

俯瞰ワークショップ報告書
ナノテクノロジー・材料分野
区分別分科会
「共通基盤科学技術（計測分析）
ーオペランド計測技術ー」

2018年3月10日（土） 開催



国立研究開発法人 科学技術振興機構 研究開発戦略センター
Center for Research and Development Strategy, Japan Science and Technology Agency

エグゼクティブサマリー

本報告書は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）研究開発戦略センター（CRDS）が2018年3月10日に開催した俯瞰ワークショップ ナノテクノロジー・材料分野区分別分科会「共通基盤科学技術（計測分析）－オペランド計測技術－」に関するものである。

CRDSでは2017年4月に、本分野における世界各国の国家計画、投資戦略、研究ポテンシャル、技術進化そして産業動向、主要な研究開発領域を含む分野全体を俯瞰した俯瞰報告書2017年版を発行した。報告書では、CRDSが抽出した37の主要研究開発領域について研究開発状況や国際比較を取り纏めたが、新たな研究動向や変化・進展のきざしなど、さらなる調査・検討が必要な領域がまだ多数あると認識している。そのため、2017年度より環境・エネルギー、共通基盤技術（計測分析、製造・加工）に焦点を当てた活動を行ってきた。今回は、計測分析技術の中でも、デバイスの動作状態や生体の活動状態などにおけるナノスケールの構造や物性の動的変化を観察できるオペランド計測を取り上げ、表面・界面や摩擦、電場・磁場などに関するオペランド計測技術の最新の研究開発動向を俯瞰するとともに、オペランド計測による可視化・定量化が期待される現象とそれに必要な技術要素など、今後の計測技術の方向性について議論することを目的にワークショップを開催した。

表面・界面のオペランド計測に関しては、SPring-8やSACLAを使ったPump-Probe XAFS測定により、触媒の反応状態の観察や触媒反応過程の解釈が可能になってきたこと、小角散乱法によるポリマー材料の構造解析、均一ゲルのゲル化前後での構造解析とダイナミクス、および温度応答性ゲルの構造解析の実例、内部構造をピンポイントでみるオペランド計測の将来の展開などが示された。

摩擦、反応、その他現象のオペランド計測に関しては、摩擦界面の現象を取り扱うナノトライボロジーにおける界面潤滑剤による潤滑のメカニズムの理解に向けた和周波発生分光法（SFG）によるその場観測、また量子ビームを用いたトライボロジー現象理解（メカノオペランド量子ビーム分析）、中性子反射率法による脂肪酸吸着膜の吸着構造解析、ハイパワーレーザーによる超高压・高温の極限環境生成、レーザーアブレーション・レーザーショック形成初期の素過程の解析について示され、オペランド計測への期待とともに今後現象を切り分けて理解するための各種計測手法の複合化の必要性が示された。

電場・磁場のオペランド計測に関しては、走査透過型電子顕微鏡法（STEM）における微分位相コントラスト（DPC）の特徴、原子内部電場の直接観察、磁気スキルミオンの観察、放射光やXFELで観測したスピンの超高速ダイナミクスの例、レーザー励起磁化反転の解明に向けたXMCD（X線磁気円二色性）測定の例、今後必要な研究などが示された。

総合討論では上記の話題提供内容を踏まえ、1）計測分析技術全体を俯瞰してのオペランド計測の役割、2）オペランド計測により今後解明が期待される現象とその実現に必要な技術要素、3）政策、制度面の課題、を論点として、今後の計測技術の方向性について議論した。その結果、以下の方向性が示された。

- ① オペランド計測の役割
 - ・何を対象にオペランド計測をやる意義があるか、どこにブレークスルーがあるかを見きわめ目標設定する必要がある。
 - ・構造と機能の相関を結びつけるところが非常に重要な視点である。本質的な理解には階層構造、マルチスケールという目で見える必要がある。
- ② オペランド計測によって期待されるサイエンスの展開
 - ・機械工学には原子分子論的な立場に立脚して物事を理解すべきオペランド計測（分析）の対象が多く有る。
 - ・オペランド計測だからこそできる非線形現象の解明が期待される。
- ③ オペランド計測におけるデータ科学・AI の活用
 - ・計測が高度化すればデータが膨大になるのは必然であり、機械学習、AI の導入は必然の流れであり、データサイエンティストの協力が必要である。
 - ・機械学習は膨大なデータから新しい知見を見出すだけでなく、多次元空間の中から最適なパラメーターを見出し、効率的なデータの取得を支援できる。
- ④ 計測機器の使用と作製
 - ・今では装置は買ってくるのが常識になっているが、10 年後には装置が陳腐化してしまうため、世界のトップを走るためには装置の作製・高度化が必要である。
 - ・施策のほとんどは装置を使う方であり、作る方をどのように支援していくか課題がある。装置のアイデアを実現できる環境や仕組みの整備が必要である。
- ⑤ 人材育成
 - ・オペランド計測の活性化を図るには、オペランド計測の要素技術と材料側のニーズの両方がわかっている人の育成が重要である。
 - ・大型施設だけでなく、小規模の施設をサポートしてすそ野を広げ、人材育成を進める必要がある。

これらの議論の結果を踏まえて CRDS でさらに検討を加え、2018 年度末に発行予定の「研究開発の俯瞰報告書 ナノテクノロジー・材料分野（2019 年）」に反映させるとともに、今後国として重点的に推進すべき研究領域、具体的な研究開発課題の検討に活用する。

1. 趣旨説明

曽根 純一、伊藤 哲也（科学技術振興機構 研究開発戦略センター）

オペランド計測は既に様々なところで使われ始めており、これにより多様な新しい情報が得られるようになってきているが、まだ発展途上にある。これはデバイスや材料だけでなく、様々な技術分野を含めて大きく発展すると考えている。今後どのような方向へ発展していくのか、国として将来的にどのようなところへ手を打っていけばよいのか考えるために、本日はこの分野の最先端で活躍されている方々に集まっていただき、新しい動向の提供と今後の方向性などについての議論をお願いしたい。オペランド計測が発展する中で、今までは何が起きているのか未知だったものが理解できるようになってくるが、それによってその分野がどのように発展できるのか、その可能性も含めて議論したい。

この俯瞰ワークショップは、2017年に発行したナノテクノロジー・材料分野の俯瞰報告書で示した共通基盤科学技術区分の計測研究開発領域の中で特にオペランド計測に的を絞っている。最先端のオペランド計測に関する研究開発の状況、今後の展開の方向性、オペランド計測がサイエンスの発展にどのように寄与するのか、産業に貢献していくのかなどを皆さんと一緒に議論することがこのワークショップの趣旨である。

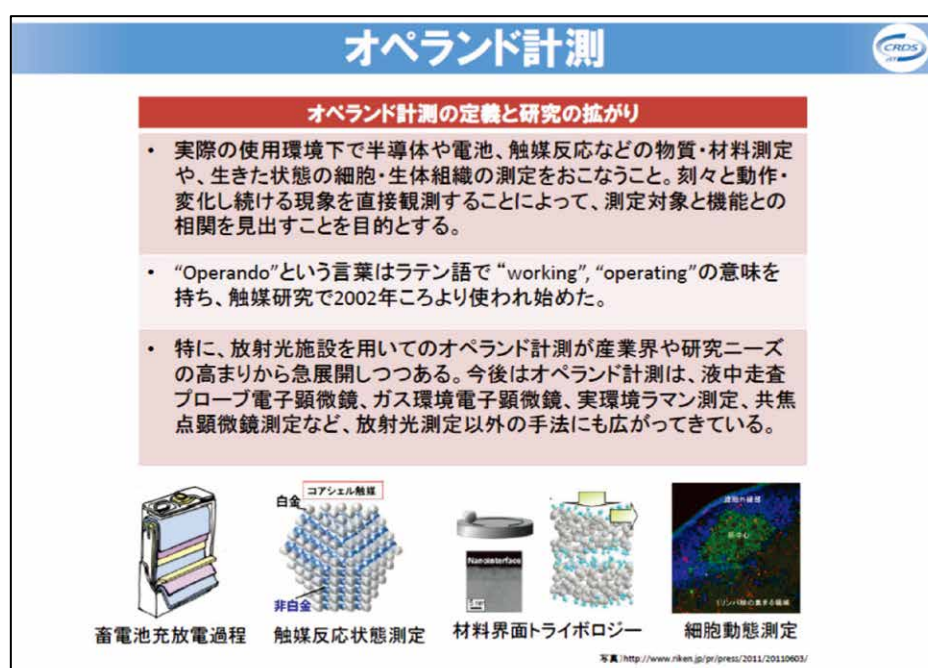


図 1-1 オペランド計測

オペランド計測という言葉はまだ確たる定義はなく、様々な使われ方をされている。図 1-1 に我々が考えるオペランド計測の定義と研究の広がりを示す。実際の使用環境下での計測という位置づけが一般的だと思われる。その中で、半導体、電池、触媒反応などの物質・材料測定、あるいは生きた細胞、生体組織などの測定を行うものを指し、刻々と変化する現象を直接観測することで、測定対象と機能との相関を見出すことを目的にして

いると考えている。

「Operando」はラテン語であり、**working**、**operating** の意味を持つものということで、2002年にスペインの研究者が使い始めた。例えば、触媒反応については、現在、放射光施設を用いたものが広く展開されるようになっている他、液中の走査プローブ顕微鏡、ガス環境での電子顕微鏡、あるいは実環境ラマン測定などが広がってきていると認識している。

これからの話題提供の中でも、このような様々な測定手法、測定対象について動向を共有し、総合討論で今後の展望を議論したい。また、そのオペランド計測に関する研究開発を進める上で、政策的な問題、制度・組織的な問題、その他の課題についてもあわせて取り上げたい。

2. 表面・界面のオペランド計測

2.1 光触媒の超高速時間分解 XAFS 計測

朝倉 清高（北海道大学）

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を触媒にどう展開していくかを中心に話す。図 2-1-1 に示す XAFS 法は X 線の吸収分光であり、X 線のエネルギーをスキャンして測定すると吸収端と呼ばれるエネルギーのところで急激に吸収係数が増大する。これは内殻の電子励起に起因する現象である。それよりも高エネルギー側に生じる吸収係数の微細構造を XAFS と呼び、この構造を解析することによって吸収原子の周辺構造すなわち結合距離、配位数などの情報を得ることができる。図 2-1-2 に XAFS の特徴を示すが、対象は結晶に限らず、アモルファスでもよい。固体触媒は結晶ではなく微粒子を使用するが、その反応状態が以前はブラックボックスだといわれてきた。XAFS の登場で解明が進んできた。また、触媒が反応している最中にはガスや液体が存在するが、ガスや液体が存在する中でも測定することができることも第 2 の特徴である。昔は、ガスや液体の存在する反応条件下の測定を “*in situ*” という言葉で表してきたが、2000 年代の前半に触媒学者の一部が提唱したオペランドという言葉が使われ始め、今は触媒に限らず広い分野でオペランドという言葉が多く使用されるようになってきている。

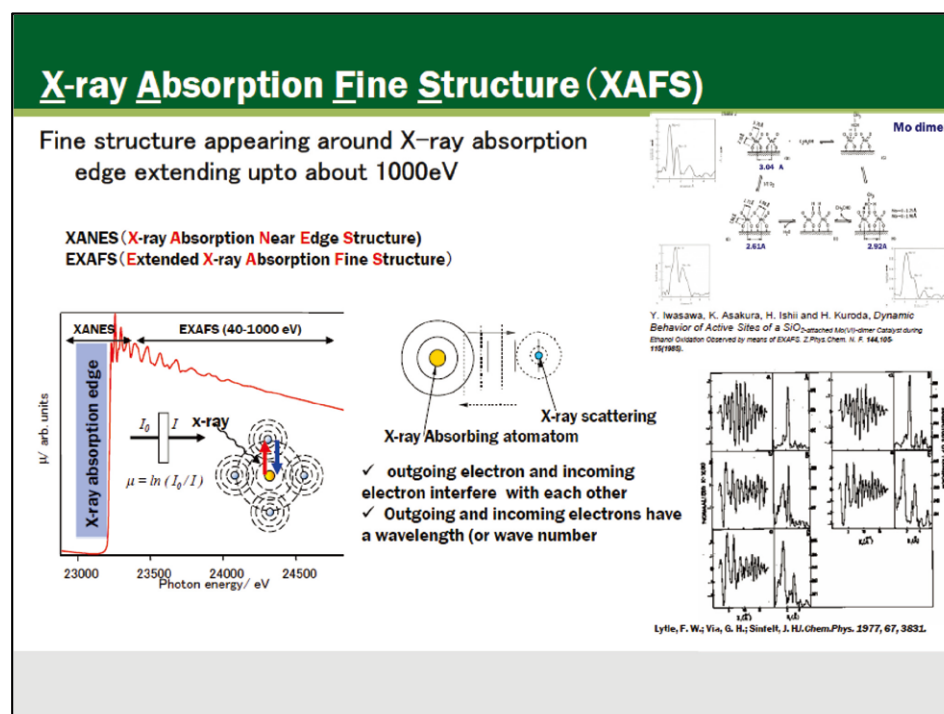


図 2-1-1 XAFS

XAFS は 1930 年に発見されたが、しばらくはなかなか使われなかった。1970 年代に入って突如使われ始めるようになった。それには二つの理由があり、一つは理論的な背景ができ上がってきたこと、もう一つは放射光の実用化である。放射光という強力な X 線が

使用できるようになったことで、1980年代以降に著しく XAFS 法は進展した。日本では 1982 年に Photon Factory ができ、1997 年に完成した SPring-8 でも活発に XAFS は使われている。放射光を使うと、測定に数日かかっていたものが、30 分から 1 時間というように、それまでの何倍も高速に測定できるようになった。

XAFSの特徴

対象が結晶に限定されない.

ガス中, 反応中測定が可能である.

時空間分解実験が可能である.

低濃度での測定が可能である.

触媒の理想的な
Operando計測手法

1930年代に観測
1970年代に理論進歩
1970年代放射光が運転開始
1980年代 著しい増加

図 2-1-2 XAFS の特徴

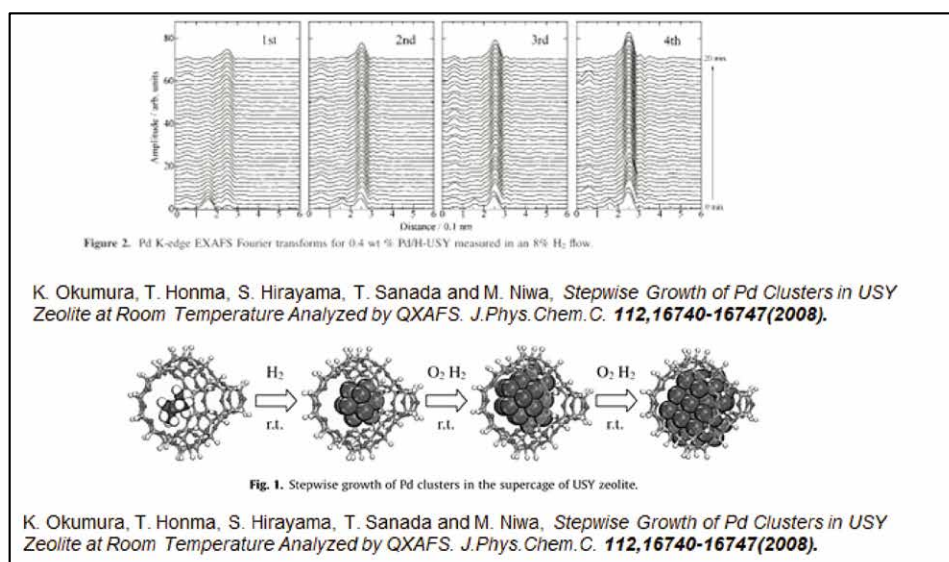


図 2-1-3 SPring-8 における QXAFS 研究

80 年代の当初は、1 時間かかる測定を 1 段階ずつ反応を止めてステップごとに追うという研究をしていた。更に 1990 年台になるとモノクロメータを高速で回して X 線分光する QEXAFS 法という手法が登場し、数秒から数ミリ秒で一スペクトルが測定できるようになった。図 2-1-3 は SPring-8 で測定された例だが、パラジウムがゼオライトの細孔中でだんだん還元されてクラスターができていく状況を、秒オーダーで刻々測定できるよう

になってきた。SPRING-8の超強力な放射光源が1990年代後半にでき上がってきたことによる。

しかしまだ秒からミリ秒であり、もっと速く測定したい。もし同時に全てのX線のエネルギーをサンプルに照射して同時に測定することができたら、もっと速く測定ができるだろうということで登場したのがDXAFS法である。DXAFSはエネルギー分散を使って、サンプル上の焦点にX線を集め、それをもう1回分散させて一気に測定をしてしまおうという手法である。この手法を用いると秒を超えてミリ秒、現在はマイクロ秒の時間分解能を達成している。このように光源の進歩とともに時間分解能がどんどん上がってきたが、まだマイクロ秒である。もっと高速ができないだろうかということで、図2-1-4に示すようなpump-probe法が使われるようになった。すなわちレーザー光で励起して、少し遅らせて放射光のパルス光をサンプルに当てる。それだけではS/N比が足りないので、同じエネルギーを何度も何度も測定してため込む。この励起レーザーとX線の時間遅れを調整することによって高速の測定ができる。実際の測定は何時間もかけて、ピコ秒のオーダーを測定する手法である。

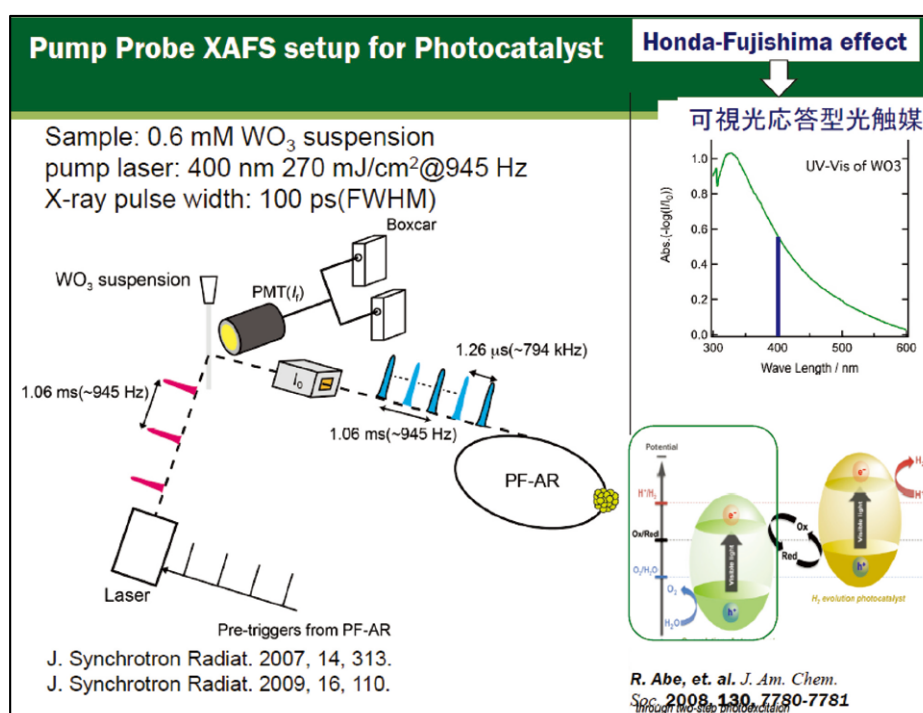


図 2-1-4 Pump-Probe XAFS

例えば光触媒の研究例が挙げられる。光を吸収して物質がどう変化するのは、ほとんどわかっていない。一般的に価電子帯の電子が光により伝導帯に励起され、生じた電子とホールが表面に拡散して、例えば水を分解して反応が進行する。XAFS法を用いることでピコ秒からナノ秒のオーダーで構造変化を測定することができる。もっと速く測定する必要が出てくるが、これまでの普通に放射光を使う限り放射光の時間幅100ピコ秒を切ることは難しい。そこで、パルス幅がさらに短いSACLAのX線自由電子レーザーが登場し、図2-1-5に示すように、現在は100フェムト秒を切るまでに到達している。その結果、これまでは異なる新しい触媒反応過程の解釈が可能になってきた。

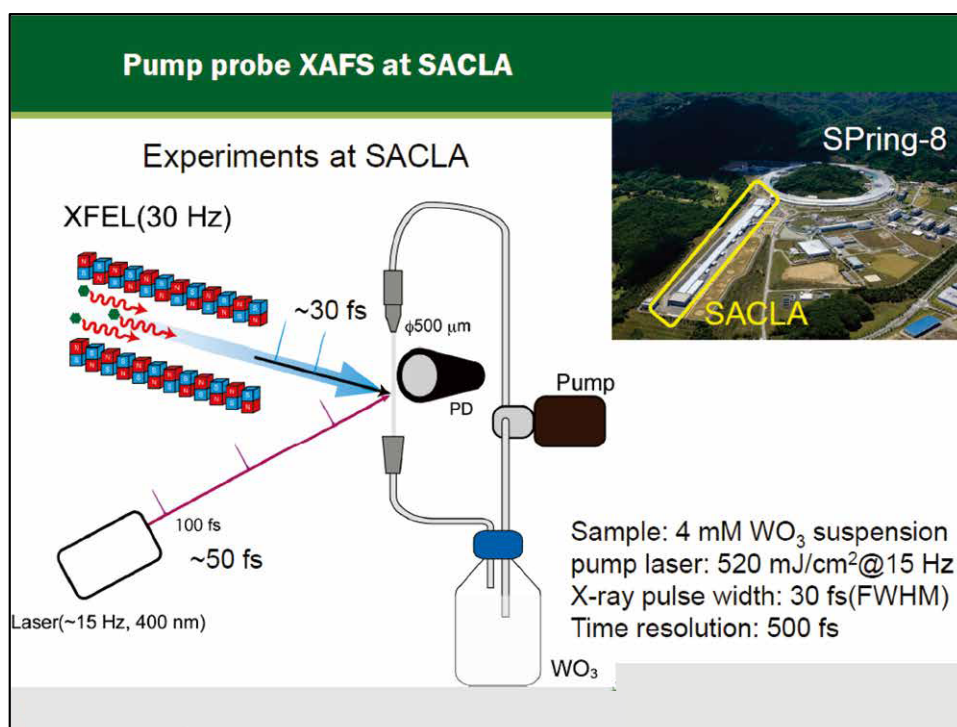


図 2-1-5 SACLA での Pump-Probe XAFS 測定

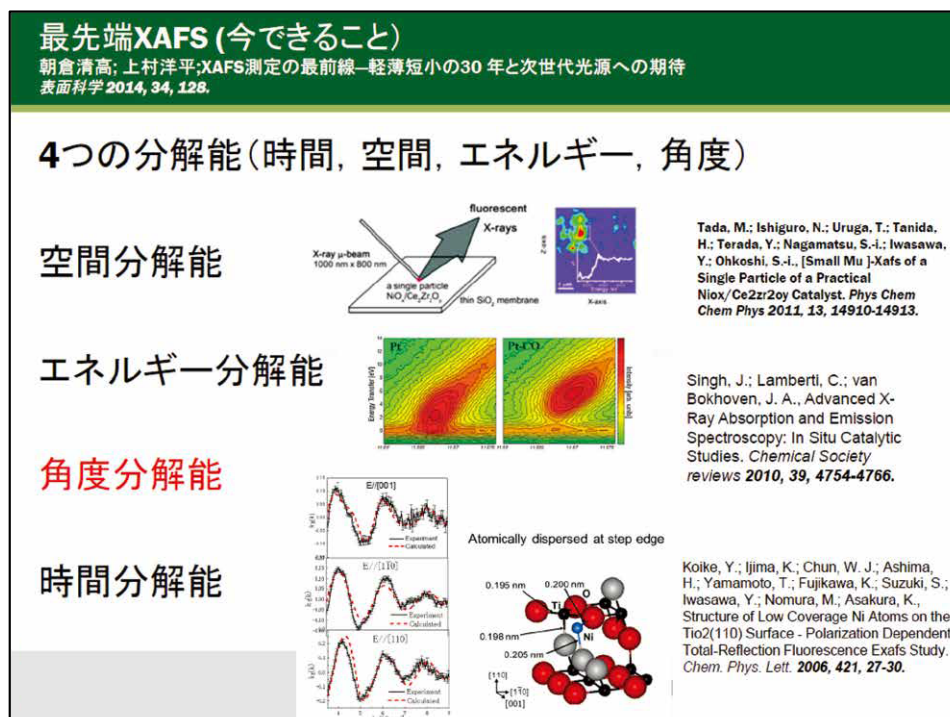


図 2-1-6 最先端 XAFS (今できること)

