

 第15回 九州シンクロtron光研究センター

研究成果報告会実施報告書

—特集:産業基盤としての基礎科学の担い手「シンクロtron光」—

日時: 講演会 2021年8月23日(月)10:00—16:30

デジタルポスターセッション 2021年8月23日(月)—25日(水)

場所:オンライン開催

[主催] 公益財団法人佐賀県産業振興機構 九州シンクロtron光研究センター

[共催] 佐賀大学シンクロtron光応用研究センター
九州大学シンクロtron光利用研究センター
住友電気工業株式会社 解析技術研究センター
佐賀県

[協賛] 日本放射光学会
SPring-8利用推進協議会

はじめに

公益財団法人佐賀県産業振興機構
九州シンクロトロン光研究センター
所長 妹尾 与志木

今回の第 15 回研究成果報告会は熊本大学との共催で開催させていただきました。開催にあたりましては理事・副学長大谷順先生、産業ナノマテリアル研究所教授赤井一郎先生をはじめとする多くの皆様のご協力をいただきました。深く感謝の意を表させていただきます。当初、本報告会は同学工学部百周年記念館をお借りしてオンラインを併用するハイブリッドでの開催を計画しておりましたが、コロナ禍の拡がり著しくなり、やむを得ず完全オンラインでの開催に変更させていただきました。少し残念な結果にはなってしまいましたが、お世話になりました熊本大学の皆様には重ねて御礼申し上げます。

九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) は、2021 年の今年 2006 年 2 月の開設から 16 年目を迎えております。当センターの使命は、地域産業の高度化などに資するために、シンクロトロン光を用いた科学の発展やその応用に貢献することですが、活動の土台となるのは基礎科学です。今回の報告会は、その基礎科学への貢献に焦点を当てさせていただきました。

今回お世話になった赤井一郎先生と当センターとは、共同で 2018 年度に戦略的創造研究推進事業 (CREST) に「データ駆動科学による高次元 X 線吸収計測の革新」の研究テーマを提案し認められました。当センターの研究者の移動に伴う体制の変更はありましたが、共同での研究は引き続き推進していきます。今回の発表会の前半はその活動に基づくご発表で、X 線吸収分光法を中心とした測定結果を新しい理論に基づいて精緻に解析しより精度の高い情報を引き出そうとする内容です。後半は、当所をご自身の研究推進の場として使っていただいた熊本大学細川先生、山口大学野崎先生、東北大学西堀先生にご発表頂いたほか、佐賀大学ビームライン、九州大学ビームラインからも代表的な研究の成果をご発表いただきました。また当所の研究員からも nature 誌に紹介された研究成果を報告させていただきました。

本報告会でご発表いただいた基礎科学への貢献が当センターのひとつの柱ですが、産業に対する直接的な働きかけのような対極的な部分も重要です。それらが当センター内に共存するところに意義を見出そうとしています。多くの皆様のご協力は欠くことのできない要素です。どうか今後とも当センターをよろしくお願い申し上げます。

(2021. 11. 15)

第 15 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会
—特集：産業基盤としての基礎科学の担い手「シンクロトロン光」—

【開催趣旨】

九州シンクロトロン光研究センター（SAGA-LS）は、地域産業の高度化、新産業の創出、科学技術の振興等を目的として 2006 年 4 月に開設された佐賀県立の研究施設です。これまで、当センターでは全国の企業や大学、公設試験研究機関の研究者の皆様や、当センター内の研究員の研究活動を通じて、産業の基盤としての多くの研究成果を創出してまいりました。

また、その成果は、利用者の方々による学術論文や特許、あるいは利用報告書の形になって蓄積されており、このうち、利用報告書については、これから放射光の利活用をお考えになる際の参考となるよう、現在までの千件を超える資料をホームページ上で公開しております。

当センターとしましては、今後とも、これらの研究成果を地域に還元することで、地域における新製品の開発や生産や検証などに用いる技術の確立等を通じた「地域産業の高度化」「新産業の創出」に繋げていきたいと考えております。このようなことから、当センターに関するこれまでの研究成果を広く地域の皆様に知っていただくとともに、今後の持続的な活動の原動力となる基礎科学の担い手としての優秀な人材を育成するため、第 15 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会を開催します。

【日 時】 講演会：2021 年 8 月 23 日（月）10:00－16:30

デジタルポスターセッション：2021 年 8 月 23 日（月）－25 日（水）

【場 所】 オンライン開催

【主 催】 公益財団法人佐賀県産業振興機構 九州シンクロトロン光研究センター

【共 催】 熊本大学

【後 援】 佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

住友電気工業株式会社解析技術研究センター

佐賀県

【協 賛】 日本放射光学会

SPring-8 利用推進協議会

【参加費】 無料

【開会】

10:00

【挨拶】

10:00 ~ 10:10 大谷 順 (熊本大学研究・グローバル戦略担当 (副学長))

【特別講演】

10:10 ~ 11:00 データ駆動科学と放射光計測の融合研究
赤井 一郎 (熊本大学産業ナノマテリアル研究所) 1

【企画講演】

11:00 ~ 11:30 Analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure data using Deep
Neural Networks
Fabio Iesari (あいちシンクロトロン光センター) 8

11:30 ~ 12:00 レプリカ交換モンテカルロ法による原子層厚グラフェンX線光電子スペクトル
のベイズ分光
熊添 博之 (熊本大学産業ナノマテリアル研究所) 12

12:00 ~ 13:00 ----- 昼休み -----

13:00 ~ 13:30 X線異常散乱による金属ガラスの若返り効果の原子配列の変化の研究
細川 伸也 (熊本大学産業ナノマテリアル研究所) 16

13:30 ~ 14:00 高分子結晶の再組織化と相転移進行のその場観測
野崎 浩二 (山口大学理学部) 21

14:00 ~ 14:30 X線吸収分光法によるLPSO型マグネシウム合金中溶質原子の局所構造変化の追跡
西堀 麻衣子 (東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター) 27

14:30 ~ 15:00 ----- 休憩 -----

15:00 ~ 15:30 佐賀大学ビームラインにおける電子材料研究
高橋 和敏 (佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター) 33

15:30 ~ 16:00 マイクロ波による触媒反応制御-In situ XAFSによる局所温度計測とその応用
椿 俊太郎 (大阪大学大学院工学研究科) 38

16:00 ~ 16:30 放射光による原子のコヒーレント制御
金安 達夫 (九州シンクロトロン光研究センター加速器グループ) 44

【閉会】

16:30

P-1	Ni-L ₃ , -L ₂ 吸収端におけるX線磁気円二色性を示す人工軟X線吸収スペクトルのベイズ分光 山崎 大雅 (熊本大学大学院自然科学教育部)	51
P-2	ベイズ分光を基礎とした α -Fe ₂ O ₃ のX線吸収端近傍構造スペクトル解析 岩満 一功 (熊本大学技術部)	54
P-3	超伝導ウィグラーからの白色放射光と回折格子干渉計によるX線位相コントラストイメージング・ トモグラフィ 矢代 航 (東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター)	56
P-4	次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウエファァーのシンクロトロンX線トポグラフィ観察 Sayleap Sdoeung (佐賀大学大学院理工学研究科)	58
P-5	九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の高度化および利用研究 杉山 武晴 (九州大学シンクロトロン光利用研究センター)	60
P-6	住友電工 BL(BL16)での硬 X線 XAFS 測定 山口 浩司 (住友電気工業株式会社解析技術研究センター)	62
P-7	住友電工ビームライン(BL16/17)の現状 上村 重明 (住友電気工業株式会社解析技術研究センター)	64
P-8	BL07への高調波除去ミラーの導入 河本 正秀 (九州シンクロトロン光研究センタービームライングループ)	66
P-9	SAGA Light Source における放射光を用いた先端イメージング 米山 明男 (九州シンクロトロン光研究センタービームライングループ)	69
P-10	SAGA Light Source におけるデータ・カルテシステム(SAKAS)の構築とマイクロCT への適用 米山 明男 (九州シンクロトロン光研究センタービームライングループ)	73
P-11	国内放射光施設横断硬X線XAFSラウンドロビン実験 瀬戸山 寛之 (九州シンクロトロン光研究センタービームライングループ)	76
P-12	ワイドビームを使ったX線CTイメージングのデモンストレーション 石地 耕太郎 (九州シンクロトロン光研究センタービームライングループ)	80
P-13	光源加速器の2020 年度の状況 江田 茂 (九州シンクロトロン光研究センター加速器グループ)	82
P-14	ランプアップ時ビームロスの低減とランプアップ高速化 岩崎 能尊 (九州シンクロトロン光研究センター加速器グループ)	84
P-15	パラメトリックX線の観測に向けたイメージングプレートの性能評価 高林 雄一 (九州シンクロトロン光研究センター加速器グループ)	90
P-16	光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた光電子イメージング装置の開発II 金安 達夫 (九州シンクロトロン光研究センター加速器グループ)	92

データ駆動科学と放射光計測の融合研究

赤井 一郎

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

放射光計測は様々な研究分野で重要な役割を担うが、それらへの最新情報科学の有機的な融合は必要不可欠で、その核となる取組みがデータ駆動科学である。データ科学は、データそのものに重点が置かれ、そのデータから情報を抽出する科学であるのに対し、データ駆動科学は、データ科学を用いて対象の研究分野で学理構築や新しい発見を目指すものである。

現在小職は、JST の情報計測 CREST¹⁾の採択課題「データ駆動科学による高次元 X 線吸収計測の革新」の研究代表者を努めている。この研究課題には、SAGA-LS, あいち SR, JASRI の多くの放射光施設研究者、NIMS の研究者、東工大・電通大・神戸大の情報科学の研究者、ならびに熊大の物性研究者に参画いただいております、XAFS 計測のデータ解析にデータ駆動科学を融合して材料のマイクロ物性の深掘り研究を進めるとともに、Spring-8 や PEEM で可能な、デバイス材料における XAFS のオペランド・顕微計測にデータ駆動科学を融合し、デバイス性能（マクロ物性）とその機能を担う物質のマイクロ物性の狭間をシームレスに解析する方法の開発を進めている。XAFS 計測では、電子状態 (XANES)、近距離構造 (EXAFS)、スピン状態 (XMCD) のマイクロ物性が抽出できるが、デバイスでは粒塊や特有のメゾ構造のため、高いマイクロ物性を示す物質が必ずしも高いマクロ物性を示すとは限らない一方、逆にメゾ構造を最適化してデバイス性能の向上も実現できると考えられる。

講演では、XANES や XMCD のスペクトル分解にベイズ推定を組み込んだベイズ分光法^{2,3)}と EXAFS のスパースモデリング^{4,5)}の概要や、リチウムイオン電池のモデル電極デバイスで充電過程を捉えた顕微 XAFS 計測⁶⁾において、デバイスの粒塊構造を安定して識別するマルコフ確率場モデルの適用例⁷⁾を紹介する。これらの研究は、JST, CREST, JPMJCR1861 の支援を受けたものである。

- 1) JST 計測技術と高度情報処理の融合によるインテリジェント計測・解析手法の開発と応用, https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research_area/ongoing/bunyah28-3.html
- 2) K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uruga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).
- 3) T. Yamasaki, K. Iwamitsu, H. Kumazoe, M. Okada, M. Mizumaki, I. Akai, *STAM Method accepted* (2021).
- 4) H. Setoyama, I. Akai, K. Iwamitsu, Y. Miyata, S. Yakura, Y. Igarashi, M. Okada, T. Okajima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 074602 (2020).
- 5) 赤井一郎、岩満一功、五十嵐康彦、岡田真人、瀬戸山寛之、岡島敏浩, *日本結晶学会誌* **62** 特集 結晶学と情報学の融合, 1 (2020).
- 6) T. Nakamura, T. Watanabe, Y. Kimura, K. Amezawa, K. Nitta, H. Tanida, K. Ohara, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C* **121**, 2118 (2017).
- 7) N. Wada, M. Mizumaki, Y. Seno, Y. Kimura, K. Amezawa, M. Okada, I. Akai, T. Aonishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 044003 (2021).



データ駆動科学と放射光計測の融合研究

2021年8月23日

熊本大学 産業ナノマテリアル研究所
材料インフォマティクス部門 教授
科学技術振興機構 情報計測CREST
「データ駆動科学による高次元X線吸収計測の革新」研究代表者
赤井一郎



自己紹介

赤井一郎、博士(理学)
・所属: 熊本大学産業ナノマテリアル研究所・材料インフォマティクス部門 教授
・専門分野: 基本的に物理学
➢データ駆動科学
➢情報計測CREST「データ駆動科学による高次元X線吸収計測の革新」2018年10月採択
➢光物性物理学(実験)
・略歴
➢1962年12月 岸和田生まれ
➢1981年4月~1989年3月 大阪市立大学 理学部 物理学科 / MC / DC (中退)
➢1992年6月 博士(理学) 第2656号 大阪市立大学
➢1989年4月~2007年3月 大阪市立大学 理学部助手、1996年4月 講師、1999年4月 助教授
➢2007年4月 熊本大学 衝撃・極限環境研究センター 教授
➢2013年4月~2020年3月 熊本大学 ハルスパワー科学研究所 教授
➢2016年10月~2020年3月 九州シンクロトロン光研究センター 客員主任研究員(併任)
➢2020年4月~現在 熊本大学 産業ナノマテリアル研究所(改組)



謝辞

JST, CREST: JPMJCR1861

- 主たる共同研究者
✓岡島敏浩先生,
✓水牧仁一朗先生,
✓青西亨先生,
✓山崎裕一先生
- 共同研究者
✓岡田真人先生とそのグループ,
✓五十嵐康彦先生
✓妹尾与志木先生,
✓庄野逸先生,
✓大森敬明先生,
赤井研の皆様。

あいちSR
JASRI
東工大
NIMS

東京大学
筑波大学
SAGA-LS
電通大
神戸大学



物性研究と材料研究の狭間

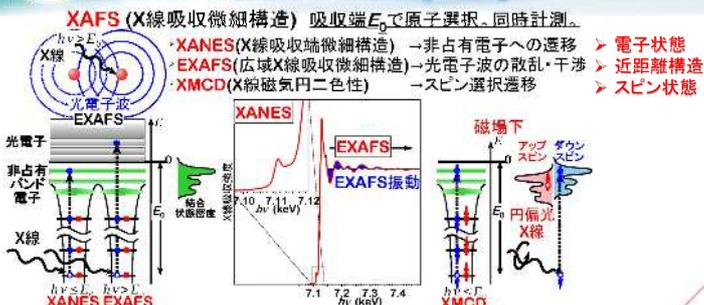
- 物性研究
➢機能を担う物質の物性探求
➢高い機能をもつ物質の探索や合成
➢ミクロな物性研究
機械学習によるミクロ物性の深掘り研究
- 材料研究
➢デバイスにおけるマクロ機能の高度化
➢ミクロ物性だけでは、マクロ機能は決まらない
➢メゾ構造の最適化によるマクロ機能の高度化を目指す
機械学習によるメゾ構造検出とマクロ物性の評価

材料研究で共通した課題
・高いミクロ機能を持った物質が、高いマクロ物性を示すとは限らない
・材料の不均一性がマクロ機能最適化の障害となる
・材料デバイスの劣化・寿命の原因はなにか?
・材料のメゾ構造を最適化して、マクロ機能高度化することも可能。

ミクロ物性とマクロ機能のシームレス解析



ミクロ物性をプローブする放射光X線吸収微細構造(XAFS)



放射光XFAS計測とデータ駆動科学の融合

XAFS(X線吸収微細構造)計測

- XANES, EXAFS, XMCD
- μ -XAFS (顕微計測)

SAGA-LS SPring-8 AichiSR

・データ駆動科学を用いて
先端材料の、ミクロ物性、メゾ構造、マクロ機能の発現をシームレスに解明。

データ駆動科学

- ベイズ分光: ベイズ推定に基づくスペクトル分解。因果律を遡る。
- スパースモデリング(SpM): 原子スケール構造のスパース性をL1正則化でプローブ。
- 視覚的情報(PSS)統計量 + 主成分分析(PCA): 磁区構造テクスチャに隠された物性特徴量の尺度化。
- マルコフ確率場モデル(MRF): 近接類似性に基づくメゾ構造の補足。
- 非負値行列因子分解(NMF): 高次元 μ -XAFSデータを骨の髄まで解析。



データ駆動科学におけるベイズ推定 計測データに基づく学術研究の新しい学理構築法

- これまでの誤差論
「 θ は真値で確定されていて、データ D がノイズで確率的に与えられる」と考える。
- ベイズ推定 K. Nagata, et al., *Neural Netw.* 28, 82 (2012).
「データ D が確定されていて、 θ が確率的に決まる」

$f(x_i, \theta)$	パラメータ θ	データ y_i
誤差論	確定的	確率的
ベイズ推定	確率的	確定的

$$P(\theta|D) \propto \exp\left(-\frac{N}{\sigma_{data}^2} E(\theta)\right) P(\theta)$$

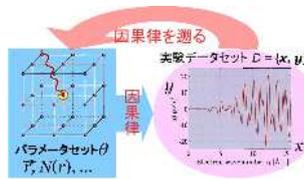
事後確率 事前確率

- ベイズ自由エネルギー BFE(K):
「情報量規準としてモデル(K) 選択」

$$F(K) = -\ln \int \exp\left[-\frac{N}{\sigma_{data}^2} E(\theta, K)\right] P(\theta) d\theta$$

$$P(K|D) \propto P(K) \int \exp\left[-\frac{N}{\sigma_{data}^2} E(\theta, K)\right] P(\theta) d\theta$$

★ データ駆動科学 = データを出発点と考える



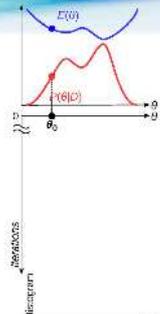
マルコフ連鎖モンテカルロ法 (MCMC)

計算時間爆発を解消するアルゴリズム

- 各パラメータに「適当」な初期値 θ_{init} .
- 現在のパラメータの値 θ_t を元にして、何らかの乱数 ε によってパラメータの次の候補 θ' を生成する。
$$\theta' = \theta_t + \varepsilon$$
- 確率密度の比 r を評価する
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} = \exp\left(-\frac{N}{\sigma_{data}^2} [E(\theta') - E(\theta_t)]\right) \frac{P(\theta')}{P(\theta)} \quad (3.27)$$
- r の大小で、候補値の採択・棄却を確率的に決定し、値の更新をする。
2~4を繰り返して、度数分布 $N(\theta)$ を蓄積する
$$\theta_{init} \rightarrow \dots \rightarrow \theta_{t-1} \rightarrow \theta_t \rightarrow \theta_{t+1} \rightarrow \dots$$

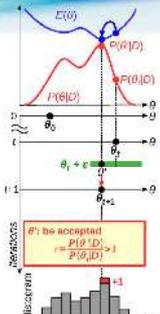
メトロポリス法 - 1

- パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定



メトロポリス法 - 2

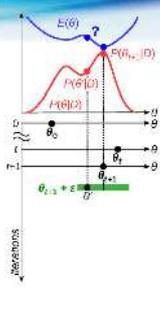
- パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定
- 乱数 ε で候補 θ' を生成する $\theta' = \theta_t + \varepsilon$
- 確率密度を比較
● $r > 1$: 無条件で候補を採用
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} \xrightarrow{\text{無条件採択}} \theta_t \leftarrow \theta'$$



メトロポリス法 - 3

- パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定
- 乱数 ε で候補 θ' を生成する $\theta' = \theta_t + \varepsilon$
- 確率密度を比較
● $r > 1$: 無条件で候補を採用
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} \xrightarrow{\text{無条件採択}} \theta_t \leftarrow \theta'$$

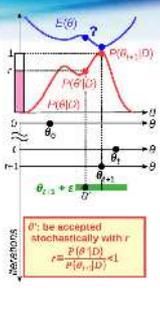
● $r < 1$:
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_{t+1}|D)} < 1$$



メトロポリス法 - 4

- パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定
- 乱数 ε で候補 θ' を生成する $\theta' = \theta_t + \varepsilon$
- 確率密度を比較
● $r > 1$: 無条件で候補を採用
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} \xrightarrow{\text{無条件採択}} \theta_t \leftarrow \theta'$$

● $r < 1$: 0~1の一樣乱数 $U(0,1)$ と r を比較
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_{t+1}|D)} < 1$$



メトロポリス法 - 5

1. パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定
2. 乱数 ε で候補 θ' を生成する $\theta' = \theta_t + \varepsilon$
3. 確率密度を比較
 - $r > 1$: 無条件で候補を採用
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} \xrightarrow{\text{無条件採択}} \theta_t \leftarrow \theta'$$
 - $r < 1$: $0 \sim 1$ の一様乱数 $U(0,1)$ と r を比較
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_{t+1}|D)} < 1 \xrightarrow{\text{確率的}} \begin{cases} U < r & \text{採択} \\ U > r & \text{棄却} \end{cases} \theta_{t+2} \leftarrow \theta'$$

メトロポリス法 - 6

1. パラメータ θ_0 の初期値を適当に設定
2. 乱数 ε で候補 θ' を生成する $\theta' = \theta_t + \varepsilon$
3. 確率密度を比較
 - $r > 1$: 無条件で候補を採用
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_t|D)} \xrightarrow{\text{無条件採択}} \theta_t \leftarrow \theta'$$
 - $r < 1$: $0 \sim 1$ の一様乱数 $U(0,1)$ と r を比較
$$r \equiv \frac{P(\theta'|D)}{P(\theta_{t+1}|D)} < 1 \xrightarrow{\text{確率的}} \begin{cases} U < r & \text{採択} \\ U > r & \text{棄却} \end{cases} \theta_{t+2} \leftarrow \theta'$$

メトロポリス法の実行例 - 2: $P(\theta|D)$

- メトロポリス法: Iteration = 100万回, Burn-In = 10万回

最小二乗法とメトロポリス法との比較

メトロポリス法:
原理的には、初期値に依存せず大域極小解にたどり着く

局所的極小値から解放される
パラメータセット全空間の事後確率を得られる
パラメータセットの確率分布を得ることができる

$$P(\theta|D) \propto \exp\left(-\frac{N}{\sigma_{\text{data}}^2} E(\theta)\right) P(\theta)$$

事後確率 事前確率

レプリカ交換モンテカルロ法

- メトロポリス法
local minimumを脱して、global minimumに達し、一意の平衡分布を得るにはかなりの時間を要する。
- レプリカ交換モンテカルロ法
➢ 逆温度 β を導入
$$P(\theta|D, \beta) \propto \exp\left(-\frac{N}{\sigma_{\text{data}}^2} \beta E(\theta)\right) P(\theta)$$

➢ 各 β (レプリカ) ← メトロポリス法
➢ 隣り合うレプリカで状態交換

レプリカ交換モンテカルロ法: 実装

逆温度 β を導入し、局所構造と大域構造を行き来する。

1. 各 β (レプリカ)内は、メトロポリス法で確率的なパラメータ更新を行う
2.
$$r = \frac{P(\theta_{\beta_{t+1}}|D, \beta_t) P(\theta_{\beta_t}|D, \beta_{t+1})}{P(\theta_{\beta_t}|D, \beta_t) P(\theta_{\beta_{t+1}}|D, \beta_{t+1})}$$

$$u = \min(1, r)$$

で確率的に交換
交換: $\{\theta_{\beta_{t+1}}, \theta_{\beta_t}\} \leftarrow \{\theta_{\beta_t}, \theta_{\beta_{t+1}}\}$

データ駆動科学におけるベイズ推定 計測データに基づく学術研究の新しい学理構築法

- これまでの誤差論
「 θ は真値で確定されていて、データ D がノイズで確率的に与えられる」と考える。
- ベイズ推定 K. Nagata, et al., *Neural Netw.* 28, 82 (2012).
「データ D が確定されていて、 θ が確率的に決まる」

$$P(\theta|D) \propto \exp\left(-\frac{N}{\sigma_{\text{data}}^2} E(\theta)\right) P(\theta)$$
 事後確率 事前確率
- ベイズ自由エネルギー-BFE(K):
「情報量規準としてモデル(K) 選択」

$$F(K) = -\ln \int \exp\left[-\frac{N}{\sigma_{\text{data}}^2} E(\theta, K)\right] P(\theta) d\theta$$

$$P(K|D) \propto P(K) \int \exp\left[-\frac{N}{\sigma_{\text{data}}^2} E(\theta, K)\right] P(\theta) d\theta$$

★ データ駆動科学 = データを出発点と考える

$f(x_i, \theta)$	パラメータ θ	データ y_i
誤差論	確定的	確率的
ベイズ推定	確率的	確定的

XANESのスペクトル分解

吸収端エネルギーで原子を選択
• 価数、配位数、配位子、配位距離、配位構造を抽出したい!

従来法の問題点

- 吸収ステップtail: スプライン関数
 > 物理的根拠がない。
 > 解析に恣意性が残る。
- 初期値に依存した解:
 > 得られた解の統計的検証が得られない。
- 点推定:
 > 推定された物性パラメータの統計精度(誤差)評価が出来ない。

XANESのベイズ分光

XANESの新たなスペクトル分解法の確立
• 吸収端選択原子: 価数、配位数、配位子、配位距離、配位構造を抽出

モデル選択結果 $K=13$

スペクトル成分

- ステップ

$$H\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{E-E_0}{\Gamma/2}\right)\right]$$
- ホワイトライン

$$\text{psdVoigt}(E; A, E_0 + \Delta E, \omega, \eta)$$
- Pre-edge / 他ピーク

$$\text{Gauss}_k(E; F_k, E_{0k}, W_k)$$

$$\sum_{k=1}^K \text{Gauss}_k(E; F_k, E_{0k}, W_k)$$

モデル選択
• Gauss_kの成分数: K

XANESのベイズ分光

XANESの新たなスペクトル分解法の確立
• プリエッジのスペクトル分解のロバスト性

モデル選択の事後確率 $P(K|D)$

一任意性の残らないプリエッジのスペクトル分解

XMC-Dのベイズ分光で、隠れた元スペクトルを再現

原因(左回りXASスペクトル) → 因果律 → 結果(XMCDスペクトル)

因果律を遡って 隠れた元スペクトルを再現

ニッケルフェライトNiFe₂O₄を想定したXA/XMCDスペクトル

人工スペクトルを対象に、ベイズ分光法の有効性を示す。

> Ni²⁺のL_{2,3}端

$$\mathcal{I} = \sum_{\sigma} \sum_{m\sigma} \epsilon_{\sigma}^{\uparrow}(\Gamma) d_{\Gamma, \sigma}^{\uparrow} d_{\Gamma, \sigma} + \sum_{m\sigma} \epsilon_{\sigma}^{\downarrow}(\Gamma) d_{\Gamma, \sigma}^{\downarrow} d_{\Gamma, \sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{m\sigma} \epsilon_{\sigma}^{\uparrow}(\Gamma) a_{\Gamma, \sigma}^{\uparrow} + \sum_{\sigma} \sum_{m\sigma} \frac{V(\Gamma)}{\sqrt{N}} (d_{\Gamma, \sigma}^{\uparrow} a_{\Gamma, \sigma} + a_{\Gamma, \sigma}^{\downarrow} d_{\Gamma, \sigma}^{\downarrow}) + U_{\text{dd}} \sum_{\sigma} \sum_{m\sigma} |d_{\Gamma, \sigma}^{\uparrow}|^2 |d_{\Gamma, \sigma}^{\downarrow}|^2 - U_{\text{dc}}(2p) \sum_{\sigma} \sum_{m\sigma} d_{\Gamma, \sigma}^{\uparrow} d_{\Gamma, \sigma}^{\downarrow} (1 - p_{m\sigma}^{\uparrow} p_{m\sigma}^{\downarrow})$$

計測データを模倣して

- > 正規分布ノイズを重畳
- > ローレンツ形状(幅1 eV)で畳み込み

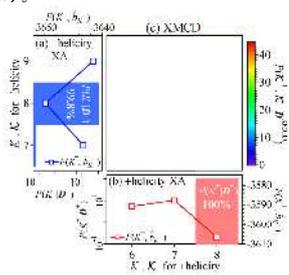
ニッケルフェライトNiFe₂O₄を想定 モデル選択(スペクトル成分数の推定)

STAM: Methods 4, 75 (2021).

- 人工スペクトルを対象に、ベイズ分光法の有効性を示す。
- >Ni²⁺のL_{2,3}端

モデル選択(スペクトル成分数の推定) P(K|D)

- 元の-/+ヘリシティX線吸収(XA)スペクトル
 - >-ヘリシティXA 8成分
 - >+ヘリシティXA 8成分
- ローレンツ幅(1eV)内での遷移成分の統合は
おこなうが、ノイズ強度を超える成分は全て抽出
- XMCDスペクトル
 - >-ヘリシティ成分 9成分
 - >+ヘリシティ成分 8成分



26

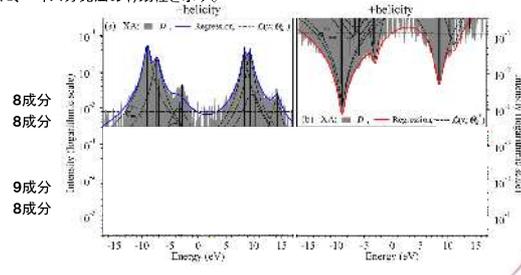
ニッケルフェライトNiFe₂O₄を想定 再現スペクトル

STAM: Methods 4, 75 (2021).

- 人工スペクトルを対象に、ベイズ分光法の有効性を示す。
- >Ni²⁺のL_{2,3}端

再現スペクトル

- 元のXAスペクトル
 - >-ヘリシティXA 8成分
 - >+ヘリシティXA 8成分
- XMCDスペクトル
 - >-ヘリシティ成分 9成分
 - >+ヘリシティ成分 8成分



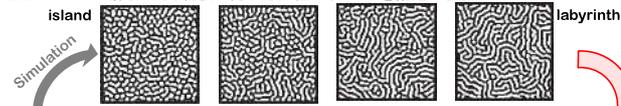
27

磁区ドメインを支配する物理モデル

J. Phys. Soc. Jpn. 90, 044705 (2021).

電通大・庄野先生

- 磁区ドメイン (人が見て、島構造/迷路構造を判断一定性的議論に留まる)
- 磁区ドメインの定量的評価はできないか?
- 磁区ドメインの解析から、背後に隠れる磁性パラメータを推定できないか?



- 時間依存ギンツブルグ-ランダウ(TDGL)方程式
磁区パターン(磁気モーメント: $\phi(r)$)の形成ダイナミクスのモデル (時間発展)

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial t} = \alpha \lambda(r) [\phi(r) - \phi(r)^3] + \beta \nabla^2 \phi(r) - \gamma \int dr' \phi(r') G(r, r') + h(t) \dots$$

$\lambda(r) = 1 + N(0, \sigma = 0.3)$

α 異方性パラメータ
 β 近距離相互作用(強磁性)
 γ 長距離相互作用(反強磁性)
 $h(t)$ 外部磁場(= $h_0 - vt$)

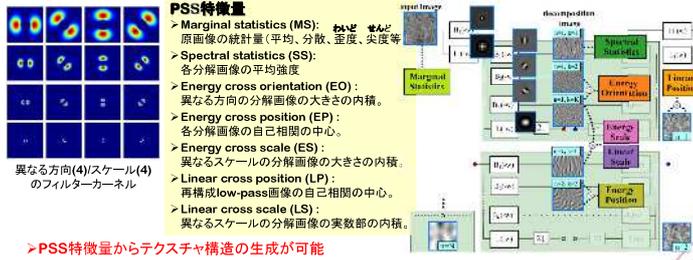
29

Portilla-Simoncelli 統計量 (PSS)

J. Phys. Soc. Jpn. 90, 044705 (2021).

電通大・庄野先生

- 「人間の視覚認知」に基づく、高次テクスチャ特徴量
- >画像のフーリエ空間で、フィルタ処理された分解画像のテクスチャ統計量



>PSS特徴量からテクスチャ構造の生成が可能

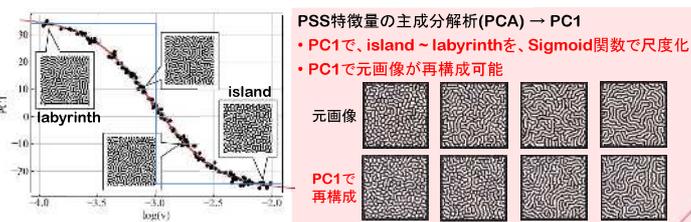
30

磁区パターン 島状~迷路状を、Sigmoid関数で尺度化

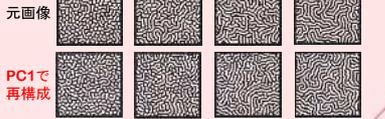
J. Phys. Soc. Jpn. 90, 044705 (2021).

電通大・庄野先生

- 磁区パターン (人が見て、島構造/迷路構造を判断一定性的議論に留まる)
- 磁区パターンの定量的評価はできないか?
- 磁区パターンの解析から、背後に隠れる磁性パラメータを推定できないか?



- PSS特徴量の主成分解析(PCA) → PC1
- PC1で、island ~ labyrinthを、Sigmoid関数で尺度化
- PC1で元画像が再構成可能



31

磁区パターン(島状~迷路状) →磁性パラメータの推定

J. Phys. Soc. Jpn. 90, 044705 (2021).

電通大・庄野先生

- 磁区パターン (人が見て、島構造/迷路構造を判断一定性的議論に留まる)
- 磁区パターンの定量的評価はできないか?
- 磁区パターンの解析から、背後に隠れる磁性パラメータを推定できないか?



J. Phys. Soc. Jpn. 90, 044705 (2021).

32

磁区パターン(島状~迷路状) →磁性パラメータの推定

J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 044705 (2021).
電通大・庄野先生

磁区パターン (人が見て、島構造/迷路構造を判断→定性的議論に留まる)

- 磁区パターンの定量的評価はできないか?
- 磁区パターンの解析から、背後に隠れる磁性パラメータを推定できないか?
- TDGLに含まれる磁性パラメータ

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial t} = \alpha \lambda(r) [\phi(r) - \phi(r)^3] + \beta \nabla^2 \phi(r) - \gamma \int dr' \phi(r') G(r, r') + h(t) \dots$$

$$\lambda(r) = 1 + N(0, \sigma = 0.3)$$

(a) $\log v = -2$
 $R^2 = 0.982$

(b) $\log v = -3$
 $R^2 = 0.999$

(c) $\log v = -4$
 $R^2 = 0.999$

異方性パラメータ α の推定を実現

- TrainデータのPC1で α を線形回帰
- Train : Test = 2 : 8でも高いロバスト性

データ駆動型社会を担う人材育成プログラム @ 熊本大学自然科学教育部

2021年10月からスタート(仮開講)
「データ駆動型社会を担う」でググってください

Webページ

- <https://www.fast.kumamoto-u.ac.jp/gjec/datakudo/>
- <http://phys.iina.kumamoto-u.ac.jp/ddds/index.html>

企業の技術者を含む学外者を広く受け入れます。

問い合わせ / 受講申請
ddsoffice@kumamoto-u.ac.jp

データ駆動型社会を担う人材育成プログラム @ 熊本大学自然科学教育部

- データ駆動科学概論と実践
熊本大学 計算科学振興財団 赤井一郎, 伊藤 聡先生
- 「データ駆動科学入門」
東京大学 岡田真人先生
- 「機械学習概論と判別・クラスター分析」
統計数理研究所 日野英逸先生
- 「データ駆動科学を用いた物質科学」
東京大学 福島孝治先生
- 「数理地球科学の基礎と応用」
海洋研究開発機構 桑谷 立先生
- 「データ同化の基礎と応用」
東京大学 長尾大道先生
- 「パターン認識と深層学習の基礎と応用」
電気通信大学 庄野 遼先生
- 「地盤工学における機械学習 基礎と応用」
岡山大学 珠玖隆行先生
- データ駆動科学H (検討中)
- データ駆動科学I (検討中)

放射光XFAS計測とデータ駆動科学の融合

XAFS(X線吸収微細構造)計測

- XANES, EXAFS, XMCD
- μ -XAFS (顕微計測)

データ駆動科学を用いて
先端材料の、ミクロ物性、メゾ構造、マクロ機能の発現をシームレスに解明。

データ駆動科学

- ベイズ分光:** ベイズ推定に基づくスペクトル分解。因果律を遡る。
- スパースモデリング(SpM):** 原子スケール構造のスパース性をL1正則化でプローブ。
- 視覚的情報(PSS)統計量 + 主成分分析(PCA):** 磁区構造テクスチャに隠された物性特徴量の尺度化。
- マルコフ確率場モデル(MRF):** 近接類似性に基づくメゾ構造の補足。
- 非負値行列因子分解(NMF):** 高次元 μ -XAFSデータを骨の髄まで解析。

Analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure data using Deep Neural Networks

F. Iesari¹, H. Setoyama², T. Okajima¹

¹Aichi Synchrotron Radiation Center

²Kyushu Synchrotron Light Research Center

fabio.iesari@aichisr.jp

Over the last decade, the use of neural networks (NNs) for scientific applications has been steadily increasing. Consisting of numerous “neurons” stacked into layers, they are able to distinguish patterns or understand relationships between different quantities after appropriate training. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) data contain structural information in terms of the n -body distribution functions [1]:

$$\langle \chi(k) \rangle = \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \rho g_2(r) \gamma^{(2)}(r, k) + \int dr_1 dr_2 d\phi 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin(\phi) \rho^2 g_3(r_1, r_2, \phi) \gamma^{(3)}(r_1, r_2, \phi, k) + \mathcal{O}(g_4).$$

The inversion of this equation is an ill-posed problem and among the various strategies to obtain a solution, recently NNs have been used [2]. We wanted to investigate whether the same methodology could be applied to disordered phases and whether it would be possible to obtain information beyond the pair distribution function.

The critical point of any NN is the dataset used for the training process, that should be sufficiently large and heterogeneous. For this purpose, we used MD simulations of mono-atomic nickel in different structural configurations and at various temperature. The temperature was increased past the melting point to also include liquid configurations. From each configuration, we calculated the radial distribution function, bond-angle distribution of the nearest neighbors and the EXAFS signal, using GNXAS suite of programs. The created dataset was then used to optimize and train a set of deep NNs to estimate radial and bond-angle distribution functions from a given EXAFS signal.

We used the NNs to analyze data of nickel at different temperatures. Obtained results show that the NNs are able to distinguish between ordered and disordered configurations and are also able to detect small changes in the local ordering of liquid structure, comparable with previously published results [3].

This work was supported by JST CREST JPMJCR1861.

[1] A. Filipponi and A. Di Cicco, *Phys. Rev. B* **52**, 15135 (1995)

[2] J. Timoshenko, A. Anspoks, et al., *Phys. Rev. Lett.* **120**, 225502 (2018)

[3] A. Di Cicco, F. Iesari, et al., *Phys. Rev. B* **89**, 060102 (2014)

Analysis of Extended X-ray Absorption Fine Structure data using Deep Neural Networks

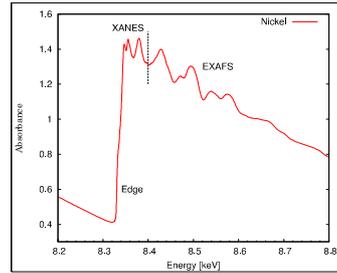
F. Iesari¹, H. Setoyama², T. Okajima¹

¹Aichi Synchrotron Radiation Center (Japan),
²Kyushu Synchrotron Light Research Center (Japan)

fabio.iesari@aichisr.jp

第15回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会
 2021 August 23

Introduction: X-ray absorption spectroscopy



Absorbance: $\alpha(E) = \ln(I_0/I)$

EXAFS structural signal:

$$\chi(k) = \frac{\alpha(k) - \alpha_0(k) - \alpha_{exc}(k)}{\alpha_0(k)}$$

where $k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$

n -body distribution expansion:

$$\langle \chi(k) \rangle = \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \rho g_2(r) \gamma^{(2)}(r, k) + \int d r_1 d r_2 d \phi 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin(\phi) \rho^2 g_3(r_1, r_2, \phi) \times \gamma^{(3)}(r_1, r_2, \phi, k) + \mathcal{O}(g_4)$$

[A. Filipponi, A. Di Cicco, C.R. Natoli. Phys. Rev. B 52, 15122 (1995)]

n -body distribution represents the probability of finding n atoms in a given configuration.

The more known equation of EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} e^{-2R_j/\lambda_j(k)} |f_j(k, \pi)| \sin(2kR_j + 2\delta_1(k) + \phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2}$$

is a single scattering approximation where the shell is approximated by a Gaussian distribution. This is adequate for some cases, but can lead to ambiguous results and mistakes in presence of distortions or for amorphous systems.

Iesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

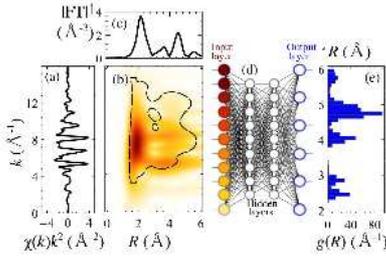
21-8-23 1 / 17

Iesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 2 / 17

Inversion of the EXAFS equation is known to be an ill-posed problem. Recently, Neural Networks (NNs) have been used to solve this issue for crystals.



[J. Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 120, 225502 (2018)]

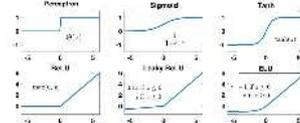
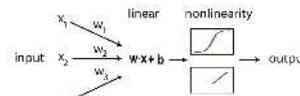
- 1 Can we use it also for disordered configurations?
- 2 Is it possible to obtain more than pair distribution function?

What is a Neural Network?

Nonlinear models for supervised learning, extension of linear and logistic regression.

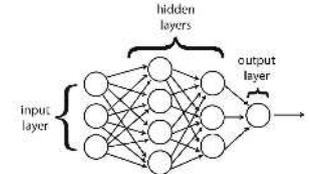
Basic unit is a "neuron" which takes a vector $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ and output a scalar $a_i(\vec{x})$.

a_i consists in a linear transformation $z^{(i)} = \vec{w}^{(i)} \cdot \vec{x} + b^{(i)}$ and an activation function (non-linear) $\sigma_i(z)$.



[P. Mehta et al., Physics Reports 810, 1-124 (2019)]

Neural Network (NN) consists in many neurons stacked into layers, with the output of one layer acting as the input for the next.



(this is feed-forward network, but many other architectures are possible)

Universal approximation theorem: a neural network with a single hidden layer can approximate any continuous, multi-input/multi-output function with arbitrary accuracy.

Iesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 3 / 17

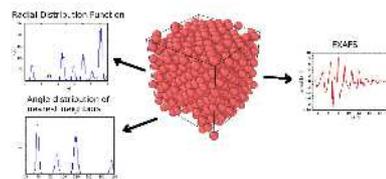
Iesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 4 / 17

Constructing the dataset for training

We use Molecular Dynamics (MD) simulations through LAMMPS for creating various structures at different temperatures using Modified Embedded-Atom Method potential. For each configuration we calculate radial distribution function (RDF), bond angle distribution of nearest neighbors and EXAFS signal.



$$n(r) = \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| - r) \right\rangle = 4\pi r^2 \rho g(r)$$

Created configurations (fcc, hcp, bcc, diamond and liquids) using NVT ensemble of Ni mono-atomic system.
 Atoms: ~1000 (for crystals), 4000 (for liquids)
 Temperature: 60 - 1500 K
 1500 - 2000 K ($\Delta T = 20K$)
 Volume variation: $\Delta a = 0.02 \text{ \AA}$ (± 10 times)



MD configurations are only used to establish the relationship between structure and EXAFS signal, so it's not required that they represent real configurations.

During training the weights and bias of the neurons are adjusted, using backpropagation algorithm.

- 1 Activation at input layer
- 2 Feedforward
- 3 Error at top layer
- 4 "Backpropagate" the error
- 5 Calculate gradient of the error respect to the parameters

Additional practices are commonly used to avoid typical pitfalls in using NNs (early stopping, dropout, batch normalization).

NN Flowchart:

- 1 Load and process the data
- 2 Define the model and its architecture
- 3 Choose the optimizer and the cost function
- 4 Train the model
- 5 Evaluate the model performance on unseen test data
- 6 Modify the hyperparameters and architecture to optimize performance for the specific problem

Iesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 5 / 17

Iesari F. (AichSR)

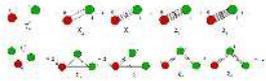
NN-EXAFS

21-8-23 6 / 17

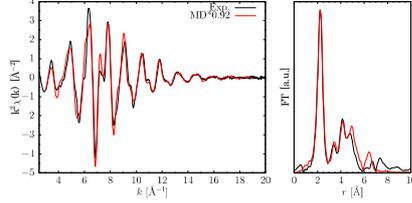
EXAFS calculation

EXAFS signal is calculated averaged over all atoms in the configuration (ensemble average) considering 2-body and 3-body terms using GNXAS.

$$\chi(k) = \left\langle \sum_r \gamma^{(2)}(0, i) + \sum_{(i,j)} \gamma^{(3)}(0, i, j) \right\rangle \text{ over all atoms}$$



Ex.: Cu NPT 300 K 0 GPa, compared with experimental foil data



due to mean free path effects, only paths up to a given cut-off are considered. The energy difference parameter ΔE (difference between theoretical and experimental energy scale) is chosen randomly between -5 eV to +10 eV for every configuration.

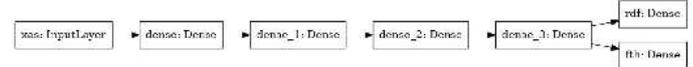
This way NN becomes independent of this parameter.

NN Architecture

Python3.6 (TensorFlow, Keras)

Optimized by grid search

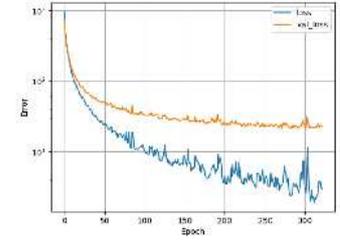
4 dense layers (1000 neurons, Activation: ReLU) and 2 output layers (RDF and $N(\theta)$)



Optimizer = Adam (stochastic gradient descent, learning rate = 1.0E-4)

Cost function = Mean Squared Error of RDF and $N(\theta)$

20% of the dataset (chosen randomly) was used as test set, the rest was divided into 5 equal parts: 1 part was used as validation set to implement early stopping and the other 4 as training set. The part used as validation set was rotated and each time a new NN was trained, for a total of 5. Predictions are then averaged and the standard deviation used as error.



lesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

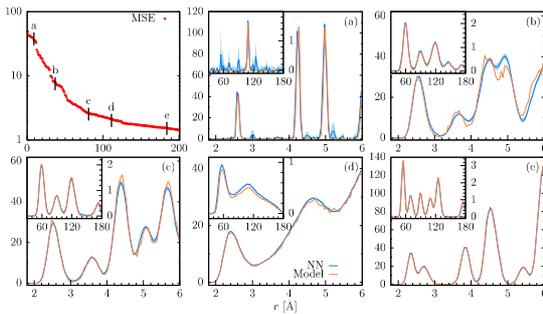
21-8-23 7 / 17

lesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 8 / 17

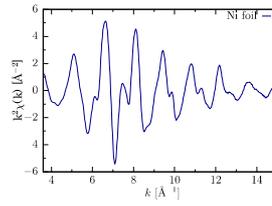
Test Dataset



Performance of the trained NN on the test dataset. On the top left, the Mean Square Error (MSE) of the worst 200 cases are shown in descending order. Predicted RDF and BAD (insets) from selected configurations are shown in blue and the shadowed area represent standard deviation of the predictions. Orange lines are the same quantities calculated from the models, which are: (a) dia, (b) hcp, (c) fcc, (d) liquid and (e) bcc.

