SPring-8シンポジウム2012 ポスター発表 プログラム

番号	タイトル	発表者・団体	ページ
SPRUC	研究会】		
P-01	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	1
P-02	Constructing a Multi-Scan Synchrotron X-ray Microscope to Study the Function of Osteocyte Canaliculi in Mouse Bone	マイクロ・ナノイメージングと生体機 能研究会	2
P-03	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	3
P-04	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	4
P-05①	原子分解能ホログラフィー研究会での研究(1) 蛍光X線ホログラフィー	原子分解能ホログラフィー研究会	5
P-05②	回折分光・光電子ホログラフィーの現状	原子分解能ホログラフィー研究会	6
P-053	原子分解能ホログラフィー研究会での研究 (3) γ線ホログラフィー	原子分解能ホログラフィー研究会	7
P-06	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	8
P-07	表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究の現状と 展望	表面界面・薄膜ナノ構造研究会	9
P-08	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	10
P-09	ソフト界面膜構造研究最前線IV	ソフト界面科学研究会	11
P-10	SPring-8における小角散乱研究	小角散乱研究会	12
P-11	SPring-8における高分子研究発展を目指した高分子 科学研究会の活動	高分子科学研究会	13
P-12	高分子薄膜・表面研究における放射光利用の現状	高分子薄膜·表面研究会	14
P-13	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	15
P-14	キラル磁性・マルチフェロイックス研究会の活動	キラル磁性・マルチフェロイックス研 究会	16
P-15	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	17
P-16	スピン・電子運動量密度研究会の活動	スピン・電子運動量密度研究会	18
P-17	構造物性研究会の最近の研究成果の紹介	構造物性研究会	19
P-18	磁性と電子相関のメカニズム解明を目指した固体電子分光	固体分光研究会	20
P-19	不規則系物質先端科学研究会	不規則系物質先端科学研究会	21
P-20	高圧物質科学研究の現状	高圧物質科学研究会	22
P-21	放射光メスバウアー分光の開発と物質研究	核共鳴散乱研究会	23
P-22	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	24
P-23	SPring-8周辺の理論研究	理論研究会	25
P-24	人材育成研究会の活動	放射光人材育成研究会	26
P-25	軟X線光化学研究会の活動	軟X線光化学研究会	27
P-26	放射光利用による文化財科学研究	文化財研究会	28
P-27	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	29

【施設・共用ビームライン】

P-28	加速器の運転状況と光源性能の改善	JASRI加速器部門	30
P-29①	CdTeセンサーによる高エネルギー対応ピクセル検出 器開発	JASRI制御・情報部門	31
P-29②	SPring-8 実験データストレージ基盤整備	JASRI制御·情報部門	32
P-30	光源・光学系の現状	JASRI光源·光学系部門	33
P-31	構造物性Iグループの概要と活動状況	JASRI利用研究促進部門 構造物性Iグループ	34
P-32	Materials Structure II Group Beamlines: Present Status, New Developments and Research Highlights	JASRI利用研究促進部門 構造物性IIグループ	35

P-33	バイオ・ソフトマテリアルグループにおける新規技術 開発	JASRI利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ	36
P-34	分光物性Iグループの活動、2011-2012	JASRI利用研究促進部門 分光物性Iグループ	37
P-35	分光物性IIグループの現状とビームライン高度化	JASRI利用研究促進部門 分光物性IIグループ	38
P-36	応用分光物性グループの活動報告:顕微分光法の 展開	JASRI利用研究促進部門 応用分光物性グループ	39
P-37	構造生物ビームライン:2011-2012	JASRI利用研究促進部門 構造生物グループ	40
P-38	ナノテクノロジー利用研究推進グループの活動	JASRI利用研究促進部門 ナノテクノロジー利用研究推進グ ループ	41
P-391)	Nano Forensic Science Group 創設	JASRI利用研究促進部門 ナノ・フォレンシック・サイエンスグ ループ	42
P-392	繊維片・ガラス片・象牙の放射光X線分析	JASRI利用研究促進部門 ナノ・フォレンシック・サイエンスグ ループ	43
P-40	2012A期以降の産業利用分野の利用制度	JASRI産業利用推進室	44

【理研・専用ビームライン】

P-41	生体超分子複合体構造解析ビームラインBL44XUの 現状	大阪大学蛋白質研究所(BL44XU)	45
P-42	Photoproduction of $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^{0}(1385)$ on the proton at E γ =1.5-3.0GeV at SPring-8/LEPS	大阪大学核物理研究センター (BL33LEP)	46
P-43	豊田ビームライン(BL33XU)の概要と最近の成果	豊田中央研究所(BL33XU)	47
P-44	FSBL BL03XUにおける高分子階層構造解析システムの現状と今後の展開	フロンティアソフトマター開発専用 ビームライン産学連合体(BL03XU)	48
P-45	放射性廃棄物減容を目指したセシウム高選択性配位 子の設計と開発	日本原子力研究開発機構 (BL11XU・14B1・22XU・23SU)	49
P-46	BL24XUの現状	兵庫県(BL24XU)	50
P-47	兵庫県ビームラインBL08B2 の現状	兵庫県(BL08B2)	51
P-48	サンビーム共同体BL16XU,BL16B2の利用状況	産業用専用ビームライン建設利用 共同体(BL16XU/16B2)	52
P-49	RISING ビームライン BL28XU について	京都大学(BL28XU)	53
P-50	物質・材料研究機構ビームラインBL15XUの現状	物質•材料研究機構(BL15XU)	54
P-51	東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームラ インの現状	東京大学(BL07LSU)	55
P-52①	大型放射光施設SPring-8の現状と展望	理化学研究所	56
P-522	理研構造生物学ビームライン	理化学研究所(BL26B1/B2・32XU・ 45XU)	57
P-523	理研物理系ビームライン	理化学研究所(BL17SU・19LXU・ 29XU・44B2)	58

【パワーユーザー】

P-53	マルチアンビル実験技術の高度化と下部マントル条件下でのレオロジー・弾性波速度・相関係の精密決定	入舩 徹男(愛媛大学)	59
P-54	放射光核共鳴散乱分光法の確立および物質科学研 究への展開	瀬戸 誠(京都大学)	60
P-55	X線天文学新展開のための次世代X線望遠鏡システム評価技術の開発	國枝 秀世(名古屋大学)	61
P-56	単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究	澤 博(名古屋大学)	62
P-57	超高圧・超高温下におけるX線回折測定の進展について	廣瀬 敬(東京工業大学)	63

P-58	BL43IRにおける高圧赤外分光および赤外近接場分光	岡村 英一(神戸大学)	64
P-59	構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発	久保田 佳基(大阪府立大学)	65

【長期利用課題】

P-60	脳科学への放射光位相差CTの活用	小野寺 宏(国立病院機構 西多 賀病院)	66
P-61	Partial lung aeration leads to a ventilation/perfusion mismatch in the lungs immediately following birth.	Rob Lewis (University of Saskatchewan)	67
P-62	XMCD study of capped ZnO Nanoparticles: The quest of the origin of magnetism.	Chaboy Jesus (CSIC-Universidad de Zaragoza)	69
P-63	カルシウムポンプE1状態の結晶構造解析とサルコリ ピン	豊島 近(東京大学)	70
P-64	次世代MISトランジスタ実現に向けた材料プロセスイ ンテグレーション〜金属/高誘電率絶縁膜/Geチャネ ルゲートスタック構造の硬X線光電子分光〜	宮崎 誠一(名古屋大学)	71
P-65	放射光X線回折を用いたナノカーボン材料の構造研究	北浦 良(名古屋大学)	72
P-66	放射光X線回折法およびスペクトロスコピーを併用した地球中心部の総合的解明	大谷 栄治(東北大学)	73
P-67	次世代光ストレージ開発のための相変化微粒子材料の ビンホペイント構造計測	山田 昇(パナソニック)	74
P-68	Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy of Nitrogenases and Hydrogenases	Stephen Cramer(University of California Davis)	75
P-69	X線マイクロトモグラフィ法によるヒト大脳皮質の三次 元構造解析	水谷 隆太(東海大学)	76
P-70	Crystallographic Characterization of Extraterrestrial Materials by Energy-Scanning X-ray Diffraction.	Michael Zolensky (NASA)	77
P-71	リアルタイム2D-GIXDによる有機ヘテロ接合膜のその 場実時間成長観察	吉本 則之(岩手大学)	79
P-72	超伝導元素の極限環境における構造物性	清水 克哉(大阪大学)	80
P-73	ユビキチンを閉じ込めた球状錯体の自己組織化	藤田 誠(東京大学)	81
P-74	Structural and functional understanding of secondary active transporters	Yan Nieng(Tsinghua University)	82
P-75	Development of Spin-HAXPES technique for the Exploration of the electronic structure of buried layers and interfaces	Claudia Felser (Johannes Gutenberg-University, Mainz)	83

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)¹²、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。

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)



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). OI: olivine; LPx: low-Ca pyroxene; HPx: high-Ca pyroxene; PI: plagioclase; CP: Ca phosphate; Tr: troilite;, Meso: mesostasis.

Constructing a Multi-Scan Synchrotron X-ray Microscope to Study the Function of Osteocyte Canaliculi in Mouse Bone

Nobuhito Nango^a, Shogo Kubota^a, Wataru Yashiro^b, Atsushi Momose^b, Yasunari Takada^c and Koichi Matsuo^c

 ^a Ratoc System Engineering Co., Ltd, Toho Edogawabashi Bldg. 4F, 1-24-8 Sekiguchi, Bunkyo-ku, Tokyo 112-0014, Japan
 ^b Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aobaku-ku, Sendai 980-8577, Miyagi Japan
 ^c Lab. of Cell and Tissue Biology, Keio University School of Medicine,

Abstract. Formulating a multi-scan method applied to an X-ray microscope CT with synchrotron radiation, at the facility Super Photon ring 8 GeV(SPring-8), Hyogo, Japan, we attempted to analyze the 3D functional structure of osteocyte canaliculi inside the cortical bone of a mouse tibia. We employed a two-method combination to scan the same position of the specimen. To extract the internal bone canalicular structure, we first combined a Talbot interferometer with an X-ray microscope, and applied a differential phase imaging method to measure the absolute value of bone mineral around the canaliculi. Next, we used the X-ray microscope without the Talbot interferometer under a defocus condition, moving the specimen toward the zone plate by 6 mm. This defocus contrast method visualizes the canaliculi by emphasizing the edges of the bone. We performed CT scans by the two configurations and precisely aligned resultant 3D images so that the same position in the specimen is compared. We could extract the osteocyte canaliculi and evaluate the mineral density of their surroundings. The degree of mineralization varied for each osteocyte lacuna and canaliculus. The multi-scan microscopic X-ray CT is a powerful tool for analyzing bone mineralization.



(a) Differential phase contrast image

(b) Defocus contrast image

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(い10mm, 100nm)、大面積ウェーハ(~300mm ¢)、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).

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ニ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。

P-05①

原子分解能ホログラフィー研究会での研究(1)蛍光 X 線ホログラフィー

原子分解能ホログラフィー研究会 (https://sites.google.com/site/atomicholography/) 代表 林好一(東北大・金研)、副代表 松下智裕(JASRI/SPring-8)

原子分解能ホログラフィーは、結晶内の着目する原子(元素)周辺の数 nm の範囲で、3 次元的な原子配列が直接的 に観測できる画期的な方法である。結晶構造解析手法の定番である X 線回折とは異なり、結晶の完全な周期性(併進対 称性)を仮定せずに、原子配列が求められるという大きなメリットがある。また、放射光で良く用いられている X 線吸収微 細構造(XAFS)よりも広範囲に、局所的な結晶構造を得られる。特に最近、SPring-8 では X 線が高輝度である事を生か して、希薄系材料に対する応用研究が精力的に進められつつあり、成果は、学会や我々が企画するシンポジウムなど で発表されている。

蛍光 X 線ホログラフィーでは、試料に X 線を照射した際に発生する、特定元素からの蛍光 X 線強度を測定する。X 線 の入射角に対する蛍光 X 線の強度変動が「逆蛍光 X 線ホログラム」になる。このホログラムを再構成計算にかけること により、目的原子周辺の 3 次元原子像が得られる。ここで、この手法が根源的にかかえる双画像問題を解決するために は、複数の入射エネルギーで 10 枚程度のホログラムを取得する必要がある。このため、現状では1試料の測定に、装 置の設置調整を含めて 2-3 日かかっている。測定時間短縮のために、蛍光 X 線の検出効率を上げるシステムの改善が 目下の課題であり、現在精力的に取り組んでいる。現状では測定時間は XAFS や X 線回折よりも長いが、以下に示すよ うに本手法で得られる情報量は飛躍的に大きく、本手法でなければわからない物理量や新発見も多数ある。試す価値 が十二分にある手法なので、気軽に声をかけて頂き、本手法を利用した研究の検討をぜひして頂きたい。

● 太陽「熱発電」の高効率熱電変換素子として期待される材料 TIInSe^{11,21}

TIInSe₂の各元素周辺の局所原子配列を調べた。その結果、再生された TI の原子像が理論値よりも弱いことがわかった。これは TI の原子は、完全な理想位置にあるのではなく、位置がゆらいでいることを示唆している。

● 混晶に対する locomotive wheel model(機関車モデル)の提唱³

希薄磁性半導体 Zn₀₄Mn₀₆Te(混晶材料)と、その標準試料 ZnTe(純粋結晶)の Zn の蛍光X線ホログラムを測定した。 ホログラムより再生した Zn 元素周辺の3次元原子像を下図(a) (b)に示す。矢印(↓)で示す中心から1番目(①)と5番 目(⑤)の強度が弱くなっていることがわかった。このことから、その原子位置が大きく揺らいでいることが予想される。 これを説明するために「機関車車輪モデル (d)」を考案し、理論計算したところ、実験と良く合うことがわかった。



[参考文献] 1) K. Mimura, et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech., 9 (2011) 273., 2) S. Hosokawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 05FC06., 3) S. Hosokawa, et al., Phys. Rev. B, 80 (2009) 134123.

P-05②

回折分光・光電子ホログラフィーの現状

原子分解能ホログラフィー研究会 松下智裕、松井文彦、大門寛、室隆桂之、八方直久、林好一

原子分解能ホログラフィー研究会の光電子ホログラフィー(光電子回折)関係の研究のアクティビィティとしては以下の ようなものがあり、蛍光 X 線ホログラフィーのアクティビィティと相互作用しつつ、活発な活動をしている。研究は主に SPring-8 BL25SU に設置されている二次元表示型の電子アナライザー(DIANA)や、東大ビームライン BL07LSU の DELMA を利用して様々な物質群の測定が行われた。実験実施者は 41 名、19 の研究機関が利用するようになってき た。

BL25SUの実験装置は安定稼働をしており、実験開始後、サンプルの位置合わせが終わればすぐにデータが取れる。 計測システムを図1に示す。サンプル位置、放射光のエネルギー設定、測定する光電子のエネルギー設定をユーザー PC から自由にでき、「回折パターン(光電子ホログラム)測定」に対して、「サンプルの場所の依存性」、「サンプルの方位 依存性」、「放射光のエネルギー依存性(XAFS)」など、多用な種類の測定をすることができる。また、BL25SU 分光器の 改良の恩恵もあり、短時間で多くの測定ができるようになってきている。DELMA は近年に奈良先端大学の大門研究室 が開発した二次元表示型電子アナライザーで、角度分布と同時に光電子顕微鏡機能も利用でき、先端的な研究が可能 である。BL07LSU の DELMA は BL25SU のシステムを移植・改良して製作をしており、制御関係は短時間で製作がで きている。

これらの装置を利用して、ZrB2の表面の酸化膜、Sr2FeMoO6、Fe、Ni、GeMnTe、Diamond、Ni2P、InSb、Graphineなど、 基礎的な物質群や先端的な物質群に対して測定が進んだ。特にGraphine, ZrB2に関しては光電子回折の表面敏感で元 素選択的な表面構造解析に成功している。ポスターでこれらの成果について紹介を予定している。

蛍光X線と光電子ホログラフィーのデータ解析ソフトTmCoCaに関しては引き続き多くの改良を行っている。パッケージ内の光電子ホログラムのシュミレーションコードに対しては、ポテンシャルの自動計算の導入、結晶構造データ(CIF)

から原子クラスターを生成する部分の開発など 多岐に渡った改良を施した。3次元原子配列構造 を再生するプログラムに関しても改良が行われ、 より高精度で3D原子配列が得られるようになっ ている。これらの情報を発信するため、研究会の Webページやマニュアルの整備をして、情報発 信に務めている(注1)。

また、原子分解能ホログラフィー研究会が主体 となって、東京大学物性研究所にて、国際ワーク ショップ 3D-AINAS を主催する。光電子ホログラ フィー、回折スペクトロスコピーなど SPring-8 で行 われている最先端の計測結果や他の研究グル ープとの情報交流を行う予定である。この原稿を 書いている時点は、まだ開催されていないが、 シンポジュウム時には、この成果について報告 できるであろう。



図1 SPring-8 BL25SU 光電子ホログラフィー(光電子回折)、 原子ステレオ顕微鏡の開発された測定システム。

注1: 原子分解能研究会ホームページ

https://sites.google.com/site/atomicholography/

P-05③

原子分解能ホログラフィー研究会での研究 (3)γ線ホログラフィー

原子分解能ホログラフィー研究会 (https://sites.google.com/site/atomicholography/) 代表 林好一(東北大・金研)、副代表 松下智裕(JASRI/SPring-8)、岡田京子(文責)

我々は、蛍光X線や光電子以外の新たな原子分解能ホログラフィーの模索を行ってきた。ここでは、放射光による核 共鳴散乱を利用したγ線ホログラフィーの研究の現状を紹介する。

核共鳴散乱における共鳴エネルギーは、同一元素でも磁性や化学状態によって異なる。このため、目的原子の周囲 半径数 nm 以内の3D原子配列を元素・化学状態選択的に選別し再生させることができる。このため、物性機能の発現メ カニズムに迫る情報を得ることができると考えている。また、即発蛍光X線と遅延蛍光X線を選別して検出することによ り蛍光 X 線ホログラムと7線ホログラムが同時に取得できる。

このため、蛍光X線ホログラムより得られた全元素の情報と、 γ線ホログラムにより特定元素の情報を常に比較しながら、物 質構造の評価を行うことができる。

この手法のデモンストレーションは、Korecki らによって、放 射性同位元素の線源(メスバウアー線源)を用いて行われた ^[1-3]。線源では放射性同位元素の核種と、その核種からの放射 エネルギーも限られている為に分析できる対象が限られると いう問題がった。また、線源の強度が低い為に実験に数ヶ月を 要するという問題もあった。そこで、これらの問題を解決するた めに、放射光を用いる新手法を、我々は提案した。



図1. 放射光核共鳴散乱によるホログラム。

非常に高エネルギー分解能meV 程度)の入射X線を、ある元素の共鳴エネルギーに設定し、その元素を含む物質に 照射すると、核の寿命程度の長さにわたって、転換電子や核共鳴散乱γ線が発生す。そして、ある元素から蛍光X線が 放出される。現象開始点からの蛍光X線の継続時間の違いを利用すれば、①照射直後の内殻吸収による蛍光X線と ②主に転換電子による蛍光 X 線である遅延蛍光X線>を分離して得られる(図 1)。そこで、共鳴エネルギーに設定したパ ルス状の放射光 X 線を試料に照射し、試料を回転させながら遅延蛍光 X 線の強度変化を測定すれば、(核共鳴散乱だけ)

に起因するホログラムを得られ、像の再構成計算を通じてある特定元素の3D原子配列が得られると考えている。

⁵⁷Fe2O3 結晶(ヘマタイト)を試料として用い、⁵⁷Fe の共鳴散乱 を利用し、我々は初めて放射光 γ 線ホログラフィーの実験を行っ た。パターンには、新奇な物理現象に基づく、強度変調も観測さ れているようであり、未知の物理的描像を明らかにすることも目 指している。現在は、新測定系を整備中、かつ、解析手法も考案 中である。なお、今回は⁵⁷Feで試したが、放射光のパルス状X線



図2. 本研究の応用を考える核種。

はエネルギー可変なので、分析できる対象の選択幅が広がる可能性がある(図2)。

[参考文献] [1] P. Korecki, *et al*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3518. [2] P. Korecki, *et al*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1534. [3] P. Korecki, *et al*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 205501.

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¹⁰. 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によ、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).

表面界面・薄膜ナノ物質の放射光構造研究の現状と展望

¹高輝度光科学研究センター、²京都大学理学部 田尻寛男¹、有賀哲也²

本ポスターでは、表面界面薄膜ナノ構造研究会の活動および関連研究の紹介と今後の展望について述べる。特に、 表面界面構造解析ビームライン BL13XU を主軸として得られた成果を発表する。

当研究会では、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。主たる計測手法は、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線定在波法である。

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とともに、新しい表面現象の発見や表面界 面機能の解明を通じて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。たとえば、電子線回折のごとく表面 回折・散乱信号を回折パターンとして二次元検出器で一度に計測する方式の精密・迅速計測が実現できれば、これまで 現実的なビームタイムでは実現不可能であった、準安定相の構造解析や表面相転移に伴う転移点近傍の微少な構造変 化を、原子レベルの高分解能で詳細に観察できるようになる。さらには、従来の静的な構造解析にとどまらない、表面 構造の時間分解計測への展開も視野に入ってくる。

一方、高輝度放射光という先端ツールを余すことなく使いこなすために、回折・散乱現象を基礎とした新奇物質の評価技術の向上にも努めている。新しい集光素子としての屈折レンズに着目・導入し、ナノ材料等の微小試料からのX線回折測定のためのミクロンサイズの微小ビーム形成や 10¹³光子数/秒に迫る 100 ミクロンビームの生成を実現している。 さらに、薄膜のナノ秒スケールの構造変化その場計測システム、いわゆる時間分解計測システムも実現している。

先端材料の解析に当たっては、装置性能を絶えず向上させていくことが何よりも重要である。特に、表面界面・薄膜 ナノ材料においては、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、光源強度が求められてきたし、 今後もしばらくはその方向で研究開発が進められていくと思われる。そこで、SPring-8 次期計画に代表される次世代光 源による光源性能の向上を待つ間、量的にも質的にも、われわれの進めるべきこととして以下のことがある。

量的側面としては、さらなる大強度化である。表面回折に適した分光結晶の再考、分光器安定化や二次元ミラー集光 システムへの移行である。たとえば、SPring-8 次期計画では、標準型アンジュレータ光のバンド巾は現状より一桁狭い 02 %程度に目標設定されている。表面回折を考えた場合、このバンド巾は実験の用途によっては十分狭いバンド巾に なる。すなわち、分光器を介さないアンジュレータ光の直接利用も将来的に考えられる。したがって、このようなワイド バンドビームを利用するための研究開発として、0.1%程度のバンド巾を実現する Si111 非対称分光結晶[1]を導入しつつ ある。この非対称結晶では、現状の Si111 対称結晶に比して最大5倍程度の強度利得が見込まれる。

質的側面として、SPring-8 次期計画を踏まえ、偏光、コヒーレンス、短パルス性(フェムト・ピコ秒)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。偏光の利用では表面磁気構 造の解析、精密構造解析の観点からは表面界面原子のイメージングやモデルフリー表面構造解析手法の開発が挙げ られ、こちらも今後新奇物質の解析に応用するための注力が求められる。

REFERENCE:

[1] K. Kohra et al., Nucl. Instrum. Meth. 152 (1978) 161.

9

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、 +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²⁰、繊維状集合体を形成する金属錯体³⁰、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。

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:

N. Yasuda, et al. J. Synchrotron Rad., 16, 352 (2009).
 Q.-F. Sun, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 10318 (2011).

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



図1 BL40XU ピンポイント単結晶回折計¹⁾.



図 2. BL02B1 IP/CCD 回折計

ソフト界面膜構造研究最前線Ⅳ

ソフト界面科学研究会 代表・飯村兼一、副代表・瀧上隆智

気/液、液/液などのソフトな界面は①変形と振動を受けやすい、②常に熱揺らぎ(表面波)状態にある、③界面と バルク間の分子の移動と濃度勾配を伴うなど、ハード(固体)界面とは異なっている点が多く特異的な場であると言える。 そこに形成される膜構造は生体膜などの複雑なソフトマターの基本骨格をなしており、その構造と高度な機能との相関 解明や、機能を再現する新規マテリアルの創製を目指すためには、ソフト界面膜の構造研究が必要不可欠である。

本研究会は、SPring-8の高輝度放射光を利用したX線反射(XR)・回折(GIXD)・吸収(XAFS)の手法を駆使し、ソフトな 界面とそこに形成されるソフトな界面分子膜の構造と挙動を、あるがままの時空間でナノレベルでの計測・解析を可能と する基盤を構築し、それらを発展させてソフトな界面が関与する系の先端学問を創造することを目指している。

測定装置

1. 溶液界面反射·回折計(BL37XU)

図1には、BL37XU に設置の溶液反射・回折計の模式図を示している。実 験ハッチに導入されたX線は、Ge(111)結晶の煽りにより入射角を調製される。 試料セルの前に置かれた N₂gas イオンチェンバーにより入射光強度が計測 される。試料セル後方に置かれたスリットは、溶媒からの散乱光を除去する ために用いられている。界面からの反射光は、Cu-AIの減衰板を通して2次 元ピクセル検出器(PILATUS)により検出される。



図1 反射·回折計概略図(BL37XU)

2. 液/液界面全反射 XAFS 測定装置(BL39XU)

図2に装置概略図が示されている。入射 X 線はダイヤモンド移相子により 偏光面を調整され、シリコンの全反射ミラーにより下方へ振り下ろされる。X 線の入射角度は試料セル後方に設置された CCD による位置センサーを用 いて正確に決定され、1mrad以下の入射角に設定される。試料界面へのX線 の照射により生じた蛍光 X 線の強度は、7素子の SDD により計測される。

図2 全反射 XAFS 概略図(BL39XU)

成果の概要と今後の展開

空気/水表面におけるリン脂質単分子膜(Langmuir 膜)の XR 測定では、分子の配向・配列の決定を通して、生体膜ラ フト構造の形成因子解明がなされ、リゾチーム吸着膜(Gibbs 膜)の時間分解計測では、数十秒オーダーで塩析による refolding 機構の解明がなされた。また、イオン液体/空気表面の測定からは、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を見出した。フルオロカーボン系物質の油/水界面吸着膜での測定では、自発的に形成 された多重膜での分子積層構造が決定され、時間分解測定では分オーダーでの積層過程の追跡が行われている。さら に、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分子が界面に対してほぼ水平に配向していることなども明らかにされている。

今後もセミナーやシンポジウムの開催などによる知識・情報の交換を活発に行い、計測の一層の高速化や微小領域 測定技術の開発などに取り組みながら、ユーザーの拡大および学-学、産-学の共同研究の展開を推し進め、XR・ GIXD・XAFS 統合ステーションの構築を通して、ソフトな界面が関与する系の先端学問領域の創出を目指していく。

参考文献

- 1) Y. Yano, T. Uruga, et al., *Phys. Chem. Lett*, <u>2</u>, 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)

SPring-8 における小角散乱研究

京都大学, 理研2

竹中幹人¹²、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。



Lamellar-Fddd-Gyroid-Disorder Transition

SPring-8における高分子研究発展を目指した高分子科学研究会の活動

高分子科学研究会 田代孝二、村瀬浩貴、増永啓康

汎用性高分子であるポリエチレンやポリプロピレン、ポリエ チレンテレフタラートに典型的に見られるように、化学的欠 陥や分子量、分子量分布の更なる精密制御により、従来よ りも優れた物性を有する高分子材料が開拓され、自動車産 業、電気産業をはじめとし、その利用範囲はますます拡大し ている。勿論、高分子科学の研究対象は必ずしも合成高分 子だけに限らず、我々の生命活動に直接関わる生体高分子 から環境に優しいバイオマス高分子物質まで、きわめて広 い。このような状況の中で、高分子物質をより広く利用する ためには、高分子材料の微細組織の高精度制御を行う必要 がある。それには、これまで曖昧なまま放置されてきた構 造物性相関など様々の未解決問題を、より積極的かつ詳細 に解き明かす努力が要求される。我々、高分子科学研究会 では、SPring-8における放射光ユーザーが一同の下に会し、 これらの未解決問題ならびに将来取り組むべき問題に如何 なる測定手法でもって対処するか、特に、放射光を如何に 有効利用して高分子科学の一層の発展に帰するか、を明ら かにすることを最大の目標としている。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。 上述のように高分子科学が高分子産業に果たす役割が極 めて大きいことの反映である。2010年A期から、本研究会

の産学メンバーが数多く共同参加した専用 ビームライン(フロンティアソフトマター開発 専用ビームライン BL03XU)を SPring-8 に設 置、本格的に稼動を開始している。第1ハッ チでは超薄膜試料の階層構造解析、第2ハ ッチではバルク試料について広角小角 X 線 同時測定、振動スペクトルとX 線散乱との同 時測定、マイクロビームX線利用など可能な 限り新しい、かつ強力な測定法開発に挑ん でいる。そのためにも、最先端測定技術や 新しい概念の導入が必要であり、高分子科 学研究会では様々の角度からそれらの情報 収集に努力している。



図1 炭素繊維の勝利(ボーイング787)



図2 ポリエチレンの溶融紡糸過程における小角X線散乱 図形変化

高分子薄膜・表面研究における放射光利用の現状

高分子薄膜·表面研究会 高原淳(世話役代表)、佐々木園(副代表)、小川紘樹

高分子薄膜・表面研究会は、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ました。本研究会の前身は、SPring-8 利用者懇談会のポリマーサイエン ス分野に属する高分子薄膜・表面研究会で、当時の参加登録者数は約50名でした。この4月に PRUC の研究 会として新たな船出を果たし、7月現在の参加登録者数は約80 名です。SPring-8 シンポジウムでは、こ れまでの研究活動の一端を口頭発表とポスター発表でご紹介します。放射光と高分子薄膜・表面をキーワード に人・知識・情報の交流の場として、本研究会活動を充実させていきたいと思いますので、多様な学問分野 ・ 産業分野からのご参画を宜しくお願いいたします。本研究会への参加登録に関するお問合せや今後の活動に 関するご意見・ご要望は下記まで宜しくお願いします。

お問合せ先 : 高原 淳 (九州大学先導物質化学研究所 ·教授), takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

ポスターで紹介する放射光利用研究:

- 調整湿度環境下における両親媒性高分子薄膜の構造転移のその場観察 (浅田光則) 両親媒性ジブロックコポリマー(PEO-*b*-PBO)薄膜の吸水、秩序構造形成過程を調べている。吸水量が 2.5~5 vol%で膜が急激に膨潤し、面内および面外の構造が変化することが示唆されたため、調整湿度環境下でのその 場GISAXS 測定を実施した。解析から、まず面内でラメラ構造への秩序化が促され、その後、ラメラが基板に水 平に配向した構造へと転移することがわかった。本結果は、別途実施した中性子反射率測定ともよい一致を示 した。
- GISAXS を用いた高分子ブロック薄膜の配向過程の追跡 (小川紘樹)

ブロックコポリマー薄膜における自己組織的構造に注目し、ガラス転移温度以上に加熱した時の相分離構造 変化を時分割 GISAXS で追跡した。シリンダー相が膜表面に対して垂直配向した相分離構造を有する膜厚 100nmの薄膜をガラス転移温度以上の 105°Cに温度ジャンプさせた。その後の熱処理挙動を GISAXS 測定で追 跡したところ、時間経過に伴いシリンダーが膜表面に対して平行配向した構造へ変化することが示唆された。

- X線光子相関分光法によるブラシ修飾微粒子のダイナミクス(星野大樹)
 無機物質表面に高分子ブラシを修飾することで表面の物性を様々に改変させることが可能であるが、その精密な制御には分子鎖の運動性を様々な時間・空間スケールで評価することが重要である。本研究では、ポリスチレン(PS)中におけるPSブラシ修飾微粒子のダイナミクスを、PSのガラス転移温度よりも高温において、X線光子相関分光法により調べた。その結果、PS修飾微粒子が、単純液体中での粒子で見られるブラウン運動とは異なる性質をもつことが分かった。これらは、PSマトリクス内にガラス転移の前駆現象として生じるゆるやかなドメイン形成や、粒子に修飾されたPSブラシとマトリクスPSの相互作用が関係していると考えられる
- ポリヒドロキシブチレート薄膜の溶融ー等温結晶化挙動における膜厚の影響 (佐々木園) 放射光の高輝度×線を利用した微小角入射×線小角・広角散乱 (Grazing-Incidence Small-Angle and Wide-Angle X-ray Scattering : GISWAXS) 時間分解測定により、微生物由来の生分解性高分子である Poly (3-hydroxybutyrate)の薄膜における溶融状態からの等温結晶化挙動を分子レベルで検討した。その結果、 膜厚の減少に伴いP3HBの結晶化誘導期が長くなることが実験的に初めて明らかになった。

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 〇菖蒲敬久、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



図1. 量子ビームを利用した場合の照射領域と侵入深さ.

