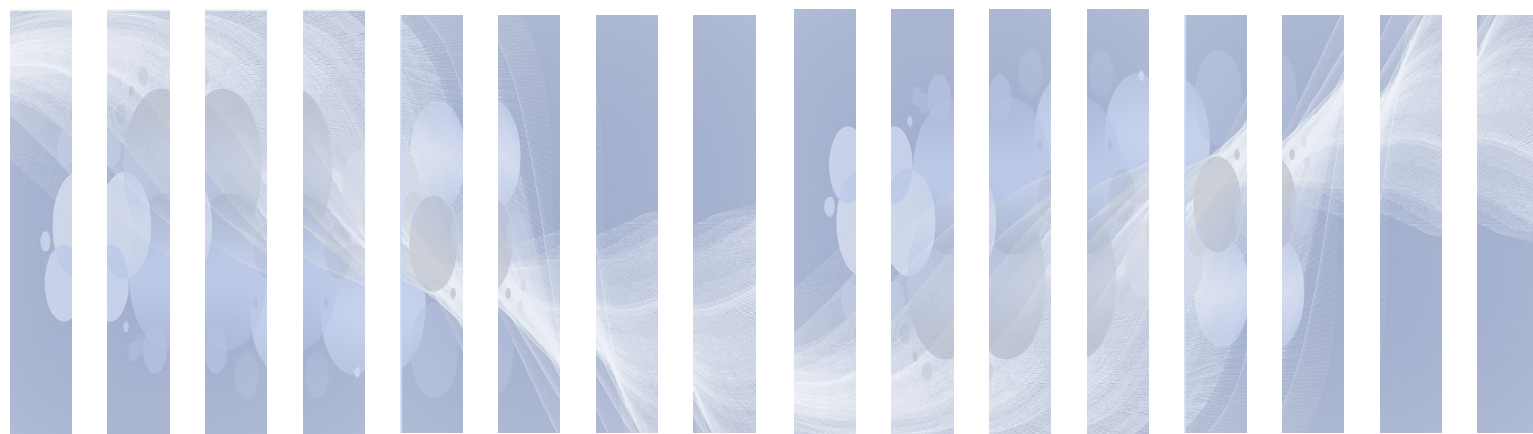


極端紫外光研究施設 40 周年記念行事

2023 年 12 月 1 日(金)～12 月 3 日(日)
岡崎コンファレンスセンター (ハイブリッド開催)



第一部: 記念講演会及び祝賀会

第二部: UVSOR シンポジウム 2023

第 6 回次期施設建設検討会

特別企画講演「バイオ系における光科学の展開」

極端紫外光研究施設 40 周年記念行事

第一部：記念講演会および祝賀会

12 月 1 日（金）

開式

14:00 – 14:10

開式の辞	解良 聡	極端紫外光研究施設 施設長
所長挨拶	渡辺 芳人	自然科学研究機構分子科学研究所 所長
来賓挨拶	青山 周平	衆議院議員（愛知 12 区）
来賓挨拶	西山 崇志	文部科学省研究振興局基礎・基盤研究課 課長

記念講演

14:10 – 17:40

UVSOR 施設の現状と将来
解良 聡 分子科学研究所極端紫外光研究施設 施設長

新しい光とその利用
金安 達夫 九州シンクロトロン光研究センター

放射光計測の高度化学利用：軟 X 線で拓く物質・材料科学
高谷 光 帝京科学大学

（休憩・写真撮影 15:40 - 16:10）

我が国の放射光科学の現状と展望
足立 伸一 日本放射光学会会長 高エネルギー加速器研究機構 理事

NanoTerasu：nice-to-have ではなく、must-have の施設となるために
高田 昌樹 光科学イノベーションセンター 理事長

UVSOR のこれまでの戦略（回顧録）
小杉 信博 物質構造科学研究所 所長

祝賀会

17:50 – 20:00

岡崎コンファレンスセンター中会議室

第二部：UVSOR シンポジウム 2023・第 6 回次期施設建設検討会

12 月 2 日 (土)

開式の挨拶

09:00 – 09:05

岩山 洋士 分子科学研究所

Session 1

09:05 – 11:35

09:05 - 09:15 2024 年度施設運転方針
解良 聡 分子科学研究所

09:15 - 09:35 単一電子によるタンデムアンジュレータ光の観測
浅井 佑哉 広島大学

09:35 - 10:05 【招待講演】微小ビームを活用した線形・非線形 X 線分光
堀尾 眞史 東京大学

(休憩)

10:25 - 10:55 【招待講演】Exploring Nano Properties in Deep-Sea Hydrothermal Vents:
Clues to Life's Origins
Hye-Eun Lee 理化学研究所

10:55 - 11:15 高分解能 ARPES による不足ドーパ三層系銅酸化物高温超伝導体 Bi2223 の
ノード金属の観測
出田 真一郎 広島大学

11:15 - 11:35 二本のアンジュレータ光源を駆使した光電子運動量顕微鏡
松井 文彦 分子科学研究所

ポスターショートプレゼンテーション

11:35 – 12:10

特別企画講演「バイオ系における光科学の展開」

13:00 – 18:10

13:00 - 13:05 趣旨説明
解良 聡 分子科学研究所

13:05 - 13:20 軟 X 線バイオイメージング：現状と将来展望
荒木 暢 分子科学研究所

- 13:20 - 13:50 光融合科学から創生する「命をつなぐ早期診断・予防技術」研究イニシア
ティブ
三沢 和彦 東京農工大学
- 13:50 - 14:20 レーザー光ビームの波面制御による多光子顕微鏡の高度化
根本 知己 生理学研究所
- 14:20 - 14:50 基礎生物学研究所超階層生物学センターにおける光を使った共同利用
亀井 保博 基礎生物学研究所
- 14:50 - 15:20 トランススケールスコープが拓く生命科学研究の新たな潮流
永井 健治 大阪大学産業科学研究所
- (休憩)
- 15:35 - 16:05 先端軟X線光源を活用した細胞イメージング技術の開発とその応用に向け
た取り組み
木村 隆志 東京大学物性研究所
- 16:05 - 16:20 密着X線顕微鏡によるバイオイメージング
岩山 洋士 分子科学研究所
- 16:20 - 16:35 軟X線吸収分光法によるバイオ研究の現状と展望
長坂 将成 分子科学研究所
- 16:35 - 17:05 真空紫外放射光によるキラル分光と生体分子構造研究
松尾 光一 広島大学放射光科学研究センター
- 17:05 - 17:35 材料表面に機能を付与する界面水を探る
原田 慈久 東京大学物性研究所
- (休憩)
- 17:40 - 18:10 パネル討論
(司会) 荒木 暢 分子科学研究所

ポスターセッション

18:20 -

意見交換会

- 20:00

12月3日(日)

Session 2

09:00 – 10:50

- 09:00 - 09:30 【招待講演】時間分解 X 線分光学的手法による光化学反応のダイナミクス研究
野澤 俊介 高エネルギー加速器研究機構
- 09:30 - 09:50 STXM によるアクティブトレッドゴムの機能可視化
金子 房恵 住友ゴム工業株式会社

 (休憩)
- 10:10 - 10:30 酸化セリウムのガンマ線誘起陽電子消滅寿命に及ぼす粒子径の影響
道志 智 大阪産業技術研究所
- 10:30 - 10:50 有機-無機ハイブリッド界面磁気結合に及ぼす分子間相互作用の影響の評価
小野 広喜 名古屋大学

利用者懇談会

10:50 – 12:00

閉会

12:00

ポスターセッション

*は学生発表です

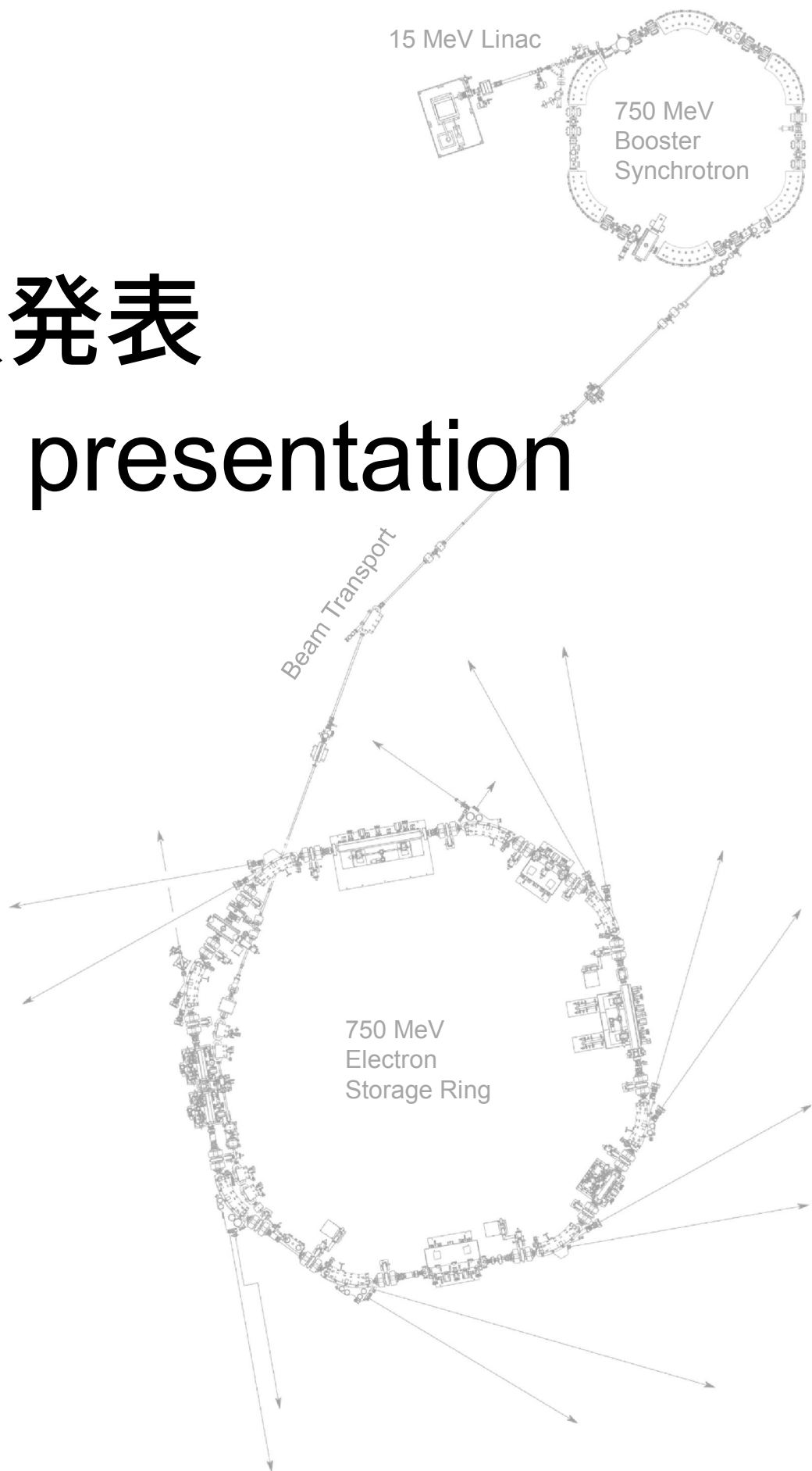
- | | | | |
|--------|--------------|------------------|---|
| P-01 | 全 炳俊 | 京都大学 | Generation of Flat-Laser Compton Scattering Gamma-ray Beam for Multi-Isotope Imaging in UVSOR-III |
| P-02 | Elham Salehi | IMS | Q-scan measurement for the UVSOR booster ring |
| P-03 | 金安 達夫 | 九州シンクロトロン光研究センター | 極端紫外ダブルパルスによる光電子波束の干渉 |
| P-04 * | 西原 快人 | 大阪大学 | 時間・スピン分解電子散乱法の開発 |
| P-05 * | 伊吹 駿 | 大阪公立大学 | Ag ⁺ イオンを含む三元化合物結晶 CsAg ₂ I ₃ の光学特性の研究 |
| P-06 * | 堀 健太 | 山口大学 | 炭酸緩衝溶液中で機能する Ni・Fe 水分解触媒のオペランド XAFS 測定 |
| P-07 * | 三田 愛也 | 名古屋大学 | 層状 MAX 相化合物 Zr ₂ SnC の角度分解光電子分光 |
| P-08 * | 西野 史 | 分子科学研究所 | WS2 単層膜上のキラル分子薄膜の角度分解光電子分光 |
| P-09 * | 石田 洸 | 大阪大学 | 赤外・ARPES 測定用の一軸圧力セルの試作 |
| P-10 | 前島 尚行 | 分子科学研究所 | Au(111)上の 2 次元金属-リンネットワークの電子状態解析 |
| P-11 * | 山内 要 | 東京理科大学 | ジナフトチエノチオフェン単結晶の異方的な振動状態の探索 |
| P-12 * | 隅 琢磨 | 山形大学 | GiPALS 実験によって解き明かす Mg ₂ Sn 結晶における不純物添加効果 |
| P-13 * | 菅原 知佳 | 広島大学 | アセトン水溶液の軟 X 線吸収スペクトルから水和水を同定する新しいアイデア |

- P-14 * 小山 正太郎 名古屋大学
リチウム固体電解質 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 単結晶の角度分解光電子分光
- P-15 * 河野 健人 名古屋大学
層状 MAB 相化合物 MoAIB の角度分解光電子分光
- P-16 大門 寛 分子科学研究所
電子線励起の原子分解能ホログラフィー
- P-17 川崎 平康 高エネルギー加速器研究機構
難分解性生体材料の放射光顕微赤外分光解析
- P-18 * 陳 奕同 大阪大学
ARPES によるエピタキシャル $\text{YbSb}(001)$ 薄膜表面の電子状態
- P-19 矢木 真穂 名古屋市立大学
乾眠するクマムシの微視的解剖学に向けて
- P-20 長谷川 友里 立命館大学
弱い相互作用が pentacene/graphite 界面の電子状態に及ぼす影響
- P-21 福谷 圭祐 分子科学研究所
有機単結晶ルブレンの温度依存電子構造観測
- P-22 平 義隆 分子科学研究所
UVSOR-III BL1U におけるガンマ線誘起陽電子消滅分光法の開発
- P-23 菅 滋正 大阪大学 産業科学研究所
Extensive Potential of SX-RIXS and Spin-Momentum Resolved Photoelectron Microscopy
- P-24 * 杉原 弘基 大阪大学
 $\text{YbCu}_2/\text{Cu}(111)$ 単原子層合金における重い電子状態
- P-25 杉本 泰伸 分子科学研究所
ヘムタンパク質溶液の軟 X 線吸収分光
- P-26 岩山 洋士 分子科学研究所
共鳴軟 X 線散乱法の開発
- P-27 * 大西 祐輝 広島大学大学院
角度分解光電子分光および逆光電子分光により検証する銅酸化物高温超伝導体の量子電荷揺らぎによる電子自己エネルギーへの影響
- P-28 * 宮井 雄大 広島大学
超過剰ドーピング Bi2201 の高分解能角度分解光電子分光：電子状態の対称性の評価

- P-29 * 坪田 悠希 広島大学
角度分解光電子分光による銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の電子相図の再検討
- P-30 萩原 健太 分子科学研究所
直入射光電子運動量顕微鏡による Au(111)の軌道電子構造解析
- P-31 下ヶ橋 龍之介 分子科学研究所
温度変化に伴う C_{80} フラーレン内単分子磁石の配向推定

口頭発表

Oral presentation



軟 X 線バイオイメージング: 現状と将来展望

Soft X-ray Bio-Imaging: Current Status and Future Perspective

荒木 暢¹

¹ 分子科学研究所、極端紫外光研究施設

Tohru Araki¹

¹Institute for Molecular Science, UVSOR Research Facility

生命科学研究には、原子分子サイズから人体にわたる複雑系・不均一系の大きな階層をまたいだスケールでの理解が必要とされる。本発表では、現在の UVSOR-III で利用できる BL 4 U STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy を始めとする放射光施設での軟 X 線イメージング全般[1]とその周辺技術を SXM と SXT: Soft X-ray Tomography を中心に、世界の動向とともに紹介し、次期計画における軟 X 線イメージングの位置付けを述べる。

走査型では近年コヒーレンスを活かしたレンズレスイメージングの一つである Ptychography の開発が進み、炭素の吸収端でも生体分子を含めたソフトマテリアルへの適用も進みつつある[2, 3]。また、イメージングと相補的に散乱手法として RSoXS: Resonant Soft X-ray Scattering も応用フェーズが生体分子に進もうとしている[4]。

次期計画のコンセプトは、放射光、小型レーザーなどのマルチな光源を利用した光計測手法、さらに電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡、質量分析イメージングなどを組み合わせていくことにある。その協奏から新しい計測手法を生み出していきたい。この企画はそのためのキッキオフだと考えている。本発表が当日の議論の出発点になれば幸いである。

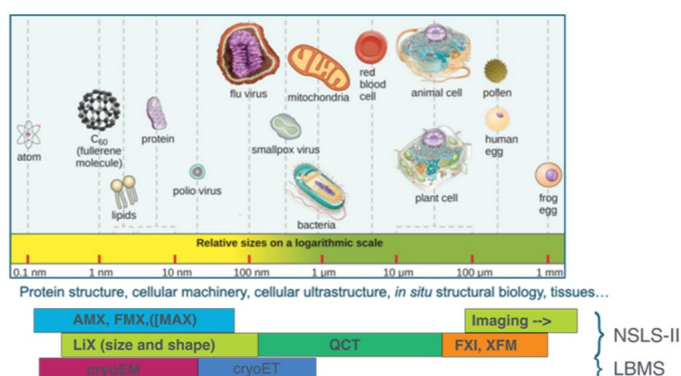


Fig. 1: 構造生物学における SXT

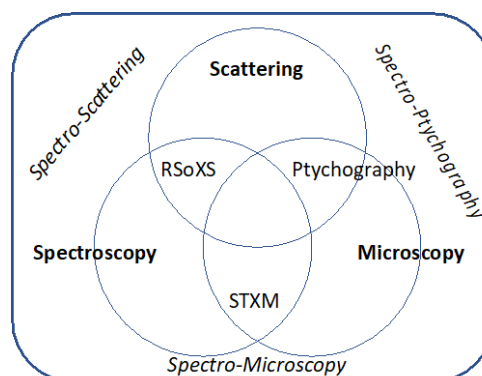


Fig. 2: 軟 X 線マルチモーダル計測

- [1] P. Guttman et al., Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 595 (2015).
- [2] N. Mille et al., Commun. Mater. **3**, 8 (2022).
- [3] T. Kimura, et al., Opt. Express **30**, 26220-26228 (2022).
- [4] S. Rongpipi et al., MRS Communications. **11**, 1 (2021).

光融合科学から創生する 「命をつなぐ早期診断・予防技術」研究イニシアティブ

Interdisciplinary Research Initiative “Life-Saving Early Diagnosis and Prevention Technologies”
created by Integrated Photon Science

東京農工大学 三沢和彦

Kazuhiko MISAWA, Tokyo University of Agriculture and Technology

コヒーレントラマン散乱顕微鏡は、蛍光標識を用いずに検出対象分子から発生するラマン散乱信号から分子構造をその場で同定しつつ、その分子の局在分布を画像化できる技術である。従来のコヒーレントラマン顕微鏡は、組織に内在する脂質、タンパク質、水などを主に観察対象としており、外部から導入した薬剤小分子の分布画像化には不適であった。これは、薬剤小分子からの弱いラマン信号光が、組織に大量に内在する分子から生じる強い背景光によって覆い隠されるためである。

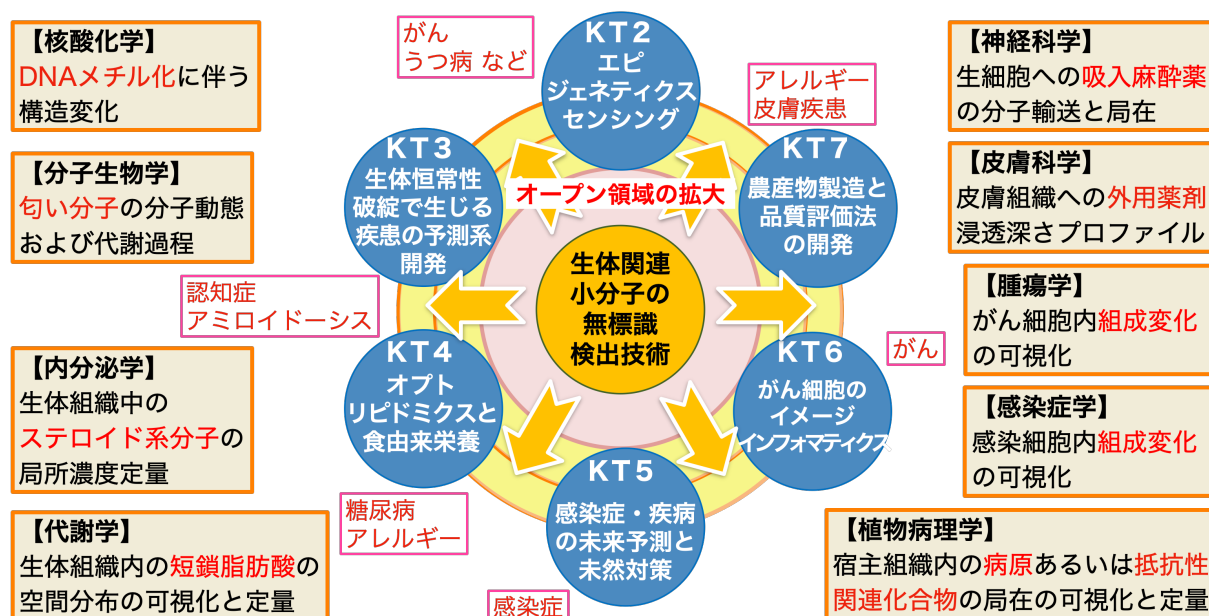
この問題を解決するために、東京農工大学では、新しい原理の位相変調型誘導ラマン散乱顕微鏡を開発した。入射レーザー光に対する位相変調と時間分解検出を組み合わせることで、問題となる背景信号を除去できる。さらに、農工大で長年の実績を持つパルス波形整形技術を活用することによって、従来技術より2桁ほど低い 0.1mM の最小検出限界分子濃度を実現した。

この農工大独自のコヒーレントラマン顕微鏡をオープンイノベーションの骨格とし、さらに農工大が強みとする生命科学・農学・獣医学分野のキーテクノロジーとして、

- ・ ゲノム情報等を活用した医療を目指す「①エピジェネティクスセンシング」「②生体恒常性破綻で生じる疾患の予測系開発」
- ・ 生活習慣病や認知症の予兆発見を目指す「③オプトリピドミクスと食由来栄養」
- ・ ワクチン開発や薬剤耐性対策を目指す「④光科学に基づく感染症・疾病の未来予測と未然対策」
- ・ AI や情報技術を利用したがん診断を目指す「⑤がん細胞のイメージインフォマティクス」
- ・ 生物由来の機能性成分から医薬品応用を目指す「⑥農産物製造と品質評価法の開発」

の6つを組み合わせ、日本発の革新的な医薬品・検査キット・医療機器あるいは機能性食品等の創出も目指してきた。本講演では、6か年に亘り、延べ 40 社に及ぶ企業の参画を得て活動してきた、オープンイノベーション拠点「命をつなぐ早期診断・予防技術」研究イニシアティブの成果を紹介する。

Fig. 1: 東京農工大の光融合科学における分野協働・融合



レーザー光ビームの波面制御による 多光子顕微鏡の高度化

Wavefront control of laser beams for advanced multiphoton microscopy

根本知己^{1,2,3}、大友康平^{1,2,3}、石井宏和^{1,2,3}、張菁圃^{1,4}

¹ 生命創成探究センター、² 生理研、³ 総研大、⁴ 日本学術振興会

Tomomi Nemoto^{1,2,3}, Kohei Otomo^{1,2,3}, Hirokazu Ishii^{1,2,3} and Ching-Pu CHANG^{1,4}

¹ExCELLS, ²NIPS, ³The Graduate University for Advanced Studies, ⁴JSPS

近年、多光子励起過程や高次高調波発生などの非線形光学過程を活用した細胞生理機能の可視化、解析するバイオイメーキング法が提案されてきた。特に、近赤外超短光パルスレーザー光が惹起する光学過程を用いる 2 光子顕微鏡法は、その低侵襲性から、生理機能やその分子基盤の可視化解析に不可欠なものとなっている。我々は新規レーザー光源技術、ナノ材料科学等を援用し、生体深部到達性や空間分解能向上や超解像顕微鏡化を推進してきた。2 光子 *in vivo* イメーキングを麻酔下のマウスに対し適用することで、大脳新皮質を切除すること無く、マウス生体脳深部の海馬 CA1 ニューロンの活動をビデオレートで可視化することに成功した[2]。さらに、透過型液晶素子、反射型液晶素子等を用いたレーザー波面の制御を積極的に行うことで、超解像 2 光子顕微鏡法や高速体積イメージング法などを実現し、蛍光生体イメージングの高度化を実施している[2, 3]。特に、高速電気パルス駆動により、励起および誘導放出抑制のレーザーパルス、ゲート検出を統合した 2 光子 STED 顕微鏡を開発し、マウス大脳新皮質ニューロンの樹状突起スパイン構造の詳細な形態を捉えることに成功した(Fig. 1)。本発表では最新の成果を紹介すると共に、将来的な展望についても議論を行いたい。

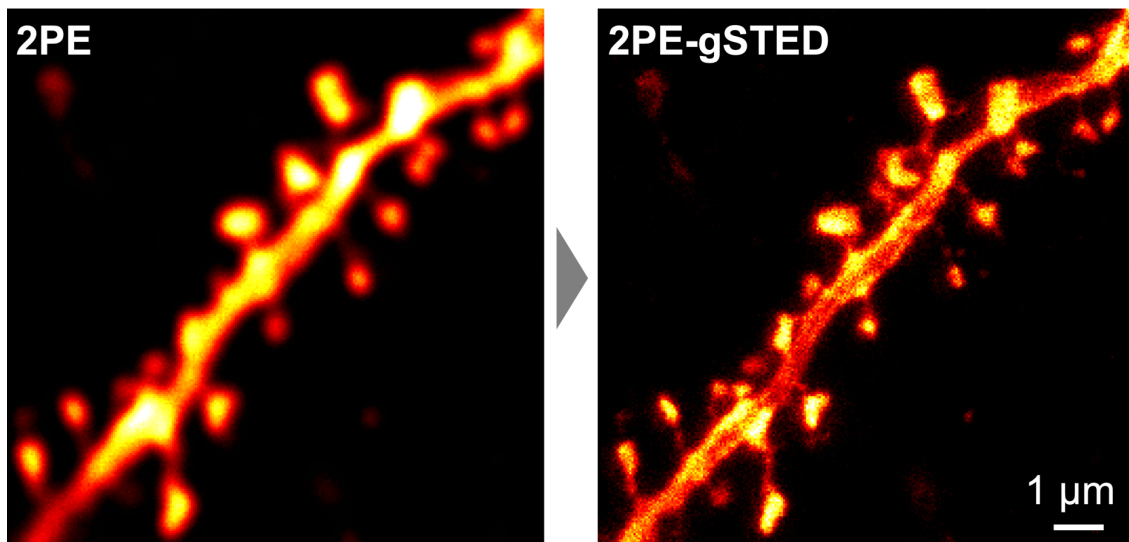


Fig. 1: 開発した 2 光子 STED 顕微鏡による神経細胞樹状突起スパインの超解像観察：
通常の 2 光子励起顕微鏡（2PE）とゲート式 2 光子 STED 顕微鏡（2PE-gSTED）
による同一視野の観察結果 [2]

- [1] M. Inoue, *et al.*, Cell, **177** 1346-1360 (2019)
- [2] H. Ishii, *et al.*, PLoS ONE, **18** e0290550 (2023)
- [3] C.-P. Chang, *et al.*, Sci. Rep. **12** 10468 (2022)

