

## SPring-8シンポジウム2013 ポスター発表 目次

番号	タイトル	発表者・団体	ページ
<b>【SPRUC研究会】</b>			
P-01	マイクロ・ナノモグラフィーの利用	X線マイクロ・ナノモグラフィー研究会	1
P-02	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会のアクティビティ	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会	2
P-03	X線トポグラフィ研究会の活動と研究紹介	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-05	原子分解能ホログラフィーの機能材料の評価	原子分解能ホログラフィー研究会	5
P-06	X線スペクトロスコープ研究会の活動と最近の研究成果	X線スペクトロスコープ利用研究会	6
P-07	SPring-8で拓く表面界面構造科学	表面界面・薄膜ナノ構造研究会	7
P-08	結晶化学における極微小単結晶構造解析	結晶化学研究会	8
P-09	ソフト界面科学研究最前線V	ソフト界面科学研究会	9
P-10	SPring-8における小角散乱研究	小角散乱研究会	10
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	11
P-12	高分子薄膜・表面研究における放射光利用	高分子薄膜・表面研究会	12
P-13	産業界における残留応力評価とSPring-8の有効利用	残留応力と強度評価研究会	13
P-14	キラル磁性・マルチフェロイクス研究会の活動	キラル磁性・マルチフェロイクス研究会	14
P-15	SPring-8の偏光特性を利用した磁気特性解明	機能磁性材料分光研究会	15
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	16
P-17	構造物性研究会の活動内容	構造物性研究会	17
P-18	光電子分光による固体物性研究の最近の展開	固体分光研究会	18
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	19
P-20	高圧物質科学研究の現状	高圧物質科学研究会	20
P-21	核共鳴散乱研究会 —核共鳴散乱法を用いた研究成果—	核共鳴散乱研究会	21
P-22	バルク分析法を用いた化学状態分析 エネルギー・環境技術をフォローする非破壊状態分析技術	物質における高エネルギーX線分光研究会	22
P-23	量子ビームと計算物性科学	理論研究会	23
P-24	人材育成研究会の活動	放射光人材育成研究会	24

P-25	軟X線光化学研究会の活動	軟X線光化学研究会	25
P-26	高エネルギー放射光蛍光X線分析の文化財への応用	文化財研究会	26
P-27	地球深部研究に向けた高压物性測定の進展	地球惑星科学研究会	27
P-28	放射光構造生物学研究会の活動	放射光構造生物学研究会	28
P-29	機能性材料ナノスケール原子相関研究会の活動	機能性材料ナノスケール原子相関研究会	29
P-30	SPring-8における赤外放射光の利用	放射光赤外研究会	30

#### 【施設・共用ビームライン】

P-31	加速器の運転状況と光源性能の改善	JASRI加速器部門	31
P-32	SPring-8実験データリポジトリの運用	JASRI制御・情報部門	32
P-33	光源・光学系の現状	JASRI光源・光学系部門	-
P-34	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	33
P-35	Inelastic X-ray Scattering: From Fundamental Research to Innovation in Science and Technology	JASRI利用研究促進部門 構造物性IIグループ	34
P-36	バイオ・ソフトマテリアルグループの現状	JASRI利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ	35
P-37	分光物性Iグループの活動、2012-2013	JASRI利用研究促進部門 分光物性Iグループ	36
P-38	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	37
P-39	応用分光物性グループの活動報告	JASRI利用研究促進部門 応用分光物性グループ	38
P-40	構造生物ビームライン:2012-2013	JASRI利用研究促進部門 構造生物グループ	39
P-41	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	40
P-42①	微細単繊維片の放射光分析	JASRI利用研究促進部門 ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ	41
P-42②	BL05SSにおけるフォレンジックサイエンス用蛍光X線測定装置の開発	JASRI利用研究促進部門 ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ	42
P-43	産業利用I、II、IIIビームラインの機器整備状況	JASRI産業利用推進室	43
P-44①	SPring-8 User Information Webサイト 2013 「進化」し続けるユーザーポータル	JASRI利用業務部	44
P-44②	SPring-8における利用者選定	JASRI利用業務部	45

#### 【理研・専用ビームライン】

P-45	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)	46
P-46①	逆コンプトン散乱 $\gamma$ 線を用いたハドロン構造の解明	大阪大学核物理研究センター (BL33LEP)	47
P-46②	稼働した新レーザー電子光ビームライン (LEPS2)	大阪大学核物理研究センター (BL31LEP)	48

P-47	豊田ビームラインBL33XUの現状	豊田中央研究所(BL33XU)	49
P-48	FSBLにおけるソフトマター材料構造評価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)	50
P-49	福島環境回復を目指して 廃棄物減容化のためのCs脱離機構解明と脱離法の開発	日本原子力研究開発機構 (BL11XU・14B1・22XU・23SU)	51
P-50	兵庫県ビームラインにおける産業利用の現状	兵庫県(BL08B2・24XU)	52
P-51	サンビームBL16XUとBL16B2の現状	産業用専用ビームライン建設利用 共同体(BL16XU・16B2)	53
P-52	RISING ビームライン BL28XU について	京都大学(BL28XU)	54
P-53	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)	55
P-54	東京大学物質科学アウトステーションビームライン (SPring-8 BL07LSU)の活動報告	東京大学(BL07LSU)	56
P-55①	先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン BL36XUの現状	電気通信大学(BL36XU)	57
P-55②	Performance and Characterization of a Pt-Sn/C Cathode Catalyst with a SnO <sub>2</sub> -decorated Pt <sub>3</sub> Sn Nanostructure in a Polymer Electrolyte Fuel Cell	電気通信大学(BL36XU)	58
P-55③	In-situ XAFSによる固体高分子形燃料電池カソード 触媒Pt/C, Pd(core)-Pt(shell)/C, Au(core)- Pt(shell)/Cの解析	電気通信大学(BL36XU)	59
P-56	台湾ビームラインBL12	NSRRC(BL12B2・12XU)	60
P-57①	理研・構造生物学ビームライン	理化学研究所(BL26B1/B2・32XU・ 45XU)	61
P-57②	理研・物理科学系ビームライン	理化学研究所(BL17SU・19LXU・ 29XU・44B2)	62
P-57③	Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering Now Commissioning	理化学研究所(BL43LXU)	63
P-57④	大型放射光施設SPring-8の現状と展望	理化学研究所	64

#### 【パワーユーザー】

P-58	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	入船 徹男(愛媛大学)	65
P-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	瀬戸 誠(京都大学)	66
P-60	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)	67
P-61	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)	68
P-62	超高压・超高温下における鉄-軽元素合金の結晶構造	廣瀬 敬(東京工業大学)	69
P-63	赤外ビームラインBL43IRにおける高压赤外分光および赤外近接場分光	岡村 英一(神戸大学)	70
P-64	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)	71

#### 【長期利用課題】

P-65	次世代MIST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)	72
P-66	単結晶X線構造解析によるナノカーボン物質の高精度構造解析	北浦 良(名古屋大学)	73

P-67	次世代光ス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	山田 昇(京都大学)	74
P-68	Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy of Nitrogenase and Hydrogenase - New Progress	Stephen Cramer (University of California Davis)	75
P-69	X線マイクロ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	リアルタイム二次元X線回折法によるペンタセン、フッ素化ペンタセンmix相の形成過程の観察と結晶構造評価	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	多成分からなる自己組織化錯体の放射光X線を用いた単結晶構造決定	藤田 誠(東京大学)	81
P-74	Structural insights into a bacterial homologue of glucose transporters GLUT1-4	Nieng Yan (Tsinghua University)	82
P-75①	Distinct Metallic Phase in Electrolyte Gated VO <sub>2</sub> Revealed by In-operandi Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy	Claudia Felser ( Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids)	83
P-75②	Experimental investigation of the electronic structure of Heusler Topological Insulators Explored by Linear Dichroism in Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)	Claudia Felser ( Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids)	84
P-75③	Magnetic and linear dichroism in angular resolved hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) from buried magnetic layers	Claudia Felser ( Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids)	85
P-76	Magnetic Compton scattering in high magnetic fields on BL08W:Long term project	Jonathan Duffy (University of Warwick)	86
P-77	X線分光法による臨界価数揺らぎによる新しい量子臨界現象の実験的検証	渡辺 真仁(九州工業大学)	87
P-78	Ventilation/Perfusion Mismatch Resulting from Partial Lung Aeration at Birth	Stuart Hooper (The Ritchie Centre, MIMR)	88
P-79	イオンポンプ蛋白質の構造的理解	豊島 近(東京大学)	89
P-80	外場によって誘起される原子・分子ダイナミクスのマルチモード時分割構造計測	青柳 忍(名古屋市立大学)	90

## マイクロ・ナノモグラフィーの利用

X線マイクロ・ナノモグラフィー研究会

土山 明

当研究会の活動目的は医学・歯学、地球・宇宙物理、材料科学、産業技術など多岐にわたる分野に点在する X 線マイクロ・ナノモグラフィーユーザーが連携し、先端撮像技法や 3D/4D 画像解析に象徴される各種高度基礎・応用技術を共有することである。また、研究会のメンバーが在籍する各分野において、潜在的な良質ユーザーの掘り起こしなども含め、SPring-8 のマイクロ・ナノモグラフィーの学術・産業利用の効果を最大限に高めるための活動を行う。

さらに、実験技法の構築、実験施設・装置の改良や開発などの必要性を議論し、施設側とも有機的に連携しながら、SPring-8 の 3D/4D イメージング利用研究のアクティビティーおよび質的向上を目指す。

- (1) 成果報告による情報交換、異分野間およびユーザー／施設間の相互理解等の促進。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。
- (2) 試料準備などのノウハウ、各種応用技術や画像処理・解析技術などの情報交換、相互提供、共同開発推進。周辺分野の研究者や他施設のパワーユーザーからの情報収集。
- (3) ユーザーの要望・ニーズの取りまとめ。施設側の光学系開発等への密接で建設的な協力。
- (4) 新規産業利用などのサポート活動として、各種啓蒙活動などの安定した関与。
- (5) 相補的な放射光・中性子関連技法の援用のための勉強会・見学会、情報収集など。

以上により、SPring-8 でのマイクロ・ナノ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、新規実験技法の研究など、SPring-8 における 3-D 可視化技術の発展にもユーザーサイドからも積極的に貢献する。

