⑤班 セッション報告

位相計測UG／X線顕微分析UG／物質物理UG
X線トポグラフィーUG／鉱物・合成複雑単結晶UG

取りまとめ/X線顕微分析UG	**阿部 善也（東京電機大学）**
位相計測UG	亀沢 知夏 先生（KEK）
物質物理UG	八方 直久 先生（広島市立大）
X線トポグラフィーUG	鈴木 凌 先生（横浜市立大）
鉱物・合成複雑単結晶UG	栗林 貴弘 先生（東北大）

⑤班の発表内容

(1) 位相計測UG

(2) X線顕微分析UG

(3) 物質物理UG

(4) X線トポグラフィーUG

(5) 鉱物・合成複雑単結晶UG

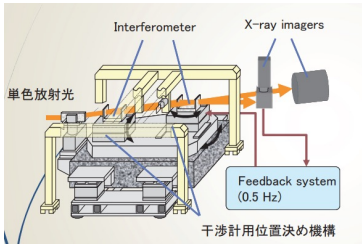
(1) 位相計測UGからの提案

提供：亀沢 知夏 先生 (KEK)

位相計測UG：「位相計測」をキーワードとした主にX線イメージングのグループ

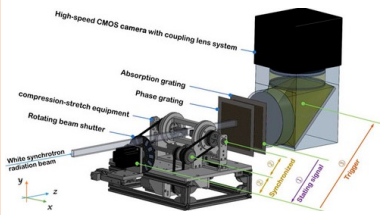
» 位相コントラストイメージングの主な手法（PF）

結晶干渉計



2020.10 PF研究会「X線干渉計と縦型ウィグラーを用いた超高感度画像計測の現状と将来展望」

回折格子干渉計



Yanlin Wu et al., Review of Scientific Instruments 92, 043702 (2021)

DEI

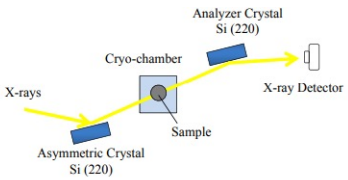
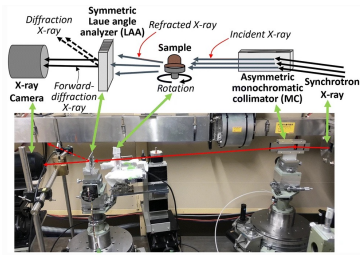


Figure 4 Operating conditions of natural gas hydrate pellets.

Mimachi et al., PF news, VOL. 33 NO. 3 NOV 2015.

DFI



Sunaguchi et al., 2020.
https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/3d3f5ca2b2711834b905148c56552707.pdf

位相差顕微鏡

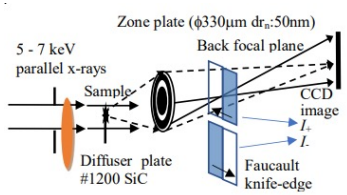


Fig. 1: Optical system of microscope. A differential phase image is calculated by $(I_+ - I_-)/(I_+ + I_-)$.

Watanabe et al., Photon Factory Activity Report 2019 #37 (2020)

	結晶干渉計	回折格子干渉計	DEI	DFI	位相差顕微鏡
空間分解能	数十μm程度	十μm程度	十μm程度	十μm程度	サブミクロン程度
特徴	密度分解能が最も高い	一度に３種類の異なる特性を持つ画像を取得可能，白色でも動作	ダイナミックレンジの広い計測が可能		

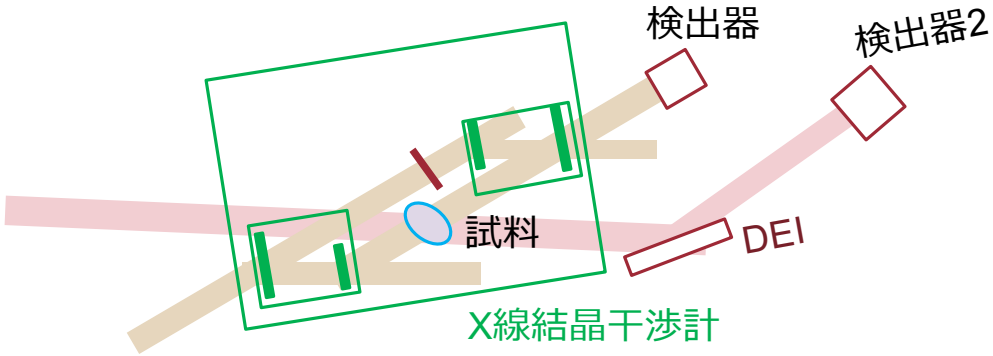
(1) 位相計測UGからの提案

提供：亀沢 知夏 先生 (KEK)

