

第35回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR2022)学生発表賞審査結果について

第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR2022)
組織委員長 小嗣真人(東京理科大学)

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35回年会・合同シンポ(JSR2022)では、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5名で学生発表賞選考委員会を組織し、49名の審査員によるのべ272件(発表件数68件、発表あたり4人の審査員で審査)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35回年会・合同シンポ(JSR2022)では学生発表賞対象講演の申込数が68件ありました。今年度はオンライン化に伴って、ショートプレゼンと個別のディスカッションを組合わせた研究発表に対して審査を行いました。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：18件、ポスター発表：9件

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

口頭発表：17件、ポスター発表：8件

第3分野 加速器装置・イメージングなど

口頭発表：5件、ポスター発表：11件

合計件数

JSR2022：68件(JSR2021：70件、JSR2020：99件、JSR2019：108件、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7名の方々に学生発表賞を授与することに決定しました。受賞者の皆様が、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。

【JSR2022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：8PB01S

氏名(所属)：上松英司(東北大院工)

演題：タイコグラフィ-XAFS法によるLi過剰岩塩型バナジウム酸化物粒子の微細組織・化学状態イメージング

発表番号：8B204S

氏名(所属)：田中優人(大阪大学)

演題：結像型X線顕微鏡を用いた波動伝搬ベースの位相イメージング

発表番号：9C303S

氏名(所属)：村本雄太(名大院理/物国セ)

演題：ゴム-金属接着層のCu K端CT-XAFSイメージング

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

発表番号：8A401S

氏名(所属)：川口海周(東大物性研)

演題：時間・スピン・角度分解光電子分光装置の開発とスピン偏極表面状態の光励起ダイナミクス観測

発表番号：7A105S

氏名（所属）：山村涼介（広島大学院理）

演題：軟 X 線発光分光を使用した液体エタノールの水素結合構造の温度依存性についての理論的・実験的解析

第3分野 加速器装置・イメージングなど

発表番号：9B102S

氏名（所属）：井上陽登（大阪大学）

演題：形状可変ミラーを用いた X 線 sub-5 nm 集光システムの開発

発表番号：9PS04S

氏名（所属）：上松航太（名古屋大学）

演題：単結晶圧電素子を用いた形状可変ミラーの開発

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。

JSR2022学生発表賞 第1分野

受賞者：上松英司（発表者番号：8PB01S）

題目：タイコグラフィ-XAFS法によるLi過剰岩塩型バナジウム酸化物粒子の微細構造・化学状態イメージング

講演者：上松英司^{1,2,3}、石黒 志^{2,3,4}、阿部真樹^{1,2,3}、高澤駿太郎^{1,2,3}、戸塚 務^{1,2,3}、姜 正敏^{2,3}、小沼 樹⁵、藪内直明⁵、高橋幸生^{2,3,4}

所属：¹東北大学大学院工学研究科、²理化学研究所放射光科学研究センター、³東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、⁴東北大学多元物質科学研究所、⁵横浜国立大学大学院工学研究院

1. 緒言

メカニカルミリング法（以下、MM法と称す）による合成は、アモルファスや準安定相の形成、粒子のナノサイズ化が可能な手法である。近年、MM法による合成は Li_2O 、 LiVO_2 、 Li_3NbO_4 、 LiMnO_2 といった酸化物同士の混合による準安定なLi過剰岩塩型酸化物正極活性物質粒子の合成手法として注目されている^{1,2)}。MM法は物理的混合であるため、ドメイン構造、空隙といった微細構造、ならびに価数、組成および軌道対称性といった化学状態の不均一性を潜在的に粒子内部に有する。そのような正極活性物質粒子は、 Li^+ 脱離/挿入反応の進行または停滞しやすい領域が分布する不均一な反応性を有すると予想される。しかし、MM法により合成される粒子の不均一な微細構造・化学状態と反応性との関係性の多くは未解明である。その関係性を明らかにするためには、合成直後および Li^+ 脱離/挿入反応後における微細構造・化学状態のイメージングが必要である。タイコグラフィ-XAFS法は、厚い粒子内部までの微細構造・化学状態を数10 nmの空間分解能で観察可能な顕微分光法である²⁾。本研究では、タイコグラフィ-XAFS法を用いてMM法による合成直後および Li^+ 脱離反応後のLi過剰岩塩型酸化物粒子の微細構造・化学状態イメージングを行なった。

2. タイコグラフィ-XAFS計測

試料として、 $0.25\text{Li}_2\text{O}-0.75\text{LiVO}_2$ の組成比でMM法合成した直後のもの（以下、As-MMと称す）と、合成後に化学的 Li^+ 脱離処理を行って半充電状態を模擬したもの（以下、 Li^+ 脱離後と称す）の2種類の条件における試料の粒子を複数個計測した。標準試料として LiVO_2 粒子、 LiVO_3 粒子も計測した。タイコグラフィ-XAFS計測はSPring-8 BL29XULにて行なった。回折強度パターンはV-K吸収端近傍5420–5560 eVの各X線エネルギーにて取得した。各回折強度パターンに位相回復計算を実行し、空間分解XAFSスペクトルおよび位相像を再構成した。そしてV価数、V原子の軌道対称性および $(\text{Li}+\text{O})/\text{V}$ 原

子数比をそれぞれ反映する吸収端エネルギー位置、pre-edgeピーク強度および位相/エッジジャンプ比を抽出した。

3. As-MMと Li^+ 脱離処理後の化学状態分布

Fig. 1に、As-MMおよび Li^+ 脱離後の各粒子の吸収端エネルギー位置の分布を示す。吸収端エネルギー位置はV価数が高いほど高エネルギー側にシフトする。Fig. 1(a)に示すようにAs-MMにおいて粒子毎および粒子内部での不均一なV価数分布が観察された。特に、Fig. 1(a)中拡大図の領域において表面近傍で V^{5+} 寄りであり、内部に向かって V^{3+} 寄りとなる勾配がみられた。この勾配は合成の段階で表面から酸化が生じていたことを示唆する。次にFig. 1(b)に示す Li^+ 脱離後の粒子において粒子毎および粒子内部で異なるV価数分布が存在した。Fig. 1(b)中拡大図で示した粒子において、 V^{5+} 寄りの領域は粒子の部分的な領域で留まっていた。このことは Li^+ 脱離反応が粒子の一部でしか生じていないことを示唆する。As-MMの試料の表面近傍に V^{5+} 寄り領域が見られたことから、化学的 Li^+ 脱離処理の前からVが酸化していた領域の周辺で、 Li^+ 脱離反応が阻害されていることが考えられる。

