

第31回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR2018)学生発表賞審査結果について

第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2018)
組織委員長 矢代 航(東北大学 多元物質科学研究所)

日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(年会・合同シンポ)学生発表賞では、将来性・独創性のある優れた発表を行った学生を顕彰し、賞状を贈呈してまいりました。年会・合同シンポジウムの精神に則り「学生による全ての発表」を対象としています。第31回年会・合同シンポ(JSR2018)では、組織委員長、副組織委員長、実行委員長、副実行委員長、プログラム委員長、副プログラム委員長の6名で学生発表賞選考委員会を組織し、99名の審査員によるべ492件の審査結果に基づき選考が行われました。審査にご協力いただいた先生方には、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

第31回年会・合同シンポ(JSR2018)では学生発表賞対象講演の申込数が126件ありましたが、3件の発表キャンセルがあり、最終的な対象講演数は123件となりました。分野別の内訳は以下の通りです。

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

口頭発表：7件，ポスター発表：27件

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

口頭発表：23件，ポスター発表：24件

第3分野 加速器装置・イメージングなど

口頭発表：13件，ポスター発表：29件

合計件数 JSR2018：123件(JSR2017：126件，JSR2016：109件，JSR2015：113件，JSR14：124件，JSR13：104件，JSR12：111件，JSR11：124件，JSR10：96件)

学生発表賞選考委員会では上記発表を対象に、審査員による採点の結果を評点およびTスコアにより評価し、以下の9名の方々に学生発表賞を授与することに決定しました。受賞者の皆様は、これを契機に今後も放射光分野において益々活躍されることを期待しております。

【JSR2018学生発表賞受賞者(各分野、五十音順)】

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

発表番号：9P066

氏名(所属)：堤 直紀(立命館大院生命)

演題：シリカ担持コバルト触媒の粒子サイズに及ぼす前駆体効果に関するXAFS解析

発表番号：10P017

氏名(所属)：萩谷 透(京大院理)

演題：非弾性X線散乱実験を用いた液体Naにおける電子密度応答の時空間マッピング

発表番号：10P030

氏名(所属)：森岡祐貴(阪大院工)

演題：チャンネルカット結晶X線モノクロメータのための大気圧プラズマによる狭ギャップ内壁面の無歪みエッチング法の開発

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

発表番号：10P071

氏名(所属)：池田啓祐(東大院理)

演題：角度依存XMCDによるL₁₀秩序型FePt薄膜の垂直磁気異方性の研究

発表番号：3B005

氏名（所属）：塚田智幸（東大院新領域）

演題：軟 X 線発光分光によるトレハロース溶液中の水の電子状態評価

発表番号：10P083

氏名（所属）：中村拓人（阪大院理）

演題：低対称 InAs(110)表面上 Bi 原子鎖の電子状態

第3分野 加速器装置・イメージングなど

発表番号：5C002

氏名（所属）：川合蕉吾（阪大院工）

演題：大開口数多層膜集光ミラーを用いた sub-10 nm 集光システムの開発

発表番号：9P110

氏名（所属）：高橋孝輔（群馬大院理工）

演題：SWAX 法による脂質リポソームに対する糖の効果の検討

発表番号：3A002

氏名（所属）：広瀬 真（阪大院工，理研放射光センター）

演題：硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる酸素吸蔵・放出材料の三次元価数識別ナノイメージング

なお、次ページ以降に各受賞者の研究要旨が本人の紹介と受賞コメントと合わせて掲載されております。ぜひご覧ください。

JSR2018学生発表賞 第1分野

受賞者：堤 直紀（発表番号：9P066）

題目：シリカ担持コバルト触媒の粒子サイズに及ぼす前駆体効果に関する XAFS 解析

講演者：堤直紀，山本悠策，山下翔平，片山真祥，
稲田康宏

所属：立命館大院生命

1. 緒言

担持金属触媒の活性種粒子を微小化することにより、新たな反応に対する活性の発現や転換率の向上が報告されている。担持コバルト触媒の粒子径制御は今後の触媒設計の重要な知見となることが期待され、その取り組みの一つとして前駆体の検討が挙げられる。本研究では、種々のコバルト化合物を前駆体としたシリカ担持コバルト触媒を含ま法によって調製し、コバルト化学種の粒子サイズと化学状態を *in situ* XAFS 法及び TEM 観察を用いて解析した。担持コバルト化学種の化学状態と粒子サイズを解明した上で、乾燥時の前駆体塩の析出過程をモデル化することで、粒子サイズに及ぼす前駆体効果を解明した。

2. 実験

前駆体として $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 及び $\text{Co}(\text{acac})_2$ を用い、シリカを懸濁した水溶液を乾燥することで、前駆体塩をシリカに含浸した試料を得た。焼成処理を模した He 希釈 O_2 気流下において、 900°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温する過程について、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーの BL-9A 及び 9C において、Co の K 吸収端での *in situ* XAFS 測定を行い、コバルト化学種の状態変化を解析した。また、還元処理後の試料の TEM 観察によってコバルト粒子の粒子径分布を求めた。

3. 結果と考察

焼成過程の XANES スペクトル変化を Fig. 1 に示す。

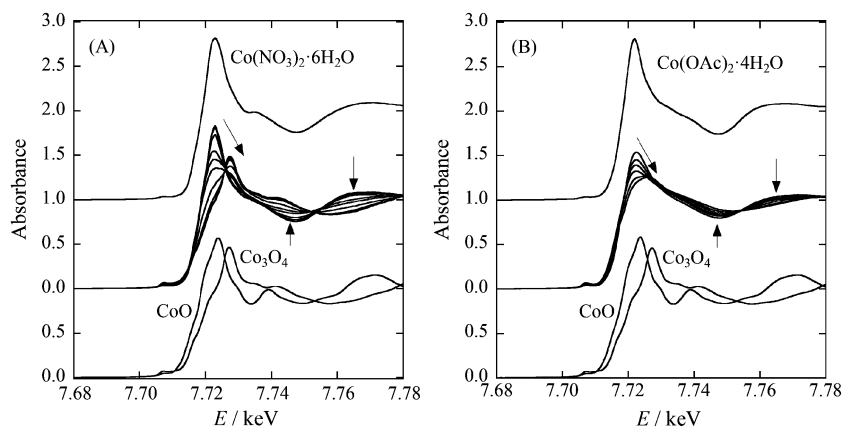


Fig. 1 焼成過程における XANES スペクトル変化。(A) が $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、(B) が $\text{Co}(\text{OAc})_2$ を示している。

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ では 900°C まで昇温した後のスペクトルが Co_3O_4 と一致したが、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ではそれとは異なる形状を示した。得られたスペクトルについての EXAFS 解析から、担持されている Co 化学種は Co_3O_4 に同定された。Co-O 相互作用の配位数は、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ において 4.1 ± 0.4 であり、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の 5.7 ± 1.0 や CoCl_2 の 5.3 ± 1.1 と比べて小さいことが分かった。よって、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ の焼成過程で観測された特異な XANES スペクトルは、 Co_3O_4 の粒子サイズが小さいことに起因するものと考えられ、焼成後に生成する Co_3O_4 粒子のサイズが前駆体によって異なることを明らかにした。また、Fig. 2 に示した粒子径分布から、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 CoCl_2 及び $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体に用いたときの粒子サイズはそれぞれ 5.9 nm 、 6.6 nm 、 13 nm 及び 16 nm と前駆体によって違いが見られ、還元後においても粒子サイズの差異を維持していることが分かった。

含浸法での触媒合成時に前駆体塩が析出するモデルを Fig. 3 に示す。前駆体塩の溶解度を用いて計算される析出時の溶液層の厚さ L は、 CoCl_2 で 43 \AA 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ で 48 \AA 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ で 130 \AA 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ で $5.4 \times 10^3 \text{ \AA}$ となり、溶解度が高い CoCl_2 と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ では溶液層を形成できないほど薄くなるのに対し、溶解度が低い $\text{Co}(\text{OAc})_2$ と $\text{Co}(\text{acac})_2$ では十分な厚さの溶液層を保った状態で飽和に到達することが分かる。溶液層を維持する場合には、同一底面積上に存在する飽和溶液に含まれる Co 原子数が同じであるため、ほぼ同一の Co 原子数を含む前駆体塩の粒子が析出し、結果として、ほぼ同一の大きさの微小な Co 粒子を生成したと考えられる。一方、溶液層を生成できない場合には、液滴を形成することで溶液層の厚さが大きくなり、一粒子の形成に寄与する Co 原子数が増大するために大きな粒子を生成したと解釈できる。 L は溶解度に依存することから、担持される Co 化学種の粒子サイズに前駆体の溶解度が寄与することを明らかにした。さらに、液滴を形成する CoCl_2 と $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の場合について、一つの液

