

# 光ビームプラットフォーム シンポジウム2019

主催： 光ビームプラットフォーム

協賛： 日本放射光学会、日本化学会、SPring-8利用推進協議会

日時： 2019年3月1日（月） 13:00 ~ 17:45

会場： 秋葉原UDX 4階 Gallery

(東京都千代田区外神田4丁目14-1)



SAGA-LS



JASRI/SPring-8



兵庫県立大  
ニュースバル



阪大レーザー研



立命館大SR



AichiSR

AichiSR



東京理科大  
FEL-TUS



KEK-PF

## プログラム

### シンポジウム講演会（会場：秋葉原 UDX 4F Gallery）

13:00～13:10 開会の辞、来賓ご挨拶

13:10～13:50 【招待講演 1】 硬X線 XAFS のデータベース

北海道大学教授 朝倉 清高

13:50～14:30 【招待講演 2】 光電子分光のデータベース・標準化動向

－ NIMS データプラットフォームセンターにおける計測データの自動収集と機械可読化の取り組みの紹介 －

物質・材料研究機構 材料データプラットフォームセンター

副センター長 吉川 英樹

### 14:30～17:00 プラットフォームの活動報告

O-1 硬 X 線 XAFS ビームラインでのラウンドロビン実験

KEK 物質構造科学研究所 木村 正雄

O-2 硬X線光電子分光 (HAXPES) における基礎データの整備に向けた取組

あいちシンクロトロン光センター 渡辺 義夫

O-3 軟 X 線ラウンドロビン

立命館大学 SR センター 太田 俊明

O-4 小角散乱ラウンドロビンの検討状況・今後の計画

JASRI 産業利用推進室 廣沢 一郎

### 17:00～17:45 ポスターセッション、相談会併設

(F : 施設紹介、P : 共用事例・技術報告等)

F-1 [SAGA-LS] SAGA-Light Source の現状

P-1 SAGA-LS ビームライン BL11 における XAFS 測定の高度化

[SAGA-LS] 瀬戸山寛之、河本正秀、岡島敏浩

F-2 [SPring-8] SPring-8 産業分野の利用制度と利用技術

P-2 SPring-8 産業利用ビームラインの機器と事例

JASRI 産業利用推進室

F-3 [NewSUBARU] ニュースバル放射光施設における産業支援

P-31 汎用性の高い産業用分析ビームラインの実現と運用

[SALLC] 長谷川孝行、上村雅治、栗根徹、深田昇、福島整、[兵庫県立大] 神田一浩

P-32 波長可変・偏光ガンマ線ビームライン

[兵庫県立大] 宮本修治・橋本 智・天野 壮

F-4 [阪大レーザー研] 光学材料データベースシステム

P-4 パルスレーザーを用いた時間分解分光計測

[阪大レーザー研] 猿倉 信彦

F-5 [立命館大 SR] 立命館大学 SR センターの現状

P-5 軟 X 線溶液 XAFS 法を用いた in situ / operando 測定への応用

[立命館大] 家路豊成

F-6 [AichiSR] あいちシンクロトロン光センターの概要

P-6 あいちシンクロトロン光センターの現状と施設連携促進に向けた取り組み

[科学技術交流財団] 上原 康, 池野 成裕, 渡辺 義夫, 竹田 美和

F-7 [東京理科大 FEL-TUS] 赤外自由電子レーザー研究センター

P-7 赤外自由電子レーザー照射による強誘電体前駆体膜の分解

長谷川将太<sup>1</sup>、中嶋宇史<sup>1,2</sup>、藤岡隼<sup>1</sup>、橋爪洋一郎<sup>1</sup>、今井貴之<sup>1</sup>、  
築山光一<sup>1</sup>、岡村総一郎<sup>1</sup>、<sup>1</sup>東京理科大学、<sup>2</sup>JST さきがけ

F-8 [KEK-PF] フォトンファクトリー (PF) における産業利用

P-8 フォトンファクトリーのマルチスケール X 線顕微分光と共用事例

[KEK 物構研] 武市泰男, 木村正雄

17:45~19:30 交流会 (会場:秋葉原 UDX 4F Next-2)

## XAFS データベース

朝倉清高

北海道大学触媒科学研究所

X-ray Absorption Fine Structure(XAFS)は、非晶質を含む様々な物質の吸収原子周辺の局所構造を得ることができる。1970年代放射光が利用されるようになると、非晶質、溶液、表面、触媒、不純物の構造が多数調べられるようになった。[1] こうした中で、XAFS データベースが作られ始めた。1989年触媒便覧に XAFS データがまとめられ、[2]表 1 に掲げるインターネット版データベースが作られつつある。[3]

まず、我々はどのようにしてデータベースが必要なのかを考えてみよう。データベースが必要とされる最大の理由は、未知サンプルと既知のスペクトルを比較し、未知サンプルの同定に使うことであろう。また、構造の分かった物質のスペクトルを系統的に分析して、有益な情報を得たり、将来発展する人工知能を用いた深層学習により、有用な概念を引き出したりする際に使われるようになるだろう。

次にデータベースはどうあるべきか考えてみよう。データはさまざまな元素に対して大量にあるべきである。そしてデータは高い信頼性をもつべきであろう。最も信頼できるのは、自ら測定したものであろうが、効率が悪い。信頼性の高いデータをオープンにし、サンプルの素性や測定条件を示すメタデータが付属して、誰にでも理解できることも重要である。

北海道大学触媒科学研究所は大学共同利用・共同研究拠点として、XAFS データベースの構築と公開を進めている。原則誰でも利用できるデータベースであり、ボランティアベースで誰でもデータを登録することができる。メタデータとしても最低限のものを入力できるようになっている。一方、信頼性に関しては次の方策をたてた。横軸の信頼性は標準物質を同時に測定し、対象データとともに標準データを登録する。標準データの横軸を他のデータに付随した標準データと比較して、横軸を校正する。縦軸の信頼性は、同じ物質を多数の測定者が測定し、もっとも一致したデータを真のデータと判断する多数決の原理を採用している。すなわち、1人の権威者より 100人の素人がとったデータを優先するという原則である。このデータベースの問題点はデータの数が少ないことである。現在全元素を対象としたデータベースでやっと 200 を超えたところである。これは、ひとえにボランティアベースで手動入力によるところが大きい。極力負担を減らしたが、高い目的意識を要求しているからである。ではどうするか？ 一つの解決法としては、測定したデータを自動収集することであろう。幸い XAFS は放射光が必要なため、放射光施設ごとにデータを蓄える気になれば、容易にデータを蓄えることができる。あとは、セキュリティを高くし、データのフォーマットとメタデータの統一を進めればよい。そして、あるタイミングで公開する。アカデミアでは、論文公表とともに、論文に関連したデータを公開すればよい。あるいは 10 年な

ど期間を区切って公開するルールを作ってはどうか？ ここで議論を必要とするのは、このルールを作ることもそうであるが、データの所有権は誰にあるのかという根本的な問いかけである。またデータを登録するインセンティブはなんなのか？ データの名前、フォーマットはどうすべきかを考える必要がある。しかし、まずは全放射光施設が協力し、データベースを作り、公開する方向で議論をスタートするべきと思う。[4] 多難であるが、今やることで、10年、20年にきっと必要なシステムになっていると思う。

**Table 1** Available XAFS databases (as of Dec. 31, 2017)

Database	URL	Features
F.W. Lytle database	<a href="http://ixs.iit.edu/database/">http://ixs.iit.edu/database/</a>	Text format with periodic table interface All data obtained by F.W. Lytle 19,307 records covering 74 elements
CARS	<a href="http://cars.uchicago.edu/xaslib/search">http://cars.uchicago.edu/xaslib/search</a>	Text (XDI) format with periodic table interface and graphical output of spectra (Newville et al., 2015) 171 records covering 13 elements Measured at the Advanced Photon Source, SSRL, and National Synchrotron Light Source Includes suites (tagging-related spectra) and user ratings
SPring-8 BL14	<a href="https://sp8dr.spring8.or.jp/portal/dspace">https://sp8dr.spring8.or.jp/portal/dspace</a>	Only available to SPring-8 users 725 records Compressed text file (ZIP) format with metadata that contains vendor and lot number
European Synchrotron Radiation Facility, ID21 group	<a href="http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID21/php.html">http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/XNP/ID21/php.html</a>	Sulphur database 41 (inorganic) and 26 (organic) records for S compounds Graphical output, but text format is available User name is included
Photon Factory	<a href="https://pfxafs.kek.jp/xafsdata/list.php">https://pfxafs.kek.jp/xafsdata/list.php</a>	Direct deposition and open source under the approval of owner. 48 records.
Hokkaido University ICAT and JXS	<a href="https://www.cat.hokudai.ac.jp/catdb/index.php?action=xafs_login_form&amp;opnid=2">https://www.cat.hokudai.ac.jp/catdb/index.php?action=xafs_login_form&amp;opnid=2</a>	209 records and 24 elements Text format with metadata Includes user name, beam line, and facility Open access, but data uploading is restricted to users with ID and password

#### Reference

- 1 Y. Iwasawa, K. Asakura, M. Tada, XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces. Editor, Springer Nature, 2016.
- 2 触媒便覧 触媒学会編 講談社、2008
- 3 K. Asakura, H. Abe, M. Kimura, Journal of Synchrotron Radiation 2018, 25, 967-971 doi:10.1107/S1600577518006963.
- 4 本年9月に施設のXAFS担当者とユーザが集まり議論をした。



# 光電子分光の データベース・標準化動向

## NIMSデータプラットフォームセンターにおける計測データの 自動収集と機械可読化の取り組みの紹介

統合型材料開発・情報基盤部門(MaDIS)  
材料データプラットフォームセンター 材料データ解析グループ  
吉川 英樹



国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
National Institute for Materials Science

1

## オーストラリアLa Trobe大学におけるXPSのスペクトルデータベース

登録データの品質をデータ提供者以外の専門家が担保する

- ・スペクトルデータの品質は、Directorがチェックする
- ・文献に載っているスペクトルとその関連スペクトルを扱う
- ・パスエネルギーを系統的に変えたスペクトルデータを揃える

Director: Dr. Paul J. Pigram

### XPSSurfA

The Online Collaborative  
Surface Analysis Database

XPSSurfA is a database of XPS spectra made freely available to the wider surface analysis community. It is an initiative led by the Centre for Materials and Surface Science (CMSS) at La Trobe University, and brings together researchers from the Australian and International communities in a virtual collaboration space.



122  
Materials

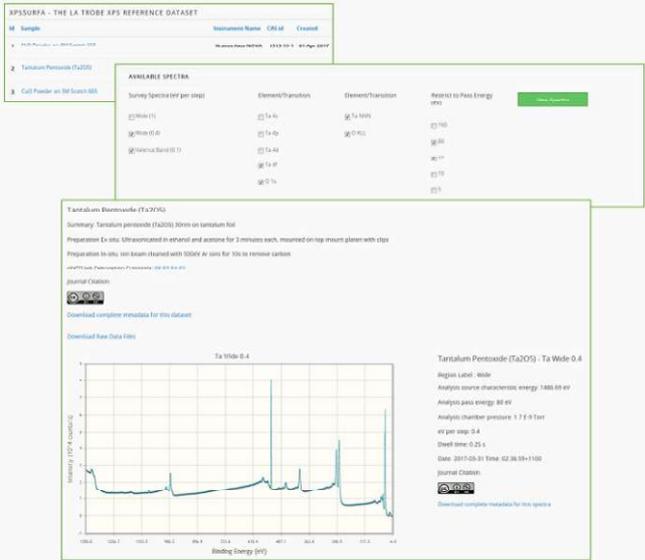


1740  
Spectra

<https://cmsshub.latrobe.edu.au/xpsdatabase>

2

Open Access	XPSSurfA is an Open Access resource committed to easily facilitating surface analysis research. All records and data files in the database are covered under a Creative Commons Attribution Non-Commercial (CC BY-NC) 4.0 International License.
Interact	With XPSSurfA you can choose which records you want to view, and what information within the record is most important to your research. View, rescale and analyse the spectra, all within your browser window.
Rich Metadata	Every record in the database is described by rich metadata, so you know exactly how materials were prepared and how the data was collected.
Download	Download any data file in the database to view, reuse, compare and publish alongside your research with appropriate attribution.
Acknowledge	Simply acknowledge the database, cite the publication and the license, and publish any data from XPSSurfA alongside your own!
Cite	How to cite the database: A.J. Barlow, R.T. Jones, A.I. McDonald, and P.J. Pigram XPSSurfA: An Open Collaborative XPS Data Repository using the CMSShub Platform Surface and Interface Analysis, pp. 1-14 (2018) DOI: 10.1002/sia.6417
Collaborate	Join the <a href="#">discussion forum</a> , talk about your data and your research, gain insight from others, contribute to the CMSShub and grow your collaborative research network!



<https://cmsshub.latrobe.edu.au/xpsdatabase>

Supported by



3

## 登録するスペクトルデータの品質に対する考え方

### (1) 登録データの品質をデータ提供者以外の専門家が判断する

例：XPSSurfA

長所：データの品質を高いレベルで維持し易い

短所：データの記録数があまり伸びない  
データの登録作業が自動化できない

### (2) 登録データの品質をデータ提供者からのメタデータの情報を元にユーザーが判断する

長所：データの記録数を伸ばし易い  
データの登録作業が自動化できる

短所：データの品質が（登録時点では）データ提供者からの情報のみに依存する  
長所/短所：失敗データの記録も可，ラウンドロビテストの（専門家の判断が入らない）生データの記録も可



NIMS材料データプラットフォームセンターにおける  
研究所内の実験データ収集の考え方

4

# 機械可読性を高める計測データのメタ情報抽出ツールの公開プラットフォーム



ダウンロードサイト

<https://www.nims.go.jp/MaDIS/about/M-DaC.html>

AIや機械学習で利用しやすい計測データの創出・蓄積・共有をより効率的に、より簡便に

## 変換 ~Convert~

- 機械固有のバイナリーデータから人間可読かつ相互運用・再利用可能なデータへ
- 計測データのスペクトルなどによる可視化

## 抽出 ~Extract~

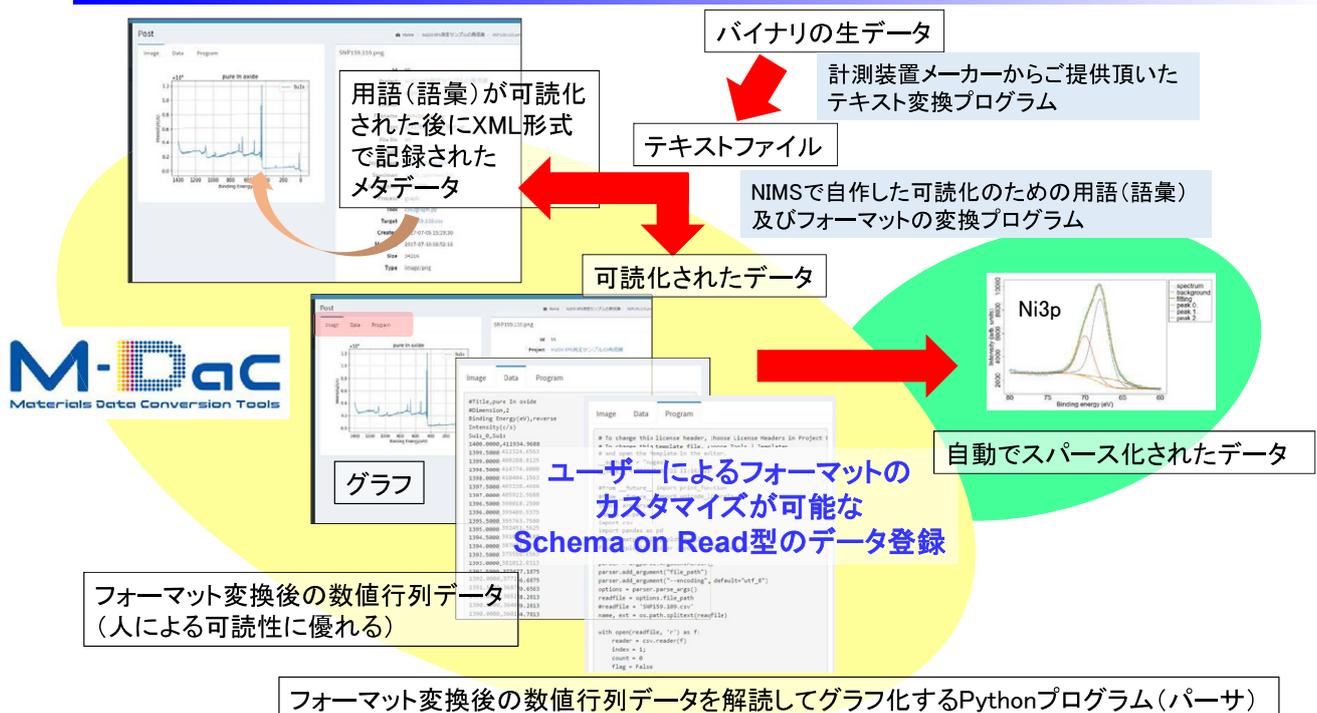
- 再現測定などに必須となる最小限度の計測条件を「主要パラメータ」として抽出
- 計測装置独自の用語を一般的な用語に共通化した主要パラメータの再定義

