SPring-8シンポジウム2012　口頭発表　プログラム

番号	タイトル	発表者・団体	ページ
【施設の現状と将来計画】			
O-01	SPring-8で進むナノビーム利活用と、変わる放射光施設のありよう	理化学研究所／高輝度光科学研究センター　高田　昌樹	1
O-02	SPring-8のこれから	理化学研究所　播磨研究所 石川　哲也	2
【ホットトピックス】			
O-03	SPring-8のX線を利用して解析された光化学系IIの高分解能結晶構造	岡山大学　沈　建仁	3
O-04	ミラー光学系によるX線ナノ集光技術	大阪大学　山内　和人	4
O-05	ナノ粒子階層構造制御による低燃費タイヤ用ゴム材料の開発	住友ゴム工業　岸本　浩通	5
【SPRUC研究会活動報告】			
O-06	放射光を用いたソフト界面科学研究の最前線	ソフト界面科学研究会	6
O-07	SPring-8における小角散乱研究	小角散乱研究会	7
O-08	偏光X線を活用したキラル磁性・マルチフェロイックス研究	キラル磁性・マルチフェロイックス研究会	8
O-09	偏光放射光を用いた機能磁性材料研究	機能磁性材料分光研究会	9
O-10	コンプトン散乱から見たCo酸化物のスピン転移と軌道状態	スピン・電子運動量密度研究会	10
O-11	埋もれた界面探査の新展開　ー放射光核共鳴散乱エネルギースペクトル測定法ー	核共鳴散乱研究会	11
O-12	挿入光源による高分解能X線結晶分光器を用いたX線発光スペクトル	物質における高エネルギーX線分光研究会	12
O-13	高温超伝導体の共鳴非弾性X線散乱の理論	理論研究会	13
O-14	人材育成研究会の活動	放射光人材育成研究会	14
O-15	軟X線光化学研究会の活動	軟X線光化学研究会	15
O-16	放射光X線分析の文化財科学への応用	文化財研究会	16
O-17	マイクロ・ナノトモグラフィーの利用	X線マイクロ・ナノトモグラフィー研究会	17
O-18	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会のアクティビティ	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会	18
O-19	X線トポグラフィ研究会の紹介と最近の研究例	X線トポグラフィ研究会	19
O-20	放射光顕微鏡による最先端のナノ領域の材料評価	顕微ナノ材料科学研究会	20
O-21	原子分解能ホログラフィーの最近の成果	原子分解能ホログラフィー研究会	21
O-22	X線スペクトロスコピー利用研究会の活動と最近の研究成果	X線スペクトロスコピー利用研究会	22
O-23	表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究の展開	表面界面・薄膜ナノ構造研究会	23
O-24	結晶化学における微小結晶先端計測技術	結晶化学研究会	24
O-25	国内外における量子ビームを用いた残留応力／ひずみ評価の現状	残留応力と強度評価研究会	25
O-26	高分子科学工業発展のための産学共同研究のSPring-8における現状	高分子科学研究会	26
O-27	放射光を用いた高分子薄膜・表面構造解析の新展開	高分子薄膜・表面研究会	27
O-28	地球深部研究に向けた高圧物性測定の進展	地球惑星科学研究会	28
O-29	先端計測としての構造物性科学	構造物性研究会	29
O-30	最新固体分光研究例：偏光制御高エネルギー光電子分光でみる強相関電子構造	固体分光研究会	30
O-31	不規則系物質先端科学研究会：最近の進展	不規則系物質先端科学研究会	31
O-32	固体水素高圧相のX線回折実験	高圧物質科学研究会	32

【SPRUC 2012 Young Scientist Award受賞者講演】

O-33	Spin-dependent electronic states of buried magnetic layers studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy	高輝度光科学研究センター Xeniya Kozina	33
O-34	Phase Contrast X-ray Imaging of the Lungs	Monash University Marcus Kitchen	35

O-01

SPring-8 で進むナノビーム利活用と、変わる放射光施設のありよう

公益財団法人高輝度光科学研究センター
独立行政法人理化学研究所播磨研究所　放射光総合科学研究センター
高田昌樹

放射光は、もはや、単なる高輝度 X 線光源ではなく、高輝度ナノビーム光源としての活用が世界的な潮流となっています。そのことは、世界各国で、次々と 3GeV クラスの中型の放射光施設が建設されていることからも明らかです。この礎を築いたのは、SPring-8 での加速器および X 線光学の先端技術開発です。特に、2009 年の原子レベルの精密加工による集光ミラーの開発は、10 nm を切る X 線ナノビームを創り出すことを世界で初めて成功に導いたことは、放射光ナノ計測のマイルストーンとなりました。SPring-8 は、今や、世界一高い安定性と精度を持つ光源となり、ナノビーム利活用をルーチン利用にまで基盤化し、世界の放射光利用を先導しています。

それを代表するものが、SPring-8 での「グリーン・ナノテク研究支援のためのナノビーム放射光基盤の整備」による BL37XU, BL39XU のナノビームラインの供用化です。2011 年 4 月より 100 nm サイズの集光 X 線ビームを用いた蛍光 X 線分析、X 線吸収分光 (XAFS)、および X 線磁気円二色性分光 (XMCD) のルーチン測定が供用開始されています。さらには、文科省が主導する「新元素戦略」プロジェクトと連携をする形で、BL25SU のナノビーム化も進められています。

利用促進においても、ナノビームの活用を科学鑑定に展開するナノ・フォレンシック・サイエンスグループが、活動を開始しました。このように、ナノテクノロジーから生命科学、環境エネルギー分野など、多様な研究分野で利用されている SPring-8 では、本格的なナノビーム利活用が始まっています。産業利用も、住友ゴム（株）の省エネルギータイヤ「エナセーブ」の開発成功に象徴されるように、10 年前のスタッドレスタイヤの製品性能の評価から、学術との連携で光源性能を活かした製品開発に直結する成果へと、産業活用も大きな進展を遂げつつあります。そして、電気通信大学の岩澤康裕教授を中心とする 6 大学と技術協同組合 FU-Cubic(5 企業)が「先端触媒構造反応リアルタイム計測」ビームライン；BL36XU を、京都大学の小久見善八教授を中心とする 8 大学 12 企業で推進する革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING プロジェクト）の研究開発のための「革新型蓄電池先端基礎科学」ビームライン；BL28XU も、間もなく建設を完了し利用が開始されます。

以上のように、SPring-8 で進むナノビームラインの利活用が、放射光施設の“ありよう”を変えつつあります。この様な折に、放射光の専門家集団を中心に、建設時に結成した SPring-8 利用者懇談会を発展的に解消し、7000 人を超える学術から産業までユーザー全員が参画する SPring-8 ユーザー共同体(SPRUC:スプリングエイトユーザーコミュニティー)を結成されたことは時宜を得たものと思われます。我が国の主要大学、主要企業の代表からなる代表機関会議を有する SPRUC は、SPring-8 のアップグレード計画も、従前の個別の施設の計画としてではなく、ユーザーコミュニティー全体による放射光施設のグランドデザインに基づく議論を可能にする組織であると思われます。グランドデザインの理念に於いて最も重要なことは「社会的な要請への対応」です。3.11 により大きく変化した社会の動向、すなわち課題解決型基礎科学の要請と、それに応じた SPring-8 のありようを第一に考えるべきであろうと思われます。

そのような議論の材料として、ここ数年の SPring-8 の利用の動向について先端的なもの、基盤的なもののいくつかについて、光源性能の向上と関連させながら、ご紹介します。

O-02

SPring-8 のこれから

石川哲也
独立行政法人理化学研究所播磨研究所

平成 24 年 3 月に、X 線自由電子レーザー（XFEL）SACLA は共用を開始した。SACLA という名称は SPring-8 Angstrom Compact free electron LAser の略であり、アメリカの LCLS に次ぐ世界で 2 つめの XFEL であるが、短周期アンジュレータと低エネルギー線形加速器を組み合わせて施設サイズを小さくする「Compact XFEL」の端緒となるものである。

SPring-8 のような、第三世代放射光施設が放射光利用に新たに導入したものの一つに X 線領域でのコヒーレンス利用がある。SPring-8 のような「熱的光源」では、ピンホールで切り出すことや、長い距離を伝播させることによって、完全ではないにしろ空間的にコヒーレントな X 線を形成し、利用することが出来る。しかしながら、発光過程からコヒーレントなレーザー光源によって、コヒーレンス利用は新たな局面を迎えるだろう。SACLA の大強度コヒーレント X 線とフェムト秒パルスは、コヒーレント X 線回折イメージング法や、ポンプ - プローブ計測などで X 線利用の新たな地平を切り開くものとして期待され、SACLA 稼働以前にも、その利用の準備のために様々な検討が行われてきた。いざ始まってみると、事前に準備された「プログラム」は以外に早く終わってしまい、新しいメニューが必要になるのではないかという勢いである。

SACLA の大きな特徴に、SPring-8 との相互利用がある。両者のビームを同一試料上に導くことが可能であるが、これだけでなく SPring-8 と SACLA を組み合わせることによって、画期的に進展する科学技術は多数あるはずである。とくに、二つの光源が利用できる場合にはその棲み分けを十分に考えることにより、不必要な開発や投資を避けることが可能になるので、これをオールジャパンで考えていくとともに、この方向性での検討は将来的には放射光の中での他施設との棲み分けや、他の量子ビーム施設との連携・棲み分けを考える際のモデルとなるように進めていきたい。SPring-8 の次期計画も SACLA があるという前提で考えられるべきであるし、日本全体の放射光科学のグランドデザインも SACLA も考慮して、再考されるべきだろう。

SACLA で直面している大容量データ処理の要求は、当面は神戸の京コンピュータとの連携によって乗り切っていくが、SACLA と京の両方で予測される今後の需要拡大を考えると、SPring-8 サイトとしての、何等かの対策が必要かもしれない。サイトとしての「データ処理センター」必要性を検討していきたいと考えているが、ユーザーも皆様からのご意見を頂戴できればと考えている。

先日のリヨンでの SRI2012 で、SPring-8 に限らず日本の放射光利用が、マンネリ化に向かっているのではないかという危惧を抱いた。特に検出器開発と検出器利用に面で、欧米に水をあけられているのではないかという危機感がある。SACLA では、XFEL 用の検出器開発を行っており、数年後には欧米の数年後に計画されている検出器と同等あるいはそれを上回るものが出来上がると期待しているが、問題はその間に利用技術の面でますます水をあけられていくことである。この点はユーザーコミュニティ全体で考えていただきたい。

O-03

SPring-8 の X 線を利用して解析された光化学系 II の高分解能結晶構造

[1]岡大院自然科学・[2]阪市大複合先端研

沈建仁[1]・梅名泰史[2]・川上恵典[2]・神谷信夫[2]

光化学系Ⅱ複合体 (PSⅡ) は、藻類や緑色植物の光合成において、光のエネルギーを利用して水を酸素、水素イオン、電子に分解する反応を触媒している膜タンパク質超分子複合体である。シアノバクテリア由来の PSⅡ は 20 種のサブユニットと多数の補欠分子族を含む、総分子量 350 kDa の巨大複合体である。我々は PSⅡ 結晶の質を飛躍的に向上させ、SPring-8 の X 線を利用して 1.9 Å 分解能で PSⅡ の構造を解析することに成功した(1)。その結果、水分解反応を直接触媒している酸素発生中心の構造を原子レベルで明らかにした(図 1)。この触媒中心は4個の Mn と1個の Ca が5個の酸素原子により結びつけられて、「歪んだ椅子」の形をした Mn_4CaO_5 クラスターであった。この「歪んだ椅子」型構造を作り上げている主な要因は、Mn–O と Ca–O の間の結合距離の不均一性と、5 個の酸素原子のうち、特に第 5 番目の酸素 O5 が他の金属イオン(Mn and Ca)との結合距離が長い、ということが明らかになった。このことから、O5 が他の原子との結合が弱く、高い反応性を有していることが示され、その近傍が水分解の反応部位であることが示唆された。また、Mn_4CaO_5には4つの水分子が配位しており、そのうちの2つが Mn4 に、他の2つは Ca に配位しており(図 1)、これら水分子の1つまたは2つが水分解の基質であることが示唆された。高分解能の構造解析により、Mn_4CaO_5 クラスターには 7 個のアミノ酸が配位しており(図2)、その結果、4つの Mn にはそれぞれ6つの配位子、Ca には7つの配位子があることが分かった。さらにクラスターの両側に2つの塩素イオン結合部位が存在し、多くの水分子がサブユニット間に存在し、複数の水素結合ネットワークのパスを形成していることが明らかとなり、水分解反応により生成されたプロトンの排出経路や基質となる水分子の供給経路が新たに提案された。本講演では、高分解能 PSⅡ の結晶構造を紹介するとともに、水分解の反応部位やプロトンの排出経路などについて議論する。

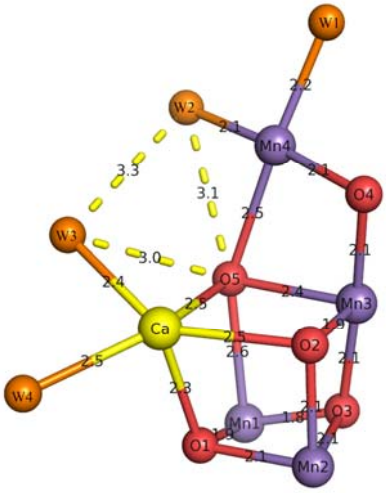


図 1　光化学系ＩＩ酸素発生中心(OEC)である Mn_4CaO_5 の構造。

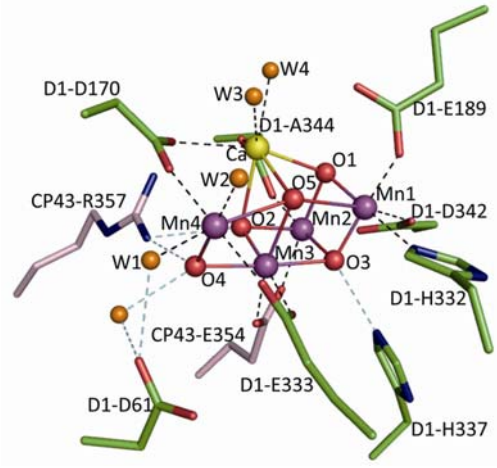


図 2　Mn_4CaO_5 の配位子構造。

参考文献

1)　Umena Y., Kawakami K., Shen J.-R., Kamiya N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. Nature 473, 55-60.

O-04

ミラー光学系による X 線ナノ集光技術

大阪大学大学院工学研究科
山内和人

SPring-8 はヨーロッパの ESRF (european synchrotron radiation facility), 米国の APS (advanced photon source)と並ぶ，第 3 世代放射光施設の一つであり，その中でも最も高輝度な光源である．輝度が高いということは，光源サイズが小さく，その光源から発せられる X 線の角度発散が小さいことを意味し，X 線に空間コヒーレンスを与えた主な要因であると同時に，集光光学系の立場から見れば，集光サイズの微細化と集光ビームの高強度化を可能にするものであり，第 3 世代以降の放射光は，ナノスケール集光を実現するために開発された X 線源であると言っても過言ではない．このため，放射光科学の研究者からの X 線ナノスコピーやナノスペクトロスコピーへの期待が急速に高まり，その最も重要な基盤技術となる X 線集光技術において，2000 年ごろより，熾烈な開発競争が世界レベルで繰り広げられることになった．この中で，我々は，ミラーで反射したコヒーレントな X 線からスペックルノイズを除去する方法 [1]や，波動光学的な回折限界条件での硬 X 線集光 [2]，大開口数のミラーの設計と製作による世界初の sub-50nm，sub-30nm 集光 [3,4]，世界に先駆けた集光光学系の波面誤差計測技術 [5,6]と波面誤差補償技術 [7]の開発による硬 X 線の sub-10nm[8] 集光などを達成した．

ここでは，X 線を回折限界の条件で集光するためのミラーに求められる精度や，その精度を実現する加工・計測技術を紹介しながら，ミラーによる X 線のナノ集光技術を概観するとともに，人類が手にしたばかりの X 線自由電子レーザー(XFEL: X-ray free electron laser)，特に日本の SACLA (SPring-8 angstrom compact free electron laser)の集光について，現状と今後の計画について紹介したい．

参考文献

1) K. Yamauchi et al., Appl. Opt. 44 (2005) 6927.
2) K. Yamauchi et al., J. Synchrotron Rad. 9 (2002) 313.
3) H. Yumoto et al., Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 063708.
4) H. Mimura et al., Appl. Phys. Lett. **90 (**2007) 051903.
5) K. Yumoto et al., Rev. Sci. Instrum. **77**, (2006) 063712.
6) H. Mimura et al., Phys. Rev. A **77 (**2008) 015812.
7) T. Kimura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 072503.
8) H. Mimur et al., Nat. Phys. 6 (2010) 122.