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。

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



、図2. JRR-3に整備されている応力専用ステーション RESA.

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。

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。

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会の活動

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)

本研究会は、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、或いは、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に関心を持つメンバーにより 組織され、物理・化学、理論・実験の研究者が分野横断的に連携体制を築いている点が特徴である。

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り、キラル 磁性・マルチフェロイックス研究における SPring-8 の役割は今後飛躍的に増大して行くものと期待される。放射光を利用 した磁気物性測定技術としては、元素選択的な情報が得られる磁気分光実験や磁性電子の運動量密度分布の情報が 得られる磁気コンプトン散乱実験等があるが、本研究会はX線磁気回折を主たる実験手法として、下記の研究分野の実 験・研究を行う研究者・大学院生の参加により運営されている。

(1)キラル磁性体: 結晶構造または磁気構造あるいは両者がキラルな磁性体の研究

(2)**電気磁気効果**: キラル磁性体・マルチフェロイックス物質の誘電性と磁性の交差相関により発現する電気磁気物 性の研究

(3) **多重秩序の結合とダイナミクス**: 低対称な結晶における、誘電性・磁性・弾性という物質の基本3機能(多重秩序 パラメーター)の結合とダイナミクスの研究

(4) 測定技術: 上記研究を発展させるための偏光X線を用いた回折実験技術の開発研究

本研究会は、上記のサイエンス・実験技術に関心を持つ研究者間においての情報交換・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。また、他の研究会とも連携し、新規ユーザーの開拓 や測定技術の移転を通して SPring-8 の利用促進に寄与する。SPring-8 におけるキラル磁性・マルチフェロイックス研究 分野の中心的役割を担うべく、ユーザーの利用動向調査、測定装置に関する提言、研究会の定期的な開催、関連学会 での情報発信等を行う。



図1. キラル磁性・マルチフェロイックス研究

16

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)、河村直巳(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。

機能磁性材料分光研究会

研究成果を円滑に創出するために役立つ情報を交換



スピン・電子運動量密度研究会の活動

スピン・電子運動量密度研究会代表、副代表 小泉昭久(兵庫県立大)、櫻井浩(群馬大)

スピン・電子運動量密度研究会は、BL08W における 高分解能コンプトン散乱測定、磁気コンプトン散乱測定を利用し た研究を行っているメンバー 及び 利用を検討しているメンバーにより構成されている。これらの実験・解析から物質 の電子状態や軌道占有状態についての情報を得ることができる。また、この手法には次のような測定上の利点がある。 1)低温から高温まで温度に関わらず測定可能、2)高圧力下での測定が可能、3)高磁場下での測定が可能、更に、試 料についても、4)物質の形態(固体、液体、気体)に関わらず測定可能、5)バルクの情報を得られる(試料表面の影響 を無視できる)。従って、実験環境さえ整備すれば、あらゆる物質を対象にして系統的な研究を行うことが可能といえる。 当コンファレンスでは、以下に示すように、上記の特徴を利用して行われた研究会メンバーによる成果を紹介する。 磁気コンプトン散乱測定

1) TbCo アモルファス合金におけるスピン選択磁化曲線と軌道選択磁化曲線の測定 : (安居院(原研・播磨)、他) 磁気コンプトン・プロファイルの面積は磁性体のスピン磁気モーメントに比例しており、この性質を利用すると、スピン磁気ヒステリシス測定を行うことが可能である。本研究では、TbCo アモルファス合金において、磁気コンプトンプルファイル測定と SQUID による磁化測定を組み合わせてスピン選択磁化曲線と軌道選択磁化曲線を求めた。

2) Fe 薄膜における磁気コンプトンプロファイルの磁場依存性[~]磁壁の電子構造 : (櫻井(群馬大)、他) Fe 薄膜試料において磁気コンプトン・プロファイルの磁場依存性の測定を行い、Fe 3d電子のスピン磁化曲線とFe 4*s*4*p* 電子のスピン磁化曲線を区別して求めた。Fe 3d電子のスピン磁化曲線とFe 4*s*4*p*電子のスピン磁化曲線を飽和磁化で 規格化して比較したところ、1T~1.5T付近の磁場で、Fe 4*s*4*p*電子のスピン磁気モーメントの大きさが減少しており、この 挙動は磁壁内での Fe 4*s*4*p*電子のスピン磁気モーメントの減少を考慮したモデル計算と一致した。

3) 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 : (小林(東京医大)、他)

ペロブスカイト酸化物LaCoO₃は非磁性基底状態をもち、スピン転移により100K 近傍に磁性状態が現れるが、その電子 軌道状態については、議論が続いている。我々は、LaCoO₃の磁性状態における電子軌道状態を調べるため、LaCoO₃ 単結晶のコンプトン散乱によりスピン転移に伴う電子軌道対称性の変化を観測すること、Rh 置換により磁性状態が基底 状態となった LaCo_{1-x}Rh_xCoO₃における磁気コンプトン散乱により磁気モーメントの軌道成分/スピン成分への分離を行 い軌道角運動量の情報を得ること、以上2つの実験を行った。その結果、LaCoO₃ではスピン転移に伴い高温で *b*_g軌道 から *e*_g軌道へ電子の移動が生じていること、LaCo_{1-x}Rh_xCoO₃の軌道成分は極めて小さいことが明らかになった。

高分解能コンプトン散乱測定

4)アルカリ金属流体のX線コンプトン散乱測定 : (松田(京大)、他)

膨張アルカリ金属流体の研究は、低密度化した電子ガスの挙動を解明する上で、極めて重要である。流体 Rb、流体 Cs を対象としたコンプトン散乱測定を初めて実施し、臨界点近傍に至る測定に成功した。流体 Rb、Cs ともに臨界点から離 れた比較的密度の高い金属領域から、コンプトンプロファイルの自由電子的挙動からの偏差が観測された。密度領域 は、低密度電子ガスの不安定領域に定性的に対応している。

5) 銅酸化物高温超伝導体のホール状態のイメージング : (櫻井(JASRI)、他)

銅酸化物高温超伝導体 La_{2-x}Sr_xCuO₄ の超伝導転移温度はドーム形状をし、ドーム頂点を境にしたアンダードープ(UD) 領域とオーバードープ(OD)領域では物性が大きく異なる。本実験で求めた2次元電子運度量密度の解析により、UD 領 域のホールは O 2*p* 軌道に、OD 領域のホールは Cu 3*d e*,軌道に入ることを明らかにした。

6) 重い電子系化合物 URu₂Si₂I における隠れた秩序転移に伴う電子状態の変化 : (小泉(兵庫県立大)、他)

重い電子系化合物の一つであるURu₂Si₂には、「隠れた秩序転移」と呼ばれる25年来の謎がある。様々な物性測定により明らかな相転移が確認されているが、その秩序パラメータについては明らかになっていない。我々は、単結晶試料においてコンプトン散乱二次元再構成実験を行い、この相転移に伴う電子状態の変化を観測することに成功した。

構造物性研究会の最近の研究成果の紹介

広島大学、東京工業大学¹、筑波大学²、京都大学³、東京大学⁴、名古屋大学⁵ 黒岩 芳弘、東正樹¹、守友浩²、北川宏³、有馬 孝尚⁴、西堀 英治⁵

構造物性研究会は、強相関物質、有機導体、フラーレン・ナノチューブ、新規磁性体や高分子材料など様々な物質群、 また、それらによって形作られるナノ構造および複合材料の産み出す新規な物性現象の機構解明を実現するための研 究者集団であり、SPring-8 における構造物性研究のコアとなることを目指し結成された。今回、研究会内のいくつかの グループで得られた最近の研究成果について紹介する。

広島大学の黒岩芳弘教授の研究グループでは、強誘電体セラミックスの構造物性研究が行われている。今回の SPring-8 シンポジウムでは、最近得られた研究成果として、ナノ複合セラミックスの界面構造と誘電特性についての研 究を紹介する。これらの成果を含む長年にわたる誘電体研究の成果は、2012年7月に開催された強誘電体応用に関す る国際シンポジウム ISAF2012, Aveiro, Portugal でも Plenary talk の中で紹介されている¹。

チタン酸バリウム(BT: BaTiO₃)は代表的な強誘電体であり、室温で tetragonal 構造をもつ。一方、ニオブ酸カリウム(KN: KNbO₃)も BT と同様の逐次相転移をする強誘電体であり、室温では orthorhombic 構造である。分極方向は異なるが、基本単位格子で考えると、BT の格子定数 aと KN の a、BT の cと KN の b および c の大きさはほとんど等しい。最近、ソルボサーマル法を用いて、BT ナノ微粒子を包むように KN 層をエピタキシャル成長させ焼結した BT-KN ナノ複合セラミックスにおいて、通常焼結された BT-KN 複合セラミックスと比較して、圧電応答の増大が観測された²⁰。このように、エピタキシャル界面をセラミックス材料や薄膜に緻密に導入して誘電特性を向上させる手法は、優れた誘電特性をもつ非鉛材料創出のために有効であるとして、近年特に注目されている。本研究では、BT-KN ナノ複合セラミックスの誘電物性を支配している構造の特徴を明らかにするために、SPring-8 BL02B2 において精密結晶構造解析が行われた。

試料には、BT(粒径 300 nm)のモル比1に対して、KNのモル比が0から1の間の9種類のナノ複合セラミックス試料 を用いた。得られた粉末回折パターンをRietveld 法を用いて core/multi-shell モデルにより解析した。その結果、BT-KN ナノ複合セラミックスの BT と KN の界面では、半導体超格子に期待されるようなバルクに近い格子定数をもつ結晶格子 どうしがわずかに格子緩和しながら接合するのではなく、分極方向を変えるドメイン境界のような構造傾斜領域が形成 されていることがわかった。セラミックグレインの核にあたる bulk-like な BT の領域を除いた構造傾斜領域が全体に占 める割合は比較的大きい。各試料の構造傾斜領域の体積比の変化傾向と比誘電率の変化傾向とがよく一致することか ら、BT-KN ナノ複合セラミックスの誘電物性と界面付近の構造とは密接な関係があるという実験的証拠が初めて得られ た³。したがって、この合成手法を用いて構造傾斜領域を導入すれば、本来は強誘電体ではない材料の誘電特性を向 上させることも可能であろうということが示唆できる。

なお、ポスターでは他に、東正樹教授(東工大)、守友浩教授(筑波大)、北川宏教授(京都大)らの研究グループの最近の研究成果も合わせて紹介する。

参考文献

- 1) Y. Kuroiwa: *Electron charge density study on emergence of ferroelectricity in perovskites*, International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), 9–13 July, 2012, University of Aveiro, Portugal, http://isaf-ecapd.web.ua.pt/
- I. Fujii, S. Shimizu, K. Yamashita, K. Nakashima, N. Kumada, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Fujikawa, D. Tanaka, M. Furukawa, and S. Wada: Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 202902.
- E. Magome, Y. Kuroiwa, H. Yoshimura, C. Moriyoshi, K. Yamashita, I. Fijii, K. Nakashima, N. Kumada and S. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. (2012) in press.

磁性と電子相関のメカニズム解明を目指した固体電子分光

立命館大理工,阪大基礎工^A, SPring-8/理研^B, 摂南大理工^c, 甲南大理工^D, 滋賀大教育^E, 阪大産研^F, SPring-8/JASR^B

今田真, 寺嶋健成, 関山明^{AB}, 東谷篤志^{CB}, 山崎篤志^D, 恒川雅典^E, 菅滋正^F, 田中義人^B, 矢橋牧名^B, 玉作賢治^B, 石川哲也^B, 室隆桂之^G, 中村哲也^G, 木下豊彦^G

固体分光研究会の研究例として、当グループで行ってきた磁性体および強相関電子系の固体電子分光について、硬 X線から軟X線までの励起光を用いたバルク敏感光電子分光を中心に紹介する。

磁性体の中には磁性転移に伴って(磁気転移と異なる転移温度で)磁性以外の物理量が顕著に変化するものがあり、 基礎的見地からだけでなく応用上も注目されている。そのような効果をいくつか上げると、磁気体積効果、磁気熱量効 果、磁歪などである。一般に相転移は高温の「エネルギーは高いがエントロピーが大きい」状態と低温の「エントロピー は小さいがエネルギーが低い」状態の間で起こる。このうち、エネルギーの変化についての知見を得るために、固体電 子分光は非常に有効である。つまり、固体電子分光を用いて電子の状態を解明することで電子系のエネルギーが、相 転移や物質の化学的組成の変化に伴って、どのようなメカニズムで変化するかを明らかにできると期待される。また、 強磁性体については内殻磁気円二色成(XMCD)を用いて元素および軌道選択的に磁気状態(スピンおよび軌道角運動 量の状態)を明らかにできる。講演では、遷移金属化合物を中心に研究例を紹介する。

一方、強相関電子系では、電子の局在性と遍歴性の競合で超伝導だけでなくマルチフェロイクス、重い電子状態といった興味深い性質が発現する。これらの諸物性は、電子状態に直接起因するものであるので、固体電子分光は直接的な観測手段として重要である。SPring-8 で初めて可能になった硬X線・軟X線高分解能光電子分光は、バルクの電子状態を高い分解能で解明することで、強相関電子系の電子状態の直接解明を可能にしてきた。講演では、希土類化合物を中心に研究例を紹介する。

不規則系物質先端科学研究会

広大院総合科、JASRI/SPring-8^A 梶原行夫、尾原幸治^A 研究会 URL: http://home.hiroshima-u.ac.jp/dismat/index-j.html

<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。

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。

現在の会員数は80名で、所属別の構成比は概ね大学関係6割、国立研究所等2割強、企業等1割強となっている。今回のSPRUCへの改編では、特に企業の方の新規入会が多く、機能性材料研究の期待が高くなっていることが伺える。今後も、AXS装置の常設化などの構造解析手法の高度化、利便性の向上をはかり、材料分野方面のさらなる発展を目指したい。

<近年の活動内容>

研究会合:

〇2010.11.5-6「不規則系物質研究の現状とその展望-中性子、X線、RMC法それぞれの立場から-」

不規則系物質の精密構造解析を行うためには、X線実験のみならず、中性子実験や RMC シミュレーション手法 との連携が重要となる。中性子施設の J - PARC が立ち上がり始めたこの時期に、お互いの現状報告と今後の連 携の可能性について議論を行った。

 ○2011.8.17 「不規則系科学最前線」、「コヒーレントX線(電子線)が拓く不規則系科学:SPring-8Ⅱ に向けて」 前半は SPring-8 利用の不規則系研究で新規な方向性を打ち出している方数名の研究報告を行った。後半は、約
 10 年後に控える SPring-8Ⅱ 計画に向けて、現時点でX線や電子線のコヒーレンスを利用した研究を行っている方
 5 名を招いて、勉強会を行った。

〇2012.08.26「X線異常散乱法、X線小角散乱法の不規則系への適用」

元素選択構造解析手法であるX線異常散乱法は、多元素からなる材料の局所構造解析に強力なツールであるが、SPring-8 では常設化されていない。現状報告を行い、今後の具体的な展開を議論する。また、中・長距離構造 解析に有用なX線小角散乱法についても、従来とは異なる利用法について報告を行う。

<紹介する研究内容>

当日のポスター発表では、オーラル発表で取り挙げた下記2つの研究の詳細の他、いくつかの研究成果についても報告を行う。

(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

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

(2)ゆらぎに着目した液体ー液体相転移研究: SAXS、IXS 法の利用

SPring-8 シンポジウム 2012

P-20

高圧物質科学研究の現状

高圧物質科学研究会

清水克哉(代表·大阪大学)、齋藤寛之(副代表·日本原子力研究開発機構)、

物質科学において構造物性研究は欠くことはできない。現在の放射光を用いた様々な測定技術、特に高圧発生とその 下での測定技術の向上は、物質科学研究の舞台を温度・圧力条件において拡大してきたがそれにとどまらず、観察可 能な物理現象の範囲を拡大したといえる。これらは、この分野に興味を持つ研究者の裾野を広げることにも成功した。 つまり、これまで高圧力を用いなかった様々な分野から多くのユーザー迎え入れてきた。ここで、放射光や高圧を用い た研究を行っているユーザー間において、最先端の研究成果やその技術情報の共有が必要となってきた。

本研究会は、SPring-8ユーザー共同体の設立に伴い SPring-8利用者懇談会におけるその名称およびメンバーを引き 継ぎ、さらに今後において増加が期待される研究会間およびメンバー間の技術共有に対して中心的な役割を果たすこ とを主目的とした。本研究会を通じて、高圧物質科学研究の高度化と新分野の開拓、新しい放射光測定技術および高圧 発生技術の開発の可能性を探っていき、メンバーによって SPring-8を中心に推進される高圧物質科学の最先端研究に 資することを目指す。

高密度状態における物性現象には未踏な領域が多く残されている。圧力の印加による新たな物性発現とその解明を 目指すツールとしての高圧技術に加えて、たとえば鉄系超伝導体の圧力効果に見られるように、圧力を物質内での原 子間距離を変化し電子状態を制御するツールとして注目されている。また、アルカリ金属で観測されている逐次構造相 転移に見られるような複雑系への相転移或いは金属-半導体転移といった、直観的な自由電子模型では説明できない、 新たな電子状態の出現を反映した現象の解明にも有効である。このような背景から、本研究会においては、高圧物質科 学研究に対して X 線回折による静的結晶構造解析を基盤とし、吸収、発光、非弾性散乱、核共鳴散乱などによる様々な 電子状態、磁気構造、格子振動などの測定技術への適応に注力してきた。

また、高圧物質科学研究会のメンバーは一部外部資金を投入して、上記の研究の遂行のために複合的な分光測定装置の開発、試料取り扱い装置の整備と技術提供実験室装置の支援等、それらを利用するためのビームライン横断的な 支援活動や複数のビームラインを同時に利用するような実験体系の検討を進めている。

これまで利用者懇談会においては、高圧物質科学研究会(本研究会)と地球惑星科学研究会の共催で合同研究発表 会を開催してきた。ビームラインの現状・整備計画、進展した最新技術による成果、将来研究の方向性等に関する報告 や提案を通して、活発な意見交換を行ってきており SPring-8 で展開されている高圧科学現状の共通理解と今後の展開 について多くの役割を果たしてきた。今後も開催する予定である。

今回のシンポジウムにおいては、特に進捗した技術開発と今後の装置開発・ビームライン高度化のアイデアに加えて、 ナノビームダイヤモンドを用いた超高圧発生技術の進捗状況(BL10XU, Y. Nakamoto)、エネルギードメインメスバウアー 分光法の高圧実験への適用(BL09,10XU, T. Matsuoka)、X線分光ビームラインでの超高圧実験と設備環境整(BL39XU, Ishimatsu, N. Kawamura)等、最近の顕著な研究成果を報告する予定である。

放射光メスバウアー分光の開発と物質研究

日本原子力研究開発機構、京都大学 三井隆也、瀬戸誠

はじめに

核共鳴散乱研究会では、放射光の優れた線質(高輝度、パルス、偏光性等)を利用する事で、従来の放射性同位体線 源によるメスバウアー分光法では困難な新しい測定手法の開発を行い、水素吸蔵合金、ナノフェーズ材料、新奇磁性材 料、超伝導体から高分子、液体、生体物質にまで渡る広範な物質研究への応用展開を進めている. ポスター発表では、 最近、著しく進展しているエネルギー領域の放射光メスバウアー分光法、neV 領域の超高分解能X線非弾性散乱法、ナノ 材料の原子層単位の磁気構造解析法等の一般的なX線分光法では困難な材料の精密分析技術開発の現状とその応用 研究を紹介する. 更に、核共鳴分光計測のための高性能検出器や水素吸蔵合金等のガス環境下での *In-Situ* 放射光メ スバウアー分光に関する研究成果等についても紹介する。

報告内容

本会議では、以下の放射光メスバウアー分光法の新しい計測技術開発の現状とそれらの応用研究を報告する。 i) エネルギー領域の放射光メスバウアー分光法と物質研究への応用

核共鳴散乱の崩壊時間や核ブラッグ散乱を利用したエネルギー領域の放射光メスバウアー分光法による応用研究 として [1, 2], 鉄系超伝導体中の鉄や不純物元素の電子・磁気状態を調べる事で, 相転移発現機構を調べた研究およ び, ⁵⁷Fe 放射光メスバウアー γ線による鉄薄膜の全反射現象や原子 1 層単位での金属多層膜の磁気構造解析技術へ の応用研究等を紹介する。更に, 鉄/鉄酸化物の多層膜界面の磁気構造解析への利用例についても報告する。

ii) neV 領域の放射光 X 線非弾性散乱の開発と物質のダイナミクス研究への応用

核共鳴散乱の時間領域での干渉現象や10[®]eV領域まで超単色化した⁵⁷Fe放射光メスバウアーγ線を利用した超高 分解能 X線非弾性散乱法の開発の現状を紹介する.また,高分子,過冷却液体,配向性液晶や Si 等の完全単結晶を 対象とした最近の研究成果についても報告する [3,4].

iii)高圧水素下 in-Situ メスバウアー分光装置の開発と水素吸蔵合金の水素吸放出過程の解析

水素吸蔵合金の水素吸放出過程における物性変化を調べるために SP-8 に導入した水素ガス利用装置及びメスバ ウアー分光と核共鳴非弾性散乱を同時測定可能な小型水素化反応炉の開発の現状を紹介する. また, 典型的金属水 素吸蔵合金の一つである C15 型ラーベス相合金を対象に, 脱水素過程での磁気, 電子状態や格子振動状態をその場 解析した実験例についても紹介する [5].

上記研究に加え, 放射光メスバウアー分光用の高速検出器の開発の現状や超高圧等の特殊環境下実験についても報告する予定である.

参考文献

- 1) M. Seto, et al.: Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 217602
- 2) T. Mitsui, et al.: J. Synchrotron Rad. 19 (2012) 145-158
- 3) M. Saito, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **81** (2012) 023001.
- 4) T. Mitsui, et al.: Hyperfine Int. **204(1-3)** (2012) 97.
- 5) R. Masuda, et al.: Hyperfine Int. **204(1-3)** (2012) 139.

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

現在、放射光施設などでは非破壊的に化学状態分析する方法としてはX線光電子分光法(XPS)が広く利用されている。しかし、この方法は基本的に光電子を用いる表面分析法であり、絶縁物に弱く、また超高真空が必要であるために含水物や有機物に対する応用が困難である等の問題がある。光電子の計測であるため、表面状態に敏感であり利点であるとともに欠点でもあり、深部あるいはバルクの定量分析には必ずしも最適な方法ではない。これに対して本研究会で現在開発している高分解能X線結晶分光器を利用する方法は、特性X線を直接高分解能で分光することで、これらの問題点をカバーすることが可能である。この方法では、とくにHigh-Zの元素の対してはK設励起のための蛍光収率は高いので、微量の含有量であっても測定が可能となる。特にCdやPbなどの重元素環境汚染物質の極微量分析にはK設励起の利用がきわめて有効である。

われわれが今までに高分解能 X 線結晶分光器を使用して実施し た研究の一例をあげると、環境汚染物質として注目され、RoHs 指 令などで近年使用が制限されている6価クロムの定量分析があ る。Cr⁶⁺とCr³⁺の混合比を求め、Cr⁶⁺の存在量が少ないときで もこの分光装置による定量分析の信頼性と有用性が確かめられ た(図1、参考文献1)。

またイルメナイトをはじめ各種 Fe 化合物のK α 線、K β 線に 対する化学結合の効果をしらべ、Fe の電子状態をあきらかにし た(図 2)。



図 1.3価Crと6価Crの化合物における Cr Ka₁₂ スペクトル

共鳴 X 線分光法による 3d 電子系の電子状態の研究にもこの分

光器を適用し、吸収端近傍での発光 X 線スペクトルの詳細な測定を実施し、新しい知見を得た(図3、参考文献2)。溶岩中の Fe の酸化状態解析も一実施例である。酸化状態分析ではこの他、AI, Si, Mg, S, P, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Ge, Mo, Ag, そして Ce などの化合物についても測定している。







 \boxtimes **3**. The evolution of Fe $K\alpha_{12}$ in Fe₃O₄

参考文献

1) T. Tochio et al., Anal. Sci. 26, 277 (2010)

2) S. Fukushima et al., PS1–90, PS1–91, The 14th European Conference on X–Ray Spectrometry (EXRS 2012), Vienna (June, 2012)

SPring-8 周辺の理論研究

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 福本祐史(神津精機)、馬越健次、坂井徹、中野博生

理論研究会グループは、物性理論を中心として、強相関電子系・表面物性・低次元物性・分子性導体・量子スピン系・磁性・ナノサイエンスなどさまざまな分野にまたがるメンバーから構成され、これまでは主に各分野の実験研究グループの研究会などに参加して、個々にコミュニケーションをとって共同研究を進めてきた。しかし最近では、理論解析の数値シミュレーション技術も大きく進歩すると同時に大規模化しており、神戸に導入された「京」スーパーコンピューターに象徴されるように、理論研究もビッグサイエンスのひとつになりつつある。このような状況においては、理論グループも単に新しい成果をあげるだけでは許されず、実験と有機的に結びついた、将来的に有意義なサイエンスを展開することが要求されている。したがって、実験・理論の連携・協力体制は、今まで以上に重要となっている。また近年では、ひとつの物質の理論解析にも、第一原理電子状態計算と量子モンテカルロシミュレーションを併用するなど、理論研究だけを取っても、手法や研究グループを超えた共同作業も増えてきている。このような背景のもと、我々SPring8周辺の理論グループでは、理論研究活動を展開している。そこで、今後さらに多くの研究グループとの新しい連携・協力体制を推進する目的からも、このシンポジウムの場を借りて、現在の理論グループの研究内容を紹介し、少しでも多くの方々に知っていただくとともに、共同研究のご提案をいただけたら幸いである。

本ポスターセッションでは、SPring-8の日本原子力研究開発機構・量子シミュレーション研究グループ及び兵庫県立 大学・物質理学研究科で進められている、理論研究のうち、以下のような成果について報告する。

[1]磁気フラストレーション系
[2]スピンナノチューブ
[3]銅酸化物高温超伝導
[4]鉄ニクタイド高温超伝導
[5]水のシミュレーション
[6]架橋系の電気伝導度

参考文献

- 1) 中野博生、坂井徹:日本物理学会誌 66 (2011) 832.
- 2) T. Sakai, M. Sato, K. Okunishi, K. Okamoto and C. Itoi: J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 403201 (Topical Review)
- 3) K. Tsutsui et al.: Phys. Rev. B 80 (2009) 224519
- 4) T. Nomura: J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 034716.
- 5) Y. Katayama et al.: Phys. Rev. B 81 (2010) 014109
- 6) Y. Kotani, N. Shima and K. Makoshi: J. Phys: Conf. Ser. 344 (2012) 012018.