## 出力 ~XML Output~

- メタ情報を付与した主要パラメータのXML形式の出力

5

## 実験装置が出力するデータの可読化と高付加価値化のXPSでの実例



6

## 硬 X 線 XAFS ビームラインでのラウンドロビン実験

君島堅一<sup>1</sup>, 池野成裕<sup>2, †</sup>, 内山智貴<sup>3, §</sup>, 瀬戸山寛之<sup>4</sup>, 渡辺剛<sup>3</sup>,  
阿部仁<sup>1</sup>, 岡島敏浩<sup>4</sup>, 〇木村正雄<sup>1</sup>, 竹田美和<sup>2</sup>, 廣沢一郎<sup>3</sup>, 渡辺義夫<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>KEK-IMSS-PF, <sup>2</sup>AichiSR, <sup>3</sup>JASRI, <sup>4</sup>SAGA-LS, (現所属)<sup>†</sup>大林組, <sup>§</sup>京大  
masao.kimura@kek.jp

国内の放射光利用をより活性化するには、施設連携によるユーザーに使いやすい環境の提供がかかせない。我々は光ビームプラットフォーム事業の一環として、国内の放射光施設間でラウンドロビン(RR)実験を実施している<sup>[1]</sup>。RRの中で最初に取りこんでいる硬X線XAFSについて、比較的高エネルギー側までの測定が可能な4施設(PF, AichiSR, SPring-8, SAGA-LS)の硬X線XAFS測定用ビームライン(BL)の結果を中心に報告する。

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)は試料の化学状態や局所構造について元素選択的にかつ試料の状態や雰囲気の高い自由度が高い条件で測定出来る手法であるため、学術・産業の広い分野で用いられており、国内の各放射光施設の複数のBLでXAFS測定が可能である。

ユーザーは必要に応じて施設やBLを選択あるいは複数を横断的に利用しながら研究開発を進めることが可能であるが、そのためには、施設報告などで公開されている一般的な情報(公称のエネルギー範囲や強度など)だけで無く、同じ試料を異なる施設・BLで測定したデータの「互換性」も重要である。つまり、各施設でのXAFS測定に関して、統一された試料・実験に基づいた比較・検討を行うためのデータが揃っていると、ユーザーが最適な実験施設を選択する際の判断や、複数の施設での測定データを比較することが、容易になり、横断的な利用の促進につながる。

そこで、我々は標準試料(金属箔および金属酸化物)を用いたXAFS測定を行い、各施設・BLのエネルギー分解能、S/N、測定可能な実効的エネルギー範囲について得られた結果について検討を進めている。施設間でBL間の特徴の違いに関するこれらの知見を共有することは、ユーザーの利便性向上につながると考えられる。さらに、国際的なRR活動との連携も進めている<sup>[2]</sup>。

現在、国内外のXAFSのコミュニティでは、得られたXAFSスペクトルをデータベースとして共有する動きが始まっている<sup>[3,4]</sup>。我々の取り組んでいるRRの試みは、こうした施設を横断したデータベースの作成のための基礎となる情報としても、重要性の高いものとする。

### 参考文献

- [1] 君島ら、第32回日本放射光学会学会年会、福岡(2019)
- [2] E. Welter et al., 17th Int. Conf. on X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS2018), Krakow, 2018.
- [3] K. Asakura et al., J. Synch. Rad., **25**, 967 (2018).
- [4] C. T. Chantler et al., J. Synch. Rad., **25**, 935 (2018).

## 硬X線光電子分光(HAXPES)における基礎データの整備に向けた取組

安野 聡<sup>1</sup>、池野 成裕<sup>2,†</sup>、陰地 宏<sup>2,3</sup>、○渡辺義夫<sup>2</sup>、廣沢一郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(公財)高輝度光科学研究センター、<sup>2</sup>あいちシンクロトロン光センター、<sup>3</sup>名古屋大学

watanabe@astf.or.jp

硬X線光電子分光(HAXPES)は、硬X線(5~14 keV)を励起光として用いており、実験室(ラボ)系のX線光電子分光に比べて検出される光電子の検出深さが大きいことから、試料深部の電子状態を非破壊で調べることが可能となり、さまざまな材料・デバイス開発の分野で利用されている。その特徴を大いに活用して我が国のHAXPESの利用は、海外の放射光施設の利用に比べて、学術利用のみならず幅広い産業利用分野に普及している。その一方で、定量分析に向けた検討[1]や分析深さの見積[2]など基礎的データの整備が国内外を問わず不十分であることから、光ビームプラットフォーム事業の一環として、これらのHAXPESにおける基礎データの整備に向けた取組を実施している。今回は、SPring-8 BL46XUとAichiSR BL6N1で実施した定量分析に向けた検討結果を中心に報告する。定量分析に必要な硬X線領域における光電子の相対感度係数の取得を目的として、Wagnerらが提唱する化合物を用いて同一物質中の異なる元素の光電子強度の比を相対感度係数とする方法を検討した[3]。光電子強度は光電子の非弾性平均自由行程( $\lambda$ )に大きく依存するが、同方法による相対感度係数には $\lambda$ が比の形で含まれており、この比はマトリクスが変わっても大きな影響を受けないと考えられることから、 $\lambda$ に関する補正を必要としない特徴がある。HAXPESは軟X線に比べて広い範囲の運動エネルギーの光電子が対象となる。このため、測定した準位の運動エネルギーに依存して $\lambda$ が大きく異なるため、補正を必要としない同方法は扱いやすくHAXPESに適した方法と言える。これまでにSPring-8 BL46XUとAichiSR BL6N1の光電子分光測定において化合物試料の相対感度係数を実測によって求めて同方法の有効性を検証している。図1(a), (b)は7.94keV励起による各元素の1s軌道と2s軌道の実測値と計算値をO1sを基準元素軌道にして相対感度係数を求めた結果である[1]。

(現所属) <sup>†</sup>大林組

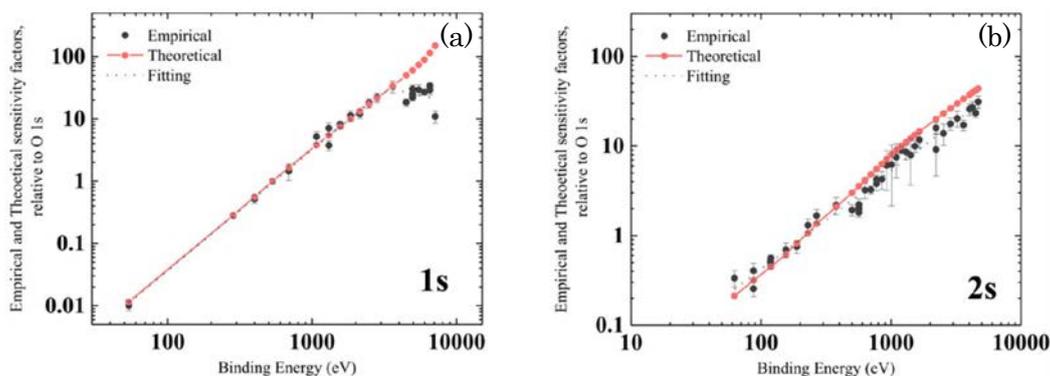


図1 1s軌道(a)と2s軌道(b)の相対感度係数の実測値と計算値の比較結果[1]

[1]S. Yasuno *et al.*, *Surface and Interface Analysis*, **50**, 1191(2018).

[2]N. Ikeno *et al.*, 14th Int. Conf. on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 22P062, Sendai(2018).

[3]C.D.Wagner *et al.*, *Surface and Interface Analysis*, **3**, 211(1981).

## 軟X線 XAFS ラウンドロビン

立命館大学SRセンター 太田 俊明

### はじめに

光ビームプラットフォームではその活動の一環として昨年度より軟X線 XAFS のラウンドロビンに関連する施設で行っている。施設によってビームラインの仕様が異なるために、硬X線 XAFS のように画一的なスペクトル比較は難しく、また、軟X線ならではの様々な課題もあるために、ラウンドロビンといってもその活動は多岐にわたっており、それぞれの施設の軟X線ビームラインで、フルの性能で XAFS 測定ができることを最終目的とする。どの施設のどのビームラインも多かれ少なかれ悩ましい課題を抱えており、ラウンドロビン活動を通して情報を交換することで課題解決につなげていくことができれば、光ビームプラットフォーム事業の成果と言えよう。

### 1. ビームラインの性能維持と向上

放射光源から分光器を通して単色光が試料に到達するまでに多くの光をロスする。それをどれだけ抑えて良質の単色光を取り出すか、性能を向上させるかがビームラインスタッフの役目であり、常日頃のメンテナンスと改良・改造にかかっている。大きな課題としては、高次光の影響、カーボン汚染が挙げられる。

### 2. 試料取り付けに関わる問題

施設、ビームラインによってそれぞれ独自の取り付け方法を行っており、施設それぞれ腕の見せ所になっている。ユーザーの要求レベルが次第に高くなっており、軟X線領域で高揮発性試料、液体試料の測定や、高温、ガス雰囲気下など特殊条件下での測定、大気非暴露条件など様々である。ラウンドロビンを通してお互いに情報交換することで各施設の守備範囲が広がっていくことを期待する。

### 3. 測定手法の問題

軟X線は物質の透過能が硬X線に比べて小さいので、透過法は殆ど使われることが無く、電子収量や蛍光X線収量法が用いられているが、それらにはそれぞれ課題も抱えている。微量な試料の測定ではノイズレベルとの戦いになるので、如何に測定環境のノイズレベルを下げるかは光源の強度を上げることと等価な重要課題である。

### 4. スペクトル解析

軟X線 XAFS で一番悩ましい問題がエネルギー較正である。軟X線 XAFS の論文はこれまで膨大な数の報告があるが、研究グループによって、分野によって、そのエネルギー値が異なるので注意を要する。最も望ましいのは、あいちが行っているように、標準試料の光電子スペクトルから、X線のエネルギーを求め、それをを用いてエネルギー較正することであるが、毎回それをするのは煩わしく、二次標準として、各元素について、安定で、鋭いピークを持つ標準試料を用いることである。少なくとも日本国内だけでも、このラウンドロビンを通して、同じエネルギーになるよう調整をしたいものである。

## 5. ラウンドロビンの実際

昨年度は、試料を基板にとりつけたものを各施設に順繰りに渡して測定してもらう方法をとった。しかし、ビームラインによってビームサイズや強度が異なると、あるビームラインで問題なく測定できたものが、別のビームラインではチャージアップによって測定できないということが起こった。そこで、今年度は、試料は同一にして、それを各ビームラインで最適な方法で取り付けた試料のスペクトル測定をする方針に変更した。標準試料として選んだのは下表の通りである。

HOPG	C-K	MgO	Mg-K
graphite	C-K	a-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-K
NiO	O-K	Si wafer	Si-K
	Ni-L		EXAFS
LiCoO <sub>2</sub>	O-K	SiO <sub>2</sub>	Si-K
	Co-L		EXAFS
BN	B-K	FePO <sub>4</sub>	P-K
	N-K	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S-K
LiF	Li-K		EXAFS
	F-K	NaCl	Cl-K
rutile-TiO <sub>2</sub>	O-K	KCl	K-K
	Ti-L	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca-K
	Ti-K		

HOPGを除いて全て粉末試料である。乳鉢で微粉碎した試料を基板に塗布して測定する方法を採ったが、絶縁体試料の場合、試料の厚さをどうするかは各ビームラインによってまちまちである。特にばらつきがあったのが、グラファイトのC K、LiFのF Kスペクトルなどである。これも各施設で試料の取り付け方や測定法を工夫することによってかなりばらつきが無くなったように思われる。

これらの結果についてビームラインの優劣を議論することはラウンドロビンの本来の主旨ではないが、少なくとも各施設のホームページで、各ビームラインの特徴、標準試料のスペクトルと測定時間を明記することはしてもらいたいと考えている。やはり、ユーザーに対して信頼できるXAFS測定ができることを保証することが重要な役割であろう。なお、今年度は間に合わなかったが、実試料、希薄試料についてのラウンドロビンを行う予定である。

## 小角散乱ラウンドロビンの検討状況・今後の計画

佐藤眞直<sup>1</sup>、大坂恵一<sup>1</sup>、杉山信之<sup>2</sup>、山元博子<sup>2</sup>、加藤裕和<sup>3</sup>、杉本 泰伸<sup>4</sup>、  
上原 康<sup>2</sup>、渡辺義夫<sup>2</sup>、○廣沢一郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(公財)高輝度光科学研究センター、<sup>2</sup>あいちシンクロトロン光センター、

<sup>3</sup>あいち産業科学技術総合センター、<sup>4</sup>名古屋大学

msato@spring8.or.jp

光ビームプラットフォーム事業では、複数ある国内の放射光施設の更なる有効活用に向け、各施設の特徴を把握するために種々の放射光利用技術のラウンドロビン測定が実施されている。XAFSとHAXPESは事業が開始した平成29年度より先行的に実施しているが、“小角散乱もラウンドロビン測定を是非実施して欲しい”との要望をいただいたため、平成30年度から取り組みを開始している。今回はSPring-8のBL19B2とAichiSRのBL8S2で実施した結果を報告する。

複合材料中のフィラー、高分子材料の高次構造、金属中の析出物から溶液中のタンパク質まで小角散乱の測定対象は多岐にわたることから測定対象や測定目的に応じて注目するパラメーターが異なるが、今年度は波数分解能に注目して測定を行った。

波数分解能を検討する場合、理想的には粒径と形状が完全に揃ったナノ粒子の分散液を用いることになるが、容易に入手することができないため、単分散の粒径分布を持つ金コロイド溶液試料（ALDRICH製）を用いた。

SPring-8 BL19B2においてX線のエネルギーを18 keV、カメラ長約3 mで測定した粒径30 nmの金コロイド溶液（図1）と、カメラ長約42 mで測定した粒径200 nm（図2）の金コロイド溶液の測定結果を示す[1]。当日は、2月下旬に実施予定のAichiSRのBL8S3での測定結果も含めて報告する。

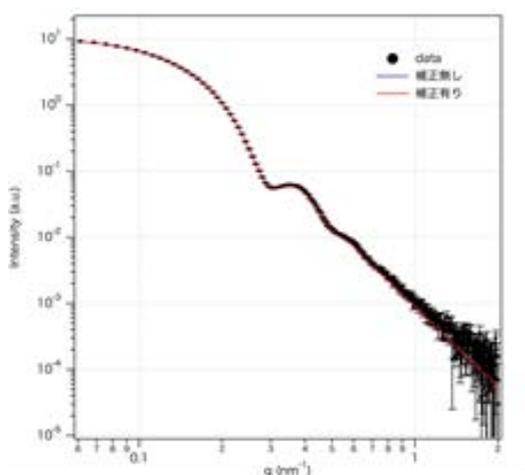


図1 粒径30 nmの金コロイド溶液測定結果

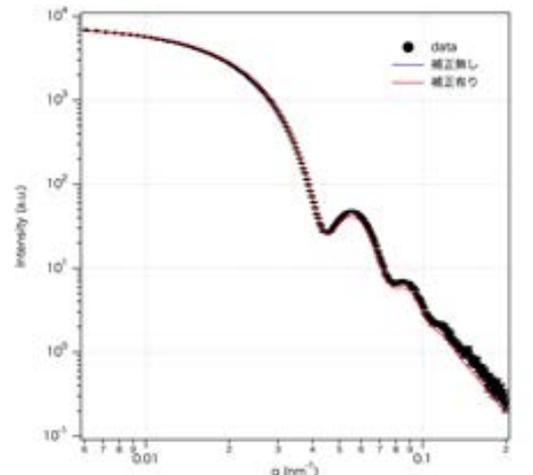


図2 粒径200 nmの金コロイド溶液測定結果

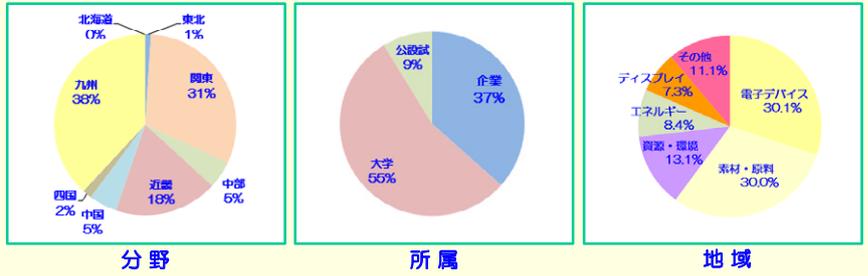
[1] 佐藤ら、第32回日本放射光学会学会年会、福岡(2019).

