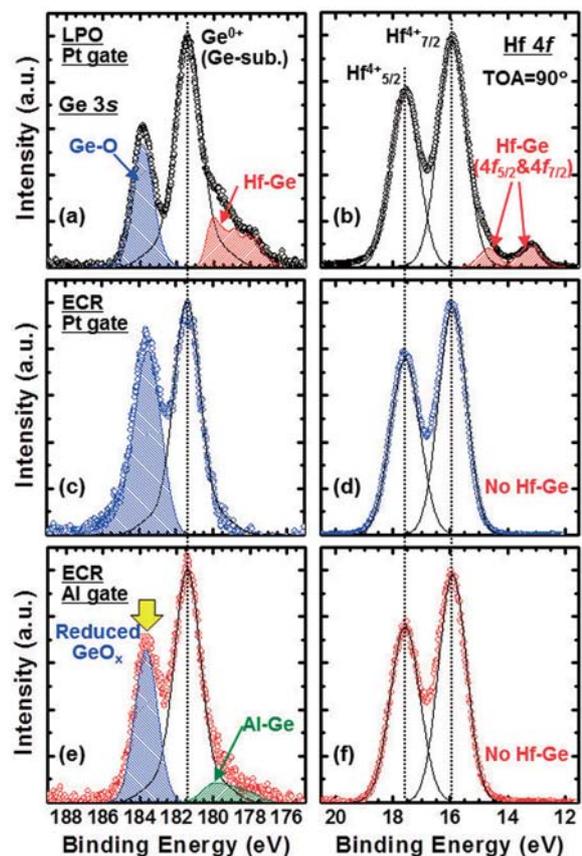


図4-1 減圧酸化処理またはECRプラズマ酸化により形成したPt/HfO₂/GeO_x及びAl/HfO₂/GeO_xゲートスタックから取得した(a, c, e)Ge 3s及び(b, d, f)Hf 4f内殻光電子スペクトル。光電子脱出角は基板と垂直とした^[11]。

化速度と O_2 圧力に非線形な相関が得られたことから、準安定酸素が関与した酸化反応が進行していると考えられる。

また、Si 高指数面の酸化について横浜国立大学大学院工学府を支援した。将来の電子デバイス開発に資するため、Si 高指数面上での極薄酸化膜の構造や電子状態を研究した。Si (113) 面は室温では平坦かつ安定な (3×2) 構造をとる。Si¹⁺ → Si²⁺ → Si³⁺ → Si⁴⁺ の順に酸化が進行することは Si (001) と共通しているが、アドアトムの Si 原子、及び 5 員環の Si 原子でダングリングボンドを持つ最も活性な Si 原子が消失した直後に Si⁴⁺ 成分が出現することから、酸化島が低被覆率でも成長すると結論した^[10]。

High- k /Ge ゲートスタックの界面設計に関して大阪大学大学院工学研究科を支援した。Si よりも高キャリア移動度の Ge をチャネル材料とした MOSFET が期待されている。Ge-MOSFET では 1 nm 以下の等価 SiO₂ 換算膜厚が求められるため、high- k /Ge ゲートスタック技術が不可欠である。high- k /Ge ゲートスタックにおいては GeO_x 界面層形成とその分解や、high- k 膜中への Ge 拡散などが電気特性を著しく劣化させるため、HfO₂/Ge スタックにおける上記の現象について、HfO₂ 形成手法及び上層金属電極の影響を放射光光電子分光により詳細に調査した^[11, 12]。

超音速 O₂ 分子線による Cu 合金表面の酸化物生成過程の光電子分光に関する研究では大阪大学大学院工学研究科を支援した。次世代ナノ配線材料や新規太陽電池の基板として Cu ベースのナノ構造が期待されているが、腐食が問題となることから、酸化過程を解明して耐腐食性の高い材料を開発することが求められている。そこで、Cu₃Au (111) と Cu₃Au (110) 表面に着目して極薄酸化膜形成における合金化の効果とその表面温度依存性に関する基礎物性を調べた。面方位によって異なる酸化物生成効率の違いを明らかにできた。