O-05

ナノ粒子階層構造制御による低燃費タイヤ用ゴム材料の開発

住友ゴム工業株式会社[1]，東京大学大学院新領域創成科学研究科[2]

岸本浩通[1]，篠原佑也[2]，雨宮慶幸[2]

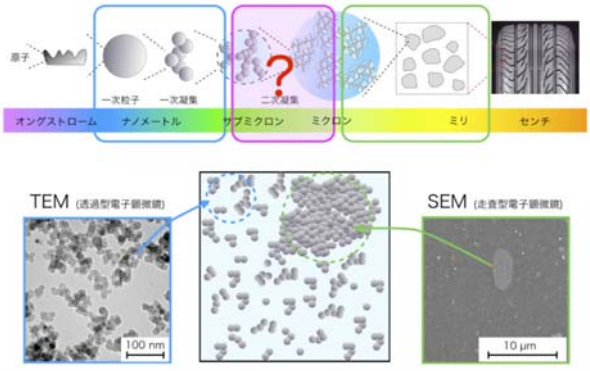


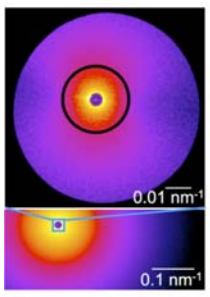
図 1. ゴム中に形成されたナノ粒子階層構造図

ゴムにナノ粒子(カーボンブラックやシリカなど)を配合したゴムは，強度や繰り返し変形時のエネルギーロス(ヒステリシスロス)が増大する『補強効果』を示すことが知られている．この補強効果により，高耐久・高グリップなタイヤ材料の開発が可能となるが，エネルギーロスの増大により車の燃費性能を低下(転がり抵抗の増加)させてしまう．近年，地球環境保全の観点から低燃費タイヤの開発(転がり抵抗の低いタイヤ)が強く求められている．しかし前述した通り，タイヤの燃費性能とグリップ性能は相反性能を示すため，高度に両立させる技術を開発するためには，ナノ粒子充填による補強効果の起源を解明する必要がある．補強効果は，図1に示すようなゴム中に形成されたナノ粒子の階層構造と密接に関係していると考えられている．しかし，これまで多くの研究がなされてきたが，未解明な部分も多く存在する．その理由は，顕微鏡技術では観察が困難な領域(特にサブミクロン領域における三次元構造)が存在し，ナノ粒子の階層構造とマクロ物性を直接結び付けた研究が困難であった点が挙げられる．

本研究では，SPring-8 BL20XU および BL03XU の高輝度 X 線を利用した時分割二次元極小角-小角 X 線散乱法(2D-USAXS-SAXS)[1)]を用いてナノ粒子の階層構造を解析し，低燃費タイヤ用ゴム材料の開発を目的とし実施した．

図2にナノ粒子としてシリカを配合したゴムの 2D-USAXS-SAXS 像および一次元散乱プロファイルを示す．このように，5μm > d > 6 nm における幅広い空間スケールでのシリカ階層構造の情報を得ることができた．シリカ階層構造を解析するために，ギニエ領域と指数則が交互につながったモデルである Unified Approach[2)]により解析を実施した．その結果，図3に示すように高次凝集構造の相対個数とタイヤ転がり抵抗が密接に関係することが分かった．

透過電子顕微鏡(TEM)や走査電子顕微鏡(SEM)観察の結果より，高次凝集構造は図4のピンク色で示すようなシリカがある程度密に凝集した構造体であると推定された．実験結果を基に大規模有限要素法(FEM)によるシミュレーション解析を行ったところ，ゴムが変形した際に高次凝集構造に歪みが集中しエネルギーロスを増大させていることが推定され，低燃費用タイヤゴム材料を開発するには，高次凝集構造をコントロールし系内に分散させる必要があることが分かった．そこで，分子動力学シミュレーション(MD)などを活用し，シリカと結合するポリマー中の変性基の強度や位置を分子設計し『両末端マルチ変性ポリマー』を開発し低燃費タイヤの開発に成功した．



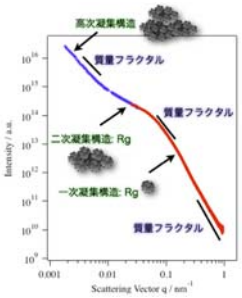


図 2. (左図) 2D-USAXS/SAXS 像，(右図) 一次元散乱プロファイル．

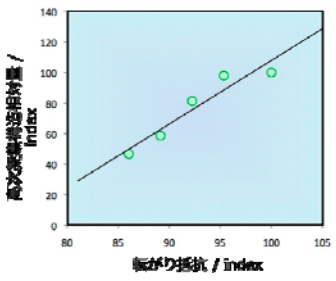


図 3. 高次凝集構造の相対個数と転がり抵抗の関係

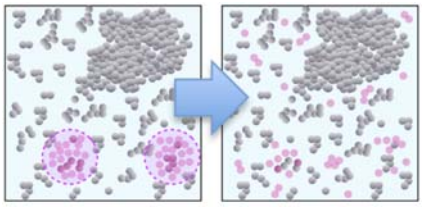


図 4. 2D-USAXS-SAXS から推定された高次凝集構造のモデル図

参考文献

1) Y. Shinohara et al., *J. Appl. Cryst.* **40**, s397 (2007).

2) G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.* **28**, 717 (1995).

O-06

放射光を用いたソフト界面科学研究の最前線

ソフト界面科学研究会
代表・飯村 兼一、副代表・瀧上 隆智

ソフト界面科学研究会は、SPring-8 の高輝度放射光を利用した X 線の反射(XR)、回折(GIXD)、吸収(XAFS)などの手法を駆使し、気／液界面や液／液界面などのソフト界面、あるいは種々の界面に形成されるソフトな有機分子膜の構造や挙動を、あるがままの時空間で評価するための先端計測技術を構築するとともに、研究者間の情報交換や討論などを通じてソフト界面が関与する系の先端学問を創出してゆくことを目的としている。界面における分子の自己組織化および形成された分子膜の構造や性質は、製薬、食品、化粧品をはじめとした種々の産業分野からナノテクノロジー、生体現象など広範囲にわたる多様かつ高度な界面機能の根幹を成しており、それらを分子レベルで理解することは、基礎科学および応用研究の両面から益々重要になりつつある。しかし、ソフト界面は、変形や振動など重力の影響を受けやすく、常に熱揺らぎ(表面波)状態にあり、界面領域とバルク間で濃度勾配や頻繁な物質移動を伴うなど、ハード(固体)界面とは異なる点を多く有する特異的な場である。また、測定手法の点からは、1分子～数分子層の分子膜という微量試料を扱っていることや、液体の平面状表面(界面)を対象としているので試料を傾けられないなど、バルク試料や固体表面などを扱う場合とは異なる困難さがあり、工夫が必要である。本研究会は、大学や企業の研究者らが協力し合いながら第3世代の放射光施設である SPring-8 の X 線を利用した先端的な各種測定技術や装置を構築、利用、改良し、新規知見を蓄積してゆくことによって、ソフト界面科学研究の発展に寄与しようとするものである。

これまで本研究会メンバーによって、以下に挙げる測定システムが構築され、利用されてきた。

溶液界面反射・回折計(BL37XU)

気／水や油／水界面に対する XR・GIXD 測定システムである。気／水表面における脂質や界面活性剤の単分子膜に対する XR 測定では、分子の配向・配列の精密評価を通じて膜構造と界面機能発現機構の相関を分子レベルで理解しようとする研究が進められている。リゾチームの気／水界面吸着膜に対しては、数十秒オーダーでの時間分解 XR 計測がなされ、リフォールディング機構の詳細が明らかになりつつある [1]。また、イオン液体表面の XR 測定からは、表面直下の数 nm の領域におけるカチオンーアニオンの交互積層構造が見出されている [2]。油／水界面に対しては、フルオロカーボン系分子の吸着膜における自発的な分子積層過程の追跡がなされ、その積層構造と形成機構の解明が進められている。

溶液界面全反射 XAFS 測定装置(BL39XU)

気／水や水／油界面に対する XAFS 測定に用いられてきた。亜鉛ポルフィリン錯体のヘプタン／水界面吸着膜に対する偏光全反射 XAFS 測定からは、バルク溶液中と界面とで溶媒和構造が異なることや膜分子が界面に対してほぼ水平に配向していることなどが明らかにされている [3]。

固液界面反射・回折計(BL46XU)

固／水界面の XR・GIXD 測定が可能である。界面活性剤の吸着膜における多層構造の形成や膜内での分子充填構造が解明されつつある。

本研究会は、今後も、会合やシンポジウム開催などを通じて、知識や技術、関連研究の最新情報の交換などを活発に行い、更なる測定技術の開発などにも取り組みながら、測定ユーザーの拡大および共同研究の展開を推し進め、ソフト界面科学における放射光を利用した先端研究の推進に寄与してゆきたい。

参考文献

1) Y. Yano, T. Uruga, *et al.*, *Phys. Chem. Lett.*, 2, 995 (2011), 2) N. Nishi *et al.*, *Langmuir*, 27, 7531 (2011), 3) H. Nagatani, H. Tanida, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 144, 18583 (2010).

O-07

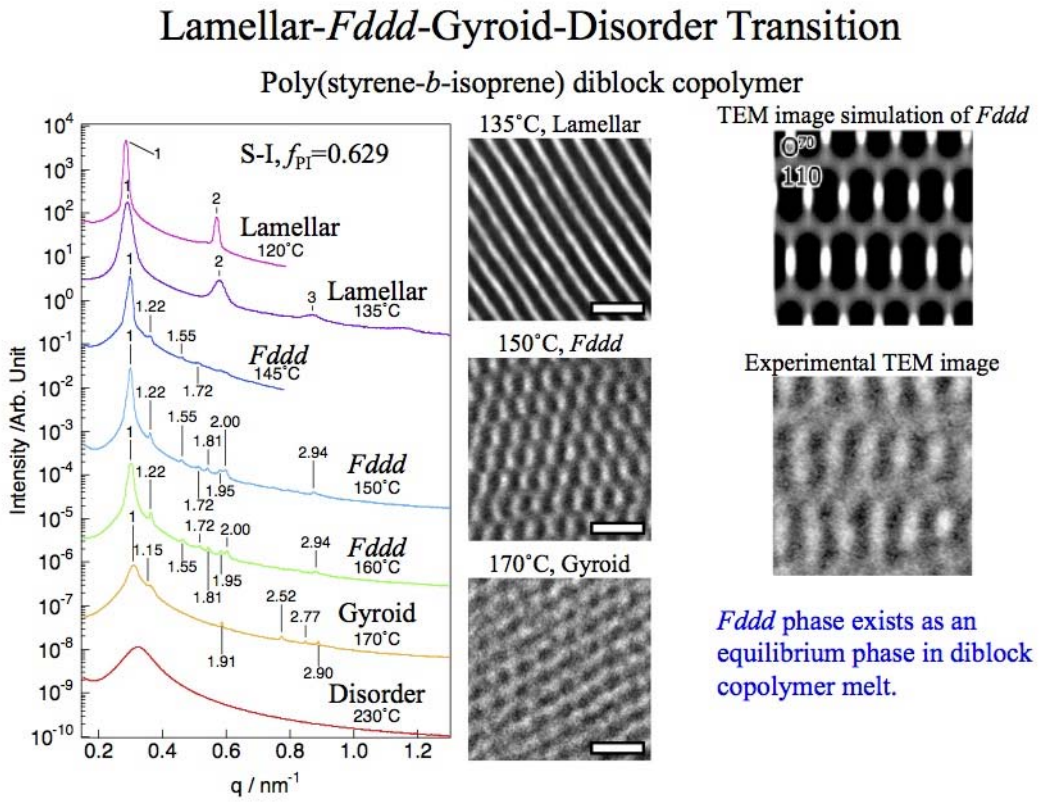
SPring-8 における小角散乱研究

京都大学[1]，理研[2]

竹中幹人[1,2]、杉山正明[1]

小角 X 線散乱法はナノスケールの構造情報を測定する手法であり、タンパク質の溶液中の構造や離合集散、ミセル系をはじめとする各種ソフトマターの構造と機能、金属・半導体材料のナノ構造と機能など、を解析する有力なツールである。SPring-8 の放射光の利用によって研究室レベルの X 線装置においては不可能であった高分解能な構造の解析が可能になり、今まで不可能であったタンパク質の静的立体構造などが明らかにされてきた。しかし、タンパク質の機能発現メカニズムを解明するには静的立体構造の情報だけでは不十分であり、そのダイナミクスに関する研究が欠かせない。動的な構造の解明は、生物の機能発現の解明のみならず、ミセル系をはじめとするソフトマターの機能発現に重要なファクターであり、基礎学問分野のみならず、創薬など実用的な面からもその解明は重要である。

小角散乱研究会は、SPring-8 における、小角 X 線散乱による構造解析法に関する情報交換の場として、タンパク質溶液散乱をはじめとする生物ソフトマターの構造解析法の発展に寄与してきた。本発表においては、小角 X 線散乱法により得られた溶液散乱およびソフトマターにおける最近の成果について発表する予定である。



O-08

偏光X線を活用したキラル磁性・マルチフェロイックス研究

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会
井上克也（広島大学）、大隅寛幸（理研）

物質が示す旋光性は、光が横波であることに起因する極めて直接的・基礎的な偏光現象である。現在活用されている液晶や光通信などだけでなく、スピントロニクスや量子暗号通信等の最先端技術においても光の偏光制御が重要な鍵を握っている。ふつう単に旋光性という場合はキラルな結晶構造に由来する光学活性を指すが、ファラデー回転等の物質の磁化によって生じる旋光性も知られている。両者の違いは、空間反転対称性の破れと時間反転対称性の破れの違いとして理解され、これまで別々の研究対象とされてきた。そのような状況において、空間反転対称性と時間反転対称性が同時に破れた際に期待される新奇な磁気光学効果に関する研究、あるいは、誘電性と磁性の交差相関により発現するエキゾチックな電気磁気物性に関する研究が現在急速に進展しつつある。

放射光の優れた偏光特性は、極めて強力で直接的なキラリティのプローブとして活用することが可能である。これまで結晶の絶対構造を議論するためには、精密な回折強度測定を行いバイフットペアに現れる異常分散の効果を捉える必要があったが、円偏光X線を利用することで非常に簡便にエネンチオマーを識別することが可能になってきた。講演では、円偏光X線を使用して無機キラル磁性体 $CsCuCl_3$ のエネンチオマーを識別した研究[1]を紹介する。他方、スピン配列の絶対構造も円偏光X線を利用することで識別することが可能になっている。一例として、マルチフェロイク物質 $DyMnO_3$ において、サイクロイド磁気構造のヘリシティと電気分極の極性が強く結合していることを明らかにした研究を紹介する[2]。図1に、電場印加方向を反転させた際の、左右円偏光に対する $DyMnO_3$ の磁気衛星反射の回折プロファイルの変化の様子を示した。磁気衛星反射強度の左右円偏光に対する非対称度の逆転は、サイクロイド磁気構造のヘリシティの反転を意味し、それが電気分極の方向と強く相関していることを示す結果である。これらの実験手法は、偏極中性子散乱実験が困難な化合物への適用や、マイクロビームを用いたドメインの顕微観察を通して、マルチフェロイク物質の物性発現機構の解明に寄与するものと期待される。

参考文献

[1] Y. Kousaka *et al.*, JPSJ 78, 123601 (2009).

[2] H. Sagayama *et al.*, JPSJ 79, 043711 (2010).

