

出来る限り、以下の様式に沿った議事録を作成下さいますようお願いいたします。

(様式 2)

議事録番号

提出 2021 年 3 月 25 日

会合議事録

研究会名：固体分光研究会

日 時：2021 年 3 月 3 日 (水) 13:00-16:30

場 所：オンライン開催 (Cisco Webex を利用)

出席者：(議事録記載者に下線) 五十音順、敬称略

池永 英司 (名古屋大学)、伊藤 省吾 (兵庫県立大学)、今田 真 (立命館大学)、
内海 有希 (Institute of Physics)、大河内 拓雄 (JASRI)、岡根 哲夫 (JAEA)、
木下 豊彦 (JASRI)、久我 健太郎 (豊田工業大学)、雀部 矩正 (JASRI)、佐藤 仁
(広島大学)、菅 滋正 (大阪大学産業科学研究所)、鈴木 肇 (京都大学)、鈴木 義
和 (筑波大学)、関山 明 (大阪大学)、曾田 一雄 (名古屋大学)、高木 康多 (JASRI)、
田口 幸広 (大阪府立大学)、為則 雄祐 (JASRI)、富安 啓輔 ((株)日産アーク)、
中田 惟奈 (立命館大学)、西久保 匠 (東京工業大学)、西原 克浩 (日本製鉄(株))、
藤井 純 (CNR)、藤原 秀紀 (大阪大学)、Moritz Hoesch (DESY)、堀尾 眞史 (東
京大学)、町田 雅武 (シエンタオミクロン(株))、松下 智裕 (奈良先端大)、三村
功次郎 (大阪府立大学)、宮崎 秀俊 (名古屋工業大学)、室 隆桂之 (JASRI)、保
井 晃 (JASRI)、山本 真吾 (HZDR)、吉田 鉄平 (京都大学)

計 35 名

議事内容：

以下のプログラムに沿って、講演・議論が行われた。

13:00-13:05 開会挨拶 関山 明 (大阪大学、固体分光研究会代表)

13:05-13:35 「BL09XU 高度化計画の進捗状況」 保井 晃 (JASRI)

13:35-14:05 「BL09XU における共鳴 HAXPES 計測と高度化後の展望」

三村 功次郎（大阪府立大学）

14:05-14:35 「光触媒発現機構の解明のための共鳴 HAXPES 計測利用と固-液界面の電子状態探索」 池永 英司（名古屋大学）

14:35-14:50 休憩

14:50-16:20 総合討論、動向調査に関する議論

話題提供：BL 再編計画の現状について

為則 雄祐（JASRI 分光・イメージング推進室 室長）

動向調査の項目

- ・新分野・新領域に関する研究開発ニーズについて
- ・研究開発成果の展開について
- ・SPring-8 次期計画に関する事項
- ・危機管理対策に関する事項

16:20-16:30 総括 関山 明（大阪大学、固体分光研究会代表）

始めに、固体分光研究会代表の関山明氏（大阪大学）から開会の挨拶として本研究会のプログラムに関する説明があった。

保井晃氏（JASRI）は、BL09XU における高度化計画とその進捗状況を説明した。前提として、これまで BL09XU 及び BL47XU で行ってきた HAXPES 計測を全てカバーしており、その上で、高エネルギー分光能、高空間分解能、高フラックス、高偏光度、広帯域の光の利用が可能になる。装置のタンデム配置により、約 7 日/半期のビームタイムの実質増となる。BL09XU の改造は既に始まっており、2021A は利用不可となる。一方、BL47XU においては、2021A の HAXPES 課題を 5 月末までに実施し終え、5 月 31 日に装置を BL09XU に移設する予定。そして、2021B 期から改造後の BL09XU の共用を開始するとのことであった。改造後は、全ての光エネルギー領域（4.91~12keV）でダブルチャンネルカットによる連続波長掃引が可能になり、ダブル移相子による高い縦偏光度（ $P_L > 0.9$ ）が得られる。実験ハッチ 1（EH1）の装置（現在の BL09XU の装置）では、高