高温酸化性ガス雰囲気中での合金表面の酸化挙動について新日鐵住金(株)を支援した。実用鉄鋼材料には酸化や侵炭を抑制するため、Cr、Ni、Si などが添加されている。高温での材料強度確保のために Mo、Nb などが添加される場合もある。そこで、Ni に対する元素添加の効果を明らかにするため、まず、基材の Ni に対して低酸素分圧下で Ni 2p、O 1s のその場光電子スペクトル測定を行い、表面組成変化及び酸化挙動を調べた。

Ni 基金属間化合物触媒の表面分析について(独)物質・材料研究機構を支援した。貴金属フリーの基金属間化合物を用いて高効率かつ安価な水素製造触媒を開発するために、Ni 基金属間化合物の水素製造触媒活性の発現機構を調べた。Ni₃Al 基金属間化合物に対して活性化処理(水蒸気処理と水素還元)前後の Ni と Al の化学結合状態を観察した結果、水蒸気処理によって Ni 及び Al 酸化物の生成が確認され、水素還元処理により Ni 酸化物は金属 Ni に還元されるが、Al 酸化物は還元されないことがわかった。Al 酸化物

が担体となり、金属 Ni が高い触媒活性をもたらすと結論した。

この他、2012 年度以前の実施課題のうち、Ni (111) 面の酸化反応ダイナミクス^[2, 3]、Al (111) 面の窒化反応ダイナミクス^[4]、ダイヤモンド表面のグラフェン化^[7, 8]、Si (001) 酸化と SiO₂/Si (001) 界面歪の関係^[9]、パワーデバイス用 SiC ゲート絶縁膜分析^[13-15]、TiAl の酸化反応ダイナミクス^[16]、Cu (110) の酸化反応ダイナミクス^[17]、ダイヤモンドライクカーボンの分析^[18, 19] について論文が出版された。

4-3 生物物理分光ステーション(藤井)

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、この分子変異が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、不對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 線照射によって誘発される DNA 鎖切断や塩基損傷を定量する実験を行った^[20]。酸素の XANES 領域でプラスミド DNA 薄膜に単色軟 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 の照射において得られた各種 DNA 損傷の収率よりも、酸素 K 殻イオン化領域に存在する π^* 共鳴励起エネルギーでの照射によって得られた収率の方が高いことが明らかになった。この結果は、1s から π^* への共鳴励起が各種 DNA 損傷の生成に関わる分子結合切断の生成に寄与している可能性を示唆している。上記の DNA 損傷定量実験に加え、DNA のモノマー分子であるヌクレオチド分子について、軟 X 線照射前後の XANES スペクトルの変化を観測し、560 eV の照射によって塩基部位よりも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^[21, 22]。現在、この結合切断と DNA 損傷の誘発との関係について考察中である。今後は他の共鳴励起エネルギーや非共鳴エネルギーでの照射実験を行い、分子結合切断と DNA 損傷との関連について調べる予定である。

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た。これまで液体の水のオージェ電子スペクトルの観測^[23]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。放射線損傷の核と云うべき初期励起状態の特定を共鳴光電子放出により行いその分子変形過程を調べるために、水溶液中の分子の水和構造、水溶媒との相互作用について多種の水溶液条件下におけるヌクレオチドの軟X線吸収スペクトルの詳細な測定を行っている。これまでに水溶液のpH変化が与えるプロトンイオン濃度の違いにより、AMP, ATP, GMPなどプリン環ヌクレオチドの窒素K吸収端近傍におけるNEXAFS構造に顕著な変化が見られているが、ここに現れた共鳴吸収エネルギーと振動子強度のpHによる変化がヌクレオチド内のプリン環塩基の特定の窒素原子サイトでのプロトン化、脱プロトン化によることが明らかにされた。特定された塩基構造に対するDFT計算によるスペクトル解析から、これまで不明確であったヌクレオチドのNEXAFS構造に対応する詳細な同定も可能になった^[24]。同様の解析をピリミジン環ヌクレオチドに関しても実施中である。