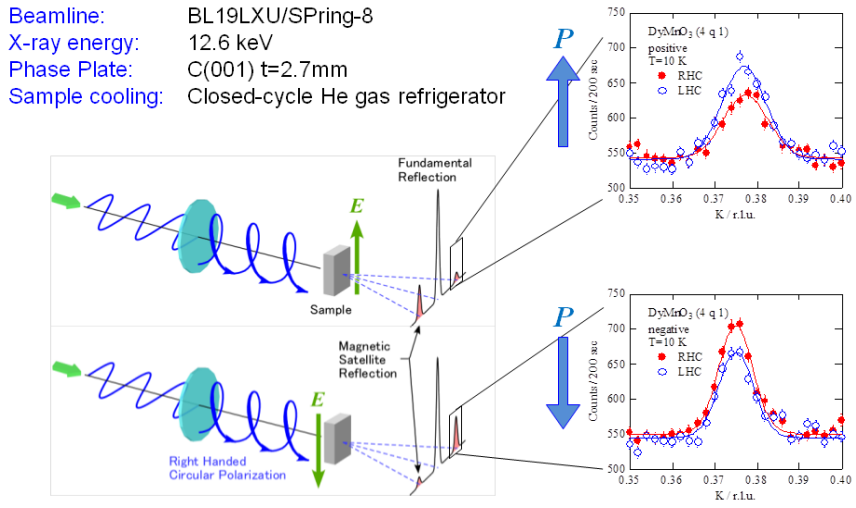


図 1. Asymmetrical satellite reflection intensity

O-09

偏光放射光を用いた機能磁性材料研究

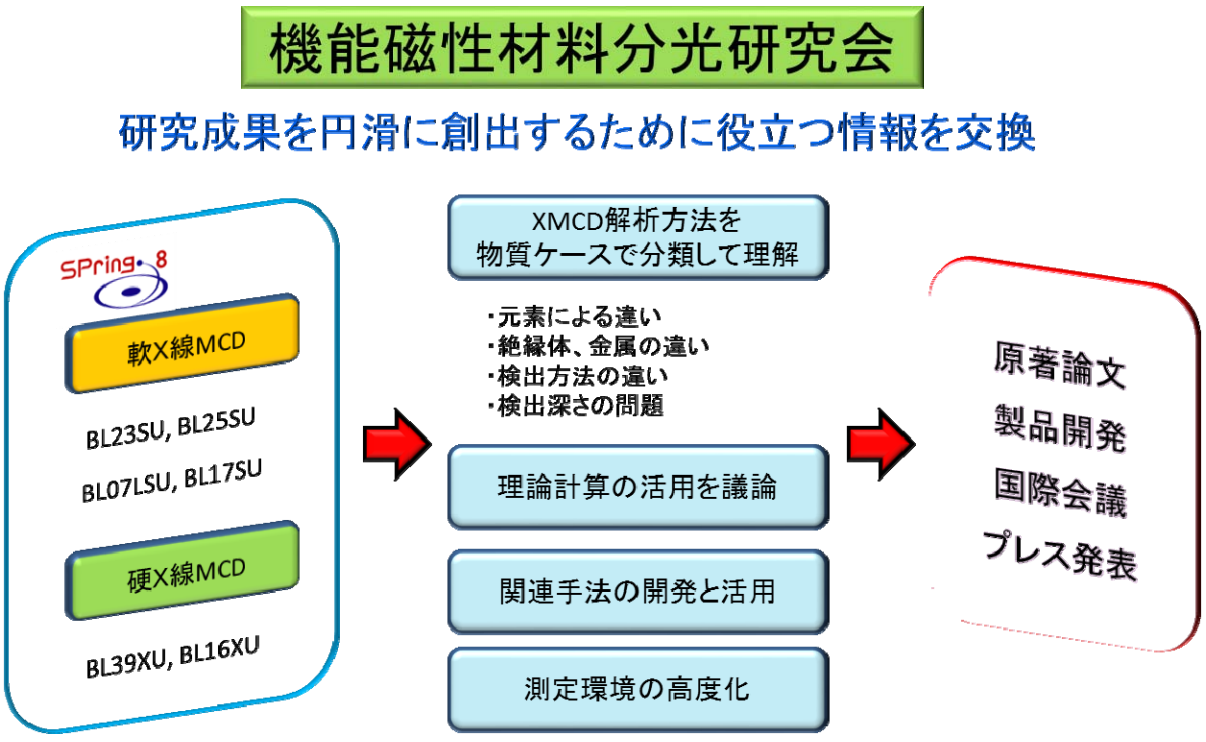
機能磁性材料分光研究会

木村昭夫(代表)、中村哲也(副代表)、河村直已(Contact)

本研究会は、X線磁気円二色性(XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism)を主たる実験技術とした放射光ナノ磁気解析による磁性材料研究の推進を目的としている。本会では代表的な応用磁性材料であるスピントロニクス材料や永久磁石材料だけでなく、応用には直結しにくい基礎磁性物質についても理解を深めていきたいと計画している。

磁性材料は代表的な機能性材料であり、スピン状態やナノスケールの磁気相互作用に起因してその機能が創出される。既存磁性材料の特性を飛躍的に向上させるため、さらには、これまでに無かった革新的な新材料を見出すためには機能の起源を明らかにすることが不可欠である。放射光の優れた偏光特性を活かしたX線磁気光学効果は極めて強力で直接的な磁気プローブとして活用されている。特に、XMCD は元素選択的に磁気情報を取得できる上に、微量の磁性元素を非破壊で分析できる利点を有する。研究会では測定と解析の両面からメーリングリストを活用した情報交換や研究協力を促進し、SPring-8 を利用した研究成果の質・量の向上を図ることを活動目的とする。さらに、先端測定装置導入に関する提言、既存装置の高度化に必要な資金の獲得、研究会の開催、関連学会等での情報発信を行っていく。

シンポジウムでは、研究会の会員による最近のプレス発表のなかから、白土優氏による「磁界制御による新しいスピン素子の機能実証に成功(2012 年 7 月 2 日)」と、鈴木基寛氏による「金(Au)における隠れた磁性の存在が明らかに(2012 年 1 月 23 日)」などの成果を紹介する。



O-10

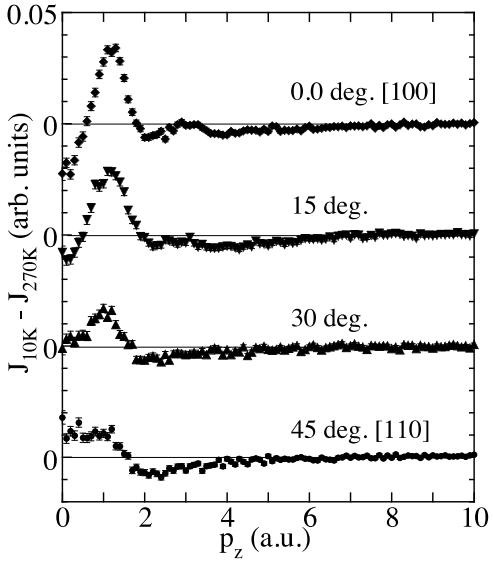
コンプトン散乱から見た Co 酸化物のスピン転移と軌道状態

東京医大物理[A], 高輝度光科学研究センター[B], 電気通信大先進理工[C]
小林義彦[A,C], 櫻井吉晴[B], 伊藤真義[B], 浅井吉蔵[C]

ペロブスカイト Co 酸化物 $RECoO_3$ (RE = 希土類)は、Co^{3+}イオン($3d^6$)のとるスピン状態の変化に応じて興味深い磁性を示すことが知られている。$LaCoO_3$ の Co^{3+}は基底状態が非磁性であるが、100K 付近で磁性状態に励起される。500K 付近では金属絶縁体転移を生じ、100K 付近でのそれとは異なる磁性状態が現れる。我々はこれを低スピン（LS: t_{2g}^6, S=0）基底状態から中間スピン（IS: $t_{2g}^5e_g^1$, S=1）状態、さらに高スピン（HS: $t_{2g}^4e_g^2$, S=2）状態への 2 段階のスピン転移によるものと考えており、様々な物性測定（磁化、格子膨張、磁歪、NMR 緩和率、超音波弾性定数、中性子フォノン分散、光電子スペクトル等）に現れる異常をこの 2 段階スピン転移モデルで説明してきた。また、$LaCoO_3$ の La サイトを 2 価イオンで置換すると、磁性状態が基底状態となり Co^{3+}は最低温度まで磁気モーメントを持つが、我々はこれも IS 状態と考えている。

IS 状態は e_g 軌道に 1 個の電子を持つので、e_g 軌道占有の自由度が消失せず残っており、ヤーン・テラーイオンであると考えられる。しかしその Co-3d 軌道状態はわかっていない。一方、IS 状態の存在自体に異議を唱え、第一励起状態は HS 状態であると主張する研究者もいる。このように、Co^{3+}酸化物の電子(スピン)状態は多くの研究者によって古くから研究されてきたにも関わらず、その第一磁気励起状態における Co-3d 電子の軌道状態が何であるかという問題についてはきわめて謎が多い。

$LaCoO_3$ 単結晶試料において、コンプトン散乱により 2 次元電子運動量密度分布およびその温度変化を求め、t_{2g}、e_g モデル軌道の分布と比較することによって、第一磁気励起状態での Co-3d 軌道状態が IS 状態であるかどうかを明らかにすることができると考え、我々はコンプトン散乱を用い、$LaCoO_3$ の Co-3d 軌道占有状態の対称性を直接測定することを試みた。コンプトン散乱実験は BL08W において行った。擬立方晶[100]方向から[110]方向の間 7 つの結晶方位について、10K および 270K でコンプトンプロファイルを測定し差分をとった。図に差分コンプトンプロファイル（$J_{10K} - J_{270K}$）の方位依存性を示す。スピン転移に伴う 3d 軌道変化の異方性が明瞭に観測された。これを用い、z 方向([001]軸）から俯瞰した電子運動量密度の 2 次元分布を再構成したところ、電子運動量密度 2 次元分布は 10K での等方的軌道から 270K で[100]方向に伸びた軌道へ電子が移動したことを示す結果となった。これはスピン転移により t_{2g} 軌道から e_g 軌道へ電子が移動したことを示唆する。また、[100]方位のコンプトンプロファイルは p_z が約 2 ~ 4 a.u.の範囲で振動する。これは高温で Co-3d 電子が隣接する酸素の 2p 軌道へ移動したことを示唆する。この結果は、スピン転移の機構において、Co-3d 軌道と O-2p 軌道との混成効果が重要であることを示す。



O-11

埋もれた界面探査の新展開
ー放射光核共鳴散乱エネルギースペクトル測定法ー

名古屋工業大学大学院工学研究科
壬生　攻

最近のナノテクノロジーやスピントロニクスの発展に伴い，ナノメートルサイズの薄膜や微小構造体における局所的な電子状態を実験的に明らかにしたいというニーズがますます大きなものになっている．なかでも，さまざまな新機能の発現が期待される界面の情報を得ることは，きわめて重要な課題である．しかしながら，物質表面から深く埋もれた場所に位置する界面の物性を実験的にみることはそれほど容易ではない．

一方，物質の局所環境を探る手段の一つとして，原子核によるガンマ線共鳴吸収スペクトルから原子核を取り巻く電子の状態を探ることができるメスバウアー分光法が知られている．メスバウアー分光法を単結晶基板上に作製された薄膜試料やナノ構造体試料に適用するのに際しては，いわゆる散乱配置での測定が不可欠である．しかるに，通常実験室で利用される密封放射線源とガス比例計数管を用いた内部転換電子検出法では，試料環境に対する制約が多いため，低温や磁場中・電場中など特殊環境下での測定が容易ではなく，また界面研究に関しては一定のシグナルを得るのに相当の測定時間を必要としている．これらの問題を解決する測定手段として，放射光核共鳴散乱法（放射光メスバウアー分光法）の利用が有望になっている．

放射光核共鳴散乱法として物質の磁性を調べる上でこれまで主流になってきた実験方法は，パルスX線を入射したのち試料中の原子核により共鳴散乱されるX線を「時間スペクトル」として測定する方法である．X線散乱強度を時間に対してプロットした時間スペクトルに現れる干渉パターンの周期から，原子核副準位の分裂幅（すなわち内部磁場）を調べることができる．しかしながら，薄膜試料やナノ構造体試料では一般に原子核の環境に不均一性があるため，干渉パターンが複雑化し，詳しい解析が困難になる．これに対して，放射光を用いて密封放射線源実験と同様に「エネルギースペクトル」を測定する方法が，最近いくつか開発されてきた．これらの方法を用いると，比較的容易にスペクトルの解析ができるため，薄膜やナノ構造体の磁性研究にきわめて有効な測定方法であると期待されている．最近の測定技術の進展の結果，原子層レベルで薄膜成長を制御した真空蒸発法を用いて単原子層のメスバスアー核を薄膜表面から一定距離に埋め込んだ試料を用いることにより，単原子層レベルの分解能の局所情報が数時間の測定で得られる体制が整ってきた[1]．本講演では，Fe/CrおよびFe/Fe_3O_4界面単原子層の磁性に関する測定結果を中心に，新しい放射光核共鳴散乱法を用いた最近の成果を紹介する．

本研究は，三井隆也氏・増田亮氏（JAEA），瀬戸誠氏・小林康浩氏・北尾真司氏（京大），喜多英治氏・柳原英人氏（筑波大），スハルヤディ・エディ氏・田中雅章氏（名工大）らの御協力のもとで行われたものである．ここに感謝の意を表す．

参考文献

1)　T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, E. Suharyadi, and K. Mibu, Journal of Synchrotron Radiation **19** (2012) 198 – 204.

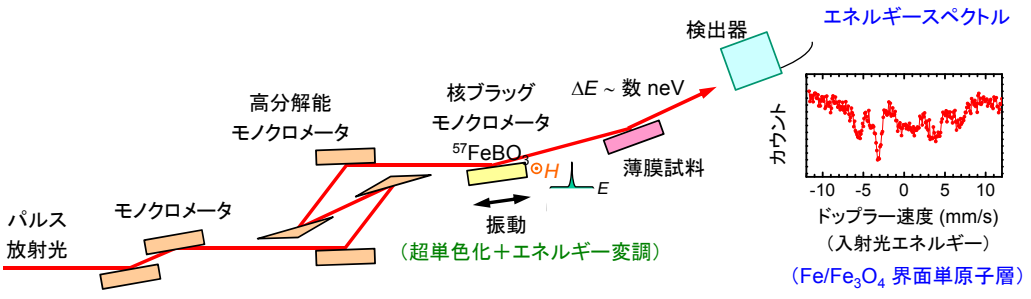


図1．　単結晶上に作製された薄膜・ナノ構造体の核共鳴散乱エネルギースペクトル測定のための放射光実験セットアップの例（@BL11XU, SPring-8）．

O-12

挿入光源による高分解能 X 線結晶分光器を用いた X 線発光スペクトル

物質における高エネルギーX線分光研究会

伊藤嘉昭、福島整、寺澤倫孝

原子の内殻軌道に電子線やX線を用いて空孔を生成すると、外殻軌道からその空孔に対して電子の遷移が起きた時に、始状態と終状態のエネルギー差が光子として放出される。この光子は原子に固有の波長をもち、特性X線と呼ばれる。K殻に出来た空孔に対して遷移が起きた時に輻射される場合はK線、またL殻、M殻などの場合はL線、M線などと呼ばれる。一般に強度の大きな特性X線のスペクトルとともに、サテライトと呼ばれる強度の小さなピークが現れる。このようなサテライトピークの多くは、X線等による多重電離など複数の電子の遷移が関与する過程が原因であると考えられているが未だに原因のはっきりしないサテライトピークも少なくない。一般的には、サテライト線はスペクテーターホールが存在する 2 重空孔状態と解釈されており、その発生機構に関する研究が進められてきた。この 2 重空孔状態を生成する過程として shake 過程及び Coster-Kronig 遷移が考えられる。前者は、その存在確率が励起エネルギーに依存するので直接遷移過程、後者は依存しないので間接遷移過程と考えられる（図1、文献 1, 2）。このうち後者の遷移にはその発生の可否に原子番号依存性があり、閾値が存在する。Coster-Kronig 遷移が起こりうる組み合わせの数は、Coster-Kronig 収率を変化させ、電子軌道の準位幅に影響を与える。このため閾値付近の元素は特に興味をもたれてきた。AuLa12 X 線スペクトルのC－K遷移の例を図 2 に示す（文献2）。さらに、shake 過程では spectator hole が外殻に生成する過程ほど確率が高いのに対して Coster-Kronig 過程はむしろ発生する条件を満たす限り、内殻電子の電離確率が高い。しかし、High-Z では系全体の電子数が多く計算が複雑になることもあり、理論・実験両面からの研究が不可欠である。それゆえ High-Z でのX線スペクトルとサテライトに関する研究は、原子物理学における開拓的な研究として位置づけられる。また、ここ数年来、蛍光X線分析法による定量分析技術として重要な Fundamental－Parameter 法の諸パラメーターの高精度化がすすめられているが、このようなスペクトル形状の変化の定量的把握が大変重要である事が再認識されつつあり、確実なデータのニーズが高まりつつある。

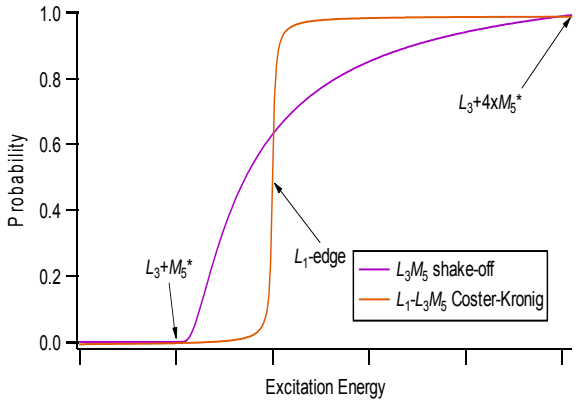


図 1. Shake 過程と C-K 遷移の励起エネルギー依存性.