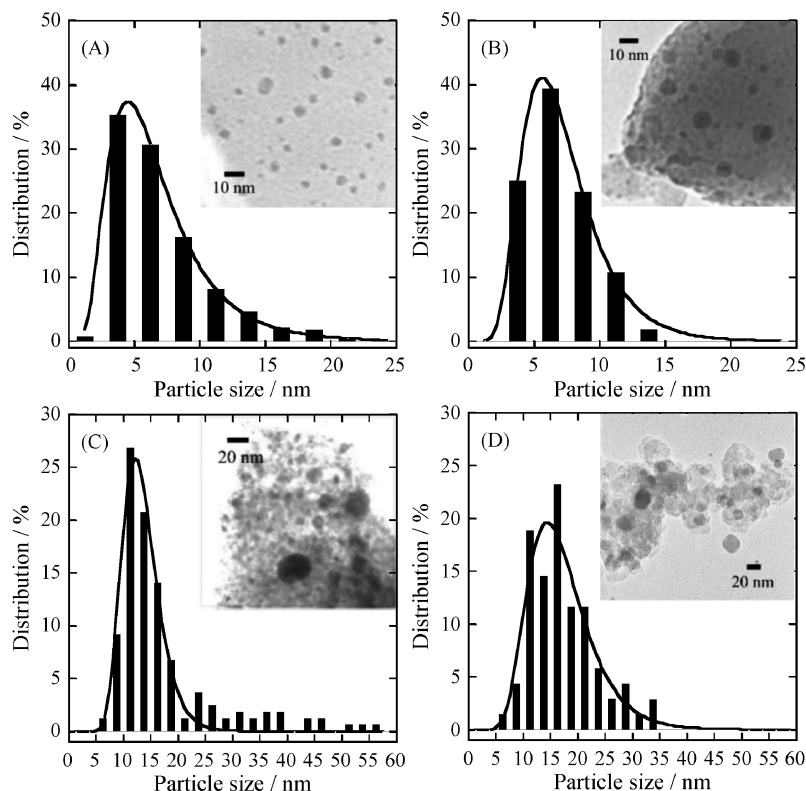


Fig. 2 還元処理後のTEM像と粒子径分布。(A)が $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、(B)が $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、(C)が CoCl_2 、(D)が $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を示す。

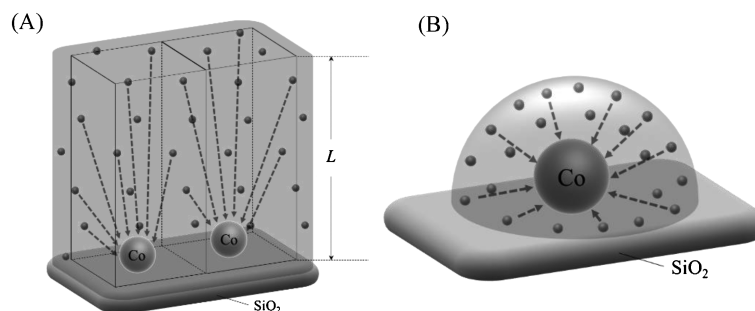


Fig. 3 乾燥過程における前駆体塩の析出モデル。(A)が液層を形成する場合、(B)が液滴を形成する場合を示している。

滴に一粒が生成すると仮定すると、液滴によるシリカ表面の被覆率はそれぞれ21%と19%となり、溶解度が異なるにも関わらずほぼ同等であることから、シリカ担体表面の特徴的な部位に液滴が生成する可能性が示唆された。

前駆体塩が析出する際に溶液層を形成する場合、表面積がより大きい担体を用いると、飽和水溶液層の厚さ L が小さくなる。これにより一粒に寄与するCo原子数が小さくなり、最終的に形成されるCo化学種の粒子サイズがより小さく制御されると考えられる。これは、高活性な担持コバルト触媒の合成における前駆体や担体の検討のための基礎的知見を与える結果であり、触媒の合成過程に対する*in situ* XAFS法の適用で初めて明らかにすることに成功した。



堤 直紀

立命館大学大学院生命科学研究科生命科学専攻博士課程前期2年

【略歴】

2016年立命館大学生命科学部応用化学科卒業。

現在、同大学院生命科学研究科生命科学専攻博士課程前期在学。

【受賞のコメント】

この度はJSR2018学生発表賞という大変名誉ある賞に選出して頂きありがとうございます。日頃よりご指導頂いております稲田康宏教授、片山真祥講師、山下翔平助教、並びに本研究にご協力頂きました無機触媒化学研究室の皆様へ厚く御礼申し上げます。この受賞を励みに、社会に貢献できる人材となるよう日々精進したいと思います。

JSR2018学生発表賞 第1分野

受賞者：萩谷 透 (発表番号：10P017)

題目：非弾性 X 線散乱実験を用いた液体 Na における電子密度応答の時空間マッピング

講演者：萩谷 透¹，渡部真弓¹，櫻澤智大¹，横野直道¹，松田和博¹，平岡望²，乾雅祝³，梶原行夫³，木村耕治⁴所属：京大院理¹，NSRRC/SPring-8²，広大院総合科³，名工大⁴

単純金属中の電子励起は、電子正孔対励起（個別励起）と、伝導電子の集団励起であるプラズモンによって記述されることが、電子ガス理論により知られている¹⁾。金属中の電子励起は非共鳴非弾性 X 線散乱（NIXS）によって調べることが可能で、散乱前後のエネルギー移行を $\hbar\omega$ 、運動量移行を $\hbar q$ としたときの非弾性 X 線散乱スペクトル $I(q, \omega)$ から、電子励起の情報を得ることが出来る。従来は $I(q, \omega)$ をもとにして (q, ω) 空間で電子励起が議論されることが多かった。一方近年では、実験で得た $I(q, \omega)$ をフーリエ変換することによって電子密度応答関数 $\chi(r, t)$ を導出し、実空間・実時間での電子密度応答が決められるようになっており、水の電子ダイナミクスが数十 as ($=10^{-18}$ s) の時間スケールで議論されている²⁾。

本研究では、Na に対して NIXS 実験を行い水に対して提案された手法を用いて、初めて単純金属の $\chi(r, t)$ を実験から導出した。実験は SPring-8 の BL12XU で行い、運動量移行：0.2-4.4 \AA^{-1} 、エネルギーシフト：0-350 eV の範囲にわたり、固体（室温）と液体（150°C）の Na の $I(q, \omega)$ を測定した。電子線では測定困難な液体金属における電子励起スペクトルを測定できるのが、NIXS の利点の一つである。

Fig. 1(a) に解析によって得られた液体 Na の $\chi(r, t)$ を示す。 $\chi(r, t)$ は時刻 $t=0$ において電子密度に加えられたデルタ関数的な外場によって誘起された密度ゆらぎが、 (r, t) の点に伝播する確率を記述する。Fig. 1(a) から、原点に加えられたデルタ関数的な外場によって、 $r=10 \text{ \AA}$ 、 $t=1000$ as 程度のスケールで密度応答が起こる様子が分かる。ただしこの $\chi(r, t)$ は、集団励起と個別励起の両方の寄与を含むものであるため、それぞれの電子励起が (r, t) 空間においてどのような挙動を示すかは、Fig. 1(a) を見ただけでは分からない。

そこで、個別励起と集団励起が起こる q 範囲の違いに着目し、 q に関する窓関数を使用してそれぞれの電子励起の信号を選択的に取り出すことを考えた。まず、乱雑位相近似での電子ガス理論から計算した電子励起スペクトルに対して、窓関数を使用した解析を適用し、個別励起と集団励起の (r, t) 空間における振舞いを選択的に取り出せることを確認した。そして、その手法を実験のスペクトルに適用し、液体 Na の集団励起の寄与を反映した $\chi(r, t)$ を計算