# SAGA-Light Source の現状

## ● SAGA-LS実験研究棟1F



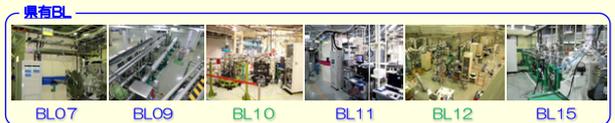
## ● ビームラインの利用状況(2017年度)：利用時間1,622.5時間（156件）



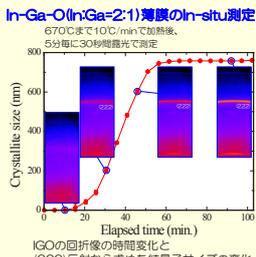
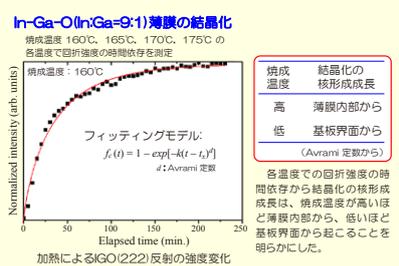
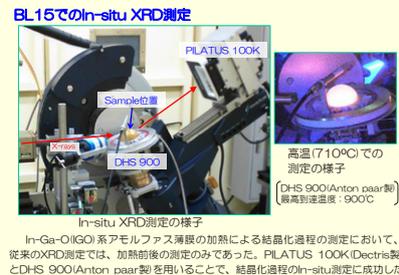
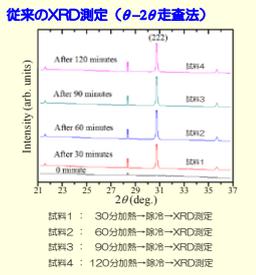
## ● ビームラインの概要

ビームライン	光源	単色器	光子エネルギー	実験手法	設置者
BL06	BM	2結晶分光器	2.1keV- 23keV	XAFS, SAXS	九州大学
BL07	W	2結晶分光器	5keV- 35keV	XRD, XAFS, Imaging	佐賀県
BL09	BM	C.C.M. <sup>a)</sup>	白色 (ピーク: 5keV) 5keV- 20keV	LIGA process, Topo	佐賀県
BL10	U	VLS-PGM <sup>c)</sup>	30 eV - 1200 eV	PEEM, ARUPS	佐賀県
BL11	BM	2結晶分光器	1.75 keV - 23 keV	XAFS, SAXS	佐賀県
BL12	BM	VLS-PGM <sup>c)</sup>	40 eV - 1500 eV	XPS, XAFS, etc.	佐賀県
BL13	U	VLS-PGM <sup>c)</sup>	15 eV - 800 eV	ARPES, etc.	佐賀大学
BL15	BM	2結晶分光器	2.1keV- 23keV	XAFS, XRD, Topo	佐賀県
BL16	W	2結晶分光器	1.8keV- 35keV	XRD, XAFS, etc.	住友電工
BL17	BM	VLS-PGM <sup>c)</sup>	40 eV - 3000 eV	XPS, XAFS, etc.	住友電工

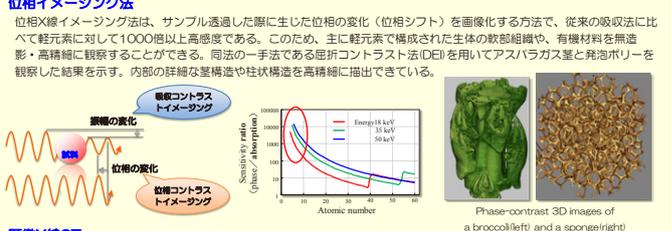
a) BM: 偏向磁石, U: アンジュレータ, W: ウィグラー  
b) C.C.M.: チャンネルカット型モノクロメーター  
c) VLS-PGM: 不等刻線間隔平面回折格子分光器 (Varied-line-spacing plane grating monochromator)



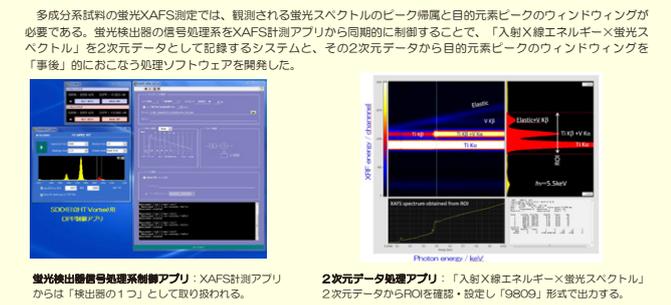
## ● In-situ XRD計測 (BL15)



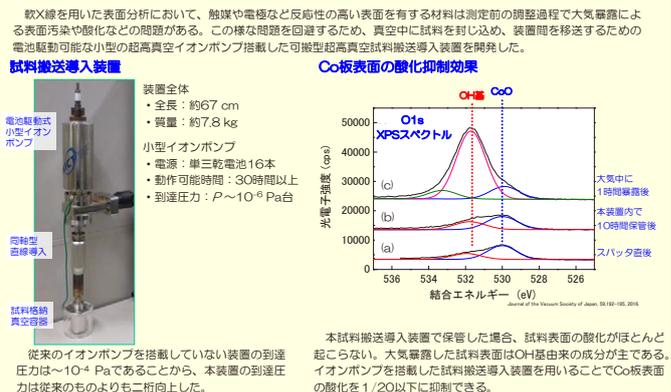
## ● X線CTによる非破壊3次元観察 (BL07)



## ● 多チャンネル記録による蛍光XAFS測定 (BL07, BL11, BL15)



## ● 可搬型イオンポンプ付き試料搬送導入装置 (BL12)





# SAGA-LSビームラインBL11におけるXAFS測定の高度化

○瀬戸山寛之、河本正秀、岡島敏浩（九州シンクロtron光研究センター）

## 概要

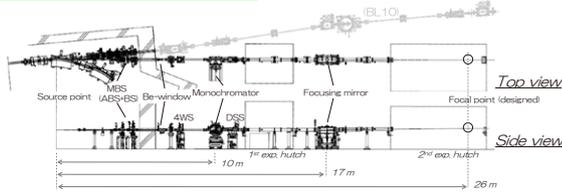
X線吸収原子の価数や局所構造などの情報を得ることができるX線吸収微細構造(XAFS)測定は、元素選択性をもった構造研究に用いられる手法であり、幅広い分野からユーザーに利用されている分析手法である。

SAGA-LSでも多岐に渡るニーズに対応するために、極微量元素を対象とする蛍光収量法XAFS測定を中心に高度化を行った。

- (1) 高計数率の7素子シリコンドリフト検出器導入による極微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムの立上げ
- (2) 蛍光X線スペクトルの全データ保存対応による2DXAFS解析用ソフトウェアの開発
- (3) SAGA-LSのXAFS全ビームラインの測定ソフトウェアの共通化
- (4) 蛍光収量法に対応した加熱石英セルの新規導入による、in-situ蛍光XAFS測定への対応

## ビームライン概要

### ビームライン構成図(BL11)



- Source: Bending magnet Critical energy: 1.9 keV, acceptance: 8 mrad (Max)
- Monochromator: Si(111) double crystal, energy range 2.1~23 keV
- Focusing mirror: Bent cylindrical, Rh-coated fused quartz,  $R_{sagittal}=46.94$  mm
- Measurement methods: Transmission, Fluorescence Yield, Electron Yield
- Typical photon flux:  $3 \times 10^{19}$  photons/sec @ 300 mA,  $E_{ph}=7.2$  keV (not focusing)

## 測定ソフトウェア・データ処理ソフトウェアの開発

多成分系試料の蛍光XAFS測定では、観測される蛍光スペクトルのピーク帰属と目的元素ピークのウィンドウングが必要である。蛍光検出器の信号処理系をXAFS測定ソフトウェアから同期的に制御することで、「入射X線エネルギー×蛍光スペクトル」を2次元データとして記録するシステムと、その2次元データから目的元素ピークのウィンドウングを「事後」的におこなう処理ソフトウェアを開発した。

### XAFS測定ソフトウェア

蛍光検出器信号処理系制御ソフトウェア

各素子で検出される蛍光X線の強度を色で視覚的に表示し、セッティング調整や測定時の状況を把握できるようにした。

### 2次元データ処理ソフトウェア

酸化クロム(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/BN希釈(100ppm)を用いて取得したCr-K端近傍の、SDDデータを2次元表示したもの(画面A)。横軸が入射光エネルギー、縦軸がSDDチャンネルに相当する。

任意の入射光エネルギーでの蛍光X線スペクトル(画面B)において、ROI指定した蛍光X線ピーク強度(赤色領域)を抽出した部分蛍光収量XAFSスペクトル(画面C)が表示される。このデータを「19809」形式で出力することができる。

## in-situ用試料加熱セルの新規導入

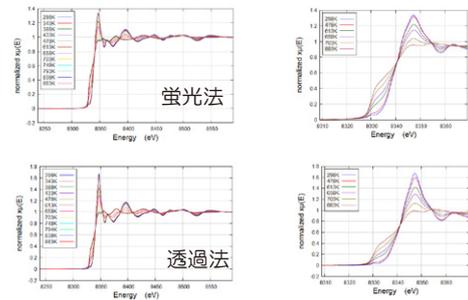
蛍光検出器対応型の試料加熱セルを新規に導入し、任意の環境下(温度・ガス雰囲気)でのin-situ蛍光XAFS測定に対応した。

本セルの導入により、650℃までの任意のガス雰囲気下における試料加熱状態での蛍光収量法・透過法XAFSの同時測定にも対応可能となり、触媒材料などの微粒子材料のより詳細な評価が行えるようになった。



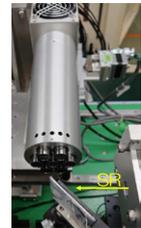
測定条件: 15min/scan  
昇温条件: 25~650℃/14scan  
昇温速度: 3℃/min(約45℃/scan)

### NiOの水素還元反応: XAFS測定



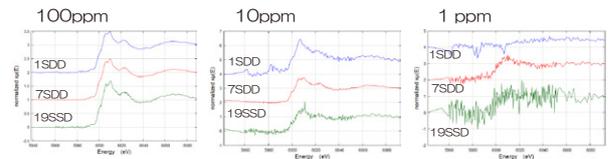
## 多素子シリコンドリフト検出器の新規導入

高計数率の多素子シリコンドリフト検出器(7SDD)を導入し、微量元素を対象とした蛍光XAFS測定システムを立ち上げた。これにより、既存の検出器を用いたXAFS測定では検出感度やビームタイムが不足した超微量な元素のXAFS測定が可能となった。



- テクノエービー社製: XSDD50-07
- 全有効面積: 350mm<sup>2</sup>  
(collimated to 50mm<sup>2</sup> × 7素子)
- エネルギー分解能: 244eV@5.9keV Mn Kα  
( $\epsilon^{-}$ キチガタ 0.25  $\mu$ s, 1000k OCR)

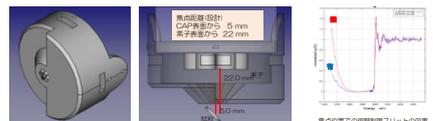
### 既存検出器との比較: Cr K-edge XANES測定



測定試料: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を酸化硼素で希釈してペレット状に成型したもの  
濃度条件: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm  
検出機器&測定条件: 単素子シリコンドリフト検出器 : 積算時間 10秒/点  
7素子シリコンドリフト検出器 : 積算時間 4秒/点  
19素子Ge半導体検出器 : 積算時間 4秒/点

### 7SDD用視野制限スリット(防護カバー)の試作

XAFS測定時に検出される弾性散乱等の影響を防ぐため、また、素子表面防護のための視野制限スリット兼防護カバーの開発を進めている。試作品の製作には3Dプリンターを用いており、検出器への取付け方法等の問題点洗い出し等に重宝している。



## まとめ・謝辞

- SAGA-LS BL11に、多素子シリコンドリフト検出器を新規導入し、微量元素を対象とする蛍光収量法XAFS測定システムを開発した。また、多チャンネル記録による蛍光XAFS測定プログラムを開発した。
- 蛍光検出器対応型の試料加熱セルを新規に導入し、任意の環境下(温度・ガス雰囲気)でのin-situ 蛍光収量・透過法同時計測XAFSに対応した。
- 視野制限スリットの製図・製作にご協力頂いた石田成氏(SES社)に感謝致します。

# SPring-8産業分野の利用制度と利用技術

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

**放射光施設横断産業利用課題、一般課題 只今、募集中 3月20まで**

[http://www.spring8.or.jp/ja/users/proposals/call\\_for/industrial\\_19a-2](http://www.spring8.or.jp/ja/users/proposals/call_for/industrial_19a-2)

## 審査課題 一般課題(産業利用分野)、放射光施設横断産業利用課題

### 共通事項

- 1) 利用料なし (消耗品実費のみご負担いただきます)
- 2) 募集期のみ申請受付、提案内容の審査を経て採択
- 3) 産業界(民間企業もしくはそれに準ずる機関)所属者が含まれている研究組織が対象
- 4) 実施後3年以内に利用成果を公開 (学術誌、もしくはSPring-8利用研究成果集での論文掲載)

### 一般課題(産業利用分野)に特徴的な制度

- a) 年2回の全共用ビームライン26本対象の課題募集。BL14B2, BL19B2, BL46XU対象の募集は年4回
- b) 実施後、成果専有課題(有償・非公開)への変更可能

### 放射光施設産業利用課題に特徴的な制度

- a) 全募集ビームタイムの20%を上限とし、優先的に採択
- b) SPring-8以外の国内放射光施設で実施が確定(実施済み)した関連課題を有する。
- c) BL14B2, BL19B2, BL46XUを対象に年6回募集
- d) 不採択となった課題は一般課題(産業利用分野)として再審査

## 成果専有課題(有償・非公開) 一般課題(専有)、測定代行、産業利用準備課題

### 共通事項

- 1) 有償・非公開(実験責任者名、所属、実施ビームラインは公開されます。消耗品実費もご負担いただきます)
- 2) 課題内容審査なし (法令順守や実験安全のみ審査)

### 一般課題(専有)に特徴的な制度

- a) 年2回の全共用ビームライン26本対象の課題募集。BL14B2, BL19B2, BL46XU対象の募集は年4回
- b) 利用料単位 1シフト(8時間) あたり 48万円

### 測定代行に特徴的な制度

- a) 対象の測定手法 XAFS(BL14B2)、粉末回折(BL19B2)、小角散乱(BL19B2)、GIXD(BL46XU)、HAXPES(BL46XU)
- b) 随時受付、JASRI職員が測定 (利用者来所不要)
- c) 利用料単位 1/4シフト(2時間) あたり 18万円

### 産業利用準備課題 (2019年度より実施)

- a) BL14B2, BL19B2, BL46XUで実施可能な全技術 (測定代行に加えて、X線イメージング、歪測定など)
- b) 随時受付、JASRI職員が測定 (利用者来所不要)
- c) 利用料単位 1/8シフト(1時間) あたり 9万円 上限2時間まで

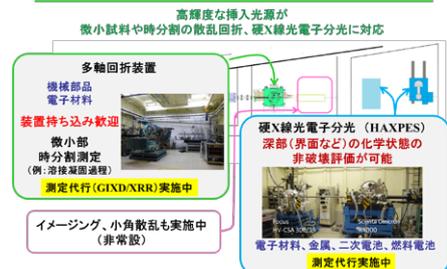
#### 産業利用 I BL19B2



#### 産業利用 II BL14B2



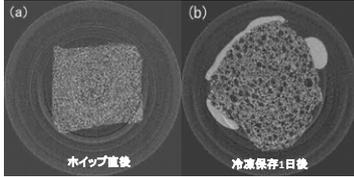
#### 産業利用 III BL46XU



# SPring-8産業利用ビームラインの機器と事例

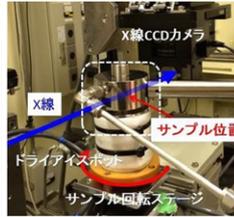
高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