分解能チャンネルカットによる $\Delta E \sim 50 \text{ meV}$ の分解能と、Wolter ミラーによる高フラックスかつ安定な集光ビームを実現する。実験ハッチ 2 (EH2) の装置 (現在の BL47XU の装置) では、当面は既存の集光ミラーを使用し、集光サイズも従来同様の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ であるが、フラックスは 1 桁高くなる。さらに SPring-8-II では 100nm 集光となる。また、EH2 にビームを導入している状態でも EH1 に立ち入りできるアクセスモードを 2022 年に導入予定。最後に保井氏は、BL46XU においても HAXPES 専用ビームラインとする計画が進行していることを報告した。雰囲気環境制御の装置とハイスループットの装置を装備し、さらにオープンスペースも確保する予定。BL09XU と BL46XU の 2 本体制にすることにより、幅広いニーズに対応するとのことであった。

三村功次郎氏 (大阪府立大学) は、BL09XU における共鳴 HAXPES 計測技術の開発と、それを用いた希土類化合物の研究例、そして高度化後の BL09XU における展望について講演した。三村氏は、希土類化合物が示す価数揺らぎによる量子臨界現象において重要となる 4f-5d クーロン斥力 (U_{fd}) を決定できる手法として共鳴 HAXPES に注目したとのことである。手法開発においては、チャンネルカット結晶の改良により、光エネルギーを 100eV 程度掃引したときでも試料位置での光の高さ変動を $1 \mu\text{m}$ 以下に抑えることに成功した。また、自動計測ソフトも構築したとのことである。三村氏は研究例として、まず、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ の Eu L_3 端の共鳴 HAXPES 計測から U_{fd} を直接的に決定した結果を示し、 U_{fd} の温度依存性を議論した。また、Ce122 (CeCu_2Si_2 , CeCu_2Ge_2 , CeRu_2Si_2) における Ce L_3 端の共鳴 HAXPES の実験結果と不純物アンダーソン模型に基づく計算との比較から U_{fd} を求めた結果も示した。次に三村氏は、改造後の BL09XU での展望を示した。改造後は、多元素の共鳴計測が可能になり、触媒、鉄鋼、エレクトロニクス材料等への展開も期待できる。また、高い偏光度の光を共鳴計測に用いれば、 U_{fd} 等の物理パラメータと多極子状態の同時観測が可能になる。さらには、共鳴 HAXPES、発光分光、XAS の同時計測により、より精度の高い物理パラメータが取得できるようになる。そのためには、ベイズ推定等による

解析者に依存しない解析方法の構築も重要になる。共鳴以外にも、光エネルギーの連続掃引により、X線定在波を利用したサイト選択的 HAXPES も視野に入るが、そのためにはゴニオメータの高精度化が必要になるとのことであった。三村氏は最後に、特殊な試料調整にも対応してユーザーの裾野を広げるためにも、アクセスモードの早期実現が望まれることを付け加えた。

池永英司氏（名古屋大学）は、共鳴 HAXPES 計測による光触媒発現機構の研究と、HAXPES の深い検出深度を活かした固-液界面現象の研究を紹介した。 Ga_2O_3 に Ni ナノ粒子を担持させた光触媒の研究では、UV 光を照射しながら、Ni K 端における共鳴 HAXPES と蛍光 NEXAFS の同時計測を行った。この結果から池永氏は、UV 照射による Ni の価数の変化と、Ni ナノ粒子/ Ga_2O_3 触媒における電荷移動を議論した。次に池永氏は、固-液界面の測定を念頭に、国内外における雰囲気制御光電子分光の動向を説明した。いくつかの施設で行われている差動排気アナライザーによる測定では、溶液と蒸発した気体が混在する状態しか扱うことができない。そこで池永氏らは、真に大気圧下での電子状態観測を行うため、溶液セルを用いた HAXPES 計測法を開発した。 Si_3N_4 の窓から X 線をセル内の大気圧の試料に照射し、窓から放出される光電子を高真空側にある光電子アナライザーで分析する。KB ミラーによる $1 \mu\text{m}$ の集光と広角対物レンズによる角度分解（深さ分解）測定が重要な要素技術とのことであった。池永氏は研究例として、溶液（食塩水）中に分散する金ナノ粒子の測定結果を示した。金の価電子帯の HAXPES 計測では、量子サイズ効果によるスペクトル形状が観測された。池永氏は、さらに O 1s 内殻と Cl 1s 内殻のスペクトルの測定結果も示し、それらの結果から、金ナノ粒子が溶液中で分散を続ける原因について議論した。最後に池永氏は、固-液界面計測の展望を示した。今後、触媒反応の研究をさらに進めるためには温度制御を行う必要がある。また、電気化学反応の研究を行うために電圧印加のシステムを開発中である。さらに将来的には、時分割計測による動的観測も推進したいとのことであった。