ここまで時間分解能だけに絞って説明したが、図 2-1-6 に示すように、光源の進歩によって、空間分解能も、エネルギー分解能も、角度分解能も向上している。これらがオペランド計測によって、実際に反応進行の最中を測定することができるようになってきた。放射光を使うことの一つのメリットは、実際のサンプルをそのまま扱えるということにある。

実サンプルは不均一な状態であるため、そのままではわからない、表面・内部の1点1点を測定することができるようになる。図2-1-7にこれまでの話をまとめる。

まとめ	
通常のXAFS	分オーダー
QXAFS	ミリ秒から秒 高いS/N 蛍光法との併用
DXAFS	μ秒からミリ秒 濃度やサンプルに制限 透過法のみ
Pump-Probe	fs-ns 光源パルス性能による。
光源の進歩が手法の進歩を生む。	

図2-1-7 まとめ

【質疑応答】

Q：測定対象物の近年の変化と、XAFSの技術的進化の方向性やボトルネックについての見解は。

A：対象が実サンプルになってきているということと、どんどん難しいものになっていること。純粋なサンプルができれば、ppmの濃度まで測定可能になってきたためだが、そのぶん不純物の混入を避けるという点でサンプル調製も難しくなっている。XAFS技術のボトルネックは二つあると考えている。一つは光源。とにかく世界では光源の性能が右肩上がり向上している。SPring-8以降、日本は厳しい状況にあるといえるだろう。とくに20年たつので、早急にSPring-8をupgradeしないと日本の競争力は低下する。もう待たないである。もう一つは、測定データの処理方法である。実サンプルは不均一であるため、さまざまなポイントで測定し、且つ時間分解能も高くすると、膨大なデータ量になる。人間には処理できない量のデータを、どう機械に任せるか。これがネックになっている。

Q：触媒には様々な種類があるが、今のエネルギー範囲でいいのか。例えばもっと別のエネルギー帯へ広げたい、あるいは低くしたい、高くしたいといったことはないか。

A：現在、周期律表の全ての元素を測定可能になってきていることから、何を狙うかによって全ての吸収端をカバーできるということになっている。エネルギーの範囲は今のままである程度大丈夫だが、高いエネルギーは必要。ただ、励起X線のエネルギーが高くなってくると自然幅が効いてくるため、吸収現象に関してはそこまで高い分解能は必要ないが、X線を当ててそこから出てくる蛍光X線を測定しようとしたときには、

エネルギー分解能が自然幅によらず落ちてきた励起状態の自然幅による。

Q：サンプル環境は、大気圧からガス励起にしているのか。それとも真空条件から気圧を少し下げた状態でガスを入れるのか。どのような状況下になっているのか。

A：自由自在である。例えばヘリウム、あるいは酸素や水素で前処理する。そしてガスを導入する。これも加圧から減圧から可能である。工夫次第で100気圧までは可能だろう。

Q：サンプルは多くの場合、ミクロンレベルの薄膜だと測定が難しいと聞いているが、最近はどうか。

A：薄膜サンプルは、表面の場合には1モノレイヤーは測定可能である。全反射を使うという方法と、蛍光X線を分光する方法とがある。測定時間はかかるが、可能である。

Q：SACLAに欲しい機能は何か。

A：もう少しエネルギーの高いところまで測定できるとよい。今は10keV～15keVくらいが限界だが、触媒で一番大事なところは、RhやRuなどの重たい元素である。その場合は、20数keVというエネルギーになる。

Q：検出器の進歩についてはどうか。

A：半導体検出器の進歩はまさに分解能と直結しており、非常に大事な要素である。

2.2 小角散乱によるゲルの構造変化のその場観察

中川 慎太郎（東京大学）

小角散乱を用いてポリマー材料の構造変化に関する研究をおこなっている。ポリマー材料の特徴は、図 2-2-1 に示すように集合構造が非常に広い長さスケールにわたるということである。その最たる例が結晶状態の構造であり、原子レベルの結晶格子が集まって、一般的に折りたたみ鎖結晶という板状の結晶をつくり、それが集まってラメラ繰り返し構造を形成し、それがさらに集まってマイクロ～ミリメートルスケールの球晶等の高次構造を形成することが知られている。

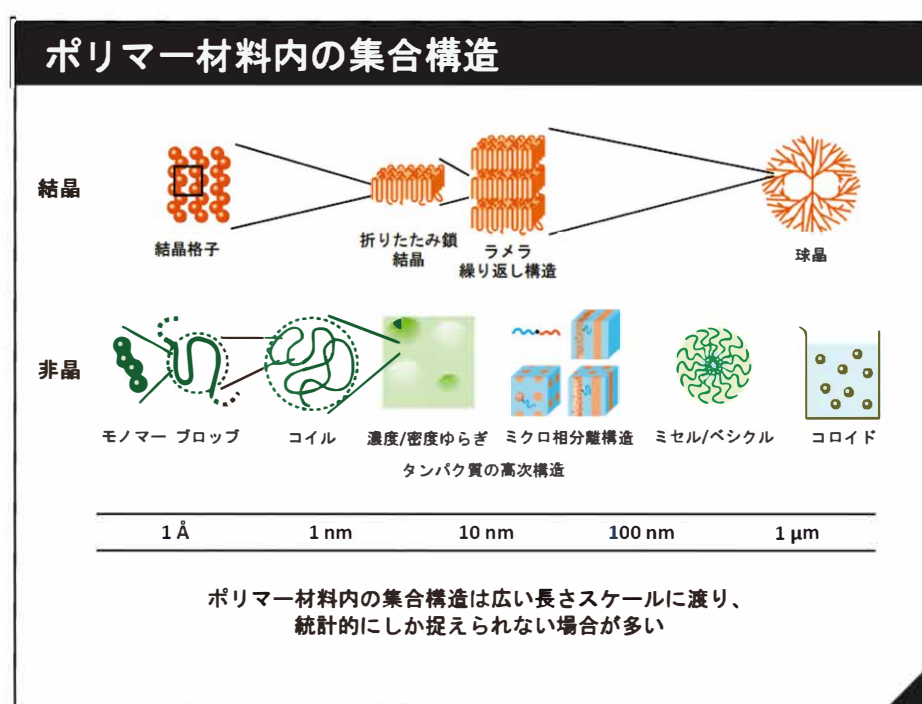


図 2-2-1 ポリマー材料内の集合構造

同じことは非晶質の溶液、融液でも見られる。モノマーレベルのコンホメーション、プロップ、一本鎖のコイル形状、それらが集まった際の濃度ゆらぎ／密度ゆらぎは全て異なる長さスケールに属する。さらにたんぱく質のように複雑な高次構造を形成する分子も存在する。またミセル・ベシクル・コロイドといった集合構造が見られることもある。このように、広い長さスケールのものを見なければわからないということが、高分子材料の特徴である。また、特に非晶質状態においてはポリマー鎖は時間とともに動いているため、統計的にしか捉えられない場合が多い。一般的に構造を見ようとするとき、顕微鏡法と散乱法による測定をうまく組み合わせるのがセオリーだが、ポリマー材料では散乱法の比重が比較的大きいと思われる。非常に広い長さスケールの統計量を観察するためには、平均的な情報が得られ、しかも対象となる長さスケールが広い散乱法が有用なのである。

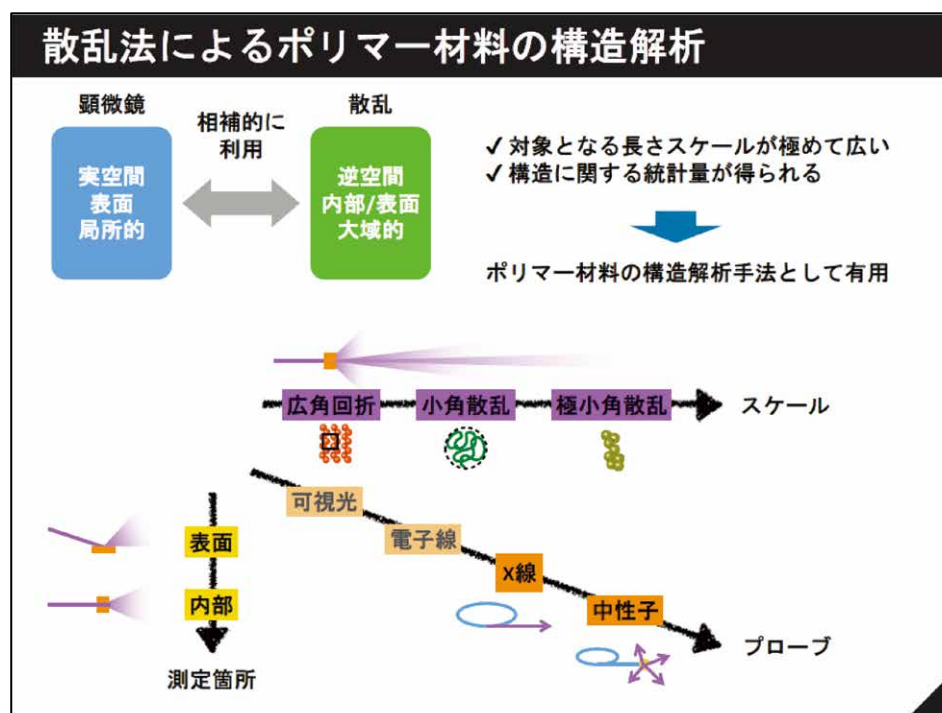


図 2-2-2 散乱法によるポリマー材料の構造解析

図 2-2-2 に示すように、測定に用いるプローブ光は、可視光、電子線、X 線、中性子等があるが、一般に X 線が多用される。対象となる長さスケールによって観察する散乱角が異なる。結晶格子スケールなら広角回折、ナノスケールなら小角散乱、さらに大きなマイクロメートルスケールなら極小角が用いられる。測定箇所としては、通常は試料を透過させて内部の構造を観察するのが一般的だが、表面のみを見る斜入射という手法や、反射率測定もある。

このような散乱測定において、オペランド計測をするときに重要な技術的要素は次のように分けられるだろう。X 線の場合、通常は単色光を使う。最近ではビームを絞ったマイクロビームを用いた局所的な構造の観察や、波長を変えながら測定し、異常散乱を用いて原子特異的に構造を見ることも行われている。また、構造を見る手法ではないが、コヒーレント光を使ってダイナミクスを見る X 線光子相関分光（XPCS）も注目されている。中性子に関しては、原子炉から出てくる単色連続光を使う方法か、あるいは様々な波長が含まれているパルス光を当てて、後で分光するという方法がある。特にこの分野で重要なのは試料環境であり、古くは温度を変えるぐらいだったが、引っ張り応力・電磁場等の外場印加下でのその場測定や、製造工程で使われる機械を持ち込んで、その過程での構造変化を直接見るような研究も出てきている。構造だけでなく、同時に DSC や IR、UV を測定して、他の情報も同時に得るという同時測定の流れもある。検出器に関しては、特に X 線用のものは最近非常に高性能化が進み、少なくとも私が扱っている分野では、検出器が通常の測定のボトルネックになるということはいくらもないとみている。ただし、構造とともに速いダイナミクスを見たい場合は時間分解能の向上が必要である。

小角散乱によるゲルの構造変化のその場観察の事例として、まず図 2-2-3 に示す均一なゲルができる過程における構造・ダイナミクス変化の研究を紹介する。そもそもゲルはモノマーと架橋材の溶液、または重合済のポリマー溶液（ゾル）の重合・架橋により形成される、溶媒を多量に含むポリマーのネットワークである。通常のゲルは調製時にランダムに架橋が起こるため、架橋点の分布は不均一になる。

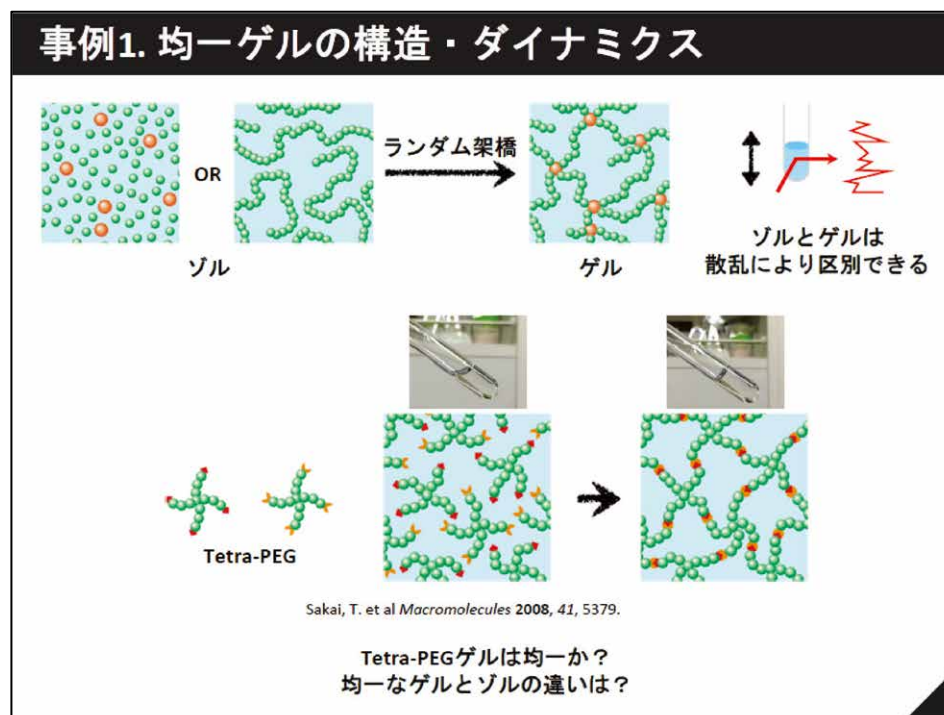


図 2-2-3 事例 1. 均一ゲルの構造・ダイナミクス

これまで、ゾルとゲルは構造的に異なるものとされてきた。例えば、レーザー光を当てて散乱光を測定すると、ゲルにおいてはレーザー光を当てる位置によって散乱光強度が全く違うことが知られている。これは当然ゾルでは見られない現象である。最近、東京大学の酒井 崇匡 准教授が、Tetra-PEG ゲルという 4 分基のポリエチレングリコールを使った非常に均一なゲルを開発した。原理上、架橋点が均一に分布するため、均一なゲルだろうと言われている。ところが実験上の問題で、この Tetra-PEG ゲルを水を溶媒として作製すると、ゾルの時点で末端基が凝集体のようなものを形成し、それが不均一成分のように働いてしまい、なかなか散乱法で均一であることを証明することができなかった。最近、私は有機溶媒で作製すればこの凝集体ができなくなることを見出した。これを利用して、Tetra-PEG ゲルが均一であるということ、さらにその状態においてこのゲルとゾルがどのように異なるのかを解明したいと考えた。

Tetra-PEG ゲルは 2 種類の Tetra-PEG 溶液を混ぜるだけで、一定時間経過するとゲル化するという非常に扱いやすいものである。溶媒としてはアセトニトリルを用いた。ゲル化過程における構造変化は SPring-8 における小角 X 線散乱（SAXS）測定で調査した。さらに、動的光散乱（DLS）測定により、ポリマー鎖のダイナミクスがゲル化前後でどう変わるのかも調べた。その結果、ゲル化してもほとんど構造が変わらないということがわかった。従来の不均一なゲルでは、小角側に不均一性に由来する過剰散乱が現れるが、

それが全く見られず、ゾルの均一な構造を保ったままゲル化しているということが判明した。DLS 測定の結果からは、ポリマー鎖のダイナミクスも本質的には何にも変わらないということがわかった。ゾルの状態からすでにポリマー鎖のダイナミクスは共同拡散モードに支配されており、それはゲル化も全く変化しないということである。これらが示すことは、ゾルとゲルは本質的に「観る」だけでは区別がつかない、ということである。当然、ゾルとゲルを実際に傾けてみて、流れればゾル、流れなければゲルと簡単に区別できるのだが、散乱法を用いて完全に非接触的に区別することは不可能ということがわかった。

もう一つの例として、図 2-2-4 に示す温度応答性のゲルの構造解析について紹介する。Tetra-PEG ゲルのような優れた特性を持ったゲルでも、調製時には高分子の濃度が高いため、浸透圧によって周囲の水を吸って膨潤してしまうという問題がある。

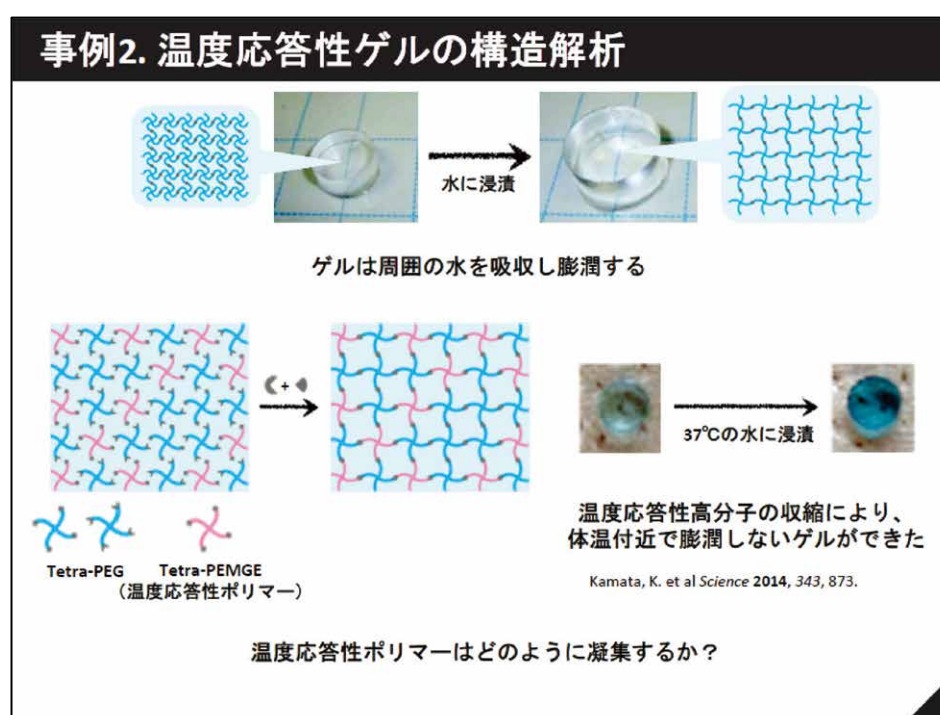


図 2-2-4 事例 2. 温度応答性ゲルの構造解析

この膨潤をなんとかしたいということで、Tetra-PEG ゲル中に、温度応答性のポリマーを導入したものを共同研究者が開発した。用いた温度応答性ポリマーは、低温では水に溶けているが、高温にすると凝集する性質を持っている。これにより、調製した温度応答性ゲルは、体温と同じ 37°C の水につけても全く膨潤しなかった。この「非膨潤性」は、温度応答性ポリマーの凝集により生じたと考えられるが、実際にどのように凝集しているかはわかっていなかったため、それを調べるために小角中性子散乱 (SANS) 測定をおこなった。その結果、低温から高温へ向かう過程で、あるところで急にピークが出現した。これは何らかの規則構造が形成されたことを示唆しており、詳細な解析の結果、複数の温度応答性ポリマーが集まって、比較的大きな球状ドメインをつくっているということがわかった。

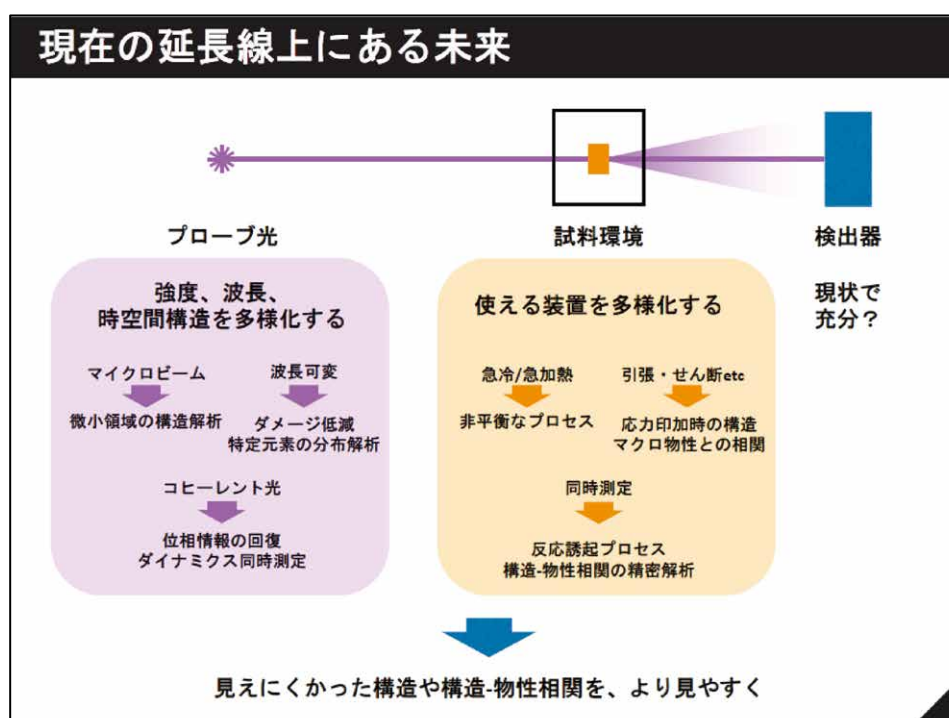


図 2-2-5 現在の延長線上にある未来

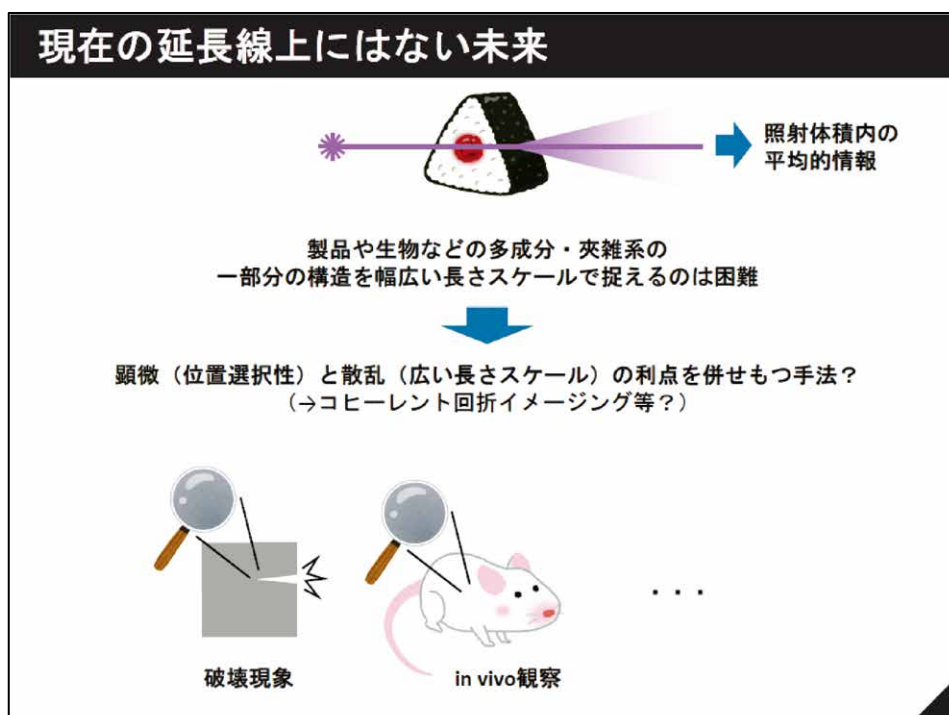


図 2-2-6 現在の延長線上にはない未来

最後に、将来どうしていきべきかについて述べる。まずは、図 2-2-5 に示す現在の延長線としての未来像を考えてみる。やはり、プローブ光と試料環境をアップデートしていくことが基本的な方向性だと考える。プローブ光に関しては、強度以外にも波長を可変にしたり、コヒーレント光をもっと使えるようにしていくことで、新たな知見が得られるよ