» マルチビーム利用の例

1. Pump＋Probe測定による撮像

X線照射による測定対象の密度変化を
各種位相コントラストイメージング手法で捉える。
（材料，医学，食品等）



2. Probe＋Probe　各種位相イメージングを組み合わせる撮影

密度分解能や密度のダイナミックレンジが異なる各種位相コントラストイメージング法により，
被写体内密度分布に関するマルチスケール撮影。
小さな密度変化から大きな密度変化が短時間で起こるものを計測。

	結晶干渉計	回折格子干渉計	DEI	DFI	位相差顕微鏡
空間分解能	数十μm程度	十μm程度	十μm程度	十μm程度	サブミクロン程度
特徴	密度分解能が最も高い	一度に３種類の異なる特性を持つ画像を取得可能，白色でも動作	ダイナミックレンジの広い計測が可能		

(2) X線顕微分析UGからの提案

提供：高橋会長

X線顕微分析UG：マイクロビームX線による蛍光X線分析，X線回折，XAFS法などを様々な分野に応用

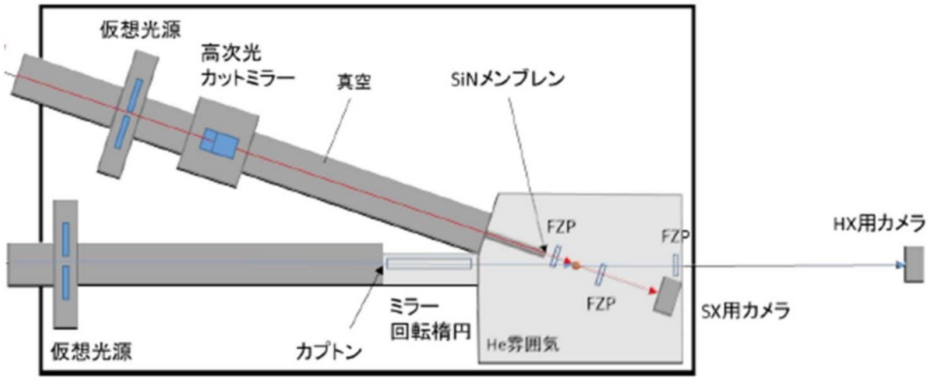
» SX＋HXの提案

SXとHXのX線顕微鏡の特徴の違いを利用して同一試料の同時分析

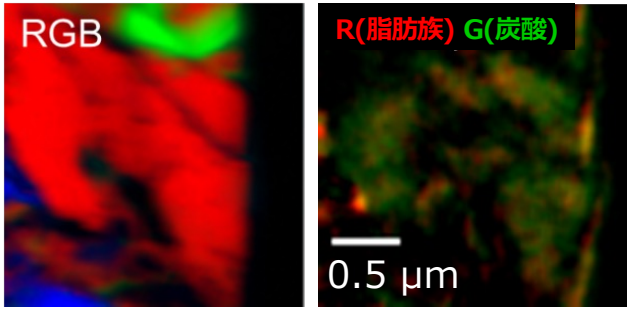
⇒ **HXで大まかに元素分布をみて，SXで詳細・軽元素の状態をみる**

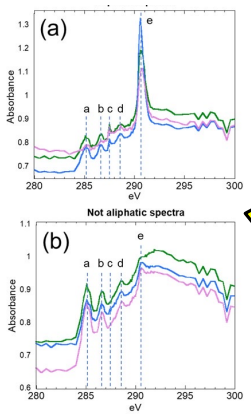
SX (30 nm): 50-1800 eV

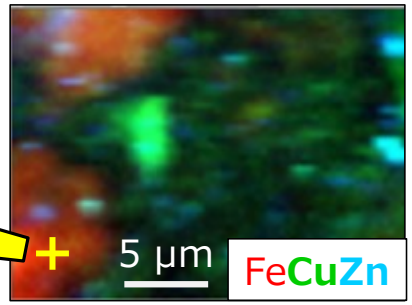
HX (30 μm): 4-15 keV (30 keV)