基礎生物学研究所超階層生物学センターにおける光を使った共同利用-最近の施設・技術と成果の紹介-

An introduction of collaboration studies using light in Trans-Scale Biology Center

亀井保博^{1,2}

¹ 基生研超階層生物学センター、² 総研大

Yasuhiro Kamei^{1,2}

¹Trans-Scale Biology Center, National Institute for Basic Biology, ²SOKENDAI

基礎生物学研究所は 2022 年度春より共通施設・センター群を改組し、新たに超階層生物学センター(TSB センター)を発足した。今回は TSB センターバイオイメージング解析室にある光を使った生物学研究を支える装置や技術と、それらを活用した共同利用研究例をいくつか紹介する。

バイオイメージング解析室には、基礎生物学研究所開設時から約 40 年間稼働している「大型スペクトログラフ」[1, 2]がある。この装置は 30 kW の Xe アークランプを光源として 250–1000 nm の紫外・可視・近赤外光を約 10 m の馬蹄状の試料台に照射できる。生物試料に様々な波長の光を照射して、その応答を計測することでアクションスペクトル解析を行える大型分光照射装置である。植物の光応答[3]から、動物の色覚研究[4]などに用いられてきた。また、光を使った生物学研究ツールとしては光学顕微鏡群がある。各種イメージング機器があるが、観察だけではなく、生体あるいは細胞機能を操作する技術も有する。現在の生物学分野では光受容体タンパク質を応用した「オプトジェネティクス」技術が生れ、神経科学分野で盛んに利用されているが、当室には、赤外線局所照射による細胞の加熱から熱ショックによって標的遺伝子発現を単一細胞レベルで誘導する技術(Infrared-laser evoked gene operator: IR-LEGO 法[5])も有する。様々な生物種に応用可能で、これまでに、線虫[5]、ショウジョウバエ、メダカ[6]、ゼブラフィッシュ、アフリカツメガエル等の動物からシロイヌナズナ[7]、ゼニゴケなどの植物でも利用されている。この技術は単一細胞のアブレーションにも応用可能であり、神経細胞機能の解析[8]にも利用されている。今回は、これら装置・技術の概要と、それらを使って共同研究を実施した幾つかの例を紹介する。

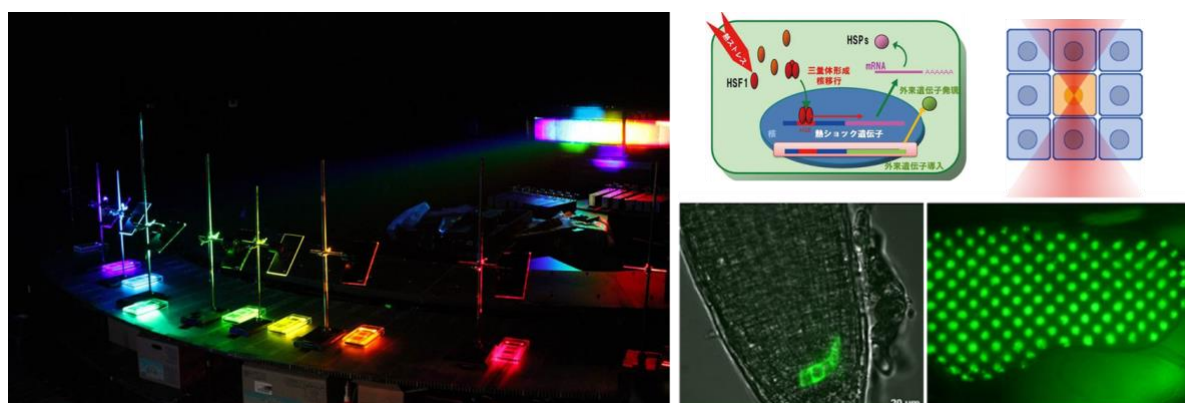


Fig. 1: 基生研 TSB センターバイオイメージング解析室の機器・技術
左: 大型スペクトログラフ(照射時の様子)、右: IR-LEGO の原理と応用例

- [1] M. Watanabe *et al.* Photochem. Photobiol. **36**, 491–498 (1982).
- [2] 内川珠樹 *他*, 日本プランクトン学会報 **61**, 1–4 (2014)
- [3] D. Petroutsos *et al.* Nature, **537**, 563–566 (2016)
- [4] M. Matsuo *et al.* R. Soc. Open Sci. **8**, 210415 (2021)
- [5] Y. Kamei *et al.* Nat. Methods, **6**, 79–81 (2009)
- [6] A. Shimada *et al.* Nat. Commun. **4**, 1639 (2013)
- [7] T. Tomoi *et al.* Front. Plant Biol. **14**, 1171531 (2023)
- [8] T. Okuyama *et al.* Science, **343**, 91–94 (2014)

トランススケールスコープが拓く生命科学研究の新たな潮流

New trend in life science research opened by the Trans-Scale Scope

永井健治^{1,2,3}

¹ 阪大・産研、² 阪大・先導機構、³ 北大・電子研

Takeharu Nagai^{1,2}

¹SANKEN, Osaka University, ²OTRI, Osaka University, ³RIES, Hokudai

従来の科学的アプローチは、観察対象を構成する主要成分に着眼し、測定された値の中で他のデータとかけ離れている外れ値を解析対象から除外するのが一般的であった。それ故、外れ値的特徴量を有する希少成分に関する知見はほとんど蓄積されてこなかった。そこで我々は、これまで看過されてきた希少成分（特に細胞）に着眼することを目的とし、多細胞システムのマクロ動態とシステムを構成する個々の細胞のミクロの動態を同時観察可能なトランススケールスコープを開発した。これにより 100 万個の多細胞の中で、0.1%以下しか存在しないユニークな細胞やイベントの検出が可能となった。このような大規模データをハイスループットに取得可能な技術は、生命科学研究のみならず創薬、医療用途まで、幅広い応用が期待される。本シンポジウムでは、トランススケールスコープの装置概要と観察・解析例を紹介し、生命科学研究における新たな科学的思考基盤を中心に概説する。

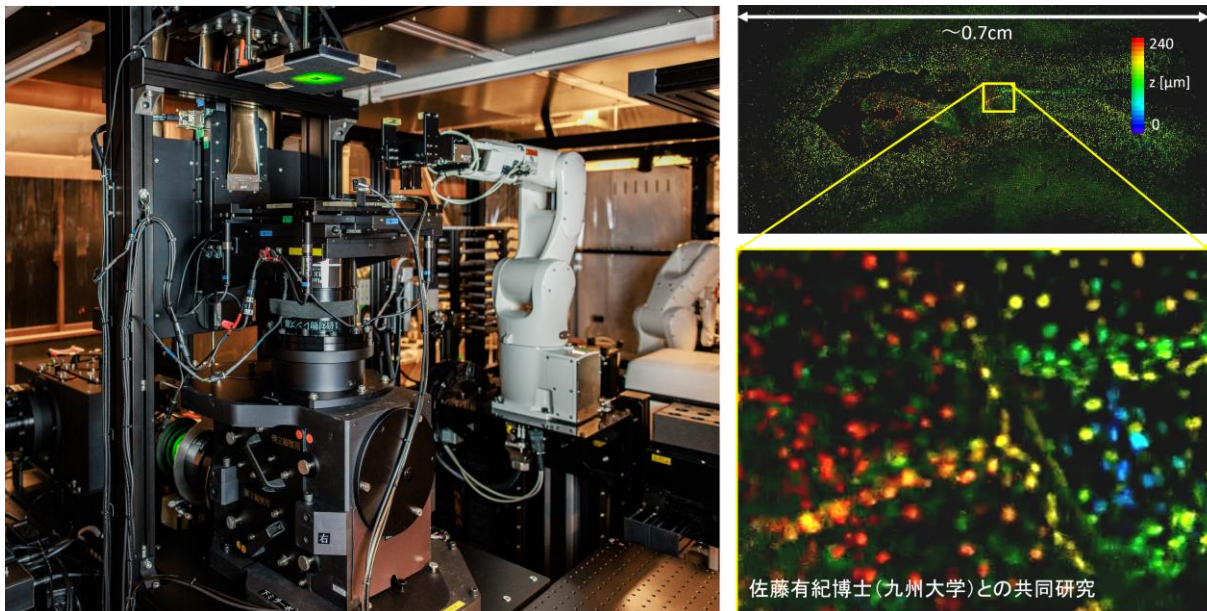


Fig. 1: 自動化トランススケールスコープ AMATERAS(左)とウズラ胚の 3 次元イメージング例(右)

[1] T. Ichimura *et al.*, Scientific Reports, **11** 16539 (2021).

[2] T. Ichimura *et al.*, bioRxiv doi.org/10.1101/2023.08.21.553997

[3] <https://www.youtube.com/watch?v=af-0ih2Cl-E>

先端軟 X 線光源を活用した細胞イメージング技術の開発とその応用に向けた取り組み

Development of soft X-ray microscopic techniques using synchrotron radiation light sources and its application to cellular imaging.

木村隆志¹

¹ 東京大学物性研究所

Takashi Kimura¹

¹Institute of Solid State Physics, The University of Tokyo.

我々の体を構成する細胞は、 μm サイズの核から nm サイズの分子に至るまで、幅広い階層を持つ構造の複雑な相互作用によって成り立っている。軟 X 線は波長が数 nm 程度の電磁波であり、細胞の大部分を構成する炭素・窒素・酸素などの元素の吸収端をその波長域に有している。そのため、軟 X 線を利用したイメージングと分光分析を組み合わせた顕微技術は、細胞内の様々な構造を高い分解能で観察するだけでなく、各構造に含まれる元素や化学状態なども含めて明らかにできるポテンシャルを有している。

従来の軟 X 線顕微イメージングの分解能と感度は、結像光学系の精度の問題などから、入射波長と比較して大きく悪化したものとなっていた。タイコグラフィ[1]は 2010 年代以降に急速に研究が進展しているレンズレス・イメージング手法で、結像光学系の役割を計算機に担わせることにより、軟 X 線で 10 nm 以下の高い分解能の実現が報告されている[2]。

講演者はこれまで、SPring-8 の東京大学物質科学ビームライン BL07LSU を利用して、新たな軟 X 線タイコグラフィ装置(Fig.1 (a))の開発を行ってきた[3]。高精度全反射ミラーを導入した軟 X 線光学系を構築し、アクロマティックかつ長作動距離という特徴を活かすことで、吸収分光や蛍光 X 線分析と組み合わせ、磁性材料や哺乳類細胞、海洋プランクトンなど様々な試料に対する軟 X 線顕微物性分析に取り組んでいる[4, 5]。本発表では、こうした SPring-8 での軟 X 線タイコグラフィ装置の開発を中心に、その細胞イメージングや化学状態マッピングへの応用(Fig.1 (b))に加え、今後の光源の高度化に合わせた将来展望について紹介する。

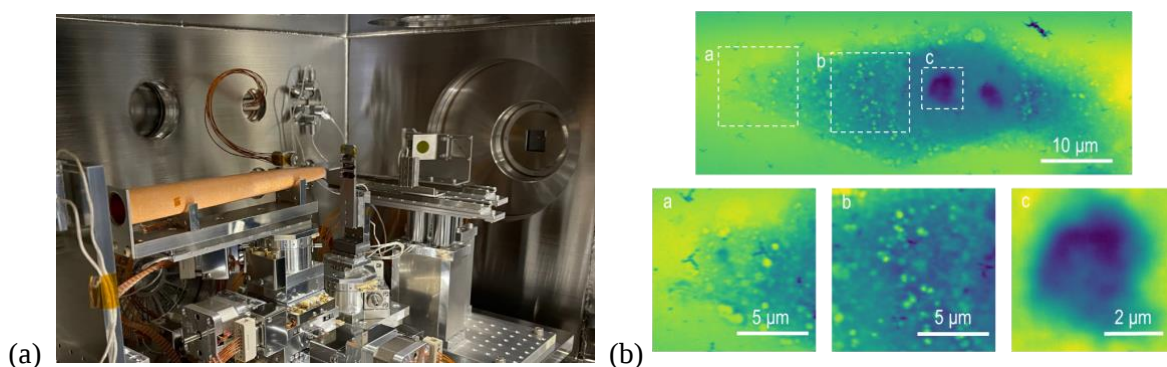


Fig. 1: SPring-8 BL07LSU において開発した軟 X 線タイコグラフィ装置(a)と哺乳類細胞(CHO-K1)の軟 X 線位相像(b)

[1] F. Pfeiffer, Nat. Photonics 12(1), 9–17 (2017).

[2] D. Shapiro, et al., Nature Photon 8, 765–769 (2014).

[3] T. Kimura, et al., Opt. Express 30, 26220–26228 (2022).

[4] Y. Takeo, et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 267, 147380 (2023).

[5] S. Egawa, et al., submitted.

密着 X 線顕微鏡によるバイオイメージング

Bioimaging using contact X-ray microscopy

岩山 洋士^{1,2}

¹ 分子研 UVSOR、² 総研大

Hiroshi Iwayama^{1,2}

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies

生命科学において光学顕微鏡を用いその構造を観察することはもっとも基礎的な研究手法である。放射光では、従来使用される可視光だけでなく、テラヘルツ光、赤外光、紫外光、極紫外光、軟 X 線、テンダー X 線、硬 X 線と実に幅広い光を利用することができる。試料との相互作用は、波長によって異なり、例えば赤外光では分子振動、紫外光では電子励起、軟 X 線では内殻電子のイオン化など実にさまざまである。言い換えると、波長が異なると、可視光とは見える現象や構造が異なる。特に X 線領域には元素や化学種ごとに異なる共鳴エネルギーを利用した選択的な観測が可能であり、軟 X 線からテンダー X 線領域は生命に重量な炭素、窒素、酸素、リン、硫黄などの K 殻吸収端を含みバイオイメージングにおいて重要なエネルギー領域である。

X 線を用いたイメージング手法として、走査型透過 X 線顕微鏡法や X 線タイコグラフィ法などがある。我々は、特に密着型(または投影型)X 線顕微鏡の開発を始めた。本手法は、細胞などの試料に放射光 X 線を照射し、その透過光をシンチレーターで観測することで、投影図を撮像する。原理としては、レントゲン撮影と同等である。本手法は、空間分解能が走査型透過軟 X 線顕微鏡法や X 線タイコグラフィ法と比較して劣るが、高度な集光光学素子や結像光学素子が必要なく非常に簡便かつ色収差がないため複数の元素のイメージングをするのに適している。

本研究では、UVSOR BL4B にて実験した口腔上皮細胞の炭素 K 殻吸収端領域の密着型 X 線顕微鏡による XAFS イメージングを行った。試料である口腔上皮細胞を Ce:YAG シンチレーター上に配置し、Si₃N₄ メンブレン(厚み 100nm)で密閉した。図1に示したように露光時間 10 秒で、光エネルギー 280eV~320eV まで 0.1eV 刻みで 400 枚撮像した。画像のエネルギー依存性を調べることで、画素 1pixel ごとの XAFS スペクトルを得ることに成功した。図1の画像は 300pixel x 300pixel であるため、9 万本の XAFS スペクトルに相当する。そのため、機械学習法のひとつである kmeans++法を用いて、スペクトルを分類した口腔上皮細胞のイメージを図2に示す。明らかに cluster1, 2, 7 はそれぞれ細胞外、細胞膜、細胞核を表す。また cluster5,6 は小胞体に由来すると思われるが、タンパク質の濃度に差がある結果が得られた。このように XAFS イメージングを用いることで、ラベルフリーでありながらさまざまな構造を観測することができる。本講演では、本手法について詳細に報告する。

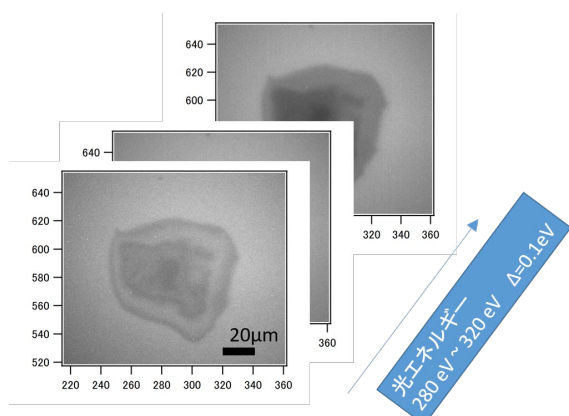


図 1. 密着型 X 線顕微鏡による口腔上皮細胞の撮像図。

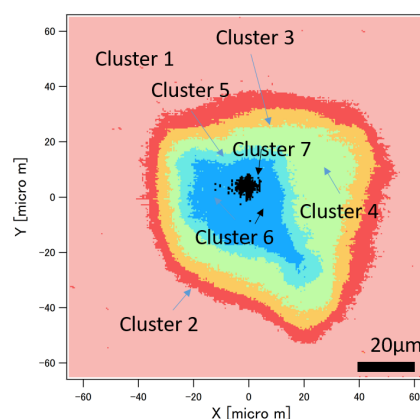


図 2. kmeans++法により XAFS イメージングを分類した図。

軟 X 線吸収分光法によるバイオ研究の現状と展望

Present and Future of Biological Research Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy

長坂 将成^{1,2}

¹ 分子研、² 総研大

Masanari Nagasaka^{1,2}

¹Institute for Molecular Science, ²SOKENDAI

軟 X 線吸収分光(XAS)法は、元素選択的に軽元素(C, N, O, F など)や遷移金属(Ti, Mn, Fe, Co など)の電子状態解析が行える有用な手法である。これまでは、軟 X 線が大気や水に強く吸収されるため、基本的な透過法による液体の XAS 測定は困難であった。UVSOR の軟 X 線ビームライン BL3U では、液体層を 2 枚の Si_3N_4 膜(100 nm 厚)で挟む液体セルを開発すると共に、液体層の厚さ(20–2000 nm)を精密に制御する方法を考案することで、液体の XAS 測定に成功した。これにより、液体の構造解析と共に、触媒反応、電気化学反応などの溶液の化学現象のオペランド XAS 計測を推進してきた[1, 2]。我々の開発した液体セルにおいて、液体試料は常温常圧下にあるため、バイオ研究への展開が可能である。そこで近年、BL3U において、液体の XAS 法によるバイオ研究の進展を目指して、研究を進めてきた。本講演では、その現状と将来展望について報告する。

現状としては、Fig. 1 に示すように、水溶液中のミオグロビンの N-K 吸収端 XAS 測定を行った。ミオグロビン中のヘム鉄中の鉄イオンの価数変化に伴う、配位子の $\text{C}=\text{N}$ π^* ピークのエネルギーシフトから、その電子状態変化を議論した。また、ミオグロビンは水溶液中に高濃度で溶解するため、XAS 測定が行えたが、一般的なタンパク質の溶解度では、そのままでは XAS 測定を行えない。そこで、 Si_3N_4 膜への脂質二重膜作製と膜タンパク質再構成の技術[3]を用いて、光化学系 II (PSII)タンパク質を含む脂質二重膜を調製した。これにより、PSII タンパク質の酸素発生中心 Mn_4CaO_5 クラスターの O-K 吸収端 XAS 測定を行った。

将来展望としては、タンパク質が実際に機能を発現する状態での XAS 測定を行うことを目指している。PSII タンパク質は光合成反応に重要な役割を果たすため、その光励起過程のオペランド XAS 測定を行う。最近我々は、KEK-PF の軟 X 線ビームライン BL-13A において、レーザーと放射光を同期した時間分解 XAS 法を開発して、鉄フェナントロリン水溶液の光励起による高スピン状態から基底状態である低スピン状態への緩和過程を、N-K 吸収端 XAS による配位子の電子状態変化から調べた[4]。そこで、時間分解 XAS 法を用いて、PSII の光合成反応過程や、ミオグロビンへの光照射により生成する活性酸素(Fig. 1)の生成機構を明らかにすることを将来の目標とする。

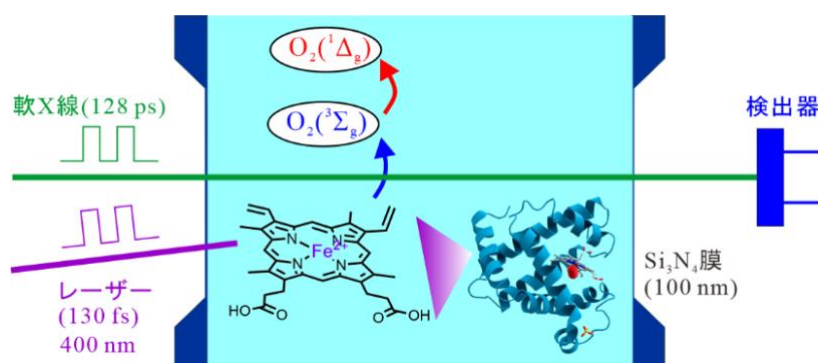


Fig. 1: Schematic of time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy for observing photoexcitation process of metal complexes in proteins.

- [1] M. Nagasaka *et al.*, Anal. Sci. **36**, 95 (2020).
- [2] M. Nagasaka and N. Kosugi, Chem. Lett. **50**, 956 (2021).
- [3] R. Tero *et al.*, Sci. Rep. **7**, 17905 (2017).
- [4] F. Kumaki *et al.*, J. Chem. Phys. **158**, 104201 (2023).

真空紫外放射光によるキラル分光と生体分子構造研究

Synchrotron Radiation Chiral Spectroscopy and Biomolecules in the Vacuum-Ultraviolet Region

松尾光一

広島大学 放射光科学研究センター

Koichi Matsuo

HiSOR, Hiroshima University

キラルは、物質の様々な機能や特性を理解する上で重要な構造要素であり、生体高分子化学、天然有機化合物、ホモキラリティー、生物薬剤学、ナノテクノロジー、表面科学、スピントロニクスなどの多くの分野で研究されている。キラルを観測する代表的な分光法として、円二色性(CD: Circular Dichroism)法がある。CDは、左円偏光と右円偏光がキラル物質を通過した際に生じる吸収の差から計測でき、主にキラル分子であるタンパク質、多糖類、核酸などの生体分子の構造研究に利用されている。生体分子のCDスペクトルは、放射光を利用することで、真空紫外(VUV)領域まで拡張でき、高エネルギー領域の電子遷移から水溶液中の生体分子の精密な構造研究が可能になっている。このような放射光を用いたCD装置は、広島大学HiSOR、イギリスDiamond Light Source、フランスSynchrotron SOLEIL、デンマークASTRID2などで運用されており、最近では、ブラジルLNLSにて建設されている。

天然有機化合物の構造研究では、化合物内の発色団と置換基との絶対配置を、発色団の電子遷移に由来するCDの符号(正、負)から決定でき、放射光を用いたCD測定により、VUV領域(190 nm以下)に吸収をもつ発色団を対象にした解析が可能となった。アレンは180 nm付近に吸収を示す発色団であるため、置換基との位置関係は、180 nm付近の符号で決定することができた[1]。また、糖類のアセタール結合やヒドロキシ基は、170 nm付近でのみCDを示す発色団であり、アセタール結合由来のCDは多糖類のらせん構造などの主鎖構造の検出に、またヒドロキシ基由来のCDは分子動力学(MD)法との融合により、単糖類の分子内水素結合の様子や同位体効果と水和に関する情報の解析に応用できた[2, 3]。生体高分子であるタンパク質の構造研究では、放射光を用いたCD測定により、 α -ヘリックスなどの二次構造解析の精密性(二次構造の含量・本数・配列解析の精度)が格段に増し、またMD法やCD理論との融合により三次構造に関連した情報も提供できた。タンパク質と生体膜との相互作用は、膜内(細胞内)への薬物輸送、神経細胞の軸索を覆うミエリン膜の形成、アルツハイマー病の原因物質であるアミロイド線維の形成、細菌に対する抗菌性など生体膜上で起こる様々な生命現象と密接に関係している。CDによる構造情報と直線二色性測定による二次構造の配向情報と組み合わせることで、膜結合するタンパク質(やペプチド)と生体膜との相互作用機構が分子レベルで解明でき、機能との関連性についても議論できるようになった[4]。

本手法は、結晶化が困難なトキシンアンチトキシン[5]・癌化[6]に関わるタンパク質、放射線などによるDNA損傷の修復過程に関わるタンパク質の構造研究や、多糖類のレオロジー研究[7]、ホモキラリティー損失による生物学的な効果についての研究[8]、キラルカーボンナノチューブの構造研究[9]など、多様な研究分野にも利用されている。放射光の低エミッタンスや短パルス性の特性を活かすことで、ハイスループット測定、イメージング、高速時間分解測定などの開発にも応用されており、さらに測定・解析法の高度化を進めることで、今後も真空紫外放射光を用いたCDの利用が一段と拡大すると期待される。

- [1] T. Umezawa *et al.* *Molecules*, **26**, 1296 (2021)
- [2] K. Matsuo, K. Gekko *J. Phys. Chem. A*, **124**, 642–651 (2020)
- [3] Y. Kanematsu *et al.* *Sci. Rep.*, **5**, 17900 (2015)
- [4] M. Kumashiro & K. Matsuo, *Chirality*, **35**, 826–837 (2023)
- [5] F. Kato *et al.*, *FEBS*, **290**, 1502–1518 (2023)
- [6] T. Matsuo *et al.*, *Front. Oncol.*, **11**, 688852 (2021)
- [7] Y. Tomofui *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, **275**, 118681 (2022)
- [8] A. Banreti *et al.*, *Nat. Comm.*, **13**, 7059 (2022)
- [9] J. Maruyama *et al.*, *Nanoscale*, **14**, 3748–3757 (2022)

材料表面に機能を付与する界面水を探る

Impact of interfacial water on the functionality of materials surface

原田 慈久

東大物性研

Yoshihisa Harada

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

水は、その自身の構造と運動を比較的弱く方向性を持った水素結合によって調節し、生体親和性、潤滑性、摩擦、分離、結晶成長、接着・剥離、触媒反応など、材料が持つ多くの機能を制御する媒体として機能する。特に、電子の授受を伴う機能の理解においては、水の分極を制御する電子のレベルまで遡る必要がある。そこで、近年急速に発展し、世界中で注目を浴びている軟X線吸収・発光分光を用いて、水の電子状態から材料の機能を理解する研究が進展している。本発表では、異なる物質界面における「特定の」水分子に焦点を当てた3つの研究を紹介する。

最初の例は、高分子電解質ブラシ内に閉じ込められた水の研究である(図 1a)。ナノメートル程度の間隙で並ぶ高分子鎖に挟まれると、水は高分子の性質を反映してバルク水の構造から変化する。我々は高分子鎖の持つ電荷が水の水素結合構造を大きく変化させ、高分子電解質ブラシの防汚機能や潤滑機能を制御している可能性を見出した[1,2]。

二つ目は、水処理膜の性能と水の水素結合の関係を調べた研究である(図 1b)。1 ナノメートル前後の均一な細孔を持つ自己組織化液晶高分子膜は、イオン透過に対して優れた選択性を示す[3]。しかしその選択性は、必ずしも分子ふるい効果やクーロン相互作用では説明できない。そこで軟X線発光分光を用いて細孔内の水と透過イオンの水和水を調べた結果、透過性の高いイオンが持つ水和水の構造は、細孔内に存在する水の構造とよく一致するという結果が得られた[4]。

最後の例は、材料表面に堆積したナノメートルサイズの超微細水に関する研究である(図 1c)。超微細水は、人の皮膚に取り込ませて高い保水性を示すことが報告されている[5]が、その作用機序は未解明である。軟X線吸収・発光分光で超微細水と加湿器の水を比較することにより、高い保水性の発現には、表面での水の解離によるイオン種の形成が関係していることが示唆された[6]。

いずれも、放射光が極めて希薄な水分子の信号を捉えることによって明らかになった研究であり、今後、生体分子内で働く水分子の役割を解明する強力なツールになることが期待される。

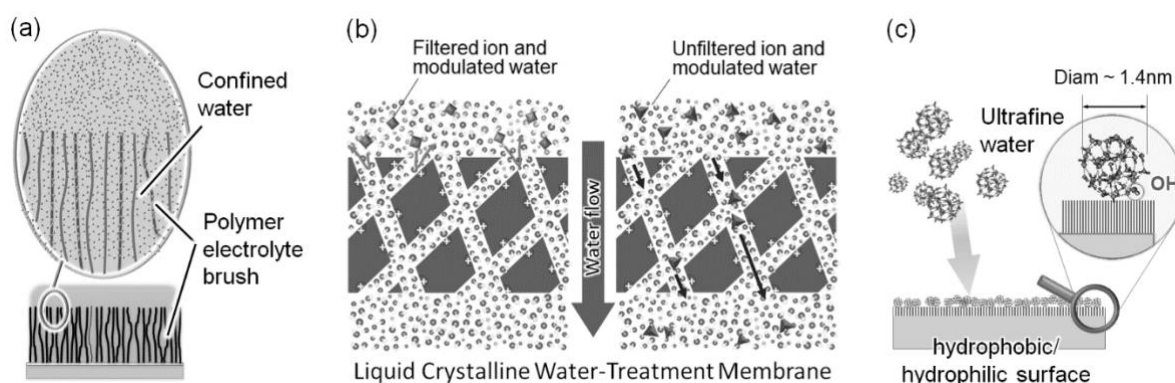


Fig. 1: (a) Water encapsulated in a polymer electrolyte brush, (b) Water in the nanopore of a self-assembled liquid crystalline membrane, (c) Nanometer sized ultrafine water deposited on a surface.