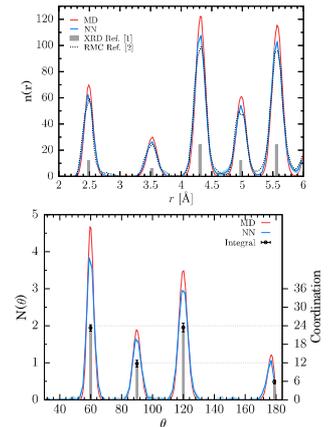
Experimental Ni at RT

Ni foil @ RT measured at BL11 of Saga Light Source
Comparison MD simulations of Ni NVT 300 K



[1] H. M. Otte, J. Appl. Phys. 32, 1536-1546 (1961)

[2] J. Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 120, 225502 (2018)



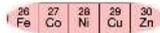
lesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

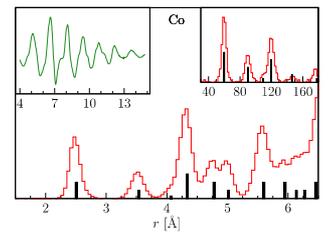
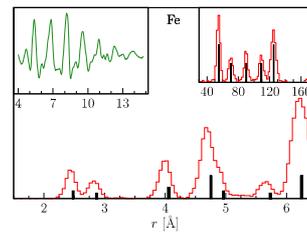
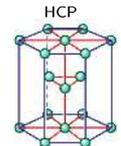
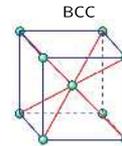
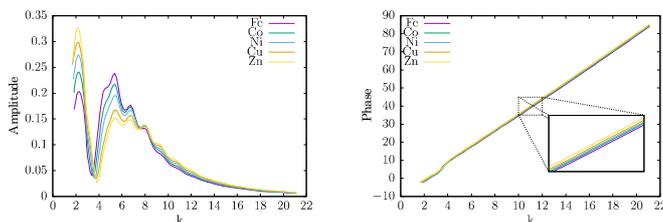
21-8-23 10 / 17

Neighboring elements

Due to the fact that scattering properties are similar for neighboring atoms in the periodic table, NN can be used also to analyze spectra of surrounding elements.



$$\chi(k) = A(k) \sin \Psi(k)$$

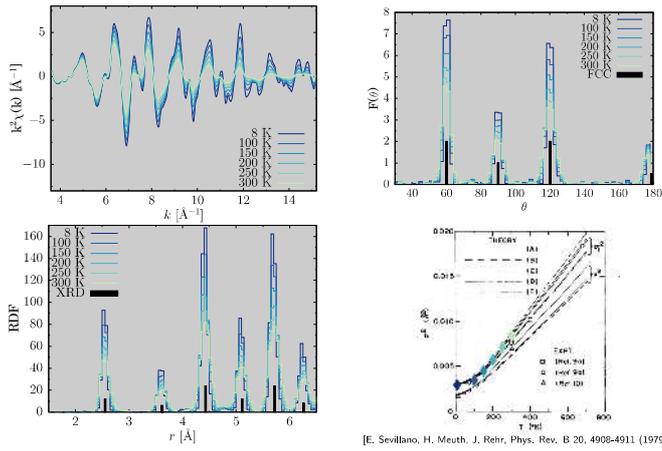


lesari F. (AichSR)

NN-EXAFS

21-8-23 12 / 17

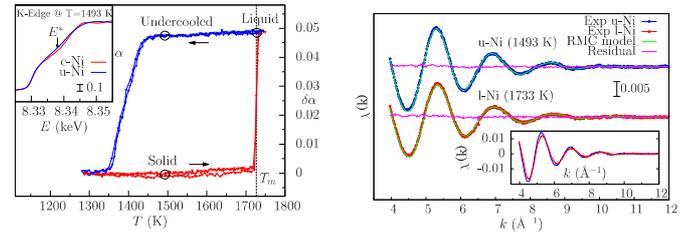
Cu at low temperatures



[E. Sevillano, H. Meuth, J. Rehr, Phys. Rev. B 20, 4908-4911 (1979)]

Liquid and Undercooled Ni

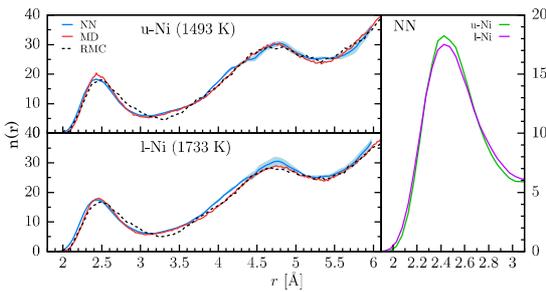
After melting, small metal particles can remain in the liquid phase for temperature below the melting point.



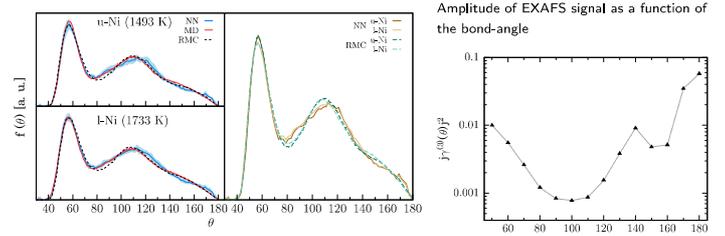
[A. Di Cicco et al., Phys. Rev. B 89, 060102 (2014)]

Radial distribution function

Comparison of NNs prediction and RMC analysis on the same data and MD simulations



Bond-angle distribution



[F. Iesari et al., Symmetry 13, 1070 (2021)]

Conclusions

- 1 Can we use it also for disordered systems?

We could obtain RDF and BDA for liquid structures
NNs have been able to distinguish small differences between liquid and undercooled phase

- 2 Is it possible to obtain more than pair distribution function?

Correctly obtained bond angle distributions of various structure at different temperatures
Reconstruction may be challenging when 3-body EXAFS signal becomes small

Acknowledgements

Financial support by JST CREST JPMJCR1861.
Part of the calculations have been carried out using Supercomputer System ITO (R.I.I.T., Kyushu University).

Thank you for your kind attention.

レプリカ交換モンテカルロ法による

原子層厚グラフェン X 線光電子スペクトルのベイズ分光

熊添 博之

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

X 線光電子分光 (XPS) 解析 [1,2]において、電子状態の変化に起因する化学結合状態の情報を得るには精度の高いスペクトル分解が必要である。そこで我々は、レプリカ交換モンテカルロ (RXMC) 法によりベイズ統計学を取り入れた分光解析を行っている [3]。このベイズ分光では、計測データ \mathbf{D} が得られる因果律にベイズの定理を適用する。つまり、物理現象の原因である物理モデルのパラメータを θ とすると、同時確率 $P(\theta \cap \mathbf{D})$ からベイズの定理により、データが与えられた条件下での原因 θ の事後確率分布 $P(\theta|\mathbf{D}) \propto P(\mathbf{D}|\theta)P(\theta)$ を評価できる。ここで $P(\theta)$ は事前確率と呼ばれ、パラメータ θ の普遍的な事実などの事前情報を組み込む項である。さらに、ベイズ自由エネルギー [4]によりデータ \mathbf{D} に重畳するノイズの標準偏差を推定可能である。このベイズ分光を XPS 解析に適応した。各スペクトル成分は擬 Voigt 関数 [5]を用いており、バックグラウンド信号 (BG) は Shirley 法 [6]によりスペクトル成分と BG の同時推定を行った。対象データは SAGA-LS の BL13 [7]で計測された、SiC 基板上原子層厚グラフェンの炭素 1s 準位に対する XPS スペクトル (図 1(a)) で、グラフェン (Gr) および SiC に加え buffer 層による遷移 (S1, S2) が存在する [8]。図 1(b)に示すように、

既知の SiC と Gr の結合エネルギー E の事前確率分布は狭く、buffer 層は広く設定した。解析結果を図 1(a)に示す。回帰スペクトルの再現度は高く、結合エネルギーの事後確率分布は事前確率分布より鋭く、結合エネルギーを精度良く評価できていることが分かる。講演では、方法論と解析結果の詳細を報告する。

解析で使用した XPS スペクトルデータは佐賀大学の教授高橋和敏先生に提供いただいた。また、本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861 の支援を受けたものである。

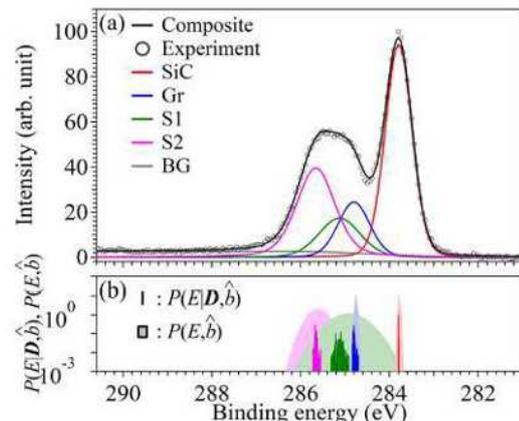


図 1: (a)測定データおよび RXMC 法による再現データとその成分スペクトル。(b)結合エネルギーの事前確率分布と事後確率分布。

- [1] N. C. Saha, K. Takahashi, M. Imamura, and M. Kasu, *J. Appl. Phys.* **128**, 135702 (2020).
- [2] A. Suzuki, K. Takahashi, R. Okuyama, T. Kadono, *et al*, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 127505 (2020).
- [3] I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018).
- [4] K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012).
- [5] W. I. F. David, *J. Appl. Cryst.* **19**, 63 (1986).
- [6] S. Hüfner, “*Photoelectron Spectroscopy*” (Springer, Berlin, 1996), 204.
- [7] K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147**, 1093 (2005).
- [8] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 374009 (2010).

レプリカ交換モンテカルロ法による 原子層厚グラフェンX線光電子スペクトルのベイズ分光

熊本大学産業ナノマテリアル研究所
熊添博之

謝辞

- 共同研究者:
 - 高橋和敏 先生 (佐賀大)
 - 岡田真人 先生 (東京大)
 - 赤井一郎 先生 (熊本大)
 - 岩満一功 先生 (熊本大)
- 助成:
 - JST, CREST, JPMJCR1861 (研究代表: 赤井一郎 先生)

X線光電子分光

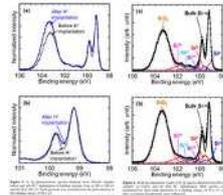
X線光電子分光 (XPS)

- 電子状態変化に起因する化学結合状態の情報

高精度のスペクトル分解が必要

レプリカ交換モンテカルロ法[1]によるベイズ分光

- フィッティングパラメータの統計的信頼度を評価可能
- XANESなどのスペクトルにもすでに適用されている[2]



バックグラウンド信号を差し引き、スペクトル分解することで化学結合状態の情報抽出ができる[A. Suzuki, K. Takahashi, et al, J. Electrochem. Soc. **167**, 127505 (2020).]

[1] K. Hukushima et al., JPSJ **85**, 1604 (1996); K. Nagata et al., Neural Netw. **28**, 82 (2012); S. Tokuda et al., JPSJ **86**, 024001 (2017).
[2] I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, J. Phys.: Conf. Ser. **1036**, 012022 (2018); K. Iwamitsu, et al., phys. stat. solidi (b) **257**, 2000107 (2020)/52

誤差論とベイズ分光

前提

- データ $D = \{(x_i, y_i) \mid i = 1, N\}$
- 物理モデル $f(x_i; \theta)$ とそのパラメータ θ



誤差論

- パラメータ θ は真値で確定
- データ D がノイズにより確率的に与えられる

ベイズ分光

- データ D が確定
- パラメータ θ が確率的に分布する

パラメータの (事後確率) 分布を取得可能

$f(x_i; \theta)$	θ	y_i
誤差論	確定的	確率的
ベイズ推定	確率的	確定的

ベイズの定理

二つの異なる事象 A, B を考える。ただし $P(A), P(B) \neq 0$ 。

$$P(A, B) = \frac{P(A|B)P(B)}{P(A)} = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

$\frac{B}{A}$ が起こり
 $\frac{A}{B}$ が起こる

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

ベイズの定理の適用

$A \rightarrow \theta, B \rightarrow D$ とすると

$$P(A|B) = \frac{P(B|A)P(A)}{P(B)}$$

$$\frac{P(\theta|D)}{P(D)} = \frac{P(D|\theta)}{P(D)} P(\theta)$$

$$\text{事後確率} = \frac{P(y|x, \theta)P(\theta)}{P(y|x)}$$

ベイズ分光

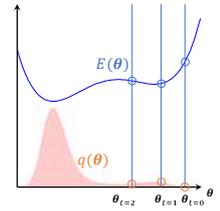
$$P(\theta|D) = \frac{P(y|x, \theta)P(\theta)}{P(y|x)}$$

- 統計モデル
 $y_i = f(x_i; \theta) + \varepsilon_i, \varepsilon_i \sim N(0, b^{-1})$
 - b は逆分散 (ノイズの標準偏差 σ_{noise})
 $b^{-1} = \sigma_{\text{noise}}^2$
 - D が各点で独立ならば、 $\varepsilon_i = y_i - f(x_i; \theta)$ より
 $P(y|x, \theta) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} e^{-bN E(\theta)}$
 $E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \theta))^2$
- $P(y|x)$ は規格化項で分母 $P(y|x, \theta)$ を θ 空間で周辺化すればよい
 $P(y|x) = \int e^{-bN E(\theta)} P(\theta) d\theta$
- 事前確率 $P(\theta)$ は θ の拘束条件などを導入可能
- 確率分布 $q(\theta; b) \propto e^{-bN E(\theta)} P(\theta)$ によるサンプリングをすればよい

K. Nagata et al., Neural Netw. 28, 82 (2012). 7

メトロポリス法

- 対称な確率密度 $\alpha(\theta)$ から Δ を発生
- 更新候補 $\theta' = \theta + \Delta$ の計算
- 比 $r = q(\theta')/q(\theta)$ の計算
- 区間 $[0,1)$ の一様乱数 u に対し
 $u < \min(1, r)$
 であれば θ を θ' に更新する



- $t = 0 \rightarrow 1: q(\theta_{t=1}) > q(\theta_{t=0})$ より更新される
- $t = 1 \rightarrow 2: q(\theta_{t=2}) < q(\theta_{t=1})$ なので確率 r で更新

8

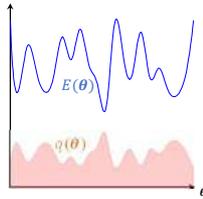
メトロポリス法

Pros:

- $E(\theta)$ が上昇する方向へも θ 空間を探索するため、全空間の分布が得られる
- 初期値に依存しない

Cons:

- $q(\theta)$ が多峰性を示す場合、分布の大きな領域から小さな領域への移動に時間がかかる

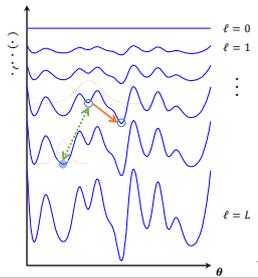


9

レプリカ交換モンテカルロ法

L 個の逆温度 b_ℓ を用意し隣接するレプリカで状態 θ を交換する
 $0 = b_0 < b_1 < \dots < b_\ell < \dots < b_L$

- 各レプリカでメトロポリス法によりパラメータを更新
- 隣接するレプリカ間で確率
 $\min(1, v)$ で状態 θ を交換
 $v = \frac{P(\theta_{\ell+1}|D, b_\ell)P(\theta_\ell|D, b_{\ell+1})}{P(\theta_\ell|D, b_\ell)P(\theta_{\ell+1}|D, b_{\ell+1})}$



10

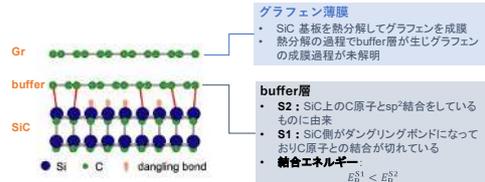
ベイズ分光

$$P(\theta|D, b) = \frac{P(y|x, \theta, b)P(\theta)}{P(y|x, b)}$$

- 統計モデル
 $y_i = f(x_i; \theta) + \varepsilon_i, \varepsilon_i \sim N(0, b^{-1})$
 - b は逆温度 $b^{-1} = \sigma_{\text{noise}}^2$
 - D が各点で独立ならば、 $\varepsilon_i = y_i - f(x_i; \theta)$ より
 $P(y|x, \theta, b) = \left(\frac{b}{2\pi}\right)^{\frac{N}{2}} e^{-bN E(\theta)}$
 $E(\theta) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i; \theta))^2$
- $P(y|x, b) = \int e^{-bN E(\theta)} P(\theta) d\theta \equiv Z(b)$
 状態 θ の状態密度 $P(\theta)$ と捉えると分配関数に相当
- ベイズ自由エネルギー
 $F(b) = -\ln Z(b)$
- ノイズ強度 \hat{b} の推定
 $\hat{b} = \arg \min F(b)$
- 事前確率 $P(\theta)$ は θ の拘束条件などを導入可能

K. Nagata et al., Neural Netw. 28, 82 (2012).
 S. Tokuda et al., JPSJ 88, 024001 (2017). 11

原子層厚グラフェン



C. Riedl et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 374009 (2010) 12

物理モデル

ピーク形状とバックグラウンド形状の同時推定

$$f(x; \theta) = \sum_{k=1}^K p(x; \theta_k) + \frac{h}{C} \int_{-\infty}^x \sum_{k=1}^K p(s; \theta_k) ds$$

ピーク バックグラウンド

ピーク形状

- 擬Voigt関数

$$p(x; A, E, w, \eta) = \eta \cdot L(x; A, E, w) + (1 - \eta) \cdot G(x; A, E, w)$$

バックグラウンド形状 (BG)

- Shirley法

- Cは規格化定数

- 推定パラメータはhで、 $E \rightarrow \infty$ でのBGの強度を表す

$$L(x; A, E, w) = A \frac{w}{(x - E)^2 + w^2}$$

$$G(x; A, E, w) = A \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi w^2}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{x - E}{w} \right)^2 \right]$$

W. I. F. David, *J. Appl. Cryst.* **19**, 63 (1986).

S. Hüfner, *"Photoelectron Spectroscopy"* (Springer, Berlin, 1996), 204. 13

解析条件

解析対象:

- SiC基板上の1MLグラフェン

解析条件:

- ピークはSiC, グラフェン (Gr), S1, S2の計4つ

- $A > 0$

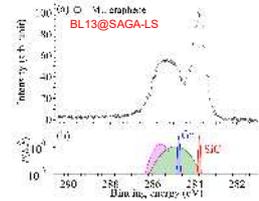
- $0 \leq \eta \leq 1$

- $h > 0$

$$p(x; A, E, w, \eta) = \eta \cdot L(x; A, E, w) + (1 - \eta) \cdot G(x; A, E, w)$$

$$L(x; A, E, w) = A \frac{w}{(x - E)^2 + w^2}$$

$$G(x; A, E, w) = A \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi w^2}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{x - E}{w} \right)^2 \right]$$

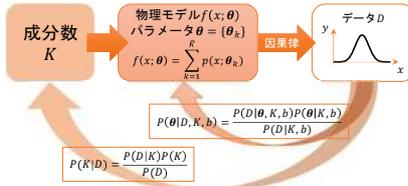


K. Takahashi et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1093 (2005). 14

今後の展望：成分数の推定

• 物理モデルはさらにスペクトルの要素数 K に支配されている

• ベイズの定理より因果律を避けることでモデル選択も可能



15

今後の展望：ポアソン分布に従うノイズ

• XPSでは、ノイズはポアソン分布に従う

- $y_i \in \mathbb{N}$

$$P(y_i|x_i, \theta, K) = \frac{f(x_i; \theta, K) \exp(-f(x_i; \theta, K))}{y_i!}$$

$$P(D|\theta, K) = \prod_{i=1}^N P(y_i|x_i, \theta, K) \equiv \exp\{-NE(\theta, K)\}$$

$$E(\theta, K) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ f(x_i; \theta, K) - y_i \log f(x_i; \theta, K) + \sum_{j=1}^K f_j \right\}$$

K. Nagata et al., *JPSJ* **88**, 044003 (2019). 16

まとめ

レプリカ交換モンテカルロ (RXMC) 法を用いて、原子層厚1MLグラフェンのXPSスペクトルをベイズ分光を行った。

• RXMC法により、高精度のスペクトル分光が可能で物理モデルの事後確率分布により統計的信頼度を求めることができる

• 1MLグラフェンのXPSスペクトルを分光した結果、二つのバッファ層の存在割合を推定できた

17

X線異常散乱による金属ガラスの若返り効果の原子配列の変化の研究

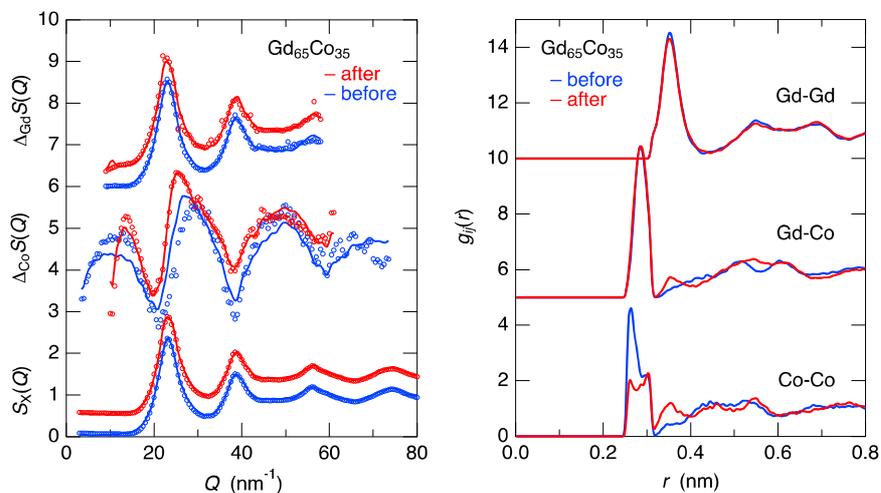
細川 伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

最近、金属ガラスの若返り現象、すなわち通常のアニーリングとは逆の、高いエネルギー・レベルへの緩和で、試料の温度を何度も繰り返して変化させることによって引き起こされる現象があることがわかった。これはガラス中に存在する不均質性が大きく影響している。今回の研究では、不均質性が大きいと考えられる $\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ 金属ガラスを対象として、高エネルギーX線回折 (HEXRD) および X線異常散乱 (AXS) の実験から求めた原子配列の結果を報告する。

$\text{Gd}_{65}\text{Co}_{35}$ 金属ガラスは、東北大金研でスプラット・クエンチング法により、厚さ 20 μm 、幅約 2 mm のフォイルを作製した。HEXRD 実験は BL04B2/SPring-8 で 112.83 keV の入射 X 線を用いて行った。AXS 実験は九州シンクロトロン光研究センターの BL15 で、Gd L_{III} (7.243 keV) および Co K (7.709 keV) 吸収端より 20 および 200 eV 低い入射 X 線エネルギーでの 2 つの散乱結果のコントラストを用いて、それぞれの元素のまわりの部分構造の情報を得た。十分にアニールした試料について測定を行った後、室温と液体窒素温度の間の温度変化サイクルを 40 回繰り返し、その間の実験結果の変化を観測した。得られた散乱の結果は、逆モンテ・カルロ (RMC) モデリングを用いて部分原子配列を詳細に求めた。

図左は、AXS で求めた差構造因子 $\Delta_k S(Q)$ と HEXRD で求めた構造因子 $S_X(Q)$ で、青色が熱処理前を、赤色が熱処理後を示す。○が実験結果、実線が RMC 計算の結果を示す。図右はそれらの結果を用いた RMC 計算によって求めた部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ の結果を示した。まず、第一ピークは Gd-Co および Co-Co の相関を、第二ピークは Gd-Gd 相関を示すことがわかる。熱処理によって、Gd-Gd のピークがわずかに減少し、Co-Co のピークが大きく減少するとともに、Gd-Co および Co-Co の相関が第二ピークの領域に顕著に現れる。したがって熱処理により Gd のまわりの Gd の配位が減少するとともに、より Gd の近くにいた Co が Gd の位置にシフトすると考えられる。講演では、熱サイクルによる原子構造の変化を詳しく報告する。



X線異常散乱による金属ガラスの若返り効果の 原子配列の変化の研究

細川 伸也

熊本大学産業ナノマテリアル研究所

23 Aug 21

Saga-LS (online)

1

略歴と専門分野

略歴

- 1985 京都大学大学院理学研究科・単位取得退学
- 1986 広島大学総合科学部・助手
- 1992 広島大学理学部・助教授
- 1995 フンボルト財団・奨学研究員およびマールブルク大学・研究員
- 2004 広島工業大学・助教授および教授
- 2012 熊本大学大学院自然科学科および先端科学研究部・教授
- 2021 熊本大学産業ナノマテリアル研究所・特任教授

専門分野

放射光を用いた物質の構造とダイナミクスの研究
非晶質(液体、ガラス)の原子配列とフォノン物性
ホログラフィー法による結晶の原子イメージと原子配列のランダム性

用いた放射光: PF、UVSOR、ESRF、HASYLAB、APS、SPRing-8、HISOR、
PETRA、MAXIV、**Saga-LS**

23 Aug 21

Saga-LS (online)

2

九州シンクロtron光研究センター



欠点:

1. 大型放射光施設に比べ、強度が弱い。
2. X線エネルギーに限界がある。

先進の論文レベルの研究は難しい?

利点

1. 1ヶ月おきに申請できるので、小回りが効く。
2. ビームラインが特定の研究に特化しておらず、アイデアが持ち込め、ていねいに対応していただける。
3. 旅費、使用料が大きな負担でない。
例: XAFSを1日実施。
SPRing-8: 旅費5万円x2名、使用料3万円強、3日出張
Saga-LS: 旅費5千円x2名、使用料9千円強、日帰り
4. 学生の教育にはとても良い環境である。

アイデア次第で先進レベルも可能ではないか?

23 Aug 21

Saga-LS (online)

3

報告の内容

1. 金属ガラスの若返り効果について
温度サイクル、高エネルギーX線回折実験
2. X線異常散乱の原理
3. 実験手法
4. 実験結果
5. 逆モンテカルロ計算とその結果
5. 原子配列の変化のモデル
6. まとめ

研究協力者

J. R. Stellhorn 広島大学
L. Pusztai 熊本大学
加藤秀実 東北大学
市坪哲 東北大学
馬込栄輔 Saga-LS

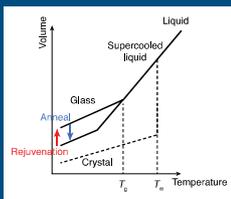
23 Aug 21

Saga-LS (online)

4

若返り効果と温度サイクル

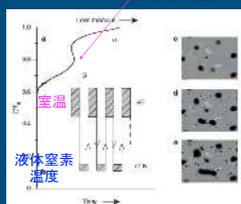
緩和と若返り



Ketov et al., Nature 524, 200 (2015)

$\text{La}_{55}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{35}$
BMG

β 緩和ピーク
自由体積に関連した
原子の動き



温度サイクルによる
構造不均質性
の増加

液体窒素
温度

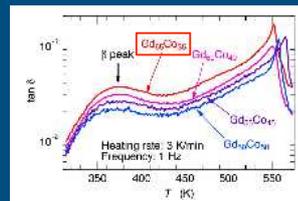
23 Aug 21

Saga-LS (online)

5

Gd-Coガラスの β 緩和ピーク

山崎由勝: 博士論文(東北大学 2016)



試料作成: 東北大学金属材料研究所

高純度アルゴン雰囲気中で
単ロール液体急冷

厚さ 0.02 mm
幅 2 mm
リボン状

温度サイクル熱処理
室温 ⇄ 液体窒素温度 40回

大きな β 緩和ピーク → 大きな不均質性

23 Aug 21

Saga-LS (online)

6

高エネルギーX線回折



BL04B2/SPring-8
E₀ = 112.83 keV

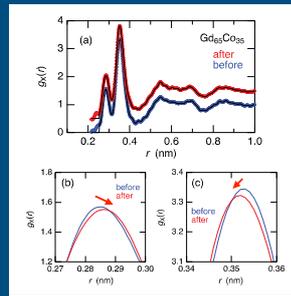
23 Aug 21

Saga-LS (online)

7

高エネルギーX線回折

二体分布関数g(r)



青: 熱サイクル処理前
赤: 処理後

第一ピーク (0.285 nm) Gd-CoおよびCo-Co相関
強度が低くなり、rの大きい側にシフト
第二ピーク (0.352 nm) Gd-Gd相関
強度が低くなり、rの小さい側にシフト

元素ごとの原子構造の区別をしたい

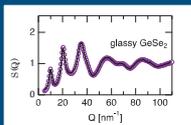
23 Aug 21

Saga-LS (online)

8

非晶質構造解析の難しさ

1. 散乱シグナルは弱いハローパターンで、蛍光X線やロンブトン散乱をいかに取り除く必要がある。



→ 散乱角

2. S(Q)は多くの部分構造因子S_{ij}(Q)できているので、異なった散乱過程の実験を必要とする。例えば、AXSや中性子回折など。

$$S(Q, E) = \sum_{i,j} \sum_{k,l} \frac{f_i(Q, E) f_j(Q, E) S_{ij}(Q)}{f_i(Q, E) f_j(Q, E)}$$

$$f_i(Q, E) = \frac{f_i(Q, E) S_{ij}(Q)}{(1 - \delta_{ij})}$$

例えば
2元系 3
3元系 6

23 Aug 21

Saga-LS (online)

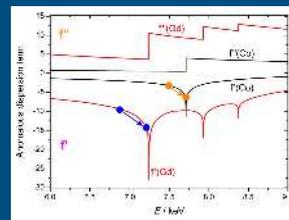
9

X線異常散乱の原理

原子形状因子

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f''(E) + if'(E)$$

異常項



測定はCo KおよびGd L_{II}吸収端の20および200 eV低いエネルギーで測定しそのコントラスト、差構造因子Δ_iS(Q)を求める

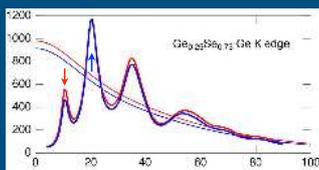
↓
吸収端元素に関係するS_{ij}(Q)がΔ_iS(Q)を支配する

23 Aug 21

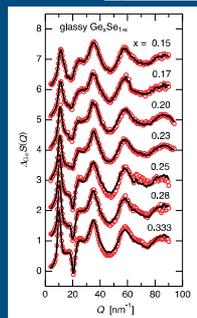
Saga-LS (online)

10

実際の散乱データ



XAFSでは得られない中距離原子配列を求めることができる



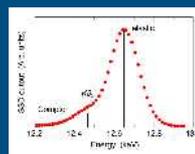
23 Aug 21

Saga-LS (online)

11

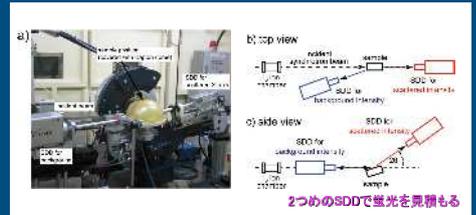
AXS実験

検出器の分解能



ESRFやSPring-8なら結晶分光器を使っても十分なカウント数があるが、

BL15



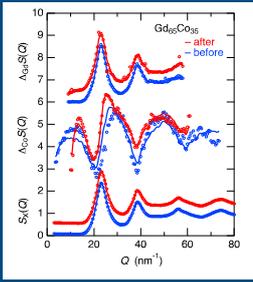
2つのSDDで蛍光を捉える

23 Aug 21

Saga-LS (online)

12

差構造因子とそれぞれの重み因子



重み因子 ($Q = 23 \text{ nm}^{-1}$)

	Gd-Gd	Gd-Co	Co-Co
! Gd	0.767	0.225	0.008
! Co	-0.357	1.104	0.253
S(Q)	0.673	0.295	0.032

1. !_{Co}S(Q)はほとんどS(Q)に近い
2. Co-Coは!_{Co}S(Q)にしか見えない

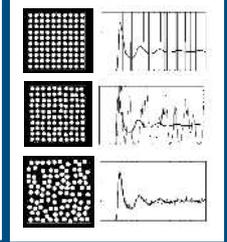
23 Aug 21

Saga-LS (online)

13

逆モンテカルロ計算

逆問題
原子構造のモデル
⇕
実験データ



Metropolisのアルゴリズム

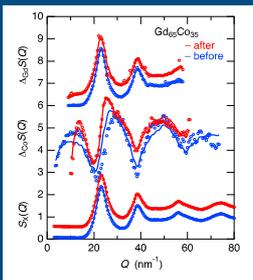
ターゲット: 2つの $\Delta_i S_i(Q)$ と S(Q)

23 Aug 21

Saga-LS (online)

14

差構造因子とそれぞれの重み因子



重み因子 ($Q = 23 \text{ nm}^{-1}$)

	Gd-Gd	Gd-Co	Co-Co
! Gd	0.767	0.225	0.008
! Co	-0.357	1.104	0.253
S(Q)	0.673	0.295	0.032

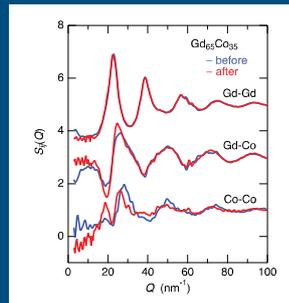
実線: RMCフィットの結果
よく再現している

23 Aug 21

Saga-LS (online)

15

$S_{ij}(Q)$ の変化



温度サイクルの影響

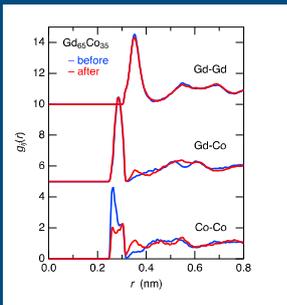
1. $S_{GdCo}(Q)$: かなり小さい。
2. $S_{GdCo}(Q)$: 小さい。
3. $S_{CoCo}(Q)$: かなり大きい。

23 Aug 21

Saga-LS (online)

16

$g_{ij}(r)$ の変化



第一ピーク: Gd-Co, Co-Co
第二ピーク: Gd-Gd

温度サイクルの影響

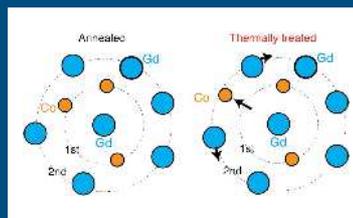
1. $g_{GdCo}(r)$: 第一ピークがやや小さくなる。
2. $g_{GdCo}(r)$: 第二ピークに信号が現れる。
3. $g_{CoCo}(r)$: 第一ピークが大きく減少し、第二ピークに信号が現れる。

23 Aug 21

Saga-LS (online)

17

温度サイクルによる構造変化のモデル



Gdのまわりで考える

温度サイクルの影響

1. Co原子が第一ピーク位置から第二ピーク位置に乗り移る。
2. それによりGd原子が動径方向に移動する。
3. それによりCo-Coの距離も第二ピークに相当する距離に伸びる。

23 Aug 21

Saga-LS (online)

18

まとめ



1. 十分な元素組成があり、適当なエネルギー位置に吸収端があれば、ガラス材料のX線異常散乱実験は可能である。
2. Gd-Coガラスについて、その温度サイクルによる原子配列の変化を、元素選択的に観測することができた。
3. 格子振動や電子状態など、大型、中型放射光を使う必要のある研究に有益な情報を与えている。

九州シンクロトロン光研究センター2020年報に掲載予定

九州シンクロトロン光研究センター長期実験課題：I902010A

支援：JSPS学術変革領域研究(A)「超秩序構造科学」、JST-CREST、DFGメルカトル財団

高分子結晶の再組織化と相転移進行のその場観測

野崎 浩二・稲垣 美沙子・三好 崇太
山口大学大学院創成科学研究科（理学部）

高分子結晶では結晶化後の熱処理過程において種々の再組織化が進行する。著者らは、高分子結晶の典型的な再組織化過程である融解・再結晶化が関与する高分子結晶の相転移の進行を广角 X 線回折その場観測(*in situ* WAXD)し、再組織化と相転移進行の関係を調べている。

結晶性高分子であるアイソタクチックポリプロピレン(iPP)は融液状態からは低温で α_1 相、高温では α_2 相に結晶化する。 α_1 相結晶は昇温すると α_2 相に相転移する($\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移)。この相転移は融解・再結晶化によって進行すると推測される実験事実が過去に示されている¹。Fig.1は融液から結晶化温度 $T_c = 120^\circ\text{C}$ で結晶化させた iPP 試料を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の定速で昇温し、昇温中の温度 164°C で昇温を停止し、その温度で等温保持した定速昇温・等温熱処理過程における全結晶化度 χ_c 、 α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} 、 α_2 相の結晶化度 χ_{α_2} の変化である²。この実験結果は2020年度にBL11で実施した*in situ* WAXDによって得た。昇温中は α_1 相結晶の融解が進行し、等温過程では主に α_2 相の再結晶化が進行する。つまり、 α_1 相の融解と α_2 相の再結晶化という形で $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移が進行する。定速昇温・等温熱処理過程では、定速昇温をある温度で停止することによって再結晶化に必要な時間が確保され、融解過程と再結晶化過程が分離できる。

本課題では、定速昇温、温度ジャンプ、等温熱処理を組み合わせた熱処理を行い、 $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移を*in situ* WAXDで観測し、融解過程、再結晶化過程と相転移進行の関係を詳細に調べた。熱処理過程は個々に温度制御できる上下に並んだ2つ（あるいは3つ）の縦型ステージを搭載する温度ジャンプステージを使用して行った。上方ステージから X 線散乱実験が可能な下方ステージに試料を落とすことで、温度ジャンプが実現できる。Fig. 2に示すような定速昇温・等温熱処理過程（下方ステージで実施）と定速昇温（上方ステージ）・温度ジャンプ・等温熱処理過程（下方ステージ）における WAXD プロファイル BL11 でその場観測した。成果報告会ではその結果についての詳細を報告する。

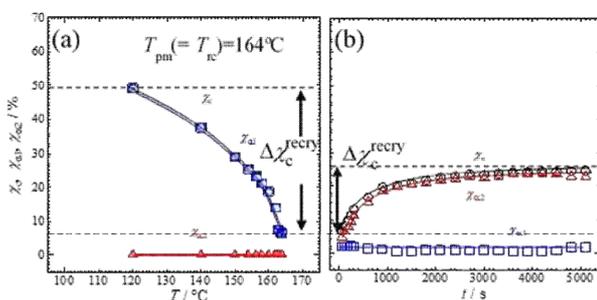


Fig.1 Variations of the total crystallinity χ_c , the crystallinity of the α_1 -form crystal χ_{α_1} , and that of α_2 -form crystal χ_{α_2} during the heating; (a) and the successive isothermal process at $T_{pm} = 164^\circ\text{C}$; (b).

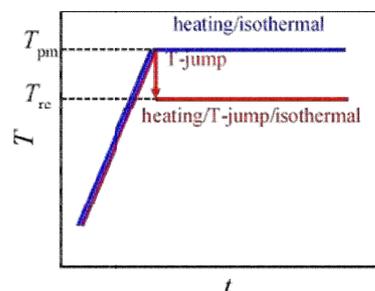


Fig. 2 Temperature protocols in the heating/isothermal process and the heating/T-jump/isothermal process.

1. M. Naiki, et al., Polymer 42, 5471-5477(2000).
2. M. Inagaki, T. Miyoshi, and K. Nozaki, Polymer Preprints, Japan Vol. 70, No. 1 (2021) 1Pa021.

高分子結晶の再組織化と相転移進行のその場観測

山口大学 大学院 創成科学研究科 (理学部)
野崎 浩二・稲垣 美沙子・三好 崇太

研究背景

高分子結晶の再組織化

結晶化完了後の高分子結晶ではさまざまな再組織化過程が競合して進行する

進行する再組織化を把握し、それをさまざまな場面で考慮する必要がある

- ・融解挙動等、諸物性に関する基礎科学的な研究
- ・プラスチックの応用分野における物性制御←「再組織化」の利用

再組織化の「その場観測」は有効な手段

2016年・2017年 先端創生利用 (長期タイプ)

広島大学 戸田昭彦教授との共同研究

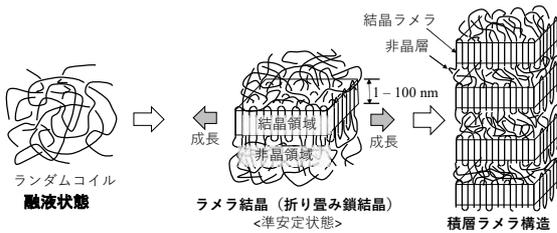
シンクロトロン放射光を用いた高分子の結晶化中・結晶化後に進行する再組織化のその場観測

+
超高速熱測定を用いた結晶化後の高分子結晶の融解の観測

高分子の結晶化と融解の関係を説明する新しい考え方を示すことができた

「長期タイプ」を活用して系統的なその場観測実験ができたことが成果につながった

高分子の結晶化



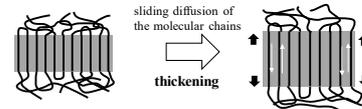
高分子結晶の融点 T_m の結晶ラメラ厚 l_c 依存性

結晶ラメラ厚が厚いほど融点は高くなる

高分子結晶の典型的な再組織化過程

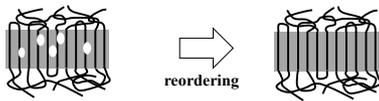
- ① 結晶ラメラの厚化
- ② 結晶領域の再秩序化
- ③ 融解・再結晶化

① 結晶ラメラの厚化



② 結晶領域内の再秩序化

結晶領域内の欠陥等の排除



③ 融解・再結晶化

融点の低い薄い結晶ラメラが融解し、融点の高い厚い結晶に再結晶化



高温で顕著に進行

再組織化が進行すると融点が上昇 ⇒ 融解挙動に影響

過去の研究

結晶性高分子の相転移現象が再組織化に影響される実験事実を得た

2020年度・2021年度 先端創生利用 (長期タイプ)

「定速昇温および温度ジャンプを組み合わせることによる高分子結晶の再組織化と相転移現象のX線小角散乱とX線広角回折その場観測」

in situ WAXD

in situ SAXS

融解・再結晶化

高分子結晶の相転移の進行

再組織化と相転移進行の関係を明らかにする

現在までは

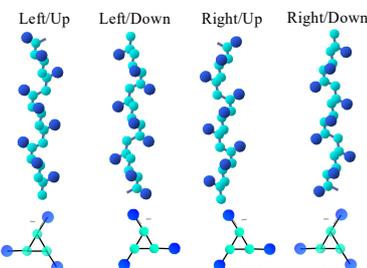
アイソタクチックポリプロピレン(iPP)の相転移を対象

アイソタクチックポリプロピレン(iPP)

iPPは結晶状態で3/1らせん構造

らせんの巻き方向 分子軸に投影したメチル基の結合の向き
 右巻き(Right) 左巻き(Left) 上向き(Up) 下向き(Down)

4つの状態



LU LD RU RD

iPPは結晶化条件の違いで異なる結晶相に結晶化
 結晶多形現象 (α 相, β 相, γ 相, etc)

静置融液から結晶化すると α 相 (α_1 相, α_2 相) に結晶化する
 結晶化温度 低温: α_1 相 高温: α_2 相 中間温度: $\alpha_1 + \alpha_2$

iPPの α_1 相と α_2 相の結晶構造

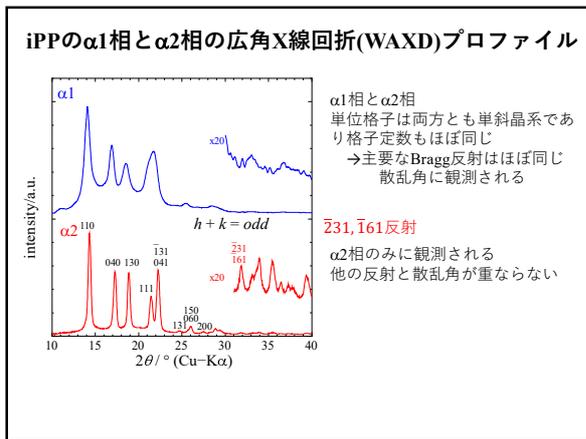
α_1	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$ $b = 20.80 \text{ \AA}$ $c = 6.5 \text{ \AA}$, $\beta = 98.67^\circ$
α_2	monoclinic	$a = 6.65 \text{ \AA}$ $b = 20.73 \text{ \AA}$ $c = 6.5 \text{ \AA}$, $\beta = 98.67^\circ$

α_1 (space group: $C2/c$)
 up/down arrangement: disorder

α_2 (space group: $P2_1/c$)
 up/down arrangement: order

らせんの巻き方向の配列秩序
 α_1 と α_2 : 同じ秩序あり
 b 軸方向にLとRが向かい合わせに交互に配列

メチル側鎖の結合方向の配列秩序
 α_1 : なし α_2 相: あり



WAXDプロファイルからの結晶化度と α_2 分率の導出

全体の結晶化度 χ_c

$$\chi_c = \frac{I_{\text{crystal}}}{I_{\text{crystal}} + I_{\text{amorphous}}}$$

I_{crystal} : 結晶の各Bragg反射ピークの積分強度の和
 $I_{\text{amorphous}}$: 非晶の散乱ピークの積分強度

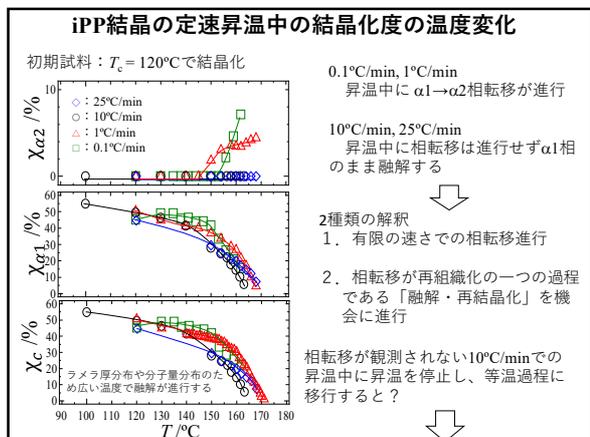
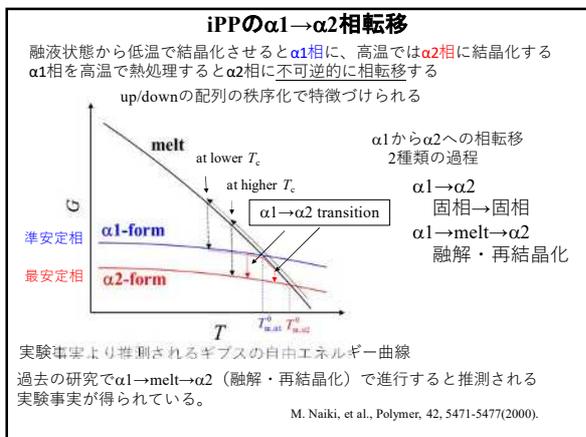
$$I_{\text{crystal}} = I(110) + I(040) + I(130) + I(111) + I(\bar{1}31) + I(041)$$

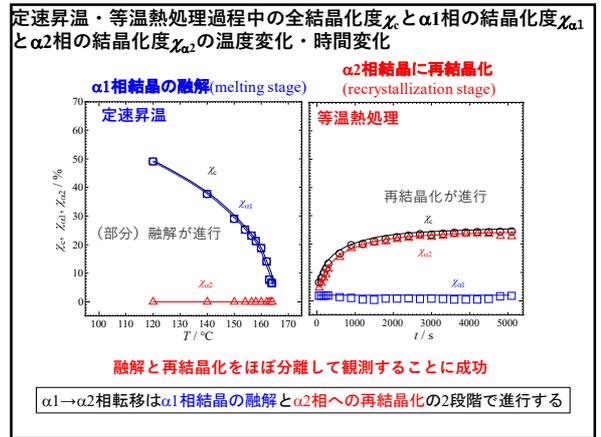
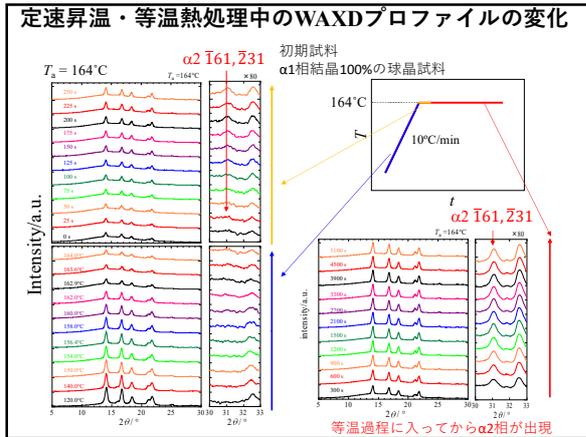
結晶中の α_2 相の分率 W_{α_2}

$$W_{\alpha_2} = \frac{4|F_{110}|^2}{4|F_{\bar{2}31}|^2 + 4|F_{\bar{1}61}|^2} \frac{I_{\text{obs}}(\bar{2}31 + \bar{1}61)}{I_{\text{obs}}(110)}$$

I_{obs} : 実測積分反射強度
 $F_{hkl}; hkl$ の結晶構造因子
 α_1 相と α_2 相の結晶構造の原子座標を用いて計算
 M. Hikosaka and T. Seto, Polymer J., 5, 111 (1973)

α_1 相の結晶化度 χ_{α_1} , α_2 相の結晶化度 χ_{α_2}

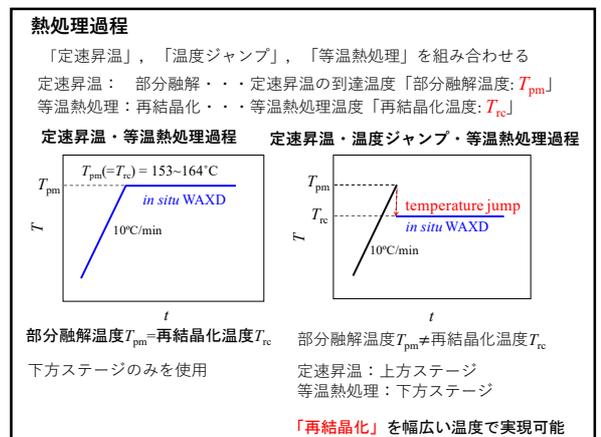
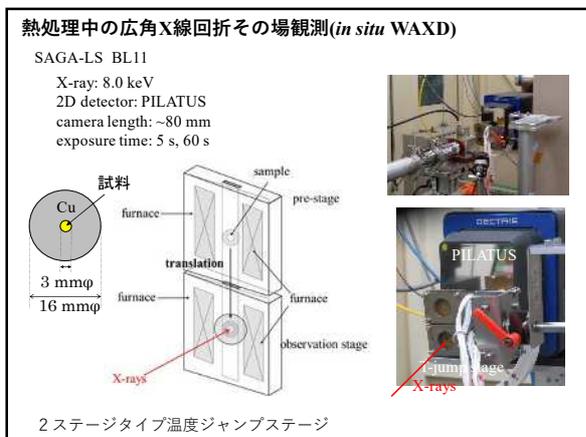
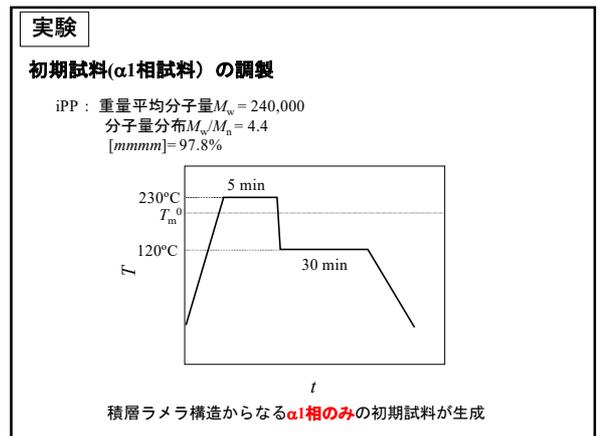
$$\chi_{\alpha_2} = \chi_c \times W_{\alpha_2} \quad \chi_{\alpha_1} = \chi_c - \chi_{\alpha_2}$$