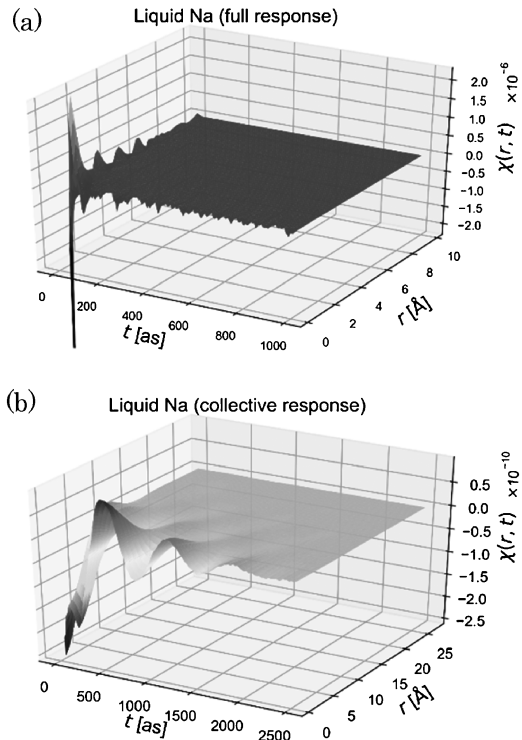


Fig. 1 (a)液体 Na の電子密度応答関数 $\chi(r, t)$ 。個別励起と集団励起の両方の寄与を含む。(b)窓関数を使用して集団励起の寄与を取り出した液体 Na の $\chi(r, t)$ 。

した。その結果を Fig. 1(b) に示す。窓関数を使用して局所的な信号を取り出すことによって、液体 Na 中のプラズマ振動が 500 as 程度の時間スケールで振動しながら遠方へと伝播する様子を可視化することができた。

任意の外場ポテンシャルによって誘起される密度ゆらぎ $\delta n(r, t)$ は、デルタ関数的な外場に対する応答を重ね合わせることによって計算できる。よって、今回実験から得た $\chi(r, t)$ は単純金属における実空間・実時間における密度応答を構成する上で、有用な知見を与えることが期待される。今後は、融解による構造変化や、液体状態における構造変化が $\chi(r, t)$ に与える影響を調べることや、非単純液体金属の測定等を予定している。

参考文献

- 1) D. Pines: "Elementary Excitations in Solids", Benjamin (1963).
- 2) P. Abbamonte, K. D. Finkelstein, M. D. Collins and S. M. Gruner: Phys. Rev. Lett. **92**, 237401 (2004).

萩谷 透

京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学
専攻
博士課程後期 2年

【略歴】

2014年3月京都大学理学部物理学卒業。2016年3月京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学専攻博士課程前期修了。現在、同研究科博士課程後期に在籍。

【受賞のコメント】

JSR2018学生発表賞という栄誉ある賞を頂き、大変光栄に思います。日頃らご指導頂いていた松田和博準教授、永谷清信助教授、故八尾誠教授、および研究を進める上での詳細なご相談に乗って頂いた平岡望博士、ならびに実験へのご協力やアドバイスを下さった乾雅祝教授、梶原行夫助教授、木村耕治助教授、研究室の院生の皆様に、この場を借りてお礼申し上げます。今回の受賞を励みにして、これまで以上に精進したいと思います。

JSR2018学生発表賞 第1分野

受賞者：森岡祐貴（発表番号：10P030）

題目：チャンネルカット結晶 X線モノクロメータのための大気圧プラズマによる狭ギャップ内壁面の無歪みエッチング法の開発

講演者：森岡祐貴¹，平野嵩¹，佐野泰久¹，松山智至¹，大坂泰斗²，片山哲夫³，矢橋牧名²，山内和人¹

所属：¹大阪大，²理研 SPring-8 センター，³JASRI

X線自由電子レーザー（X-ray Free Electron Laser: XFEL）や回折限界蓄積リング等の高輝度低エミッタンス X線光源が登場したことで、高感度で、高空間・エネルギー分解能を有する高度な X線分析の実施が可能となった。一方、ビームライン光学素子の振動によるビーム特性の悪化は低エミッタンス光源において特に顕著となり、その抑制が喫緊の課題となっている。現在多くの放射光施設において利用されている 2 結晶分光器（Double-Crystal Monochromator: DCM）は 2 つの単純平板結晶で構成されるため、高精度な回折面の創製が可能であり、対応可能な波長範囲も十分広いものの、各素子の相対的な振動による実効的な光源サイズの変動が避けられない。単一素子内に 2 つの回折面を有するチャンネルカット結晶モノクロメータ（Channel-cut Crystal Monochromator: CCM）は、DCM に代わる次世代光源用ビームラインモノクロメータとして期待される。CCM の波長範囲は主にチャンネル幅で決定され、汎用ビームラインモノクロメータとして利用するためにはチャンネル幅の微小化が求められる。しかし、狭チャンネルの内壁回折面の無歪み加工は極めて困難であり、残留格子歪みによる X線波面の乱れが避けられなかった。我々は先行研究において、大気圧プラズマを用いたエッチング技術である Plasma Chemical Vaporization

Machining (PCVM)¹⁾を応用した内壁面の無歪み処理技術を開発し、スペckルフリーなチャンネルカット結晶の作製に成功した²⁾。しかしながら、本手法は 12 mm 以下のチャンネル幅を有する結晶に対しては適用できず、対応可能な波長範囲（特に高エネルギー側）が制限されていた。

本研究では、よりチャンネル幅の狭い CCM 内壁に適用可能な 2 種類の電極（粗加工用、高精度加工用）を設計・製作することで、最小 4 mm のチャンネル幅（結晶長 60 mm において最大光子エネルギー約 20 keV）へ対応可能とした。CZ-Si ウエハを用いた基礎検討において加工条件を最適化し、いずれの電極においてもウエハ表面の幾何学的特性を悪化させることなく、格子歪み含有層の除去に十分な約 10 μm の加工量を取得することに成功し、狭チャンネル幅を有する CCM に対しても結晶学的かつ幾何学的に優れた内壁回折面の形成が可能であることを示した。本手法を用いて、日本の XFEL 施設 SACLA 用の Si(111)-CCM（チャンネル幅 8 mm，光子エネルギー範囲 3-21 keV）の内

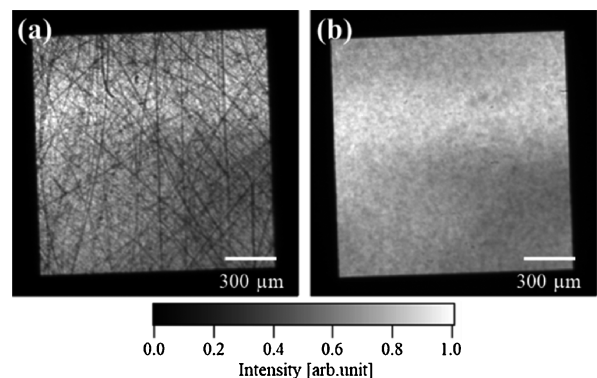


Fig. 1 10.25 keV における Si(111) 4 回反射トポグラフィ (a) 未処理領域、(b) 処理領域

壁を処理し、SPring-8のBL29XULにおいて平面波X線トポグラフィにより評価した。Fig. 1に処理領域・未処理領域それぞれのSi(111) 4回反射トポグラフを示す。Fig. 1(a)では無数のスクラッチ状の結晶ダメージによる波面の乱れが観察されたのに対して、Fig. 1(b)では均一な反射強度分布が得られ、PCVM処理により結晶ダメージの除去に成功したことが確認された。また、ダメージ除去に伴い、反射率も54.8%から81.1% (理論値84.9%) に大幅に改善された。以上の結果から、本加工手法が次世代X線光源用CCMに対して極めて有用であると結論付けられた。

参考文献

- 1) Y. Mori *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **71**, 4627 (2000).
- 2) T. Hirano *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **87**, 063118 (2016).