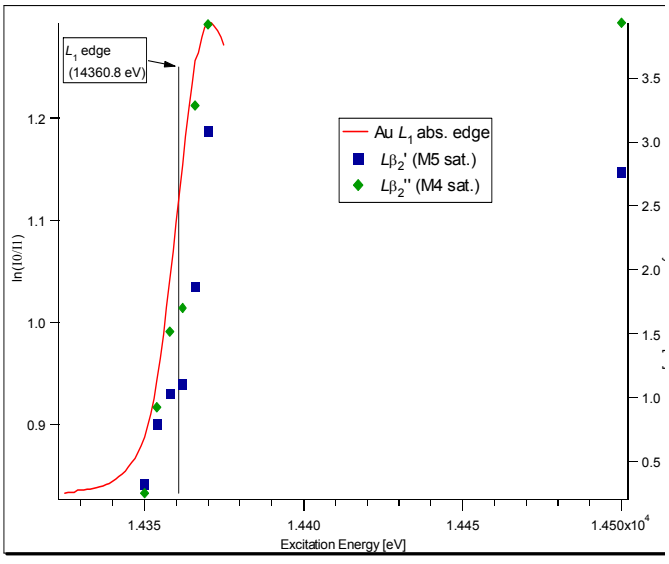


図 2. Au の L_1 吸収端近傍でのサテライト線の強度変化

したがって、第 3 世代の挿入光源を有する SPring-8 ではこの高分解能分光測定の分野において、先駆的かつ継続的な研究を進めることが期待される。

参考文献

1) H. Ohashi et al., *Phys. Rev.***A68**, 032506 (2003)

2) H. Ohashi et al., *Phys. Rev.* **A73**, 022507 (2006)

O-13

高温超伝導体の共鳴非弾性 X 線散乱の理論

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット・量子シミュレーション研究グループ

坂井徹、筒井健二、野村拓司

理論研究会の目的は、放射光を用いた表面・界面・ナノ系の物性測定、共鳴 X 線散乱を用いた強相関系の磁性・超伝導・スピン秩序・軌道秩序・CMR など多彩な物性測定を目指す実験的研究に対して、理論的基礎を与えるとともに、第一原理分子動力学法・電子状態計算・量子モンテカルロシミュレーションなどの大規模数値シミュレーションを用いて、実験グループと密接に協力し、より高度化された実験データの精密な解析を行うことによって、先端的な物性研究を推進することである。このさまざまな研究の中でも、SPring-8 放射光を用いた共鳴非弾性 X 線散乱(Resonant Inelastic X-ray Scattering,, 略称 RIXS)による高温超伝導の研究に対する理論解析法の確立は、最も重要な成果のひとつとなっている。そこで本講演では、SPring-8 サイト内の唯一の理論グループである日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット・量子シミュレーショングループで行われている、共鳴非弾性 X 線散乱の理論解析から、以下のトピックスについて紹介する。

[1]銅酸化物高温超伝導体とその周辺
- ・ホールドープ系と電子ドープ系の電荷ダイナミクス
- ・Ni 不純物置換効果
- ・スピンラダー系の電荷ダイナミクス
- ・Ni 酸化物の電荷ストライプ

[2]鉄ニクタイド高温超伝導体の電荷ダイナミクス

参考文献

1) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3705.
2) K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 117001.
3) K. Tsutsui et al. Phys. Rev. B 80 (2009) 224519.
4) K. Tsutsui et al. Physica C 470 (2010) S232.
5) T. Nomura : J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 034716.
6) T. Nomura and E. Kaneshita: J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 024707.

連絡先: 坂井徹
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
量子シミュレーション研究グループ
放射光物性研究棟 GL5 室、SPring-8
TEL: 0791-58-2623
E-mail: sakai@spring8.or.jp
URL: http://cmt.spring8.or.jp/

O-14

人材育成研究会の活動

SPring-8SPRUC 放射光人材育成研究会

放射光人材育成研究会は，SPring-8 を利用する研究者の内，次世代の人材育成に興味のある研究者が連携し，次世代の放射光科学を支える教育や人材育成の情報を共有することで，各自の教育技術向上や制度整備に役立てる狙いがある。この様に研究を直接支援するものではないが，長い時間をかけ放射光コミュニティーの質的な向上に資するグループである。

近年の放射光科学の社会への浸透やその成果の充実などはよく認識されているようになったが，同時に今後は，放射光の威力を知る科学者・技術者がこれまで以上に広く必要となる。一方，理系の教育機関では高校生の理系志望者の深刻な減少に直面しており，また産業界ではグローバルな競争を展開しうる高度な人材がさらに必要になっている。この研究会のメンバーは，放射光コミュニティーで築き上げた各自の研究スキルを，教育という側面に活用する可能性を検討し，その取り組みを共有することを目的としている。

研究会メンバーは，2011,2012 年度には，中学生・高校生対象，学部学生対象，大学院生対象の教育支援を実施している。

写真 1. 相生高校の X 線授業風景

図2. HiSOR での見学会 SPring-8.

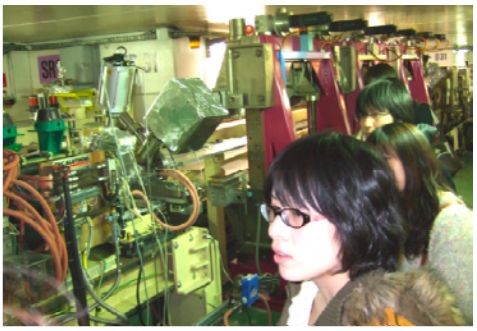


図3. ESRF での見学会

写真1は，ナノテクセンターで兵庫県立大が協力し実施された相生高校の X 線実習授業の風景である。兵庫県大は相生高校での放射線授業も実施した。広島大学 HiSOR では，中学・高校計 610 名の見学（写真2）や「理数学生応援プロジェクト」における SPring8 見学，さらに ESRF への理学部生派遣を実施している（写真3）。SPring8 では夏の学校が実施されているが，本研究会メンバーも講師や実習担当メンバーになっている。岡山大では SPring8 夏の学校と連携した放射光科学の実習と授業の他，フランスエコールサントラルパリ大学院大とソレイユ放射光で行われている「ビームラインデザイン」という授業について担当の J. M. Gillet 教授の講演を実施した。理数系人材の養成が各国の工業力の基盤であるという認識が，発展途上国だけではなく，先進国においても重要な主題である。そのなかで放射光施設は，極めて多様な基礎科学的知識や工学的応用能力の集積体であり，教育とのつながりが模索されている。

参考文献

1） Pascal Bernaud 他，放射光学会誌 vol. 22, No. 3 (2009) p142.

O-15

軟X線光化学研究会の活動

軟X線光化学研究会
齋藤則生、○下條竜夫

軟X線光化学研究会は、1）原子・分子・表面・固体におけるの内殻励起状態に関わる研究について議論し、2）そのための軟X線実験技術について現状分析し、さらに、3）次世代における軟X線を利用した研究について提案する、これらのことを目的として設立されました。

現在、放射光施設の軟X線ビームラインにおける励起光エネルギーの分解能の向上、そしてX線自由電子レーザの利用が進んでいます。これに伴い、内殻電子の励起、イオン化とその緩和過程、それらによって誘起される分子変形、脱離や反応等のダイナミクスについての研究も、急速に進展しています。本研究会の第一の目標は、原子、分子、クラスター、表面およびイオン等の系において、軟X線を利用した反応および内殻励起に関連するダイナミクスの研究について、正確に分析することにあります（研究①）。同時に、世界における研究の現状を掌握するため、国内学会だけでなく積極的に国際研究集会に参加して、情報の収集と SPring-8 における研究成果の宣伝に努めています。

このような国の内外の現状分析に基づき、次のブレイクスルーを引き起こすにはどのような計測技術の開発が必要となるか（研究②）、あるいはどのような特性を持った次世代ビームラインあるいは次世代光源が必要となるかを議論することが、研究会の第二の目標です。

内殻励起状態ダイナミクスの探索はこれまでも軟X線光源の進歩と共に新たな展開を見せてきました。SPring-8 においても、X線および真空紫外線自由電子レーザ（SACLA、SCSS）のユーザ利用が開始されています。新たな光源の利用による内殻励起状態ダイナミクスの研究における新たな展開の方向性はどのようなものか（研究③）、新たな光源の性能をフルに活かすにはどのような計測手法の開発が必要なのか（研究④）についても広く議論しています。

シンポジウムにおいては、以上の目標にもとづいて行われている、会員の4つの研究について簡単に紹介します。

研究① 軟X線発光分光法による酸素分子 1s−σ*励起状態中のバンド構造の解明。励起エネルギーを変化させ、振電バンドごとに軟X線発光分光測定を行うことで、複雑なバンド構造を解明しました。
研究② クラスターの ICD 過程の研究。電子イオン多重同時計測運動量分光法を用いて、Ar ダイマーの 2p 内殻共鳴励起後に、引き続き起きうる ICD 過程の観測に成功しました。
研究③ 自由電子レーザが誘起する集団的な誘導放射（超ケイ光）の観測に成功しました。
研究④ 自由電子レーザの光強度計測。XFEL の光強度を極低温カロリメータを用いて、1～3%程度の不確かさで観測することに成功しました。0.13nm で約 100μW 程度のパルスエネルギーでした。

O-16

放射光 X 線分析の文化財科学への応用

文化財研究会
中井 泉（代表、東理大・理）

文化財の分析の目的は、その制作技術、産地、年代、そしてその背景にある文化・文明を明らかにすることである。文化財科学では、分析により物質に潜在する物質の歴史（物質史）に関する情報を読みだすが、その情報は痕跡量であり、できるだけ高感度な分析が望ましい。一方、文化財は貴重な文化遺産であることから、非破壊分析が求められ、国宝などでは触れることすら許されない。このような制限のもとでの分析には、X 線分析が最も有効で、特に、放射光を光源に用いることで、以下のような特長ある分析が可能であることから、文化財の分析に大変適している。

1.非破壊で、2 次元的分析、微小部分析が可能である。

2.XRF による組成分析、XRD による結晶相の同定、XAFS による状態分析、CT による内部構造などの多角的な情報を高感度に得ることができる。さらに、これらの手法を複合的に用いることで多次元の情報が得られる。

3.仏像や絵画などの大型試料も X 線ハッチに入る大きさであれば、分析が可能である。

欧米では、放射光の文化財分析への応用が盛んで、国際会議もしばしば開催されている[1)]が、残念ながら我が国では限定的である。SPring-8 は文化財分析に極めて適した光源であることから、文化財研究会としては新しいユーザーの開拓を重要な役割と考えており、どのような手法がどのように文化財分析に用いられるかを紹介する。

【高エネルギー放射光蛍光 X 線分析】 116 keV の高エネルギーX 線を試料に照射して、発生する蛍光 X 線を測定することで、試料に含まれる重元素を、U まで高感度に分析することができる。X 線の試料透過性が良くバルクの情報が得られ、土器、焼き物、ガラスなどのセラミックス製の文化財の分析に特に適している。116 keV の高エネルギーX 線による分析は SPring-8 でのみ可能である。古陶磁の九谷と有田の識別など、産地推定に適している（BL08W）。

【マイクロビーム蛍光 X 線分析/蛍光 XAFS】2次元元素分析を高分解能でできることから、文化財の文様を元素のイメージとして可視化するのに適している。大型試料用XY ステージを使うことができれば、絵画や陶磁器の色絵などの蛍光X線イメージングができる。また、透過 X 線を計測できる検出器を、試料の後方に配置すれば、隠し絵などの絵画の内部の分析ができ、特定の場所の蛍光XANES スペクトルを測定することで、顔料の化学状態分析ができる。一方、単色 X 線を試料に照射し、粉末 X 線回折データを反射もしくは透過法で測定することで、結晶性物質の同定ができる。このように同一試料点からの XRF、XAFS と XRD による情報を複合的に用いることで高精度物質同定ができる(BL37XU など)。

【粉末 X 線回折法】 結晶性物質のもっとも確実な同定法が、粉末 X 線回折法である。もちろん文化財を意図的に粉末にすることは難しいが、もともと絵の具の顔料などは微粉末を用いているので、そのままでも、粉末回折データを IP 等の2次元検出器を用いて測定することができる。測定は、単色 X 線と、XY ステージ、IP などがあれば多くのステーションで可能である。一方、土器では、その構成鉱物、特に密度の大きな重鉱物の組成は、土器の原料の粘土の産地を反映するので有用な情報である。ただし、一般に 10 種以上の鉱物の複雑な集合体であることから、放射光の高分解能の回折データが不可欠である。また、土器の研究では多数の試料を扱うことが必要であるので、極微量の試料を用いて、全自動測定システムを使って、1 日約 130 試料の分析ができる、BL19B2がこの目的に適している。

【XAFS】文化財の分析に、蛍光 X 線分析とならんで最も広く用いられている手法である。結晶、アモルファスに関わらず測定できるので、様々な色ガラスの着色原理の解明、イスラムラスター彩ガラスなどのナノ粒子による着色メカニズムの解明、インジゴなどの染料の発色メカニズムの研究など、多数の応用例がある。通常は、蛍光法で測定することが多い。（BL24XU、BL01B1 など）

【CT、マイクロトモグラフィ】 文化財の内部構造の情報を得る手法である。木製品の樹種の判別、さびた鉄剣に描かれた文字の解読、仏像などの制作技法の解明などに有用である。マイクロトモグラフィを適用することにより、形状や表面の劣化などにも影響されずにミリサイズの微小片で分解能 0.5 μm で三次元画像を得ることができる（BL20XU など）。

1) 5th Int. Conf. on Synchrotron Radiation in Art and Archaeology, June 5-8, 2012、 Metropolitan Museum of Art 、NY, USA..

O-17

マイクロ・ナノトモグラフィーの利用

X 線マイクロ・ナノトモグラフィー研究会
土`山 明

X 線マイクロトモグラフィーのユーザーは、材料科学や生物学など多岐にわたる研究分野に点在しており、旧研究会発足以前には相互の情報交換の場がなかった。そのため、3D/4D 画像解析に象徴される各種高度応用技術はユーザー各個人の対応による他なかった。また、実験室レベルで利用できる多種多様な可視化用測定機器と比較した時の、SPring-8 で行うマイクロトモグラフィー実験の先進性、特徴付けも利用経験のない者にはわかりにくく、潜在的な良質ユーザーの利用機会が失われている面も否めない。これらを解消するため、旧研究会では、年2回程度の研究会、公開のシンポジウムなどを行ってきた。メンバーの研究分野は医学利用、宇宙・地球物理、材料科学、産業利用、X 線光学がほぼ均衡する形となっている。これまでの主な活動内容は、以下の通りである。

(1) マイクロ・ナノトモグラフィーの利用によりユーザーが得た科学的成果について、情報交換を行う。異分野のユーザー間、およびユーザー／施設間の研究成果の相互理解促進を図る。

(2) 試料準備技法などのノウハウの共有、応用技術や画像処理・解析技術などの情報交換、相互提供、共同開発を推進する。また、周辺分野の研究者・技術者や他の放射光施設のヘビーユーザーなどを招いて情報収集を行う。

(3) ユーザーの要望やニーズを吸い上げ、取りまとめる。また、SPring-8 施設側の可視化技法開発状況、施設の維持改良情報などを入手、共有し、より密接で建設的な協力関係を構築する。

今後も、新会員との連絡も密にとりながら、上記の活動内容を充実させ、SPring-8 でのマイクロ・ナノトモグラフィー利用研究の大幅な質的向上、各分野での先端的応用研究の支援、応用範囲拡大などに資する各種活動を展開する。また、ビームラインの高度化など SPring-8 における 3-D 可視化技術の発展に、ユーザーサイドからも積極的に貢献する。

なお、会員による 2011 年度の主な研究成果は、はやぶさ探査機が持ち帰った小惑星イトカワ粒子の初期分析（図 1）（土`山明・京都大学理学研究科）[1,2]、**X 線回折援用結晶粒界追跡による多結晶組織解析（戸田裕之・豊橋技術科学大学）**[3]、位相コントラスト法を用いたヒト毛髪の微細構造研究（井上**敬文・カネボウ化粧品価値創成研究所）**[4]、**X線マイクロ CT によるヒト脳神経回路の解析**(水谷隆太・東海大学工学部）[5]、CT 等を用いた肺呼吸の統合的なシミュレーション（世良俊博・大阪大学臨床医工学融合研究教育センター）[6]などである。

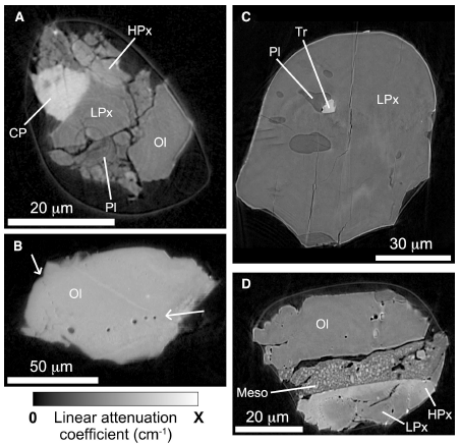


図1 イトカワ粒子の吸収CT像[1)]
(A) RA-QD02-0063 (7 keV, X = 431 cm^{-1}).
(B) RA-QD02-0014 (7 keV, X = 287 cm^{-1}).
(C) RA-QD02-0042 (7 keV, X = 575 cm^{-1}).
(D) RA-QD02-0048 (7 keV, X = 431 cm^{-1}).
Ol: olivine; LPx: low-Ca pyroxene; HPx: high-Ca pyroxene; Pl: plagioclase; CP: Ca phosphate; Tr: troilite;, Meso: mesostasis.