4. まとめと展望

MM法により合成された $0.25\text{Li}_2\text{O}-0.75\text{LiVO}_2$ 二元系酸化物のV価数、 $(\text{Li}+\text{O})/\text{V}$ 原子数比およびV原子軌道対

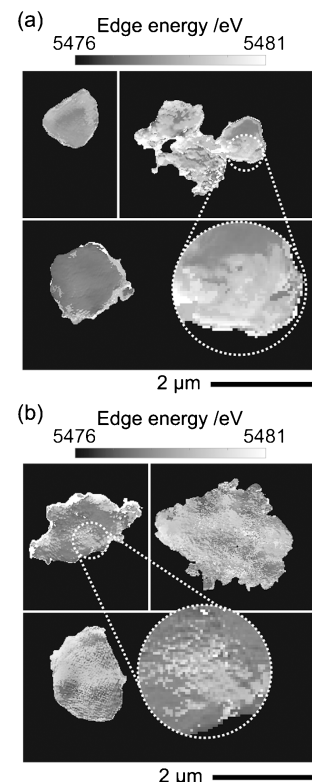


Fig. 1 V-K吸収端エネルギー位置の分布。(a)As-MM (b) Li^+ 脱離後。点線の円領域は3倍拡大図。

称性といった化学状態をそれぞれ反映する分布のイメージングを行なった。その結果、As-MM および Li⁺ 脱離後の粒子毎に異なる化学状態分布が観察された。今後、粒子内のドメイン構造のどこが、どのように反応性と関係しているのかについて検討を行う。具体的には、反応性の高いドメインは V 価数、V の軌道対称性および (Li+O)/V 原子数比といった化学状態について共通の特徴を有すると予想される。そこでドメイン構造と反応性との関係性の検討するために、データ科学的アプローチによりピクセル毎の化学状態の特徴をグループ分けすることで、ドメイン構造の可視化に取り組む。

参考文献

- 1) M. Nakajima *et al.*: Chem. Mater. **29**, 6927 (2017).
- 2) J. Lee *et al.*: Adv. Energy Mater. **11**, 1 (2021).
- 3) H. Uematsu *et al.*: J. Phys. Chem. Lett. **130**, 5781 (2021).

JSR2022学生発表賞 第1分野

受賞者：田中優人 (8B204S)

題目：結像型 X 線顕微鏡を用いた波動伝搬ベースの位相イメージング

講演者：田中優人¹、松山智至^{2,1}、井上陽登¹、山田純平^{3,1}、木村隆志⁴、志村まり⁵、香村芳樹³、矢橋牧名³、石川哲也³、山内和人¹

所属：¹阪大工、²名大工、³理研、⁴東大物性研、⁵国立国際医研セ

結像型 X 線顕微鏡は、試料の内部構造を非侵襲的かつ高空間分解能でリアルタイム観察できるという点で優れている。我々は本顕微鏡の結像光学系として、Advanced Kirkpatrick-Baez (AKB) ミラー¹⁾を開発している。楕円・双曲形状からなる一次元 Wolter ミラーを直交直列に配置した光学系であり、高効率かつ色収差のない結像を実現できる。これまでに AKB ミラーに基づいた結像型 X 線顕微鏡を構築し、50 nm 線幅の観察や、高空間分解能な X 線吸収微細構造 (XAFS) イメージングに成功している²⁾。

しかし、X 線が試料を透過した際の吸収コントラストを取得する本顕微鏡では、薄い試料や軽元素からなる試料、さらには 15 keV 以上の硬 X 線を用いた場合など、吸収コントラストが著しく低くなる条件下では明瞭な像の取得が難しい。一方で、X 線が試料を透過した際に生じる位相シフトは吸収に比べ 10~1000 倍程度大きいことから、位相コントラスト像を取得できれば高感度なイメージングが行える。

また、試料の位相コントラスト像を得ることはもう一つ大きな意義がある。AKB ミラー光学系は、フレネルゾーンプレートのような理想的な薄レンズ光学系に比べ像面湾曲収差が大きく、これにより視野が制限されているという問題がある。吸収量に加えて位相コントラスト像を得



上松英司

東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻博士前期課程 2 年

【略歴】

2020 年 3 月東北大学工学部材料科学総合学科学卒業 2020 年 4 月同大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻入学

【受賞のコメント】

この度は栄えある JSR2022 学生発表賞に選出していただき、心より光栄に存じます。日々、御指導御鞭撻いただいている高橋幸生教授、石黒志助教、姜正敏助教、そして試料を御提供いただいた藪内直明教授、小沼樹氏に厚く御礼申し上げます。また、共に放射光実験に取り組んでいた阿部真樹氏、高澤駿太郎氏、戸塚務氏にも感謝申し上げます。この受賞を励みに、今後も研究活動に精進していきたいと思っております。

ることで結像面の複素波動場が決定できれば、像面湾曲収差によって生じる像のデフォーカスを波動伝搬計算により補正することが可能となり、顕微鏡の視野を拡大できる。

上記の目的を達成すべく、本研究では波動伝搬ベースの位相イメージング法に注目した。本手法では、平面波照明下の結像顕微鏡において試料を光軸方向に走査し、異なるデフォーカス位置におけるコヒーレント結像イメージを複数枚撮影する。これら結像イメージを満足する複素波動場を、反復的位相回復計算³⁾により再構成する。得られた複素波動場を利用することで、ベストフォーカス位置の位相コントラスト像が得られる。

実証実験を SPring-8 BL29XU EH2 にて行った (光子エネルギー: 14.5 keV)。結像光学系は、Wolter ミラー (I 型および III 型) に基づく全反射 AKB ミラー (NA: 1.0×10^{-3}) を用いた⁴⁾。試料として、Ta 製テストチャート (最小構造 50 nm, 厚み 500 nm)、直径 6 μm のポリス