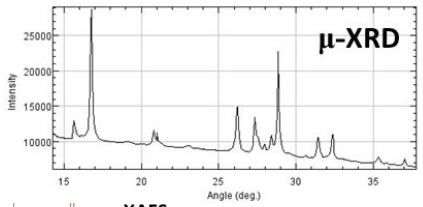


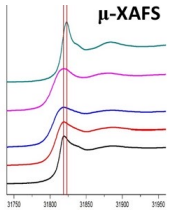
Fe(III)/Fe(II) map　炭素官能基map











ココはもっと詳しく？
炭素は関与？

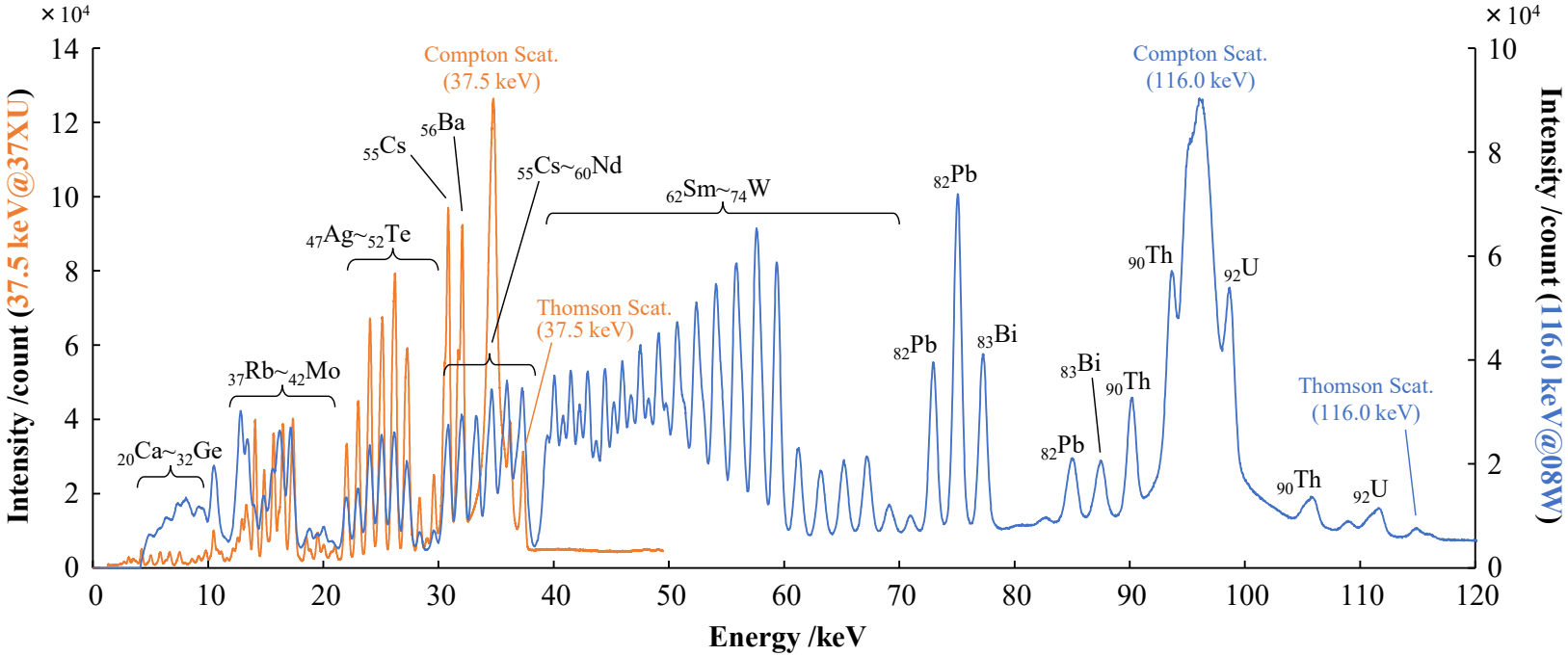
(2) X線顕微分析UGからの提案

提供：阿部

» HX＋HXの提案：単色X線励起によるED-XRF

長所：優れたS/B比，元素選択性　　短所：照射Eを超える吸収端は励起できない，吸収端から離れるほど感度低下

⇒ 2種類以上の単色X線を相補利用することで，幅広い元素に対して高感度な分析が可能



様々な元素を500 ppmずつ含むガラス製認証物質 (SRM610) のED-XRFスペクトル

(2) X線顕微分析UGからの提案

提供：阿部

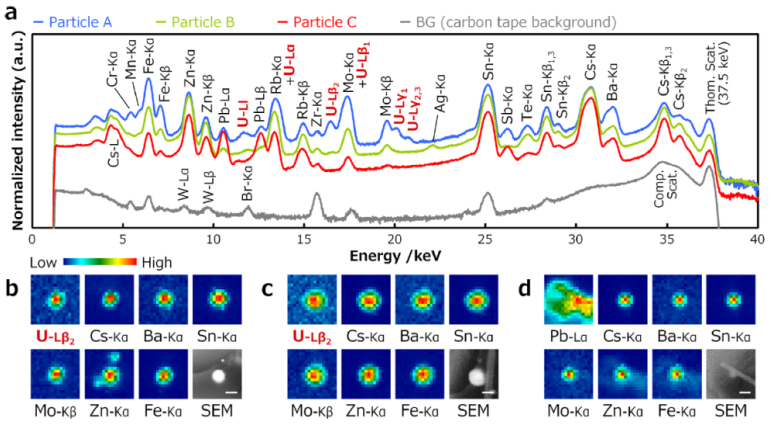