## X線イメージング (CT, ラミノグラフィー) ホイップクリームの経時変化



<https://user.spring8.or.jp/apps/experimentreport/detail/18997/ja>

BL14B2 BL46XU

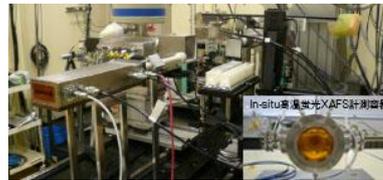


低温試料容器  
冷凍食品のCT観察用に整備

## XAFS

### XAFS ラウンドロビン測定実施中

標準試料XAFSデータベース公開中  
<http://support.spring8.or.jp/xafs/standardDB/standardDB.html>



試料交換を含めた自動測定  
遠隔測定にも対応

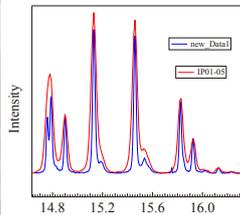
BL14B2



## 粉末X線回折等

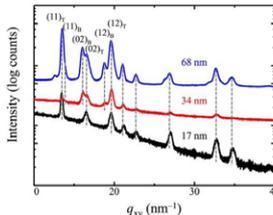
2018年度本格的供用開始したハイスループット多目的回折装置

BL19B2



2θ / ° (λ = 0.05 nm)  
高速で高分解能な測定  
CeO<sub>2</sub>標準試料

5 - 35 keV 異常分散測定  
板状試料にも対応

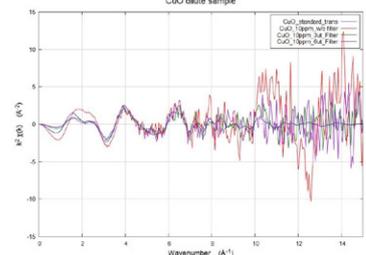


薄膜試料GIXD測定例 (pentacene)



## ラウンドロビン測定の実例

希薄試料 (CuO BNで希釈 10 ppm)



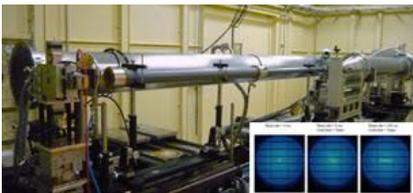
課題番号 2018A1801 君島他

<https://user.spring8.or.jp/uisearch/expreport/ja/?criteria.institution=0>

## 小角散乱

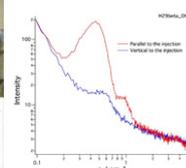
### 小角散乱ラウンドロビン測定実施中

BL19B2



放射光施設横断産業利用課題 2018A1800 星川他 (PF, J-PARC)  
<https://user.spring8.or.jp/uisearch/expreport/ja/?criteria.institution=0>

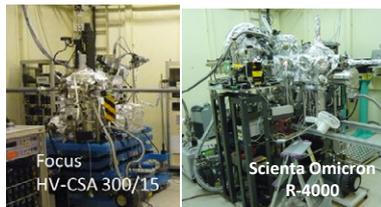
射出形成したポリプロピレン  
小角散乱プロファイルの異方性



## HAXPES

### HAXPES ラウンドロビン測定実施中

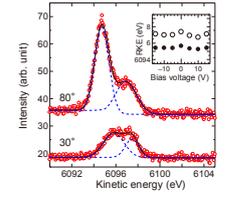
BL46XU



主に14 keV 励起で運用

6, 8, 10 keV 励起で運用  
(内部光源 Al Kα)

1. Hirotsawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 03DD09 (2016).  
Au 10 nm, pentacene 25 nm  
に覆われたSi 1s スペクトル



深部の化学状態を非破壊で測定

## 多軸回折装置

多様な実験(応力印加、液中、高温)・試料(構造物、線材、結晶・非晶・有機・無機薄膜、水面上膜、溶液 等々)に柔軟に対応

BL14B2

BL46XU

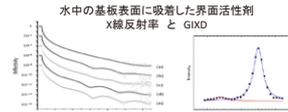
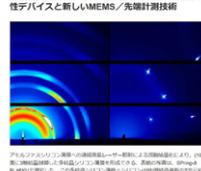


引張試験機を載せてStress-Strainを測定  
(アーク溶接機を載せた測定事例もあり)

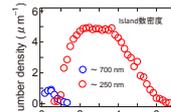
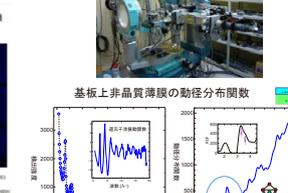


薄膜試料のGIXD

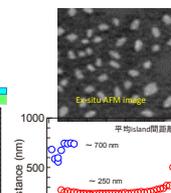
光触媒 / 化合物半導体結晶成長 / 高性能・高信頼  
性デバイスと新しいMEMS / 先端計測技術



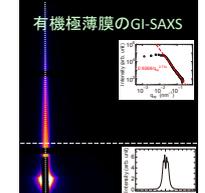
基板上的非晶質薄膜の粒径分布関数



有機極薄膜のGI-SAXS



有機極薄膜のGI-SAXS



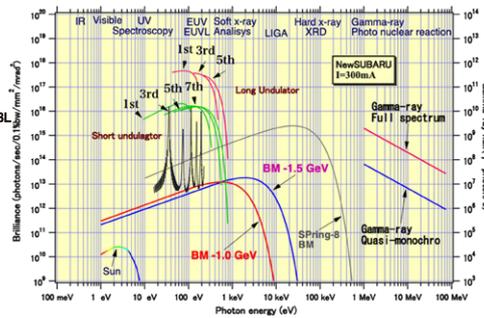


# ニュースバル放射光施設における産業支援

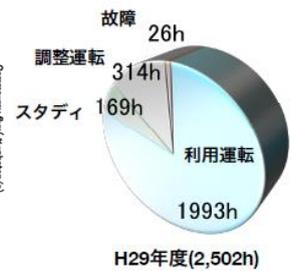
ニュースバル放射光施設では、1GeV/300mAのトップアップ運転、および1.5GeV運転により、年間約2000時間の利用運転を実施しています。9本のビームラインが稼働中で、EUVL-極端紫外光リソグラフィ、LIGA-ナノマイクロ・デバイス加工、材料創製・産業分析、レーザ・コンプトン散乱ガンマ線応用など、特徴的な様々な先端技術を用いて産業支援を行っています。



ニュースバル放射光実験施設



ニュースバルの輝度スペクトル

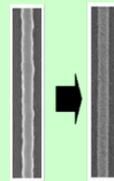


利用時間 (平成29年度)

## EUVリソグラフィ

半導体チップ用回路線幅の微細加工技術であり、10 nm以下の線幅形成技術開発を推進している。ニュースバルはEUVリソグラフィ技術のメッカである。30年前までは、6 m × 6 mの大きさのスパコンがiPhone SE程度に小さくなったのは半導体微細加工技術のお陰である。以下にその効果を示す。

- ・処理速度の向上
- ・情報蓄積量の増大
- ・低消費電力
- ・5年で2桁から3桁に製造費用を低減



半導体微細加工による線幅・パツキ(LER)の低減



i-Phone SEの写真



半導体微細加工による製造コストの低減を実現

## マイクロマシニング

### ① 高精細レントゲン診断のための光学部品の開発

X線位相イメージングを実現するための高精細X線光学素子を開発し、SPRING-8で生物試料の高精細撮像に成功しました。電子部品や樹脂などの内部欠陥検査など、工業用の非破壊検査にも有効な活用が期待されます。

### ② 小型の高性能医療検査システムの実現

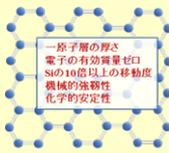
放射光で作製した3次元微細回路を用いてマイクロチップ上に痛などのバイオマーカーの免疫検査機能を集積することに成功しました。全国に10万ある小規模診療所で生活習慣病(糖・糖尿)や感染症(インフルエンザ、ノロウイルス)のその場検査が可能になり、POCT(臨床現場即時検査)機器の有効なシステムとして製薬企業、医療機器企業が注目しています。

## 二次元材料

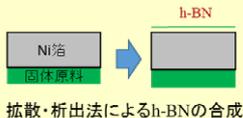
グラフェンや六方晶窒化ホウ素 (h-BN) などの一原子層からなる二次元材料が夢の材料として大きな期待を集めています。

### ①: 独自の二次元材料成長技術を開発

放射光分析技術を駆使して、既存手法より遙かに安全で簡便な全く独自の原子層厚h-BN成長技術(拡散・析出法)の開発・高度化を進めています。拡散・析出法は、一般に用いられている毒性・爆発性ガスを一切使用しません。



グラフェン



拡散・析出法によるh-BNの合成



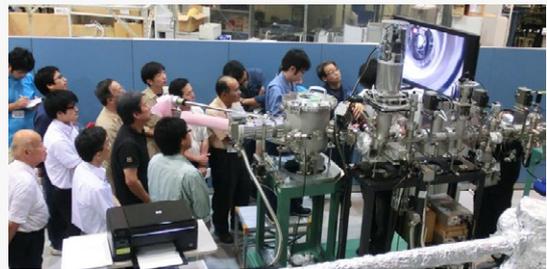
### ②: 二次元材料の軟X線吸収・発光分光

軟X線は、物質との相互作用が大きく、原子1個の厚さでも良く吸収される光です。このため軟X線放射光施設 NewSUBARU は、まさに二次元材料の分析に極めて適した施設であるといえます。放射光分析の結果をフィードバックし、新たな二次元材料の成長法を開発しています。

単原子層h-BNの偏光X線吸収スペクトル

## 産業人材育成

姫路市など地方公共団体と協力して、民間企業の研究開発者・技術者を対象に、産業用分析ビームライン (BL05) を用いてX線吸収分光を中心とした分析実習を行っている。基本的な放射光分析の原理・特徴から応用事例を講義し、X線吸収分光の基本測定から液体試料などの応用測定を実習で行い、さらに参加企業の持ちこみ試料の測定を行うことで、参加企業に放射光利用の利点を体験して頂いている。本年度は平成30年7月25-26日に開催し、12社20名が参加した。2社は今年度内の利用に直結した。



放射光実習



# 汎用性の高い産業用分析ビームラインの実現と運用

合同会社シンクロトロンアナリシスLLC 長谷川孝行・上村雅治・粟根徹・深田昇・福島整

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 神田一浩

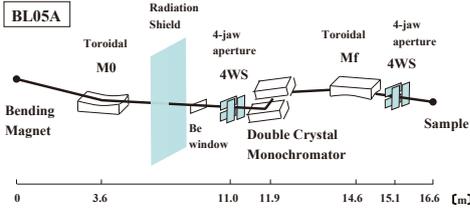
背景: 材料分野における多様な物質の測定ニーズ、多岐にわたる試料形態の分析ニーズ、高度な分析技術の利用ニーズが存在。

ニュースパルにおける産業用分析ビームラインの設置 → 汎用性の高いビームラインの実現・運用

## ニュースパル産業用分析ビームライン (BL05)

### BL05A: 930eV~4150eVをカバーするTender-X線領域のXAFSビームライン

ビームライン	BL05A
光源	偏向電磁石
取り込み角	7 mrad
分光器	計算結合方式二結晶分光器 分光結晶: Bery(1010), KTP(011), InSb(111), Ge(111), Si(111)
測定手法	XAFS ・全電子収量法 ・部分電子収量法
検出器	蛍光XAFS: シリコンドリフト 検出器 (Si(Li), Voltex)



### XAFS分析可能元素の一覧

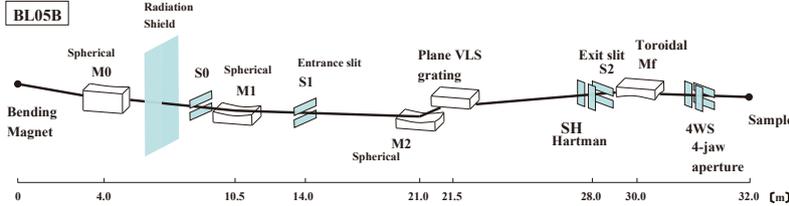


AラインとBラインの2本のビームラインで、50~4150eVの幅広いエネルギー範囲をカバーし、ほとんどの元素のX線吸収分光測定が可能



### BL05B: 50eV~1300eVをカバーする軟X線領域のXAFSビームライン

ビームライン	BL05B
光源	偏向電磁石
取り込み角	3 mrad
分光器	平面型不等間隔回折 回折格子 100, 300, 500 lines/mm
測定手法	XAFS ・全電子収量法 ・部分電子収量法
検出器	蛍光XAFS: シリコンドリフト 検出器 (Ourstex)



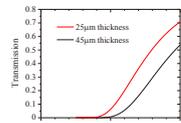
BL05はユーザー企業で構成する合同会社シンクロトロンアナリシスLLC(SALIC)が兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所の協力を得て運用と維持・管理を行っている。

## 大面積薄型Be窓の導入 (BL05A)

### 蓄積リング真空保護用Be窓の改良

設置時のBe窓: 45μm厚  
利用可能エネルギー: 1700eV~  
(Si-K吸収端以上)

1keV程度まで利用可能エネルギーを上げたい (Na, Mg, Al-K吸収端)

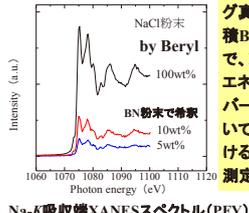


25μmと45μmのBe窓の透過率  
CXROのウェブサイト(http://henke.lbl.gov/optical\_constants)より計算



作製された新規Be窓 (超高真空)

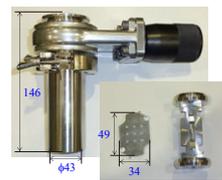
25μm厚の蓄積リング真空保護用大面積Be窓を備えたことで、BL05Aで最も低エネルギー領域をカバーするBeryを用いて1keV近傍における実用的なXAFS測定が可能となった。



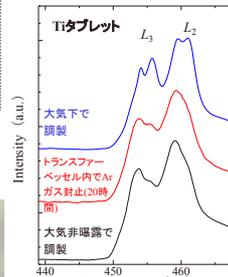
Na-K吸収端XANESスペクトル(PFY)

## 大気非曝露XAFS測定

- ・BL05A, BL05B共通仕様
- ・試料サイズは最大25mm角
- ・トランスファーベッセル内にサンプルホルダーを2枚設置



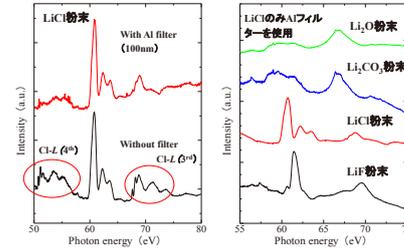
トランスファーベッセルとサンプルホルダー



Ti-L<sub>2,3</sub>吸収端スペクトル(TEY)

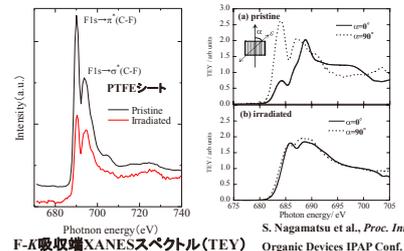
大気中で調整したTiはL<sub>2,3</sub>吸収端の高エネルギー側にショルダーピークが現れ酸化チタンの存在が示唆された。本システムの整備により大気中で変質しやすい金属材料の分析・評価が可能となり今後産業利用の拡大が見込まれる。

## 絶縁性試料のXAFS測定 (BL05B)



Li-K吸収端XANESスペクトル(TEY)

LiClはAlフィルター(100nm厚)の使用により共存元素の高次線の影響が少ないスペクトルが得られた。Li<sub>2</sub>OのスペクトルはLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と類似した形状のため、表面はLiの炭酸塩が生成していると推察される。



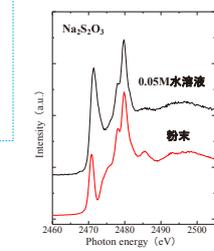
F-K吸収端XANESスペクトル(TEY)

PTFEは絶縁物であるにもかかわらず、TEV法で感度良くスペクトルが得られた。スペクトルの変化から、放射光照射後はC-F結合が部分的に切断されたことが示唆された。

## 液体試料のXAFS測定 (BL05A)

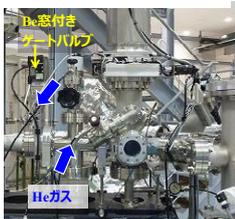
- 軟X線領域におけるXAFS測定
- 軟X線の特徴: 透過率が小さい (物質との相互作用が大)
- 通常は高真空(10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>Pa)以上で測定