連絡先: 坂井徹

兵庫県立大学物質理学研究科・量子シミュレーション科学講座 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・量子シミュレーション研究グループ/SPring-8内 TEL: 0791-58-2623 E-mail: sakai@spring8.or.jp URL: http://cmt.spring8.or.jp/

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



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

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.

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、〇下條竜夫

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。

放射光利用による文化財科学研究

文化財研究会

中井泉(代表、東京理科大)、竹村モモ子(幹事、JASRI)

SPring-8は利用開始直後の1999年から出土陶磁器、ガラス器、青銅器、鉄器などの分析に活用されました。これらは 主に BL37XU や BL08W での蛍光X線による元素分析でしたが、その後、BL43IRでの顕微赤外分析による出土繊維解 析、BL20XU でのマイクロCTによる仏像など木質文化財調査、XAFS による着色技術解析、粉末X線回折の土器産地推 定への応用など手法の拡がりにより広範囲の成果が得られつつあります。

以下に最近の研究の一部をご紹介します。(研究者名は文化財研究会メンバーのみ記載しております。) 1)マイクロトモグラフィによる木質文化財の樹種調査 杉山 淳司、田鶴 寿弥子(京都大学)

従来、樹種識別では木材の薄片を切り出し光学顕微鏡による三断面観察が必要ですが、貴重な木質文化財では薄片 切り出しできるような試料の採取が不可能であり、多くの場合目視と文献情報に頼らざるを得ませんでした。BL20XU で 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以下の微小片で分解能 0.5 µm で三次元画像を得ることができ、これまでに国宝世親像(興福寺)など貴重な木質文化財の樹種を明らかにでき ました。さらに仏像のみならず、面、神像、狛犬、木床義歯等々広範な樹種鑑定を行い、これらのデータにより日本の 中・近世の木造彫刻の系譜の一面を解明しようとしています。

2) 唐津焼釉薬の高分解能 XAFS による解析

桐野 文良(東京藝大)

唐津焼は鉄分を多く含む釉薬を用いることにより様々な色合いを創出しているのが特徴です。その中から青唐津お よび絵唐津(桃山時代作)と二彩唐津(江戸時代中期作)について兵庫県ビームライン BL24XU の高分解能 XAFS 装置によ り釉薬中の鉄の XAFS 測定(兵庫ナノテク研究所横山担当)を行い、鉄の酸化や配位の状態の差異を見出すことができま した。これを鉄の磁化状態をはかる強磁性共鳴(FMR)測定結果(山形大学稲葉担当)や色彩の測定結果と比較したところ、 XAFS 測定を支持する結果が得られました。引き続き、様々な組成の釉薬を試作して焼成条件の推定を行うことを進め ています。

3) 粉末 X 線解析と高エネルギー蛍光 X 線分析による古代土器の産地判別法の開発 中井 泉(東京理科大) 土器の原料である粘土には様々な鉱物が含まれていますが、特に地球化学的挙動が特徴的な密度 2.8 g/cm³ 以上 の重鉱物の組成は土器産地推定の手がかりとなります。結晶相の同定法として熟練を必要とせず高分解能で迅速に測 定できる放射光粉末回折法を適用し、最近自動化が進み多数試料の測定が可能となったBL19B2で測定をおこないまし た。一方、希土類元素などの高価数でイオン半径の大きな重元素も地球化学的挙動が特徴的で、土器の産地特性化に 有効です。BL08W における 116keV の高エネギーX 線を蛍光 X 線分析の励起光に用いると、U までのすべての重元素 を高感度に非破壊で定量することができます。両手法を土器の産地判別法として開発し、トルコの中央アナトリアの複 数の遺跡から出土した今から3千数百年前の土器の分析に応用し、考古学的に重要な成果が得られました。

4) シリアのテル・エル・ケルク遺跡出土ビーズに対する XAFS 解析 谷口 陽子(筑波大)、沼子 千弥(千葉大学) 人工的に着色をしたビーズとしては人類最古のものと考えられている、シリアのテル・エル・ケルク遺跡出土青色ビー ズに対して、その発色機構と着色技術を解明することを目的に、BL01B1 において Mn K-XAFS 測定を行いました。その 結果、青色ビーズの母材であるハイドロキシアパタイト(Ca₅(PO₄)₃(OH))の P の位置に Mn⁵⁺が入り込み青色を発色してい る可能性がわかってきました。

5) 高エネルギー蛍光 X 線分析による日本の火縄銃の材質・技術解析 田中 眞奈子(東京藝大) 火縄銃は、伝来後約 3 世紀にわたり国内でも製造された日本の代表的な鉄文化財です。国産火縄銃の銃身には砂鉄 由来の鋼材の他、輸入鋼(鉄鉱石由来)も用いられていると言われていますが不明な点が多いのが現状です。重元素 を指標とした火縄銃の原料同定および産地推定を目的に、BL08W の高エネルギーX 線を用いて火縄銃 2 挺と鉄原料の 標準試料(産地の異なる砂鉄、鉄鉱石など)に含まれる微量重元素の蛍光 X 線分析を行いました。

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 MgSiO3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.

加速器の運転状況と光源性能の改善

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 加速器部門

加速器の運転状況

2011 年度のユーザータイムは、計画 4120 時間に対し実績 4058 時間 32 分、98.5%の達成率(実績利用運転時間の計画利 用運転時間に対する割合)であった。2006 年度以来、5 年ぶり に達成率として 99 %を割り込むものであったが、これは真空封 止挿入光源の冷却水配管系から真空へのリークによる 27 時間 に及ぶ大きなダウンタイムがあったためである。加速器自身 の機器トラブルが原因であるものは総ダウンタイムの 1/4 程度 であった。2004 年度以降行われているトップアップ運転では、



蓄積電流の変動は0.03%に抑えられ、光源強度は極めて安定に保たれている。2011年度の入射器トラブル等によるトップアップ運転の中断率は1.5%(一定に保っている蓄積電流99.5mAから、トップアップ中断により0.1mA以上低下した時間の割合)と、こちらも安定なものであった。

狭ギャップ真空封止挿入光源設置による長直線部の先進的利用

2011 年度に、4 ヶ所ある長直線部の 1 ヶ所(D ゾーン)に BL43LXU が建設された。数 10 keV 領域の X 線輝度向上のた めに短周期真空封止挿入光源をなるべく多くの周期数を実現 するように長直線部に導入する計画であるが、そのためには 挿入光源ギャップをより狭く閉じる必要がある。これを実現する ため、3 台の四極電磁石と1台の六極電磁石からなる収束電磁 石系 2 組を設置することにより長直線部を 3 分割し、垂直のベ ータ関数を低く抑える D ゾーンの局所的ラティス改造を実施し た。ラティス改造は挿入光源設置に先立って行われ、これによ る入射効率の低下などを避けるための調整を行い、加速器の



ビーム性能を損なうことなく狭ギャップ真空封止挿入光源の導入を実現に導いた(ギャップ 5.8mm を達成)。2011 年度夏 期に3分割の内の中央に挿入光源が導入され、2012 年度末には残りの2か所にも挿入光源が設置される予定である。

低エミッタンス化ラティスの導入計画

輝度向上のための低エミッタンス化ラティス設計(現状の蓄積リング電磁石配列は変更しない)、それを導入した調整 試験運転を実施している。現状の自然エミッタンス 3.4nmrad を 2.4nmrad まで低減化することにより、10keV 領域で約 1.5 倍の輝度向上が期待される。すでに電子ビームの安定性、入射効率等は現在のユーザー運転時と遜色ないレベルま で改善されているが、2.4nmrad 低エミッタンス化ラティスのユーザー運転への適用に向けてさらに調整を進めている。

6mA single bunch のハイブリッドフィリング(Hモード)の導入

大電流バンチ自身が誘起する電磁場によるビーム不安定性対策のために不安定性抑制システム(Bunch-by-Bunch Feedback system)の改良、高度化を進めてきた結果、低電流バンチトレインとその対称側に大電流シングルバンチを配したフィリングが可能になり、11/29-filling + single bunch(6 mA)が 2012B 期よりユーザー運転で実施されることとなった。



 $[\]boxtimes$ 3. 11/29-filling + single bunch (6 mA)

P-29①

CdTe センサーによる高エネルギー対応ピクセル検出器開発

JASRI 制御・情報部門 ビームライン制御グループ 豊川秀訓、広野等子、呉樹奎、川瀬守弘、古川行人、大端通

フォトンカウンティング型検出器の有用性は周知の通りであり、2次元検出器の典型である PILATUS 検出器は世界中 の放射光施設の散乱・回折実験ステーションで標準装置となってきている。また、1次元検出器の MYTHEN も主に粉末 回折計用として普及が進んでいる。この様な状況下で世界的な競争力を維持するには、PILATUS・MYTHEN 検出器の 更なる高度化、或いはこれらの性能を上回る検出器の新規開発が急務である。JASRI ビームライン制御グループでは、 SPring-8 の特徴である高エネルギーX線領域(20~100keV)での散乱・回折実験の高効率化、更には XAFS などの分光 分析への応用を目指し、CdTe センサーによる1次元・2次元ピクセル検出器開発を行っている¹²。

X線受光センサーと読み出し ASIC (Application Specific Integrated Circuit)を一体化し、各ピクセルに独立したアナロ グ・デジタル混合回路系を搭載した検出器を総称して、ピクセルアレイ検出器或いはピクセル検出器と言う。ピクセル検 出器の各種形態のうち、サブミクロンの CMOS プロセスで製作された読み出し ASIC とアレイ状に微細電極加工された 半導体センサーを接合したハイブリッド型ピクセル検出器は、センサー及び回路をアプリケーションに最適化して独立 に開発できる利点がある。PILATUS・MYTHEN 検出器では第1の技術要素であるセンサーにシリコンが用いられており、 その検出器効率は20keVで30%、30keVで10%程度と低く、高効率化が求められる。本開発ではCdTeセンサーを用いる ことで 50keV 以上でもほぼ 100%の効率が得られるように高度化する。第2の技術要素である ASIC としては、PILATUS・ MYTHEN には電荷積分型前置アンプ、波形整形アンプ、エネルギー下限型コンパレータ、カウンター回路が搭載されて おり、CCD などの積分型検出器でしばしば問題となるダークノイズ、蛍光X線バックグラウンドを除去できることが大き な利点である。本開発ではエネルギー上限を制限する機能を追加したASICを新規開発して高エネルギー側のバックグ ラウンドもカットできるように改良し、高調波除去ミラー不要の測定ができるようにする。また、蛍光 XAFS 測定へ応用す る。第3の技術要素であるシリコンセンサーとASICの接合技術にはハンダバンプ法が多用されているが、CdTeセンサ ーに応用しようとすると歩留まりが悪く、諸外国の CdTe ピクセル検出器開発では大きな障害となっている。本開発では JAXAが開発した金スダッドバンプ法を応用し、センサーとASICのレイアウトをこの実装方法に最適化させることで不良 ピクセルゼロでの実装を実現している。左下の写真は、ピクセルサイズ 200µm、ピクセル数 20×50 の SP8-02 型試作 機で、平成 24 年度中に面積 8mm×40mm、ピクセル数 40×200 の小型実機を製作し、次年度にこれをモジュール化し た大面積型検出器を完成させる予定である。1次元型センサーの実装は更に難易度が高く、センサーと ASIC を直接ボ ンディングすることが出来ない。本開発ではインターポーザ方式実装による小型試作センサーを開発し、これを MYTHEN 検出器に実装して性能評価を行っている(右下写真)。産業利用推進室では MYTHEN による粉末回折計の自 動化を計画しているが、最終的には CdTe センサー型 MYTHEN に置き換える予定である。



参考文献

- 1) H. Toyokawa, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 623, p.204–206, 2010.
- 2) T. Hirono, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 650, p.88-91, 2011.

P-29②

SPring-8 実験データストレージ基盤整備

JASRI制御情報部門 酒井久伸、横田滋、大端通、古寺正彦、杉本崇、田中良太郎

SPring-8 では、ビームライン実験で創出された実験データを、長期間にわたって保管したり、施設外に転送したりする ためのユーザ支援システムとして、実験データストレージ基盤の整備を進めている。今年度は、本ストレージ基盤を中 心として、二つの支援アプリケーション、「SPring-8 データリポジトリ」と「利用実験データ所外配送システム」の導入を目 指している。

●SPring-8 データリポジトリ

SPring-8 データリポジトリは、SPring-8 実験データストレージ基盤上で稼働するアプリケーションで、実験データと共 に、実験条件などのメタデータを管理するシステムである。メタデータには、実験課題名など、実験そのものを説明する ような文字情報や、照射 X 線のエネルギー、試料温度・圧力など、数値データとして取扱い可能なすべての実験条件を 取り込むことができる。これらのメタデータをデータベース化することで、これまで実験者の記憶や実験ノートのみ頼ら れてきた実験データの検索を極めて容易にすることができる。これらの実験データは、無期限に保存し、SPring-8 にお ける実験データライブラリとしていつでも参照することができる。

このシステムの特徴は、実験データの所有者情報や、データへのアクセス許可の元となる共同実験者情報を取得す るための課題番号のみでデータ登録が可能な点にある。システムの運用開始に当たっては、最低限データの所有者を 指示す情報として、課題番号を与えることができればよい。そして実験条件を示す数値データが、機器更新等によりオ ンライン化される都度取り込みを開始するという運用ができる。この特徴のため、機器の変更にも容易に追従でき、機 器構成の頻繁なビームラインへの導入も容易である。

データのアクセスコントロールは、初期状態で実験責任者と課 題申請時に登録した共同実験者にのみ読出し権限が付与され第 三者によるデータへのアクセスは防御されている。加えて、実験 責任者には、管理者に対して実験データの削除要求を行なうこと や共同実験者の追加・削除、システムにログイン可能な第三者に 閲覧権限を付与する公開設定を行なう権限が付与されている。

本年度は、システムの公開に向けた最終調整として、一部ユー ザの協力による評価と手直しを進め、来年度前半の一般運用開 始を目指して整備を進めている状況である。

図1: データリポジトリデータアクセス画面

●利用実験データ所外配送システム

現在、多くのビームラインでは、ビームラインで測定した実験デ

ータをDVD、USBメモリ、ハードディスクなどの物理メディアで持ち帰るケースが多く、物理メディアの紛失や破損などに よるデータ喪失のリスクを背負っている。利用実験データ所外配送システムは、実験データを安全かつ簡便に持ち帰る ための実験支援システムである。

実験ユーザは、ビームラインの実験計測システムから、Web ブ ラウザを介して、「実験データストレージ基盤」に実験データを一 時保管し、所属元に戻った後に SSL によるセキュアな Web アクセ スにより実験データをダウンロードすることができる。実験データ は、保管者が設定したアクセス権に則って一定期間保存する。シ ステムの運用開始当初の一次保管可能な最大ファイルサイズは、 1ユーザあたりのデータ容量として、最大 30 GByte 程度を想定し ているが、利用状況に応じた増強を検討する予定である。



図2: データリポジトリデータアクセス画面
光源・光学系の現状

公財) 高輝度光科学研究センター 光源・光学系部門

光源・光学系部門においては、理研ビームライン(BL43LXU)や専用施設ビームライン BL28XU(京都大学), BL33XU(豊田), BL36XU(電気通信大学)などの建設に関して、設計から運転に至るまでの全面的な協力をするとともに、既設ビームラインの 維持管理、老朽化対策、および多様なニーズに応え、また、最新の光源・光学系技術を提供すべく高度化を推進している.以下 に、挿入光源、フロントエンド、および光学系・輸送チャンネルの3つのパートに分けて、最近の活動状況について報告する. 挿入光源

真空封止テーパーアンジュレータを 2011 年度に BL28XU に設置し、BL36XU に 2012 年度に設置予定である. BL43LXU の長 直線アンジュレータ(周期長 19 mm,最小ギャップ 5.2 mm)を設置した(2011 年度に 1 台設置.残る 2 台は 2012 年度に製作・ 設置予定).また、BL07LSU(東京大学)も SPring-8 に4つある長直線アンジュレータビームラインのうちの1つであり、水平偏 光8の字アンジュレータ4台、垂直偏光8の字アンジュレータ4台で構成され、250 eV 以上 2 keV 以下の軟X線領域において 可変偏光高輝度放射光が供給できる.2010年度までに全系を整備し、電磁石型移相器による偏光状態の高速スイッチングを 目指したが、計7 セットの電磁石型移相器内における電磁石とセラミックダクト・コバール部との磁気的結合が強くスイッチング に支障をきたした。改善策としてセラミックダクトを薄肉ステンレス製に交換する案を採用し、予備実験にて、当初目標 10 Hz で のスイッチングが可能であることが実証された。2012年度以降に薄肉ステンレスダクトを順次導入する予定である.

2011 年 11 月に BL47XU 挿入光源先端の形状変換部の冷却水導入部において真空漏れが発生した. 原因はスウェージロック締結においてバックフェルールが欠如していたことであるが、27 時間に及ぶリング運転のシャットダウンを伴うことになった. 同様の施工不良がないことを全挿入光源について確認したとともに、同種の万一の真空漏れに備え、迅速な運転復帰(2 時間以内)を目的として専用真空治具を製作した. 一方で、15 年を経過し老朽化した挿入光源本体の置き換え整備も急務である.

高度化の一環として, 周期長 15 mm, 磁石長 1.5 m のクライオアンジュレータ先行機の開発を進めている. 2011 年度までに 主要構成部品の整備が完了し, 室温時での磁場評価が終了した. 2012 年度は, リング直線部(34 セルを予定) への設置を展 望し, 真空・低温試験、低温環境における磁場測定, これに伴う磁場測定装置 SAFALIの改良を行う予定である. フロントエンド

新規建設においては、BL36XUのフロントエンド建設を進めており、第4サイクルでコミッショニングを行う予定である.

ダウンタイム時間削減に向けて、1) ワイヤメッシュ挿入流路における流量低下問題への対応として高熱負荷機器をワイヤコ イル型に交換 (BL44XU, BL45XU, BL09XU, BL11XU), また、2) ノイズによる流量計誤作動問題への対応として、機器保護インタ ーロックシステムを一部変更し "流量低下" 検知からアラーム発報までにタイマーを順次設定することとした。

また、高度化では高熱負荷機器の熱的限界調査とFCSシステムの定量的性能評価に取り組んでいる.

光学系・輸送チャンネル

特に "安定なナノビームの開発と普及" の推進に注力している.X線吸収分光,X線磁気円二色性分光,あるいは蛍光X線 分析などの分光手法に,高強度かつ安定なナノビームの提供を行うものである.ナノプローブ顕微分光の日常的利用を可能と する技術開発を,各ビームライン担当者との密接な協力のもと実践している.

高精度に研磨された集光ミラーとその姿勢調整機構を、XAFS や XMCD、あるいは蛍光 X 線分光装置と一体化して設計している。その結果、BL19LXU、BL37XU、BL39XU で 100 nm を下回るナノビームを用いた顕微分光のユーザー利用が開始された。

安定で高強度のナノビーム提供のために、二結晶分光器の冷却機構を見直すことにより従来に比べ5~10倍の高安定化を 実現した. 新方式の冷却機構は、BL13XU、BL37XU、BL39XUに導入されている. 2012 年度末には、同様の技術を用いた液体窒 素循環冷却式二結晶分光器を BL41XU、BL46XUに導入する計画である.

構造物性Iグループの概要と活動状況

利用研究促進部門構造物性Iグループ 藤原明比古 GL 他

構造物性 I グループでは、物質の性質・機能の起源となる構造的特徴を電子密度レベルで明らかにするために、 SPring-8 の優れた光源特性を最大限に活用した放射光 X 線回折・散乱実験装置の整備、極端環境制御技術、複合測定 装置の開発や構造解析の精密化を推進している。2011 年 4 月には、ナノ領域の物性研究の急速な進展とそれに伴う物 質評価のニーズに応えるために、新たにナノ構造物性チームを設置し、利用研究促進体制の強化を図った。 極限構造 チームは高圧・高温・低温の極限状態での構造物性研究を、動的構造チームは相転移等の物質のダイナミクスや物性 起源の解明を、ナノ構造物性チームは非晶質や表面・界面などのナノ構造体における物性起源の解明を、遂行すること を任務としている。以下に、ビームラインの概要と近年の進展を示す。

<極限構造チーム> 大石泰生 TL、舟越賢一、平尾直久、肥後祐司、國本健広

BL04B1(高温高圧ビームライン)

BL04B1 は、高エネルギー白色 X 線を使った X 線回折測定や X 線ラジオグラフィー測定により、高温高圧下の物質 変化や地球内部構造を研究する実験ステーションである。近年、超音波法による弾性率測定のほか、D-DIA 装置や X 線 CCD を使った応力測定や結晶成長観察も可能となり、地球深部における物質の挙動解明を進めている。

BL10XU(高圧構造物性ビームライン)

BL10XUは、高圧及び低温・高温という極限環境にある物質状態を、X線回折法を用いて研究する実験ステーション であり、固体地球科学や構造物性分野に対応する。近年、レーザー加熱法や X 線集光系の改良による超高圧・高温 (~400GPa/6000K)を実現、また低温(4K~)X線回折・同時物性測定系高度化により精密構造物性研究を進展させた。 **<動的構造チーム>** 金廷恩 TL、増永啓康、杉本邦久、小川紘樹、辻成希

BL02B1(単結晶構造解析ビームライン)

BL02B1は、大型湾曲IPカメラ、CCDカメラ及び多軸回折計により、単結晶精密構造解析、時分割測定による構造ダ イナミクス研究を行う実験ステーションである。近年、サジタル集光システムのアップグレードによる高分解能・高安 定集光実験、10~1000Kの温度可変実験、チョッパーを用いたダイナミクス測定を可能とした。

BL02B2(粉末構造解析ビームライン)

BL02B2 は、多様な外場下で、微小粉末試料から高分解能回折データを迅速に測定し、構造を電子密度レベルで解 析できる実験ステーションである。近年、フラットパネルディテクタ、レーザー加熱高温装置の試験導入、集光ミラーに よるハイスループット化を進めている。

<ナノ構造物性チーム> 小原真司 TL、田尻寛男、尾原幸治、宋哲昊、今井康彦(兼務)、梶原堅太郎(兼務)

BL04B2(高エネルギーX線回折ビームライン)

BL04B2は、高エネルギーX線による広い Q領域の回折データからガラス・液体・アモルファスなどの非晶質物質の 高精度構造解析を行う実験ステーションである。近年、高温融体を無容器で浮遊させる炉の導入により、報告例のな い超高温融体や過冷却液体の精密構造測定など、非晶質物質形成の本質に迫る計測基盤の構築を進めている。 BL13XU(表面界面構造解析ビームライン)

BL13XU は、X 線回折・散乱を利用して結晶表面や界面、ナノ物質の構造物性研究を原子レベル分解能で可能とす る実験ステーションである。基礎表面科学から応用にいたるニーズに応えるため、近年、プリズムレンズ導入による ハイスループット計測、ゾーンプレート装置導入によるサブマイクロ空間分解能計測を実現している。

BL28B2 (白色 X 線回折ビームライン)

BL28B2は、白色X線を用いたイメージング、XAFS、回折実験が可能な実験ステーションで、構造物性Iグループでは白色X線回折を担当している。応力測定実験の解析基盤の整備・高度化を進めている。

Materials Structure II Group Beamlines: Present Status, New Developments and Research Highlights

A. Baron^{1,2}, H. Fukui¹, D. Ishikawa¹, M. Itou¹, K. Okada¹, Y. Sakurai¹, S. Tsutsui¹, H. Uchiyama¹, Y. Yoda¹

¹ Japan Synchrotron Radiation Research Institute, ² RIKEN SPring-8 Center

This group is operating three beamlines (BL08W, BL09XU, BL35XU) for materials sciences using inelastic X-ray scattering and nuclear resonance scattering. This poster presents the present status, new developments and research highlights of the beamlines.

BL08W: High Energy Inelastic Scattering

BL08W is designed for high-energy inelastic X-ray scattering (Compton scattering) spectroscopy with linearly or elliptically polarized X-rays in the energy range of $100 \sim 300$ keV. Compton scattering is a unique probe of the electronic ground-state of materials and provides direct information on orbitals and Fermi surfaces. With the magnetic option, the probe measures the spin-polarized electron states and moments in ferro- or ferrimagnetic materials. Recent research in BL08W includes a variety of advanced functional materials such as high-Tc superconductors¹), magnetic multilayer, nano-particles, CMR materials, f-electrons²), fluid metals³ and water solutions⁴. BL08W is also used for high-energy X-ray fluorescence analyses, high-energy X-ray diffraction, and development of new instruments or techniques using high-energy X-rays.

BL09XU: Nuclear Resonant Scattering

A well-collimated and small beam of SR allow Mössbauer spectroscopy under extreme conditions and under diffraction conditions. The nuclear resonant vibrational spectroscopy (NRVS) of the Mössbauer isotopes also gives unique information of the dynamics especially for the biological macromolecules such as nitrogenase. A new high-resolution monochromator (HRM) for ⁵⁷Fe with 0.8 meV resolution was installed in 2010 and widely used for NRVS to understand the biological reactions⁵. HRMs for the different kinds of isotopes had been prepared by the CREST project ended in 2011. The phase transition of the Europium hydride under high-pressure H2 was investigated using Eu HRM⁶.

BL35XU: High Resolution Inelastic X-Ray Scattering

BL35XU is devoted to the study of atomic dynamics on meV energy scales: phonons in crystalline materials and phonon-like excitations in disordered materials and liquids. X-Ray scattering offers several advantages relative to neutron methods, however, it remain badly flux limited. Several notable improvements at BL35 in recent years are: (1) the installation of a new insertion device tailored to operate in the fundamental from 15 to 25 keV. Based on the design considered for BL43 the new ID increased the flux on the sample by factors of 2 to 3, significantly improving all experiments. (2) A KB setup that reliably provides ~17 um diameter beams sizes (in the FWHM). Other improvements include (3) the gradual availability of a low-temperature (~3.5 K) refrigerator and (4) an area detector and associated software for sample lattice constant measurement and alignment. These have led to significantly expanded experiments, in several directions, including, e.g., high-pressure DAC work.

<u>References:</u>

- 1) Y. Sakurai *et al.*, Science **332**, 698 (2011), 3) J. T. Okada *et al.*, PRL **108**, 067402 (2012),
- 5) E. Tinberg *et. al*, JACS **132**, 18168 (2010),

A. Kouzimi *et al.*, PRL **106**, 136401 (2011),
I. Juurinen *et al.*, PRL **107**, 197401 (2011),
T. Matsuoka *et. al*, PRL **107** 025501(2011).