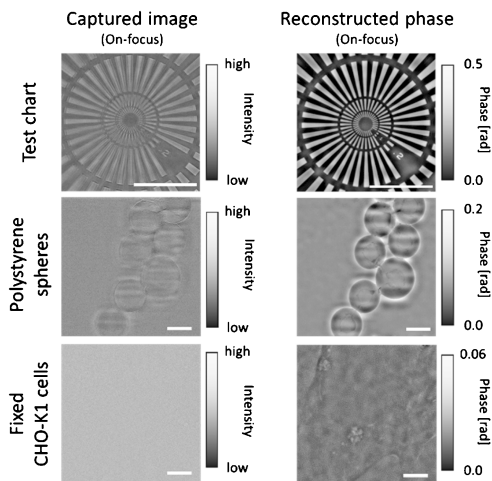


Fig. 1 位相イメージングの結果。スケールバー: 5 μm 。

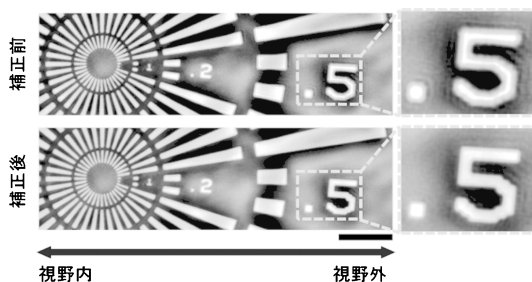


Fig. 2 像面湾曲補正前後の波動場の位相分布の比較。スケールバー：2 μm 。

チレン球、および固定 CHO-K1 (Chinese Hamster Ovary) 細胞を準備した。各試料の異なるデフォーカス位置におけるコヒーレント結像イメージをそれぞれ5枚ずつ撮影した。得られた結像イメージに対して反復的位相回復計算を適用した結果、撮影画像と比較して明瞭な位相コントラスト像がそれぞれ得られた (Fig. 1)。さらに、位相イメージングにより決定した複素波動場を用い、像面湾曲収差を推定した。推定された像面湾曲収差に基づき、複素波動場をフォーカス位置まで局所的に波動伝搬させることで、像面湾曲補正を試みた。その結果、補正前と比較して、視野外においてもフォーカスの合った像が得られていることを確認した (Fig. 2)。

以上のように、波動伝搬ベースの位相イメージング法により明瞭な位相コントラスト像を獲得するだけでなく、像面湾曲を補正することで顕微鏡の実効的な視野を拡大する

ことにも成功した。本手法が、結像型 X 線顕微鏡を用いた弱位相物体の高感度なイメージングや、視野を拡大することによる大試料の顕微 CT 観察などに応用されることが期待される。

参考文献

- 1) R. Kodama *et al.*: Opt. Lett. **21**, 1321 (1996).
- 2) S. Matsuyama *et al.*: Sci. Rep. **7**, 46358 (2017).
- 3) G. R. Brady *et al.*: Opt. Express **14**, 474 (2006).
- 4) J. Yamada *et al.*: Optica **7**, 367 (2020).



田中優人

大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻
博士前期課程 1 年

【略歴】

2021年3月大阪大学工学部応用自然科学学科卒業。2021年4月大阪大学大学院工学研究科物理学系専攻博士前期課程に入学。

【受賞のコメント】

この度は名誉ある JSR2022 学生発表賞に選出していただき、大変光栄に思っております。日々、研究をご指導いただいております松山智至准教授、山内和人教授に心より感謝申し上げます。理化学研究所の石川哲也センター長、矢橋牧名グループディレクター、山田純平研究員をはじめ、本研究にご協力いただきましたすべての皆様に感謝申し上げます。日々の研究において数多くのご助言を頂いております井上陽登氏に御礼申し上げます。今回の受賞を励みとし、今後もより一層研究に精進して参ります。

JSR2022 学生発表賞 第 1 分野

受賞者：村本雄太 (発表番号：9C303S)
 題目：ゴム-金属接着層の Cu K 端 CT-XAFS イメージング
 講演者：村本雄太¹、松井公佑¹、宇留賀朋哉²、
 鹿久保隆志³、網野直也³、Dinh Duy TAI⁴、
 Hieu Chi DAM⁴、唯美津木¹
 所属：¹名大院理/物国セ、²JASRI/SPring-8、³横浜ゴム株式会社、⁴北陸先端大知識系

1. 緒言

自動車用タイヤなどに代表されるゴム製品の多くは、ゴム、金属、有機繊維等の材料の複合体である。ゴム-金属間の接着は、ゴム製品の強度や耐久性に関連するが、高温多湿の環境下、経年により接着性が低下することが知られており、接着・老化反応の機構解明が求められている。光電子分光や電子顕微鏡による観察を基に、接着反応に関連する化学種が議論されており、ゴム中に含まれる硫黄を介し、プラス (Cu-Zn 合金) めっきされた金属ワイヤーが硫化反応することで、多数の化学種を含む不均質な多層膜が形成されることが知られている。本研究では、コンピュー

タートモグラフィ XAFS (CT-XAFS) 法により、老化の各過程におけるゴム-金属接着層の Cu の化学状態分布を非破壊で三次元可視化することを検討した。

2. 実験

ゴム材料の CT-XAFS 計測は、SPring-8 BL36XU ビームラインにて行った。プラス粒子を担持、加熱処理したゴム試料を準備し、これをポリイミドチューブ内に固定して X 線光路上に配置した。X 線イメージングユニットにより、Cu K 端 XANES 領域でエネルギーをスキャンしながら試料透過像を得て (I 画像)、この計測を試料の回転角方向に繰り返した。試料を光学系より退避させた状態で入射 X 線像 (I_0 画像) を得て、 I 画像と I_0 画像より試料の X 線吸収係数 (μt 画像) を算出した。エネルギー方向に掃引した μt 画像の三次元マトリクスからは試料の各位置における XANES スペクトルが得られ、各 XANES スペクトルをプラス (0 価)、Cu₂S (1 価)、CuS (2 価) の標準試料の線形結合 (eq. 1) によってフィッティング解析を行った。各成分の量を算出して、それらのパラメータを三次元再構成計算し、試料のモルフォロジー (a_0) とプラス、Cu₂S、CuS の分布 (b_1, b_2, b_3) に関する三次元像を得た。