真空中で構造変化する試料  
酸化など状態変化する試料  
液体試料, 湿潤試料  
真空中での測定は困難



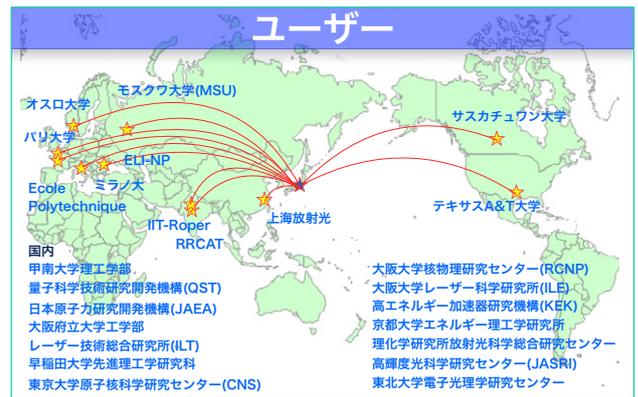
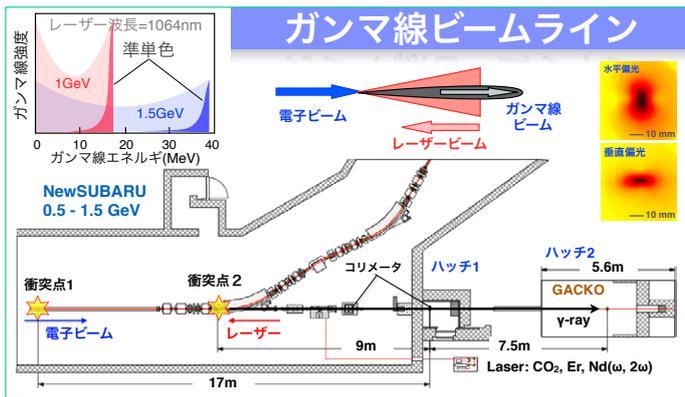
S-A吸収端XANESスペクトル(PFY)

### Be窓を介した大気圧測定室の整備と溶液セルの試作



ポリエチレンシートで溶液セルを作製  
・X線透過窓にBeを使用  
・真空ゲートバルブに厚さ45μmのBe箔をろう付け  
・Be窓の有効径 φ12mm

本整備により、真空雰囲気が必要としない実環境・実材料中の化学状態・電子状態分析が可能となった。



# 波長可変・偏光ガンマ線ビームライン

## ニュースバル・レーザー・コンプトン散乱ガンマ線BL01

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 宮本修治・橋本 智・天野 壮

### 光核反応の研究と応用

IAEA-CRPプログラム：光核反応断面積データベース

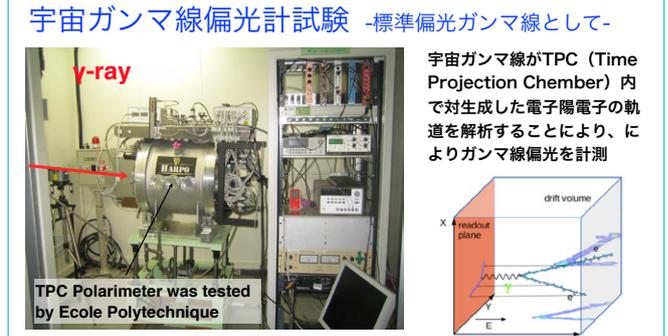
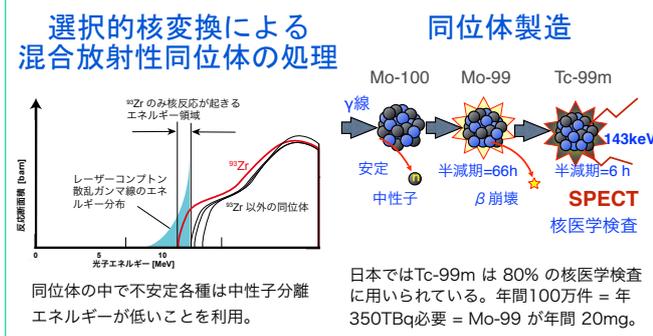
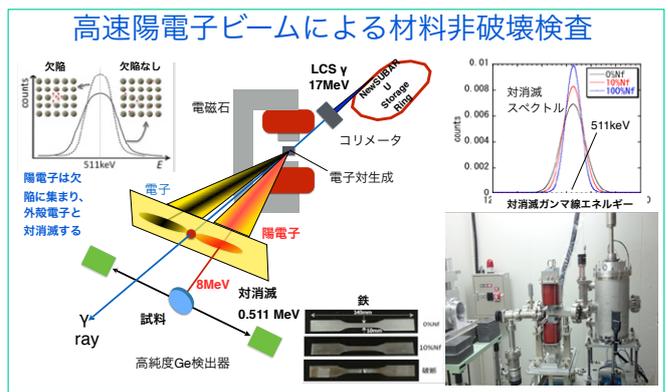
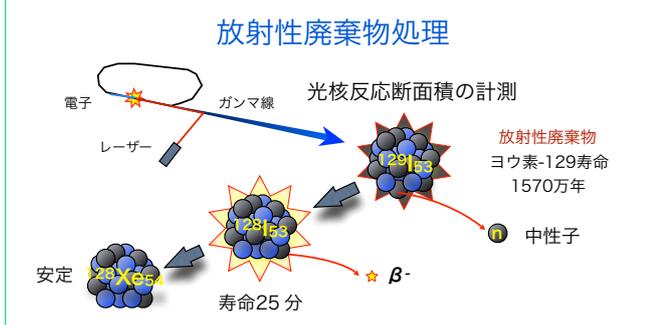
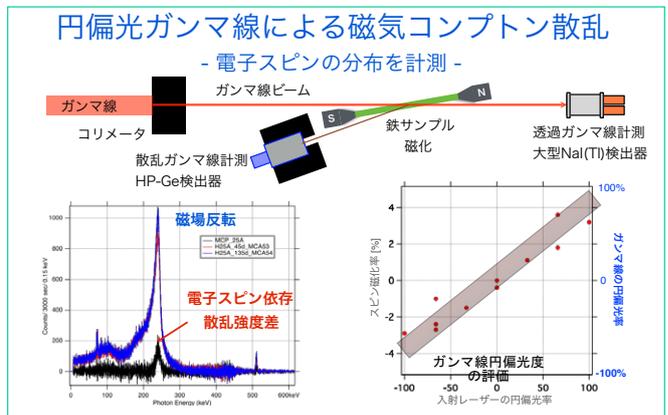
Konan University	(γ, xn) cross section: <sup>197</sup> Au, <sup>181</sup> Ta, <sup>139</sup> La (γ, n) cross section: <sup>160</sup> Gd, <sup>158</sup> Gd, <sup>157</sup> Gd, <sup>186</sup> Gd, <sup>64</sup> Ni, <sup>60</sup> Ni, <sup>58</sup> Ni	Livermoreと Saclayの光核反 断面積の歴史的 矛盾解決のため のプロジェクト IAEA-CRP-F42032
NewSUBARU facility, UH	Production of γ-ray beams, Laser system	
Kyoto University	γ-ray beams monitoring	
ULB	γ-ray strength function TALYS data evaluation	
University of Oslo	(γ, xn) cross section: <sup>192</sup> Os, <sup>185</sup> Re, <sup>184</sup> W, <sup>183</sup> W, <sup>182</sup> W, <sup>68</sup> Zn, <sup>66</sup> Zn, <sup>64</sup> Zn	
ELI-NP	(γ, xn) cross section: <sup>169</sup> Tm, <sup>164</sup> Ho, <sup>159</sup> Co	
Moscow State University	(γ, xn) cross section: <sup>103</sup> Rh, <sup>89</sup> Y, <sup>59</sup> Co	
JAEA	Photo activation CCONE data evaluation	

平担効率中性子検出器

1964 - Harvey et al. (g. n), (g. 2n), (g. tot), (g. 5.)  
Livermore - 83 Other - 10  
Both - 42  
Saclay - 81  
1962 - Miller et al. (g. 5.)  
Bremsstrahlung data

2015 - Belyshev et al. (Moscow MSU)  
Relative yields for: (g. n), (g. 2n), (g. 3n), (g. 4n), (g. 5n), (g. 6n)

Courtesy of V. Varlamov





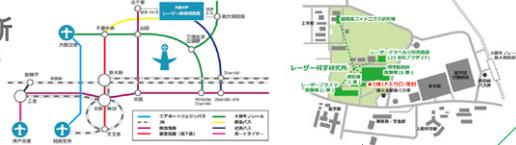
大阪大学レーザー科学研究所

所在地：〒565-0871大阪府吹田市山田丘2-6

代表者：猿倉 信彦

TEL: 06-06879-8723

E-mail: sarukura-n@ile.osaka-u.ac.jp



I. 光ビームプラットフォームにおける主な活動

① 放射光・レーザー分野の人材育成

放射光とレーザー分野の融合領域は今後大きく発展すると期待されます。阪大レーザー研では異なる二つの分野を繋ぐ人材を育成する事を目的とし、以下の取り組みを行っています。

- ・ 阪大基礎セミナー「放射光とレーザー」を開講 (単位所得者9名)
- ・ 赤外線FELレーザー施設との合同セミナー (参加者10名)



② 国際会議「LSC2018」の運営

放射光とレーザー融合領域の交流拡大を目的とし、OPIC2018 (OPTICS & PHOTONICS International Congress 2018)の専門会議の一つとして「LSC2018 (Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2018)」を、阪大・KEK共催で運営しました。

場所：パシフィコ横浜

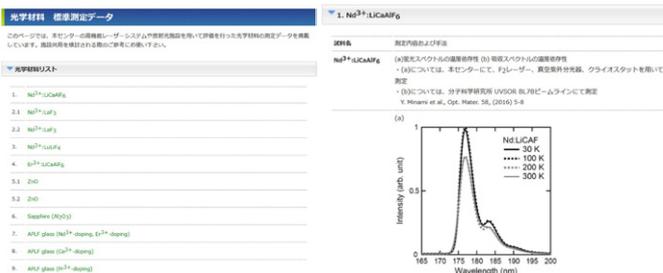
日時：2018年4月25日 (水) ~27日 (金)

講演者：43名



③ 光学材料の標準スペクトルの測定・公開

ユーザーの皆様がレーザー研ご利用を検討する際に助けとなる実際の測定例として、標準的な光学材料の光学スペクトル (発光・吸収・透過スペクトル等) をレーザー研HPに公開しています。



公開例

<http://www.ile.osaka-u.ac.jp/jp/ipartner/b-data.html>

II. 施設概要と産業応用の実例

施設概要

真空紫外から中赤外域、フェムト秒からマイクロ秒、シングルショットから高繰り返しまでの様々なレーザー光源だけでなく、計測面でも、本研究所独自の真空紫外ストリークカメラを始め、イメージング測定系や低温クライオスタットも備えており、これらも利用可能です。

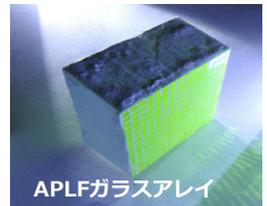
【主な利用可能設備】

- ・ **Ti:Sapphireレーザー**  
(1 mJ, 200 fs, 1 kHz, 800 - 870 nm, 2 $\omega$ 以上も対応可能)
- ・ **YAGレーザー**  
(nsレーザー: 1064 nm, 2 $\omega$ 以上も対応可能  
ps再生増幅器: 10 Hz, 10 ns · 500 mJ, 100 ps · 50 mJ)
- ・ **F<sub>2</sub>レーザー**  
(1 mJ or 50 mJ, 200 fs, 1 kHz, 800 - 870 nm)
- ・ **ストリークカメラ**  
(可視: 最小計測レンジ200 ps, VUV: 最小計測レンジ5 ns)
- ・ **その他光源、赤外~VUVオプティクス・分光器など**

「高速中性子ディテクター」  
浜松ホトニクス株式会社

【概要】

高速応答かつ高感度な<sup>6</sup>Liドープ中性子シンチレータ素子の開発に成功した。阪大レーザー研の激光XII号レーザー実験において特性評価を行い、有用性が確認され商談につながった。この研究は7編の学術論文と2件の特許に加え、3名の研究者を輩出した。



APLFガラスアレイ

【経済効果と社会的インパクト】

将来のエネルギー問題を解決しうるレーザー核融合の内部過程を従来材料以上に高速に高感度に観測可能である。このシンチレータは基礎研究向けだけでなく、放射線検出や核反応を利用した医学など幅広い分野に利用できる。



APLFシンチレータを用いた中性子計測器

「ZnO透過オプティクスによる中赤外領域センシング」  
株式会社福田結晶技術研究所

【概要】

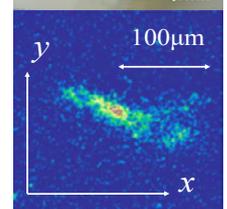
中赤外領域イメージング研究としてスタートしたが、紫外光から軟X線においても高速応答・高空間分解測定が可能なZnO結晶の育成法・量産法の開発に成功した。この研究は17編の学術論文、2件の特許、研究成果最適展開プログラムA-STEPへの発展に加えて結晶販売と2名の研究者輩出につながった。



ZnO結晶

【経済効果と社会的インパクト】

ステップの光学系検査やEUV顕微鏡の撮影面の計測を従来材料より精密に計測できる。この技術はサファイア結晶を用いたLED基盤やスマートフォンのパネル開発にも発展した。



軟X線レーザーのビームパターン撮影

## パルスレーザーを用いた時間分解分光計測

主な用途：放射線計測用シンチレータ材料やレーザー材料の蛍光寿命測定

### 装置の主な利用例

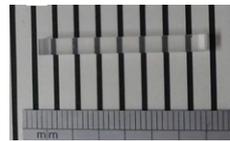
#### 真空紫外ストリークカメラシステム



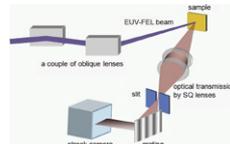
##### 計測装置の仕様

- 瀬谷・浪岡型分光器
  - 対応可能波長: 120-600 nm
  - 波長分解能: 1 nm
- ストリークカメラ
  - 時間分解能: >20 ps (slow scan)

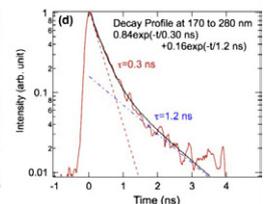
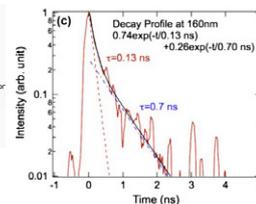
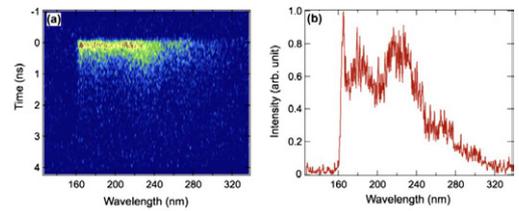
#### 直接遷移型複合フッ化物の真空紫外発光測定



BaLiF<sub>3</sub> single crystal

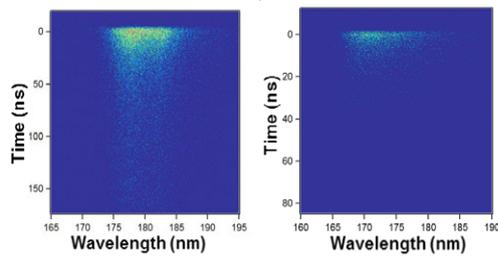


SCSS test accelerator



K. Yamanoi, et al., *Opt. Mater.* 36, 769 (2014)

#### 希土類添加フッ化物の真空紫外発光測定

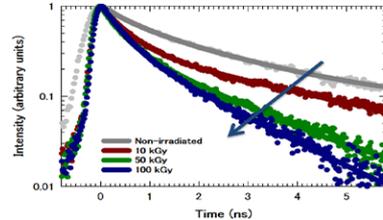


T. Nakazato, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 57, 1208 (2010)

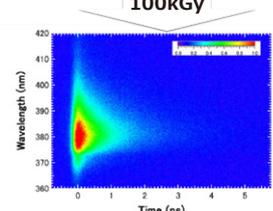
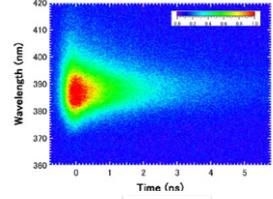
#### 酸化亜鉛シンチレータのガンマ線照射影響評価



ZnO single crystal

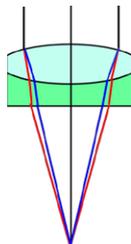
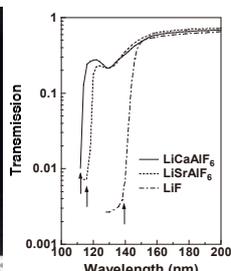
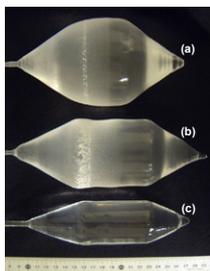