(公財)高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・バイオソフトマテリアルグループ 八木直人、岩本裕之、鈴木芳生、梅谷啓二

[非結晶回折散乱チーム]

高フラックスビームライン BL40XU における重点分野の一つに、生体試料回折・散乱像の超高速時分割測定がある。 今回はビームラインに備え付けの YAG パルスレーザーを利用し、ケージドカルシウム閃光分解に伴うカルモジュリン (CaM)の構造変化を 0.5ms 時間分解能で測定した例を紹介する。CaM は真核細胞に存在するカルシウム結合蛋白で、 多様な標的蛋白に作用して代謝、筋収縮、神経成長、免疫応答などの種々の細胞機能に関与する。この作用は CaM へのカルシウム結合が引金となり、標的蛋白を活性化するとともに CaM 自身もダンベル状からコンパクトな球状へ構 造変化を起こすことが知られる。BL40XU の X 線輝度では 1ms 程度で照射損傷が起こるため、CaM 溶液を入れた石

英セルを 50mm/s で移動させる。この高速移動する標的に X 線と 紫外線パルスを正しいタイミングで照射し、検出器も同期させるの が測定のポイントである。この実験により、CaM が標的ペプチド(マ ストパラン)に結合する前、カルシウムのみが結合した極めて初期 の時点で、以前知られていないコンパクトな形状をとることが明ら かになった(Yamada et al., Biochemistry, 2012)。



[微細構造計測チーム]

イメージング技術(X線集光結像光学系、検出器、計測手法)の開発と応用を行っている。マイクロビーム利用としては、 100nm 分解能での集光ビームを 用いた走査型顕微鏡、蛍光X線分析等が利用可能であり、マイクロビーム回折実験も 行われている。2D/3Dイメージングでは、投影 CT の利用が多い。低 エネルギー(~6keV)から高エネルギー領域 (90keV 以上)まで可能であり、標準的な条件(12keV、空間分解能 1 µm、1920x1920x1440 画素、1800 投影)での三次元 像計測時間は約5分である。より高分解能を得るためには、X線光学素子を用いた結像顕微鏡/マイクロ CT が用いられ ている。現状、二次元像で空間分解能 70nm 程度、CT による三次元像として約200nm 分解能が利用可能である。計測時 間は空間分解能に依存するが、典型的な条件では 15 分程度である。また、吸収コントラストだけでなく、屈折コントラス ト法/ボンゼーハート干渉計/タルボ干渉計/微分位相計測等の手法を用いた位相像計測も可能である。

[バイオ実験支援チーム]

バイオ実験支援チームは、SPring-8 全般で行われる生物 学的実験、特に実験動物を用いた実験を重点的に支援す る。主な実験テーマは BL28B2 における、放射線治療関連 研究や微小血管造影による循環器系疾患の研究であり、 薬効評価や新たな治療法開発を行っている。本チームは このために、実験装置の自動化によるユーザーフレンドリ ーな設備を開発している。図11には血管作用薬注入前(a)と 後(b)での心臓冠状動脈の機能を示し、(b)では矢印で示す 部分に機能異常の狭窄が見られる。



図 1. 初期糖尿病ラットの冠状動脈の機能異常の観察。 Monash 大学 J. Pearson 博士撮影(LAD: 左冠状動脈前下 行枝、Wire: 50µm タングステン線)

分光物性 I グループの活動、2011-2012

JASRI利用研究促進部門 分光物性 I グループ

宇留賀朋哉(GL), 鈴木基寛(TL), 寺田靖子(TL), 水牧仁一朗, 河村直己, 加藤和男, 新田清文, 辻卓也

分光物性Iグループは、XAFS・分析チームとMCDチームから構成され、硬X線領域の吸収・発光現象に関連する実験手法の開発及び、ユーザー利用支援を行っている。主として担当している BL は以下の4本である。分光物性Iグル ープのこの1年の活動状況と高度化について報告する。

- ・<u>BL01B1(広エネルギーXAFS)</u>: BL01B1 では、広エネルギー領域にわたる希薄・薄膜試料の XAFS 測定や in-situ 時間分解クイック XAFS 測定などが主に行われている。この1年は、連続スキャン方式(on the fly 方式)を用いた高速走 査型 2 次元イメージング法を構築した。この手法により、吸収端前後のエネルギーにおいて、ステッピングモータース テージの連続走査を行うことにより試料中の元素の空間分布を迅速に得ることが可能となった。更に、この手法をピエ ゾステージによる連続走査に適用し、2 次元 XAFS イメージを高速に計測するシステムを構築した(BL39XU 等で利用 展開)。また、ガス供給除外装置への水蒸気除去用冷却トラップの設置を行い、in-situ 実験における水蒸気を含む生 成ガスによる配管の詰まりや計器類の故障、誤動作といったトラブルが解消された。
- ・BL28B2(白色 X 線回折) DXAFS ステーション: 本ステーションでは、エネルギー分散 XAFS(DXAFS)法による 100 ms~1sオーダーの時間分解 XAFS 測定が行われている。この1年は、測定エネルギー範囲の拡張を図ることを目的 とし、1次元型 NMOS イメージセンサーと広視野型ビームモニタを組み合わせた検出器の開発を行った。この検出器 が、25keV 付近の XAFS 測定において 2000 eV 以上のエネルギー範囲の測定が可能であること、現在使用している CCD を用いた検出器と同等のエネルギー分解能を有していることを確認した。また、反応性ガスを用いた in-situ 実験 に対する周辺機器の整備の一環として、ガス切換バルブ制御装置の改良を行った。
- ・<u>BL37XU(蛍光 X 線分析)</u>: BL37XU では、走査型 X 線顕微法を主体とした元素分析および化学状態分析が行なわれ ている。2011 年度にグリーン・ナノ放射光分析評価拠点整備により、第 3 実験ハッチが新設され、全反射 KB ミラーに よる集光光学系を用いた顕微システムが構築された[1]。第 3 実験ハッチは、光源から約80mの位置に設置されており、 高フラックスの 100 nm オーダー集光 X 線ビームを安定に供給できるようシステムが構築されている。本システムによ り、300 nm × 300 nm の領域に、フォトンフラックス:10¹¹ phs/s オーダーの集光ビームが形成され、ユーザー利用に供 されている。本システムを、かんらん岩ノジュールに含まれる白金族ナゲットの顕微計測に適用し、直径 2~3 µm の ナゲット内の遷移金属元素および白金属元素の空間分布が初めて明らかにされた。
- ・<u>BL39XU(磁性材料)</u>: BL39XU では、X 線磁気円二色性(XMCD)、X 線発光分光および磁気散乱法による磁性体の 研究が主に行われている。最近は、複合環境(強磁場・極低温・高圧)下での X 線分光法(XAFS、XMCD)や、グリー ン・ナノ放射光分析評価拠点整備[1]により構築した 100~300 nm の集光ビームを用いた顕微 X 線分光法の開発が精 力的に行われている。この1年は、実験ハッチ 1 では温度 11K、圧力 16 GPa までの X 線発光分光測定システムを構 築した。実験ハッチ 2 では KB ミラー架台の振動対策等の安定化を進め、100 nm 集光ビームの安定な利用を実現した。 また、バンチ同期 X 線チョッパーとの組み合わせによる時間分解顕微 XAFS 測定システムの開発を進めた。

参考文献

1) 鈴木, 寺田, 大橋ら, SPring-8 利用者情報, 16, 201 (2011).

分光物性Ⅱグループの現状とビームライン高度化

利用研究促進部門分光物性Ⅱグループ

木下豊彦、中村哲也、為則雄祐、森脇太郎、池本夕佳、小谷佳範、泉雄大、室隆桂之、池永英司

分光物性IIグループでは、主に軟X線、赤外線領域の分光研究を中心とした利用支援、研究分野開拓、装置やビーム ラインの高度化を目的とし、応用分光物性グループやナノテクノロジー利用研究推進グループと連携しながら、以下の ビームラインでの活動を行っている。

BL25SU(軟X線固体分光ビームライン)

BL25SU は、円偏光制御と光学設計による高いエネルギー分解能を特色としている。これまで約300報の原著論文や 20件を超える博士論文として成果を創出してきたが、大規模な改造を伴う高度化が必要な時期に来ている。特に、集光 ビームの利用開発を阻む実験ステーションデッキの振動問題を解消せずには新たな展開は見込めない。そこで、次年 度末の完成を目指して本年度からビームラインを改造する。計画では、デッキを廃止して既設ビームラインを実験ホー ル床面に再配置すると同時に、文部科学省「元素戦略プロジェクトく磁性材料研究拠点>」を実施するための軟X線ナ ノビームアプリケーションブランチを設置する。再配置後の既設ラインではΦ10μm以下のマイクロビームによる角度 分解光電子分光実験、新ブランチではΦ100mmビームによる磁石材料組織のナノ磁気解析をメインターゲットしてビー ムラインを新生させる。シンポジウムでは利用者の皆様による新たな先端装置整備についても意見交換したい。

井 BL27SU(軟X線光化学ビームライン)

BL27SU は、共用利用開始以来、主に気相孤立原子・分子あるいは固体表面を対象とした基礎科学的研究を中心に利 用実験が行われてきた。ここ数年は、軟X線分析法をより一般的な分析手法として普及を図ることを目指してビームライ ンの高度化整備を進めるとともに、それを利活用する新たな利用者の開拓を進めている。BL27SU の特徴の一つは、光 源である8の字アンジュレータが基本波で 0.1~5keV の広範なエネルギー領域をカバーしていることである。この特徴 を最大限活用するために、利用可能なエネルギー範囲の広帯域化目指した光学系の高度化を積極的に進め、現在で は二つのブランチを利用して 0.17~3.4keV までの軟X 線が利用可能である。また、大気圧~低真空環境で軟X 線を利 用する技術や、蛍光軟X 線検出器の導入による測定感度向上、μビーム集光系整備といった高度化を合わせて進める ことにより非破壊・高感度(~10ppm)・高エネルギー分解能(~0.1eV@1keV)・高空間分解能~10μm)軟X 線を用いた、 軽元素の XAS/XRF/マッピング分析を可能にしている。現在では、触媒・金属材料・高分子・食品・生物など、幅広い分野 において軟X 線顕微分光分析が波及しつつある。シンポジウムでは BL27SU の現状と、現在進行している高度化計画 について紹介する。

BL43IR(赤外物性ビームライン)

BL43IR は当初、4 つの実験ステーションを擁し、赤外分光に関して総合的な対応を標榜するものであったが、赤外放 射光の高輝度優位性を最大限に生かすため、2005-06 年に顕微分光のみに精力を集中する方向転換を行った。2011年 に最新の赤外干渉分光計(Bruker Vertex70)と赤外顕微鏡(Bruker Hyperion2000)を導入した。旧顕微鏡は作動距離を長く (50mm)設計し、試料セルの大きい低温高圧実験を供用の目玉としていたが、新顕微鏡は空間分解能を最優先に考え、 波数2000cm-11において、上下流アパーチャー無しで10ミクロン、アパーチャーを挿入して数ミクロン以下の分解能を有 している。また分光計とPC の処理能力向上により、二次元マッピング測定での大幅な測定時間短縮を実現した。 さら には、回折限界を超える高空間分解能を得るために、近接場を用いた赤外分光装置の試験開発を行っている。シンポ ジウムではこうした現状を踏まえ、新たな分野の利用を視野に入れた議論を進めたい。

応用分光物性グループの活動報告:顕微分光法の展開

利用研究促進部門応用分光物性グループ

高田 昌樹(GL)、室 隆桂之(TL)、池永 英司、小嗣 真人、大河内 拓雄、大槻 匠、高嶋 明人、Xeniya Kozina

応用分光物性グループは、放射光による電子状態および磁気状態の解析により、主に応用材料(エレクトロニクス材 料、スピントロニクス材料、エネルギー関連材料等)における機能発現メカニズムの解明、機能性の向上、さらには新た な材料創製を目指した共同研究と利用支援を推進している。装置開発としては、光電子分光法と光電子顕微鏡をベース に、より高いエネルギー分解能、空間分解能、時間分解能での電子・磁気状態の観測を目指し、放射光の高輝度性とパ ルス性を最大限に活かす先端的分光法の開発に取り組んでいる。本発表では、主に顕微分光法の研究開発について、 最近の進展を報告する。

X線光電子分光には、通常、1keV 程度の励起光エネルギーが用いられるが、この場合の検出深さは数 nm 程度であ る。これに対し、近年、SPring-8 では 8keV 以上の X 線を用いた硬 X 線光電子分光(HAXPES)が開発され、数 10nm の 検出深さで物質内部の化学状態が観測できる手法として注目されている。光電子分光の検出深さは光電子の脱出角度 (試料表面からの角度)に依存するが、HAXPES で脱出角度を変えながら測定すれば、表面から数 10nm 程度までの非 常に広い深さ範囲の情報を1つの装置で分析することができる。我々はこの方法を発展させ、BL47XUのHAXPESアナ ライザーに特殊な広角対物レンズ[1]を組み込むことにより、±40°の取り込み範囲で脱出角度分解の測定を一度に行 うシステムを開発した。これを用いれば、例えばヘテロ積層構造における各薄膜層や界面の情報を一度に得ることがで き、極めて効率的な分析が行える。さらに深さ依存測定に加え、高集光ミラーで作成した φ1μmのX線ビームの照射位 置を試料表面上で 2 次元スキャンして測定するシステムも開発した。 つまり、3 次元的な空間分解能を持つ HAXPES 測 定が BL47XU で実現している。近年、ヘテロ積層構造を持つトンネル磁気抵抗(TMR)素子に代表されるスピントロニク ス材料の研究が活発であるが、我々はこの 3 次元 HAXPES が磁性材料研究にも強力なツールになると期待し、さらな る開発を進めている。具体的には、X 線用の偏光素子を用いて円偏光を作り出し、HAXPES における磁気円二色性 (MCD)の測定を可能にした[2]。この成果に関しては、「SPRUC 2012 Young Scientist Award」の受賞者(Xeniya Kozina) による講演が予定されている。さらに我々は現在、光電子のスピンを分解して測定するスピン分解 HAXPES 法の開発 に取り組んでいる。これが実現すれば、TMR 素子の性能に大きく影響すると考えられているヘテロ積層膜の界面での スピン偏極度の分析が可能になると期待される。

X 線吸収の吸収端の励起光を光電子顕微鏡(PEEM)に用いる手法は、試料表面の化学状態の2次元分布を観測する 手法として知られている。前述の HAXPES では2次元情報の取得にビーム照射位置のスキャニングが必要であるのに 対し、PEEM では光電子(主に2次電子)を結像する電子レンズを用いることで2次元分布を画像として一度に観測するこ とが可能である。よって、例えば加熱中の試料の化学状態分布の変化を in-situ で観測するといった、動的観察の目的 に極めて有力である。空間分解能は BL17SU の装置(SPELEEM)の場合、22nm が達成されている。しかし、従来の PEEM には絶縁性の試料が測定できないという問題があった。光電子分光では低エネルギー電子の照射で帯電を中和 して絶縁体を観測する方法が知られているが、PEEM では試料と対物レンズの間に高電圧(10~20kV)を印加するため、 この方法が適用できない。そこで我々は BL17SU において、金属膜の蒸着により絶縁性試料を測定する手法の開発を 進めてきた。ここでは、試料表面に厚さ100nm 程度の金を蒸着する。この際、 ϕ 10~50 μ m 程度のWワイヤーを用いて 試料表面の一部をマスクすると、その線径程度の幅で金が蒸着されていない領域ができ、その部分を PEEM で観測す る。この結果、露出した試料表面に近接する金薄膜による帯電除去効果により、多くの絶縁体試料で PEEM 観測が可能 であることが分かってきた。講演ではその具体例を紹介する。

[1] H. Matsuda et al., Phys. Rev. E 71, 066503 (2005)

[2] X. Kozina et al, Phys. Rev. B, 84, 054449 (2011)

構造生物ビームライン:2011-2012

(公財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門構造生物グループ 熊坂崇,馬場清喜,水野伸宏,奥村英夫,宮野菜央,星野武司,和田いづみ,長谷川和也

【概要】 JASRI 構造生物グループでは、構造生物学Ⅲ (BL38B1)と構造生物学Ⅰ (BL41XU)の共同利用ビームラインに ついて維持管理と利用者支援を行うとともに、利用者のニーズに対応する高度化研究として、(1)ビームラインでの実験 の自動化も含めた構造決定の迅速化と、(2)従来では解析困難であった領域(微小結晶測定や超高分解能構造決定な ど)への解析可能範囲の拡大を、さらに高度化研究に資するタンパク質の結晶構造解析を行っている。

【高度化】この一年間で実施した高度化を以下に示す。1) 遠隔実験環境 (BL38B1): 理研・基盤研究部および JASRI 制御情報部門との連携によりビームラインへの実装が完了し、2011B 期よりユーザー利用を開始した。現在は国内利 用限定だが、海外への展開には安全面の検討のためにも利用実績を積みあげていく必要がある。利用者の皆様の活 発な利用をお願いしたい。2) 検出器アップグレード(BL38B1): CCD 検出器 ADSC Q315を Q315r にアップグレード し、低ノイズ化を実現した。3) He/N2 クライオ装置 (BL41XU): 新型のクライオ装置が 2011 年度末に導入された。現在 調整中であるが、これで 2 台の装置の入替作業が不要となり、冷却ガスの使い分けが容易になる。He を用いた場合 20K まで冷却でき放射線損傷抑制に効果的な極低温実験も可能となる。4) 高倍率実体顕微鏡 (共通): サイズも様々 な蛋白質結晶観察のため、利用されるビームラインに関わらず利用していただける環境を BL38B1 の試料準備室に整 備した。5) <u>ストレージ更新</u> (共通):システムの老朽化と維持管理の高コスト化のため、理研と連携して新規大容量スト レージへの更新を行った。ネットワークの高速化を順次進めていく。6) IP 検出器傾斜架台 (BL41XU): 東大・豊島近教 授と連携して、IP 利用時にも縦集光が可能となるような検出器傾斜機構を導入した。検出器入れ替え時間も大幅に短縮 された。7) ビームライン調整ソフトウエア (共通): 複雑な作業をスケジュール管理して装置を操作するソフトウエアを 開発し、調整の自動化を実現した。その他、試料の蛍光照明用 UV 光源の設置も準備中である。

【技術開発】利用技術開発についても以下のような成果を得ることができた。1) ガラスキャピラリによる微小結晶マウ ント方法(文献1): 10 µm 程度の微小結晶を扱うのに適したマウント方法を考案した。このマウント方法を用いた Xe 加 圧系を構築中で、位相決定にも適した方法として開発を進めている。2) 湿度調整と高分子溶液を用いた試料マウント方 法(文献 2): 結晶コーティング用高分子溶液と湿度調整装置を開発し、浸透性抗凍結剤や油性抗凍結剤が使えなかっ た試料で凍結実験を可能にした。また、結晶を一定湿度に保持することで、試料間の同形性が得られることを確認して おり、照射損傷に弱い試料でも完全なデータセットを取得する方法を開発中である。

【今後の展開】2012 年度より開始された創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業に参画し、理研との連携で BL41XU における技術支援と高度化を中心に実施する。このなかで、光源光学系部門・光学系グループの協力の下、2013/2014 年度に BL41XU ビームライン光学系の高度化(LN2 冷却モノクロメータ、新規集光光学系の導入)を予定している。利用 者の皆様と議論を行いつつ、仕様策定を進めたい。

参考文献

- Makino M, Wada I, Mizuno N, Hirata K, Shimizu N, Hikima T, Yamamoto M, Kumasaka T. Fine-needle capillary mounting for protein microcrystals. J. Appl. Cryst. 45, 785-8 (2012).
- Baba S, Hoshino T, Ito L, Kumasaka T. A versatile cryoprotection technique using water-soluble polymer glue with humidity control (Submitted).

ナノテクノロジー利用研究推進グループの活動

ナノテクノロジー利用研究推進グループ

木村 滋

ナノテクノロジー利用研究推進グループは、2007 年 9 月に利用促進部門に発足したグループであり、その役割は SPring-8 放射光を利用したナノテクノロジー研究を推進することである。2008 年 8 月からはナノ先端計測支援チームと 検出器利用支援チームの 2 チームで活動している。それぞれのチームの業務内容は、ナノ先端計測支援チーム:(1) 放射光利用ナノテクノロジー研究の支援、(2)ナノビーム開発によるナノテクノロジー利用研究の推進、(3)時分割計測 技術開発によるナノテクノロジー利用研究の推進、検出器利用支援チーム:(1)共通検出器の管理、(2)共通検出器の 利用支援、(3)放射光用検出器利用に関する助言および支援、である。

ナノテクノロジー利用研究推進グループの研究活動

1. ナノ先端計測支援チーム

・「重点ナノテクノロジー支援」業務

JASRIでは「重点ナノテクノロジー支援」を SPring-8 運営上の施策として重点領域に指定し, 2007 年度-2011 年度までの 5 年間, 具体的なイノベーション創出に資する支援を展開した.¹⁾

・ナノビーム開発によるナノテクノロジー利用研究の推進

SPring-8 のアンジュレータ光を集光することにより, 100 nm から数ミクロンのビームを利用する回折計の開発やその利用技術の開発を進めている.²³

・時分割計測技術開発によるナノテクノロジー利用研究の推進

SPring-8 放射光のパルス性を利用するポンプ・プローブ法を中心とした時分割計測技術の開発やその応用研究を進めている.⁴⁻⁶

2. 検出器利用支援チーム

放射光利用実験の質及び効率を高めることを目的して,共通検出器の適正な維持管理及び高度化,放射光用検出器利用に関する助言および支援,を組織的に実施している.

参考文献

- 1) 重点ナノテクノロジー支援報告書(http://www.spring8.orjp/ja/news_publications/publications/pri_nano_tech/)
- N. Yasuda et al., "X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain", J. Synchrotron Rad. 16, 352-357, (2009).
- Y. Imai et al., "High-Angular-Resolution Microbeam X-ray Diffraction with CCD Detector", AIP Conf. Proc. 1212, 30–33, (2010).
- Y. Fukuyama et al., "Ultra-high-precision time control system over any long time delay for laser pump and synchrotron x-ray probe experiment", Rev. Sci. Inst. 79, 045107 (2008).
- 5) Y. Fukuyama et al., "Time-Resolved Investigation of Nanosecond Crystal Growth in Rapid-Phase-Change Materials: Correlation with the Recording Speed of Digital Versatile Disc Media", Appl. Phys. Express 1, 045001 (2008).
- C. Moriyoshi et al., "Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO₃ under Electric Field", Jpn. J. Appl. Phys. 50, 09NE05 (2011).

P-39①

Nano Forensic Science Group 創設

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 Nano Forensic Science Group 二宮利男、早川慎二郎、南幸男、牧野由紀子、中野和彦 研究顧問 岡田薫(元警察庁刑事局長)

2011 年 12 月 1 日公益財団法人 高輝度光科学研究センターの利用研究促進部門内に Nano Forensic Science Group が創設されました。

グループのミッション

SPring-8 のナノビームを活用し、鑑識・鑑定における真 実を最先端科学で明らかにします。そのため、先進の科学 分析技術と、その科学捜査等への利活用のシステムを研究 開発し、ナノ・フォレンシック・サイエンス研究を展開します。 そして、我が国のみならず世界的な凶悪犯罪を抑止し、安寧 な社会生活の実現に貢献します。また、放射光ナノビーム を活用した極々超微量放射光分析技術の最先端学術領域を 開拓します。



1)ナノ・フォレンシック・サイエンス分野の創成

SPring-8の放射光ナノアプリケーションをフォレンシック・ サイエンスに展開し、極々超微量分析技術の研究開発とナノ 科学捜査への利活用を推進します。

2) 放射光分析精度の標準化

放射光ナノビームによる分析精度をナノ・フォレンシック・ サイエンスにおける分析精度として標準化し、データベース を構築する事で、科学捜査・鑑定における放射光利活用の位 置づけを確立します。

3)利活用システムの構築

特殊な利用分野である科学捜査・鑑定への効果的な利 活用システムを構築します。

* プレスリリース

■活用が期待される例	新しる祖族一面	· /t:	
発展剤や合式体影がし当人に 音まれる不純効の元素成分に 解析し、構成、量をデータペー ス化し、成成方法や構築ルー トを特定	壁で、ナノ 蟹で、ナノ	うりとな	
村村内の課題 単作、単変現象に残る目に見 えない場合なガラストなどを 分析し、完美成分の機能や量 の第二で使うの教師と言	いたと発表 してたと発表 してたと発表	。専門学で	
どうかを最近 殺人事件の専物特定 コップの飲み節から自称のタ リウム0,ましグラムを検出す	くわずか 和照など 和照など な…義。さ	グル	
600にて時間かかった分析 が、スプリング8の放射光は 10秒で可能 指紋、毛髪の分析	た部語でした を開くる。 まさまたま つことが話	一辺鑑	
機能に開切にたまったわすか な向れの成分ら、毛髪に含ま れる元素情報を分析すること で、人の行動の鍵層を立面	マイエン マイエン	竖定	-
てること に明らんは に明らんは	推行されていた。 などので起きた。 などので起きた。 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 ののので見たけで、 のののので、 ののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 ののののので、 のののので、 ののののので、 ののので、 のののので、 のののので、 ののので、 ののので、 ののので、 のののので、 ののので、 ののので、 のののので、 ののので、 ののので、 ののので、 のののので、 ののので、 ののので、 ののので、 ののので、 のののので、 のののので、 ののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 のののので、 ののののので、 のののののので、 のののののののののの	蔵記に し、その 行動局。	要 港边
にして、 合われた のので、 にして、 合われた にので、 合われた にので、 合われた にので、 合われた に して、 合われた に して、 合われた に して、 合われた に して、 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一 一	た。 したし」 た。 したし」	ちなしていたのでの	新たちの
「日月間門」 いたものも いたものも に光を料学的	た一般人生	べースに 分割の	手法の開発
the second second second second	m.		15
H23, 12, 3			ED. AD

朝日新聞 (社会 - 34 画)



SPring-8の分析件能の進歩

性能比較 (2011/1998) 最新ナノビーム (2011年) マイクロビーム (2000年代) 和歌山カレー毒物混入 事件当時(1998年) ナノビーム蛍光X線分析法 マイクロビーム蛍光X線分析法 分析手法 (多様性:3倍) 放射光蛍光X線 分析法 ナノビームXAFS分析法 マイクロビームXAFS分析法 ナノビーム磁気分析法 マイクロビーム磁気分析法 KBミラー集光 集光効率1万倍 集光システムなし X線集光能力 (100~1000万倍) 超高平滑ミラー集光 集光効率100万~1000万倍 集光効率1 X線の光子密度 1013 光子 1010 光子 106 光子 / 1ミクロン平方 / 1ミクロン平方 / 1ミクロン平方 (1000万倍) X線ビームサイズ /どれだけ細かく調べら れるか?/ (10万倍) 100ナノメートル ~ 300ナノメートル マイクロメートル ミリメートル 検出限界原子数 /どれだけ少ない原子数 でも見えるか?/ (3000倍) 3万個の原子 50万個の原子 1億個の原子

放射光ナノビームを活用し、先端科学の力で真実を明らかに するために、ナノビームを用いたフォレンシック・サイエンス を開拓するのが、私たちの使命です。

法科学に関係する分析についての相談先: 公益則打法人 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 ナノ・フォレンシック・サイエンスグループ 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 Tel: 0791-58-0877 Fax: 0791-58-0830 ninomiya@spring8.or.jp

R 문

社会に役立つを旗印

技術

犯罪痕跡追う





繊維片・ガラス片・象牙の放射光X線分析

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

利用研究促進部門

Nano Forensic Science Group 中野和彦、牧野由紀子、南幸男、早川慎二郎、二宮利男、高田昌樹

構造物性 I グループ 辻成希、金廷恩、藤原明比古

バイオ・ソフトマテリアルグループ 青山光輝、八木直人

加速器部門

持箸晃、田村和宏、正木満博、高野史郎、大熊春夫 光源・光学系部門

大橋治彦、後藤俊治

1 はじめに



2012年6月22日 国連薬物犯罪取締局(UNODC)のJustice Tettey 課長らを訪問したメンバー,在ウイーン国際機関日 本政府代表部荒木康弘 一等書記官と共に。

私たちのグループは、下記の写真に示すように、覚せい剤や MDMA、大麻等の乱用薬物の分析について国際的 な協力を進めるべく活動を始めています。また、乱用薬物以外にも、犯罪捜査に関係して証拠物として扱われる 可能性が高い、繊維片やガラス片の放射光分析、そして偽物がしばしば出回ることが認められる象牙類の放射光 分析等についても検討しています。

2 繊維片の放射光小角散乱

極めて微細な繊維片類は、犯行現場で証拠物として採取される ことがあり、その特徴を分析することは重要です。我々のグルー プでは、FT-IR、ラマン分光や XRF 分析以外にも、小角散乱を 利用した繊維片の分析手法を検討しています。

3 ガラス片の放射光 XRF 分析

BL05SS において蛍光 X 線測定システムの整備を進めていま す。高次(19次)のアンジュレーター放射により発生させた 42keVX 線を励起に用いることで軽元素を除くすべての元 素の情 報を同時に得ることができます。図は様々な元素を数10ppm程度 含んだガラス標準試料(NIST612)について得られたスペクトルで す。Ba(39ppm)から P までの元素について K 殻励起で、Ba より も重い元素については L 殻励起でスペクトルを得ることができま す。今後、真空(または He)パスの導入により、より軽元素への 拡張を行うとともに、オートサンプラーを導入してガラス組成の検 討を行う予定です。

4 象牙の放射光 XRF 分析

先日、ある県で象牙の偽物が出回ったことが報告されました。我 が国は、正規の輸入手続きを経て、伝統的に象牙を印材、三味線 バチ、ピアノの鍵盤、装飾品等に利用していますが、偽物との識 別を非破壊的に行うことは重要です。現在、ワシントン条約によっ て、アフリカ象牙の商取引は規制されているので、しばしば密輸 入されることがあり、アフリカ象牙の軟質、硬質の違いや、ワシン

トン条約の規制対象でないマンモス牙との違いを調べるべく、放射光 XRF を検討しています。



ナイロン及びポリエステルの小角散乱パターン(BL40XU)





2012A 期以降の産業利用分野の利用制度

高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

広沢 一郎

2007A 期より実施した重点産業利用課題は 2011B 期をもって終了した。2011 年3 月には重点産業利用課題評価委 員会による評価が行われ、産業利用ビームライン I(BL19B2)、II(BL14B2)、II(BL46XU)での年4回の課題募集や実施報 告書作成、及び報告書の公開延期等の特徴的制度は産業利用促進に有効な制度とされた(評価委員会提言 http://support.spring8.or.jp/activity/teigen110203.pdf)。この提言を受け 2012A 期以降は産業界利用者や新規利用者の優 先、産業利用ビームラインI、II、IIIの年4回の課題募集やコーデイネーター等が作成を支援する実施報告書などの制度を 産業利用分科が扱う一般課題に拡大して実施している。また、重点産業利用課題においては産学もしくは産官の体制で 実施された課題がより多くの成果を挙げる傾向があったため、2012A 期以降は産学官連携の促進を目的とする"重点産 業化促進課題"の募集を行っている。重点産業化促進課題の特徴は以下のとおりである。

1. 重点課題の実施ビームタイムと対象ビームライン 共用ビームライン BL14B2, BL19B2, BL46XU が提供する全ユーザータイムの 15%相当を重点産業化促進課題枠とし て設定し、募集する。

2. 募集頻度

課題募集は半期を2つに分けて年 4 回実施する。各半期前半募集では前半、後半両方のビームタイムを用いる課題(半年課題)の応募も認める。

3.募集の対象

実験責任者と共同実験者が産学、産官、もしくは産官学の体制で組織され、新産業創生に資する放射光利用研究課題を対象とする。

4.課題審査

産業利用分科会が課題審査を行う。なお、重点産業化促進課題で採択されなかった課題は、産業利用分科の一般 課題として再審査する。

5. 報告書の作成

ー般課題に求められる成果の公開に加えて、課題実験で得られた知見を詳細に記載した報告書を利用期終了後概 ね2カ月以内に提出する。

なお、この報告書については、ユーザーの希望により SPring-8 利用研究成果集の成果報告書としての審査を受ける ことも可能としている。重点産業化促進課題は 2012 年 12 月中旬より 2013 年 2 月までのビームタイムを 2012B 第 2 期と して産業利用分野の一般課題と同時に 10 月上旬を締切として申請を受付ける予定であるので、多くの利用者からの応 募を期待している。

更に、BL14B2 と BL19B2 で実施している XAFS 測定代行と粉末回折測定代行に加えて、BK46XU において HAXPES 測定代行、薄膜評価測定代行を 2012B 第2 期より新たに受け入れを開始する。当日は、これらの新しい利用制度に加え て、重点産業化促進課題及び測定代行を実施する産業利用ビームラインの機器整備の状況についても紹介する予定で ある。

生体超分子複合体構造解析ビームライン BL44XU の現状

大阪大学蛋白質研究所

生体内の高度に制御された反応には複数の蛋白質や核酸からなる超分子複合体が多様な機構で関与している. 生体 超分子複合体構造解析ビームライン(BL44XU)は, 生体超分子複合体の立体構造をX線結晶構造解析法で決定し, 生体 内の組織化された機能を解明することを目的として, 大阪大学蛋白質研究所が中心となって設置・運営している. 本ビー ムラインは, 学術振興会未来開拓事業, 科学技術振興事業団(現 科学技術振興機構)および文部省(現 文部科学省) 補正予算より援助を受けて, 平成 1996 年度より建設を始め, 1999 年秋から正式に利用を開始した. その後も, 研究所予 算の他, 補正予算, タンパク 3000 プロジェクトや JAXA との共同研究などの外部資金により, 検出器や光学系, 光学ベ ンチなどの高度化を進めてきた.