» HX＋HXの提案：励起エネルギーが異なるX線分析の複合利用

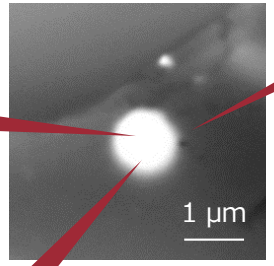
エネルギーが異なる複数のX線分析を複合的・相補的に利用可能

例：福島第一原発事故により大気中に放出された放射性エアロゾル[1)]

XRF：化学組成・元素分布

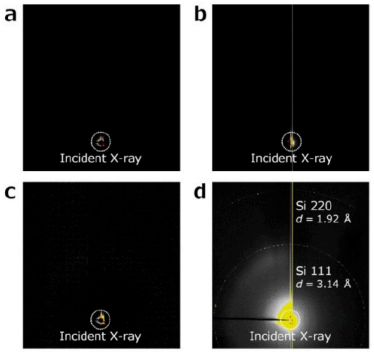
15 keV励起 ＋ 37.5 keV励起





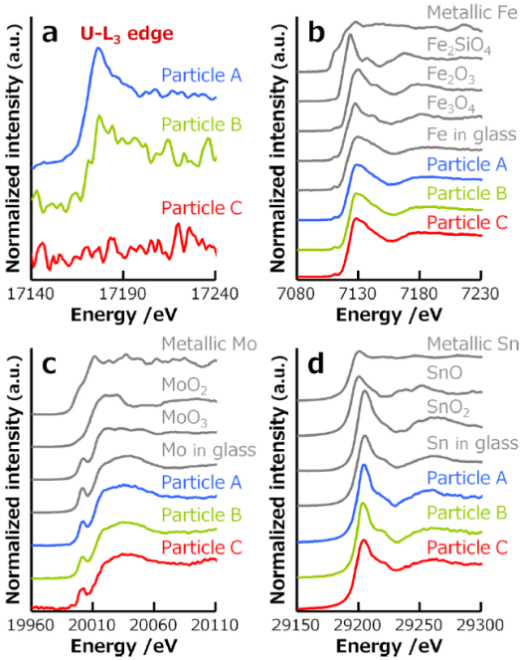
XRPD：結晶構造

15 keV励起



XANES：化学状態

Fe-K (7.1 keV) ～Sn-K (29.2 keV)



※ 1試料の分析を行うために
6時間×ビームタイム2回分を要した

1) Y. Abe *et al.*: *Anal. Chem.* **86**, 8521 (2014).