EPR装置を用いた実験では、DNA損傷の前駆体となる不對電子種の収率が窒素及び酸素のK殻イオン化によりどのように変化するかを調べることを目的とした。仔牛胸腺DNA薄膜試料を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^[25, 26]。一方、薄膜に対するX線の透過率(T)を測定し、X線の吸光度(A)をBeer-Lambert法則($A = -\log(T)$)から得た。吸光度のX線エネルギー依存性を測定し、これを吸収スペクトルとした。窒素及び酸素のK殻吸収端近傍のXANES領域において、従来の間接的な全電子収量測定法ではなく、直接試料の吸収を測定する透過法によりDNAの吸収スペクトルが得られたのは初めてである。これにより得られたEPR信号強度のX線エネルギー変化との直接の比較が可能となる。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回積分の値を不對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、軟X線照射を中断すると直ちに完全に消失

した。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^* 軌道への励起に起因する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において、これらの微細構造スペクトルと吸収スペクトルを比較したところ、 σ^* 励起では明らかなEPR信号の増感が観測され、半古典的な解析によりこの増感が衝突後効果(PCI効果)による光電子の再捕獲である可能性が示された^[25]。以上から、DNA損傷に至る過程においてPCI効果が関与する新しいプロセスが存在する事が示された。

九州シンクロト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薄膜の紫外線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。本研究では軟X線吸収分光法を用いて酸化チタン/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、またどの程度紫外線照射で損傷するのかを明らかにすることを目的とする。酸化チタン基板上的DNA薄膜に対して、オフラインで紫外線を照射し、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、通常のDNA薄膜試料のXANESスペクトルに加え、405 eV付近に新たなピークが出現した。そしてこのピークは、(1) 試料を冷却するとピーク強度が増加する、(2) 紫外線照射量が増加するとピーク強度も増加する、(3) DNAモノマーの薄膜では見られない、ことが明らかになった。以上の結果から紫外線を照射したDNAと酸化チタンとの界面に特異的な電子状態が存在することが示唆される。

4-4 アクチノイド実験ステーション(岡根)

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。2012年度は、岩塩型の単純な結晶構造を持つ反強磁性ウラン化合物UN(窒化ウラン)のバンド構造の詳細を軟X線角度分解光電子分光(ARPES)実験によって決定し、実験的に得られたフェルミ面が遍歴5f電子を仮定したバンド構造計算とよく一致することから(図4-3)、この化合物のウ

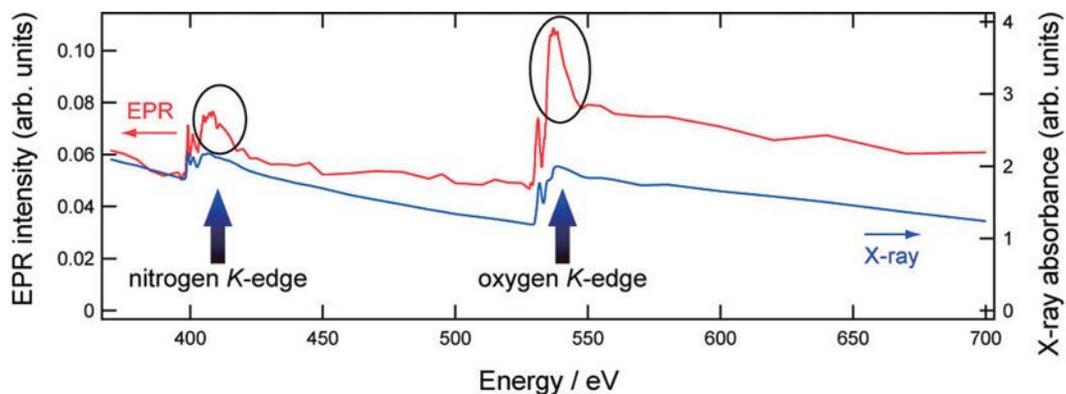


図4-2 DNA薄膜に生じるEPR強度の光子エネルギー依存性(赤実線、左軸)とX線吸収スペクトル(青実線、右軸)。図中、黒実線円で示すようにEPR強度の増感が窒素及び酸素K殻イオン化領域で見られた^[25]。