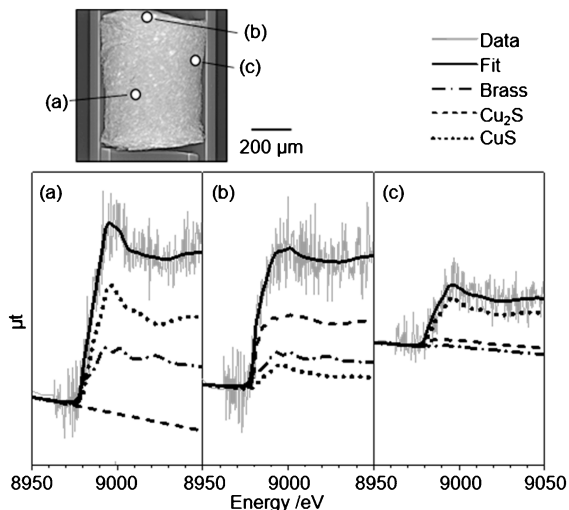


Fig. 1 ポリイミドチューブ内に固定したブラス粉担持ゴム材料の X 線吸収係数画像の $1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$ の領域より抽出した Cu K 端 XANES スペクトルと 3 種類の標準試料の線形結合フィッティング解析の例。

$$\mu t = a_0 + a_1 \times (E - E_0) + b_1 \times I_{\text{brass}} + b_2 \times I_{\text{Cu}_2\text{S}} + b_3 \times I_{\text{CuS}} \quad (\text{eq. 1})$$

(a_0, a_1 : バックグラウンド, E : X 線エネルギー,
 E_0 : Cu K 端エネルギー (8979 eV)

$I_{\text{brass}}, I_{\text{Cu}_2\text{S}}, I_{\text{CuS}}$: ブラス, Cu_2S , CuS の標準スペクトル)

3. 結果と考察

Fig. 1 にブラス粉を含むゴム試料の μt 画像より抽出した Cu K 端 XANES スペクトル ($1.3 \mu\text{m} \times 1.3 \mu\text{m}$ 領域) と 3 種類の標準試料 (ブラス, Cu_2S , CuS) の線形結合フィッティングの結果を示す。フィッティング解析では、3 種類の標準試料の線形結合で測定したスペクトルを再現することができ、ゴム材料内の Cu の化学状態は考慮した 3 種類の化学種の密度や組成の違いで表現できることを確認した。ランダムに抽出した 3 か所の XANES スペクトルでは、試料内の Cu 密度の違いによるエッジジャンプ強度の違いや、Cu の化学状態の違いに起因する XANES スペクトル形状の違いが観察された。

次に、CT-XAFS データから三次元再構成したゴム試料のモルフォロジー像と、ブラス, Cu_2S , CuS の密度の分布に関する三次元像を示す (Fig. 2)。ゴム中にブラス粉

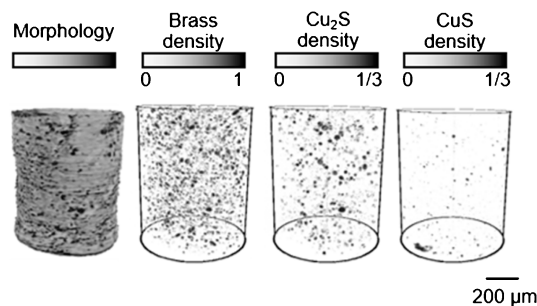


Fig. 2 CT-XAFS 解析により得られたブラス粉担持ゴム材料のモルフォロジー像 (XANES バックグラウンド) と試料内のブラス, Cu_2S , CuS の 3 次元分布画像。

が空間的に孤立し分散している様子が観察され、1 箇の Cu_2S , 2 箇の CuS が生成している様子も可視化された。相互の三次元マッピングの重ね合わせから、ブラスだけが存在し硫化種が存在しない箇所や、ブラスと 1 箇の Cu_2S が共存する箇所、硫化が更に進んだ 2 箇の CuS のドメインが生成している箇所も見られ、ブラス粉の硫化の反応性は、ゴム試料中で大きく異なることが示唆された。

4. まとめと今後の展望

ゴム材料の CT-XAFS 計測により、ゴム-金属接着層を構成する化学種の三次元分布を非破壊で可視化することに初めて成功した。データマイニングを活用した可視化データの解析を進め、材料内の反応や老化などの複雑な挙動の理解に繋がりたいと考えている。



村本雄太

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 博士前期課程 2 年

【略歴】

2020 年 3 月名古屋大学理学部化学科卒業, 2020 年 4 月同大学大学院理学研究科物質理学専攻 (化学系) 入学。

【受賞のコメント】

学生発表賞に選出いただき、大変光栄に存じます。日頃よりご指導いただいております唯美津木教授, 松井公佑講師, ならびに共同研究者である北陸先端大の Hieu Chi Dam 教授, 横浜ゴム株式会社の網野直也様, 鹿久保隆志様, JASRI/SPring-8 の宇留賀朋哉様, そして SPring-8 BL36XU での実験にご協力いただいた皆様方にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

JSR2022学生発表賞 第2分野

受賞者：川口海周（発表番号：8A401S）

題目：時間・スピン・角度分解光電子分光装置の開発とスピン偏極表面状態の光励起ダイナミクス観測

講演者：川口海周¹，黒田健太¹，福島優斗¹，田中宏明¹，原沢あゆみ¹，飯盛拓嗣¹，趙 智剛¹，谷 峻太郎¹，K. A. Kokh²，O. E. Tereshenko²，木村昭夫³，矢治光一郎⁴，辛 埴⁵，小森文夫¹，小林洋平¹，近藤 猛¹

所属：¹東大物性研，²ノヴォシビルスク大，³広大院先進理，⁴物材機構，⁵東大特別教授室

1. 緒言

スピン・角度分解光電子分光（SARPES）は、固体における占有電子状態のエネルギー・運動量の情報に加えて、そのスピン偏極状態までを明らかにする強力な実験手法である¹⁾。さらに、SARPESとポンプ・プローブ法を組み合わせた時間・スピン・角度分解光電子分光（tr-SARPES）実験ができれば、運動量空間における超高速なキャリア・スピンドイナミクスの観測が可能となり、トポロジカル物質やスピンバレー物質などにおける新しい光学応答が明らかになると期待できる。しかしながら、時間分解とスピン分解測定を両立させるには、技術的な困難が存在する。ポンプ光で非占有状態に光励起される電子は少数であり、そのダイナミクスを検出効率の低いスピン分解測定²⁾で追跡するには、より高い光強度で光電子数を稼がなければならない。一方で、ブリルアンゾーンをカバーする幅広い運動量空間で測定するためには従来利用されてきた6 eV レーザーと比較してより高いエネルギーの光を得られる高次高調波が必要となる。しかし、その発生には一般的に kHz クラスの低繰り返し光源が必要であるため、スピン分解測定に必要な光強度にするとスペースチャージ

効果が増強されてしまい、本質的なスペクトルが得られなくなる³⁾。本研究では、これらの問題点を克服し、全ブリルアンゾーン測定を可能とする tr-SARPES 装置の開発を行った。