森岡祐貴

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士前期課程1年

【略歴】

2013年4月大阪大学工学部応用自然科学科入学。2017年3月同学科精密科学コース卒業。2017年4月同大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻精密科学コース入学。

【受賞のコメント】

この度は、JSR2018学生発表賞という名誉ある賞に選出して頂き大変光栄に思います。本研究を遂行するにあたって、日頃よりご指導頂いている山内和人教授、佐野泰久准教授、ならびに数多くのご助言を頂いている同研究グループの平野嵩氏に心より感謝申し上げます。また、本研究にご協力くださいました理化学研究所の矢橋牧名グループディレクター、大坂泰斗博士、JASRIの片山哲夫博士に深く御礼申し上げます。この受賞を励みに、今後も研究に邁進していきたいと思っております。

JSR2018学生発表賞 第2分野

受賞者：池田啓祐 (発表番号：10P071)

題目：角度依存XMCDによる L_{10} 秩序型FePt薄膜の垂直磁気異方性の研究

講演者：池田啓祐¹、関剛斎²、芝田悟朗¹、坂本祥哉¹、野中洋亮¹、池震棟¹、万宇軒¹、鈴木雅弘¹、酒巻真粧子³、雨宮健太³、高梨弘毅²、藤森淳¹

所属：¹東大理、²東北大金研、³KEK-PF

緒言

L_{10} 型FePtは非常に強い垂直磁気異方性を持っており、磁気記録媒体の高密度化等、応用上の観点から注目されている。一方でその磁気異方性の起源は解明されておらず、基礎物理上からも関心を持たれている。結晶磁気異方性エネルギー(MAE)は、摂動計算によるとスピンを保存する仮想励起(スピン保存項)とスピン反転を伴う仮想励起(スピン反転項)からの寄与の和として記述される¹⁾。最近行われた理論計算²⁾では、スピン反転項がFePtの強い垂直磁気異方性に大きく寄与していることが示唆されているが、実験的に調べられた例はなく更なる研究が望まれていた。そこで今回我々は、 L_{10} 型FePtの磁場角度依存XMCD測定を行った。この手法では、有効スピン磁気モーメントの磁場角度依存性を測定することで、スピン反転項に関する磁気双極子項を見積もることができる³⁾。

実験

PF BL-16Aにおいて、 L_{10} 秩序度 S の異なる3試料のFe L 吸収端磁場角度依存XMCDを行った。 $S=0.4, 0.3$ の試料は面直磁化容易軸を示し、 $S=0$ の試料は形状磁気異方性由来の面内磁化容易軸を示す。

結果、考察

Fig. 1に有効スピン磁気モーメントの磁場角度依存性を示した。フィッティングの結果得られた磁気双極子 Q_{zz} は秩序度と共に減少しており、これは面直方向に広がった軌道がより占有されていることを表すと考えられる⁴⁾。

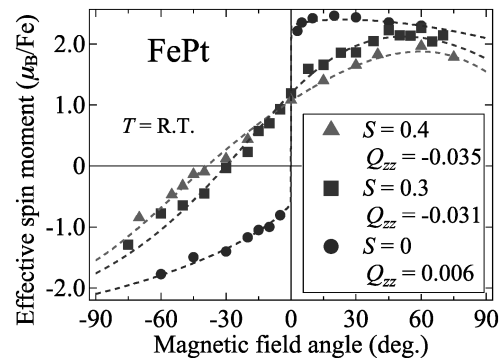


Fig. 1 有効スピン磁気モーメントの磁場角度依存性。

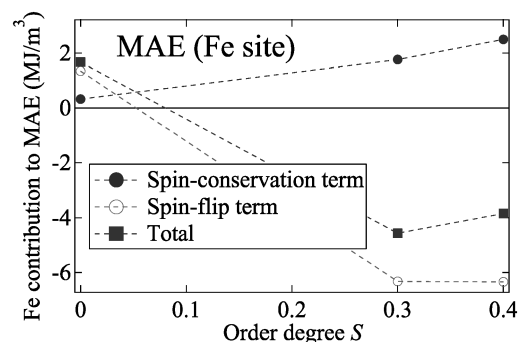


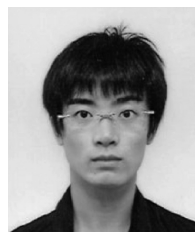
Fig. 2 実験より見積もられたFe由来のMAE。スピン保存項は軌道磁気モーメントの異方性に比例し^{1,5)}、Totalは今回求めたスピン反転項と保存項の和である。

またスピン反転項とスピン保存項の寄与を比べたものが Fig. 2 となる。Fe は MAE に対し、スピン反転項に由来する、面内磁化容易軸を向かせる寄与をすることがわかった。第一原理計算⁶⁾でも Fe が同様な寄与をすることが示されているが、今回これがスピン反転項に由来することが示唆された。またこの計算では、Pt が $L1_0$ -FePt の垂直磁気異方性の元になっていると示しており、Pt のスピン保存項、反転項の寄与とその和がどうなるかも実験的に興味を持たれる。

参考文献

- 1) G. van der Laan: J. Phys.:Condens. Matter **10**, 3239 (1998).
- 2) S. Ueda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **109**, 042404 (2016).
- 3) G. Shibata *et al.*: npj Quantum Mater. **3** (2018).
- 4) J. Stohr *et al.*: Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995).
- 5) K. Ikeda *et al.*: Appl. Phys. Lett. **111**, 142402 (2017).

6) I. V. Solovyev *et al.*: Phys. Rev. B **52**, 13419 (1995).



池田啓祐

東京大学理学系研究科物理学専攻博士課程 1 年

【略歴】

2015年3月東京理科大学理学系研究科応用物理学部卒業。2017年3月東京大学理学系研究科物理学専攻修士課程卒業。2017年4月より同専攻博士課程に在籍。

【受賞のコメント】

この度は栄誉ある JSR2018 学生発表賞に選出していただき誠にありがとうございます。日頃よりご指導くださっている藤森先生、芝田先生、東北大学の髙梨先生、関先生、KEK-PF の雨宮先生、酒巻先生、ならびに本研究にご協力くださった方々にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

JSR2018 学生発表賞 第 2 分野

受賞者：塚田智幸（発表番号：3B005）

題目：軟 X 線発光分光によるトレハロース溶液中の水の電子状態評価

講演者：塚田智幸¹、瀧谷孝²、日野克彦²、三宅章子²、崔芸涛³、赤田圭史³、宮脇淳^{1,3}、原田慈久^{1,3}

所属：¹東大新領域、²梼原、³東大物性研

1. 諸言

トレハロースは二糖類の一種であり、タンパク質や細胞において乾燥・凍結などの物理的ストレスに対する保護作用を有することが知られている¹⁾。耐乾燥・凍結作用のメカニズムは、トレハロースと水の相互作用の特異性に注目して、今まで様々な測定法（ラマン分光²⁾、テラヘルツ分光³⁾など）で議論されてきたが、そのメカニズムはいまだに諸説ある。

本研究では、他の二糖類に対するトレハロースの特異性

を明らかにするために、水の水素結合に寄与する電子状態を直接観測可能である軟 X 線発光分光を用いて、各種二糖溶液を測定した。

2. 実験

4 種類の二糖（トレハロース、マルトース、スクロース、ネオトレハロース）の 1 w/v% 溶液を試料として使用した。軟 X 線発光スペクトルは、軟 X 線を大気圧下の液体試料に直接照射することが可能である溶液フローセルを用いて、SPring-8 東京大学アウトステーションビームライン BL07LSU の超高分解能軟 X 線発光分光装置⁴⁾を用いて取得した。励起エネルギーは非共鳴条件である 550 eV とし、測定は室温下で行った。

3. 結果と考察

水と 1 w/v% トレハロース溶液の発光スペクトルを Fig. 1(a) に示す。図で示す A, B のピーク付近とスペクトルの

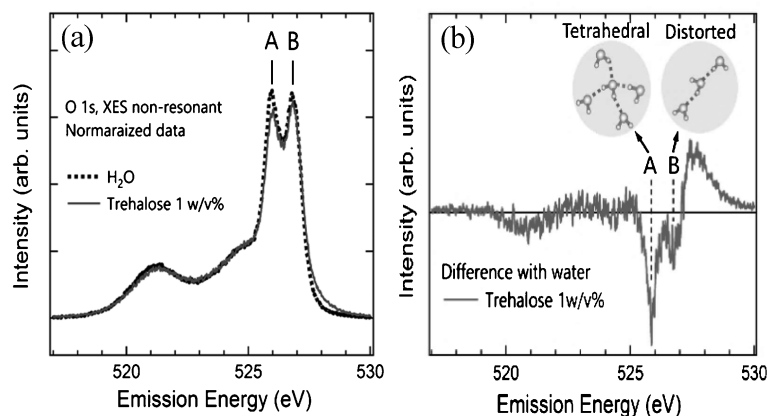


Fig. 1 (a)水と 1 w/v% トレハロース溶液の O 1s 発光スペクトル、(b)水と 1 w/v% トレハロース溶液の差分スペクトル。

裾部分 (528 eV 付近) で両スペクトルの差が確認できる。両者の発光スペクトルの差分をとったスペクトルを Fig. 1 (b) に示す。図において、A のピークは氷によく似た四配位型の水素結合構造を持つ成分、B のピークは水素結合が切れて構造が崩れた成分であると帰属される⁵⁾。水のスペクトルと比較して、A, B ピーク成分が減少し、裾部分の成分が増加しているが、これはトレハロースが水中に加わったことによって、水-水の水素結合が水-トレハロースの水素結合(裾の部分)に置き換わったためだと理解できる。

他の二糖溶液についても同様に差分スペクトルをとったところ、主に四配位型の水素結合ネットワークが水-二糖の相互作用に変わっているということがわかった。また、他の二糖類と比べてトレハロースが最も水との相互作用が強いことがわかった。このことより、トレハロースの優れた耐乾燥・凍結作用の起源には、トレハロースと水が新たに構築するネットワークが関係していると考えられる。

今後は濃度依存性、温度依存性の測定や、HAXPES 等の他の手法で得られた測定結果から、このトレハロースに特有の機能とネットワークの関係について、より詳細に検討していく予定である。

参考文献

- 1) M. Sakurai *et al.*: Cryobio. Cryotech. **52**, 17 (2006).
- 2) C. Branca *et al.*: JPC B **107**, 1444 (2003).
- 3) K. Shiraga *et al.*: J. Chem. Phys. **146**, 105102 (2017).
- 4) Y. Harada *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 5) T. Tokushima *et al.*: CPL **460**, 387 (2008).