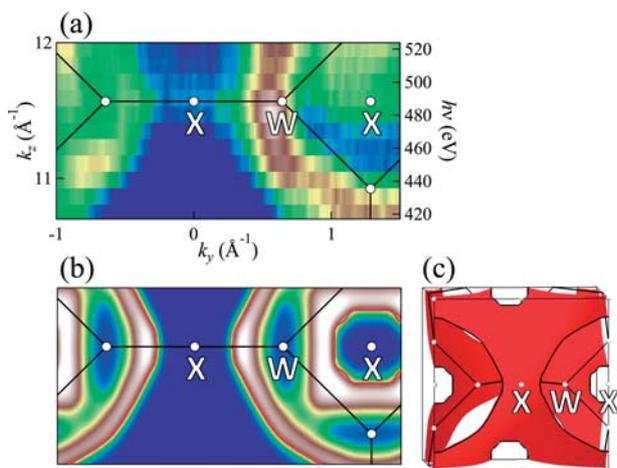


図4-3 (a) 角度分解光電子分光実験によって得られた窒化ウランの k_x - k_y 面内でのフェルミ面。
 (b) U 5f電子を遍歴電子として扱ったバンド構造計算により求められた窒化ウランの k_x - k_y 面内でのフェルミ面。
 (c) バンド構造計算により求められた窒化ウランの3次元的フェルミ面^[27]。

ラン5f電子が強い遍歴性を持っていることを明らかにした^[27]。一方、これまで比熱測定や中性子散乱実験の結果からウラン5f電子が局在に近い状態を持つのではないかと推測されてきたUPd₃について、その電子構造を明らかにするために軟X線ARPES実験を実施し、この化合物のバンド構造とフェルミ面が局在5f²電子配置を仮定したバンド構造計算とよく一致することを明らかにした^[28]。

以上の二つの実験は、軟X線放射光を利用したARPES実験が、ウラン5f電子の遍歴・局在性を判断する上で非常に強力な実験ツールであることを示す典型例である。また、f電子系の重要な関連物質として、4f電子系希土類金属であるイッテルビウム (Yb) 化合物の電子状態を光電子分光によって調べる研究を継続的に進めてきた。2011年度はYb 2価に近い化合物においてYb 4f電子が強い遍歴性を持っていることを明らかにしたが^[29]、2012年度は量子臨界点近傍にあってYb 4f電子の有効質量が非常に重い状態となっていると考えられているYbRh₂Si₂について軟X線ARPES実験を実施し、この物質のバンド構造がLuRh₂Si₂に対するバンド構造計算で比較的良好に説明されることを示すと同時に、この化合物の価電子帯においてYb 4f状態からYb 5d状態への電荷移動が重要な役割を担っていることを実験的に明らかにした^[30]。

軟X線磁気円二色性 (XMCD) 測定装置を使った研究では、f電子系の重要な関連物質の一つであるセリウム (Ce) の磁性化合物の磁性状態を元素・電子軌道選択的に調べる実験を進めた。CeRu₂Ge₂は基底状態で強磁性秩序を示す化合物であり、Ce 4f電子は局在的であると考えられている一方で、GeサイトをSiに置換したCeRu₂Si₂は

常磁性基底状態を持ち、Ce 4f電子は遍歴性を獲得して重い電子状態を獲得していると考えられている。そこで、CeRu₂Ge₂とCeRu₂Si₂の間でCe 4f電子の状態が局在的なものから遍歴的なものになることに応じて基底状態での磁気秩序が消失する際の電子状態変化の詳細を明らかにすることを目的としてCe $M_{4,5}$ 吸収端でのXMCD測定実験を行った。実験の結果、Ce 4f電子と伝導電子の間の軌道混成強度の変化に従ってCe 4f電子の持つ軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの相対強度比が変化することを明らかにした^[31]。広島大学との共同研究では、トポロジカル絶縁体として注目されているBi₂Se₃単結晶の表面にCoを蒸着した試料に対するXMCD実験を行い、Co吸着原子が明確な強磁性秩序を持たないことを明らかにすることで、Bi₂Se₃のギャップレス・トポロジカル表面状態がCo蒸着によって破壊されていないとするARPES実験の結果と矛盾が無いことを示した^[32]。