うになるだろう。さらにダイナミクスを同時測定することも可能としていくことが大事であろう。試料環境に関しては、より多様な環境で測定できるようにすることで、わかることが増えていく。単に温めたり冷やしたりする場合でも、急冷や急加熱を簡単にできるようになれば、より効率よく実験できるようになり、新しい現象も解明される。また、他の様々な測定手法との同時測定がもっと一般化していけば、様々な現象をより多角的に精度よく解明できるようになるだろう。この分野に限れば、検出器に関しては現状で十分な性能があると考えている。

次に、図 2-2-6 現在の延長線上に留まらない展開を考えてみる。散乱法は系のマクロスケールでの平均的な情報を与えるが、それは利点でもあり、欠点でもある。より位置選択的な測定ができるようになれば、生物や完成した製品の内部構造をピンポイントでオペランドで見ることができ、さらなる新しい展開がありそうだと考えている。

【質疑応答】

Q：解析に機械学習を活用することはできるか。

A：逆モンテカルロ法を用いたり、機械学習を使って散乱から逆に実空間の情報を半ば無理やりではあるが出してやろうという流れもある。これらの手法が一般的になれば、解析の難易度・恣意性が低くなる可能性がある。

Q：多様な試料環境で測定できるようにしていくためのツールセットについて、テクノロジーとしての問題点はなにか。

A：最近、ビームラインに様々な機器が導入され進展している。一般のユーザーにも使えるようになってきている。もっとユーザーにとって、装置の数と使う機会とが増えることが重要と考えている。施設側からすれば、ユーザーから希望や課題、進展の方向性を示してもらうことが重要になる。そのためのインタラクションが大事だが、これは施設任せではいけない。

Q：電子顕微鏡だとかなり限られた空間のなかで、海外製の限られた高価なホルダーしか使えない。カスタマイズや開発には非常に苦労している、放射光ではどうなのか。

A：電子顕微鏡の試料環境に求められる条件に比べれば、大気中でもサンプルを置ける点など、ハードルは比較的低いだろう。

Q：小角散乱であるがゆえに特徴的な情報が得られるような、有効な研究対象はなにか。

A：ポリマー材料全般であり、タンパク質の溶液中での構造解析などにも有効である。中性子を用いれば、X線の通らない鉄鋼材料にも使える。鉄鋼材料などは特に産業界のユーザー比率が高い。

3. 摩擦、反応、その他現象のオペランド計測

3.1 和周波発生分光法による摩擦界面のその場観察

三宅 晃司（産総研）

和周波発生分光法を利用した摩擦界面のその場観察について紹介する。まず、トライボロジーの説明をする。トライボロジーは、相対運動をしながら互いに影響を及ぼし合う2つの表面の間で起こる全ての現象を対象とする科学と技術であり、摩擦や摩耗、潤滑など物が動くときに起こる現象を解明しようという領域である。トライボロジーの応用分野はたいへん広く、ほとんどの産業に影響を与える。それは、物体が運動するときには表面同士が接触して相対運動をするためである。摩擦、摩耗、潤滑を制御することによって、機械やシステムの高機能化、省エネルギー化、信頼性向上などを実現させることができるため、トライボロジーの理解は昨今の社会情勢を考慮すると大変重要である。

トライボロジーの発展には、表面や界面で起こる現象をしっかりと理解するという基礎（学理）的な側面と、省エネルギーへの寄与など実用（工学）的な側面の両面からのアプローチが重要である。以上のような背景から、トライボロジーは地球環境問題の解決に大きく貢献可能な技術であり、持続的発展を可能とするためには不可欠な学問である。例えば、1973年と2015年部門別最終エネルギー消費量を比較すると、全体では1.2倍の増加となっているが、産業部門では0.8倍と減少しており、摩擦改善による効果が表れているといえる。その一方で、運輸部門で1.7倍、家庭部門で1.9倍、第三次産業で2.4倍と小規模なエネルギー消費の蓄積がエネルギー消費量の増加に与える影響が大きくなっている。したがって、製造業での摩擦改善を引き続き進めるとともに、自動車や家電等の小規模消費源における改善が強く望まれている。

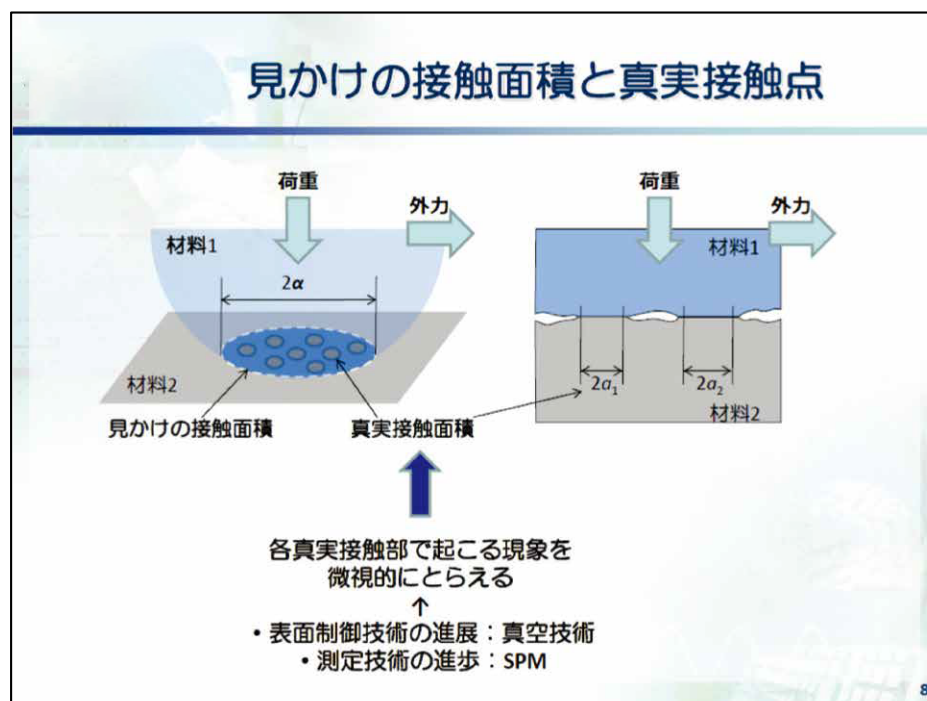


図 3-1-1 見かけの接触面積と真実接触点

ナノトライボロジー研究の推移について、発表論文数を基に考察すると、2000 年以降、ナノトライボロジー関連論文の割合が増加しているが、アメリカの National Nanotechnology Initiative と関連するところが多いと思われる。実際、国別の論文数を見ると、アメリカの論文数が圧倒的に多い。さらに研究内容について検討するため、検索された文献のタイトルを抽出し、テキストマイニングにより分析した。図 3-1-2 は、過去 20 年分（1997 年から 2017 年）の論文について、同一タイトルによく一緒に出現する（共起する）語同士を、線で結んだネットワークである。

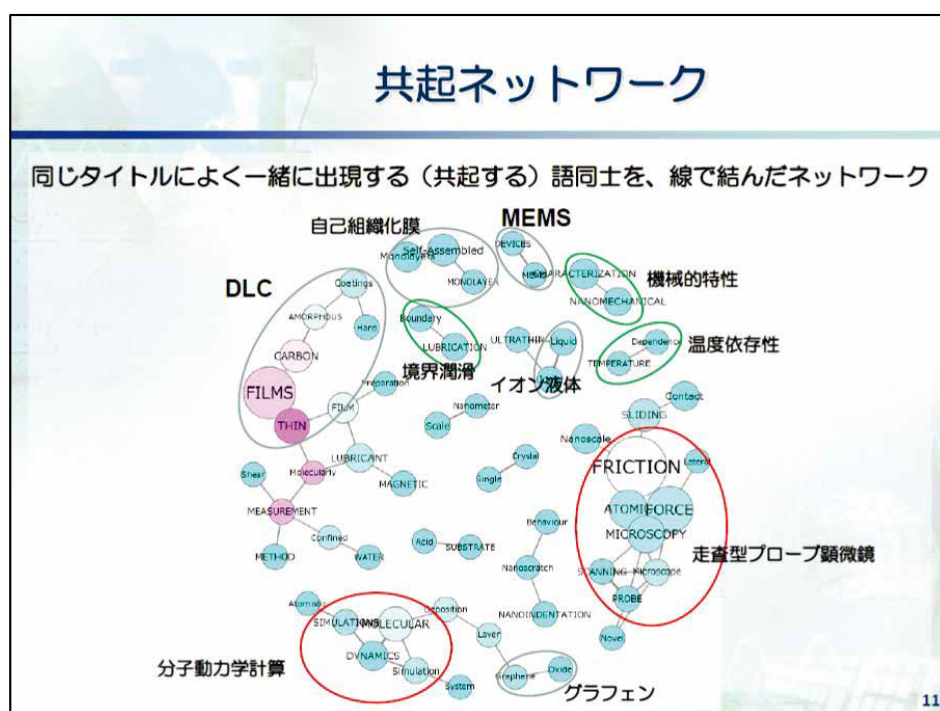


図 3-1-2 共起ネットワーク

図から、大きな塊として、「走査型プローブ顕微鏡」、「分子動力学計算」、「ダイヤモンドライクカーボン (DLC)」、「自己組織化膜」、「機械的特性」、「イオン液体」、「境界潤滑」などがあり、最近ではグラフェンも注目されているのがわかる。

また、これらの塊から導き出されるキーワードがタイトルに含まれる文献数について、過去 20 年間の推移を見ると、2000 年代中頃が自己組織化膜や分子の単分子膜で摩擦をコントロールしようという動きがあり、その後はダイナミックシミュレーション、グラフェン、そして最近になって *in situ* という言葉が出てきて、その場観察が注目されてきている。

これまでのトライボロジー研究における表面分析は摺動試験後に行われる場合が多く、摺動の結果得られた表面状態から摺動中のダイナミクスを推測することがほとんどであった。それでも多くの有益な情報が得られるが、トライボロジー現象の解明に真に必要なのは、摺動中の表面、特に真実接触面がどのような状態であるのかということと、結果として得られる摩擦、摩耗特性がどのように結びついているのかを理解することである。摩擦や摩耗に影響を与える因子としては、真実接触点、油膜厚さ、潤滑油や添加剤の分子構造とその変化、基材組成の変化等である。これらを測定するためには、表面・界面に敏感な手法を活用し摩擦界面のその場観察を行う必要がある。

ナノトライボロジーのアプローチは、真実接触点を模擬し得る単一接触の振る舞いを統計的結合することで巨視的な摩擦の振る舞いが理解できるという考えに基づき、可能な限り単一接触に近い状態を実現して、単一接触における摩擦特性を実験的に解析して理解するものである。我々はこれを拡張し、隠れて見えない界面での現象をよく理解しようということを行っている。そのために、摩擦界面のその場観察から摩擦や摩耗、潤滑現象の理解を深めようとしている。

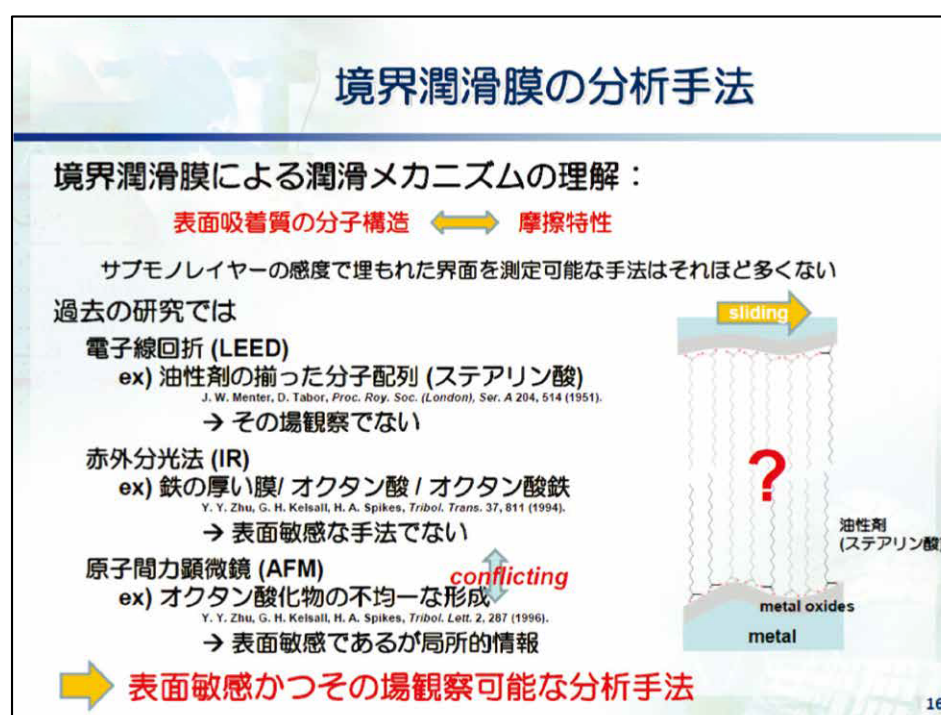


図 3-1-3 境界潤滑膜の分析手法

油の添加剤として油性剤といわれる脂肪酸を入れると、金属の表面に吸着して、図 3-1-3 に示すようなこれらの分子が金属表面に整列するようなイメージが良く使われている。しかしながら、これは、本当だろうか。静的な状態ではこの通りかもしれないが、実際には荷重がかかり、せん断がかかるような激しい環境の中で、分子がしっかりと並んでいるというイメージは想像しがたい。せん断場での分子の配向状態を調べるためには、サブモノレイヤーの感度で漏れた界面を測定可能な手法を用いなければならないが、そのような手法はあまり多くない。

その場観察可能な分析手法ということで、図 3-1-4 に示す和周波発生分光（SFG）に注目している。和周波発生分光は、二次非線形光学効果に基づく現象で、であり、可視光周波数 ω_{vis} と赤外光周波数 ω_{IR} の二光子から、それらの周波数の和（ $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$ ）となる一光子への変換過程である。赤外光の周波数が分子の振動と一致し共鳴するところで、SFG シグナルが共鳴的に強くなることがある。この SFG シグナルは分子の振動とカップルしたものであるため、分子の情報が得られる。さらに、反転対称性が壊れる表面、界面でのみ起こるので、表面・界面にきわめて敏感であり、かつ種々の界面（固・気、固・液、気・液、液・液等）における分子振動とそのダイナミクスの観察が可能となる。

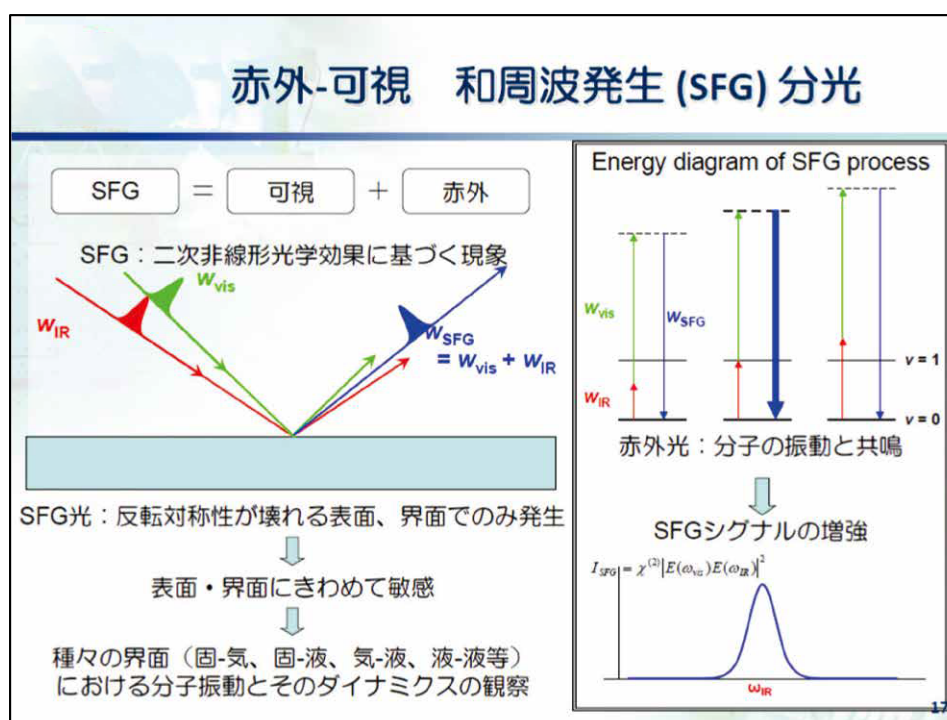


図 3-1-4 和周波発生分光法（SFG）

このように、SFG を利用した摩擦界面観察の利点は表面・界面に敏感で分子の配向に関する情報が得られることであるが、欠点は我々の装置ではレーザーの強度が弱く、パルス幅も広いので測定に時間がかかることである。また、摩擦界面のその場観察に適用するためには、界面がぶれるとそこで SFG 光が出たり出なかったりすることが起きるので、①摩擦界面を精密に制御しなくてはならないこと、② S/N 比を向上させるために十分な接触面積が必要という点を克服する必要がある。これまでは静的状態での観察が主であったが、これを摺動中の観察に応用するため、最初のステップとしては光学材料を用いた測定を行っている。将来的には、測定上考えなければいけないところもあるが、実用材料である鉄系材料（鉄鋼）などを使って行いたい。

SFG を利用した摩擦界面の動的状態の測定例として、図 3-1-5 に添加剤の有無の比較データを示す。左図はベースとなる基油（*n*-ドデカン）のみの場合であり、右図は *n*-ドデカンに添加剤としてステアリン酸を 0.05wt% 入れた場合である。黒が静止状態、赤が摺動状態を示す。基油のみの場合は、静止状態と摺動状態のスペクトルはほとんど変わらない。基油のみの場合に動的状態と静的状態で大きな違いがないということは、摺動による分子配向の変化は見られないということである。一方、添加剤を入れると静止状態と摺動状態では明らかにスペクトルが変わり、強度が非常に強くなる。つまり、ステアリン酸を添加すると、摺動状態と静的状態でスペクトルの形が大きく異なり、摺動により分子配向が変化することがわかる。この状態では、基油の *n*-ドデカンと添加剤のステアリン酸のそれぞれに C-H 基があるため、SFG スペクトルの劇的な変化がどちらによって引き起こされたのか区別することができない。そこで、両者の挙動を切り分けるため、それぞれを重水素置換した試薬を用い実験を行った結果、ステアリン酸は静的状態と動的状態で大きく変化せず、摺動による影響を受けないことが確認できた。すなわちステアリン酸は固体的な振る舞いをしているといえる。一方、*n*-ドデカンのスペクトルを測定した結果、スペクトルは静的状態と動的状態で大きく変化し、摺動方向依存性も確認された。結果をさらに詳細に解析することで、*n*-ドデカンの分子配向角度を計算したところ、*n*-ドデカンは摺動方向に沿って配向していることが分かった。なお、*n*-ドデカンの摺動方向への配向は、*n*-ドデカン単体の結果からは観測されなかった。

一般的に、境界潤滑状態において、油性剤は二面間の直接接触を防ぐことで低摩擦効果を発現すると言われている。今回の摺動条件は非常にマイルドで油が十分にある流体潤滑領域であるが、そのような条件下において、油性剤吸着膜が基油成分の流れを作る効果が明らかとなった。この結果は、流体膜のせん断強さが大きく影響するような緩やかなしゅう動条件においても、基油の整列効果について考慮する必要があることを示している。

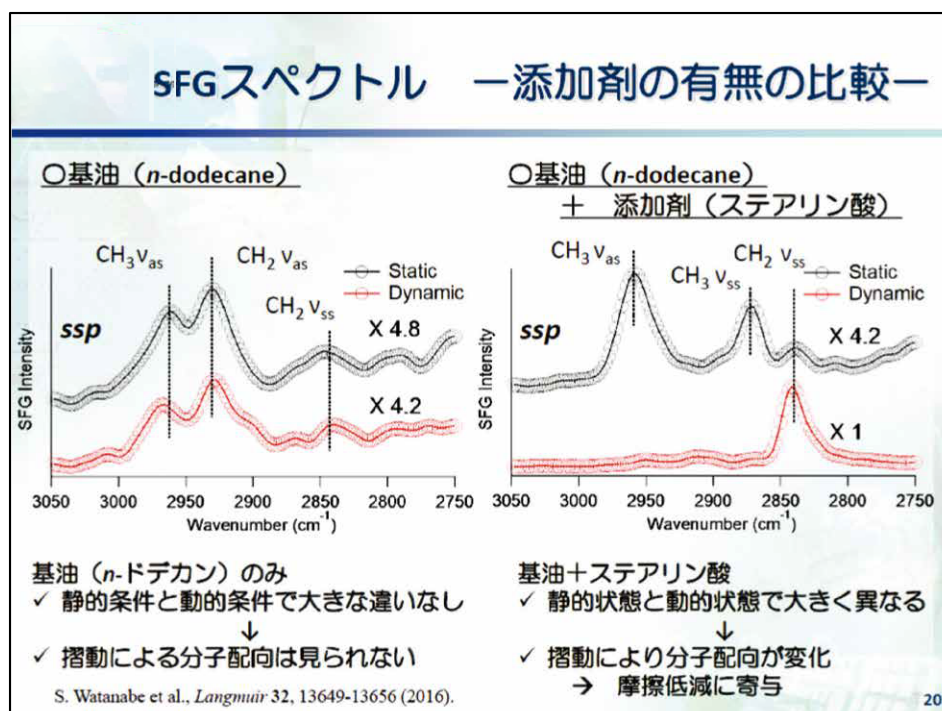


図 3-1-5 添加剤の有無による SFG スペクトルの違い

最後に「これまで」と「これから」について述べる。

これまでのトライボロジー研究における表面分析は摺動試験後に行われる場合が多く、摺動の結果得られた表面状態から摺動中のダイナミクスを推測することがほとんどであった。しかしながら、今回の SFG を利用したその場観察の結果から、静的状態と動的状態では摩擦界面における分子の振る舞いが異なることがわかってきた。

これからは、様々な対象や条件下でのトライボロジー現象を理解しないといけない。トライボロジー現象には、多くの要因が絡んでいるため、現象を切り分けて理解するためには様々な計測技術・複合計測が必要である。今回は摩擦試験機と分光手法を組み合わせたが、分光と顕微鏡の組み合わせや、顕微鏡を複合することなどが必要になるだろう。また、トライボロジーは、サイエンスとテクノロジーの両面を持つので、両者を橋渡しするため、現象をきちんと理解した上で要求される機能を出すという展開へ繋げていかなければならない。