下記に研究会メンバーによる、研究成果の代表例を示す。

### ・生命科学

水谷 隆太(東海大・工・生命科学): X線マイクロモグラフィー法によるヒト脳神経回路の解析

R. Mizutani & Y. Suzuki, Micron 43, 104 (2012).

### ・宇宙・地球科学

土山 明(京大・理・地球惑星): はやぶさサンプルの初期分析

A. Tsuchiyama et al., Science 333, 1125 (2011)

### ・材料科学

戸田 裕之(豊橋技術科学大学・機械工学): 4D 可視化技法を用いた結晶粒界の追跡

H. Toda et al., Acta Materialia, 61, 14, 5535–5548 (2013)

### ・産業利用

井上 敬文(カネボウ化粧品・価値創成研究所): 走査型X線微分位相顕微鏡/GT を用いたヒト毛髪の観察

T. Inoue et al., J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn., 46, 100, (2012)

### ・装置開発

星野 真人(JASRI/SPring-8): 結像光学系を利用したラミノグラフィー装置の開発

M. Hoshino et al., Review of Scientific Instr., 82, 7, 073706 (2012)

## マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会のアクティビティ

マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会

<sup>1</sup>東海大・工学部、<sup>2</sup>東北大・多元研

<sup>1</sup>伊藤 敦、<sup>2</sup>百生 敦

### 1. 活動目的：

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

### 2. 研究分野と成果：

メンバーは、用いるイメージング手法、研究対象によって非常に幅広い分野にわたっている。ここでは、イメージング手法によって以下のように分類し、それぞれの成果をサーベイしたい。加えて、放射線治療分野も本研究会のスコープであるので、その研究についても紹介する。

- 1) 吸収CT：厚い試料の微細構造を市販のマイクロCTでは到達できない高分解能で3次元観察する手法は、様々な生体試料に適用されている。脳組織の神経回路網の3次元構造解析はその特徴を最も生かした対象の一つである。ゴルジ染色など適切な染色法を用いてヒト大脳皮質でのイメージングが試みられ、得られた構造をトレースすることによって、神経ネットワーク構造を明らかにした。同様の手法を用いて、ハエ幼虫神経節での解析、小腸の絨毛の3次元構造解析も行われた。その他、植物種子の発芽過程において、酸素供給に関わる細胞間隙の形成を3Dで検出することに成功した。
- 2) 位相CT：生体は軽元素から構成される軟組織のため、その微小な構造変化は、吸収より位相に敏感に反映する。走査型X線微分位相顕微鏡CTを用いて、毛髪とまつ毛の微細構造の違いを検出することができた。すなわち、毛の実質部分であるコルテックスにおいて、まつ毛における顕著な空隙の存在が確認された。タルボ干渉計による位相イメージングにおいては、石灰化像と吸収のデフォーカスコントラストによって得られる骨小腔-骨細管ネットワーク像を比較することによって、サブミクロン分解能で両者の関係を明らかにすることができた。さらに、格子1枚での位相イメージング技術を用いて、気管包嚢繊維症における気管表面液層の厚さを検出することも可能となった。
- 3) 高速ライブイメージング：生体試料観察において、リアルタイムに生きたままの状態変化を撮影するライブイメージングは重要な目標の一つである。40コマ/秒の高速撮影によって、魚類の摂食行動中の口腔内構造変化を捉えることができた。さらに、咽頭歯の動きについては、低倍率CTによって3次元観察への拡張も試みられた。これらの研究によって、餌の選別、餌の口腔内移動などの摂食行動パターンが明らかになることが期待される。
- 4) 高分解能蛍光X線イメージング：本手法は、金属元素の組織、細胞への集積の高分解能（サブミクロン）イメージングを目的とする。先天性銅代謝異常症であるウィルソン病の診断法の確立のため、微細針によるバイオプシーによって採取された組織において、本手法により銅蓄積を十分の高感度で検出できることが判明した。
- 5) 軟X線イメージング：軟X線領域の炭素および酸素吸収端で、水を含んだ細胞の化学イメージングに成功した。
- 6) 放射線治療への応用を目指した金ナノパーティクルの利用：金ナノパーティクルによる放射線増感作用の最適化を行うために、増感作用が最大となるX線エネルギーを検討した結果、金のK吸収端（80keV）ではなく、40keVが最適エネルギーであることがわかった。

## X線トポグラフィ研究会の活動と研究紹介

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・関連工学を探究することである。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三次元可視化技術の開発を行っている。また、その適用範囲を従来観察評価が困難であった有機結晶、極厚や極薄結晶( $t > 10\text{nm}$ 、 $100\text{nm} < t$ )、大面積ウェーハ( $\sim 300\text{mm}\phi$ )、多結晶材料などにも広げている。

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」[3]にも協力し、その普及に貢献している。

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、トポトモグラフィではX線トポグラフィ像である。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る走査型のイメージングも行われている[4]。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。ひとつのラウエスポットに着目しそのエネルギー分布を測定することにより格子歪みを可視化することもできる(図1)。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。

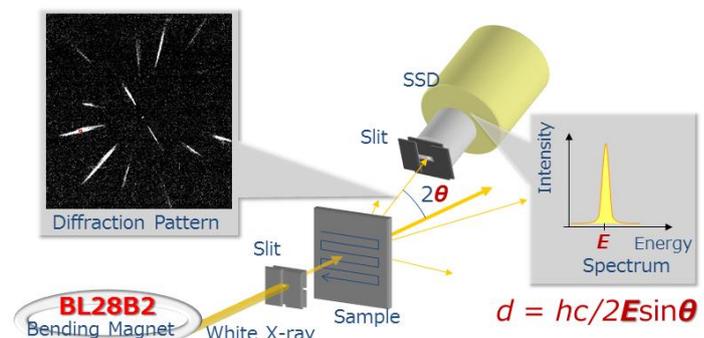


図1 白色マイクロビームを用いた歪み分布測定

[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] 「特集 X線トポグラフィの進展」、日本結晶学会誌、54, 1-58 (2012).

[4] K.Kajiwara *et al.*, ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 1, pp. 165-169.

## 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)、小飼真人(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、豊穡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で様々な議論を進めてきた。

- ・ **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。
- ・ **BL07LSU** においては、回転楕円面メッシュ二次元表示型光電子分光装置(DELMA)の開発を行っている。この分析器は、光電子顕微鏡(PEEM)の機能を持つだけでなく、高エネルギー分解能で二次元光電子放出角度分布を 1keV 程度でも測定できる機能が付加されている。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ふのに対して、DELMA ではエネルギーに依存しないで $\pm 50^\circ$  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高エネルギー分解能での電子状態の研究が可能となった。現在はこれを活用し、多結晶 Si の各微小結晶からの光電子回折マッピングや数十ミクロンの微小単層グラフェンからの光電子回折などの利用研究に成功している。
- ・ **BL43IR** では、赤外放射光の高輝度性を活かした顕微分光を行っている。通常市販の赤外顕微分光装置は、熱輻射光源であるグローバルランプを搭載し、近・中赤外をカバーする。赤外放射光は、近赤外から遠赤外までの広い波数領域に渡って高輝度であり、BL43IR も、近赤外から遠赤外まで(10000~100  $\text{cm}^{-1}$ 、波長 1~100  $\mu\text{m}$ )カバーする。また、赤外放射光は偏光特性を持っており、これらの帯域で利用可能である。BL43IR では3つの顕微分光ステーションが稼働している。高空間分解能顕微鏡は 36 倍の高倍率集光鏡を搭載しており、回折限界に近い空間分解能( $\sim 5\mu\text{m}$ 、波長に依存)で実験を行うことができる。長作動距離顕微鏡では、DAC などのアタッチメントを使用することができ、磁気光学顕微鏡では、磁場下での顕微分光測定が可能である。また、赤外近接場分光装置の開発も行っており、波長 8~11  $\mu\text{m}$  のスペクトル領域で約 200 nm の空間分解能を達成している。

また、今年度も、東北大学に於て、日本表面科学会放射光表面科学研究部会と合同でシンポジウムを開催する予定である。

## 原子分解能ホログラフィーの機能材料の評価

東北大学金属材料研究所, SPing-8/JASRI

林 好一、松下智裕

2008年に発足した原子分解能ホログラフィー研究会<sup>1)</sup>は、蛍光X線ホログラフィーと光電子ホログラフィーのグループの連合体として組織された。これら二つの手法は、それぞれ、光波(X線)または電子波を用いるという違いがあるが、半径数 nm にわたり、特定元素周辺の三次元原子像を鮮明に再生できるという特徴を有し、このため、従来手法では困難だった「中距離三次元局所構造」を定量的に評価できる。また、三次元原子像の再生に関しては、両ホログラフィー技術に適用できるアルゴリズムを開発しており、多くの測定されたホログラムデータに対して成果を上げている。我々は、この原子分解能ホログラフィーを未知材料にも適用しても、信頼のある定量的な構造情報を取得できるように、装置開発やデータ解析の側面から高度化を行っている。特に、最近、添加元素の周辺に形成するナノ構造体の発見や局所的な格子歪みの定量<sup>2)</sup>に有効であることが分かってきている。

蛍光X線ホログラフィー及び光電子ホログラフィーは、それぞれバルク及び表面分析が得意という違いがあり、それぞれの特徴を生かした応用研究がこれまでも行われてきた。蛍光X線ホログラフィーに関しては、希薄磁性半導体やリラクサーなどを対象に、また、光電子ホログラフィーに関しては、グラフェン<sup>3)</sup>、化合物半導体薄膜<sup>4)</sup>、ヘテロ界面、脱硫触媒、新規磁性二重ペロブスカイト物質等を対象に測定が進んだ。これらの成果は、近いうちに、論文誌上で発表されることになるであろう。また、図1に示すが、ナノビームを用い、小さなグレインからホログラムを個別に計測する計画にも着手しはじめている。このような実験が実現すれば、例えばLiイオン電池の正極材料におけるカチオンミキシングのメカニズム解明に役に立つであろう。

我々は、このような学術的な活動に加えて、学会でのシンポジウムや国際ワークショップ<sup>5)</sup>などの企画も精力的に行ってきた。特に昨年は、東京大学物性研究所の助成を得て、国際ワークショップ“3D-AINAS 2012” (3D atomic imaging of nano active site in materials science)を開催した。ドーパント周辺などの活性サイトが、材料の機能発現に大きく関与していることはよく知られている事実であるが、その正確な描像が得られているとは言い難い。本ワークショップからは、原子分解能ホログラフィーが、その解決において重要な役割を果たす可能性が示された。また、ワークショップには70名を超す参加者が集まり、我々のコミュニティーへの期待の高さが伺えた。今後も、ユーザーの拡大や手法発展のためにも、同様の研究会を継続的に進めていく予定である。

