# 第27回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR14)学生発表賞審査結果について

第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR14) 放射光学会行事幹事 **篠原 佑也**(東京大学大学院 新領域創成科学研究科)

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)学生発表賞とは、将来性・独創性のある優れた発表を行った学生を顕彰し、賞状を贈呈するものです。年会・合同シンポの精神に則り「全ての学生による発表」を対象としています。第27回年会・合同シンポ(JSR14)では、組織委員長、組織副委員長、プログラム委員長、実行委員長、実行副委員長で学生発表賞選考委員会を組織し、本委員会により推薦された審査員による審査で選考が行われました。学生の1つの発表に対して4名の審査員を割り当て、専門分野別に計95名の方々に審査をお願いいたしました\*。各審査員には1人あたり6件程度の審査をしていただきました。

第27回年会・合同シンポ (JSR14) では学生発表賞対象が計124件あり、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:13件,ポスター発表:33件

第2分野 VSX 領域の固体・原子分子など

口頭発表:11件,ポスター発表:29件

第3分野 加速器装置・イメージングなど

口頭発表:9件,ポスター発表:29件

合計件数

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、以下の8名の方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ご活躍されることを期待しております。

# 【JSR14学生発表賞受賞者】

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

氏名(所属): 井上伊知郎(東大院新領域)

演題:X線スペックルパターンの visibility を用いた動的構造解析法の開発とその原理実証

氏名(所属):河口智也(京大院)

演題: DAFS 法による蓄電池正極材料のサイト選択的な価数変化挙動の解析

第2分野 VSX 領域の固体・原子分子など

氏名(所属): 江森万里(上智大理工)

演題:チタニア光触媒における励起キャリアダイナミクスの時間分解光電子分光を用いた研究

氏名(所属):松下祐福(東大院新領域)

演題:X線1分子追跡法による過飽和水溶液の局所粘性観察

氏名(所属): 森健雄(阪大院基礎工)

演題:直線偏光依存硬 X 線光電子分光による正方晶 YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の基底状態の決定

第3分野 加速器装置・イメージングなど

氏名(所属):稲垣利樹(名大工)

演題:透過光型スピン偏極電子源の時間応答性評価

氏名(所属):鈴木明大(阪大院工)

演題:マルチスライスアプローチを用いた高分解能 X 線タイコグラフィー

氏名(所属): 関口優希(慶應大理工)

演題:SACLA-CXDI 実験データ処理ソフトウェア「四天王」の現状と将来

尚、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。是非ご覧ください。

\*謝辞:審査にご協力いたただい先生方,このたびはご多忙にもかかわらずご協力いただき,誠にありがとうございました。今回の第27回年会・合同シンポ(JSR14)の講演会場において、学生と先生方との間で活発に議論が交わされる様子を拝見させていただきました。本来なら個別にて御礼申し上げるところですが、本紙面にて感謝の意を伝えさせていただきたく思います。

# JSR14 学生発表賞 第 1 分野

受賞者: 井上伊知郎 (発表番号13P060)

題  $\mathbf{B}: \mathbf{X}$  線スペックルパターンの visibility を用いた動

的構造解析法の開発とその原理実証

講演者:井上伊知郎1,篠原佑也1,2,渡部慧1,雨宮慶幸1,2

所 属:¹東大院新領域,²JST-CREST

近年の放射光光源の高輝度化によって, コヒーレント X線を用いた実験手法の開発及び、その応用が急速に進 展している1)。なかでもコヒーレント X 線散乱を用いた実 験手法は、次世代光源の特性を最大限に活用する手法とし て今後の発展に大きな期待が持たれている。通常の散乱実 験ではX線の空間コヒーレンス長が有限であるために、 空間コヒーレンス長以上離れた電子によって散乱された X線は位相関係を持たず、観測される散乱強度は各コ ヒーレントな領域の強度和になる。そのため実験によって 得られるのは空間的に平均化された構造情報である。それ に対して,空間コヒーレンス長が試料断面長さより長いコ ヒーレント X 線を入射すると、試料全体からの散乱波が 干渉してスペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱像を検 出器面上に形成する2)。このスペックルパターンは試料全 体の構造情報を反映しているために、従来の散乱手法より も示唆に富んだ情報を得ることが出来る場合がある。

試料の中の散乱体が揺らぐ場合にはスペックルパターン もそれに応じて揺らぐ。そのため Fig. 1の上図のように散 乱強度の時間相関を様々な散乱ベクトルで測定すること で、散乱体の時間および空間に関する動的構造を知ること が出来る。この X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) と呼ばれる手法は、ソフトマター・ハードマター などの物質材料を問わず、ナノメータースケールの動的構 造の研究に用いられている<sup>3,4)</sup>。しかし現状の XPCS では 2つの問題点がある。1つ目の問題点は、XPCSの時間分 解能が検出器のフレームレートによって制限され、現状で はミリ秒程度であることである。そのため Fig. 2 に示すよ うに XPCS と非弾性散乱法の間には測定困難な時空間領 域が存在している。2つ目の問題点は、X線が試料に及ぼ す放射損傷の問題である。XPCS の実験では試料の同じ位 置に X 線を照射し続ける必要があり、長時間の放射線量 の蓄積による構造の変質やダイナミクスの変化が試料に生 じる場合がある。

本研究では、この問題を解決する手法として可視光領域の Speckle Visibility Spectroscopy (SVS) $^5$ を X 線領域に拡張した X-ray SVS (XSVS) という手法を理論的に検討し、さらにその実証実験を行った $^6$ )。 XSVS では Fig. 1の下図のように露光時間を変えたときのスペックルパターンの散乱強度の分散(visibility)から物質のダイナミクスを調べる。この手法では、系の緩和時間よりも短い露光時間では visibility が大きいのに対し、長い露光時間ではスペックルが時間的に揺らぐため visibility が小さくなるとい

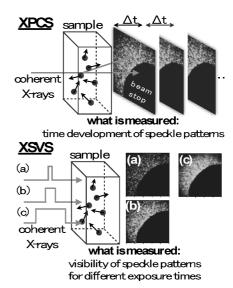


Fig. 1 XPCS と XSVS の概略図

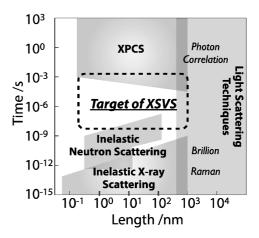


Fig. 2 各時空間領域に対応する測定手法

う性質を利用しており、時間分解能は放射光光源からの光が連続光と見なせる場合には最短の露光時間によって決まる。そのため検出器のシャッターなどにより短い露光時間を実現すれば、XPCS以上の時間分解能を達成することが可能である。また、XSVSにおいては試料へのX線の照射位置を散乱像ごとに変えて実験を行なうことで放射損傷の問題も低減することが出来る。このような理由からXSVSはXPCSの欠点を克服しうる動的構造の測定手法として期待される。