生体超分子複合体の結晶は、通常の蛋白質結晶に比べて結晶格子が大きく、回折強度が非常に弱い、本ビームラインは微弱な回折強度データを高精度に測定するために、高輝度・低発散角のアンジュレータ光を利用している。光学素子としては液体窒素で冷却された Si(111)結晶と水平集光型の Rh コートミラーを用い、波長 0.9 Å におけるビームサイズ (FWHM) 及び Photon Flux はそれぞれ 0.6mm(W) × 0.5mm(H)、5.0 × 10¹² photon/sec であり、ミラーにより水平方向のビームサイズを 0.05mm まで集光できる。微小結晶の回折強度測定を行うために、偏心精度が 1 µ m 以下の高精度高速ゴニオメータを使用し、微小結晶の観察用に同軸望遠鏡が利用できる。ゴニオメータには通常の φ 軸に加えて垂直軸周りの µ 軸の自由度を持っている。検出器には直径 400mm の有効面積を持イメージングプレート検出器 (DIP6040)に加えて、台湾放射光科学研究センター(NSRRC)との研究協定に基づいて導入した有効面積が 225mm 角の高感度 CCD 検出器 (Rayonix MX225HE)が使用できる。分子量 10MDa を超える巨大な蛋白質核酸複合体 Vault の構造解析では、軸長が 700 Åを超える単位格子を持つ結晶から、3.5 Å 分解能の回折強度データ

を収集することに成功している。

蛋白質研究所は、共同利用・共同研究拠点として本ビームラインの 利用に関して全国の研究者からの共同利用実験を受け入れる体制を とっており、年1回12月締切で課題募集をおこなっているほか、緊急 課題を随時受け入れており、毎年 100 件近い課題が有効となっている. また、台湾国立放射光科学研究センターとの研究協定に基づいたビ ームタイムの相互利用を進めている.



また、本年度より開始した「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」の 解析領域分担として参画し、同プロジェクトに貢献している.

生体超分子複合体構造解析ビームライン (BL44XU)



2011年度ビームタイム配分実績



BL44XU を利用した論文数

Photoproduction of $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^0(1385)$ on the proton

at E_{γ} =1.5-3.0GeV at SPring-8/LEPS

Research Center for Nuclear Physics, Osaka University Yohei Nakatsugawa

The $\Lambda(1405)$ is assigned as a p-wave q3 baryon in a quark model. However, it is also suggested that $\Lambda(1405)$ has a non-q3 structure such as a meson-baryon molecular state. Some theoretical works using chiral Lagrangian and coupled unitary model predict the line shape of $\Lambda(1405)$ as $\pi\Sigma^0$ and K^{bar}N [1]. Its 2-pole structure is also suggested [2]. On the other hand, $\Sigma^0(1385)$ is firmly established as a q3 state baryon. The difference of the internal structure of $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^0(1385)$ may appear in the photoproduction cross sections and/or photon beam asymmetries of these two hyperons. Recently, differential cross sections for $\gamma p \rightarrow K^+ \Lambda(1405)$ and $\gamma p \rightarrow K^+ \Sigma^0(1385)$ reactions were measured by LEPS collaboration [3]. However, the statistics were limited. A new experiment was carried out at SPring-8/LEPS with liquid hydrogen target and linearly polarized photon beam. In order to detect decay products of hadrons, a Time Projection Chamber (TPC) surrounding the target was used together with the LEPS spectrometer.

The spectrum of hyperons are obtained from a missing mass of $\gamma p \rightarrow K^+ X$, but $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^0(1385)$ can not be separated due to their intrinsic widths. In order to obtain the yields of $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^0(1385)$ separately, we selected following two reactions and required some cut conditions :

- (1) $\gamma p \rightarrow K^+ \Sigma^0(1385) \rightarrow K^+ \Lambda \pi^0 \rightarrow K^+ p \pi^- \pi^0$,
- (2) $\gamma p \rightarrow K^+ \Lambda(1405) \rightarrow K^+ \Sigma^{\pm} \pi^{\mp} \rightarrow K^+ n \pi^+ \pi^-$.

The spectrum of $\Sigma^{0}(1385)$ was extracted from reaction (1) using following cut conditions: (i) K⁺ was detected in the forward spectrometer, (ii) a proton and a π^{-} were detected in the TPC, (iii) a $\Lambda(1116)$ was identified using the invariant mass of p π_{-} . Because $\Lambda(1405)$ is prohibited from decaying into $\Lambda \pi_{0}$ by isospin conservation, the yield of $\Sigma^{0}(1385)$ can be estimated by its decay branching ratios. The spectrum of $\Lambda(1405)$ was obtained from reaction (2) requiring following cut conditions: (iv) K⁺ in the forward spectrometer, (v) a π^{+} and a π^{-} were detected in the TPC, (vi) a neutron was identified using the missing mass of $\gamma p \rightarrow K^{+} \pi^{+} \pi^{-} X$. It is pointed out that because of a strong interference of the isospin 0 and 1 terms of the $\Sigma\pi$ scattering amplitudes, the line shape of $\Lambda(1405)$ could be different in $\Sigma^{-}\pi^{+}$ and $\Sigma^{+}\pi^{-}$ decay modes [1]. In or- der to separate both decay modes, a kinematic fit with two constraints, MM(K⁺ $\pi^{+} \pi^{-}) = M(n)$ and MM(K⁺ $\pi^{\pm}) = M(\Sigma^{\mp})$, was applied. The isospin interference term is canceled by summing the spectra of the $\Sigma^{-}\pi^{+}$ and $\Sigma^{+}\pi^{-}$ modes. The summed spectrum was obtained after the correction for the decay branch of $\Sigma^{+} \rightarrow p \pi^{0}$.

The cross sections of $\Lambda(1405)$ and $\Sigma^{0}(1385)$ and line shape of $\Lambda(1405)$ will be reported. In the reference [3], the production ratio of $\Lambda(1405)$ to $\Sigma^{0}(1385)$ decreases with increasing photon energy and that may suggest the difference of the production mechanism of $\Lambda(1405)$ to $\Sigma^{0}(1385)$. The maximum photon energy of this data set is higher than that of [3]. The new results in the higher photon energy range will be shown.

References

1. J. C. Nacher, E. Oset, H. Toki, and A. Ramos: Phys. Lett.B 455, 55(1999).

2. D. Jido, J. A. Oller, E. Oset, A. Ramos, and U.-G. Meissner: Nucl. Phys. A 755, 669(2005).

3. M. Niiyama et al.: Phys. Rev.C 78, 035202(2008).

豊田ビームライン(BL33XU)の概要と最近の成果

(株)豊田中央研究所 堂前和彦、長井康貴、林雄二郎

豊田ビームライン(BL33XU)はトヨタグループの材料研究ニーズに応えるための実用材料の解析を目的として建設 が計画された。この計画の中で、機能性材料の実時間 in situ 分析技術と金属材料内部組織の非破壊観察技術の2点 を大きな柱にしようと考えた。具体的には、高速 XAFS 測定手法と各種 in situ 測定技術を組合たその場観察技術、およ び3次元 X 線回折(3DXRD)顕微鏡による多結晶材料内部の結晶構成解析技術である^[1]。ビームライン建設に関しては、 技術的に開発すべき点があることと予算上の問題から、高速 XAFS 測定の実現を主とした第1期と 3DXRD 技術²¹の導 入・実用化を含めた第2期に分けて実施している。

上記の2つ測定手法を実現するためビームラインの構成はほぼ独立した2つの光学系から成っている(図1)。ひとつ はコンパクト分光器と縦振り、横振りのミラー対からなる光学系で、テーパーアンジュレータ光源と組合せて高速 XAFS 測定を実現している。アンジュレータのテーパー量(入口と出口のギャップの差)を変えることで X 線のエネルギーバン ド幅を数百 eV から 1000eV 以上まで可変にでき、また、ミラーの湾曲機能を用いて試料位置でのビームサイズを 1mm 以下から 10mm 以上まで縮小・拡大が可能となっている。これらの機能により多様な試料の XAFS 測定が可能となって いる。さらに高速ガス反応解析システムを常設することで、排ガス浄化触媒等の Operando 測定を実現している。他方の 光学系は標準二結晶分光器とスリットだけで構成されており、分光器から試料間の距離が長い(約80m)ことと、その間に スリット以外の光学機器が存在しないことを活かして、マイクロビーム形成や X 線小角散乱に適した構成となっている。 実験ハッチ内に平均入射角1.2mradのK-Bミラーを設置しており、最高エネルギー50keVのマイクロビームが得られる。

本シンポジウムでは、上記ビームラインの特徴に加えて、その機能を活かした利用例として、排ガス浄化触媒の Operando 解析と 3DXRD 解析の予備実験結果を紹介する。排ガス浄化触媒の Operando XAFS 解析では、Pt 系触媒を NO-CO モデルガス雰囲気中で昇温測定を行い、Pt の化学状態変化と触媒反応を調べた。その結果、初期に4価であっ た Pt は昇温に伴って2価からO価(金属状態)に還元され、金属状態の生成と NO 反応活性の立上りに相関が認められ た。これにより、Pt 表面の状態変化とガス反応のモデル化が可能となった。3DXRD 法に関しては、結晶粒径より小さい 入射ビームを用いることで数ミクロンの結晶粒子の構成を観察できる走査型 3DXRD 手法の開発を進めている。これま でに、粗大粒化純 Fe 線材内部の結晶方位マッピングの測定に成功している。

1. 堂前 和彦、SPring-8 利用者情報、16. 2011, 267-271



2. 例えば、H. F. Poulsen, Three-dimensional X-ray Diffraction Microscopy, Springer, Berlin, 2004

図1. 豊田ビームライン(BL33XU)の光学系の構成イメージ

FSBL BL03XUにおける高分子階層構造解析システムの

現状と今後の展開

FSBL 產学連合体 運営委員会委員長 高原淳、代表 竹田敏郎、副代表 松田裕生

はじめに:

BL03XUは我が国初のソフトマター専用ビームラインである。日本の代表的化学・繊維企業と大学等の学術研究 者で構成される 19 研究グループにより構成されたコンソーシアム「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)^[1]」が管理・運営している。

本ビームラインは、繊維・高分子材料を中心としたソフトマテリアルの小角・広角散乱測定に特化した設計となっている。光源にはアンジュレーターが用いられており、10¹³photon/secのフラックスが実現されている。今年度は、 実験システム整備を行うとともに高精度に安定した散乱測定の達成を目的として光学系機器の整備を行った。具体 的には、光学ハッチ内光学機器の振動と温度変動の対策に取り組み、m秒から数時間周期のX線強度及び位置変動 を低減させた。これによりユーザー実験の最中にX線位置・強度が大きく変動することなく、微小角斜入射、マイ クロビーム、極小角散乱実験や時間分割測定の安定した実験が可能となった。

第一ハッチは、反射型の小角散乱(GISAXS)、広角回折(GIXD)、反 射率(XR)測定用のハッチである。これまで、広角散乱測定(GIWAXS) において、試料直下にフラットパネル検出器を設置して測定をして いたが、In plane, Out of plane ともに測定範囲が限られていた。そこ で、今年度はイメージングプレート検出器が回折計直下にまで移動 できるような整備を行った。また、このセットアップ下においても、 試料の半割調整などを迅速・簡便に行うために、ソーラースリット とフォトダイオードを用いた調整機構を構築した。その結果、In plane, Out of plane がそれぞれ20=20°まで測定可能なGIWAXS シス テムを構築した(図1)。

一方で、透過型のSAXS, WAXS, USAXS測定法を用いて、数Åから µmまでの階層構造を評価する第二ハッチでは、主に測定システムの 改善を行い、調整時間を縮小することを試みている。今年度は、様々 な材料の静的な散乱測定と、試料の構造変化を追跡する動的な測定 を効率良く実施できるのを目的として、サンプルオートチェンジャ 一の導入及び、ユーザー持ち込み装置に素早く交換できるような整 備を行った。その結果、測定試料に合わせた実験計画の構築が可能 となり、ユーザー自身によるセットアップ変更が可能となった。ま た、試料観測用顕微鏡ユニットの整備によって、X線散乱測定(数Å ~数+nm)と実空間(数µm~数nm)での顕微鏡観察を同時に実施 できるようになり、延伸、破断、溶融、反応過程における局所構造 評価がさらに容易となった(図2)。

本発表ではこれらビームラインの現状と今後の展望について述べる。

参考文献

1) Sakurai, K. Masunaga, H. et al: Polymer Journal 2011, 43, 471-477



図 1. カメラ距離 50cm の GIWAXS 測定レイ アウト。



図2. 試料観測ユニット写真。左上写真はハ ッチ外で観測される偏光顕微鏡画像である。 X線とほぼ同軸で構造観測が可能である。

放射性廃棄物減容を目指したセシウム高選択性配位子の設計と開発

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 播磨地区 矢板 毅、鈴木伸一、宮崎有史、小林徹、塩飽秀啓、元川竜平、岡本芳浩、松村大樹、西畑保雄

福島第一原子力発電所の事故に伴い放出された放射性セシウム(Cs)による環境汚染が深刻な問題 となっている。原子力機構(JAEA)としては、福島環境安全センターを中心に、除染にかかる R&D 活動 を展開している。JAEA 播磨地区(SPring-8)では、この一環として以下の二つのプロジェクト研究を展開 している。すなわち1)Cs高選択的配位子の設計/開発、2)Cs廃棄物減容化を目指した動態研究である。 本発表では、この研究の概要を紹介する。

<u>Cs 高選択性配位子の設計/開発研究</u> セシウムの吸着剤としては、ゼオライト、プルシアンブルー などの無機吸着体が一般に用いられているが、使用後の減容が難しい。後段の処理を想定した場合、 焼却処分が可能な有機系化合物で、他のアルカリ金属からの分離が可能な Cs 高選択性吸着剤を開発 する必要がある。そこで我々は、K選択的なクラウンエーテル DB18C6を参考に、Cs 選択的な設計を開 始した。従来のクラウンエーテルのサイズと酸素のドナー性に頼るイオン認識では、特に K等に対する 選択性が十分でない。そこで、この二つの相互作用に加え、新しい芳香族環との相互作用による π 相 互作用を利用した DB20C6を開発し、K に対する選択性を向上させることに成功した。図1に DB20C6-Cs 錯体の推定構造および BL11XU を用いた EXAFS による動径構造関数を示す。この結果に より、Cs と芳香族環との相互作用が存在することが確認された。分離試験の結果、Na+K からの Cs の 高い選択性を確認した。

<u>Cs 廃棄物減容化を目指した Cs 動態研究</u>上記吸着剤をはじめとした分離剤は、水溶液中からの Cs 分離が可能であるが、現在は天然水中には存在せず、そのほとんどが粘土など土壌に吸着してい る。したがって、粘土などからの剥離法の開発が必要となる。しかしながら一方では、粘土に対する吸 着メカニズムすら十分理解されていないのが現状である。そこで、粘土などからの Cs 吸脱着メカニズ ム解明は、廃棄物の減容化法の開発上重要であるとの観点から、JAEA-NIMS の合同研究チームによ り、Cs 環境動態研究を開始した。その結果の一部として、Cs の粘土への吸着ダイナミクス研究として実 施した BL14B1における時間分解DXAFS の結果を示す。試料は、CsCIを吸着物三種に混合した試料に 対し、水を作用させ、このときの吸着特性の時間変化を観察したものである。図2にDXAFSによる Cs-K 吸収端におけるエッジシフトの時間変化の結果を示す。吸着力の小さい砂岩に関しては、Cs は速やか に水和の傾向を示した化学シフトを示す一方で、吸着性のゼオライト、バーミキュライトは、水和の傾向 を示さず、瞬時に吸着物の内部に取り込まれる様子が観察出来た。この結果は、セシウムが吸着体と 強く結合する理由の一端を示す重要な知見であると考えられる。



BL24XU の現状

兵庫県立大学大学院物質理学研究科、ひょうご科学技術協会兵庫県放射光ナノテク研究所 津坂佳幸、高野秀和、篭島靖、竹田晋吾*、横山和司*、松井純爾*

兵庫県 Dビームライン(BL24XU)は、光源に8の字アンジュレーターを採用し、第一分光器に分岐分光可能な薄板ダ イアモンド結晶を用いて、ブランチ A、ブランチ B への同時の放射光供給を可能としている。ブランチ A には実験ハッチ A1、A2、ブランチ B には光学ハッチ B2、実験ハッチ B1 がタンデムに配置されている.

(実験ハッチA1、A2)

ブランチAでは実験ハッチA1にBonse - Hart型光学系を採用した極小角散乱装置を設置しており、数ナノ〜数ミクロンサイズの領域にわたる構造評価を可能としている。また、実験ハッチA2では、マイクロビームを用いて、マイクロ小角散乱やマイクロ広角散乱の測定手法を用いた微小領域分析を展開している。さらに、斜入射回折計も設置しており、 半導体薄膜構造の分析・評価などを行っている。

(光学ハッチ B2 XAFS ステーション)

蓄電池反応のメカニズム解明、特に 3d 遷移金属を含む正極材の化学状態に関する評価を目的としたマイクロ XAFS の整備を進めている。光学系部分では、高輝度放射光とミラー集光素子により、試料面内における位置分解能として 1 ~3 ミクロン、強度として 10⁹ ~10¹⁰ 光子/秒のX線マイクロビームを実現している。さらに試料の深さ方向における分解 能も考慮した測定系を検討中である。以上により、正極材上での部位を区別した評価とともに、数 10 ミクロンサイズであ る構成粒子を詳細に評価可能とすることを目標としている。

本実験システムによって、電気容量やサイクル利用に対する電池寿命などの緒特性を原子レベルの構造や電子系の状態から理解し、さらに材料設計における指針が得られる事を期待している。また原子配位構造の変化を詳細に調べる目的で、空間分解能と共に高いエネルギー分解能も併せ持つ XAFS 機能の整備も計画している。マイクロ XAFS の本格的な供用開始は 2012 年下期である。

(光学ハッチ B2 マイクロビームステーション)

上流側に多目的光学ベンチを設置し、X 線光学素子評価や計算機トモグラフィなどの X 線イメージングの光学系が実 験ごとに構築される。下流側には汎用 X 線マイクロビーム分析装置を常設している。ここでの X 線マイクロビームは、サ イズ、強度、発散角を用途に応じて選択することができ、最小サイズ 120 nm のビームが使用可能である。検出器に半導 体検出器、イメージングプレート、フラットパネル検出器を用いることで、高感度蛍光 X 線分析や広角 X 線回折測定、さら には両方の同時測定も可能である。また、 $\theta - 2\theta$ 回折計を用いた精密測定、走査型 X 線位相顕微鏡などの測定にも 対応している。マイクロイメージングでは、結像光学系を用いた高分解能 X 線トモグラフィの他、投影光学系を利用した リアルタイム4次元トモグラフィ、ミリ秒高速イメージングなど、動的観察が可能な装置の利用が可能となっている。

(実験ハッチ B1)

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に、準平行 X 線マイクロビーム回折実験を行っている。マイクロビームは、(+、-、-、+)配置の2つのチャンネルカット結晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。 ユーザーはシリンドリカルミラーの交換や退避で、以下の3種のビームから選択して実験できる。光学系1はビームサイズ 0.8 μ m × 1.7 μ m、発散角 25 μ rad、光学系 2 はビームサイズ 0.4 μ m × 1.0 μ m、発散角 50 μ rad、光学系 3 はビームサイズ 35 μ m × 35 μ m、発散角 3.5 μ radである。焦点には高精度 θ – 2 θ 回折計が設置され、ロッキングカーブや逆格子空間マッピングの位置依存性を測定できる。フラックスはすべて 10⁷ photons/s 程度である。

兵庫県ビームライン BL08B2 の現状

公益財団法人ひょうご科学技術協会 横山 和司、竹田 晋吾、桑本 滋生、漆原 良昌、李 雷、 野瀬 惣市、中前 勝彦、松井 純爾

兵庫県ビームライン BL08B2 は兵庫県が管理運営する 産業用ビームラインである。BL24XU とともに、産業界や大学 などの研究機関に対して放射光の利用機会を提供している。

BL08B2 では、XAFS、X線回折・トポグラフィ、小角X線散乱、 CT・イメージングを基本とし、ユーザが求める利用ニーズに 対して、機能整備を図っている。製品開発における課題や問題 の解決に対する放射光のタイムリーな活用を実現するため、 ユーザからの利用相談や課題申込みは、期を設けず常時受け 付けている。利用分野は様々であり、触媒、各種蓄電池、 高分子、半導体、製剤など多岐に渡る。以下では、触媒材料の 動的観察向けに実行した、粉末X線回折の整備事例を示す。 触媒開発では、触媒活性が高く、触媒寿命の長い材料が求め



図 1. BL08B2 レイアウト.

られる。石油化学製品の製造用触媒のように多元素で構成される酸化物触媒の場合、最終的に形成される複合酸化物 に対して各々の添加元素が与える影響を明確にすることが重要となる。この最初の取り組みとして、Mo-Bi 系触媒に鉄 を添加することで形成される、モリブデン酸鉄(III) Fe₂Mo₃O₁₂結晶相の評価が試みられた。高温条件(400 度~ 600 度) での結晶相の変化を追跡する目的で、PILATUS 検出器を用いた測定系を構成した。広角度範囲の回折情報を迅速に 取得可能とするため、16 keV の高エネルギー条件を選んだ。本試料の測定に要する角度分解能を実現するため、試料 と検出面間を約 500 mm とした。加熱炉(アントンパール社製 DHS900)は精密ゴニオメータ 操作により反射配置での 測定を可能としている。二次元回折データの取得では、角度走査を併用した広角度範囲の測定モードも可能である。 二次元回折パターンは、測定と同時に一次元回折チャートに自動変換され、その場で結果を確認可能である。試料加熱 過程を観察の結果、焼結条件相当の条件に対し、構造相転移によるものと考えられる結晶相の変化を、回折 プロファイルの変化として捉えることに成功した(図 2 は Cu Kα 波長に対する回折角度に変換した表示)。構造変化の 動的観察に対し、BL08B2 が有する X 線回折測定が有効なツールとなりうることを実証できた。 ポスター発表では、BL08B2 が有するその他の機能も紹介する。



図 2. 触媒材料に対する BL08B2 粉末 X 線回折の応用例. 左図は測定系の装置構成. 右図は加熱条件下での結晶相変化に相当する回折プロファイル変化. 露光時間は 19 秒、露光周期は 20 秒.

サンビーム共同体 BL16XU, BL16B2 の利用状況

サンビーム共同体(株式会社富士通研究所) 淡路直樹

産業用専用ビームライン建設利用共同体(略称サンビーム共同体)は、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度ビームを、 各種産業用材料の開発に活用するために 1996 年に発足した民間 13社(企業12社及び電力グループ)からなる任意 団体です。サンビーム共同体は SPring-8 に2本の専用ビームライン BL16XU 及び BL16B2 を建設し、各種の材料分析 に利用しています。 BL16XU においては、蛍光分析装置、8軸X線回折装置、マイクロビーム形成評価装置が配置され、 BL16B2 には XAFS 装置と6軸X線回折装置が配置されています。また、実験ハッチのためにガス供給設備があり、腐食 性や毒性を持つガスを利用する実験も可能になっています。

サンビーム共同体においては、各社の研究開発のために、地球環境に優しい、環境・エネルギー技術の分野や、最 先端の情報通信・ナノテクノロジー分野など、各種の利用が推進されております。図1は2010年度から2011年度での 各社実験での利用対象分野の割合をまとめたものです。BL16XUでは素材分野の割合が増加し、記録・表示分野の利 用が減少しています。一方、BL16B2では、素材分野の割合が減少し、触媒・燃料電池分野の割合が大幅に増えました。 ビームライン全体としてみると、環境、エネルギー関係分野の増加傾向が続いていることが分かります。1)発表では、 利用分野のほか、利用時間および測定手法の年度による変化を示し、産業利用テーマの変化について報告します。

サンビーム共同体参加企業

川崎重工業㈱、㈱神戸製鋼所、住友電気工業㈱、ソニー(㈱、電力グループ(関西電力㈱) (財電力中央研究所) (㈱東芝、 (㈱豊田中央研究所、日亜化学工業㈱、 日産自動車(㈱、 パナソニック(㈱、 (㈱日立製作所、 (㈱富士通研究所、 三菱電機㈱) (アイウエオ順)



図1 利用分野の変化

参考文献

サンビーム共同体: サンビーム年報・成果集、vol.1、2011
サンビーム HP: http://sunbeam.spring8.orjp/「研究成果」からダウンロードできます。

RISING ビームライン BL28XU について

京都大学產官学連携本部、人間•環境学研究科、工学研究科 谷田肇、福田勝利、村山美乃、荒井創、松原英一郎、内本喜晴、小久見善八

革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業では、広く普及していながら内部がブラックボックスである蓄電池について、"Begin with the Basics" で基礎的なメカニズム解析から明らかにすることを目標としている。蓄電池内で起こる様々な反応は、数桁にわたる階層的な空間・時間スケールに及んでおり、それらが相互に、蓄電池の性能(エネルギー密度・出力特性・寿命・安全性等)に影響を及ぼす。蓄電池内反応の解明を進め、革新的な蓄電池を創出するために、幅広い空間/時間分解能を有する高度解析技術の開発が必要である。そのため、放射光を用いた世界に類を見ないオンリーワンの蓄電池解析専用 RISING ビームラインを完成させた。ビームラインは 2011B 期にコミッショニングを開始し、2012A 期から利用開始となっている。BL28XU は蓄電池反応のメカニズムをその場(in situ)で、高速時間分解及び高空間分解能でX線回折(XRD)、X線吸収分光(XAFS)、イメージング、硬X線光電子分光(HAXPES)などにより明らかにすることを目的としている。

RISING ビームラインの主な特徴は SPring-8 の高輝度 X 線を最大限に活用し、蓄電池反応解析に必要な「空間分解 能」と「時間分解能」を有し、非平衡状態・界面被覆状態・反応分布状態等を in situ 測定するためのシステムを整備して いることである。また、蓄電池試料準備から in situ 測定するための連続的な実験設備を常設し、実用蓄電池試料中の 蓄電池活物質材料を非解体で測定する。非平衡状態の解明は Mn・Fe・Co・Ni・Zn などの遷移金属を含む蓄電池材料の 高速時分割 XAFS・XRD 測定により行い、界面・被覆の解明は、多素子 Ge 半導体検出器、二次元ピクセルアレイ検出器 による全反射・深さ分解測定、HAXPES により行う。また、X 線マイクロビームを用いた XAFS 測定による反応分布解明、 あるいは電池内部の CT イメージング、XRD、XAFS 測定を行い、電池内分布状態をリアルタイムで解明することも行う。

このビームラインで得られた成果が、現行リチウムイオン蓄電池系の改良及び革新型蓄電池実現に寄与すると期待している。



図 1. BL28XU のレイアウト.

謝辞

本ビームラインは理化学研究所と高輝度光科学研究センターの多くスタッフの技術的及び人的支援を受けて in situ 高速 XRD・XAFS 測定のために現在考えられうる最高の技術を導入し、蓄電池解析に最適化したビームラインとして完成 することができました。その多大なご協力とご配慮にこの場を借りて深く感謝します。また、本ビームラインは NEDO-RISING による支援を受けました。

参考文献

1) 小久見善八、松原英一郎: SPring-8利用者情報誌 Vol.15、2 (2010) 64-68.

2) 小久見善八、谷田肇、福田勝利、内本喜晴、松原英一郎: SPring-8利用者情報誌 Vol.17、2 (2012) 117-121.

物質・材料研究機構ビームライン BL15XU の現状

¹(独)物質・材料研究機構、²スプリングエイトサービス(株) 坂田修身¹、田中雅彦¹、上田茂典¹、勝矢良雄¹、吉川英樹¹、石丸哲²、小畠雅明¹、Anli Yang¹、 山下良之¹、松下能孝¹

独立行政法人 物質・材料研究機構(NIMS)のビームライン BL15XU では NIMS 内外の実験課題を遂行するとともに、 NIMS における物質・材料の開発・合成に、欠かせない基本的 な情報である結晶構造や電子構造の解析手法の開発をすす め、それらを実際の実験課題、材料の解析、評価に応用して いる。平成23年度も、低環境負荷、高エネルギー効率、希少 元素の代替等に有用な材料の物性や機能と構造との相関を 明らかにすることを目標とした、新規測定手法の開発・装置開 発、整備などの基盤技術の拡充を行い、スピンアラナイザーを 用いない新たなスピン分解硬 X 線光電子分光の手法開発、 Gandolfiカメラ法による微量物質の非破壊X線回折法の開発、 また、物質・材料研究において利用希望の多い機能性薄膜の 構造解析のための8軸回折計の測定に向けた整備等を進めた。 さらに、これらの手法は、実際の種々の材料について結晶構造 や電子構造の解析のための実験課題に適用し、物性発現の 機構解明あるいは新規物質合成手法の改善にフィードバック



するための知見を獲得してきた。23 年度の実験課題の対象の分布(シフト数)を図に示す。実験手法としては硬 X 線光電子分 光法が約7割強、残りが高分解能粉末 X 線回折法である。本発表では、23 年度の実験設備の整備状況と共に最新の研究成 果について以下を実例として報告する。

- O 硬 X 線光電子分光
- 1) 触媒金属ナノ粒子の可溶化技術の開発とその硬 X 線光電子分光による評価 [1]
- 2) スピンアラナイザーを用いない新たなスピン分解硬 X 線光電子分光の手法開発とその実証 [2]
- O X線回折
- 3) 高分解能 Gandolfi カメラ法による微量試料からの粉末回折データ測定方法の開発とその応用 [3]
- 4) 機能性薄膜構造解析のための8軸回折計の整備と立ち上げ

[1] Govindachetty Saravanan, Toru Hara, Hideki Yoshikawa, Yoshiyuki Yamashita, Shigenori Ueda, Keisuke Kobayashi and Hideki Abe, *Chem. Commun.*, (2012) **48**, 7441-7443.