2. tr-SARPES 装置の開発

パルス光源でスペースチャージを克服するためには光の繰り返し数を増やす必要がある。しかし、これまで高調波光源で使用されていた Ti:Sapphire レーザーではトータルパワーが足りないために、高繰り返しにしつつ十分なパルスエネルギーを確保することができなかった。そこで、高繰り返し（1 MHz）にしても高いパルスエネルギーを確保できる大強度 Yb: fiber レーザーを tr-SARPES のポンプ・プローブ光源として取り入れた。プローブ光には Xe ガス中で高調波発生させた 10.7 eV パルスレーザー⁴⁾を用いている。また、磁性薄膜 Fe(001)-p(1×1)O をターゲットとする超低速電子線回折（VLEED）型のスピン検出器を備えた SARPES アナライザ⁵⁾を用いて、高効率なスピン分解測定を行う。レーザー光源およびアナライザが共に高効率性を備えることで、非占有スピン偏極バンドとその超高速ダイナミクスの観測に十分なスピン・光電子シグナルが得られる tr-SARPES 装置が完成した。また、プローブ光が 10.7 eV という高い光エネルギーなため、様々な物質で全ブリルアンゾーンをカバーする測定が可能となったことが大きな強みとなる。装置開発に際しては、分光器と真空ビームラインを新たに構築し、10.7 eV レーザーを安定化させたことも重要なポイントである（Fig. 1）。

3. 測定結果と考察

開発した tr-SARPES 装置を用いて、トポロジカル絶縁体 Sb₂Te₃ を対象に測定を行った。非占有側に位置するト

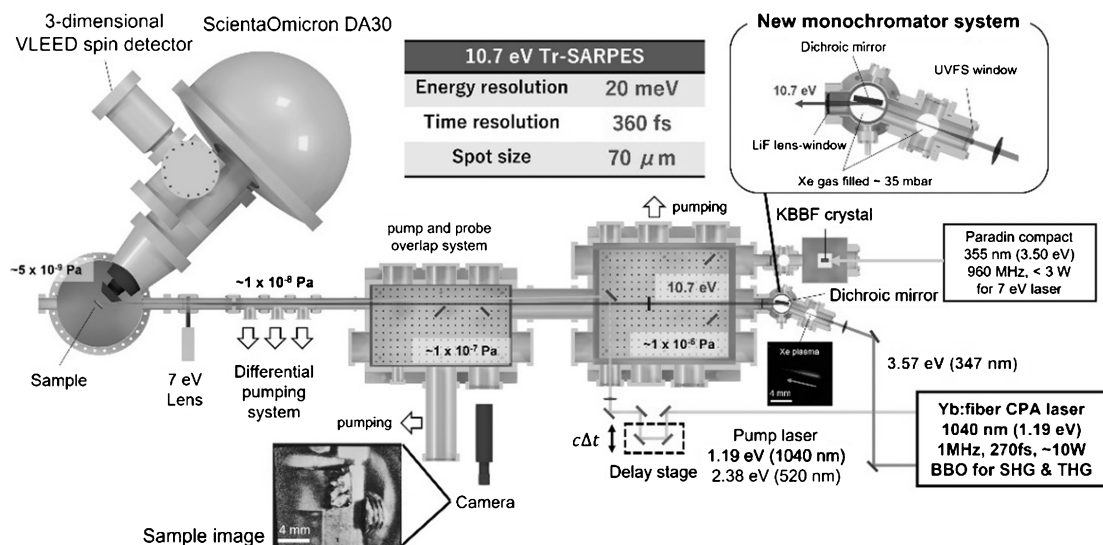


Fig. 1 開発した tr-SARPES 装置の全体像と分解能。

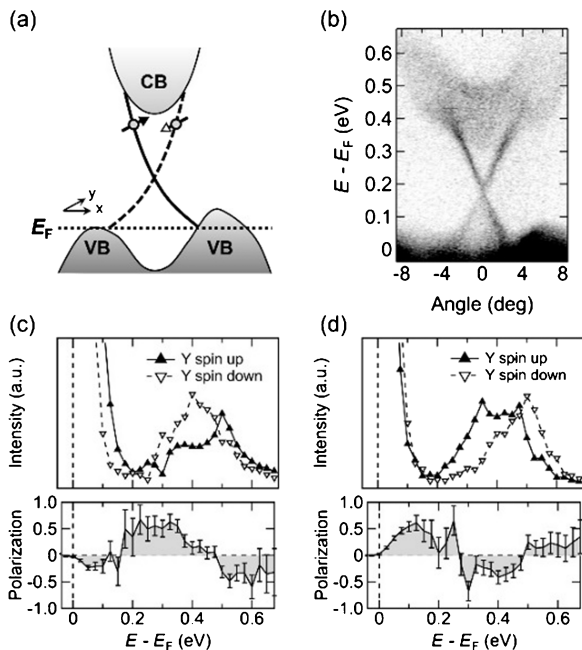


Fig. 2 (a)tr-SARPES 測定イメージ。(b)ポンプ後500 fs 後の時間分解 ARPES 像。(c, d)それぞれ(b)の-3, +3 度におけるスピン分解エネルギースペクトル。

ポロジカルディラック分散 (**Fig. 2-(a)**) に対して、そのスピン偏極状態を観測した例はこれまでなかった。我々の時間分解 ARPES 像からは、トポロジカル表面状態に特徴的なディラックコーンバンドが明瞭に観測された (**Fig. 2-(b)**)。さらに、光励起後の tr-SARPES 測定を行うことで、ディラック点のエネルギーを境にスピンのヘリシティが切り替わるディラックコーン特有のスピン偏極構造の観察に成功した (**Fig. 2-(c, d)**)。これらの結果は、これまで tr-SARPES を実現する上で課題とされてきた測定効率について、我々の装置が克服したことを実証する。

4. 今後の展望

開発した tr-SARPES 装置を用いることで、今回観測したトポロジカル表面状態だけでなく、スピンバレー物質などの様々な物質系に対する tr-SARPES 測定が行えるようになった。これは、10.7 eV による広範囲な運動量空間観測、および 1 MHz 高繰り返し光源によりスペースチャージ問題を克服した測定から達成できる。今後は、スピン軌道に由来する物質系や磁性体のスピンダイナミクスについて、バンド描像に基づいた視点から研究を行っていく。

【参考文献】

- 1) T. Okuda and A. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021002 (2013).
- 2) T. Okuda: J. Phys. Condens. Matter **29**, 483001 (2017).
- 3) L. P. Oloff *et al.*: J. Appl. Phys. **119**, 225106 (2016).
- 4) Z. Zhao *et al.*: Opt. Exp. **25**, 13517 (2017).
- 5) K. Yaji *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **87**, 053111 (2016).