[1] K. Yamazoe *et al.*, *Langmuir* **33**, 3954 (2017).

[2] K. Yamazoe *et al.*, *Langmuir* **38**, 3076 (2022).

[3] a) M. Henmi *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 2238 (2012), b) T. Sakamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **5**, 1700405 (2018).

[4] R. Watanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 23461 (2020).

[5] N. Nishimura *et al.*, *Skin Res. Technol.* **25**, 294, (2019).

[6] M. Al Samarai *et al.*, in preparation.

微小ビームを活用した線形・非線形 X 線分光

Linear and nonlinear x-ray spectroscopies utilizing microbeam

堀尾眞史¹

¹ 東京大学物性研究所

Masafumi Horio¹

¹Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

放射光のエミッタンス低減とX線集光技術の発展に伴い、微小領域に高強度のX線を照射した分光の開発が進められている。特に角度分解光電子分光 (ARPES) では、スポット径数百 μm 以上で行うのが常だった高エネルギー分解能測定を、10 μm 程度のスポット径で行うことができるようになってきた。バルク単結晶試料の ARPES 測定には試料を劈開し清浄表面を露出させることが必要だが、劈開に適したファンデルワールス結合を持つような層状物質は一般的ではなく、数百 μm に渡って平坦な劈開面を得ることは難しい。微小スポットを用いた μARPES ではそのような物質に対しても平坦領域を選択して測定を行うことができ、我々は従来の ARPES ではアクセスできなかった層状遷移金属酸化物の電子構造を明らかにしてきた[1,2]。また、試料とその合成条件によってはマクロに不均一な電子状態が形成されることがある。 μARPES を用いて微小領域ごとのバンド構造データを蓄積することで、我々は銅酸化物高温超伝導体における複数の物理量の相関関係を抽出することに成功した[3]。さらに、合成条件の不明な新規物質を開拓するうえで、微小領域の分光データから試料の物性とその分率を評価し、試料合成へフィードバックをかけることが有効であると考えられる。我々は集光径 1 μm 程度の X 線集光光学系を内蔵した X 線吸収分光イメージングシステムを開発し[4]、ロボットアームによる試料自動搬送を取り入れたプロセスインフォマティクスにもとづく試料合成・評価システムを開発中である。

微小ビームは上述のように微小領域測定を可能にする一方で、光子密度の向上による非線形効果の発現にもつながると考えられる。我々は SACLAL BL1 にてウォルターミラーを用いた軟 X 線第二高調波発生 (SHG) 測定装置を開発した。SHG は二次の非線形効果であるため反転対称性の破れた系でのみ観測される。その測定を元素吸収端の共鳴エネルギーで行うことにより、元素(化学種)選択的に反転対称性の破れを検出することが可能となる。Si をベースとした太陽電池材料における非対称ポテンシャルや、磁性体多層膜試料における磁場誘起 X 線 SHG の観測例を紹介する[5,6]。

[1] M. Horio *et al.*, npj Quantum Mater. **6**, 29 (2021).

[2] M. Horio *et al.*, Phys. Rev. B **108**, 035105 (2023).

[3] M. Miyamoto, M. Horio *et al.*, in preparation.

[4] H. Ando, M. Horio *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **21**, 200 (2023).

[5] M. Horio *et al.*, Appl. Phys. Lett. **123**, 031602 (2023).

[6] T. Sumi, M. Horio *et al.*, Appl. Phys. Lett. **122**, 171601 (2023)

Exploring Nano Properties in Deep-Sea Hydrothermal Vents: Clues to Life's Origins

Hye-Eun Lee^{1,2} and Ryuhei Nakamura^{1,2}

¹RIKEN Center for Sustainable Resource Science

²Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology

Living organisms are intricate assemblies of diverse nanostructures and nanomachines, achieving their complexity and functionality through interactions at the nanoscale. Exploring the principles underlying the construction of complex organisms and investigating their potential artificial demonstration is important for understanding the origin of life. In this presentation, I will discuss our nanoscientific exploration of life's origins, bridging the transition from geochemistry to biochemistry.

To begin, I will describe the intriguing nanophenomena discovered in hydrothermal vents (HVs). Through detailed material investigations of alkaline HVs found in the deep-sea, we've unveiled aligned nanopores within precipitates formed via geological processes [1]. These nanopores enable selective ion transport similar to cellular functions. This discovery hints at the emergence of cellular functions through the cumulative effects of physical and chemical processes, offering insights into the development of more complex systems from simple inorganic materials and their environments.

Next, I will discuss the characteristics of confined nanowater that emerge within the nanopores of HVs. Various biomolecular structures constructed at the nanoscale are surrounded by a nanoconfined water environment, and these properties govern biological reactions. The confined water created through HV nanopores exhibits ice-like ordering and various physicochemical characteristics distinct from bulk water, and I will explain the implications of these unique characteristics on life's fundamental processes.

Lastly, I will introduce our bottom-up laboratory approach to mimic the formation of hydrothermal vents and create functional components resembling cells based on the elucidated physicochemical principles. Our nanoscientific exploration into the origin of life serves as a crucial link between geochemistry and biochemistry, potentially aiding in the search for life or its origins on other planets.

[1] H.-E. Lee *et al.*, Nat. Commun. under review, preprint public server DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-v9nc6

時間分解 X 線分光学的手法による 光化学反応のダイナミクス研究

Time-Resolved X-ray Spectroscopic Techniques
for Study of Photochemical Reaction Dynamics

野澤俊介^{1,2}

¹ 物質構造科学研究所、² 総研大

Shunsuke Nozawa^{1,2}

¹ Institute of Materials Structure Science, ² The Graduate University for Advanced Studies

本講演では光化学反応中における光をトリガーとする超高速な構造の変化について、XAFS を中心とした時間分解 X 線分光学的手法を用いるダイナミクス研究について発表する。近年、紫外から赤外波長域の超短パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ法により、フェムト秒オーダーの分子振動や電子遷移をリアルタイムで観測できるようになったが、それとは相補的にプローブ光にパルス X 線を用いた時間分解 X 線測定を実施すれば、原子スケールの動的構造情報を直接的に得ることが可能となる。

放射光 X 線や X 線自由電子レーザーのパルス性を利用した時間分解 XAFS (図 1) は、光反応過程で過渡的に生成する励起状態の電子状態や構造を直接観察できる画期的な手法である。講演では、光触媒材料の反応過程を追跡することにより、励起状態の視点から高性能な人工光合成系の設計指針を考察するダイナミクス研究について詳細に説明する[1,2]。

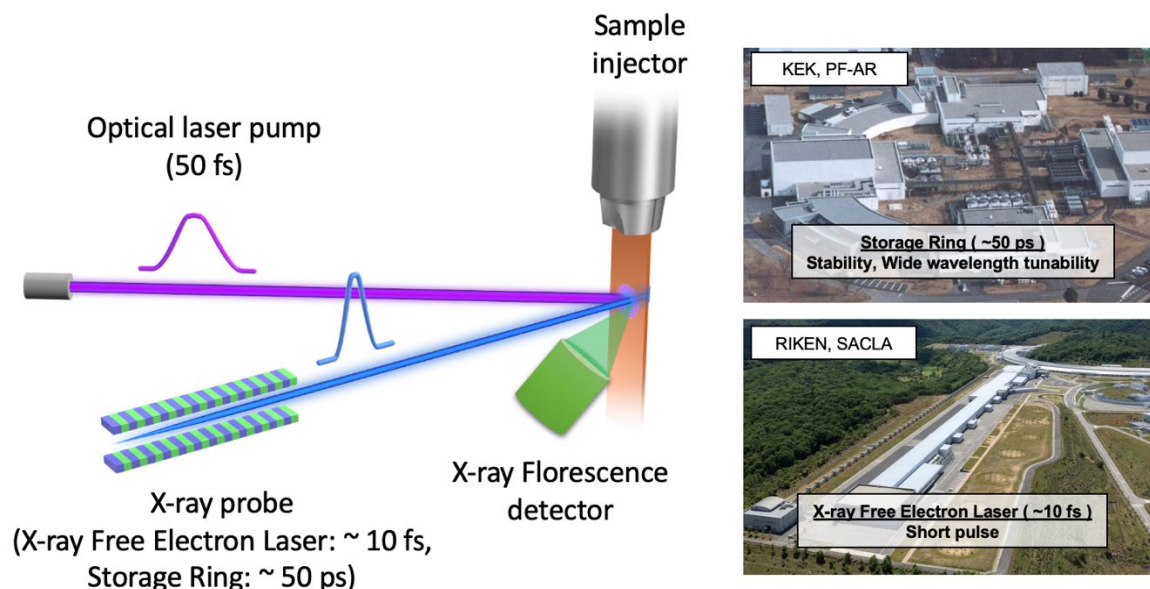


Fig. 1: 放射光や XFEL を用いた時間分解 XAFS 実験の概略図

- [1] K. Yamanaka, K. Sato, S. Sato, S. Nozawa, S. Lee, R. Fukaya, H. Fukuzawa, D. You, S. Saito, T. Takanashi, T. Katayama, T. Togashi, T. Nonaka, K. Dohmae, S. Adachi, K. Ueda, M. Yabashi, T. Morikawa, R. Asahi, *J. Photochem. Photobiol. A* **435** 114267 (2023).
- [2] Y. Shimoda, K. Miyata, M. Funaki, T. Ehara, T. Morimoto, S. Nozawa, S. Adachi, O. Ishitani, K. Onda*, *Inorg. Chem.* **60** 7773 (2021).

単一電子によるタンデムアンジュレータ光の観測

Observation of Tandem Undulator Radiation by a Single Electron

浅井佑哉¹、加藤政博^{1,3,4}、宮内洋司^{2,4}、島田美帆^{2,4}

¹ 広島大先進理、²KEK、³分子研 UVSOR、⁴HiSOR

Yuya Asai¹, Masahiro Katoh^{1,3,4}, Hiroshi Miyauchi^{2,4}, and Miho Shimada^{2,4}

¹Grad. sch. Ad. Sci. Eng. Hiroshima Univ., ²KEK, ³UVSOR Synchrotron Facility, ⁴HiSOR

我々は、電磁放射に関する基礎研究を目的として、2021 年度より UVSOR において単一電子蓄積実験を開始した。ビームライン BL1U において、波長 355 nm の紫外線領域でのアンジュレータ光を取り出し、適切なバンドパスフィルターを用いて背景光を低減し、ビームスクレーパを用いてビーム強度を減少させたところ、少数電子蓄積下での階段関数的な強度変化[1]を良好な SN 比で観測することに成功し、単一電子蓄積を確認することに成功した。2022 年度は、応用研究へ向けて単一電子蓄積状態の観測手法を改良するとともに、単一電子からのアンジュレータ放射の観測を試みた。

本研究は通常のアンジュレータを 2 台直列に並べたタンデムアンジュレータと呼ばれる挿入光源を利用している。このタンデムアンジュレータによる放射光は、通常のアンジュレータ放射のスペクトルを包絡線とする細かい変調のかかったスペクトルとなることが知られている[2]。このことを利用し、単一電子から光子が一つだけ放出される条件下での放射光の性質を調べる第一段階として、実際のアンジュレータ光を撮影した。実験は 2021 年度と同様、UVSOR ビームライン BL1U にて行った。ビームスクレーパを用いてビーム強度を減少させ電子が一つだけ蓄積されていることを確認し、冷却機構付き CCD カメラで単一電子によるタンデムアンジュレータ光を撮影した。

シンポジウムでは実験の最新の結果を報告する。

[1] R. Klein *et al.*, **Metrologia**, 47 R33 (2010)

[2] P. Elleaume, **Journal de Physique Colloques**, 44 (C1), pp.C1-333-C1-352. (1983)

高分解能 ARPES による不足ドーパ三層系銅酸化物 高温超伝導体Bi2223のノード金属の観測

Observation of nodal metal in the underdoped triple-layer cuprate Bi2223
by using high-resolution ARPES

出田真一郎^{1,2}、足立伸太郎^{3,4}、野地尚⁵、W.O. Wang⁶、山口隼平³、
佐々木菜絵³、石田茂之⁷、藤井武則⁸、渡辺孝夫³、B. Moritz⁶、
T. P. Devereaux⁶、C.-Y. Mou⁹、有田将司¹、内田慎一^{7,10}、吉田鉄平¹¹、
田中清尚¹²、T. K. Lee⁹、藤森淳^{9,10}

¹ 広大 HiSOR、² 広大先進理、³ 弘前大理工、⁴ 京都先端科学大、⁵ 東北大工、
⁶ スタンフォード大、⁷ 産総研、⁸ 東大低温セ、⁹ 国立清華大、¹⁰ 東大理、
¹¹ 京大人環、¹² 分子研 UVSOR

S. Ideta^{1,2} S. Adachi^{3,4}, T. Noji⁵, W. O. Wang⁶, S. Yamaguchi³, N. Sasaki³, S. Ishida⁷, T. Fujii⁸,
T. Watanabe³, B. Moritz⁶, T. P. Devereaux⁶, C.-Y. Mou⁹, M. Arita¹, S. Uchida^{7,10}, T. Yoshida¹¹,
K. Tanaka¹¹, T. K. Lee⁹, and A. Fujimori^{9,10}

¹HiSOR, ²Hiroshima Univ., ³Hirosaki Univ., ⁴KUAS, ⁵Tohoku Univ., ⁶Stanford Univ., ⁷AIST,

⁸Cryogenic Center Tokyo Univ., ⁹NTHU, ¹⁰Tokyo Univ., ¹¹Kyoto Univ., ¹²UVSOR IMS

銅酸化物高温超伝導体の常伝導状態における擬ギャップは、ノード領域にエネルギーギャップがないフェルミアークが一定の波数領域で存在し、アンチノード領域では、エネルギーギャップが存在することが知られている。この擬ギャップの発現機構や高い超伝導転移温度(T_c)を示す高温超伝導機構との関わりについて議論が続いている[1-6]。

先行研究の角度分解光電子分光(ARPES)で、 T_c を示さない超不足ドーパ二層系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212)にて、 T_c を示さないにも関わらず d 波的能量ギャップが観測され、“ノード金属”(Nodal metal)状態と呼ばれている。またフェルミアーク長を温度の関数として示すと $T=0$ に向かって外挿されたフェルミアーク長がゼロになることから、擬ギャップ状態の基底状態がノード金属であることが示唆された[5]。一方、最近の Bi2212 の高分解能 ARPES での研究では、 d 波的能量ギャップが T_c よりも非常に高い温度領域まで維持されていることが報告されており、擬ギャップの基底状態について見解の一致が得られていない[6]。

本研究では、放射光 ARPES により、三層系 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi2223)の不足ドーパ試料において非常に大きな d 波的能量ギャップが内側の CuO_2 面(IP)に存在し、更に T_c を 150 K 程度を超えた温度領域まで d 波的能量ポイントノードが維持されていることを初めて観測した。これは、非常に低いキャリア濃度をもつ CuO_2 面でも、前駆的クーパ対が形成される可能性を示唆する。本講演では、IP バンドにおけるこのノード金属状態の実験結果について紹介し、その特徴や擬ギャップについての起源について議論する。

[1] D. S. Marshall *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4841 (1996).

[2] H. Ding *et al.*, Nature (London) **382**, 51 (1996).

[3] M. R. Norman *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 174501 (2007).

[4] U. Chatterjee *et al.*, Nat. Phys. **6**, 99 (2010).

[5] A. Kanigel *et al.*, Nat. Phys. **2**, 447 (2006).

[6] T. Kondo *et al.*, Nat. Commun. **6**, 7699 (2015).

二本のアンジュレータ光源を駆使した光電子運動量顕微鏡

Comprehensive Photoelectron Spectroscopy by SX-VUV Dual Beam Momentum Microscope

松井文彦^{1,2}、萩原健太¹、中村永研¹、牧田誠二¹、岡野泰彬¹、矢野隆行¹、
田中慎一郎³、下ヶ橋龍之介¹、解良聡^{1,2}

¹ 分子研 UVSOR、² 総研大、³ 阪大産研

Fumihiko Matsui^{1,2}, Kenta Hagiwara¹, Eiken Nakamura¹, Seiji Makita¹, Yasuaki Okano¹,
Takayuki Yano¹, Shigemasa Suga^{3,4}, Shin-ichiro Tanaka³, Ryunosuke Sagehashi¹, Satoshi Kera¹

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies,

³SANKEN, Osaka University, ⁴PGI-6, Forschungszentrum Jülich

光電子運動量顕微鏡(PMM)は光電子分光と電子顕微鏡を融合した装置で、実空間あるいは運動量空間で選択した微小領域の電子状態をそれぞれ運動量空間あるいは実空間でリアルタイムで観察できる[1]。UVSOR では PMM を軟 X 線ビームライン BL6U に設置し[2-4]、 μm スケールの運動量分解光電子分光研究を展開してきた[5-11]。価電子帯構造 $E(\mathbf{k}) \cdot E(\mathbf{r})$ の多次元的な情報を光エネルギー・偏光・温度・内殻共鳴励起などの関数として計測することができる。さらに BL7U をブランチ化し VUV 光を PMM に導入することに成功し(Fig.1)、直入射の高対称性配置で光電子放出角度分布の遷移行列要素を解析できるようになった。

本講演では BL6U の SX 光および BL7U の VUV 光を用いた最近の研究例と両者の相補利用について議論したい。

[1] C. Tusche, *et al.*, e-JSSNT **18** 48 (2020).

[2] FM, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59** 067001 (2020).

[3] S. Makita, *et al.*, e-JSSNT **19** 42 (2021).

[4] FM, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **91** 094703 (2022).

[5] FM and S. Suga, Phys. Rev. B **105** 235126 (2022).

[6] T. Kato, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **129** 206402 (2022).

[7] O. Endo, *et al.*, J. Phys. Chem. C **126** 15971 (2022).

[8] E. Hashimoto, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **61** SD1015 (2022).

[9] FM, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90** 124710 (2021).

[10] Y. Hasegawa, *et al.*, e-JSSNT **20** 174 (2022).

[11] FM, *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **94** 083701 (2023).

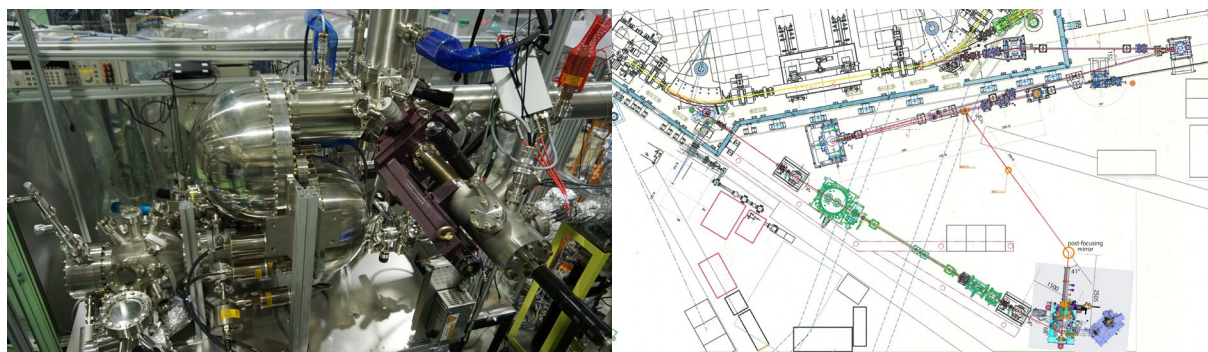


Fig. 1: (left) Photograph of photoelectron Momentum microscope. (right) BL6U+7U dual beam PMM station.

STXM によるアクティブトレッドゴムの機能可視化

Functional Visualization of Active Tread Rubber by STXM

金子房恵^{1,2}、大東琢治³、湯澤勇人⁴、岸本浩通¹

¹ 住友ゴム工業(株)、² 東北大多元研、³ 高エネ研 Photon Factory、⁴ 分子研 UVSOR

Fusae Kaneko^{1,2}, Takuji Ohigashi³, Hayato Yuzawa⁴ and Hiroyuki Kishimoto¹

¹Sumitomo Rubber Industries, Ltd., ²International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University, ³International Institute of Materials structure science high energy accelerator research organization, KEK, Photon Factory, ⁴UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

タイヤに求められる性能として、安全性に関わるグリップ性能、環境に配慮するための低燃費性能、および、省資源に貢献する耐摩耗性能がある。一般的に、これら性能は背反関係にあり、全ての性能を同時に向上させることは困難であった。我々は、放射光、中性子および大型計算機を活用することで、これら全ての性能を向上させる技術を開発し製品化してきた。現在、自動車を取り巻く環境は激変しており、なかでも EV 車の急速な普及が挙げられる。ガソリン車の場合、タイヤが自動車燃費に与える影響は約 20%と言われてきた。一方、EV 車の場合、エンジンなどによる機械抵抗がほぼ無くなるため、タイヤが電費に与える影響は 35~40%と言われている。つまり、EV 車の航続距離を向上させるためには、タイヤの低燃費性能をさらに向上させる技術を開発する必要がある。しかし、冒頭で述べたように、低燃費性能はグリップ性能と背反関係にあるため簡単ではない。

そこで住友ゴムでは、タイヤゴム自身が天候の変化に応じて性能をスイッチし、例えばウェット路面でゴムの特性が変化しグリップ性能を向上させるアクティブトレッド技術の開発を進め、Japan Mobility Show 2023 にて技術発表した。現在、2024 年の製品化に向けて進めている。このアクティブトレッド技術は、ゴム材料（特にシリカ粒子とポリマー界面）にイオン結合を導入することにより実現したが、単純にイオン性を付与するだけでは、ゴム内部への水の浸透が不十分であった。

本研究では、UVSOR の STXM に着目し、水が浸透状態とイオン化との関係について研究を行うことで実用化技術の開発を進めた。水の浸透パスを確認するために湿度環境制御セル[1]を用いた。ゴムサンプルは、クライオミクロームで薄片化させたものを用い O 及び C K-edge における XAFS マッピングを実施した。その結果を Fig. 1 に示す。

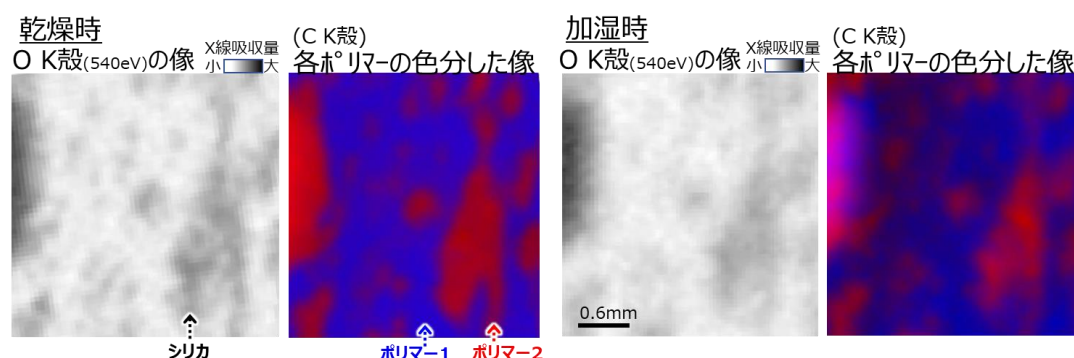


Fig. 1 加湿前後の O 及び C K-edge における STXM 像

乾燥状態では O K-edge 像でシリカ粒子のネットワーク構造が鮮明であるが、加湿状態では不鮮明になっており、水がシリカ周囲に吸着していることが考えられた。また、O K-edge の XAFS マッピングした結果、イオン化を示唆するピークシフトが観察された。また、シリコン基板上にシリカ表面を模擬したサンプルを作製し、別途 J-PARC にて実施した中性子反射率でも、ゴム中のシリカ界面に付与したイオン結合により、水が吸湿され膨潤することを確認している。

このように、STXMを用いることで、最適な吸湿状態を形成させるためのイオン化技術の検討を行うことで、アクティブトレッドの基盤技術の確立することができた。

[1] T. Ohigashi *et al.*, AIP conf. Proc., 1741 050002 (2016).