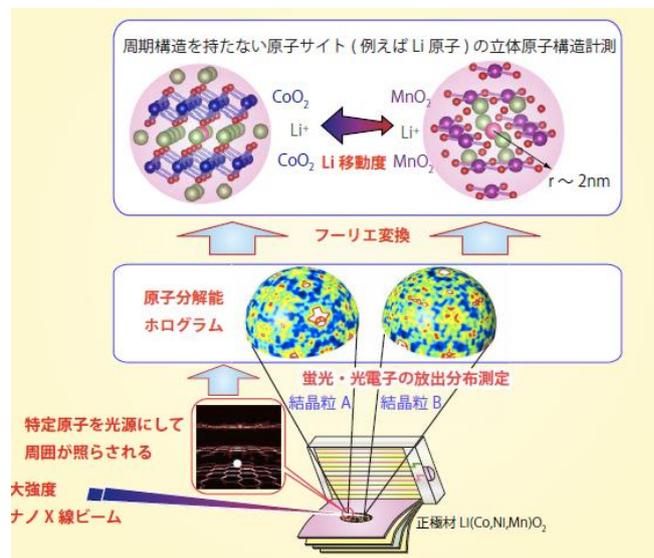


図1. ナノビームを用いた個別グレインのホログラム測定。リチウムイオン電池の正極を測定例にした場合。

## 参考文献

- 1) <https://sites.google.com/site/atomicholography/>
- 2) S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, Phys. Rev. B 87, 094104 (2013).
- 3) S. Roth, F. Matsui, T. Greber, and J. Osterwalder, Nano Lett. 13, 2668 (2013).
- 4) A. L. Yang, Y. Yamashita, M. Kobata, T. Matsushita, H. Yoshikawa, I. Píš, M. Imura, T. Yamaguchi, O. Sakata, Y. Nanishi, and K. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 102, 031914 (2013).
- 5) <https://sites.google.com/site/3daiworkshop/>

P-06

## X線スペクトロスコピー研究会の活動と最近の研究成果

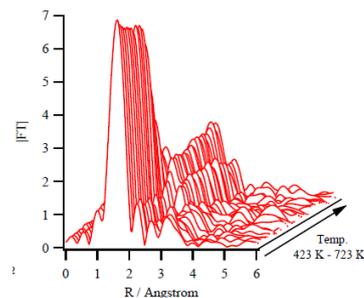
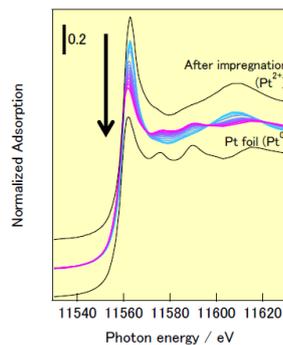
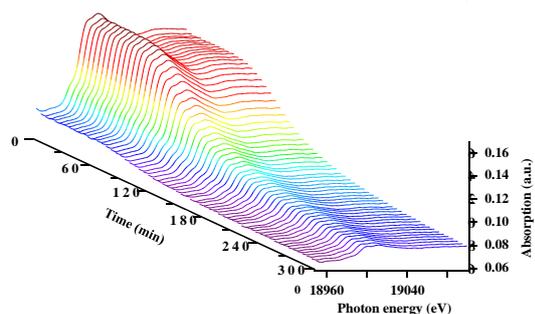
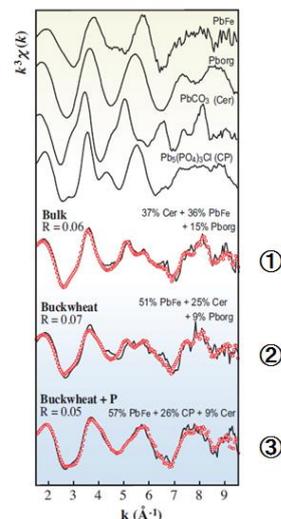
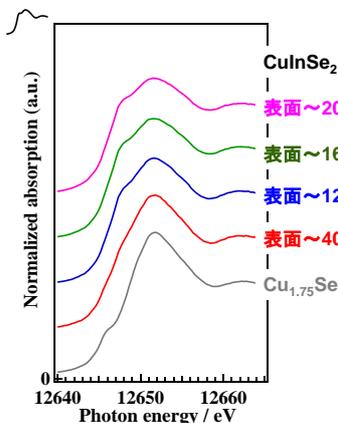
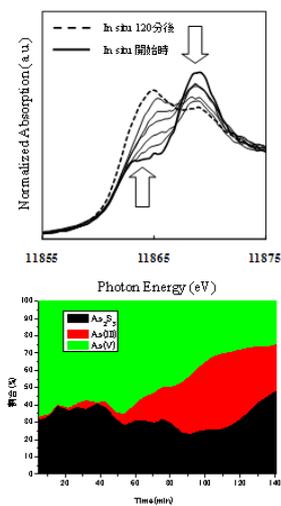
X線スペクトロスコピー利用研究会

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線吸収微細構造法(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、SPring-8利用者懇談会第一期研究会から継続している研究会である<sup>1)</sup>。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。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。

2. 成果例: 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(電通大)、下水汚泥の熱乾燥における重金属形態変化の動的観察(京都大)、汚染土壌の鉛の化学状態(東京農工大)、環境調和型コアシェル銀ナノ粒子触媒の生成過程(大阪大)、アルカリニオブ酸系非鉛圧電材料の低温合成機構の解明(東京大)、太陽電池材料の欠陥構造の解明(東京大)、白金ナノ粒子生成過程に関する研究(首都大、京都大)、ニッケル錯体触媒の反応場での化学種解析(名古屋大)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).

## SPring-8 で拓く表面界面構造科学

表面界面・薄膜ナノ構造研究会

<sup>1</sup>高輝度光科学研究センター、<sup>2</sup>京都大理学部

田尻寛男<sup>1</sup>、有賀哲也<sup>2</sup>

本ポスターでは、表面界面・薄膜ナノ構造研究会の活動内容、研究会としての今後5年程度の SPring-8 利用計画、次期光源への期待について発表する。

### 1. 研究会の活動内容と SPring-8 の利用ビームライン

表面界面・薄膜ナノ構造研究会では、固体表面界面や、そこに生成する低次元物質の構造や物性を研究対象としている。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。

放射光X線回折・散乱手法をもちいて、新しい表面現象の発見や表面界面機能を解明していくとともに、従来の構造解析手法の高度化や、得られる構造情報の質的革新をもたらす新しい計測法の実現に取り組むことで、表面界面構造物性分野を牽引していくことを目標としている。主たる利用ビームラインはBL13XU(表面界面構造解析ビームライン)である。

### 2. 今後5年程度の担当分野における SPring-8 利用計画

高輝度放射光による表面界面原子の可視化手法(モデルフリーな構造解析手法)を、表面構造解析の切り札として実用化し、標準ツールとして整備する。それらを駆使して、解析が困難であった表面科学の話題物質・未知構造物質(スピントロニクスでいえば、ラッシュバ効果表面、トポロジカル絶縁体表面)の構造研究に活用し、いわゆる表面構造の放射光解析の拠点として SPring-8 を利用する。

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小さいため、光源強度(高フラックス)が求められてきたし、今後5年も、その方向での環境整備を進めていく。すなわち、表面回折に適した光学系の再考をおこない、現状光源での計測基盤の底上げを常に追求していく。

その過程で、フラックス不足のために表面回折物理分野であまり活用されてこなかった、偏光、コヒーレンス、短パルス性(ナノ・ピコ秒)等の光の特性を活かした次世代計測手法の開発を推進し、次期光源の活用に繋がる先駆的成果を挙げていくことを目指す。

### 3. 担当分野における次期光源への期待

物質表面のわずか数原子層の構造と、その物性との関連を議論する表面構造物性研究は、現状光源の性能で満足しうるものではなく、さらなる高フラックス化が見込める次世代光源によって、大きな発展が期待できる分野である。

次期計画のアンジュレータ光では、現状に比べ3桁の輝度向上が見込まれている。これにより、表面回折の究極的な測定対象である表面原子一層からの回折散乱計測において、コヒーレントビーム、ナノ集光ビーム、ナノ秒ビームが有効に活用できることが期待される。すなわち、これまで不可能であったコヒーレントX線回折による表面ゆらぎダイナミクスの観察や、表面界面の希薄系の時間分解X線散乱計測、表面磁性の構造研究などが実現できると期待される。

当シンポジウムのサテライト研究会では、次期光源をどのように利用するか、表面構造科学の目指す方向について、忌憚ない議論を行い、意見を集約する予定である。

## 結晶化学における極微小単結晶構造解析

結晶化学研究会

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

【はじめに】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。SPRUC 結晶化学研究会は、エネルギー・環境分野に属している。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。

【研究会の目的】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 の装置なら先端的な実験で最高のデータが出せる」ことを研究会活動の目標として掲げ、施設側と協力し、装置の高性能化、オンサイトサポートの充実に向けて活動してきた。

【活動成果】2010 年度から開始したビームライン担当者のプロジェクトによる、極微小結晶の単結晶X線構造解析手法の開発へ研究会として協力し、試料提供と、解析結果の評価をおこなってきた。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)、ならび、ミラーおよび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、 $10\ \mu\text{m}$  以下～サブ  $\mu\text{m}$  のサイズの「粉末一粒」を「極微小単結晶」として、精度よくX線回折実験ができる環境がほぼ整った。最近の実験成果としては、フォルミネッセンスを示す金属錯体微結晶、積層フタロシアニン単分子磁石 (図 1-a, b)<sup>1)</sup>、抗インフルエンザ医薬化合物 (図 1-c)<sup>2)</sup>、薬理活性天然物 (図 1-d)<sup>3)</sup>、などの微小単結晶の構造決定、精密化に成功している。

【今後の計画と次期光源への期待】次期計画の光源でさらに高輝度で高フラックスの高精細ビームが利用可能となれば、薄膜材料、ナノスケール材料のなど複合化かつ微小化する機能性材料を極微小領域のピンポイント計測によりそのまま単結晶として構造解析が可能となるであろう。さらに高コヒーレンスビームを用いた、新しいX線回折計測法の開発も期待される。

参考文献:

- 1) K. Katoh, Y. Horii, N. Yasuda, W. Wernsdorfer, K. Toriumi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13582–13600.
- 2) P. Naumov, N. Yasuda, W. M. Rabeh, J. Bernstein, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1948–1950.
- 3) J. Wu, S. Tokuyama, K. Nagai, N. Yasuda, K. Noguchi, T. Matsumoto, H. Hirai, H., *Kawagishi, Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10820–10822.