川口海周

東京大学物性研究所

【略歴】

2017年3月千葉大学理学部先進科学プログラム物理学コース卒業。2019年3月東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修士課程修了。現在、同博士課程に在籍中。物性研究所所属。笹川科学研究助成者。

【受賞のコメント】

この度は、栄誉ある学生発表賞に選出いただきましたことを大変光栄に思います。日頃よりご指導いただいている近藤猛准教授、黒田健太元助教（現在、広島大学准教授）、そして共同研究いただいております小林洋平教授、谷峻太郎助教、また本研究に関わったすべての皆様に心より感謝いたします。今回の受賞を励みに、今後もより一層研究に邁進していきたいと思っております。

JSR2022学生発表賞 第2分野

受賞者：山村涼介（発表番号：7A105S）

題目：軟X線発光分光を使用した液体エタノールの水素結合構造の温度依存性についての理論的・実験的解析

講演者：山村涼介¹、山添康介^{2,3}、宮脇 淳^{2,3}、原田慈久^{2,3}、高橋 修⁴

所属：¹広島大学院理学研究科化学専攻、²東京大学ISSP、³東京大学放射光分野融合国際卓越拠点、⁴広島大学院先進理工系科学研究科基礎化学プログラム

1. 緒言

水などの水素結合性を持った物質の液体構造については長年議論的となってきた。エタノール (CH₃CH₂OH)

は固体において鎖が連なるようにヒドロキシル基同士で水素結合をした構造をとる¹⁾。一方で液体状態のエタノールの構造については様々な研究がされているが、その水素結合構造について直接的に観察した報告はない。本研究では水素結合に対して敏感である軟X線発光分光法 (XES) を使用して、エタノール溶液の温度依存のスペクトルをとることで液体状態のエタノールの水素結合構造を明らかにした。

2. 実験と計算方法

実験は SPring-8 BL07LSU HORNET Station で行われた。実験の温度は241, 312 K の2点で行われた。励起光は550 eV でこれは非共鳴の領域である。計算は古典的分子動力学 (MD) 計算で1000分子単位のエタノールをシミュレーションし、240~340 K の構造を作成した。その後

古典的 MD の構造から100個の17分子エタノールクラスターをピックアップし、その構造に対してコアホール状態のダイナミクスも加味して XES スペクトルの計算を行った。

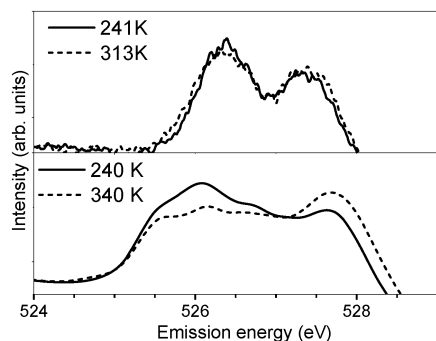


Fig. 1 実験（上）と計算（下）の XES スペクトル。

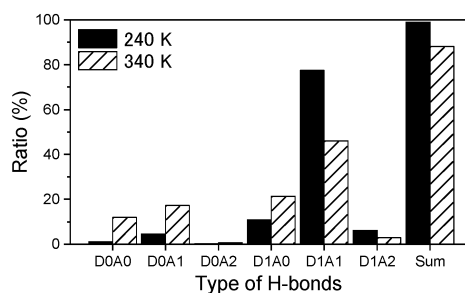


Fig. 2 水素構造局所解析。DmAn の m と n はそれぞれ水素供与数と受容数。

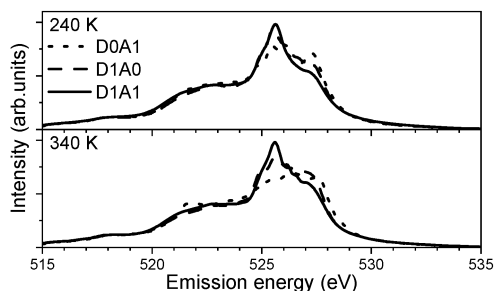


Fig. 3 D0A1 (dash), D1A0 (dot), D1A1 (solid) における XES スペクトル。

3. 結果と考察

Fig. 1 は実験と計算の XES スペクトルである。実験・計算共に温度の上昇に伴い低エネルギー側のピークが減少し、高エネルギー側のピークが増加している様子が見られる。このことより計算の構造は実験の構造をうまく再現できていると仮定し MD の構造解析を行った。Fig. 2 は水素結合局所構造解析についての結果である。DmAn の m と n はそれぞれ水素供与数と受容数を示す。また水素結合の有無の定義は Wernet の定義²⁾を適用した。温度の上昇に伴い D1A1 の構造が大きく減っている。Fig. 3 はそれぞれの水素結合局所構造からの XES スペクトルである。D1A1 の XES スペクトルは240, 340 K 各温度において低エネルギー側に大きなピークを持っている。よってエタノールは液体状態において D1A1 の状態を基本構造として持ち、温度の上昇に伴いそれが壊れていくと考えられる³⁾。

以上の結果より実験と計算を組み合わせることで液体状態のエタノールの水素結合構造を XES によってとらえることに成功したといえる。

参考文献

- 1) P. G. Jönsson: Acta Cryst. B **32**, 232 (1976).
- 2) P. Wernet *et. al.*: Science **304**, 995 (2004).
- 3) R. Yamamura *et. al.*: J. Phys. Chem. (2022) in press.