酸化セリウムのガンマ線誘起陽電子消滅寿命に及ぼす 粒子径の影響

Effect of Particle Size on the Gamma-ray Induced Positron Annihilation Lifetime of CeO_2

道志 智¹、前田和紀¹、平 義隆²、渡邊真太³、平出哲也⁴

¹大阪技術研、²分子研 UVSOR、³東工大、⁴原子力機構

Satoru Dohshi¹, Kazuki Maeda¹, Yoshitaka Taira², Shinta Watanabe³, and Tetsuya Hirade⁴

¹Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, ²UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ³Tokyo Institute of Technology, ⁴Japan Atomic Energy Agency

酸化セリウム (CeO_2) の酸素欠陥は触媒活性に影響を及ぼすことが報告されており、触媒反応中の酸素欠陥の状態や濃度について高感度にその場測定することが求められている。

ガンマ線誘起陽電子消滅寿命測定は酸素欠陥のような格子欠陥を、1) 線源成分の影響が無視でき、2) 種々の条件下 (温度、ガス雰囲気制御下など) で高感度に検出できる測定法であり、触媒反応中の酸素欠陥の状態を把握する最適な方法である。 CeO_2 については、陽電子消滅寿命スペクトルは 2 成分 (200 ps 以下の短寿命成分と 350~400 ps 程度の長寿命成分) で fitting できることが報告されている。しかし、実際にはバルクで消滅する成分、格子欠陥にトラップされて消滅する成分、および表面にトラップされて消滅する成分の 3 成分は少なくとも存在すると考えられる。そこで、本研究では、粒子径の異なる、つまり、バルクと表面の原子数割合が異なる CeO_2 の陽電子消滅寿命測定を行い、各成分を帰属した。また、第一原理計算により、 CeO_2 のバルク、欠陥サイト、表面における陽電子消滅寿命を求めた。

実験に用いた CeO_2 の一次粒子径は X 線回折 (XRD) 測定により決定した。ガンマ線誘起陽電子消滅寿命測定は、BL1U のガンマ線分光システムを用いて行った。測定試料は直径 13 mm、高さ 10 mm のペレットに成型した。開口直径 3 mm の Pb コリメータを通過したガンマ線を試料に照射した。試料中で生成した陽電子が消滅するときに、0.511 MeV のガンマ線を放出する。その消滅ガンマ線を高速時間応答の BaF_2 シンチレーターで検出した。陽電子消滅寿命スペクトルは PALSfit を用いて解析した。今回、バルクで消滅する成分 (τ_1, I_1)、格子欠陥にトラップされて消滅する成分 (τ_2, I_2)、および表面にトラップされて消滅する成分 (τ_3, I_3) の 3 成分で fitting を行った。

陽電子は欠陥などにトラップされると、寿命は長くなるため、 $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ と考えられる。粒子径 2 nm の CeO_2 の寿命スペクトルから、まず τ_3 を 390.8 ps と決定した。次に、 τ_3 を 390.8 ps に fix させ、粒子径 60 nm の CeO_2 の寿命スペクトルを解析し、 τ_2 を 199.4 ps と決定した。また、時間分解能関数の半値全幅は 143.5 ps に fix した。これらの値を用いて、各試料の寿命スペクトルを解析した結果を Table 1 に示す。粒子径が 2 nm、10 nm の CeO_2 においては、 τ_1 が観測されておらず、陽電子はほぼすべてバルクに存在する格子欠陥 (酸素欠陥) および表面にトラップされたと考えられる。一方で、18 nm 以上の CeO_2 では、 τ_1 が観測され、バルクでも消滅していることが示唆された。また、粒子径が小さくなるほど、 τ_3 の相対強度 (I_3) が大きくなった。一般的に、粒子径が小さくなると、全原子数に対する表面原子の割合が大きくなるため、より多くの陽電子が表面にトラップされたと考えられる。さらに、第一原理計算により、陽電子消滅寿命を計算した結果、バルクでの消滅寿命は 171.80 ps、バルクに存在する中性の酸素欠陥での消滅寿命は 203.26 ps、表面での消滅寿命は 389.48 ps であった。酸素欠陥および表面での消滅寿命は解析値と計算値でよい一致を示していた。バルクでの消滅寿命については、欠陥などのトラップサイトが存在するため、計算値に比べ、解析値は短くなっていた。

Table 1: Positron annihilation lifetime and relative intensity of CeO_2 with different particle size.

sample	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)	Chi-square (dof)	FWHM* (ps)
CeO_2 -2nm	—	199.4	390.8	—	8.5 ± 0.3	91.5 ± 0.3	1.127	143.5
CeO_2 -30nm	148 ± 14.8	199.4	390.8	21.1 ± 7.7	26.2 ± 8.3	52.7 ± 0.7	1.162	143.5
CeO_2 -60nm	123.1 ± 3.2	199.4	390.8	33.4 ± 1.6	63.8 ± 1.8	2.9 ± 0.2	1.762	143.5

*Resolution function

有機-無機ハイブリッド界面磁気結合に及ぼす 分子間相互作用の影響の評価

Evaluation of impacts of intermolecular interaction on magnetic coupling
at organic-inorganic hybrid interface

小野広喜¹、梅田佳孝¹、吉田海仁¹、筒井健三郎¹、山本航平³、石山修³、
横山利彦³、水口将輝^{1,2}、宮町俊生^{1,2}

¹ 名大院工、² 名大未来研、³ 分子研

Hiroki Ono¹, Yoshitaka Umeda¹, Kaito Yoshida¹, Kenzaburo Tsutsui¹, Kohei Yamamoto³,
Osamu Ishiyama³, Toshihiko Yokoyama³, Masaki Mizuguchi^{1,2}, and Toshio Miyamachi^{1,2}

¹Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University,

²Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University,

³Institute for Molecular Science

主に C 原子や N 原子などの軽元素で構成される有機分子材料はスピン軌道相互作用が小さくスピン散逸が起こりづらいことからスピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。効率的に有機分子のスピンを制御するために磁性金属との相互作用を利用することが考えられ、今までに様々な研究がされてきた。有機分子と磁性金属の界面のスピン状態は界面磁気結合のみならず、界面の局所的な構造にも大きく影響を受ける。よって、有機-無機ハイブリッド界面のミクロな構造と磁気結合の関連性を理解することが重要となるが、その詳細はほぼ明らかになっていない。

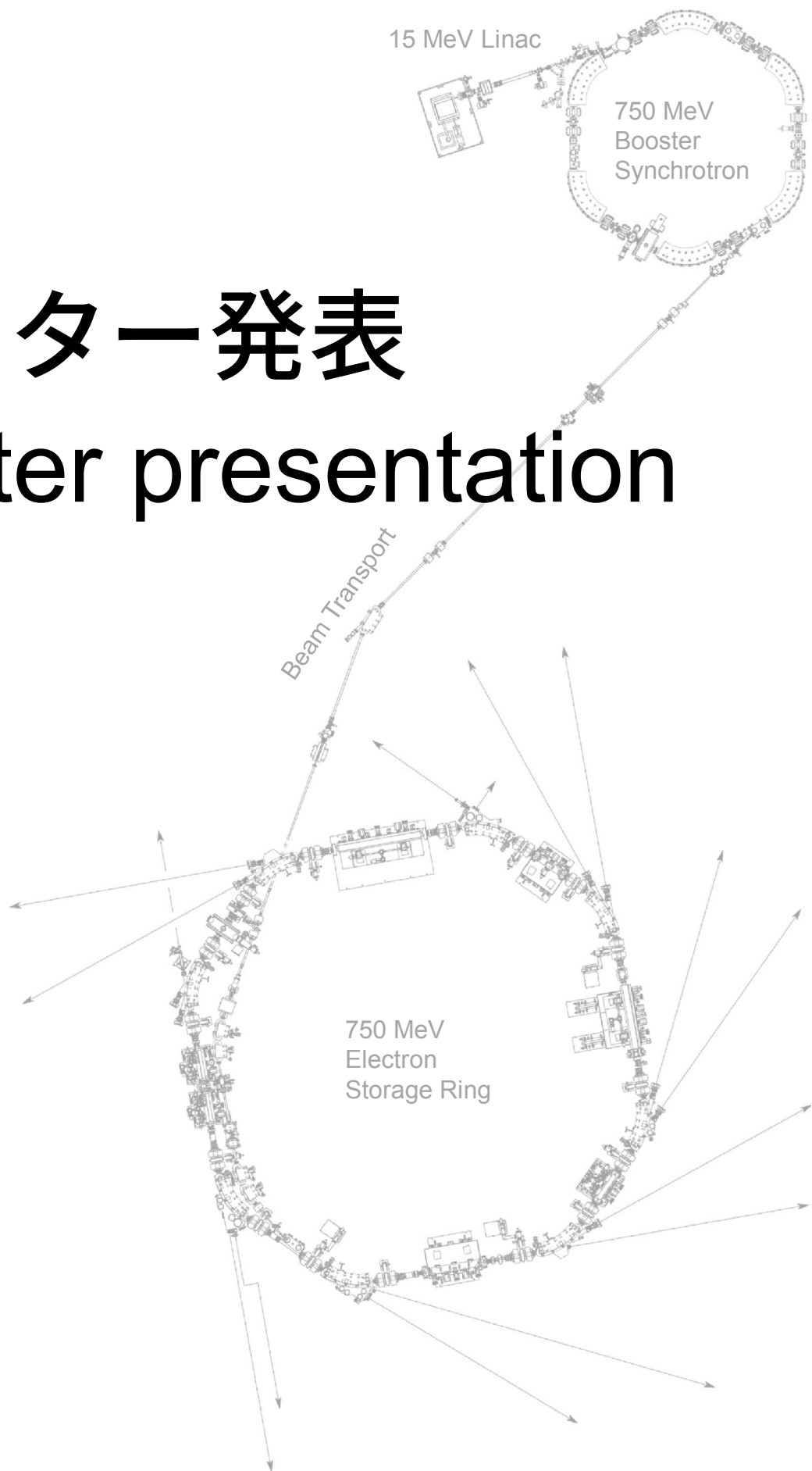
これまでに我々はレアメタルフリー永久磁石としての応用が期待されている窒化鉄の薄膜化に取り組み、 γ' -Fe₄N の組成を持つ窒化鉄原子層が大表面かつ原子スケールで均一に成長することを明らかにした[1]。そこで、本研究では窒化鉄 2 原子層に 2 次元平面構造かつ金属元素を含まないフタロシアニン(H₂Pc)を薄膜成長させて原子スケールで高品質な有機-無機ハイブリッド薄膜を作製し、低速電子線回折(LEED)及び X 線吸収分光法/X 線磁気円二色性(XAS/XMCD)を用いて界面の構造と電子・磁気状態について調べた。窒化鉄 2 原子層は Cu(001)表面に N⁺イオンボンバードメント処理を行った後、鉄を室温蒸着して約 350°C で加熱をすることにより作製した。その後、窒化鉄表面に H₂Pc 分子 1~3 分子層を室温で積層し、表面構造の H₂Pc 膜厚依存性を LEED 観察により調べた。電子・磁気状態は UVSOR BL4B にて Fe の L 吸収端及び N の K 吸収端の XAS/XMCD 測定を行い、H₂Pc/窒化鉄 2 原子層界面磁気結合状態の H₂Pc 分子蒸着量依存性を評価した。

Fe の XAS の L₃ 端と L₂ 端のピーク強度比から得られる窒化鉄 2 原子層の磁化曲線の結果から、H₂Pc を 1 分子層蒸着すると窒化鉄 2 原子層の垂直磁気異方性が向上したことを確認した。しかし、2、3 分子層蒸着すると窒化鉄 2 原子層の磁気異方性は分子蒸着前の状態に戻った。さらに、H₂Pc 中の N の K 吸収端 XAS から、膜厚が 1 分子層の場合、H₂Pc が窒化鉄 2 原子層と磁気結合していることが確認されたが、H₂Pc の積層量を増やしていくと界面の磁気結合が消失していることが分かった。LEED の結果を併せると、H₂P(1 ML)/窒化鉄 2 原子層の界面で生じた磁気結合により窒化鉄 2 原子層の垂直磁気異方性を向上させたが、H₂Pc の積層に伴い分子間相互作用の影響により界面の分子の配列構造が乱れ、結果として界面の磁気結合が切れて窒化鉄 2 原子層の磁気特性の変化が消えたことが示唆される。さらに、最表面 Fe₂N 層の軌道ごとに分解した Fe 3d 状態密度の計算結果[1]と N の K 吸収端 XAS より、界面で占有的に結合をしている Fe 3d 軌道に関する考察を行った。

[1] Y. Takahashi et al. Phys. Rev. B **95**, 224417 (2017).

ポスター発表

Poster presentation



BL1U

UVSOR-III における複数同位体イメージングのための フラットレーザーコンプトンガンマ線の発生

Generation of Flat-Laser Compton Scattering Gamma-ray Beam
for Multi-Isotope Imaging in UVSOR-III

全 炳俊¹、谷崎進也¹、紀井 俊輝¹、大垣 英明¹、早川岳人²、静間俊行²

¹ 京都大学、² 量研機構

Heishun Zen¹ Shinya Tanizaki¹, Toshiteru Kii¹, Hideaki Ohgaki¹, Takehito Hayakawa²,
and Toshiyuki Shizuma²

¹Kyoto University, ²National Institutes for Quantum Science and Technology

我々は核共鳴蛍光散乱(NRF)と UVSOR の BL1U からのレーザーコンプトン(LCS)ガンマ線を用いて、同位体分布の CT イメージを取得する手法(NRF-CT)を開発し、²⁰⁸Pb の 3 次元 NRF-CT イメージの取得に世界で初めて成功した[1]。現在、複数の同位体の同時検出とその定量評価を目指して、電子ビームを円偏光アンジュレータ磁場により旋回させることで、小径のコリメータでもエネルギー幅を拡大させるとともに、エネルギー分布の空間依存性を無くすフラット LCS ガンマ線の発生(図 1)の研究を進めている。このための原理実証実験を UVSOR の BL1U にて行った。

測定はコリメータ後に大型の Ge 検出器を置いて行った。図 1 に円偏光アンジュレータの K 値を変えて測定したフラット LCS のエネルギースペクトルを示す。検出器の応答を含んだ EGS5 によるシミュレーションを行った結果、良い一致を示した。この結果、アンジュレータの K 値を大きくするとガンマ線のエネルギー広がりが大きくなり、また、波高値のピークが低エネルギー側にシフトしている事が確かめられた。

更にフラット LCS ガンマ線を用いた NRF 実験を UVSOR の BL1U にて開始した。実験には 2mm 径のコリメータの後に、吸収サンプルとして高濃縮 ²⁰⁶, ²⁰⁸Pb と天然鉛のロッドを鉛のホルダーに挿入したものを用いた。その下流に ²⁰⁶, ²⁰⁷, ²⁰⁸Pb の高濃縮ロッドをウィットネスターゲットとして置き、ウィットネスターゲットからの NRF ガンマ線を大型の Ge 検出器にて測定した。図 2 に示すように、現時点では ²⁰⁶, ²⁰⁷, ²⁰⁸Pb の 3 種類の NRF のピークを確認した。この結果、通常の LCS ガンマ線では測定が困難な 5037keV の ²⁰⁶Pb のピークをフラット LCS ガンマ線を使用することで得る事が出来る事を証明した。

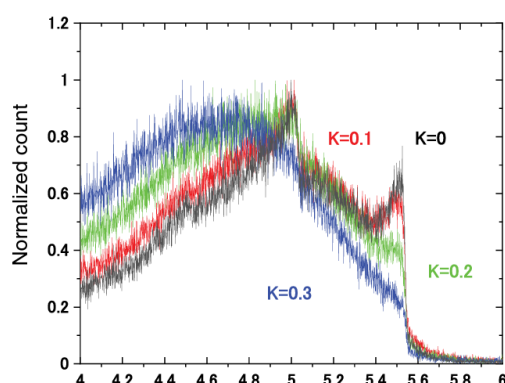


Fig. 1 Energy Spectra of Flat LCS Gamma rays for different K-values.

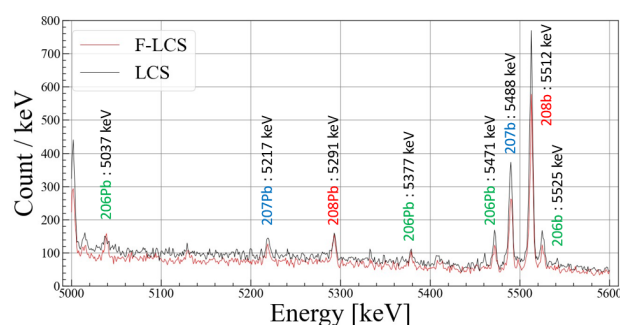


Fig. 2 NRF Spectra of ²⁰⁶, ²⁰⁷, ²⁰⁸Pb with LCS (black line) and Flat-LCS (red line).

Accel

Q-scan measurement for the extraction beam from UVSOR booster synchrotron

Elham Salehi¹, Hiroshi Ota¹, Kohei Shimizu¹, Kenji Hayashi¹, Yoshitaka Taira¹,
and Masahiro Katoh^{1,2}

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki

²HiSOR, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima

UVSOR III operates with a beam current of 300 mA in top-up mode. The accelerated beam by a booster synchrotron delivers through an 18 m long beam transport line and injects afterwards into the storage ring. However due to the recent decrease in injection efficiency into a storage ring, UVSOR-III is currently operated at 200 mA. The beam current circulating in the booster synchrotron is same as before. The extraction efficiency to the beam transport line is also same. However, the injection efficiency to the storage ring is much worse than before. To find out the reason, we made a measurement of the beam emittance and optics in the beam transport line by using the Q-scan method, where the beam size is measured on a screen monitor as a function of the magnetic field strength of a quadrupole magnet located upstream of the monitor as shown in Figure 1.

In this method, the emittance and the Twiss parameters at the quadrupole can be determined. Using the estimated Twiss parameters, the beam optics of the transport line and the booster synchrotron have been reproduced and compared with the design parameters as shown in Figure 2. The measurement showed that the vertical emittance of the beam is much larger than the design value, which suggests that something happens on the beam in the booster synchrotron. We continue investigating this issue to solve the problem as soon as possible.

Fig. 1: Booster synchrotron and beam transport line.

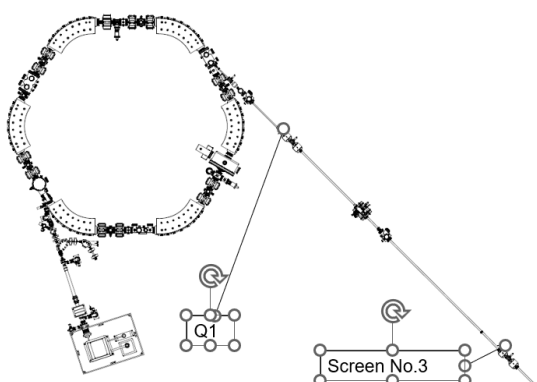
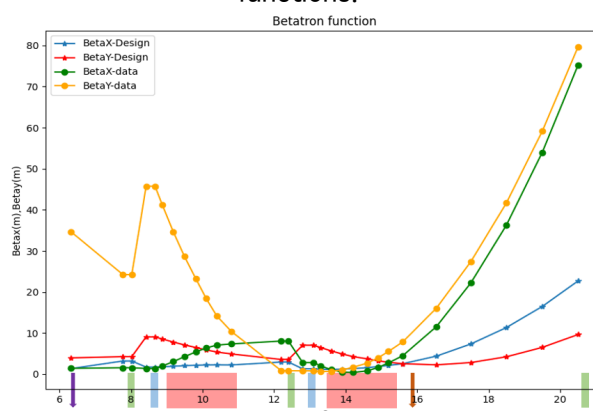


Fig. 2: estimated and designed betatron functions.



BL1U

極端紫外ダブルパルスによる光電子波束の干渉

Photoelectron wave packet interference by double-pulsed XUV synchrotron radiation

金安達夫^{1,2}, 彦坂泰正³, 和田真一⁴, 藤本将輝⁵, 太田紘志²,
岩山洋士^{2,6}, 加藤政博^{4,2,5}

¹九州シンクロトン光研究センター, ²分子研 UVSOR, ³富山大, ⁴広島大,
⁵名古屋大, ⁶総研大

T. Kaneyasu^{1,2}, Y. Hikosaka³, S. Wada⁴, M. Fujimoto⁵, H. Ota², H. Iwayama^{2,6} and M. Katoh^{4,2,5}

¹SAGA Light Source, ²Institute for Molecular Science, ³University of Toyama,

⁴Hiroshima University, ⁵Nagoya University, ⁶The Graduate University for Advanced Studies

シンクロトン放射の波形は相対論的電子の運動を反映する。このことは加速器中の電子の運動を磁場で上手く操作すれば、シンクロトン光源が得意とする真空紫外から X 線までの広い波長域で光パルスの波形を自在に制御できることを意味する。我々は二台のアンジュレータを直列に並べて相対論的電子にダブルパルス構造の電磁波を放射させ、それを用いて極端紫外から軟 X 線波長域で原子の量子状態制御や超高速時間分光を実現した[1-3]。これらの手法は束縛状態に生成した電子波束の干渉を利用していたが、ダブルパルスのコヒーレンスを使って連続状態の電子波束を干渉させることもできる。そこで本研究では極紫外のダブルパルスを用いて、ヘリウム原子から放出された光電子波束の干渉と遅延時間による制御を検証した[4]。

実験は UVSOR に設置されたタンデムアンジュレータを用いて BL1U で行った。ダブルパルスとの相互作用によってヘリウム原子から放出された光電子波束のペアは、自由空間を伝播しながら空間的に拡がり干渉する (Fig. 1)。本実験では電子波束の干渉を電子の運動エネルギー分布として観測した。観測された干渉縞は理論モデルと良い一致を示し、アト秒レベルの遅延時間操作によって光電子波束の干渉を制御できることが確かめられた。なお光電子波束干渉のコントラストは励起状態の寿命を反映することもわかった。本手法を上手く利用すれば、様々な物質系で元素選択的にフェムト秒からサブフェムト秒域での電子緩和を時間領域で観測できる可能性もあるだろう。

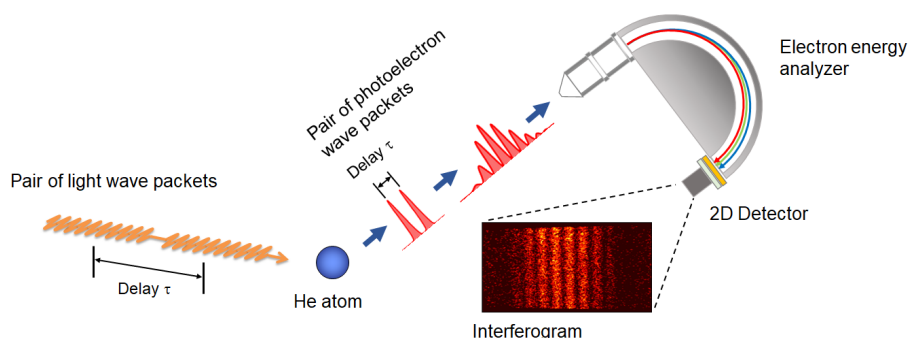


Fig. 1: ヘリウム光電子の波束干渉

[1] Y. Hikosaka et al., Nat. Commun. **10**, 4988 (2019); **12**, 3782 (2021).

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

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

[4] T. Kaneyasu et al., Sci. Rep. **13**, 6142 (2023).

時間・スピン分解電子散乱法の開発

Development of time- and spin-resolved electron scattering measurement
(TSR-rEELS and -RHEED)

西原快人¹、渡邊浩^{2, 1}、木村真一^{2, 1, 3}

¹ 阪大理、² 阪大生命機能、³ 分子研 UVSOR

Kaito Nishihara¹, Hiroshi Watanabe^{2, 1}, and Shin-ichi Kimura^{2, 1, 3}

¹Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University,

²Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University, ³Institute for Molecular Science

強相関電子系の特異な物性の出現には、物質中の電子と相互作用するプラズモン[1]やマグノンなどの集団励起モードが重要な役割を果たしている。例として、銅酸化物における高温超伝導では面直方向に振動するギャップレスな音響プラズモンが電子対生成を仲介していると予想されており[2]、波数分解での測定が求められている。そのような測定に低エネルギー電子を用いた非弾性電子散乱(EELS)を用いると、光よりも高いエネルギー分解能[3]や角度(波数)分解能が得られるという利点がある。更に、内殻吸収に共鳴させると元素を選択した測定が可能となる。そのため我々は低エネルギー・スピン分解共鳴電子非弾性散乱法(SR-rEELS)を開発し、物性研究を展開しており[4]、角度分解光電子分光と組み合わせることで、諸物性の起源の解明を目指している。

EELS 測定に用いる電子銃において、電子線の照射位置・スポットサイズは電磁場を用いて操作するが、ディフレクターと電子レンズで合わせて8個のパラメータを調整しなければならない。このパラメータは電子エネルギーごとに調整が必要であり、更に、スピン分解測定を行う場合には合計20パラメータの調整が必要となる。このように多くのパラメータを手動で最適化することは困難である。そのため、我々は機械学習(ベイズ最適化)を用いた自動パラメータ最適化を進めており、テスト回数では6パラメータの最適化で、試行回数150回で最大値の96.4%に達することに成功している。

一方で、EELSで観測できる電子状態と格子の構造は密接に関係しており、光励起後の電子状態と構造のダイナミクスを時間分解で同時に観測することで、電子格子相互作用などの物性発現の起源が解明できるものと考えられる[5]。そのため、電子構造の観測が可能なEELSと、格子構造の測定が可能なRHEEDを組み合わせ、それらの時間分解測定を実現することを進めている。本研究ではその前段階として、時間分解電子散乱法(TR-RHEED)の開発を行った。

時間分解測定では、励起パルスレーザー光とプローブパルス電子線の光路差を調整して、試料に到達する時間差を変えながら測定する。そのため、基準として時間差が0の光路差(時間原点)を探す必要がある。我々が用いる電子線(0.3~1.5 keV)は低速であり、かつ電子を発生するフォトリソドからサンプルまでの距離が1mと長いため、励起レーザー光を12~30m遅延させる必要がある。そのため我々は立体型の光学遅延回路を開発し、2m間隔で12~30mの光路差を得ることに成功している。

しかし、時間原点を探索する際、測定は自動で行うことができる一方で、得られたデータから時間原点を得るためには、膨大な時間と熟練者の判断が必要となり、非効率である。そのため本研究では機械学習(k-means法, fuzzy c-means法)を用いた時間原点探索法を開発を進めている。試料蒸着中のRHEED像を用いたテストでは、時間原点を想定したピーク強度が変化する点の探索に成功している。

本発表では、開発中の装置の概要に加えて、主に機械学習(k-means法, fuzzy c-means法)を用いた時間原点探索法について報告する。

[1] J. Fink et al., *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **117-118**, 287 (2001).

[2] V. Z. Kresin et al., *Phys. Rev. B* **37**, 7854 (1988).

[3] M. Mukai et al., *顕微鏡* **48(2)**, 128 (2013).

[4] S. Kimura et al., *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 093103 (2021).

[5] A. Hanisch et al., *Ultramicroscopy* **127**, 2 (2013).

BL3B

Ag⁺イオンを含む三元化合物結晶 CsAg₂I₃ の光学特性の研究

Study of optical properties of ternary compound crystal CsAg₂I₃ containing Ag⁺ ions

伊吹駿¹、河相武利¹

¹大阪公立大学

Shun Ibuki¹, and Taketoshi Kawai¹

¹Osaka Metropolitan University

近年、鉛を含む三元化合物である鉛ハライドは、シンチレータ材料、光検出器、太陽電池などに応用され、幅広い分野で関心を集めている。しかしながら、デバイスへの応用において、鉛の環境に対する毒性が懸念されている。そのため、環境に優しい鉛フリーの三元化合物である金属ハライドの研究および開発が盛んに行われてきた。ただし、私たちが注目している銀を含む三元化合物結晶 CsAg₂I₃ の研究はデバイスへの応用が主な目的のため、室温での光学測定がほとんどであり、低温での光学測定はほとんど行われていない[1,2]。本研究では、先行研究の少ない CsAg₂I₃ に着目し、低温での光学測定を行った。

温度 10K において、CsAg₂I₃ の発光強度に対する励起エネルギーと発光エネルギーの 2 次元プロットを図1に示す。CsAg₂I₃ は 3.38eV 付近で強い発光ピークをもつ。図 2 に 4.13eV で励起した発光スペクトルの温度依存性を示す。図 1 においても確認された 3.38eV 付近の強い発光ピークとは別に 3.7~3.8eV あたりに弱い発光ピークが観測された。3.38eV 付近の発光ピークは自己束縛励起子による発光、3.7~3.8eV あたりの発光ピークは自由励起子による発光と考えられる。この 2 つのピークをそれぞれガウス関数でフィティングし、積分発光強度の温度変化を求めた。ポスター発表では、吸収スペクトルや反射スペクトルを紹介すると共に、発光スペクトルの 2 つのピークの積分発光強度の温度変化をレート方程式と配位座標モデルを使って解析する。

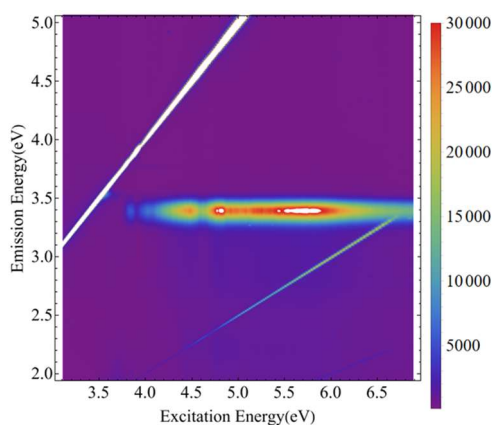


図 1 CsAg₂I₃ の発光強度に対する励起エネルギーと発光エネルギーの 2 次元プロット。(T=10[K])

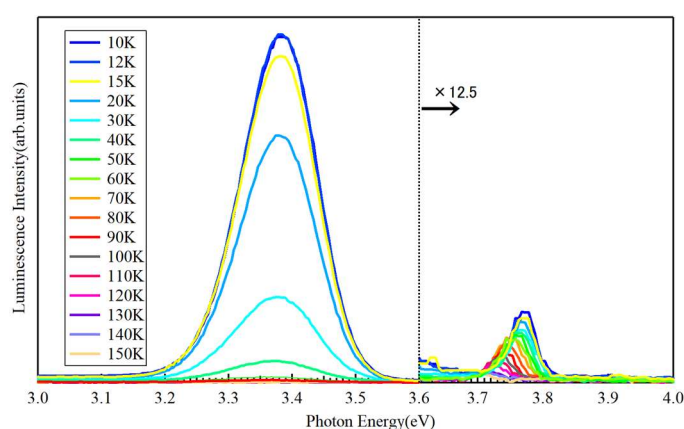


図 2 CsAg₂I₃ の発光スペクトルの温度依存性 (励起エネルギー: 4.13[eV])

[1] Ming-Ming Yao *et al.*, Adv. Funct. Mater, 2202894 (2022).