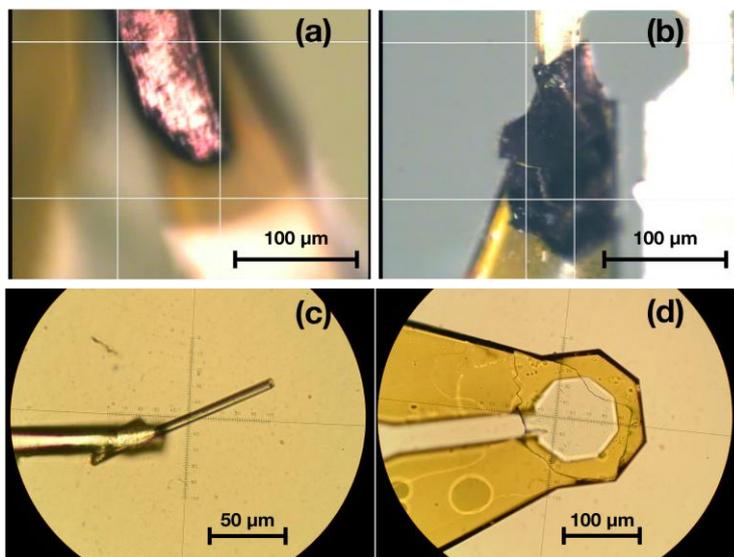


図1. 測定単結晶試料 (いずれも厚みが5–10 μmの薄片)

## ソフト界面科学研究最前線 V

ソフト界面科学研究会

西 直哉、瀧上隆智、飯村兼一

ソフト界面科学研究会は、気/液界面や液/液界面などのソフト界面、あるいは種々の界面に形成されるソフトな有機分子膜等を研究対象とする SPring-8 ユーザー間の情報交換や討論、共同研究などを通じて、界面構造をあるがままの時空間で評価するための高輝度放射光を利用した計測技術を構築するとともに、ソフト界面科学が関与する先端的な学術領域を創出してゆくことを目的としている。ソフト界面科学は、化粧品、食品、製薬をはじめとした様々な産業分野、および生体现象や分子エレクトロニクスなど広範囲にわたる学術分野における多様かつ高度な界面機能の根幹を成しており、それらの界面における構造や現象を原子・分子レベルで理解することは、基礎科学および応用研究の両方から益々重要になりつつある。しかし、ソフト界面は、変形や振動など重力の影響を受けやすく、常に熱揺らぎ状態にあり、界面領域とバルク間で濃度勾配や頻繁な物質移動を伴うなど、ハード(固体)界面とは異なる点を多く有する特異的な場である。また、測定法の点からは、1~数分子層の分子膜という微量試料を扱っていることや、それが液体に埋もれた界面に存在すること、あるいは液体表面を測定対象とする場合には試料を傾けられないなど、バルク試料や固体表面などを扱う場合とは異なる困難さがあり、特別な工夫が必要である。これまでに、X線の反射(XR)、回折(GIXD)、吸収(XAFS)などを利用した測定システムを開発し、ソフト界面における分子やイオンの自己組織化構造・現象に関する多くの知見を明らかにしてきた。溶液界面反射・回折計(BL37XU)では、気/水界面および水/油界面での界面活性剤の吸着膜やイオン液体表面に対するXR測定、タンパク質の気/水界面吸着膜の時間分解XR計測が行われている。また、溶液界面全反射XAFS測定装置(BL39XU)を用いて、気/水や水/油界面に対するXAFS測定がなされており、亜鉛ポルフィリン錯体に対しては、バルク溶液中と界面とで溶媒和構造が異なることや膜分子が界面に対してほぼ水平に配向していることなどが明らかにされている。一方、固液界面反射・回折計(BL46XU)では、固/水界面に吸着した界面活性剤分子膜のXR・GIXD測定が可能である。SPRUC研究会になってからは、メンバーの数も増加し、対象とする物質系や研究の目的も多様化し、放射光を用いたソフト界面科学はさらに魅力的な研究分野として発展しつつある。今回のSPring-8シンポジウムにおけるポスター発表では、研究会メンバーによる研究の中から、西らによるイオン液体の表面構造に関する先駆的な研究成果[1,2]について紹介する。

イオン液体は、イオンのみから構成される常温付近で液体の塩であり、水とも油とも異なるユニークな多くの特性を有するために、近年、大きな注目を集めている。この新規な液体の界面における構造やダイナミクスは、基礎科学的にも、産業応用の観点からも重要である。BL37XUにおける溶液界面反射・回折計を用いたXR測定から、イオン液体の表面直下の数nmの領域に、カチオン-アニオンのイオン多層構造が形成されることを見出した[1]。液体自由表面における多層構造の形成は、金属液体や液体合金では一般的な現象であるが、イオン液体ではそれまで報告例はなかった。また、表面構造の温度依存性について検討したところ、明確な温度依存性が見られるイオン種の組み合わせ(図1右)と見られない組み合わせ(左)があることを明らかにした[2]。

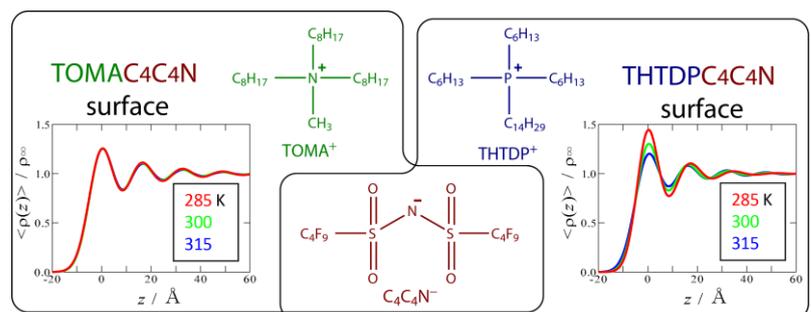


図1 イオン液体の構成イオンと、XR測定から得られたイオン液体表面の電子密度プロファイルの温度依存性

参考文献 [1] N. Nishi et al., *J. Chem. Phys.*, **132**, 164705 (2010), [2] N. Nishi et al., *Langmuir*, **27**, 7531 (2011).

## SPring-8 における小角散乱研究

京都大学<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>

竹中幹人<sup>1,2</sup>, 杉山正明<sup>1</sup>

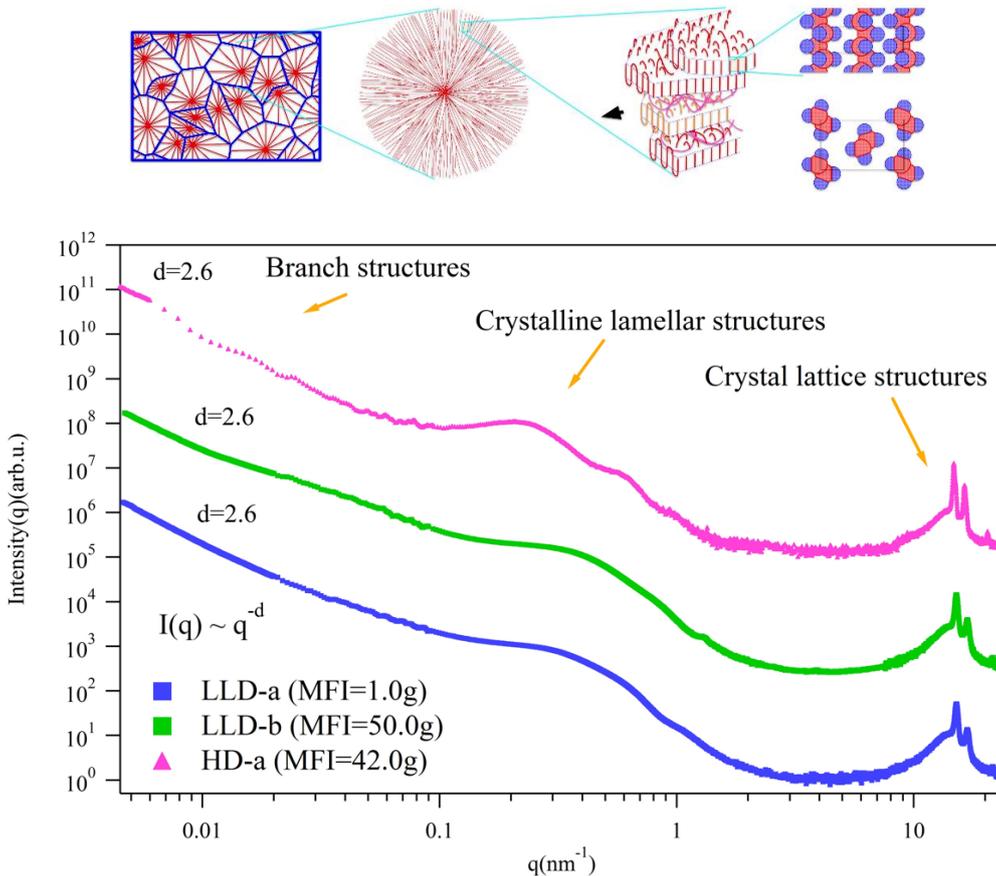
小角散乱研究会は、小角散乱法を用いて、タンパク質の溶液中の構造やその集合体構造、ミセル系、高分子をはじめとする各種ソフトマターの構造と機能、金属・半導体材料のナノ構造を解析する人の情報交換の場としての役割を担っている。現在のところメンバーの数はおよそ 220 名に上っている。メンバーの研究分野は多岐にわたっており、また産業界の方も多くメンバーに入っていることから、この研究会は異分野融合による新領域の創出、産官学による協力体制の一助になっていると考えている。

小角散乱法を用いられている分野は上記に述べた様に多岐にわたっているが、それらに共通している重要なテーマは階層構造間の相関である。この階層構造の相関の解明のために近年では小角散乱よりも小角領域を測定する超小角 X 線散乱測定が BL03XU, BL20XU, BL19B2, BL08B2 などを実施され、超小角、小角、広角の各散乱法を組み合わせることによって広い長さスケールの散乱測定を可能にし、その階層構造の相関を明らかにするだけでなく、時分割散乱法によりその形成過程などについても解明を目指している。

また、メンバーの中には小角中性子散乱法による構造解析を行っている方もおられ、今後は X 線小角散乱と中性子小角散乱の相補的利用によって、いままで明らかにする事の出来なかった多成分系の構造や組成の位置決定などもこのグループにとって大きな目標の一つと考えられる。特に ASAXS 法や、コントラスト変調小角中性子散乱法などの相補利用などはこれからの有力な階層構造の解析のツールになると考えられる。