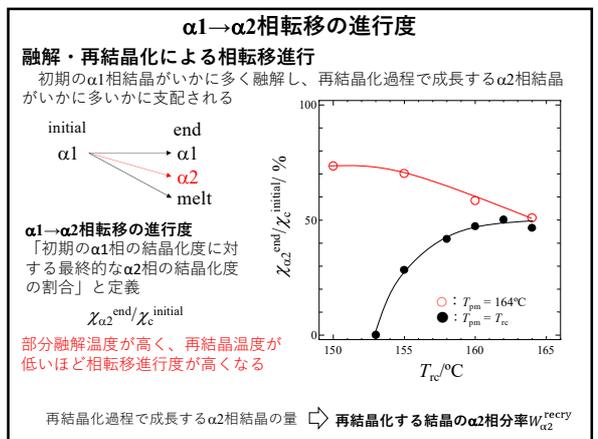
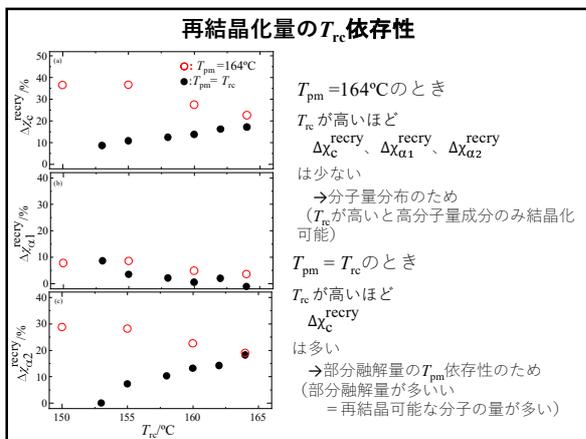
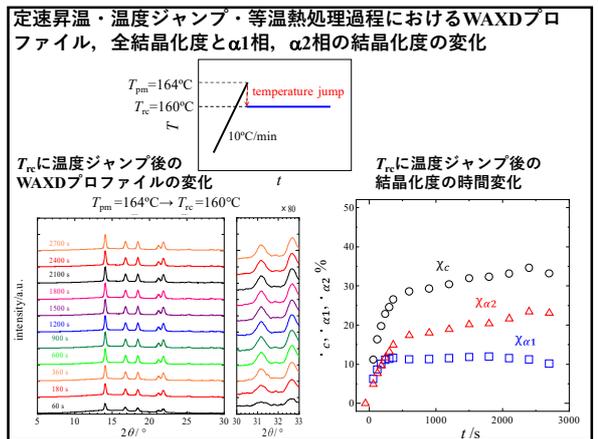
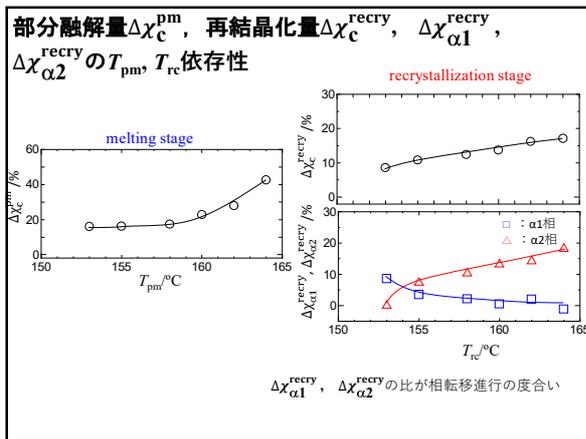
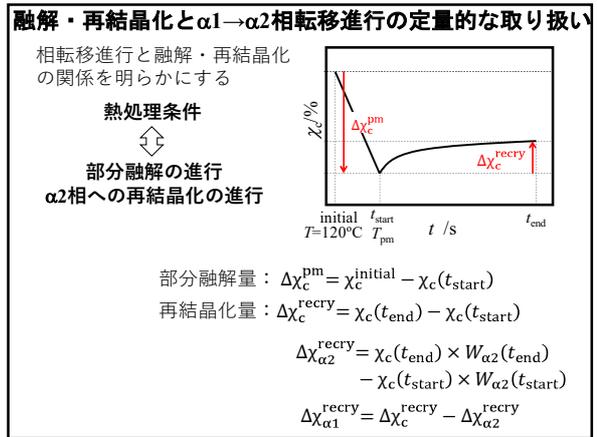
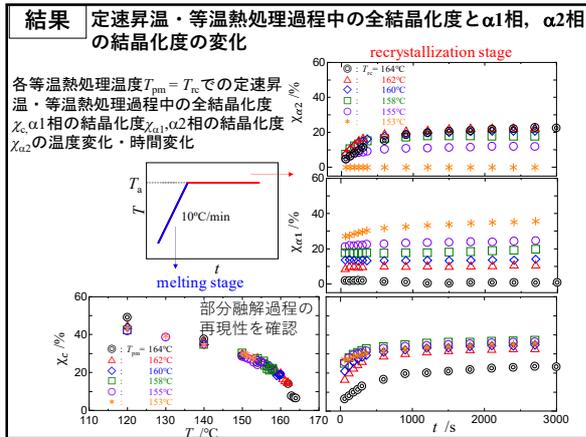


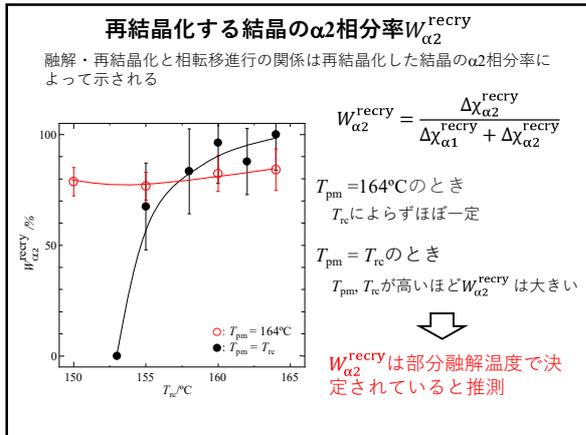
α1相結晶を熱処理することによるα1→α2相転移の進行は高分子結晶の典型的な再組織化過程の一つである「融解・再結晶化」に支配されると推測される

目的

定速昇温、温度ジャンプ、等温熱処理を組み合わせた熱処理を行い、α1→α2相転移を广角X線回折その場観測 (*in situ* WAXD) 法で観測し、融解過程、再結晶化過程と相転移進行の関係を詳細に調べる







考察

実験事実

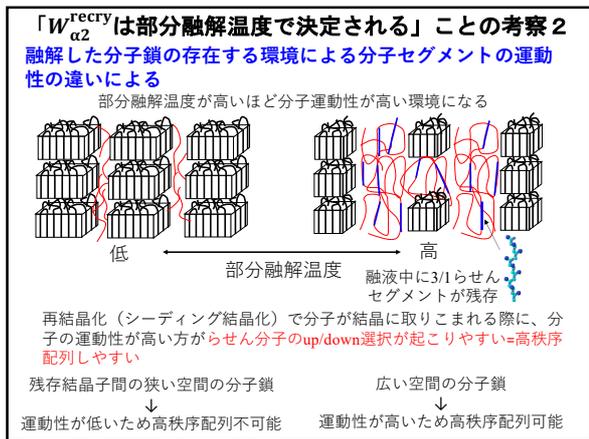
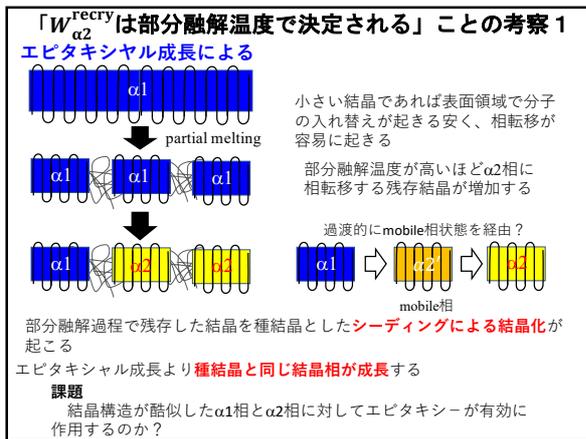
熱処理時のiPPの $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移は主に融解・再結晶化によって進行している
再結晶化する結晶の α_2 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ は部分融解温度で決定される

部分融解温度

→部分融解後のiPP結晶の状態を決定
 →再結晶化する結晶相を支配
 部分融解後に残存する結晶の状態

	T_{pm} が低い	T_{pm} が高い
残存する結晶領域	多い	少ない
残存する結晶子サイズ	大きい	小さい

部分融解後に進行する再結晶化は残存する結晶を種結晶とするシーディングによる結晶化である



結論

- iPPの α_1 相結晶を熱処理することによって観測される $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移は、 α_1 相結晶の融解と α_2 相結晶への再結晶化によって進行することを**広角X線回折その場観測によって**確認できた。
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移の進行度は再結晶化する結晶の α_2 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ が支配し、 α_2 相分率 $W_{\alpha_2}^{\text{recry}}$ は部分融解温度 T_{pm} に依存することが**広角X線回折その場観測により**明らかになった。
- $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 相転移進行は昇温中の部分融解過程後の状態、および、その状態からの再結晶化過程におけるシーディング結晶化に制御されていると推測される。

謝辞

河本 正秀 博士 九州シンクロトン光研究センター

三小田 瑞月 氏 山口大学大学院創成科学研究科
矢野 航季 氏 山口大学大学院創成科学研究科
大亀 洋輔 氏 山口大学大学院創成科学研究科

山田 浩司 博士 東洋紡株式会社
船城 健一 氏 東洋紡株式会社
今井 徹 氏 東洋紡株式会社

X線吸収分光法による LPSO 型マグネシウム合金中溶質原子の 局所構造変化の追跡

西堀 麻衣子^{1,2}、板本 航輝²、二宮 翔¹

¹ 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター、² 九州大学大学院総合理工学府

長周期積層型マグネシウム (LPSO-Mg) 合金は、遷移金属元素 (TM) と希土類元素 (RE) を含み、原子配列の構造変調 (積層欠陥) と濃度変調 (溶質原子濃化層) が長周期に同期した構造を持つ。溶質原子濃化層は TM_6RE_8 組成をもつ $L1_2$ クラスタから構成されており、このクラスタが面内・面外方向で規則配列することが報告されている [1]。LPSO 構造を形成する $L1_2$ クラスタは、TM と RE で構成されるとともに構造緩和と原子の侵入が生じることから、溶質原子間の相互作用が LPSO 構造形成における重要な因子であると考えられる。そこで本研究では、 $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金にする XAFS スペクトル測定とスペクトルシミュレーションにより、LPSO 構造形成過程における Zn と Gd の相互作用を検討した。

溶体化処理した $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金を 673 K で最大 10 時間熱処理し、厚さ 300 μm に成形して XAS 測定に用いた。XAFS スペクトルは、SAGA-LS BL11 において透過法で測定した。構造最適化計算は密度汎関数理論に基づく Quantum Espresso [2] を、X線吸収スペクトルシミュレーションは全多重散乱法に基づく FEFF [3] を用いて行った。

XAFS 測定の結果、673 K で熱処理した $Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金の Zn-K XAFS スペクトル形状は熱処理時間に依存して変化しており、ホワイトライン強度の減少やピークの分裂をともなうことを確認した。LPSO 構造形成と関わる種々のモデル構造に対してスペクトルシミュレーションを実施し測定スペクトルと比較すると、熱処理 3 時間後のスペクトルは $L1_2$ クラスタおよび LPSO 構造モデルと良く一致し、熱処理前のスペクトルは Mg_3Gd 中に Zn が固溶したモデルと類似することがわかった。このことから、673 K での熱処理開始後に Mg_3Gd が分解し、加熱後 1 時間で $L1_2$ クラスタが形成され、その後 3-10 時間かけて規則配列したことが示唆された。

Zn および Gd の 1-projected Density of States (LDOS) を求めた結果、Zn 近傍に存在する Gd 原子の増加にともない Gd-f 軌道のエネルギー準位で Zn-p 軌道の LDOS が増加することがわかった。したがって、Zn 近傍に Gd が存在することで Zn-p 軌道と Gd-f 軌道の共有結合的相互作用が強くなることが示唆された。さらに、Zn-p LDOS は $L1_2$ クラスタが構造緩和することでエネルギー利得をともなう変化を生じたことから、Zn-p 軌道と Gd-f 軌道との相互作用が、 $L1_2$ クラスタの構造緩和の駆動力として働くことが示唆された。

$Mg_{97}Zn_1Gd_2$ 合金は、熊本大学先進マグネシウム国際研究センター山崎倫昭教授にご提供いただいた。本研究は JSPS 科研費 19H05130 の助成を受けて実施した。

[1] 阿部英司, まてりあ, 54, 2 (2015), 50.

[2] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter., 2009, 21, 395502.

[3] J. J. Rehr, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 5503.

X線吸収分光法によるLPSO型マグネシウム合金中
溶質原子の局所構造変化の追跡

西堀 麻衣子

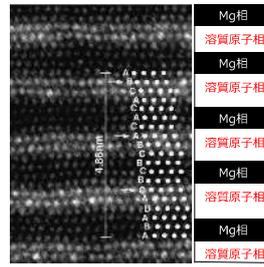
東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター



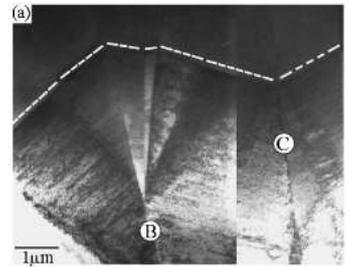
LPSO (Long Period Stacking Ordered structure) 型Mg合金

- 溶質原子の濃度変調と構造変調(積層欠陥の周期)が同期
- 高強度、難燃性、耐腐食性
- キンク帯強化により著しい高強度化

LPSO構造のTEM像



圧縮変形により導入されたキンクの様子



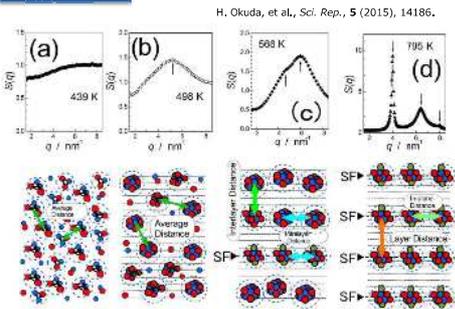
E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

K. Hagihara, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 60.

①LPSO構造形成過程、②キンク変形機構、③キンク強化機構の理解が必要

LPSO構造形成過程のその場観察：放射光X線散乱

Mg₈₅Zn₆Y₉ 合金



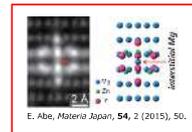
H. Okuda, et al., *Sci. Rep.*, **5** (2015), 14186.

Mg₈₅Zn₆Y₉合金で提案されているLPSO構造形成機構
スピニール分解→クラスタ形成→長周期積層欠陥の導入→L₁クラスタへの転移
→L₁クラスタの規則的な長周期配列

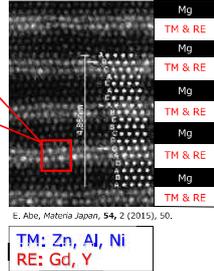
LPSO構造形成過程：疑問・課題

LPSO構造のTEM像

E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

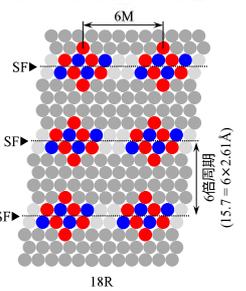


L₁クラスタ
-Zn₆Y₉組成のクラスタが規則配列
-L₁クラスタ中心には原子が存在する間接的証拠が多数



E. Abe, *Materia Japan*, **54**, 2 (2015), 50.

LPSO構造 (18R) の模式図



疑問・課題

1) 遷移金属と希土類元素の相互作用

(なぜ希土類元素が必要なのか？希土類元素の何がクラスタ形成に寄与するのか？)

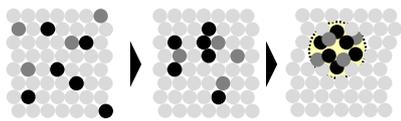
2) クラスタ同士の相互作用はどうなっているのか？

(クラスタの規則配列は何に支配されるのか？)

金属材料に対するX線吸収分光法の利点

電子顕微鏡法：

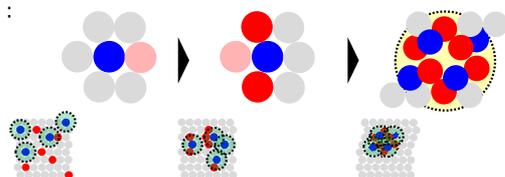
- 構造
- 形態
- 組織



金属中の微量合金原子の経時変化を追跡することはできるが、
高い技術と運が必要

X線吸収分光法：

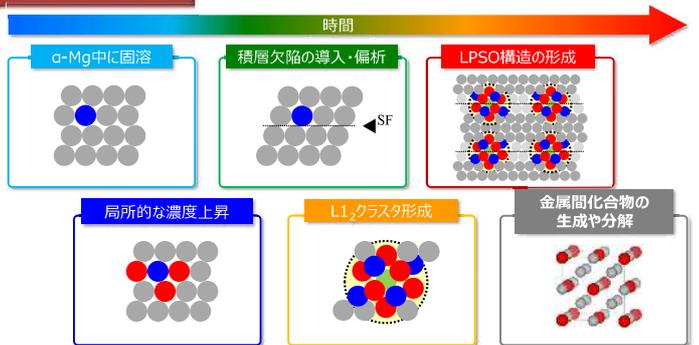
- 元素選択性
- 局所構造
- 電子状態



合金原子に着目したクラスタ形成過程を捉えることが可能

LPSO-Mg合金の形成素過程

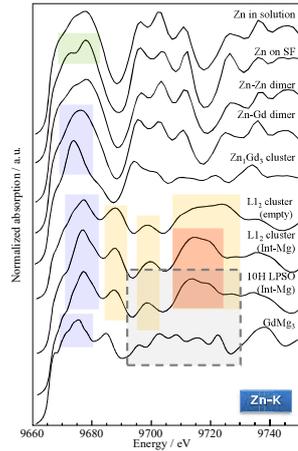
構造・組織発達過程



これらの素過程によるスペクトル形状がどのような影響を受けるか検討

スペクトルシミュレーション方法

構造最適化：Quantum Espresso, スペクトルシミュレーション：FEFF9

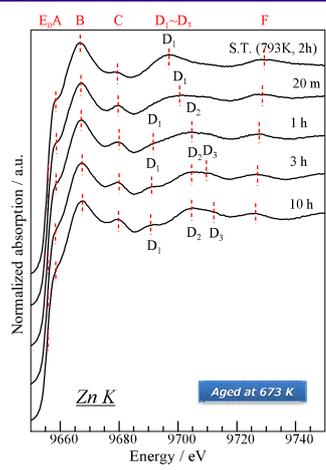
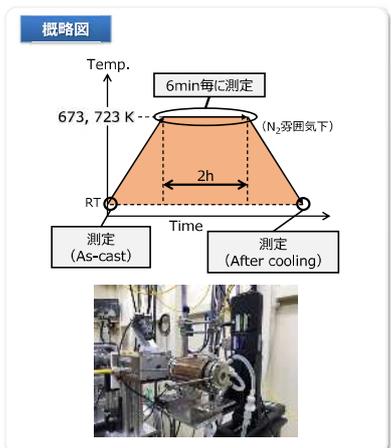


- まとめ**
- 積層欠陥の影響
ホワイトラインピークが分裂
 - 溶質原子濃化の影響
Gd個数増加とともにホワイトラインピークが先鋭化
 - L₁₂クラスタ構造緩和および中心原子の影響
新しいピークが出現
 - L₁₂クラスタの面間・面内相互作用
わずかにピークが分裂
 - 金属間化合物
GdMg₃中ZnがLPSOと類似しているが、9690 eV以降の形状が異なる

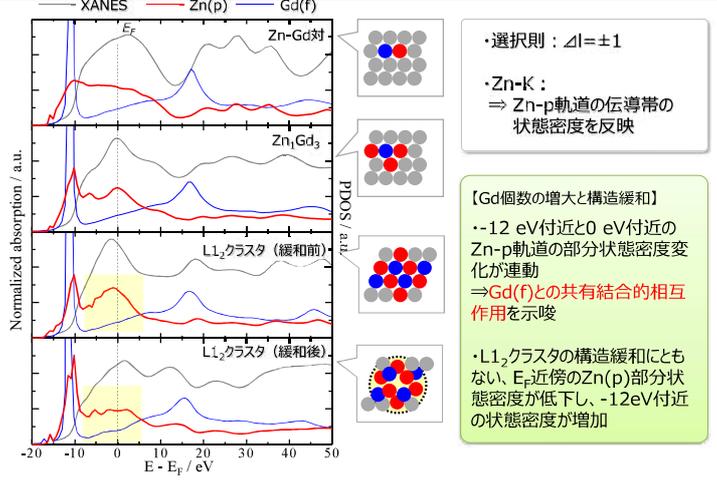
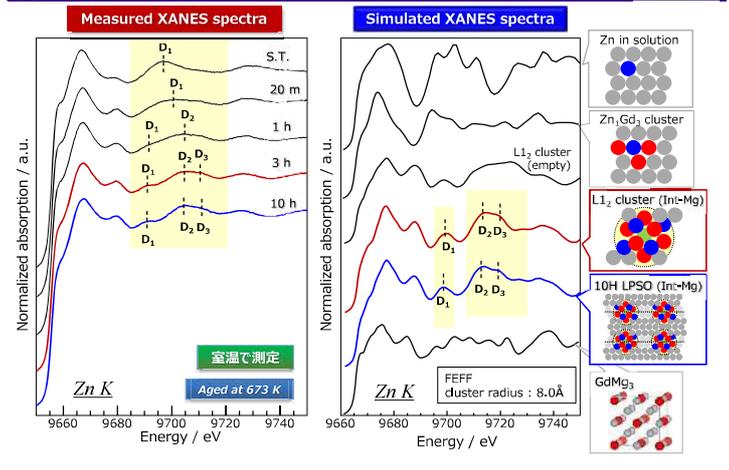
XANESスペクトルにより
Zn近傍の組成・構造情報を推察可能

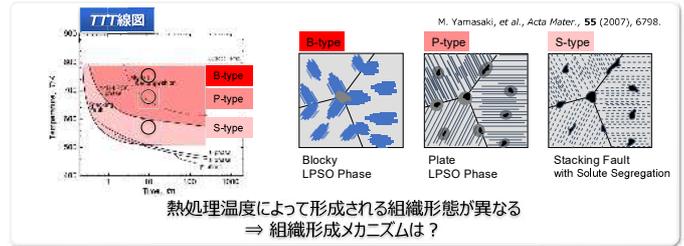
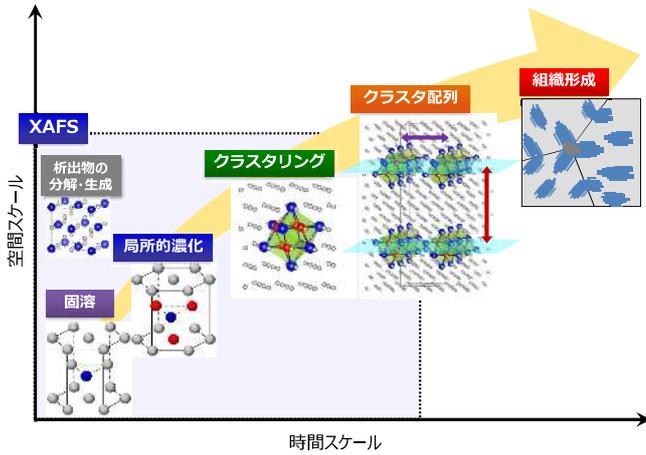
条件

- 施設：SAGA-LS BL11
- 測定法：透過法
- 吸収端：Zn-K (9.6 keV)
- 組成：Mg₉₇Zn₁Gd₂ (793 K, 2 h溶体化処理材)
- 試料厚み：約340 μm

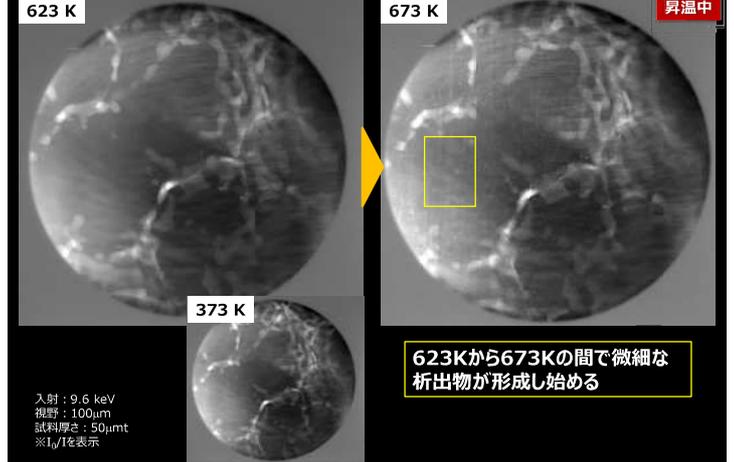
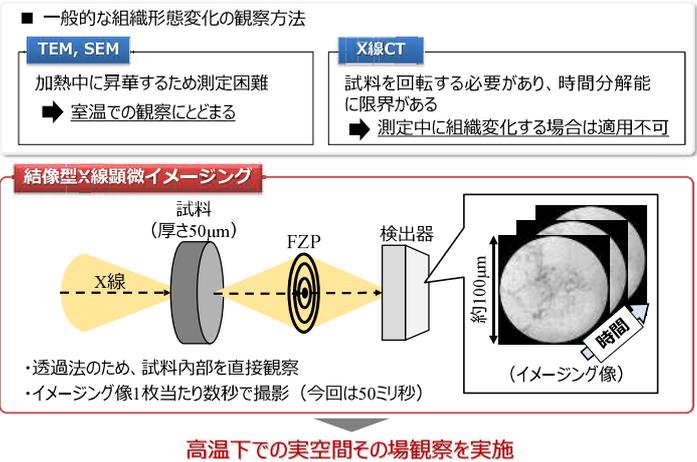
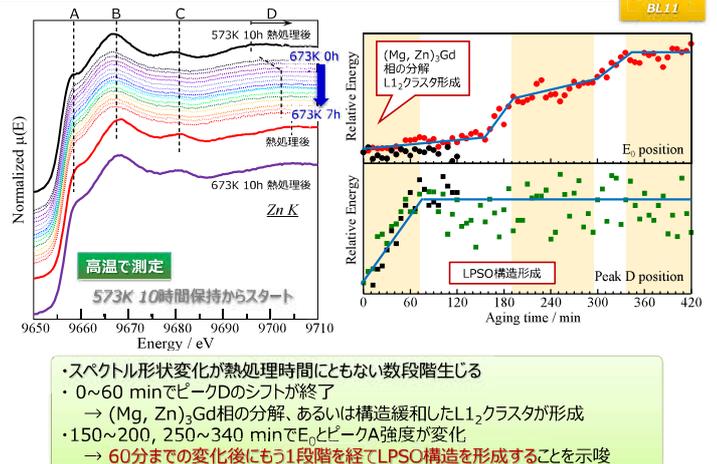
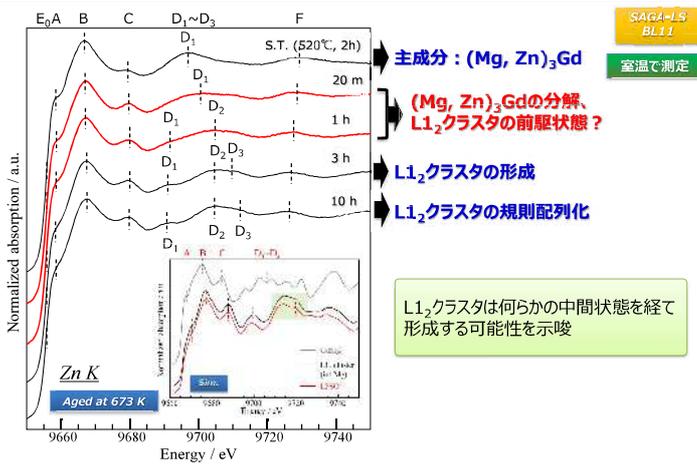


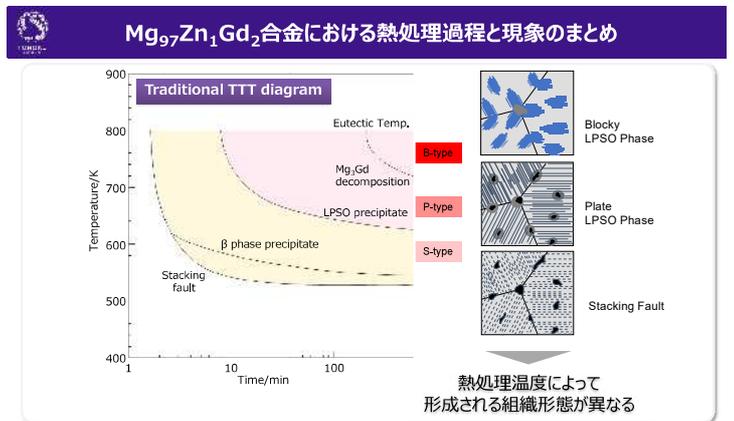
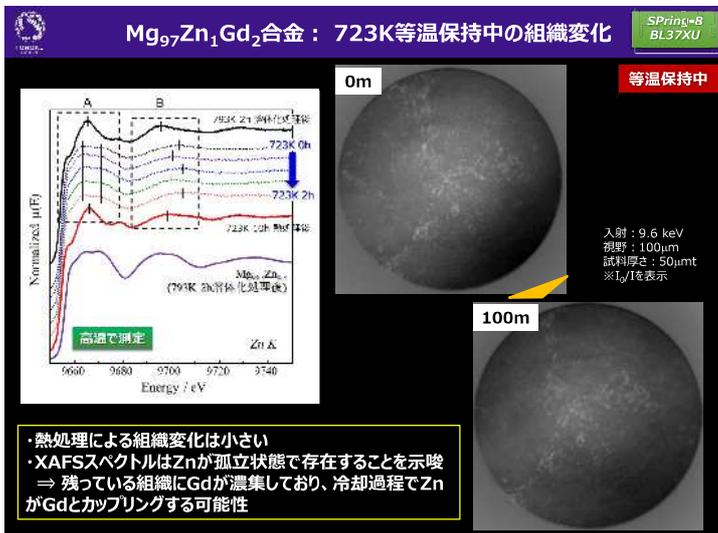
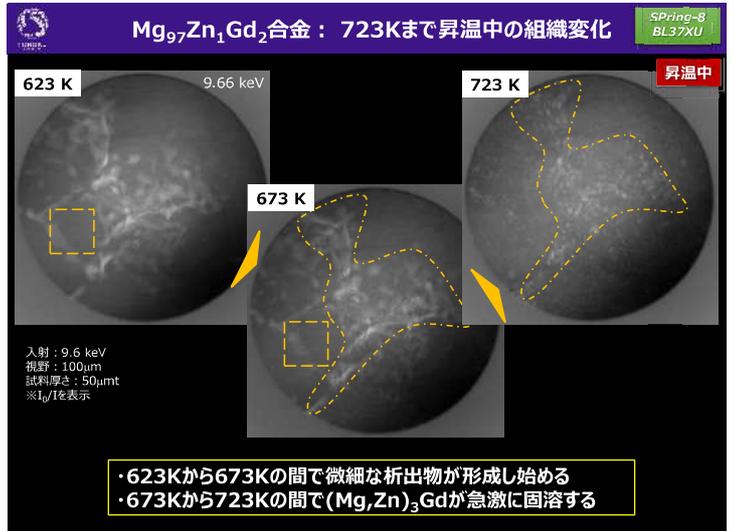
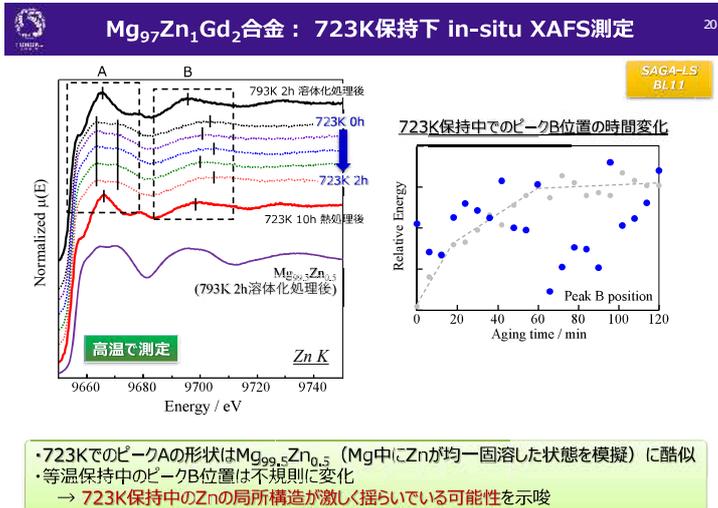
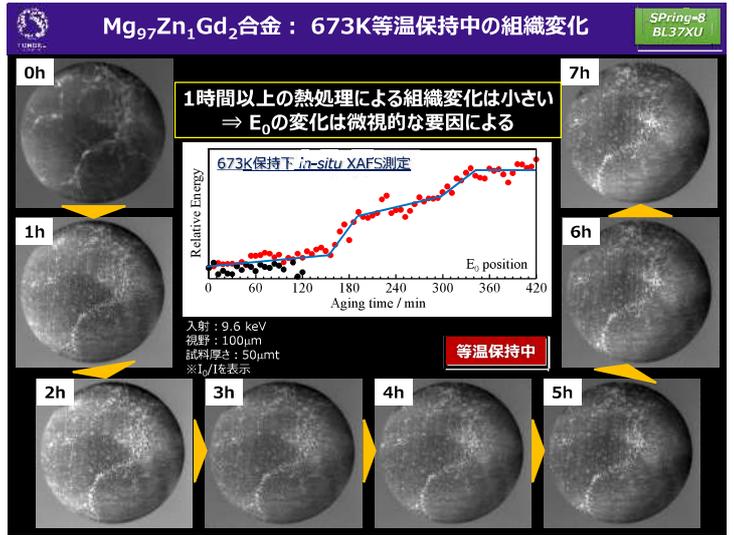
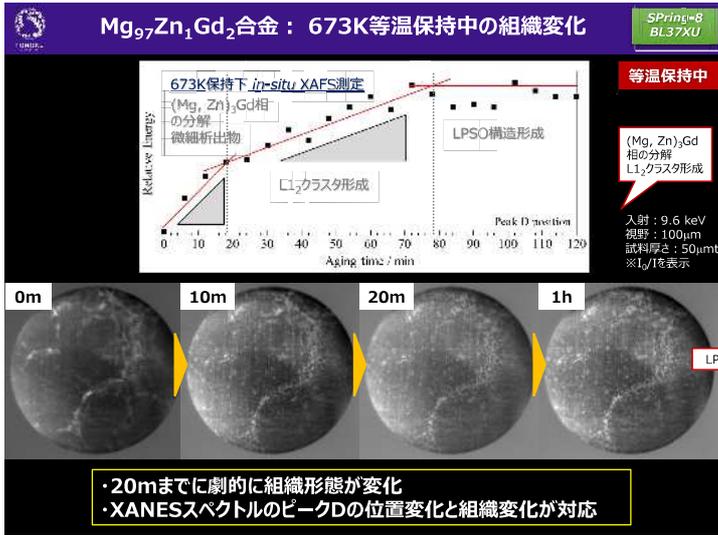
- 室温で測定 SAGA-LS BL11
- 【ピークA】**
熱処理時間に応じて強度が減少
 - 【ピークD₁~D₃】**
20m：S.T.よりピーク位置が高エネルギー側にシフトしピーク強度が減少
1h：ピークがD₁とD₂の2つに分裂
3h：ピークがD₁, D₂, D₃の3つに分裂
10h：ピークD₂, D₃の分裂が明瞭化
 - 【ピークF】**
熱処理時間に応じて低エネルギー側にシフト

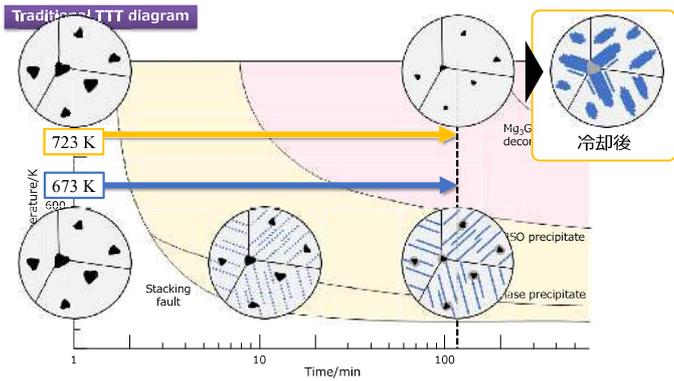




- Mg-Zn-Gd三元系状態図より
- 熱力学的な安定相
α-Mg, 14H, W, GdMg₃, GdMg₅, GdMg₂, Gd(Mg,Zn)
 - 14H-LPSO構造の形成と関連する固相反応
1. α-Mg (supersaturated) → 14H
2. α-Mg + GdMg₃ → 14H
3. α-Mg + GdMg₅ → 14H
4. α-Mg + GdMg₅ → 14H + W
5. GdMg₅ → GdMg₃ + 14H + W
- 熱処理温度・時間ともなう複雑で不均一な組織変化を追跡







- ・β phaseは昇温中にただちに析出
- ・Mg₃Gdの分解がLPSO相の形成に先んじる
- ・723K以上ではZnが固溶しており、保持中にLPSO相は形成されない

- XANESスペクトルシミュレーションからZn近傍の組成・構造情報を推察できることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)₂Gd~L1₂クラスター~規則配列化までを捉えることができた
- Zn(p)とGd(f)は共有結合的相互作用をしており、L1₂クラスターが構造緩和する駆動力となることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対するその場XAFS測定により、673K到達後60分までの間にL1₂クラスターが形成すること、L1₂クラスター形成後にもう1段階を経てLPSO構造を形成することが示唆された
- 結像型X線顕微イメージングによる高温保持中の組織形態変化のその場観察から、623Kから673Kの間で微細な析出物を形成、673K到達後20mまでに劇的な組織形態変化が生じることがわかった
- Mg₉₇Zn₁Gd₂合金に対して測定したXANESスペクトルにより、(Mg,Zn)₂Gd~L1₂クラスター~規則配列化までを捉えることができた

Mg₉₇Zn₁Gd₂合金は、熊本大学先進マグネシウム国際研究センター山崎倫昭教授にご提供いただきました。結像型顕微分光イメージングは、高輝度光科学研究センターの新田清文研究員、関澤 央輝研究員にご支援いただきました。放射光実験はSPring-8 BL37XU (課題番号: 2020A1405) およびSAGA-LS BL11 (課題番号: 2006090F) で実施しました。本研究はJSPS科研費19H05130の助成を受けて実施しました。

佐賀大学ビームラインにおける電子材料研究

高橋 和敏

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターは、九州地域の大学や国内外の研究教育機関との連携によるシンクロトロン光応用研究および関連する研究教育活動などを行うことを目的の1つとして掲げ、SAGA-LSの開所時からナノスケール表面界面ダイナミクスビームライン(BL13)を整備し、利用を継続している。ビームラインは平面型アンジュレータと偏向部を光源とする2つの実験ステーションから構成されており、現在、約34~850eVおよび2~150eVのシンクロトロン光と、エンドステーションに設置した短パルスレーザーを用いた光電子分光測定、吸収、蛍光測定が可能である[1,2]。低エネルギー領域を用いるステーションには紫外可視分光器を設置しており、深紫外領域での励起によるワイドギャップ半導体材料の光学特性の評価を行うこともできる。2つのステーションに設置の光電子分析装置は、いずれもレンズ部で電子軌道を偏向することができる2次元角度分解型であり、高エネルギー分解能での内殻スペクトルの測定に加えて、シンクロトロン光の光子エネルギー走査と合わせることによる3次元バンド分散の同定や、フェルミ面マッピングでの円2色性を通じた軌道およびスピン角運動量状態の解明が可能であり、次世代のパワーデバイス[3]、画像センサ[4]、光半導体材料[5]、新規低次元材料[6]での界面化学状態やバンド構造の決定に強力な設備である。

rocksalt(rs)構造のCdOは、電子有効質量が小さいために、赤外域でも高い透過率を示す透明導電性材料である。14~130eVの光子エネルギー範囲で行ったARPES測定からは、Znとの混晶化において伝導帯底の位置や有効質量は大きく変化しないのに対し、価電子帯は格子定数の減少とpd混成の減少を反映して高結合エネルギー側にシフトするとともに間接ギャップが大きくなることや、表面領域の厚さ約30Åの電荷蓄積層のために、伝導帯は量子化サブバンドを形成することを見いだした[5]。これらの量子化サブバンドは異種材料との接合などにより電荷量を制御することが出来る。例えば、Bi₂O₃/CdO界面の形成においては、CdO表面のバンドベンディングは約0.5eV増加することや、量子化サブバンドは清浄表面での有効質量を保持しながら約0.3eV高結合エネルギー側にシフトすることを同定した。

- [1] K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, J. Azuma, K. Ogawa, M. Kamada, H. Ohkuma, and S. Yamamoto, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 072007 (2013).
- [2] K. Takahashi, M. Imamura, I. Yamamoto, and J. Azuma, *AIP Conf. Proc.* **2054**, 040011 (2019).
- [3] N. C. Saha, K. Takahashi, M. Imamura, and M. Kasu, *J. Appl. Phys.* **128**, 135702 (2020).
- [4] A. Suzuki, K. Takahashi, R. Okuyama, T. Kadono, K. Kobayashi, R. Hirose, A. Onaka-Masada, Y. Koga, and K. Kurita, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 127505 (2020).
- [5] K. Takahashi, M. Imamura, J. H. Chang, T. Tanaka, K. Saito, Q. Guo, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, *Sci Rep* **9**, 8026 (2019).
- [6] Y. Tsujikawa, M. Sakamoto, Y. Yokoi, M. Imamura, K. Takahashi, R. Hobara, T. Uchihashi, and A. Takayama, *AIP Advances* **10**, 085314 (2020).