実証実験は SPring-8 BL40XU において行った。試料は 粒径100 nm のポリスチレン粒子のグリセリン懸濁液(体 積分率 5 %)を用いた。試料に照射される X 線を空間的 にコヒーレントにするために 5  $\mu$ m 径のピンホールスリットを試料の上流に設置し,さらに,このピンホールからの 寄生散乱を除去するためにピンホールと試料の間に35  $\mu$ m 径のピンホールを設置した。そして試料から3 m 下流の イメージインテンシファイアと CCD カメラを組み合わせ

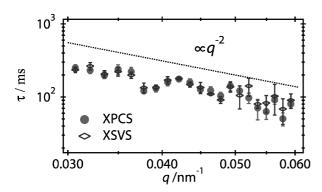


Fig. 3 XPCS と XSVS によって求まった系の緩和時間

た間接入射型 CCD 検出器<sup>7)</sup>によってスペックルパターンを測定した。得られたスペックルパターンにおける visibility の露光時間依存性から求められた系の緩和時間 は Fig. 3 に示すように XPCS によって求められた緩和時間 と一致しており、この結果は XSVS による動的構造解析の妥当性を保証している。

放射光 X 線光源を利用した XSVS の場合には電子バンチの不均一構造が見えてくるような時間スケールまで、すなわちマイクロ秒・ナノ秒オーダーの動的構造を捉えることが出来る。この時間分解能をもってすれば Fig. 2 における XPCS と X 線・中性子の非弾性散乱法の間の測定領域を埋めることが可能である。今後、XSVS はタンパク質内部のダイナミクス、過冷却液体における動的不均一性、コロイドや金属のガラス状態、高分子のレプテーション、リラクサー強誘電体のメカニズム、種々の相転移現象、などの実験的な理解に貢献することが期待される。

近年では、X線自由電子レーザー(XFEL)を用いた動的構造解析手法も提案されている $^{8}$ 。この手法では $^{2}$ つに分離したXFELのパルス $^{2}$  級に光路長をつけ、パルス間の時間間隔を変えた際のスペックルパターンから物質のダイナミクスを測定する。この手法の測定対象はナノ秒よりも早いダイナミクスであるため $^{9}$ 、XSVS およびXFEL を

用いた動的解析手法は共存しうるものであって、第4世代のX線光源の進化に伴って互いにその応用が広まっていくと期待される。

#### 謝辞

本研究に関わる放射光実験は SPring-8 利用課題・選定委員会の承認の下で行われた(課題番号: 2011A1112, 2011B1131)。実験を支援して頂いた JASRI の八木直人博士, 太田昇博士にお礼を申し上げる。

## 参考文献

- 1) K. A. Nugent: Adv. Phys. 59, 1 (2010).
- 2) M. Sutton et al.: Nature **352**, 608 (1991).
- 3) G. Grübel *et al.*: "Soft-matter characterization", ed. R. Borsali and R. Pecora, Springer-Verlag, Berlin, ch. 18 (2008).
- 4) M. Sutton: C. R. Phys. 9, 657 (2008).
- P. K. Dixon and D. J. Durian: Phys. Rev. Lett. 90, 184302 (2003).
- 6) I. Inoue et al.: Opt. Express 20, 26878 (2012).
- 7) Y. Shinohara et al.: J. Synchrotron Radiat. 8, 737 (2010).
- 8) C. Gutt et al.: Opt. Express 17, 55 (2009).
- 9) W. Roseker et al.: J. Synchrotron Radiat. 18, 481 (2009).



# 井上伊知郎

東京大学大学院新領域創成科学研究科 雨宮研究室博士 1 年

#### [略歴]

2011年東京大学工学部物理工学科卒業。 2013年同大学院新領域創成科学研究科 修士課程卒業。東京大学統合物質科学 リーダー養成プログラム (MERIT) コー ス生。日本学術振興会特別研究員 (DC2

予定)。理化学研究所放射光科学研究センター研修生。

# [受賞のコメント]

この度は学生発表賞に選出して頂いたことを大変光栄に思います。研究を指導していただいた雨宮慶幸教授と篠原佑也助教,実験を手伝ってくれた研究室の後輩の渡部慧君に感謝します。来年は SACLA での成果を発表できるように、今年も一年間研究を頑張りたいと思います。

# JSR14 学生発表賞 第 1 分野

受賞者:河口智也(発表番号6D004)

題 目:DAFS 法による蓄電池正極材料のサイト選択的

な価数変化挙動の解析

講演者:河口智也1,福田勝利2,徳田一弥1,大石昌嗣1,

市坪哲1, 水木純一郎3, 松原英一郎1

**所 属**:¹京大院工,²京大産官学,³関大理工

#### 1. 緒言

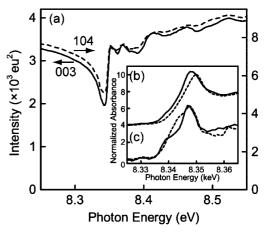
最近の電気自動車やハイブリッド自動車などの急速な普 及によって、これらのコア技術であるリチウムイオン電池 (LIB) のさらなる性能向上の要求と共に、安全性や信頼 性の確保が最重要課題になってきた. 我々は高性能で信頼 性の高い蓄電池を開発するための基礎研究の一環として, LIB の正極材料における Li イオンの挿入脱離の際の、遷 移金属カチオンの電荷補償について調べてきた. 本研究で とりあげた、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  (LNO, 0 < x < 1) は層状岩塩型 構造を有する代表的な正極材料の一つであり、Ni 原子が 本来のNiサイトの他にLiサイトにも存在する、典型的な カチオンミキシングを起こす材料である. この材料中では, Li サイトの Ni 量の増加に伴う初回充放電時の容量低下が 知られているが1)その劣化の機構はよく分かっていない. そこで本研究では、本来のNi サイトのNi とLi サイトの Ni の電荷補償の挙動を区別して明らかにするために、原 子が占有しているサイトの識別ができる回折を用いた分光 手法により、これら2つのサイトでのNiの価数変化挙動 をサイトを区別して明らかにした. この手法は DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure)<sup>2-4)</sup>と呼ばれてお り、吸収端近傍での回折強度のエネルギースペクトルから X線吸収スペクトルを取得する手法である.

# 2. 実験

測定試料には、電気化学的に Li を挿入・脱離した多結晶粉末の LNO を、BN で希釈して作製したペレットを用いた. リートベルト解析より、この試料の未充電時の組成は空間群  $R\bar{3}m$  で  $[Li_{0.89}Ni_{0.11}]_{3a}[Ni]_{3b}[O_2]_{6c}$  で表される. 測定は SPring-8 の BL28XU にて透過配置で行い、吸収補正のための吸収スペクトルも同時に取得した. 測定には003, 104回折線を用い、Ni K 吸収端近傍の約 1 keV のエネルギー領域で取得した.

# 3. 結果と考察

Fig. 1(a)に未充電状態の LNO の003, 104回折線から得られた DAFS スペクトルを示す。DAFS スペクトルは Ni の K 吸収端に対応する8.33 keV 近傍で極小を示し、吸収端より高エネルギー側では振動を伴いつつ強度が回復する。このような DAFS スペクトルの特徴は、主に構造因子に含まれる Ni の共鳴分散項の実部に由来する。また、共鳴分散項の実部と虚部との間には Kramers-Kronig の関



**Fig. 1** (a) 未充電時の Li<sub>0.89</sub>Ni<sub>1.1102</sub> の003 (実線) と104 (破線) 回折線から取得した DAFS スペクトル. (b-c) 未充電時 (実線) と初回充電時 (破線) の各サイトの XAFS-like スペクトルで, (b) は Ni サイトを占める Ni, (c) は Li サイトを占める Ni.