塚田智幸

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士課程 1 年

【略歴】

2017年3月立教大学理学部化学科卒業、
2017年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻入学

【受賞のコメント】

この度は、名誉あるJSR2018学生発表賞にご選出くださりありがとうございます。日頃よりご指導頂いている原田慈久准教授、宮脇淳助教、試料をご提供いただいた榎林原様にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、より一層研究に邁進したいと存じます。

JSR2018学生発表賞 第2分野

受賞者：中村拓人 (発表番号：10P083)

題目：低対称 InAs(110)表面上 Bi 原子鎖の電子状態

講演者：中村拓人¹, 大坪嘉之^{2,1}, 山下雄紀¹,
出田真一郎³, 田中清尚³, 矢治光一郎⁴,
原沢あゆみ⁴, 小森文夫⁴, 辛埴⁴, 湯川龍⁵,
堀場弘司⁵, 組頭広志⁵, 木村真一^{2,1}

所属：¹阪大理, ²阪大生命, ³分子研 UVSOR,
⁴東大物性研, ⁵KEK-PF

近年、固体表面における低次元特有の電子物性に関する研究が盛んに行われている。例えば、非磁性表面上において空間反転対称性の破れとスピン軌道相互作用による Rashba 効果に起因したスピン・軌道偏極状態の実現^{1,2)} や、一次元金属における非 Fermi 液体の観測などである^{3,4)}。本研究では、Rashba 効果によるスピン偏極電子状態に一次元性が与える影響を調べるため、擬一次元的な原子構造を持つことで知られる Bi/InAs(110)-(2×1)表面の電子状態を角度分解光電子分光 (ARPES) 及びスピン分解 ARPES により調べた。Bi/InAs(110)-(2×1)表面は、(2×1)周期で Bi 原子がジグザグに並んだ一次元鎖状構造を形成することが表面 X 線回折等により知られており⁵⁾、重元素 Bi による巨大 Rashba 効果と一次元的な原子構造を反映した特異な電子状態の共存が期待される。

InAs(110)表面は、InAs(001)基板の側面を超高真空中で劈開することにより得た。この清浄面に対して、Bi 原子を 5 原子層程度蒸着した後 550-560 K で 15 分間加熱す

ることで Bi/InAs(110)-(2×1)表面を作製した。この表面構造は、低速電子線回折 (LEED) により先行研究⁵⁾と一致していることを確認した。ARPES およびスピン分解 ARPES 測定は、UVSOR-III BL5U 及び KEK-PF BL-2A ($h\nu = 50-85$ eV, 測定温度 15 K), 東大物性研 laser-SARPES ($h\nu = 6.994$ eV, 測定温度 40 K)⁶⁾において、エネルギー分解能 20 meV 程度で行った。

Fig. 1(a) に $h\nu = 6.994$ eV において測定した結合エネルギー 50 meV における等エネルギー面の結果を示す。鎖垂直方向 ([001]) には等エネルギー面が開いている一方で鎖平行方向 ($[\bar{1}10]$) では閉じており、擬一次元的な電子

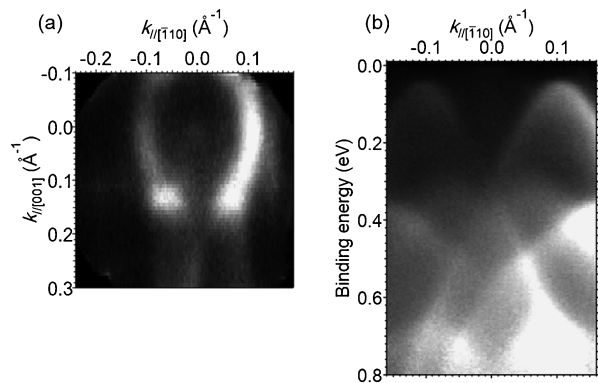


Fig. 1 Bi/InAs(110)-(2×1)表面の ARPES 観測結果。 $h\nu = 6.994$ eV の円偏光により測定 (測定温度 40 K)。(a) 束縛エネルギー 50 meV における等エネルギー面。(b) $k_{\parallel[001]} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ におけるバンド分散。

参考文献

- 1) A. Manchon *et al.*: Nat. Mat. **14**, 871 (2015).
- 2) Y. A. Bychkov and E. I. Rashba: JETP Lett. **39**, 78 (1984).
- 3) M. Grioni *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **21**, 023201 (2009).
- 4) C. W. Nicholson *et al.*: Phys. Rev. Lett. **118**, 206401 (2017).
- 5) M. G. Betti *et al.*: Phys. Rev. B **59**, 15760 (1999).
- 6) K. Yaji *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **87**, 053111 (2016).
- 7) C. R. Ast *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 186807 (2007).
- 8) K. Ishizaka *et al.*: Nat. Mat. **10**, 521 (2011).
- 9) M. Nagano *et al.*: J. Phys. Condens. Matter **21**, 064329 (2009).

構造を確認できる。Fig. 1(b)には、 $k_{//[001]}=0 \text{ \AA}^{-1}$ における鎖平行方向 ($[\bar{1}10]$) に APRES バンドマッピングの結果を示す。 $k_{//[110]}=0 \text{ \AA}^{-1}$ を中心として対象な分散形状を示す2つの半導体的なホール型バンドを観測した。等エネルギー面で観測された擬一次元的な構造はこのホール型バンドにより形成されている。このバンドについて、励起光エネルギー依存性を測定した結果、面直方向 ($[110]$) に分散がなく、表面電子状態のバンド構造であることがわかった。すなわち、1組のホール型のバンドが擬一次元的な電子構造を持つことを示している。また、その表面電子状態のスピンの偏極構造を観測するために行ったスピン分解 ARPES 測定の結果、2つの分散は明確にスピン偏極しており、波数の正負の符号でスピンの向きが反転していることがわかった。これらの結果は、2つのホール型バンドが Rashba 効果によって分裂したことを示している²⁾。

ホール型バンドの分散形状から Rashba 分裂の大きさを表すパラメータ α_R を見積ると、 $k_{//[001]}=0 \text{ \AA}^{-1}$ において $5.5 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}$ に達した。これは、これまで報告された典型的な巨大 Rashba 物質である BiAg 表面合金⁷⁾ や BiTeI⁸⁾ を超えるこれまで観測された最大の Rashba 分裂となる。このような異方的巨大 Rashba 分裂の起源は、1つの鏡面しか持たない低対称性 (C_{1h}) InAs(110) 基板上で、かつ面直方向に非対称な Bi 原子軌道を誘起するような大きくバックリングした表面原子構造を持つ Bi/InAs(110) 表面原子構造の特徴によるものであると考えられる⁹⁾。



中村拓人

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻木村研究室博士前期課程 1年

【略歴】

2015年3月宇部工業高等専門学校電気工学科卒業。2017年3月宇部工業高等専門学校専攻科生産システム工学専攻卒業。2017年4月より大阪大学大学院理学研究科物理学専攻所属。リーディング

大学院インタラクティブ物質科学・カデットプログラム履修生

【受賞のコメント】

この度は、このような名誉ある賞に選出いただき大変光栄に思っております。日ごろからご指導いただいております大坪嘉之助教、木村真一教授ならびに共同研究者の皆様にご心から感謝申し上げます。本賞を励みに、より一層研究に精進いたします。