[2] Zixu Zhang, *et al.*, Small, **16**, 2004272 (2020).

BL3U

炭酸緩衝溶液中で機能する Ni・Fe 水分解触媒の オペランド XAFS 測定

Operando XAFS measurement of Ni and Fe water splitting catalysts
functioning in carbonate buffer solution

堀健太¹、山崎真瑚²、長坂将成³ 吉田真明²

¹ 山口大、² 山口大学大学院創成、³ 分子科学研究所

Kenta Hori¹, Shingo Yamasaki², Masanari Nagasaka³, and Masaaki Yoshida^{1,2}

¹Yamaguchi University, ² Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ³Institute for Molecular Science

1. 緒言

再生可能エネルギーによって得られる電力を用いた水分解による水素製造システムは、脱炭素社会実現のための方法の一つとして注目されている。しかし、水電解時の酸素発生反応における過電圧が大きく、反応効率が悪いことが課題となっている。そのため、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。その中で、アルカリ条件下において Ni・Fe 触媒は優れた活性を示し、多くの Ni・Fe 触媒が開発されている。^{[1][2]} また、Ni においては炭酸アニオンの吸着により Ni の構造が高酸化数で安定化し高い活性を示すことがわかっている。そこで本研究では、炭酸溶液を用いて Ni と Fe を電析した触媒(炭酸 Ni・Fe 触媒)の開発を試みた。さらにX線吸収分光法(XAFS)によるオペランド観測を行うことで、触媒内の金属元素を観測し、その機能解明を目的とした。

2. 実験

まず、炭酸溶液中に Ni と Fe を加え電極表面に電析させた炭酸 Ni・Fe 触媒の活性評価を行い、Ni 単体、Fe 単体の触媒に比べて活性の違いを比較した。次に炭酸溶液中の Ni と Fe の濃度を変化させ LSV 測定を行うことで、最高活性となる Ni 及び Fe の比率を検証した。最後に、XAFS 測定による Ni-K 端、Fe-K 端のオペランド測定を行い、活性・非活性状態における触媒の電子状態や局所構造の解析を行った。

3. 結果および考察

触媒の活性試験において炭酸 Ni・Fe 触媒は、Ni 及び Fe 単体の触媒と比較して高い水分解電流が観測された。また、Ni と Fe の総物質質量を変化させずに、その比率を変化させ LSV 測定を行った結果、Ni と Fe が 7:3 の時、最高活性をとることが結果から示された。次に、Ni-K 端 XAFS 測定を行うと触媒内の Ni は高価数である g-NiOOH であることが示された。同様に Fe-K 端 XAFS 測定を行うと、触媒内の Fe は Fe の標準試料ではなく Ni の g-NiOOH 型と一致した。このことから Ni の構造の一部が Fe に置き換わることで触媒活性を向上していることが示唆された。以上のことから炭酸 Ni・Fe 触媒は、活性電位において高酸化数金属として存在し、Ni の構造の一部に Fe が存在することで高い活性を持っていることが示された。さらに当研究室では、炭酸 Ni 触媒のオペランド C-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、電位の上昇により触媒内の炭酸イオンの吸着が強くなっていることが示唆され、Ni が水分解に必要な高酸化数で安定化することが明らかになっている。そのため今後、今回報告した炭酸 Ni・Fe 触媒においてどのような結果となるか検証していく。

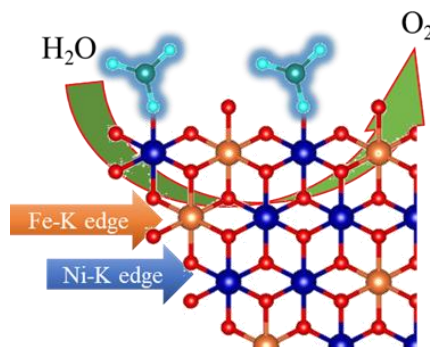


Fig. 1: 炭酸 Ni・Fe 触媒反応モデル

[1] Wang J. et al., *ACS Catal*, **6** 6987 (2016).

[2] Bell A. T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **135** 12329 (2013).

BL5U

層状 MAX 相化合物 Zr_2SnC の角度分解光電子分光

Angle-resolved photoemission study of layered MAX phase compound Zr_2SnC

三田愛也¹、田中清尚²、仲武昌史³、Thierry Ouisse⁴、伊藤孝寛^{1,5}

¹ 名大院工、² 分子研 UVSOR、³ あいち SR、⁴ LMGP, Grenoble INP, France、
⁵ 名大 SR セ

Manaya Mita¹, Kiyohisa Tanaka², Masashi Nakatake³, Thierry Ouisse⁴, and Takahiro Ito^{1,5}

¹ Graduate School of Engineering, Nagoya University, ² IMS/UVSOR, ³ AichiSR,

⁴ LMGP, Grenoble INP, France, ⁵ NUSR

MAX 相は化合物 $M_{n+1}AX_n$ (M: 遷移金属、A: 13,14 族元素、X: C もしくは N) の総称であり、MX 層と A 層が層状に積み重なった構造を持つ。この MAX 相から A 層を除去することで、MX 層のみから形成される原子層系物質 MXene が得られると期待されている。なかでも、 $Zr_{n+1}SnC_n$ ($n = 1, 2$) は Zr による比較的強いスピン軌道相互作用の効果が期待される系であり、312 系 Zr_3SnC_2 においては、これまでに M 点近傍に Sn 終端面に帰結される特徴的な Saddle 状表面状態が観測されることを見出している [1]。そこで、本研究では、この系の電子状態における MX 面間相互作用の効果を明らかにすることを目的として、312 系に比べて MX 層が薄く、c 軸長が短くなることから面間相互作用が比較的強くなることが期待される 211 系 Zr_2SnC について、放射光を用いた系統的な角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。

Zr_2SnC および Zr_3SnC_2 における面間 ARPES 実験は、UVSOR-III BL5U ($h\nu = 70 \sim 95$ eV) およびあいちシンクロトロン光センター BL7U ($h\nu = 40 \sim 120$ eV) で行った。試料温度は $T = 30$ K に設定した。

図 1(a) および (b) に、 Zr_2SnC および Zr_3SnC_2 における面間 ARPES 測定により得られた Γ -M-AL 面間フェルミ面イメージを比較して示す。両者において、 k_z 方向に対して波数依存性を示さない 2 次元的なフェルミ面が Γ -A ライン近傍 (b2D; $\downarrow$) および ML ライン近傍 (SSh (SSe); $\downarrow$) において観測されていることがわかる。ここで、前者は 2 次元的なバルクフェルミ面に、後者は図 (c) に示した M 点近傍における Saddle 状表面状態の Γ -M (Γ -KM) ライン上のフェルミ面にそれぞれ帰結されるものと考えている。一方で、 Zr_2SnC においては、 Zr_3SnC_2 では存在しない 3 次元的なフェルミ面 (b3D) が Γ 点近傍において観測されることを見出した。発表では、偏光依存性も合わせて、両者の電子状態の類似性と違いについて議論する予定である。

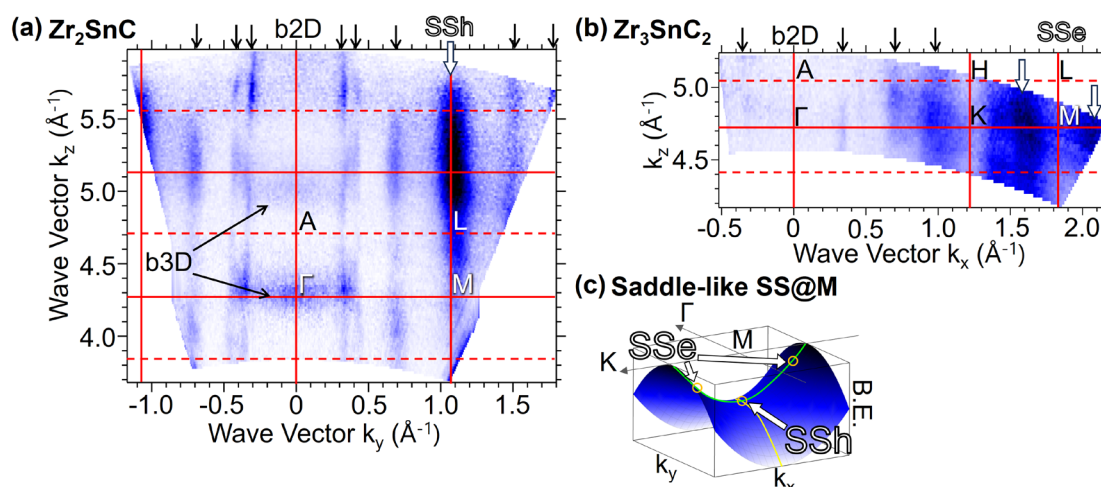


図 1 ARPES 測定により得られた Zr_2SnC (a) および Zr_3SnC_2 (b) の面間フェルミ面イメージ。(c) M 点近傍における Saddle 状表面バンド分散の模式図。

BL4B

WS₂ 単層膜上のキラル分子薄膜の角度分解光電子分光

Angle-resolved photoemission spectroscopy of chiral molecular thin films on WS₂ monolayer

西野 史^{1,2}、福谷 圭祐^{1,2}、Julian Picker³、Andrey Turchanin³、張 政⁴、
廣瀬 崇至⁴、Torsten Fritz³、解良 聡^{1,2}

¹ 分子研、² 総研大、³ Friedrich Schiller University Jena、⁴ 京大、

Fumi Nishino^{1,2} Keisuke Fukutani^{1,2}、Julian Picker³、Andrey Turchanin³、Sei Cho⁴、
Takashi Hirose⁴、Torsten Fritz³、and Satoshi Kera^{1,2}

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies,

³ Friedrich Schiller University Jena, ⁴ Kyoto University

近年キラル分子による巨大なスピン選択効果は今だかつてない注目を集めているが、その基本原理を含め、この現象の多くの側面は不明なままである[1]。原理理解のためには、スピン・角度分解光電子分光 (spin-ARPES) 等を用いて固体表面上のキラル分子薄膜により創出されたキラル表面による電子のスピン選択効果を定量的に評価する必要がある。その前段階の研究として、既知であるスピン偏極バンドを持つ固体表面に、キラル分子を吸着させ、分子吸着後の ARPES 強度プロットの変化からキラル分子によるスピン選択効果を評価する手法を着想した。本研究では、試料分子にエナンチオピュアなキラル分子 thiadiazole-[9]helicene (TD[9]H) を用いた (Fig.1a)。TD[9]H は窒素と硫黄を含む五員環で終端された[9]helicene である。基板には、 $\bar{K}'$, $\bar{K}$ 点にスピン偏極バンドをもつことが知られている WS₂ 単層膜 (ML) を用いた。偏極スピンの方向は $\bar{K}'$, $\bar{K}$ 点間で逆転していることが知られている (Fig.1b) [2]。TD[9]H を WS₂ML 上に真空蒸着し、分子規則配列構造を低速電子線回折にて確認した後、UVSOR BL4B に設置されている Acceptance-cone-tunable 光電子分光装置 [3] を用いて ARPES 測定を行った (Fig.1c)。 $\bar{\Gamma}$ 点を挟んで対称的な分散を示すバンドの、 $\bar{K}'$, $\bar{K}$ 点における分子蒸着前後での光電子強度を評価した (Fig.1 d,e)。更に、蒸着前のスペクトルから蒸着後のスペクトルを引くことで、分子蒸着前後での光電子強度の変化を調査した (Fig.1f)。Fig.1f から、 $\bar{K}'$ と $\bar{K}$ 点において、分子蒸着前後の光電子強度の変化量が異なることが分かる。ここで観測される光電子強度の違いは、キラル分子によるスピン選択効果の他に、固体表面に吸着した分子による光電子の散乱から生じる光電子強度の角度依存性を含む。本発表ではまず後者の可能性に焦点を当て、議論を行う。

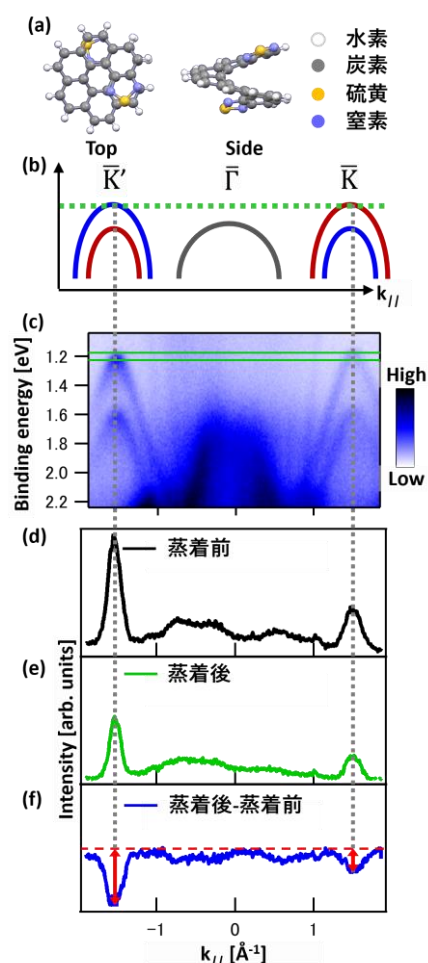


Fig. 1: (a) TD[9]H 分子モデル図(左: Top view, 右: side view)。 (b) WS₂ 価電子帯バンド構造の模式図。 $\bar{K}'$, $\bar{K}$ 点スピン分裂バンドとスピン縮退した $\bar{\Gamma}$ 点バンドを示す。 上向きスピンと下向きスピンバンドは色分けされている(赤と青線) (c) $\bar{K}' - \bar{\Gamma} - \bar{K}$ 方向で取得した WS₂ ML 上 TD[9]H 薄膜の ARPES 強度プロット。 ($h\nu = 35$ eV) (d),(e): (c)中に記載した緑線で示すエネルギー範囲で取得した momentum distribution curve (MDC)。 (d):蒸着前 (e):蒸着後を示す。 (f): 蒸着前 MDC(d)から蒸着後 MDC(e)をひいた強度プロット。分子蒸着前後の、光電子強度の変化量を示す。 図中赤点線は変化量がゼロの位置を、赤矢印は $\bar{K}'$, $\bar{K}$ 点での変化量を示す。

[1] S-H Yang *et al.*, Nat. Rev. Phys. **3**, 328 (2021).

[2] P. Eickholt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **121**, 136402 (2018).

[3] H.Yamane *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **90**, 093102 (2019).

BL6B

赤外・ARPES 測定用の一軸圧力セルの試作

Development of a uniaxial pressure cell for infrared and ARPES measurements

石田 洸^A, 渡邊 浩^{B,A}, 木村真一^{B, A, C}

阪大理^A, 阪大生命機能^B, 分子研^C

H. Ishida^A, H. Watanabe^A, S. Kimura^{A,B}

^AOsaka University, ^BIMS

圧力は物質内の相互作用をコントロールする最も基礎的な外部摂動の一つである。これまでに、ダイヤモンドアンビルセルやピストンシリンダーセルなどを用いた圧力印加下での数多くの物性測定がなされてきた。これらの実験では静水圧を印加するために窓材が必須である為、角度分解光電子分光 (ARPES) を行うことはできず、赤外測定においても窓材の透過率のためにスペクトル領域に制限がかかるなどの問題があった。また異方性結晶などにおいては圧力の軸依存性が重要になる為、静水圧ではなく一軸圧力を印加する必要がある。そこで我々は、赤外分光やARPESなどの測定に共通に導入可能な、ピエゾアクチュエータ (PA) を用いた小型一軸圧力印加装置 (Uniaxial pressure cell: UPC) の開発を進めている。

金属の温度による膨張率の違いを使った一軸ステージを用いた光電子分光の実験はすでに報告されているが[1]、温度のコントロールと圧力を独立に行うことが難しい。一方で、PAを用いたUPCはRazorbill社が開発している[2]が、顕微赤外様クライオスタットとして広く使用されているOxford Instruments社 MicrostatHeの試料ホルダー (サンプルエリア: $10 \times 10 \text{ mm}^2$) やオミクロンホルダー (同: $13 \times 13 \text{ mm}^2$) より大きく、高価である。そこで我々は、MicrostatHeやオミクロンホルダーに搭載でき、電圧印加によってPAを用いて容易に一軸圧を印加できるUPCの試作を行った。図1(a)に、MicrostatHeの試料ステージへと搭載したUPCの写真を示す。3つのピエゾステージを使うことで圧力印加だけでなく引っ張ることも可能とした。分子研装置開発室で作成した金属部品にPAをスタイキャストで貼り付け、動作確認を行った。図1(b)に試料ステージの移動量とピエゾステージへの印加電圧の関係を示す。印加電圧にほぼ比例し27 nm/Vで移動しており、正常な動作を確認できた。発表では低温での動作確認の結果や、試料の赤外反射スペクトルの印加電圧依存性についても紹介する。

Reference [1] V. Sunko et al., npj Quantum Mater. 4, 46 (2019).

[2] M. E. Barber et al., RSI 90, 023904 (2019).

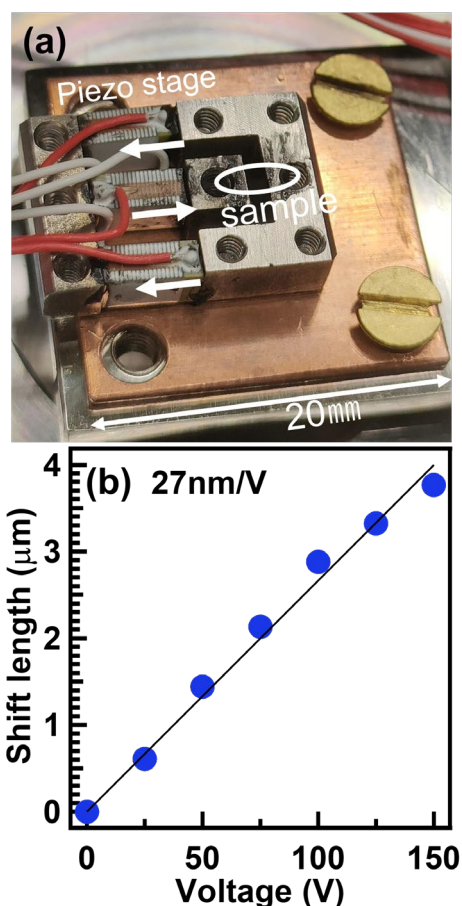


図 1(a)試作した UPC の写真。Oxford Instruments 社 MicrostatHe の試料ステージへと取り付けられた。(b)ピエゾステージへの印加電圧と試料ステージの移動量の関係

BL5U

Au(111)上の2次元金属-リンネットワークの電子状態解析

Electronic structure analysis of 2D Metal-Phosphorus network on Au(111)

前島 尚行^{1,2}、稲岡 昂佑¹、枝元 一之¹、横山利彦²

¹立教大 理、²分子研

Naoyuki Maejima^{1,2}, Kosuke Inaoka¹, and Kazuyuki Edamoto¹

¹College of Science, Rikkyo University, ²Institute of Molecular Science

ポストグラフェン材料の1つとしてPの二次元単原子シート、フォスフォレンが注目されている。層状構造を持つPの同素体にはよく知られている黒リンのほかに理論計算で発見された青リンがあり、この青リンの二次元シート「blue phosphorene」を金属基板上に成長させる試みが多数行われている。^[1] 基板上への blue phosphorene 作製の試みの中で最も多く用いられている基板はAu(111)であり、Au(111)の上では青リン構造のPクラスターがAuで架橋されているような構造を持つことが報告されている。^[2] このAuPネットワークにKやSiドーピングしてPと基板の相互作用を制御する試みや^[3,4] Mnを蒸着して二次元シートに磁気特性を付与させる試みがある。^[5] 本研究では磁気特性をもつ二次元シートの作製の試みとして、NiをAuP/Au(111)に蒸着し、作製された薄膜の構造と電子状態の調査を行った。

表面清浄化を行った1x1 Au(111)表面を400℃に加熱しながらP原子の蒸着を行いAuP/Au(111)を作製した。この試料はと5x5のLEEDパターンを示した。続いてAuP/Au(111)を400℃に加熱しながらNiを蒸着し、Au(111)上にNi_xP薄膜を作製した(Ni_xP/Au(111))。この試料のLEEDパターンは、Au(111)基板に由来する1x1スポットと、Ni_xP結晶薄膜に由来するスポットから構成されていた。Au(111)清浄表面、AuP/Au(111)、NiP/Au(111)試料のAu 4f, P 2p, Ni 3pおよび価電子帯光電子分光(PES)測定を行った。3つの試料から得られたAu 4f_{7/2}スペクトルをFig. 1に示す。Au(111)清浄表面のAu 4f_{7/2}スペクトルでは、84.0eVと83.7eVの結合エネルギーそれぞれバルク成分と表面成分が観測された。^[6] 一方AuP/Au(111)から得られたスペクトルには、84.0eVと84.4eVにそれぞれバルク成分と表面のAu-P成分が観測

された。Au(111)清浄表面のスペクトルで観測された表面成分は消失しており、表面全体がPで覆われていることが分かる。NiP/Au(111)試料のスペクトルでは、バルク成分と表面成分のピークがそれぞれ84.0eVと83.7eVに観測された。Au-P結合に対応する84.4eVのピークの消失から、すべてのAu-P結合が切断されたこと、Au(111)表面成分の出現から薄膜と基板との相互作用が弱い、リン化ニッケル薄膜が集まって島を形成していることが示唆された。

[1] Y. Wang, *et al.*, *Smart Mat.*, 2 (2021) 286. [2] Xu, Yingying, *et al.*, *Nano research*, 10 (2017) 3103-3112.

[3] S. Sun, *et al.*, *Nano Lett.*, 20 (2020) 5583. [4] J.L.Zhang, *et al.*, *ACS Nano.*, 14 (2020) 3687.

[5] Y. Guo, *et al.*, *RSC Adv.*, 13 (2023) 12685. [6] Citrin, Ph H., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 41 (1978) 1425.

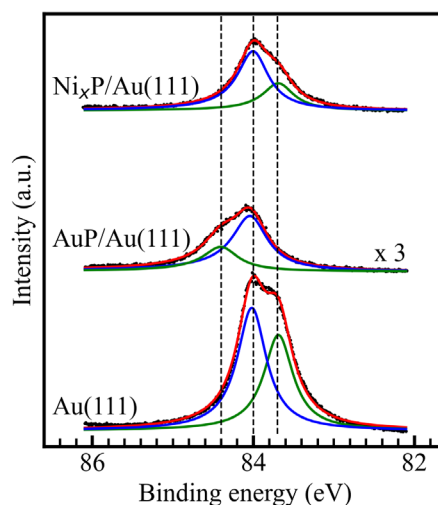


Fig. 1: Au 4f_{7/2} photoelectron spectra of Au(111), AuP/Au(111) and NiP/Au(111) samples.

BL6B

ジナフトチエノチオフェン単結晶の異方的な振動状態の探索

Anisotropic vibrational states in

dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene single crystals

山内要¹、宮本淳之介¹、馬場雄也¹、田中清尚²、中山泰生^{1,2}¹東理大院創域理工、²分子研Kaname Yamauchi¹, Junnosuke Miyamoto¹, Yuya Baba¹, Kiyohisa Tanaka², and Yasuo Nakayama^{1,2}¹Tokyo University of Science, ²Institute for Molecular Science

【緒言】無機半導体と比べて有機半導体分子の電荷輸送効率が低いことは、有機半導体デバイスを作製する上で重要な問題となっている。有機半導体における電荷移動度低下の一つの要因が分子内・分子間の振動と電子との相互作用である。特に、比較的高い電荷移動度が得られる「バンド伝導」性の有機半導体結晶において電子と振動の相互作用を解明するにあたり、分子単結晶試料の振動を直接測定することは一つの課題である。そこで本研究では、代表的なバンド伝導性の p 型有機半導体であるジナフトチエノチオフェン (DNTT, $C_{22}H_{12}S_2$) 単結晶について、特に分子単結晶に予測される振動状態の異方性を検証することを目的にフーリエ変換赤外吸収分光測定 (FT-IR 測定) を実施し、面内 (ab 平面、図 1) 方位を変化させ FT-IR スペクトルの変化を追跡した。

【実験】物理気相輸送法を用いて DNTT 単結晶を作製し、これを気相成長ダイヤモンド基板に固定し測定試料とした。分子科学研究所 UVSOR の BL6B にて透過配置で FT-IR 測定を行った。また、参照試料としてダイヤモンド基板についても同様に UVSOR で測定を行い、DNTT 単結晶の吸光度算出に用いた。測定試料の消光軸の1つを偏光顕微鏡で求め、その方向を高真空チャンバーの鉛直方向と平行になるよう測定試料を設置し、その角度を 0 度とした。測定試料を 0 度から 180 度まで 15 度ずつ時計回りに方位を固定し測定した。

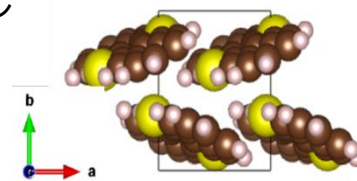


図 1. DNTT 単結晶の表面分子配置

【結果と考察】DNTT 単結晶の遠赤外領域における FT-IR 測定から求めた吸光度と、密度汎関数法計算 (b3lyp, 6-31g*) から予測された DNTT 単結晶の赤外吸収強度を図 2 に示す。ただし、計算結果の波数には文献 1) で提案されている係数を乗じて表示している。実験結果から算出された波数 430 cm^{-1} 付近および 480 cm^{-1} 付近にみられるピークの吸光度の大小関係から、これらの吸収はどちらも C-H 結合の面外変角振動に対応すると帰属した。DNTT 単結晶を面内方向に回転させると吸光度に変化が見られ、これらのピークはいずれも DNTT 単結晶の a 軸が偏光方向に対して 90 度付近で最大の強度を示した。本講演では、700 cm^{-1} から 1600 cm^{-1} の波数域に現れる振動ピークの角度依存性も考慮し、DNTT 単結晶試料における各種振動モードの異方性について総合的に議論する。

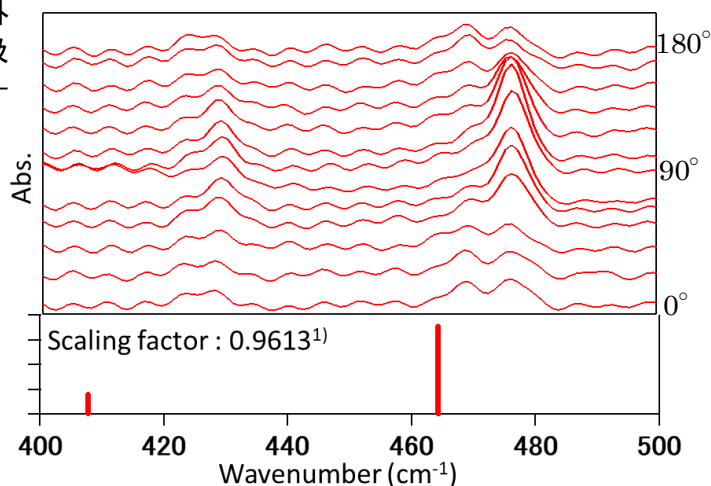


図 2. 実験結果から算出された吸光度の角度依存性とその波数領域における密度汎関数法計算による計算結果

1) J. P. Merrick et al., *J. Phys. Chem. A*, 111, 45, 11683–11700 (2007).