総合討論においては、まず、施設側の為則雄祐氏（JASRI）に、BL 再編計画の現状に関する話題提供を依頼した。為則氏によると、現在、SPring-8-II 計画に先駆けてビームラインの高性能化が進みつつある。類似した手法のビームラインを集約し、さらには学術と産業という区分も無くし、“先端”と“汎用”という視点でビームラインを再編する。HAXPES に関しては、“先端”に当たる BL09XU に加えて、“汎用”を担う HAXPES 専用ビームラインとして BL46XU を新たに整備する。BL46XU には、ハイスループットの装置と、大気圧測定装置を設置する。BL09XU と BL46XU の一元管理を目指しており、制御ソフトや試料ホルダーも可能な限り統一する。ハイスループットの装置では、自動計測に加えて遠隔化も視野に入れている。代行測定やメールインといったシステムも検討していくとのことであった。最後に為則氏は、本研究会に関係するいくつかの情報を付け加えた。まず、BL47XU の HAXPES 装置の跡地は、当面の間、持ち込みスペースとして活用予定とのことであった。また、アンジュレータに関しては、SPring-8 から SPring-8-II への移行期においても利用可能なものを光源グループが現在検討中とのことであった。

以下、その後の総合討論における主な議論を箇条書きで記す。

- 遠隔測定について。例えば、現時点では困難なことは理解しているが、大学側から、あたかも現場にいるかのような測定が可能になるといったことも含めてどのようなやり方が考えられるか？
 - ⇒（施設側関係者）ユーザーの利用形態に合わせて、いくつかのやり方が考えられる。試料だけを送付し、大学側から遠隔で測定するのも一つのやり方。In situ の計測等では、試料準備の人だけは来ていただく必要があるだろう。
- BL46XU の装置は、どのようなことでハイスループット化するのか？
 - ⇒（施設側関係者）まずは試料搬送の自動化。
 - ⇒集光も高効率化に重要。その点も検討していただきたい。
 - ⇒（施設側関係者）縦横とも集光する方向で進めている。
- 試料に磁場を印加して共鳴 HAXPES を行うことは可能か？

⇒重要な課題。取り組みが既に始まっており、内殻光電子分光の MCD が報告されている。0.2T 程度なら現状でも可能だろう。HAXPES は移相子があるので MCD との相性がよい。

⇒（施設側関係者）磁場印加の共鳴 HAXPES 計測の開発を進めている。現在、試料の面内方向に 0.2T の印加が可能。

- BL47XU に持ち込みスペースができるとのことであるが、実際に装置を持ち込む場合にどのような手順になるか？

⇒（施設側関係者）課題選定の分科会に、持ち込み装置の受け入れに関する分科会を作ること検討中。現地での装置の設置や光学調整については BL 担当者が協力できるが、装置の立ち上げや測定は持ち込みグループが行うことが前提。

- BL46XU はこれまで、産業界からの適時の利用を求める声に応える形で年 6 回の課題申請ができたが、産業利用と学術利用の区別をなくすという方向性を進める中で、今後の利用制度はどうか？また、再編のスケジュールは？いつ頃から利用制度が変わるか？

- ⇒（施設側関係者）ハイスループットの装置については年 2 回の申請ではなく、増やす方向で検討している。

- ⇒（施設側関係者）スムーズにいけば 2022 年度に改造の予定であるが、確定ではない。09XU と改修作業が重複することは避けたいので、少なくとも 2021A、2021B については現状のまま。

- 液体 He の問題について。施設側では再凝縮装置の導入も始まっているようだが、He の放出を現状のまま続けるのではなく、回収・再凝縮の割合を増やす方向の改善にむけて検討いただきたい。

⇒（施設側関係者）再凝縮装置（20L 弱/日）が今のところ 2 台、BL25SU と BL43IR に導入されて試験運用が始まっている。また、循環式冷凍機に置き換えが可能なところは進めるべきと考えている。

- 自動の試料搬送について。非常に難しい技術。一方で、他の施設でもニーズが高まっている。課題の洗い出しや解決方法は？WS を開催してはどうか？

⇒（施設側関係者）検討していきたい。

⇒（施設側関係者）自動搬送は既に製品化しているメーカーがある。参考になるかもしれない。

□ 自動搬送の制御のアルゴリズムについては？AIの利用は考えられるか？

⇒（施設側関係者）画像認識の利用などは考えられる。HAXPESは真空内という難点があるが、回折装置の自動化で使われている技術についても、共通利用できるものは組み合わせていきたい。