係が成り立つことを鑑みると、DAFS で見られる振動構造は共鳴分散項の虚部である XAFS と等価であることがわかる.003,104の構造因子の虚部は Ni 以外の共鳴分散と熱振動による減衰を無視すると、

$$\mathcal{F}[F_{003}] = 0.33 f_{\text{Ni at Li site}}'' - 3 f_{\text{Ni at Ni site}}''$$

$$\mathcal{F}[F_{104}] = 0.33 f_{\text{Ni at Li site}}'' + 3 f_{\text{Ni at Ni site}}''$$
(1)

と書ける。従って、003と104の DAFS スペクトルの形状 の差異は、Ni サイトを占める Ni と、カチオンミキシング により Li サイトを占める Ni の価数や配位環境の違いを反 映している。そこで、取得した DAFS スペクトルから共鳴分散項を抽出し $^4$ )、Eq. (1) で表される連立方程式を解 くことで、LNO 中の各サイトの XAFS-like スペクトルを 取得した.

Fig. 1(b) に Ni サイトを占める Ni, (c) に Li サイトを占 める Ni の XAFS-like スペクトルで、それぞれ未充電時 (実線) と Li<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.11</sub>O<sub>2</sub> の組成の初回充電時(破線)のも のを示す. Ni サイトを占める Ni は, 充電に伴い吸収端位 置が高エネルギー側にシフトしている. これは, この Ni が、Li脱離時に価数変化することで電荷補償しているこ とに対応する.一方で、Liサイトを占める Ni は、吸収端 の肩の形状に変化が見られるものの、Niサイトを占める Ni で見られたような吸収端のシフトは見られなかった. 吸収端の肩の形状変化は, Li の脱離による格子変形に伴 う Ni 原子周りの配位環境の変化に起因すると考えられ る. 一方, この Ni では顕著な吸収端シフトが見られなか ったことから, Li サイトの Ni は Li 脱離に対してほとん ど電荷補償に寄与していない事が分かる.従って、このよ うな Li サイトの Ni の挙動が初回充電時の容量低下の原因 になっていると考えられる. 今後 EXAFS 領域を含む局

所構造の解析を実施することによって、Li サイトの Ni が 電荷補償に寄与しない理由についても解明できると考えて いる。

本研究は、昨年放射光学会で発表した DAFS の測定法及び解析法を、リチウムイオン電池の代表的な正極材料である LiNiO2 の系に適用した例である。この系で見られるカチオンミキシングによる電極性能の劣化は、次世代型高容量電極である Li過剰系正極材料などの他の層状構造を有する酸化物正極でも、多数の繰返し充放電によって徐々に起こることが知られており、この容量低下の機構解明は蓄電池の劣化や寿命を考えるための基礎的知見を我々に提供してくれる。DAFS は約20年前に提唱された比較的古い手法であるが、蓄電池や磁石材料など複雑な結晶構造の物質の複相からなる実用材料では特に有効な手法であると考えている。そのため、我々の研究室では DAFS 法を見直すことで、放射光による材料解析技術の発展に貢献したいと考えている。

# 参考文献

 J. P. Peres, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann: J. Phys. Chem. Solids 57, 1057 (1996).

- 2) H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).
- I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George: J. Am. Chem. Soc. 115, 6302 (1993).
- 4) 河口ら:放射光 26,102 (2013).



#### 河口智也

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程 2 回生

#### 「略歴)

2010年3月京都大学工学部物理工学科卒業.2012年3月京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了.2012年4月より京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程に在籍.日本

学術振興会特別研究員.

#### [受賞のコメント]

昨年に引き続き学生発表賞を頂けた事を大変光栄に感じると共 に、本研究の発表をご覧いただいた皆様に大変感謝しておりま す。また、研究をご指導いただいた松原英一郎教授、水木純一 郎教授、福田勝利特定准教授を始めとする先生方、並びに放射 光施設で夜通しの実験を手伝って下さった松原研の学生の皆様 に、この場を借りて厚くお礼申し上げます。本賞を励みにし て、より一層の努力を重ねて行きたいと思っています。ありが とうございました。

# JSR14 学生発表賞 第 2 分野

受賞者: 江森万里(発表番号13P046)

題 目:チタニア光触媒における励起キャリアダイナミク

スの時間分解光電子分光を用いた研究

講演者: 江森万里1, 坂間弘1, 小澤健一2, 湯川龍3, 山本

真吾3,藤川和志3,保原麗3,山本達3,松田巌3

**所** 属:1上智大理工,2東工大院理工,3東大物性研

#### 1. 緒言

チタニア( $TiO_2$ )は光触媒として用いられる主要材料である。 $TiO_2$ は結晶構造の違いからアナターゼ型とルチル型に分けられる。アナターゼ $TiO_2$ は、ルチル $TiO_2$ と比べて高い触媒活性を示すことが知られている<sup>1)</sup>。両者の活性差は光励起キャリアの寿命の違いに起因すると考えられている。 $TiO_2$ のキャリア寿命は、過去に光ルミネセンス法、過渡吸収法及び光伝導度測定を用いて調査されてきた<sup>2)</sup>。

しかしながら、先行研究ではキャリア寿命と表面ポテンシャル障壁の関係を明らかにしないまま議論が行われてきた。半導体表面には空間電荷層(SCL)が形成され、バンドが曲がる。光励起によってバルク内部で生じたキャリアは、表面バンド曲がりのポテンシャル障壁を乗り越えて触媒表面へと移動し、酸化還元反応を引き起こす。触媒活性とキャリアダイナミクスを関連付けて議論する為には、キャリア輸送に対するポテンシャル障壁の寄与を解明する必

要がある。

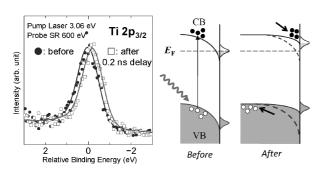
本研究では、アナターゼ及びルチル  $TiO_2$  表面におけるキャリアダイナミクスを、レーザーポンプ=放射光プローブ時間分解光電子分光法(TRPES)を用いて検証した。ポンプ光によって生成されたキャリアが SCL の電場勾配に従って拡散されると、表面光起電力(SPV)効果によって表面バンド曲がりが緩和される。SPV シフトの緩和時間はキャリア寿命を反映しており、キャリアの再結合が進むにつれて元のバンド曲がりへと戻っていく。TRPES を用い、光励起キャリアが引き起こす SPV シフトの時間変化を観測することで、光励起キャリアの寿命を評価した。