BL1U

GiPALS 実験によって調べた Mg_2Sn 結晶における アンチモン添加効果

Effect of Sb Doping on Mg_2Sn Crystals Studied by GiPALS Experiment

隅 琢磨¹, 北浦 守¹, 平 義隆^{2,3}, 渡邊真太⁴, 黄 志成⁵, 林 慶⁵,
宮崎 譲⁵, 石崎 学¹, 大西彰正¹

山形大理¹, 分子研², 総研大³, AGC⁴, 東北大院工⁵

Takuma Sumi¹, Mamoru Kitaura¹, Yoshitaka Taira^{2,3}, Shinta Watanabe⁴,
Zhicheng Huang⁵, Kei Hayashi⁵, Yuzuru Miyazaki⁵, Manabu Ishizaki¹, Akimasa Ohnishi¹
¹Yamagata Univ., ²IMS, ³SOKENDAI, ⁴AGC, ⁵Tohoku Univ.

【緒言】 低炭素社会の実現に向けてクリーンエネルギーへの需要は増大しており、ゼーベック効果を利用した熱電発電は大きな注目を集めている。熱電発電には金属間化合物が利用されており、中でも Mg_2Sn や Mg_2Si が着目されてきた。先行研究では、アンチモンを添加した Mg_2Sn 結晶において、アンチモン濃度が高くマグネシウム空孔が多く導入されているナノスケールの領域が点在していることが報告された [1,2]。一方、アンチモン濃度が増加するとキャリア濃度は飽和傾向を示し移動度は減少する。電気伝導性に見られる特徴的な変化が、ナノスケールの領域とどのように関係するかを明らかにするために、本研究では Mg_2Sn 結晶において空孔型欠陥の形成に及ぼすアンチモン添加効果をガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光(GiPALS)実験によって調べた。GiPALS スペクトルから陽電子消滅寿命を解析し、その結果を密度汎関数理論に基づく第一原理計算の結果と比較した。

【実験】 ノンドープ Mg_2Sn およびアンチモンドープ Mg_2Sn の結晶はブリッジマン法で育成した。アンチモンのドーピング量は仕込み時に 0.01%, 0.1%, および 1% に設定した。その結晶を一辺の長さが 5 mm の立方体に成型して GiPALS 実験に用いた。GiPALS 実験は BL1U において室温で行った [3]。GiPALS スペクトルはプログラム LT9 で解析した。理論計算では基本単位格子またはスーパーセルを最適化した構造を使って陽電子消滅寿命を求めた [4]。

【結果・考察】 Fig. 1 にノンドープ Mg_2Sn 結晶(上)とアンチモンを 1% ドープした Mg_2Sn 結晶(下)の GiPALS スペクトルを示す。GiPALS スペクトルは、いずれも 2 つの指数関数の和によって再現できた。短寿命の消滅成分が主成分であり、その消滅寿命はノンドープ試料において 250 ± 1 ps であり、アンチモンを 1% ドープした試料では 304 ± 2 ps であった。長寿命の消滅成分も見られるが、その寿命はノンドープ試料において 637 ± 44 ps であり、Sb1% ドープ試料において 648 ± 48 ps であった。短寿命成分の寿命値が明らかに異なっており、 Mg_2Sn 結晶へのアンチモンドープによって何らかの変化が起こったと考えられる。一方、長寿命成分は空孔クラスターによって生じた可能性が考えられる。ポスター発表では、短寿命成分の寿命変化を理論計算の結果と比較して、アンチモン添加効果を多面的に考察する。

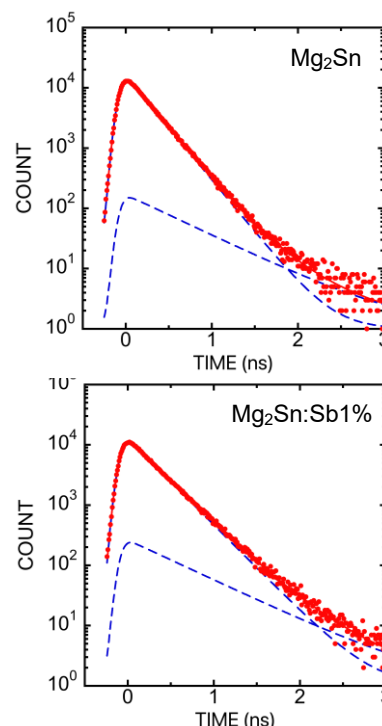


Fig.1:GiPALS スペクトル.

[1] K. Hayashi, JSAP Rev. 2022 (2022) 220403.

[2] W. Saito et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 12 (2020) 57888.

[3] Y. Taira et al.: Rev. Sci. Instrum. 84 (2013) 053305.

[4] M. Kitaura et al.: Opt. Mater. X 14 (2022) 100156.

BL3U

アセトン水溶液の軟 X 線吸収スペクトルから水和水を同定する新しいアイデア

A Novel Idea for Identifying Hydrated Water in Soft X-ray Absorption Spectra of Acetone Aqueous Solutions

菅原知佳¹、岩山洋士^{2,3}、長坂将成^{2,3}、岡田和正¹

¹ 広島大院先進理工、² 分子研 UVSOR、³ 総研大

Chika Sugahara¹ Hiroshi Iwayama^{2,3}, Masanari Nagasaka^{2,3}, and Kazumasa Okada¹

¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima Univ., ²UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, ³The Graduate Univ. for Advanced Studies

アセトン-水 2 成分系は典型的な非理想溶液の一つである。この混合系は希薄領域において負の過剰エンタルピーをもち[1], アセトンと水との間に引力的な相互作用が働いている。この相互作用により、水溶液中にはアセトンと相互作用する水、すなわち「水和水」と、相互作用していない水、すなわち「バルク水」との 2 種類の水が存在している。そこで、我々は周囲の化学環境に敏感な軟 X 線吸収分光法を用いて、水の吸収バンドから水和水のピーク同定を試みる。しかし、ブロードな吸収バンドの中でお互いのピークを区別することは難しい。本研究では新しい物理量を二つ提案し、それらが軟 X 線吸収スペクトルの解析に有用であることを示す。

実験は BL3U[2]で行い、酸素 K 端領域の吸収スペクトルを室温で測定した。サンプルにはアセトンのモル分率 x_A が 0 から 0.50 までの水溶液を用いた。

得られた吸収スペクトルを Fig. 1(a)に示す。純水は 534.6 eV にピークをもち、その位置は x_A の増加とともにレッドシフトしている。この挙動を定量的に示すため、新しい物理量を提案する。一つ目は「過剰吸収係数 μ^E 」であり、これは単にアセトンと水が混合しただけという仮想状態の球種係数からのズレとして定義される。この物理量によりバルク水と水和水の差スペクトルがわかる。Fig. 1(b)に μ^E のスペクトルを示す。534.6 eV と 534.0 eV とで μ^E の挙動が大きく異なっており、534.0 eV が水和水のピークだと判断される。二つ目の新しい物理量は「 μ^S 」である。これは以下の式で定義される。

$$\mu^S = C_A \left[\varepsilon_A^{\text{hyd}} + w \left(\varepsilon_W^{\text{hyd}} - \varepsilon_W^* \right) \right]$$

ここで、 C_A はアセトンのモル濃度、 w はアセトン 1 分子に隣接する水分子の数、すなわち水和水数を表す。 μ^S をアセトン濃度に対してプロットすると、原点を通る直線上に並ぶはずである。このとき、直線の傾きは水和水数 w に依存する。つまり、 μ^S により水和水構造の濃度依存性を調べられる。 μ^S の C_A 依存性のプロットは、傾きの異なる 3 つの濃度領域に分けられ、それぞれの領域で水和水構造が異なっていることが示唆される。

[1] B. Löwen, S. Schulz, *Thermochim. Acta* **262**, 69 (1995).

[2] M. Nagasaka et al., *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **224**, 93 (2018).

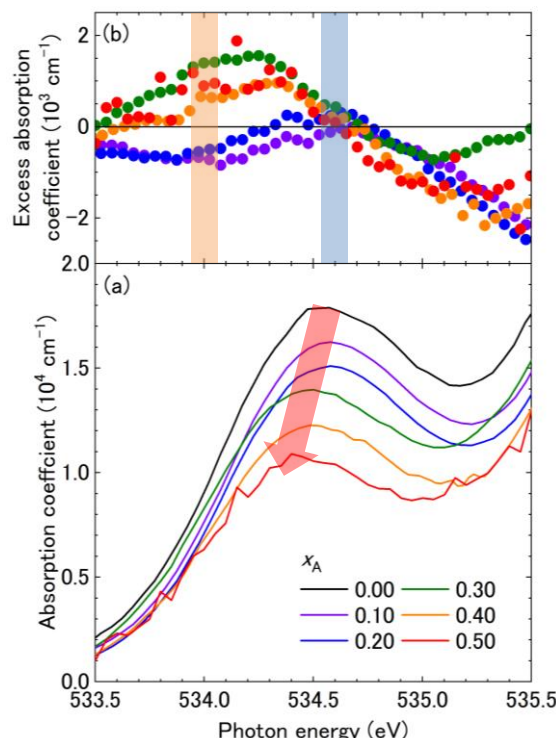


Fig. 1: (a) 純水とアセトン水溶液の軟 X 線吸収スペクトル (b) 過剰吸収係数のスペクトル

BL5U, BL7U

リチウム固体電解質 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 単結晶の 角度分解光電子分光

Angle-resolved photoemission spectroscopy of lithium solid electrolytes
 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ bulk single crystal

小山正太郎¹, 高倉将一², 仲武昌史³, 田中清尚⁴, 藤原靖幸⁵, 太子敏則⁵,
森分博紀^{6,7}, 入山恭寿¹, 伊藤孝寛^{1,2}
¹名大院工, ²名大 SR セ, ³あいち SR, ⁴分子研 UVSOR, ⁵信州大,
⁶ファインセラミックスセンター, ⁷東工大

Shotaro Koyama¹, Shoichi Takakura², Masashi Nakatake³, Kiyohisa Tanaka⁴, Yasuyuki Fujiwara⁵,
Toshinori Taishi⁵, Hiroki Moriwake^{6,7}, Yasuyoshi Iriyama¹, Takahiro Ito^{1,2}

¹Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ., ²NUSR, ³AichiSR, ⁴IMS/UVSOR, ⁵Shinshu Univ.,
⁶JFCC, ⁷Tokyo Tech.

近年、リチウムイオン二次電池の用途拡大に伴い、更なる安全性、高エネルギー密度、高出力等を実現するため、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いた全固体電池の開発が進んでいる。一方、無機固体電解質におけるリチウムイオン伝導性と電子伝導性の関係を理解する上で重要となる価電子帯電子状態については、未だほとんど報告例がない現状にある [1,2]。本研究では、固体電解質の価電子帯電子状態、特にバンド構造を明らかにすることを目的として、 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) バルク単結晶の角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。

ARPES 測定は、LLTO バルク単結晶について、UVSOR-III BL5U、BL7U およびあいち SR BL7U において室温で行った。清浄試料表面は、超高真空中で試料を(001)面について劈開することにより得た。すべての測定は光照射によるスペクトル変調が生じない程度まで光フラックスを十分に抑制した条件下で行った ($< 3 \times 10^{10}$ photons/s)。

図1(a)および(b)に、LLTO の Γ -X ライン上において得られた ARPES スペクトルおよびバンド構造をそれぞれ示す。ARPES ピークの相対強度およびエネルギー位置において観測された系統的な角度依存性はそれぞれバンド分散を反映した結果であると考えている。得られた結果から、LLTO の価電子帯バンド構造は、約 3eV 程度のバンドギャップをもち、主に 4eV と 7eV 付近の 2 つのピークにより形成されることを見出した。また、ARPES において観測されたピーク分散から、最大 1eV 程度の幅の分散が存在することが示唆される。さらに、ARPES と DFT 計算[3]との比較から、価電子帯のバンド幅 (~ 5 eV) および分散形状は ARPES と計算の間で類似することを見出した。

講演では、高強度光フラックス ($\sim 1 \times 10^{12}$ photons/s) を照射した際に生じるスペクトル変調の効果および $\text{Li}_x\text{La}_{(1-x)/3}\text{NbO}_3$ バルク単結晶における結果との比較も合わせて議論する予定である。

[1] K. Hikima *et al.*, Commun. Chem. **5**, 52 (2022).

[2] K. N. Wood *et al.*, Nature Commun. **9**, 2490 (2018).

[3] K. Dai *et al.*, J. Mater. Sci. **57**, 2825 (2022).

[4] Y. Fujiwara *et al.*, J. Cryst. Growth **433**, 48–53 (2016); Y. Fujiwara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 090306 (2016).

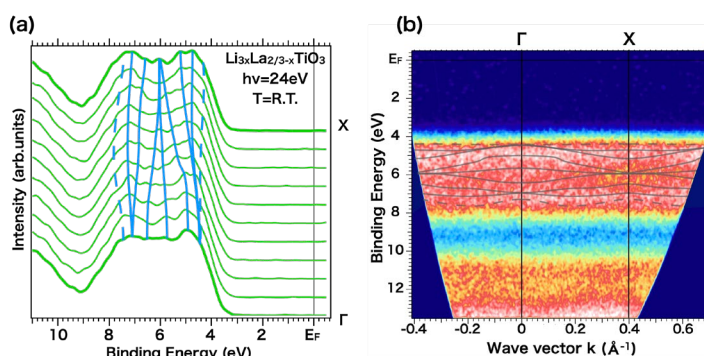


図1 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ の Γ -X ライン上における ARPES スペクトル(a)およびバンド構造(b)。実線および点線はバンド分散のガイドライン。

BL5U

層状 MAB 相化合物 MoAIB の角度分解光電子分光

Angle-resolved photoemission study of layered MAB phase compound MoAIB

河野健人¹、三田愛也¹、田中清尚²、仲武昌史³、Hanna Pazniak⁴、

Thierry Ouisse⁴、伊藤孝寛^{1,5}

¹ 名大院工、² 分子研 UVSOR、³ あいち SR、⁴ LMGP, Grenoble INP, France、⁵
名大 SR セ

Kento Kawano¹, Manaya Mita¹, Kiyohisa Tanaka², Masashi Nakatake³, Hanna Pazniak⁴,
Thierry Ouisse⁴, and Takahiro Ito^{1,5}

¹Grad. Sch. Eng., Nagoya Univ., ²IMS/UVSOR, ³AichiSR,

⁴LMGP, Grenoble INP, France, ⁵NUSR

MAB 相化合物は遷移金属 M、III-A (IV-A) 族元素 A と B 元素の組み合わせにより形成される層状化合物であり、強固な MB 層と 2 層の A 層が b 軸方向に積層した層状の結晶構造をもつ。この系において、HF 処理や剥離法などにより、A 原子を除去すると MB 層のみから形成される原子層系 MBenes となることが期待されている。そのため、この系はグラフェンに代わる新たな原子層系としても興味深い系として近年注目されている。[1]

中でも MoAIB はボロン化合物の中でも比較的優れた加工性、高温酸化耐性、高熱伝導度、および高電気伝導度から、特に応用の観点において優れた系として知られている。さらに、DFT 計算の結果からこの系はノードライン半金属的な電子状態をもつことが予測されており、トポロジカル物質探索の観点からも興味深い系である。そこで、この MoAIB の物性と電子状態の関係、さらにトポロジカルな表面状態の有無について明らかにすることを目的として高分解能 ARPES を行った。

ARPES 測定は温度 $T=30\text{K}$ 、励起エネルギー $h\nu=145\text{eV}$ を用いて行った。

図 1 に ARPES 測定により得られた MoAIB の面内フェルミ面イメージ(a)、 Γ X ライン(b)および Γ Z ライン(c)上のバンド構造を示す。ブリルアンゾーンの周期性と一致する明確なフェルミ面およびバンド分散が観測されていることがわかる。観測された電子状態は、 Γ (Z)点近傍において二次元的な電子(ホール)的フェルミ面 (α (β)) とブリルアンゾーン境界において k_x 方向に伸びた鎖状の特異な擬一次元的フェルミ面(γ)を形成するホール分散により特徴づけられることを見出した。ここで、後者の擬一次元的フェルミ面は Mo-B 層で 1 次元的な原子配置を有する B sp 状態に帰結されるところを思っている。さらに、Zhu らによるバルク DFT 計算[1]との比較から、観測された電子状態は DFT 計算と定性的に異なることを見出した。以上の結果は、観測された電子状態がバルクとは異なる表面状態に起因することを示唆していると考えている。

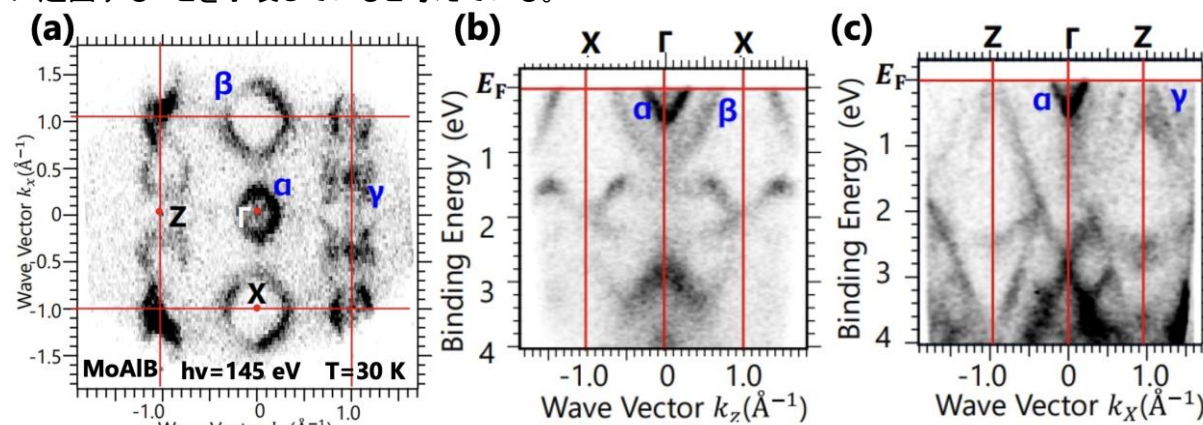


図 1(a-c) MoAIB の ARPES 測定 ($h\nu=145\text{ eV}$, $T=30\text{ K}$) により得られた面内フェルミ面イメージ(a)および Γ X(b)(Γ Z(c))ライン上のバンド構造(b,c). 観測されたフェルミ面をそれぞれ α , β および γ で示してある。

[1] X. Zhu *et al.*, Nature Commun. **12**, 4080 (2021).

Off-line

電子線励起の原子分解能ホログラフィー

Atomic resolution holography excited by electron beam

大門 寛^{1,2}、桃野浩樹³、松田博之²、松井文彦²、久保田亜紀子²、Laszlo Toth⁴、益田有⁵、森口幸一⁵、小粥啓子⁵、橋本由介⁶、松下智裕⁶

¹豊田理研、²分子研、³米子高専、⁴SciTech Muszer Kft.、⁵アプコ、⁶奈良先端大

Hiroshi Daimon^{1,2}, Hiroki Momono³, Hiroyuki Matsuda², Fumihiko Matsui², Akiko Kubota², László Tóth⁴, Yu Masuda⁵, Koichi Moriguchi⁵, Keiko Ogai⁵, Yusuke Hashimoto⁶ and Tomohiro Matsushita⁶

¹Toyota Physical and Chemical Research Institute, ²Institute for Molecular Science, ³National Institute of Technology, Yonago, ⁴SciTech Muszer Kft, ⁵APCO Ltd., ⁶Nara Institute of Science and Technology,

光電子ホログラフィーや蛍光X線ホログラフィーなどの「原子分解能ホログラフィー」は、従来は不可能であったドーパントなどの孤立した原子周りの局所立体原子配列の解析を初めて可能にする強力な手法であり、JSPS 科研費新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(2014 - 2019 年度)で推進してきた[1]。これまでは放射光や中性子線を励起源として測定が行われてきたが、電子線励起で行うことができると普及が促進されると期待できる。本研究では、電子線励起でも $\pm 50^\circ$ という広い立体角に渡ってホログラムが一度に表示できる原子ホログラフィー分析器 CoDELMA(図1)[2]を開発している。SEMの電子線の太さはナノサイズであるため、個々のナノ領域の組成分析と元素ごとの立体原子配列構造解析が世界で初めて測定できるようになる。

図2(a)に SEMの電子線で励起されたグラファイト試料からの菊池電子ホログラム、図2(b)にそのシミュレーション、図2(c)に図2(a)

からホログラフィー変換した3D 原子配列を示す。細かいパターンのホログラムがきれいに得られており、原子配列もグラファイトのハニカム構造がよく再現されている。電子線励起でも「原子分解能ホログラフィー」が可能ことが確認できた。今後はオージェ電子ホログラムを取得し、元素ごとの3D 原子配列解析を目指す。

[1] H. Daimon, J. Phys. Soc. Jpn., 87, 061001 (2018). DOI: 10.7566/JPSJ.87.061001

[2] H. Matsuda, H. Momono, L. Toth, Y. Masuda, K. Moriguchi, K. Ogai, H. Daimon, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 264, 147313 (2023).

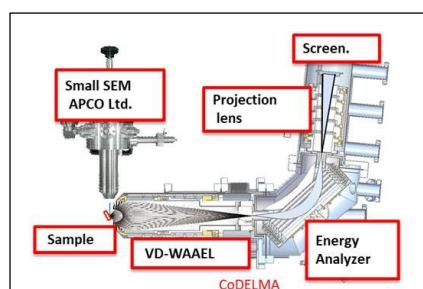


Fig. 1: 原子ホログラフィー分析器 CoDELMA

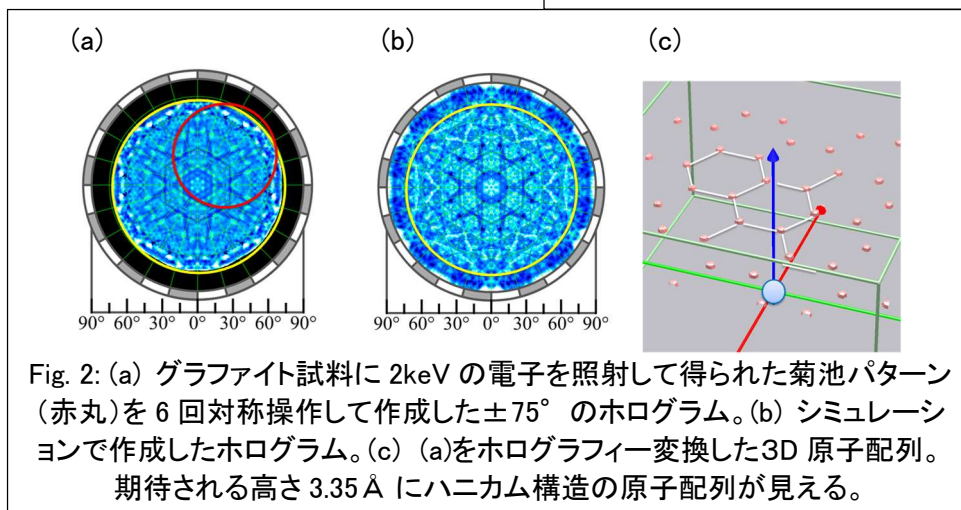


Fig. 2: (a) グラファイト試料に 2keV の電子を照射して得られた菊池パターン(赤丸)を 6 回対称操作して作成した $\pm 75^\circ$ のホログラム。(b) シミュレーションで作成したホログラム。(c) (a)をホログラフィー変換した3D 原子配列。期待される高さ 3.35 Å にハニカム構造の原子配列が見える。

BL6B

難分解性生体材料の放射光顕微赤外分光解析

Synchrotron-radiation infrared microscopy analysis of
persistent biomaterials

川崎平康¹、手島史綱²、田中清尚²

¹KEK 加速器、²分子研 UVSOR

Takayasu Kawasaki¹, Fumitsuna Teshima², and Kiyohisa Tanaka²

¹Accelerator Laboratory, KEK, ²UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science,

赤外自由電子レーザー(FEL)は、1)有機分子に含まれる化学結合振動モードで波長可変、2)フェムト〜ピコ秒パルス、3)高輝度、という特長を併せ持つ。これにより様々な分子に固有の赤外吸収波長で振動励起エネルギーを与えることによって単純な加熱処理では達成しえない反応を分子に対して瞬時に引き起こすことが可能となる[1]。本研究目的は、FEL による分子変換技術を難分解性物質に適用することであり、本研究の遂行のためには照射試料及びその分解物の精密な構造解析が不可欠である。従って、微量成分でも高感度で検出可能な放射光を光源とする顕微赤外分光法が構造分析法として有用であり、FEL 照射によって生体材料の分子構造がどのように変化したかを高空間分解能で知ることができると期待される。

今回、難分解性生体材料として毛髪を研究対象とした。近赤外から遠赤外まで広範囲の波長の FEL を毛髪に照射し、BL6B 放射光顕微赤外分光法を用いて解析した結果について報告する。

FEL を 1 本の毛髪に対する焦点距離を変えながら 5 分間照射した後、金属基板に塗布し、以下の条件にて顕微赤外分光測定を実施した: 反射モード、アパーチャー10~100 μm 、32~128 スキャン、測定周波数範囲 500~4000 cm^{-1}

その結果、近赤外波長では FEL マクロパルスのエネルギーが低いにも拘わらず毛髪が折れ曲がる現象が起こり、その湾曲部位の表面では β シート構造が増大していることがタンパク質二次構造イメージング解析によって判明した(Fig. 1)。また遠赤外波長は中赤外波長に比較して毛髪表面へのダメージが少ないことが走査型電子顕微鏡による観察結果から明らかとなった。遠赤外波長は水とタンパク質の水素結合の振動モードに相当し、中赤外波長は主にタンパク質のアミド結合の吸収帯である。照射エネルギーはほぼ同じであることから毛髪の構造変化は波長に依存することが示唆される。

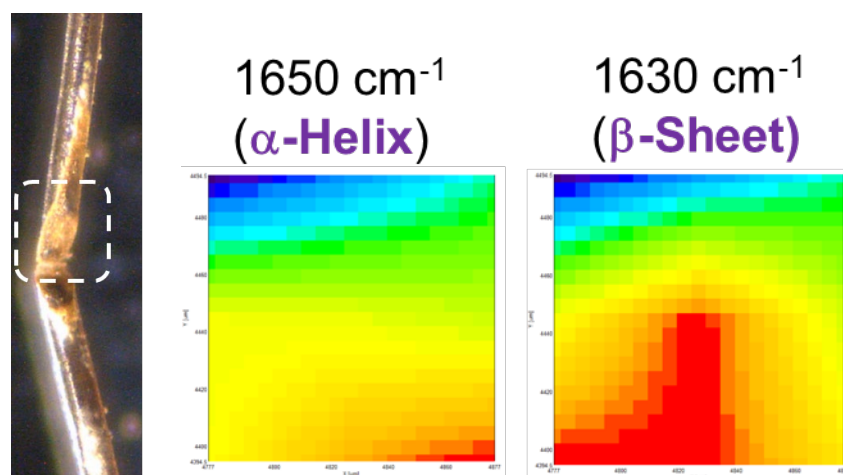


Fig. 1: 毛髪表面のタンパク質二次構造イメージング解析

[1] T. Kawasaki *et al.*, *Polymers*, **14**, 2401 (2022).

BL7U

ARPES によるエピタキシャル YbSb(001)薄膜表面の電子状態

Electronic structure of epitaxial YbSb(001) thin film revealed by ARPES

陳 奕同¹、中村 拓人^{2,1}、杉原 弘基¹、田中 清尚³、木村 真一^{2,1,3}

¹ 阪大理、² 阪大生命、³ 分子研

Yitong Chen¹, Takuto Nakamura^{2,1}, Hiroki Sugihara¹,
Kiyohisa Tanaka³, and Shin-ichi Kimura^{2,1,3}

¹Dept. Phys, Osaka Univ., ²FBS, Osaka Univ., ³Inst. Mol. Sci.