(3) 物質物理UGからの提案

提供：八方 直久 先生 (広島市立大)

物質物理UG：物質物理・物質化学的な放射光研究，結晶構造と物性との相関を研究

» 原子分解能ホログラフィーの特徴

それぞれに得意なターゲット元素・試料状態が存在：相補実験が有効

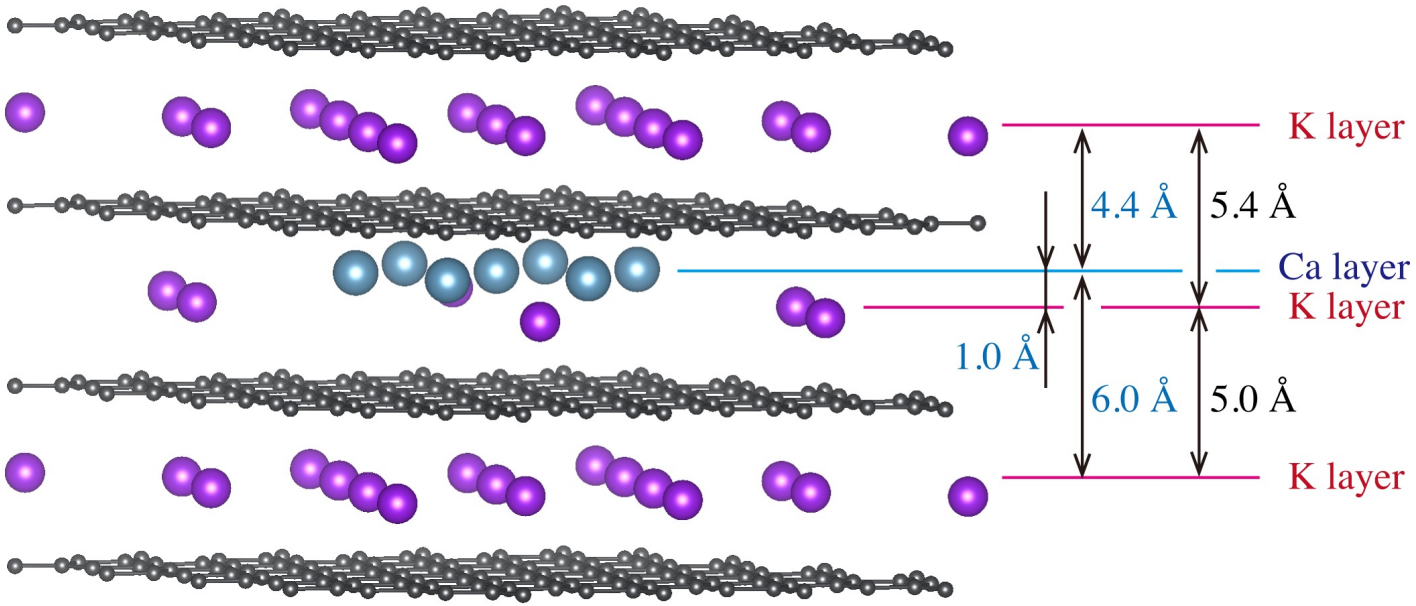
光電子ホログラフィー	蛍光X線ホログラフィー
・真空中で測定	・大気中で測定可能
・表面敏感	・バルク情報
・散乱振幅が大きい	・散乱振幅が小さい
・多重散乱の考慮が必要	・多重散乱の影響は小さい
・半径10 Å程度まで観測可能	・半径20 Å程度まで観測可能
・軽元素も観測可能	・軽元素の観測が難しい（C，Oなど）
軟X線	**硬X線**

(3) 物質物理UGからの提案

提供：八方 直久 先生 (広島市立大)

» **2種類のホログラフィーを組み合わせた例：** 超伝導材料・グラファイト層間化合物 $K_{1-x}Ca_xC_8$

光電子ホログラフィー と 蛍光X線ホログラフィー
の結果より予想された $K_{0.7}Ca_{0.3}C_8$ の構造



(4) X線トポグラフィーUGからの提案

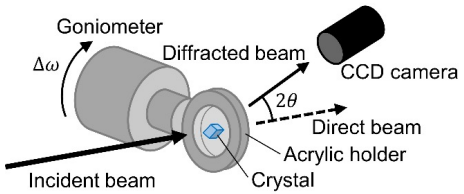
提供：鈴木 凌 先生 (横浜市立大)

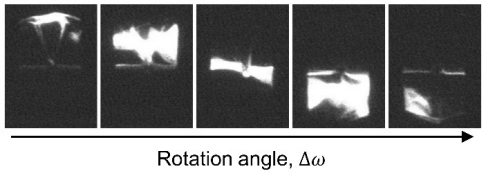
X線トポグラフィーUG：試料を破壊することなく，結晶内部の欠陥（結晶格子の乱れ）を観察