[2] S. Ueda (Invited), XSW-HAXPES Worksop, ESRF, Grenoble, France (2012).

[3] Tomoki Nakamura et. al. Science (2011) 333, 1113-1116.

東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームラインの現状

東大放射光連携研究機構 松田巌、原田慈久

東京大学では、2006 年5 月に総長直轄の組織として物質科学部門、生命科学部門の2 部門からな る放射光連携研究機構を開設し、既存施設の高輝度放射光を利用して先端的研究の展開を目指して いる。物質科学部門では、SPring-8 の長直線部に世界最高水準の軟X線アンジュレータビームラ イン(BL07LSU)及び先端分光実験ステーションを建設し、2009 年後期から共同利用を開始して いる。

ビームライン BL07LSU には 8 台の水平/垂直偏光型 8 の字アンジュレータを組み合わせた長尺 アンジュレータが光源として SPring-8 蓄積リングに設置されている(図1)。連続偏角可変の Monk-Gillieson 型不等刻線間隔平面回折格子分光器を経て、実験ステーションにおいて①エネルギ ー範囲 (hv):250-2000 eV、②エネルギー分解能:>10,000、③集光サイズ:<10µm、④フラック ス:>10¹² photon/s/0.01%BW の光学性能を有した軟 X 線が利用できる。本挿入光源は偏光可変型 のクロス・アンジュレータであり、ビームラインではその偏光度測定のための解析器(Soft X-ray Polarimeter)を準備し、97%以上の水平・垂直偏光、および(楕)円偏光性を確認した。今後さらにエ ネルギー分解能及び偏光度を高める調整を行う。

ビームライン BL07LSU では現在1)時間分解軟 X 線分光 [1,2]、2)フリーポート、3)3 次元 走査型光電子顕微鏡 [2]、4)超高分解能軟 X 線発光分光3]の4つの実験ステーションが設置・整 備されている。いずれのステーションも全国共同利用実験に供されている。

[1] M. D'Angelo, R. Yukawa, K. Ozawa, S. Yamamoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, M.G. Silly, F. Sirotti, and I. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **108**, 116802 (2012).

[2] M. Ogawa, S. Yamamoto, Y. Kosa, F. Nakamura, R. Yukawa, A. Fukushima, A. Harasawa, H. Kondo, Y. Tanaka, A. Kakizaki, and I. Matsuda, Rev. Sci. Instrum. 83, 023109 (2012).

[3] K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Amemiya, Y. Senba, and H. Ohashi, Rev. Sci. Instrum. **82**, 113701 (2011).

[4] Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, and M. Oshima, Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).

ビームライン HP: http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/HP_harima/harima_new/index.html

P-52①

大型放射光施設 SPring-8 の現状と展望

理化学研究所 播磨研究所 放射光科学総合研究センター

大型放射光施設 SPring-8 の現状

SPring-8 は 1997 年の供用開始から 15 年目を迎えました。 この間、放射光の広範な分野での有用性が認識され、諸外 国にも多くの放射光施設が完成しました。そのような状況の 中、現在も SPring-8 は世界最高性能の放射光を極めて安定 に提供し続けています。現在、建設および調整中のビームラ インも含め、全62本のポートの内57本が埋まっており、成熟 期を迎えたといえます。SPring-8 は年間でのべ約1万4千人 のユーザーを受け入れており、また産業界からの利用も多く、 全利用の約2割を占めています。これは諸外国と比較しても 非常に高い水準であり、幅広い学術研究に加えて広範な産 業応用においても多くの課題を解決しています。



図1. 播磨研究所全景(SPring-8/SACLA)

今後の SPring-8 の方向性

近年、多くの研究分野において放射光の集光サイズの微小化が強く求められています。特に材料開発等においては、 材料内で起こる反応を正確に把握し、その結果から材料をデザインすることが重要であり、ナノ領域での構造、電子状 態等の評価・制御が不可欠となっています。また、タンパク質構造解析の分野においても微小結晶による構造解析実現 のために集光ビームが必要となっています。SPring-8 でも既にいくつかのビームラインにおいて極限集光のための開 発が進んでいます。

文科省により設立された「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワークの整備」事業において、ナノサイズの X 線 ビームを提供する共用ビームライン(BL37XU、BL39XU)を整備し、課題解決型研究を加速しています。また文科省の「タ ーゲットタンパク研究プログラム」においてタンパク質の微小結晶構造解析を可能にするビームライン(BL32XU)を整備 し、現在は同じく文科省の「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」事業の解析拠点として微小結晶からの高難度タンパ ク質の構造解析に寄与しています。

2012 年 3 月より、SPring-8 に隣接する X 線自由電子レーザー施設 SACLA の供用が開始しました。SACLA の光は超 短パルスかつ超高輝度の X 線レーザーであり、原子・分子レベルの機能・構造を観察することが可能な光ですが、その 強力な光は多くのターゲットを破壊してしまいます。一方、SPring-8 の光は解像度では SACLA に劣るものの、非破壊で 物質の観察を行うことが可能な光です。SPring-8/SACLA は現時点では世界で唯一、放射光と X 線レーザーを同時利用 可能な施設であり、2つの施設の長所を組み合わせて SPring-8/SACLA にしか出来ない科学を切り拓くことが可能だと 考えています。

SACLA との相乗効果を最大限発揮し、またそれぞれの役割分担を最適化するために SPring-8 はどうあるべきか、という観点から、SPring-8 の目指すべき方向の検討状況として "SPring-8 Upgrade Plan Preliminary Report"を SPring-8の HP 上で公開しています。ユーザーの皆様からのご批判、ご意見をお待ちしております。

参考URL

大型放射光施設 SPring-8 http://www.spring8.orjp/ja/ 理化学研究所 播磨研究所 http://harima.riken.jp/ X線自由電子レーザー施設 SACLA http://xfel.riken.jp/ Preliminary report http://www.spring8.orjp/ja/about_us/whats_sp8/spring-8_II/

理研構造生物学ビームライン

理研播磨・基盤研究部生命系放射光利用システム開発ユニット 山本雅貴(UL)、平田邦生、村上博則、上野剛、引間孝明、河野能顕

理研播磨・基盤研究部生命系放射光利用システム開発ユニットでは、構造生物学研究を主な目的として、X 線結晶構造 解析法による原子レベルでの静的構造解析、X 線小角散乱法による溶液内での複合体解析や動的構造解析について ユーザーへの技術支援を行いつつ、SPring-8の構造生物学ビームラインおよびビームライン実験に関わる諸技術の開 発を進めている。

現在稼働中である4本の理研構造生物学ビームラインは、世界最高輝度の1マイクロメートル集光ビームを利用した高 難度・微小結晶解析から、サンプルチェンジャーを利用した自動データ収集による簡便なルーチン構造解析までを網羅 している。また X線小角散乱法も含め、対象とする試料および利用者に応じた広範な実験方法および設備を提供し、そ のさらなる拡大を目指した研究開発を行っている。さらに共用ビームラインとの間でユーザインターフェースや実験装置 の共通化を図り、SPring-8におけるビームライン実験の効率化と利用者の利便性の向上を目指している。

本発表では理研構造生物学ビームライン、BL26B1&B2、BL32XU、BL45XUについて、それぞれの特徴と現状を報告する。

-BL32XU ターゲットタンパクビームライン

ハイブリッド型アンジュレータの X 線を1マイクロメートルに集光した超高輝度マイクロビームを利用した、ミクロンオー ダーの微小結晶やクラスター状結晶からの回折強度データ収集が可能なビームラインである。生命科学や疾病治療に 重要なヒト由来タンパク質や膜タンパク質など、結晶化が困難な高難度タンパク質の構造解析のルーチン化を目指して いる。放射線損傷の影響を極力抑えるためのデータ収集法の研究や、結晶化プレートスクリーニング装置の開発等、微 小結晶構造解析に関するビームライン装置や技術の開発を進めている。

-BL26B1、BL26B2 構造ゲノムビームライン 1&I

タンパク質結晶構造解析のための回折強度データを容易かつ迅速に収集することを目的とし、サンプルチェンジャーを 利用した自動データ収集が可能なビームラインである。サイト外から試料を送付してデータを取得するメールインデー タ収集の実施や、遠隔実験システムの利用が可能である。一方 BL26B1 では CCD 二次元検出器と自動切り替え可能な 大型イメージングプレートや、試料軸立ての為の κゴニオメータ、さらに BL26B2 ではオンライン顕微分光装置を備えて おり、目的に応じた多岐に渡る利用実験が可能である。

-BL45XU 構造生物学ビームライン!

垂直アンジュレータ2基を光源としたブランチビームラインであり、2つの実験ハッチで SAXS, WAXS の実験が同時に可 能である。両ハッチでは小角から広角領域での散乱・回折法を用いて生体試料や非結晶性材料の機能構造相関研究や 動的構造解析を行っている。SAXS 実験ハッチでは、静的溶液散乱測定のほか、ストップドフローを用いた時分割測定、 GISAXS による表面ナノ構造測定が可能であり、大型試料装置の設置も可能である。測定精度の向上のためバックグラ ンドの低減、スループット向上のために溶液サンプルチェンジャーの開発などを進めている。 P-52③

理研物理系ビームライン

理研・基盤研究部・物質系放射光利用システム開発ユニット、軟X線分光利用システム開発ユニット、 放射光イメージング利用システム開発ユニット

加藤健一、伊藤基巳紀、山本誠悟、二澤宏司、田中義人、和賀井達也、徳島高、大浦正樹、佐藤広美、香村芳樹

SPring-8 理研・基盤研究部・物理系の利用システム開発ユニットでは、物理系理研ビームラインの特徴ある光源、ビームライン、実験ステーションを活用して物質科学を中心とした研究や新規手法の開発を進めている。以下に、主に運営・ 高度化を担当しているビームライン BL17SU、BL19LXU、BL29XU および、BL44B2 について、それぞれの特徴と利用実験の現状の概要を示す。

・BL17SU 物理科学ビームライン皿

可変偏光型挿入光源を擁する軟X線ビームラインで、切替方式のブランチAとブランチBから構成される。ブランチA には in-situ レーザーMBE・光電子分光実験装置と高効率軟X線発光分光器がタンデム配置され、高分解能光電子分光 法による先端物質科学の研究や各種液体試料の電子状態を観察する発光分光実験等が行われている。一方のブラン チBには軟X線回折実験装置と表面科学実験装置が主要装置として設置され、長周期秩序物質の電子状態直接観察や 角度分解光電子分光法による表面科学の研究等が行われている。2011年度には、ブランチBフリーポートにユーザー 持込装置のための後置集光鏡や実験装置切替用レール等が整備され、今年度からは液体分子線光電子分光実験やフ ェムト秒レーザーと軟X線放射光による時間分解分光実験等が開始されている。

•BL19LXU 物理科学ビームラインII

27m 長のアンジュレーターを光源とする超高輝度ビームラインである。液体窒素冷却二結晶分光器を経て試料位置 に到達したX線強度は約 10¹⁴photons/s である。主としてX線非線形光学、ピコ秒時間分解X線回折、磁気散乱、放射光 STM、硬X線光電子分光、X線光子相関分光、X線光学の基礎実験が行われている。また、X線自由電子レーザー利用 研究のための新しい時間分解測定手法や検出器開発が進められている。光源より約 135 m の距離にある実験ハッチ 4 では、K-B ミラーによる 100 nm 集光ビームを用いた磁性研究への利用実験が行われている。

•BL29XU 物理科学ビームライン I

4.5m 長のアンジュレーターを光源とし、長さ1 km のビームラインを持つ。液体窒素冷却二結晶分光器を経て試料位 置に到達したX線強度は 10keV で 6×10¹³photons/s 程度である。主としてX線回折顕微鏡、X線極限集光、医学利用など を研究対象とした走査型 X 線顕微鏡、X線光学の基礎実験が行われている。また、X線自由電子レーザー利用推進研究 として、薄膜結晶を用いた X 線ビームスプリッター、微結晶ダイヤモンドを用いたビーム位置モニタや検出器開発が進 められている。昨年度、光源より約 58 m の距離に、放射線損傷を低減させるために生体試料を液体窒素温度で凍結し 観察する事が出来るX線回折顕微鏡実験ハッチ(実験ハッチ2)が完成し、装置稼働に向けて準備が進められている。

・BL44B2 物質科学ビームライン

物質科学ビームラインBL44B2(2009 年~)では、高精度粉末回折データを活用した、物質機能と構造の相関解明とそれに基づくナノスケール構造制御に向けて、電子が創る空間秩序と相互作用を可視化するための高度計測技術開発を行っている。試料温度は4Kから1000Kまで変えられるようになっており、それらと電場・ガス・光などの外場を組み合わせたin-situ回折実験に対応するべく、標準のイメージングプレートに加えて、CCDアレイから CMOS フラットパネル、Si 半導体検出器までを必要な時間分解能と空間分解能に応じて使い分けることが可能である。

発表では、これらビームラインの特徴と利用実験の現状についてポスター形式で報告する。

<u>P-53</u>」 マルチアンビル実験技術の高度化と下部マントル条件下でのレオロジー・

弾性波速度・相関係の精密決定

入舩徹男(愛媛大学PU研究代表者)、※西原遊(愛媛大学)ほか ※講演者

本パワーユーザー課題では、地球の体積の 8 割以上を占めるマントルのうち、深さ 660~2900km と大部分を占める 「下部マントル」に焦点を置き、その物性・化学組成を明らかにし、地球深部の動的挙動(ダイナミクス)および進化過程 について新たな知見を得ることを目的としている。この目的を達成するために、特に下部マントルに対応する温度圧力 条件下での、(1) 6-6 加圧方式を用いた変形実験によるレオロジーの解明、(2) 超音波測定技術を応用した、弾性波速 度精密決定、(3) 焼結ダイヤモンドアンビルを用いた相転移・融点・状態方程式の精密決定、(4) ナノ多結晶ダイヤモンド (ヒメダイヤ)を利用した、マントル全域への精密相転移観察実験領域の拡大を重要な目標としている。

これら(1)~(4)に関して、最近得られた研究成果の概要を以下に示す。

(1) マントル遷移層上部の主要鉱物ウォズリアイトの変形実験を一定圧力下(15GPa)で含水量および温度を変化させ て行い、この鉱物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が分かった。ま た、マントル遷移層下部に存在するリングウッダイトとメージャライトの相対塑性強度を温度と歪速度を変化させて測定 し、この相対強度に対する温度、歪速度の影響を定量的に評価した。その結果をもとに現実のマントルの歪速度に外挿 すると、メージャライトの塑性強度はリングウッダイトのそれと同程度かそれ以下であった。現実のマントルでも本実験 での変形機構と同一の変形機構が働くと仮定すると、上下部マントル境界付近でスラブからの海洋地殻成分の剥離は 起こらないことが示唆される。

(2)マントル遷移層から下部マントル条件における地殻物質中の主要鉱物である SiO₂ スティショバイトの弾性波速度測 定を圧力22 GPa、温度1500 Kまでの条件下で行った。SiO₂スティショバイトはこれまで人類が手にしたもっとも硬い酸化 物であり、その弾性的性質の圧力・温度依存性は、その基礎物性としても重要である。また、遷移層以浅のマントルの 主要構成鉱物であるざくろ石の主要端成分パイロープについて圧力 20GPa、温度 1700K までの条件で弾性波速度測定 を行った。得られたデータに基づき、この鉱物の弾性波速度の温度圧力依存性を定式化した。この結果と他のマントル 構成鉱物の弾性波速度を用いた計算を行うことにより、マントル遷移層以浅のマントルの化学組成をより精密に議論す ることが可能となった。

(3)下部マントルの構成鉱物である SiO₂スティショバイトと CaSiO₃ペロフスカイトの圧力(P)ー体積(V)ー温度(T)の 関係を得るため、焼結ダイヤモンドアンビルを用いた実験により最高 62GPa までの圧力下で、最高 1900 K の温度条件 下でデータを取得した。得られたデータに基づき、これらの鉱物の PVT 状態方程式を定式化した。これにより、本パワ ーユーザー課題およびわれわれのグループの関連研究により、下部マントル主要鉱物全てに関して、下部マントル中 部条件までの状態方程式が精密に決定されたことになる。これに基づき、マントル物質および海洋・大陸地殻物質のマ ントル遷移層から下部マントル条件下での密度を算出することができ、沈み込む地殻物質の下部マントルでの挙動を議 論することが可能となった。

(4)ナノ多結晶ダイヤモンド(ヒメダイヤ)を利用した MA6-6 加圧方式による圧力発生テストを行った。その結果、この新 しい手法により、約30GPaの圧力を発生させることに成功した。また、6-8方式への応用も試み、40GPaを超える圧力 発生にも成功した。ヒメダイヤアンビルは透光性に優れているため、今後高圧下での光学測定実験への応用が期待で きる。

 $\mathbf{59}$

放射光核共鳴散乱分光法の確立および物質科学研究への展開

京都大学原子炉実験所

瀬戸 誠

放射光核共鳴散乱法は原子核の共鳴励起過程を用いることにより、物質を構成する元素の中でも、特定の元素(同位 体)だけの性質(電子構造、磁性、フォノン状態密度)を調べることが可能である。そのため、バルク状態の平均的な特 性に加えて、現代の精密物質科学研究で求められる特定元素や特定サイトの状態に関しての高精度な測定が可能であ るという特徴がある。また、そのような測定を超高圧、超高温、超低温、強磁場といった極限環境下で行うことも可能で あり、全反射法による表面測定やイメージング測定も可能である。本課題では、このような特徴を活かした放射光核共 鳴散乱分光法の確立・高度化および研究領域拡大を指向した先導的な物質科学研究を実施することを目的とするもの である。

無反跳核共鳴吸収分光法(メスバウアー分光法)では原子核の共鳴励起現象を使って、特定の原子核周辺の電子構造や磁性についての測定を行うものであるが、そのために超微細相互作用という電子系と原子核系との相互作用を利用する。これは、原子核のエネルギー準位が原子核周辺の局所的な電子構造や磁性を反映してシフトしたり縮退がとけて分裂した様子を精密に測定することで、電子系に撹乱を与えることなく、その電子構造や磁性についての情報を得ることが出来るものである。特に、この方法では測定対象は、ガラスやアモルファスといった周期性を持たない対象の測定も可能であることより、水素吸蔵合金などにおける水素吸蔵に伴う局所的な電子状態変化なども鋭敏に捉える事が可能であるため、このような研究分野においても近年盛んに研究が進められている。

放射光を用いたメスバウアー分光法として、これまで本課題において放射光吸収メスバウアー分光法の開発を実施 してきた [1]。この方法は、既存の時間領域測定法(核共鳴前方散乱法)と比較して、高エネルギー領域においても測定 が可能であることだけでなく、エネルギー領域における測定を行うため、これまでのメスバウアー分光法におけるデー タ解析手法が利用出来るといった特徴がある。この方法を用いることで Eu-水素化物の加圧による状態変化が明確に 観測されている [2]。この方法では、放射光で励起可能なほぼ全てのメスバウアー核種の測定が可能であるが、現在 までに既に、K, Fe, Ni, Ge, Sn, Te, I, Sm, Eu, Yb, Osの放射光吸収メスバウアースペクトルが測定されている。ただ、これら の中でも吸収断面積や励起状態寿命などの問題から Os や Yb などのように測定に長い時間を要していたものもある。 これまでは、原子核が励起準位から基底準位に崩壊するときに放出される内部転換過程に伴う蛍光 X 線の検出を行っ てきたが、これに加えて内部転換電子を直接検出するための、電子線検出APD検出器の導入を実施することにより、 測定に長時間を要していた核種においても大幅な測定時間の短縮が実現された。また、高エネルギー核種測定用に開 発が行われてきた鉛をドープしたプラスチックシンチレータ検出器は、APD検出器と比較して時間分解能があまり良く ないため前方散乱等の時間分解検出には適していないものの、吸収メスバウアースペクトル測定には充分利用可能で あることより、これを多素子化して用いることで、こちらも大幅な測定時間の短縮が実現されている。これらの開発研究 によって、放射光メスバウアー吸収分光法は多くの元素において、既に応用研究フェーズに入ってきている。また、本 研究課題では、原子核の励起状態線幅が neV 程度であることを利用した準弾性散乱測定法の開発研究も実施している [3]。ここでは、これらの方法を用いた最新の研究結果について報告を行う。

参考文献

- M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, Phys. Rev. Lett. 102, 217602 (2009).
- T. Matsuoka, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, Y. Yoda, K. Shimizu, A. Machida, and K. Aoki, Phys. Rev. Lett. 107, 025501 (2011).
- 3) M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 81, 023001 (2012).

X線天文学新展開のための次世代X線望遠鏡システム評価技術の開発

国枝 秀世(PI)、宮澤 拓也、加藤 大佳、出本 忠嗣、渡邊 剛、黒田佑司、島崎郁弥、滝澤峻也、幅 良統、 田村 啓輔、石橋 和紀、松本 浩典(名古屋大学)、森 英之、林 多佳由、富川 和紀、前田 良知、 石田 学(宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所)、石田 直樹(玉川エンジニアリング株式会社)、 栗原 大千、粟木 久光 (愛媛大学)、飯塚 亮 (中央大学)、

上杉 健太朗、鈴木 芳生(高輝度光科学研究センター・SPring-8)

本研究は次期X線天文衛星ASTRO-Hに搭載される硬X線望遠鏡(Hard X-ray Telescope : HXT)の開発及び、性能 評価試験を行うものである。ASTRO-Hは日本主導で開発が進められている大型国際X線天文衛星であり、2014年に 打ち上げが予定されている。この衛星には4つの観測システムが搭載され、これらを組み合わせることで 0.3~ 600keV という3桁に及ぶ幅広いエネルギー領域での観測が可能となる。ASTRO-Hの大きな特徴の一つが10keV以上 の硬X線領域の撮像観測である。従来のX線望遠鏡では全く感度を持たない硬X線領域に高い感度を持つ硬X線望 遠鏡を用いることで、従来に比べ100倍高感度な観測が可能となり、X線天文学に新たな展開をもたらすと期待さ れている。我々は、このHXTの開発を担当している。HXTはWoter-I型斜入射光学系の回転放物面、回転双曲面の2 段をそれぞれ円錐で近似し、それを多層同心円状に213組の反射鏡を配置する多重薄板型望遠鏡の構造を持ち、口 径 45cm、焦点距離12mで、厚み0.22mmの反射鏡が1278枚配置されている。反射鏡面にはブラッグ反射を応用した Pt/C 多層膜(スーパーミラー)が成膜されており、硬X線での集光結像が可能である。



SPring-8の中尺ビームライン BL20B2 における本実験は、このHXT の性能評価 試験を行うもので、製作と評価を両輪として進める観測装置開発において重要な 役割を担う。天体観測用の光学系としてはこれまでになく高いエネルギー領域 (10 - 80 keV) に感度を持つため、このエネルギー領域で高輝度、大口径、高い 平行度、高い単色性を持つ「良質」な硬 X 線ビームが必要であり、加えて硬 X 線 に特有の長い焦点距離に対応できる大型の実験ハッチが求められる。世界的に見 て、これらの要求を満たす設備は SPring-8 / BL20B2 の他にない。

図1:硬X線望遠鏡(HXT) 今年5月にHXT1号機のミラー部が完成し、BL20B2において光学系としての最終調整を行った。その後、硬X線における性能評価試験を行い、30keVのエネルギーによる測定において、有効面積が約194cm²(速報値)、結像性能が1.7~1.9分角(Half Power Diameter)(速報値)の値を得た。HXTの有効面積の要求値は1台あたり150cm²であるので、このHXT1号機はこの要求を十分満たしている。





図3:測定した有効面積(赤点)とHXTの要求値(緑点) 黒線は界面粗さ4Åでの理論値を示す。

単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究

名古屋大学、名古屋市立大学、広島大学

澤 博、青柳 忍、森吉 千佳子

本 PU は、2008A 期から立ち上げが始まった BL02B1 の新 しい単結晶用大型湾曲 IP カメラを用いて(右写真), 超伝導・ 巨大磁気抵抗・金属絶縁体転移などの興味深い物性を示す強 相関系酸化物・分子性結晶・誘電体材料・熱電変換材料など の幅広い物質群の物性の起源を解明しうる超精密解析を目標 に掲げて始まった.単結晶によるX線回折には、吸収効果、 消衰効果、多重散乱、同時反射など多くの困難があるため、 精密構造解析を行うには多様な検証が必要であった.適切な X線の波長選択と試料サイズの検討、反射シミュレーション

ソフトによる測定条件の最適化, 観測回折パターンの画像処理ソフトウェアの開発などいくつもの新しいアプリケ ーションの開発も回折系の立ち上げと同時並行で行ってきた. この結果, 精密解析の名にふさわしい測定・解析が 可能となり, 世界的にも定評のある SPring-8 の高エネルギー, 高分解能, 高い安定度を誇る高品質のX線を用いた 究極の解析システムが構築された. 以下, その一部を紹介する.

 C_{60} の中に元素を閉じ込めることによって、フラーレン結晶の物性を制御する アイデアは、 C_{60} 発見当初から多くの研究者によって行われてきた.しかし、金 属内包 C_{60} は合成の有無が確認されるところまでで、結晶として取り出すこと ができなかったために、物性の議論まで展開することができなかった.東北大 学とベンチャー企業であるイデアルスターが共同開発した手法で、Li@C₆₀の大 量合成と結晶化が可能となり、我々はこの結晶における Li 内包状態の観測を行 った.この結果、 C_{60} 内では Li はイオン化しており外場との相互作用が期待さ れることを突き止め、今後の金属内包 C_{60} の展開に重要な情報を発信すること ができた[1].なお、この成果は JASRI と共同でプレスリリースを行い日本経済





図2. Li@C₆₀の電荷密度の断面

新聞など新聞6紙、テレビ放映(NHK 東海)、アメリカ化学会(ACS)によるメール取材など多数の反響を得た. また、スピン液体を示すと言われている銅酸化物の研究から、銅原子の持つ電子の軌道とスピンの協力現象を制 御することで、固体中で乱れに強い量子液体状態を実現できることを明らかにした.この成果は、東大物性研、ジ ョンズ・ホプキンス大学など世界の10 拠点との共同研究で行われた.ヤーンテラーイオンと呼ばれる銅イオンは周 囲の陰イオンの配置の対称性を自発的に下げる性質を持ち、銅酸化物ではこの歪が巨視的に現れるヤーンテラー相 転移を示すのが常識である.今回われわれが着目した物質は、この相転移を低温まで起こさない初めての例である ばかりでなく、さらにスピンも極低温まで動的な液体状態を示すことを明らかにした.この不可思議な現象はスピ ンと軌道が協力して、局所的に量子力学的な一種の共鳴状態を形成したためであると考えられる.このような乱れ に強い量子液体状態を示す物質の発見は、量子コンピュータなど量子情報の制御の基盤形成に必要な物質開発に一 つの指針を与えると期待される.この結果は、米国科学誌『SCIENCE』に掲載され[2]、日経新聞などマスコミにも 取り上げられた.