佐賀大学ビームラインにおける電子材料研究

佐賀大学
シンクロトロン光応用研究センター

高橋和敏

Outline

1. 佐賀大学ビームラインの概要
設備、利用状況
2. 光電子分光法による電子状態分析
Cd_xZn_{1-x}Oの3次元バンド構造
Bi₂O₃/CdO界面の2次元電子ガス
Si_xGe_{1-x}の表面構造と3次元バンド構造
3. まとめと展望

210823 SAGALS(成果報告会)

2

Acknowledgments

ビームライン 今村真幸
レーザー、時間分解 山本勇、東純平
デバイス作製 斎藤勝彦、郭其新

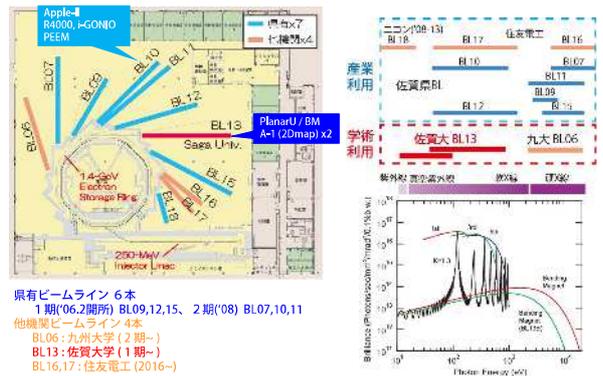
CdO H.C. Jang、田中徹、K. M. Yu、W. Walukiewicz
SiGe 梅田裕稀、高井良真里奈、生駒嘉史、荒井康智

文部科学省特別経費(プロジェクト)H28~R03
「九州地域シンクロトロン光活用拠点におけるイノベーション技術開発と人材育成」
「超顕微科学研究拠点事業」(阪大、九大、生理研、佐賀大)
科研費 26286008, 16K13726, 20K03821

210823 SAGALS(成果報告会)

3

SAGA-LS内 ビームラインの現状

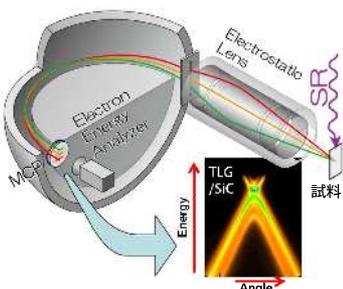


210823 SAGALS(成果報告会)

4

角度分解光電子分光 (ARPES)

光電子のエネルギー・角度分布を測定
→ バンド分散関係 $E(k_x, k_y, k_z)$ を実験的に決定



バンド分散関係 $E(k)$

金属・半導体材料の機能の起源

角度分解光電子スペクトル $I(E, \theta)$

エネルギー保存則
 $E_0 = h\nu - E_k - \phi$
運動量保存則
 $k_{\parallel} = K_{\parallel}$
 $= (2m_e E_0 / \hbar)^{1/2} \sin \theta$

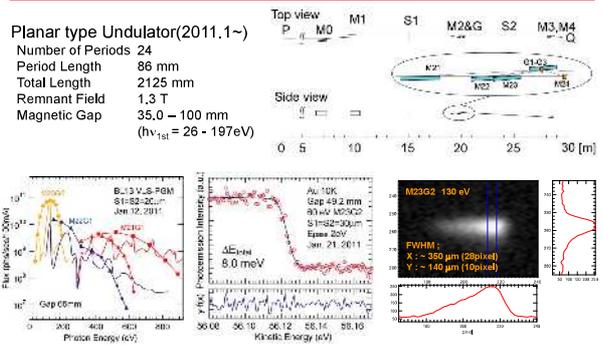
バンド分散関係 $E(k)$

スピン検出器
超短パルスレーザー
 $E(k, \sigma, \theta)$

210823 SAGALS(成果報告会)

5

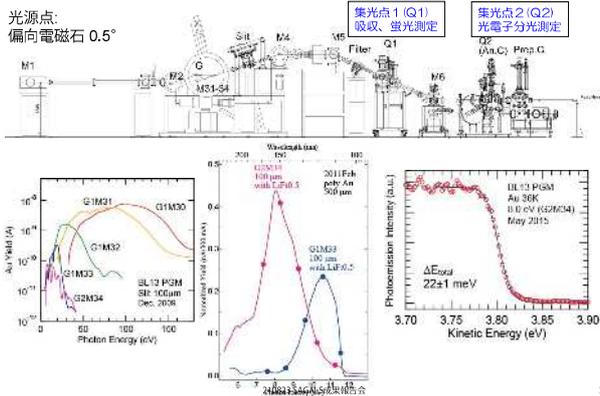
BL13 VLSステーション：概要



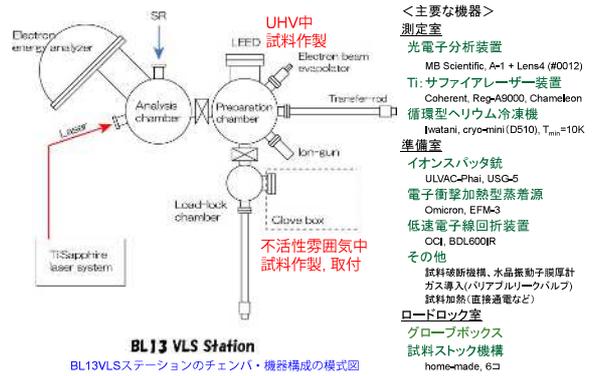
210823 SAGALS(成果報告会)

6

BL13 PGMステーション：概要



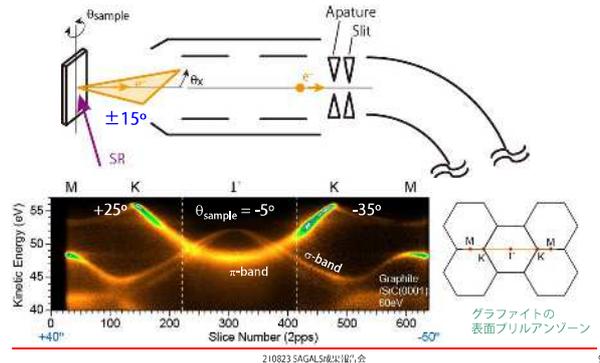
エンドステーション概要



- <主要な機器>
- 測定室
- 光電子分析装置
 - MB Scientific, A-1 + Lens4 (#0012)
 - Ti: サファイアレーザー装置
 - Coherent, Reg-A9000, Chameleon
 - 循環型ヘリウム冷凍機
 - Iwatani, cryo-mini (DS10), T_{min}=10K
- 準備室
- イオンスパッタ銃
 - ULVAC-Phai, USG-5
 - 電子衝撃加熱型蒸着源
 - Omicron, EFM-3
 - 低速電子線回折装置
 - OQI, BDL600IR
 - その他
 - 試料破砕機構、水晶振動子駆動計
 - ガス導入(入り)アプルリークバルブ
 - 試料加熱(直接通電など)
- ロードロック室
- グローブボックス
 - 試料ストック機構
 - home-made, 6コ

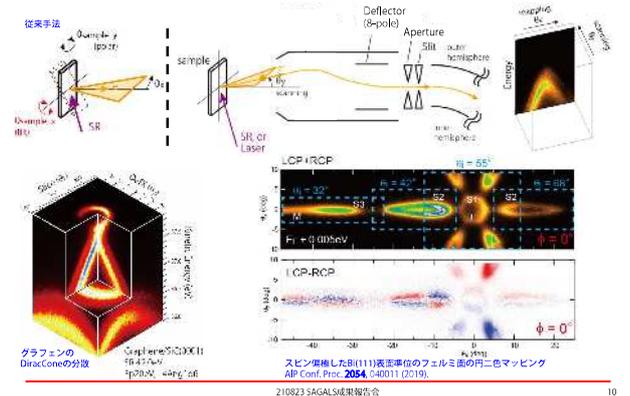
バンド分散測定の配置

θ_s についての同時測定と試料回転 θ_{sample} により、高対称線上バンド分散の高効率測定



2次元マッピング型電子レンズ : A-1 Lens4

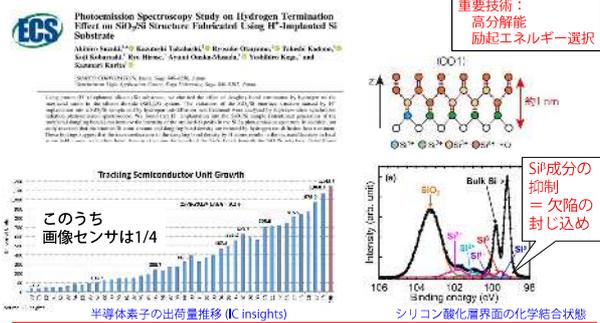
MB SCIENTIFIC AB
2013, 2014



高感度シリコン画像センサ

A. Suzuki et al.
J. Electrochem. Soc. 167,
127505 (2020).

課題：ノイズ低減=不要電子の原因元素や欠陥の封じ込めがカギ
→ ◎ 高分解能の放射光内殻PESによる化学結合状態分析



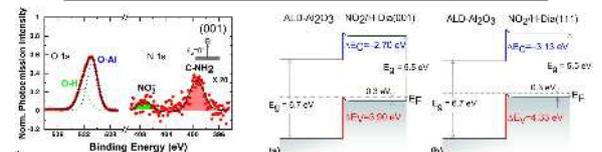
ダイヤモンド半導体の伝導特性の起源

Journal of Applied Physics

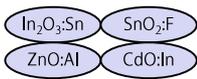
Observation of nitrogen species at Al₂O₃/NO₂/H-diamond interfaces by synchrotron radiation x-ray photoemission spectroscopy

Chen et al. Appl. Phys. 128, 135702 (2020) doi: 10.1063/1.5124646
Submitted: 3 August 2020 Accepted: 11 September 2020
Published Online: 1 October 2020

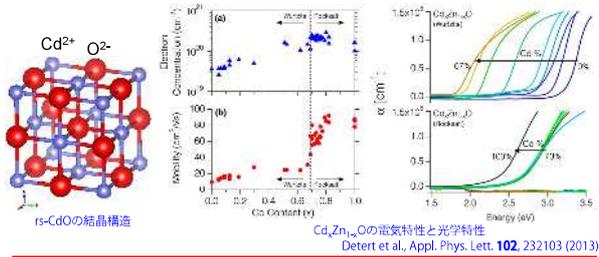
Nilesh Chandra Sena, Kazutoshi Takahashi, Masaki Imamura, and Makoto Kasu



透明導電性酸化物



CdO -- $E_g = 2.3 \sim 2.6 \text{ eV}$, $n = 10^{18} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
 小さな有効質量のため赤外域透過率が高い
 Znでの置換 → バンドギャップが増大
 Zn 30%まで、高キャリア濃度と高移動度を示すrs構造を保持

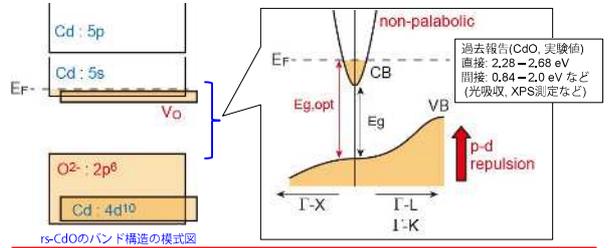


210823 SAGALS&E&R報告会

13

CdOのバンド構造

伝導帯 : Cd 5s, 5p 酸素空孔などのため縮退半導体
 価電子帯 : O 2p --- キャリア濃度によって光学ギャップが変化
 ・光学測定からのバンドギャップ評価が難しい (Burstein-Moss effect)
 ・p-d混成による間接ギャップの形成
 → 今回: 放射光ARPESによる3次元バンド分散測定



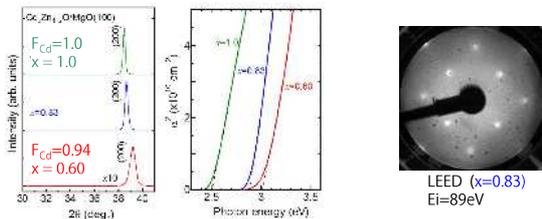
210823 SAGALS&E&R報告会

14

実験

Sci. Rep. **9**
8026 (2019).

[試料作製] MBE法 (K-セル(Cd(6N), Zn(7N)), 酸素ラジカル源)
 MgO(001)基板, $T_{\text{substrate}} = 250^\circ\text{C}$, 成長速度 1nm/min, 膜厚 100 nm
 [試料評価] RHEED, XRD, EDX, 可視吸収
 ホール測定 → $n \sim 2.3 - 6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \sim 25 - 62 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
 [測定] UHV中300°Cアニールで清浄化, LEED
 内設 $h\nu = 700 \text{ eV}$, バンド分散 $h\nu = 14 - 130 \text{ eV}$, $T_{\text{measure}} = \text{室温}$

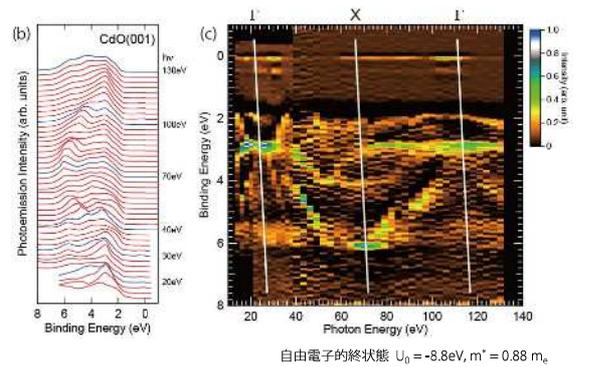


210823 SAGALS&E&R報告会

15

垂直放出スペクトル (14 - 130eV)

Sci. Rep. **9**
8026 (2019).

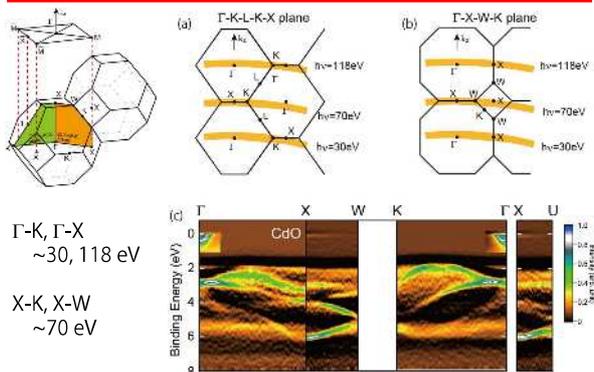


210823 SAGALS&E&R報告会

16

Cd_xZn_{1-x}O(001)の3次元ARPES測定

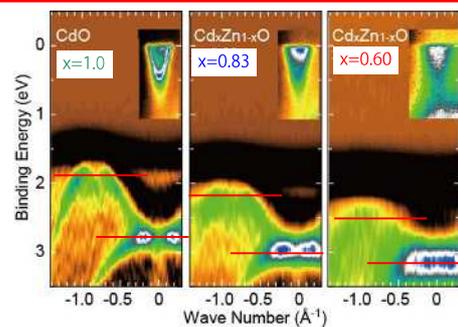
Sci. Rep. **9**
8026 (2019).



210823 SAGALS&E&R報告会

17

VBM付近のZn置換量依存性

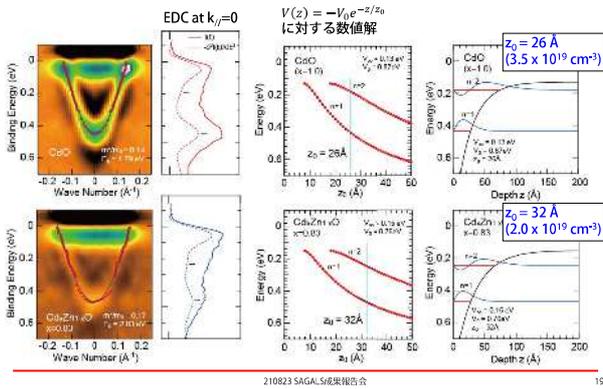


Zn置換量の増加 → 格子定数減少を反映したバンドギャップの増大
 → p-d混成の低下を反映した間接ギャップの増大

210823 SAGALS&E&R報告会

18

伝導帯サブバンドのエネルギー固有値



210823 SAGALS成果報告会

19

まとめ：rs-Cd_xZn_{1-x}O(001)の3次元バンド構造

rs-Cd_xZn_{1-x}O (x=1, 0.83, 0.60) について、14-130eVでのARPES測定により3次元バンド分散を明らかにした。

- Zn置換量の増加とともに、直接および間接ギャップが増加するが伝導帯底は大きな変化はしない。

$$E_{g, \text{direct}} = 1.79 \rightarrow 2.03 \rightarrow 2.0 \text{ eV}$$

$$E_{g, \text{indirect}} = 0.78 \rightarrow 1.09 \rightarrow 1.2 \text{ eV} \quad ; \text{p-d 混成の減少}$$

- 表面バンドベンディング領域への2次元電子ガス形成。

バルクキャリア濃度： $2-3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
 バンドベンディング：0.8-1.1 eV $\rightarrow z_0 \sim 30 \text{ \AA}$ の閉じ込めポテンシャル
 \rightarrow 表面キャリア濃度： $3-4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

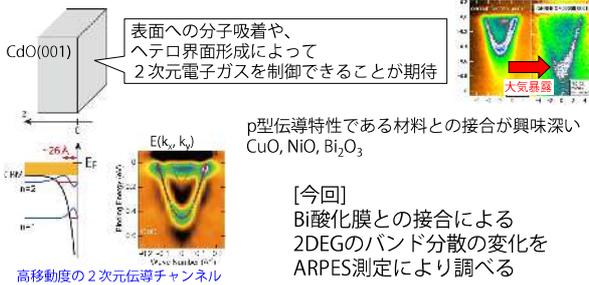
K. Takahashi et al.,
 Sci. Rep. **9**, 8026 (2019).

210823 SAGALS成果報告会

20

ヘテロ構造作製による2次元電子ガスの制御

rs-CdO(001) : n型縮退半導体 ($E_c = E_f - 0.13 \text{ eV}$)
 表面のバンドベンディング (0.74 eV, $z_0 \sim 26 \text{ \AA}$ (~11原子層))
 小さな有効質量を持つ2次元電子ガス



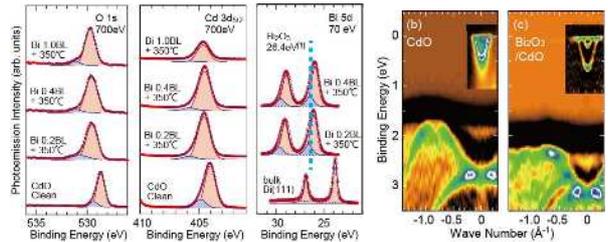
p型伝導特性である材料との接合が興味深い
 CuO, NiO, Bi₂O₃

[今回]
 Bi酸化膜との接合による
 2DEGのバンド分散の変化を
 ARPES測定により調べる

210823 SAGALS成果報告会

21

内殻スペクトル、価電子帯

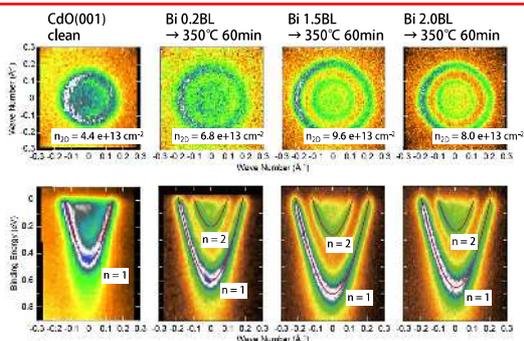


Bi 5d : Bi-oxideは Bi₂O₃ に類似の化学状態
 O 1s, Cd 3d : 高結合エネルギー側にシフト = バンドベンディングの増大
 CdO 価電子帯 : 高結合エネルギー側にシフト
 伝導帯サブバンド : 高結合エネルギー側にシフト = 2DEG濃度の増大

210823 SAGALS成果報告会

22

Bi-oxide/CdO界面の伝導帯サブバンド



サブバンドの分散は、Kane modelでの非放射物線分散で良く記述できる
 Bi₂O₃との接合により、界面での電荷量は約2倍に増加

210823 SAGALS成果報告会

23

まとめ

BL13佐賀大学ビームラインにおいて、VUV/SX領域での光電子分光実験、レーザーとの組合せによる光励起ダイナミクス研究を進めている。

- 高分解能内殻光電子分光による化学状態解明
- 角度分解光電子分光による光機能材料のバンド構造解明
- 低次元電子系の電子ダイナミクス解明
- 分子デバイスに向けた構造と電子状態解明

ビームラインを設置していることの強み (距離、時間、継続性)

これまでの利用支援の実績 (地方から知を創出できる体制) を活かし、研究、教育を進展させたい。

210823 SAGALS成果報告会

24

マイクロ波による触媒反応制御

-In situ XAFS による局所温度計測とその応用

椿 俊太郎

大阪大学大学院工学研究科

マイクロ波加熱により固体触媒反応の加速現象が生じる。マイクロ波照射中には「ホットスポット」と呼ばれる非平衡な局所加熱が生じ、見かけ上低温で反応加速が生じものと考えられている。しかし、マイクロ波加熱中には触媒充填層中に mm~nm スケールの複雑な温度勾配が生じるため、どのように局所高温場が形成されるのか、十分に理解されていない (図 1)。

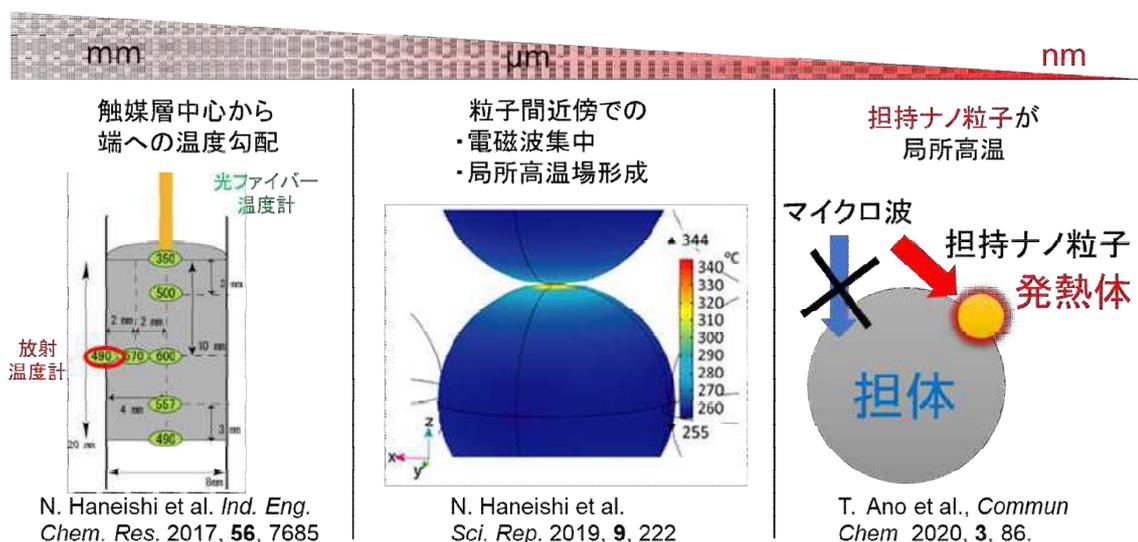


図 1、マイクロ波により固体触媒に形成される局所高温場

担持金属触媒において、マイクロ波により担持金属ナノ粒子上に局所的な高温場が形成される可能性が議論されてきた。しかし、従来の温度計測法では、担持金属ナノ粒子の温度を測定することはできない。そこで、マイクロ波 in situ XAFS 測定を行い (図 2A)、EXAFS から求めた Debye-Waller 因子の温度依存性からマイクロ波照射下の Pt ナノ粒子の温度を推定した。マイクロ波照射下では、担持 Pt が周囲より 26 K (Pt/Al₂O₃) ~132 K (Pt/SiO₂) 高い温度に達しており (図 2B)、マイクロ波によって担持金属ナノ粒子が選択加熱され、担持金属触媒の反応加速が生じるものと考えられた。

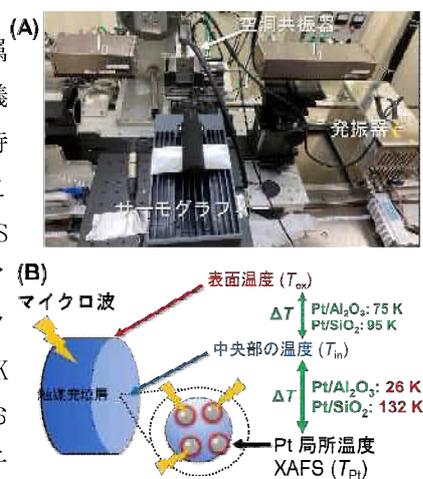


図 2、(A) SAGA-LS BL-06 での MW in situ XAFS の概要、および (B) 固体触媒上の温度分布



マイクロ波による触媒反応制御 -In situ XAFSによる局所温度計測とその応用

第15回研究成果報告会
2021年8月23日（月）

大阪大学大学院工学研究科
JSTさきがけ
樫 俊太郎

自己紹介

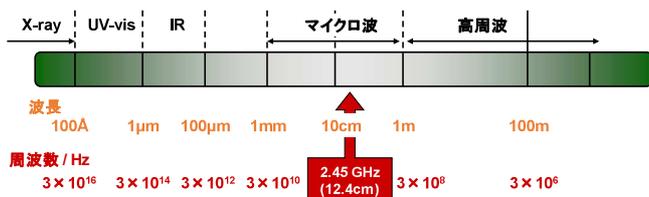
樫 俊太郎

2010年3月 京都大学大学院 農学研究科地域環境科学専攻 博士後期課程
博士(農学)京都大学 取得
2010年-2011年 京都大学大学院農学研究科地域環境科学専攻産官学連携研究員
2011年-2015年 高知大学 総合科学系 特任助教
2015年-2016年 東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 助教
2016年-2020年 東京工業大学 物質理工学院応用化学系 助教(改組)
2019年-現在 JSTさきがけ研究者
「電子やイオン等の能動的制御と反応」領域 (統括 早稲田大学 関根 泰 先生)
2021年 大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 特任講師

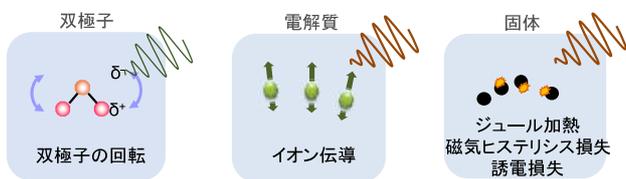
【研究内容】

- ・ マイクロ波を用いた固体触媒反応の促進機構の解明
- ・ マイクロ波の機能を活かした新化学プロセスの研究開発
- ・ 電磁波駆動触媒反応によるリグノセルロースの熱化学変換

マイクロ波



マイクロ波加熱機構



マイクロ波を用いた化学反応プロセス



既存の化学プロセス

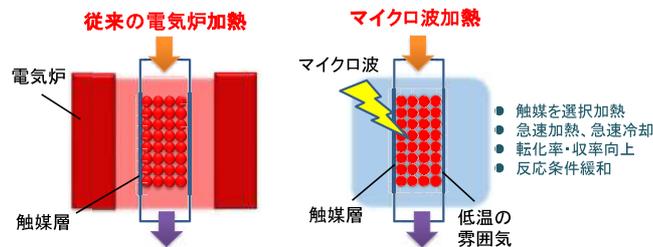
課題

- マイクロ波加熱は変動の大きな電力に合わせて瞬時に駆動
- 被加熱物質を目的温度に急速加熱
- オンデマンドでの物質生産が可能

石油化学資源
CO₂・煤煙排出

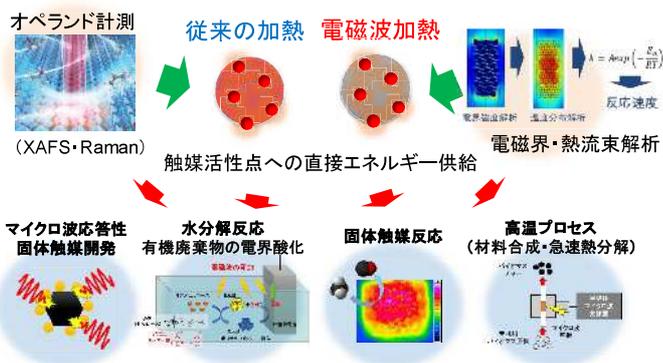
再生可能エネルギー時代の新産業プロセス

マイクロ波を用いた固体触媒反応



マイクロ波を用いた固定床流通系反応

電磁波によって生じる特異的反應促進効果の機構解明



電磁波プロセスの応用研究

マイクロ波効果? 気液界面の電界集中による反応促進 (Kappe et al., ACIE 2012)

Localized over-heating around the bubbles (De bruyen et al., JACS 2017)

プラスチックの触媒的急速熱分解 (Jie et al., Nat Catal 2020)

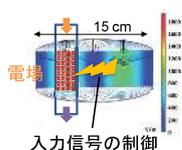
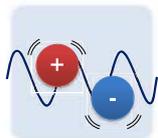
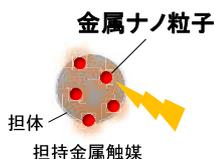
ケミカルルーピング (Serra et al., Nat Energy 2020)

マイクロ波の機能を活かした反応制御

①ナノスケールの局所温度の制御

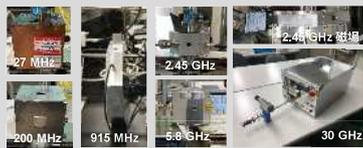
②イオンの制御

③局所の電場強度の制御



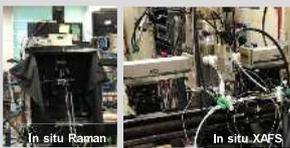
装置開発

27MHz (11 m) ~ 30GHz (10 mm)

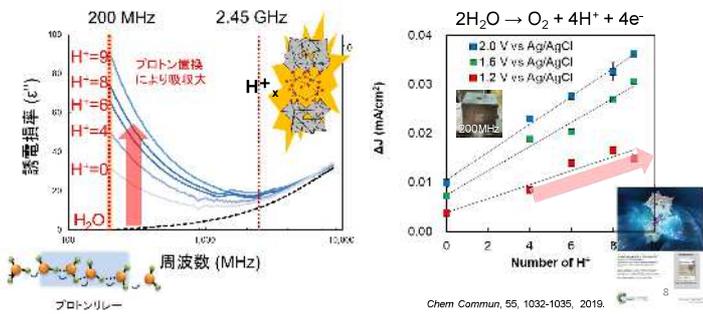
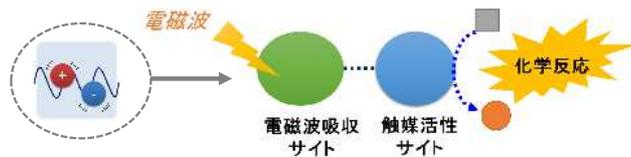


電磁波照射中の「その場」観察

In situ Raman, XAFS

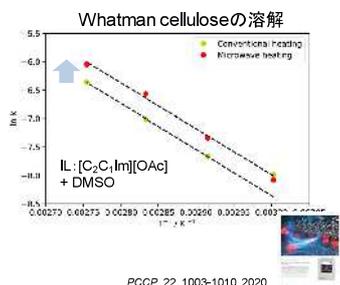
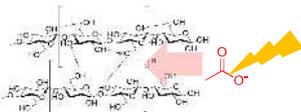


イオンの制御

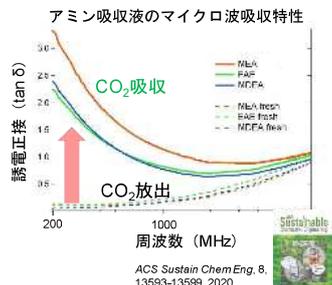


イオンの制御

結晶性セルロースのイオン液体への溶解加速

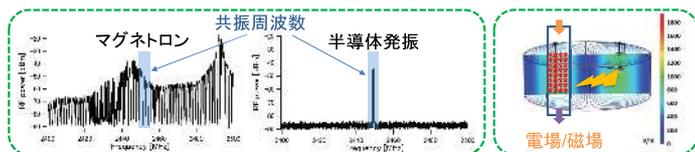


アミン吸収液からのCO₂回収 (CCUS)

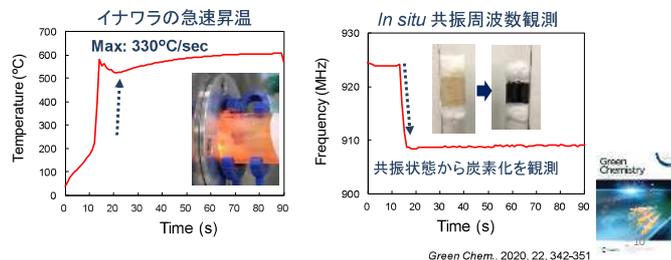


局所の電場強度の制御

鋭い共振状態による“超”急速加熱

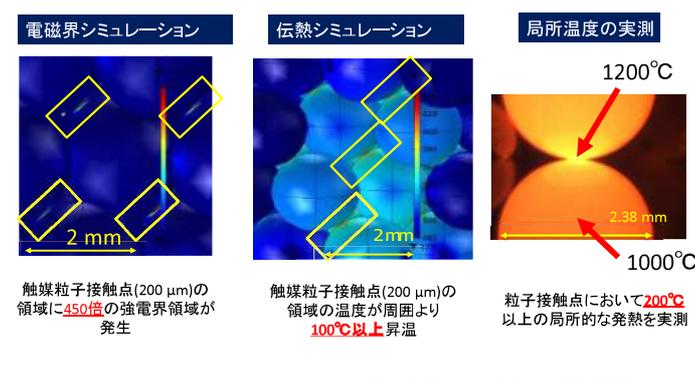
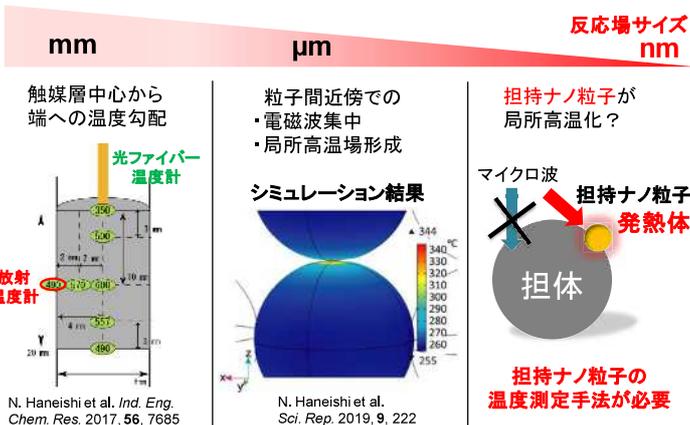


リグノセルロースの“超”急速熱分解

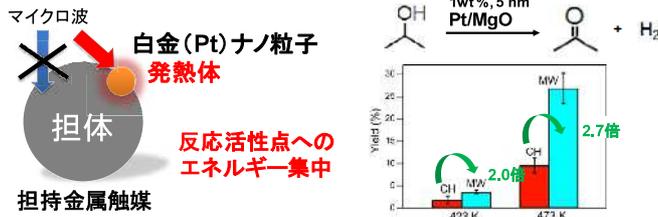


局所高温場の影響

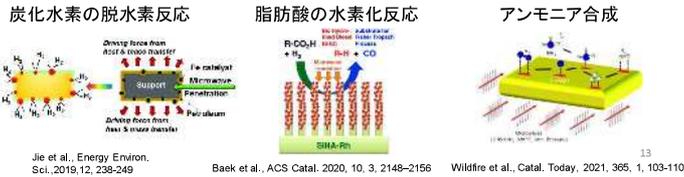
マイクロ波を用いた固定床流通系反応



担持触媒系におけるマイクロ波加熱効果



マイクロ波による担持金属触媒反応の加速



マイクロ波による担持金属の選択加熱

Perry, W. L., Cooke D.W., & Katz, J. D. On the possibility of a significant temperature gradient in supported metal catalysts subjected to microwave heating. *J. Catal.* 47, 1-4 (1997).

熱流束計算により、担持金属から気相への熱の移動が大きく担持金属上の局所高温は形成されない

Durka, T., van Gerven, T., & Stankiewicz, A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1301-1312 (2009).

周波数および担持金属粒子のサイズによって、ナノ粒子と担体間に最大60Kの温度差が生じる

Ashley, B. Dyer, C.M. Owens, J. Strouse, G. F. Influence of Microwave Frequency and Power on Nanometal Growth. *JPCC*, 122, 3617-3627 (2018).

金属ナノ粒子の合成において、粒子径とマイクロ波の周波数(2.45GHz-18GHz)が影響

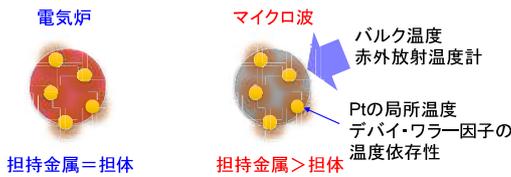
Gracia, J. Escuin, M. Mallada, R. Navascues, N. Santamaria, J. Nano-heaters: New insights on the outstanding deposition of dielectric energy on perovskite nanoparticles. *Nano Energy*, 20, 20-28 (2016).

マイクロ波に透明な石英上にLaCoO₃ペロブスカイトナノ粒子を担持すると、660 K/sの急速加熱が生じる



本研究

EXAFSを用いたマイクロ波照射中の担持金属の局所温度の推測



K吸収端1回散乱の式

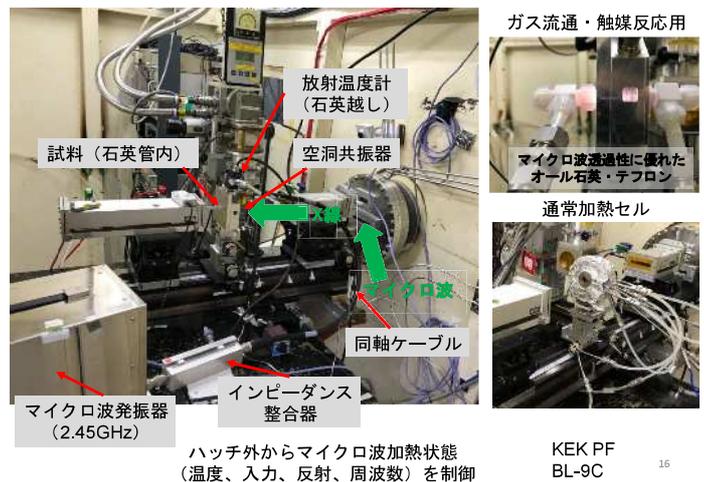
$$\chi(k) = S_0^2(E) \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i r_i + \phi_i(k_i)]$$

S_0 : 多体効果による振幅の減衰 N_i : i番目の配位層に対する配位数 $F_i(k_i)$: 後方散乱強度 (k_i はi番目の配位層の波数)
 r_i : i番目の配位層に対する結合距離 σ_i : デバイ・ワラー因子: 無秩序性 (温度依存) $\phi_i(k_i)$: 位相シフト

- 担持金属の粒子径や担体による局所発熱
- 局所発熱による触媒反応促進

15

マイクロ波 in situ XAFS測定



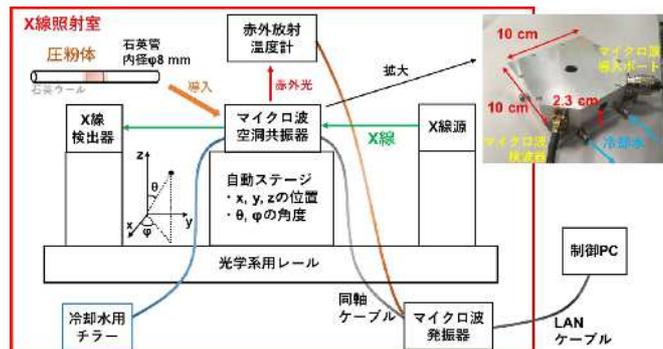
ハッチ外からマイクロ波加熱状態 (温度、入力、反射、周波数) を制御

KEK PF BL-9C

16

マイクロ波 in situ XAFS測定

In situ XAFS測定系の構築

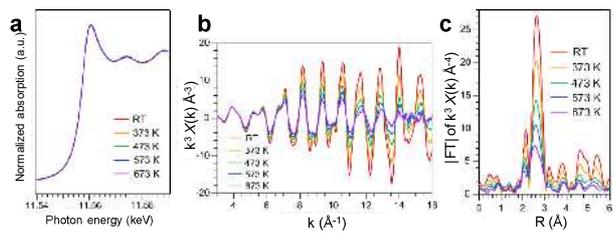


17

マイクロ波 in situ XAFS

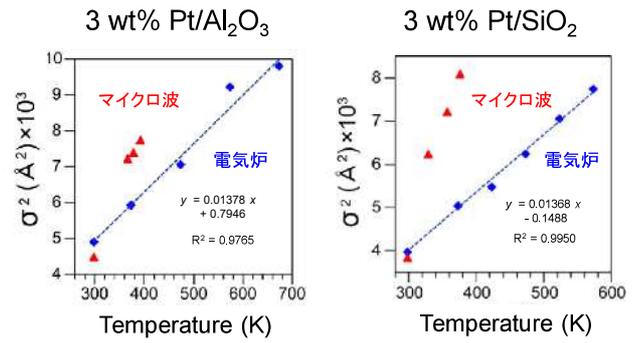
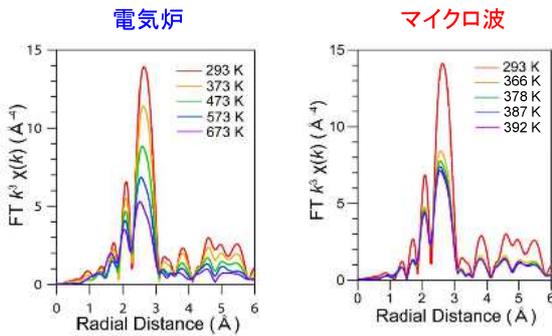


Pt foil XAFS



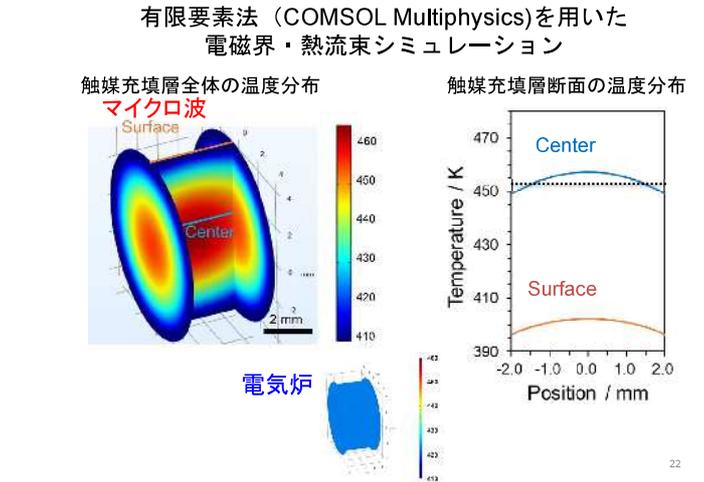
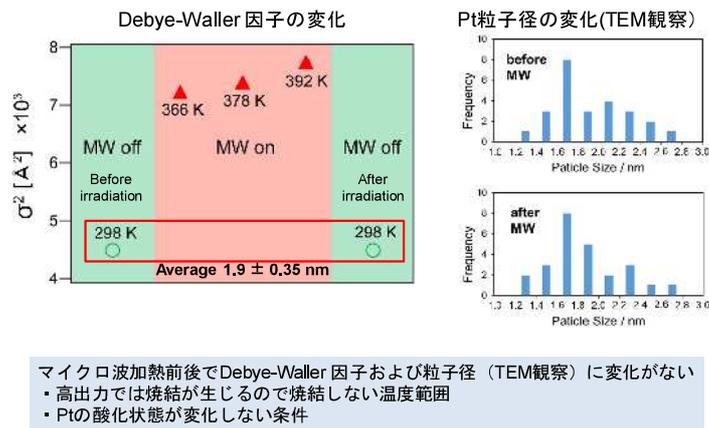
Ano T. et al., *Commun Chem* 3, 86 (2020).

3 wt% Pt/Al₂O₃ (粒子径 1.9 ± 0.35 nm)

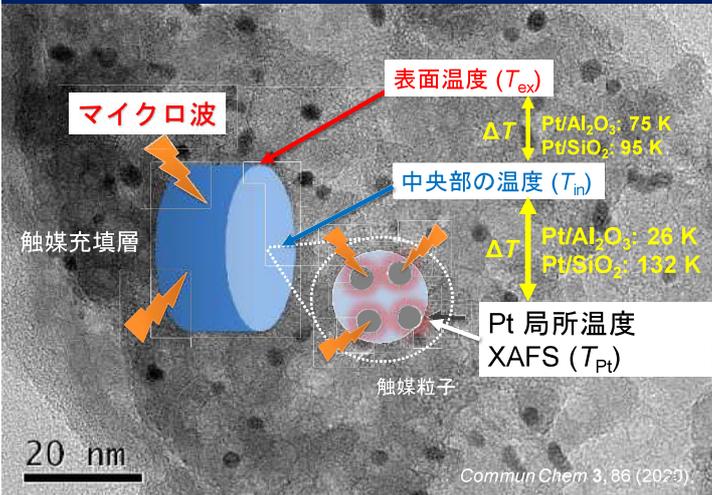


Debye-Waller 因子における温度・構造変化の影響

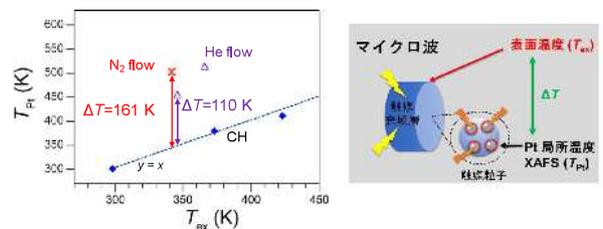
触媒充填層内の温度分布の検証



担持Pt粒子触媒の温度分布



雰囲気の効果



Thermal properties of air, N₂, and He gas from the COMSOL Multiphysics database.

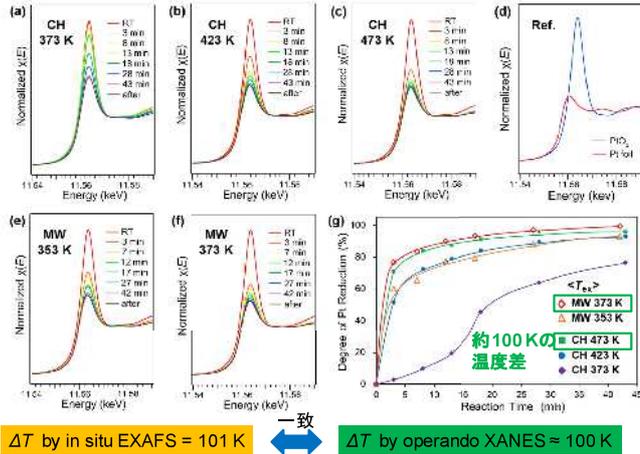
T (K)	Thermal conductivity: k [W/(m·K)]			Volumetric heat capacity at constant pressure: C _p [J/(m ³ ·K)]		
	Air	N ₂	He	Air	N ₂	He
298	0.026	0.026	0.141	0.0118	0.0117	0.0084
373	0.032	0.031	0.171	0.0094	0.0094	0.0067
423	0.035	0.035	0.185	0.0084	0.0083	0.0059
473	0.039	0.038	0.198	0.0076	0.0075	0.0053

Ano T. et al., Commun Chem 3, 86 (2020).

MW operando XANES

XANES spectra of Pt L_{III} -edge (Pt/Al₂O₃)

CH:外部加熱, MW: マイクロ波加熱



ΔT by in situ EXAFS = 101 K

ΔT by operando XANES \approx 100 K

局所選択加熱 × 局所電場強度

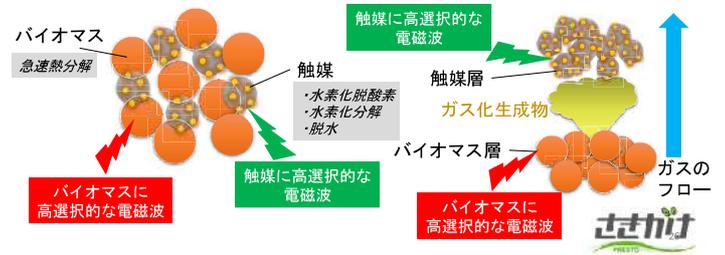
熱分解促進
改質反応促進、
選択性の制御、触媒寿命の向上

バイオマス → Gas : CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₆
Tar : 無水糖, リグニン由来芳香族
Char : 炭素, 灰分

合成ガス CO, H₂
炭化水素
炭素材料

基質・触媒混合型 (in situ)

反応場分離型 (ex situ)



謝辞

大阪大学
安田 誠 先生

東京工業大学
和田 雄二 先生
藤井 知 先生
鈴木 榮一 先生
阿野 大史 博士
松久 将之 氏

東北大学
滝澤 博胤 先生
福島 潤 先生

産業技術総合研究所
西岡 将輝 博士

国際基督教大学
田 旺帝 先生

九州大学
永長久寛 先生
杉山 武晴 先生

横浜国立大学
本倉 健 先生



九州シンクロトン光研究センター 九州大学ビームライン利用課題
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共同利用実験



27

第15回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム オンライン

【主催】特定非営利活動法人 日本電磁波エネルギー応用学会
【協賛団体】一般社団法人 触媒学会、公益社団法人 日本化学会、一般社団法人 日本鉄鋼協会 (協賛決定)
IEEE-MTT-S Japan, Kansai/Nagoya Chapter、公益社団法人 化学工学会、公益社団法人 高分子学会、
一般社団法人 電気学会 リニアドライブ技術委員会、ナノ学会、
一般社団法人 日本エレクトロヒートセンター (JEHC)、日本学術振興会 R024電磁波動起反応場委員会、
公益社団法人 日本セラミックス協会、公益社団法人 有機合成化学協会

特別講師

Professor Bela Torok, PhD

(Department of Chemistry University of Massachusetts Boston)
"Microwave Activation in Green and Sustainable Applications"

ショートコース

- マイクロ波技術の新潮流 ~ AI/MI技術&バイオへの融合 ~ -

「JEMEA」で検索
<https://www.jemea.org/?p=51633>

28

放射光による原子のコヒーレント制御

金安 達夫

九州シンクロtron光研究センター

光を用いて物質の性質や機能を量子論に基づいて自在に制御することは、光科学・物質科学研究の究極的な目標の一つである。1990年代以降のレーザー技術の急速な発展は、高度に波形制御された光による物質の量子状態制御を実現した。今日ではレーザー光による量子状態の制御や計測は、光科学から量子情報科学まで幅広い分野で活用される基盤的な実験手法といえる。

我々は最近、タンデムアンジュレータ（図1 a）を使えば、放射光源でもアト秒レベルで波形が制御されたダブルパルスが容易に得られることに着目し、それを使った量子状態制御（コヒーレント制御）を考案した。そして分子研 UVSOR において気相原子を対象とした実証実験を行い、極端紫外域のダブルパルスによるヘリウム原子の状態占有率[1] や電子軌道形状[2]の量子制御を実現した[3]。さらに軟 X 線波長域へと本手法を拡張し、キセノン原子の内殻空孔状態のフェムト秒電子緩和の時間観測[4]に成功した。いずれの実験においても操作パラメータはダブルパルスの時間間隔である。これをアト秒レベルで調整することでダブルパルスによって生成された原子内部の量子波束を干渉操作し、原子系の量子状態の制御や崩壊過程の時間計測を実現した。本手法の短波長化には原理的な制約は見当たらず、将来的には放射光の新たな利用法を切り拓く可能性が高いと期待している。

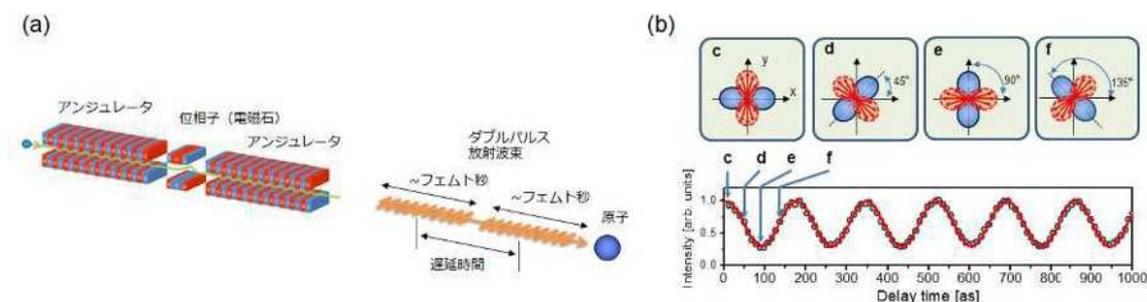


図1：(a) タンデムアンジュレータによるダブルパルス放射波束の発生，(b) ヘリウム原子の電子軌道形状のアト秒量子制御。

[1] Y. Hikosaka et al., Nat. Commun. **10**, 4988 (2019).

[2] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. Lett. **123**, 233401 (2019).

[3] 金安達夫，彦坂泰正，加藤政博，日本放射光学会誌 **33**, 327-333 (2020)

[4] T. Kaneyasu et al., Phys. Rev. Lett. **126**, 113202 (2021).