山村 涼介

広島大学院理学研究科博士課程後期化学専攻

【略歴】

2017年広島大学総合科学部総合科学科卒業。2019年広島大学院理学研究科博士課程前期化学専攻修了。2019年より同博士課程後期に在籍。

【受賞のコメント】

この度は JSR2022 学生発表賞に選んでいただき大変光栄に思います。日頃よりご指導いただいている高橋修准教授、実験のデータの測定を行っていただいた東京大学の原田慈久教授、JASRI の山添康介様、QST の宮脇淳様や日頃研究に協力してくださる方々にこの場を借りて厚くお礼を申し上げます。

JSR2022学生発表賞 第3分野

受賞者：井上陽登（発表番号：9B102S）

題目：形状可変ミラーを用いた X 線 sub-5 nm 集光システムの開発

講演者：井上陽登¹，松山智至^{2,1}，田中優人¹，伊藤篤輝¹，一井愛雄³，山田純平^{4,1}，佐野泰久¹，香村芳樹⁴，矢橋牧名⁴，石川哲也⁴，山内和人¹

所属：¹大阪大学，²名古屋大学，³ジェイテックコーポレーション，⁴理化学研究所

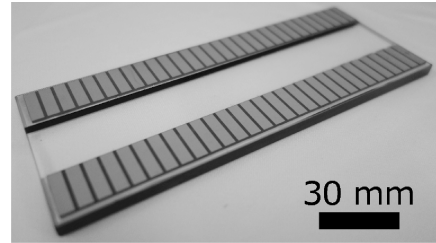


Fig. 1 圧電素子駆動型形状可変ミラー。150×60×5 mm のガラス基板の表裏面に計 4 枚の圧電素子板が張り付けられている。素子を30分割するように、Cr の薄膜が電極として作製されている。

1. 導入

Super Photon Ring 8 GeV (SPring-8) をはじめとする第三世代放射光施設は、高い輝度と空間コヒーレンスを有する X 線を供給でき、試料の元素分布や内部構造をナノスケールの空間分解能で可視化することに成功している。更に、近年登場した SPring-8 Angstrom Compact free-electron LAsEr (SACLA) などの X 線自由電子レーザー (XFEL: X-ray Free-Electron Laser) 施設は、超高ピーク輝度かつ空間的にほぼフルコヒーレントな極短パルス X 線の形成に成功しており、物質の損傷や振動を無視した真の構造解析が実証されている。このような優れた X 線光源を集光することで、X 線領域の非線形光学現象¹や、蛋白質分子の無損傷解析²。高感度かつ高空間分解能なコヒーレント回折イメージング³など、様々な分野の科学・技術の発展が実現している。我々はこれらの分野を進展させるために、X 線ミラーを用いて X 線をサイズ 5 nm 以下に集光する光学システムの開発に挑戦している。

しかし、X 線ミラーの表面形状に求められる精度は厳しく、特にサイズ 5 nm 以下を目指した場合、0.5 nm PV の精度が必要とされる。これは従来の形状加工・修正技術では達成が困難なオーダーである。そこで、ミラー基板に圧電素子を張り付けた形状可変ミラーを開発し、これまでに確立した X 線波面計測手法と組み合わせることで、リアルタイムに形状修正可能な集光システムの構築を目指した。

2. 形状可変ミラー

形状修正システムとして、圧電素子駆動型形状可変ミラーを導入した⁴ (Fig. 1)。ミラー基板の表裏面に圧電素子が張り付けられたバイモルフ構造である。圧電素子に電圧を印加すると、素子が伸縮し、基板に任意の曲げモーメントが加えられ、ミラーの表面形状が変化する。圧電素子表面に、細かく分割された電極を作製し、各電極に加える電圧量を制御することで、自由に変形させることができる。有限要素法シミュレーションにより、設計した形状可変ミラーの性能を評価したところ、ミラー加工技術の精度とされる 2 nm PV の形状誤差に関して、6.5 周期までの三角関数に対応できることが分かった。

3. 放射光実験

SPring-8 BL29XU EH4 (1 km ビームライン) にて X 線 sub-5 nm 集光実験を行った。X 線エネルギーは 20 keV とした。集光の安定性を向上させるために、双凸形状、楕円凹形状を有する 2 枚のミラーを組み合わせ、Wolter ミラー (III 型) に基づく集光光学系を構築した⁵。形状可変ミラーは、特に必要精度の高い楕円形状側に採用した。形状誤差を決定するために、グレーチング干渉計に基づく X 線波面計測法を用いた⁶。

はじめに計測された光学系の波面収差は 60 rad PV であった (Fig. 2 点線)。この結果を元に形状可変ミラーの各電極に印加する電圧量を計算し、修正を実施した。その結果 1.2 rad PV まで改善し、回折限界条件を満たすことに成功した (Fig. 2 実線)。波動光学計算により集光プロファイルを見積もったところ、半値全幅で 4.2 nm を達成していることを確認した (Fig. 3)。また、形状可変ミラーの時間

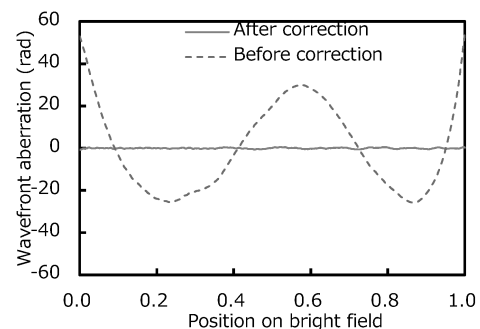


Fig. 2 形状修正の前後に計測された波面収差値。

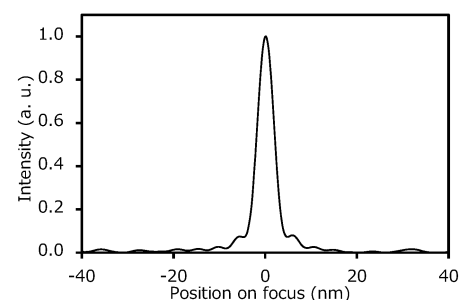


Fig. 3 形状修正後の波面収差を元に波動光学計算により求めたビームプロファイル。

安定性を評価するために、7時間経過前後の波面収差値を計測したところ、ほとんど一致した。以上より、形状可変ミラーを取り入れることで、高い安定性のもと、回折限界条件を満たしつつX線をサイズ5 nm以下に集光できた。

参考文献

- 1) K. Tamasaku *et al.*: Nat. Photon. **8**, 313 (2014).
- 2) H. N. Chapman *et al.*: Nature **470**, 73 (2011).
- 3) H. Öztürk *et al.*: Optica **5**, 601 (2018).
- 4) Y. Ichii *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **90**, 021702 (2019).
- 5) J. Yamada *et al.*: Opt. Express **27**, 3429 (2019).
- 6) S. Matsuyama *et al.*: Opt. Express **20**, 24977 (2012).