» ロッキングカーブイメージング（デジタルX線トポグラフィ）

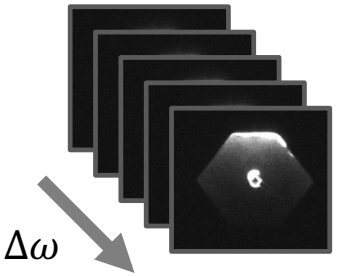
回転角に対する回折信号の移り変わり (ロッキングカーブ) をマップ化

⇒ **結晶試料の品質の可視化**

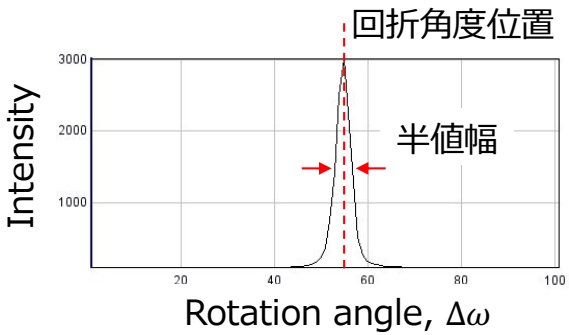




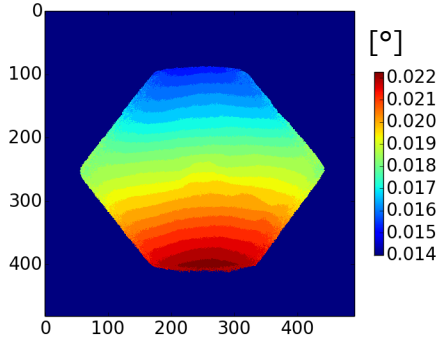
少しずつ回転（~10^{-5}度）
させながら回折強度を取得



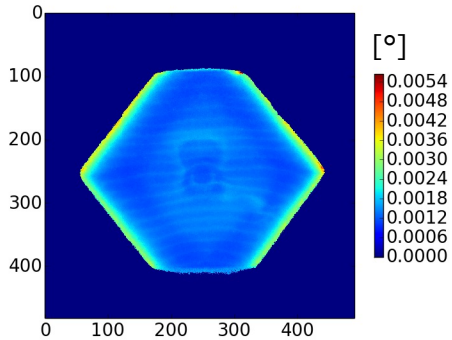
一連のCCD像



各領域
（ピクセル）の
情報を抽出



回折角度位置のマッピング図



半値幅のマッピング図

(4) X線トポグラフィーUGからの提案

提供：鈴木 凌 先生 (横浜市立大)

» UGからの提案事例

放射光照射による欠陥の核形成　－タンパク質結晶をモデルとして－
（横浜市立大学　橘 教授・鈴木 助教）

デバイス動作時における欠陥挙動の解明　－デバイス全体の欠陥挙動の同時測定－
（ファインセラミックスセンター　姚 上級研究員）

不純物添加による転位密度低減機構の解明　－欠陥と不純物の同時測定－
（産業技術総合研究所　加藤 主任研究員）

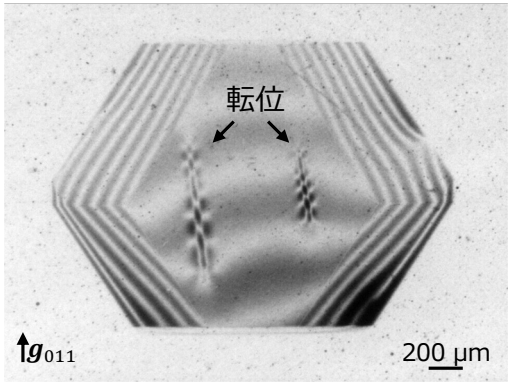
(4) X線トポグラフィーUGからの提案

提供：鈴木 凌 先生 (横浜市立大)