トライボロジーは、古くて新しい学問領域であり、その場観察を積極的に利用してトライボロジー現象を解明していきたい。

【質疑応答】

Q：動的と静的の構造の違いについて、例えば静的から動的に立ち上がってくることを観察したいが、今の技術でできるのか。

A：今それも見ている。スペクトル全体をとるのには時間がかかるが、赤外の波数を固定して連続的にとっている。

Q：どの程度の面積を見ているのか。

A：光の絞りで決まってくるが、大体数百ミクロン四方である。このようにサイズが大きい場合、平均化された情報を見ている。ディスクとプリズムを使って、面で接触させており、光はプリズムの後ろから当てる配置をとっている。荷重はこのプリズムの自重程度なので、数ニュートンになる。

Q：単純に考えると、真実接触面積は非常に小さいと考えられるが、本当に摩擦しているところや境界潤滑域を見ていることになるのか。

A：これは境界ではなく流体潤滑域で浮いている状態を見ている。

Q：浮いている中で構造変化するということで、接触によっても化学変化は起こっていないと考えるのか。

A：そのとおりである。ステアリン酸は固体的な振る舞いをする。せん断をかけると、基油分子が摺動方向に配列し、どこに滑り面ができるのかわからないが、これにより抵抗が少し下がると考えている。しかし、境界にもっと荷重をかけると、この描像が変わると予想される。

Q：ステアリン酸を入れることで基油の方が配向し、例えば $\text{CH}_3\text{v}_{\text{as}}$ の信号が消えているが、これは配向することで、この分子振動の形が変わってくると考えて良いか。

A：配向解析をすると答えが出てくる。分子の傾き角や面方位角によって、出てくる振動のピークが変わる。一般的には、分子が寝ているか、立っているかで変わってくる。図 3-1-5 の情報および摺動方向と可視光と赤外光の入射方向を変化させた測定から、摺動中に n-ドデカン 分子は摺動方向に沿って配列し、その傾き角は $30 \sim 40^\circ$ 程度であることがわかる。

3.2 中性子反射率法による摺動面 / 潤滑剤固液界面のナノ構造解析

平山 朋子（同志社大学）

量子ビームを使ったトライボロジー分野を対象として研究活動をしているが、ここでは量子ビームを用いたトライボロジー現象理解への応用の中で、中性子反射率法を基軸にした発表をする。私は、オペランド分析に機械的な環境を与えることによる「メカノオペランド分析」というものを提唱しており、メカノオペランド量子ビーム分析への期待という内容を説明する。

最初に、境界潤滑層形成による摩擦低減について三宅先生の話に出てきた油性剤（ステアリン酸）を例に簡単に紹介する。表面に油性剤の分子鎖がつくと、最表面はぬるぬるした油性の状態になる。この油性剤の一種がステアリン酸であり、油性剤が最表面に吸着することで摩擦を下げる。一方、添加剤の中には極圧剤というものもあり、これも最表面に高分子鎖が吸着して摩擦を下げる。関節軟骨もこのような糖タンパク質の一種であるプロテオグリカンの層が形成され、水が浸透してこの層が膨潤し、これにより摩擦を下げるといわれている。最近、ポリマーブラシなど、最表面からグラフト重合で生やしていく研究もある。このように最表面に分子鎖を生やすと摩擦係数は激減する。したがって最表面の数 nm の構造がマクロのトライボロジー特性に大きく影響するとことは周知の事実である。

潤滑油は基油と添加剤からなる。添加剤はステアリン酸も含むもので、油性剤と極圧剤に分かれている。油性剤は、有機化合物からなり、脂肪酸、アルコール、エステル、エーテル、アミン、アミドなどで、これが最表面に吸着して摩擦を下げる。極圧剤は反応を伴うもので、こすることで反応し、被膜を形成する。これらの最表面での吸着層の構造や物理化学物性はどのようなになっているのか、また、それらが巨視的なトライボロジー特性に及ぼす影響はどうなっているかが非常に注目されている。しかし、固液界面の直接観察によって境界潤滑層の構造を定量化した上で、それらが摩擦に及ぼす影響を論じた研究は極めて少ない。これが非常に困難な理由は、これらの最表面に形成されている層が非常に薄いためである。in-situ で基油中で添加剤の振る舞いを見るには、基油の存在する状態を見なければならない。つまり液体中で見る必要がある。また、基油と添加剤の両方とも炭化水素からなっているため、これらのコントラストが非常に弱い。これらが観察するために難しい理由である。このため、本当にどうなっているかよくわかっていない。

私は、中性子を用いて界面の構造解析手法である中性子反射法に取り組んでいる。基油に一般的な機械油であるポリアルファオレフィン、油性剤にパルチミン酸を用いる。中性子はラベリングが得意なので、パルチミン酸を重水素化すると、パルチミン酸とポリアルファオレフィンとにコントラストをつけることができる。図 3-2-1 にこの分析手法を示す。右上のグラフはマクロな摩擦試験結果である。横軸が温度、縦軸が摩擦係数である。PAO がポリアルファオレフィンで、基油だけのときは、ほとんど摩擦係数の変化がない。これにパルチミン酸を 0.1% 添加すると常温での摩擦係数が激減する。これは基板によって変化するが、摩擦係数が 1/10 に下がるような例が多くある。これらの固液界面を直接観察するために中性子反射法を用いており、固液界面の直接分析ができる。また、面の垂

直方向の精密な構造解析に向いている、添加剤を重水素化することでコントラストを与えることができる、測定するとき圧力場・温度場の環境制御が容易になる特徴もある。

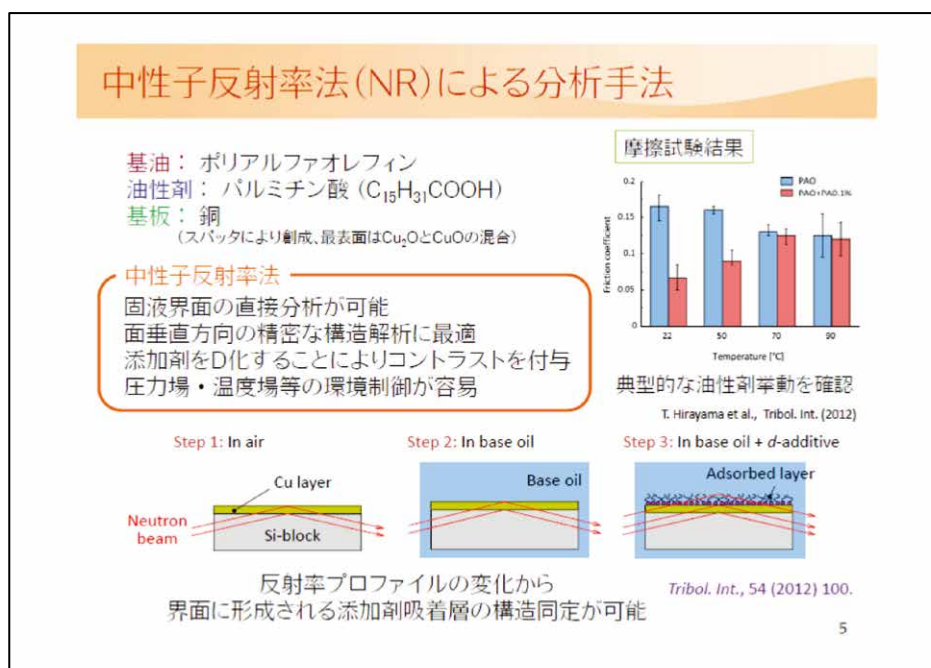


図 3-2-1 中性子反射率法 (NR) による分析手法

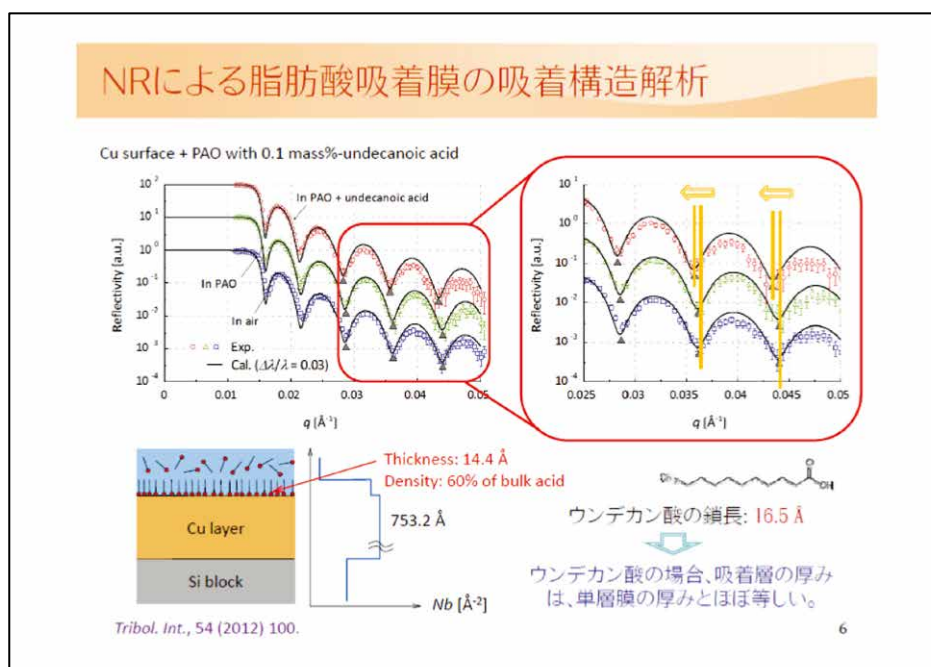


図 3-2-2 NR による脂肪酸吸着膜の吸着構造解析

脂肪酸吸着膜の構造解析の例を図 3-2-2 に示す。最初に空気中で中性子反射を測定し、その後基油中で測定すると、重水素化添加剤が自発的に図 3-2-2 に示すような層を形成する。これの反射プロファイルの変化から、ここでできている構造を調べる手法である。こ

れの典型的な例が図 3-2-2 の左上であり、下から空気中、PAO 中、PAO に重水素化したウンデカン酸という脂肪酸を入れた中でのプロファイルである。右の拡大を見ると、一番上の重水素化したウンデカン酸を入れたときだけ、フリンジの谷の位置が左にシフトしている。このフリンジはこの下地の銅から来ている。この銅の下地に対して、これらのフリンジを解析すると、バルク密度の 60% の密度で 14.4 Å のオーダーで表面に吸着層ができていることがわかる。ウンデカン酸の鎖長が 16.5 Å なので、おおよそ単層膜ができている。これに圧力をかけると、さらにこのフリンジの位置が左にずれる。常圧環境下では単層膜ができているのが、高圧環境下では多層化していることがわかる。

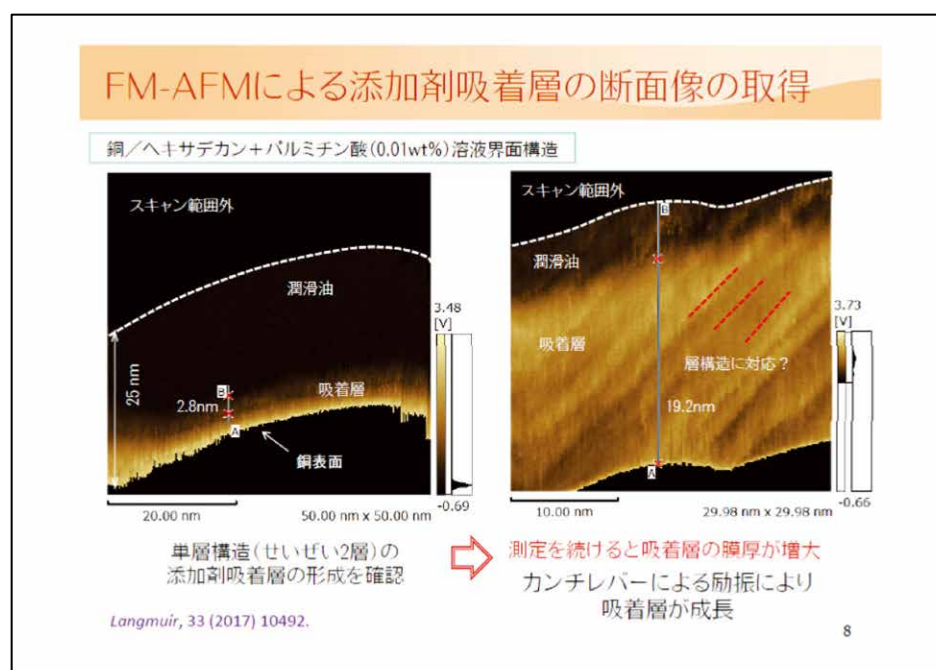


図 3-2-3 FM-AFM による添加剤吸着層の断面像の取得

観察を散乱で見るか、プローブでみるかという議論があるが、トライボロジー現象もプローブで見ることができる。プローブは液中観察になるので、AFM を用いることが一般的である。図 3-2-3 は、銅の上にヘキサデカンとパルミチン酸の混合溶液を滴下したときの吸着膜を FM-AFM でとった断面像である。最表面に層があり、単層か二層程度の添加剤の吸着膜ができている。スキャンを続けていくと、この添加剤の吸着層がだんだん厚くなる。スキャンのエネルギーが外的なエネルギーになっているのではないかと考えている。外的なエネルギーの付与が添加剤の成長という現象を促しており、興味深い現象である。

これをコロイドプローブで摩擦試験を行った。摩擦を 1 時間したところと、摩擦をしなかったところでの摩擦係数を比べた結果を図 3-2-4 に示す。左上のグラフで青が添加剤なし、赤が添加剤を入れたときの摩擦係数を示す。添加剤を入れるだけで、コロイドプローブで測定した摩擦係数は約半分になる。添加剤を入れないときは、青の実線がこすったところの摩擦係数、白抜きの破線がこすっていないところの摩擦係数である。この摩擦係数の変化は、こすることによって表面がならされ、突起がランケットされる効果である。

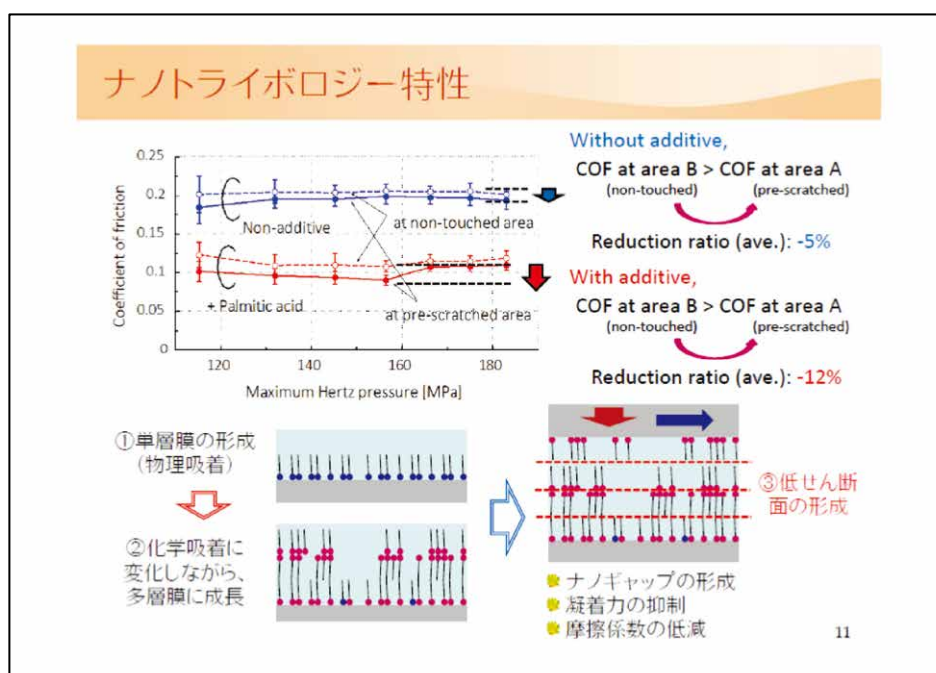


図 3-2-4 ナノトライボロジー特性

このとき摩擦係数は約 5% しか下がらないが、吸着層を成長させたところでは、摩擦係数が 12% 下がる。これは、単層膜ができて多層膜に成長し、低せん断面ができることで非常に摩擦が下がる効果が大きくなったことによる。

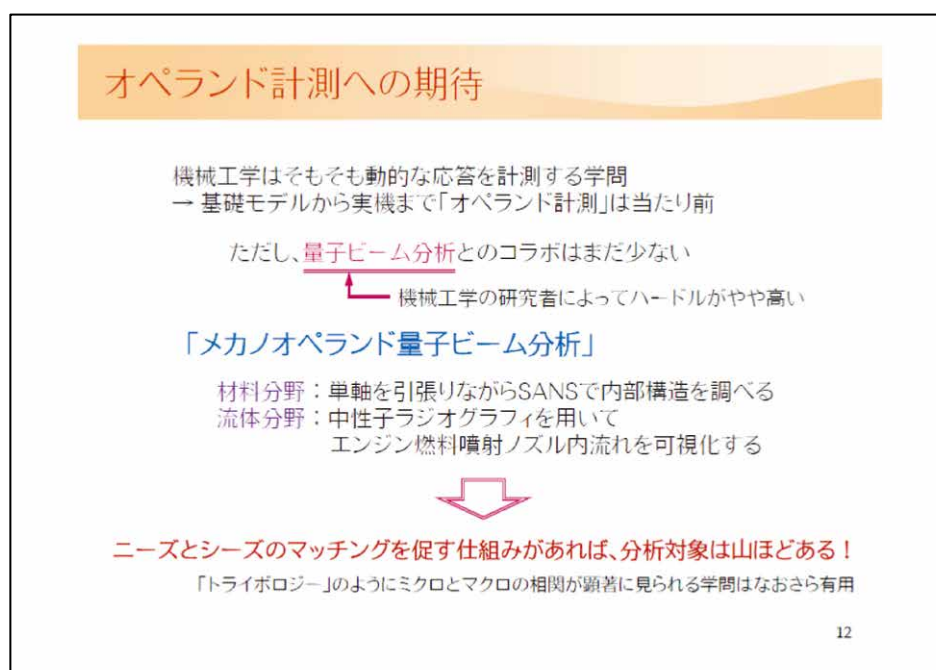


図 3-2-5 オペランド計測への期待

図 3-2-5 にオペランド計測への期待を示す。機械工学はそもそも動的な応答を計測する学問であり、基礎モデルから実機までオペランド計測は当然である。ただし、量子ビーム分析とのコラボはまだ少ない。これは機械工学の研究者にとって、量子ビーム分析のハー

ドルが高いからである。先ほど説明したメカノオペランド量子ビーム分析を広めたいと考えている。材料分野では例えば単軸を引っ張りながら SANS で見る、また流体分野において中性子のラジオグラフィを使って、ノズル内の流れを可視化する研究は既にあるが、ニーズとシーズのマッチングを促すような仕組みがまだ足りていないと感じている。これを促す仕組みがあれば、分析対象は山ほどある。

吸着している状態だけではなく、せん断場を与える機構をつくり、これを中性子反射率計に乗せてオペランド分析分析をしている。図 3-2-6 に示すように、上試験片と下試験片を用意し、試験片間を 1 ミクロン程度の隙間を保ったままで上を回転させ、この潤滑油の入っているせん断場に中性子を当てる試みをしている。この実験系で、トライボロジー的な高せん断場において吸着層の成長の脱離が見られるかどうかを確認している。

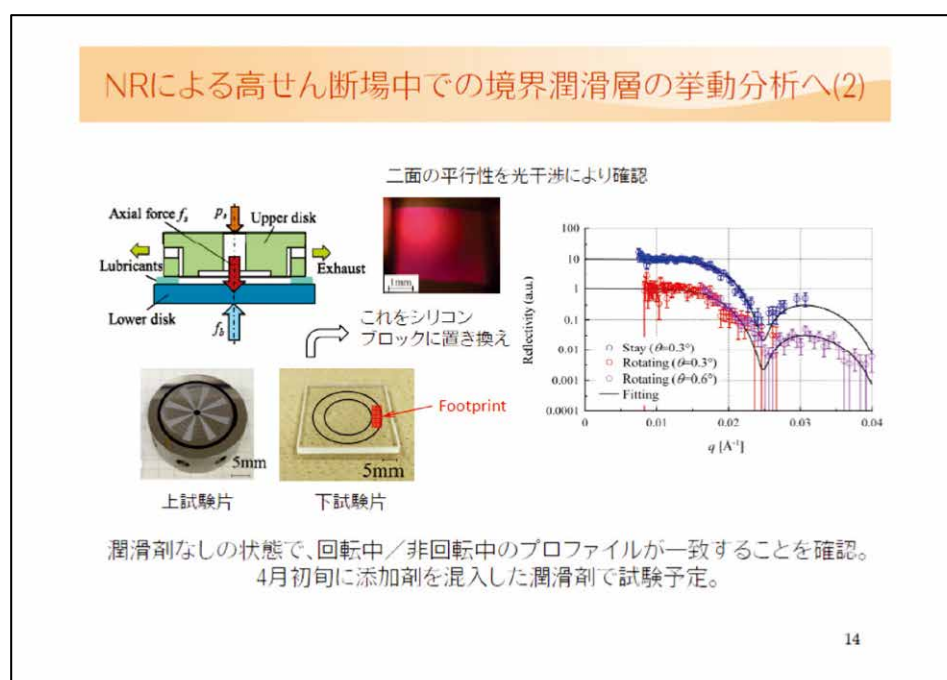


図 3-2-6 NR による高せん断場中での境界潤滑層の挙動分析へ

機械工学と量子ビーム分析のコラボがおもしろい理由は、機械工学者は機構設計が得意であり、1 ミクロンの隙間を保って回転動作中のプロファイルを見るという機械などを容易に作ることができることにある。量子ビーム分析のトライボロジー応用では、前述の SAXS、SANS、PF-AR を用いた XAFS で界面での反応を見ている。また中性子反射率法、二円筒、XAFS、NEXAFS などを使って、配向状態を見ている。二円筒を回しながら、この油膜に X 線を当てるなどのオペランド分析を進めている。

最後にまとめる。トライボロジーはマイクロとマクロが直接的に相関があり、オペランド量子ビーム分析の格好の対象場である。オペランドパラメータとしては、温度、圧力、せん断などがある。さらに、機械工学全体を見ると、マイクロとマクロをつなぐ試みは多くなされている。ユーザーが使いやすいよう分析プラットフォームを整備し、その上でニーズ、シーズのマッチングする場が提供されれば、極めて広いオペランド分析の応用展開が期待できる。

【質疑応答】

Q：摩擦現象を見ていくとき、面内方向の不均一性は問題にならないか。

A：まず問題になるのは粗さであり、面内の空間分解能が非常に大きな問題となる。したがって、モデル的な実験が大事になる。

Q：どれぐらいの空間分解能が必要か。また、オペランド分析を行うためには、どれぐらいの時間分解能が必要か。

A：理想的には真実接触面積のオーダー（真実接触面積 $<100\mu\text{m}$ ）であるが、常に同じところが当たっているわけではなくどこが真実接触になるのかわからないため、非常に難しい質問である。空間分解能的には $10\mu\text{m}$ のオーダーで見たい。しかし、このような空間分解能を得ようとするとき、できるだけ垂直にビームを入れないといけないが、垂直に入れると、高さ方向の空間分解能が悪くなる。このため、中性子反射率の場合には、中性子線を横から入れてこの高さ方向の空間分解能を稼いでいるが、面内が悪くなってしまう。

Q：吸着層は圧をかけると吸着層が成長してくるとのことだが、重いものほどそれに抵抗するように吸着層が増えていくと理解して良いのか。また、そこで化学変化が起きているといえるか。