M. J. F Empizo, et al., *Appl. Phys. Express* 8, 061101 (2015)

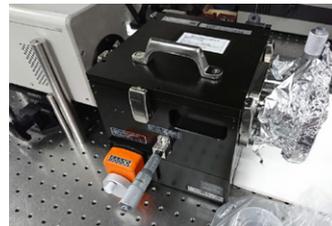


- ➔ 深紫外デバイス (LED, LD, レーザー, シンチレータ等) の開発・評価に有効
- ➔ 学内の設備を利用して放射線照射実験も可能

#### 新たな計測機器として、真空紫外イメージング分光器を現在開発中



新規フッ化物結晶を組み合わせた  
真空紫外色消しレンズを開発



試作機はほぼ完成  
半導体製造プロセスのプラズマ診断等への応用

大阪大学レーザー科学研究所  
 所在地：〒565-0871大阪府吹田市山田丘2-6  
 代表者：猿倉 信彦  
 TEL: 06-06879-8723  
 E-mail: sarukura-n@ile.osaka-u.ac.jp



# 立命館大学SRセンターの現状

立命館大学SRセンター・太田俊明

問合せ先 E-mail: sr1@st.ritsumei.ac.jp

## Bird view of the SR center

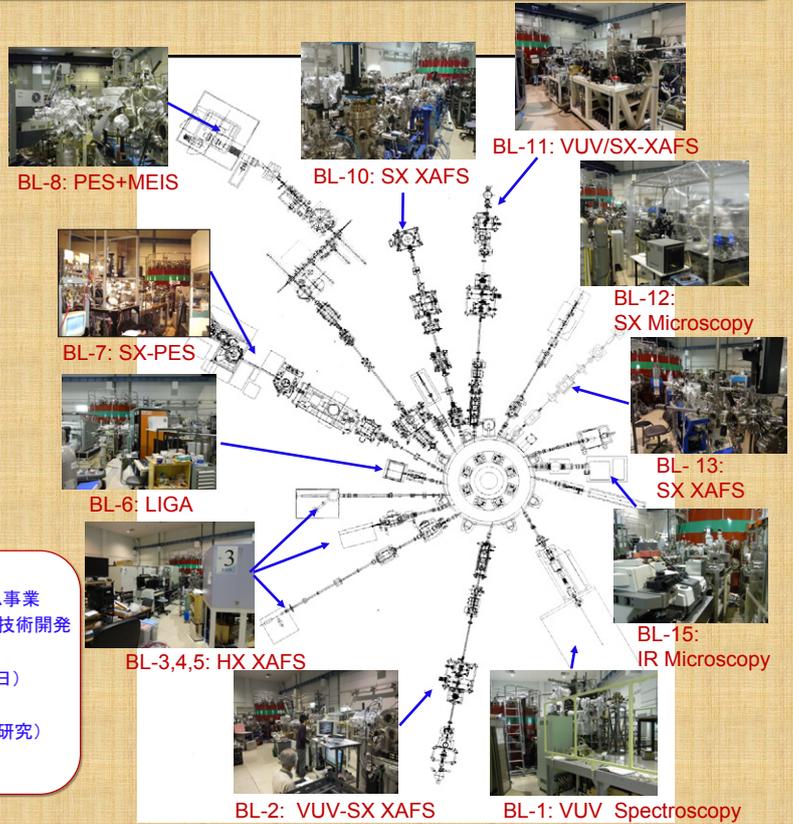


Specification of the Aurora Storage Ring

Operating electron energy	575 MeV
Electron beam current	200 mA
Critical wave length	1.5 nm
Electron beam lifetime	5 hours
Harmonic number	2
Circumference	3.14 m

### H30年度プロジェクト

1. 文科省光ビームプラットフォーム事業
2. NEDO革新型蓄電池高度解析技術開発 (RISING2)
3. 成果公開有償利用 (1万円/1日)
4. 産業利用 (スポット利用、受託分析、共同研究)
5. 放射光教育、アウトリーチ活動



### Topics in FY2018

#### 金属酸化物触媒を用いたLi-O<sub>2</sub>電池のXAFS解析

**実施者:** H. R. Byon (理研、KAIST) 等

**実施内容:**  
 ●空気を正極として用いるMn/MnOCに金属酸化物ナノ粒子触媒を分散させることによって、劇的に電気特性が向上。  
 ●TEM, FTIR, XPS, XAFS, XRDを用いて充放電時における電極の状態を評価。

**論文発表:**  
 E. Yilmaz et al. Nano Letters (2013)  
 引用数104件 (Top 1% cited)  
 Morgan et al. Chem. Comm. (2015)  
 Hong et al. Chem. Materials (2015)  
 Yang et al. Nano Letters (2016)  
 Wong et al. Chem. Materials (2016)  
 Dutta et al. Nature Comm. (2018)  
 Wong et al. ACS Energy Letters (2018)

**社会への波及効果**  
 Li-空気電池は、高容量二次電池として大きな注目を集めているが、実用化に向けていくつかの課題がある。これら一連の研究は実用化に向けての指針を与えるものとして重要である。

#### 全固体電池のoperando 軟X線XAFS解析

**実施者:** 山中 (立命館SR) 他

**実施内容:**  
 二次電池の充放電過程での電極の様子をその場観察 (operando解析) するには、電池研究者にとって大きな課題である。SRセンターでは1 keV以上の軟X線では液体電解質の電池充放電時のオパンドXAFS解析を実現しているが、1 keV以下ではこれまでできなかった。今回、全固体二次電池用測定セルトランスファーシステムを開発し、これをLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極の全固体電池に適用し、Mn L-XAFS, Mn, Ti L-XAFSの測定を行った。そして、部分的な充放電過程ではあるが、O K-XAFSのプリエッジ強度とMn L-edgeのピーク強度により相関を見いだした。

**到達状況**  
 K. Yamada et al. Electrochemistry (2018).  
 平成30年3月 電気化学論文賞

**社会への波及効果**  
 電池反応の詳細を知る上で、ex situ実験には限界がある。今回、全固体電池に限られるが、1 keV以下のXAS実験が可能にすることで、電池界面の状態、及び、中間遷移相についても詳細な情報が得られ、高性能電池開発に貢献すると期待される。

#### シアノバクテリア細胞の軟X線トモグラフィー

**実施者:** 寺本 (阪大) 他

**実施内容:**  
 植物と同じ酸養発生型光合成ができる藻類植物、シアノバクテリアは、単細胞型と、窒素固定に特化した異型細胞からなる。軟X線顕微鏡を用いて、シアノバクテリアの固定、3次元画像取得に成功し、単細胞型、異型細胞の中核、および、C/N比の分布を得ることに成功した。

**到達状況**  
 T. Tachibana et al. Plant Physiology 177 (2018) 52

**社会への波及効果**  
 藻類植物、シアノバクテリアを構成する単細胞型、異型細胞において、窒素固定がどのように行われ、光合成がどのように進行していくかの機構解明に大きな貢献。

#### 石炭灰を用いた沿岸環境改善材の開発

**実施者:** 浅岡 誠 (神戸大), 山本 民次 (阪大)

**実施内容:**  
 石炭灰の比表面積と強度を向上させる目的で、高伊セメントと反応させて作成した石炭灰造粒物を作成し、これを実際に閉鎖性水域の塩化水素除去に用いた。実際に効果があることを実証した。今後、リサイクルによって作成した石炭灰造粒物は、下水処理、高純度、地熱発電、温泉等の塩化水素除去にも有効に活用されること期待される。

**到達状況**  
 S. Asaoka et al. Chem. Eng. J. 254, 531-537 (2014)  
 S. Asaoka et al. Mar. Poll. Bull. 94, 55-61 (2015)  
 S. Asaoka et al. Chemosphere. 168, 384-389 (2017)

**社会への波及効果**  
 石炭灰の比表面積と強度を向上させる目的で、高伊セメントと反応させて作成した石炭灰造粒物を作成し、これを実際に閉鎖性水域の塩化水素除去に用いた。実際に効果があることを実証した。今後、リサイクルによって作成した石炭灰造粒物は、下水処理、高純度、地熱発電、温泉等の塩化水素除去にも有効に活用されること期待される。

# 軟X線溶液XAFS法を用いた in situ / operando測定への応用

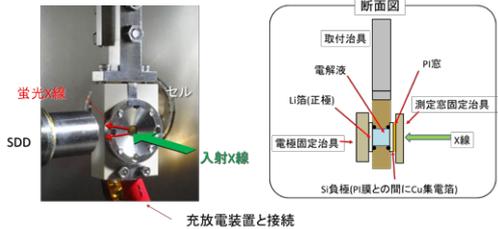
## 立命館大学SRセンター・家路豊成

### 緒言

軟X線領域のXAFS法は、軽元素や遷移金属のL吸収端を測定し化学状態(価数)や局所的な構造を調べることができる。近年、二次電池の充放電状態など電気化学的な反応過程を直接的に観察する目的により、このエネルギー領域において溶液の測定が必要となった。しかし、軟X線XAFS法は硬X線に比べ大気中では透過能が低く主に真空中での測定となるため、測定環境(圧力差)に十分耐えうる特殊な溶液セルが必要となる。

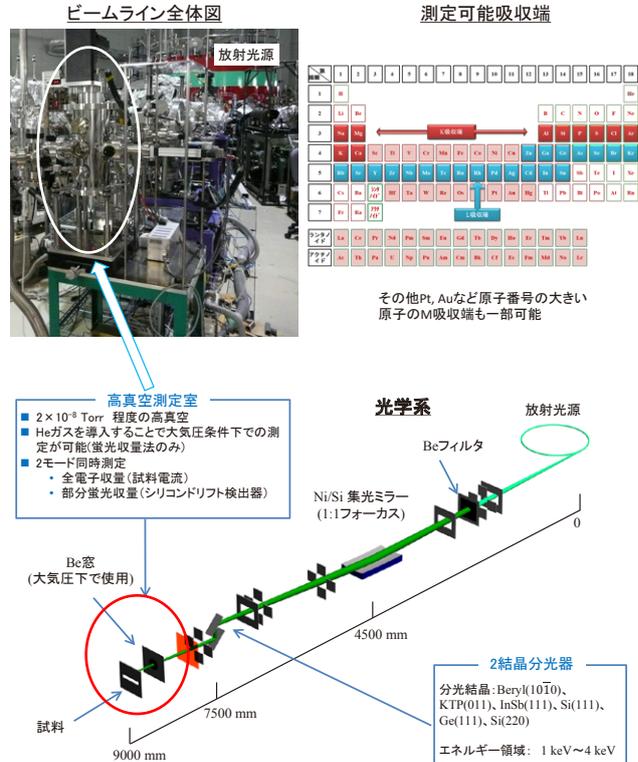
立命館大学SRセンターでは、これまで1-4keVの軟X線領域に吸収端を持つ元素について溶液測定を可能とするセルを含む装置開発を行ってきており、最近では従来測定されていなかった1.8keV以下のナトリウム、マグネシウムについても溶液や電気化学測定を可能にした。今回は、電気化学測定の実用として、次世代大容量リチウムイオン二次電池(LIB)の電極の候補の1つであるシリコン(Si)負極系の電解液浸漬による電極表面変化とその後の充放電過程について、in situ / operando 条件下で測定した結果を示す。

### 電気化学セル



本体はPEEK製。上部の注入口、窓材、後部治具を全てOリングとゴム板で密封し液体の漏れを防ぐことのできるシンプルな構造。

### 立命館大学SRセンター軟X線XAFSビームライン(BL-10)

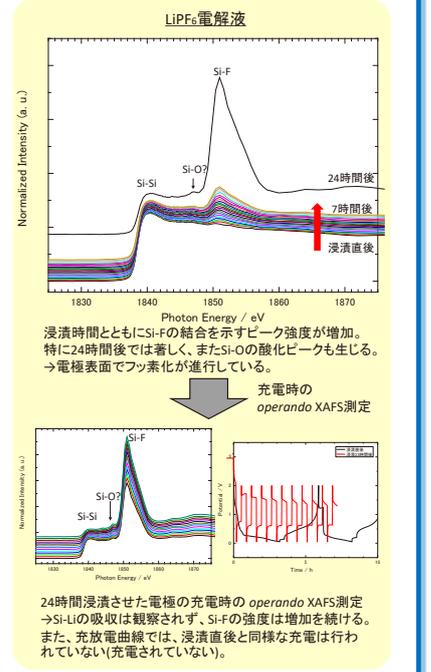
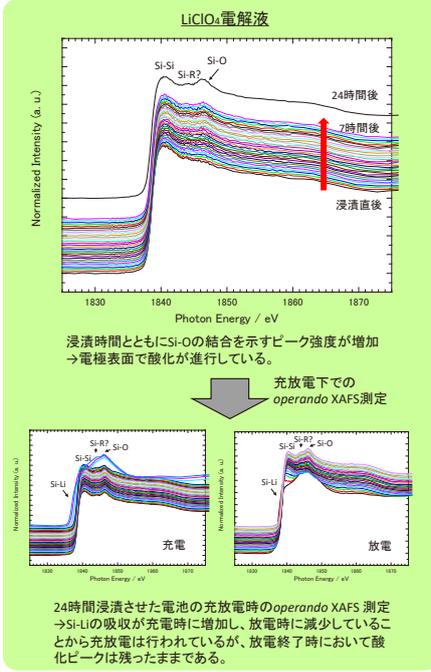


### 測定例

- #### 実験
- リチウムイオン二次電池 (負極)アモルファスシリコン(a-Si)薄膜 (正極)リチウム金属シート (電解液)1M-LiClO<sub>4</sub> EC:DEC=1:1 w/w%, 1M-LiPF<sub>6</sub> EC:EMC=3:7 w/w%
  - 電気化学セル(上図) 窓材はポリイミドフィルム(Pi, 厚さ5μm)。その上に銅集電箔(厚さ100nm)をスパッタし、更にその上にa-Si(厚さ50nm)をスパッタ
  - リニアスイープボルタンメトリ測定(LSV) (LiClO<sub>4</sub>系): HZ-7000(北斗電工社製) 充電 +3.0V to 0V, 放電 0V to +2.0V 掃引速度: 0.12 mV/s
  - 充電測定 (LiPF<sub>6</sub>系): SD8(北斗電工社製) 定電流充放電(3μA), 初期電圧+3.0V
  - Si K吸収端XAFS測定: 立命館大学SRセンター軟X線XAFSビームラインBL-10 (右図)。1820-1950eVのXANES領域を部分蛍光収量法で1スペクトルあたり14-16分で測定。

#### まとめ

LIBのSi負極の電解液浸漬時およびその後の充放電過程における電極表面の変化を in situ / operando XAFS法により観察した。結果、浸漬による電極表面の劣化が観察された。特にLiPF<sub>6</sub>ではSi-Fの結合が著しく増加し、XANESスペクトルおよびその充放電曲線からは実際に充電できていないことが分かった。





(公財) 科学技術交流財団

## AichiSR あいちシンクロトロン光センターの概要

### 施設の概要

#### 〈施設のコンセプト「地域共同利用」・「産業利用」〉

次世代モノづくりに不可欠なナノレベルの先端計測分析施設であるシンクロトロン光施設を産・学・行政の「地域共同利用施設」として、愛知県が計画する「知の拠点あいち」内に平成25年3月にオープンしました。国内にある、既存のシンクロトロン光施設が純粋な学術研究利用を主目的としているのに対して、あいちシンクロトロン光センターは「産業利用」を重視した施設構成・運営を目指しています。



### 施設の特徴

#### 〈モノづくりに対応できる仕様と設備〉

- 汎用性が高く、利用者の多い硬X線領域
- 材料の実使用環境
- 充実した研究支援体制と周辺機器

#### 〈様々な利用形態の実現〉

- コーディネータの配置による共同研究マネージメント
- 様々な技術支援(研究開発相談、試験的利用、自立使用支援等)
- 使いやすい利用メニューの提供

### 整備・運営の枠組み

#### 〈整備の枠組み〉

愛知県及び産業界が資金負担し、科学技術交流財団が整備一部設備は、JST((独)科学技術振興機構)経済産業省が整備

#### 〈運営の枠組み〉

技術支援人材は、大学連合※、愛知県等が派遣  
(※大学連合…名古屋大学、名古屋工業大学、豊橋技術科学大学、豊田工業大学)  
施設は、(公財)科学技術交流財団が運営

### 利用時間

- 週間運転計画 【月曜日】マシンスタディ 【火～金曜日】ユーザー利用日 【土日祝日】休館日  
※月曜日が祝日の場合、マシンスタディは火曜日に実施します。
- 事務受付時間 9:00～17:30
- マシンタイム 【第1シフト】10:00～14:00(4時間) 【第2シフト】14:30～18:30(4時間)