参考文献

- [1] Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka and H. Kitamura: *J. Synchrotron Rad.*, **19** (2012) 388-393.
- [2] K. Inoue and Y. Teraoka: *J. Phys. Conference Series*, **417** (2013) 012034.
- [3] K. Inoue and Y. Teraoka: *Astrophysics and Space Science Proceedings*, **32** (2013) 521-530.
- [4] Y. Teraoka, M. Jinno, J. Harries and A. Yoshigoe: *J. Phys. Conf. Ser.*, **417** (2013) 012031.
- [5] T. Ide, Y. Kawai, H. Handa, H. Fukidome, M. Kotsugi, T. Ohkochi, Y. Enta, T. Kinoshita, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Suemitsu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 06FD02.
- [6] S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* (STAP), in press.
- [7] S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 11PF02.
- [8] 小川修一、山田貴壽、石塚眞治、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.
- [9] S. Ogawa, J.-Y. Tang, A. Yoshigoe, S. Ishizuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- [10] S. Ohno, K. Inoue, M. Morimoto, S. Arae, H. Toyoshima, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Ogata, T. Yasuda and M. Tanaka: *Surf. Sci.*, **606** (21-22) (2012) 1685-1692.
- [11] 細井卓治、秀島伊織、箕浦佑也、田中亮平、吉越章隆、寺岡有殿、志村考功、渡部平司：信学技報, **113** (87) (2013) 19-23.

- [12] T. Hosoi, I. Hideshima, R. Tanaka, Y. Minoura, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Shimura and H. Watanabe: *Microelectronic Engineering*, **109** (2013) 137-141.
- [13] T. Hosoi, T. Kirino, Y. Uenishi, D. Ikeguchi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Shimura and H. Watanabe: Workshop digest of 2012 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices, (2012) 22-25.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] M. Hashinokuchi, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Okada: *Appl. Surf. Sci.*, **276** (2013) 276-283.
- [17] M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Okada: *J. Phys.: Condens. Matter*, **24 (39)** (2012) 395007.
- [18] M. Tagawa, K. Kishida, K. Yokota, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, J. Zhang and T. K. Minton: *Astrophysics and Space Science Proceedings*, **32** (2013) 547-555.
- [19] K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe and Y. Teraoka: *Astrophysics and Space Science Proceedings*, **32** (2013) 531-539.
- [20] Y. Sugaya, A. Narita, K. Fujii and A. Yokoya: submitted to *J. Phys. Conf. Ser.*
- [21] K. Fujii, Y. Fukuda and A. Yokoya: *Int. J. Radiat. Biol.*, **88** (2012) 888-894.
- [22] K. Fujii, A. Narita and A. Yokoya: submitted to *J. Phys. Conf. Ser.*
- [23] 鶴飼正敏、島田紘行：放射線化学 **94** (2012) 13-26.
- [24] H. Shimada, T. Fukao, H. Mimani, I. Sakuma, N. Okuizumi, M. Ukai, K. Fujii, Y. Fukuda, Y. Saitoh and A. Yokoya: 16th International Symposium on Microdosimetry (MICRO 2013), October 2013, Treviso, Italy.
- [25] T. Oka, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and M. Ukai: *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 213001.
- [26] T. Oka, A. Yokoya and K. Fujii: *Int. J. Radiat. Biol.*, **88** (2012) 884-887.
- [27] S.-i. Fujimori, T. Ohkochi, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 235108.
- [28] 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*, **87** (2013) 075142.
- [29] 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.
- [30] A. Yasui, Y. Saitoh, S.-i. Fujimori, I. Kawasaki, T. Okane, Y. Takeda, G. Lapertot, G. Knebel, T. D. Matsuda, Y. Haga and H. Yamagami: *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 075131.
- [31] T. Okane, Y. Takeda, H. Yamagami, A. Fujimori, Y. Matsumoto, N. Kimura, T. Komatsubara and H. Aoki: *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 125138.
- [32] M. Ye, S. V. Eremeev, K. Kuroda, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, Y. Takeda, Y. Saitoh, K. Okamoto, S. Y. Zhu, K. Miyamoto, M. Arita, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda, K. Shimada and A. Kimura: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 205317.

(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