» 提案例：放射光照射による欠陥の核形成　－タンパク質結晶をモデルとして－

＜高輝度X線を当てるだけで発生するタンパク質結晶の欠陥の初観測＞

R. Suzuki *et al.*, Acta Cryst. D **78** (2022) 196.



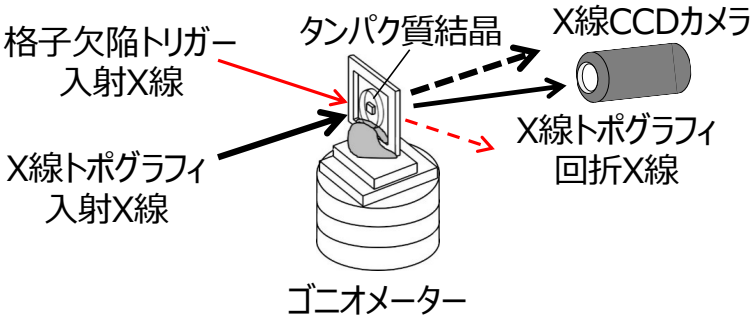
X線照射後のトポグラフ像

わずか"60 kGy/s"の低いDose rateでタンパク質結晶中に格子欠陥（転位）が発生。

- ✓ X線照射方向と格子欠陥の発生方向に相関がある。
- ✓ 合計のDoseではなく、Dose rateが格子欠陥の発生・導入に寄与する。
- ➢ 高輝度X線によるタンパク質結晶の照射損傷による格子欠陥が初めて明らかとなった。

放射光2ビーム利用による格子欠陥の核形成のリアルタイム検出

➡ 放射光による欠陥の核形成機構解明　－タンパク質結晶をモデルとして－
結晶性の低下の抑制・制御による分解能向上（タンパク質の結晶構造解析に限ると）



① 格子欠陥トリガー用 入射X線
- ✓ 集光ビーム（数～数十ミクロン）
- ✓ エネルギー可変（白色含む）
- ✓ フラックス密度可変

② X線トポグラフィ用 入射X線
- ✓ 1×1 mm²程度の面積（完浴条件が理想）
- ✓ エネルギー可変（主に1.2 Å程度の単色光）

◎ビームサイズ，エネルギー，フラックス密度の条件制御による欠陥発生の定量化

2ビームを利用したタンパク質結晶の照射損傷の
その場観察と格子欠陥的解釈によるメカニズム解明への挑戦

(5) 鉱物・合成複雑単結晶UGからの提案

提供：栗林 貴弘 先生 (東北大)

鉱物・合成複雑単結晶UG：天然鉱物や合成の微小結晶に対して，単結晶X線回折法により，組織に対応した構造や温度・圧力変化に伴う相転移を含む構造変化等の解析から成因・プロセスの解明

» Hybrid Ringへの提案：マクロとミクロをつなぐ ～薄片スケールから原子スケールまで

回折 と 分光（秩序－無秩序構造への展開）

回折・分光 と 組成イメージング（鉱物組織との対応）

X線回折による組織の方位解析（成長過程の解明，交代作用）

SPモードとしては，動力学的な現象への適用

構造相転移中の元素移動の時間変化 ～ 素過程の解明

測定エネルギー： HX ＋ SX

HX ⇒ Tiよりも重い元素 (0.4 ~ 2.6 Å)

SX ⇒ 地球科学的元素 (Mg, Al, Si)

2ビーム：SR ＋ SR 複雑組成の中での多元素の同時異常分散実験など

(5) 鉱物・合成複雑単結晶UGからの提案

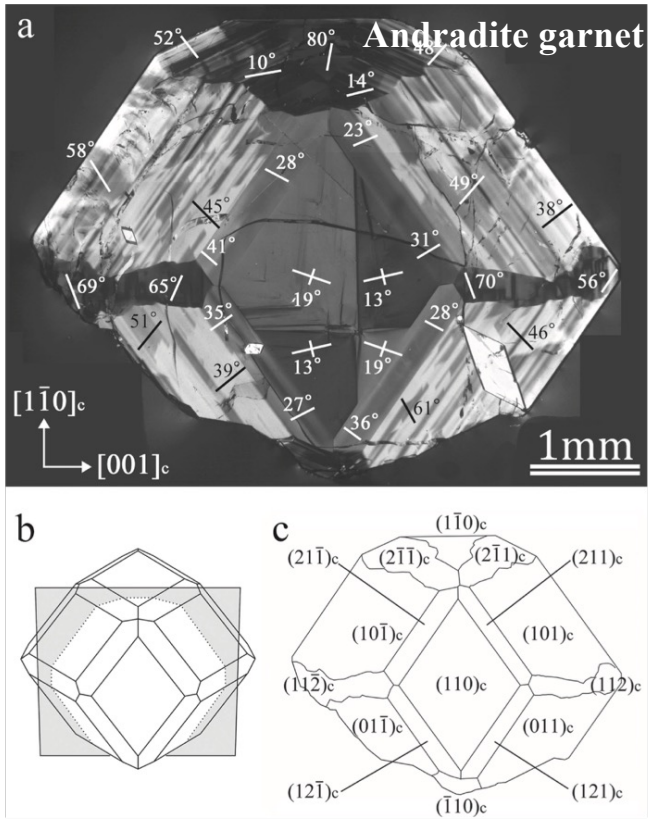
提供：栗林 貴弘 先生 (東北大)