### 利用区分・料金

一般利用(一般企業の利用を対象)	164,500円/1シフト(4時間)
中小企業利用(中小企業の利用を対象)	82,200円/1シフト(4時間)
公共等利用(大学・公設試等の利用を対象)	82,200円/1シフト(4時間)
トライアル利用(一般企業および中小企業の利用を対象)	通常料金の半額【初回特典として初めての利用時に適用】

### AichiSRの支援サービス

幅広い分野に精通し、利用相談、実験相談をおこなう産業利用コーディネーター、ビームラインの調整、測定の実験・指導をおこなう専任のビームライン技術者、実験の計画やデータ解釈、解析にアドバイスをおこなう大学研究者により、ユーザーの利用支援をおこないます。放射線従事者になるために必要な放射線教育をユーザーを対象に定期的に無料でおこなっています。

### 利用の申込み

年6回利用申込を受け付けています。

第1期申込(3月)	第2期申込(5月)	第3期申込(7月)	第4期申込(9月)	第5期申込(11月)	第6期申込(1月)
4月・5月	6月・7月	8月・9月	10月・11月	12月・1月	2月・3月

### 測定代行

施設スタッフが、ユーザー代わって測定を行います。

## あいちシンクロtron光センターの現状と 施設連携促進に向けた取り組み

(公財)科学技術交流財団 あいちシンクロtron光センター  
上原 康, 池野 成裕, 渡辺 義夫, 竹田 美和

### あいちシンクロtron光センターの現状

あいちシンクロtron光センターは、2013年3月にユーザー利用を開始して6年が経過した。その間、ビームラインの増強を繰り返しながら利用の拡大を図ってきた。

光源加速器は、50 MeV直線加速器、1.2 GeVブースターシンクロtron、1.2 GeV蓄積リングから成る。蓄積電流300 mAのトップアップ運転を行っており、運転中の電流値の変化は約 0.1% を維持している。共用ビームラインは開設当初の6本から8本に増設され、名古屋大学の単結晶X線回折ビームライン、愛知県のX線トポグラフィビームラインを合わせると10本となっている。2ヶ月ごとの定期利用募集とそれに続く随時利用募集、測定代行を行うとともに、利用相談、実地研修、セミナー・研究会等を実施し、新規ユーザーの獲得に努めてきた。

利用は年度ごとに増大しており、2017年度は125の企業・大学等から2046シフト(1シフト4時間)の利用があった。ビームライン全体の平均利用率は80.4%と高水準を維持している。また、文部科学省の光ビームプラットフォーム事業において、地域発課題連携推進のグループリーダーの役割を担っており、各施設の技術情報や成果情報検索サイトの構築・運用等を通じて複数施設利用による高度な利用支援の取組を実施している。また、XAFS、光電子分光、小角X線散乱の測定技術の標準化活動にも積極的に参加している。



図2 利用シフト数の推移

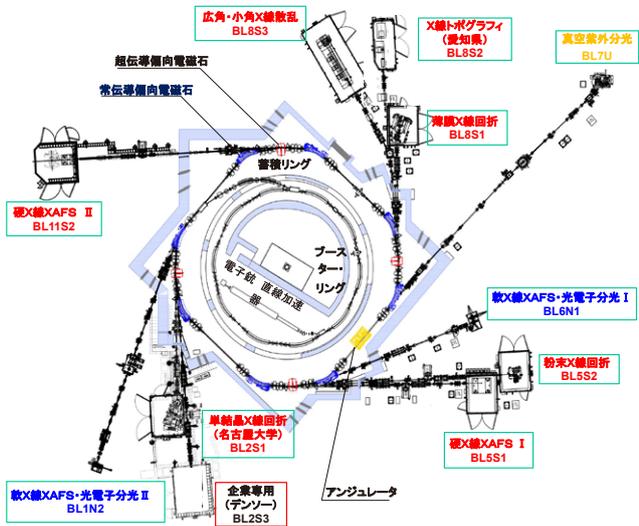


図1 ビームライン配置図

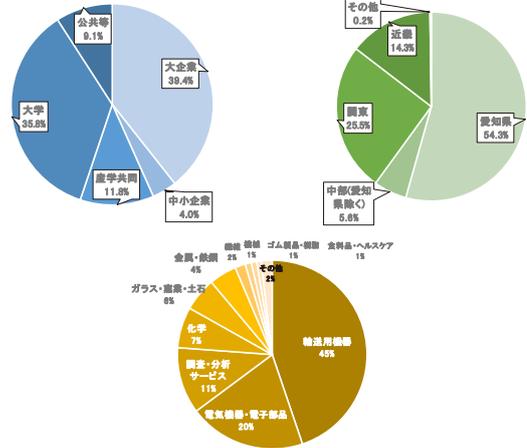


図3 2017年度の利用状況

- 産学共同を含め産業利用が全体の55%を占めるが、大学利用率が増加傾向
- 県内利用が半分以上を占めるが、関東や近畿からの利用者も約4割と広がりあり
- 県内産業構造を反映した分野別の利用状況となっている

### 施設連携促進に向けた取り組み

光ビームプラットフォーム事業における「地域発課題連携推進」のグループリーダーとして、ユーザーが複数の施設を連携活用できるような仕組みづくりを進めている。具体的には、「光ビームプラットフォーム施設横断検索」サイトの構築と運用、施設間連携利用の推進、測定技術の標準化活動(ラウンドロビン実験)への積極参加である。検索サイトは、2017年2月にリリース後、検索機能の充実とデータの追加更新を継続しており、ユーザーのみならず施設側の利用者支援にも役立つものを目指している。あいちSRが関係した施設間連携利用は2017/18年度で16件に上り、また各施設の稼働状況に応じ利用者ニーズへの柔軟な対応を進めている。さらに、全てのラウンドロビン実験項目に参加し、利用技術の標準化に努めている。

#### ■放射光施設の技術情報、公開事例検索サイトの構築・運用

URL:<http://search.astf-kha.jp/Search1.php>

- 108本のビームライン情報(共用ビームラインのみ)
- 2,241件の公開成果報告(2018年10月末までに各施設のweb siteからアクセス可能なもの)
- 月平均で約200件のアクセス(2018年9月までの平均)



#### ■施設間連携利用:

課題の内容に応じて、得意分野の異なる施設が連携して課題解決を支援

- 例: 立命館SR【軟X線XAFS】→ あいちSR【硬X線XAFS】
- あいちSR【XAFS, PES】→ SPring-8【HAXPES】
- 阪大レーザー研【光散乱】→ あいちSR【小角X線散乱】
- あいちSR【XAFS】→ SPring-8【X線CT】

#### ■測定技術の標準化活動(ラウンドロビン実験)

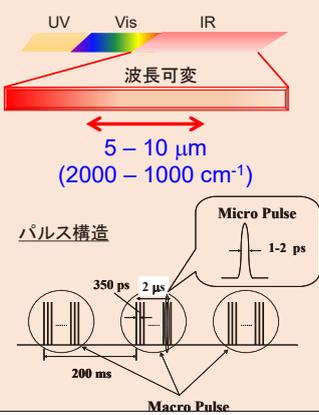
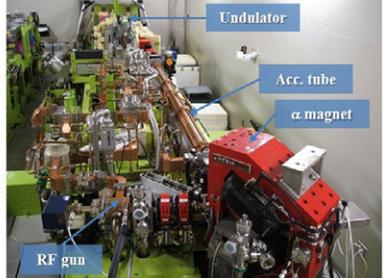
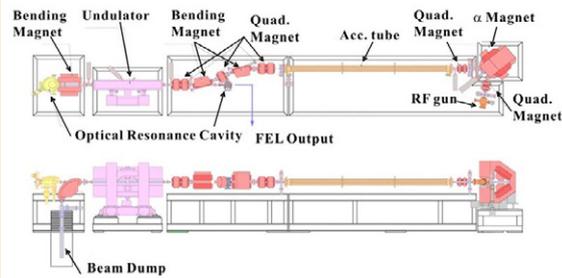
- XAFS(硬X線, 軟X線), 光電子分光(PES), 小角X線散乱(SAXS)実験に参加
- 硬X線XAFS(@BL5S1, BL11S2): 20 keVまでの標準試料測定, 微量銅酸化物の検出下限評価
- 軟X線XAFS(@BL1N2, BL6N1, BL7JU): 50 eV ~ 5,000 eV に元素吸収端を有する試料の測定
- PES(@BL6N1): 実験データに基づく各元素の相対感度係数データベースを作成中(あいちSR: 3 keV, SPring-8: 8 keV)
- SAXS(@BL8S3): ナノレベル微粒子分散液での希釈度下限評価



# 東京理科大学



## 赤外自由電子レーザー研究センター



### MIR-FEL 装置構成

40 MeV電子線形加速器と光共振器を組み合わせ、波長領域 5~10  $\mu\text{m}$ において波長可変である赤外自由電子レーザー (MIR (mid-infrared) - FEL)を高輝度かつ高出力で発振することができる。

### 主な共用装置

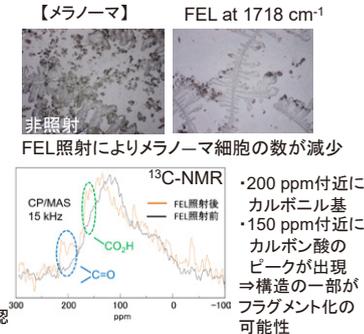
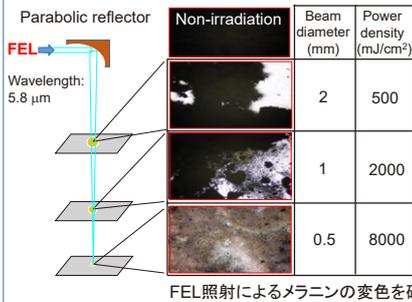
- 中赤外自由電子レーザー発振装置: 5-10  $\mu\text{m}$ の波長領域で可変, ピコ秒マイクロパルス発振, 約10 mJのマクロパルスエネルギー出力
- フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定装置及び赤外顕微鏡(日本分光製): 生体組織切片や複合材料等のFEL照射物のin situ解析が可能
- デジタルマイクロスコープArea PIII-FX (SK-Electronics): 高倍率レンズ(270-2700倍), 1200万画素CCDカメラによる 固体, 液体試料の顕微鏡観察が可能
- 可視紫外分光光度計(1滴測定システム): 200-1000 nmの紫外・可視領域の吸収スペクトルのスキヤニング, 波長1点測定, 数 $\mu\text{L}$ の液滴でタンパク質濃度や核酸濃度の計測が可能

### KU-FEL(京都大学)との共同研究 中赤外FELによるメラニンの分解

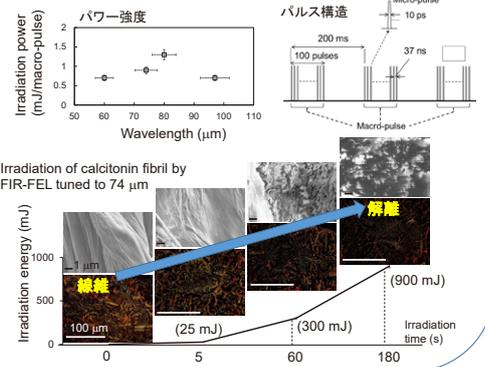
### IR-FEL施設間連携による学術研究

(医療応用に向けた基礎研究)

### THz-FEL(大阪大学産研)との共同研究



### 遠赤外FELによるアミロイド線維の凝集分解



### 物理系

### 主な採択課題

- 量子ドットにおける中赤外ポンププローブ分光
- 赤外自由電子レーザー励起による固体内局在中心可視発光

### 材料科学・化学系

- 新材料創出を目的とした有機金属化合物の精密分解
- 赤外自由電子レーザーの温度イメージング
- 赤外自由電子レーザーによるレジスト材料の界面付着特性の研究
- 高輝度赤外光放射による分子配向制御

### 生命科学系

- 赤外自由電子レーザーによるアミロイド形成ペプチドの分解
- 赤外自由電子レーザーを用いた毛髪内タンパク質構造コントロール

MIR-FEL 年間稼働時間 1500-1800 時間/年 研究課題内訳/年 1-2 件(企業ユーザー) 7-8件(大学ユーザー)



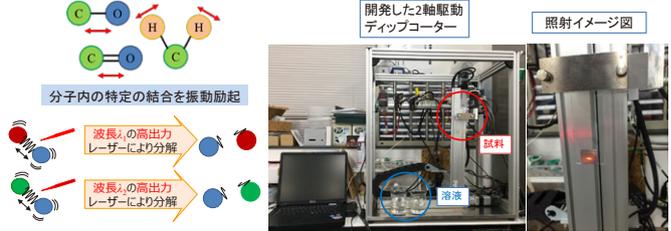
# 赤外自由電子レーザー照射による強誘電体前駆体膜の分解



長谷川将太<sup>1</sup>、中嶋宇史<sup>1,2</sup>、藤岡隼<sup>1</sup>、橋爪洋一郎<sup>1</sup>、今井貴之<sup>1</sup>、築山光一<sup>1</sup>、岡村総一郎<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>東京理科大学、<sup>2</sup>JSTさきがけ

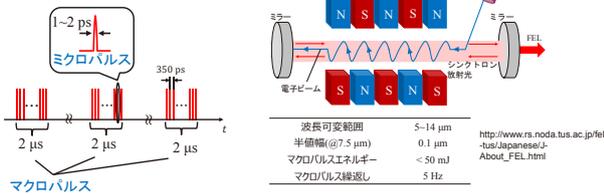
## 緒言

分子の振動単位に対応した波長で高出力な赤外レーザーを照射すると、分子が複数の赤外光子を同時に吸収する赤外多光子吸収が起こる。そして、分子振動エネルギー準位が結合エネルギー以上になると分子中の結合が切れることが知られている(赤外多光子解離)。IR-FELは、近紫外から遠赤外の波長領域において高出力な発振が可能な放射光であり、材料の構造や運動性理解に関する有力な手法として幅広い実績がある。一方で、その高いエネルギー密度を活用すれば、対象分子中の多光子吸収によって、熱分解とは異なる分解反応を、波長選択性を持たせながら誘起することができると考えられる。そこで本研究では、IR-FEL照射による有機金属化合物の分解手法の確立を目的として、代表的な酸化物強誘電体であるPZTの前駆体材料に対して、照射条件の異なるIR-FELを照射し、その分解過程について調査した。

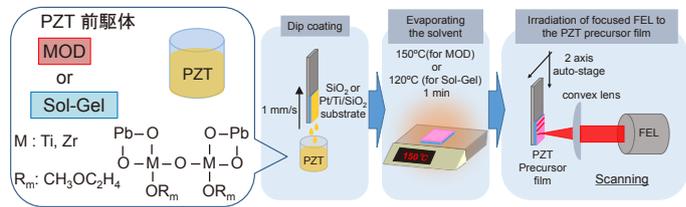


## FEL-TUS

### FEL発振特性



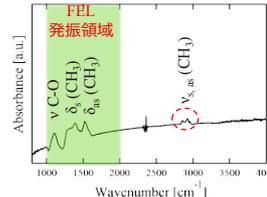
## 試料作製



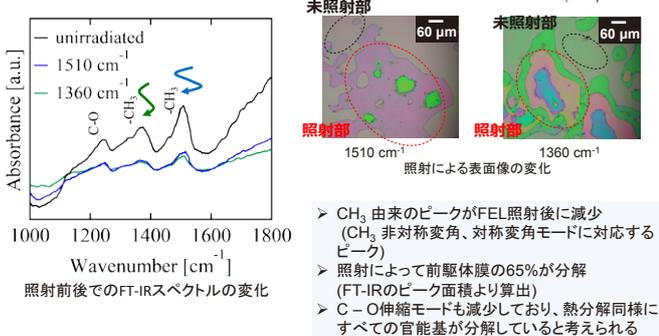
## MOD溶液を用いて作製したPZT前駆体膜へのFEL照射

### 照射波数

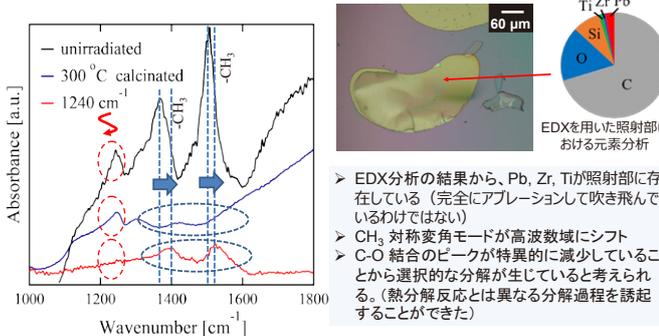
- 1510, 1360  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{CH}_3$  非対称変角、対称変角モード
  - 1240  $\text{cm}^{-1}$ : C-O 伸縮モード
- ※基板には $\text{SiO}_2/\text{Si}$ を使用