Contents

- ✓ Background: coherent control
- ✓ Experimental: coherent control by synchrotron radiation
- ✓ Photoexcitation of He in XUV
 - wave packet interference
 - controlling the population and orbital alignment

Y. Hikosaka et al., Nat. commun. **10** (2019) 4988
T. Kaneyasu et al., PRL **123** (2019) 233401, NJP **22** (2020) 063062.
- ✓ Wavepacket interference in atomic inner-shell excitation
 - excitation of 4d electron in Xe
 - tracking femtosecond Auger decay

T. Kaneyasu et al., PRL **126**, 113202 (2021)

Collaborators

富山大学
彦坂泰正

広島大学HiSOR, 分子研UVSOR
加藤政博

分子研UVSOR
藤本将輝, 岩山洋士

放射光の時空間構造の利用

加速器光源
VUV-X線域で時空間構造 (波面) を操る
アト秒・偏光制御ダブルパルス 円偏光渦放射

空間コヒーレンス・光操作技術
原子の光渦励起
パルス特性の利用

時間コヒーレンス
光を使って電子波束を操る (波束干渉)
量子状態制御 高速電子ダイナミクス

放射光研究の新展開
気相孤立原子から様々な物質系へ
光源高度化
・短波長化, 少サイクル化
X線コヒーレント制御, アト秒放射光科学

放射光科学30年の歩みと展望

渦放射光の生成とその応用の試み

日本放射光学会誌 **31**, 84 (2018)

トピックス

放射光による原子のコヒーレント制御

日本放射光学会誌 **33**, 327 (2020)

Background: coherent control

Controlling the population and reaction in matter by light

Brumer-Shapiro ($3\omega_1/\omega_2$) scheme **Wave Packet Interferometry**

UV

L. Zhu et al., PRL **79** 4108 (1997)

K. Ohmori et al., PRL **91** 243003 (2003)

Short wavelength control (XUV+XUV)

High harmonic generation Dissociation pathways of H_2^+ molecules

Y. Nabekawa et al., Nat. Commun. 7 12835 (2016)

Seeded Free Electron Laser Ne 2p photoelectron angular distribution

K. C. Prince et al., Nat. Photonics 10 176 (2016)

$\lambda_{1st} \sim 62.97 \text{ nm}$
 $\lambda_{2nd} \sim 31.5 \text{ nm}$

Contents

- ✓ Background: coherent control
- ✓ Experimental: coherent control by double-undulator
- ✓ Photoexcitation of He in XUV
 - wave packet interference
 - controlling the population and orbital alignment
- ✓ Wavepacket Interference in atomic inner-shell excitation
 - excitation of 4d electron in Xe
 - tracking femtosecond Auger decay

Waveform of Undulator Radiation

Conventional Undulator

Relativistic Electron

N -period Undulator

N -cycle radiation wave packet

Waveform of undulator radiation

Double-Undulator

N -period

Phase shifter

N -period

Pair of N -cycle radiation wave packets

Contents

- ✓ Background: coherent control
- ✓ Experimental: coherent control by synchrotron radiation
- ✓ Photoexcitation of He in XUV
 - wave packet interference
 - controlling the population and orbital alignment
- ✓ Wavepacket Interference in atomic inner-shell excitation
 - excitation of 4d electron in Xe
 - tracking femtosecond Auger decay

Control scheme: wave packet interferometry

2nd pulse

1st pulse

Delay τ

Atom

Undulator radiation

Energy

$h\omega_k$

$|e_k\rangle$

$a_k^{(1)}$

$a_k^{(2)}$

1st pulse

2nd pulse

$t=0$

τ

$|g\rangle$

Pair of Electron Wave Packets

$$|\psi_e(t)\rangle \cong \sum_k e^{-i\omega_k t} a_k^{(1)} (1 + e^{i\omega_k \tau}) |e_k\rangle$$

controlling the interference by delay τ

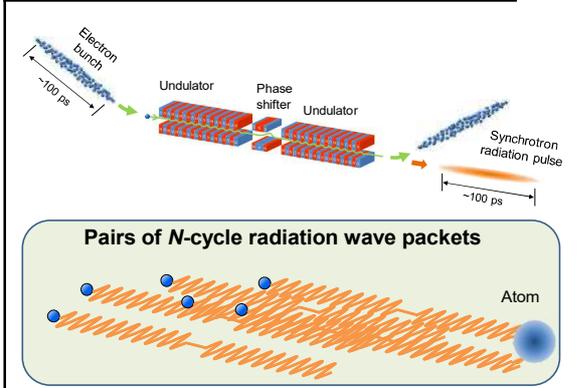
oscillation with optical cycle $2\pi/\omega_k$

Population

$$n_k \propto 1 + \cos \omega_k \tau$$

Delay τ

Double-undulator in synchrotron



Wave Packet Interferometry by Randomly Distributed Coherent Pulse-pairs

Electron Wave Packet Pairs

$$|\psi_e(t)\rangle \cong \sum_j \left\{ \sum_k e^{-i\omega_k t} a_k e^{i\omega_k T_j} |e_k\rangle + \sum_k e^{-i\omega_k t} a_k e^{i\omega_k T_j} |e_k\rangle \right\}$$

$$= \sum_j \sum_k e^{-i\omega_k t} a_k (1 + e^{i\omega_k \tau}) e^{i\omega_k T_j} |e_k\rangle$$

Population

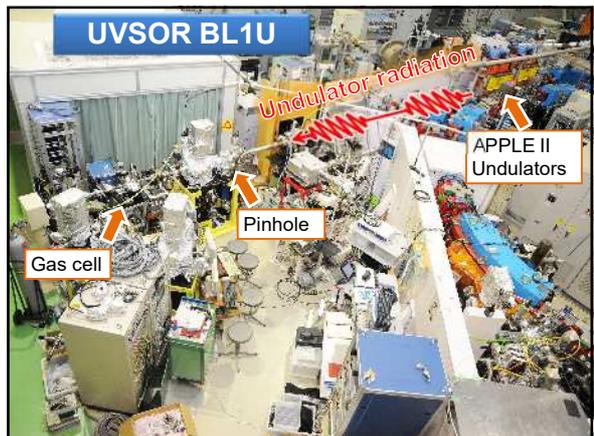
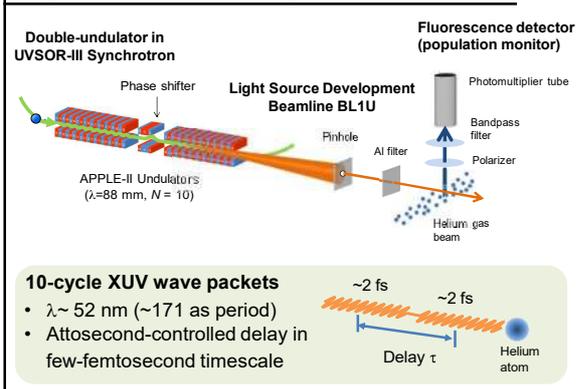
$$n_k = |\langle e_k | \psi_e(t) \rangle|^2 = e^{-i\omega_k t} a_k (1 + e^{i\omega_k \tau}) e^{+i\omega_k t} a_k^* (1 + e^{-i\omega_k \tau}) \sum_{lm} e^{i\omega_k (T_l - T_m)}$$

$$= 2N |a_k|^2 (1 + \cos \omega_k \tau)$$

cross terms are cancelled out

T. Kaneyasu et al., NJP 22 (2020) 083062

Experimental setup



Population control of He atom

Pair of linear polarized wave packets

Delay τ

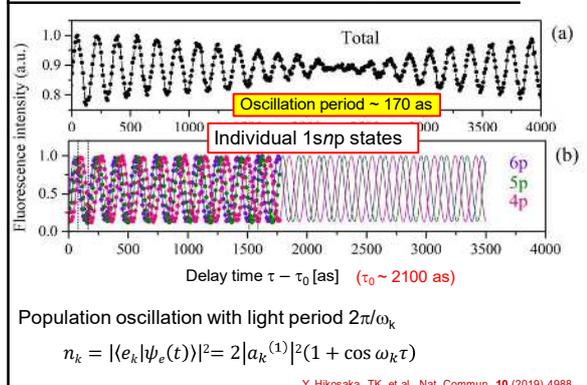
Helium atom

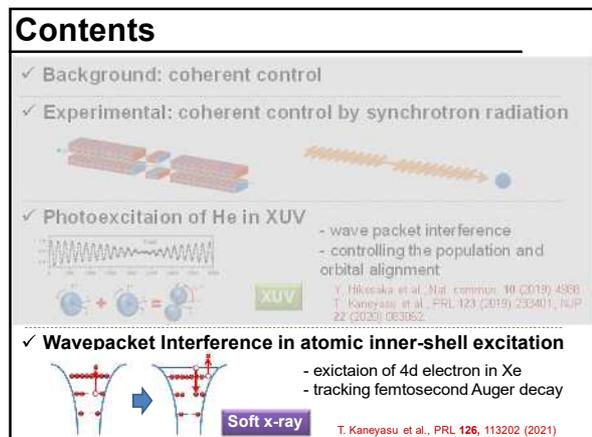
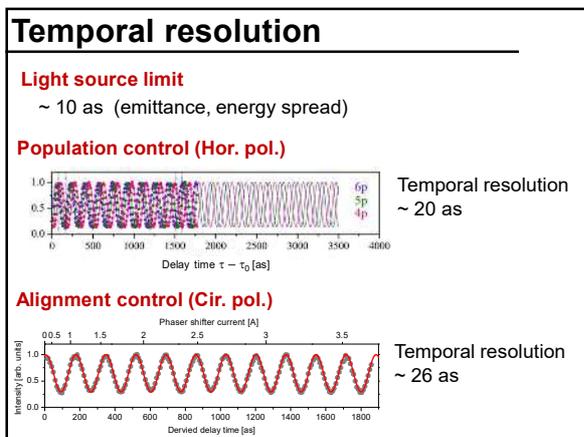
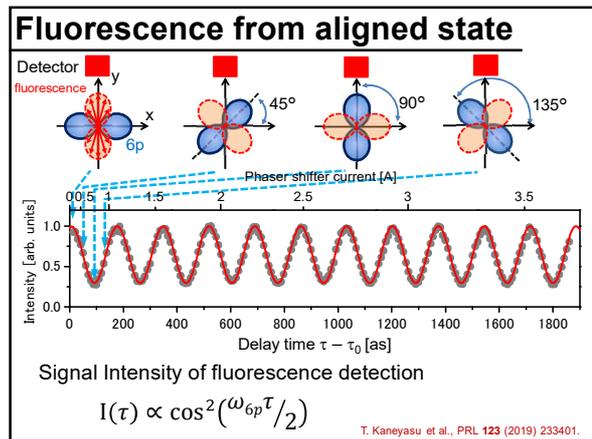
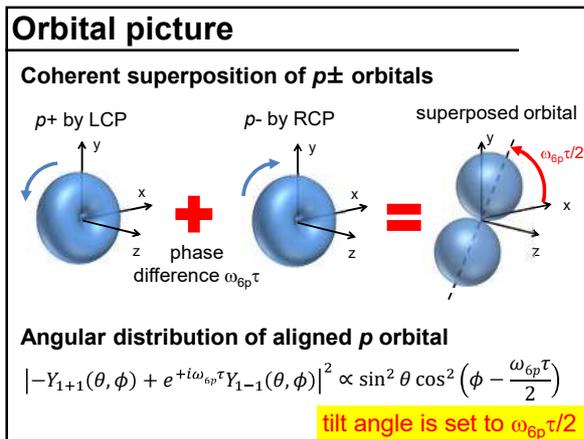
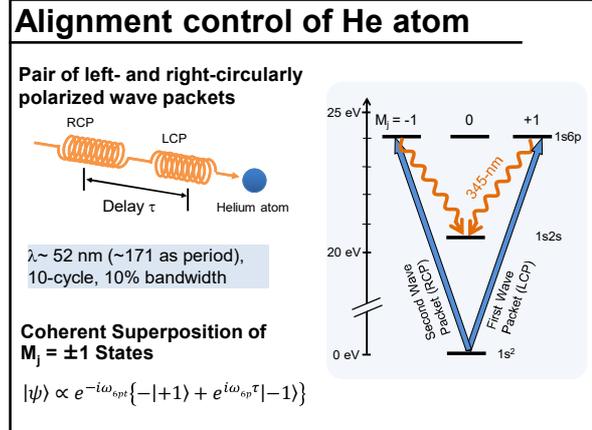
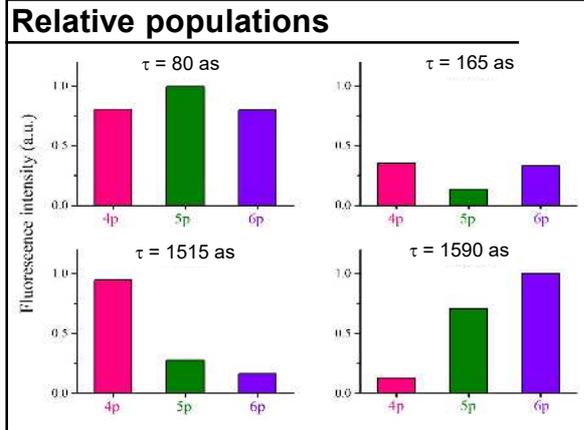
$\lambda \sim 52$ nm (~ 171 as period), 10-cycle, 10% bandwidth

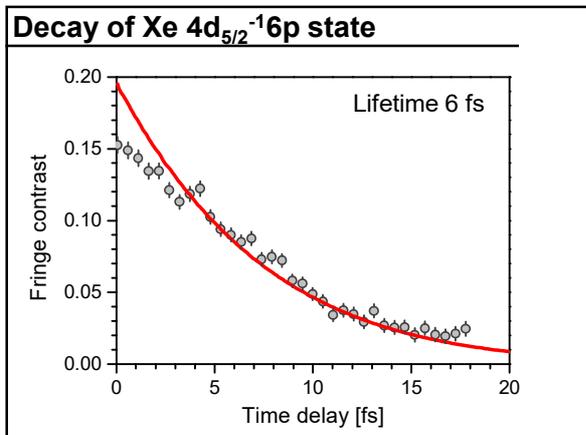
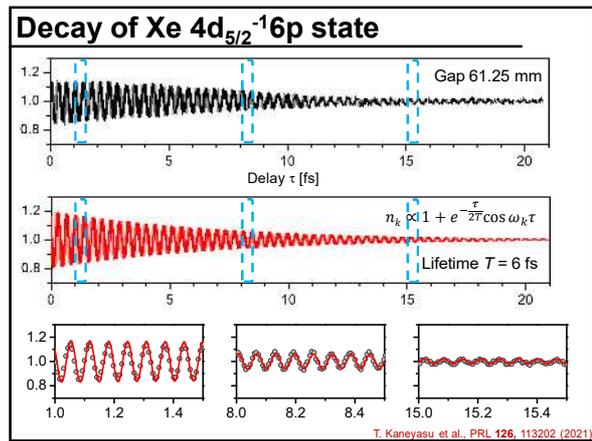
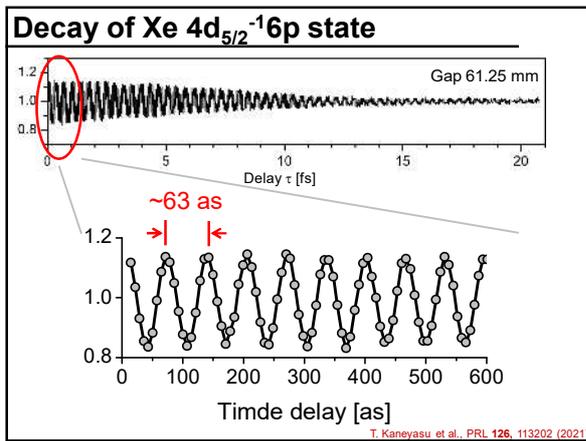
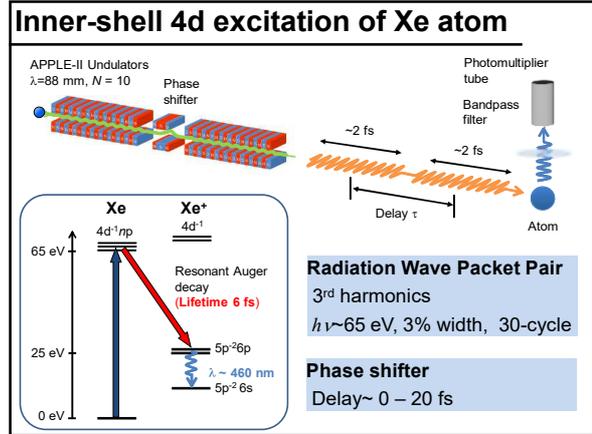
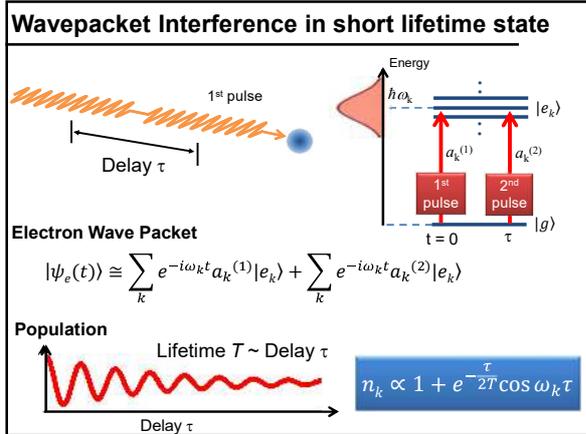
Rydberg electron wave packet

$$|\psi_e(t)\rangle \cong \sum_k e^{-i\omega_k t} a_k (1 + e^{i\omega_k \tau}) |e_k\rangle$$

Fluorescence from 1snp states







Nature Research Highlights 2021/3/24

nature

ARTICLE IN ADVANCE PUBLISHED ONLINE 23 MARCH 2021

An atom shuffles its electrons at ultrahigh speed – and is caught in the act

Scientists capture the movement of electrons in a transition, a phenomenon that occurs at a fraction of a quadrillionth of a second.

Fast light waves can be used to observe and manipulate single electrons in motion inside atoms – a feat that happens on the timescale of one millionth of one billionth of a second.

Physicists have been able to take snapshots of such transitions by using a femto-second laser to excite electrons in an atom and then using a second femto-second laser to capture the electrons in a transition. The researchers captured the atoms with pulses of infrared light pulses generated by a synchrotron, a type of particle accelerator. They then detected the electron movement induced by the atom using a beam of ultraviolet light pulses. They found that the atoms remain still throughout the process, but the electrons move from between the orbitals.

The authors suggest that their approach could be used to understand the transition for a wide range of elements.

Phys. Rev. Lett. (2021)

Atomic and molecular physics

LASER-COOLED ANTIMATTER

Ultra-fine beam manipulates and cools antiprotons

Summary

- 放射光によるアト秒コヒーレント制御
 - タンデムアンジュレータからのダブルパルス
 - アト秒レベルの遅延制御, 波長や電場サイクル数・偏光設定に原理的制約なし
- 実証実験
 - ヘリウム原子の量子制御 (population, alignment)
 - 内殻電子の干渉制御とフェムト秒オージェ過程の時間観測

Acknowledgements

JSPS: 17H01075, 18K03486, 18K11945
Research Foundations for Opto-Science Technology
Frontier Photonic Sciences Project of National Institutes of
Natural Sciences (NINS): 01211906

Ni-L₃, -L₂ 吸収端における X 線磁気円二色性を示す 人工軟 X 線吸収スペクトルのベイズ分光

山崎大雅, 岩満一功^A, 熊添博之^B, 岡田真人^{C,D}, 水牧仁一朗^E, 赤井一郎^B
熊本大学大学院自然科学教育部, ^A熊本大学技術部, ^B熊本大学産業ナノマテリアル研究所,
^C東京大学大学院複雑理工, ^DNIMS, ^EJASRI

X 線磁気円二色性 (XMCD) スペクトルは、磁性材料のスピン状態の情報を含んでいる。我々は、XMCD スペクトルの解析にベイズ分光法 [1] を適用することで、ベイズ自由エネルギーを情報量規準とするモデル選択によってスピン状態分裂の情報を、そして事後確率分布を得ることによって推定精度を伴ったスペクトルパラメータの情報を抽出する手法を開発 [2] した。

対象とした XMCD スペクトルは、NiFe₂O₄ における Ni²⁺ を想定した有効ハミルトニアンを考え合成したものであり、計測データを模倣するために有限のスペクトル幅とノイズを与えた。ベイズ分光法を適用した結果、差分スペクトルである XMCD スペクトルから元の \pm helicity X 線吸収スペクトルそれぞれを再現することに成功した。ポスターでは、本手法の詳細や具体的なパラメータ推定値等を示し議論する。

本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861, JPMJCR1761 の支援を受けたものである。

[1] K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012). I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys. Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018). [2] T. Yamasaki, K. Iwamitsu, H. Kumazoe, M. Okada, M. Mizumaki, I. Akai, *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* **1**, 75 (2021).

Ni-L₃, -L₂吸収端におけるX線磁気円二色性を示す人工軟X線吸収スペクトルのベイズ分光

山崎大雅, 岩満一功^A, 熊添博之^B, 岡田真人^{C,D}, 水牧仁一郎^E, 赤井一郎^F
^A熊本大学大学院自然科学教育部, ^B熊本大学技術部, ^C熊本大学産業ナノマテリアル研究所,
^D東京大学大学院複雑理工, ^ENIMS, ^FASRI

概要

- X線磁気円二色性(XMCD)を示す-/+helicity X線吸収スペクトル(XAS)及び、それらの差分スペクトルであるXMCDスペクトルにベイズ分光法を適用した。
- ベイズ分光では、ベイズ自由エネルギーを情報量規準としてモデル選択を行うことでスピン状態分裂数を推定でき、スペクトルパラメータの事後確率分布を得ることで推定精度を伴ったパラメータ値の推定も可能になる。
- 対象としたスペクトルは、NiFe₂O₄におけるNi²⁺を想定した有効ハミルトニアンを考えたものであり、計測データを模倣するために有限のスペクトル幅とノイズを与えた。
- ノイズ強度やスペクトル幅と同程度に近接した成分同士の統合を考えると、-/+helicityどちらのスペクトル成分もモデル選択によって過不足なく抽出された。
- XMCDスペクトルの解析で抽出された-/+helicity成分のみを用いたそれぞれの再現は、元の-/+helicity XASそれぞれと良く一致した。
- 解析で得たスペクトル強度のサンプリングに対して総和則を適用することで、スピンと軌道の磁気モーメントを推定精度を評価した上で推定した。

■ 本研究は、JST, CREST, JPMJCR1861及び1761の支援を受けたものである。

はじめに

- X線磁気円二色性(XMCD)^[1]の計測は、磁性体の磁気特性を元素選択した上で評価できる。一方で、
- 左右円偏光のX線吸収スペクトル(XAS)の差をとるため構造が複雑化し、スペクトル分解の面では不利となる場合が多い。そこで、
- XMCDスペクトル解析へのベイズ分光法^[2]の適用。
- ベイズ分光には以下の様な利点がある。
 - パラメータ初期値に依存しない解析
 - ノイズ強度の推定
 - モデル選択によるスピン状態分裂数の推定
 - スペクトルパラメータの推定精度の評価

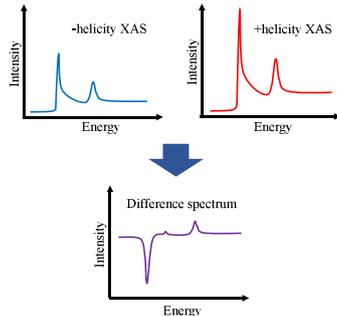


図1: XMCDスペクトルの概要

[1] Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987). [2] J. Phys. Conf. Ser. **1036**, 012022 (2018).

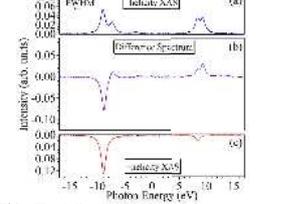
人工スペクトル

■ NiFe₂O₄におけるNi²⁺を想定した有効ハミルトニアン^[3]

$$\mathcal{H} = \sum_{\sigma} \epsilon_{\text{d}}^{\text{Ni}}(\Gamma) d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma} + \sum_{m, \sigma} \epsilon_{\text{d}}^{\text{Ni}}(\Gamma) d_{m, \sigma}^{\dagger} p_{m, \sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_{\text{p}}^{\text{O}}(\Gamma) a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} + \sum_{\sigma} \frac{V(\Gamma)}{\sqrt{N}} (d_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} a_{\Gamma, \sigma} + a_{\Gamma, \sigma}^{\dagger} d_{\Gamma, \sigma}) + U_{\text{dd}} \sum_{(r, \sigma), (r', \sigma')} |d_{r, \sigma}|^2 |d_{r', \sigma'}|^2 - U_{\text{dc}}(2p) \sum_{(r, m, \sigma), (r', m', \sigma')} d_{r, \sigma}^{\dagger} d_{r', \sigma'} (1 - p_{m, \sigma'}^{\dagger} p_{m, \sigma}) + 2J_{\text{multiplet}}$$

- ローレンツ形状
- 半値全幅1.0 eV
- ノイズ強度5.0 × 10⁻⁴

図2: 解析対象としたXAS及びXMCDスペクトル



■ 解析に用いた物理モデル

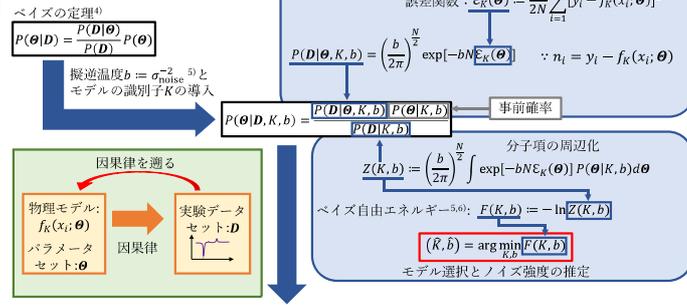
$$\text{Helicity XAS: } f^{\pm}(x_i; \theta^{\pm}) = \sum_{k^{\pm}=1}^{K^{\pm}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k^{\pm}}^{\pm})$$

$$\text{XMCD: } f^{\text{XMCD}}(x_i; \theta^{\text{XMCD}}) = \sum_{k^{\text{+}}=1}^{K^{\text{+}}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k^{\text{+}}}^{\text{+}}) + \sum_{k^{\text{-}}=1}^{K^{\text{-}}} \mathcal{L}(x_i; \theta_{k^{\text{-}}}^{\text{-}})$$

$$\text{Lorentz shape: } \mathcal{L}(x_i; \theta_{k^{\pm}}) = \frac{I_{k^{\pm}}}{2\pi} \times \frac{\Gamma_{k^{\pm}}}{(x - E_{k^{\pm}})^2 + (\Gamma_{k^{\pm}}/2)^2}$$

[3] Phys. Rev. B. **59**, 4314 (1999).

ベイズ分光の定式化



[4] Phil. Trans. Roy. Soc. **53**, 370 (1763). [5] J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 024001 (2017). [6] Neural New. **28**, 82 (2012).

レプリカ交換モンテカルロ (RXMC)^[7]法

1. 擬逆温度 b の異なる複数のレプリカを用意する。
2. 各レプリカでメトロポリス法^[8]でサンプリングを行う。
3. 隣り合うレプリカ間での状態交換を行う。
4. 交換を行いつつ、各レプリカでサンプリングを行い最終的に \hat{b} のレプリカのサンプリングを採用する。

- 擬逆温度の高いレプリカを経由して、パラメータ空間の探索を行うことで、広い範囲の高速探索を実現する。
- 擬逆温度 b の導入により、ノイズ強度の推定とモデル選択の実装を可能にする。

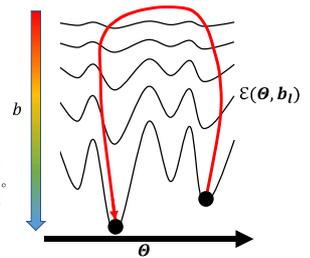


図3: RXMC法の概要

[7] J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1604 (1996). [8] J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).

モデル選択

- (a),(b):-/+helicity XASそれぞれのモデル選択結果。
 - ○はベイズ自由エネルギーを、棒グラフは事後確率をそれぞれ表す。
 - $K^- = 8, K^+ = 8$ がそれぞれ選択された。
- (c):XMCDスペクトルのモデル選択結果。
 - 事後確率をヒートマップで示している。
 - $K^- = 9, K^+ = 8$ が選択された。
- XMCDスペクトルの方が1成分多い-helicity成分数が選択される結果となった。考察は次ページで行う。

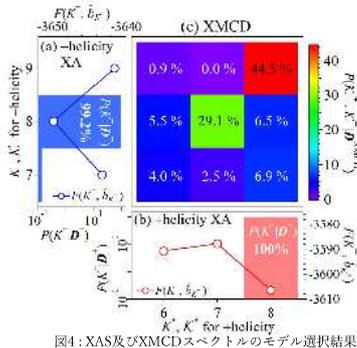


図4: XAS及びXMCDスペクトルのモデル選択結果

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

分解されたスペクトル成分

- △と▽はXASとXMCDスペクトルの解析で分解された成分をそれぞれ誤差棒付きで示す。
- 線スペクトルは、有効ハミルトニアンから得た成分の内、ノイズ強度を越える成分だけを抜き出し、さらに与えたスペクトル幅程度に近接した成分については統合して示している。
- XASとXMCDで共通した成分は、同色で示しており、(a)と(c)を比較すると、(c)の方で-9.0 eV付近の成分が1つ多い。
- これは、XASでは統合されて抽出されていた成分がXMCDでは分離できており、差分を取ることで-/+helicityの変化を高感度に検出できるといふXMCDの利点をベイズ分光によってしっかりと利用できていると言える。

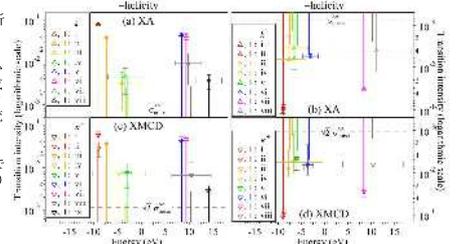


図5: 有効ハミルトニアンから得た成分と、スペクトル分解された成分との対応。

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

再現スペクトル

- 破線曲線は分解されたスペクトル成分、青と赤の実線はそれらの成分の総和を取ったスペクトル、網掛けは元の-/+helicity XASそれぞれ、線スペクトルは有効ハミルトニアンから得た成分を示す。
- XASの再現が良く一致していることはもちろん、XMCDスペクトルの-/+helicity成分それぞれを用いた再現も元のXASと良く一致する。

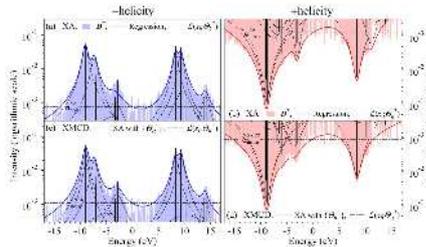


図6: XAS及びXMCDスペクトルの-/+helicity成分それぞれの再現スペクトル

[9] *Sci. Tech. Adv. Mater.: Methods* 1, 75 (2021).

磁気モーメント

- 総和則(μ_B/atom 単位, $n_h = 1.832$)

$$m_{\text{orb}} = \frac{4 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+})}{3 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} + l_{k^+})} \times n_h \quad m_{\text{spin}} = \frac{6 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+}) - 4 \sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} - l_{k^+})}{\sum_{L_1, L_2} (l_{k^-} + l_{k^+})} \times n_h \quad m_{\text{tot}} = m_{\text{orb}} + m_{\text{spin}}$$

$$m_{\text{ratio}} = m_{\text{orb}} / m_{\text{spin}}$$

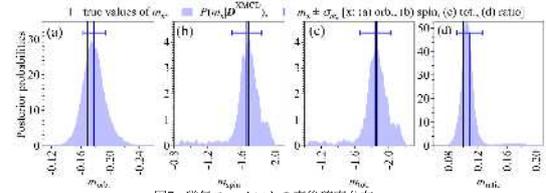


図7: 磁気モーメントの事後確率分布

- XMCDスペクトルの解析で得た積分強度 I_{\pm} のサンプリングに総和則を適用し、磁気モーメントの事後確率分布を得た。
- 黒の縦線は有効ハミルトニアンから得た強度で計算した真値、青の縦線はサンプリングの平均値を誤差棒付きで示しており、両者は誤差範囲で一致している。

10

まとめ

- NiFe₂O₄におけるNi²⁺を想定した有効ハミルトニアンを考え、計測データを模倣するために有数のスペクトル幅とノイズを与えて合成した人工XAS及びXMCDスペクトルに対して、ベイズ分光を適用した。
- モデル選択によって-/+helicity XASそれぞれで $K^- = 8, K^+ = 8$ 、XMCDで $K^- = 9, K^+ = 8$ の成分が選択され、重畳させたノイズ強度や与えたスペクトル幅程度に近接した成分同士の統合を考えると過不足のない成分の抽出に成功した。
- XASの再現スペクトルが解析対象のスペクトルと良く一致していることはもちろん、XMCDの-/+helicity成分それぞれを用いた再現スペクトルも元の-/+helicity XASを良く再現する結果となった。
- XMCDスペクトルの解析で得た積分強度 I_{\pm} のサンプリングに対して総和則を適用し、磁気モーメントの事後確率分布を得ることで、推定精度を評価した上で磁気モーメントの値を推定することに成功した。

ベイズ分光を基礎とした α -Fe₂O₃ の X 線吸収端近傍構造スペクトル解析

岩満一功, 水牧仁一朗^A, 宇留賀朋哉^A, 赤井一郎^B
熊本大学技術部, ^AJASRI, ^B熊本大学産業ナノマテリアル研究所

X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルは、吸収端エネルギーで選択された原子の非占有バンド電子状態、原子の価数/配位数の情報を含んでおり、定量的なスペクトル分解解析が強く求められている。そこで我々は、PFY 法で計測された α -Fe₂O₃ の Fe-K 吸収端 XANES のスペクトル分解解析にベイズ推定の枠組みを取り入れたベイズ分光[1]を適用した。その結果、スペクトル成分数を客観的に推定するモデル選択と、全パラメータの事後確率分布を得る事に成功[2]した。モデル選択結果における事後確率分布の平均値を用いた再現スペクトルは、計測された XANES スペクトルをよく再現する。モデル選択は統計的に評価できるが、プレエッジ成分に着目すると、統計的に選択される確率をもつ全てのモデル（成分数が異なる）で、事後確率分布に変化はなく、不変的なプレエッジのスペクトル分解に成功[2]した。

[1] K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012), I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys. : Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018). [2] K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uruga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).

バイズ分光を基礎とした $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のX線吸収端近傍構造スペクトル解析

熊本大学技術部, ^AJASRI, ^B熊本大学産業ナノマテリアル研究所
岩瀬一功, 水牧仁一郎^A, 宇留賀朋哉^A, 赤井一郎^B

Introduction

従来法で懸念される事:

- 多パラメータ解析による任意性が残る。
- 全ての物性情報を抽出できていない。

バイズ分光で期待される事:

- 主観を廃し、客観的な解析結果が議論可能。
- 物性材料の新規発見・評価が期待される。

Motivation

X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルはK・L殻の内殻電子がX線によって非占有バンド状態・d状態の空軌道に電子励起される際に観測され、原子の価数・配位数の情報を反映する。

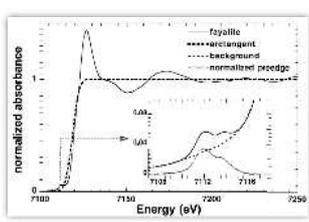
従来手法は、XANESスペクトル中の吸収端ステップ構造を解析しておらず、全スペクトルパラメータの物性情報を抽出できなかった。

XANESスペクトルに対して、バイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させたバイズ分光を実行する。

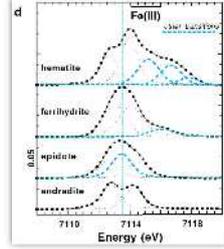
- XANESスペクトル中のピーク成分数を、主観を廃して客観的な推定を実現する。
- 主観を廃し、全スペクトルパラメータの統計的評価・議論を行う。
- 積分強度・遷移エネルギーの事後確率分布により、鉄の価数・配位数の分類を表現したい。
- 原子の価数・配位数の分離を高度化したい。

解析例: Fe-K吸収端XANES

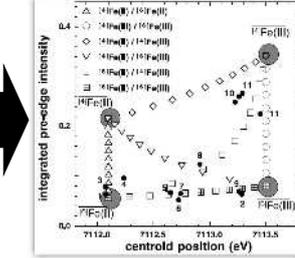
Ref.) M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).



吸収端ステップ構造(E_0)、ホワイトライン成分は解析されていない。



吸収端ステップ構造の裾は多項式でフィッティングされている。



t_{2g} , e_g の積分強度・重心エネルギーにより、鉄の価数・配位数の分類を表現している。

Method

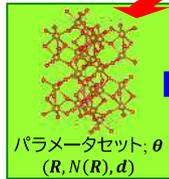
バイズ分光: バイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させた手法

$f_k(E; \theta)$	原因 θ	結果 D
誤差論	確定的	確率的
バイズ推定	確率的	確定的

実験後は、測定データ D が確定的である。

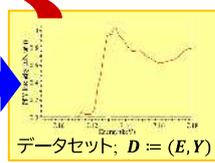
Ref.)

- K. Nagata, S. Sugita, M. Okada, *Neural Netw.* **28**, 82 (2012).
- I. Akai, K. Iwamitsu, M. Okada, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1036**, 012022 (2018).



因果律を遡る

因果律



物理モデルと重畳ノイズ強度の同時推定:

$$(\hat{R}, \hat{b}) = \arg \max_{R, b} P(K, b | D) = \arg \min_{K, b} F(K, b)$$

バイズ推定 データ D が確定的である時、パラメータ θ を確率的に推定する。

$$P(\theta | D) \propto \exp\left[-\frac{N}{\sigma_{\text{noise}}^2} \varepsilon_K(\theta)\right] P(\theta)$$

事後確率 尤度 事前確率

物理モデル:

$$f_k(E; \theta) = \text{STEP}(E; \theta_{\text{step}}) + \sum_{k=1}^K \text{Gauss}_k(E; \theta_k)$$

吸収端ステップ構造: \arctan + ホワイトライン

$$\text{STEP}(E; \theta_{\text{step}}) = H\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{E - E_0}{\Gamma/2}\right)\right] + \text{WL}(E; A, E_0 + \Delta E, \omega, \eta)$$

$$\text{WL}(E; A, E_0 + \Delta E, \omega, \eta) = A \left[\frac{2}{\pi} \frac{\eta}{4[E - (E_0 + \Delta E)]^2 + \omega^2} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\omega \sqrt{\pi}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{E - (E_0 + \Delta E)}{\omega}\right)^2} \right]$$

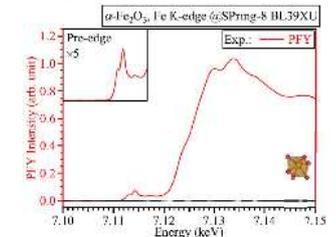
プリエッジ構造、その他ピーク構造: ガウス関数

$$\text{Gauss}_k(E; \theta_k) = F_k \frac{4 \ln 2}{\pi W_k^2} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_{0k}}{W_k}\right)^2}$$

$F_k, W_k > 0$

Ref.) K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uraga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).

- $H, \Gamma, A, \omega > 0$
- $P(\Delta E) = N(0; 4.5 \text{ eV})$
- $0 \leq \eta \leq 1$



解析対象は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるPFY-XANESスペクトル(Spring-8 BL39XU)とした。

Results & Discussion

Ref.) K. Iwamitsu, T. Yokota, K. Murata, M. Kamezaki, M. Mizumaki, T. Uraga, I. Akai, *phys. stat. solidi (b)* **257**, 2000107 (2020).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるPFY-XANESスペクトルに対して、レプリカ交換モンテカルロ(RXMC, K. Hukushima et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1604 (1996))法を用いたバイズ分光を行い、主要な結果を図・表に示した。

表: バイズ分光で得られたスペクトルパラメータ推定値

(b) $\text{STEP}(E_i; \theta_{\text{step}})$	$\bar{E}_i \pm \sigma_{E_i}$	$\bar{A} \pm \sigma_A$
	0.510 ± 0.015	3.47 ± 0.33
	$\bar{E}_0 \pm \sigma_{E_0}$ [eV]	$\Delta E \pm \sigma_{\Delta E}$ [eV]
	7129.02 ± 0.12	0.29 ± 0.41
	$\bar{\Gamma} \pm \sigma_{\Gamma}$ [eV]	$\bar{\omega} \pm \sigma_{\omega}$ [eV]
	0.996 ± 0.094	9.71 ± 0.59

(a) $\text{Gauss}_k(E_i; \theta_k)$:

k	$\bar{E}_k \pm \sigma_{E_k}$	$\bar{E}_{0k} \pm \sigma_{E_{0k}}$ [eV]	$\bar{W}_k \pm \sigma_{W_k}$ [eV]
1	0.0348 ± 0.0042	7112.910 ± 0.055	1.06 ± 0.11
2	0.0692 ± 0.0073	7114.253 ± 0.032	1.232 ± 0.098
3	0.108 ± 0.012	7116.33 ± 0.18	4.15 ± 0.36
4	0.534 ± 0.085	7123.703 ± 0.092	2.87 ± 0.16
5	1.44 ± 0.15	7127.30 ± 0.14	3.86 ± 0.24
6	0.125 ± 0.026	7128.51 ± 0.11	1.188 ± 0.095
7	0.321 ± 0.086	7133.71 ± 0.10	2.94 ± 0.23
8	0.36 ± 0.25	7135.4 ± 5.7	12.4 ± 5.7
9	0.21 ± 0.22	7136.2 ± 1.0	17 ± 11
10	3.44 ± 0.32	7137.61 ± 0.36	10.4 ± 1.2
11	1.90 ± 0.29	7148.45 ± 0.62	9.3 ± 1.0
12	1.03 ± 0.64	7151 ± 13	16.4 ± 9.1
13	0.29 ± 0.26	7152 ± 21	17 ± 15

図1: 解析対象のバイズ分光結果

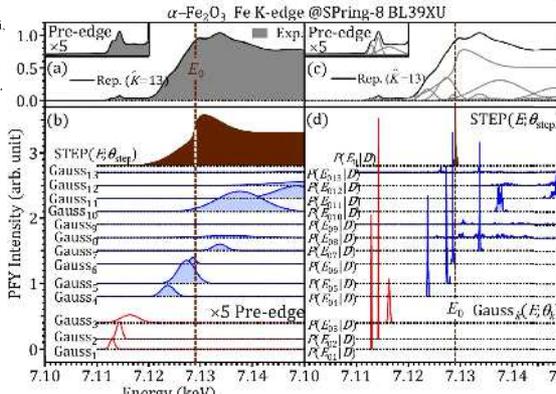


図2に示す様に、ガウス成分数 $K=7\sim 15$ に対してバイズ自由エネルギー最小値を情報量規準としたモデル選択を実行した。その結果、ガウス成分数 K は13個と推定された(同様に重畳するノイズ強度は 2.4×10^{-3} と推定)。

この推定された成分数における各パラメータの事後確率分布を求めた。そのパラメータ平均値による推定結果を表と図1にまとめている。図1にはパラメータ平均値を用いた再現スペクトル(Rep.)によって解析対象(Exp.)を十分に再現できていることが分かる。

図1におけるプレエッジ成分に着目した結果を図3にまとめている。選ばれた成分数($K \geq 13$)での、プレエッジ成分($\text{Gauss}_{1\sim 3}$)の全パラメータ事後確率分布はほぼ変化していないので、得られた推定値は不変的であると考えられる。

図2: ガウス成分数のモデル選択結果

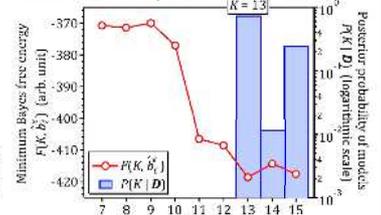
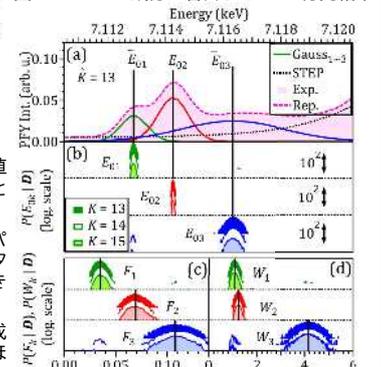


図3: プレエッジ成分に着目したバイズ分光結果



Summary

- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるPFY-XANES(X線吸収端構造)スペクトルに対して、バイズ推定の枠組みをスペクトル解析に適用させたバイズ分光を実行した。
- ガウス成分数に対してバイズ自由エネルギー最小値を情報量規準としたモデル選択を実行し、ガウス成分数は13個と推定され、同様に重畳するノイズ強度は 2.4×10^{-3} と推定された。
- この全パラメータの事後確率分布を求め、その平均値による再現スペクトル(図1: Rep.)を作成する事で、解析対象(図1: Exp.)をよく再現した。
- モデル選択は統計的に評価できるが、プレエッジ成分に着目した結果、選ばれた成分数($K \geq 13$)でのプレエッジ成分($\text{Gauss}_{1\sim 3}$)の全パラメータ事後確率分布はほぼ変化しなかった。よって、不変的なプレエッジ成分の結果を得られたと考えられる。

超伝導ウィグラーからの白色放射光と回折格子干渉計による

X線位相コントラストイメージング・トモグラフィ

矢代航^{1,2}、梁曉宇²、Wolfgang Voegeli³、白澤徹郎⁴、米山明男⁵

¹東北大 SRIS、²東北大多元研、³東京学芸大教育、⁴産総研 NMIJ、⁵SAGA-LS

X線回折格子干渉法は、白色放射光でも高感度なX線の位相を利用したイメージング（X線位相コントラストイメージング）が実現でき、高速イメージングが可能であるという特長を有している。繰り返し不可能な非可逆・非平衡系のダイナミクスのその場観察に適しており、材料の破壊制御や、動的バイオミメティクスなどの基礎・応用研究において新たなフロンティアを開拓している。本研究では、SAGA-LSのBL07の超伝導ウィグラーからの白色放射光に対して、2枚のX線回折格子からなるX線回折格子干渉計を構成し、高いフレームレートで撮影が可能なCMOSカメラによる間接撮像型のX線画像検出器を用いることにより、軽元素から構成される試料に対しても、ミリ秒オーダーで位相コントラストイメージングが、また秒オーダーでX線位相トモグラフィが実現できることを実証した。試料にダメージを与えない適度な強度の白色放射光で、単色X線を用いる場合よりもはるかに高速な撮影が可能であることが示されたことで、農作物、食品やソフトマテリアルへの応用など、SAGA-LSの光源の特性を活かした新たな産業応用展開の可能性が広がった。

超伝導ウィグラーからの白色放射光と回折格子干渉計による X線位相コントラストイメージング・トモグラフィ

矢代航^{1,2}、梁暁宇²、Wolfgang Voegeli³、白澤徹郎⁴、米山明男⁵

¹東北大SRIS、²東北大多元研、³東京学芸大教育、⁴産総研NMIJ、⁵SAGA-LS

■背景

X線回折格子干渉法は、白色放射光でも高感度なX線の位相を利用したイメージング（X線位相コントラストイメージング）が実現でき、高速イメージングが可能であるという特長を有している。繰り返し不可能な非可逆・非平衡系のダイナミクスのその場観察に適しており、材料の破壊制御や、動的バイオミメクスなどの基礎・応用研究において新たなフロンティアを開拓している。

■目的

本研究では、SAGA-LSのBL07の超伝導ウィグラーからの白色放射光に対して、2枚のX線回折格子からなるX線回折格子干渉計を構成し、高いフレームレートで撮影が可能なCMOSカメラによる間接撮像型のX線画像検出器を用いることにより、軽元素から構成される試料に対しても、ミリ秒オーダーで位相コントラストイメージングが、また秒オーダーでX線位相トモグラフィが実現できることを実証することを目指した。

■実験方法

SAGA-LSのBL07の実験ステーションにおいて、図1のような二枚の回折格子（G1およびG2、周期4.8 μm）からなるX線回折格子干渉計を構成した。G1-G2間距離は183 mmとした。回折格子はラインが水平になるように配置し、試料を水平軸のまわりに回転して、X線トモグラフィを行った。3ステップの縞走査法により位相コントラスト像を取得した。すなわち、試料を3回転する間に、回折格子を2周期分移動し、各投影方向に対して3枚の画像から微分位相像を取得した。10 μm厚GAGGシンチレータを用いた有効画素サイズ20 μmの間接撮像型X線画像検出器を用いた。シンチレーション光を検出するための可視光用のカメラとして、高フレームレートのCMOSカメラ（Photron社製FASTCAM Mini AX100）を用いた。各投影像は毎秒2,000フレームで撮影した。また、試料は0.5秒で1回転（500フレームで半回転）するように回転した。すなわち、投影像は0.5 ms×3の撮影時間で、トモグラムは2.5回転（露光時間0.75秒）で取得された。

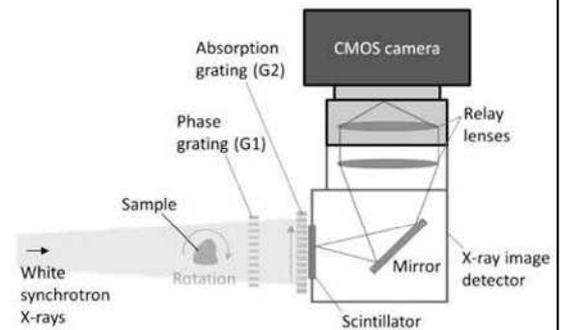


図1: X線回折格子干渉計による高速X線イメージング・トモグラフィの実験配置。



図2: X線回折格子干渉計（縞走査法）により1.5 msで得られた三枚の画像（左から吸収像、微分位相像、ビジビリティコントラスト像）。

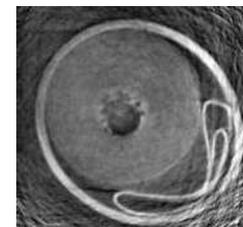


図3: 微分位相像から得られた直径3.2 mmのPP球の位相トモグラム。

■実験結果

図2に縞走査法で取得された直径3.2 mmのポリプロピレン（PP）球の投影像（吸収像、微分位相像、ビジビリティコントラスト像）を示す。図3に再構成されたトモグラムの例を示す。

■まとめ及び考察

本実験により、SAGA-LSのBL07の超伝導ウィグラーからの白色放射光とX線回折格子干渉計により、1.5ミリ秒の撮影時間でX線位相コントラストイメージングが、また1.25秒でX線位相トモグラフィが実現できることが示された。試料にダメージを与えない適度な強度の白色放射光で、単色X線を用いる場合よりもはるかに高速な撮影が可能であることが示されたことで、農作物、食品やソフトマテリアルへの応用など、SAGA-LSの光源の特性を活かした新たな産業応用展開の可能性が広がった。