井上陽登

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3年

【略歴】

2017年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2019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)。SACLA 大学院生研究支援プログラム生。

【受賞のコメント】

JSR2022学生発表賞に選出いただき、大変光栄に思います。日頃からご指導頂いている、山内和人教授、松山智至准教授に心から感謝申し上げます。理化学研究所の石川哲也センター長、矢橋牧名グループディレクター、山田純平研究員をはじめとして、本研究に関わり頂いた全ての皆様に感謝申し上げます。日々、共に研究に取り組んでいる田中優人氏、伊藤篤輝氏にも深く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、今後も研究に精進してまいります。

JSR2022学生発表賞 第3分野

受賞者：上松航太（発表番号：9PS04S）

題目：単結晶圧電素子を用いた形状可変ミラーの開発

講演者：上松航太¹，中林荘太¹，松山智至^{1,2}

所属：¹名古屋大学工学研究科，²大阪大学工学研究科

1. 緒言

結像型X線顕微鏡は、試料の内部構造を非破壊・高分解能に観察・分析できるため、その高性能化が期待されている。高性能化(特に高分解能化)のために重要なことは、結像レンズ・ミラーの高精度化であるが、これら光学素子の作製精度はすでに限界に達しつつあり、これ以上の精度向上は非常に困難である。本研究では、変形可能なミラー(形状可変ミラー)を使用し、in-situに形状を修正することで、この問題の解決を目指している。

先行研究¹⁾では、圧電セラミックスであるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を用いたバイモルフタイプの形状可変ミラーが提案されており、圧電素子に印加する電圧を制御することによってミラーを任意の形状に変形できることが報告されている。一方でこれまでの形状可変ミラーの変形機構は、ミラー表面に対して平行方向の圧電セラミックスの変形を利用していた。ミラーの曲率を直接制御していたため、高い空間周波数の形状を制御できないという欠点があった。またPZTの問題点として、時間経過とともに変位が変化するドリフト現象、電圧と変位に対するヒステリシスなどが挙げられる。これはPZTセラミックスが多数のグレインとドメインを持つことが要因と考えられる。

そこで、本研究ではこれらの問題点を解決するため、単結晶圧電素子を用いた新変形機構の形状可変ミラーの開発に挑戦した。

2. 形状可変ミラーの作製

アクチュエータとして単結晶圧電素子であるニオブ酸リチウム(LN)を採用した。このLN基板は同時にミラー基板も兼ねる。変形機構として、反射面に垂直な圧電素子の変形を利用することで、従来よりも高空間周波数形状まで制御することを狙った。

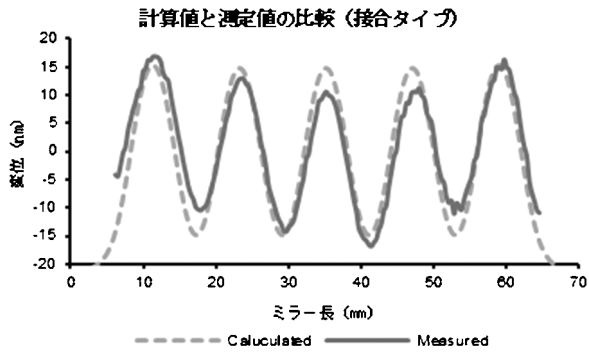
形状可変ミラーの構造として2種類を提案した。2枚のLN基板を貼り合わせ、対称構造とすることで熱安定性に優れ、積層構造による変位量の増加が見込める接合タイプと、1枚のLN基板のみを使ったシンプルかつ作製が容易なシングルタイプである。形状可変ミラーの作製に先立ち、有限要素法を用いたミラーの変形シミュレーションを行い、ミラーの構造を最適化した。

3. フィゾー干渉計を用いた形状測定

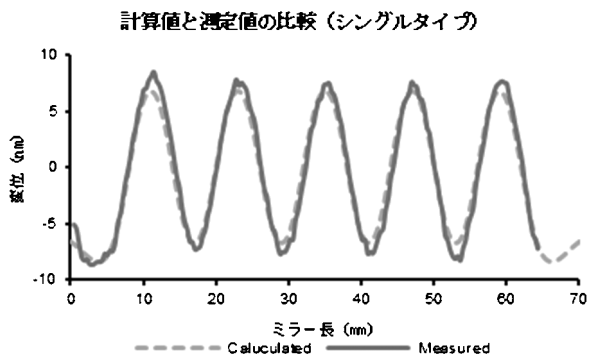
試作したミラーに対しフィゾー干渉計を用いた形状測定を行った。100 Vから500 Vの電圧を印加し変位-電圧の線形性を確認した。接合タイプ、シングルタイプともに線形性が確認され、変位量はそれぞれ27 pm/V、14 pm/Vであった。10 nmの範囲で制御可能な空間波長は少なくとも12.7 nmであり、従来に比べ2倍以上の高空間周波数の形状制御に成功した。形状測定結果を有限要素シミュレーション結果と比較したところ、両者とも良い精度で一致した。(Fig. 1)

4. X線グレーチング干渉計を用いた形状測定

SPring-8 (BL29XU EH3)において、X線グレーチング干渉計を用いた波面計測を実施した。接合タイプ、シングルタイプともに線形性、応答関数を測定し、変位量は31 pm/V、14 pm/Vであった。また、アンジュレータ



(a)



(b)

Fig. 1 変形特性の評価。(a)接合タイプ(b)シングルタイプ。

ビームラインのフルパワーでの X 線照射をテストしたところ、LN 結晶表面には損傷はなく、形状可変ミラーは正常に動作した。

5. 結言

本研究では、単結晶圧電素子を用いた新変形機構の形状可変ミラーを開発した。従来の形状可変ミラーでは制御不可能な高空間周波数の形状制御に成功し、シミュレーション結果と良い精度で一致した。また高強度 X 線照射下においても形状可変ミラーの正常な動作が確認された。

今後の展望として、本研究で作製した形状可変ミラーを X 線顕微鏡に組み込み、これを精密に制御することで、超高分解能 X 線顕微鏡の実現に挑戦したい。

参考文献

- 1) S. Matsuyama *et al.*: Sci. Rep. **6**, 24801 (2016).



上松航太

名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻修士課程 1 年

【略歴】

2021年名古屋大学工学部物理工学科卒業。2021年名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻入学。

【受賞のコメント】

この度は、栄誉ある賞を頂き大変光栄に思います。学会を運営していただいた皆様、聴講して下さった皆様に深く感謝いたします。また、日頃からご指導いただいている松山智至准教授、並びに共同研究者の皆様方にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。この度の受賞を励みに今後もより一層研究活動に精進したいと思います。