参考文献

1) Tsuchiyama et al., *Science,* 333, 1125 (2011)
2) Nakamura et al., *Science,* 333, 1113 (2011)
3) H. Toda, et al., *Acta Mater.* (2012) in press.
4) Inoue el. al., *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.*, 46, 100 (2012)
5) Mizutani and Suzuki, *Micron*, **43**, 104 (2012).
6) Tanaka, et al., *Int. J. Heat Mass Transf.* 55 (2012)

O-18

マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会のアクティビティ

[1] 東海大・工学部、[2] 東北大・多元研
[1]伊藤 敦、[2]百生 敦

1. 活動目的 :

本研究会は、主に生体の高次機能解明のための構造観察を目的として、マイクロ・ナノイメージングをキーワードに、位相コントラストを軸として、3 次元観察のためのＸ線トモグラフィ、回折顕微法、特定元素の分布を明らかにする高分解能蛍光Ｘ線分析など、イメージング技術の開発、整備、生体試料観察への活用を目的としている。

2. 研究分野と成果 :

メンバーは、用いるイメージング手法、研究対象によって非常に幅広い分野にわたっている。ここでは、イメージング手法によって以下のように分類し、それぞれの成果をサーベイしたい。

1) 吸収 CT : 厚い試料の微細構造を市販のミクロ CT では到達できない高分解能で 3 次元観察する手法は、様々の生体試料に適用されている。脳組織の神経回路網のイメージングはその特徴を最も生かした対象の一つである。ゴルジ染色など適当な染色法を用いてヒト大脳、ゼブラフィッシュ、ショウジョウバエの神経ネットワークの画像化、さらに高分解能と高平行性を生かした屈折コントラストを利用した CT によって、単一神経細胞レベルでのイメージングも試みられている。その他、イネの根における通気組織（酸素供給のため細胞死によって形成される）の形成過程も高分解能 CT によって解明されつつある。このような構造の動きを観察するライブイメージングの手法も開発されており、魚類の歯の動きの画像化は高輝度光源の特徴を生かした例である。
2) 位相 CT : 生体は軽元素から構成される軟組織のため、その微小な構造変化は、吸収より位相に敏感に反映する。われわれは、位相シフトを画像化するための技術開発と生体試料観察をあわせて行っている。格子を利用したタルボ干渉計による位相 CT の開発は、高分解能を目指す顕微タルボ干渉計、視野の拡大を目指す位相ラミノグラフィと進められている。タルボ干渉計像とデフォーカスコントラスト像から、骨の構造と機能のイメージングが行われた。マウスの耳小骨血管と骨小腔の可視化による骨代謝機能の研究、さらに最近、骨形成における石灰化と骨細管の可視化によって、石灰化における骨細管の役割を示唆する結果が得られた。位相 CT は毛髪の内部構造観察にも応用され、吸収 CT よりはるかに微細な変化を検出することが可能となった。
3) コヒーレンスを利用するイメージング : SPring-8 の高コヒーレンス照明は、拡大投影型イメージングにおいて分解能低下の原因となるフレネル回折ボケを除去する試みにも利用できる。高次にわたるフレネル回折縞の形成は、計算機による回折縞除去により有効であることが判明した。
4) 小角散乱、回折顕微法 : 構造変化の検出には小角散乱が有効な手法であるが、その画像化にマイクロビームを用いた小角散乱が利用される。例えば、毛髪での構造変化（くせ毛）が画像化された。
   回折顕微法は結晶化が困難な生体高分子の構造決定法として期待されている。試料からのスペックル散乱強度を上げるために金クラスターによる重原子標識法が進められている。
5) 高分解能蛍光Ｘ線イメージング : 本手法は、金属元素の組織、細胞への集積の高分解能（サブミクロン）イメージングを目的とする。先天性銅代謝異常症であるウィルソン病の診断法の確立のため、肝組織への微量な銅蓄積の高感度検出、環境中の水銀、カドミウムなど重金属の細胞内蓄積部位の同定などの成果が得られた。

O-19

X 線トポグラフィ研究会の紹介と最近の研究例

X 線トポグラフィ研究会
梶原堅太郎、志村考功、飯田敏
JASRI、大阪大、富山大

結晶性物質内には単位胞から結晶の外形に至るまでの種々の階層レベルの空間スケールにおいて様々の高次構造が存在することが知られており、それらがその物質の示す特性・機能と深く係っている。X 線トポグラフィは結晶中の高次構造、構造不均一の実空間分布を X 線の回折・散乱によってコントラストをつけて可視化しようとするイメージング手法である。高次構造の中でも特に、電子密度分布の差が小さく、X 線に大きな位相変化をもたらすような構造変化（例えば転位や積層欠陥のようなもの）を高いコントラスト比で非破壊で可視化するときに威力を発揮する。

X 線トポグラフィ研究会は SPring-8 立ち上げ時の X 線トポグラフィビームラインサブグループを引き継いだ形で設立され、本年4月の SPRUC への改編後も継続して活動を続けている[1]。本研究会の活動目的は X 線トポグラフィ技術の開発・改良とその利活用に関する科学・関連工学を探求することである。先端的 X 線トポグラフィ技術の開発においては SPring-8 シンクロトロン放射光の大強度、高輝度、高エネルギー、高干渉性などの特徴を十分に生かし、空間分解能、コントラスト比の飛躍的向上を目指し、また、材料中の欠陥や格子歪み分布の非破壊3次元可視化技術の開発を行っている。また、その適用範囲を従来観察評価が困難であった有機結晶、極厚や極薄結晶(t>10mm,、100nm>t)、大面積ウェーハ(~300mmφ)、多結晶材料などにも広げている。さらに、環境、エネルギー問題を克服するために国家レベルで取り組みが行われている太陽電池や半導体パワーデバイスの研究開発について、産官学の連携・共同研究を通してこれらの結晶材料の品質向上に貢献している。

研究会の具体的な活動としては、X 線トポグラフィ及び関連技術に関する最新情報の交換と新規アイデアの醸成を目的とした研究会全体会合を年1回のペースで開催している[2]。インフォーマルな会合として、新しい検出器の使用報告や国際会議報告から最新の研究成果報告まで忌憚のない意見交換を行っている。また、この会合は Photon Factory の X 線トポグラフィーユーザーグループと共同で開催しており、これらの施設だけでなく、九州シンクロトロン光研究センターも含め国内の X 線トポグラフィに関する情報交換を行いその活性化に努めている。さらに、新規ユーザー向けの講習会[3]の開催や日本結晶学会誌の特集号「X 線トポグラフィの進展」にも協力し、その普及に貢献している。特集号内には九州シンクロトロン光研究センターの川戸氏が 2000 年以降に公表されたトポグラフィ関連の研究論文 256 件の内容を調査・分析した結果を報告した「放射光 X 線トポグラフィの進展」もあり、X 線トポグラフィに携わっている方は目を通しておくことをお勧めする。

SPring-8 における X 線トポグラフィ実験は、主として BL20B2 と BL28B2 で実施されている。BL28B2 では白色 X 線が利用できる。試料の回転軸と回折ベクトルを一致させておき、CT(Computed Tomography)と同様に試料を回転させながら測定した二次元の透過像から三次元像を再構成する。測定される二次元透過像が CT ではラジオグラフ像であるが、トポートモグラフィでは X 線トポグラフ像である。また、白色マイクロ X 線とフラットパネル検出器とを組み合わせて走査型のイメージングも行われている。試料の各位置からのラウエパターンを測定し、ラウエ斑点の強度や位置などの情報を用いて可視化するため、多結晶材料にも適用できる。BL20B2 は単色 X 線が利用できる 200m 長のビームラインである。大きなビームサイズ、高い平行度、などの特徴を生かした単色 X 線トポグラフィが実施されている。これら 2 つのビームライン以外でも、BL08B2、BL16B2、BL20XU、 BL24XU などで回折イメージングの研究が実施されている。

参考文献

1) 飯田 敏、志村考功、梶原堅太郎、SPring-8 利用者情報、**13**, 50-55 (2008).
2) X 線トポグラフィ研究会ホームページ http://www-asf.mls.eng.osaka-u.ac.jp/Xtopo/wiki/index.php
3) 先端研究施設共用イノベーション創出事業(産業戦略利用)講習会、「放射光を用いた結晶評価の新展開 ～X 線トポグラフィーによる半導体評価を中心として～」、2008 年 11 月 27 日.
4) 「特集 X 線トポグラフィの進展」、日本結晶学会誌、**54**, 1-58 (2012).

O-20

放射光顕微鏡による最先端のナノ領域の材料評価

顕微ナノ材料科学研究会

大門 寛(代表、奈良先端大)、朝倉清高(北海道大)、越川孝範(大阪電通大)、
渡辺義夫(JST-ERATO)、木下豊彦(JASRI)、小嗣真人(JASRI)

本研究会の目的は、顕微ナノ材料科学に関連する SPring-8 のビームラインに設置された装置群を十分に活用し、微小領域の物性を直接明らかにすることで、豊穣な研究を展開することである。これまで本研究会では、オーソドックスな光電子顕微鏡などの手法に加え、新しい光電子顕微鏡の開発も含めて、局所的な分光情報を得ることを大きな目的として研究会を運営してきた。また赤外顕微鏡の研究者にも加わっていただいて様々な議論を進めてきた。

- BL07LSU においては、回転楕円面メッシュ二次元表示型光電子分光装置(DELMA)の開発を行ってきている。この分析器は、2 次元光電子放出角度分布の測定のみならず、顕微鏡機能が付加されており、拡大像の中の微小領域だけを選択して二次元光電子分光を行うことが可能になっている。従来の光電子顕微鏡 PEEM における電子の取り込み角度範囲は数百 eV 以上の運動エネルギーで 10 度程度と小さくなってしまうのに対して、DELMA ではエネルギーに依存しないで±50° 程度の広い立体角の放出角度分布が一度に得られるため、微小領域の元素ごとの光電子回折による構造解析と電子状態の研究が可能となった。これまでに局所的な光電子回折パターンの 2 次元マッピングなどに成功している。
- BL17SU においてはエネルギー分析型光電子顕微鏡(SPELEEM)を活用し、高い空間分解能(到達空間分解能 22nm)と多様な分光モードを用いた解析が行われている。本装置を用いて、ナノ材料をはじめとする基礎研究から隕石などの惑星科学の分野まで多彩な研究が展開されている。例えば、Si 基板上に成長させたグラフェンの多機能化に関する報告がなされ、グラフェンを用いた電界効果トランジスタの集積化への可能性が示された。また反強磁性体 NiO の磁壁内のスピン構造の決定について報告がなされ、交換エネルギーや異方性エネルギーに関する情報を得ることができた。また最近では絶縁体測定に関する可能性を実験的に検討している。
- BL25SU に設置された光電子顕微鏡(PEEM)装置では、励起源と放射光パルスを同期させた 50～100 ピコ秒分解能の時間分解(ポンプ＆プローブ)実験を展開している。これまでに行ってきた、レーザーパルスをトリガとした磁場励起の磁気円盤ダイナミクスに加え、レーザー誘起磁化反転現象の観測、電流パルスや高周波を励起源とした時分割実験、試料ホルダ搭載のコイルを用いたパルス磁場による磁気状態のリセット機構の構築など、メゾスコピック磁性体を中心として着実に観測対象と手法を広げている。実用的な軟磁性材料である 3% Si-Fe(110)の磁化過程における磁区挙動を調べた実験においては、磁場印加用コイルを装備した試料ホルダを用いることで、磁場印加状態での磁区観察が可能であることが示され、表面欠陥を模して穴あけ加工した試料を用いたモデル実験では、穴により磁壁がピンニングされる一連の過程が詳細に観察された。また、2 次元光電子分析器を用いた原子層分解磁性・電子状態解析も開発された。
- BL43IR では、およそ 10000～100cm^{-1}(波長 1～100μm)までの高輝度赤外放射光を用いて顕微分光を行なっている。2011 年に BRUKER 社製赤外顕微分光システムを導入した。対物鏡の倍率は従来のものよりも 4.5 倍高くなり、回折限界に近い数μm の分解能での測定が可能となった。また分光計と PC の処理能力向上により、マッピング測定時間は約 1/4 に短縮された。一方、従来の顕微鏡は作動距離が大きい点が特徴で、低温高圧実験に利用する。測定物質は繊維や高分子材料などのソフトマテリアルから、鉱物、セラミクスなどの無機材料など多様である。例えば有機伝導体の相転移温度近傍における不均一な電子状態に関する研究などで成果を上げている。また、回折限界を超える空間分解能を得る為に、赤外放射光を光源とした近接場分光装置の開発も行なっている。

また、今年度も、11/17,18 に慶應義塾大学に於て、放射光表面科学部会と合同でシンポジウムを開催する。

O-21

原子分解能ホログラフィーの最近の成果

原子分解能ホログラフィー研究会

林好一、松下智裕、松井文彦、八方直久、細川伸也、岡田京子、大門寛

原子分解能ホログラフィー研究会[1]は、蛍光X線ホログラフィーと光電子ホログラフィーのグループの連合体として、2008 年に発足したものである。これら二つの手法は、それぞれ、光波(X線)または電子波を用いるという違いがあるが、波長が 0.5～2Å 程度であることから、特定元素の周りの原子配列をホログラムとして記録することができる。半径数 nm にわたり、鮮明に三次元原子像を再生できることから、「中距離三次元局所構造」という新しい価値を構造解析分野に創造することができる。我々は、この原子分解能ホログラフィーを未知材料にも適用しても、信頼のある定量的な構造情報を取得できるように、装置開発やデータ解析の側面から日々改良を行っている。その端的な成果例として、形状記憶合金中の低温相に生じるナノ構造体の発見[2]や、それぞれの原子層における化学状態を分別して評価[3]する手法を確立したことなどが挙げられる。

蛍光X線ホログラフィーはバルク分析が得意であり、光電子ホログラフィーは表面分析を得意とするという違いがあり、それぞれの特徴を生かした応用研究がこれまでにも行われてきた。蛍光X線ホログラフィーに関しては、希薄磁性半導体、リラクサー、Ti 基生体材料などを対象に、また、光電子ホログラフィーに関しては、グラフェン、超伝導体ボロン添加ダイヤモンド、新規磁性二重ペロブスカイト物質等を対象に測定が進んだ。既に一部発表されているものもあるが、多くは、今後、発表されることになるであろう。

また、最近では同一試料に対し、蛍光X線ホログラフィーと光電子ホログラフィーの両手法を適用する試みも成されている(図 1)。機能性材料の中には、内部と表面の構造が異なる材料もそれなりに多い。そのような材料に対し、それぞれのホログラムの原子像から、内部と表面の構造の違いを見出すことができれば、全体的な物理描像を把握することができる。さらに、蛍光X線ホログラフィーで一般的に用いられている逆過程モードを、光電子ホログラフィーに適用した逆光電子ホログラフィーという手法の提案・実証にも成功した[4]。メスバウアー効果による核共鳴散乱を利用したγ線ホログラフィーの実験も最近では進められている。

このような学術的な活動に加えて、学会でのシンポジウムや国際ワークショップ[5]などの企画が多いのも、本研究会の特徴である。測定対象も数年前とは比べものにならない程広がってきた。多くの研究者に、原子分解能ホログラフィーに興味を持って頂き、是非、研究会等に参加していただきたいと考えている。

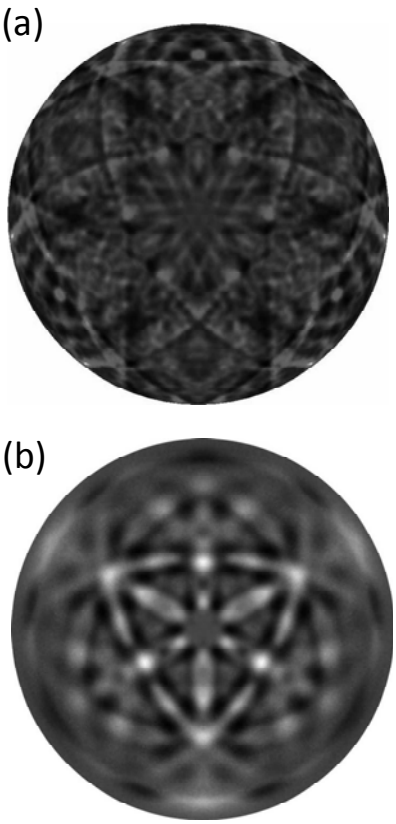


図 1 強磁性半導体 $Ge_{0.6}Mn_{04}Te$ の Mn K α蛍光X線ホログラム(a)とTe 4d光電子ホログラム(b)

[1] https://sites.google.com/site/atomicholography/

[2] W. Hu, et al., Phys. Rev. B 80, 060202(R) (2009).

[3] F. Matsui, et al., Phys. Rev. Lett. 100, 207201 (2008).

[4] A. Uesaka, et al., Phys. Rev. Lett. 107, 045502 (2011).