#### 2. 実験

ルチル  $TiO_2$  は市販の(110) バルク単結晶を用いた。アナターゼ  $TiO_2$  は  $LaAlO_3$  (100) 基板上に厚さ約  $1 \mu m$  の (001)配向膜として、パルスレーザー堆積法によりエピタキシャル成長させた<sup>3)</sup>。 TRPES 測定は、SPring-8 の BL07LSU において行った<sup>4)</sup>。

#### 3. 結果及び考察

**Fig. 1**はポンプ光照射前後における,アナターゼ  $TiO_2$  の  $Ti2p_{3/2}$ 内殻スペクトルである。ポンプ光照射後のスペクトルでは,照射前と比べて低結合エネルギー側へ,約 220 meV のピークシフトが確認できる。今回使用した  $TiO_2$  試料の表面でバンドは下方(高結合エネルギー側)

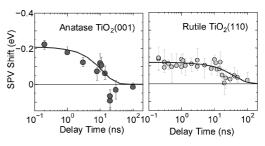


**Fig. 1** ポンプ光照射前後の Ti2p<sub>3/2</sub> スペクトルと SPV シフトの 模式図。

に曲がっていることから(アナターゼで $0.2\,\mathrm{eV}$ 、ルチルで $0.4\,\mathrm{eV}$  の曲がり),本実験で観測されたシフトはバンドの曲がりを緩和する方向に出ていることになる。このことから,ポンプ光照射後のピークシフトは SPV によるものだと結論した。

表面における SPV シフトの時間変化を Fig. 2 に示す。アナターゼとルチルどちらの表面においても、ポンプ光照射によって生じたピークシフトが時間経過と共に緩和されていく様子が確認できる。アナターゼでは初期シフトが比較的大きく( $0.2\,\mathrm{eV}$ )、その後急峻に緩和して  $t=30\,\mathrm{ns}$  で緩和がほぼ終了している。一方でルチルは初期シフトが小さく( $0.12\,\mathrm{eV}$ )、 $t=100\,\mathrm{ns}$  でもまだわずかにシフトが残っている。この結果から、光励起キャリア(今回の場合は励起電子)が表面に到達する量はアナターゼの方が大きく、キャリア寿命はルチルの方が長いことが分かる。

ルチルで長いキャリア寿命が得られたのは,ルチル表面のポテンシャル障壁( $0.4\,\mathrm{eV}$ )がアナターゼ表面( $0.2\,\mathrm{eV}$ )より大きかったため,触媒表面への光励起正孔の移動および電子—正孔再結合が起こりにくかったことを示唆している。キャリア寿命をポテンシャル障壁  $V_s$  の関数として算出したところ, $V_s$  の大きさが同程度であれば,アナターゼ型の方がキャリア寿命が長くなることが明らかとなった。



**Fig. 2** (左)アナターゼ  $TiO_2$ , (右)ルチル  $TiO_2$  における SPV シフトの遅延時間依存性。実線は熱イオン緩和モデルを用いたフィッティング結果を表している。

## 4. 今後の展望

有機物吸着表面において同様の実験を行う。今回得られた結果と比較することで、キャリア寿命と触媒活性の関係を定量的に明らかにする。

# 参考文献

- 1) M. Xu et al.: Phys. Rev. Lett. 106, 138302 (2011).
- 2) Y. Yamada et al.: Appl. Phys. Lett. 101, 133907 (2012).
- 3) H. Sakama et al.: Thin Solid Films 515, 535 (2006).
- 4) M. Ogawa et al.: Rev. Sci. Instrum. 83, 023109 (2012).

# 3

#### 江森万里

上智大学理工学研究科理工学専攻博士後 期課程二年

#### [略歴]

2010年3月,上智大学理工学部物理学 科卒業。2012年3月,上智大学大学院 理工学研究科理工学専攻博士前期課程修 了。2012年4月より同大学院博士後期 課程在学。

# [受賞のコメント]

誉れ高き学生発表賞を賜り、大変光栄に存じます。本研究でご 指導いただいております松田先生、山本先生、小澤先生、坂間 先生ならびに共同研究者の皆様に、心から感謝申し上げます。 本賞を励みとして、今後もより一層精進していきたいと思いま す。

# JSR14 学生発表賞 第 2 分野

受賞者:松下祐福(発表番号11P051)

題 目:X線1分子追跡法による過飽和水溶液の局所粘

性観察

講演者:松下祐福1,一柳光平1,関口博史2,後藤祐児3,

佐々木裕次1,2

所属:<sup>1</sup>東大新領域,<sup>2</sup>JASRI/SPring-8,<sup>3</sup>大阪大学タン

パク質研究所

#### 1. 緒言

過飽和溶液とは通常の溶解度よりも多くの溶質を含んでいるにも関わらず、極めて安定な状態を示す溶液である。結晶の晶析因子として結晶のモルフォロジー、藻類による炭素循環、タンパク質の繊維形成などの中心的役割を担っていると考えられている<sup>1,2)</sup>。最新の研究からは、過飽和溶液には局所的に溶質が集合した状態が存在するという研究報告がなされた<sup>3)</sup>。一方、現在までこの非常に微小な分子集合体である過飽和ネットワークを実験的に確認することに誰も成功していなかった。そこで、本研究では X 線1分子追跡法(Diffracted X-ray Tracking; DXT)による過飽和溶液の局所粘性観察より得られる極めて微小な物理現象を詳細に解析し、過飽和分子ネットワーク検出を試みた。

#### 2. 実験

Fig. 1 に示すように,DXT は溶液中に分散した金ナノ結晶 1 分子の 2 軸回転運動( $\theta$ ,  $\chi$ )を計測する手法である。本実験では過飽和溶液の中でも,最もサンプルの取り扱いが容易で,加熱と急冷の操作で簡便に調製可能な酢酸ナトリウム過飽和水溶液をモデルケースとして,過飽和溶液中に共存する金ナノ結晶(80–150 nm)の 1 分子ダイナミクス計測を行った。測定は SPring-8 BL40XU で行い,X線はフラックス量とエネルギー幅,それぞれ $10^{15}$  photons/sと8–17 keV の白色光を用いた。計測時間は $100 \mu$ s/frame(全露光時間:10 ms)で行い,金ナノ結晶からの回折斑点画像を撮影した。

## 3. 結果•考察

粘性差について詳細な議論を行うため、 $300 \mu s$  における $\chi$ 方向の運動分布を算出した。その結果を Fig. 2 に示す。この分布図からわかるように、得られた分布は単一な運動分布ではなく、少なくとも2 つ以上の異なる運動モードから構成されていることがわかる。それぞれ分布面積の大きいものを Main peak、小さいものを Sub peak として、それぞれのピーク位置を分離し、時間軸に対して平均二乗変位(Mean Square Displacement)を算出した。Sub peak に関しては直線もしくは放物線を描くように上昇する自由な運動、Main peak に関しては、時間経過とともに、頭打ちになっていく抑制された運動に分類するこ

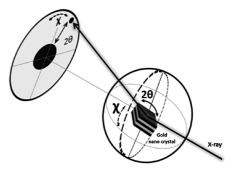
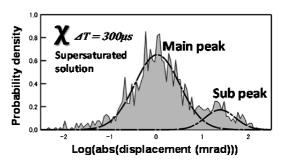
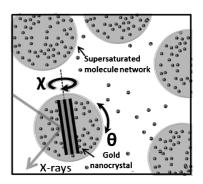


Fig. 1 Principle of Diffracted X-ray Tracking.