以下では、動向調査に関する主な議論を箇条書きで記す。

□ 「新分野・新領域に関する研究開発ニーズ」としては、既に議論があった、磁場印加 HAXPES が挙げられる。偏光制御は既に技術があるので、試料周りの開発が必要。池永氏の講演にあった固-液界面の測定もニーズがあるだろう。池永氏らの開発を標準化する取り組みが必要。

□ 「SPring-8 次期計画」に関しては、テンダー領域の利用が期待される点である。世界的にはテンダー領域の利用が進んでいるので、次期計画まで待たずに出来ることを検討すべき。

□ 「危機管理対策」について。ユーザー側としても、カメラをビームラインに持ち込み、Web 会議システムでリモート計測を試みたが、ハッチの中に気分的に入りにくい。これが改善できると、リモート計測が進むだろう。ロボットにカメラマンを任せる方法もあるかもしれない。

⇒（施設側関係者）BL09XUに関しては、各ハッチ内の上下流にカメラを設置する。外からカメラを動かせるようになるかもしれない。

□ 「危機管理対策」、特にリモート計測について。光電子アナライザーの検出器は過度の信号でダメージを受けることがあるため、ビーム強度も遠隔で制御する必要がある。アッテネータの自動制御など。

⇒（施設側関係者）36 段階のアッテネータを入れる予定であるが、実験ホールの外からの遠隔操作は今後の検討になる。

□ 「研究開発成果の展開」について。三村氏や池永氏による先端的な開発成果

は、利用者情報誌等を含めて様々なところで発信すべき。特に、来年度以降に姫路での開催が予定されている国際会議 HAXPES2021 では、三村氏や池永氏の成果に加えて BL09XU の改造に関しても世界に発信すべきである。

- 「新分野・新領域に関する研究開発ニーズ」について。BL09XU の試料冷却は現状では 20K 程度であるが、強相関電子系の先端的な研究を行うためには極低温までの冷却が望まれる。試料作成者にとっても望ましい成果が出るだろう。ただし、現状のような He を大気中に放出するスタイルでは更なる低温化は非現実的である。是非とも改善する必要がある。

⇒（施設側関係者）循環式冷却器の導入は考えられないか？再凝縮器については、現実的な価格のものは 20L/日である。

⇒循環式冷凍器の性能によるかもしれない。ぜひ BL09XU に再凝縮器を導入していただきたい。

- 「SPring-8 次期計画」に関連して、液体 He の問題について。液体 He を使う装置を SPring-8 の 1/8 周程度の範囲に集中させるような計画を、次期計画が始まる前の今の段階から検討する必要がある。1周全体に散在する装置から He を回収するのは難しい。どこかに性能の高い凝縮器を入れ、その近辺に装置を集中させる方向で検討すべきである。

- 「新分野・新領域に関する研究開発ニーズ」および「SPring-8 次期計画」について。光電子分光の流れは momentum microscope (MM) に変わりつつある。特に硬 X 線領域では TOF 型の MM がヨーロッパで主力になりつつある。効率が高く、スピン分解や二色性の実験は TOF 型 MM で簡単に出来る。30kV の電圧で光電子を引き出すため、角度積分的な測定なら磁場をかけた状態でできる。次期計画で TOF 型 MM を導入すべきである。

- 「SPring-8 次期計画」に関連して、テングー領域も含めて、軟 X 線領域から硬 X 線領域までをカバーする canted undulator を検討すべきではないか。

- 「SPring-8 次期計画」に関して。TOF 型 MM を入れる場合、バンチモードも重要。バンチ間の間隔は短い方が効率はよいが、短すぎるとディレイライン検出器のデッドタイムに入る。

最後に総括として、関山氏が本日の議論を以下のようにまとめた。SPring-8 における HAXPES の集約が具体的に進みつつある。三村氏や池永氏の研究に刺激を受けた研究の展開も期待できる。さらに BL46XU では、学術、産業の垣根をなくす方向であることが理解できた。動向調査としては、磁場中の HAXPES の開発を進めるべき。さらには、TOF 型 MM の導入も検討すべきである。リモート計測に関しては、放射光利用の敷居が下がる効果が期待できる。ただし、教育的な観点では、実地での機会減少への懸念もある。いかに最適解を見付けるかが今後の課題。また、液体 He の問題については、この場で情報共有ができた。これらの議論をまとめて、動向調査として SPRUC に提出したい。

以上