本発表においては、放射光による小角散乱の研究における最新の成果について報告する予定である。

ポリエチレンの階層構造の散乱



## 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レ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。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堂に会し、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。

身の回りで利用されている多くの高分子材料は、マイクロメートル～サブナノメートルの階層構造を材料中に有しており、我々はその階層構造と物性との相関を明らかにすべく、様々な手法を用いて構造評価を実施してきた。マイクロメートルサイズの繊維材料におけるコアスキン層構造、反射防止フィルムなどに用いられるラミネートフィルムにおける多層膜構造、球晶、伸びきり鎖の局所構造など、同じ材料中においても異なる場所において様々な構造を取りうる。このような局所領域における階層構造を評価することも高分子材料の構造物性相関を明らかにするためには重要である。現在、フロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU においても、マイクロビームを用いた局所領域における階層構造評価が実施されている。図 1 に構造評価の例として、電子レンジ用ラップフィルム(厚さ 12  $\mu\text{m}$ )の断面方向の小角/広角散乱像及びプロファイルを示す。融点と柔軟性の異なる高分子が数  $\mu\text{m}$  厚で積層されている様子がはっきりと観測されている。このように安価な身近な製品でさえも、異なる物性の材料を精密に組み合わせることで優れた性質を生み出していることがマイクロビーム散乱法を用いることではっきり確認された。

高分子材料研究会では、このように様々な手法を用いて高分子材料の構造評価を行い構造物性相関を明らかにするとともに、最先端測定技術や新しい概念の導入を検討し、様々な角度からそれらの情報収集に努力している。

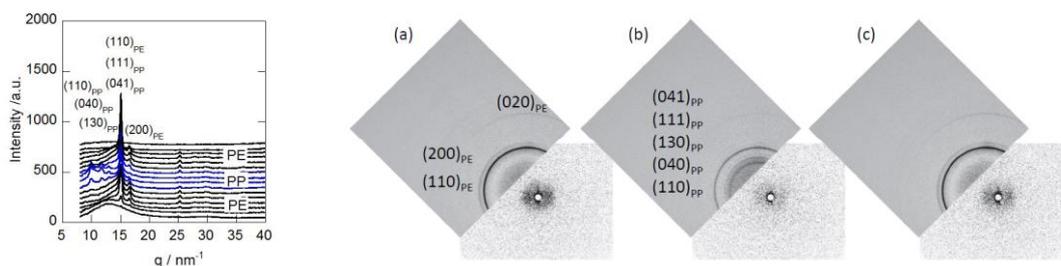


図1 電子レンジ用ラップフィルムの断面方向の小角/広角散乱パターン及び広角散乱プロファイル。

左図は 1  $\mu\text{m}$  ごとの散乱プロファイルである。フィルム中心に 4  $\mu\text{m}$  厚のポリプロピレン(PP)を配した、ポリエチレン(PE)との積層フィルムであることがはっきり確認された。高温での形状維持性と室温での柔軟性をこの積層構造により発現させていることが分かる。

## 高分子薄膜・表面研究における放射光利用

### 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)

Kroemer が「界面はデバイスである」と述べたように、高分子薄膜・表面の構造は様々なデバイスの機能性を支配しています。機能性高分子薄膜・表面の研究・開発では、薄膜・表面領域の結晶構造、階層構造、相分離構造、層状構造などが放射光を利用した微小角入射X線散乱・回折(GIXS・GIXD)測定やX線反射率(XR)測定により明らかにされています。近年は、高分子薄膜・表面の静的構造特性のみならず、結晶化/相転移キネティクスや相分離ダイナミクスを明らかにするための計測・データ解析技術が発展してきました。高分子薄膜・表面の動的構造特性の解明には、散乱・回折光などのその場計測技術、同時計測技術、時間分解計測技術などと試料環境制御技術との組み合わせが重要です。また、ビームラインで高分子薄膜・表面研究を効率よく行うためには、放射光源と放射光を利用した各種先端計測法に関する正しい理解が不可欠です。このような背景から、本研究会は、高分子薄膜・表面研究をSPring-8で行うユーザー間の情報交換の場として発足しました。本研究会のユーザーは、主にBL02B2、BL03XU、BL13XU、BL40B2、BL45XU、BL46XUを利用しており、登録者数は7月現在で約185名です。年数回の研究会では、高分子薄膜・表面研究で用いられている計測法であるGIXS・GIXD法、XR法、X線光子相関分光(XPCS)法、そして本研究分野で今後の発展が期待されるイメージング法などに関する情報提供とユーザー間の情報交換を行っています。SPring-8シンポジウムでは、高分子薄膜の最先端研究をポスターでご紹介します。

本研究会は、SPring-8と高分子薄膜・表面をキーワードに今後も活動を充実させていきますので、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・ご要望は下記へお願いいたします。

(お問合せ先) 高原 淳 (九州大学先端物質化学研究所・教授) takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

### ● 研究紹介

#### 「微小入射X線光子相関分光法による高分子薄膜のダイナミクス測定」

星野大樹<sup>1,2</sup>、村上大樹<sup>1,2</sup>、小河重三郎<sup>1,2</sup>、田中義人<sup>2</sup>、高田昌樹<sup>2</sup>、陣内浩司<sup>1,2</sup>、高原淳<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>JST, ERATO 高原ソフト界面、<sup>2</sup>理研SPring8センター、<sup>3</sup>九大先端研

微小入射X線光子相関分光法(GI-XPCS)はコヒーレントX線を用いたダイナミクス測定手法であり、高分子薄膜のダイナミクスが微視スケールで評価可能である。GI-XPCSによるかご型シルセスキオキサン末端ポリスチレン薄膜のダイナミクス測定結果などについて報告する。

#### 「高速時分割GISAXS法を用いたスピコートにおけるPS-b-P2VP薄膜の形成過程の解明」

小川紘樹<sup>1</sup>、宮崎司<sup>2</sup>、下北啓輔<sup>2</sup>、竹中幹人<sup>3,4</sup>、藤原明比古<sup>1</sup>、高田昌樹<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>JASRI/SPring-8、<sup>2</sup>(株)日東電工、<sup>3</sup>京大院工、<sup>4</sup>理研SPring-8センター

本研究ではBL03XUにおいて対応できる高精度のスピコーターの開発を行い、膜厚計と組み合わせることで、ブロック共重合体薄膜のスピコート中の形成過程の解明を目的とした。その結果、膜厚100nmにおけるPS-b-P2VPのスピコート過程における「その場」GISAXSにより、基板に垂直な方向に配向しているナノメートルのシリンダー構造の形成過程の測定に成功した。

### ● 合同研究会開催のお知らせ

#### 「高分子科学研究会、高分子薄膜・表面研究会、小角散乱研究会 合同研究会」

日時：平成25年9月13日13時30分～15時30分

場所：金沢大学角間キャンパス 自然科学系図書館南福祉施設棟1F 大会議室

(高分子討論会(9月11日～13日)と同じ会場です。)

暫定プログラム：

「SPring-8における赤外放射光の特徴と利用」 池本夕佳 / JASRI

「高輝度光源を利用した小角X線散乱ビームラインの現状と方向性」 増永啓康 / JASRI

「SPring-8の利用促進に資する利用者の動向調査」 参加者全員で意見交換

## 産業界における残留応力評価と SPring-8 の有効利用

残留応力と強度評価研究会

横浜国立大学 秋庭 義明, 日本原子力研究開発機構 菫蒲 敬久

### 1. 本研究会の活動内容と SPring-8 の利用ビームライン

安全・安心な社会の構築には、機械構造物の合理的な設計が要求される。そのためには、要素部材内の応力・ひずみの分布を把握することが重要である。本研究会の目的は、複雑な構造要素内部の応力・ひずみを高精度かつ非破壊的に測定する技術を開発することであり、実働部材中の欠陥や変形損傷の評価を行うことである。これらの技術は構造物や新素材を設計法の開発に寄与するものであり、本研究会は産業界に対して、技術支援、広報活動を行っている。現在、BL02B1, BL19B2, BL22XU, BL28B2 そして BL46XU でこれらの技術を利用した材料評価が行われている。

### 2. これまでの5年と今後5年程度の本研究会における SPring-8 利用計画

これまでの5年間で測定された材料は、加工された模擬試験材料中の残留応力、ひずみ計測が主であり、このような材料評価は今後5年間も大きく変わらないと考えられる。それは材料に既に1つの外場＝加工が施されているため、物性研究で言うところの高温、低温実験に相当する1つハードルの高い研究のためである。一方、実環境下での応力評価はすでに多くの要求が有るが、それに応える技術がまだまだ未発達であるのが現状である。そのため、今後の5年間（すでに始まっている部分もあるが）は、実環境下測定を効率よく実施するための装置開発、動的变化をリアルタイムで評価するための時分割測定技術を開発する。そしてこれらの研究を、基本的には1で紹介した5つのビームラインを中心に実施していく。加えてサンビーム (BL16) や豊田ビームライン等との連携を図り、産業応用の観点から応力評価技術の共有化を計画している。

### 3. 本研究会における次期光源への期待

材料評価では、材料に対する X 線の透過力、ナノ、マイクロ、ミリと広い範囲での X 線ビームサイズが必須である。そのため、高エネルギー X 線 (~100keV) が高輝度で得られる光源を希望する。

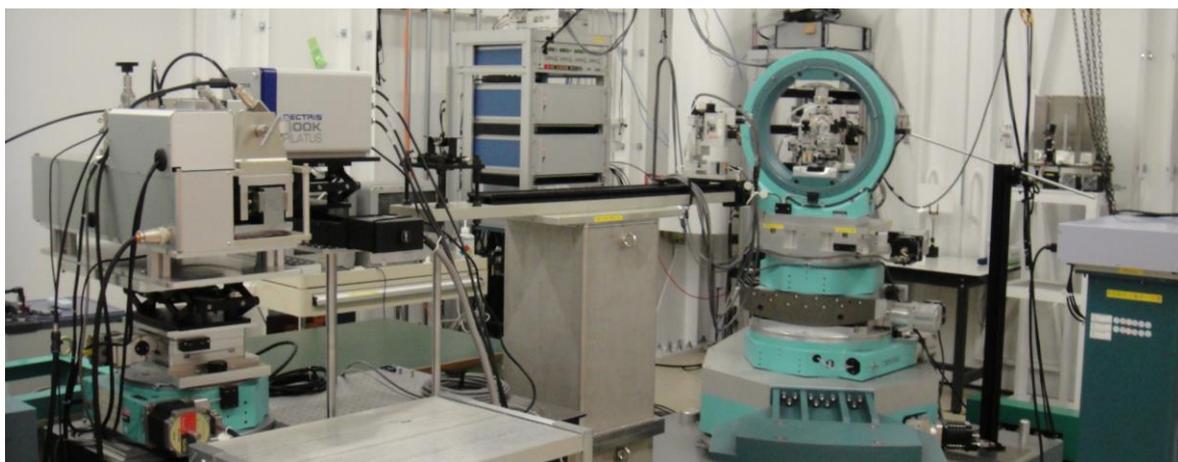


図 BL22XU にタンデム配置されたその場計測システム(左側), 精密計測システム(右側). 1つのマシンタイムの中でその場測定, 精密測定が自由に実施できる. 将来的には同時利用も可能にしていく予定.