**Fig. 2** Velocity distribution  $(\chi)$  at  $\Delta t = 300 \,\mu s$ .



**Fig. 3** Time-resolved gold nanocrystal dynamics  $(\theta, \chi)$  trapped in supersaturated network.

とができた。この Main peak の結果からナノ結晶の回転 運動を抑制する比較的大きな分子に囲まれているモデルを 想定することができた。また,その大きな粘性集団こそ, 先行研究で示唆された過飽和ネットワークであると本研究 では結論付けた(Fig. 3)。

# 4. 今後の展望

今後は、ナノ結晶標識プローブの改変(親・疎水性、電荷、サイズ)による過飽和ネットワークの応答や検出感度向上、10 µs 以下の超高速測定、及びレーザーを用いた瞬間的な過飽和ネットワークー結晶核形成過程における動的局所粘性観察などを行うことで、より詳細な過飽和現象の物性評価を試み、無機、有機、タンパク質分子結晶における過飽和現象研究を進めて行きたい。また、従来計測法

(X線小角散乱法,動的光散乱法,蛍光寿命法)におけるマクロ計測系での過飽和現象確認も進め,より汎用性のある評価法からの過飽和現象研究が可能な環境を整えたい。

#### 参考文献

- M. E. Marsh *et al.*: Biochemistry and Molecular Biology. 136, 743 (2003).
- 2) Y. Yoshimura et al.: PNAS 109 14446 (2012).
- 3) Adam F. Wallace et al.: Science **341**, 885 (2013).



#### 松下祐福

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 2 年

#### [略歴]

2012年千葉大学工学部共生応用化学科 卒業。現在,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2年 (博士課程後期進学予定,DC1取得)。

#### [受賞のコメント]

この度は、JSR14学生発表賞という栄誉ある賞へご選出頂き大変光栄に存じます。日頃より研究をご指導頂いている佐々木裕次教授、一柳光平助教を始めとする東京大学の先生方、放射光施設で夜通し実験を手伝って下さいました関口博史先生を含む皆様、また本実験でのご助言を頂きました大阪大学の後藤祐児教授へこの場を借りて厚く御礼申し上げます。今回の受賞を励みとし、今後もより一層研究活動に邁進したいと思います。

# JSR14 学生発表賞 第 2 分野

受賞者: 森健雄(発表番号 1B001)

題 目:直線偏光依存硬 X 線光電子分光による正方晶 YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の基底状態の決定

講演者:森健雄<sup>1</sup>,松本大樹<sup>1</sup>,北山賢<sup>1</sup>,渕本寬人<sup>1</sup>,藤原秀紀<sup>1</sup>,木須孝幸<sup>1</sup>,今田真<sup>2</sup>,東谷篤志<sup>3,4</sup>,玉作賢治<sup>4</sup>,矢橋牧名<sup>4</sup>,石川哲也<sup>4</sup>,海老原孝雄<sup>5</sup>,大貫惇睦<sup>6</sup>,田中新<sup>7</sup>,菅滋正<sup>4,8</sup>,関山明<sup>1,4</sup>

**所 属**: ¹阪大院基礎工,²立命館大理工,³摂南大理工, ⁴理研/SPring-8,⁵静岡大理,<sup>6</sup>阪大理,<sup>7</sup>広大院先 端,<sup>8</sup>阪大産研

#### 1. 緒言

強相関 4f 電子系の 4f 電子と伝導電子の相互作用によっ て生じる, 低温での磁気秩序, 重い電子また超伝導などの 多彩な物性には、4f 基底状態が関与している。これまで は,強相関4f電子系の基底状態決定には,非弾性中性子 散乱と帯磁率などが用いられてきたが、これらの手法から では、RCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R=Ce, Pr, …, Yb)<sup>1)</sup>などの場合のよう に、基底状態が詳細に決まらないことも少なくない。最近 Ce 化合物においては Ce 3d-4f X 線吸収分光の線二色性 から結晶場を含めた詳細な基底状態の決定が可能になって きている $^{2}$ 。しかし、Ce 化合物と 4f 電子・ホールが対称 的な Yb 化合物の場合 4f 軌道のホールが一つだけなた め、吸収の線二色性から基底状態を決定することは困難で ある。一方、価数決定に用いられる Yb 3d 光電子過程は Ce 3d-4f X 線吸収過程と同様に、終状態は 3d ホールを一つ持つため局在的とみなせる。よって Yb 3d 光電子スペ クトルから線二色性観測の可能性が示唆されるため, Yb122系化合物について, 硬 X 線光電子分光の偏光依存 測定を試みてきた。

#### 2. 実験

我々は、SPring-8 BL19LXU にて hv = 7.9 keV の高エネルギー光を用いて、P 偏光配置とS 偏光配置(試料の c 軸と光軸がなす角度が60°)で単結晶 YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>に対して硬 X 線光電子分光の線二色性を測定した。清浄表面は、(001)面を9.0×10<sup>-8</sup> Pa 下で劈開することで得た。測定温度は14 K, 100 K, 200 K, 300 K である。また後述するように光電子放出角も変化させて測定を行った( $\theta$ =0°で試料の c軸 が検出器方向)。

# 3. 結果および考察

14 K における YbCu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> の実験結果を **Fig. 1** に示す。 $\theta$  =  $0^{\circ}$  の結果から明らかなように,S 偏光(実線)と P 偏光(点線)で非常に大きな線二色性が得られた。さらに  $\theta$  =  $60^{\circ}$  でも小さな線二色性が観測された。更に我々はこれらを理解すべく XTLS  $9.0^{3}$  を使用してイオンモデルに正方晶の結晶場の効果を考慮した光電子スペクトル計算を行った。結果,正方晶 Yb<sup>3+</sup>(J=7/2)においては基底状態が

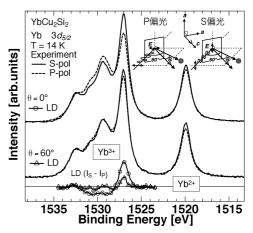


Fig. 1 YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の線二色性(実験)

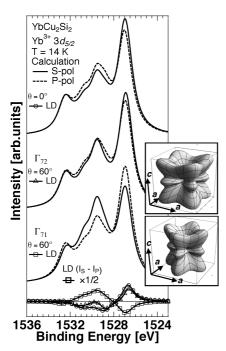


Fig. 2 YbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の線二色性(計算)

 $\Gamma_7^1$ ,  $\Gamma_7^2$ ,  $\Gamma_6^1$ ,  $\Gamma_6^2$  の 4 種類のどれかであるが,  $\Gamma_7$  と  $\Gamma_6$  の間で は光電子スペクトルの線二色性が定性的に逆であり、 $\theta$ = 0°における実験結果を再現するのは $\Gamma_7$ である。更に $\Gamma_7^1$  $\Gamma_7^2$ の区別は光電子観測方向からc軸がずれると両者の線 二色性が異なることで理解される。よって $\theta$ =60°におけ る光電子スペクトルの計算を行ったところ、計算における  $\Gamma_7^1$ ,  $\Gamma_7^2$  間の線二色性は定性的に反転しており、実験を再現 するのが $\Gamma_7^2$ なのは明らかである(Fig. 2)。また温度変化 によって励起状態の情報を得たところ,第一励起状態が