A：それはわからない。一般的には一番下の層は化学変化する。例えばパルミチン酸は、パルミチン酸鉄やパルミチン酸銅のような形で、下の金属と脱水縮合を起こし、化学吸着膜と言われるものができている。

Q：回転速度や、重さ、圧力などを変えながらオペランド分析することで、これらの状態での様々な情報が得られることになるのか。

A：得られる。図 3-2-6 に示すように、空気を入れて非常に薄い隙間で真ん中を浮かせることで、油膜の厚みを担保している構造である。空気を入れずに押しつけて摺動させると、この油膜が均質化せず、浮いたり浮かなかったり、局所的に当たったり当たらなかつたりということが起きる。この状態で中性子反射率法を試したが、全く変化が見られなかった。そこで、せん断はせん断を与える場、接触なら接触を与える場をモデル化して作っている。ここでは、高せん断場を与えるような機構として作っている。高せん断であれば、面内の均質性はある程度担保されると考えた。フットプリントは非常に広いが、全体としてどんなことが起こっているのかを見ることができると期待している。本当の実験系とこのようなモデル分析には乖離があるが、現象を一つ一つ理解していけると考えている。

Q：そもそもこの摩擦がある原因は何か。なぜ有機分子が間にあると摩擦が小さくなるのか。それは有機分子が動きやすいからなのか、それとも金属間のインタラクションを遮蔽しているような効果なのか。

A：そのようなことである。もともとエンジニアリング的な摩擦は、表面と表面の凝着力と、表面と表面の粗さによる突起接触（掘り起こし効果とも言う）からきている。このようにモデルで見ると、基本的にはフラットな面を使っているから、凝着力が支配的な形になる。そのとき、金属と金属の凝着力が一番大きい。その間に層があることで緩和するが、凝着力を緩和するだけではなく、せん断特性が良くないといけない。一般的には凝着力が低いものほど、滑り性が良く、せん断特性も良い。

- Q：中性子を固体から入れているのは、結局ブラッグアンギル以下で全反射を起こしてそこから先で見るためか。Cu 側から中性子線が入って全反射を起こすわけか。X線では逆向きでいつも使っているが、中性子ではこのようなことができるということか。
- A：そうである。X線の場合は、コントラストを得るのが難しく、X線を液体側から入れるのは難しい。中性子に関しても、液体側から入れると大きく減衰するので、こちらも固体側から入れている。
- Q：EXAFS も使われているが、その場合はどうするのか。
- A：この場合はX線だが、実験は PF-AR で行っている。潤滑油をたらした表面にフィルムでカバーして、上から当てて全反射の蛍光 XAFS で見ている。
- Q：機械工学の人達はこのようなセッティングが得意であり、マクロとミクロをつなぐ試みをもっとやる必要があるということであるが、そのためにはどのようにしたらよいか、またこれが得意な人は多くいるのか。
- A：機械工学の専門家は機械は得意だが、量子ビーム分析に慣れていない。私もこの分野に入り、本当に量子ビームのことがわかるまで5～6年かかった。量子ビームが何が得意で、何が見えるかを理解する必要がある、理解するともっとやれることがあるとわかる。機械の専門家にとって量子ビームはハードルが高いので、研究会やシンポジウムなどをもっと積極的に開くことが必要である。オペランドという言葉が認知されてきているところで、機械工学の人にとってこれはおもしろいツールだと感じ、やってみようという動機につなげることが大事である。

3.3 超高速 X 線回折による物質材料のダイナミクスの原子レベルイメージング

尾崎 典雅（大阪大学）

極短時間の高压という極限環境・反応場を利用して新しい物質や物質の未知の特性を探っている。つい 10 年ぐらい前までは、高压にしていくと物質の振る舞いがどんどん単純になっていき、単純に最密構造になって融点も圧力上昇とともに上がっていくという描像が一般的であった。しかし、私たちの使っているハイパワーレーザーというツールの発見で、圧力が 1,000 万気圧以上というとんでもない圧力が手に入るという論文が出始めると、第一原理計算の人たちが大量に計算するようになった。このような圧力では、よく知られたアルミでさえ、非常に複雑な構造変化を伴って、より複雑な、多様な構造が現れることが報告されている。このように、極限環境は物質や材料が本来的に持っているポテンシャルを顕在化させる一つの方法であり、物質そのものをよく知るための良いツールだと思う。

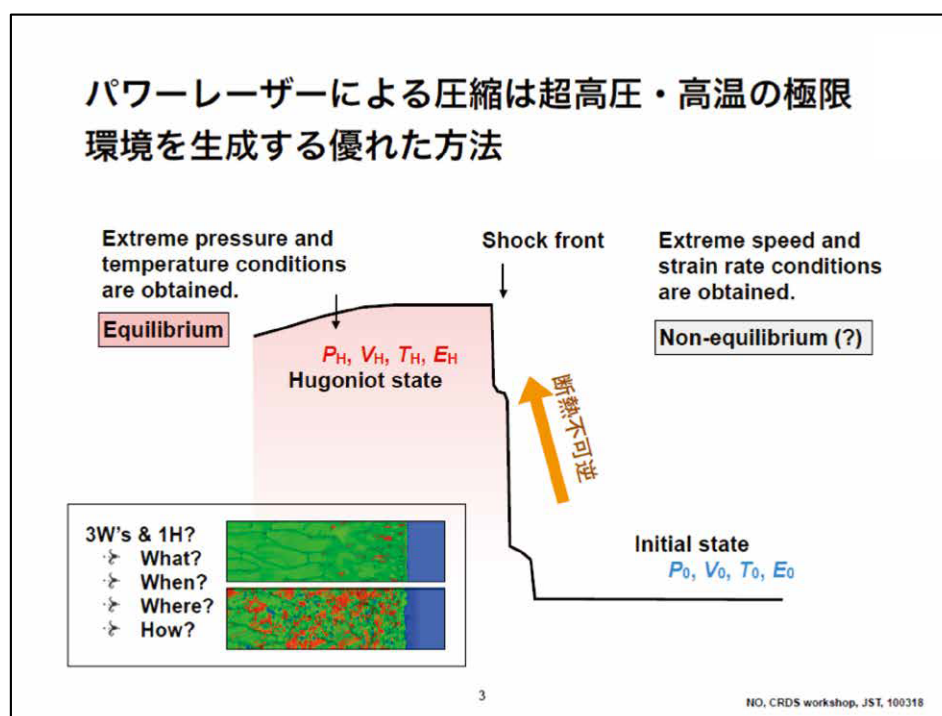


図 3-3-1 ハイパワーレーザーによる超高压・高温の極限環境生成

図 3-3-1 に示すように、ハイパワーレーザーによる方法では、極短時間の動的な圧力（パルス圧力）が印加でき、断熱不可逆の超高压を実現できる。ただし、これまでの研究では、超高压のフロントの背後の物質が実際どのような構造でどう変化しているか、左下の図のような MD 計算はあるが、実験では見られなかった。その理由は、おおよそ 1 秒間に 10 km 程度も原子が動くような、非常に速いプロセスだからである。それを X 線回折で見ようとすると、非常に高輝度で超短パルスの光が必要になる。

ここで実現される物質の世界を密度と温度の関係で示すと図 3-3-2 のようになり、 1 g/cm^3 程度の密度（固体密度）で数千 K から 10 万 K にもなる Warm Dense Matter（物理の用

語で固体とプラズマの中間状態）が相当する。このような物質の状態は、例えば惑星の深部の状態や、隕石衝突の高エネルギー状態（超高温のマグマや、生命起源物質が生成するような）である。また高強度のレーザーで加工される物質の表面にできるのはまさに Warm Dense Matter であり、今後観察によって開拓され使われていく領域であると考えている。

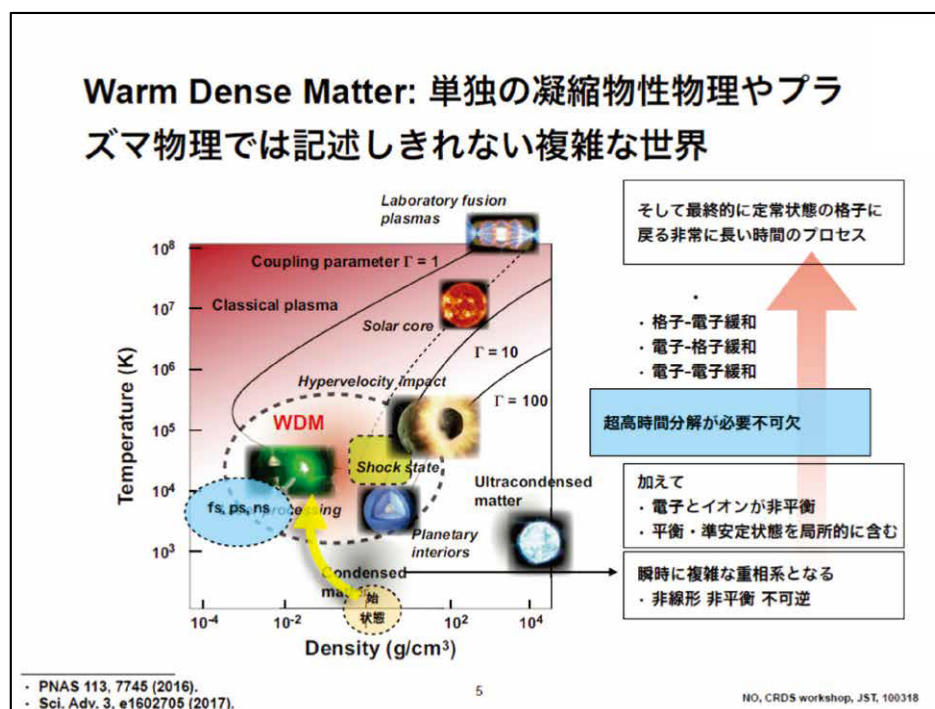


図 3-3-2 Warm Dense Matter

レーザーパルスでは、フェムト秒、ピコ秒、ナノ秒というタイムスケールで瞬時に非線形、非平衡、不可逆の複雑な重相系になる。最初は電子とイオンが非平衡な状態にあり、平衡で準安定状態を局所的に含む非常に複雑な超高速のプロセスがある。その後、電子・格子緩和、格子・格子緩和などが起き、最終的には定常状態の格子に戻っていく。これはまさにレーザー加工で起こることであり、ミクロな視点の変化は全く謎とされてきた。

これらの現象の測定・理解には SACLA (SPRING-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) を使えば可能である。10 km/s という速度は、1 Å で 10fs というタイムスケールになるので、7 fs の XFEL パルスを使うとこの速度で動いている格子が止まって見える。そこで、我々はこの最先端のツールにナノ秒のレーザーパルスとフェムト秒の極短パルスのハイパワーレーザーをカップルさせて測定のプラットフォームをつくった。これにより、ナノ秒パルスとのインタラクション、フェムト秒パルスとのインタラクションを同時に見たり、3つのビーム全部使うという実験もやっている。実験としては、物質サンプルにナノ秒またはフェムト秒パルスのハイパワーレーザーを入れ、それに同期させて XFEL を照射するというものであり、SPRING-8 で行なっていることを、フェムト秒やピコ秒という極短時間の中でシングルショットでポンププローブし、時間分解のその場実時間観察（レーザー加工対象であればオペランド観察となる）をする形になっている。これにより、フェムト秒の時間分解能で例えば 10ps 刻みの時分割の X 線回折 (XRD) がとれる。

このように、時間進展が追えるため、図 3-3-3 に示すようにこれを材料の破壊現象の観察に応用した。MD 計算ではすでにやられていたが、物質が本来的に持っている空孔などを起点にして、物質が非常に高い歪み環境下で壊れていく様子を可視化しようとした。超高速歪みと高圧の環境下において物質内部で瞬間的な結合の切断が裏面で起き、マイクロボイドが生成増殖し、物質が破断する。またこの破断したフラグメントが、物質が元の密度の状態に戻ろうとする性質に起因して、振動しながら 10km/s 程度の速度で飛翔していることがわかった。これは、例えば宇宙ステーションや核融合イーター（ITER）などの内部で起きる破壊の知見につながるということで、評価の高い論文（Sci. Adv. 3, e1602705, 2017.）になった。

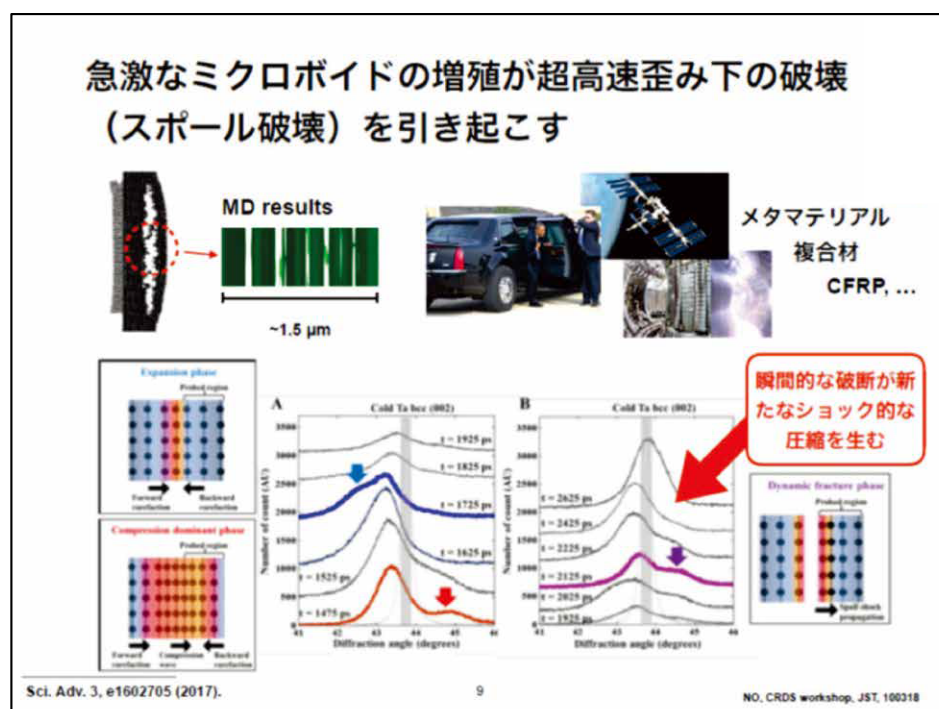


図 3-3-3 超高速歪み下の破壊

物質の内部に十分な高圧を加えると構造変化が起こる。鉄の構造変化で bcc 構造から hcp になるというのは知られているが、それがどういうタイムスケールで起きるかはわかっていなかった。超高速の X 線回折により、これは数ピコ秒で結晶中の滑り面が瞬時に動いて起こることが明らかになった。このように、物質の高速の構造変化に滑り面が寄与していることがわかると、今度はこの滑り面をできるだけ動かさない方向に圧縮してみることが考えられる。実際に、滑りにくい押し方をするると、準安定相である fcc 構造が現れるという成果も出た。さらに、他の bcc 構造の金属でも類似する結果が得られたことから、この熱的に無拡散で速い相転移（無拡散相転移）のメカニズムが普遍性を有する可能性が示されている。このような超高速のプロセスを使用すると、圧力変化のフロントにおいて、全く新しい構造変化、化学反応が起きることがわかってきている。

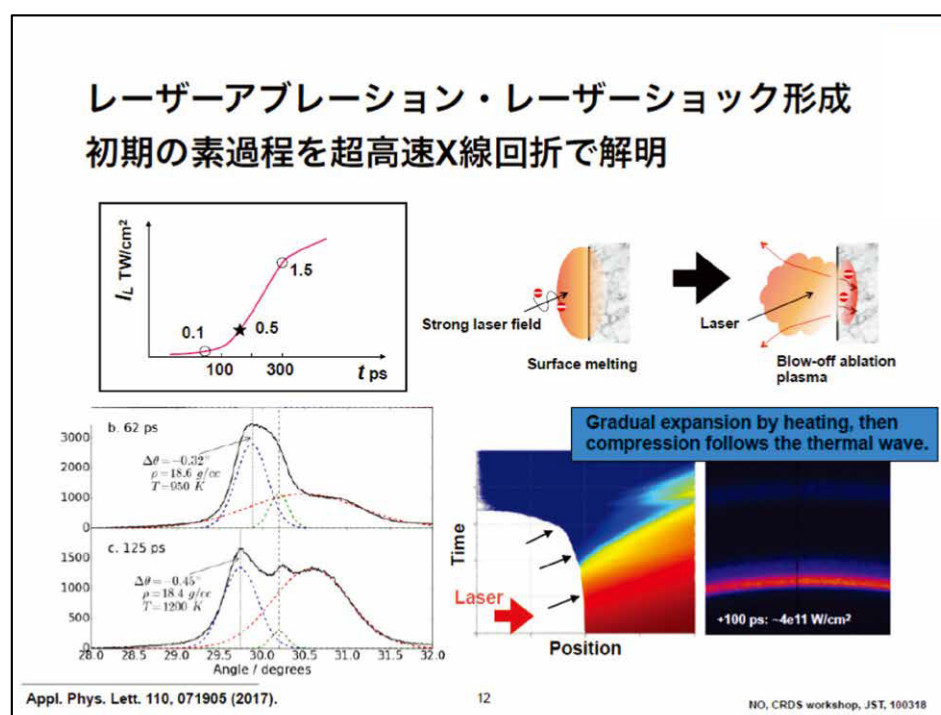


図 3-3-4 レーザーアブレーション・レーザーショック形成初期の素過程の解析

この技術をレーザー加工の分野に応用することを、様々な共同研究者や企業とやり始めている。図 3-3-4 に示すように、比較的低強度の領域では、光が物質に吸収されて電子が揺さぶられ、熱が発生するが、熱が発生したときの XRD パターンがとれており、その後数十 ps のタイムスケールで一気に表面が溶け、アブレーションが起きて大気中に放出される。環境にもよるが、熱で膨張するときの格子が見え、そこから昇華して一気にプラズマ化する。その後、さらに 2 段階のアブレーションが起きて爆発的な膨張をし、内部にショックウェーブが立つプロセスが、XRD のパターンとその解析から見えてくる。このように、レーザーアブレーションは、除去加工で物質の表面をクリーニングしたり、CFRP を切ったりすることに使われるが、このプロセスが格子レベルで可視化できることがわかってきた (Appl. Phys. Lett. 110, 2017.)。

自動車産業においては、CO₂ 削減のために軽量化の方向に向かっており、マルチマテリアル化が進められている。例えば、鉄とアルミを接合したり、CFRP と金属を接着させるときには、表面の前処理をしている。物理的もしくは化学的に接合するとき、表面にナノ構造をつくったりする話があるが、レーザープロセスにおいて格子レベルで何ができているかは全くわかっていない。今後このようなレーザープロセスを推し進めていくためには、サイエンスもエンジニアリングも重要と考えている。

新物質がつかれる可能性もある。これまでになかった全く新しい物質が生まれる瞬間が見えることで、新反応の発見やそれをさらに発展させ、どうやって凍結させるかという研究も今後あると思われる。

また、ミクロンレベルのポリクリスタル（多結晶）を、レーザーの圧力パルスで瞬間的（ピコ秒スケール）にナノポリクリスタル（ナノ結晶）にできることもわかってきた。ナノ化することで高硬度材料や、透明な光学材料ができる可能性があり、セラミックスをやっ

いる研究所と組んでやっている。準安定で非平衡な物質をどうやってつくるかという研究にも繋がっていくと思われる。

レーザー加工や物質材料の破壊のメカニズムという視点では、レーザープロセスの高度理解とレーザー加工のサイバー化につなげていくような研究があると考えている。

凝縮系の物理の世界は、高密度、多体、高温を取り扱う必要があるので、計算での研究は難しい。第一原理計算で超高温や高密度の世界でやろうとしているが、計算に6カ月程度かかるという世界なので、実験がまだ優先的にできる領域だと考えている。ここで述べた手法は、量子力学的アプローチの第一原理計算と直接比較検討な実験データを直接とれるので、この領域に量子力学を拡張していくと思っている。反応の可視化、相転移、変形という過程で理解をすると、物質材料分野の応用展開がある。もちろん惑星形成論や生命起源物質の発生のようなものの生成プロセスなども理解できていると考えられる。

光科学などとの融合で、物質材料分野人材の持続的な育成も重要だと思う。また、ポンププローブでのパワーレーザーの高出力化や、XFELの高度化について、今後考えないといけない。欧米や中国ではこれらが進んでいる。マルチ外場にすることも考える必要がある。高圧と強磁場を同時にかけて物質の振る舞いを見ていく研究もあると思う。さらに、マルチプローブで液体の構造や、原子状態、結合を直接見に行く研究、ダイナミックなTEM観察、材料の分野でのイオン注入や中性子のインタラクションを見ていくことなども、今後期待される展開だと考えている。

【質疑応答】

Q：数千万気圧という圧力が出ていることをどのように測定するのか。

A：結晶構造が見えると格子のサイズがわかり、ボリュームがわかる。それと状態方程式のデータを使って、圧力を推定する。

Q：金属シリコンは圧力を取り去った後も残っているのか。また、その物性も計れているのか。

A：私の手の上に載った試料をはかることができた。今は構造を確定させようとしている。2つパターンが出ており、1つはほぼ確実であるが、もう一つは内部のほうに埋め込まれているようで、相の当たりをつけているところである。

Q：結晶構造が変わったときに、例えば磁性がなくなるなど他の性質も同時にわかるのか。

A：光の反射率が変わることは見ているが、他の性質を一緒にをはかることまではまだ行っていない。つい数年ぐらい前までは高圧研究者にとっては構造が見えるということだけで十分であった。

Q：新しい物質の探索やつくるのに役立つという話があったが、例えば準結晶のようなものを実際に安定にするには、どうすればよいのか。同様な高圧環境をつくってやれば何とかなるものなのか、もう少し違った時間的なスケールなどを入れていく必要があるのか。

A：ここで説明した高度化は、レーザーのパルス波形を自在に変える、波長を選択する、ダブルパルスにするなどが含まれており、これらをやすることで、少し効率よくできるとか、そのようなところに応用ができる可能性があると思う。

- Q：金属シリコンの話で、出てくるときは非平衡状態であり、圧力を取り除いた後では平衡状態にあるわけだが、そこには何か方向性や原理のようなものはあるのか。
- A：熱力学的な平衡のフェーズダイアグラムからすると非平衡であり、準安定である。ダイヤモンドも準安定である。高温・高圧状態から戻るときに時間をかけてしまう（クーリングレートが速くない）と平衡状態に戻ってしまう。フェムト秒からピコ秒あたりのタイムスケールがそのクリティカルなところであり、すっとんと落とすと戻らない。
- Q：APS（American Physical Society）の会議のホットな情報としては何か無かったか。
- A：どっちかと言うと相手にそれを与えた。グラフィイトをつぶしたという話は会場をエキサイトさせていたと思う。APSのプラズマの分科会や、ダイナミックハイプレッシャーの分科会というものがあるが、それではなくて、いわゆる日本の物理学会の春の年会のような大規模なマーチミーティングでは、このような話題のセッションが複数でき上がっている。5件以上前にセッションができていたので、世界的にはかなり注目されている分野と感じている。ここは物理学会であるが、計測の占める役割が大きい。見えなかったものが見えてきたというのが大きなポイントだと思う。

4. 電場・磁場のオペランド計測

4.1 DPC-STEM による局所電場、磁場分布計測

柴田 直哉（東京大学）

DPC-STEM による局所電場、磁場分布計測がどのようにオペランド計測に展開していくか紹介する。

まずは、走査透過型電子顕微鏡法（STEM）を簡単に説明する。この手法は、図 4-1-1 に示すように、非常に細く絞った電子線を試料上で走査し、各点から出てくる透過散乱電子を円環状の検出器で検出して、その強度をモニター上にマップすることで像を形成する手法である。