» 提案例：ガーネット

結晶成長時における等価な八つのサイトの非等価化
　～　秩序－無秩序配列　問題（右図のケースではFe-Al）

分光実験では，動径分布が求まるだけなので，
三次元空間分布やサイトの非等価化における席選択性の違いは見えない。

天然鉱物では固溶は普遍的に生じる
　固溶元素の局所構造，席選択性などを
　マルチビームを用いた複合的なX線分析によって解明



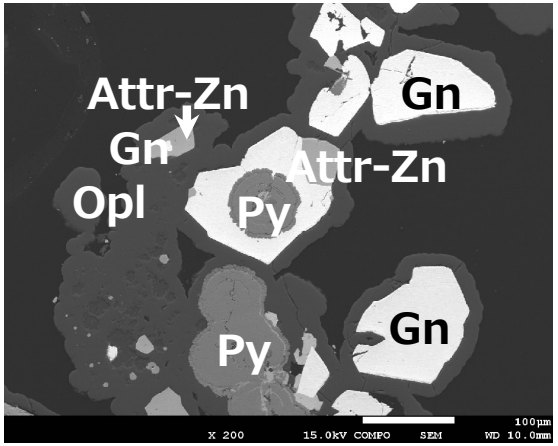
(5) 鉱物・合成複雑単結晶UGからの提案

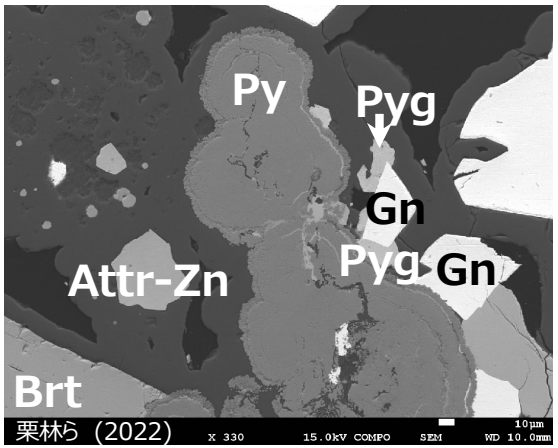
提供：栗林 貴弘 先生 (東北大)

» 提案例：四面銅鉱 Argentotetrahedrite

$(Ag_{3.3}Cu_{2.7})(Cu_{4.2}Zn_{1.5}Fe_{0.5})$
$(Sb_{3.1}As_{1.0})S_{12.7}$

Mineral species:
- Pyrite (Py) ~ As含有
- Galena (Gn)
- Argentotetrahedrite-Zn (Attr-Zn)
- Pyrargyrite (pyg)
- Barite (Brt)
- Opal (Opl)





栗林ら (2022)

X線による方位解析 & 組成の
マッピングができないか？

⑤班 セッション報告：結びに

・それぞれのUGで得意とする分析・解析手法があり，どうしてもその範囲内での提案になる
⇒ UGの垣根を超えてマルチビーム利用の可能性を模索していくべき

・(当然ながら) 分析手法によって必要な実験設備は大きく異なる
(e.g. 干渉計，SSD，電子アナライザ，X線CCDカメラ，回折計)
⇒ 負担は個々のユーザー，UG，施設側？ 共同利用できる？

・「先端性と汎用性」の問題，2回のビームタイムやFEL利用とどのように区別していくか

⑤班 セッション報告：施設側への要望と提案

(i) 研究多機能ビームラインBL-11で希望するスペック

需要だけで見ると，必ずしもマイクロ／ナノビームに限らない。
先端性・専門性の高い実験も対応できるような柔軟性と，それに関わる整備。

(ii) 新しいサイエンスができそうな手法

UGごとに得意とする手法をどのように「掛け算」できるか。

(iii) ハイブリッドリングにおいて期待するビーム性能

HX＋HXも視野にいれることが望ましいが，まずは実現可能性が第一。