JSR2018学生発表賞 第3分野

受賞者：川合蕉吾（発表番号：5C002）

題目：大開口数多層膜集光ミラーを用いた sub-10nm 集光システムの開発

講演者：川合蕉吾¹、松山智至¹、井上陽登¹、湯本博勝²、犬伏雄一²、小山貴久²、大坂泰斗³、大橋治彦²、矢橋牧名³、石川哲也³、山内和人¹

所属：¹大阪大学工学研究科、
²高輝度光科学研究センター、
³理化学研究所播磨研究所

1. 緒言

X線自由電子レーザー SACLA は高輝度・超短パルス・ほとんど完全な空間コヒーレンスというこれまでの X 線とは全く異なる性質を持つため、様々な科学分野で新境地を開拓しつつある。これらの優れた性能を持つ光源をより効率よく利用するためには、高度な集光技術が必要不可欠である。現在 SACLA には全反射 X 線ミラーを用いた $1 \mu\text{m}$ 集光システム¹⁾ と 50 nm 集光システム²⁾ が導入されている。我々は SACLA の性能をさらに向上させ、人類の発展へ貢献するため、集光径 10 nm 以下が達成可能な集光光学系（以降 sub-10nm 集光光学系）の開発を進めた。

2. sub-10nm 集光達成の為の戦略

sub-10nm 集光を実現するためには、非常に大きな開口数を持つ集光光学系が必要である。従来通りの全反射ミラーを利用した光学系では、臨界角の限界から sub-10nm 集光を達成することは困難である。この問題を解決するために、ブラッグ反射により集光を行う多層膜集光ミラーを採用した。多層膜を使用することで、大きな開口数かつ高い反射率で集光することが可能となる。しかし、大開口数の集光ミラーはその形状が非常に急峻であり、さらに、許容される形状誤差が 1 nm と非常に厳しい。高精度な形状修正法と形状計測法が必要となる。

以上の問題点を解決し、sub-10nm 集光を達成するために、我々は回折格子を用いたグレーチング干渉計で波面を計測し、ミラー形状を導出する方法を採用した。決定した形状誤差を基に、局所成膜技術 (Differential deposition法) により形状を修正、及び多層膜作製を行う戦略である。従って、グレーチング干渉計の検出精度及びシステムエラーの有無と、局所成膜による形状修正の精度を把握しておくことが重要なポイントである。

3. 波面計測法及び局所成膜法の精度

採用した波面計測法において、計測が正確に行えている

か、及び干渉計がシステムエラーを有しているかを検討した。波面計測の正確性は、多層膜ミラーの入射角を変化させた際に発散波面波上に発生するコマ収差に注目し、実験値と計算値を比較した。その結果、両者は非常に良い一致を示したことから、正確に波面を計測できることを確かめた。次に、干渉計のシステムエラーの有無について検討を行った。本干渉計は回折格子及び干渉縞を検出するためのX線カメラのみによって構成されている。この2つのデバイスがシステムエラーを与えるか調査した。回折格子では、格子面内上でX線照射させる位置を変化させることで測定波面の変化を調べた。その結果、波面は高い精度で一致し、システムエラーは発生しないと結論づけた。次に、X線カメラのシステムエラーについて調査を行った。2つの異なるカメラを用いて波面検出を行い、得られた2つの波面を比較した。その結果、得られた波面に無視できない差が見られた (Fig. 1)。この問題を解決するため、新しいX線カメラのキャリブレーション法を考案した。システムエラーを補正したところ、大きな差が見られた2つの波面が一致した (Fig. 2)。以上から、システムエラーのない正確な波面計測に成功した。

次に、局所成膜法の精度について調査した。多層膜集光ミラーとは別のガラス基板上に、実際の修正と同じ量の成膜を行い、この結果を可視光干渉計にて計測し成膜量を評

価した。その結果、1 nm以下の精度で成膜量を制御可能であるとの結論を得た。

4. 多層膜ミラー形状計測実験

実際に SACLA の EH5 に設置された sub-10nm 集光光学系にて多層膜ミラーの波面評価 ($E=9.1$ keV) を行い、形状修正の成否を確かめた。Fig. 3 に、形状修正前後の垂直集光ミラーの波面を示した。

修正前は2.6 rad (rms)であったのに対し、形状修正後は0.37 rad (rms)と大幅に改善が見られた。すなわち、形状修正の戦略が成功したことを意味する。

得られた結果から、現状のミラーでどの程度の集光径が達成可能であるかを、計算機シミュレーションによって確かめた (Fig. 4)。計算の結果、現在のミラー形状で5.99 nm(H) × 4.56 nm(V)の集光が達成可能であると分かった ($E=9.1$ keV)。

今後は、シングルショットで計測可能なビームプロファイリング法と精密ミラーアライメント法の開発を進め、この集光光学系を完成させたい。

参考文献

- 1) H. Yumoto *et al.*: Nat. photonics. **7**, 43 (2013).
- 2) H. Mimura *et al.*: Nat. Commun. **5**, 3539 (2014).

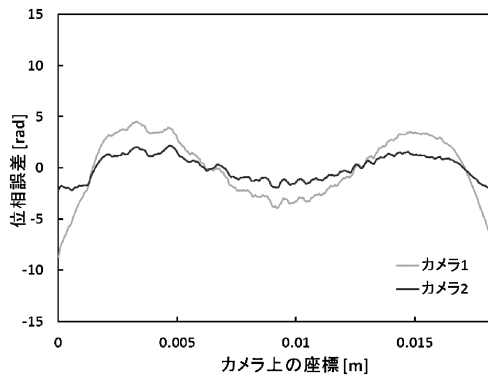


Fig. 1 2つのカメラを用いて計測された波面

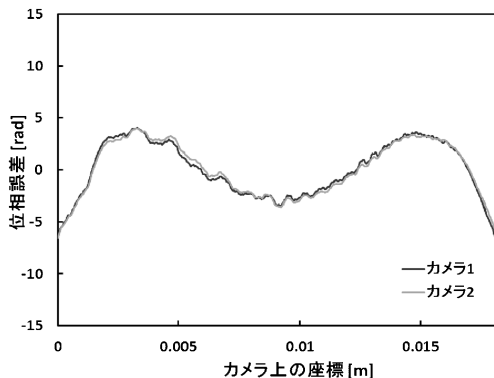


Fig. 2 カメラのシステムエラーを取り除いた後の波面

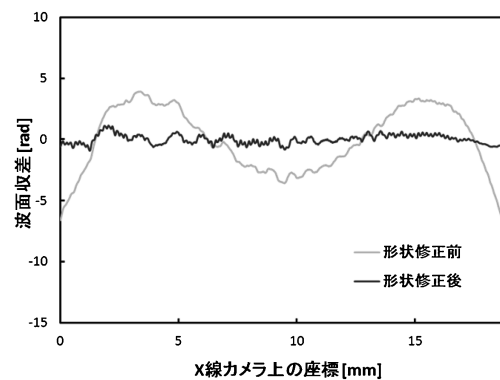


Fig. 3 多層膜ミラーの形状修正前後の波面

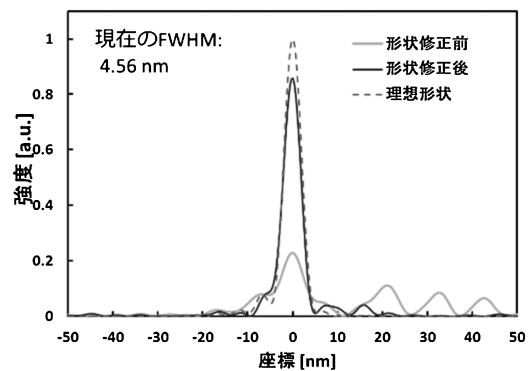


Fig. 4 計算によって得られた集光径



川合 蕉吾

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士課程前期2年

【略歴】

2016年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。同大学博士前期課程在籍

【受賞のコメント】

この度はJSR2018学生発表賞という荣誉ある賞を頂き、大変光栄に思っております。ご指導頂きました山内和人教授、松山智至助教ならびに多くのご助言を頂いた同研究室の井上陽登氏に、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