## 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)

物質が示す旋光性は、光が横波であることに起因する極めて直接的・基礎的な偏光現象である。ふつう単に旋光性と言う場合はキラリティーに由来する光学活性を指すが、ファラデー効果等の磁場または磁化によって生じる旋光性も知られている。両者の違いは、空間反転対称性の破れと時間反転対称性の破れの違いとして理解される。近年、空間反転対称性と時間反転対称性が共に破れた系で期待される、電気的性質と磁氣的性質が結びついた新しい物質機能に大きな関心が集まっているが、その発現機構の理解には原子と磁気モーメント双方の絶対配列の情報が不可欠である。当研究会は、放射光の優れた偏光特性がキラリティーと磁気モーメントの極めて強力なプローブとなることに着目し、関連する実験技術や利用研究成果の情報交換を通して、新規放射光利用分野を開拓することを目的として活動している。

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、本研究会は偏光X線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**: 上記研究を進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、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り、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っている。

今回のSPring-8 シンポジウムでは、研究会のメンバーによる最近の利用研究の成果について報告する。

キラル物質中の原子配列の絶対構造を決定するためには、いわゆる位相問題を解決するために、精密な回折強度測定を行い互いに反転対称な関係にある $hkl$ 反射と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 反射のペアに現れる異常分散の効果を捉える必要があった。本研究会に参加するグループ間の共同研究で、非常に簡便にエナンチオマーを識別することが可能な円偏光共鳴X線回折の実験装置が整備され、実際に無機キラル磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  のエナンチオ識別に成功したことをこれまでに報告してきた[1]。今回、さらにマイクロビームと組み合わせ無機キラル磁性体  $\text{CsCuCl}_3$  のキラリティードメインの観察が実現したので紹介する[2]。開発された利用実験技術は、無機キラル物質の結晶成長機構の解明に役立つと期待されている。

### 参考文献

- [1] Y. Kousaka, H. Ohumi, T. Komesu, T. Arima, M. Takata, S. Sakai, M. Akita, K. Inoue, T. Yokobori, Y. Nakao, E. Kaya and J. Akimitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 123601 (2009).
- [2] H. OHsumi, A. Tokuda, S. Takeshita, M. Takata, M. Suzuki, N. Kawamura, Y. Kousaka, J. Akimitsu and T. Arima: Angew. Chem. Int. Ed., in press.

## SPring-8 の偏光特性を利用した磁気特性解明

機能磁性材料分光研究会

中村哲也、河村直己、松田 巖、木村昭夫

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おり、本研究会では放射光による磁性体の研究に関する実験と解析の両面から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。

## 【活動報告】

① 2012年2月8日、キャンパス・イノベーションセンター東京にて、「放射光 XMCD 分光の基礎と応用」をテーマとした研究会会合(右写真)を行い、27名の参加者を得た。会合では、XMCDの専門家を講師として、軟X線MCDの原理や解析方法、理論計算プログラム、希土類元素を含んだ化合物への適用例などが示された他、物質研究に関する最近の成果として、Co/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 交換バイアス薄膜の軟X線MCD(阪大・白土優氏)と、Auの硬X線MCD(JASRI・鈴木基寛氏)について研究紹介をして頂いた。



② 2013年9月7日、本シンポジウム開催日において、機能磁性材料分光研究会(本研究会)、固体分光研究会、顕微ナノ材料科学研究会の3研究会合同で、サテライトミーティングを開催する。本サテライトミーティングでは、2013年度末に予定されるBL25SUの改造後に戦略的な研究を展開するための議論を行う。BL25SUでは新たにナノ集光可能なナノアプリケーションブランチが整備され、その集光ビームの輝度はSPring-8次期計画において飛躍的に高められる点で、既に次期計画におけるサイエンスの展開を議論できる状況にある。本サテライトミーティングでは、JASRIからBL25SUの担当者らが改造準備の進捗と今後の計画について説明を行い、その情報を基に、研究会として打ち出すマイルストーンの基礎となる実験手法や設備に関する議論を行う。

## 【研究成果】

本シンポジウムでは、SPRUC Young Scientist Awards を受賞した筑波大学・伊藤啓太氏らのXMCDに関する研究成果<sup>1,2)</sup>として、「MBE法による強磁性窒化鉄エピタキシャル薄膜の内殻吸収磁気円二色性分光」を紹介する他、最近、BL39XUで得られた広島大学・石松直樹氏らによる遷移金属強磁性体における高圧水素化による磁気物性変化に関する研究<sup>3)</sup>と、JASRI・鈴木基寛氏らによる硬X線ナノビームを用いた単一CoPtナノドットの磁気解析に関する研究<sup>4)</sup>を示す。さらに、東大物性研・松田巖氏らがBL07LSUおよびFELを利用して行ったX線磁気カー効果の研究やBL25SUにおいて阪大・F. Bonell氏らが行ったFeCo/MgO界面におけるFeの酸化状態に関する電界効果の研究<sup>5)</sup>などについて紹介する。

## 【参考文献】

- 1) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 102507 (2011).
- 2) K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 252501 (2011).
- 3) N. Ishimatsu *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 104430 (2012).
- 4) M. Suzuki *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **430**, 012017 (2013).
- 5) F. Bonell *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 152401 (2013).

## 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: 小泉昭久(兵庫県立大)、副代表: 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。今回のシンポジウムでは、当研究会メンバーによって行われた研究のうち、以下に示す成果を紹介する。

**磁気コンプトン散乱を用いた磁気モーメントの軌道/スピン成分への分離による  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  の Co-3d 中間スピン状態の研究:** (小林(東京医大)、他)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x = 0.1, 0.3$ )において、磁気コンプトン散乱実験を行った。磁気コンプトン・プロファイル強度からスピン磁気モーメント成分を計算し、磁化測定による全磁気モーメントからこれを差し引くことで軌道磁気モーメント成分を取り出した。その結果、 $x = 0.1$  での軌道/スピン成分比は  $1/4 \sim 1/3$  で、Co-3d<sup>6</sup> が中間スピンのときの値に近いが、 $x = 0.3$  では  $1/10$  程度と、組成比の違いによって大きな違いが生じた。この起源について現在解析中である。

**電子ドープ超伝導体母物質の運動量分布関数に対する還元アニール効果:** (藤田(東北大)、他) 最近、Mott 絶縁体と考えられていた電子ドープ銅酸化物超伝導体の母物質で超伝導転移が報告され、ホドープ超伝導の可能性がホットな話題になっている。我々は、この超伝導発現に必要な不可欠な還元アニール処理が電子状態に与える影響を明らかにするため、アニール前後の  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  に対してコンプトン散乱測定を行った。その結果、コンプトン・プロファイルの異方性 ( $J_{100}(\rho_z) - J_{110}(\rho_z)$ ) の振幅が、アニールによって約 20% 小さくなることがわかった。この原因として、局所的な結晶性の低下や原子間軌道重なり減少などが考えられる。今後、2 次元電子占有数密度を再構成し、フェルミ面形状と軌道状態の変化を議論する予定である。

**コンプトン・プロファイルによるリチウムイオン二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x < 1$ ) の電子構造の研究:** (鈴木(群馬大)、他) リチウムイオン二次電池正極材料  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.496, 1.079$ ) の Li 挿入における電子構造の変化を調べるため、コンプトン・プロファイルを測定した。得られたコンプトン・プロファイル差分を、KKR-CPA によって計算された差分コンプトン・プロファイルと比較を行った。その結果、Li 挿入によって、Mn サイトの電子数は変化しないが、高スピン状態になり Mn 3d 電子の局在性が弱くなることがわかった。

**流体アルカリ金属の X 線コンプトン散乱測定:** (松田(京大)、他) アルカリ金属中の価電子は金属元素の中でも、最もよく電子ガスモデルにより記述される。このことは、流体アルカリ金属の物性研究は、低密度化した電子ガスの挙動を解明する上で、極めて重要であることを意味する。これまで、流体ルビジウム、流体セシウムを対象とした放射光 X 線コンプトン散乱測定を実施し、臨界点近傍に至る測定に成功している。両元素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、プロファイルの自由電子的挙動からのずれが明瞭に観測されている。その密度領域は、電子ガスの不安定領域(理論予測)に対応しており、プロファイルの変化が、まさに膨張する流体アルカリ金属における電子ガスの挙動の破綻を捉えていることを示す。

**ウラン系重い電子化合物  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  における f 電子の遍歴・局在性の変化:** (芳賀(原研)、他) 代表的なウラン系重い電子化合物である  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の 5f 電子は、室温付近では局在磁性を担っているように見えるが、温度降下とともにその挙動は変化し、35K のクロスオーバー温度を境に、低温側では重い伝導電子として振る舞う。今回、単結晶  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の (0001) 面において複数方位の高分解能コンプトン・プロファイルを測定して、観測面に射影された運動量密度分布を求め、その温度変化から  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  における U 5f 電子の遍歴・局在性の変化を観測した。

## 構造物性研究会の活動内容

### 構造物性研究会

有馬 孝尚<sup>1</sup>、西堀英治<sup>2</sup> ( <sup>1</sup>東京大学、<sup>2</sup>理研)

SPring-8 における構造物性の研究は、強相関電子系物質、フラウンホッフ物質、ゼオライト、ヘビーフェルミオン関連物質等の新奇な物性の起源にかかわる構造の特徴を解明するために進められており、物理学・化学・地球科学などの幅広い分野にわたる多くの研究者により多数の成果が輩出されている。SPring-8 の建設から 15 年が経過し、構造物性研究への要望も多様化してきており、回折・散乱、分光、イメージングなどの手法を組み合わせた多角的な計測や、温度、光、圧力、ガス雰囲気などの外場に対する応答を調べるダイナミクス研究なども進められつつある。一方で、外場応答に対する局所的な構造の解明に伴い、結晶構造解析でもとめられる平衡状態の平均構造解明への要求も、価電子密度の空間分布の直接観測など、これまでの X 線構造解析とは一線を画した高精度なものへと様変わりしつつある。