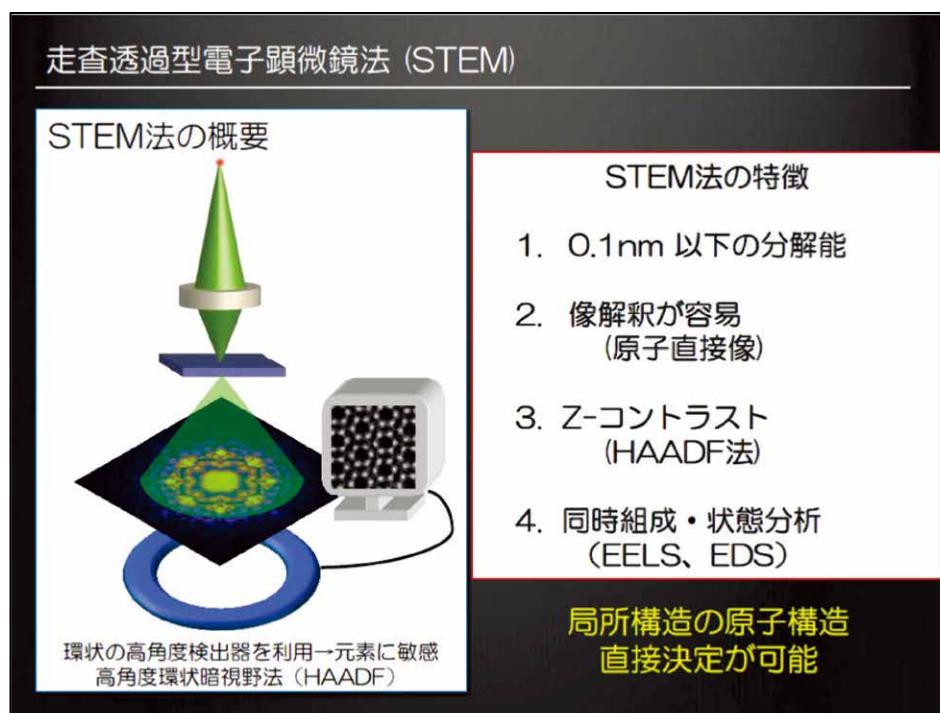


図 4-1-1 走査透過型電子顕微鏡法（STEM）

現在、この電子線自体を 1 オングストローム（Å）以下にまで絞れるため、原子分解能の像が得られる。また、同時に組成や状態分析なども可能であり、特に界面あるいは表面といった局所の原子構造を直接決定できる非常に有力な手法であると言える。現在の世界最高分解能は今年の夏に我々のグループが発表した 40.5 ピコメーター（pm）である。これは今でも破られていない記録であるが、まだ伸びしろが十分にある。波長分解能で言うと 2pm 程度なので、レンズが更に良くなれば分解能はもう少し上がっていくと思われる。

今回紹介したいのは、このように非常に高い空間分解能で観察できる STEM をさらにもう 1 段階発展させる可能性があり、我々が力を入れて研究している微分位相コントラスト法（DPC）である。この方法の概略を図 4-1-2 に示す。今までは材料内部の「もの」を観察していたが、この方法では材料内部の「場」を、高い分解能で観察することができる。

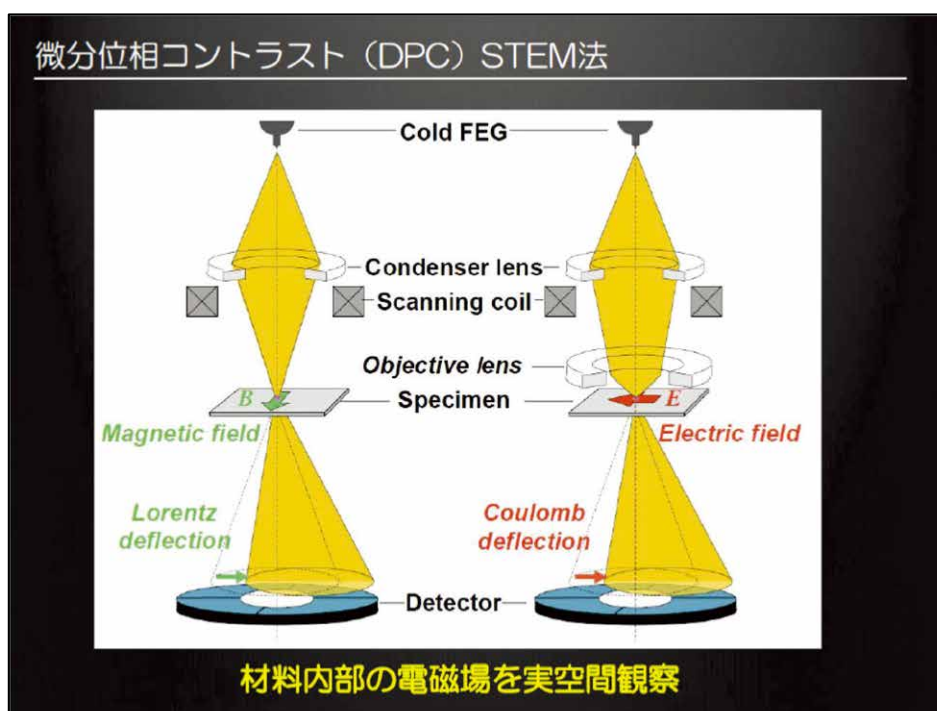


図 4-1-2 微分位相コントラスト（DPC）STEM 法



図 4-1-3 分割型検出器とそれによる原子分解能像

原理は非常にシンプルである。荷電粒子である電子を試料の中に入射させるときに、そこに電場あるいは磁場が存在すると、電子線は相互作用を受けて、非常にわずかではあるがその軌道が変化（偏向）する。通常の円環状検出器ではこの偏向を捉えることができないが、検出面を複数の検出器に分割した分割型検出器、あるいはピクセル型検出器を用いると、このわずかな偏向を捉えることができる。各点での偏向量と偏向方向を検出器信号

から計算すれば、試料上の各ピクセルでどの方向にどの程度の強さの場があるのかを捉えることができる。

この手法に先駆けて、検出面上を 16 分割する分割型検出器を独自に開発している。重要なことは、原子分解能にも対応できる検出器であるということである。図 4-1-3 にこの模式図を示す。右側には 16 枚の原子分解能の像を示しているが、これはこの分割型検出器を使って全く同時に撮った像であり、分割された検出器の番号と像の番号が対応している。例えば、1 番、5 番、9 番、13 番を見ると、全く同じ電子線をスキャンしているのに、検出の仕方によって得られる原子分解能像が全く違って見えているのがわかる。逆に言えば、どのように電子線を検出するかによって、この像の中に含まれる材料情報は変化する。このような分割型検出器をうまく使うことができれば、我々が知りたい材料情報を的確に抽出できる可能性がある。現在、このような分割型検出器を用いて上述の DPC 法の開発を行っている。

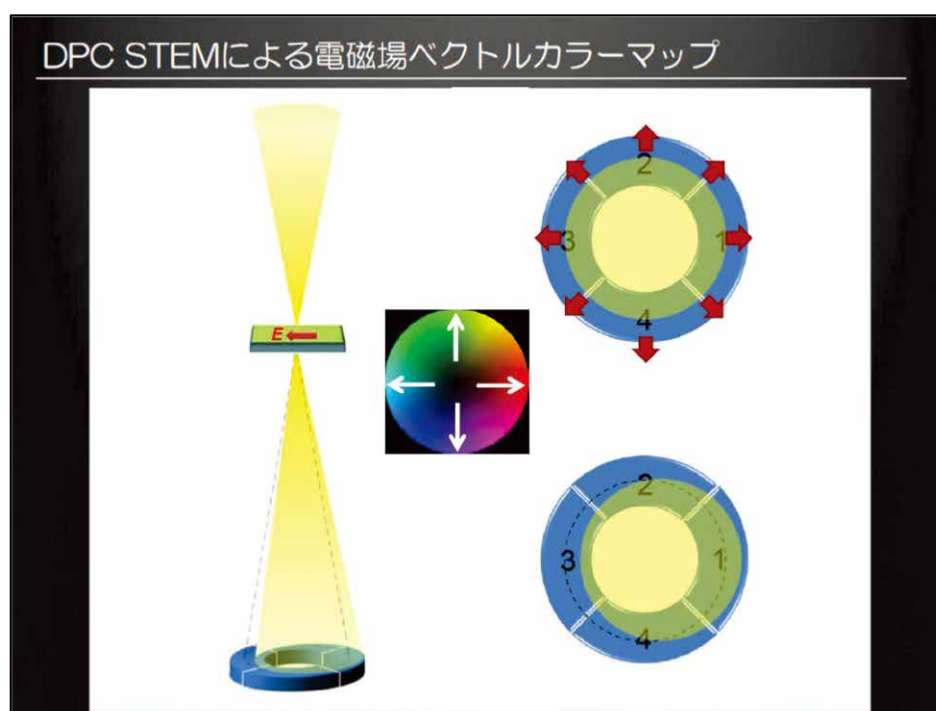


図 4-1-4 DPC STEM による電磁場ベクトルカラーマップ

電磁場の可視化について簡単に説明する。図 4-1-4 に示すように、電子線が電場の中に入ると少し電子線がシフトし、1 番から 4 番の検出器の検出シグナルにアンバランスが生ずる。これをコンピューターで高速に計算して、どちらの方向にどれだけシフトしたかをカラー表示することで、電場や磁場を実空間で可視化することができる。我々はこのようなシステムを構築した。

今まで観察できなかった構造に応用するということで、まず半導体の pn 接合（1 μ m 程度の領域）を観察した。pn 接合は単結晶の中にある電気的な界面であり、通常の環状検出器を用いた STEM 法ではこのような界面を観察することはできない。しかし、DPC 法を使って「場」として見ると、明確に pn 界面が存在することを観察できた。これは、pn 接合界面にはいわゆる内蔵電場が生じているためであり、この方法を使って観察すると一

目瞭然に pn 接合の場所がわかる。また、見えている界面の幅を測定すれば、空乏層幅がどの程度なのかもわかる。



図 4-1-5 原子分解能 DPC による原子内部電場の直接観察

さらに DPC 法を原子分解能化する試みを行っており、 $0.5 \text{ \AA}$ 以下のプローブを使うことで、図 4-1-5 に示すような原子の中の「場」が直接観察できるようになってきた。左側は通常の円環状の検出器で見たチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) の原子像であり、原子位置が明るく見えるだけである。これを DPC 法で「場」として見ると、右側に示ようになる。右上のカラーホイールが電場方向とカラー表示の対応を示しているが、各原子位置には回転するカラーコントラストが出ていたのがわかる。これを拡大したのが中央の図であり、原子の中心から放射状に電場が湧き出している様子が実空間で観察できている。この「場」は何であるか。極簡単な描像としては、原子はプラスの電荷を持った原子核が中心に有り、その周りを電子雲が取り巻いている。つまり、この原子核から電子雲に放射状に発生している電場を実空間で見ることに対応しており、今の電子顕微鏡はこのようなレベルにまで達している。

原子電場のライブ観察（動画）もできるようになってきている。最近ではコンピューターが非常に速くなっているので、原子内部電場の動画観察は通常の環状検出像を得るのと何ら変わらないスピードでできる。このように、早いスキャンで「場」を見ることで、オペランド計測などに展開していきたいと考えている。

電場が定量的に見えるようになると、電荷密度分布も同時にわかるので、全電荷密度分布像をつくることができる。ガリウムナイトライド (GaN) の測定例では、Ga 位置と N の位置に明るいコントラストが出ており、そこにプラスの電荷を持った原子核があることを示している。また、電荷密度像をよく見ると、プラスの電荷によるコントラストの裾のあたりにマイナスの電荷の情報が出ています。シミュレーションもしているが、恐らく電子

雲を実空間で捉えつつあるのではないかと考えている。

このような方法を使って原子の中を観察できるようになると、さらに装置性能を上げる必要はあるが、原子の中の情報や原子と原子の間の結合の情報などを実空間で観察できるようになると考えている。

この方法は磁性体の観察にも非常に有効である。磁性体を通常の環状暗視野（ADF）法で見ると粒界や転位の情報を与えてくれるが、磁区構造の情報はわからない。一方、DPC STEMでは、材料の中に非常に複雑な磁区構造が形成されていることも明確に観察することができる。最近では磁気スキルミオンの観察にDPC法を応用しており、スキルミオン1個の中の磁場を観察した結果を世界で初めて報告している。

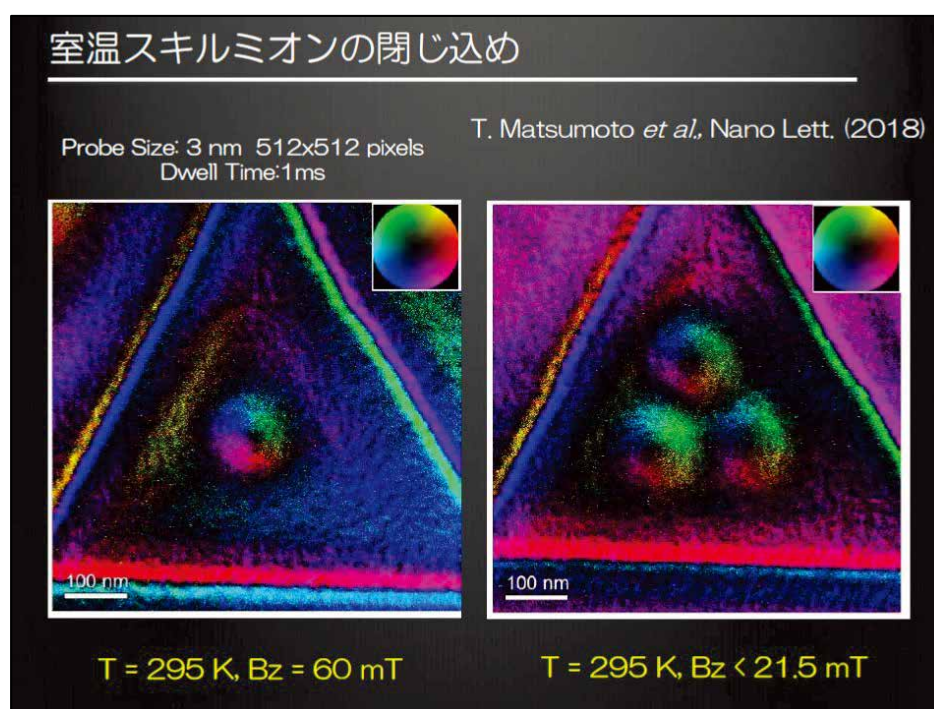


図 4-1-6 室温スキルミオンの閉じ込め

このような観察ができるようになり、もう一步進んでスキルミオンを制御することに取り組んでいる。図 4-1-6 は電子線で表面に三角形の傷をつくり、1 個のスキルミオンをこの中に閉じ込めた結果である。スキルミオンの形成には垂直磁場をかけておく必要があり、この場合には 60mT をかけている。この磁場を少し下げると、おもしろいことにスキルミオンは3個になる。これは再現性があるため、これをビットにしてメモリとすることもできるのではないかと考えている。磁場を変えて、どのように状態が変わっていくかを動画にしているが、このようなことがもっと高速にできれば、オペランド計測という意味でも非常に面白い。

私は原子分解能が好きなので、磁性材料も是非原子分解能観察したいと考えているが、残念ながら通常の電子顕微鏡では無理である。その理由は、電子顕微鏡のレンズは磁界レンズを使っているため、原子の世界を拡大して観察しようとするれば、3 T 程度の強磁場を

電子線のレンズとしなければならない。このため、通常は試料を対物レンズの中に入れて、試料が強磁場にさらされる状況下で観察せざるを得ない。そのため、スキルミオンなどの磁性材料を観察するときは、この対物レンズを完全に切り、遠くにある全く別のレンズでビームを絞っている。しかし、安定性と分解能が非常に悪くなり、2nm程度の分解能にしかならなかった。今はそれが解決されてきている。JSTの先端計測プロジェクトで、全く新しい対物レンズを開発し、それを最新の収差補正器と組み合わせることで、試料上が0.3mT以下（通常の対物レンズの1万分の1以下の磁場）で、原子分解能像が得られるところまできている。このような原子分解能無磁場電子顕微鏡を使ってオペランド計測を行うと、これまでに出来なかった磁性材料の様々な観察が可能になり、おもしろいと思う。

最後に、オペランド計測について触れる。このSTEM法には様々なオペランド計測対応のホルダーが欧米のベンチャーを中心に開発されている。例えば、電圧印加、応力印加、液体観察、加熱／冷却などがある。このため、超高分解能の観察と外的な刺激や外場を組み合わせる観察することが可能になってきている。例えば、窒化アルミ中のセリウム原子が局所的に拡散している様子を捉えたり、イオン液体中の金単原子を観察したりすることが現実になりつつある。このため、オペランド計測と今回紹介したDPC法を高度に融合できれば、これまで不可能であった様々な物質・材料現象の観察が可能になると期待している。

例えば、DPC法でpn接合に正バイアスを印加して観察することで、空乏層幅が狭まり、電場が弱まり、ポテンシャルが下がるといった様子や、逆バイアスをかけてポテンシャルが上がるといった様子が、電子顕微鏡の中で直接観測できるようになってきている。

このように、DPC法とオペランド計測の融合は非常に有力な手法になると思う。ただし、まだ開発が足りていないところも多々あるので、これらをきっちりと開発していく必要があると考えている。

以上をまとめる。DPC-STEM法は材料デバイス内部の電磁場を実空間で直接観察することができる手法である。しかも、原子の中の「場」まで観察することができるようになってきている。また、原子分解能で完全無磁場な状態で原子の世界を観察することができるようになってきた。現在は様々な特殊ホルダーが開発されているので、これらを融合していくと、この手法は材料、デバイス開発分野の強力なナノ計測手法になると考えている。

【質疑応答】

Q：特殊ホルダーに関して質問だが、何がブレークスルーになって特殊ホルダーが増えてきたと考えているのか。

A：1つはMEMSチップの上に試料を置くというやり方である。欧米のベンチャーはこれを推し進めており、これによってかなり狭い領域にその場観察に必要なものをつくり込めるようになってきた。これが流行ってきている要因だと思う。日本のメーカーも持つべき技術と思うので、日本の中でも開発はしていくべきであろう。

Q：室温で見られていたスキルミオンの内部の磁場の値はどのように決定したのか。

A：この定量的な値は出していない。試料の厚さがしっかり見積もれば、奥行きに平均的に存在するという仮定を用い定量的な値を出すことはできる。

Q：スキルミオンの磁場を観測しているときは、対物レンズは使用したままになっているのか。

A：対物レンズは切っている。切っていても残留磁場があるので実は 21.5mT 以下には落とせない。説明した無磁場電子顕微鏡をつくっている一つの理由はそこにある。無磁場電子顕微鏡は対物レンズの内部を無磁場に出来る技術だが、逆に任意の磁場を印加することも可能な設計にしてある。これを利用して、磁場をどんどん下げたっていったり、逆向きに印加したら何が起こるか、これから調べたい。

Q：電磁場を見る方法としてホログラフィーがあるが、これに対する優劣はどのように総括されるのか。

A：非常に重要なポイントである。ホログラフィーも同じようなことができる手法であり、電子線の位相変化を捉えている。DPC の利点は STEM 装置が世の中に広く普及しており、分割型検出器、あるいはピクセル型検出器を付けるだけで同種の観察ができるので、使い勝手が非常に良いということである。また、STEM の場合は構造の情報を反映する ADF 像と DPC 像の両方撮ることができるが、ホログラフィーは片方だけである。欠陥や界面のような構造的な乱れによって「場」がどう変わっているか理解しようと思うと、両方の情報が同時に撮れるのは大きなメリットであると思う。さらに、ホログラフィーは特殊な電子顕微鏡を利用する必要があり、分析機能を有していない。STEM は X 線分析や EELS 分光などの分析もでき、非常に多角的な分析ができる。

Q：開発の方向性として、研究者と企業、ユーザーがタッグを組んでやっていくことは非常に重要であるが、その先を考えたときに磁界レンズや、半導体のカメラがついてこないといけないなど、今後の展望やハードルについての見解を教えてください。

A：例えば、分割検出器として 16 分割を紹介したが、定量性などを追及するためには、ピクセル型カメラのようなものが一番理想的である。ところが、一番速いカメラは日本に無く、たとえ一番速いものを使っても、これほどのスピードは出ない。現状、おそらく分割型検出器とピクセル型検出器では 100 倍以上のスピードの違いがある。よって、ピクセル型検出器を用いてオペランド DPC 観察をしようと思うと、ピクセル型検出器のスピードを 100 倍程度向上させなければならないだろう。このように、非常に難しい開発のハードルがある。このため、我々はフォトマルを使った非常に速い分割型検出器で先鞭をつけようと思っている。もし、ピクセル検出器が追いついてくると、非常に有効になる気がする。

Q：その辺の開発は計測メーカーではなく、電機メーカーではないか。

A：そうだと思う。このような研究を理解してもらい、タッグを組むことが非常に重要になると思う。我々が何をやりたいかをわかってもらわないと、なかなか難しいところもある。一部では、放射光の世界から速いカメラも出てきているが、電子顕微鏡に特化してやってみると、また違った世界が開けるとも思っているので、電機メーカーと組むことも非常に重要と思う。今後の展望やハードルについて、もう少し付け加えたい。本体性能を上げていって、分解能が $0.5 \text{ \AA}$ になったと言っているが、試料によっては低加速で様々な評価をしたいものも多い。しかし、今はユニバーサルに対応でき

る電子顕微鏡というものはなく、収差補正技術などをさらに高めない、次のステップに行きにくい。このように、非常に重要な開発要素がまだ多くある。究極的には界面などでの電荷の移動や、結合がどのように形成されるかを直接観察できるような顕微鏡にしたい。まだ越えなければならない山は多いが、可能性はあると思っている。

4.2 スピンの超高速ダイナミクスの放射光による観測

和達 大樹（東京大学）

SPring-8 のビームライン BL07LSU で主に活動しており、そこでの磁性体の研究についてご紹介する。柏にオフィスを持っているが、ほとんどの研究は軌道放射物性研究室がある SPring-8 と一部 SACLA を使っている。

最近進めている研究の流れや目標をまず示す。図 4-2-1 に研究の目的を示す。基本的には磁石の磁化の向きを変える（スピンを変える）のをレーザーで行うことを考えている。普通は磁場をかけることでスピンの向きを変えたり、接触して何か反応させて変えたり、電場を使うこともあると思うが、今回は光を当ててスピンが反転する現象などを観測したいと思っている。ここでは、Pump-probe 測定を用いて X 線の時間構造を使った観測を行っている。図 4-2-1 の右側に示すように、磁性薄膜材料に波長 800nm のチタンサファイア・レーザーなどを当て、その後に X 線のパルス当てて反射した X 線を観測する。3d 系のスピンの場合は軟 X 線、格子は硬 X 線で観測できる。5d 系は硬 X 線で両方が見られる。このようなダイナミクスを観測して、この現象のメカニズム解明などを行っている。