JSR2018学生発表賞 第3分野

受賞者：高橋孝輔（発表番号：9P110）

題目：SWAX法による脂質リポソームに対する糖の効果の検討

講演者：高橋孝輔¹，平井光博¹

所属：¹群馬大

1. 緒言

生体膜は主にタンパク質と脂質分子から構成されている。脂質の主要成分はリン脂質であり、水に分散させると、親水性頭部と疎水性尾部（炭化水素鎖）を持つ両親媒性分子であるため、疎水性尾部同士が対向するように自発的に会合し、ミセル構造や脂質二重層膜構造など多様な凝集構造を形成する。この中で、単一膜小胞を形成したものを単一膜ベシクル（リポソーム）と呼ぶ。リポソームは古くから生体膜の単純なモデルとして多くの研究がなされてきた。近年、リポソーム膜内、および内水層にそれぞれ脂溶性薬剤や水溶性薬剤が封入可能であること、生体適合性が高いことなどの有用性から、薬剤担体（Drug Delivery System (DDS)）としての生理学・薬学的研究や応用が盛んに行なわれている。しかし、DDSとしてのリポソームの応用の基盤となる、ナノスケールレベルでの構造学的な知見は乏しい。筆者の所属する研究室では、シンクロトロン放射光小角・高角X線散乱法（SR-SWAXS法）を用いると、DDSあるいは細胞モデルとしての脂質混合リポソームおよびタンパク質内包リポソームの構造特性や高分子混雑下での構造転移が詳細に解析可能であることを既に報告している^{1,2)}。そこで、本研究では、小分子混雑下のモデルとして、糖分子存在下でのリポソームの構造特性についてSR-SWAXS法を用いて検討した。低温・乾燥などの極限環境下において、生物では特定の糖類が多量に産生されることが知られており、また、糖分子のタンパク質や脂質膜に対する凍結・乾燥保護作用を利用して、二糖のSucroseがDDSリポソームの希釈溶媒として用いられることから、それらとの関連の解明が本研究の目的である。

2. 実験手法等

測定には、高エネルギー加速器研究機構PF BL10C分光器ならびに高輝度光科学研究センターSPring-8 BL40B2分光器を用い、小角・高角X線散乱（SWAXS）実験を行なった。観測 q 領域は、 0.003 \AA^{-1} – 2.1 \AA^{-1} であり、実空間で 2100 \AA – 3 \AA に相当し、リポソームの形状・サイズ分布から、脂質二重膜構造、脂質分子鎖のパッキング・揺らぎまでの構造情報を全て観測した。脂質リポソームの調製方法としては、リン脂質にDPPC、中性脂質にはCholesterolを用い、脂質混合系DPPC/Chol=1/0, 0.1, 0.2 [M/M]のSUV（単一膜リポソーム）を作成した。特に今回は、SUVの内水層にも外側（バルク）にも糖分子が存在するSUV（A）の場合と、SUVの外側にのみ糖分子を添加させたSUV（B）の場合の比較実験を行なった。（A）については、真空乾燥させた脂質膜に糖溶液（pH7.0）を加え、1日程度の水和膨潤の後、高出力超音波破碎によって、SUVを作成した。一方（B）については、乾燥させた脂質膜に10 mM HEPES Buffer（pH7.0）を加え、水和膨潤および高出力超音波破碎を経て、SUVを作成した後、X線散乱測定の前日に糖溶液を添加させた。（A）および（B）については、GlucoseおよびSucrose濃度は0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 (wt.%)となるように調製した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 [A] および [B] にSUVの外側（バルク水）にのみglucoseおよびsucroseを添加した場合の散乱関数 $I(q)$ の糖濃度変化（wt.%）を示す。[A] および [B] より、Glucose = 5 wt.%, Sucrose = 10 wt.%で $q = 0.18 \text{ (\AA}^{-1})$ 近傍にピークが出現することが分かる。これは、糖の添加前後で一枚膜のSUVから別の構造体に変化したことが考えられる。そこで、糖添加前のDPPC/Chol = 1/0.1のSUVについて、多分散性を考慮した多重殻モデルFitting散乱関数³⁾を用いて、膜構造およびサイズ分布、サイズ分布を決定した。次に、得られたSUVの膜構造パラメーターおよびサイズ分布を用いて、糖添加後の構造モデル散

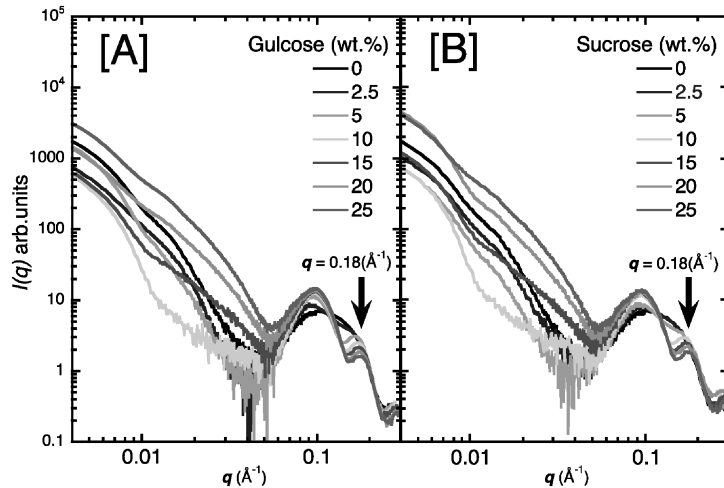


Fig. 1 SUVの散乱関数の糖濃度変化。[A] : SUVの外液に Glucose を添加, [B] : SUVの外液に Sucrose を添加。Glucose では5 wt.%で Sucrose では10 wt.%で $q=0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍にピークが現れる。

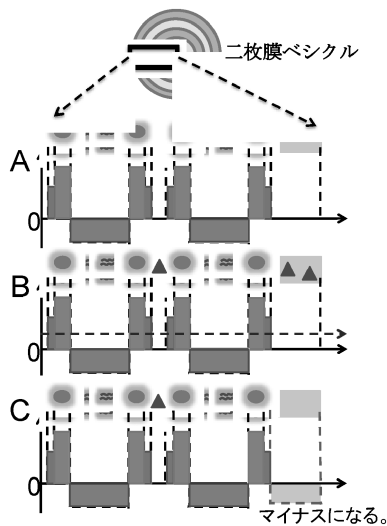


Fig. 2 理論散乱関数で想定した二枚膜ベシクル構造。Model-A : SUVの内水層および外側に糖分子が存在しない場合, Model-B : SUVの内水層と外側, さらに膜間に糖分子が存在する場合, Model-C : SUVの外側, 膜間に糖分子が存在するが, 内水層には存在しない場合。

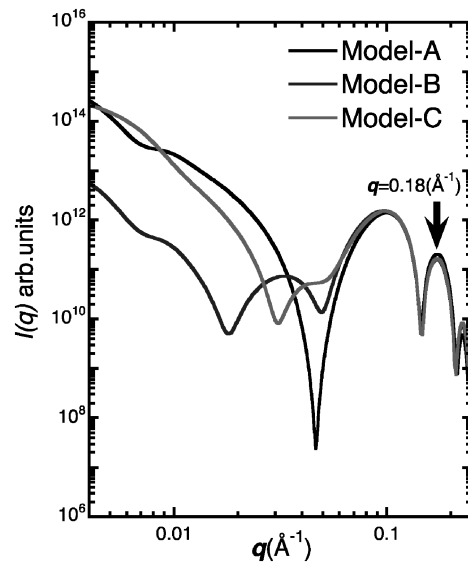


Fig. 3 Fig. 2のモデルの理論散乱関数 $I(q)$ 。Model-A, B, C 全てで二枚膜ベシクルに起因する $q=0.18 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍のピークが現れるが, 小角領域を含め, Model-C が実験散乱関数に最も類似。

乱関数を算出し, 実験散乱関数 $I(q)$ との比較を行なった。モデルを構築するに当たっては, SUVの一枚膜構造が糖分子添加によって二枚膜ベシクル構造をとったと考え, Shell数を12として, Fig. 2に示す異なる二枚膜ベシクルを構築し, 理論散乱曲線 $I(q)$ (Fig. 3)を算出した。Fig. 3に示すように, 二枚膜ベシクルの膜間距離の相関に起因するピークが $q=0.18 \text{ (\AA}^{-1})$ 近傍に現れ, Fig. 1に示した実験散乱曲線 $I(q)$ が定性的に再現できる。以上から, SUVの外側にのみ糖分子を添加した系では, SUVの内水層と外側(バルク水)との間に浸透圧差が生じ, 二枚膜ベシクルが生成されることが分かった。また, DPPCと混合させる Cholesterol濃度の増加に伴い, 二枚膜ベシクルへ転

移するときの糖濃度が上昇することが分かった。これらの構造転移が比較的低濃度の糖溶液で起きることから, DDSの保存・希釈液として糖溶液を用いる場合, 膜内外の浸透圧のバランスが重要であることを示唆している。現在, 脂質組成, 糖の種類, 濃度, 温度を変えたさらに詳細な測定を実施・計画中である。

参考文献

- 1) M. Hirai *et al.*: J. Phys. Chem. B **119**, 3398 (2015).
- 2) T. Onai and M. Hirai: J. Phys.: Conf. Ser. **247**, 012018 (2010).
- 3) M. Hirai *et al.*: Biophys. J. **85**, 1600 (2003).