参考文献

- 1) "A layered ionic crystal of polar Li@C₆₀ superatoms", S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa (他 16 名). *Nature Chemistry*, **2** (2010) 678-683.
- 2) "Spin-orbital short range order on a honeycomb based lattice", S. Nakatsuji, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, , C. Broholm (他 12 名), *Science*, **336** (2012) 559-563

超高圧・超高温下におけるX線回折測定の進展について

¹東京工業大学·²海洋研究開発機構·³JASRI 広瀬敬¹²、舘野繁彦¹、小澤春香¹²、大石泰生³

われわれのグループは「超高圧高温下における地球惑星深部物質の構造決定と複合同時測定による物性研究」と題し たパワーユーザー課題を BL10XU にて遂行中である。主にレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて、試料 を高圧高温状態にし、X 線回折測定法によって構造を決定するのと同時に、電気抵抗・弾性波速度・体積などの物性を 測定しようとするものである。中でも、われわれは超高圧・超高温の発生とその場エックス線回折測定に力を入れてい る。地球の中心部を構成する固体金属コア(内核)は、330万気圧・~5000ケルビン以上の超高圧・超高温下にあり、 そのような環境の実現は簡単ではない。われわれのグループは2010年に377万気圧・5700ケルビンまでの条件で X線回折測定を行い、内核における純鉄の構造は六方最密充填(hcp)構造であることを報告している。本発表では、関 連する最近の進展について報告する。

地球のコアは、鉄を主体とし、5%程度のニッケルに加え、20atm%程度の軽元素を含んでいると考えられている。そ こでわれわれは、Fe₀₉Ni₀₁組成と Fe₀₉₄Si₀₁₆組成の2つにつき、内核における安定な結晶構造を調べる目的で、内核に相 当する超高圧・超高温までX線回折測定を行った。まず Fe₀₉Ni₀₁組成については、340万気圧と4700ケルビンまでの 実験を行った。300万気圧程度まで室温下で加圧したところ、hcp 相が確認された。その後加熱を行うと、hcp 相の粒成 長が観察され、室温のみならず、高温下でも hcp 相が安定であることがわかった。過去に体心立方構造への相転移が 報告されているが、そのような証拠は得られなかった(図1)。Fe₀₉₄Si₀₁₆組成については、412万気圧・5900ケルビン までの実験に成功した。詳細はシンポジウム当日に報告する。



図1:Fe₀₉Ni₀₁組成の状態図 (Tateno et al. 2012 より) 独立した実験ごとにシンボルを変えてある。白い逆三角は Sakai et al. (2011)による hcp 相が安定とする実験データ、黒丸は Dubrovinsky et al. (2007)によって bcc 相が報告された条件を示 す。

BL43IR における高圧赤外分光および赤外近接場分光

神戸大学、JASRI 岡村英一、森脇太郎、池本夕佳、木下豊彦

本パワーユーザー課題「赤外放射光の次世代利用研究推進:高圧低温での強相関電子構造研究および赤外近接 場イメージング分光法の開発」は2009 年度に開始され、本年度が4年目である。黒体輻射に基づく通常の「熱光源」 に比べて、赤外放射光が持つ特長である高輝度性を積極的に活かした2つの実験テーマ、すなわち「高圧低温での 強相関電子系物質の赤外分光研究」「近接場光学を応用した超解像顕微赤外分光」を推進している。この発表ではこ れら2つの研究テーマの現状を報告する。

(1) 高圧低温での強相関電子系物質の赤外分光研究

強相関電子系でも希土類化合物(f電子系)においては、特に高圧力の下で様々な興味深い物性が観測されている。我々は本課題においてYbS [1], CeRu₄Sb₁₂ [2], PrRu₄P₁₂[3], SrFe₂As₂ [4], CeXIn₅ (X=Co, Rh) [5], PrFe₄P₁₂ [6] などについて、最高 16 GPa (16 万気圧) におよぶ高圧かつ 6 K までの低温において、遠赤外から近赤外のスペクトル範囲 (150 - 9000 cm-1, 20 meV - 1.1 eV) での反射率 R(ω)の測定を行った。得られた R(ω)を Kramers-Kronig 解析することにより光学伝導度 $\sigma(\omega)$ を得て電子状態の考察を行った。高圧の印加はダイヤモンドアンビルセル (DAC) によって行い、圧力測定はルビー蛍光法により行った。またこの実験では通常の反射率測定と異なり、R(ω)は試料 とダイヤモンドの境界面で測定される。ダイヤの屈折率は 2.4 と大きいため、通常の Kramers-Kronig 解析をそのまま用いることができない。これに対処するため Modified Kramers-Kronig 解析を考案した[7]。

(2) 近接場光学を応用した回折限界を上回る空間分解能での顕微赤外分光

原子間力顕微鏡(AFM)で用いるプローブ先端と試料の間の接点に赤外光を集光し、散乱される近接場光を検出す る方法によって、ブロードバンドかつ回折限界を上回る空間分解能を持つ赤外近接場分光をするべく研究を進めている。 当初はFT-IRの出力をプローブ先端に集光していたが[8]、昨年より方式を変更した。すなわちマイケルソン干渉計の片 側のビームをプローブに照射し、後方散乱された光を再び干渉計に戻して、参照光と干渉させる方式を採っている。こ の方法では信号と参照光の干渉により検出効率の増大が望めるからである。発表では現状のデータを報告する。

参考文献

- [1] M. Matsunami, H. Okamura et al., Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 237202.
- [2] H. Okamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 084718.
- [3] H.. Okamura et a., Phys. Rev. B 85 (2012) 205116.
- [4] 岡村英一他、日本物理学会 2011 年秋季大会(2011). 24aGL-9.
- [5] 岡村英一他、日本物理学会第 67 回年次大会(2012) 25aYB-4.
- [6] 竹内和也他、日本物理学会第 67 回年次大会(2012). 25pPSB-26.
- [7] H. Okamura, J. Phys. Conf. Ser. 359 (2012) 012013.
- [8] Y. Ikemoto et al., Opt. Commun. 285 (2012) 2212.

構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発

大阪府立大学理学系研究科¹、名古屋大学工学研究科²、広島大学理学研究科³ 久保田佳基¹、西堀英治²、黒岩芳弘³

粉末結晶構造解析(BL02B2)のPUグループはビームライン開設以来、ビームライン担当者と協力しながら大型デバ イシェラーカメラの立ち上げ・整備、そして、新規ユーザーの開拓・サポートを行ってきた。その結果、科学的にまた社会 的にインパクトのある数々の研究成果を創出してきた。このPU課題では、SPring-8を用いて初めて可能となる、多孔性 材料のガス分子吸着構造解析、電荷軌道秩序可視化のための超精密構造解析、医薬品等の分子性結晶の未知構造解 析、非鉛圧電材料の精密構造解析などの先端的な粉末構造物性研究を推進しつつ、そのために必要となる物性同時測 定を始めとする測定技術開発や装置の高度化を行うことで、SPring-8を用いた次世代粉末構造物性研究のグランドデ ザインを策定することを目指して、新奇性と独創性の高い研究成果の創出、ユーザー支援、新規ユーザーの開拓を進 める。そして、ビームライン担当者とも協力しながら、粉末回折ビームライン全体としての研究成果創出に努め、 SPring-8の有用性を研究者のみならず社会に広くアピールしていくことを目的としている。

BL02B2 の大型デバイシェラーカメラにより測定した、極めて質の高い回折データにより静的な構造情報を精度良く調 べることが基本である。エネルギー分解能が極めて高い SPring-8 の光を利用することにより中高角領域データの高精 度測定による未知構造解析や、d>0.2Å に迫る領域のデータによる超高精度電子密度分布解析が可能であり、これは他 の放射光光源では得られない大変優れた特徴である。また、一方で、実験の目的に応じて、種々の条件下における測 定技術の開発を進めることも重要である。これらは一般ユーザーからの要望も考慮しながら、ビームライン担当者と協 力して進めていくつもりである。

本発表では PU 課題および PU 支援課題の中から2つの研究成果について紹介する。

1. カルコゲナイド化合物 SbaTeaの結晶化過程

現在普及している DVD(Digital Versatile Disc)ディスクは、記録材料の結晶相とアモルファス相の相変化を利用して情報の書き込みや消去を行っている。代表的な記録材料としては Sb-Te 化合物に Ge や Ag、In などの元素を少量加えた 三元または 4 元化合物が挙げられる。私たちは、高速相変化の機構を明らかにするために、相変化記録材料の母材で ある Sb-Te 二元化合物の結晶相の構造を調べている。スパッタリングにより作成した Sb®Te3薄膜はアモルファスの状態 から昇温に伴い、結晶化する。大型デバイシェラーカメラを用いて昇温過程の高分解能粉末回折データを測定し、解析 したところ、結晶化の途中でこの物質は非整合な長周期積層構造を取ることがわかった。変調を考慮した解析により、こ の積層周期は連続的に変化し、最終的に組成に対応したある値に近づくことが明らかになった。

2. 多孔性配位高分子の骨格柔軟性を利用した CO2 センサー

多孔性配位高分子は、吸着ガス分子に応じてその細孔構造を柔軟に変形させるという大きな特徴を持つ。この性質に より高いガス吸着選択性を示し、高効率のガス分離材料として注目されている。本研究ではナノ細孔に、その構造変化 を読み取ることができる"レポーター分子"としてジスチリルベンゼン(DSB)を導入した複合体を合成した。この複合体 はある圧力において CO₂分子を選択的に吸着し、また、吸着量により DSB の立体構造(ひねり度合い)が変化すること がわかった。ひねり度合いにより DSB の蛍光性が変化するため、この複合体が CO₂に対して明確に応答する蛍光セン サーになることがわかった。

参考文献

- 1) K. Kifune, T. Fujita, Y. Kubota, N. Yamada, T. Matsunaga, *Acta Cryst.* **B67**, 381–385, (2011)
- N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, S. Kitagawa, *Nature Mater.* 10, 787–793, (2011)

脳科学への放射光位相差 CT の活用

¹CREST,² 東北大学医学部,³SPring-8 ¹小野寺宏,¹²高島健太,³星野真人,³上杉健太郎,³八木直人

脳は 1 千億の神経細胞からなる巨大ネットワークであり, 脳疾患などの病気で破綻すれば深刻な症状が引き起こされる. 脳疾患の診断には CT や MRI による二次元脳断面画像が用いられるが, 病変の広がりを3次元的に把握して病態を理解するためには長年の臨床経験が必要である. さらに CT や MRI では神経細胞は描出されないため, 確定診断のために脳を切り出して標本を作らざるをえない疾患もある. また脳から連続切片を何千枚も切り出して3次元画像化することは労力と歪みの点で現実的でなく, 脳内の神経細胞そのものを三次元的に描出する技術が待たれていた.

放射光を光源とする位相差撮像法は吸収CTの 1000 倍程度の測定感度をもつため, 我々は脳構造と病変部位の描出を目指して SPring-8 での研究をスタートした.

当初, SPring-8 では Bonse-Hart のシリコン単結晶干渉計を用いて位相差画像を得ていたが, 安定に 10 時間ほ どを要し, わずかな室温変化や撮像中の熱による画像劣化のため脳構造はぼんやりと見えるにすぎなかった. サ ンプルと干渉計をビニールで覆って温度変化を最小限としサンプル固定方法も改良すると, X 線 CT や MRI では全 く不可能であった神経細胞の描出が可能になった. とくに海馬や小脳のように神経細胞が層状に整列している部 位では, 個々の神経細胞も描出することができる(図1, ラット海馬). しかし, 撮像範囲の狭さと不安定な撮像品質 が Bonse-Hart 干渉計を用いた位相差 CT の弱点であり, 神経線維に富む白質と, 神経細胞体に富む灰白質とを明 瞭に区別して描出することは困難であった.

Bonse-Hart 干渉計の限界に悩んでいたところ、透過型回折格子を用いる Talbot 型干渉計が納入された. Talbot 干渉計の利点はセットアップの容易さと温度変化などの外乱に安定していること、そして撮像範囲の広さである. し かし計算上の解像度は Bonse-Hart 干渉計に劣るため神経細胞の描出力は Bonse-Hart 干渉計での画像がまさる が、脳の層構造描出能は Talbot 干渉計がはるかに優れており白質と灰白質は明瞭に描き分けられていた(図2、 ラット脳の横断面). 二種類の干渉計を使い分ければ放射光位相差 CT は他の撮像方法をはるかに上回る情報を 提供することができる. 今後, 位相差 CT 撮像法は神経研究に欠かせないツールになると考えられる.





図 1

図2

参考文献

 小野寺宏,高島健太,脳を切らずに神経を見る~脳科学への放射光位相差 CT の活用, Spring8 利用者情報, vol17,3,2012

Partial lung aeration leads to a ventilation/perfusion mismatch in the lungs immediately following birth.

Lang JA¹, Pearson JT², Wallace MJ¹, Siew ML¹, Kitchen MJ², Fouras A³, Lewis RA⁴, te Pas AB⁵, Wheeler K⁶, Polglase GR¹, Hooper SB¹

¹Ritchie Centre, Monash Institute of Medical Research, Monash University, Clayton, VIC; ²School of Physics, Monash University, Clayton, VIC; ³Division of Mechanical and Aerospace Engineering, Monash University, Clayton, VIC; ⁴Monash Centre for Synchrotron Science, Clayton, VIC; ⁵Dept. Pediatrics, Leiden University, The Netherlands; ⁶The Royal Women's Hospital, Melbourne, VIC.

Background: Lung aeration increases pulmonary blood flow (PBF) at birth, but the regional relationships between lung aeration and the increase in PBF are unknown. We studied the effect of partial lung ventilation on pulmonary vessels immediately after birth using simultaneous phase contrast (PC) X-ray imaging and angiography.

Method: Newborn rabbits were delivered near-term (~30 d GA; term ~32 d GA) and immediately PC X-ray imaged while an iodinated contrast agent was infused into the jugular vein before and then during unilateral (of the right lung) ventilation to visualise the PBF (Fig **1A**). The number and diameter of visible blood vessels, the pulmonary arterial transit time (a measure of iodine dispersion rate) and the intensity profiles of transecting lines drawn across vessels at different locations (a relative measure of PBF) were measured.

Results: During unilateral ventilation of the right lung, the unventilated left lung increased visible vessel number (from 15±1 to 44±4; Fig **1B**), vessel diameter (from 493±80 μ m to 543.2±84.3 μ m), and integrated transecting line intensity (from 471±70 μ m.AU to 801±47 μ m.AU; Fig **1D**) while decreasing arterial transit time (from 1.58±0.46 sec to 0.87±0.17 sec; Fig **1C**). The ventilated right lung increased vessel number, integrated transecting line intensity and decreased arterial transit time to similar values as the unventilated left lung so that there were no differences between aerated and non-aerated lung regions.

Conclusion: Partial lung aeration promotes an overall increase in PBF to both lungs, resulting in a highly significant ventilation/perfusion mismatch in unventilated lung regions. These observations suggest that a previously unsuspected mechanism contributes to the increase in PBF at birth.



Figure 1. (A): PC X-ray Image of a newborn rabbit ~30 seconds after ventilation of the right lung during peak iodine visibility in the heart and pulmonary blood vessels. Shown are comparisons of (B) number of visible vessels, (C) arterial transit time and (D) integrated intensity (midway down the 1st generation pulmonary artery) at pre-ventilation and unilateral between the right and left lungs. Data shown is mean \pm SEM. * P<0.05.


XMCD study of capped ZnO Nanoparticles: The quest of the origin of magnetism.

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC-Un. Zaragoza (Spain) Motohiro Suzuki (J. Chaboy)

The technological implications of combining ferromagnetic and semiconductor properties in a single material motivated a large body of research in the field of dilute magnetic semiconductors (DMS), especially regarding the occurrence of high-temperature ferromagnetism (HTFM). These experimental findings have not been free of controversy mainly related to the extrinsic effects that can affect the traditional experimental probes.

Aimed to discern between the intrinsic or extrinsic nature of this HTFM we proposed a long-term investigation by using an element-specific magnetic characterization tool as X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) at the BL39XU beamline at SPring-8. We have performed an extensive study of the ZnO NPs capped with different molecules by using different experimental techniques [1]. Our results demonstrate that the magnetism in these materials is intrinsic and relays in the ZnO conduction band. Moreover, both X-ray absorption spectroscopy (XAS) and XMCD signals point out the formation of a well defined interface between ZnO and the capping molecule in which the exotic magnetism arises at the hybridized band formed among Zn and the bonding atom of the molecule [2]. Accordingly, the occurrence of magnetism should be related to the structural modification at the interface between the NPs and the molecules rather to the specific electronegativity of the atoms involved in the bonds at this interface.

By recording element-specific X-ray magnetic circular dichroism at the Zn K-edge as a function of the applied magnetic field the coexistence of a paramagnetic response from the bulk and of a ferromagnetic signal associated to the interface is evidenced. These contributions to the XMCD can be disentangled, thereby revealing both the intrinsic nature of the room temperature ferromagnetism and the role of the interface, providing insight into the origin of HTFM and bring support to this new route to room-temperature semiconductor spintronics [3].

J. Chaboy, R. Boada, C. Piquer, M.A. Laguna-Marco, M. García-Hernández, N. Carmona, J. Llopis, M. L. Ruíz-González, J. González-Calbet, J. F. Fernández, M. A. García. Evidence of intrinsic magnetism in capped ZnO nanoparticles. Phys. Rev. B 82, 064411 (2010)

[2] C. Guglieri and J. Chaboy Characterization of the ZnO-ZnS interface in THIOL-capped ZnO nanoparticles exhibiting anomalous magnetic properties. J. Phys. Chem. C (2010)

[3] C. Guglieri, M. A. Laguna-Marco, M. A. García, N. Carmona, E. Céspedes, M. García-Hernández, A. Espinosa, and J. Chaboy]XMCD Proof of Ferromagnetic Behavior in ZnO Nanoparticles *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (11), pp 6608–6614

カルシウムポンプ E1 状態の結晶構造解析とサルコリピン

東京大学分子細胞生物学研究所 小川治夫、岩澤志保、平田絢美、杖田淳子、豊島近

カルシウムポンプ(SERCA1a)の結晶構造解析に関して、易しいものはやり尽くした感があるが(図、影付の状態)、未だに残された非常に重要な中間状態が一つある。反応サイクルにおいては、膜内結合部位に結合した Ca²⁺を小胞体内腔に放出し、代わりにプロトンが内腔側から結合することで、ポンプは E2 状態になる。これは pH7では不安定な状態であり、自然にプロトンが細胞質側に放出されることで、膜内

Ca²⁺結合部位は高親和性になる。これが E1 状態 であるが、mM の Mg2+が存在する生理的条件化 では、Ca²⁺結合部位に Mg2+が一個結合し、E1・ Mg2+状態になる。この状態は、非常に大きな構 造変化を伴うE2(Ca²⁺を結合しない、Ca²⁺に対し低 親和性状態)からE1·2Ca²⁺(2個の Ca²⁺を結合した 状態)の間にあり、Ca²⁺結合に必要な構造変化の 大部分を実現することによって、反応サイクルを 促進するものである。



この状態の結晶化は、Ca²⁺非存在下、特に pH

> 7 では SERCA1a が不安定であるため、非常に困難であった。3 年間にわたって努力しているが、まだ 改良が必要である。しかし、3.0 Å 分解能ではあるが、原子モデルを構築でき、精密化にも成功した。この 結果、予想に反し、2つある Ca²⁺結合部位の中間に Mg²⁺と考えられる金属イオンが結合しており、2 個の Ca²⁺の結合によって引き起こされると考えられてきた構造変化の大部分は既に実現されていること、Mg²⁺ の結合は 1 個目の Ca²⁺の結合を阻害しない上に、その結合で容易に追い出されることが判明した。

この構造解析の過程で、非対称単位を形成する2(又は3)量体のうち1分子にのみ sarcolipin(SLN)と 考えられる膜貫通へリックスが解像された。これが SLN であることを検証すべく、Cys 残基を導入した変 異体を発現させ架橋実験を行った。その結果、SLN と相同性が高く、心筋における調節蛋白質として有 名な phospholamban (PLN)とその結合部位は重なるが同一ではないこと、結晶化条件と同一の場合に 架橋が顕著に起こることを見出した。

さらに、筋小胞体から精製した標品には SLN が混入することも判明したので、天然型 SERCA1a の大量 生産と結晶化を試みた結果、発現蛋白質の結晶ではそのヘリックスは存在しないことを確認できた。こ の結果、SLN や PLN は Ca²⁺が結合する前の E1・Mg²⁺状態を安定化することが判明し、多くの文献にある 混乱を解消できた。これは、カルシウムポンプの調節機構に関する大きな前進である。また、PLN との結 合を阻害すれば拡張型心筋症などを大きく改善できることが期待されていることから、医学的にも重要な 貢献が期待できる。

次世代 MIS トランジスタ実現に向けた材料プロセスインテグレーション ~金属/高誘電率絶縁膜/Ge チャネルゲートスタック構造の硬 X 線光電子分光~

研究代表者:名古屋大学大学院工学研究科 宮崎 誠一 共同実験者:高輝度光科学研究センター 孫 珍永、陰地 宏、崔 芸涛

大規模集積回路(LSI)のの基本ユニット素子である金属―絶縁膜―半導体電界効果トランジスタ(MISFET)の高性能 化において、高速化(駆動能力とスイッチング特性の向上)と低消費電力化の両立が強く求められている。この時代の要 請は、従来の幾何学的な微細化スケーリング技術では達成できず、高誘電率ゲート絶縁膜や高移動度チャネル等の新 たな電子材料の導入が不可欠なっている[1]。新材料の導入には、材料固有の物性の本質的な理解と、これらを組み合 わせた場合の、特に界面における知見に基づき、半導体デバイスへの適応性を吟味する必要があるが、デバイス特性 に大きく影響する材料物性及び各種界面に関する知見は、未解明な部分が多い。高輝度硬X線光電子分光法 (HAXPES)は、多層構造を通した深い位置からの光電子が検出可能であり、多層構造を有する実デバイス構造に対し て、非破壊での化学結合状態評価が可能であるため、半導体集積デバイス開発に非常に有用な放射光技術である。

そこで、本研究課題では、SPring-8 BL46XUに設置された HAXPES を用いて、低消費電力かつ高駆動電流の Ge チャネル MISFET の実現に不可欠な新材料・プロセス制御の指針を得ることを目標に、化学構造・結合状態の詳細分析を 推進し、Ge への不純物注入による pn 接合形成や MIS 構造の化学反応制御について、以下の知見を得た。

• p型 Ge(100)基板へ注入した As⁺イオンにおいて、熱処理に伴う化学構造変化や極微量添加されている As 活性化状況を高輝度放射光を用いて系統的に調べた。500℃ の熱処理後では、活性化した成分に相当する As¹⁺とそれよりも 0.7eV 高結合エネルギー側に不活性な成分に相当する As⁰⁺の結合状態が存在し、As¹⁺の成分比から算出した活性化率 は~4%で、ホール効果測定結果とほぼ一致することが分かった。これらの結果は、Si 場合と同様に、クラスター形成による活性化率の低下が示唆された。[2,3]

● ゲート金属/Pr 酸化物ゲート絶縁膜/Ge スタック構造について、HAXPES の高い励起エネルギーを活かしてゲート金属越しに Pr 絶縁膜の化学結合状態を調べた。ゲート金属の還元性に依存して、Pr 酸化膜の還元およびそれに伴う Pr³⁺成分比の増大が確認され、また、結合エネルギー値より高誘電率 h-Pr₂O₃ 結晶構造の形成が示唆された。さらに、 Pr酸化膜の堆積の際に形成された低誘電率Ge 酸化物界面層はゲート金属によって還元反応を起こし、Ge 酸化物量は 減少した。以上より、Pr 酸化膜/Ge 構造上への還元性金属の形成は、高誘電率結晶構造の形成および低誘電率界面層 の薄膜化を導き、高誘電率ゲートスタック構造の構築に有効であることが明らかとなった。[4,5]

● HfO₂/Si-cap/歪 Ge/SiGe 構造の化学結合状態に及ぼす Si-cap 層および絶縁膜堆積後の熱処理(O₂ 雰囲気中 300℃ あるいは 400℃、30min)の影響について角度分解光電子分光法を用いて調べた。Si-cap 層が 3nm 以上の時、未酸化 の Si 層が存在し、熱処理の有無にかかわらず Si-cap/歪 Ge 界面における歪 Ge 層の酸化は起きず、Si-cap 層が 1nm 以下の場合、Si-cap 層が HfO₂堆積中にすべて酸化し、さらに歪 Ge 層の酸化も生じることを明らかにした。これらのことは、未酸化の Si が存在する場合は、Ge の酸化を抑えられることを意味している。[6,7]

●ドライエッチング微細加工におけるイオン入射ダメージの影響を明らかにするために、異なるイオンエネルギーでプラズマ照射した Hf 酸化物(10nm)/Si 積層構造の化学結合状態を調べた。Ar-O₂プラズマ照射した場合、イオンエネルギーを 3eV から 50eV に増加することにより Hf 酸化物/Si 界面で Si の酸化が観測された。この結果より、高精細ドライエッチング微細加工では、イオン入射ダメージの影響を考慮した精密なプロセス制御が必要であることが分かった。

謝辞>本発表の研究成果は、長期利用課題 (BL46XU, 課題番号 2011B0026~2012A0026)によって得られた成果で あり、大田晃生氏、村上秀樹氏(広島大学)、竹内和歌奈氏、坂下満男氏、田岡紀之氏、中塚理氏、財満鎭明氏 (名古屋 大学)、野平博司氏(東京都市大学)、角嶋邦之氏(東工大)、Mariappan Murugesan 氏(東北大学)、竹中弘祐氏、節原裕 一氏(大阪大学)および各グループの教員・学生諸子に深く感謝する。

参考文献> [1] Kelin J. Kuhn, Proc. of International Workshop on Computational Electronics, (2009). [2] 小野 貴寛、 他、電気通信情報学会(SDM) [シリコン材料・デバイス] シリコンテクノロジー分科会 6 月度合同研究会, SDM2012-13, 信学技報, Vol.112, No.92, pp.53-58 [3] T. Ono, et al., 2012 International Conference of Solid State of Device and Materials (SSDM) にて講演予定 [4] K. Kato et al., 2012 International Silicon-Germanium Technology and Device Meeting (ISTDM), 7.4, June 5, 2012, Berkeley, CA, USA. [5] 加藤 他、第 59 回応用物理学関係連合講演会(2012 年 春期), 16p-A4-1 [6] A. Komatsu et al., ECS Trans., Vol. 33, No. 2, pp. 467-472 (2010). [7] H. Nohira et al., ECS Trans. Vol. 41 No. 7, pp. 137-146 (2011)

放射光 X 線回折を用いたナノカーボン材料の構造研究

1 名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(化学)
 2 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科
 北浦良¹、青柳忍²、篠原久典¹

フラーレン、カーボンナノチューブ(CNTs)、グラフェンを中心とするナノカーボン材料は、炭素のみで構成されるにもか かわらず、多彩な構造を持ち、新奇な電子、光物性を示すため、応用展開も含めて大きな注目を集めている。さらに、こ れらナノカーボン物質は、クラーク数が上位の炭素のみで構成されており、これらを中心としたレアメタルフリーな次世代 エレクトロニクス、エネルギーシステムが構築出来れば、材料科学的なインパクトは甚大である。特に、ナノカーボン材料 のポテンシャルを活かしたエネルギーデバイスは、燃料電池、蓄電池、さらには超高速低消費エネルギー電子デバイス などまで、多くの可能性が模索されており、これらの試みの中から、次世代エネルギーシステムに資するナノカーボン物 質が出てくると期待されている。

この様な背景のもと、われわれはSPring-8のBL02B1を用いて、さまざまなナノカーボン物質の構造研究を展開している。特に、実際のデバイスに応用することを念頭に、静的な構造の みならず、電場などの外場に応答した動的構造変化を追跡するこ とを目標の一つに据えている。本ポスター発表では、これらの試

みの中から最近のトピックを紹介したい。

フラーレンC₆₀の結晶は、球状の分子がほぼ自由に回転してい る面心立方 (f.c.) 構造の高温相から、TC=260Kで、分子配向 が2方向に秩序化した単純立方 (s.c.) 構造の低温相に相転移する。 C₆₀ケージ内の空洞に金属原子を内包することによる構造と相転移 の変化を明らかにするために、リチウム内包C₆₀フラーレン Li@C₆₀[1]の塩である[Li+@C₆₀](PF⁶)の結晶構造の温度変化を、 放射光X線回折により調べた。[Li⁺@C₆₀](PF⁶)は高温でLi⁺@C₆₀陽 イオンとPF⁶陰イオンが交互に並んだNaCl型のf.c.c.構造を有する



(図1)。fcc.相でLi+@C₆₀はほぼ自由に回転しているのに対し、PF⁶⁻は配向が6つに限定された無秩序構造をとる。この fcc.相は、TC=370Kで低温のsc.相へ相転移する。sc.相でC60ケージとPF6-の配向は特定の1方向に秩序化している。 一方、Li⁺は100K付近でもC₆₀ケージ内の多くの位置を占有する非局在状態にある。100K以下で、Li+は温度の低下ととも に徐々にケージ内の特定の2つの位置に局在していく。[Li⁺@C₆₀](PF⁶⁻)とC₆₀の、構造と相転移の違いを、内包されたLi+ 陽イオンとC₆₀ケージ及びPF⁶陰イオンとの相互作用の観点から議論する。また、上記の結果とあわせて、Li@C₆₀の電場 印下における回折パターンの変化の観測結果、さらには予備的解析結果についても合わせて報告する予定である。

参考文献

1) S. Aoyagi et al., Nature Chem., 2 (2010) 678-683.

放射光X線回折法およびスペクトロスコピーを併用した地球中心部の 総合的解明

東北大、大阪大、SPring-8

増野いづみ、大谷栄治、境 毅、寺崎英紀、村上元彦、平尾直久、大石泰夫

本研究では、X線回折法とスペクトロスコピーを用いて地球内部研究を行った。本研究は、主として1)高温高圧 X線回折実験による地球内部物質の相関係と状態方程式、2)ブリリアン散乱とX線回折測定、3)メスバウア分光 とX線回折測定の併用の3つの課題に関する研究を行った。

高温高圧X線回折実験: 放射光X線の持つ高輝度・高強度・高分解能な特性を利用して、高圧発生装置ダイヤモンドアン ビルセル(DAC)を用いたX線回折法による超高圧力下でのX線回折実験が行われた。我々のグループでは主に地球の核 を対象として鉄ー軽元素系の実験を行った。鉄ー硫黄軽においては、Fe_{88.1}Ni_{9.1}S_{2.8}合金について地球の内核相当圧力 までの状態方程式の決定を行い、純鉄の密度との比較から5.7wt.%の硫黄が固容することで内核の密度が説明されう ることを示した(1)。鉄ーケイ素系においては、Fe, Fe - NiおよびFe - Ni - Si合金について最大約300万気圧、3000K の温度圧力まで六方最密充填構造が安定であることを示し、内核の地震波速度異方性を結晶の選択配向で説明するモ デルと整合性があることを示した(2)。またFe-Fe₃S系およびFe-O-S系の地球の外核条件での融点を決定し、地球核が この系の組成だった場合に地球の核マントル境界の温度が3600±200K~4310±350K、内核境界の温度が5630±350K であると推定した(3, 4)。

ブリリアン散乱+X線回折同時測定:地球内部を解明するためには、圧カスケールの確立が不可欠である。これまでNaClのB1構造相およびB2相の音速の測定と圧縮実験を行い、全マントルをカバーする約130GPaまでの圧力での絶対 スケールを確立する実験を行った。また、NaCl-B2の状態方程式を304 GPaまで決定した。

メスバウア分光+X線粉末回折実験:高圧放射光X線回折・放射光メスバウアー分光同時測定では、高圧高温条件 下における構造物性と電子物性・磁性の精密同時測定を実現することによって、地球惑星深部物質の密度、鉄の価数・ スピン状態に関する総合的な物性の解明が可能になる.ここでは、エネルギードメイン式メスバウアー分光とX線回 折の同時測定システムの開発を行った。同装置は下図のようにneV分解能を持つ結晶アナライザーを使用し、DAC試料 の透過X線からメスバウアー分光を行うものであり、高圧X線回折との同時測定が可能となる。地球内部条件での鉄含 有鉱物の結晶構造・状態方程式と酸化・スピン状態の相関研究や、最近の鉄系超伝導物質に対する研究の推進に大きく 貢献することが期待される。現状では純粋な核ブラッグ散乱⁵⁷FeBO₃(333)反射を検出し、常温常圧下における⁵⁷Fe箔 と高圧下(21GPa)におけるDAC中の⁵⁷Feのスペク

トル測定が可能になっている。今後、X線をさらに集光することにより、より高圧でのDAC試料 測定が可能になる。

参考文献

Diamond 111 Diamond 111 DAC DAC HRM IP/CCD

1) Sakai, T.,et al, Compression of

図 BL10XUにおけるメスバウアー分光測定装置模式図

- Fe₈₈₁Ni_{9.1}S_{2.8} alloy up to the pressure of Earth's inner core, J. Geophys. Res., 117, B02210, 2012.
- Sakai, T., et al., Stability field of the hcp-structure for Fe, Fe-Ni, and Fe-Ni-Si alloys up to 3 Mbar, Geophys. Res. Lett., 38, L09302, doi:10.1029/2011GL047178, 2011
- 3) Terasaki, H.,et al. Liquidus and solidus temperatures of Fe-O-S alloy up to the outer core pressures: Implication to thermal structure of the Earth's core, Earth Planet. Sci. Lett., 304, 559-564, 2011.
- 4) Kamada, S., et al., Melting relationships in the Fe-Fe₃S system up to the outer core conditions, Earth Planet. Sci. Lett., in review. EPSL under review, 2012.