[5] https://sites.google.com/site/3daiworkshop/

O-22

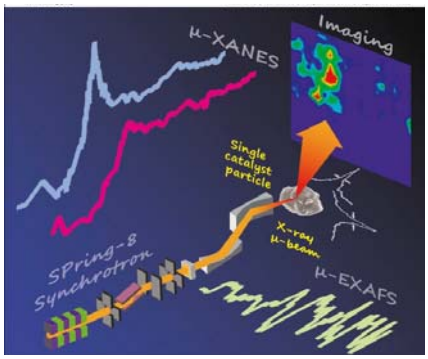
X 線スペクトロスコピー利用研究会の活動と最近の研究成果

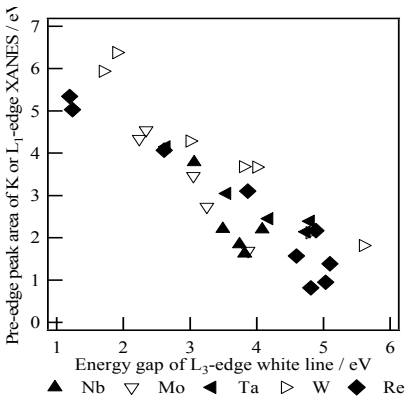
徳島大・京都大・JASRI

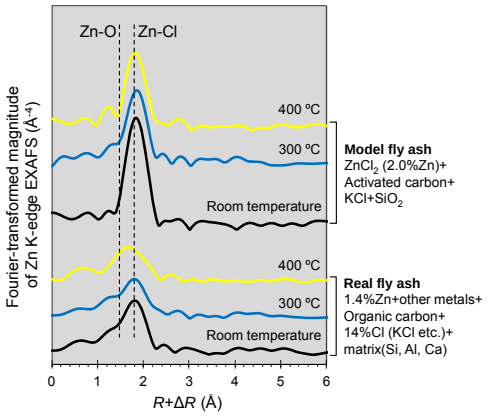
山本孝，大下和徹，宇留賀朋哉

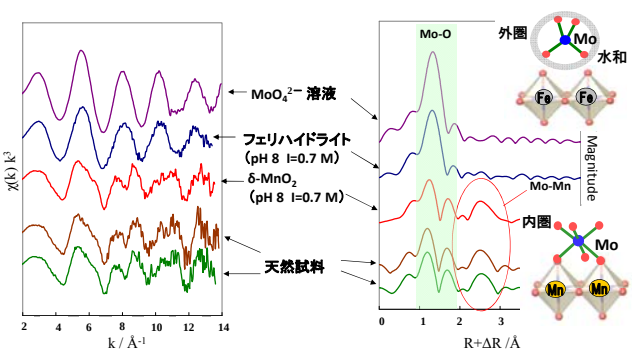
1.　X線スペクトロスコピー利用研究会は，X 線微細構造法（XAFS 法）および蛍光X線分析などからなる X 線スペクトロスコピーのスペシャリスト，エンドユーザー，SPring-8 内部スタッフの3者が情報を共有しあい，3者の技術，サイエンスを発展させること，未開拓の分野へ X 線スペクトロスコピーを応用していくこと，潜在的ユーザーを発掘して新たなサイエンスを展開することを目的として 2006 年から発足した SPring-8 利用者懇談会の第一期研究会の一つである [1]．本年 4 月の SPring-8 ユーザー協同体の発足に際し，本研究会も第一期研究会（利用者懇談会からカウントすると第四期）として継続して活動している．主な活動方針は，（1）種々の X 線スペクトロスコピー研究の実験手法および解析法の普及，（2）試料調製法や特殊な分析法などに関するノウハウを利用研究者間での共有，（3）既存あるいはこれからSPring-8を使おうとするユーザーの要望を取りまとめて施設側へ働きかける，（4）X線スペクトロスコピーに近い分野に限らず，異分野の研究者との交流を持ち，境界領域の研究の発展を促す，等である．X 線スペクトロスコピーは，今や化学，環境科学，材料科学，生命科学，地球科学などの極めて幅広い分野において汎用性の高い必須な研究手法となっている．本研究会はX線スペクトロスコピーを単なる研究手法としてとらえることにとどまらず，分野間の橋渡しをする手段として利用し，発展を目指している．本発表では，本会発足以来の進展と最近の研究成果例について報告する．

2.　成果例：X 線マイクロビームを用いた触媒粒子 1 粒の局所配位構造解析および時間分解 XAFS による燃料電池カソード触媒のリアルタイム構造解析（分子研），リチウムイオン電池の XAFS 解析（京都大），都市ごみ焼却飛灰中の熱化学的挙動（京都大），マイクロ XAFS 法を使ったバイオミネラル試料の分析（静岡県立大），表面錯体の構造に基づく海水中の溶解性および同位体分別の解釈（広島大），Wacker 型均一系触媒の挙動解明（日本触媒），XANES ホワイトラインの分裂とプリエッジピーク強度および局所構造に関する研究（京都大），等に関して発表する．









参考文献

1）田中庸裕，*SPring-8 利用者情報*，**13**，128（2008）．

O-23

表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究の展開

京都大学理学部
有賀哲也

＜はじめに＞

表面界面・薄膜ナノ構造研究会では、固体表面界面や、そこに生成する低次元物質の構造や物性を研究対象としている。具体的には、よく規定された金属、半導体結晶のみならず、酸化物結晶、有機結晶、触媒の表面層やその上に成長した薄膜、ナノスケール・デバイス材料などがこれにあたる。これらの研究対象に対して、X 線の回折・散乱現象を利用してその構造を原子レベルの分解能で評価・解析する放射光利用を行っている。表面界面構造解析ビームライン BL13XU がその主軸である。

主たる計測手法として、微小角入射 X 線回折法と結晶裁断ロッド(CTR)散乱法からなる、いわゆる表面 X 線回折法、および反射率法、マイクロビーム回折法、X 線定在波法が挙げられる。

＜表面界面・薄膜ナノ構造研究会の目標＞

放射光X線回折・散乱手法をもちいて、新しい表面現象の発見や表面界面機能を解明していくとともに、従来の構造解析手法の高度化や、得られる構造情報の質的革新をもたらす新しい計測法の実現に取り組むことで、表面界面構造物性分野を牽引していくことを目標としている。

当該分野で期待される先端的研究、たとえば、表面磁性や表面フォノン、表面反応ダイナミクスなどのＸ線回折・散乱による観察について、偏光、コヒーレンス、短パルス性などの光源性能を余すことなく利用できる研究環境を順次整え、先駆的成果を挙げていくことを目指している。これらの研究を推進するために、表面回折分野に最適な光学系や実験装置を検討し、研究会として提言するとともに、関連ビームラインにて実現したい。

＜放射光表面界面構造研究の現状と展望＞

表面界面・薄膜ナノ物質においては、回折・散乱に与る関心領域のボリュームが圧倒的に少ないため、そのほとんどの研究が、高輝度放射光の先端的利用によって初めて可能となったものである。第三世代放射光である SPring-8 において、当該分野では、専ら輝度の観点からの放射光利用に重点が置かれてきた。X線集光レンズやワイドバンド分光結晶の導入による高フラックス化と組み合わせた迅速計測手法の開発などが、その例である。さらに、薄膜材料について、ナノ秒時間分解計測法の利用体制の整備が進められている。

SPring-8 次期計画では、コヒーレント光やナノ集光ビームおよび、フェムト・ピコ秒ビーム等多彩なビームが高輝度で利用できる。したがって、輝度不足の問題が解消された状態で、これら諸ビーム性能を利用した構造物性研究が現実に可能となることが期待できる。そこで、本研究会では、これら性能を今後どのように表面回折分野で利用していくか議論し、意見をまとめ上げたい。

その初段回として、SPring-8 次期計画や現 SPring-8 装置の高度化に関する意見を集約すべく、本シンポジウムのサテライト研究会を開催する予定である。そこで議論する項目をいくつか挙げると、以下のとおりである。

1） 表面構造研究のための次世代計測手法（X線回折法や定在波法）
2） 薄膜から表面界面等希薄系へと向かう時間分解計測の展開
3） マイクロビームによる高空間分解能をもつ表面界面・薄膜ナノ構造研究
4） 先端材料のその場成長観察のための次世代真空実験装置
5） 表面磁性構造研究への期待

本講演では、サテライト研究会での議論を踏まえ、表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究の今後の展開を述べる。

O-24

結晶化学における微小結晶先端計測技術

[1] *兵庫県立大学*・[2] *東京工業大学*・[3] *JASRI/SPring-8*
小澤 芳樹[1]・尾関 智二[2]・安田 伸広[3]・杉本 邦久[3]

SPRUC 結晶化学研究会は，エネルギー・環境分野の研究会の1つとして活動している．X線結晶構造解析法により，分子の静的／動的構造，さらにその変化を時間的かつ空間的に高精度の分解能で立体的に観測することは，化学・材料科学の先端研究では非常に重要であり，放射光利用が必須である．化学結晶学が必要とされる研究分野は多岐にわたっており，エネルギー変換−貯蔵，触媒反応，物質貯蔵，医薬品といった化学反応や化学結合を生かした機能性物質の構造の解明には欠かすことができない研究手法である．

本研究会は単結晶X線回折実験装置の利用を中心として：(1) 精密構造解析；(2) 物理的摂動下における励起，遷移，準安定状態の分子の直接観測；(3) 結晶相化学反応のその場観察；(4) 分子の構造ダイナミクスと構造物性相関の高精度解析；(5) 分子性結晶の極微小結晶および粉末結晶回折法による構造解析，といった先端的な研究の発展と放射光利用実験の促進を目的としている．化学者が放射光利用研究を容易にかつ効率よく遂行できる利用環境，すなわち「SPring-8 の装置ならどんなに先端的な実験でも最高のデータを出せる」ことを研究会活動の目標として掲げ，装置の高性能化，オンサイトサポートの充実を施設側に要望していく．また関連学会での研究発表，シンポジウムの開催などを通じて，放射光実験施設の利用促進活動を行っていきたい．

旧利用懇研究会から継続して行っている活動として，2010 年度から開始した極微小結晶の単結晶X線構造解析手法の開発への協力がある．アンジュレータ＋ゾーンプレート集光光学系装置を組み合わせた BL40XU のピンポイント単結晶構造計測装置（図1）[1]，ならびにミラー＋湾曲モノクロメータ集光系を備えた BL02B1 の大型 IP／CCD 検出器を利用して，十ミクロン以下〜サブミクロンのサイズの極微小結晶を，精度よく効率的な単結晶X線構造解析可能にすることを目指し，ビームライン担当者のプロジェクトに研究会が試料提供や実験データの評価で協力する形で進捗中である． これまでの実験結果より，比較的短時間で高精度の実験結果が得られる装置や実験手法が確立されつつある．さらに関連分野の放射光利用研究が増加し，利用環境の向上と利用促進に効果を上げている．最近の実験成果としては，フォトルミネッセンスを示す金属錯体微結晶，巨大かご状金属錯体分子[2]，繊維状集合体を形成する金属錯体[3]，電気−磁気複合機能性物質，医薬品関連有機化合物などの微小単結晶の構造決定，精密化に成功している．

図1 BL40XU ピンポイント単結晶回折計[1].

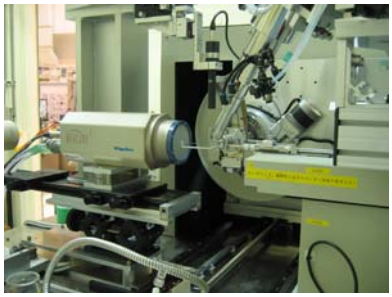


図 2. BL02B1 IP/CCD 回折計

これまで単結晶化が困難，あるいは単結晶育成にともなう物性変化が障害となり，粉末X線回折法でしか構造解析が可能でなかった物質を対象に，「粉末一粒」を「単結晶」と見なし，実験室回折計における数百ミクロン程度の結晶と同等の精度で構造解析が可能となることを最終目標としている．このことは，複合化かつ複雑化する材料科学の分野において，「構造解析のための単結晶を作製する」ことから，「機能性材料をそのまま単結晶として構造解析する」への計測手段の変革をもたらすものである．

参考文献:

1) N. Yasuda, et al. *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 352 (2009).

2) Q.-F. Sun, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 10318 (2011).

3) K. Ogata, et al. *Chem. Lett.* **41**, 194 (2012).

O-25

国内外における量子ビームを用いた残留応力／ひずみ評価の現状

日本原子力研究開発機構、横浜国立大学

○菖蒲敬久、秋庭義明

応力は、構造物の破壊に最も影響を及ぼすファクターであることから、誰しもが評価したい物理量の1つである。その中で回折法（散乱法）は材料中の原子間距離からミクロひずみを算出し、条件が揃えば応力を導出することができ、その手法はほとんどの材料に適用できることから、X 線をはじめ、中性子や放射光等の量子ビーム利用が世界的に盛んに実施されている。また量子ビームの利点として線質を選択することにより、表面（X 線）から内部（中性子）まで測定することができる点で、相補利用がし易い。図1は量子ビームを利用した場合の照射領域と侵入深さである。ここで、歴史的には実験室系 X 線が最も古く、模擬試験片の極表面付近の応力評価が研究室レベルで時間にとらわれず活発に行われている。中性子は、内部を専門とし、数十 cm 径で肉厚 10cm 程度の配管溶接部の応力評価など、主に実機材を中心とした応力評価が行われている。放射光は最も歴史が浅いが、実験室系 X 線と中性子が苦手とする中間層領域や微小部、時分割など放射光の特徴を生かした様々な研究が展開している。例えば、多結晶材料中の 1 結晶粒ごとの結晶方位やひずみを測定する 3D-XRD や、ガスタービンにおけるコーティング界面の剥離応力評価には高温負荷中、超電導線材の研究では極低温負荷中、溶接材の凝固や固相変態の研究では高温から室温までの時分割測定などがそれにあたる。そのため、放射光における応力評価は、今もなお進化し続けている、むしろ進化させなければ求める答えが得られないのが現状である。しかしながら、放射光を利用するためには中性子と同様課題申請に採択されなければ実施できない。この現状は国内外を見回しても全く同じ状況であることからこの点はユーザーサイドの努力次第であろう。ただし、国内で応力評価に関する課題申請を実施した場合、中性子利用施設（J-PARC、JRR-3）と SPring-8 とではいささか評価結果に開きがある点は検討が必要なように思える。

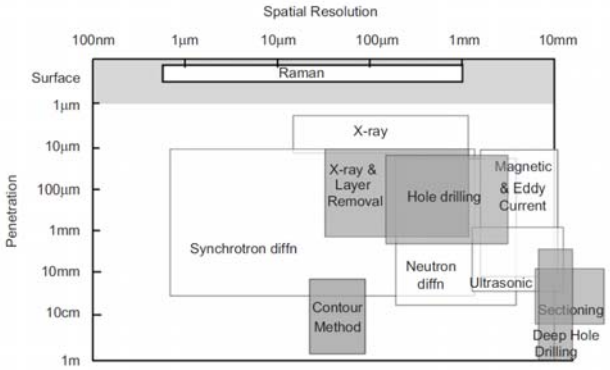


図 1.　量子ビームを利用した場合の照射領域と侵入深さ.

一方、SPring-8 と国内の中性子施設や欧米の施設を利用した応力評価の大きな違いとして、専用のビームラインもしくは装置が SPring-8 には整備されていない点が挙げられる。回折法を主体とするため、回折計が整備されているビームラインであればどのビームラインでも実験は可能であるが、アクセサリーを持ち込んで腰を据えた研究や技術開発を展開する場合には、毎回構築しなければならない点で非効率的であり、非常に使い勝手が悪い。特に、近年の欧米における評価では多次元検出器が多く利用されるようになっているが、それを整備したり、高温負荷装置等の環境負荷装置を搭載できる環境はほとんど整っていない。図2は JRR-3 に整備されている応力測定専用ステーション RESA であるが、大型構造物を 3 次元に稼働させることが可能な大型定盤、材料内部からのひずみを抽出するためのラジアルコリメータ、そして広面積の 1 次元検出器等、応力測定がしやすい環境が整えられており、近年ではその場観察測定用の大型高温／低温負荷装置や 2 次元検出器などのアクセサリーの充実を図っている。

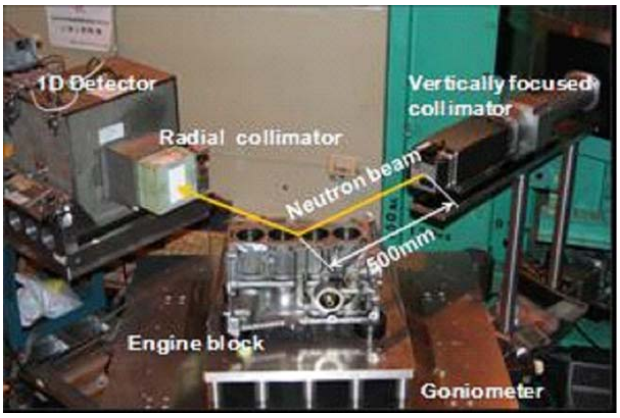


図 2.　JRR-3 に整備されている応力専用ステーション RESA.