希土類モノプニクタイド($RE\text{Pn}$: RE =希土類元素、 Pn =V 族元素)は、 RE の $4f$ 軌道と Pn の p 軌道の混成[1]から由来する多彩な磁気特性に加え、一部はトポロジカルに非自明な電子状態を示すため[2]、昔から多くの注目を浴びている。一方、 $RE\text{Pn}$ の一つである YbSb はバルク単結晶の作製例がこれまでなく、電子状態と磁気・伝導特性は全く解明されていなかった。そこで、本研究では分子線エピタキシー法を用いて、GaSb(001)基板の上に Yb と Sb を共蒸着することで YbSb(001)単結晶薄膜の作製を行った。作成した薄膜試料に対し、結晶構造を低速電子回折(LEED)により調査し、電子状態を UVSOR-III BL7U にて角度分解光電子分光(ARPES)により調査した。

LEED 測定から、作製した YbSb(001)薄膜表面は NaCl 構造の整数次回折点(Fig. 1a 白)に加え、 $[110]$ 方向に分数次回折点($\pm 1/2$ n)(Fig. 1a 赤)が出現し、single domain の (2×1) 超周期構造を試料全体に渡って一様に示すことが示唆された。ARPES の結果、 $RE\text{Pn}$ の先行研究[3]に一致したバンド分散(Fig. 1b)が観測され、YbSb 単結晶薄膜の作製に成功したと考えられる。また、フェルミ面マッピングから、「点付近の $RE\text{Pn}$ に典型的な 4 回回転対称性のホールポケットのフェルミ面に加え、 $[110]$ 方向に 2 回回転対称性を示すフェルミ面の出現が確認され、電子状態の回転対称性が NaCl 構造で予想された 4 回回転対称性より低下したことが示唆された。上述した表面結晶構造と電子状態の回転対称性の低下は基板となる GaSb(001)面の 2 回対称性を伝搬したことから起因すると考えられ、対称性の異なる基板を用いることで電子状態を制御できることが期待される。ポスター発表では、試料作製と ARPES 結果の詳細について報告する。

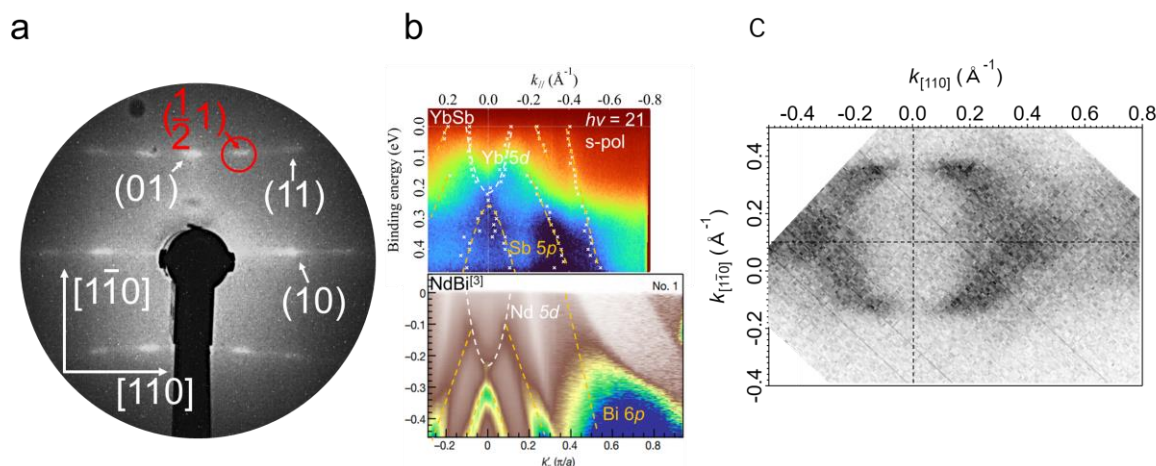


Figure 1 (a) 加速電圧 88 eV、 $T = 7.8$ K で観測した YbSb(001)薄膜の LEED パターン。(b) $h\nu = 21$ eV, s-pol, $T = 7$ K で観測した YbSb のバンド構造(上)、NdBi の ARPES 結果[3](下) (c) $h\nu = 21$ eV, p-pol, $T = 7$ K で観測した YbSb(001)薄膜試料のフェルミ面。

[1] H Takahashi and T Kasuya, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 2697, 2709, 2721, 2731, 2745, 2755 (1985).

[2] L-L. Wang *et al.*, Commun. Phys. **6**, 78 (2023).

[3] B. Schunk *et al.*, Nature **603**, 610 (2022).

BL4U

乾眠するクマムシの微視的解剖学に向けて

Towards the microscopic anatomy of an anhydrobiotic tardigrade

矢木真穂^{1,2}、甲賀大輔³、荒木 暢⁴、加藤晃一^{1,2,4}

¹名古屋市立大学、²生命創成探究センター、³旭川医科大学、
⁴分子科学研究所

Maho Yagi-Utsumi^{1,2}, Daisuke Koga³, Tohru Araki⁴, and Koichi Kato^{1,2,4}

¹Nagoya City University, ²Exploratory Research Center on Life and Living Systems (ExCELLS),

³Asahikawa Medical University, ⁴Institute for Molecular Science

特定の生物が乾燥や極低温などの厳しい環境に対して生命活動を停止する無代謝状態をクリプトビオシス(cryptobiosis, 「隠された生命活動」の意)と言うが、その中でも乾燥条件に応答して誘導されるのが「乾眠」である。乾眠状態にある生物は、すべての代謝が停止した状態で乾燥した環境を生き延び、給水すると乾眠状態から活動状態へと復帰し、代謝を再開する能力を持っている(Fig. 1)。乾眠生物の中でも緩歩動物門に属するクマムシは、乾眠状態では、乾燥に加えて、温度、圧力、放射線、化学物質といった極限環境条件に対しても強い耐性を示すことが知られている。したがって、クマムシの乾眠機構を明らかにすることは、生命の環境適応の分子戦略を理解するうえで重要な手がかりを与えるとともに、ワクチンや細胞などの新たな保存方法を提供することが可能となり、医療やバイオテクノロジーへの応用研究の推進にもつながることが期待される。

本研究では、乾眠するクマムシの微視的解剖学に向けて、クマムシの統合的な形態解析に取り組むこととした。*Ramazzottius varieornatus* (ヨコヅナクマムシ) を対象として、活動状態および乾燥状態におけるクマムシのオルガネラ構造を走査型電子顕微鏡を用いて捉えるとともに、UVSOR を活用してクマムシ体内における金属分布などを解析していきたいと考えている。

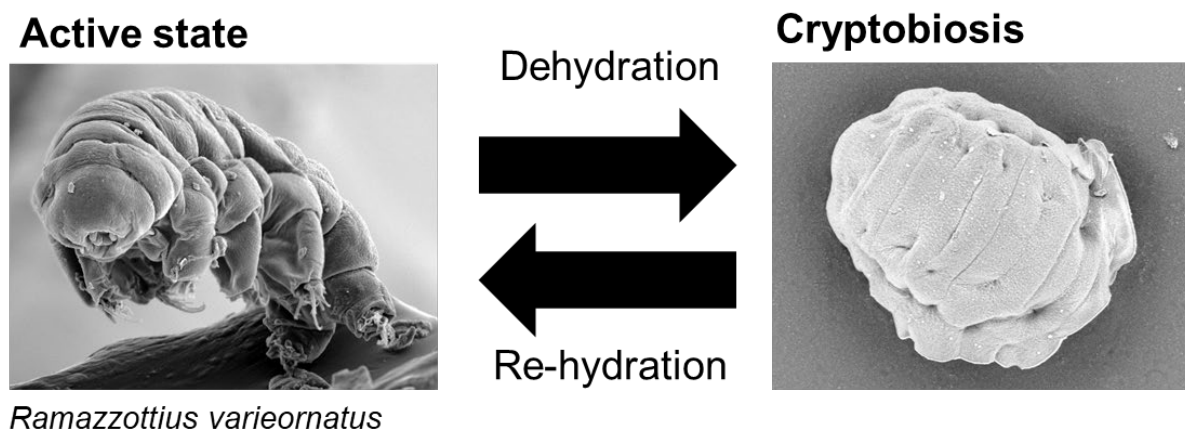


Fig. 1: Tardigrades are microscopic animals capable of anhydrobiosis.

[Figures are courtesy of Dr. K. Arakawa, Keio University.]

[1] M. Yagi-Utsumi *et al.*, Sci. Rep., 11 21328 (2021).

BL7U

弱い相互作用が pentacene/graphite 界面の電子状態に及ぼす影響

Impact of weak interaction on electronic state of pentacene/graphite interface

長谷川友里¹, 山口拓真², Matthias Meissner¹, 上羽貴弘¹, Fabio

Bussolotti¹, 出田真一郎³, 田中清尚^{2,3}, 柳澤将⁴, 解良聡^{1,2}

Y. Hasegawa¹, T. Yamaguchi², M. Meissner¹, T. Ueba¹, F. Bussolotti¹, S. Ideta³, K. Tanaka^{2,3}, S. Yanagisawa⁴, S. Kera^{1,2,3}

Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science¹, The Graduate University for Advanced Studies², UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science³, Department of Physics and Earth Sciences, Faculty of Science, University of the Ryukyus⁴

本研究では、有機/無機材料界面において弱い相互作用が電子状態に及ぼす影響に着目した。Pentacene/graphite (PEN/Gr) は代表的な物理吸着系であるが、実験や理論計算により価電子帯のわずかな変化が報告されている[1, 2]。一般的に波動関数の広がり大きい伝導帯では、弱相互作用の影響をより顕著に検出できると期待される。伝導帯の電子状態の観察は容易ではないが、低エネルギー領域に発生する二次電子を利用した低エネルギー角度分解光電子分光法 (low-energy excitation angle-resolved photoemission spectroscopy; LE-ARPES) では、真空準位より高いエネルギーに存在する伝導帯を介した光電子強度分布が得られる。本研究では弱い相互作用からなる界面の電子状態を明らかにするため、清浄な Gr (多結晶 HOPG, 単結晶 SCG) 基板上に PEN 単層膜を作製し、構造転移前後の電子状態を LE-ARPES によりそれぞれ調べた。

PEN/HOPG の LEED 計測から、転移温度 130K において液体的な分子配列 (HT 相) から、二次元結晶構造 (LT 相) へと構造転移することが分かった。LE-ARPES では、両相において分子の最高占有軌道 (HOMO) におけるホール-振動結合に由来するサテライトピーク (01, 02) が見られる。しかし、Fig. 1(a) に示すように、特に Γ 点付近において、入射光エネルギー $h\nu$ に依存して (01) に対する (00) の強度が変化する。この強度比について、LT 相と HT 相の比を $h\nu$ についてプロットしたものを Fig. 1(b) に示す。特徴的な左右非対称な Fano プロファイルが得られ、分子の離散的な準位と連続準位との共鳴遷移 (Fano 共鳴[3]) が起きていることが考えられる。Fig. 1(c) に LT 相の $E-k$ マップの $h\nu$ 依存を示す。上に凸の構造を持つバンドが HOMO と重なる領域に出現し、 $h\nu$ によってそのコントラストは変化するが、一定終状態 (CFS) の特徴を示す。それぞれのバンド構造は、LEED から得たユニットセルに基づいた強束縛近似によりよく再現された。バンドの傾きは graphite の K 点や M 点の分散の傾きとは異なり、また基板のみでは観察されない。PEN 界面では非常に弱い相互作用の結果として新たなバンドが生成し、波動関数の広がり大きな伝導帯において、特徴的に検出されたとと言える。発表では、特徴的なバンド構造においてそれぞれ考えられ得る遷移過程、および PEN/graphene の電子状態の理論計算の結果についても議論する。

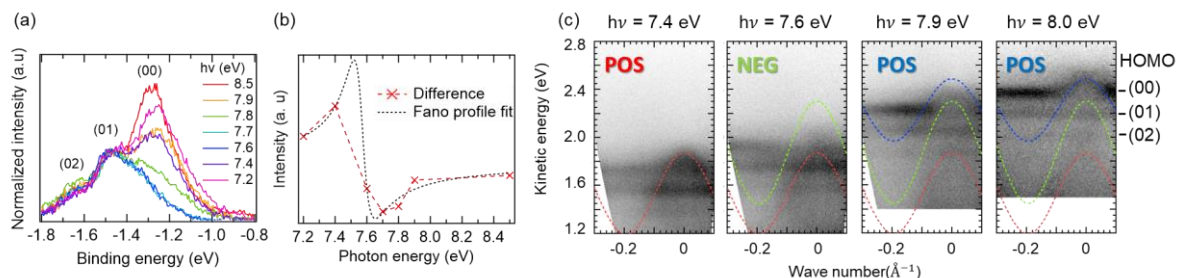


Fig. 1 (a) Photon energy dependence of LE-ARUPS spectra of PEN/HOPG taken at 14 K ($k = 0.00 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta k = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$). (b) The intensity obtained by dividing the spectra of LT phase by one of HT phase. (c) Photon energy dependence of $E-k$ map of PEN/HOPG (LT phase) taken at photon energies of 7.4, 7.6, 7.9, and 8.0 from left to right, respectively.

[1] H. Yamane et. al., Phys. Rev. B, 72, 153412 (2005)

[2] P. B. Paramonov et. al., Phys. Rev. B, 78, 041403 (2008)

[3] U. Fano, Phys. Rev. B, 124, 1866 (1961).

BL7U

有機単結晶ルブレンの電子構造の温度依存性

Temperature-dependence of the electronic structure of organic single crystal rubrene

福谷圭祐^{1,2}、西野史^{1,2}、Jaseela Palassery Ithikkal^{1,2}、岡上大二郎³、

福井賢一^{1,3}、田中清尚^{1,2}、解良聡^{1,2}

¹分子研、²総研大、³阪大院基礎工

Keisuke Fukutani² Fumi Nishino¹, Jaseela Palassery Ithikkal¹, Daijiro Okaue¹,

Ken-ichiro Fukui¹, Kiyohisa Tanaka¹, Satoshi Kera¹

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies, ³Osaka University

環境と資源の持続可能性の確保が喫緊の課題である現代社会において、地球上に潤沢に存在する元素のみを用いた低コストかつ高性能な量子デバイス素材はかつてない注目を集め、基礎・応用両面において精力的な研究が行われている。中でも有機半導体物質は、すでに太陽電池・電界効果トランジスタ等への応用が展開され、次世代のエレクトロニクス開発において重要な材料物質となることが期待されている。

しかしながら、このような技術革新の一方で、デバイス動作の根幹を担う有機半導体物質の電荷輸送機構は、主に独立電子のバンド伝導が支配的である無機半導体とは大きく異なり、多体相互作用によって生成されるポーラロンなどの準粒子が重要な役割を担っており、結晶の温度によっても支配的となる輸送機構が異なるなど、その複雑さから根本原理の理解は未だ発展途上にある。これらの複雑な伝導原理や温度依存性は巨視的には、例えば温度領域によって非単調に変化する電荷移動度などに現れているとされている[1]。この背景に鑑みれば、物質の準粒子スペクトルの直接観測を可能とする角度分解光電子分光 (ARPES) は有機半導体の電荷輸送機構の解明において極めて重要な実験手法である一方、光照射による試料の帯電や電子放出等による分子損傷に加え、温度変化による試料劣化など、信頼できる実験データの取得に至るまで乗り越えなければならない障壁も多い。

本研究において我々は、有機半導体の中でも高い電荷移動度を示し、すでにデバイス応用も展開されているルブレンの単結晶[2-4]に着目し、ARPESを用いて信頼に足る温度依存電子（準粒子）バンド構造の測定に成功した。Figure 1 (a)-(c)に高移動度（ Γ -Y）方向の温度依存バンド分散プロット（ $T = 300\text{K}$, 180K , 80K ）をそれぞれ示し、Fig. 1(d)にバンド分散幅の温度変化を示す。講演では、これらの実験結果の示唆する電子、準粒子特性の変化と伝導機構への寄与などについての詳細を議論する予定である。

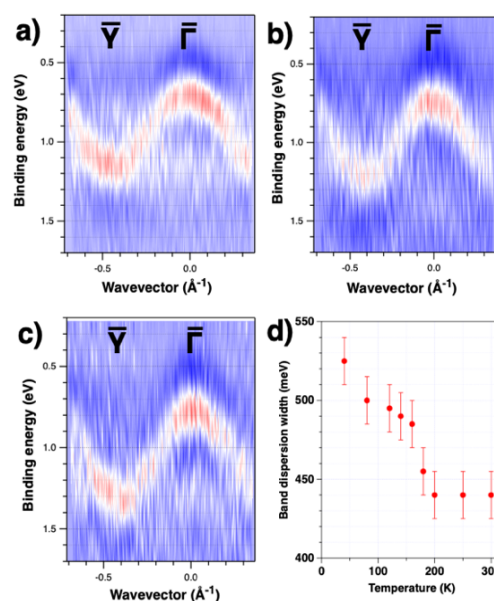


Figure. 1: Temperature-dependent ARPES data (second derivative plots) for bulk rubrene single crystal, obtained along the Γ -Y direction at (a) $T = 300$ K, (b) 180 K and (c) 80 K. (d) shows the band dispersion widths as a function of temperature as extracted from our

BL1U

UVSOR-III BL1U におけるガンマ線誘起陽電子消滅分光法の開発

Gamma-ray-induced positron annihilation spectroscopy at UVSOR-III BL1U

平義隆^{1,2}、岡野泰彬¹、平出哲也³

¹分子研 UVSOR、²総研大、³原子力機構

Yoshitaka Taira^{1,2} Yasuaki Okano¹, and Tetsuya Hirade³

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies, ³Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency

BL1U は、新規光源開発と利用方法の開拓に関する研究を行っているビームラインである。タンデムアンジュレータを用いた紫外光の発生と利用研究に加えて、波長 800 nm の Ti:Sa レーザーを用いた 6.6 MeV 超短パルスガンマ線の発生とガンマ線誘起陽電子消滅分光法の利用研究を行っている。電子蓄積リングを周回する電子ビームは、進行方向の長さに対して垂直方向の大きさが 1/1000 以下の扁平な形状をしている。この特徴を利用し、超短パルスレーザーを垂直 90 度方向から入射することで電子ビームとレーザーの相互作用時間が短くなり、パルス幅サブピコ秒からピコ秒領域の超短パルスガンマ線の発生が可能である。6.6 MeV のガンマ線を試料に照射すると対生成と呼ばれる現象によって試料内部で電子と陽電子対が発生する。陽電子は、正の電荷をもつ電子の反粒子であり、試料内部でエネルギーを失い熱化すると格子間位置や欠陥に捕獲されて電子と対消滅する。その際にほとんどの場合 2 つの消滅ガンマ線をほぼ 180 度方向に同時に放出する。消滅ガンマ線のエネルギー分布や放出時間分布は、欠陥に関する情報を反映するため、消滅ガンマ線を測定することで試料内部の欠陥分析を行う事ができる。ガンマ線を試料に照射する方法は、ガンマ線誘起陽電子消滅分光法(GiPAS)と呼ばれる。放射性同位元素から発生する陽電子を用いた従来の陽電子消滅分光法と比べて GiPAS は、厚さ数 cm のバルク試料の測定が可能である。また、従来法では陽電子は試料だけでなく線源の密封材でも消滅するために試料由来のみの消滅ガンマ線を測定することが困難であるが、GiPAS では試料の内部から陽電子が発生するため試料由来のみの消滅ガンマ線を測定することが可能である。また、従来法ではランダムに発生する陽電子を試料に照射しているが、GiPAS ではレーザーによってその発生を完全に制御されたガンマ線を用いているため、時間分解能が高くシグナルノイズ比の低い測定が可能である。

GiPAS にはいくつかの測定手法があり、BL1U では、ガンマ線誘起陽電子消滅寿命分光法(GiPALS)、ガンマ線誘起同時計数ドップラー広がり測定法、ガンマ線誘起寿命運動量相関測定法[1]、円偏光ガンマ線誘起スピン偏極陽電子消滅分光法の開発を行っている。GiPALS は、消滅ガンマ線の放出時間分布を測定する事で陽電子の寿命を測定する手法であり、試料内部の欠陥の種類や大きさを分析できる。GiPALS はユーザー利用が可能であり、応力負荷時の金属材料の欠陥形成のその場測定に加えて、鉄系材料、触媒材料、シンチレータなどのバルク試料の測定が行われている。

本シンポジウムでは、BL1U で開発している超短パルスガンマ線及び GiPAS の概要について発表する。

[1] Y. Taira *et al.*, Review of Scientific Instruments, **93** 113304 (2022).

BL6U & 7U

Extensive Potential of Spin and Momentum Resolved Photoelectron Microscopy (SP-3D-PMM)

スピン分解光電子運動量顕微分光の無限の可能性

菅 滋正^{1,2} C.Tusche² E.Iwamoto³ T.Kobayashi³ K.Sakamoto³ K.Ueno⁴萩原 健太⁵ 松井 文彦⁵¹Sanken Osaka Univ. ²FZJ ³Osaka Univ. ⁴Saitama Univ. ⁵Ins. Molecular Sci.

Photoelectron Momentum Microscope with hemispherical deflection electron analyzer(s) (HDA(s)) was commissioned in Prof.Kirschner's Laboratory in Max-Planck-Institute for Microstructure Physics, in Halle, Germany during my stay in 2013[1]. We could use 2D spin filter and realized about 5 million times higher efficiency for spin detection of photoelectrons than Fe-O VLEED single channel spin detection. Then we could measure the spin polarized electronic states of conductive materials in wide $E_B(kx,ky)$ as well as $E_B(x,y)$ down to 1 μm within short time with high resolutions in E_B , k and P_s . Since a photoelectron emission microscope (PEEM) is used as the objective lens, and the bias voltage between the sample and the entrance of the PEEM is set to 15~20kV, all photoelectrons emitted into the 2π steradian can be guided to the analyzer up to the E_k of ~70eV. $E_B(kx,ky)$ is easily derived by two measurements at 10.25 and 11.5 eV incidence energies onto a 45° inclined monolayer Au covered Ir(001) 2D spin filter. Suga noticed immediately two weak points of this system. 1 is that the photon is obliquely incident onto the sample surface. 2 is that almost all PMMs in use detect only the electron spin parallel to the surface. Now the point 1 is solved to facilitate the normal incident light through the PEEM from the back side of the 1stHDA. The point 2 may become feasible by use of Radian[2] within 2 years.

In 2020, PMM with a single HDA was introduced into UVSOR during COVID-19. After its commissioning and measuring several materials, we published several papers [3] and upgraded it to PMM with double HDAs in 2022. Now we can use both normal incidence SR from the BL7U branch (6~30eV) in addition to the grazing incidence SR from BL6U(40~200eV) for PMM measurements. In addition to this, installation of 2D spin filters for spin detection of not only the surface in-plane spin but also the out-of sample surface spin detection by use of a radian analyzer will become feasible in the near future. Our SP-3D-PMM will lead the frontier of photoemission community on our planet soon. Then such problems as the change of the spin polarization as a function of the change of the incident light polarization direction may be reliably solved in collaboration with advanced theoreticians team. After installing 2D spin filters we expect to integrate fruitful results on spin electronic states of hundreds of curious and/or exotic materials.

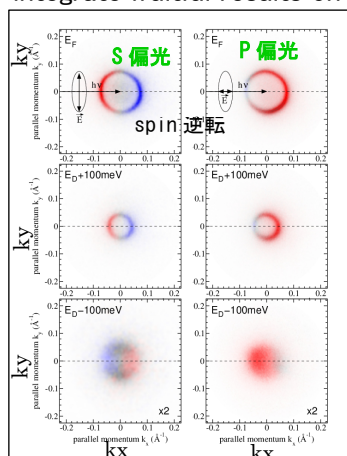


Fig.1 SP-PMM of Bi_2Se_3
68° incidence
6eV laser excitation
 E_F

ED+100meV

Dirac Point

ED-100meV

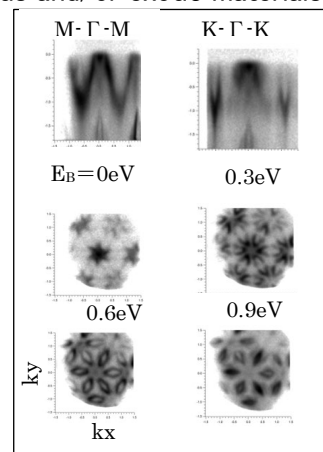
MPIMP, 2013

Fig.2 PMM results of 1T-TaS₂ in the NC-CDW phase at 300K. (nearly commensurate).

Top two shows band dispersions. $E_B(kx,ky)$ shows very complex behaviors.

Clear changes in the C-CDW are already clarified.

Now we concentrate in the SP-PMM of many curious materials.



[1] S.Suga, A.Sekiyama, C.Tusche, Photoelectron Spectroscopy, 2nd Edition, Springer Series in Surface Science, **72**, 1-511 (2021)

[2] H.Matsuda, F.Matsui et al.J.Electr.Spectr.Relat.Phenom.**245**,147001(2020).

[3] F.Matsui, S.Suga et al., Rev. Sci. Instrum. **94**, 083701 (2023).

BL7U

YbCu₂/Cu(111)単原子層合金における重い電子状態

Heavy-fermion in a mono-atomic layer YbCu₂/Cu(111)

杉原 弘基¹、中村 拓人^{2,1}、陳 奕同¹、田中 清尚³、木村 真一^{2,1,3}

¹ 阪大理、² 阪大生命、³ 分子研

Hiroki Sugihara¹, Takuto Nakamura^{2,1}, Yitong Chen¹, Kiyohisa Tanaka³, and Shin-ichi Kimura^{2,1,3}

¹Dept. Phys, Osaka Univ., ²FBS, Osaka Univ., ³Inst. Mol. Sci.

重い電子系物質では、伝導電子(c)と局在電子(f)の混成(c-f 混成)により、有効質量が 10^4 に達する重い準粒子が出現する。最近の研究において、物質の次元性もまた混成強度に強く影響を与えることが報告された[1]。特に、量子臨界点近傍において、2 次元系物質はより強く磁場などの影響を受けるため、外場による物性制御が容易になると期待されている[2]。しかしながら、最も基本的な二次元系である単原子層物質において、重い電子状態の観測例は未だない。そこで我々は、貴金属(M)(111)表面上に希土類元素(R)を吸着させることで表面に形成される、単原子層合金(RM₂)に着目した[3]。本研究では、同物質の一つである YbCu₂/Cu(111) を作製し、二次元原子層の電子状態を角度分解光電子分光法(ARPES)を用いて観測し、重い電子状態の出現の有無を調査した。

試料の YbCu₂/Cu(111)は Ar⁺スパッタリング(加速電圧: 1.5 keV)とアニール(加熱温度: ~600 K)を繰り返して清浄化した Cu(111)基板の上に Yb 原子を蒸着することで作製した。ARPES 測定は UVSOR-III BL7U にて行った。また、試料の作製から ARPES 測定まで全て真空中で行った。

図は、YbCu₂/Cu(111)の ARPES スペクトルと角度積分したエネルギー分散曲線(EDC)スペクトルの温度依存性である。フェルミ準位上に Yb 4*f*_{7/2}、約 1.2 eV に Yb 4*f*_{5/2} に由来するバンドと Yb 4*f*_{7/2} に届くΓ点を中心とする上に凸の放物線状のバンドが観測され、それらのうち Yb 4*f*_{7/2} は低温で重い準粒子生成を裏付ける温度依存性を観測した。

加えて、波数分解した EDC の温度依存性を測定しフィッティングを行い、ピーク位置の温度依存性から近藤共鳴ピークの詳細な発展を調べたので報告する[4]。

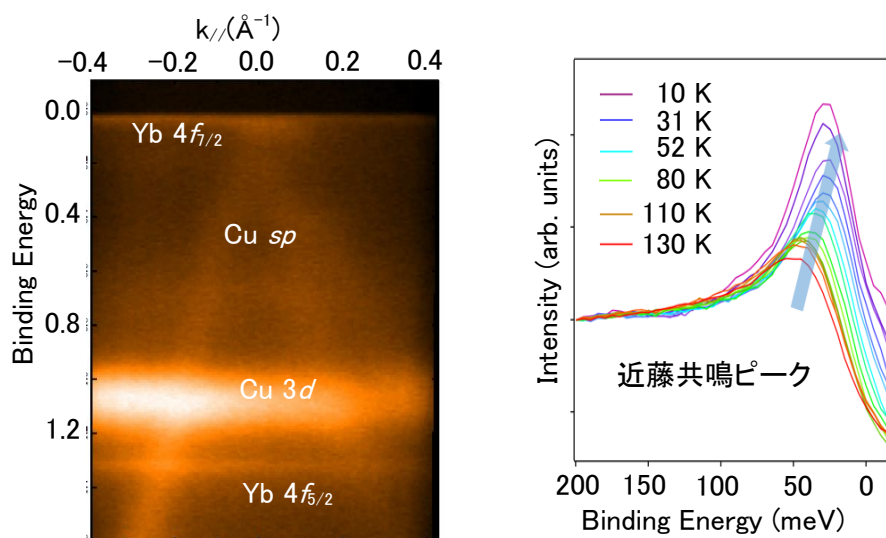


Fig. 1: $\hbar\omega = 38$ eV, $T = 10$ K, YbCu₂ の $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ 方向での YbCu₂/Cu(111) の ARPES スペクトル及び $\hbar\omega = 37$ eV の $\bar{\Gamma}$ 点における角度積分した EDC スペクトルの温度依存性。結合エネルギー約 20 meV に、Yb 4*f*_{7/2} と伝導帯との混成に起因した近藤共鳴ピークが低温で発達する。

[1] H. Shishido, et al., Science 327, 980 (2010).