 $\Gamma_7^1$  であり準位幅は100 K 程度あることが分かった。

#### 4. 今後の展望

今回の結果から、正方晶の Yb 化合物に対する硬 X 線 光電子分光の線二色性からの基底状態決定が非常に強力な 手法であることが示された。正方晶の122系においては Doniach の相図上の様々な試料作成が可能になってきてお り、系統的に基底状態と物性の関係を理解するためにも、 あらゆる試料に対して実験を行うことが求められる。更に a軸面内における回転対称性までも区別することが可能で あるので、より対称性の高い立方晶などの試料における基 底状態決定の可能性も示唆される。

## 参考文献

- N. Dung et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 78 084711 (2009).
- P. Hansmann et al.: Phys. Rev. Lett. 100, 066405 (2008).
- A. Tanaka and T. Jo: J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2788 (1994).



# 健雄

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成 専攻関山研究室博士前期課程 2年

2012年甲南大学理工学部物理学科卒業。 2012年大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻入学。

#### [受賞のコメント]

この度は,JSR14学生発表賞という名誉

ある賞を頂き、恐縮するとともに大変光栄に思います。 日頃か らご指導頂いております関山明先生、木須孝幸先生、藤原秀紀 先生、ならびに共同研究者の方々に、厚く御礼申し上げます。 この受賞を励みに、今後も研究に精進していきたいと思います。

# JSR14 学生発表賞 第 3 分野

受賞者:稲垣利樹 (発表番号13P005)

題 目:透過光型スピン偏極電子源の時間応答性評価

講演者:稲垣利樹<sup>1,2</sup>,山本尚人<sup>1</sup>,梶浦陽平<sup>1</sup>,許斐太郎<sup>2</sup>,

岡野泰彬3,阿達正浩4,金秀光1,保坂将人1,

高嶋圭史1,加藤政博2

所属: ¹名古屋大学, ²UVSOR, ³分子制御レーザー開発

研究センター, 4KEK

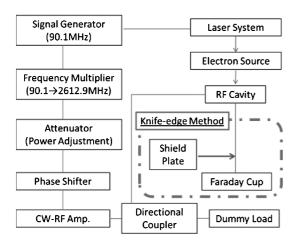
#### 1. 緒言

我々は次世代加速器の電子線源として GaAs 系半導体を 用いたスピン偏極フォトカソードの開発を行っている。 GaAs 系半導体は表面に負の電子親和性をもたせること で、大電流・低エミッタンスのスピン偏極電子ビームを生 成できるという特徴がある。このスピン偏極電子ビーム は、次世代の高エネルギー素粒子加速器である国際リニア コライダーなどにおいて必須要素とされているが, 逆光電 子分光や低速電子顕微鏡などの物性研究にも利用が広がり つつある<sup>1)</sup>。

近年、我々は歪み補償型の超格子フォトカソードにより 90%以上のスピン偏極度を維持したまま活性層膜厚を数 倍に増加させる事に成功している<sup>2)</sup>。膜厚の増加は量子効 率の向上に非常に有効であるが、デメリットとしてパルス 応答性を劣化させる可能性がある。我々は歪み補償型超格 子フォトカソードを用いて量子効率を現状の数倍に向上さ せることを計画しているが、そのためにはパルス応答性の 評価が必要不可欠である。

# 2. 実験

我々は直流型20 kV 電子銃を用いた時間応答性測定シス テムを開発した(Fig. 1)。本システムでは、レーザーパル スと同期した RF 偏向空胴 (Fig. 2) を用いて電子ビーム を進行方向に対し垂直に蹴ることによって縦方向の情報を 横方向に投影し、その後ナイフエッジ法を用いて投影され



**Fig. 1** Measurement system of temporal response.

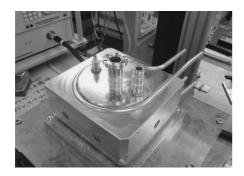


Fig. 2 RF deflecting cavity.

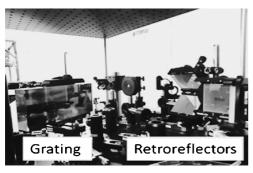


Fig. 3 Stretcher.

たビームサイズの測定を行い、励起レーザーに対する電子バンチ長を算出することで電子源の時間応答性を評価する。

空胴の共振モードは TM120を採用した。共振周波数は、励起レーザーに UVSOR の加速器と同期したものを用いるため、 UVSOR 加速周波数の整数倍となる2,614 MHz を採用した $^{3}$ )。 さらに励起レーザーを自作したストレッチャーに通すことで、 $20\sim45$  ps の任意のパルス長を

実現している (Fig. 3)。

# 3. 結果と考察

RF 偏向空胴を製作する段階で,ビーズ摂動法によりビーム軸上に誘起する磁場強度がほぼ設計通りであることを確認した。次に電子ビームを用いた偏向試験を行った。空胴に供給する RF 波の位相を制御することで偏向された電子ビームの重心位置の変化を測定し,電子バンチ長の測定に十分な約1.4~Gの磁場が誘起されていることを確認した。

また,歪み補償型フォトカソードを用いた本試験に先駆け GaP 基板上に成長した厚さ600~nm の GaAsP フォトカソードを用いてパルス応答性測定試験を行った。その結果,励起レーザーパルス長40.5~ps に対して電子ビームパルス48.3~ps という値を得た。この値は今回使用したGaAsP の厚さ600~nm を考慮すると信頼できる結果だと思われる。

今後は1ps程度の極短パルスレーザーを用いた測定を計画しており、製作したシステムの有用性をさらに精密に確かめると共に様々なデザインの透過光型電子源の時間応答性評価を行う予定である。

# 参考文献

- 1) 山本尚人: 学位論文, 名古屋大学理学研究科 (2007).
- Xiuguang Jin, Institute for Advanced Research, Nagoya University, Applied Physics Express 6 (2013) 015801, "High-Performance Spin-Polarized Photocathodes Using a GaAs/GaAsP Strain-Compensated Superlatice".
- 3) 丹羽貴弘:名古屋大学大学院工学研究科平成24年修士論文 "透過光スピン偏極電子源のためのバンチ長測定システムの 開発"



# 稲垣利樹

名古屋大学大学院工学研究科マテリアル 理工学専攻高嶋・伊藤研究室修士課程 1 年

## [略歴]

2013年3月名古屋大学工学部物理工学 科卒業,2013年4月名古屋大学大学院 工学研究科マテリアル理工学専攻に入学。

#### [受賞のコメント]

JSR14学生発表賞という名誉ある賞に選出して頂いたことを大変光栄に思っております。本研究を進める上でご指導いただいております山本尚人助教,高嶋圭史教授,加藤政博教授,ならびに共同研究者の方々に厚く御礼申し上げます。また研究に集中できる環境を支えてくれている鳥取の家族に感謝しています。これを励みに、今後より一層の努力を重ねていきたいと思います。