次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウエファアの シンクロトロン X 線トポグラフィー観察

氏名 SDOEUNG SAYLEAP, 高治 広行, Muhidul Islam Chaman, Che Amirul Syafiq Iqbal,
嘉数 誠
所属 佐賀大学大学院理工学研究科

省エネルギーのためには、電力使用機器における使用量の削減だけでなく、送配電における電力変換ロスの低減が重要である。電力変換を完全に無損失で行うことはできないため、パワーデバイスにて電力変換を行うたびに貴重な電力が失われている。そのため、パワーデバイスの損失低減が社会全体の省エネルギーのための重要な課題となっている。これまで、パワーデバイス用の半導体材料にはシリコン (Si) が用いられてきた、しかしながら、Si パワーデバイスはその材料物性に起因する性能限界に達しており、今後の大幅な消費電力低減は期待できない。そこで、更なる高効率低損失化のため次世代のパワー半導体デバイスとして酸化ガリウム (Ga:Os) が期待されている。しかし、酸化ガリウム半導体結晶中の欠陥はデバイスの漏れ電流の起源となるため、欠陥特性を明らかにする必要がある。そのため我々はシンクロトロン X 線トポグラフィーを用いた結晶欠陥に関する研究を行っている。実験は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA LS) のビームライン BL09 で行った。EFG 法で育成した結晶基板上に HVPE 法によってエピ膜を育成した試料を用いてシンクロトロン X 線トポグラフィー観察を行った。本実験では、下地の EFG 基板の欠陥とその上に成長した HVPE エピ膜との関係を調べるために試料の同一箇所の EFG 基板と HVPE エピ膜の X 線トポグラフィー像を比較した。その結果を図 1 に示す。ここで、回折ベクトル $g=-1005$ では X 線の侵入深さは $3.7\mu\text{m}$ であるため、HVPE エピ膜のトポグラフィー像では厚さ $10\mu\text{m}$ のエピ膜のみを観察することとなる。

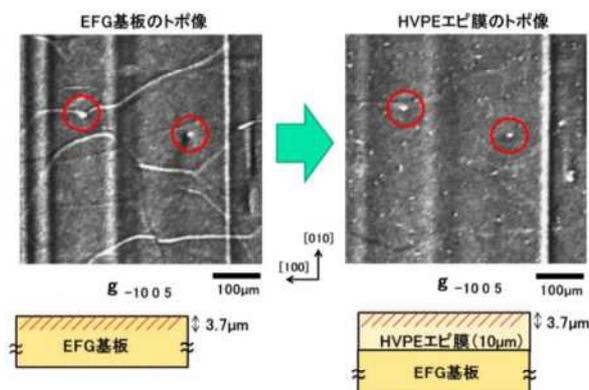


図 1. 同一箇所の EFG 基板と HVPE エピ膜の比較。

次世代パワー半導体・酸化ガリウム単結晶ウエハーのシンクロトンX線トポグラフィー観察

Sayleap Sdoeng, 高治 広行, Muhidul Islam Chaman, Che Amirul Syafiq Iqbal, 嘉数 誠
佐賀大学大学院理工学研究科

1. はじめに

β 型酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は、表1に示すようにSiやSiCに比べ高い禁制帯幅や絶縁破壊電界などの優れた電子物性をもつウルトラワイドギャップ半導体であり、高効率・低損失なパワー半導体を実現することができるとして期待されている。

しかし、酸化ガリウム半導体結晶中の欠陥はデバイスの漏れ電流の起源となるため、欠陥特性を明らかにする必要がある。そのため我々はシンクロトンX線トポグラフィーを用いた結晶欠陥に関する研究を行っている。

図1に β 型酸化ガリウムの結晶構造を示す。 β 型酸化ガリウムは単斜晶系構造をしており、[100]軸と[001]軸は垂直ではない。本実験では表面が(001)面の単結晶を用いており、[001]軸に垂直に切り出すことで(001)面を得ることができる。

表1. 主な半導体の物性値

Material	E _g (eV)	E _a (MV/cm)	μ (cm ² /Vs)	E _r	V _{br} (× 10 ⁷ cm/s)	A (W/cmK)
Diamond	5.47	>10.0	<3800 (h)	5.7	1.05 (h)	22
Ga ₂ O ₃	4.8	8.0	<300 (e)	10	1.1 (e)	0.14
GaN	3.4	2.5	<2000 (e)	8.9	1-2.5 (e)	1.5
SiC	3.27	3.0	<900 (e)	9.7	2 (e)	4.9
GaAs	1.4	0.4	<8500 (e)	12.9	1-2 (e)	0.95
Si	1.1	0.5	<1400 (e)	11.7	1 (e)	1.3

β-Ga₂O₃ ~ 3400
Si

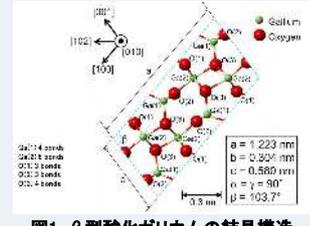


図1. β 型酸化ガリウムの結晶構造

2. シンクロトンX線トポグラフィーの概要

図2にシンクロトンの全景を示す。実験はビームラインBL09で行った。X線トポグラフィーは反射配置で撮像しており、X線は白色光で入射してきてモノクロメーターで回折させることで単色光へ変換している。単色光による観察は白色光による観察に比べ狭い視野の観察となり、測定時間も長くなるが、白色光による観察よりも歪みに敏感な観察ができるため結晶観察に適している測定方法である。

実験系のX線でもトポグラフィー像を撮像することはできるが、シンクロトンX線トポグラフィーは、①高輝度(10⁹~10¹¹光子/秒、実験室のX線源の10³~10⁶倍)、②X線光子エネルギーが変化可能で、回折条件を広く変えることができる、③平行度がよくコヒーレントであるため、試料から出た回折光もコヒーレントに見なすことができ、歪みの感度が増す、といった特徴を持つ。また、表2に広く使われている断面TEM観察との比較を示す。

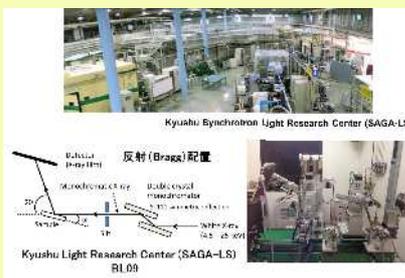


図2. シンクロトンX線トポグラフィー実験

表2. X線トポグラフィーと断面TEM観察の比較

	X線トポグラフィー	断面TEM
ビームエネルギー	5 ~ 20 keV (max: 5 keV)	100 ~ 1000 keV
分解能	$\Delta E/E < 10^{-3}$ (単色)	$\Delta E/E \sim 10^{-1}$
撮像度	1 ~ 2 μ m	0.1 ~ 0.3 nm
ビームサイズ (試料面)	400nm(0) x 100nm(0) (白色)	0.1 nm
試料厚さ	透過(直行方向全体)	透過(100nm程度)
試料準備	非破壊	破壊(薄片化)
撮像速度	< 10 ⁴ sec ²	> 10 ⁶ sec ²
歪みによる回折ベクトルの可視化	可能	可能

- SAGA-LS光源概要
 - 電子蓄積リング放出エネルギー: 1.4 GeV
- ビームラインBL09
 - 光子ビームピークエネルギー: 4 keV
 - ビームサイズ: 100nm(H) x 15mm(W)

3. シンクロトンX線トポグラフィー観察

EFG基板上にHVPE法によってエピ膜を育成した試料を用いてシンクロトンX線トポグラフィー観察を行った。本実験では、下地のEFG基板の欠陥とそこに成長したHVPEエピ膜との関係を調べるために試料の同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜のX線トポグラフィー像を比較した。その結果を図3~5に示す。ここで、回折ベクトル $g = 1005$ ではX線の侵入深さは3.7 μ mであるため、HVPEエピ膜のトポグラフィー像では厚さ10 μ mのエピ膜のみを観察することとなる。

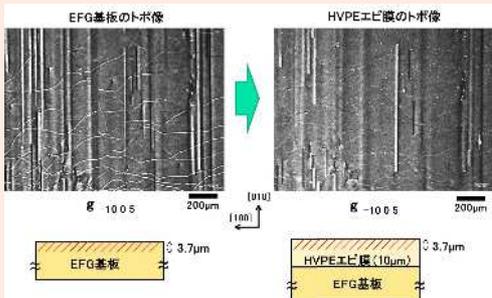


図3. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(1)

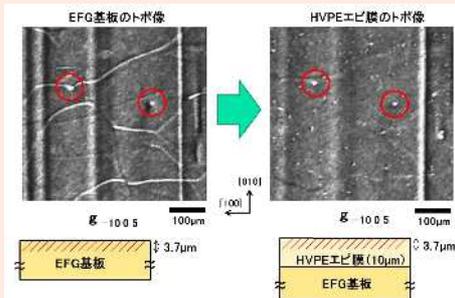


図4. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(2)

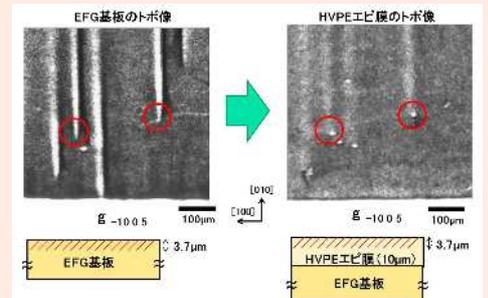


図5. 同一箇所のEFG基板とHVPEエピ膜の比較(3)

シンクロトンX線トポグラフィー観察によってEFG基板では貫通転位、ポイド、基底面転位が、HVPEエピ膜では貫通転位が観察された。これらの像を比較してEFG基板とHVPEエピ膜の転位の間には以下のような関係があるということがわかった。

- EFG基板の基底面転位はHVPEエピ膜には引き継がれない(図3)。
 - EFG基板の貫通転位はHVPEエピ膜に引き継がれている(図4)。
 - EFG基板の[010]方向に延伸するポイドの両端からHVPEエピ膜の貫通転位が観察された(図5)。
- これらの結果から、エピ膜の主な転位源となっているのは基板の貫通転位とポイド端であると考えられ、EFG基板とHVPEエピ膜の転位の関係は図6のような構造となっていると考えられる。

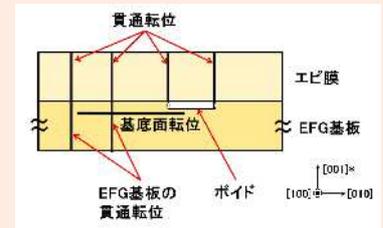


図6. EFG基板とHVPEエピ膜の転位の関係

4. まとめ

- ✓ EFG法によって育成された β 型酸化ガリウム単結晶のシンクロトンX線トポグラフィー観察を行った。
- ✓ X線トポグラフィーは反射配置で行い、X線は単色光を用いて観察を行った。
- ✓ EFG基板の基底面転位はHVPEエピ膜には引き継がれないが、貫通転位は引き継がれるという結果が得られた。
- ✓ EFG基板の[010]方向に延伸するポイドの両端からHVPEエピ膜の貫通転位が観察された。

参考文献

- [1] Satoshi Masuya, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Shigenobu Yamakoshi, Osamu Ueda, Makoto Kasu, Jpn. J. Appl. Phys. 58, 055501 (2019).
[2] 嘉数 誠, 日本結晶成長学会誌 Vol.44, No.4, 44-4-06, (2017).

九州大学硬 X 線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の 高度化および利用研究

杉山 武晴

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

九州大学硬 X 線ビームライン（九大 BL）は、BL06/SAGA-LS の偏向電磁石を光源とする硬 X 線のビームラインであり、主な計測法として XAFS および SAXS を備える [1]。ガス供給・除害装置を付帯設備として有し、水素や硫化水素等を使用した *in-situ* XAFS 実験が可能である。テンダー X 線（2-4 keV）を利用する *in-situ* XAFS（蛍光法）を新たに開発し、硫化水素下で高い改質反応活性を示す触媒の機構を硫黄の K 吸収端の測定等から明らかにした [2]。また、拡大光学系を組み合わせたイメージング XAFS を整備しており、CT 画像再構成による断層画像の取得、入射 X 線エネルギーの掃引と組み合わせた触媒材料の断層画像内での状態解析を実現している。Hypix-3000 を利用した XRD、及び X 線異常分散効果を利用した計測システムについても構築を進めている。運用においては、利用申請ウェブシステムを開発して 2020 年度から導入し、利用申請・採択プロセスの迅速化・省力化を実現した。利用希望者による計画書のアップロード、利用希望日・不可日等の諸情報の入力、技術・課題審査、採択処理、利用日設定等、全てオンラインで実施可能である。英語にも対応する。

[1] 吉岡 聡, 石岡 寿雄, 放射光, 25(3), 184-187 (2012).

[2] K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga, K. Nakao, K. Suzuki, *J.CatL.*, **389** 611-622 (2020).



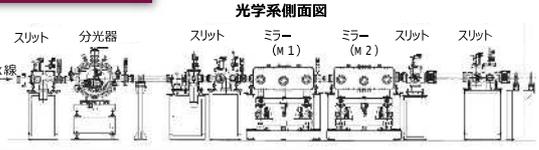
九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の高度化および利用研究

九州大学シンクロtron光利用研究センター 杉山 武晴・吉岡 聡・石岡 寿雄・MUFUND IR W A A bert・村山 美乃・高原 淳・永長 久寛・副島 雄児・徳永 信・原田 明

概要

九州大学ビームライン(九大BL)は、X線吸収微細構造(XAFS)及び小角X線散乱(SAXS)をエンドステーションに備え、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。九州大学シンクロtron光利用研究センターが九大BLを所管しており、概算要求による機能強化経費(機能強化経費促進分)戦略③(イノベーション創出と牽引)において「ゼロエネルギー社会への変革を先導する放射光連携グリーンマテリアル教育研究」(平成28-33年度、代表 副島 雄児 教授)を獲得し、九大BLの維持・高度化、専任人員の雇用、及び利用研究を推進している。また、九大BLの利用料収入により、運営費の一部自立化を進めている。平成25-29年度において、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原 淳 教授)を実施した。XAFS、SAXSに加えて、CREST(九大・松村晶教授)と連携してX線CTの導入・高度化、また、学内予算措置によるXRDの整備を進めている。

BL仕様



光源		分光器	
光源	偏向電磁石 照射エネルギー: 1.9 keV 水平取り込み角度: 5 mrad	分光器	Si(111)二結晶分光器
エネルギー	2.1 ~ 23 keV *15keV以上の利用は限定的	第一ミラー	PCコート
光子数	2x10 ¹⁶ photons/s (300 mA, 6.5 keV (M1集光))	第二ミラー	Rhコート



エンドステーションと高度化

X線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)

XAFSは、触媒反応やレアメタル等の研究において、元素の価数や近接原子間距離の解析により、結晶構造や反応原理の究明等に利用されている。

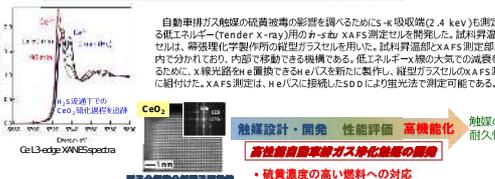
測定モードおよび検出器

- 透過法: イオンチャンバー
- 転換電子法: 転換電子収集検出器
- 蛍光法: フォトリソグラフィ、単素子SDD
- エネルギー分散方式: Step scan, Quick scan
- 試料セル: 高温セル、軽元素用Heガスチャンバー
- 設備: ガス供給装置、Q-AISS、低温チラー(-25~150°C)

機能強化領域	従来設備	新設備	機能強化効果
透過法	F1検出器	F1検出器	検出器
蛍光法	RT-SDD(高効率)	検出セル	検出器
ガス供給システム	H ₂ , O ₂ , CO, CH ₄ , N ₂ , SO ₂ , NO _x	-	-
Heガス装置	Heガス装置	Heガス装置	Heガス装置
単素子SDD	単素子SDD	単素子SDD	単素子SDD
低温チラー	低温チラー	低温チラー	低温チラー
試料の冷却	冷却(水冷)	冷却(水冷)	冷却(水冷)
環境	不潔	不潔	不潔



触媒硫黄被毒挙動の解析 鹿嶋 俊幸・永長 久寛 教授(九大・総理工)



自動排排ガスの硫黄被毒の影響を調べるため、X線吸収(2.4 keV)を測定できるHeガスチャンバー(Heガスチャンバー)を用いたXAFS測定を実施した。試料排排ガスは、各種物理化学的性質の異なる排排ガスを用いて、試料排排ガス測定セル内に封入し、排排ガスが移動できる構造である。低エネルギーX線の透過による減衰を抑制するために、X線光路をHeガスチャンバーを新たに製作し、排排ガスセルのXAFS測定部に接続した。XAFS測定は、Heガスに接続したSDDにより蛍光法で測定可能である。

- 触媒設計・開発 性能評価 高機能化 触媒の性能、耐久性の向上
- 高機能触媒の性能評価
- 硫黄被毒の挙動の解析
- 自動排排ガスの硫黄被毒の影響を調べるため、X線吸収(2.4 keV)を測定できるHeガスチャンバー(Heガスチャンバー)を用いたXAFS測定を実施した。
- 触媒設計・開発 性能評価 高機能化 触媒の性能、耐久性の向上
- 高機能触媒の性能評価
- 硫黄被毒の挙動の解析
- 自動排排ガスの硫黄被毒の影響を調べるため、X線吸収(2.4 keV)を測定できるHeガスチャンバー(Heガスチャンバー)を用いたXAFS測定を実施した。

小角X線散乱(SAXS: Small Angle X-ray Scattering)

SAXSは、散乱角が数度以下の散乱X線を用いてnmオーダーの構造を解析する手法である。主に、微細な粒子サイズの測定、粒度分布、配向性を明らかにするために利用されている。CMOSフラットパネルの併用によりSAXS・WAXS同時測定が可能。

X線検出器

- 検出器: イメージングプレート(Rigaku R-Axis IV++、IP)、CMOSフラットパネル(Hamamatsu Photonics, FP)
- カメラ長(L): 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m
- 波長: 1.3806 Åを用いた時に得られる散乱ベクトル範囲



文部科学省科学技術試験研究委託事業 光・量子融合連携研究開発プログラム(H25-29) 高原 淳 教授(九大・先研研)

- ①高次元X線測定システム
- ②試料環境制御システム
- ③XAFS専用システム
- ④XAFS測定対応改造
- ⑤XAFS測定対応改造

高次元X線測定システム: ①高次元X線測定システム、②試料環境制御システム、③XAFS専用システム

高次元X線測定システム: ①高次元X線測定システム、②試料環境制御システム、③XAFS専用システム

高次元X線測定システム: ①高次元X線測定システム、②試料環境制御システム、③XAFS専用システム

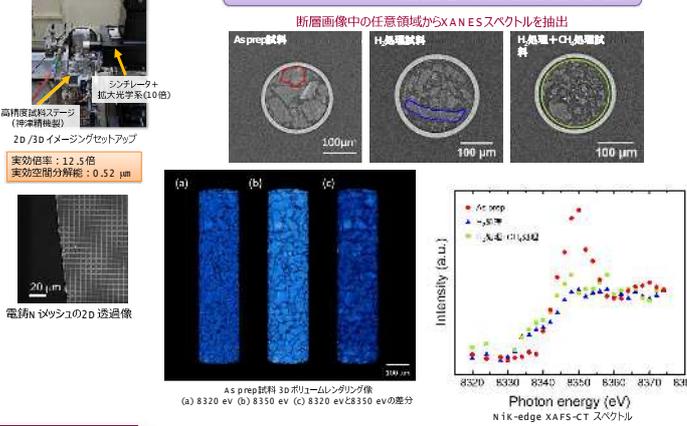
高次元X線測定システム: ①高次元X線測定システム、②試料環境制御システム、③XAFS専用システム

高次元X線測定システム: ①高次元X線測定システム、②試料環境制御システム、③XAFS専用システム

X線CT(XCT, XAFS-CT)

シンクロtron X線を微小領域のイメージング(2D/3D)及びXAFS解析システムを整備した。下記CRESTプロジェクト(九大・松村 晶 教授)と連携し、2次元カメラ(C13440-20C、浜松)と拡大光学系を組み合わせた微小領域X線イメージングシステムを構築した。カメラは、ピクセルサイズ: 6.5 μm、視野径: 2048 (H) x 2048 (V)、読み出し速度は最大 30 fps (USB接続)である。シミュレーションLUAG結晶(1 m厚)を用いた、1.0 μmの物体の透過率を測定し、X線透過率画像に加えて、高解像度画像データ(非破壊検査)と組み合わせた連続撮影システムを構築した。電圧: 150 kVの透過率画像から、有効画素: 12.5 μm、有効空間分解能: 1.2 μmを確保した。一連の透過率データからCT画像再構成による断面画像の取得を実現するとともに、入射X線エネルギーの弾引と組み合わせて、断面画像からのXAFSスペクトルの抽出を実現した。

XAFS-CT法によるN系触媒材料の化学状態および3次元観察 梶野 拓磨・吉岡 聡 教授・松村 晶 教授(九大・工学)



X線回折(XRD: X-ray Diffraction)

新たにX線回折(XRD)システムの開発を進めている。学内予算措置である平成30年度学長リーダーシップ経費(若手研究者研究環境整備経費)により、同軸2軸回転ステージ(非破壊検査)および高次元X線カメラ(カメラ)を導入した。薄層試料等にも使用できる多軸試料ステージに加え、キャピラリービームを別途整備し、粉末X線回折を実現するとともに、エネルギー(波長)弾引と組み合わせたX線回折装置、(DAPS)解析を計画している。

【学長リーダーシップ経費】若手研究者研究環境整備経費(平成30年度) 【物質・材料科学研究者に係るシンクロtron光ビームラインの整備】

X線回折装置(XRD)

神準機製作エニオ(0-0)

REAKU HyPix-3000

Pixel size: 100 μm
Im age area: 38.5 x 77.5 mm
Energy range: 4-30 keV
計数率: > 1x10¹⁰ cps/pk
読み出し: 3.7 m s

多軸試料ステージ

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

成果・活動

論文・学会・受賞等

査読付学術論文84篇、紀要・報告書等18報
招待・依頼講演37件、学会口頭発表149件、学会ポスター発表149件

アジア物理学会2019(九大・初)・ACS Fluoropolymers 2019 34th
Award・日本化学会(高松支部)、九州化学会(高松支部)、第17回ACS材料化学会(高松支部)、第17回ACS材料化学会(高松支部)、X線分析研究会(高松支部)、九州分析化学会(高松支部)

教育関連

博士論文指導7件、修士論文指導51件、卒業論文指導22件

外部協力・共同研究等

マテリアルリサーチセンター、CREST、内閣府・革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)、文部科学省・光・量子融合連携研究開発プログラム、科研費、民間企業共同研究員、学術・民間共同研究、特許等

講演会・連携・社会活動等

九州大学エネルギーフォーラム2017-2018-2019-2020、ソフトマテリアル量子ビーム連携シンポジウム、「日本の科学」と工学の融合を学ぶ(共催)、先端創成(化学)研究推進委員会(共催)、グリーンマテリアルフォーラム、佐賀大学一般公開事業・触媒学会共同開催「ゼオライト結晶構造の解析と応用」、Springerユーザー共同(共催)代表者、日本放射光学会年會企画講演、シンクロtron光による大規模連携活動

エネルギーフォーラム2017シンポジウムの参加者集合写真

エネルギーフォーラム2018シンポジウムの参加者集合写真

エネルギーフォーラム2019シンポジウムの参加者集合写真

エネルギーフォーラム2020シンポジウムの参加者集合写真

1. 利用期間 (SAGA-LSの稼働日に準ずる) 第I期: 4-7月、第II期: 8-12月、第III期: 1-3月

2. 利用区分と利用料

利用区分	利用料
公共等利用	大学および公共研究機関のうち、利用情報 の明示が可能な利用区分
一般利用	所属機関が明示し、利用情報の明示を前提 とした利用区分

※申請された利用課題について技術審査・課題審査を行い採否を決定

3. 利用可能な実験装置
XAFS、SAXS、その他 (CT, XRD)

【お問い合わせ】
九州大学シンクロtron光利用研究センター事務局
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL/FAX: 092-583-7643
Email: rlyou@crsla.kyushu-u.ac.jp
ホームページ: www.crsla.kyushu-u.ac.jp/

住友電工 BL (BL16)での硬 X 線 XAFS 測定

氏名 山口浩司

所属 住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

【目的】 住友電工 BL (BL16/17) は 2016 年 11 月より本格的に稼働し、社内の様々な課題解決に活用している。その中で、BL16 で実施する硬 X 線 XAFS は年間約 600 時間の利用を行っている主要な分析手法の一つである。この性能については、立上時に金属箔等を測定し、担当者の経験に照らして、正常に稼働しているとしてきた。

今回、光ビームプラットフォーム事業において、硬 X 線 XAFS のラウンドロビンテストが実施され、標準試料が整備されたので、これを借用して BL16 で測定し、他 BL と比較することで BL16 の XAFS 測定について検討した。

【手法】 ラウンドロビン用試料の中から、5 keV~29 keV に吸収端を持つ試料を選び、透過法で測定を実施し、他 BL のデータと比較した。更に微量測定の比較として、BN で規定濃度に希釈した CuO 試料 (ペレット) を蛍光法で測定し、SAGA-LS BL11 との比較を行った。

【結果】 金属箔や酸化粉末のペレットのような標準試料の透過法測定では、SPring-8 の BL14B2、BL16B2、SAGA-LS の BL07、BL11 と大きな差異は認められなかった。

また、CuO を BN で希釈した微量測定においても、SAGA-LS の BL11 と大きな差異は見られなかった。

これらの結果より、BL16 の硬 X 線 XAFS は他の BL と遜色なく、正常なデータが得られていることを確認した。

なお、20 keV 以上では各 BL でエネルギーシフトが見られており、高エネルギー領域でエネルギー校正を行うための標準試料の必要性を感じた。

(謝辞) 本報告で測定した試料は光ビームプラットフォーム事業で硬 X 線 XAFS ラウンドロビン測定用に準備されたものを借用いたしました。また他 BL のデータは同事業が編集発行した「光ビームプラットフォーム XAFS & HAXPES スペクトルデータ集」の「XAFS ラウンドロビン測定データ」で公開されたものを使用させて頂きました。同事業を推進されてこられた関係各位に感謝いたします。

本報告は、SAGA-LS の BL16 で、課題番号 SEI2020C-019 で実施したものです。実験にあたっては、SAGA-LS 妹尾所長、廣沢ビームライングループリーダー、瀬戸山研究員をはじめ、スタッフの方々に多大なご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

住友電工BL(BL16)での硬X線XAFS測定

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 山口浩司

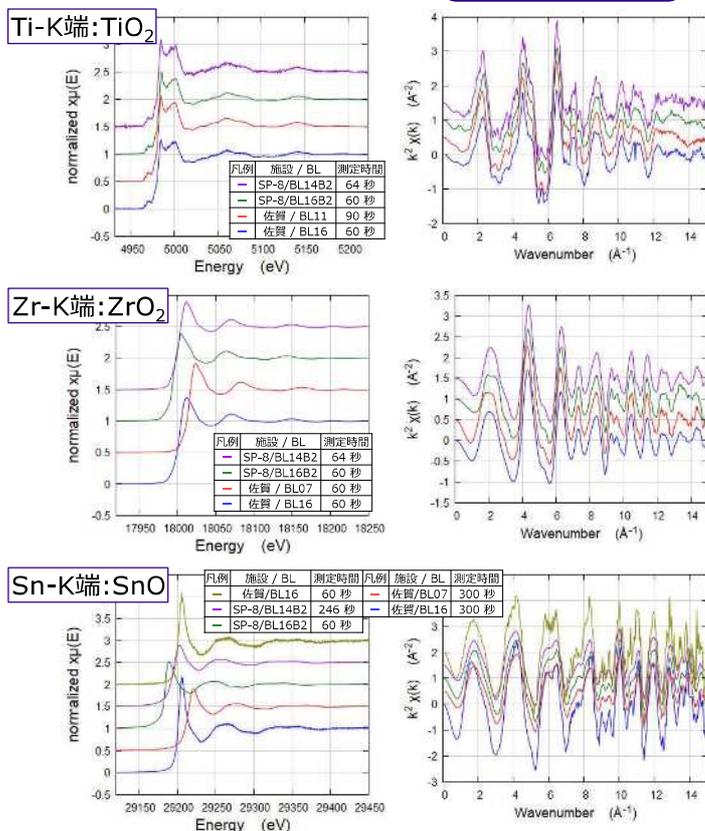
硬X線XAFS (HX-XAFS) は放射光を用いた代表的な分析手法であり、住友電工BL (BL16) でも約600時間/年の利用を行なっている。立上げ時に市販の金属箔等を幾種類か測定し、担当者の経験より、他BLとそん色ないデータが得られるものと考えていた。

光ビームプラットフォーム事業において、HX-XAFSラウンドロビン測定用の標準試料が整備され、産業利用を行なう各施設のBLを中心に測定が行われてきた。今回、この標準試料を借用して、BL16で測定を実施し、他施設・他BLとの比較を行った。

透過法測定の比較

5keV~29keVで
透過法測定

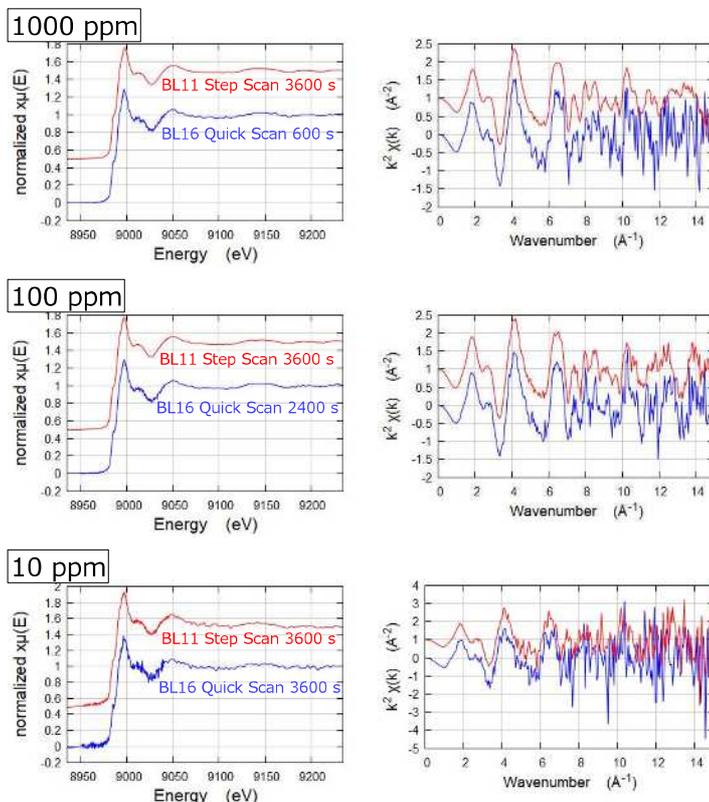
他BLと同等の
データが得られた



微量測定の比較

10ppm~1000ppm
に希釈したCuOを
蛍光法測定

BL11と同等の
データが得られた



結論・課題

- BL16は、SAGA-LS BL07, BL11、SPring-8 BL14B2、BL16B2と比較して、透過法測定では十分な能力を持ち、正常なデータが得られている。また、微量分析では、SAGA-LS固有BLと比較してほぼ同等なデータが得られる。
- これより、BL16でのXAFS測定は他BLとそん色なく、正常なデータが得られていることが確認できた。
- 20keV~30keVの高エネルギー領域の標準試料の検討が必要と考えられる。

謝辞

本報告で測定した試料は光ビームプラットフォーム事業で硬X線XAFSラウンドロビン測定用に準備されたものを借用いたしました。また他BLのデータは同事業が編集発行した「光ビームプラットフォーム XAFS & HAXPESスペクトルデータ集」の「XAFSラウンドロビン測定データ」で公開されたものを使用させて頂きました。同事業を推進されてこられた関係各位に感謝いたします。

本報告は、SAGA-LSのBL16で、課題番号SEI2020C-019で実施したものです。実験にあたっては、SAGA-LS 妹尾所長、廣沢ビームライングループリーダー、瀬戸山研究員をはじめ、スタッフの方々に多大なご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

住友電工ビームライン(BL16/17)の現状

上村重明

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター

住友電気工業株式会社では、放射光を用いて各種材料や部品を原子レベルで解析することにより、製品競争力向上、新製品開発の迅速化を図ってきた。放射光分析の社内ニーズ拡大に対応するために、九州シンクロトロン光研究センターに硬 X 線用の BL16 と軟 X 線用の BL17 の 2 本のビームライン(以下、BL)を設置し、2016 年 11 月より、本格的な運用を開始し、社内の諸問題解決に活用している。¹⁻³⁾

住友電工 BL は上述した 2 本の BL により、50 eV ~ 35 keV の広範囲の光子エネルギー領域をカバーしており、Li 等の軽元素から重元素までの X 線吸収分光測定による化学結合状態や配位などの評価を実施している。これに加え、BL16 では硬 X 線を用いた回折/散乱測定による残留応力や結晶性等の静的・動的評価、BL17 では軟 X 線光電子分光による極表面の組成や化合物状態分析を実施している。

昨年度の現状報告⁴⁾のように測定技術の拡充を進めており、BL16 の X 線回折/散乱測定において、ガラスキャピラリー中の粉末試料や極細線に対応した高精度試料位置合わせシステムなどの整備により、測定精度や作業効率の改善を実施した。

当日の報告では、これらの整備状況を BL の利用状況と併せて紹介する。

- 1) 山口浩司、飯原順次、上村重明、斎藤吉広、「放射光分析用住友電工ビームライン」、SEI テクニカルレビュー第 192 号、pp 143-148 (2018)。
- 2) 岡本 紳哉、岩山 功、渡部 雅人、中川 博之、赤祖父 保広、小島 啓岡、「架空線の脱炭素に貢献する高導電率耐熱アルミ合金電線」、SEI テクニカルレビュー第 199 号、pp 25-30 (2021)。
- 3) 徳田一弥、後藤和宏、山口浩司、「放射光を用いた金属材料熱処理過程のその場解析」、SEI テクニカルレビュー第 199 号、pp 73-77 (2021)。
- 4) 第 14 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会実施報告書 p. 77

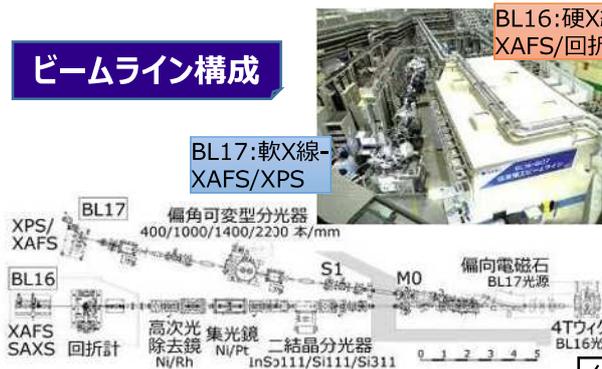
住友電工ビームライン (BL16/17) の現状

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 上村重明

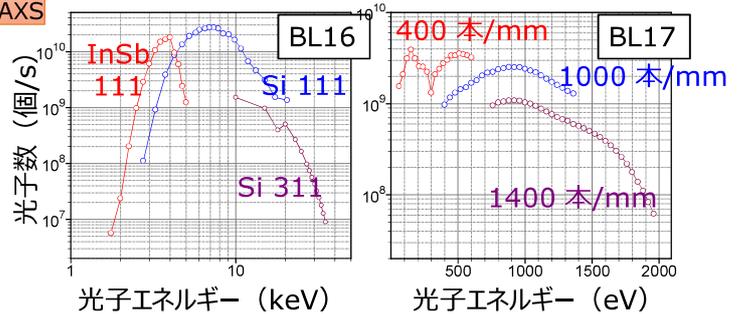
当センターでは、製品競争力向上へ貢献するべく各種材料や部品を原子レベルで解析する技術開発を行っている。放射光利用分析へのニーズ拡大に対応するため、SAGA-LSに2本のビームラインを設置し、2016年11月より運用してきた。

ビームラインの構成とこれまでの利用状況を報告し、ガラスキャピラリー中の粉末試料や揺動環境下での測定などを目的として導入した、X線回折用高精度試料位置合わせシステム、および測定事例を紹介する。

ビームライン構成

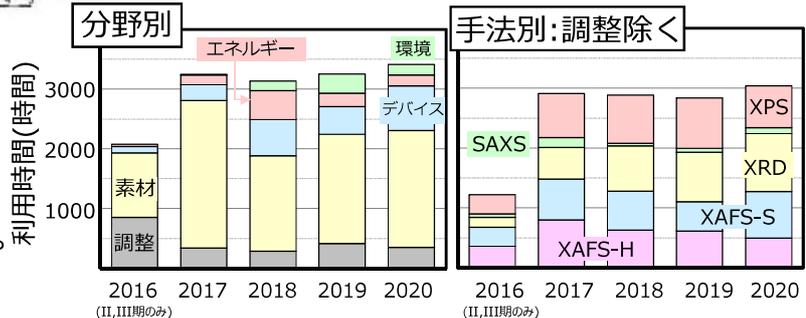


各BLのフラックス



ビームラインの利用状況

分野：素材が過半を占める。
 デバイスの利用が次に多い。
 手法：比率に大きな変化なし。



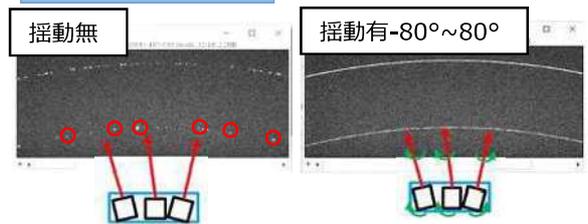
X線回折用高精度試料位置合わせシステム

- 背景** ・測定ニーズ：粉末や細線 (<500 μm)の残留応力、結晶欠陥(転位密度等)、微量相同定
- 課題** ・粒度が粗い試料の高精度測定：
 揺動や高精度位置調整 (<10 μm)が必須
 ・X線による位置合わせでは煽り調整が困難
- 実施事項** ・画像処理を活用し、5 μm以下の精度で自動的に芯出し、揺動(往復回転)も測定可能なシステムを導入 (スプリングイトサービスご協力による)
- 結果** ・標準粉末(LaB₆)等の粉末回折測定に適応

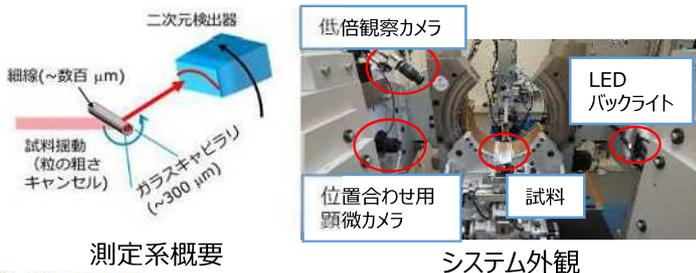
画像処理による位置合わせ

- ①画像認識モジュールでエッジ検出、位置情報取得
- ②画像処理により回転中心(赤点線)とサンプル傾きのズレを算出
- ③適正位置へ移動 (Φ=0°、90° 2方向、所要時間30 s)

NIST LaB₆粉末 100 μm径ガラス 露光時間80 s



揺動無では、粗大粒により、デバイゼラー環がスポット状になるが、揺動によりデバイゼラー環を取得可能 ⇒強度比/ピーク幅評価可



測定系概要

システム外観

BL07 への高調波除去ミラーの導入

河本 正秀、瀬戸山 寛之
九州シンクロトロン光研究センター

BL07 は超伝導ウィグラーを光源とする硬 X 線ビームラインで、最大で 30 keV 程度までの高エネルギー X 線を用いた XAFS 測定等の実験をおこなうことができる。このビームラインで採用している分光結晶 Si(220) は、他ビームラインで良く用いられる Si(111) とは異なり、分光光に高調波として 2 倍波が混入するため、14 keV 以下での XAFS 測定時には意図的に分光器チューニングをずらす「デチューン」をおこない、混入する高調波を除去する必要がある。しかし、デチューンによる高調波除去は基本波の強度も半分から 1 割程度にまで減少してしまう。そこで、新たに高調波除去ミラーを導入し、より効率的な高調波除去を試みた。

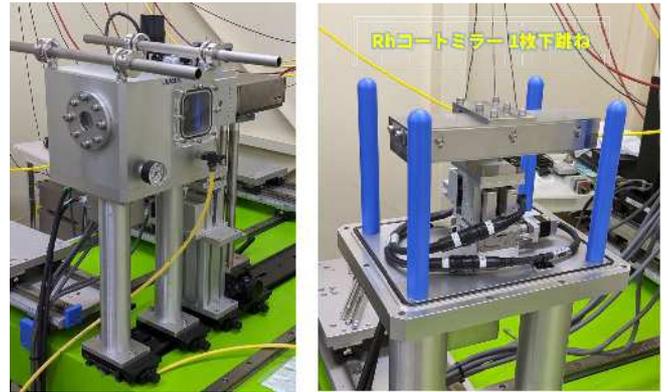
導入した高調波除去ミラーは Rh コートミラー (20cm 長) 1 枚振りの構成で、格納真空槽は実験ハッチ 2 の XAFS 定盤上に常設した。性能評価の結果、Cr (K 吸収端 = 5.989 keV) までの低エネルギーにおいて、基本波 X 線強度をほとんど減少することなく、高調波混入率を $1/10^{-2}$ 程度以下に抑えられることがわかった。

BL07への高調波除去ミラーの導入

河本正秀、瀬戸山寛之
九州シンクロトロン光研究センター

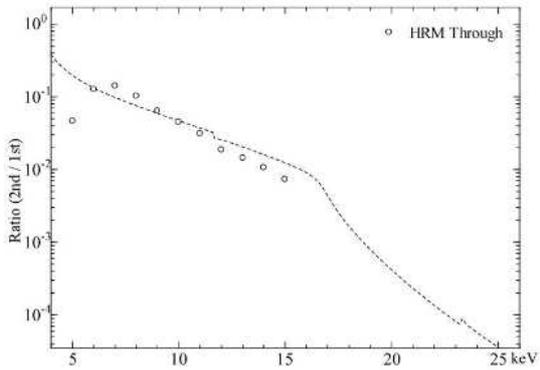
BL07への高調波除去ミラーの導入

～導入したミラーシステムの概要～



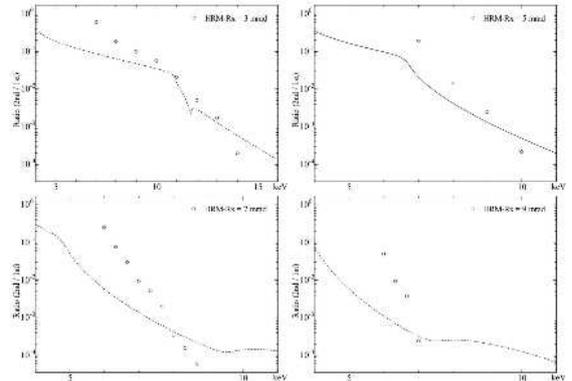
BL07への高調波除去ミラーの導入

～性能評価—高調波混入率測定～



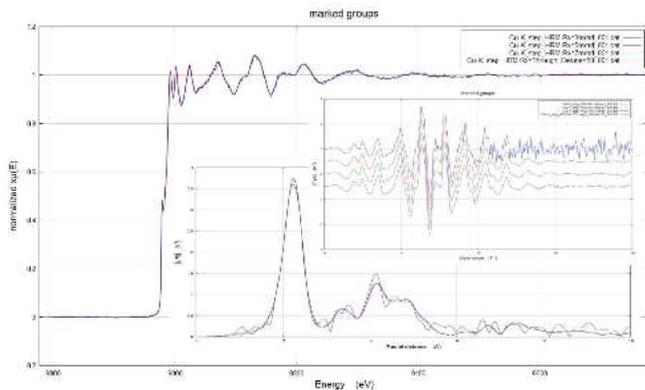
BL07への高調波除去ミラーの導入

～性能評価—高調波混入率測定～



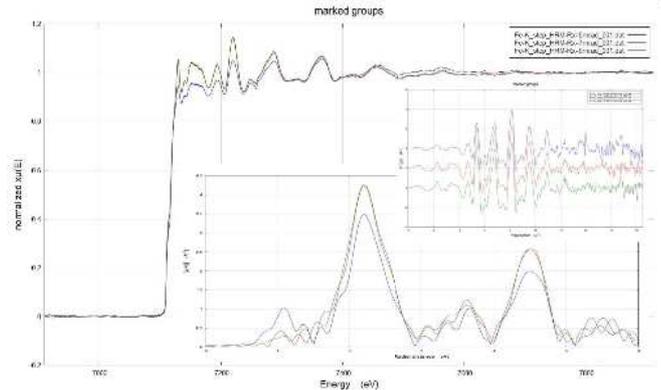
BL07への高調波除去ミラーの導入

～性能評価—実測 Cu-K～



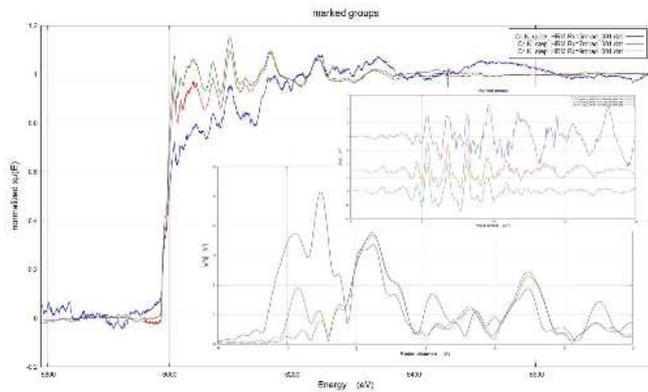
BL07への高調波除去ミラーの導入

～性能評価—実測 Fe-K～



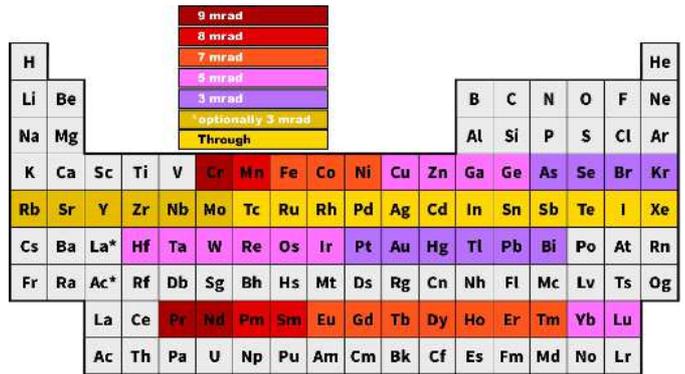
BL07への高調波除去ミラーの導入

～性能評価－実測 Cr-K～



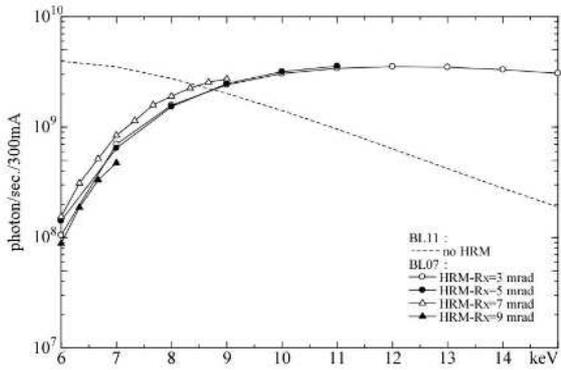
BL07への高調波除去ミラーの導入

～ミラー視射角条件のまとめ～



BL07への高調波除去ミラーの導入

～BL11との使い分け～



以上

SAGA Light Source における放射光を用いた先端イメージング

○米山 明男¹, 馬場 理香^{1, 2}, 竹谷 敏³,

瀬戸山 寛之¹, 河本 正秀¹

九州シンクロトロン光研究センター¹, (株)日立製作所研究開発グループ²,

産業技術総合研究所物質計測標準研究部門³

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)では、多種多様な先端イメージング系を構築しており、現在のところ表1に示す計測をBL07の光学及び実験ハッチで実施することが出来る。X線が試料を透過する際に生じた位相の変化から画像を形成する位相コントラストCTに関しては、世界の放射光施設で唯一、全4種類の手法を網羅しており、世界最高レベルの密度分解能を有する結晶X線干渉法[1]による生体軟組織の高精細観察から、準単色を利用した高速タルボ干渉法による経時観察まで可能である。また、KB配置の全反射集光ミラーで形成した1マイクロビームによる走査型蛍光マッピング[2]や、小型Ge分光器と組み合わせたマイクロ・イメージングXAFSなども可能である。

[1] A. Yoneyama, Vacuum and Surface Science 62 (2), 92-96 (2019).

[2] A. Yoneyama, et al., J. of Instrumentation 15 (12), P12029-P12029 (2020).