__<u>P-67____</u> 次世代光ストレージ開発のための相変化微粒子材料のピンポイント構造計測

パナソニック株式会社先端技術研究所 ナノフォトニクス研究グループ

山田 昇

デジタルネットワーク社会の進展は膨大なデータを日々拡大再生産し、ストレージシステム破綻の危機が現実のも のとなっている。現状、大容量ストレージの主流となっているハードディスクドライブは長期保存性に課題があることか らバックアップやメンテナンスの負担が極めて大きく、消費電力増大による環境への影響が懸念されている。光誘起に よる物質の可逆的構造変化現象を利用した光ストレージ(相変化光記録)は、データ保持に電力が不要であり、100年に もおよぶ保存寿命と高いデータ堅牢性を有する等、エコ時代、グリーン時代に適する理想的ストレージとしての期待が 大きい。しかしながら、従来技術の単なる延長では、光の回折限界がネックとなって、さらなる大容量化は難しいと考え られている。

この問題を打破するため、我々の研究グ ループは、プラズモニック近接場光とナノ相 変化微粒子の相互作用を応用し、従来よりも スケールジャンプした大容量光ストレージの 実現可能性を検討している。たとえば、一辺 が 100nm 程度の三角形へと微細加工した金 属片に、1つの頂点と重心を通る直線方向 に偏光させたレーザ光を照射すると、上記



図1 開発を目指す光ナノ記録方式.

金属片の頂点部に数10mm以下の微小な局在プラズモニック光が発生する。この局在プラズモニック光は相変化微粒子 との間で共鳴を生じて増幅されるが、その増幅度が相変化微粒子の状態(結晶相かアモルファス相か)に応じて変化す ることを利用すれば超高密度光ストレージへの応用が期待される(図1)。この開発には多くの未解決の課題が存在す るが、その一つが相変化ナノ微粒子の探索である。そこで、我々は SPring-8 のナノ構造ダイナミクス計測(X 線ピンポイ ント構造計測)を利用し、この開発を加速させることを目的とした研究を長期課題として取り組んでいる。

我々は、既に2004-2009年度の間、CREST研究プロジェクト「反応現象のX線ピンポイント構造計測」のメインテーマ として、「DVD-RAM光ディスク材料のアモルファス-結晶相変化過程の直接観測」を掲げ、計測技術開発に取り組んでき た¹⁾。その結果、試料上の同一箇所に、40psの放射光パルスとフェムト秒レーザ光を任意の時間遅延で照射することを 可能とし、照射部に生じる結晶核生成—結晶成長過程の時分割 X線回折と光学反射率変化との関係の解明に成功して いる²⁾。本長期課題では、これまでの研究を更に発展させ、より小さな領域、すなわち 50-100 nm 径に孤立化させた相変 化微粒子に放射光とレーザ光を照射し、そこから得られる回折強度、反射光強度変化を解析することにより、ナノ微粒子 の相変化過程を調べ、新規光ストレージに利用可能な相変化微粒子の探索を目指している。これを実現するためには、 非常に微弱なナノ微粒子からの回折信号を捉える必要があるため、ピンポイント構造計測装置の高度化を実施した。内 容としては、1)BL40XU からのアンジュレータ光(12 keV)を分光器を使用せず集光し、分光器を使った場合と比較して、 約 200倍のフラックスを得ることに成功した、2)レーザ変位計を利用したフィードバックシステムを開発し、レーザと集光 X線の公差精度を向上させることにより、1枚のディスクでより多くのショット数の測定を可能にした³。

ポスターでは、上記高度化の詳細を含め、2010A期から開始した本長期課題の現状について報告する。

参考文献

- 1) 木村滋、田中義人、山田昇、高田昌樹、放射光 22, (2009) 231.
- 2) Y. Fukuyama et al., Appl. Phys. Express 1 (2008) 045001.
- 3) Y. Fukuyama et al., AIP Conf. Proc. 1234 (2010) 215.

Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy of Nitrogenases and Hydrogenases

Hongxin Wang,^{1,2} Lifen Yan,¹ Aubrey Scott,¹ Devrani Mitra,^{1,3} Saeed Kamali,¹ Yoshitaka Yoda,⁴ and Stephen P. Cramer,^{1,2,*}

¹ Department of Chemistry, University of California, 1 Shields Ave., Davis, CA 95616, USA
² Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Rd, Berkeley, AC 94720, USA
³ Dept. of Biochemistry, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA
⁴ SPring-8, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Nitrogenases and Hydrogenases are among the most important enzymes in the nature. Nitrogenases are enzymes to fix atmospheric nitrogen gas (N_2) . It is the only known family of enzymes that accomplish this critical process in human food production, while hydrogenases catalyze the reversible reaction of producing and oxidizing hydrogen, and could lead to a possible hydrogen economy in the future. Nuclear resonant vibrational spectroscopy (NRVS) is a ⁵⁷Fe specific tool and has been proved to be an ideal method to probe the iron related vibrations at active sites inside these large and complicated biological systems.

In this poster, based on the recent NRVS measurements, we present and discuss the active sites inside nitrogenase iron proteins, nitrogenase MoFe proteins, NiFe hydrogenases and FeFe hydrogenases.

Starting from nitrogenase iron proteins, the [4Fe-4S] clusters at all three redox states: $[4Fe-4S]^{2+, 1+, 0}$, were studied. A variety of distinct regions of NRVS intensity are observed, ranging from 'protein' and torsional modes between 50 and 100 cm⁻¹, to bending and breathing modes centered near 165 cm⁻¹, to strong bands from Fe-S stretching modes from 250 cm⁻¹ to ~400 cm⁻¹.

The preliminary NRVS results on more complicated nitrogenases, nitrogenase-CO, nitrogenase-CO photolysis and various hydrogenases show that the main NRVS features are $< 400 \text{ cm}^{-1}$, which are due to Fe-S vibrations, similar to the case of nitrogenase iron proteins.

At higher frequencies than normal Fe-S cluster vibrations, we found a weak but reproducible pattern of peaks in the region of 440-650 cm⁻¹. These peaks can be assigned to native Fe-CN and Fe-CO bending and stretching normal modes in various hydrogenases, and bound Fe-CO in the nitrogenase-CO samples. Fe-CO feature does not exist in unbounded nitrogenase samples. Preliminary Fe-H inside NiFe hydrogenases was also observed in the latest NRVS experiment.

Despite the large contribution from the Fe-S clusters, the NRVS technique can see signature bands from the very weak but very unique iron related vibrations, such as Fe-CN, Fe-CO and X-Fe-H bending at the active site. From Urey-Bradley normal mode analysis, all these features were theoretically understood.

As synchrotron radiation sources continue to improve, in the future NRVS should show great promise as a spectroscopic probe for characterization of the active sites, even in the photolyzed or other intermediate states.

X線マイクロトモグラフィ法によるヒト大脳皮質の三次元構造解析

東海大·工生化¹·医生防²·医病理³, Univ. Warwick⁴, 都医学総合研⁵, 高輝度光科学研究セ/SPring-8⁶ 水谷隆太¹, 竹腰進², 中村直哉³, 新井誠⁴, 糸川昌成⁵, 竹内晃久⁶, 上杉健太朗⁶, 鈴木芳生⁶

脳のニューロンは、三次元的なネットワーク構造により神経回路を形作っている。脳の多様な機能は、その神経回路 によるものである。脳の三次元的な神経ネットワークを明らかにすれば、神経回路に基づいて脳の機能メカニズムを明 らかにできる。

そのような生体組織の観察法としては、紫外・可視・赤外領域の光子や電子 線を用いる方法が広く知られている.最近では、組織を透明化する技術や、 連続切片を作製して再構成する手法を組み合わせることにより、三次元構造 の解析も試みられている.しかし、これらの観察光は生体組織に吸収・散乱さ れる性質が強く、得られる三次元像は分解能の点で異方性を示す.いずれ の方法でも三次元構造を精密に再現することは困難である.

これに対してX線を用いれば、脳などの生体組織を容易に透過するため、 深部まで解析することが可能になる.しかし同時に、軟組織の微細な構成要 素も透き通ってしまうため、何らかの方法でコントラストを強調する必要が生 じる.試料に手を加えることなく可視化する方法も報告されてきているが、可 視光等を用いる場合は、染色あるいは標識により目的構造を抽出するのが 通例である. 我々は、X線を用いる場合でも、重元素で標識すれば微細構造 が解析できると考え[参考文献 1]、生体組織への応用を進めてきた(図 1 は ヒト大脳での解析例[2]).本課題ではこれを複数のヒト大脳皮質試料に適用 し、その三次元構造からヒト脳の神経回路を明らかにすることを目指している.



図1. ヒト大脳組織の解析例.

ヒト剖検脳の組織誌
戦いこ主にゴルジ染色を施し、BL20XU および BL47XU においてX線マイクロトモグラフィ法により 三次元構造を解析した.得られたX線吸収係数の三次元分布を用いて、ニューロン細胞体の座標を定め、そこから樹状 突起や軸索をトレースした(図2).モデル構築は、生体分子の結晶構造解析で用いられる方法に基づいて行った.構造 中の全てのニューロンについてトレース操作を繰り返すことにより、神経ネットワークの三次元モデルを構築した.それ らニューロンが構成する神経回路を決定し、起こりうる神経刺激の伝達から、フリップフロップ様式等の回路機能を推定 した[3].今後、このような三次元解析を進めることで、脳の機能メカニズムの解明につながると考えている[4].



図2. (左から)X線像を測定し、トモグラフィ再構成したマップ上でネットワーク構造をトレースして、神経回路を決定する.

参考文献

- 1) R. Mizutani *et al.* (2007). Computed tomography imaging of the neuronal structure of Drosophila brain. *J. Synchrotron Radiat.* **14**, 282.
- 2) R. Mizutani et al. (2008). Three-dimensional microtomographic imaging of human brain cortex. Brain Res. 1199, 53.
- 3) R. Mizutani et al. (2010). Microtomographic analysis of neuronal circuits of human brain. Cerebral Cortex 20, 1739.
- 4) R. Mizutani & Y. Suzuki (2012). X-ray microtomography in biology. *Micron* 43, 104.

Crystallographic Characterization of Extraterrestrial Materials by Energy-Scanning X-ray Diffraction.

Kenji Hagiya¹, Takashi Mikouchi², Kazumasa Ohsumi³, Masaki Takata³, Yasuko Terada³, Naoto Yagi³, Michael E. Zolensky⁴ (Principal Investigator). ¹Graduate School of Life Science, ²Univ. of Hyogo, School of Science, ²Univ. of Tokyo (Japan), ³JASRI (Japan), ⁴NASA-JSC (U.S.A.)

Introduction: We have continued our long-term project using X-ray diffraction to characterize a wide range of extraterrestrial samples, including samples returned from the near-Earth asteroid Itokawa by the Hayabusa Mission, comet grains from Comet Wild 2 collected by the Stardust Mission, meteorites and lunar regolith and rocks. The stationary sample method with polychromatic X-rays is advantageous, because the irradiated area of the sample is always same and fixed, meaning that all diffraction spots occur from the same area of the sample, however, unit cell parameters cannot be directly obtained by this method though they are very important for identification of mineral and for determination of crystal structures. In order to obtain the cell parameters even in the case of the sample stationary method, we apply energy scanning of a micro-beam of monochromatic SR at SPring-8.

We employed the intense X-ray source of SPring-8. In beam line 37XU an undulator is installed and its radiation is further monochromatized using a Si (111) double-crystal monochromator. The X-ray energy is automatically adjusted by changing the undulator gap and the angle of a monochromator. A Kirkpatrick and Baez mirror is situated upstream of the sample giving a beam size of $0.7(V) \times 2(H) \text{ mm}^2$ at the sample position. Diffraction patterns are collected on the two-dimensional detector (CMOS Flat panel detector, Hamamatsu Photonics K.K.). The samples are attached to an XYZ-stage, and the target micro area in the sample was adjusted on the micro-beam position under an optical microscope. We applied energies from 30.00 to 20.00 keV (*l*=0.4133-0.6199 Å) at increments of 40 eV with each exposure time being 0.5 seconds. The instrument parameters were calculated from the coordinates on the Debye-Scherrer rings in the diffraction pattern of Si powder (NIST 640c) taken at 30 keV and the values were used for further analysis.

Shock State of Hayabusa Samples: One of the fundamental aspects of any astromaterial is its shock history, since this factor elucidates critical historical events, and also because shock metamorphism can alter primary mineralogical and petrographic features, and reset chronologies [1,2]. Failure to take shock history into proper account during characterization can result in seriously incorrect conclusions being drawn. Thus the Hayabusa Preliminary Examination Team (HASPET) made shock stage determination of the Itokawa samples a primary goal [3]. However, we faced several difficulties in this particular research. The shock state of ordinary chondrite materials is generally determined by simple optical petrographic observation of standard thin sections. The Itokawa samples available to the analysis team were mounted into plastic blocks, were polished on only one side, and were of non-standard and greatly varying thickness, all of which significantly complicated petrographic analysis but did not prevent it. We made an additional estimation of the sample shock state of Itokawa olivine by synchrotron X-ray diffraction, as well as by standard petrographic techniques and electron backscattered electron diffraction (EBSD). Given the natural variability of shock effects [1], our petrographic observations indicate that the Hayabusa olivine was shocked to shock stage S2, which is considerably lower than that suggested by our EBSD work on the same samples, which suggested shock stage S4. We have begun collecting SXRD data on larger Itokawa olivine grains to attempt to understand by the petrographic and electron

diffraction results are so different [4]. Hayabusa grain RA-QD02-0049-2 consists almost entirely of olivine, and its SXRD pattern was very sharp, indicating insignificant shock metamorphism for this particular grain, consistent with the petrographic results. We have already shown that asteroid sample shock effects can be effectively studied from even the tiny Itokawa grains, and by multiple techniques. However, EBSD and standard petrographic techniques are not equally sensitive to very fine-scale shock effects. EBSD appears to have greater potential to elucidate shock effects at the finest scale, but if EBSD data only are used to assign a shock stage these results may not be directly comparable to those obtained by standard petrographic techniques and SXRD. In order to continue this work we have begun characterization of the shock level of ordinary chondrite meteorite olivine grains by these combined techniques.

Sutter's Mill Meteorite: We have made the first mineralogical and crystallographic analyses of the Sutter's Mill carbonaceous/enstatite chondrite, which fell on April 22, 2012. This meteorite entered the Earth's atmosphere at the highest velocity recorded for any meteorite, and had a solar orbit similar to that of some comets. The IR reflectance spectrum of this meteorite is identical to that of the target asteroid of the Hayabusa 2 mission [4]. We made crystallographic analyses of the fine-grained matrix of this meteorite, and found evidence for mild thermal metamorphism, and demonstrated the abundant presence of oldhamite (CaS), which is a mineral found only in extremely reduced meteorites. Our results reveal the complex nature of the meteorite's parent body, either a C-class asteroid or a comet, which experienced aqueous alteration, thermal metamorphism, and a collision with a reduced, E-class asteroid.

References: [1] Stöffler D. et al. (1991) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3845-3867; [2] Nakamura T. et al. (2011) *Science* 333, 1113-1116; [3] Zolensky et al. (2012) *41st Lunar and Planetary Science Conference*; [4] Jenniskens P. et al., Submitted to *Science*.

リアルタイム 2D-GIXD による有機ヘテロ接合膜

のその場実時間成長観察

*岩手大学 工学部*¹、 JASRI SPring-8² 齋藤正基¹、〇渡辺剛¹、細貝拓也¹、小金澤智之²、吉本則之¹

有機太陽電池などの有機半導体デバイスは、低エネルギー・低コスト・低環境負荷な新しい電子デバイスとして期待 されている。有機デバイスの実用化には、キャリア移動度などの素子特性の向上とともに、安定性、再現性の確立が求 められている。これらの課題は有機半導体の薄膜構造と非常に密接に関係しており、特に成長初期過程の構造はその 後の膜成長を決定付けるため重要である。したがって、核形成過程を含む薄膜形成初期過程を綿密に調査することは、 有機半導体膜の特性を制御するために不可欠と考えられる。

われわれは、これまで、様々な有機半導体蒸着膜について、斜め入射X線回折(GIXD)により平均膜厚1ML以下の 超薄膜の構造評価を行ってきた[1]。近年は、BL19B2の回折系に装着可能な真空蒸着装置を開発し、PILATUSを用い た2D-GIXD測定による有機半導体薄膜の形成初期過程のその場実時間観測を行っている(図1)[2]。例えばこれまで に、オリゴチオフェンの一種であるDH-DS2TとDS2Tの層状成長または島状成長の実時間観察や、基板温度に依存し た多形転移や多形の傾いた成長、大気暴露や経時変化などの現象を見出している。最近は装置改良を進めることで、 有機太陽電池の光電変換層として重要な有機共蒸着バルクヘテロ接合膜(図2)や有機 pn ヘテロ多層膜(図3)の形成初 期過程の研究を進めている。

今回の発表では、上記に挙げた二種類の有機ヘテロ接合膜の研究結果を中心として、われわれがこれまでに SPring-8 を通して取り組んできた研究成果を紹介する。

参考文献

 (a) T. Kakudate, et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 081903. (b) N. Yoshimoto, et al., Cryst. Res. Technol., 42 (2007)1228. (c) N. Yoshimoto, et al., J. Phys.: Conf. Ser., 83 (2007) 012026.



2) T. Watanabe, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., accepted.



図 1 リアルタイム 2D-GIXD 観測 用有機半導体蒸着装置。下方向に 向けて蒸着を行うことができる。



図 2 PEN(左上)と PFP(右上)の共蒸着中に観測されたリアルタイム 2D-GIXD パターン。(a)と(b)は PEN:PFP が 2:1 の蒸着比で作製されたも ので膜厚が異なる。(c)と(d)は逆にPEN:PFP が 1:2 の蒸着比で作製された もの。どちらの条件でも、薄膜形成初期過程では、PEN または PFP の単 独相と二つの分子の固溶体である共蒸着相が同時に形成されるが、膜 厚が大きくなると二つの分子の単独相および共蒸着相が同時に析出す る。 図3 PEN および PFP の交互積層膜のその場 2D-GIXD 測定。 (a)SiO₂表面上の PEN 一層。(b) (a)膜の上に PFP を一層積層。(c) から(f)は PEN の一層および PFP の一層を交互に積層していっ たもの。(g)PEN と PFP が交互に十層ずつ積層されたもの。上 の括弧は PEN および PFP の単独膜の 2D-GIXD で観測された それぞれの面指数の回折パターンの範囲。 PFP の回折ピーク は積層数が増えることでわずかに低 Q_{xy} 方向にシフトしてい る。

超伝導元素の極限環境における構造物性

大阪大学極限量子科学研究センター

清水 克哉

本研究は、超伝導を示す元素の超高圧・極低温の極限条件下における構造を明らかにすることを目的とする。 超伝導はエネルギー、エレクトロニクスおよび通信システムにおいて、21世紀を支える科学技術として期待されてい る。また超伝導研究をはじめとした物質科学において高圧力がもたらす効果は枚挙にいとまがない。我々は「全元素の 超伝導化」を目指し、水素、炭素、酸素、金、鉄の5元素を中心とした元素の超伝導(図1)における開発研究プロジェクト (日本学術振興会(JSPS)最先端・次世代研究開発支援プロジェクト)が採択され、平成22年度から4年間の計画を開 始している。本利用課題はこのプロジェクトの根幹を担う「元素の超高圧・極低温の極限条件下における構造」を明らか にするものである。

現在、カルシウムが約200 GPaの超高圧下において約30 Kの超伝導転移を示し、これが元素の中で最も高い。カルシウムを例に挙げると、超伝導が発現し大きく転移温度が変化する高圧相(Ca-III)は室温の構造解析からは単純立方格子であるとされる。しかし単純立方格子は高圧下では安定ではないはずで、理論的にも構造の安定性さらには超伝導発現の根拠がみいだせなかった。そこで超伝導が発現する低温での構造解析を行うことではじめて超伝導を示す結 晶構造が発見され、さらには理論計算との解釈の一致をみることができるようになってきた。このように超伝導の発現 や転移温度の上昇が特に圧力誘起構造相転移と密接に関係していることは、低温度でのその場構造解析と物性測定が 不可欠であり、かつ強力な研究手法であることを示した。これらは SPring-8 において実施してきたこれまでの精密な構 造解析の成果であり、特にその超伝導を生み出している結晶構造を実験的にも理論的にも解明しようとする大きな研究 領域を生んでいる。以下にこれまでに得られた研究成果を列挙し、当日はそれぞれの成果の詳細を発表する。

- ・ カルシウムの超高圧構造解析を行い、ホスト ゲスト構造を持つ VII 相への構造相転移を発見した。VII 相の 216 GPa において超伝導転移温度が 29 K に達した。これにより、単体元素における最高転移温度を更新した¹⁾。
- SPring-8 において利用できる、放射光X線下極低温下物性測定装置を導入した。これにより数十ミリケルビンまでの冷却実験と放射光実験を同時に行うことができる。これは世界に例のない測定環境である。
- ・ 単結晶ダイヤモンドを凌駕する高い硬度をもつとされる、ナノ多結晶ダイヤモンド(NPD)が超高圧発生用ダイヤモンドアンビルセルのアンビル素材として有望視されている。加圧面の直径が 0.3 mm を超える NPD アンビルを用いて、従来のアンビルと比較して約2倍の圧力発生に成功した²⁾。

参考文献

- M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, and Y. Ohishi "Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa" Physical Review, B 83, 220512(R), 2011.
- Y. Nakamoto, M. Sakata, H. Sumiya, K. Shimizu, T. Irifune, T. Matsuoka and Y. Ohishi, "High-pressure generation using nano-polycrystalline diamonds as anvil material", Rev. Sci. Inst. 82, 066104, 2011.



図1 元素の超伝導を5つの元素を中心に研究

ユビキチンを閉じ込めた球状錯体の自己組織化

¹ 東大院工、² 分子研、岡崎統合バイオ、³ 名市大院薬、⁴ 名城大薬、⁵ 理研、⁶ JASR、⁷ 阪大院工・U-Medico、⁸ CREST 佐藤宗太¹、藤田大士¹、鈴木康介¹、矢木真穂²、佐藤匡史³、栗本英治⁴、山口芳樹⁵、水野伸宏⁶、熊坂 崇⁶、高田 昌樹⁶、野田勝紀⁷、内山 進⁷、加藤晃一²³⁸、藤田 誠¹⁸

自然界においては、ウイルスの殻構造に見られるように、自己組織化という構造構築手法を用いて、巨大かつ精緻な構造が生み出されている。球状ウイルス殻においては、幾何学的な構造制約により、60*T*(*T*=1,3,4,7,13,16)個だけのサブユニット蛋白質が殻構造を形成する。

我々の研究グループでは、自己組織化を使い、巨大な中空錯体を人工的に合成する手法を開発してきている。すなわち、2 つのピリジン環を有する折れ曲がった有機分子(配位子, L)と、平面四配位の様式をとる Pd(II)または Pt(II) イオン(M)とを溶媒中で混合すると、中空の M_{L2},組成の錯体が合成できることを見いだしてきた。この反応においては、全ての配位サイトが結合形成し、熱力学的に最安定な構造として、球状の錯体が定量的に得られる。配位結合の角度や本数は厳密に規定されるため、錯体構造は幾何学的に限定され、M_{L2}, (*n* = 6, 12, 24, 30, and 60)組成の錯体だけが得られる。

本研究では、自己組織化錯体の特徴である、明確な構造を持つ中空構造体の内部にタンパク質を閉じ込めることをめ ざし、その三次元構造を単結晶X線回折実験を行うことで明らかにすることを目的とした。設計と合成が容易な人工の中 構造体にタンパク質を自在に閉じ込められるようになれば、タンパク質の構造の安定化や物性のコントロール、あるい は新たな構造解析法の開発につながると期待できる。我々は、76 個のアミノ酸残基から構成されるユビキチンを標的タ ンパク質として選び、ユビキチンを共有結合を介して配位子に直接導入した(配位子 2)。ユビキチンを置換した配位子 2 と無置換の配位子 1、および Pd⁴イオンとを共に混合することでユビキチン包接錯体を合成した(図 1a)。一分子のユビ キチンが内部に包接された錯体3が生成したことは、'H DOSY NMR によって拡散係数が著しく小さいことから確認でき た。また、溶液中で、ユビキチンが包接されたことにより、錯体分子の分子量が増加したことを超遠心解析によって明ら かにした。困難ではあったが、条件検討の結果、錯体3の単結晶を作製することに成功し(図 1b)、放射光 X 線を用いた 単結晶 X 線回折実験により回折像を得ることができた。最終的に、MEM 法を併用することで電子密度を精密化すること に成功し、内包されたユビキチンの存在を可視化することに成功した。これらの立体構造決定は、高性能な放射光ビー ムラインと精緻な解析なしには得られず、まさしく長期利用課題によってはじめて達成可能となった研究成果であると自 負している。



Figure 1. (a) Schematic representation of the encapsulation of ubiquitin. (b) X-ray quality single crystals

Structural and functional understanding of secondary active transporters Yan Nieng(Tsinghua University)

Development of Spin–HAXPES technique for the Exploration of the electronic structure of buried layers and interfaces

Claudia Felser¹, Gerd Schoenhense², Gerhard H. Fecher¹, Masafumi Yamamoto³, Hiroaki Sukegawa⁴, Xeniya Kozina⁵, Ejji Ikenaga⁵, Keisuke Kobayashi⁶

> ¹ Max–Planck–Institute for Chemical Physics of Solids, 01187 Dresden, Germany ² Institute of Physics, Johannes Gutenberg University Mainz, 55099 Mainz, Germany

³ Division of Electronics for Informatics, Hokkaido University, Sapporo, Japan
 ⁴ National Institute for Material Science, Tsukuba 305–0047, Japan
 ⁵ Spring–8 JASRI, Hyogo, 679–5198, Japan

⁶ Kansai Photon Science Institute, Japan Atomic Energy Agency, Hyogo 679–5148, Japan

From the discovery of GMR effect spintronics emerged as an innovative field of magnetic electronics. Employing quantum properties of an electron such as spin, spintronics deals with nanoscale devices, the principal constituent part of which is a complex multilayer structure, in particular, magnetic tunnel junction (MTJ). As the efficiency of such devises is defined by the magnetoelectronic properties of ferromagnetic materials used as electrodes in such structures, exploration of the electronic structure along with the magnetic properties of buried layers is of a great importance from the viewpoint of elaboration and selection of new materials for the wide range of spintronics applications.

HArd X-ray Photoelectron Emission Spectroscopy (HAXPES) was proven to be a bulk sensitive probe of the electronic band structure [1, 2] and provides the possibility to study the electronic structure of deeply buried layers in non-destructive way. The direct measurement of photoelectron spin is highly desirable for elucidation of transfer processes in magnetoresistive multilayer systems. Thus the implementation of spin-resolving techniques into HAXPES facilitates complete studies of electronic band structure of deeply buried layers resolving electron energy, momentum and spin degrees of freedom with rather high bulk sensitivity.

Here we report on the first spin-resolved HAXPES (spin-HAXPES) experiment implemented at BL47XU beamline (SPring-8) via a combination of Scienta R-4000-10keV hemispherical analyzer with a new spin detector based on Spin-Polarized Low Energy (104.5 eV) Electron Diffraction (SPLEED) at W(100) surface that has been successfully performed on a buried $Co_2FeAl_{0.5}Si_{0.5}$ magnetic layer. The measurements proved that a spin polarization of about 50% is retained during the transmission of the photoelectrons emitted from the Fe $2p_{32}$ state through a 3-nm-thick oxide capping layer. The obtained spin resolved spectra agree well with the magnetic circular and linear dichroism. Recently the magnetic circular dichroism in hard x-ray range has been shown to be an efficient tool for bulk probing of magnetic phenomena [3]. The information from spin polarization and magnetic dichroism are different and their combination 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, issues being inaccessible by the classical low energy approach.

^[1] G H. Fecher, B. Balke, A. Gloskowskii, S. Ouardi, C. Felser, T. Ishikawa, M- Yamamoto, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, S. Ueda, K. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 193513.

^[2] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 1005.

^[3] X. Kozina, G H. Fecher, G Stryganyuk, S. Ouardi, B. Balke, C. Felser, G Schoenhense, E. Ikenaga, T. Sugiyama, N. Kawamura, M. Suzuki, T. Taira, T. Uemura, M. Yamamoto, H. Sukegawa, W. Wang, K. Inomata, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 054449.