[2] P. Gegenwart, Q. Si, F. Steglich, Nat. Phys. 4, 186 (2008).

[3] L. Fernandez et al., Nanoscale 12, 22258 (2020).

[4] T. Nakamura et al., arXiv:2306.06984

BL3U

ヘムタンパク質溶液の軟 X 線吸収分光

Soft X-ray Absorption Spectroscopy of Hemoprotein

杉本泰伸¹、長坂将成^{1, 2}

¹分子研、²総研大

Yasunobu Sugimoto¹ and Masanari Nagasaka^{1, 2}

¹Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies

ポルフィリンと鉄原子の錯体であるヘムは、タンパク質と結合し酸素運搬や電子伝達などの多岐にわたる活性中心となる。このようなヘムを持つヘムタンパク質のうち、もっともよく知られたものの一つにミオグロビンがある。ミオグロビンは筋肉中で酸素を結合、貯蔵するタンパク質である。ミオグロビンはタンパク質として初めて X 線結晶解析法によって構造が明らかにされ、またヘモグロビンとともに様々な研究がなされてきた。一方で軽原子で構成されるヘムおよびタンパク質を観測するためには有利であるにもかかわらず、軟 X 線を用いた測定についてはこれまではあまり行われてこなかった。これは軟 X 線が大気や水に強く吸収されるため、水溶液中のタンパク質を観測することが困難なことに由来する。

UVSOR の BL3U では、窒化ケイ素や炭化ケイ素の薄膜を利用した溶液セルにより、液体試料の透過法による軟 X 線吸収分光法の開発がすすめられてきた[1]。本研究では常温常圧下で液体試料の観測を行える透過型 XAS 測定システムにより、ヘムタンパクに含まれるヘムの窒素 K 吸収端の状態を測定することを目指した。酸素結合を担う鉄原子のみならず、金属中心を取り囲む原子の電子状態も明らかにすることが重要な課題になる。

実験は BL3U において行った。ミオグロビンはリン酸バッファ中で 1 mM となるように調製し、酸素型ミオグロビン(oxyMb)と Fe³⁺に酸化されたメトミオグロビン(metMb)を得た。軟 X 線による測定に先立ち、紫外可視分光でそれぞれの試料が oxyMb、metMb の状態で調製できていることを確認した。またヘムを持たない標準タンパク質として 1 mM ウシ血清アルブミン(BSA)も同時に調製した。N-K 吸収端の測定であることから、真空窓には炭化ケイ素膜を利用した。~18 kPa の He 下で 395–415 eV の透過強度を測定してスペクトルを得た。得られた結果を図 1 に示した。ミオグロビンと BSA に共通するシグナルが見られる一方、BSA には見られないがミオグロビン試料にのみ観測されるピークが存在し、これはヘム中の窒素原子に由来するものと考えられる。さらに、oxyMb と metMb でピークのエネルギーがシフトしている可能性も示唆された。これらは予備的な実験の結果であるが、今後さらに精密な測定とスペクトルの解析を進める予定である。

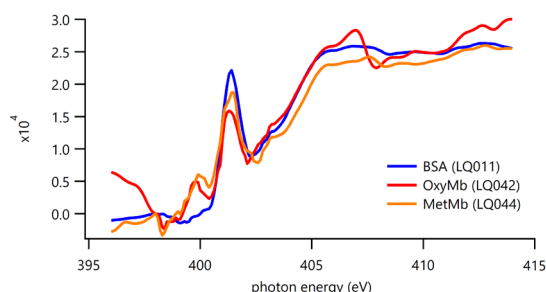


Fig. 1: ミオグロビンと BSA で測定した軟 X 線吸収分光スペクトル

[1] M. Nagasaka et al., Anal. Sci. 36, 95 (2020).

BL3U

共鳴軟 X 線散乱法の開発

Development of Resonant Soft X-ray Scattering

岩山 洋士^{1,2}

¹ 分子研 UVSOR、² 総研大

Hiroshi Iwayama^{1,2}

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science,

²The Graduate University for Advanced Studies,

高分子、液晶、コロイドなどのソフトマターは、数 nm から数 100nm 程度のメゾスコピック領域に特徴的な構造を持ち、多くの特徴的な物性はその構造に由来する。一般にメゾスコピック領域の構造をしらべる手法として、X 線小角散乱法が用いられ、多くの成果が挙げられている。しかしながら、X 線小角散乱は試料の電子密度の変調に対して敏感であるが、キラル分子などの分子配向の違いによる変調には感度が弱く、ねじれなどの構造変化の観測は難しかった。

一方、共鳴散乱は内殻電子の遷移先の非占有軌道と入射光偏光ベクトルとの角度に強く依存し、分子配向に敏感な散乱である。そのため、共鳴散乱は、メゾスコピック領域の分子配向構造を調べる上で極めて有用であるが、液晶分子などのソフトマターは主に軽元素の炭素、酸素、窒素原子で構成されており、その K 殻吸収端は軟 X 線領域であるため、軟 X 線を用いる必要がある。

我々は、UVSOR のビームライン BL3U において、共鳴軟 X 線散乱を観測すべくサンプルホルダーおよび検出チャンバーなどの装置開発を進めている。図1に実験装置図の概要を示す。主な試料はキラル液晶分子などを対象とし、炭素 K 殻吸収端の内殻共鳴に相当する 285eV の軟 X 線を用いて、その強誘電性や反強誘電性の相構造ならびにらせん構造などの観測を行い、およそ 6nm から 100nm 程度のメゾスコピック構造に由来する回折を観測することに成功したので、本発表では装置の詳細について、実測例を踏まえながら紹介する。

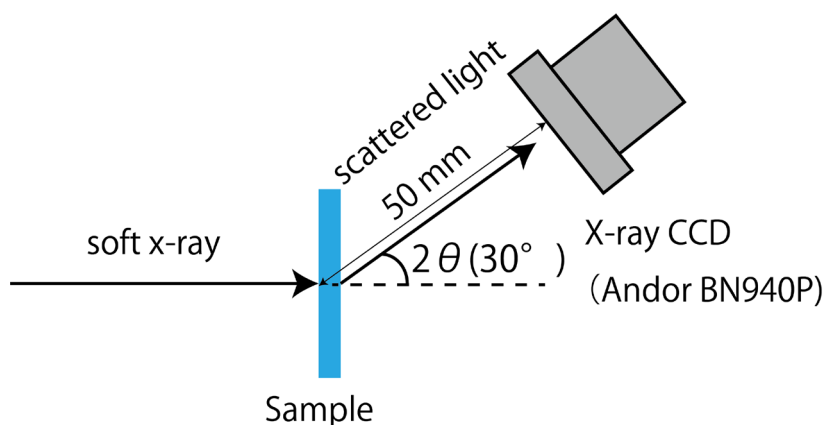


Fig. 1 Schematic view of our resonant soft x-ray scattering equipment

BL7U

角度分解光電子分光および逆光電子分光により検証する 銅酸化物高温超伝導体の量子電荷揺らぎによる電子自己 エネルギーへの影響

Effects of quantum charge fluctuations on the electron self-energy of
high- T_c cuprate superconductors using angle-resolved photoemission and inverse photoemission
spectroscopy

大西祐輝¹, 宮井雄大¹, 坪田悠希¹, 田中清尚³, 石田茂之⁴, 永崎洋⁴,
有田将司², 島田賢也^{1,2}, 出田真一郎^{1,2}

¹ 広大先進理, ² 広大放射光セ, ³ 分子研 UVSOR, ⁴ 産総研

Y. Onishi¹, Y. Miyai¹, Y. Tsubota¹, K. Tanaka³, S. Ishida⁴, H. Eisaki⁴,
M. Arita², K. Shimada^{1,2}, S. Ideta^{1,2}

¹Grad. Sch. Ad. Sci., Hiroshima Univ., ²HiSOR, ³UVSOR, IMS, ⁴AIST

近年、非従来型高温超伝導体について、その電子構造の理解を深めていくうえで、長距離クーロン相互作用を示す層状 t - J モデルを用いた理論計算が報告され、量子電荷揺らぎが電子の自己エネルギーにどのように影響するか検証した研究が報告されている[1]。これまでの角度分解光電子分光の先行研究では、電子構造で観測される低エネルギーキンク構造、擬ギャップの報告が多数あるが、これらは主に磁気揺らぎやフォノンを起源として議論されている[2-5]。一方で、ホールドーピング系及び電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体において、共鳴非弾性 X 線散乱実験(RIXS)などから電荷励起の観測が近年報告されているが[6,7]、電荷ダイナミクスが銅酸化物高温超伝導体の電子構造に与える影響についての研究はあまり進められていない。

本研究では占有状態および非占有状態のそれぞれにおける $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) の電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)と逆光電子分光(IPES)を用いて直接観測することで、電荷揺らぎが銅酸化物高温超伝導体の電子構造に与える役割について実験的に調べた。実験では、理論計算と直接比較できるようにブリルアンゾーン内の高対称波数空間で ARPES 及び IPES 測定を行った。本発表では、占有状態及び非占有状態の電子構造の結果を示し、理論計算との比較などを行いながら電荷揺らぎが銅酸化物高温超伝導体の電子構造に与える影響について理論研究と比較する。更に、本研究成果より、電荷揺らぎとキンク構造や擬ギャップとの関係性について考察する。

[1] H. Yamase *et al.*, Phys. Rev. B **104**, 045141 (2021).

[2] A. Lanzara *et al.*, Nature **412**, 510 (2001).

[3] P. V. Bogdanov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2581 (2000).

[4] S. M. Hayden *et al.*, Nature **429**, 531–534 (2004).

[5] H. Ding *et al.*, Nature **382**, 51 (1996).

[6] K. Ishii *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 115148 (2017).

[7] A. Singh *et al.*, Phys. Rev. B. **123**, 235105 (2022).

BL7U

超過剰ドーブ Bi2201 の高分解能角度分解光電子分光 : 電子状態の対称性の評価

High-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy of the heavily overdoped Bi2201
: Evaluation of the electronic state symmetry

宮井雄大¹、出田真一郎²、黒澤徹³、小田研⁴、有田将司²、
田中清尚⁵、島田賢也²

¹ 広大先進理、² 広大放射光、³ 室蘭工、⁴ 北大院理、⁵ 分子研

Yudai Miyai¹, Shi-ichiro Ideta², Tohru Kurosawa³, Migaku Oda⁴, Masashi Arita²,
Kiyohisa Tanaka⁵, and Kenya Shimada²

¹Grad. Sch. Ad. Sci., Hiroshima Univ., ²HiSOR Hiroshima University,

³Muroran Inst. of Tech., ⁴Dept. of Phys., Hokkaido Univ., ⁵UVSOR

近年、鉄系超伝導体において電子構造が格子系の四回対称性を破った状態であるネマティック相が発見され、多体相互作用に起因する特異な量子相として注目を集めている。銅酸化物超伝導体においても擬ギャップ構造の対称性の低下が報告されているが[1]、フェルミ面の四回対称性の破れは直接観測されていない。そこで本研究では、擬ギャップ構造の消失した超過剰ドーブ領域の $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ($T_c \sim 6\text{K}$) において、角度分解光電子分光によりフェルミ面を詳細に観測し、電子構造の対称性の評価を行った。

図 1(a)(b)は、同一劈開面において試料を面内に 90 度回転することによりフェルミ面を同一条件で観測した結果である。運動量分布曲線(MDC)解析により、図中の矢印で示すノード間の距離 $2k_F$ を見積もったところ、有意に値が異なっており、フェルミ面が二回対称であることが分かった。また、準粒子寿命のエネルギー依存性(自己エネルギーの虚部)、フェルミ準位直上の MDC スペクトル強度にも異方性が観測された。この四回対称性の破れは、温度を 20 K から 260 K まで変えても観測され、超過剰ドーブ領域で報告されている電荷密度波との関連が示唆される[2]。

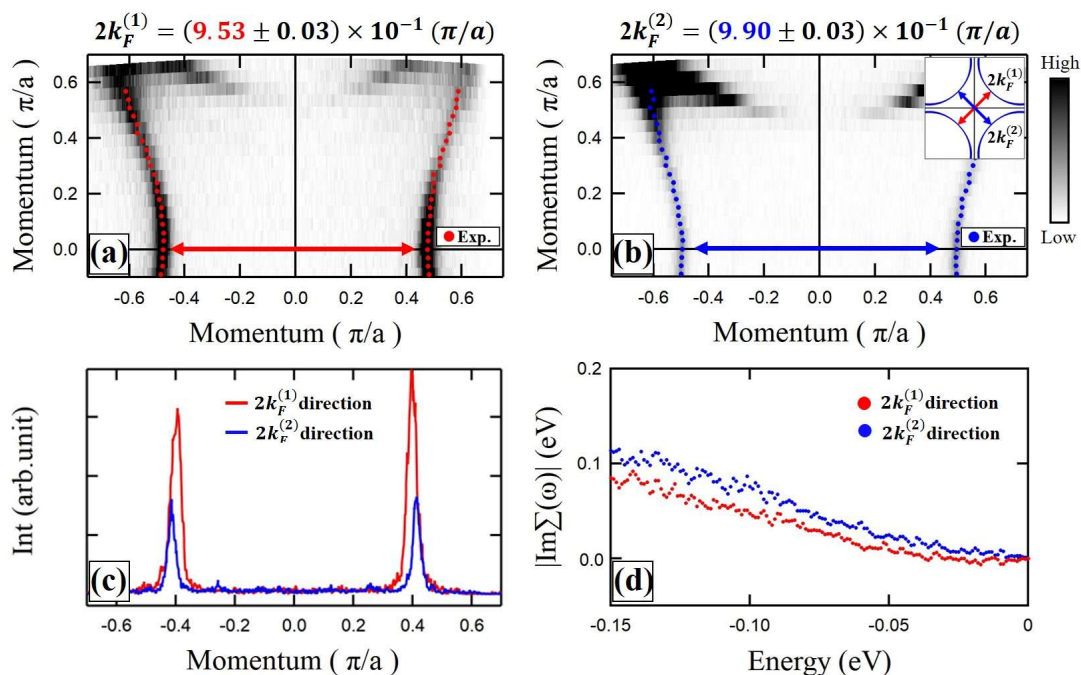


Fig. 1: (a)、(b) 同一劈開面から得られた二つのノード方向におけるフェルミ面。(c) フェルミ準位直上の MDC スペクトル。(d) 自己エネルギーの虚部のエネルギー依存性。

[1] S. Nakata *et al.*, *npj Quantum Materials* **6**, 86 (2021).

[2] Y. Y. Peng *et al.*, *Nature Materials* **17**, 697 (2018).

BL5U, BL7U

角度分解光電子分光による銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の電子相図の再検討

Re-examination of the phase diagram of the high- T_c cuprate superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
studied by ARPES

坪田悠希¹、宮井雄大²、Shiv Kumar²、田中清尚³、石田茂之⁴、永崎洋⁴、
中川駿吾⁵、柏木隆成⁵、有田将司²、島田賢也²、出田真一郎²

¹ 広大先進理、² 広島放射光セ、³ 分子研 UVSOR、⁴ 産総研、⁵ 筑波大数理物質

Y. Tsubota¹, Y. Miyai², S. Kumar², K. Tanaka³, S. Ishida⁴, H. Eisaki⁴, S. Nakagawa⁵, T. Kashiwagi⁵,
M. Arita², K. Shimada², S. Ideta²

¹ Grad. Sch. Ad. Sci., Hiroshima Univ., ² HiSOR, ³ UVSOR, IMS, ⁴ AIST, ⁵ Tsukuba Univ.

銅酸化物高温超伝導体は高い超伝導転移温度(T_c)を示すが、その高い T_c の発現機構が未だ解明されておらず電子状態の機構解明について研究が精力的に進められている。ホールドーピング型の銅酸化物高温超伝導体の電子相図は、 T_c とキャリア濃度の関数としてプロットされ、先行研究から T_c がキャリア濃度($p \sim 0.16$)を中心としたドーム型の形状をしていることが経験則的に知られている[1]。電子相図は、物性の組成変化を調べるうえで非常に重要な指標となるが、近年の高分解能角度分解光電子分光(ARPES)実験では経験則的な電子相図が普遍的ではなく、過剰ドーピング領域側にシフトしていることが報告されている[2-4]。

本研究では、3 つの組成の異なる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) の不足、最適、過剰ドーピング試料について ARPES 測定をおこない、各試料のキャリア濃度をフェルミ面の面積から見積もり、電子相図を再考した。図 1 に $T_c = 92$ K の最適ドーピング試料の Bi2212 で得られたフェルミ面の結果を示す。ARPES スペクトルからフェルミ波数(図 1 の赤点)を決定し、キャリア濃度と T_c の関係を調べたところ、従来の経験則とは異なり過剰ドーピング側に T_c の最大値がずれている結果を得た。更に、擬ギャップが消える温度帯まで測定し、本質的なフェルミ面が示すキャリア濃度とこれまでの結果との整合性も検証した。ポスター発表では、それぞれの試料から得られた新たな電子相図を示し、先行研究と比較しながら銅酸化物高温超伝導の本質的な電子相図について議論する。

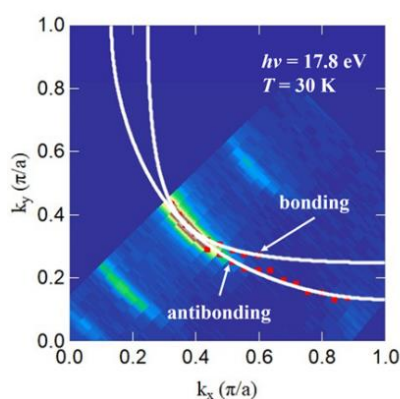


図 1: Bi2212 のフェルミ面。赤点及び白曲線は、それぞれ波数分布曲線から得られたフェルミ波数及び強束縛近似から得られたフェルミ面である。

- [1] J. L. Tallon *et al.*, Phys. Rev. B **51**, 12911(1995).
- [2] H. Sakamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 104710(2016).
- [3] I. K. Drozdov *et al.*, Nat. Commun. **9**, 5210(2018).
- [4] R. Sobota *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 064711(2019).

直入射光電子運動量顕微鏡による Au(111)の電子構造の軌道解析

Atomic-orbital analysis of Au(111) by normal incidence
photoelectron momentum microscopy

萩原 健太¹、中村 永研¹、牧田 誠二¹、
菅 滋正²、田中 慎一郎²、松井 文彦^{1,3}

¹ 分子研 UVSOR、² 阪大産研、³ 総研大

Kenta Hagiwara¹, Eiken Nakamura¹, Seiji Makita¹,
Shigemasa Suga², Shin-ichiro Tanaka², and Fumihiko Matsui^{1,3}

¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ²SANKEN, Osaka University,

³The Graduate University for Advanced Studies

光電子運動量顕微鏡(PMM)は、光電子顕微鏡(PEEM)機能を対物レンズとして備えた、 μm スケールの実空間・広い波数空間の電子構造をイメージングできる、時代を先導する光電子分光装置である[1, 2]。今回、我々は、既存の斜入射配置の軟 X 線領域 BL6U の光と同じ焦点位置に、新規にブランチ化した真空紫外領域 BL7U の偏光可変の光を直入射配置で導くことに成功し、2つの光源が利用できる世界初の光電子運動量顕微鏡実験ステーションを構築した。

Figure 1 に BL6U (a)、BL7U (b, c) で測定を行った 2 次元波数空間(k_x, k_y)での E_F 近傍の光電子強度分布を示す。PMM は運動エネルギーが数十 eV までであれば 90° まで全方位に放出された光電子を検出できるため、Fig. 1 (b, c) で示されるような Au(111) の第 1 表面 Brillouin Zone を悠に超えた波数空間に効率よくアクセスできる。これは、ARPES に対する PMM の最大の利点である。水平偏光で測定を行った Fig. 1 (b) と垂直偏光で測定を行った Fig. 1 (c) では、Au(111) のバンド構造の光電子強度分布に明瞭な違いが見られ、ブランチ化した BL7U からの水平・垂直偏光の光が PMM の焦点位置に導かれたことを確認した。斜入射配置の Fig. 1 (a) では、p 偏光の傾いた偏光ベクトルによる $k_x = 0$ に対する左右非対称な強度分布が観測された。一方、直入射配置の Figs. 1 (b, c) では、左右対称な強度が観測された。このような直入射の高対称な実験配置は、光の偏光と光電子遷移行列要素を利用した電子構造の軌道成分の高精度の解析に有用である。本発表では、Au(111) に適用した結果を詳細に報告する。

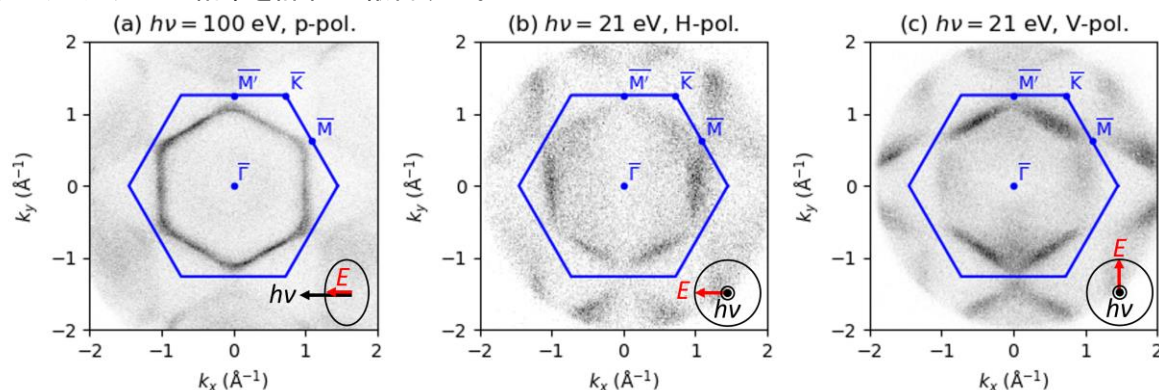


Fig. 1: 2D momentum distribution of photoemission intensity of Au(111) at $E = E_F - 0.1$ eV measured with p-polarized light at $h\nu = 100$ eV from BL6U (a), horizontally (b) and vertically (c) polarized lights at $h\nu = 21$ eV from BL7U branch. Lower right insets describe the experimental geometry of the incoming photon vector $h\nu$ and the electric field vector E of the light.

[1] F. Matsui et al., Rev. Sci. Instrum. **94**, 083701 (2023).

[2] S. Suga, A. Sekiyama, C. Tusche, Photoelectron Spectroscopy, Springer Series in Surface Science, **72**

PEARL beamline (Swiss Light Source)

温度変化に伴う C₈₀ フラーレン内単分子磁石の配向推定

Inferring orientation of single molecule magnets in C₈₀ fullerenes with temperature change

下ヶ橋龍之介^{1,2}、W. C. Lee²、B. Delley³、F. Liu⁴、A. A. Popov⁴、M. Muntwiler³、
P. Krüger⁵、T. Greber²

¹ 分子研光分子科学、² チューリッヒ大、³ スイス放射光施設、⁴ ライプニッツ固
材研、⁵ 千葉大

Ryunosuke Sagehashi^{1,2} Wei Chuang Lee², Bernard Delley³, Fupin Liu⁴, Alexey A. Popov⁴, Matthias
Muntwiler³, Peter Krüger⁵, and Thomas Greber²

¹Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, ²The University of
Zürich, ³Swiss Light Source, ⁴Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research, ⁵Chiba
University

近年、単分子であるにも関わらず大きな磁気異方性と高いブロッキング温度を示す物質が報告されている。このような物質は単分子磁石と呼ばれ、ナノ磁性への応用が期待されている。分子内包フラーレンである DySc₂N@C₈₀ 分子もその一種であり、その磁化容易軸は Dy-N 結合方向と一致している[1,2]。しかし、実際に情報記憶デバイス等への応用のためにはその配向特性を理解し制御する必要がある。

今回は直線偏光 X 線による X 線吸収分光(XAS)測定により、温度変化に依存した Dy-N 軸の配向変化の観測を試みた。実際の測定では DySc₂N@C₈₀ 分子を Pt(111)基板に吸着させた試料を用い、300K から 35K の範囲で温度を連続的に変化させながら測定を行った。図は今回得られた XAS スペクトル曲線およびそこから計算した Dy-M₅ 吸収端のピーク面積比率 ($M_5/(M_4+M_5)$) を温度ごとにプロットしたものをそれぞれ示している。この結果から、スペクトル曲線は温度変化に依存した変化を示していることが確認できた。また結晶場を考慮した多重項計算[3]との比較から、室温ではランダムに配向していた DySc₂N 分子が低温時に磁化容易軸(Dy-N)が Pt 基板表面に対して平行に配列する傾向が現れることが判明した。本ポスター講演ではここで得られたより詳細な測定・計算結果を報告し、それらの解析結果および DySc₂N 分子の配向特性に関する考察を報告する。

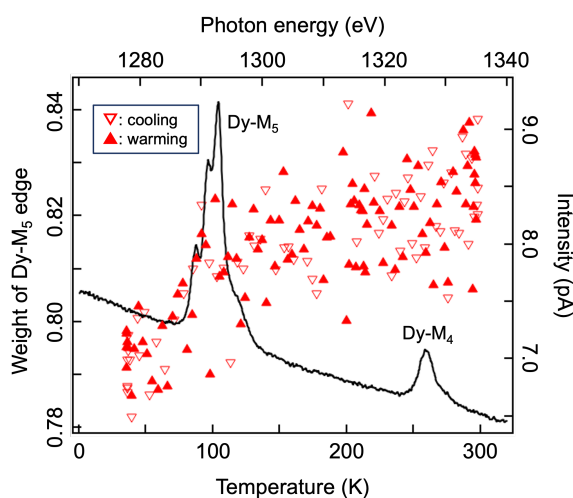


図. 室温における Dy-M_{4,5} 吸収端周りの XAS スペクトル曲線(黒線)および温度変化に対する Dy-M₅ 吸収端のピーク面積の比率(赤点)。

[1] R. Westerström *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **134**, 9840 (2012).

[2] R. Westerström *et al.*, Phys. Rev. Lett., **114**, 087301 (2015).

[3] A. Uldry *et al.*, Phys. Rev. B, **85**, 125133 (2012).