構造物性研究会は、強相関物質、有機導体、フラウンホッフ・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。今回のシンポジウムでは、研究会のメンバーによる最近の構造物性研究の成果について報告する。

理研 RSC-リガク連携センターの西堀連携センター長のグループでは、北陸先端大学、産業技術総合研究所と共同で、熱電変換材料の構造物性研究を進めてきた。熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能な熱電変換は、廃熱の有効活用として期待されている。特に自動車や工場などの高温排気中の 300~500°C の廃熱回収・利用が求められているが、現状有望視される材料のほとんどは鉛などの有害元素を多量に含むため新たな材料の開発が望まれている。本研究グループは、身近で環境にやさしい元素である Cu と S を含む鉱物に注目した熱電材料の探索を進め、自然界に存在する硫化鉱物の テトラヘドライトとほぼ同じ組成を持った「 $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (Tr: 遷移金属)」を人工的に合成し、Tr=Ni の物質が室温付近で低い格子熱伝導率に起因する高い熱電変換性能を示すことを見出した。<sup>1)</sup> さらに、SPring-8 を用いた X 線回折実験により、鉛フリーの硫化物の中で最高の熱電変換性能を示すテトラヘドライト  $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の低い格子熱伝導率の機構の解明に向け、詳細な結晶構造を調べた。<sup>2)</sup> その結果、 $\text{CuS}_3$  三角形の中心に位置する Cu 原子が、三角形面に垂直な方向に大振幅の熱振動を持つことがわかった。Cu の大振幅原子振動が、硬い Cu-Ni-Sb-S ネットワークを伝搬する熱を阻害し、低い熱伝導率を実現したと考えられる。また、この大振幅振動が  $\text{SbS}_3$  ピラミッドの頂点の Sb の方向に向けて起きているため、 $\text{Sb}^{3+}$  の不対 s 電子による静電的な相互作用が Cu の振動状態に重要な役割を果たしている可能性がある。鉱物における低い熱伝導率をもたらす構造の特徴を示したことは、より高い性能を持つ熱電発電硫化鉱物の開発につながり、環境にやさしい熱電発電の実現につながると期待される。この成果は 2013 年 2 月にプレスリリースされ、読売新聞、朝日新聞など複数の新聞紙上でも取り上げられた。

東大物性研の大串研也特任准教授らの研究グループは、ポストペロブスカイト型酸化物  $\text{CaIrO}_3$  における磁気モーメントの配列を共鳴 X 線散乱実験により明らかにした。Ir 酸化物では、強いスピン軌道相互作用のため、既知の磁性体とは質的に異なる磁気相互作用を持つことが期待されていたが、その実験的な証拠はこれまで得られていなかった。本研究は、磁気構造を明らかにした結果、 $\text{CaIrO}_3$  では、量子コンパス相互作用と呼ばれる特殊な相互作用が働いていることを世界に先駆けて明らかにした。この相互作用は量子コンピュータへの応用も期待されており、今後の研究の進展が期待される。この成果は 2013 年 5 月にプレスリリースされ、日刊工業新聞紙上で取り上げられた。

### 参考文献

- 1) K. Suekuni et al., Appl. Phys. Express **5**, 051201 (2012).
- 2) K. Suekuni et al., Journal of Applied Physics **113** 043712 (2013).
- 3) K. Ohgushi et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 217212 (2013).

## 光電子分光による固体物性研究の最近の展開

SPring-8 固体分光研究会

曾田一雄、今田真、関山明

固体分光研究会では、SPring-8 としては比較的低エネルギー領域に属する赤外から真空紫外線・軟X線を経て硬X線までの高輝度光を利用した新しい固体スペクトロスコピーを開拓することを目的としている。なかでも、光電子分光は固体の電子状態を明らかにする重要な手法であり、SPring-8 において世界的にも最先端の軟 X 線・硬 X 線光電子分光研究が行われてきた。

## 1. 新規微小材料分析への挑戦

超高压下合成法を用いると、通常の条件では得られない結晶構造を持った物質が回収できる。超高压合成にはダイヤモンド・アンビル・セルなどの高压発生装置を用いるため、合成された新規物質のサイズは 0.1  $\mu\text{m}$  程度と微小である。したがって、合成物質の評価は、X線回折(XRD)法による結晶構造以外ほとんど行われてこなかった。一方、SPring-8 の高輝度性を活かして BL47XU や BL25SU では放射光のマイクロビーム化が進展しつつある。そこで、このマイクロビーム硬X線および軟X線を使った光電子分光法によって超高压化合物試料の電子構造と化学状態の評価を試みた。これまでに 10 GPa の超高压臨界水中で合成した Nb 水素化物試料を分析し、XRD 法では明確ではないが、Nb 酸化物 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) が試料表面を覆い、内部に水素化物が生成していることがわかった[1]。また、Nb 内殻準位線の化学シフトによると、水素化物中の Nb が酸化され、水素が陰イオンとしてふるまう、あるいは、高い電気陰性度をもつことも確認した。酸化力が強いとされる超臨界水中で水素化物が生成されること自体も興味深い。電子構造評価は遷移金属水素化物の科学に新しい基礎的知見をもたらす。現在は、超硬材料として注目される高压下合成した遷移金属窒化物へと対象を広げつつある[2]。

## 2. 微小劈開面を利用した 3 次元系の角度分解光電子分光

軟 X 線角度分解光電子分光は3次元強相関電子系のバルクフェルミ面・準粒子分散観測に極めて強力であるが、3次元系物質の場合必ずしも mm サイズのオーダーで平坦な劈開面が得られるとは限らない。この点は放射光のスポットサイズの小ささを利用して微小劈開表面に対して測定を行うことでカバーできるが、近年は顕微鏡を併設することで平坦性の高い表面をピンポイントで狙うことが可能になってきた。これらの技術を利用して、従来測定困難と思われていた  $\text{V}_2\text{O}_3$  や  $\text{CeFe}_2$  といった強相関係のフェルミ面やバンド分散観測に成功しつつあり、実際に紹介する。

## 3. 偏光特性を利用した電子状態の対称性解明

軟 X 線領域において、SPring-8 は新規挿入光源の開発によって BL25SU 等が左右円偏光を、BL27SU 等が縦横直線偏光を提供している。一方、硬 X 線領域においては、ダイヤモンド単結晶移相子を用いた縦横直線偏光ならびに左右円偏光の発生が利用されている。左右円偏光は、内殻光吸収磁気円二色性(XMCD)の実験を可能にし、強磁性体の電子状態研究に用いられてきたが、光電子分光の円偏光依存性測定も注目を集めている。硬 X 線光電子分光においては、直線偏光依存性を用いて遷移金属の s 電子と d 電子の部分状態密度を分離することに成功している。

## 参考文献

[1] K. Soda et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Matter 186 (2013) 54.

[2] T. Muro, SPing-8 Symposium 2013 報告

## 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

広大院総合科、京大産官学<sup>A</sup>

梶原行夫、尾原幸治<sup>A</sup>

### <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している。具体的に利用するビームライン／研究手法としては、

BL04B2: X線回折、X線小角散乱(SAXS)

BL35XU: 高分解能(meV)非弾性X線散乱(IXS)－格子振動測定

BL13XU: X線異常散乱(AXS)

BL08W: X線コンプトン散乱、X線回折

BL12XU: eV 分解能 IXS－電子励起測定

と多岐に渡っている。最近では、これらの研究手法を複数組み合わせ、構造と物性特性の相関性を多面的に調べる試みも始まっている。本シンポジウムでは上記 BL のアクティビティから最近の研究成果をいくつか紹介する。

### <紹介する研究内容>

ポスター発表では、下記2つの研究の詳細を紹介する。

○液体金属のプラズモン測定(京大・松田グループ、使用ビームライン BL12XU)

プラズモンは電子の集団的な励起であり、金属内の伝導電子の状態を強く反映する。プラズモンは主に固体に対して研究されており、液体に対する研究は限られている。液体においてプラズモンの挙動を調べることは、多体系の振る舞いをより一般的に理解する上で重要である。本発表では、IXSによって得られた固体・液体ルビジウムのプラズモン挙動を比較し、長距離秩序の有無によって、電子状態がどのように変化するかについて議論する。

○IXS測定による水-アルコール系のメゾスコピックゆらぎの観測(広島大・梶原ら、BL35XU)

水-アルコール系は特異な熱力学物性を示すことが古くから知られている。その起源として、特殊なクラスレート構造の存在などが提唱されているが、直接的な証拠はなく議論は完結していない。著者らは近年、IXS を利用した液体中のゆらぎの直接測定法を提唱しており、この手法を系に適用した結果を紹介する。ゆらぎという新たな視点を導入することで、複雑な熱力学物性のシンプルな解釈が可能となる。

### <研究会合>

今年度の研究会合を、SPring-8 シンポジウムに合わせて行う。

2013.9.6 午後 「機能性材料ナノスケール原子相関研究会」、「放射光赤外研究会」と合同開催

2013.9.7 午前 単独開催

詳細は、研究会の HP 参照 <http://home.hiroshima-u.ac.jp/dismat/index-j.html>

## 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を迎え入れてきた。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 ユーザー協同体の設立に伴い 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、直観的な自由電子モデルでは説明できない、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。今後は SPring-8 シンポジウムのサテライトミーティングとして開催する予定である。

今回は、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)、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, BL10XU)、X 線分光ビームラインでの超高圧実験と設備環境整備(BL39XU)等、最近の顕著な研究成果を報告する予定である。

## 核共鳴散乱研究会 —核共鳴散乱法を用いた研究成果—

代表(兵庫県立大学大学院) 副代表(名古屋工業大学大学院)

小林 寿夫、壬生 攻

核共鳴散乱法を用いた研究は、共用ビームライン BL09XU と専用ビームライン BL11XU を中心に展開している。その研究は、主に2つの方向性を持って行われている。一つは測定要素技術を含めた核共鳴散乱測定手法の発展と高度化、もう一つは物性物理における電子状態や格子振動状態研究やタンパク質の振動状態研究への応用である。この1年間でそれぞれの研究から得られた成果と発展について発表を行う。