表1 SAGA LS BL07 で可能な代表的な先端イメージング

イメージング法	空間分解能	計測時間	その他	主な観察実績
マイクロCT (白色・準単色)	~2 μm	<100 秒	放射線損傷あり	木材、骨、微化石
マイクロCT (単色)	~3 μm	~1000 秒	低温 (<-20℃) も可能	食品(含冷凍)、植 物、ハイドレート
位相CT (結晶干渉法)	30 μm	~3 時間	密度分解能 1 mg/cm ³ 以下	生体軟組織、有機 材料、食品
位相CT (屈折)	30 μm	~2 時間		生体組織、食品、 ハイドレート
位相CT (タルボ)	100 μm	~20 分	極小角も計測可 能	食品
位相CT (伝搬法)	<5 μm	~1000 秒	形態観察(定量 性なし)	琥珀中の化石
走査型蛍光顕微 鏡	~1 μm	~1 時間	10 keV 以下	植物種、火山灰
イメージング XAFS	~3 μm	<1 時間	20 keV 以下	金属粉

SAGA Light Sourceにおける放射光を用いた先端イメージング

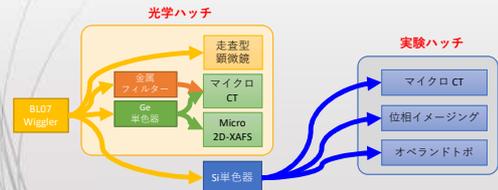
○米山 明男¹, 馬場 理香^{1,2}, 竹谷 敏³,
瀬戸山 寛之¹, 河本 正秀¹

¹九州シンクロトロン光研究センター
²(株)日立製作所研究開発グループ
³産業技術総合研究所物質計測標準研究部門

1. はじめに

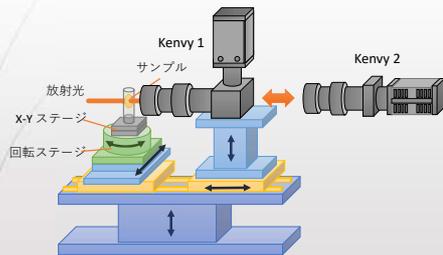
九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)では、S D G s への貢献に資する多種多様な先端イメージング系を構築している。現在、BL07において超伝導ウィグラーから放射された放射光を利用して、

1. 空間分解能2ミクロンのマイクロCT (含む低温観察)
 2. 空間分解能1ミクロンの走査型蛍光X線顕微鏡
 3. 密度分解能1 mg/cm³の位相コントラストCT
 4. 空間分解能3ミクロンのイメージングXAFS
- などが可能である。



2.1 マイクロCT

大視野かつ高効率の平行ビーム照射型のマイクロCTを採用している。白色、金属フィルターを用いた準単色、Ge分光による単色の各放射光を利用することができる。



マイクロCTの構成。放射光の種類によりKenivy1と2を切り替えて使用

2.2 マイクロCTの仕様

	Kenivy 1利用	Kenivy 2利用
放射光の種類	白色 準単色	単色
空間分解能	2ミクロン	2~3ミクロン
観察視野	2.6 mm角(5倍レンズ) 1.3 mm角(10倍レンズ)	2.6 mm角(5倍レンズ) 1.3 mm角(10倍レンズ)
計測時間	<100秒	2000秒
放射線損傷	あり	なし
密度定量性	なし	あり
計測環境	室温	-100°C~室温
計測例	微化石、木材	植物種、食品、ハイドレート

2.3 マイクロCTの計測例



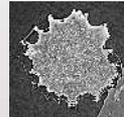
微化石 (星の砂)

計測時間：100秒
空間分解能：~2ミクロン
(放射光：白色)

0.2 mm



0.56 mm



トルコキキョウの種

計測時間：2000秒
空間分解能：~3ミクロン
(放射光：単色)

試料提供：佐賀県農業試験研究センター

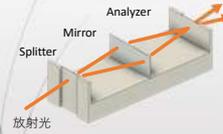
3.1 位相イメージング

位相イメージング法は、サンプルを透過する際に生じたX線の位相シフトを画像化する手法で、従来法より1000倍高感度である。現在、位相シフトを検出する方法として以下の4種類がある。SAGA LSは、全手法が実施可能な世界唯一の放射光施設で、サンプルの状態に応じた最適な手法により低被曝で高精細な3次元観察を行うことできる。

変換方法	概要	検出量	感度	密度レンジ
結晶干渉法	干渉（重ね合せ）により強度に変換して検出	$\cos(p)$	◎	狭
屈折コントラスト法(DEI)	屈折角を結晶の回折現象を利用して検出	$\frac{\partial p}{\partial x}$	○	広
タルボ干渉法	回折格子によるタルボ効果を用いて検出	$\cos(\frac{\partial p}{\partial x})$	△	中
伝搬法	フレネル回折を利用して検出	$\nabla^2 p$	○	広

3.2 結晶干渉法

結晶X線干渉計（左図）を用いて、波の重ね合わせにより位相シフトを検出する方法で、最も高感度（密度分解能<1 mg/cm³）である。

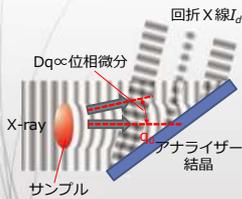


結晶干渉法の主な仕様

観察視野	12x10 mm角
空間分解能	~20ミクロン
密度分解能	<1 mg/cm ³
計測時間	5000秒（C T）
放射線損傷	なし
計測環境	サンプルは液体中に保持
計測例	生体軟部組織 有機材料

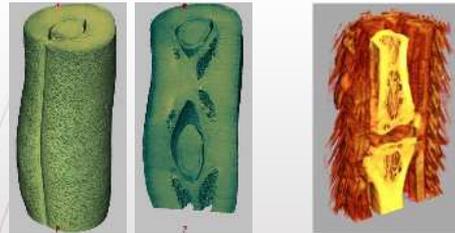
3.3 屈折コントラスト法（DEI）

サンプルによって生じた屈折角から位相を検出する方法で、ダイナミックレンジが広いことが特徴である。



DEIの主な仕様

観察視野	12x10 mm角
空間分解能	~30ミクロン
密度分解能	~1 mg/cm ³
計測時間	2000秒（C T）
放射線損傷	なし
計測環境	室温
計測例	生体組織 有機材料 食品

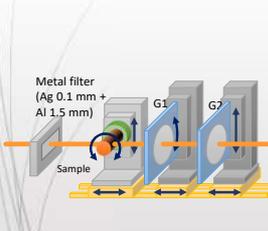


インゲン豆

ラット尾

3.4 タルボ干渉法

格子を用いてサンプルによって生じた屈折角から位相を検出する方法で、準単色利用による高速C Tなどが特徴である。

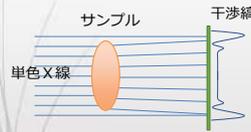


タルボ干渉法の主な仕様

観察視野	12x10 mm角
空間分解能	~100ミクロン
密度分解能	~数 mg/cm ³
計測時間	10秒（C T）
放射線損傷	あり
計測環境	室温
計測例	生体組織 有機材料 食品

3.5 伝搬法

サンプルによって生じたフレネル干渉縞から位相を検出する方法で、空間分解能が高く顕微鏡的な観察も可能である。

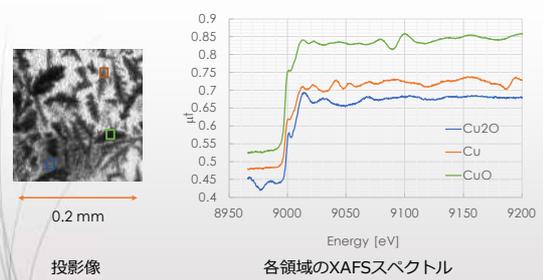
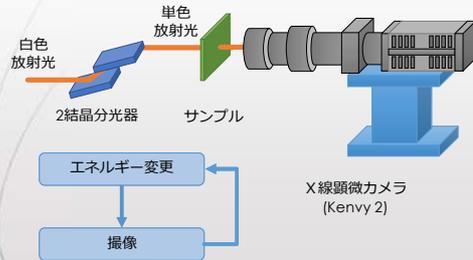


伝搬の主な仕様

観察視野	2 mm角
空間分解能	~5ミクロン
密度分解能	定量性無し
計測時間	2000秒（C T）
放射線損傷	なし
計測環境	室温
計測例	生体組織 有機材料 食品

4.1 イメージングXAFS

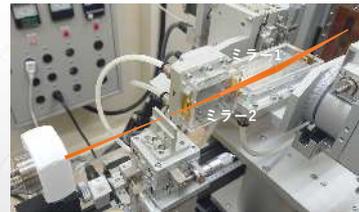
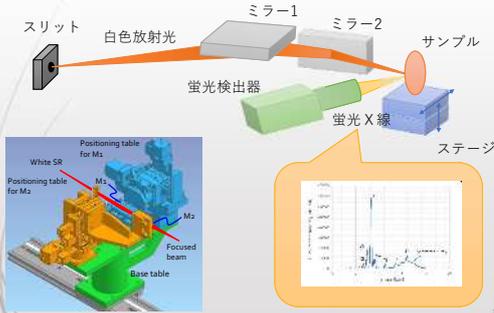
エネルギースキャンとX線顕微カメラを組み合わせることで、数ミクロンの空間分解能で化学状態等を計測できる。



Cu金属粒子の観察結果

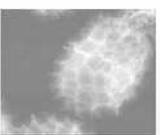
5.1 走査型蛍光X線顕微鏡

全反射ミラー（2枚）により1ミクロンまで集光したX線をサンプル上で走査し、各照射点における蛍光X線を検出

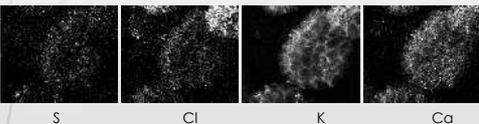


顕微鏡の主な仕様

ビームサイズ	1 ミクロン	対象元素	Si-Cu
視野	1 mm	中心エネルギー	6 keV
計測時間	1~10 h		



計測時間：2時間
空間分解能：1ミクロン



トルコキキョウ種の元素マップ

A. Yoneyama, et al., J. inst., 15 (12), P12029 (2020)

6. まとめ

- 九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)では、BL07において超伝導ウィグラーから放射された放射光を利用して、
1. 空間分解能2ミクロンのマイクロCT (含む低温観察)
 2. 空間分解能1ミクロンの走査型蛍光X線顕微鏡
 3. 密度分解能1 mg/cm³の位相コントラストCT
結晶干渉法
屈折コントラスト法 (DEI)
タルボ干渉法
伝搬法
 4. 空間分解能3ミクロンのイメージングXAFSを実施することができる。

SAGA Light Source におけるデータ・カルテシステム(SAKAS)の

構築とマイクロ CT への適用

○米山 明男¹, 河本 正秀¹, 馬場 理香^{1, 2}, 廣沢 一郎¹, 妹尾 与志木¹
九州シンクロトロン光研究センター¹, (株)日立製作所研究開発グループ²

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)では、放射光を利用したマイクロ CT や位相イメージング等により取得した画像データについて、サンプルの名前や状態に加えて、使用した X 線カメラやビームライン等の計測条件から、再構成等の画像処理に至る全ての条件を統合的に取り扱い、保存できるデータ・カルテシステム(SAKAS、サーカス)の構築を進めている。本システムでは、これまで計測制御ソフトや処理ソフトで個別に保存していた条件を、テキスト形式(windows の ini ファイルと同じ構成)で 1 個の TAG ファイルとして管理するため、どのような処理がどのような条件で行われたか容易に確認することが出来る。現在、初版の仕様策定(図 1)を終え、対応した制御及び処理ソフトの製作、BL07 のマイクロ CT システムへの組み込み(図 2)、及び試験的な運用を行っている。また、SAKAS の仕様、対応した計測制御ソフト CTRL07 及び処理ソフト SAKAS-CONV、SALAS-CT を当センターの HP で 2021 年 8 月に公開する予定である。

- 1.1.1. [Sample]
試料に関する情報を記載する。パラメータは
Name : string : 試料名
Part : string : 試料の部位 (生体試料を想定)
Status : string : 試料の状態
Temp : string : 試料の温度
Memo : string : 試料に関するメモ。フリーフォーマット
- 1.1.2. [Bl_Cond]
計測条件を記載する。パラメータは
Date : string : 計測年月日 (yy/mm/dd)
Time : string : 計測時分秒 (hh/mm/ss)
SR_Facility : string : 計測した施設
BL : string : 計測したビームライン
Energy : float : X 線のエネルギー或いは管電圧
Ampere : float : 蓄積電流或いは環電流
Mono : string : 使用した単色器等エネルギーフィルターに関する情報(Si(111)など)
TC*_W,TC*_H : float : TC スリット 1-3 の開口
- 1.1.3. [Imager]
計測カメラに関する情報を記載する。
Name : string : カメラの名称
Pixel_Size : float : カメラの画素サイズ (単位はミクロン)
Mag : float : 倍率或いはデューパー比
Exp_T : float : 画像の露光時間[ms]
Exp_BKT : float : 背景画像の露光時間[ms]
BINX : integer : 横方向の BINNING
BINY : integer : 縦方向の BINNING
Camera_Width : integer : カメラの横画素数
Camera_Height : integer : カメラの縦画素数
Image_Width : integer : 取得した像データの横画素数
Image_Height : integer : 取得した像データの縦画素数

図 1 SAKAS の仕様書 (一部抜粋)

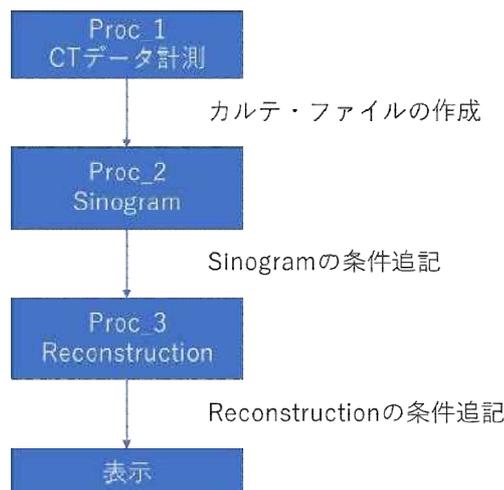


図 2 マイクロ CT への適用例。Tag ファイルに処理条件を追加していく。

SAGA Light Sourceにおける データ・カルテシステム(SAKAS)の 構築とマイクロCTへの適用

○米山 明男¹, 河本 正秀¹, 馬場 理香^{1,2},
廣沢 一郎¹, 妹尾 与志木¹
九州シンクロトロン光研究センター¹,
(株)日立製作所研究開発グループ²

1. SAKASの概要

九州シンクロトロン光研究センター(SAGA Light Source)では、放射光を利用したマイクロCTや位相イメージングにより取得した画像データについて、

- サンプルの名前や状態
- X線カメラの種類、露光条件
- ビームラインの状況

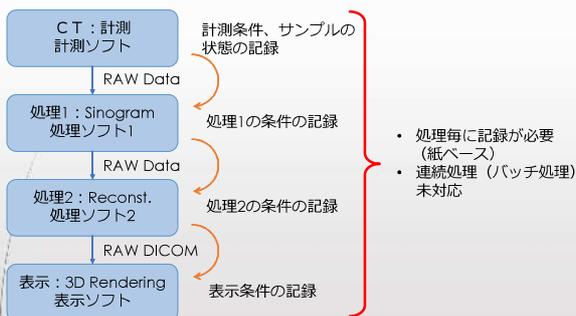
等の計測条件に加えて、

- フィルター開数の種類など再構成の画像処理条件

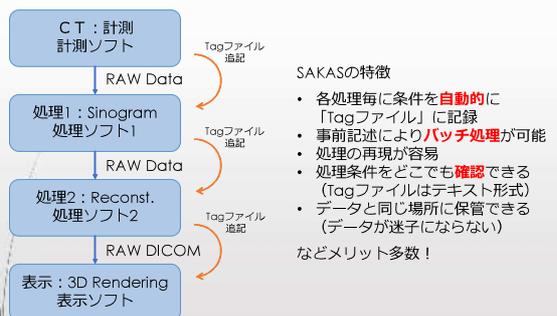
に至る全ての条件を統合的に取り扱い、保存できるデータ・カルテシステム(SAKAS、サーカス)の構築を進めている。

SAKASでは、これまで計測制御ソフトや処理ソフトで個別に保存していた条件を、テキスト形式(windowsのiniファイルと同じ構成)で1個のカルテ(Tag)ファイルとして管理するため、どのような処理がどのような条件で行われたか容易に確認することが出来る。以下、SAKASの概要、フォーマット、対応ソフトウェア、運用例を紹介する。なお、SAKASの仕様、対応したソフトウェアを当センターのHPで公開する予定である。

2. 従来の処理



3. SAKASの処理



4. SAKASの書式

各処理は、1個の「tagファイル」(データファイル名+'.tag'を推奨)に順に記録する。Tagファイルのフォーマットは、Windowsのiniファイルに準拠し、

```
[セクション]
パラメータ=***
;コメント
```

とする。計測における主なセクションは

```
Sample
BL_Cond
Imager#
Method#
```

とする。記録ルールは

- 大文字・小文字の区別はしない。
- パラメータの順番は問わない。
- 独自のセクション、及びパラメータがあっても良い。
- 独自のパラメータは、処理側で任意に設定できる。

とする。

ソフトウェア処理(Proc2以降)は処理を行う毎に最低限下記情報を追記していく。その他、処理で使用したパラメータ等(形式はフリー)も記載する。

```
Method : string : 処理の内容(背景除算、再構成など)
File_Name : string : 生成されたファイル名(フルパス表記)。
Width : integer : 上記データの横画素数
Height : integer : 上記データの縦画素数
Offset_X : integer : 画像データを切り出した場合の横オフセット
Offset_Y : integer : 画像データを切り出した場合の縦オフセット
Format : integer : 上記データのフォーマット
0: byte (8 bit 符号無し)
1: WORD (16 bit 符号無し)
2: 実数単精度(single)
3: 実数倍精度(real)
```

```
BINNING : integer : 本処理で行ったBINNING
ST : 連番スタート番号
END : 連番終了番号。
```

5. Tagファイルの項目一覧

SECTION	Param	Format	SECTION	Param	Format
Sample	Name	string	Imager	Name	string
	Part	string		Mag	Float
	Status	string		Exp_T	Float
	Temp	string		Camera_Width	Integer
	Memo	string		Camera_Height	Integer
BL_Cond	Date	string		Image_Width	Integer
	Time	string		Image_Height	Integer
	SR_Facility	string		Image_Offset_X	Integer
	Energy	Float		Image_Offset_Y	Integer
	Mono	Float			
	TC1W	Float			
	TC1H	float			

SECTION	Param	Format	SECTION	Param	Format
Method	Method	string	Proc_1	BK2_File_Name	string
	Pro_Number	Integer		BK_Image_Nu mer	Float
	Pro_angle	Integer		Off_Image_Nu mer	Float
	Step_Mode	Integer	Method		
	FS_Numer	Integer	File_Name	string	
Proc_1	File_Name	string	Width	integer	
	Width	integer	Height	integer	
	Height	integer	Image_Number	integer	
	Image_Number	integer	Format	integer	
	Format	integer	BK_Interval	Float	
	BK_Interval	Float	BK1_File_Name	float	
	BK1_File_Name	float			

6. Tagファイルの例

```

[Sample]
Name=Shell
Part=Whole
Status=
Temp=RT
Memo=

[BL_Cond]
Date=2021/07/15
Start_Time=16:14:41
SR_Facility=Lab.
BL=
Energy=140
Mono=Metal filter
TC1_W=3
TC2_W=10
TC3_W=10
TC1_H=2
TC2_H=1
TC3_H=1
End_Time=16:36:19
Ampere=5

[Imager]
Name=Kenvy 2
Mag=5
Exp_T=2000
Camera_Width=2048
Camera_Height=2048
Image_Width=2048
Image_Height=2048
Image_Offset_X=0
Image_Offset_Y=0

[Method]
Method=CT
Pro_Num=1000
Pro_angle=360
Step_Mode=0
Rokdata_File_Name=
FS_Numer=0
    
```

7. SAGA LSにおけるSAKASの導入

SAGA LSでは、マイクロCT計測にSAKASを導入するため、各処理において以下のソフトウェア群を開発した。これにより、100個を超える大量のCTデータでもバッチ処理により、効率的に解析できるようになった。なお、同ソフトウェア群はHPで公開する予定である。



8. まとめ

放射光を利用したマイクロCTや位相イメージング等における全ての条件を統合的に取り扱い、保存できるデータ・カルテシステム「SAKAS」の構築を進めている。SAKASでは、1個のTagファイルとして管理するため、どのような処理がどのような条件で行われたか容易に確認することが出来る。SAKASの仕様、対応したソフトウェアを当センターのHPで公開する予定である。

今後は

- 位相イメージングに対応した処理ソフト (SAKAS_PH) の開発
- SAKASの普及活動
- DICOMに替わる科学技術用3Dデータフォーマット(DICOS; Digital Imaging and Communications in Science Medicine)の提唱

等を進める予定である。

国内放射光施設横断 硬 X 線 XAFS ラウンドロビン実験

瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、妹尾与志木

九州シンクロトロン光研究センター

硬 X 線 XAFS は、試料中の化学状態や局所構造を元素選択的に調べる事が可能であり、学術・産業分野での研究・開発に広く利用されている。硬 X 線 XAFS 測定が可能な BL は、国内でも複数の放射光施設にあり、九州シンクロトロン光研究センターにおいても複数の県有 BL において XAFS 測定が利用に供されている。XAFS 測定が可能なビームライン (BL) は国内に多数存在する一方で、施設や機器構成等が異なる BL で測定した際に「データの互換性」をどのように担保するか、が問題になっている。そのような背景を踏まえ、当センターでは、文部科学省・先端研究基盤共用促進事業 (共用プラットフォーム形成支援プログラム) の光ビームプラットフォーム事業の一環として実施されている国内放射光施設横断硬 X 線 XAFS ラウンドロビン (RR) 実験に参画し、測定データの標準化に関し取り組んできた。本発表では、XAFS 測定が可能な BL (BL07, BL11, BL15) と、比較的高いエネルギー領域で X 線吸収スペクトルの測定が可能な国内の他の 3 施設の硬 X 線 XAFS 測定用ビームライン、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・フォトンファクトリー (PF BL-9A, 12C, PF-AR NW10A), あいちシンクロトロン光センター (AichiSR BL5S1, BL11S2), 高輝度光科学研究センター (SPring-8 BL14B2) との取り組みについて報告する。放射光施設側が主体となって、同じ試料を用いて RR 実験での測定を実施することで、各施設・BL の結果を比較・検討することが可能となり、BL 情報の共有化や測定データの蓄積、XAFS スペクトルの施設間の互換性の評価等が進められた。これら情報はユーザーの利便性向上につながると共に、施設スタッフにとっても BL の高度化に有益な情報となった。このような硬 X 線 XAFS-RR の取組みは、XAFS 測定を主とする BL 以外にも広がりを見せており、情報共有はより幅広いものになるものと期待される。



国内放射光施設横断 硬X線XAFSラウンドロビン実験

瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、妹尾与志木
九州シンクロトン光研究センター



光ビームプラットフォーム



<https://photonbeam.jp>



放射光施設と大型レーザー施設がネットワークを形成し、産学官の皆様による施設のご利用をより一層推進しようとするネットワーク
2016年度(平成28年度)~2020年度

文部科学省・先端研究基盤共用促進事業の5か年の委託事業として、2期目の光ビームプラットフォーム事業を実施してきた。



連携体制

概要

硬X線XAFS

複数の国内放射光施設・ビームライン(BL)で実施可能。
試料中の化学状態や局所構造を元素選択的に調べることが可能。
汎用性の高い分析手法。

課題

施設や機器構成等が異なるBLで得られる測定結果の
「データの互換性」をどのように担保するか。

取り組み

国内放射光施設横断硬X線XAFSラウンドロビン(RR)実験に参画。
(文部科学省・先端研究基盤共用促進事業の
光ビームプラットフォーム事業の一環として実施)

本発表では、当センターの県有BL(BL07, BL11, BL15)と、国内の他の3施設の硬X線XAFS測定用ビームラインとで実施したRR実験の取り組みについて報告する。

HX-XAFS Round robin実験の参加者・関係者(敬称略/順不同)

- SAGA-LS (九州シンクロトン光研究センター)
瀬戸山寛之、馬込栄輔、河本正秀、岡島敏浩(現: AichiSR)、妹尾与志木
- KEK-IMSS-PF
君島堅一、木村正雄、阿部仁、仁谷浩明、武市泰男、丹羽尉博、野村昌治
- AichiSR (科学技術交流財団)、名古屋大学*、スプリングエイトサービス**
上原康、須田耕平(現: 名古屋大学)、池野成裕(現: 大林組)、神岡武文、竹田晋吾**、廣友稔樹**、加藤弘泰**、高濱謙太郎*、竹田美和、渡辺義夫、田淵雅夫*
- SPring-8 / JASRI
渡辺剛、内山智貴(現: 京都大学)、廣沢一郎(現: SAGA-LS)、本間徹生、大淵博宣、佐藤真直
- 立命館大学SRセンター
太田俊明、稲田康宏、片山真祥

※その他にもSAGA-LS BL16(住友電工様)、SPring-8 BL16B2(サンビーム様)など、多くの方々にご協力頂いております。

HX-XAFS RR実験実施の背景：問題意識

硬X線XAFSを測定可能な放射光ビームラインは、国内に複数(多数)存在

複数の施設・BLの横断的な利用の増加

→ 各BLでのデータの情報を比較・把握することが重要

「測定データの互換性」「スペクトルの互換性」「データファイルの互換性、可搬性」

1. ユーザーにとっての目的

* XAFSがメインでない(特に企業)研究者や、
新たなユーザー拡大のためにも重要

2. 施設スタッフにとっての目的

3. データベース構築、データの情報科学処理化、への対応

ラウンドロビン実験の実施

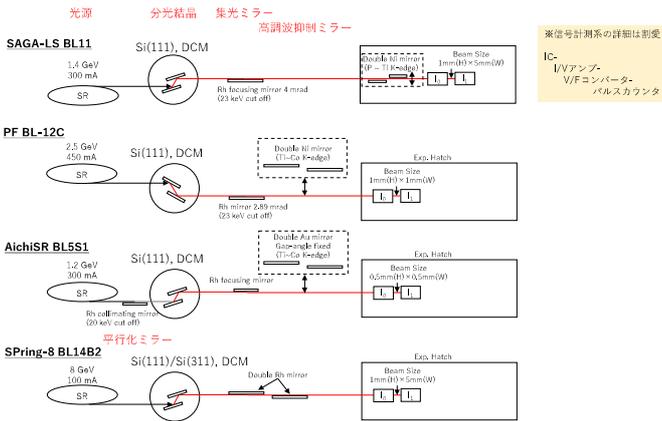
- ・「放射光施設(BL)が主体的」に、「共通標準試料」を「各施設(ビームライン)」で測定しスペクトルを取得する
- ・施設間・BL間の技術的な特徴の認識共有
- ・ユーザーのBL選択を支援する環境(データの提供)

施設間の性能競争が目的ではない

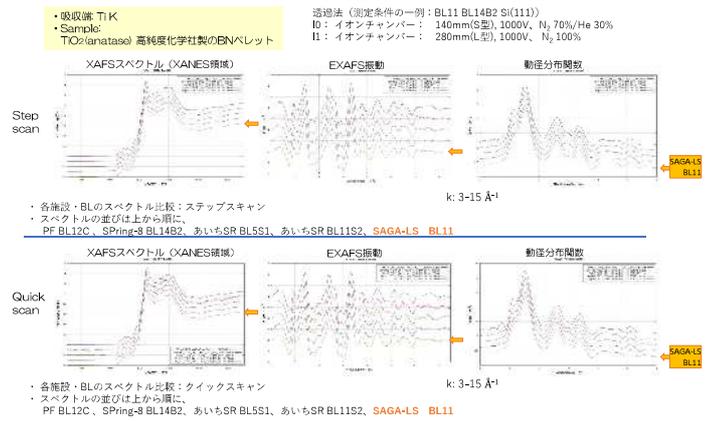
HX-XAFS RRの進め方：段階を踏んだ実施

段階	実験の目的	測定試料	実施BL
Phase 1 施設間の共通性	共通標準試料を用いた測定 ・施設の現状把握 共通事前/施設特有性の把握 ・測定スペクトルの再現性評価 ・スタッフの技術交流	金属箔・酸化物 Ti, TiO ₂ , Cu, CuO, Pt, PbO, Zr, ZrO ₂ など	PF BL-12C, PF-AR NW10A SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1, BL11S2 SAGA-LS BL11, BL07
Phase 2 施設間の差異の認識	微量サンプルの測定 ・仕様(性能)上は、各BL・施設 の測定可能範囲内であるが、差 異が出やすい系を用いて、その 差(特徴)を明確にする	低濃度試料 CuO 1~1000 ppm Cu ₂ O 1~1000 ppm	PF BL-12C, PF-AR NW10A SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1, BL11S2 SAGA-LS BL11, BL07
Phase 3 実材料のデータ標準化	実試料の測定 ・一般公開可能な、実試料の測定	触媒学会 参照触媒	PF BL-12C SPring-8 BL14B2 Aichi-SR BL5S1, BL11S2 SAGA-LS BL11, BL07
Phase 4 その他のHX-XAFS専用BLや、HX-XAFS測定が可能な共用(公開)BL	「HX-XAFSの測定が可能なBL」でのRR実験の実施	Phase1での試料を中心に、 (各BLに向けた試料も 順次追加：柔軟な対応)	PF BL-27B SPring-8 BL16B2 SAGA-LS BL15, BL16

各施設の代表的HX-XAFSのビームラインの構成



取得データの一例：TiO₂ (anatase)



簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT) を用いて解析*。
 Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

第1配位 フィットTING

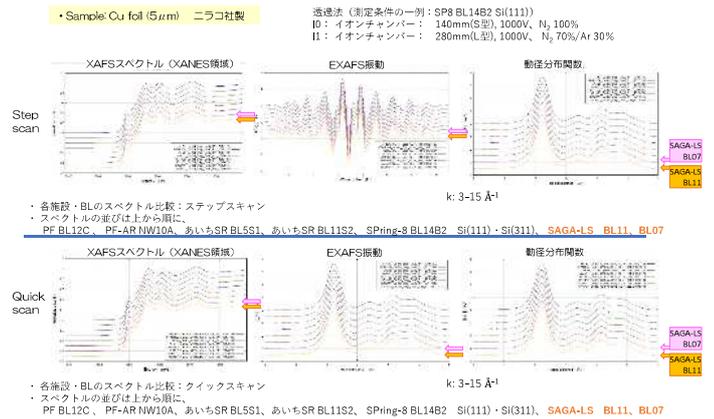
fitting: R空間, R: 1-1.85, k: 3-14
 モデル構造: *Inorg. Mater.*, 1983, **19**, 215.
 (NIMS Atom Work cit: 4295520081-1-2)

memo:
 ※ エネルギーの校正は、Ti箔の測定スペクトルを元に行なった。値(ΔE eV)が異なるのは、各施設でエネルギー校正の方法が異なるためである。
 ※ SPring-8 BL14B2のQuick測定でのXAFS振動スペクトルのS/Nが悪いのはfluxが低いことによるものと考えられる。高エネルギーリングであるSPring-8は、Ti K端付近のfluxは低い(PF BL-12Cの約1/100)。Fluxの違いによるものであるため、Step測定(いずれの施設もInteg. Time = 1 s/step)のように、十分なカウント数があれば他施設と同程度のスペクトルが得られる。

Facility - BL	Mode	S ₀ ²	R-factor
PF BL-12C	Step	0.815	0.0090
	Quick (7ms)	0.848	0.0084
SPring-8 BL14B2	Step	0.842	0.0083
	Quick (15ms)	0.826	0.0052
AichiSR BL551	Step	0.821	0.0043
	Quick (10ms)	0.833	0.0044
AichiSR BL11S2	Step	0.817	0.0039
	Quick (11ms)	0.828	0.0045
SAGA-LS BL11	Step	0.851	0.0064
	Quick (11ms)	0.827	0.0056
SPring-8 BL14B2	Step	0.829	0.0055
	Quick (21ms)	0.822	0.0055
PF BL-12C	Step	0.826	0.0059
	Quick (45ms)	0.826	0.0059

* B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

取得データの一例：Cu foil



簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT) を用いて解析*。
 Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

第1配位 フィットTING

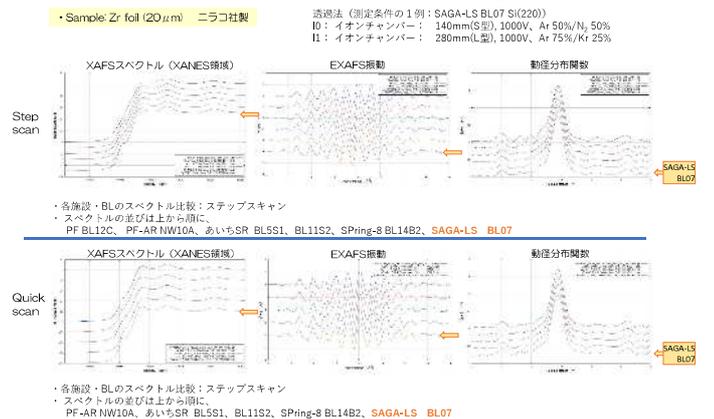
fitting: R空間, R: 1.0-3.0 Å, k: 3-15 Å⁻¹
 モデル構造: *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**, 757.

memo:
 Cuは常温で面心立方格子の結晶を形成し、配位数は12である。表のS₀²は、これに基づいてモデル解析を行った算出した値である。値のばらつきは小さく、異なる測定モード(Step or Quick)や施設・ビームライン間で等しい測定結果が得られると期待できる。

Facility - BL	Mode	S ₀ ²	R-factor
PF BL-12C	Step	0.889	0.00286
	Quick (39ms)	0.887	0.00274
PFAR10A	Step	0.892	0.00296
	Quick (36ms)	0.897	0.00301
SPring-8 BL14B2 Si(111)	Step	0.906	0.00297
	Quick (36ms)	0.902	0.00291
SPring-8 BL14B2 Si(311)	Step	0.897	0.00349
	Quick (50ms)	0.911	0.00314
AichiSR BL551	Step	0.881	0.00366
	Quick (36ms)	0.891	0.00302
AichiSR BL11S2	Step	0.896	0.00293
	Quick (36ms)	0.901	0.00290
SAGA-LS BL11	Step	0.898	0.00318
	Quick (37ms)	0.901	0.00315
SAGA-LS BL07	Step	0.879	0.00257
	Quick (40ms)	0.889	0.00348

* B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

取得データの一例：Zr foil



簡易解析結果の一覧 (第1配位 フィットTING)

ATHENA および ARTEMIS (IFEFFIT) を用いて解析。Fittingに必要な情報は、モデル構造を元にFEFF6を用いて計算した。

第1配位 フィットTING

fitting: R空間, R: 1.5-3.5, k: 3-14.5
モデル構造: J. Appl. Phys., 1956, 27, 1040 (NIMS Atom Work cif: 4295521200-1-2)

Facility - BL	Mode	S _r ²	R-factor
PF-BL-12C	Step	0.887	0.0212
-	-	-	-
PF-AR NW10A	Step	0.932	0.0108
-	Quick (63ms)	0.927	0.0108
SPring-8 BL14B2	Step	0.930	0.0123
-	Quick	0.921	0.0121
AichiSR BL551	Step	0.911	0.0114
-	Quick (38ms)	0.908	0.0120
AichiSR BL11S2	Step	0.917	0.0108
-	Quick (11ms)	0.909	0.0115
SAGA-LS BL07	Step	0.968	0.0093
-	Quick (62ms)	0.968	0.0087

memo

ZrのXAFSのうち、XANES領域に光吸収や蛍光結晶の違いに由来するエネルギー分解能の差が見取れるが、おおむね一致したスペクトルとなっている。Zrの常温における安定相は六方最密充填構造 (HCP) であり、Zrの配位数は12である。上表のS_r²はこれに基づいて、P63/mmc構造をモデルに解析した結果である。値のばらつきは小さく、施設・ビームライン間や異なる測定モード (Step or Quick) で同等な測定結果が得られることを示している。

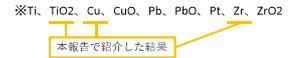
※ B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation 12, 537-541 (2005) doi:10.1107/S0909049505012719

測定データ集作成と配布用DVD作成



収録内容

- RRで取得したデータ
- 代表的な試料のXAFSスペクトルに対して簡易解析した結果



Phase 1 (共通試料の標準測定)のXAFSスペクトルをデータ集として収録。DVDとして配布中。



入手方法はホームページをご参照ください。
<https://photonbeam.jp/>

まとめ

◆ 硬X線ラウンドロビン実験に取り組むことにより、

BL情報の共有化や測定データの蓄積、XAFSスペクトルの施設間の互換性の評価を進めることが出来た。これらはユーザーの利便性向上につながると共に、施設スタッフにとっても有益な情報であり、BLの高度化検討等へ役立つものである。

◆ 新規・既存ユーザーへの、BL選定に資する情報を提供/公開した。

【データの蓄積】

- 他のBLへの広がり
 - SPring-8 BL16B2でのRR実験が実施済み。 → DVD第2版に収録。
 - KEK PF-AR NW10A、BL27B で実施済み。
 - SAGA-LSでも、BL15(主にXRDのBL)、BL16(専用BL:住友電工殿)で2021年1月に実施
- XAFSデータベースへの貢献

謝辞

本研究は、以下の事業にて実施しました。

「文部科学省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業光ビームプラットフォーム」

・BL利用者、BL担当者、テクニカルスタッフ、放射線管理等、多くの関係各位のご協力によって成り立っております。心より深く感謝申し上げます。

・RR実験活動は、組織の垣根を越えて、放射光利用技術の向上、環境整備等に繋がるものと思っております。

今後もBL運用へのご協力を、宜しくお願いいたします。

付録 HX-XAFS RR実験の実施記録 (2016~2020年度)

実施日	施設	ビームライン	モード	実験Phase	測定試料
2016/12/28	PF	BL12C	Phase 2		
2016/12/31	SPring-8	BL14B2	Phase 1		
2016/12/27	AchiSR	BL551	Phase 1	Phase 1 施設間の共通性	金属第1酸化物
2017/01/18	SAGA-LS	BL11	Phase 1	✓ 共通標準試料を用いた測定	Ti, TiO ₂
2017/01/25	AchiSR	BL11S2	Phase 1	✓ 各施設間の試料把握	Cu, CuO,
2017/02/17	AchiSR	BL551	Phase 1	✓ 共通点・差異の把握・共有	Pt
2017/05/13	SAGA-LS	BL07	Phase 1	✓ 測定スペクトルの再現性評価	PbO,
2017/07/04	SPring-8	BL14B2	Phase 1	✓ これらを過ぎたスタッフの技術交流	Zr, ZrO ₂
2017/12/14	SAGA-LS	BL11	Phase 2	Phase 2 施設間の差異	
2017/12/19	PF-AR	NW10A	Phase 1		
2018/01/23	AchiSR	BL551	Phase 2	➢ 施設間の差異の確認	低温試料
2018/01/26	SPring-8	BL14B2	Phase 2		CuO 1~1000ppm
2018/02/22	AchiSR	BL11S2	Phase 2		Cu ₂ O 1~1000ppm
2018/03/19	PF	BL50	Phase 2		
2018/07/15	SPring-8	BL14B2	Phase 2		
2018/07/06	PF-AR	NW10A	Phase 3 (SPring-8)		
2018/07/29	SAGA-LS	BL07	Phase 3	Phase 3 測定対象の一般化	
2018/06/28	PF	BL12C	Phase 3	➢ 実試料のデータ標準化	触媒学会 参照触媒
2018/07/04	SPring-8	BL14B2	Phase 3		
2018/07/23	AchiSR	BL551	Phase 3		
2018/07/24	AchiSR	BL11S2	Phase 3		
2018/11/30	PF-AR	NW10A	Phase 3 (SPring-8)		
2019/12/24	SAGA-LS	BL11	Phase 4	Phase 4 共用HX-XAFS BL以外への展開	
2019/07/02	SPring-8	BL14B2	Phase 4	➢ 実験内容はPhase 1と同等	
2019/11/14	PF	BL27B	Phase 4		
2019/11/15	SAGA-LS	BL11	Phase 4		
2019/12/21	SAGA-LS	BL16	Phase 4		
2019/12/26	SAGA-LS	BL07	Phase 4		

ワイドビームを使った X 線 CT イメージングのデモンストレーション

石地耕太朗, 米山明男

九州シンクロトロン光研究センター

X 線イメージング技術が近年進歩しており、SAGA-LS の BL07 で X 線 CT イメージング実験が行われている。BL07 は高エネルギー・高強度で、X 線 CT イメージングに適している。しかし、ビーム幅は 20 mm で試料サイズに限られる。一方、強度・エネルギーは不利だが、BL09 の単色ビーム幅は 130 mm と広い。今回、BL09 のワイドビームを利用し、大きいサイズの試料の X 線 CT イメージングのデモンストレーションを行った。

BL09 のワイドビームを使って、プラスチック製スプレーノズル(直径 35 mm の円筒状)の X 線 CT イメージング実験を行った。エネルギー 15 keV で、試料を 0.5°刻みで回転させた。各透過像をフラットパネル検出器(受光面 50 × 50 mm², 画素 0.05 mm)で収集し、得られた画像に対し Filtered Back Projection (FBP)法で再構成処理を行った。図 1 に 3 次元構成した断面像を示す。(a)~(e)は下から上へ試料内部の断面構造変化を捉えている。たとえば、点線部のドーナツ状の穴は、(a), (b)で 3 mm 径だが、(c), (d), (e)では 4.5 mm 径であった。(c)より上では穴が広がっていることが分かる。これを外観から判別することは難しい。BL09 のワイドビームを使えば大きい試料の X 線 CT イメージングは有効であると言える。

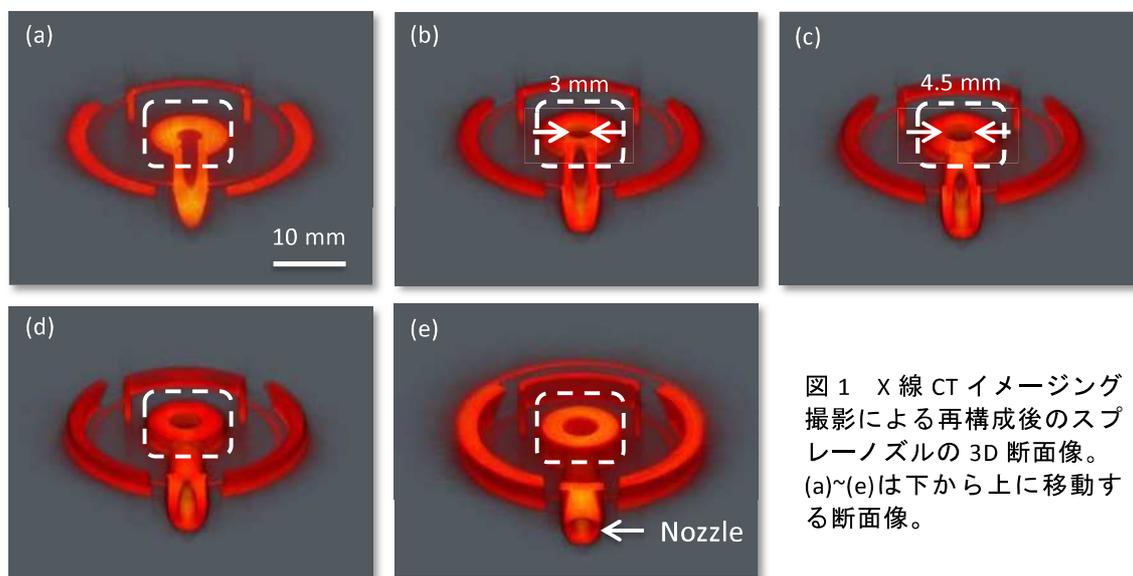


図 1 X 線 CT イメージング撮影による再構成後のスプレーノズルの 3D 断面像。(a)~(e)は下から上に移動する断面像。



ワイドビームを使った X線CTイメージングのデモンストレーション

石地耕太郎, 米山明男
九州シンクロトロン光研究センター

はじめに

SAGA-LSのBL07でX線CTイメージング実験が行われている[1]。BL07は高エネルギー・高強度のビームラインで、X線CTイメージングに適している。しかし、ビーム幅は20 mmで試料サイズに限られる。一方、BL09のビーム幅は130 mmと広い。そこで、BL09の幅広ビームを使ってX線CTイメージングのデモンストレーションを行った。

実験

- 試料: プラスチック製スプレーノズル (図1)
- ビーム: 6 x 130 mm²サイズ、15 keV単色光
- 検出器: フラットパネルセンサー(FP: C9728DK-10)、受光面50 x 50 mm²、画素0.05 mm
- 試料を0.5度ずつ回転させ、透過後のビームを検出器で収集。専用プログラム(図2)を用いて、2秒撮影で360度回転させた(図3)。



図1 試料(プラスチック製スプレーノズル)

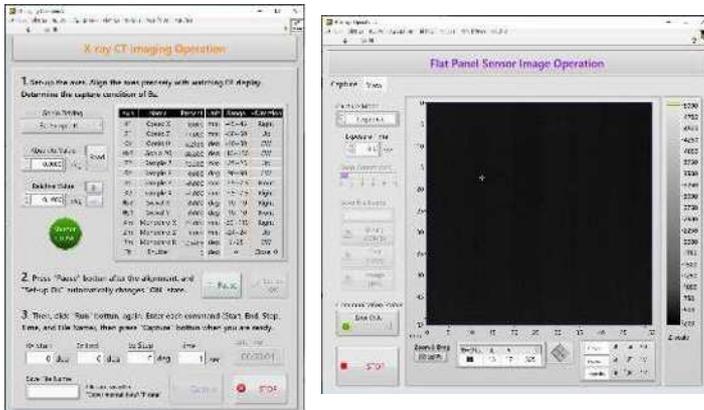


図2 X線CTイメージング専用プログラム。(a)操作プログラム,(b)FP像プログラム。

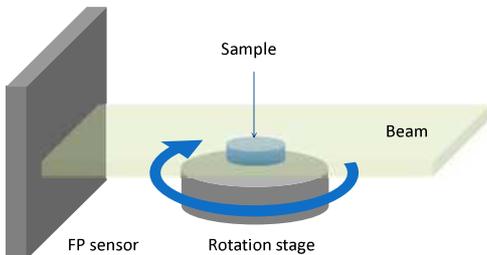


図3 X線CTイメージング実験配置のイラスト

結果

- 実験後、画像の再構築処理。720枚の試料透過像をZ軸方向(矢印)からの像にFiltered Back Projection (FBP)法[2]で再構成。
- 再構成後、Z軸からのスライス画像を立体的に構築。

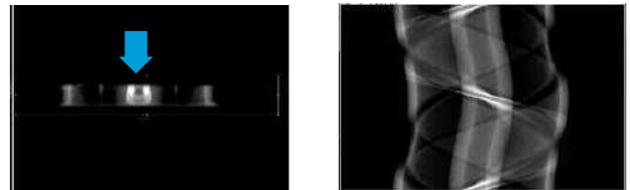


図4 (a)試料透過像 (b)Z軸から見た再構成像

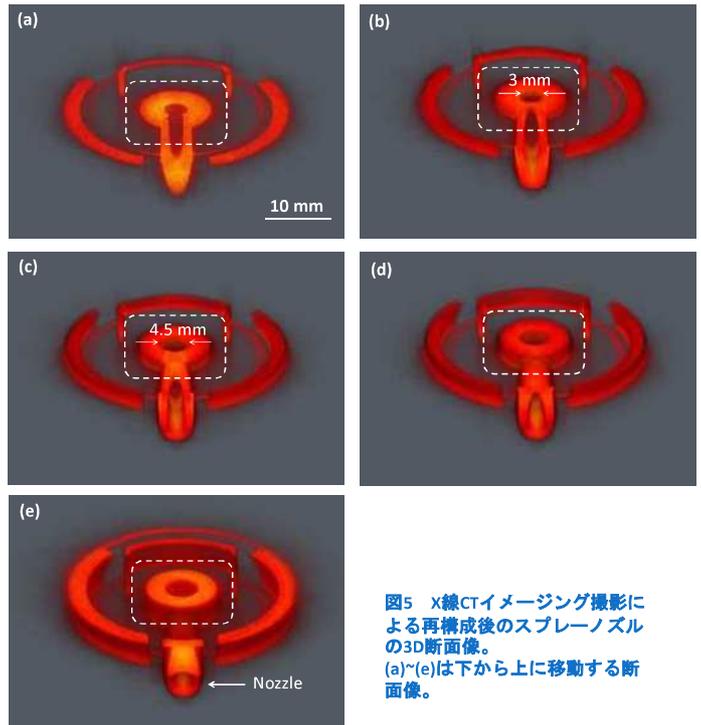


図5 X線CTイメージング撮影による再構成後のスプレーノズルの3D断面像。(a)~(e)は下から上に移動する断面像。

- (a)~(e)において、試料内部の断面構造の変化が分かる。
- 点線部の円筒にドーナツ状の穴が開いているが、(a), (b)では3 mm径、(c), (d), (e)で4.5 mm径となった。
- 穴の大きさの変化は外観からは分からない。X線CTイメージングが有効と言える。

まとめ

BL09のワイドビームを使ってXCTイメージングのデモンストレーションを行った。

- 大きな試料でもワイドビームを使えば、解像は粗くとも、内部構造の形状を非破壊で捉えることが可能。
- BL09のワイドビームの特徴を生かした大きな試料のXCTイメージング観察、ということでBL07の実験と切り分けできる。
- 縦横のバランスが悪く、縦幅拡大が課題。Si非対称結晶によるビーム縦幅拡大の検討が必要。

[参考文献]

[1] 米山明男, "SAGA Light Sourceにおける放射光を用いた先端イメージング", 第15回研究成果報告会 (2021). [2] 渋谷幸喜他, 日本診療放射線技師会誌, 67 (2020) 20.