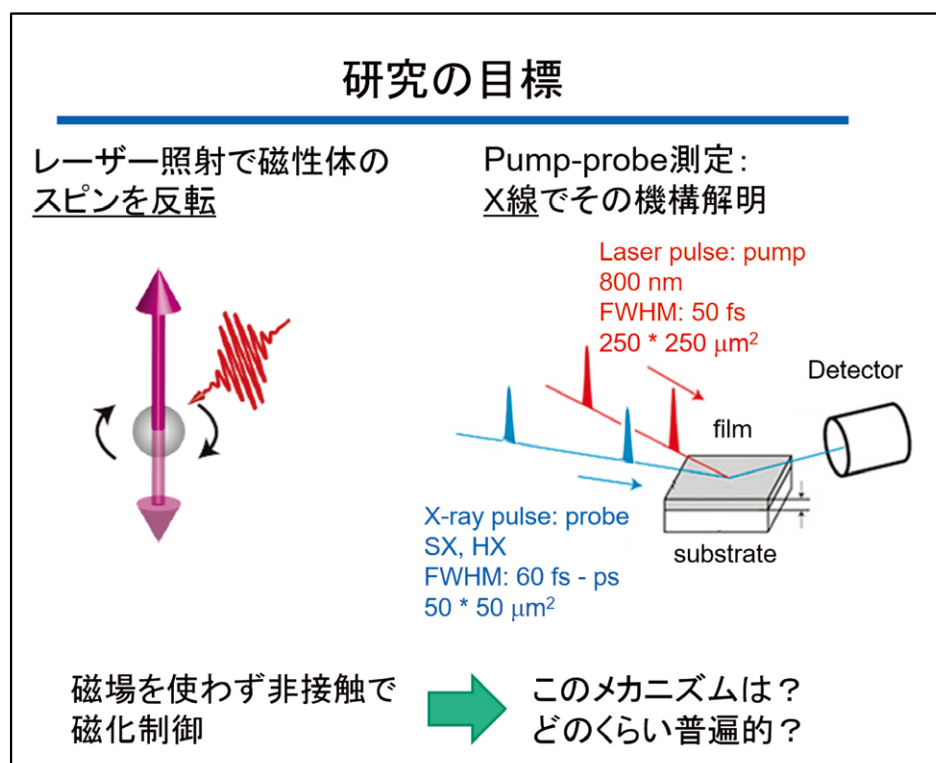


図 4-2-1 研究の目標

まず、磁性体への X 線でのアプローチについて図 4-2-2 で説明する。基本的に磁性体は X 線で見ることができる。強磁性でスピンの向きが揃っている状態では、波数は $Q=0$ になるが、らせん磁性などでは $Q>0$ となり、磁性体はほぼこの 2 つに分けられる。これに対して、XMCD（X 線磁気円二色性）という手法で、円偏光を当てその吸収の差を偏光で差を見ることを行くと、サンプルの強磁性成分が見える。現実的には、磁場の向きを変えて測定するが、偏光を変えても同じことになる。

ノンゼロの Q ($Q>0$) に対しては、例えば放射光の X 線による共鳴 X 線散乱（軟 X 線ならば、共鳴軟 X 線散乱）を行い、反射した X 線（回折した X 線）を見る。この入射 X 線の q と反射 X 線 q' の差 Q で結晶方向の磁気を観測することができる。

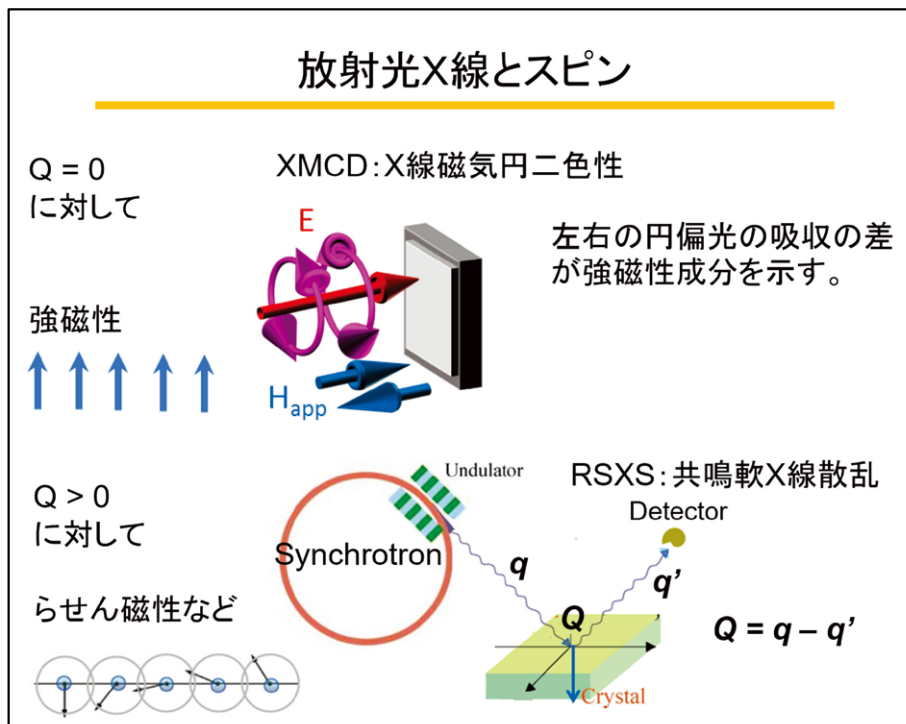


図 4-2-2 放射光 X 線とスピン

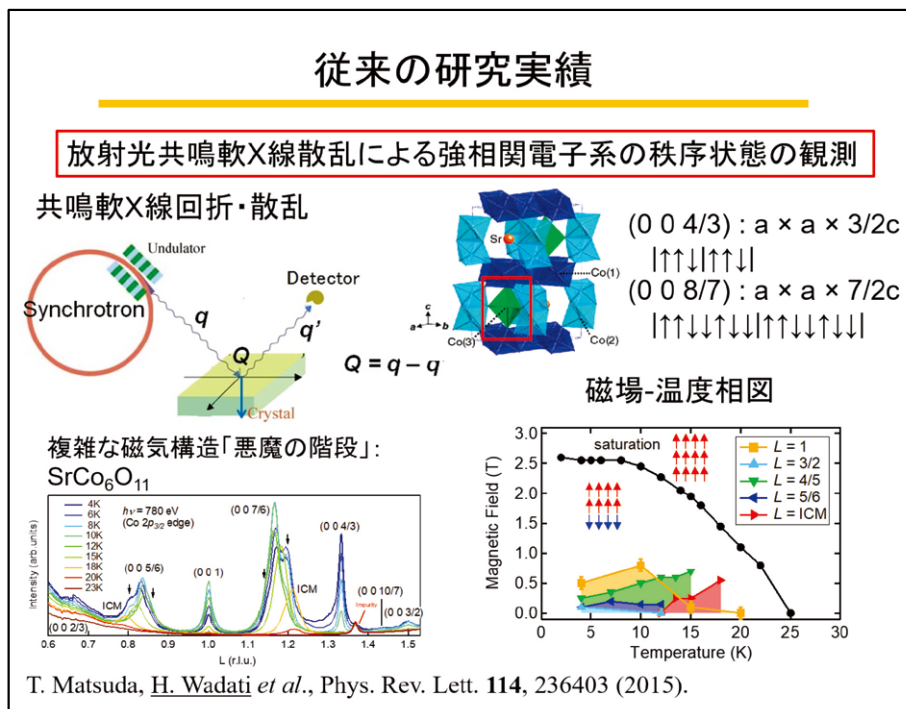


図 4-2-3 従来の研究実績

この手法に関連して、図 4-2-3 に示す放射光共鳴軟 X 線散乱による強相関電子系の秩序状態の観測という私の従来の研究実績を 1 つ紹介しておく。この研究は共鳴軟 X 線散乱

により Q 方向の秩序を探すというものである。典型的な例としては、2015 年にコバルトの層状酸化物 ($\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$) の磁気構造を詳細に決定したことがある。 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ という物質は、悪魔の階段と呼ばれる複雑な磁気構造があるが、それが非常に多くの磁気周期が同じ温度で共存しているという状態であることを初めて明らかにした。これはノンゼロの Q ということ、磁気周期があるが、アップアップダウン構造に 5 倍、6 倍、7 倍などの長い周期が全て見られることを明らかにした。また、磁場－温度相図の決定にも成功した。このころまでは低温にして磁場をかけていたが、磁石の研究にしてからは室温で磁場もそれほど強くなく実環境に近く、オペランド計測という形で行っている。

Pump-probe 測定と時間構造に関して簡単に紹介しておく。この測定では時間分解能が問題になる。実験室のチタンサファイア・レーザーは、数十 fs 程度と十分に短い、典型的なシンクロトロン放射光では、電子が一周するのに μs 程度かかり、バンチ間が ns 程度の場合にはバンチ幅が数十 ps になる。X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いると fs 領域にできるため、ここで放射光との使い分けが行われている。

レーザーによるスピン操作については、図 4-2-4 に示す 10 年ぐらい前の論文 (C-H. Lambert et al., Science 345, 1337, 2014) に最初に出ており、この中でフェリ磁性合金 GdFeCo にレーザーを当ててスピンを反転させたことが報告されている。レーザーの偏光に依存して磁化反転が起こることをファラデー顕微鏡の像の変化として観測している。この現象は、フェリ磁性体だけの現象と思われてきた時代もあったが、強磁性体のコバルトプラチナの多層膜でも見られるようになり、2 つ以上の磁性元素を含む系で見られることがわかった。放射光を使うと元素別にスピンの見えるので、まさに放射光の時間分解 XMCD で解決できる問題と考えており、最近取り組んでいる。

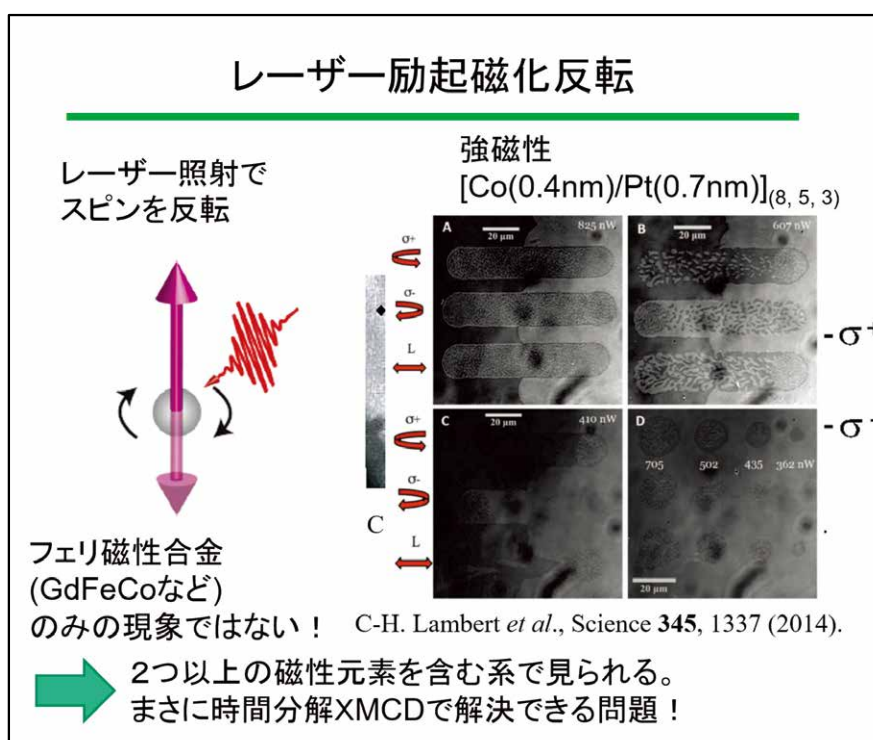


図 4-2-4 レーザー励起磁化反転

我々はレーザーによる予備測定をまず行い、その後に SPring-8 や SACLA で Pump-probe 測定を行うことにしている。磁化反転はカー顕微鏡像で観測する。磁区づくり分けは数百 mT で可能であり、強い磁石を持ってくればできる。磁区づくり分けておいて、そこに円偏光のレーザーを当てる予備測定を行っており、プラチナコバルトの薄膜については実際にレーザーの円偏光の依存性が見られている。今後、このような試料に対して、Pump-probe 測定でダイナミクスを解明しようと考えている。元素別のダイナミクスがわかれば、この現象を白金のような貴重な金属を用いなくて実現したい。

SPring-8 での時間分解測定の実状について紹介する。我々は東大物性研ビームライン BL07LSU に常駐しており、真空チャンバー内で軟 X 線の分光・回折測定を行っている。真空チャンバーを放射光のビームラインにつないでいる。レーザーに関しては、ビームラインと同じ上流側にもともと松田研究室の時間分解光電子分光用のレーザーがあったので、それを導入している。反射率や回折散乱測定には検出器として MCP（マルチチャンネルプレート）、APD（アバランシェフォトダイオード）を使うことにしている。例えば、吸収分光 MCD では MCP をサンプルに近づけ、出てくる光電子あるいは蛍光を測定する。

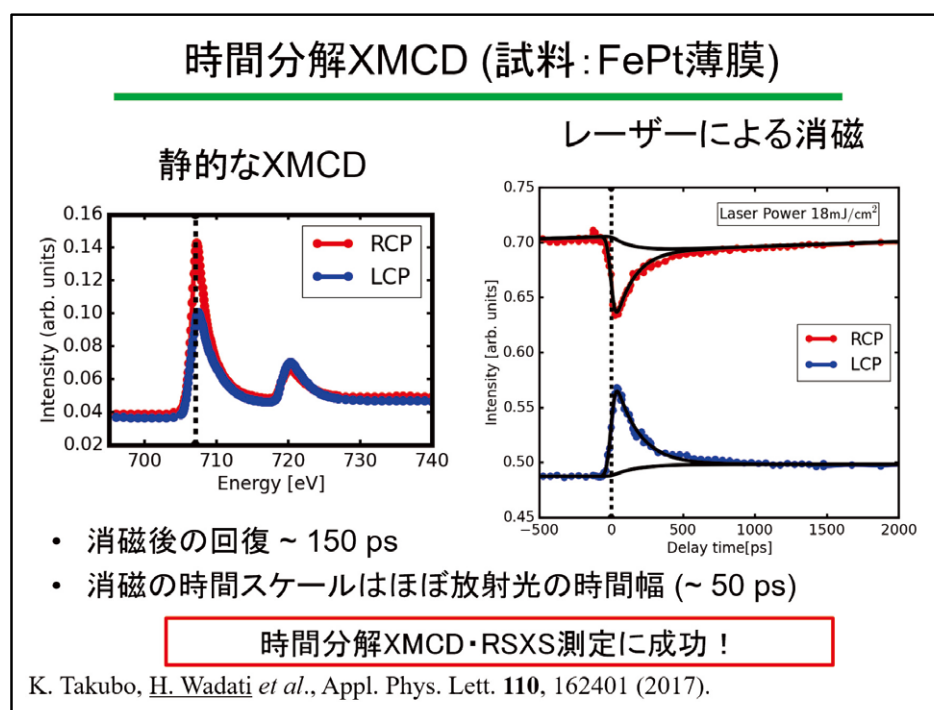


図 4-2-5 時間分解 XMCD の測定例

図 4-2-5 に昨年に論文に出した鉄プラチナ (FePt) 薄膜の時間分解 XMCD の測定例を示す。この膜は垂直方向に磁化しやすいので、下に永久磁石を張って磁化は室温でおこなっている。時間分解測定をする前に、左側の図に示す静的な MCD を測定した。707eV あたりの MCD が一番大きくなっているが、これは鉄の 2p-3d 吸収端である。磁場の向きは固定しており、円偏光の回転方向を変えて測定している。時間分解測定は、円偏光の吸収の差が大きい 707eV にエネルギーを固定し、そこでレーザーを当てて行った。右回転と左回転の円偏光による吸収の差が XMCD であり、サンプルの鉄の磁化を示してい

る。右の図に示すように、レーザーを当てると、最初は強度が下がってまた回復する様子が見えている。回復の時間幅は 150ps 程度である。この消磁の時間スケールは放射光の幅（～ 50ps）程度になっているため、放射光ではスピンのダイナミクスは完全には見えず、XFEL がどうしても必要になる。

このような時間分解 XMCD の例は少ないが、ドイツはかなり進んでおり、2011 年に GdFeCo の時間分解 XMCD を元素別に見ている (I. Radu et al., Nature 472, 205, 2011)。ここでは、この物質の磁化反転のメカニズムはガドリニウム (Gd) と鉄 (Fe) の消磁の時間スケールが違うことによると説明している。この論文は時間分解 XMCD の重要性を伝えたものと言えるが、それとともに放射光で 1 ps 以下のダイナミクスも見ていることでも注目される。レーザースライシングという方法で電子バンチをスライスすることにより、強度は大分落ちるが、1 ps を実現している。

我々は SACLA を使ってプラチナのダイナミクス観測を行った。鉄は軟 X 線でしか見えないが、プラチナは吸収端 2p が硬 X 線なので、硬 X 線ビームラインを使った。

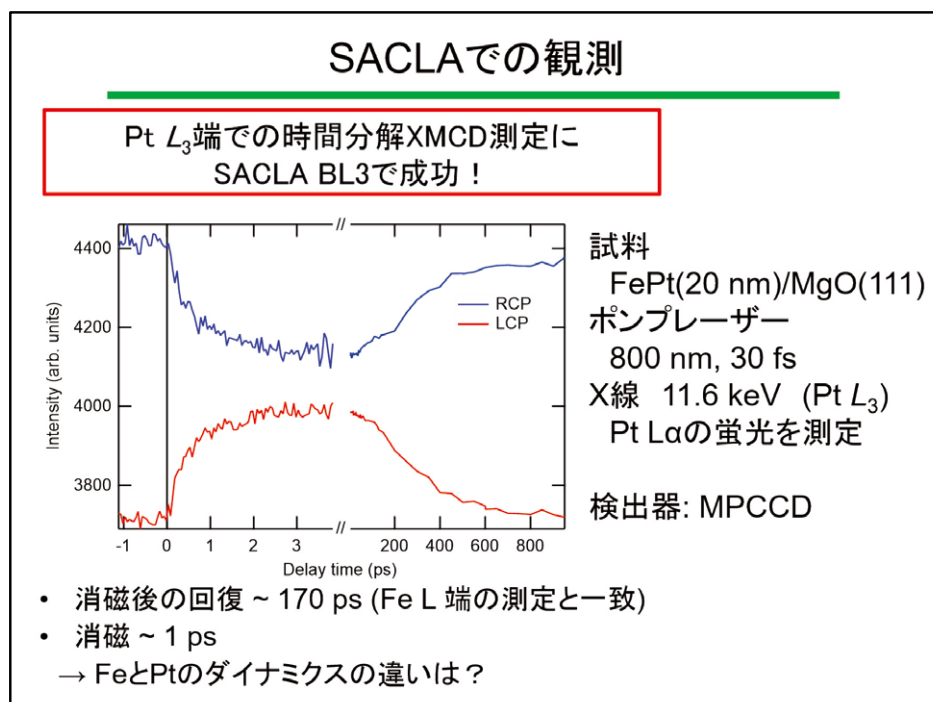


図 4-2-6 SACLA での観測

図 4-2-6 に SACLA での結果を示す。これは図 4-2-5 で示した試料と同じものであり、プラチナの L 端での時間分解 XMCD である。こちらの測定でもレーザーを当てると強度が下がり、しばらくしてまた回復する様子が見えている。消磁後の回復時間は 170ps と鉄 L 端での結果 (150ps) と一致している。重要なのは、最初の消磁領域の時間スケールである。ここでは 1ps 程度であるが、この値が鉄と違っているのかどうか興味がある。鉄の測定して結論を出したいと思うが、残念ながら SACLA のビームラインが鉄の L 端をカバーしていないので、測定できない。

海外と比べてみたときに、今後のこの領域の研究に必要な事柄を以下に示す。

- ・ SACLA での円偏光軟 X 線ビームライン：Fe, Co L 端
コバルトの L 端をカバーできる。LCLS（米国）が先行。
- ・ 硬軟 X 線併用ビームライン：Pt L 端と Fe, Co L 端
プラチナも鉄もカバーできる。Diamond Light Source（イギリス）などで可。
- ・ 放射光 X 線におけるレーザースライシング
放射光でも 1 ps を出す手段。BESSY II（ドイツ）が先行。
- ・ 実験室における高次高調波での時間分解 MCD
レーザを使った高次高調波で時間分解 MCD を行う。ドイツ、イギリスが先行。

その他に試料の専門家、レーザでの予備測定などが絶対に必要と思われるが、これらは個人だけでは解決しない問題である。

以上をまとめる。スピンの超高速ダイナミクス、放射光や XFEL で観測した例を紹介した。大きな目標はレーザ励磁化反転の解明にある。これまでのところは、鉄プラチナ薄膜の鉄とプラチナのダイナミクスを別々に観測するところまで進んできている。時間分解 XMCD の手法としては大分確立したと思っている。1 ps 以下で鉄を測定できる軟 X 線や硬軟 X 線の併用、実験室での高次高調波などが必要ではあるが、放射光、レーザ、磁性薄膜作製のグループなどと協力していくと研究がさらに進むと思う。

【質疑応答】

Q：高次高調波のレーザの話がでていたが、まだ鉄を調べるまではしていないの。

A：レーザの高次高調波で、すでに 100eV 以下は出ていると思う。60eV ぐらいに鉄もコバルトもあるので、もうできている。技術的には日本でもできると思う。特に、放射光施設の側にあると良いと思っている。

Q：軟 X 線の需要というのは結構高いのか。

A：磁性体に関しては、軟 X 線の需要は非常に高い。一番身近な元素で強磁性の鉄とコバルトは L 端が軟 X 線領域の 600eV にある。SACLA で残念ながら 100eV 以下と 2 ~ 3keV 以上である。軟 X 線領域が出ることを期待している。日本では軟 X 線で 1 ps が出るところはないので、LCLS や BESSY に行かなくてはならない。ただし、LCLS は課題を通すのが非常に大変であり、まだ通ったことがない。一方、BESSY II は放射光なのでもう少し緩く、年に 1 ~ 2 回はマシンタイムが取れるので、夏休みなどを利用して行っている。

Q：今回のテーマであるオペランド計測は、例えばデバイス応用を考えた場合に、どのような応用先があるのか。例えば、MRAM では実際のデバイスで磁化反転の挙動を見たりすることが考えられる。また、熱アシスト記録など、ダイナミクスが重要なデバイスがあると思うが、このような応用先はないのか。

A：私のところはまだ直結していないが、考えなければいけない方向と思っている。レーザを当てると 1 ps ぐらいで磁化が変わるが、磁場では μs 、 ns のオーダーでありこのようは時間スケールでは変わらないと思う。より高速なものを目指す場合には、

光で制御することを当然視野に入れなければいけないと思っている。

Q：反強磁性をデバイスに使おうという動きが世界である。その理由は、強磁性は時定数が長く動作周波数は GHz と遅いのに対し、反強磁性はフェムト秒と応答が非常に早く超高速の様々な新しいデバイスが考えられる。光磁気現象も見える。Pump-probe 測定から様々な情報が出てくるとうれしい。時間分解能は何で決まり、どの程度なのか。また、空間分解能はどの程度なのか。

A：MCD は強磁性の手法であるが、反強磁性の手法としては共鳴散乱がある。らせん磁性や反強磁性に対しては、軟 X 線に限ると波長と周期の制限があるが、硬 X 線まで使えばできるので、全ての磁性体の光の応答は見える。このセットアップでは時間分解能は X 線の幅で決まる。放射光では 50ps、XFEL だと 50fs 程度になる。空間分解能については、単純にビームを絞るだけでは 1 μm 程度しか出ないが、コヒーレント散乱などと組み合わせると数十 nm が可能で、そこを目指している。

Q：最後のところで、この研究に欲しいものが示されたが、この領域の大きな流れ、潮流はどこかにあるのか。例えば、技術の大きな変曲点のようなものが出つつあるとか。これから出そうとしている、出すべきではないか、日本はどうすべきなのか、といった見解を伺いたい。