# JSR14 学生発表賞 第 3 分野

受賞者:鈴木明大 (発表番号5C004)

題 目:マルチスライスアプローチを用いた高分解能 X

線タイコグラフィー

講演者:鈴木明大1, 古宅伸1, 下村啓2, 山内和人1,

香村芳樹3,石川哲也3,高橋幸生1

所 属:1阪大院工,2阪大工,3理研

#### 1. はじめに

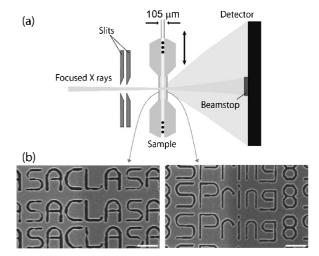
コヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray Diffraction Imaging: CXDI) は, コヒーレント X 線回折 パターン測定と反復的位相回復計算に基づく、レンズレス イメージング技術である。X線タイコグラフィー1)は CXDI の一手法であり、照射領域が重なるように試料をス テップ走査し, 走査各点でコヒーレント X 線回折パター ンを取得する。X線タイコグラフィーでは、孤立でない 拡がった試料の観察も可能である。本手法は投影近似を前 提としているが, 試料が厚く所望の分解能が高い場合は, 試料中のX線波面の変化を無視できないため投影近似の 適用が困難となる。つまり、試料が厚い場合、投影近似下 では分解能が制限される。マルチスライスアプローチ2) は、試料を入射光に対して垂直な薄い層の積み重ねとして 表し、層間での光の伝播を計算する解析法である。本研究 では、マルチスライスアプローチを取り入れたX線タイ コグラフィーによって,投影近似下での限界を超える分解 能を達成することが目的である。

# 試料作製およびコヒーレント X 線回折パターン取得実験

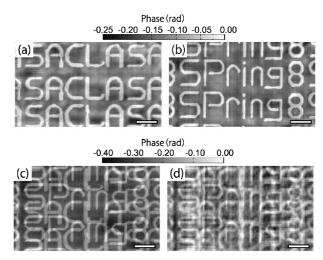
Fig. 1(a) に光学系の模式図、Fig. 1(b) に試料の走査型電子顕微鏡画像を示す。試料には二枚の窒化珪素膜を105 μm のギャップで張り合わせた二層構造体を用いた。窒化珪素膜には厚さ50 nm の白金をスパッタ蒸着し、集束イオンビームによって一層目には"SACLA"、二層目には"SPring8"の文字をそれぞれ加工した。実験は SPring-8の BL29XUL で行った。7 keV に単色化した X 線を全反射集光鏡で半値全幅~500 nm に二次元集光した。焦点位置に配置した試料を500 nm ステップで光軸垂直方向に二次元的に走査し、112枚のコヒーレント X 線回折パターンを取得した。

# 3. 位相回復計算による試料像の再構成

Fig. 2(a) (b) にマルチスライスアプローチを取り入れた位相回復アルゴリズム (3PIE)<sup>3)</sup>で解析した再構成像を示す。一層目と二層目が分離して再構成されていることが分かる。Fig. 2(a) (b) を重ね合わせた試料投影像,ならびに,試料全体に投影近似を適用する位相回復アルゴリズム (ePIE)<sup>4)</sup>で解析した再構成像を Fig. 2(c) (d) にそれぞれ示す。両者の比較より,3PIE を利用することで再構成像が



**Fig. 1** (a) X 線タイコグラフィーの光学系の模式図。(b) 試料の 電子顕微鏡画像。スケールバーは 1 μm。



**Fig. 2** 試料の再構成像。(a)(b) 3PIE によって再構成された(a) ー層目と(b)二層目の再構成像。(c)(a)と(b)の再構成像 を重ね合わせた試料投影像。(d) ePIE による再構成像。 スケールバーは 1 μm。

改善していることは明らかである。分解能を定量的に評価するために断面プロファイルを取得したところ,およそ  $50~\rm nm$  で解像できていることが分かった。試料厚さが $105~\rm \mu m$  ,エネルギーが $7~\rm keV$  という今回の実験条件では,投影近似下で達成可能な分解能は $192~\rm nm$  と見積もられる。すなわち,マルチスライスアプローチを用いることで,投影近似下での限界を大きく上回る高分解能  $X~\rm kg$   $X~\rm kg$  X

#### 参考文献

- 1) J. M. Rodenburg et al.: Phys. Rev. Lett. 98, 034801 (2007).
- J. M. Cowley and A. F. Moddie: Acta Crystallogr. 10, 609 (1957).
- 3) A. M. Maiden, M. J. Humphry and J. M. Rondenburg: J. Opt.

Soc. Am. A 29, 1606 (2012).

- A. M. Maiden and J. M. Rodenburg: Ultramicroscopy 109, 1256 (2009).
- A. Suzuki, S. Furutaku, K. Shimomura, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa and Y. Takahashi: Phys. Rev. Lett. 112, 053903 (2014).



## 鈴木明大

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 [略歷]

2011年3月大阪大学工学部応用自然科学科卒業。2013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,同博士後期課程在籍。日本学術振興会特別研究員(DC1)。

#### [受賞のコメント]

JSR14学生発表賞に選出して頂き大変嬉しく思っています。研究をご指導頂いている高橋幸生准教授,ならびに共同研究者である山内和人教授,放射光科学総合研究センターの香村芳樹ユニットリーダー,石川哲也センター長に心から感謝申し上げます。また,夜を徹しての放射光実験に共に取り組んだ古宅氏,下村氏にも深く感謝申し上げます。今回の受賞を励みに,これからも一日一日を大切にして研究を進めていきます。ありがとうございました。

# JSR14 学生発表賞 第 3 分野

受賞者: 関口優希 (発表番号13P095)

題 目:SACLA-CXDI 実験データ処理ソフトウェア「四

天王」の現状と将来

中迫雅由1,2

所 属:1慶應·物理,2理研·播磨

# 1. 緒言

コヒーレント X 線回折イメージング(Coherent X-ray Diffraction Imaging: CXDI)は,非結晶粒子の構造解析に適用され始めた新しい実験手法である $^{1)}$ 。この手法では,高強度・高空間コヒーレント X 線をサブミクロン~ミクロンサイズの試料に入射して得られる回折強度パターンに,反復的位相回復アルゴリズム $^{2)}$ を適用し,X 線入射方向への投影電子密度図を得る。

2012年から供用が開始された XFEL 施設 SACLA が供給する高輝度 X 線は、クライオ試料固定照射装置 "壽壱号"3)を用いることで、数日間のビームタイムで 4 万枚程の試料単粒子からの回折パターンの測定を可能にした。そのため、膨大なデータを自動かつ効率的に処理することが不可欠となった。本研究では、大量の CCD イメージデータを高速に自動で処理するソフトウェアを作成し、測定直後にその場でデータ処理を行うことで、測定や試料作製へのフィードバックを可能とした。