光源加速器の 2020 年度の状況

江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫

SAGA-LS 加速器グループ

SAGA-LS の加速器は、シンクロトロン光光源となる周長 75.6m の電子蓄積リングとこれにビームを入射するリニアックから構成されている。低エネルギー入射方式を採用しており、リニアックで電子を 0.257GeV に加速後蓄積リングに入射し、蓄積リング内で軌道を保ったまま 1.4GeV に加速する。光源としては偏向磁石と挿入光源が運用されている。挿入光源の内訳は、APPLE-II 型アンジュレータ LS3U (佐賀県)、プレーナ型アンジュレータ LS4U (佐賀大)、ハイブリッド型 3 極超伝導ウィグラー LS2W (佐賀県)、LS5W (住友電工) である。ユーザー運転における蓄積開始電流は 300mA でビーム寿命×電流値 ($i\tau$ 積) は 1500mAh 程度である。1 週間の基本運転パターンは、月曜マシンスタディ、火曜～金曜ユーザー運転 (火 2 回入射、水～金 1 回入射) である。土日祝日は原則運転休止日である。1 日の運転時間は、2 回入射日 9.5 時間、1 回入射日 11 時間である。本年度のユーザー運転実施時間は 1704 時間であった。

本年度、加速器が要因となったユーザー運転アボートは総計 86.7 時間で、年間アボート率 (アボート時間/ユーザー運転実施時間) は 5.1% であった。前年度 (4.3%) に比べ増加した。アボート率は 2009 年度に極小値 (0.2%) となって以降、年度ごとに変動しつつ平均的には増大傾向にある。本年度の加速器が要因となったアボート時間の内わけは、蓄積リング RF 系故障 68.7 時間、加速器冷却系故障 11 時間、計画外停電 5.7 時間、超伝導ウィグラー制御故障 1.3 時間であった。特に大きなアボートとなったのが蓄積リング RF 系の高圧電源故障で、高圧電源の保護連動動作が突然発生し高圧電源が停止するトラブルであった。開所から 15 年が経過し加速器の重要設備の経年劣化が様々な形で進行していると考えている。重要設備の老朽化対策、更新がますます重要な課題となっている。

光源加速器の2020年度の状況



江田茂、岩崎能尊、高林雄一、金安達夫・SAGA-LS加速器グループ

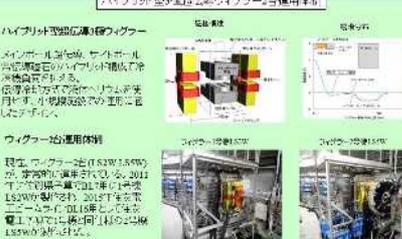
加速器の概要と現状

SAGA-LSの加速器は、シンクロトロン光源となる周長75.6mの電子蓄積リングとこれにビームを注入するリニアックから構成されている。低エネルギー入射方式を採用しており、リニアックで電子を0.257GeVに加速後蓄積リングに入射し、蓄積リング内で軌道を保ったまま1.4GeVに加速する。光源としては偏向磁石と挿入光源が運用されている。挿入光源の内訳は、APPLE-IIアンジュレータLS3U(佐賀県)、プラナーアンジュレータLS4U(佐賀大)、ハイブリッド型3極超伝導ウイグラーLS2W(佐賀県)、LS5W(住友電工)である。蓄積リングは蓄積開始電流300mAでビーム寿命×電流値($i\tau$ 積)は1500mAh程度である。週の基本運転パターンは、月曜マシンステディ、火～金ユーザー運転(火2回入射、水～金1回入射)。原則土日祝日は運転休止日である。1日の運転時間は、2回入射日9.5時間、1回入射日11時間である。本年度のユーザー運転時間は1704時間であった。

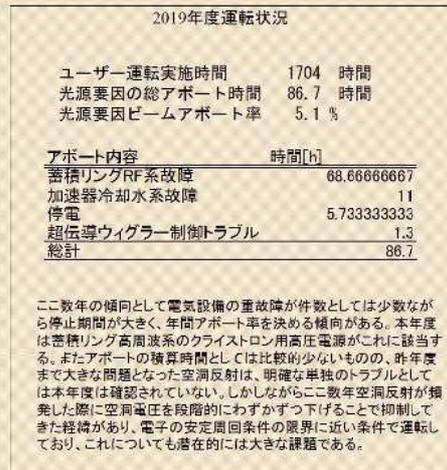
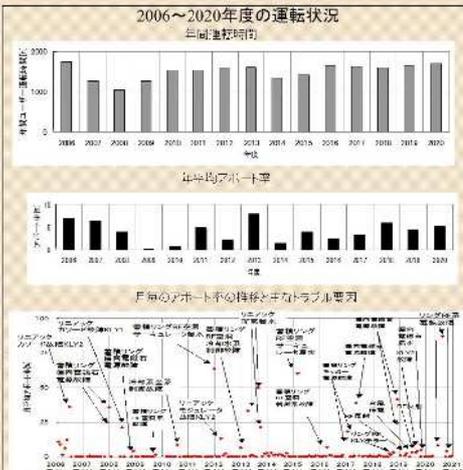
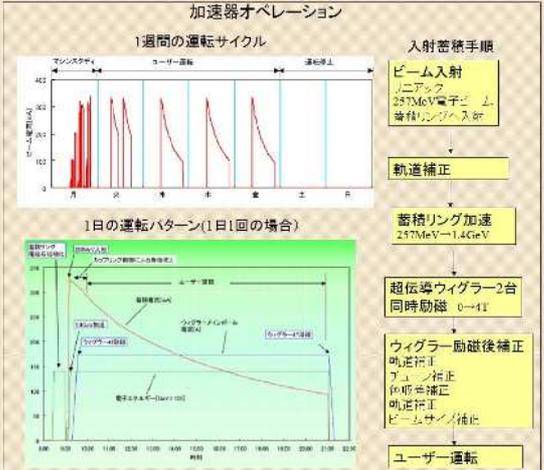
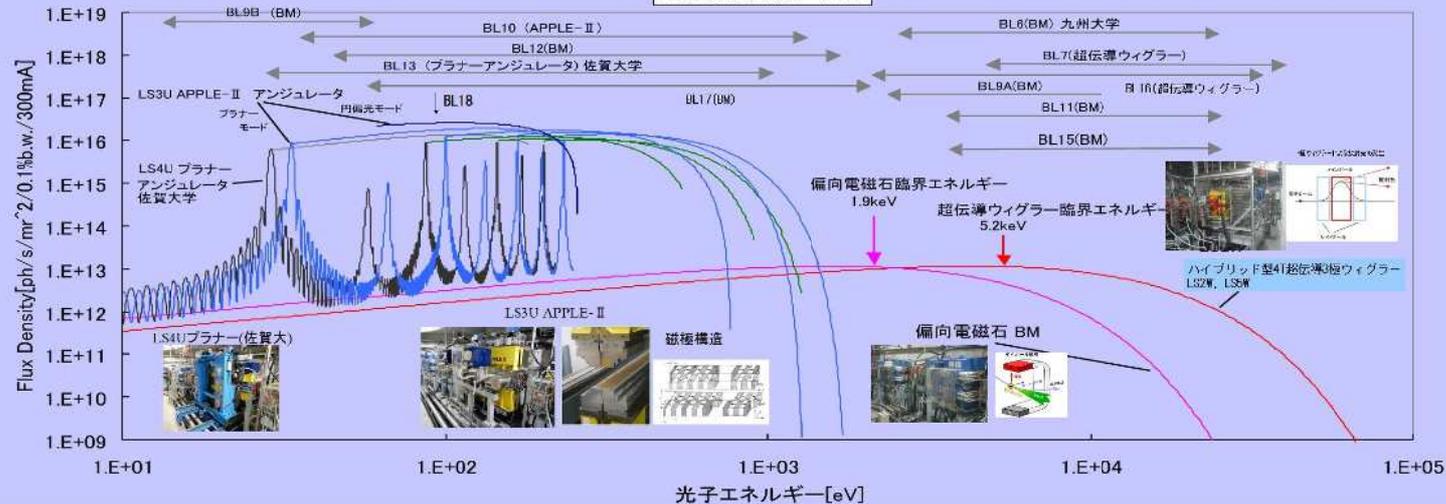
本年度、加速器が要因となったユーザー運転アポルトは総計86.7時間で、年間アポルト率(アポルト時間/ユーザー運転実施時間)は5.1%であった。前年度(4.3%)に比べ増加した。アポルト率は2009年度に極小値(0.2%)となっており、年度ごとに変動しつつ平均的には増大傾向にある。本年度のアポルトの内わけは蓄積リングRF系68.7時間、加速器冷却系故障11時間、受電系統停電5.7時間、超伝導ウイグラー故障1.3時間であった。特に大きなアポルトとなったのが蓄積リングRF系の高圧電源故障で、その主な故障内容は高圧電源の保護連動動作が突然発生し高圧電源が停止するトラブルであった。開所から15年が経過し加速器の重要設備の経年劣化が様々な形で進行していると考えている。重要設備の老朽化対策、更新がますます重要な課題となっている。

光源加速器

加速器はシンクロトロン光源となる蓄積リングとこれに電子ビームを注入するためのリニアックからなる。電子ビームはリニアックで目標エネルギーの約1/5(0.257GeV)まで加速され、蓄積リングに入射され、蓄積リングで目標エネルギー(1.4GeV)まで加速される。



SAGA-LS 光源スペクトル



ランプアップ時ビームロスの低減とランプアップ高速化

岩崎 能尊

SAGA-LS

(本文)

背景:ユーザー運転時において入射エネルギーから 1.4GeV までのランプアップ(加速)の際に 10mA~30mA 程度のビームロスが発生し、1.4GeV 到達時に所定の蓄積ビーム電流に達しないケースがあった。ビームロスはほぼランプアップ開始直後に発生していた。

目的:ビームロスの要因を特定し、ビームロスを低減する。また、ランプアップ所要時間を短縮することにより、より安定した加速器の運転を行う。

実験手法:PXI システムによる電磁石電源、ビーム位置、ビーム電流およびビームプロファイルの高速観測と分析を行う。

実験結果:ランプアップ開始直後に 6 極電磁石電源に想定を超える出力の増大が見られた。また、ビームロス時において、垂直方向ビームサイズが増大するケースが見られた。6 極電磁石電源の制御プログラムの改修および 4 極電磁石電源出力パターンの調整を行うことにより、垂直方向ビームサイズが増大が抑制されビームロスが低減された。また、ランプアップ所要時間を 4 分半から 3 分に短縮した。

まとめ及び考察:ランプアップ開始直後のビームロスの要因を特定するために、PXI システムによる電磁石電源、ビーム位置、ビーム電流およびビームプロファイルの高速観測を行った。観測の結果、6 極電磁石電源の想定外の出力増大と垂直方向ビームサイズが増大が見つかった。これらを抑制することによりビームロスが低減された。また、ランプアップ所要時間が短縮された。しかしながら、ビームロスには垂直方向ビームサイズ増大と因果関係が必ずしも明確でないケースもあった。更なる要因特定のため、ビーム進行方向の運動を観測するためのシステム構築を行う。

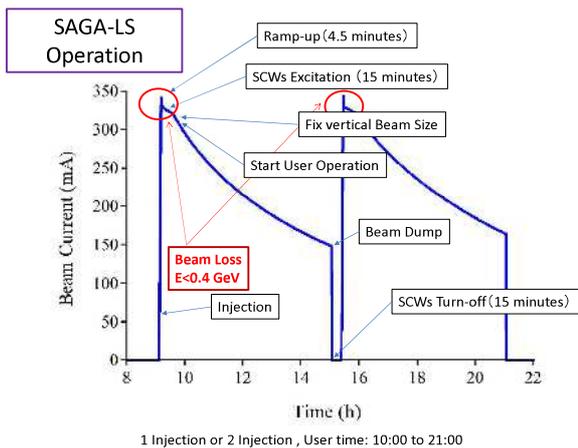
ランプアップ時ビームロスの低減と ランプアップ高速化

第15回研究成果報告会
加速器グループ 岩崎 能尊

Outline

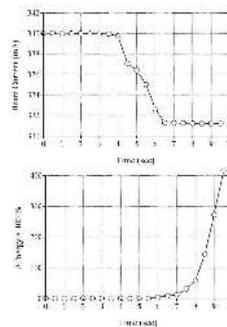
- Introduction
ランプアップ時のビームロス ーどのような問題に取り組むのか？ー
- Method
PXIによる観測システムの拡張
- Result
ビームプロファイル形状の変化と他のパラメーターの同時観測結果
- Summary
これまでに得られた知見のまとめ
- 今後の予定

2



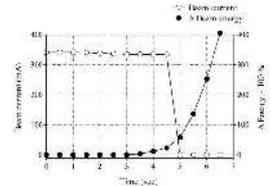
3

加速直後に発生する不連続なビームロス



加速直後に10mAロスしたケース

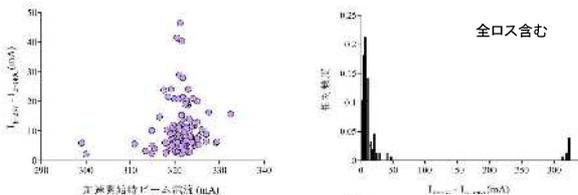
- ・ある蓄積ビーム電流以上で発生 ($I > 200\text{mA}$)
- ・加速直後に発生する ($E < 0.4\text{ GeV}$)
- ・ビームロス量にはバラつきがある ($\Delta I \sim 10\text{mA}$) 全ロスする場合もある



全ロスしたケース

4

2018年11月15日から2019年7月12日にかけてのユーザー運転(320mAランプアップ)



ランプアップ回数: 155回

全ロス: 10回
平均ビームロス量*(全ロス含む): 31.8 mA
平均ビームロス量*(全ロス含まない): 11.8 mA

*ランプアップ開始ビーム電流1.4GeV到達時ビーム電流(ナチュラルな減衰 $\sim 2\text{mA}$ 程度を含む)

5

ランプアップ開始直後のビームロス要因の特定と対策

目的:

- ・ビームロスの要因を特定し、対策することで更なる加速器運転の安定化を目指す。
- ・ランプアップに要する時間を縮小し、加速器運転のパフォーマンスを向上する。

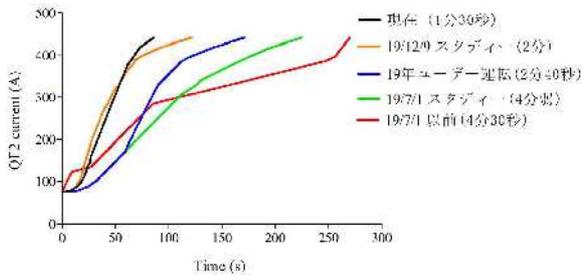
方法:

PXIを用いた速い計測系の整備により、ビームロスの要因を特定し対策を行う。



6

ランプアップ速度の向上



- ・ランプアップ直後：4極および6極の微調整
 - ・ランプアップ途中：電源の許容される励磁速度内で速度向上
- ⇒ランプアップ所要時間の短縮
しかし、20mA程度のビームロスが発生することがある。

7

方法：ビームロスのメカニズムを解明するため、新規PXIシステムにてビームプロファイルを観測

ビーム位置モニタ(BPM)ではビームの重心位置情報しかわからない
入射不調時の要因解明にも使える

- ・審判リング室内→電源室CCDカメラビデオ信号ケーブルの敷設 (高林氏協力)
- ・審判リング室内で既存ケーブルより分岐
電源室BNC取り合いポートより電源室PXI置き場まで延長
- ・電源室→制御室 専用LANケーブルの敷設 (SES委託)
既存の制御LANの負荷にならないように、専用線を新設 (ノイズシールドタイプ)
- ・アナログ・デジタル変換モジュール (ACLD400) 用カメラファール作成 (N1協力)
PXI-1435(Frame Grabber)にCameraLink信号を取り込むためのカメラファール
- ・ビーム電流、偏向電磁石電源出力のPXIへの取り込み
1kHzローパスフィルタ付きADC
他の物理用とビームプロファイルの同時観測。
- ・ノイズ対策
ノイズにより計測が途中で停止。PXI(LabVIEW RT)で稼働させているため、VIのエラークリアでは単純に対処できない。
ノイズは電源室内のビデオ信号部に発生していることが判明。
→インラインノイズフィルターによりカット

・画像収録アプリケーション製作
ビームプロファイルのデジタル常時表示および記録が可能となった。直後のサンプリングそのものは60Hz以上で可能 (入力ソースに依存)。しかし、データをリアルタイムにHDDに保存するとサンプリングレートが10Hz程度に低下。ビームプロファイル画像はビーム電流、偏向電磁石電源出力と同時に計測可能。記録した画像のファイル名に自動的にタイムスタンプ、ビーム電流および偏向電磁石出力を記録。

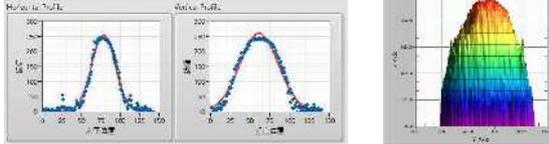
8

画像処理

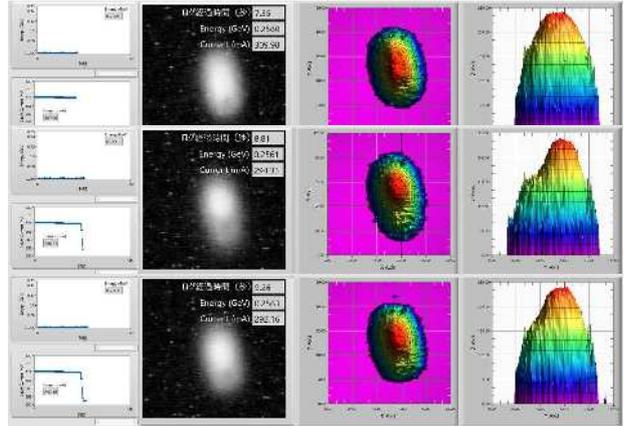
- ・ビットマップ画像を数値データに変換



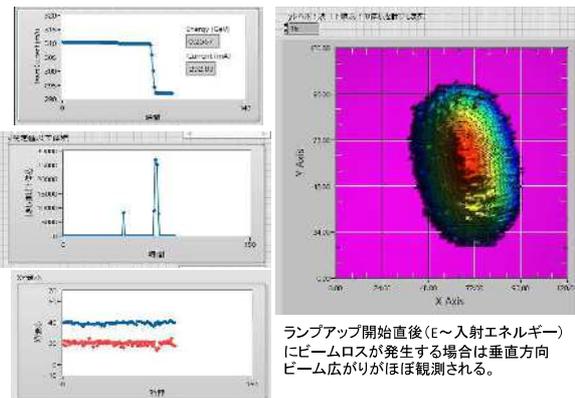
- ・ノイズ除去
- ・強度の等高線処理
- ・3D表示
- ・数値処理
ビームサイズ、重心位置、最大・最小値演算など
ただし、絶対値の評価は難しい



ランプアップ開始直後のビームロス (2021/2/8 4~20mAロス)

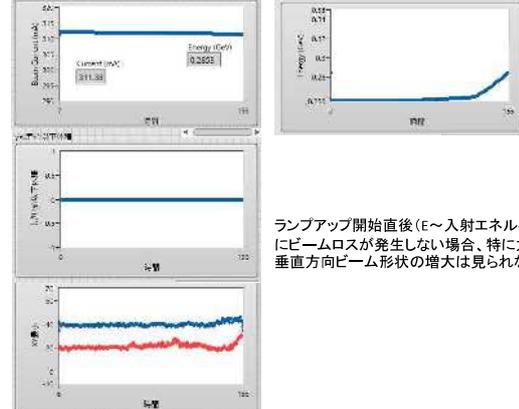


ランプアップ開始直後のビームロス (2021/2/8 4~20mAロス)



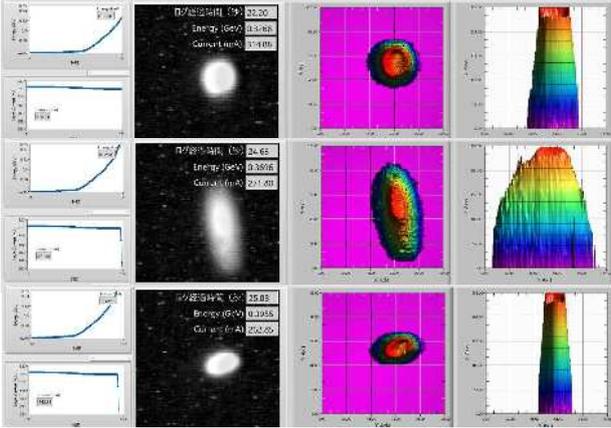
11

ランプアップ開始直後にビームロスが発生しないケース (2021/3/30)

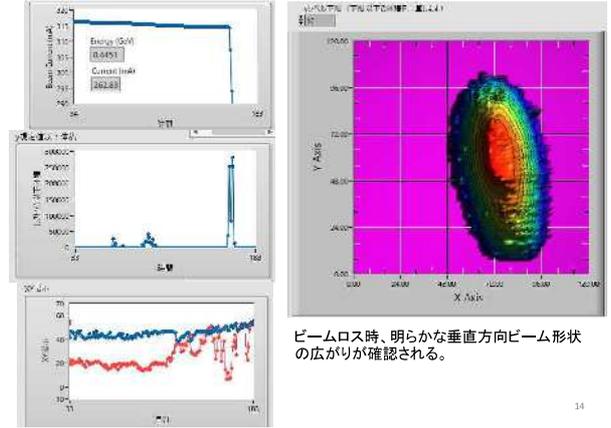


12

ランプアップ開始しばらくしてのビームロス (2021/3/1 50mAロス E~360 MeV)



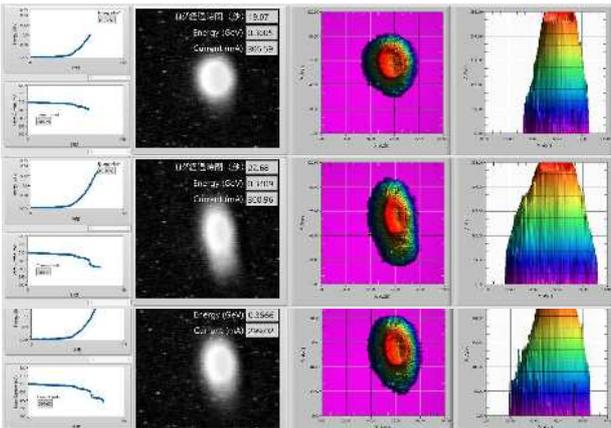
ランプアップ開始しばらくしてのビームロス (2021/3/1 50mAロス E~360 MeV)



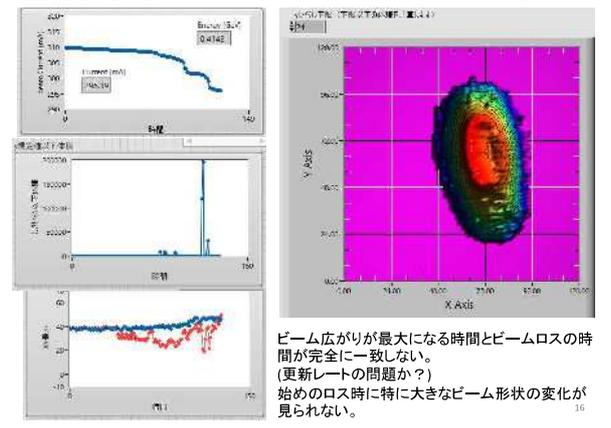
ビームロス時、明らかな垂直方向ビーム形状の広がりが確認される。

14

相関が不明瞭 (2021/2/16 2段階ビーム20mAロス E~340 MeV)



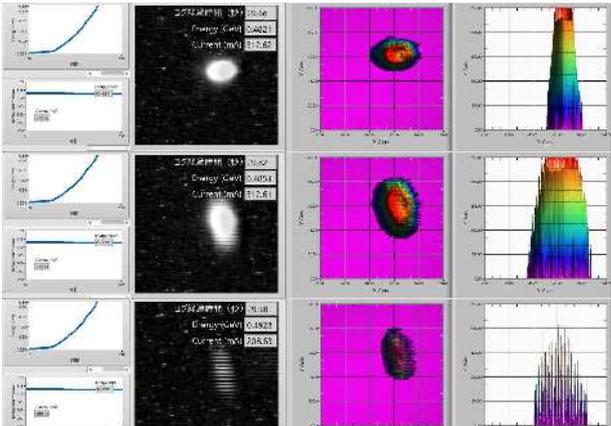
相関が不明瞭 (2021/2/16 2段階ビーム20mAロス E~340 MeV)



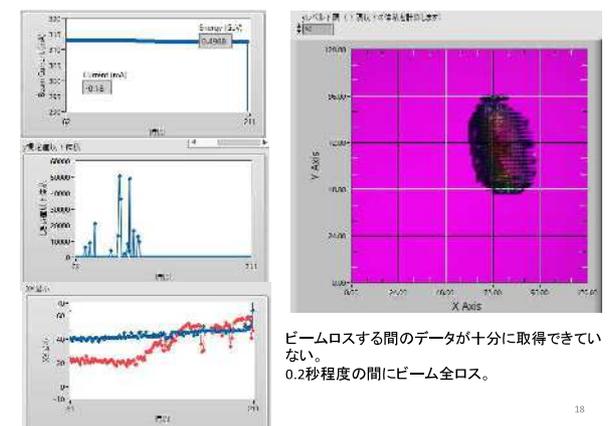
ビーム広がり最大になる時間とビームロスの時間が完全に一致しない。
(更新レートの問題か?)
始めのロス時に特に大きなビーム形状の変化が見られない。

15

瞬間的ビームロス (2021/3/30 全ロス E~490 MeV)



瞬間的ビームロス (2021/3/30 全ロス E~477 MeV)



ビームロスする間のデータが十分に取得できていない。
0.2秒程度の間にビーム全ロス。

16

想定されるビームロス要因

あるレベル以上に垂直方向ビームが広がったときにビームロスが発生するように見える。

⇒アクセプタンスを超えた電子が損失する。

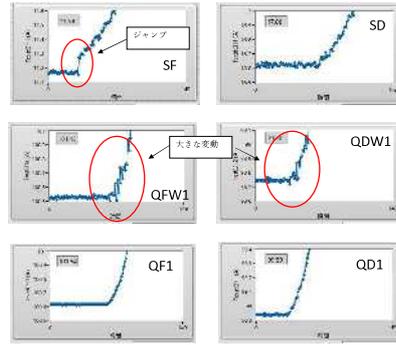
ビーム形状がオペレーション毎に変化する要因

- ・チューン ⇒ QFW1, QDW1その他4極電源出力の再現性
- ・クロマチシティ ⇒ 6極電源出力の問題
- ・カップリング ⇒ 入射時からE~300MeV程度まで出力ゼロ
- ・ビーム位置 ⇒ 入射時からE~300MeV程度までST一定値
- ・真空度 (イオントラッピング、クリアリング電圧)
- ・インピーダンス
- ・その他ビーム不安定性

⇒新PXIシステム (1kHzローパス搭載) にて主要電源出力の再調査

19

ランプアップ直後の電源出力の測定

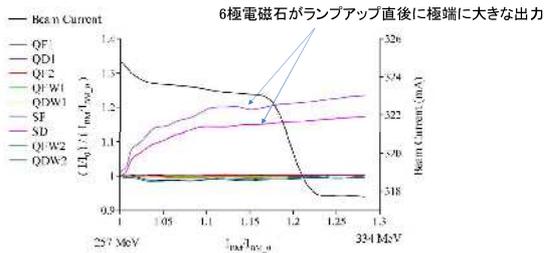


*グラフの時間は実時間の10倍

SF電源にランプアップ直後のジャンプ、QFW1, QDW1に大きな変動
 その他主要電源 (QFW2, QDW2) の計測およびビームロスとの関係を調査中。

20

6極電磁石電源のランプアップ時出力



21

その他のビームロス要因

必ずしも垂直方向へのビーム形状の増大とビームロスの関係が明瞭でないケースもある。

- ・観測システム上の問題

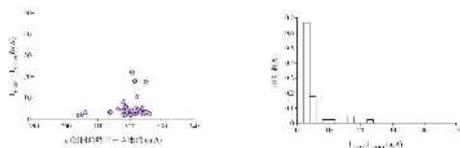
現在の画像保存レート: 10 Hz

入射エネルギーにおけるダンピングタイム~1sなので、入射エネルギーでのビーム形状の変化はほぼ捉えられる。
 しかし、エネルギーが増大すると現状のシステムでは十分に変化を捉えられない。

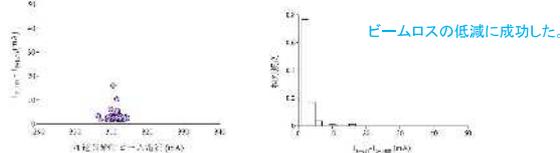
- ・ビーム進行方向の不安定性

22

2019年7月17日から2019年11月14日にかけてのユーザー運転(320mAランプアップ 3分)



ランプアップ回数: 45回
 全ロス: 0回
 平均ビームロス量*: 4.6 mA
 2019年11月15日から2020年3月27日にかけてのユーザー運転(310mAランプアップ 3分)



ランプアップ回数: 81回
 全ロス: 0回
 平均ビームロス量*: 2.9 mA *ランプアップ開始ビーム電流: 1.46eV到達時ビーム電流(ナチュラルな減衰~2mA程度を含む)

23

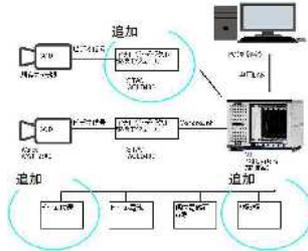
まとめ

- ランプアップ直後のビームロス要因を特性するためにビームプロファイルのデジタルモニタシステムを構築した。
- 6極電磁石電源のランプアップ制御を改修した。
- ビームロスが発生するケースにおいて、垂直方向ビーム形状の増大が見られた。
- ランプアップ開始直後にビームロスが発生する場合はほぼ全てのケースで垂直方向ビーム形状の増大が見られる。
- 垂直方向ビーム形状増大の要因として、主要電源の想定外の出力異常が考えられたため、新しいPXIシステム (1kHzローパスADC) にて波形を観測した。
- SF電源のランプアップ直後のステップライクな増大、QFW1電源、QDW1電源の不安定性が確認された。
- QFW2電源、QDW2電源その他の電源の応答や、ビームロスとの関係性について現在スタディーを継続している。
- ランプアップの所要時間を4分半から3分に短縮した。また、ビームロスが低減された。

24

今後の予定

- 制御プログラムのアルゴリズム改善により、60Hz(カメラ仕様)程度までの保存レートを目指す
- 主要電源の波形確認とビームロスの関係性調査の継続
- ADCチャンネル追加(全ての主要電源、ビーム位置を同時観測)
- ビーム進行方向の影響の調査(シンクロトロン振動、パンチ長など)
- 想定外の応答が見られた電源については、今後電源メーカーと協議して調査および対策を協議
- 常時監視システムとして整備



25

パラメトリック X 線の観測に向けたイメージングプレートの性能評価

高林雄一

九州シンクロトロン光研究センター

相対論的な荷電粒子が結晶に入射した際、ブラッグ条件を満たす方向に X 線が生成されることが知られており、この放射現象はパラメトリック X 線 (parametric X-ray radiation: PXR) と呼ばれている。本研究では、PXR をビーム診断技術[1-4]に応用することを目的とし、FUJIFILM のイメージングプレート (BAS-SR) とイメージングプレートリーダー (BAS2500) を用いて PXR の角度分布の測定を行ってきたが、最近、そのイメージングプレートリーダーの代わりに、新しいイメージングプレートリーダー (Baker Hughes CRxVision) が導入された。そこで、本研究では、PXR の角度分布測定に向けて、新イメージングプレート (IPU, IPS, IPC2 の 3 種類) の性能評価を行うことを目的とする。

実験は、九州シンクロトロン光研究センターのリニアックからの 255 MeV 電子ビームを厚さ 20 μm の Si 結晶に入射させた際に生成される PXR を利用して行った。Si 結晶は真空チェンバー内に設置された 2 軸回転ゴニオメーターにインストールし、32.2°方向に生成される PXR を厚さ 250 μm のベリリウム窓を通して大気中へと取り出した。回折面として(220)面を用いたので、ブラッグエネルギーは 11.6 keV と計算される。結晶から 1 m 離れた位置に 3 種類のイメージングプレートを設置し、PXR の角度分布の測定を行った。実験の結果、3 種類のイメージングプレートの中で 1 番感度が高かったのは IPC2 タイプ、2 番目は IPS タイプ、3 番目は IPU タイプであった。一方、S/N 比が 1 番高かったのは IPU タイプ、2 番目は IPS タイプ、3 番目は IPC2 タイプであることがわかった。これらの結果はイメージングプレートのカタログ性能と一致していた。これらの結果を踏まえ、今後、実験条件に応じてイメージングプレートを使い分け、PXR の角度分布の測定を行っていく予定である。

参考文献

- [1] Y. Takabayashi, Phys. Lett. A **376**, 2408 (2012).
- [2] Y. Takabayashi, K. Sumitani, Phys. Lett. A **377**, 2577 (2013).
- [3] Yu. A. Goponov, S. A. Laktionova, R. A. Shatokhin, M. A. Sidnin, K. Sumitani, Y. Takabayashi, I. E. Vnukov, Phys. Rev. Accel. Beams **22**, 082803 (2019).
- [4] Yu. A. Goponov, R. A. Shatokhin, K. Sumitani, Y. Takabayashi, I. E. Vnukov, Nucl. Instrum. Methods A **996**, 165132 (2021).

パラメトリックX線の観測に向けたイメージングプレートの性能評価

高林 雄一

九州シンクロトロン光研究センター

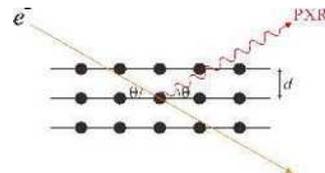
背景・目的

従来、リニアックの電子ビームの高精度プロファイルモニターとして、可視遷移放射 (optical transition radiation: OTR) が用いられてきたが、X線自由電子レーザー用リニアックのように、パンチ長が極端に短い場合、OTRがコヒーレントになり、ビームのプロファイル測定に利用できないことが判明した。コヒーレントになることを防ぐには、より波長の短い光を利用する必要がある。そこで、本研究では、パラメトリックX線 (parametric X-ray radiation: PXR) の利用を提案し、その原理の検証実験を行ってきた。

PXRとは、相対論的な荷電粒子が結晶に入射した際、ブラッグ条件を満たす方向にX線が放射される現象である。電子のまわっている疑似的光子が結晶によって回折される現象と解釈することができる。本研究では、PXRをビーム診断技術[1-4]に応用することを目的とし、FUJIFILMのイメージングプレート (BAS-SR) とイメージングプレートリーダー (BAS2500) を用いてPXRの角度分布の測定を行ってきたが、最近、そのイメージングプレートリーダーの代わりに、新しいイメージングプレートリーダー (Baker Hughes CRxVision) が導入された。そこで、本研究では、PXRの観測に向けて、新イメージングプレート (IPU, IPS, IPC2の3種類) の性能評価を行うことを目的とする。

- [1] Y. Takabayashi, Phys. Lett. A **376**, 2408 (2012).
- [2] Y. Takabayashi, K. Sumitani, Phys. Lett. A **377**, 2577 (2013).
- [3] Yu. A. Goponov, S. A. Laktionova, R. A. Shatkhin, M. A. Sidrin, K. Sumitani, Y. Takabayashi, I. E. Vnukov, Phys. Rev. Accel. Beams **22**, 082803 (2019).
- [4] Yu. A. Goponov, R. A. Shatkhin, K. Sumitani, Y. Takabayashi, I. E. Vnukov, Nucl. Instrum. Methods A **996**, 165132 (2021).

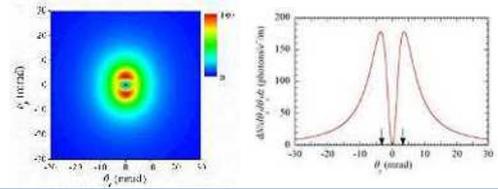
パラメトリックX線 (PXR)



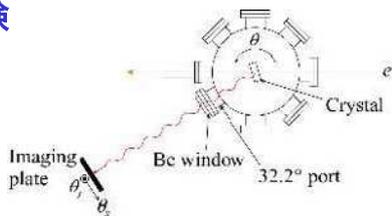
電子のまわっている疑似的光子が結晶によって回折される現象

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

PXRの角度分布



実験



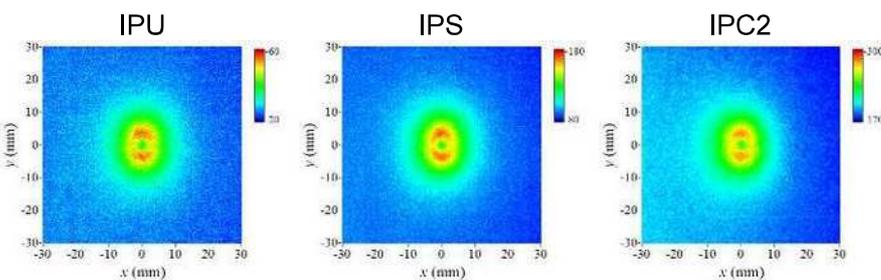
電子ビーム	エネルギー: 255 MeV, 平均電流: 7 nA ビームの大きさ: $\sigma_x \approx 0.3$ mm, $\sigma_y \approx 1.3$ mm ビームの角度ひろがり: $\sigma_x \approx 0.1$ mrad, $\sigma_y \approx 0.1$ mrad
標的	20 μ m厚シリコン単結晶 回折面: (220) ブラッグエネルギー: 11.6 keV
イメージングプレート	Baker Hughes IPU, IPS, IPC2

イメージングプレート
BaFBr:Eu²⁺
250 mm × 200 mm

イメージングプレートリーダー
Baker Hughes CRxVision



実験結果



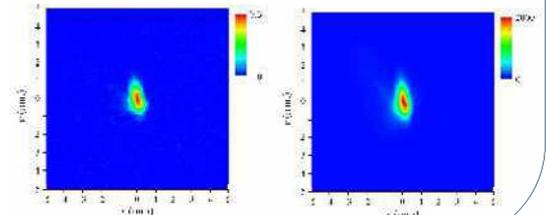
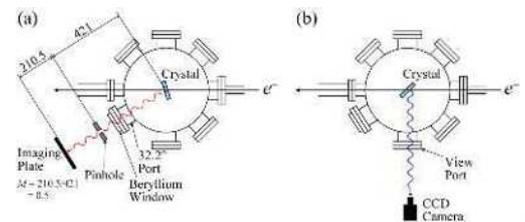
	IPU	IPS	IPC2
ピーク強度	60	180	300
バックグラウンド強度	20	80	170
PXRピーク強度 = ピーク強度 - バックグラウンド強度	60 - 20 = 40	180 - 80 = 100	300 - 170 = 130
規格化PXRピーク強度	1に規格化	2.5	3.3
S/N比	40/20 = 2.0	100/80 = 1.3	130/170 = 0.76

ビーム診断技術への応用例

PXRを利用したピンホールカメラ法による電子ビームプロファイル測定

PXR (パラメトリックX線)

OTR (可視遷移放射)



まとめ

- PXRを利用したビーム診断技術の開発
- PXRの角度分布測定に使用するイメージングプレートの性能評価
イメージングプレートの感度: IPC2 > IPS > IPU
イメージングプレートのS/N比: IPU > IPS > IPC2
- この結果を踏まえ、今後、実験条件に応じてイメージングプレートを使い分け、PXRの角度分布測定を行う。

謝辞

イメージングプレートリーダーの取り扱い方法についてご教示いただいた馬込栄輔氏 (九州シンクロトロン光研究センター) に感謝いたします。

PXRを用いたビーム診断技術の応用研究は、I. E. Vnukov氏 (ロシア Belgorod National Research University) のグループとの共同研究によるものです。

光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた

光電子イメージング装置の開発 II

金安達夫¹, 彦坂奏正², 吉村大介¹

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²富山大

螺旋状の波面を持ち軌道角運動量を運ぶ性質を有する特異な状態の光は「光渦」と呼ばれている。近年、円偏光アンジュレータの高調波放射は光渦の性質を持つことが明らかとなった。円偏光アンジュレータを用いた光渦の発生法は、レーザー光源では生成が困難な真空紫外から X 線領域をカバーすることに加えて、高調波の次数と偏光方向を選択することで光の運ぶ軌道角運動量を容易に制御できる優れた特徴を有する。我々は円偏光アンジュレータで生成される軟 X 線領域の光渦と原子分子の相互作用の解明を目的とした実験研究を進めている。光渦と原子系の相互作用では、光の位相が急激に変化する狭い空間領域で特異な電子遷移が顕在化するなど興味深い現象も観測されており、近年、実験研究が盛んになりつつある。

実験は SAGA-LS の軟 X 線ビームライン BL10 で行っている。光源は APPLE-II 型の可変偏光アンジュレータである。円偏光放射の二次、三次高調波(軌道角運動量 lh ($l=1,2$)の光渦)では 200-450 eV のエネルギー領域を利用できるため、希ガス原子や軽元素からなる分子の内殻電子励起・イオン化が主な観測対象となる。

本研究では原子分子を対象として光電子の角度分布測定と吸収スペクトル測定を行うために、光電子イメージング装置を開発した。本装置を用いて最大 30 eV 程度までの光電子が全立体角で捕集可能である。光電子の角度分布は二次元の光電子イメージを画像解析することで得られる。また光電子イメージング装置の上流には可動式のピンホールが取り付けられており、光渦ビームの中心付近を数十 μm の空間スケールで切り出すことが可能である。発表では開発した装置の動作状況に加え、Ar2p 光電子の角度分布測定および吸収スペクトル測定を報告する。

軟X線光渦と原子分子の相互作用研究へ向けた光電子イメージング装置の開発 II

金安達夫¹, 彦坂泰正², 吉村大介¹

¹九州シンクロトロン光研究センター, ²富山大

Introduction

光渦とは螺旋波面をもち軌道角運動量を持つ性質を有する光である。近年、円偏光アンジュレータ放射の高調波に光渦の性質が見出された[1,2,3]。これにより既存の放射光施設で真空紫外からX線領域の光渦を用いた研究が可能となりつつある。我々は短波長域の光渦の可能性に着目し、光渦と原子分子の相互作用の解明を目的とした実験研究を進めている。

研究目的

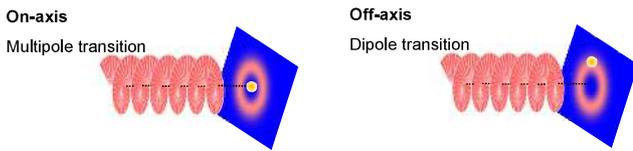
- 軟X線領域の光渦と原子分子の相互作用の解明
- 短波長域の光渦利用は未知数、新奇利用法の開拓へ貢献

研究手法

- 気相試料の光電子角度分布測定と吸収分光
- VUV領域は分子研UVSOR[4,5], 軟X線領域はSAGA-LSで実験

光渦と原子の相互作用

- 渦の中心近傍で多重極遷移($\Delta l = l+1$)が許容、位相特異点から離れると双極子遷移が支配的



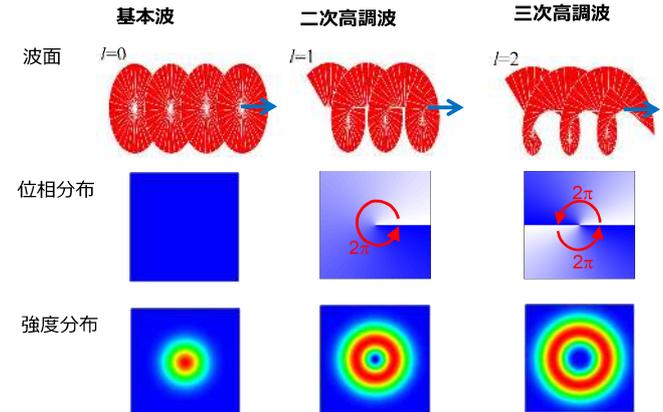
光渦の生成

円偏光アンジュレータの高調波

n 次高調波：一光子あたり $(n-1)\hbar$ の軌道角運動量を持つ光渦

利点：光学素子による波面操作が困難な真空紫外からX線領域で波長可変の光渦を生成可能

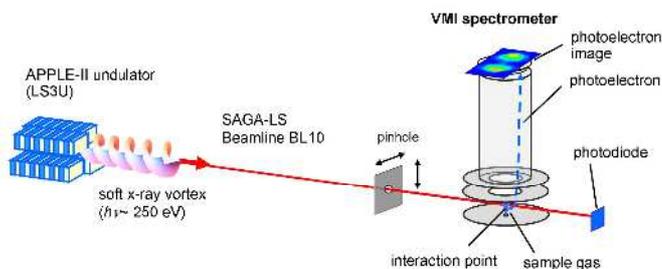
空間特性



1. S. Sasaki and I. McNulty, Phys. Rev. Lett., **100**, 124801 (2008).
2. J. Bahrndt *et al.*, Phys. Rev. Lett., **111**, 034801 (2013).
3. A. Picon *et al.*, New J. Phys. **12** (2010) 083053
4. T. Kaneyasu *et al.*, Phys. Rev. A, **95**, 023413 (2017).
5. T. Kaneyasu *et al.*, Journal of Synchrotron Radiation **24**, 934 (2017)

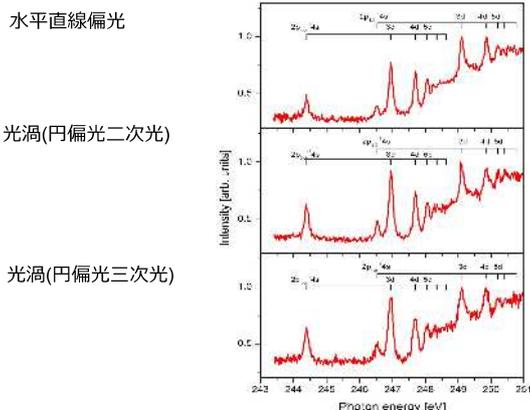
実験結果

Gas-phase experiment @ SAGA-LS BL10



- APPLE-II型アンジュレータによる円偏光高調波を利用(SAGA-LS BL10, $h\nu=200-450$ eV, $l=1-2$)
- ピンホール(50 μm)で光渦ビームの中心部を切り出し
- Ar 2p光電子角度分布と吸収スペクトルを測定

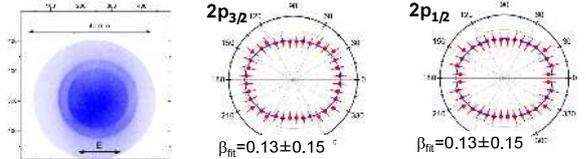
吸収スペクトル



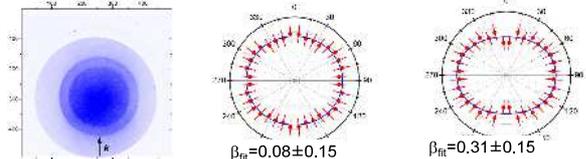
Ar2p光電子角度分布

Photoelectron Imaging @ $h\nu=254$ eV

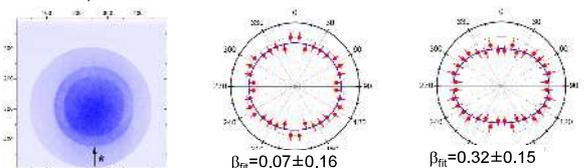
水平直線偏光



光渦(円偏光二次光)



光渦(円偏光三次光)



まとめ

- 吸収スペクトルには平面波と光渦で有意な差異は観測されない
- 実験条件の制限：原子の大多数は位相特異点から離れた空間領域で相互作用
- 光電子角度分布も平面波と光渦で大きな差異は見られない

今後

- 光渦ビームの高品質化と特異点近傍を選択的に観測する手法の導入が必須
- 原子分子との相互作用における渦の効果を探るため新たな実験を計画中

著作権法に基づき、本書のいかなる形式の複製または転写も
当該箇所の著作者による事前の許可が必要です。

(お問合せ先)

■ 公益財団法人佐賀県産業振興機構

九州シンクロトン光研究センター 利用企画課

〒841-0005 佐賀県鳥栖市弥生が丘 8-7

TEL: (0942) 83-5017

FAX: (0942) 83-5196

URL: <https://www.saga-ls.jp>

E-mail: info@saga-ls.jp