当日は、SPring-8 における応力／ひずみ評価と産業利用の現状、および他の量子ビーム利用施設との比較を行う予定である。

O-28

高分子科学工業発展のための産学協同研究の SPring-8 利用における現状

高分子科学研究会
田代孝二、村瀬浩貴、増永啓康

高分子科学は、従来の汎用材料としての利用にとどまらず、今や航空機産業、自動車産業、電気産業をはじめとする様々の分野で新しい材料を創出し、昨今のエネルギー問題解決に益々その貢献度を大きくしつつある。生分解性高分子など地球環境に優しい高分子材料の開発研究も大切なテーマである。このような状況の中で、これまで以上に優れた材料として高分子物質を広く用いるためには、試行錯誤で加工条件を変えて優れた製品に偶然に出会うというようなことではなく、その製品を構成する高分子鎖の集合状態や運動性、相互作用などを詳細に調べ、成形加工時に生じる構造発展の過程を詳らかにすることが大事で、それによって初めて高分子の微細組織の高度制御を行うことができる。高分子科学研究会では、SPring-8 における高分子関連ユーザーが一同に会し、そのような研究遂行上に必要な新しい概念や測定技術を見出し、互いに享受しあい、そして未来における高分子科学の姿を明確に捉えることを目標に活動している。

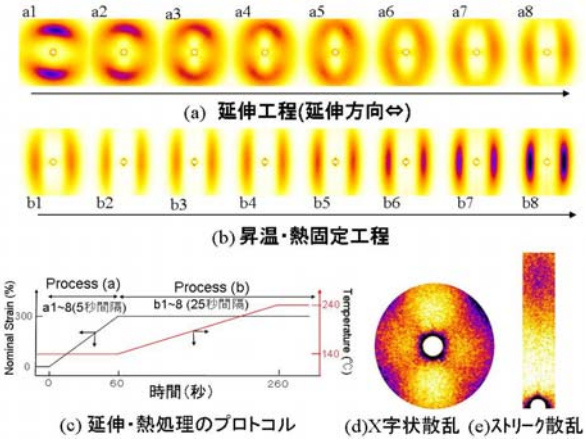


図１　ポリエチレンテレフタレートフィルムの延伸過程における小角 X 線散乱変化

この研究会の大きな特徴は、産官学の研究者が数多く参加している点にある。2010 年には本研究会の産学メンバーの多くが共同参加して、SPring-8 にフロンティアソフトマター開発専用ビームライン(BL03XU) を設置し、非常にアクティブな研究を推進している。高分子科学研究会としては、SPring-8 利用による高分子科学・産業のさらなる発展のために必要なあらゆる手立てを探るとともに、このビームラインの大いなる成果達成に最大限の支援を行う。

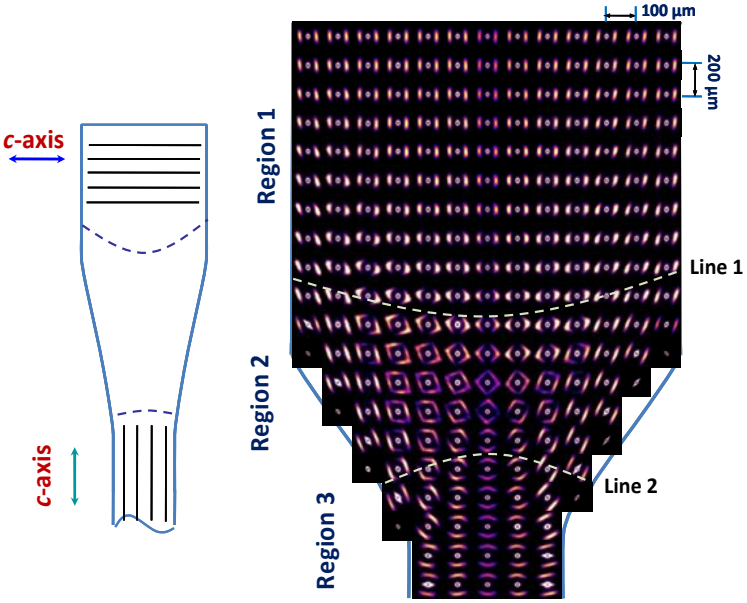


図２　変形させたポリエチレンのマクロビーム X 線による SAXS パターンの位置依存性

O-29

放射光を用いた高分子薄膜・表面構造解析の新展開

高分子薄膜･表面研究会

高原　淳　（*高分子薄膜･表面研究会代表*、九州大学・先導物質化学研究所）

近年、高分子は構造材料だけではなく、有機 EL、有機 FET、有機太陽電池などの電子材料分野、接着・塗装分野、バイオ材料分野などにおける幅広い用途で高機能性薄膜としての応用が急速に展開されており、高分子科学・工学にとっても新しい局面を迎えている。薄膜状態における材料物性と密接に関連する、結晶構造、結晶の配向性、微結晶のサイズと凝集状態、結晶化度、非晶状態の分子鎖の広がり、表面相分離状態などの静的構造特性と結晶化、熱処理、製膜過程における動的構造特性を分子レベルで解明することは、高分子薄膜の構造・物性制御と新規機能性高分子薄膜の開発に必要不可欠で、産学官全体にとって極めて重要な研究テーマである。

本研究会は、有機・高分子薄膜材料の合成、構造・物性、プロセス工学に関わる研究者が SPring-8 に集結し、有機・高分子薄膜に対して放射光を利用した薄膜X線回折・散乱法(GIXD・GISAXS 法など)、X線反射率法、X 線光子相関分光法、イメージング法などに基づくナノ・メソスケールの静的・動的実験手法・解析法を確立することにより、高分子科学と高分子産業におけるブレークスルーとなる先端的研究を展開することを目的として発足した。2010 年春に竣工したフロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン FSBL(BL03XU)建設プロジェクトでは間接的な協力を行い、現在も FSBL 産学連合体が行う様々な活動を側面から支援している。

本講演では、高分子薄膜・表面研究会の目的と活動内容を紹介するとともに以下のような放射光を用いた高分子薄膜・表面構造解析の最近の研究例を紹介する。

1)　フルオロアクリレート系高分子の表面分子鎖配向状態と濡れ特性
2)　エンジニアリングプラスチックスの表面結晶性と接着性
3)　フッ素系ブロック共重合体の表面階層構造の GIWAXD, GISAXS による評価
4)　ナノインプリント高分子薄膜の表面微細構造解析
5)　X 線光子相関分光法によるポリマーブラシ修飾微粒子の PS マトリクス中でのダイナミクス
6)　FSBL における高分子薄膜・表面の構造解析

[問い合わせ先]

研究会代表：高原　淳（九州大学先導物質化学研究所・教授）

Atsushi TAKAHARA (Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University・Professor)

連絡先　：〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地

CE11 Ito Campus, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan

電話番号／ＦＡＸ番号：092-802-2517/092-802-2518

e-mail：takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

O-28

地球深部研究に向けた高圧物性測定の進展

西原遊(愛媛大学)、寺崎英紀(大阪大学)

本研究会は、昨年度までの利用者懇談会研究会「地球惑星科学研究会」を引き継ぐ形で、地球惑星物質を対象に放射光を利用した研究を行っている高圧地球科学、地球外物質科学、岩石鉱物科学などの分野のメンバーから構成されている。地球深部物質を対象とした物性研究では、大型マルチアンビルプレスやレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルなどの高圧装置が放射光と組みわせて用いられている。また地球物質だけでなく地球外物質の微細試料に対する研究も盛んに行われている。それらの研究では、高温高圧状態あるいは微小領域の試料に X 線回折やラジオグラフィー・トモグラフィー測定、蛍光分析などの手法を適用している。このため地球および太陽系物質科学の解明には SPring-8 における放射光 X 線を用いた測定が必要不可欠な手段となっている。さらに近年では X 線ラマン散乱法や高分解能 X 線非弾性散乱、X 線発光分析、X 線メスバウアー分光法といった測定法を導入した極限環境での新たな物性測定が試みられている。本発表では高圧地球科学の研究に焦点を絞り最近の研究から、以下のトピックを取り上げて発表する。

(1) 高圧変形実験による地球深部物質の流動特性の解明 (BL04B1)*

マルチアンビル装置に組み込まれた D-DIA 型ガイドブロックを用いて、最高 15GPa, 1700K の温度圧力条件での変形その場観察実験が可能となっている[1]。これにより、マントル遷移層上部の主要鉱物ウォズリアイトのレオロジーの含水量、温度依存性を決定した。遷移層上部でのマントルのレオロジーは上部マントルに比べて含水量に敏感でこの領域での粘性率構造は含水量に大きく依存している可能性があることを明らかにした。

(2) 電気伝導度測定によるフェロペリクレースのスピン転移の決定 (BL04B1)

焼結ダイヤモンド製アンビルを利用して、マルチアンビル装置により最高 53GPa、600K までの条件下で、幅広い化学組成のフェロペリクレース(Mg,Fe)O の電気伝導を測定した。試料中の Fe の HS->LS スピン転移が電気伝導度の圧力依存性の変化によって検出され、これによりフェロペリクレース中のスピン転移が地球下部マントル中で 30-40GPa で起こることが分かった。[2]

(3) 高圧下での Brillouin 散乱測定による地球下部マントル物質の弾性波速度測定 (BL10XU)*

ダイヤモンドアンビル装置とBrillouin 散乱測定を組み合わせて、幅広い温度圧力条件下での下部マントルの主要構成鉱物(Mg ペロフスカイト、フェロペリクレース)の横波速度を測定した。その結果を実際の地球下部マントルでの地震波速度と比較することにより、下部マントルでは Mg ペロフスカイトが 93%を占めると見積もられた。これは下部マントルが上部マントルを代表するパイロライト組成よりも、コンドライトマントル組成によってよく説明できることを示している。[3]

(4) 高圧下での熱伝導測定による地球下部マントルでの熱流量の解明 (BL10XU)

ダイヤモンドアンビル装置と熱反射法を組み合わせて、下部マントル主要鉱物 $MgSiO_3$ ペロフスカイトとポストペロフスカイトの格子熱伝導率を高圧下で測定した。ペロフスカイトの熱伝導率の圧力依存性が決定され、またポストペロフスカイトの熱伝導率はペロフスカイトよりも 72%高いことを明らかにした。この結果に基づき、これまで一致した見解が得られていなかった下部マントル(ペロフスカイト主体)の熱伝導率が約 11W/m/K と決定された。[4]

(5) 高温高圧ラジオグラフィーによる Fe 系融体の界面張力の測定 (BL04B1)

高温高圧下での X 線イメージングに静滴法を適用して Fe-Si, S, P 系融体の界面張力を 1.5 GPa, 2173 K までの条件で測定し、界面張力に対する温度および添加軽元素の効果を調べた。その結果、 S, Si の順に液体鉄の界面張力を大きく減少させることがわかった。この結果より、初期地球のマグマオーシャン中における鉄合金が硫黄に富む場合、その直径は液体鉄よりも 33%程度減少すると見積もられ、核・マントル間の化学平衡がより速く達成されることが示唆された。[5]

なお、*で示したパワーユーザー課題、長期課題に関連する研究は本発表のポスター講演では省略させていただく。

参考文献 [1] Kawazoe et al. (2011) Am. Mineral. 96, 1665 [2] Yoshino et al. (2011) JGR 116, doi:10.1029/2010JB007801 [3] Murakami et al. (2012) Nature 485, 90 [4] Ohta et al. (2012) EPSL in press [5] Terasaki et al. (2012) PEPI 202-203, 1.

O-29

先端計測としての構造物性科学

構造物性研究会代表
東京大学新領域　有馬孝尚

構造物性研究会は、強相関物質、磁性体、有機導体、フラーレン・ナノチューブなどの様々な物質群や、それらによって形作られるナノ構造および複合材料を主な研究対象としています。これらの物質・材料が産み出す新規な物性現象の機構を解明することを目的とします。物質科学・材料科学の興味の対象はますます拡がり続けており、それに対応するためには、本研究会の基軸である結晶構造解析についても、常に新しい観測手法を開発し続ける必要があります。そこで、**ダイナミクスや外場応答を観測するために必要となる、分光やイメージングの手法を組み合わせた先端的な測定手法の開発**も議論の対象とします。また、これらは応用により近いデバイス材料開発の上でも有用な測定手法となると期待できます。

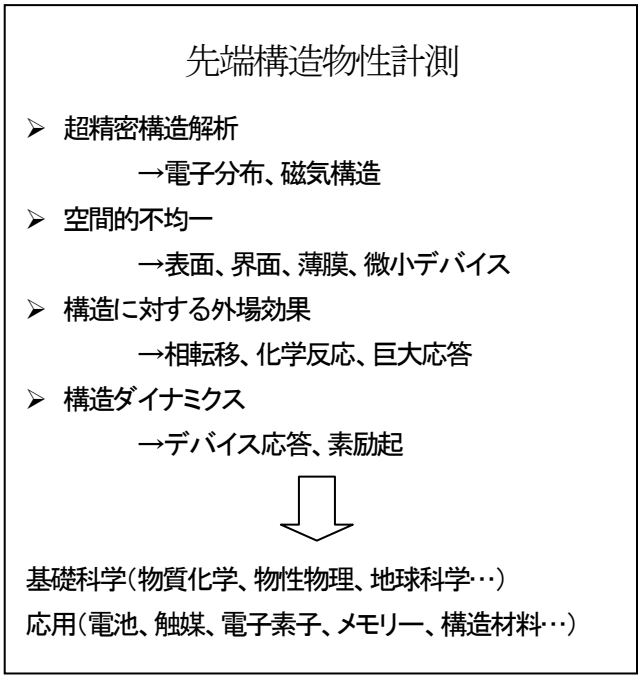
構造物性研究会の主な活動内容としては、次のような項目が挙げられます。

1) BL02B1、BL02B2 を中心とした単結晶構造物性、粉末構造物性研究。
2) 測定・解析法のルーチン化による、物質開拓を目指したユーザーの取り込み。
3) 薄膜、表面、界面などの構造物性研究。
4) 空間的に不均一な系の構造物性研究。
5) 極低温、強磁場など極限環境下の構造物性研究。
6) デバイス動作環境下での物性・構造同時測定。
7) BL35XU を中心とした非弾性散乱法による構造ダイナミクス研究。
8) SPring-8 のパルス特性を利用した時分割測定による構造ダイナミクス研究。

このように、バルク物質の静的な構造解析 1),2)に加えて、空間的な不均一に着目した構造物性 3),4)、構造に対する(準)静的な外場効果 5)、6)、構造ダイナミクス研究 7),8)といった先端計測が、興味の対象となっています。また、バルク物質の静的な構造解析についても、旧来の結晶構造解析にとどまらず、電子密度分布、静電ポテンシャル分布、軌道整列、磁気構造などの解明を目指しています。

これらの活動を通じて、先導的な構造物性研究を実現し、様々な材料・物質群の構造物性の普遍的な研究技術基盤を創り出すことを目指します。また、構造物性研究を必要とするサイエンスとそれに最も適合した実験手法を議論することで、SPring-8 の高度化への要望が具体的に出てきた場合には、それを提言していくことも必要だと考えています。

講演では、代表的な事例を挙げながら、構造物性研究会の現在の活動内容について紹介します。



O-30

最新固体分光研究例:

偏光制御高エネルギー光電子分光でみる強相関電子構造

固体分光研究会

大阪大学大学院基礎工学研究科　　関山明

固体分光研究会ではSPring-8としては比較的低エネルギー領域に属する赤外から真空紫外線・軟X線を経て硬X線までの高輝度光を利用した新しい固体スペクトロスコピーを開拓することを目的として、高輝度シンクロトロン放射光で初めて可能な顕微・摂動赤外分光、バルク敏感(角度分解)光電子分光といった手法を中心に新たに利用研究を進めると共に新たに時間分解・偏光制御を組み合わせた新実験手法開発も推進している。

固体光電子分光としてはバルク敏感と言える軟・硬X線領域の光電子分光を組み合わせ、新機能物質・強相関電子系物質のバルク及び表面電子状態を明確に分離して観測することで初めて機能発現機構が明らかになり、同時に新物質開発の指針を与える。その一例として、古くから知られている物質ではあるが実際の金属絶縁体転移機構が不明で様々な議論のあったV_2O_3の軟・硬X線光電子分光[1]を紹介する。この物質は「モット転移の典型例」と言われながら、単純な理論計算ではそれが実現しえないことも判明しており長らく議論されてきた。2000年代前半には高分解能軟X線光電子分光も成功しているが、軟・硬X線光電子分光を組み合わせることで金属絶縁体転移に伴って不連続に変わる物理量と変わらない物理量が初めて明らかになり、「軌道依存モット転移」が実現していることが判明した。

最近の新しい動きの一つには固体光電子分光における励起光偏光の積極的な制御・活用がより広がってきたことが上げられる。これまでも円偏光光電子回折等で偏光特性は活用されてきたが、従来の固体電子高エネルギースペクトロスコピーではエネルギー分解能とスループット向上がより重要なキーワードといえた。しかしこれらは議論に耐える最低限の性能は高輝度放射光の恩恵を受けて一段落しつつあり(勿論今後も不断のR&Dは必要だが)、ようやく偏光活用まで手を伸ばすだけの余裕が出てきたという側面もある。特に硬X線光電子分光(HAXPES)では直線偏光制御技術を組み合わせることで価電子帯の軌道分解測定が可能[2]となり、従来の一種の軌道分解測定手法である軟X線共鳴光電子分光と組み合わせるとより強力に電子構造が解明できる。実際の応用例として、マルチフェロイクス系として知られる$CeFeO_2$の共鳴光電子分光及び偏光制御HAXPESによる軌道分解測定(図1)を紹介する。

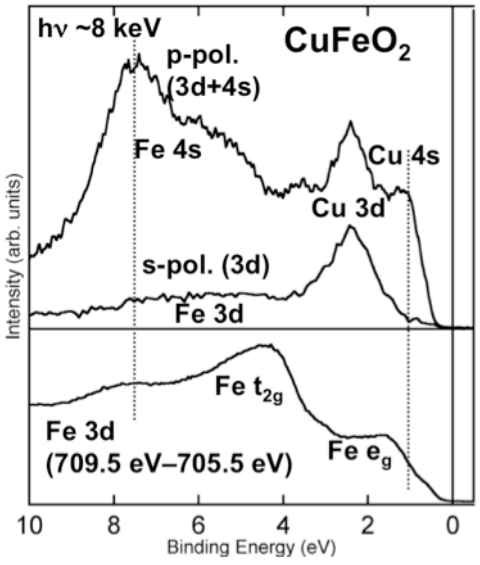


図1:(上段)$CuFeO_2$の偏光制御HAXPESスペクトル.(下段)Fe 2p-3d共鳴軟X線光電子スペクトルから得られたFe 3dスペクトル分布

軟X線角度分解光電子分光(ARPES)では、BL25SUで微小試料やヘキかい性が良好でなく100μmオーダー程度の領域でのみ平坦な表面が得られるような試料でもARPESが可能になりつつあり、ARPES可能な試料が広がりつつある[3]。その一例として現在進行中の3次元系かつヘキかい性のよくないV_2O_3のプレリミナリーな"micro-ARPES"例も紹介したい。

参考文献

1) H. Fujiwara *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 075117 (2011); 藤原秀紀、関山明:固体物理 **47**, 279 (2012).