#### 2. SACLA における低温 CXD I実験

我々は SACLA において、低温 CXDI 実験を Fig. 1(a) のような配置で行っている。実験では、材料・生体非結晶粒子を、薄膜上あるいは氷膜中に湿度制御下で散布し、急速凍結したものを試料とする $^4$ )。  $2 \times 2 \, \mu m^2$  程度に集光した

XFEL 光 $^5$ )により,試料全体をラスタースキャンすることで,粒子が破壊される前に生じる回折パターンを記録する。 8 枚(Octal)及び 2 枚(Dual)の multi port CCD 素子( $512\times1024$  pixels, $50\times50~\mu\text{m}^2/\text{pixel}$ ) $^6$ )で構成された検出器をタンデムに配置する。強度の弱い高角領域の回折パターンを前段の Octal が,強度の強い小角領域を,アテネータで減衰させた上で後段の Dual が担当することで,ダイナミックレンジを確保する。

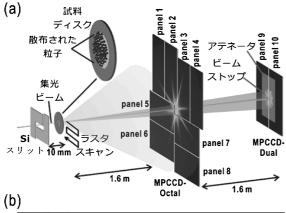
# 3. CXDI 実験データ処理ソフトウェア「四天王」

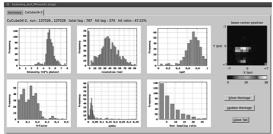
#### 3.1 「四天王」の概要

我々は、測定した膨大な回折パターンを高速かつ自動で処理すべく、4つの機能を持つデータ処理ソフトウェア「四天王」の開発を行ってきた $^{7}$ 。①検出器のバックグラウンドノイズを各回折パターンから引き去り、構造解析に足る強度を持つもののみを抽出する「多聞天」。②酸化銅キューブ粒子 $^{8}$ の回折パターンから、理論式を用いて検出器の幾何学的パラメータを決定し、更に、回折パターンの小角領域について成り立つ中心対称性を利用して、ショット毎に微小に搖動するビーム位置を精密化する「持国天」。③ Octal と Dual の回折パターンの統合を行う「広目天」。④統合した回折パターンに対し、我々の研究室が開発してきた位相回復プログラム $^{9}$ により、試料の電子密度像を回復する「増長天」。以上の4つのサブプログラムから構成される「四天王」は、1000の回折パターンを15分程度で処理可能である。

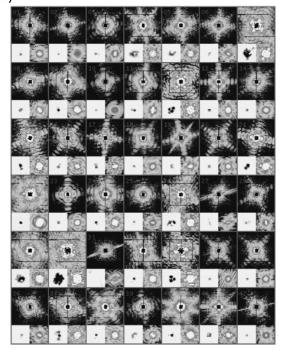
#### 3.2 自動処理と GUI

X 線結晶解析が有用な構造解析手法として広く普及した理由として,ユーザーフレンドリーな X 線回折実験装置の開発に加え,使いやすい解析ソフトウェアが充実した





(c)



**Fig. 1** (a) 壽壱号を用いた CXDI 実験の模式図。(b) 測定結果の サマリーをグラフィカルに表示する GUI ソフトウェア。 (c) Octal-Dual 統合回折パターン, 回復電子密度像などを 一覧にしたモンタージュ。

ことが挙げられる。良いデータさえ測定できれば、解析アルゴリズムや原理をほとんど知らずとも、決められた手順に従ってソフトウェアを操作していくだけで、比較的容易に試料構造が得られる<sup>10</sup>。

同様に、CXDIを構造解析手法として普及させるためには、データ処理・解析ソフトウェアを誰にでも扱える、

ユーザーフレンドリーなものにすることが重要である。この観点から「四天王」を、ユーザーが入力する必要のあるパラメータを極力減らし、ほとんどが自動化するように改良してきた。

C++言語とQtフレームワークで開発した「四天王」のGUI(Fig. 1(b))により、試料毎の回折パターン強度、最大分解能、中心対称性、回復像の評価量などの統計情報をグラフィカルに表示することで、測定や試料作成への迅速なフィードバックを可能とした。更に、処理結果を見やすくまとめた"モンタージュ"(Fig. 1(c))により、測定回折パターンや回復像などの確認も容易である。なお、測定終了後直ちにデータ処理が開始され、像回復まで自動で行われるようになっており、ユーザーが特別に操作する必要はない。

# 4. 「四天王」の現状と将来

短時間に膨大な回折パターンを収集可能な SACLA の特徴を活かせば、サブミクロンサイズの粒子個々の内部組織を $10\sim30~\rm nm$  程度の分解能で可視化しつ、粒子サイズ分布も明らかにするという複合的な構造解析が可能となる。「四天王」は既にそのような実験でのデータ選別に利用されている $^{11}$ 。

現在、試料ステージの移動速度により、測定が1Hzに制限されているが、今年度末には、より高速に動作する試料ステージを持つ"高砂六号"が完成し、現状30Hzで発振しているSACLAのXFELパルス全てを使った測定が可能になる。更にデータ量が増えることが予想されるため、SACLAに導入されるスパコンの利用を視野に入れ、より高速な処理を実現しなければならない。

一方でCXDIは、回復した位相の正しさを評価する確固たる手法が確立していないという大きな問題を抱えている。構造因子の位相を測定できないという点でCXDIと類似である、X線結晶解析の理論などを援用しつつ、「増長天」をより高度なプログラムにしていく必要がある。

#### 参考文献

- 1) J. Miao et al.: Annu. Rev. Phys. Chem. 59, 387 (2008).
- 2) J. R. Fienup: Appl. Opt. 21, 2758 (1982).
- 3) M. Nakasako *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **84**, 093705 (2013).
- Y. Takayama and M. Nakasako: Rev. Sci. Instrum. 83, 054301 (2012).
- 5) H. Yumoto et al.: Nat. Photon. 7, 43 (2013).
- 6) 初井ら:放射光 25,82 (2012).
- 7) 関口ら:放射光 **26**, 110 (2013); Y. Sekiguchi *et al.*: J. Synchrotron Rad., in press.
- 8) C. H. Kuo et al.: Adv. Funct. Mater. 17, 3773 (2007).
- W. Kodama and M. Nakasako: Phys. Rev. E 84, 021902 (2011); T. Oroguchi and M. Nakasako: Phys. Rev. E 87, 022712 (2013).
- M. D. Winn et al.: Acta Cryst. D67, 235 (2011); http:// www.ccp4.ac.uk/
- 11) Takahashi et al: Nano Lett. 13, 6028 (2013).



# **関口優希** 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理 工学専攻修士課程 2 年 [受賞のコメント]

学生発表賞に選出して頂き光栄に思うと 共に、お世話になっている皆様へ深く感 謝致します。慶應大の中迫教授、苙口助 教、小林氏、橋本氏、理研・播磨の山本 部門長、引間博士、高山博士、阪大の高

橋准教授,鈴木氏,神津精機の星氏の他,SACLAでお世話になっている全ての方々,特にJASRIの亀島博士と城地博士にこの場をお借りして御礼申し上げます。この受賞を励みに,今後も研究に精進して参りたいと思います。