高橋孝輔

群馬大学理工学部物質・生命理工学教育プログラム修士課程2年

【略歴】

2016年群馬大学工学部応用化学・生物化学科卒業，2016年群馬大学理工学部物質・生命理工学教育プログラム入学

【受賞のコメント】

この度は，JSR2018学生発表賞という荣誉ある賞に選出して頂きまして，大変光栄に存じます。賞とは全く無縁の学生生活でしたが，この賞を励みに自信を持ち，4月からの新しい環境でも挑戦して行きたいと思ひます。また，本研究を遂行するにあたり，PFでは清水伸隆准教授，五十嵐教之准教授，SPring8では太田昇研究員に大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

JSR2018学生発表賞 第3分野

受賞者：広瀬 真（発表番号：3A002）

題目：硬X線スペクトロタイコグラフィによる酸素吸蔵・放出材料の三次元価数識別ナノイメージング

講演者：広瀬真^{1,2}，石黒志²，下村啓^{1,2}，松井公佑^{2,3}，唯美津木^{2,3}，高橋幸生^{1,2}

所属：¹大阪大学工学研究科，²理研放射光センター，³名古屋大学理学研究科

固体触媒材料の多くは，構造や大きさ，酸化状態，ドメイン構造などが三次元的に不均一な微粒子の集合体である。これらの不均一性が複雑に折り重なった固体触媒の反応機構は捉えがたく，触媒性能の向上に必要な指針を得ることは容易ではない。触媒反応の詳細をよりよく知るために放射光施設では，旧来のX線吸収分光法による大量の粒子を対象としたマクロな分析を，X線顕微鏡を搭載した顕微分光による個々の粒子を対象としたマイクロな分析へと展開する潮流がある¹⁾。しかし，硬X線用の大開口レンズの作製という技術課題は依然として解決には至っておらず，バルク粒子内部の化学状態分布をナノスケール空間分解能で三次元観察することは困難である。

X線タイコグラフィは，複数枚のコヒーレントX線回

折パターンから，試料の複素透過関数を高空間分解能かつ広視野で可視化する走査型のレンズレスイメージング法である²⁾。元素の吸収端を含む複数の入射X線エネルギーを使うと，試料像に加えて空間分解XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) が得られるため，化学状態の二次元分布を可視化するX線スペクトロタイコグラフィへと拡張することができる。我々はバルク粒子の化学状態分布を観察するために，Kramers-Kronig Relation (KKR) を拘束条件に追加した反復的位相回復アルゴリズムを作成し，硬X線領域の微弱なXAFSを正確に再構成することを可能にした³⁾。さらに，Ptナノ粒子を酸素吸蔵・放出材料 $Ce_2Zr_2O_x$ (CZ, $7 \leq x \leq 8$) に担持させた自動車排ガス浄化触媒 Pt/CZ 粒子の二次元酸化状態分布を50 nmより優れた空間分解能で可視化し，酸素吸蔵過程において4種類の酸素拡散様式が存在することを示した⁴⁾。本研究の目的は，次のステップとして，硬X線スペクトロタイコグラフィ-Computed Tomography (CT) 測定によるPt/CZ粒子の三次元酸化状態分布の高分解能可視化である。

Fig. 1にSPRING-8 BL29XULにおいて行った硬X線スペクトロタイコグラフィ-CT測定の概念図を示す。酸化中途状態のPt/CZを2.5度間隔で150度まで回転させ，角度毎にCe-L₃吸収端を含む5.707-5.770 keVの間の28エネ

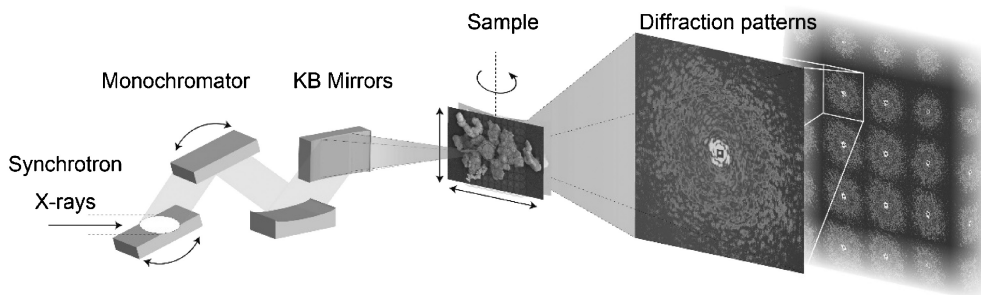


Fig. 1 硬X線スペクトロタイコグラフィ-CT測定の概念図

ルギーを利用した。Ce-L₃ 吸収端を利用することで、Ceの酸化状態分布を観察することができる。タイコグラフィ測定では、KBミラーによって二次元的に半値全幅500 nmに集光されたX線を入射プローブとして、8×8の走査点を400 nm間隔で二次元走査した。露光時間は0.5秒から4秒とし、5日間で10万枚を超える回折パターンを測定した。はじめに、KKR拘束を導入したePIE位相回復アルゴリズム³⁾を利用して、すべてのエネルギー、角度毎に試料の投影像を再構成した。次に、エネルギー毎にFiltered Back Projection法を利用して三次元吸収像および位相像を再構成し、三次元的に空間分解されたXAFSスペクトルを算出した。反応中間状態にあるPt/CZ粒子のXAFSスペクトルは、完全に酸化または還元されたPt/CZ粒子のXAFSスペクトルの線形結合で近似され⁵⁾、4ボクセル毎にスペクトルフィッティングを行うことでPt/CZ粒子の三次元価数像を導出した。ボクセルサイズは約14 nmである。

粒子表面は酸素を吸蔵したCe₄価に覆われていたが、粒子内部ではドメイン毎の反応性の違いを反映した複雑な酸化状態分布を呈しており、粒子中心付近であっても酸化されている領域とそうではない領域とが共存する様子が確認された。次に、三次元価数像についてヒストグラム解析を行うと、ほとんどすべての粒子についてCe_{3.5}価近傍にピークが存在していた。CZ粒子は酸化過程において準安定なCe_{3.5}価中間相を形成することが報告されており⁶⁾、その空間分布を可視化することにはじめて成功した。

現状では硬X線スペクトロタイコグラフィ-CTによって、バルク材料の化学状態分布を数10 nmの分解能で三次元観察するためには、5日程度の測定時間が必要である。将来的には高スループット三次元イメージング法の開発⁷⁾や次世代放射光源の実現によるコヒーレントフラックスの増大が相まって測定時間が大幅に短縮されれば、化学反応の時間発展を高空間分解能で三次元可視化することにも期

待が持てる。それと同時に、このような測定を通じて得られる膨大な多次元データ群から目的の情報を引き出すためには、データマイニングによる特徴量抽出等を行うことの重要性が高まることも予想される。先進的な測定と解析を両輪とした研究により、新規機能性材料の設計・開発が促進されるであろう。

参考文献

- 1) M. Tada *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 14910 (2011).
- 2) J. M. Rodenburg *et al.*: Phys. Rev. Lett. **98**, 034801 (2007).
- 3) M. Hirose *et al.*: Opt. Express **25**, 8593 (2017).
- 4) M. Hirose *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 1474 (2018).
- 5) N. Ishiguro *et al.*: ChemPhysChem **15**, 1563 (2014).
- 6) T. Sasaki *et al.*: J. Ceram. Soc. Japan **112**, 440 (2004).
- 7) 広瀬ら, 第31回日本放射光学会年会・放射光合同シンポジウム, つくば国際会議場, 2018年1月, 9P088.



広瀬 真

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士後期課程1年

【略歴】

2015年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2017年3月大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士前期課程修了。現在、同博士後期課程に在籍。日本学術振興会特別研究員

(DC1)。

【受賞のコメント】

名誉あるJSR2018学生発表賞に選出して頂き、大変光栄に思っております。日頃より研究をご指導頂いている高橋幸生准教授、山内和人教授、遠藤勝義教授に心より感謝申し上げます。また、共に研究に取り組んでいる下村啓氏、東野嵩也氏にも深く感謝申し上げます。共同研究者である石黒志博士、松井公佑助教、唯美津木教授には、試料調製やデータの解釈について大変お世話になりました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、今後も研究に邁進して参ります。