2) A. Sekiyama *et al.*, New J. Phys. **12**, 043045 (2010).

3) T. Muro *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 053901 (2009); T. Muro *et al.*, J. Synchrotron Rad. **18**, 879 (2011).

O-31

不規則系物質先端科学研究会：最近の進展

広大院総合科、JASRI/SPring-8[A]
梶原行夫、尾原幸治[A]

＜概要＞

本研究会は、液体や非晶質／ガラスなど構造が不規則な物質に関する基礎的、応用的な研究の活性化を推進し、SPring-8 への提言を行うことを目的とする。具体的な研究手法としては、X線回折、X 線異常散乱（AXS）、XAFS、X線小角散乱（SAXS）などの静的構造解析実験手法、およびそれらのデータへの逆モンテカルロ（RMC）シミュレーション法の適用による3次元構造の可視化がメインとなっている。また、非弾性 X 線散乱（IXS）法を用いたダイナミクス測定も大きな柱である。これら手法を用い、イオン液体から超臨界流体、液体金属に渡る液体全般、あるいは超イオン導電体やDVD 材料、ガラス材料など、結晶ではない機能性材料について、精密な構造解析を通じた研究を行っている。

現在の会員数は 80 名で、具体的な活動は年1回程度の研究会がメインとなっている。またメーリングリスト、ホームページを通じて SPring-8 関連の情報提供、相互の意見交換を随時行っている。今回の SPRUC への改編を機に、機能性材料分野の方の新規入会も期待しています。

＜紹介する研究内容＞

本発表では、下記の2つを取り挙げて紹介する。

（1）AXS 法を利用した光ディスク（DVD）の相変化メカニズムの解明

DVDなどの光ディスクメディアは、レーザー照射による局所構造変化を利用した記憶材料であるが、その相変化メカニズムについてはよくわかっていない。メディアの高密度化／高速化開発を効率よく行う上ではそのメカニズム解明が非常に望まれ、その大きな一歩として詳細な構造解析が必須である。本研究グループは、元素選択構造解析手法であるX線異常散乱装置を SPring-8 に立ち上げ、GST（Ge-Sb-Te）系メディアへの適用を行った。これにより元素ごとの精密構造解析に成功し、相変化メカニズムに対する各元素の役割について解明することに成功した。

発表では、AXS 法をガラスなど他の系に適用した例についても紹介する。

参考文献

*) K. Ohara et. al, Adv. Funct. Mater., 22, 2251 (2012).

（2）ゆらぎに着目した液体－液体相転移研究:　SAXS、IXS 法の利用

液体の水は、4℃付近で密度が極大値を示すなど数多くの熱力学異常を示し、世の中にあふれた物質でありながら実は未だ詳細がよくわかっていない。近年有力視されている「液体－液体相転移」モデルでは、実は水には「高密度水」と「低密度水」という二つの構造が存在し、その相転移に伴うゆらぎの影響が異常物性に深く関わっているとされる。ただ、精密な構造解析ではその二つの構造の存在証明には至らず、SAXS による密度揺らぎ測定ではその解釈が依然論争となっており、モデルの真偽判定は未だ道半ばである。本研究グループは、IXS 法がゆらぎ測定に非常に有効であることに着目し、これを広い温度圧力条件の水に適用し、モデルを支持する結果を得た。また、液体－液体相転移を起こすことが既に知られており、水と同じような熱力学異常を示す Se-Te 系にも SAXS、IXS 法を適用し、ゆらぎの直接観測に初めて成功した。これにより、モデルは水固有ではなく、相転移を示す系一般に普遍的であることが示唆された。

O-32

固体水素高圧相の X 線回折実験

兵庫県立大院物質理学、物材機構 [1]、*JASRI* [2]
赤浜裕一、川村春樹、中野智志[1]、竹村謙一[1]、平尾直久[2]、大石泰生[2]

最近、再び固体水素の金属化が報告され、話題になっている[1]。固体水素は分光実験から三つの相の存在が指摘されており、図 1 のような温度—圧力相図が提案されている[2]。I 相は分子が球対称な回転状態を持つ六方最密充填構造であり、II 相を経て、III 相で分子の配向秩序が完成する。III 相は更に高圧で分子性金属になるものと予想されており、その結晶構造に興味が持たれている。I-II 相転移ではラマンビブロン波数にほとんど変化はないが、II-III 相転移では 100 cm^{-1} にも及ぶ大きな波数の変化があり、比較的大きいな結晶構造の変化が期待される。II 相の結晶構造については、温度一定の下、圧力を変化させた X 線回折実験から、回折パターン及び *d*-値に目立った変化は見られなかったことより、分子の重心の位置は依然として、hcp 格子点上にあるものと結論された[3]。

III 相の回折実験は我々の以前の予備的な実験を除いて全く行われていない。超高圧下では試料サイズが極端に小さく、また、水素の X 線に対する回折能も非常に小さいため、回折強度は限られたものになる。更に、メガバール領域の低温下では圧力スケールも確立していない。このため、我々は *in situ* にラマン分光の実験を行い、II-III 相転移を確認しながら、X 線回折実験を行った。図 2 に III 相の X 線回折パターンと回折像を示す。II、III 相領域で hcp 構造の 100、101 回折線に対応する二本の回折線が得られた。転移の前後で回折線の *d*-値に明瞭な不連続はみられなかったが、*d*-値の比、d_{100}/d_{101}、には転移で明瞭な不連続が見られた。この比は六方晶の *da* 比の逆数に対応するため、II-III 相転移で *c/a* 比に不連続が生ずるものと解釈することができる[4]。この結果は水素分子の配向秩序化に原因すると考えられ、以前の理論研究の結果を支持した[5]。

参考文献

1) M.I. Elemets *e tal*. Nat. Mater. **10**, 927 (2011).
2) H.K. Mao *et al*. Rev. Mod. Phys. **66**, 671 (1994).
3) H. Kawamura *et al*. Solid State Commun., **119**, 9 (2001).
4) Y. Akahama *et al*. Phys. Rev. B **82**, 060101 (2010).
5) M. Kitamura *et al*. Nature, **404**, 259 (2000) .

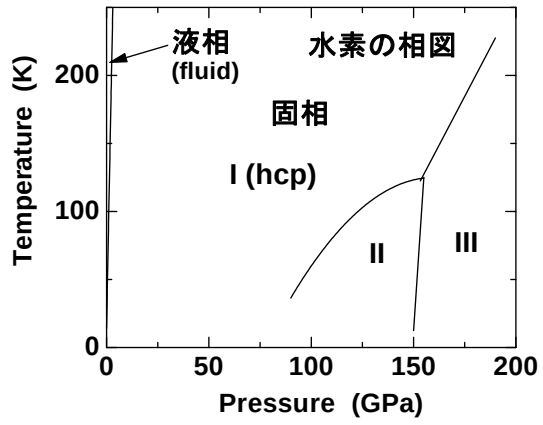


図1　水素の相図

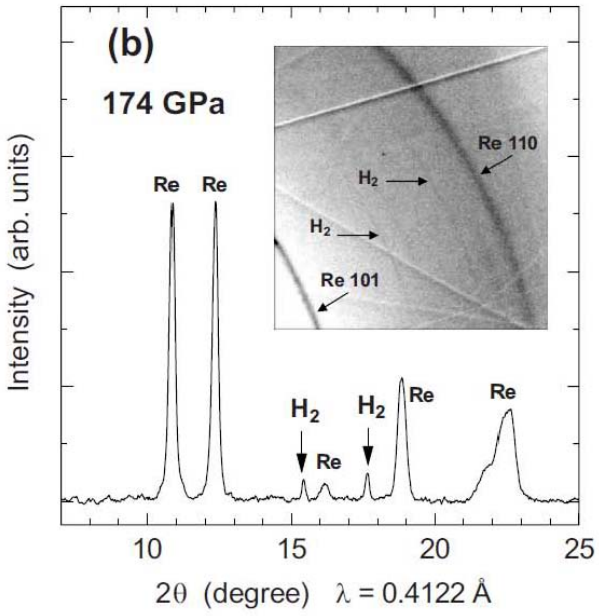


図 2　固体水素 III 相の X 線回折パターンと回折像

O-33

Spin-dependent electronic states of buried magnetic layers studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy

Xeniya Kozina

SPring-8 JASRI, Hyogo, 679-5198, Japan

Highly increasing demand of the worldwide market in new information technologies has lead to the emerging innovative field of spin electronics, or spintronics. Spintronics is an applied discipline that encompasses magnetoelectronics and deals with nanoscale devices employing not only an electron charge but also its spin. The principal constituent part of such devices is a complex multilayer structure such as magnetic tunnel junction (MTJ). The performance of novel spintronic devices is defined by both the quality of produced magnetoresistive multilayer structures and the intrinsic properties of materials, employed in their functional layers. Therefore the investigation and improved understanding of the magnetoelectronic properties of deeply buried layers and interfaces in magnetic multilayer structures is of a great importance from the viewpoint of the fundamental research as well as for their potential applications in the field of magnetic recording, as data storage devices, and sensors.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a universal and powerful tool that is widely used for probing the chemical composition and electronic structure of materials. The application of hard x-rays increases the inelastic mean free path of the emitted electrons within the solid and thus makes hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) a bulk sensitive probe for solid state research and especially a very effective non-destructive technique to study deeply buried layers [1, 2].

Magnetoelectronic properties such as exchange splitting in ferromagnetic materials as well as macroscopic magnetic ordering can be studied by magnetic circular dichroism in photoemission (MCDAD). Though recently it has been widely applied for the characterization of surfaces using low energy photons, the bulk properties have stayed inaccessible. Therefore in the present work this method was integrated to HAXPES to provide an access to exploration of magnetic phenomena in the buried layers of complex multilayer structures. Measurements of magnetic dichroism in angular-resolved hard x-ray photoemission (HAXPES-MCDAD) were performed on Co_2FeAl and CoFe in-plane magnetized buried layers with IrMn exchange-biasing layer on top or below ferromagnetic layer, respectively [3]. A pronounced magnetic dichroism was found in the Co and Fe 2*p* states of both materials. It was shown that IrMn exchange-biasing layers keep thin films of CoFe or Co_2FeAl remanently magnetized in a well-defined direction. The localization of magnetic moments at the Fe site, which is responsible for the peculiar characteristics of the Co_2FeAl Heusler compound, predicted to be a half-metallic ferromagnet, is revealed from the magnetic dichroism detected in the Fe 2*p* states.

Inasmuch as the magnetoresistive characteristics in spintronic devices are fully defined by the electron spins of ferromagnetic materials, their direct measurements always attracted much attention, but up to date have been limited by the surface sensitivity of the developed techniques. The results on the successfully performed spin-resolved HAXPES experiment using a spin polarimeter of the SPLEED-type on a buried $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ magnetic layer are presented [4]. The measurements prove that a spin polarization of about 50 % is retained during the transmission of the photoelectrons emitted from the Fe $2p_{3/2}$ state through a 3-nm-thick oxide capping layer. The reported spin resolved spectra agree well with the magnetic circular and linear dichroism. Combining information from spin polarization and magnetic dichroism provides a detailed insight into the dynamics of photoemission from a ferromagnetic material. The performed experiment paves the way to spin-resolved spectroscopy of buried layers and buried interfaces, which until now were inaccessible by the classical low energy approach.

In this presentation I would like to express my gratitude to Prof. Dr. Claudia Felser for the leading this project, Prof. Dr. Gerd Schönhense for fruitful collaboration and design of the spin-resolved detection system. I would also like to acknowledge Prof. Dr. Koichiro Inomata, Prof. Dr. Masafumi Yamamoto and their groups for the support within the project and providing excellent exchange-biased samples and their precharacterization. I am very grateful to Dr. Eiji Ikenaga for the enormous support and help at the beamtime and making it possible to perform all the HAXPES-based experiments at BL47XU at SPring-8. I would like to express my gratitude to Prof. Dr. Keisuke Kobayashi for his invaluable support through the

whole project time, his expertise and fruitful collaboration. The financial support from Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Strategic International Cooperative Program of JST (DFG-JST: FE633/6-1) is gratefully acknowledged.

References

[1] Gerhard H. Fecher, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **92** 193513 (2008)
[2] Xeniya Kozina, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **96**, 072105 (2010)
[3] Xeniya Kozina, *et al.*, Phys. Rev. B, **84**, 054449 (2011)
[4] Gregory Stryganyuk, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 016602 (2012)

O-34

SPring-8 Symposium
August 25th-26th, 2012.

Phase Contrast X-ray Imaging of the Lungs

Marcus Kitchen, Monash University

Abstract:

Our research team, based at Monash University in Australia, is studying the structure and function of the respiratory and cardiovascular systems using advanced synchrotron-based X-ray imaging techniques. Our major projects are focused on (i) understanding the mechanics of lung liquid clearance and lung aeration at birth to improve survival rates of premature infants [1, 2] and (ii) for early detection of respiratory diseases. Using phase contrast X-ray imaging on beamline 20B2 at SPring-8, we can clearly observe the internal structure of the lungs, including the smallest respiratory units (alveoli), with real-time imaging capabilities (Fig. 1). This has enabled us to observe lung aeration in prematurely born rabbits to test the efficacy of different ventilation strategies for resuscitating newborn infants at birth. Although our work is preclinical in nature, our research is already having direct impact in the clinical sphere. Some of our discoveries have been included in Government Newborn Resuscitation training programs in Australia and Europe. Moreover, some of our published strategies for safe neonatal resuscitation have been recognised in the 2010 International Consensus on Cardiopulmonary Resuscitation and Emergency Cardiovascular Care Science with Treatment Recommendations [3].

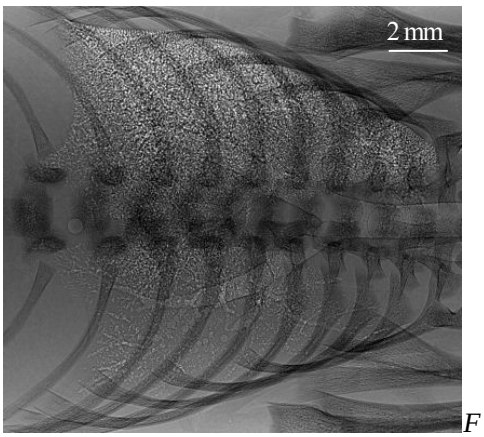


Figure 1. Propagation-based phase contrast X-ray image of the partially aerated lungs of a newborn rabbit pup. Propagation distance = 3 m. Energy = 24 keV.

Behind the success of these projects is the development of novel imaging techniques and image processing algorithms, which have enabled regional lung air volumes to be measured directly from 2D phase contrast images [4, 5]. These techniques allow us to quantitatively assess how the different regions of the lungs aerate via spontaneous and ventilator-assisted breathing in real-time at birth. By measuring how completely and uniformly the lungs aerate we can determine the safest protocols for ventilating premature infants that require respiratory support.

References:

1. Hooper, S.B., M.J. Kitchen, M.L.L. Siew, *et al.*, *Clin. Exp. Pharmacol. P.*, 2009. **36**(1): 117-25.
2. Hooper, S.B., M.J. Kitchen, A. Fouras, *et al.*, *Synchrotron Radiation News*, 2011. **24**(2): 19-23.
3. Perlman, J.M., W. J., J. Kattwinkel, *et al.*, *Circulation*, 2010. **122**(suppl 2): S516 –S38.
4. Kitchen, M.J., R.A. Lewis, M.J. Morgan, *et al.*, *Phys. Med. Biol.*, 2008. **53**(21): 6065–77.
5. Kitchen, M.J., D.M. Paganin, K. Uesugi, *et al.*, *Phys. Med. Biol.*, 2011. **56**(3): 515-34.