### 1510, 1360 $\text{cm}^{-1}$ における照射結果



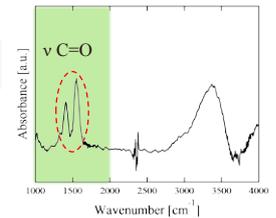
### 1240 $\text{cm}^{-1}$ における照射結果



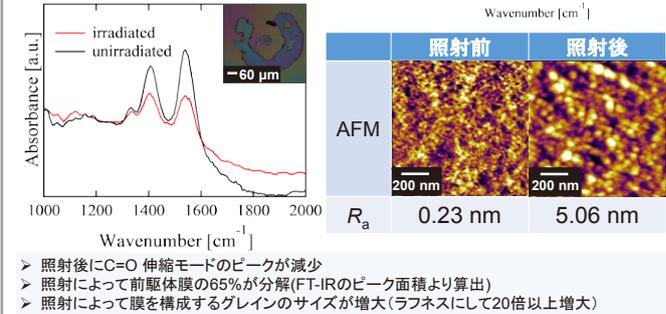
## Sol-Gel溶液を用いて作製したPZT前駆体膜へのFEL照射

### 照射波数

- ~1500  $\text{cm}^{-1}$ : C=O 伸縮モード
  - 3300  $\text{cm}^{-1}$ : O-H 伸縮モード
- ※基板にはPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Siを使用



### 1410 $\text{cm}^{-1}$ における照射結果



### FEL照射後に結晶化アニール処理を行い局所圧電性を評価 (650°C for 5 min.)

	未照射	照射
AFM PFM		
$R_a$	2.52 nm	2.64 nm
Grain size	106 nm	130 nm

- FEL照射試料のほうが結晶化アニール処理後の結晶グレインサイズが大きくなった
- 局所圧電計測の結果から、明確な圧電バタフライが見られ、電場印加によって分極反転も生じていることが明らかになった。FEL照射によるダメージの蓄積等は見られていない。
- このように照射によってグレインサイズを制御する手法として活用できると考えられる。

### まとめ

- FEL照射による有機金属化合物の分解は可能であり、特定波長で照射することによって、熱分解とは異なる分解反応を誘起することが可能である
- FEL照射のみで完全な分解を誘起することは困難であった。FEL照射後に熱分解および結晶化アニール処理を行い、PZT薄膜の圧電性を評価したところ、明確な圧電特性が観測された。照射試料のグレインサイズが大きくなる結果も得られており、PZT薄膜の微構造制御手法としても活用可能であるといえる。

# フォトンファクトリー(PF)における産業利用

君島 堅<sup>1,2)</sup>, 伴弘司<sup>1)</sup>, 木村正雄<sup>1,2)</sup>

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設

<sup>1)</sup>産業利用促進グループ, <sup>2)</sup>物質化学グループ



## Photon Factory (PF)



高エネルギー加速器研究機構(KEK)には、PF (2.5GeV) およびと PF-AR (6.5 GeV) の2つの放射光リングがあり、45を超える実験ステーションは基本的に民間企業ユーザーにも開放されている。

KEKは大学共同利用機関であり、放射光施設(PF)の主たる利用者は大学・国研等の研究者・大学院生である一方で、運転開始初期から様々な利用制度を設けて産業界の利用を進めてきている。現状では、(1)「共同研究」制度、(2)一般施設利用(有償・成果専有)、(3)優先施設利用、(4)共同利用制度、での利用が可能で、民間企業研究者の様々な利用形態に対応している。

## フォトンファクトリーの産業/民間企業向け利用制度

フォトンファクトリーの産業利用制度 (2018年12月現在)

制度	利用料	課題有効期間	募集頻度	成果の取扱	備考:ビームライン
一般施設利用	有償	—	随時	非公開可	通常ライン: 27,300円/時 高性能ライン: 53,550円/時
試行施設利用	有償※1	—	随時	非公開可	通常ライン: 12,600円/時 高性能ライン: 25,200円/時
共同研究	有償	半年~複数年	随時	原則公開	共同研究契約に基づく
共同利用	無償	2年(基本)	2回/年	公開	応募資格に制限有り※2
優先施設利用	有償	年度内	随時	公開	応募資格に制限有り※3 標準性能BL: 12,600円/時 高性能BL: 25,200円/時

\*赤枠内が、民間企業の利用で中心となる利用制度

PFでは、成果の取扱い(公開の有無)や研究へのチームラインスタッフの関わり方によって、いくつかの利用制度を設けて、産業界の放射光実験に柔軟に対応しています。

※1: 試行利用制度(試行施設利用)

初めてPFで実験を行なう際に、利用料を低減する制度。利用料金は、一般施設利用の半額相当額。

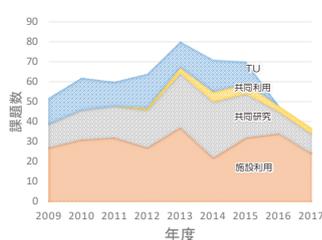
※2: 民間企業も科研費の申請資格があれば、学術目的の実験課題で申請可能。

※3: 国又は国が所管する機関のプロジェクトで採択された研究課題が対象(科研費を含む)。

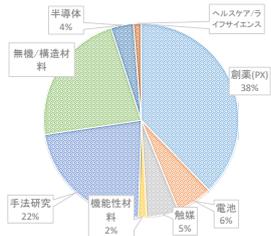
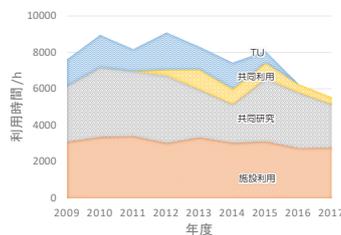
## 産業利用動向

- 各利用制度の総計で年間約40社(課題)の利用。のべ6000時間/年程度のビームタイム。
- 創薬(タンパク結晶構造解析:PX)、X線吸収分光(XAFS)、イメージング、X線小角散乱、X線構造回折、STXM、光電子分光等のビームラインを中心に活用。
- 創薬分野では業界と連携した測定の高速度・自動化の装置開発を実施。

産業利用の実験課題数の推移



産業利用の実験時間の推移



産業利用の利用分野 (2017年度実績) (利用時間ベース)

トライアルユース(TU)制度(文科省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業)終了後は、初めて放射光・手法を利用するユーザーのための無償利用制度が無いため、TU分は減少している。

利用分野は、他の施設の産業利用の傾向と同様。

## PFの産業利用促進

### ▶ 試行利用制度(試行施設利用)

放射光利用の最初のハードルを下げることを目的としています。初めてPFを利用するユーザー・既存のユーザーで新たな手法を利用するユーザーが対象です。既に数社が利用しており、試行利用後に、一般施設利用への移行実績があります。

### ▶ 研究支援制度

実験・測定解析補助・指導及びコンサルティング等の支援を有償で行う制度。2016年度に新設され、2017年度から実稼働しています。創薬(タンパク結晶構造解析:PX)・XAFSを中心に利用実績あり。

### ▶ 産業利用促進運転日

(2018-I運転期に試行)

施設利用料収入を活用してPFの運転時間を追加延長する試み。2018年7月に制度立上げのための実証実験を行ない、同制度の実効性や整備に必要な情報を得ました。



# フォトンファクトリーのマルチスケールX線顕微分光と共用事例

武市泰男, ○木村正雄

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設



X線顕微鏡は、X線をプローブとする顕微鏡である。分解能の高い顕微鏡としては、TEM, SEM などの電子線を用いた電子顕微鏡が広く用いられているが、X線は電子線に比べて透過力が高いため、薄片試料を作成することなく非破壊で試料の内部を観測できる。また、試料周りの環境の自由度が高く、電場・磁場などを印加したデバイスの実動作条件での測定、生物を生理的条件下でそのまま測定など、応用範囲が非常に広いポテンシャルを持っている技術である。

従来のX線吸収だけを利用したX線顕微鏡では、得られる情報は試料の組織のみの情報に限られていた。放射光の最大の特徴であるエネルギーの変異性を活かすことにより、組織に加えて化学状態を同視野で二次元, 三次元(2D/3D) 観察することが可能になる。これがX線吸収分光顕微鏡であり、我々はnm~mm の広いマルチスケールで観察が可能な複数の顕微鏡の整備と様々な材料展開に取り組んでいる。

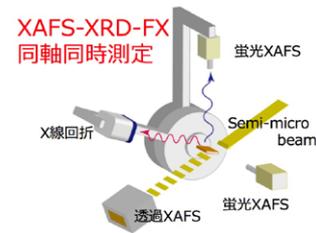
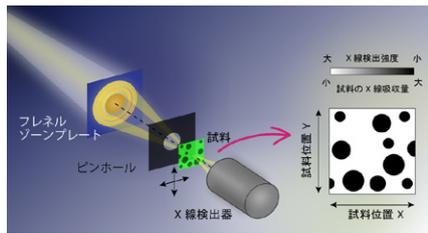
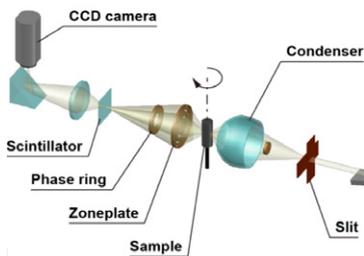
## 化学状態を識別する 放射光X線顕微鏡

エネルギー変異性を活かした顕微分光測定により、複数の元素の化学状態を、非破壊・実環境中で測定  
電池, 触媒, 構造材料, 生物試料などの、空間および時間の階層構造や不均一性 (Heterogeneity) を観測

AR-NW2A: XAFS-CT  
X線吸収分光顕微鏡

BL-13A → 19A: c-STXM  
走査型透過X線顕微鏡

BL-15A1: XAS/XF/XRD mapping  
化学状態/結晶構造同視野測定



- ▶ 3次元イメージングが可能
- ▶ 数10μmの視野で分解能50nm
- ▶ 位相コントラスト法により界面を強調した像が得られる
- ▶ 機械応力印加下測定可能

- ▶ 30nm以下の高い分解能
- ▶ 軽元素を含む元素の2Dマッピングが可能
- ▶ 複数元素の化学状態が同視野で計測可能

- 照射部 (~20μm) の
- ▶ 元素の種類と濃度の定量分析
- ▶ 化学状態
- ▶ 結晶構造 が同時に観測可能

STXM, XAFS-CT

Semi-μ XAFS

XAFS, XRD



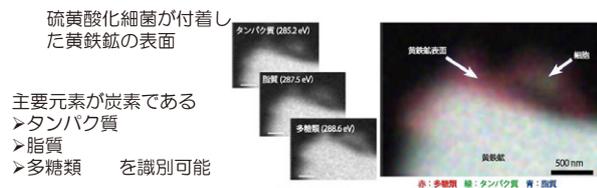
## 化学状態を識別して材料・生命の不均一性を観る

東京大学との共同研究

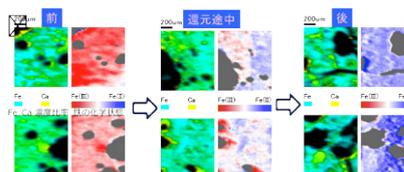
新日鐵住金株式会社との共同研究

走査透過型X線顕微鏡(STXM)ベースのCおよびFe X線吸収分光(XANES)分析を用いて、黄鉄鉱のバイオリーチングにおける接触浸出プロセスの基礎となる機構を調べた。  
CとFeのXANESの結果を組み合わせることにより、細胞 - 黄鉄鉱界面の界面に、Fe(III)に加えてFe(II)が大量に検出。黄鉄鉱酸化から生じるFe(III)が細胞 - 黄鉄鉱界面で黄鉄鉱の酸化剤として機能し得ることを示している。

製鉄プロセスにおける、高炉中での焼結鉱の還元過程を、還元反応の進行状態が異なる焼結鉱を2次元-XANES観察により調べた。  
不均一に振興する還元反応の、“トリガーサイト”を明らかにした。



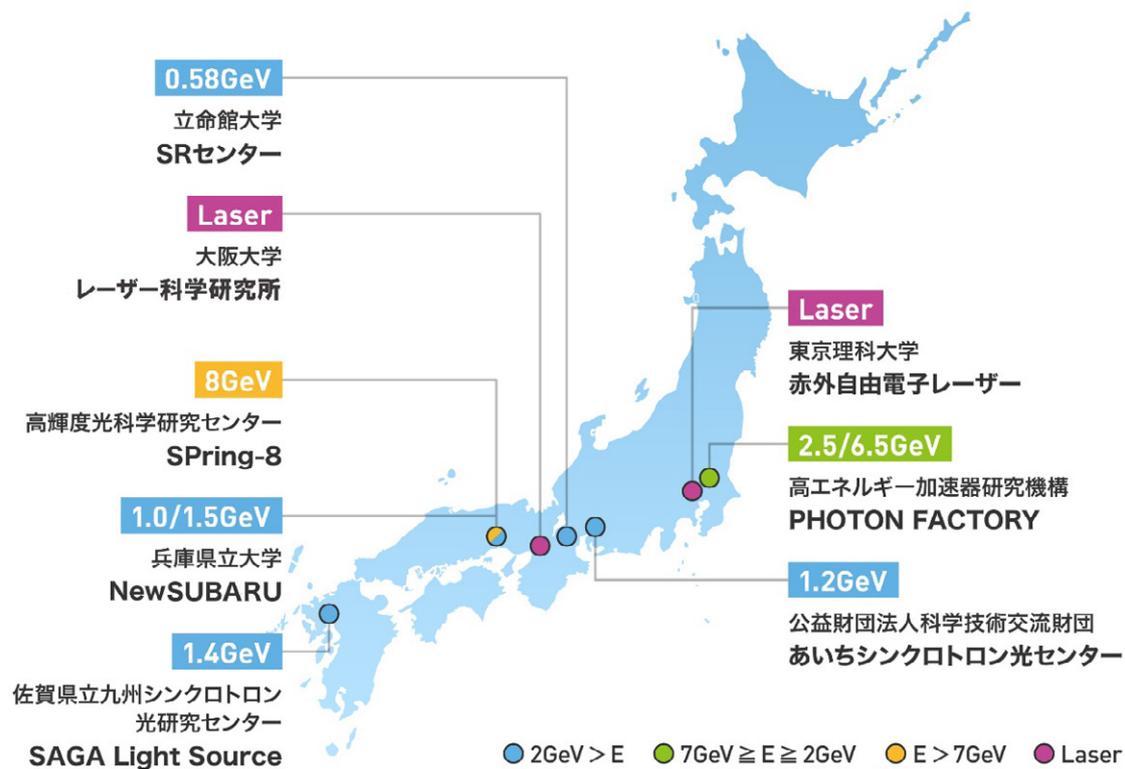
- 主要元素が炭素である
- ▶ タンパク質
  - ▶ 脂質
  - ▶ 多糖類
- を識別可能



- 焼結鉱の還元過程における組織と化学状態の変化
- ▶ 複数元素の定量分析
  - ▶ 鉄の化学状態
- 同視野で観測できる

S. Mitsunobu, et al., *Microbes Environ.* **31**, 63 (2016).

M. Kimura, et al., *Sci. Rep.* **8**, 3553 (2018).



	佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター <a href="http://www.saga-ls.jp">http://www.saga-ls.jp</a> ご利用相談窓口: riyou@saga-ls.jp
	高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8 <a href="http://www.spring8.or.jp">http://www.spring8.or.jp</a> ご利用相談窓口: support@spring8.or.jp
	兵庫県立大学 NewSUBARU放射光研究施設 <a href="http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp">http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp</a> ご利用相談窓口: kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp
	大阪大学 レーザー科学研究所 <a href="http://www.ile.osaka-u.ac.jp/ja/">http://www.ile.osaka-u.ac.jp/ja/</a> ご利用相談窓口: ipartner@ile.osaka-u.ac.jp
	立命館大学 SRセンター <a href="http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/re/src/">http://www.ritsumeai.ac.jp/acd/re/src/</a> ご利用相談窓口: sr1@sr.ritsumeai.ac.jp
	科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター <a href="http://www.astf-kha.jp/synchrotron/">http://www.astf-kha.jp/synchrotron/</a> ご利用相談窓口: aichisr@astf.or.jp
	東京理科大学 赤外自由電子レーザー研究センター <a href="http://www.rs.noda.tus.ac.jp/fel-tus/">http://www.rs.noda.tus.ac.jp/fel-tus/</a> ご利用相談窓口: liaison@rs.noda.ac.jp
	高エネルギー加速器研究機構 (KEK) フォトンファクトリー <a href="https://www2.kek.jp/imss/pf/">https://www2.kek.jp/imss/pf/</a> ご利用相談窓口: pfexconsult@pfiqst.kek.jp