A：流れとしては、放射光とレーザーが統一されつつある。その原因には、超高速の世界を見なければいけないという要求や、X 線自由電子レーザーが出てきたということもある。レーザーや放射光のグループが一体となって、スピンドYNAMIX に取り組むということが、自然にドイツとかイギリスのほうでできているように感じている。日本の課題としては、例えば SPring-8 や PF（フォトンファクトリー）の側に高次高調波のグループがないことなどがある。

5. 総合討論

本ワークショップにおける総合討論では、趣旨説明および話題提供1～3において共有された各研究開発動向を踏まえ、1) 計測分析技術全体を俯瞰してのオペランド計測の役割、2) オペランド計測により今後解明が期待される現象とその実現に必要な技術要素、3) 政策、制度面の課題、を論点として、今後の計測技術の方向性について議論を行った。以下、議論の内容について、オペランド計測の定義、オペランド計測の役割、オペランド計測によって期待されるサイエンスの展開、オペランド計測におけるデータ科学・AIの活用、計測機器の使用と作製、人材育成、に整理してまとめる。

■オペランド計測の定義

- ・広義には *in situ* と同じ定義となるが、狭義には時間変化、動作環境、その場、の3要素がそろふことが必要である。
- ・物質系が非常に複雑な、固体と液体とプラズマが混じるような状態で実環境下の理解につながるような基礎研究についてもオペランド研究と言ってもよい。
- ・オペランド計測には、装置の高度化と試料環境の極限化の2つの方向性がある。共通の切り口は時間分割であり、時間的にどう変化しているかをとらえることが重要である。装置の高度化の観点では時分割の時間を短くすることが必要であり、試料環境の極限化の観点では動的な場で何が起きているかをとらえることが不可欠である。何らかの外的な変化に対して時間変化を追うものは、オペランドといえる。
- ・ものが動いて機能を発揮している状態で、その現象や機能の原因を捉えることがオペランドである。本当に見たいところを見るには、計測装置の高度化で時間分解能を上げ、環境を整えることが必要である。

■オペランド計測の役割

- ・何を対象にオペランド計測をやる意義があるか、どこにブレークスルーがあるかを見きわめて目標設定をすることが必要である。
- ・電子顕微鏡は真空環境であり、試料サイズが限られるなどかなり環境が制限され、本当に動作しているものを完全に再現できる環境ではない。現実的には、どれだけモデル化してシンプルにできるかが問題となる。
- ・オペランドでは空間は非常に重要であり、空間分解能と時間分解能の兼ね合いが重要である。時間分解能と空間分解能を両立させるためには、幾つか時間分解能が高い測定と、空間分解能が高い測定を組み合わせることが必要である。できるだけ実環境に近いところで実現できると、非常に有用なツールになる。ただし、同じものをいろいろな手法で見る同時計測は非常に難しい。
- ・オペランドだけで何かわかろうとすることにはかなり無理がある。計測方法と対象物が必ずしも一致しているものばかりではないため、スタティックあるいはモデル系をきちんとやる視点を持たないと、オペランドだけでは進まない。
- ・電子顕微鏡を使って、オペランドで動作環境そのまま見るというのは無理がある。しかし、生物の分野では CLEM (Correlative Light and Electron Microscopy) という概念

があり、光学顕微鏡を使ってライブイメージングをとっておき、その中の特徴的なところを電子顕微鏡でつないで見ている。

- ・触媒の世界では、XASF 計測に対する一番の脅威は顕微鏡であり、原子の距離が見えるとなると XAFS は要らないと言われそうなところまで来ている。XAFS が唯一頑張れるのは、実際に使っている触媒そのものを解析していくところ、あるいは実環境で解析していくところである。
- ・オペランド計測では、見てきたようなことが言えるようになる。
- ・オペランドは、機能、構造、デバイスに対して、今までスタティックなものだけを見ていたところから大きく一歩踏み出そうという試みである。
- ・現実の系は複雑系であり、オペランドは現実の複雑系へ踏み込んでいく大きなストライドであり、それに伴って新しい装置が必要になる。
- ・構造と機能の相関を結びつけるところが非常に重要な視点であり、in situ の計測からでは得られない新たな説明変数を与える役割を持っている。
- ・日本は in situ も含めてオペランドは得意な分野で、今でも最先端にある分野もあるが、諸外国に遅れを取っている分野も出てきている。実際のデバイスやマクロな話からミクロ、ナノ領域に至る全て再現性をもってユーザーのソリューションを出していくのがオペランドであり、そこで戦っていないといけない。

■オペランド計測によって期待されるサイエンスの展開

- ・実際の構造材料は階層構造になっており、原子レベルでわかれば機械的特性がわかるわけではない。例えば高分子も1つの物質ではなくフィラーなどが混ざって特性を発揮しているため、狭いところだけを見ていてもわからないし、広いところを見ただけでもわからず、階層構造、マルチスケールという目で見ないと本質がわからない。
- ・実動環境（例えば高温で使える耐熱合金なら高温下）で、どのようなクリープ特性があるかがわからないとこの材料を使っているのか、どのくらいの寿命があるのか答えられない。また、非常にきれいな結晶面を出してそこに薄膜をつけ、そこでどんな反応が起きているか知ることでも大事で、そのような積み上げがないと産業界が求めているところまで行き着かない。
- ・ボトムアップ型の研究と、実際に使われている材料をもっとよくしたいというニーズとをうまく結びつけることがこれからの計測技術には求められる。
- ・オペランド計測、動的環境下での計測は、機械工学ではずっと行われてきたが、オペランド分析というと機械工学では非常に弱いところがある。機械工学は連続体力学であって、原子・分子論的なところにベースを置いているオペランド分析とは遠いところにある。一方、界面の問題や、材料の力学的なキャラクタリゼーションが原子論的にどういいうところから来ているのかなど、機械工学でも原子分子論的な立場に立脚して物事を理解しようという潮流は多くなってきている。オペランド分析にとって機械工学には多くの対象がある。
- ・オペランド計測は今後社会の要請にも応えるような方向性だと思うが、一方でどこかで基礎そのものの理解が弱くならないかという危惧もある。オペランドしかやらないと、あたかも見てきたようなことしかわからなくて、物理がおろそかにならないか。企業、ユーザーと組んだり、社会のニーズを持ってくるのは重要だが、サイエンティストがサ

イエエンティストの役割をきちんとやることをエンカレッジすべきである。

- ・オペランド計測で解明が期待される現象は、オペランド計測だからこそ出てきた非線形現象のようなものである。それが分野のブレイクスルーになってくるようなクリティカルなポイントがあり、そこで大きく現象が変わるようなものを見つけることが重要ではないか。
- ・オペランド計測によって生まれるイノベーション、基礎的な分析、改善、高度化はあると思われる。うまくバランスがとれた仕組み、フォーメーションが重要である。

■オペランド計測におけるデータ科学・AIの活用

- ・必要な技術要素としてAI、機械学習は避けられないと思われ、データサイエンティストを入れないといけない。
- ・空間的な3次元のデータ、時間スケールを入れた4次元、温度や環境を変えて5次元と次元が増えるにつれ、データ量も爆発的に増えている。すると、今までのように何成分のフィッティングなどはできなくなり、機械学習、AIはどうしても必要だとの意見が多くある。しかし、人間がはかり知れないところでサイエンスが本当にあるか。逆問題として、複合的に起きていることの本質は何かを考えないと難しい時代になる。
- ・データ処理に関して言えば、計測が高度化すればデータが膨大になるのは必然であり、機械学習、AIの導入は必然の流れと思われる。
- ・データ科学では、データがある中で推定するので内挿はできるが、問題は外挿であり、新しい世界に踏み出せるかどうかの問題になる。
- ・機械学習は膨大なデータ空間の中から新しい情報、知見を見出すという側面もあるが、一種の実験計画法のように多次元空間の中から最適なパラメーターを見出し、効率的なデータのとり方をAIが指示し、それとコラボすることで効率的に解を見つけられるという側面がある。
- ・分析だけでは意味がなく、よりよいものというアウトプットがないとメーカーはついてこない。これまでは経験的に進んできたが、よりよいものはデータの的にはどの位置にあり、それを越えるものを生むには、どの方向で設計していけばよいかということを経験的に頭に入れてやっている。そこには膨大なデータの取得が必要で、そこからAI的によいものを生むにはどうしたらいいかというステップが必要になる。本当によいものがそこから生まれたというような実例がもっとあれば、今後進んでいくと思われる。

■計測機器の使用と作製

- ・計測機器を作る関係の政策と使う関係の政策ははっきり分かれており、ほとんどは使う方である。これは産業構造とかなり密接に結びついており、ライフ系では作るメーカーが日本にはいないため作る政策はほとんどない。材料の計測機器はある程度技術開発できるポテンシャルをキープし、産業界も一定の規模感を持っている。その中で政策的にどのように支援していくかが課題である。
- ・大学では昔は装置を自分で作ることが当たり前だったが、装置を作っていたら資金獲得の競争に負けてしまうため、今では装置は買ってくるものというのが常識になっている。もう一つの理由は、ほとんどの大学で技術部がなくなっていることにある。しかし、ゼロからスタートしようとする、自分でつくることができ、大学の中で議論しながらつ

くれる環境が重要である。

- ・高分子の分野では材料メーカーが比較的強いこともあり、計測器に関してもまだまだ日本のメーカーが強い。一方、研究室で装置を組むことは、時間がないということもあり、なくなっていく。それを大学で全くやらなくなるのは問題で、やる人も一定数いないと変な方向に進んでしまう。
- ・「作る」と「使う」というのは非常に難しい問題である。大型ファシリティーとして例えば、J-PARC の生命科学実験施設（MLF）はほぼ完成しているが、今はとにかく成果出せと言われている状態にある。成果を出すには使うほうが早い。しかし、10 年後を見据えたときに、今は世界のトップを走っているが、装置の高度化を何もしないと 10 年後には世界的なレベルでは陳腐化する。使うことと作ることをどうバランスさせていくかは、レベルによって違うが、大型ファシリティーの場合は世界中にも様々あるので、それらを見ながらそれなりの技術開発をやっていかなないと生き延びていけない。例えば、グルノーブルにある IRR という原子炉の実験施設は 50 年近く世界のトップを走っているが、技術開発を多くやっている。
- ・大型施設の先端装置にどれだけ目的に合った装置をつくれるかが大学の底力であり、それがないと単に大型装置を持ってきただけで、いい成果が次々とは出るのははずはない。大型先端装置を使うための大学の底力として、基礎技術、基本的なものづくりは大事である。
- ・機器を買ってくれば非常によいデータを出すことができる中で、わざわざ高くて遅い分析会社に依頼をしてもらえるのかを考えると、前処理の技術は一つのポイントになる。ここはまだ自動化ができないところで、ここで積み重ねたノウハウや自作のツールを使ってやっている。自ら工作することはないが、アイデアを出してそれを設計してもらうような関係会社などを用意している。しかし、これをやったことのない人は、そのアイデアをまず持たない。自分で作ることができないほど機器も複雑になってきており、こうしたらもっとよくなるといった話が出なくなっている。アイデアが出て、それが実現できると実感できる仕組みが必要である。

■人材育成

- ・オペランドは広義に解釈すると、現実さらには社会との接点のようなものではないか。社会とどうつながっているか、どのようなニーズがあって、それをどう解明したら解決できるかという観点で人が育っていく。サイエンスのおもしろさと、社会のニーズの両方を持っていることが重要であり、それがオペランドである。物質材料関係でそういう人が育っていくことに意味がある。
- ・オペランド計測では要素技術が重要になるが、それは日進月歩で次々と新しく変わっている。その一方で材料側のニーズも変わっており、オペランド計測の活性化を図るには、両方がわかっている人の育成が重要になってくる。それぞれの手法でできることや限界を把握し、材料側のニーズがどこまで来ているのかを把握できる人が大学や研究機関の側にいることが望ましい。ある程度広く、深くキャッチアップしている人は少ないが、俯瞰的かつ深目に見られる人の育成は重要になる。
- ・人材育成は大学がやらないといけないことだが、今の環境では難しい。大学の先生は忙し過ぎ、装置の基礎や使い方を教えられないし、装置が壊れても面倒を見られない。そのため、プラットフォームをつくって、そこで学生を指導し、データをとってその解釈

- の仕方を教えることが非常に評価を受けている。オペランドに関しても、自助努力で大学がやることでは不可能なので、効率化のやり方を考えたほうがよい。
- ・大型施設で高度な計測ができるのは当たり前だが、そこへ行くまでにどれだけの準備をしておくかが非常に重要である。日本で動いている中性子散乱施設は、J-PARC が唯一であるが、これを支える下のレベルの施設が全くなく、人材育成もかなり手薄の状態になっている。これは施策の問題が大きく、広い意味でボトムが上がらないとトップもなかなか上がらないことを認識し、仕組み作りが必要である。
 - ・J-PARC だけあればよいという話ではない。各大学で様々なお金を寄せ集めて自前の中性子施設を維持しており、小規模のところをいかにサポートしていくかも重要である。これは技術だけでなく、人を育てることにもつながる。大型施設でも人は育つが、もっと幅広いすそ野を広げるという意味では、小規模施設も重要である。
 - ・小型の中性子源が、理研、産総研、北大、名古屋大学といったところで計画されているが、小型の使いやすい施設で人材教育を進めることが必要である。今の大型施設は、SPring-8 も含め、ユーザーは年に数回来てサンプルを置きスイッチを入れてという状況にあり、データが出て持って帰るだけでは人材は育ちにくい。
 - ・政策レベルの議論をしようとするときにはエビデンスが必要である。どの分野も人材が減っている中で、高度なエンジニアリング人材が決定的に減少し、非常に危機的な状況にあるという状況を示す必要がある。

【まとめ】

CRDS からの趣旨説明および話題提供において共有された各研究開発動向を踏まえ、1) 計測分析技術全体を俯瞰してのオペランド計測の役割、2) オペランド計測により今後解明が期待される現象とその実現に必要な技術要素、3) 政策、制度面の課題、を論点として、今後の計測技術の方向性について議論した結果を以下にまとめる。

① オペランド計測の役割

- ・何を対象にオペランド計測をやる意義があるか、どこにブレークスルーがあるかを見きわめ目標設定する必要がある。
- ・構造と機能の相関を結びつけるところが非常に重要な視点である。本質的な理解には階層構造、マルチスケールという目で見える必要がある。

② オペランド計測によって期待されるサイエンスの展開

- ・機械工学には原子分子論的な立場に立脚して物事を理解すべきオペランド計測（分析）の対象が多く有る。
- ・オペランド計測だからこそできる非線形現象の解明が期待される。

③ オペランド計測におけるデータ科学・AI の活用

- ・計測が高度化すればデータが膨大になるため機械学習、AI の導入は必然の流れであり、データサイエンティストの協力が必要である。
- ・機械学習は膨大なデータから新しい知見を見出すだけでなく、多次元空間の中から最適なパラメーターを見出し、効率的なデータの取得を支援できる。

④ 計測機器の使用と作製

- ・今では装置は買ってくるのが常識になっているが、10 年後には装置が陳腐化

してしまうため、世界のトップを走るためには装置の作製・高度化が必要である。

- ・施策のほとんどは装置を使う方であり、作る方をどのように支援していくか課題がある。装置のアイデアを実現できる環境や仕組みの整備が必要である。

⑤ 人材育成

- ・オペランド計測の活性化を図るには、オペランド計測の要素技術と材料側のニーズの両方がわかっている人の育成が重要である。
- ・大型施設だけでなく、小規模の施設をサポートしてすそ野を広げ、人材育成を進める必要がある。

付 録

付録 1：開催趣旨・プログラム

開催趣旨

物質・材料および様々なデバイス研究開発の最先端を担う象徴的技術であるナノテクノロジーは、異分野の融合を促進し、多様な応用を実現する技術領域として発展してきました。新しい科学技術や新たな産業の創出ばかりでなく、グローバル課題の解決あるいは社会の期待に迅速に応える科学技術基盤の一つとして、ナノテクノロジー・材料は位置づけられます。

CRDS では 2017 年 4 月に、本分野における世界各国の国家計画、投資戦略、研究ポテンシャル、技術進化そして産業動向、主要な研究開発領域を含む分野全体を俯瞰した俯瞰報告書 2017 年版を発行しました。報告書では、CRDS が抽出した 37 の主要研究開発領域について研究開発状況や国際比較を取り纏めていますが、新たな研究動向や変化・進展のきざしなど、さらなる調査・検討が必要な領域がまだ多数あると認識しています。そのため今年度は、いくつかの領域に注目して本分野の俯瞰をさらに充実させます。こうした経緯から、CRDS では今年度、ナノテクノロジー・材料分野の俯瞰活動の一環として、本ワークショップを計画いたしました。

今回のワークショップでは、ナノテクノロジー・材料を支える基盤である計測分析技術に関する研究開発動向を広く俯瞰することを目的とします。材料（無機、有機、生体を含む）の物性や諸現象の起源を明らかにするには、ナノスケールの構造や物性、さらにはその動的变化を計測できる計測技術が大きな役割を果たします。とりわけ、触媒における化学反応の動的観察、電池における充放電下での動的観察、トライボロジーでの摩擦摩耗の観察、生体における *in vivo* 動的観察など、*in-situ*（その場）で動作状態、あるいは生存状態のまま観察・計測するオペランド計測技術が進展しています。本ワークショップではオペランド計測技術の最新の研究開発動向を俯瞰するとともに、今後オペランド計測による可視化・定量化が期待される現象、それに必要な技術要素など、今後の計測技術の方向性について議論します。

第 5 期科学技術基本計画の先を見据えて、基礎的な科学技術知見の充実や、未来社会へインパクトを及ぼす研究開発の方向性・課題等を、専門家間で議論し発掘したいと考えています。

なお、本ワークショップの結果はワークショップ報告書として取りまとめるとともに、CRDS 俯瞰報告書 2019 年版にエッセンスを反映する予定です。また、CRDS における戦略立案に活用するとともに、各界における施策立案等に活用いただくことを念頭に置いています。

プログラム

（敬称略）

開催日時：2018年 3月10日（土）10:00－17:00

開催場所：AP市ヶ谷 8階A会議室

- | | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--|
| | 司会 | 伊藤 哲也（JST-CRDS） |
| 10:00－10:05 | 開会挨拶 | 曾根 純一（JST-CRDS） |
| 10:05－10:20 | 趣旨説明、事務連絡 | 伊藤 哲也（JST-CRDS） |
| 10:20－11:10 話題提供1：表面・界面のオペランド計測 | | |
| 10:20－10:45 | 「光触媒の超高速時間分解 XAFS 計測」 | 朝倉 清高（北海道大学） |
| 10:45－11:10 | 「小角散乱によるゲルの構造変化のその場観察」 | 中川 慎太郎（東京大学） |
| 11:10－12:25 話題提供2：摩擦、反応、その他現象のオペランド計測 | | |
| 11:10－11:35 | 「和周波発生分光法による摩擦界面のその場観察」 | 三宅 晃司（産業技術総合研究所） |
| 11:35－12:00 | 「中性子反射率法による摺動面/潤滑剤固液界面のナノ構造解析」 | 平山 朋子（同志社大学） |
| 12:00－12:25 | 「超高速X線回折による物質材料のダイナミクスの原子レベルイメージング」 | 尾崎 典雅（大阪大学） |
| 13:10－14:25 話題提供3：電場・磁場のオペランド計測 | | |
| 13:10－13:35 | 「DPC-STEMによる局所電場、磁場分布計測」 | 柴田 直哉（東京大学） |
| 13:35－14:00 | 「スピンの超高速ダイナミクスの放射光による観測」 | 和達 大樹（東京大学） |
| 14:30－17:00 | 総合討論 | |
| | 論点 | 1. 計測分析技術全体を俯瞰してのオペランド計測の役割 |
| | | 2. オペランド計測により今後解明が期待される現象、その実現に必要な技術要素 |
| | | 3. 政策、制度面の課題 |
| 17:00 | 閉会 | 曾根 純一（JST-CRDS） |

付録 2：参加者一覧

（敬称略、五十音順）

招聘者

（話題提供者）

- ・朝倉 清高 北海道大学触媒科学研究所 教授
- ・尾崎 典雅 大阪大学大学院工学研究科 准教授
- ・柴田 直哉 東京大学大学院工学系研究科 教授
- ・中川 慎太郎 東京大学生産技術研究所 助教
- ・平山 朋子 同志社大学理工学部 教授
- ・三宅 晃司 産業技術総合研究所製造技術研究部門 グループ長
- ・和達 大樹 東京大学物性研究所 准教授

（コメンテーター）

- ・大塚 祐二 （株）東レリサーチセンター 形態科学研究部長
- ・金谷 利治 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 教授
- ・出口 匡 オックスフォード・インストゥルメンツ（株） グループマネージャー

JST-CRDS ナノテクノロジー・材料ユニット

- ・曾根 純一 上席フェロー
- ・永野 智己 フェロー・ユニットリーダー、JST 研究監
- ・荒岡 礼 フェロー
- ・伊藤 哲也 フェロー
- ・小名木 伸晃 フェロー
- ・馬場 寿夫 フェロー
- ・田中 一宜 特任フェロー、産業技術総合研究所 名誉リサーチャー

関係府省・機関

- ・外崎 公德 文部科学省研究振興局 参事官（ナノテクノロジー・物質・材料担当）
付 調査員
- ・野口 秀典 文部科学省研究振興局 参事官（ナノテクノロジー・物質・材料担当）
付 科学技術・学術行政調査員
- ・北澤 英明 物質・材料研究機構 経営企画部門 経営戦略室 調査役
- ・竹口 雅樹 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門電子顕微鏡ステーション
ステーション長
- ・田沼 繁夫 物質・材料研究機構ナノテクノロジープラットフォームセンター
センター長
- ・多井 豊 新エネルギー・産業技術総合開発機構材料・ナノテクノロジー部
主任研究員
- ・岡田 明彦 新エネルギー・産業技術総合開発機構技術戦略研究センター 研究員
- ・佐藤 智重 ナノテクノロジービジネス推進協議会 計測評価分科会、
日本電子（株）

JST

- ・中川 尚志 CRDS 科学技術・イノベーション政策ユニット フェロー
- ・黒沢 努 研究開発改革推進部 調査役

■ワークショップ企画・報告書編纂メンバー■

曽根 純一	上席フェロー
永野 智己	フェロー／ユニットリーダー
荒岡 礼	フェロー
伊藤 哲也	フェロー
小名木 伸晃	フェロー
河村 誠一郎	フェロー／エキスパート
佐藤 勝昭	フェロー
馬場 寿夫	フェロー
宮下 哲	フェロー
伊藤 聡	特任フェロー
清水 敏美	特任フェロー
竹村 誠洋	特任フェロー
田中 一宜	特任フェロー
田中 秀治	特任フェロー
玉野井 冬彦	特任フェロー
馬場 嘉信	特任フェロー
本間 格	特任フェロー
村井 眞二	特任フェロー

※お問い合わせ等は下記ユニットまでお願い致します。

CRDS-FY2018-WR-01

CRDS 俯瞰ワークショップ報告書

ナノテクノロジー・材料分野 区分別分科会

「共通基盤科学技術（計測分析）－ オペランド計測技術 －」

平成 30 年 6 月 June 2018

ISBN 978-4-88890-599-2

国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター
ナノテクノロジー・材料ユニット

Nanotechnology/Materials Unit, Center for Research and Development Strategy
Japan Science and Technology Agency

〒 102-0076 東京都千代田区五番町 7 番地

電 話 03-5214-7481

ファックス 03-5214-7385

<http://www.jst.go.jp/crds/>

© 2018 JST/CRDS

許可無く複写／複製することを禁じます。

引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

No part of this publication may be reproduced, copied, transmitted or translated without written permission.

Application should be sent to crds@jst.go.jp. Any quotations must be appropriately acknowledged.

ISBN 978-4-88890-599-2