## 1. 測定要素技術を含めた核共鳴散乱手法の発展と高度化

高エネルギーX線を必要とするメスバウアー核種においては、放射光を用いた核共鳴前方散乱(時間スペクトル)法ではなく、新たに開発された放射光メスバウアー分光(吸収スペクトル)法が用いられ始めている。しかし、個々の核種に見合った検出器等の要素技術の開発が必要である。 $^{174}\text{Yb}$  (76.5 keV,  $T_{1/2}$ : 1.8ns)放射光メスバウアー分光法においては、核共鳴散乱線の検出効率の向上が必要であった。そこで、特性X線に加えて内部障壁電子も測定するために真空中で利用できる APD 検出器を用いた。その結果、測定時間が1スペクトル半日程度と向上した。今後、物性研究の微視的手法への発展が期待される。

核共鳴散乱用検出器の高度化では、検出効率向上のための Si-APD リニアアレイ検出器システムと高エネルギーγ線検出用の高速シンチレーション検出器の開発を行っている。64チャンネル Si-APD リニアアレイ検出器を使って  $^{57}\text{Fe}$  (14.4keV,  $T_{1/2}$ : 98ns) の核共鳴小角散乱や前方散乱測定を行い、1ns サンプルングによる時系列計数測定に成功した。

金属中の微細構造の磁性や化学状態の局所分析を行うために、核分光器による放射光メスバウアーγ線を用いて、放射性同位体線源を用いるメスバウアー分光では困難なメスバウアー小角散乱測定法の開発研究を行っている。核分光器と Si 結晶で構成される精密光学系を用い、強磁性金属鉄中の磁壁部等から発生する超小角散乱メスバウアースペクトルの観測に成功した。

## 2. 核共鳴散乱法の電子状態や振動状態研究への応用

BL09XU 核共鳴散乱ビームラインにおいては、S/N 比や安定性に優れた  $^{57}\text{Fe}$  用分光器を開発や多重極環境下での測定の実現を進めてきた。

その結果、核共鳴振動分光法によりヒドロゲナーゼ分子の中で特に水素生成・分解反応の触媒作用を司る活性中心の振動の観測に初めて成功した(図1)。この成果はヒドロゲナーゼの活性機構の全容の解明に向けての研究を加速するとともに、持続可能な水素社会の実現に向けた高効率水素生成の研究に新たな切り口を提供するものと期待される。

鉄系高温超伝導体の母物質である  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  の高圧力下  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴非弾性散乱測定より、鉄系高温超伝導体での圧力誘起格子振動と鉄原子電子状態の変化の観測に成功した。その結果、鉄原子の電子状態の変化をともなった砒素原子間の混成状態の変化が超伝導発現機構に強く関与していることを初めて実験的に発見した。

放射光メスバウアー分光法を用いた非平衡電子スピン分極(スピンホール効果)検出の試みや、 $^{174}\text{Yb}$ 放射光メスバウアー分光法による Yb 価数揺動ダイナミクスの直接観測の成功など、次期発展を担う核共鳴散乱を基盤とした応用研究でも成果を挙げ始めている。

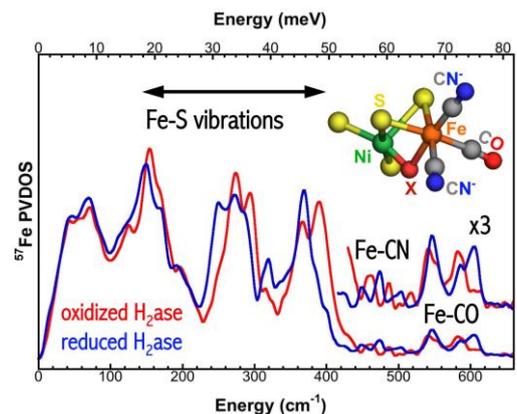


図 1. ヒドロゲナーゼ活性中心の推測される構造と核共鳴振動スペクトル

P-22

## バルク分析法を用いた化学状態分析 エネルギー・環境技術をフォローする非破壊状態分析技術 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殻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殻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。Cr<sup>6+</sup>とCr<sup>3+</sup>の混合比を求め、Cr<sup>6+</sup>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 $\alpha$ 線、K $\beta$ 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)。

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、Al, 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。

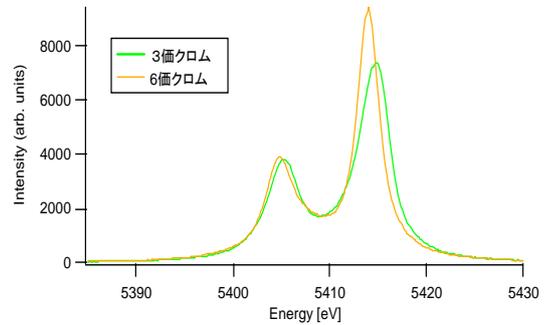


図1. 3価Crと6価Crの化合物におけるCr K $\alpha_{1,2}$  スペクトル

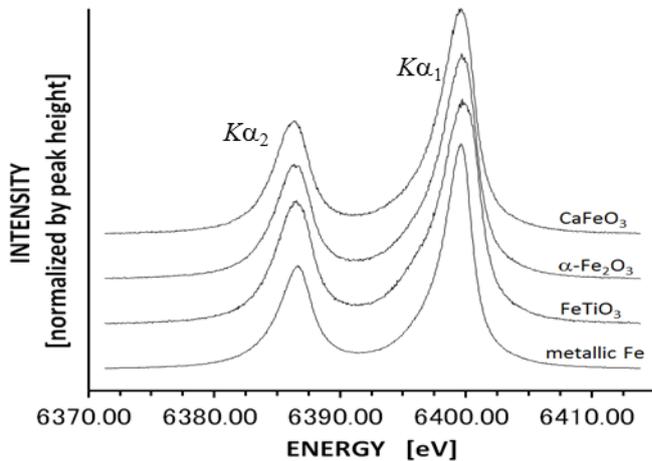


図2. Fe, FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び CaFeO<sub>3</sub> の Fe K $\alpha$  スペクトル

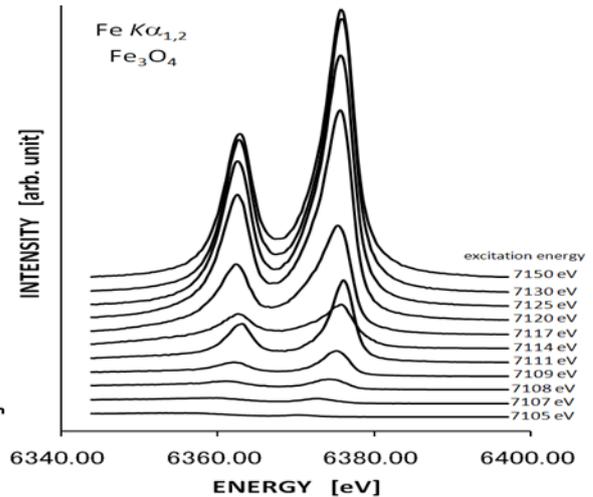


図3. The evolution of Fe K $\alpha_{1,2}$  in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

参考文献

- 1) T. Tochio et al., *Anal. Sci.* **26**, 277 (2010)
- 2) S. Fukushima et al., PS1-90, PS1-91, The 14<sup>th</sup> European Conference on X-Ray Spectrometry (EXRS 2012), Vienna (June, 2012)

## 量子ビームと計算物性科学

## 理論研究会

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門(SPring-8)

兵庫県立大学・物質理学研究科

坂井徹

理論研究会は、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、神戸に「京」コンピュータが建設されて以来、同じ兵庫県にある SPring-8 の理論グループとしては、大規模計算科学と量子ビーム科学の連携という形で、東海の J-PARC も含めて、国内の大規模科学研究のひとつのコミュニティ形成を進める機運が高まり、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 SPring-8 周辺の理論グループでは、理論研究会の世話人として、手法を越えたグループ間の情報交換や、理論と実験のコミュニケーションを重要視する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] スピナノチューブ

[2] カゴメ格子反強磁性体

[3] 三角格子反強磁性体

## 参考文献

- 1) T. Sakai, M. Sato, K. Okunishi, K. Okamoto and C. Itoi: J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 403201 (Topical Review)
- 2) 坂井徹: 日本物理学会 2013 年秋季大会(徳島)招待講演
- 3) 中野博生, 坂井徹: 日本物理学会誌 66 (2011) 832.
- 4) H. Nakano, S. Todo and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 043715.

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-8 SPRUC 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の持続的発展に資することを目的としている。

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。しかしながら理系の教育現場では、高校生の理系志望者が深刻に減少しており、また産業界ではグローバルな競争を展開する高度な理系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。

研究会は、小学生や中学生、さらに高校生、学部学生、大学院生などを対象とした、教育支援に関する取り組みに携わったり、その情報を共有している。

写真1は、ナノテクセンターで兵庫県立大学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 SPring-8 見学、さらに ESRF への理学部生派遣を実施している(写真3)。SPring-8 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。また海外で実施されている、放射光施設が直接係る教育プログラムの存在なども情報共有している。理数系人材の養成が国の発展の原動力(特に工業力)の基盤であるという認識は、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。

この情報共有は、SPring-8 だけの問題ではなくグローバルな視点である。最近では PF のユーザーアソシエーションでも取り上げられている。PF では、大学院学生を優先する課題採択形式が整備されようとしている。

### 参考文献

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



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

## 軟X線光化学研究会の活動

軟X線光化学研究会  
福澤宏宣、○永谷清信

軟X線光化学研究会は、1)原子・分子・表面・固体における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線自由電子レーザー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、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ー(SACLA、SCSS)のユーザー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②)、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③)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、会員の研究について簡単に紹介します。

研究① 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、ArKrダイマー、ArXeダイマーの2p内殻共鳴励起後に、引き続き起きるICD過程を観測し、ICD電子エネルギーをコントロールできることを発見しました。

研究② XFELによる原子の多光子多重イオン化。キセノン原子にSACLAで得られる超強力XFELパルス照射し、最大+26価のキセノン原子イオンを検出しました。このような多価イオンはX線光子を吸収した後カスケード的にオージェ電子を放出する過程を、10フェムト秒程度の中に複数回繰り返してイオン化が進行した結果であることを見出しました。

研究③ 自由電子レーザーと光学レーザーのポンプ・プローブ計測。SCSSで得られるEUVFELと同期レーザーのポンプ・プローブ実験技術を開発し、2色光イオン化に特有の現象を捉えることに成功しました。

# 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析の文化財への応用

文化財研究会

中井 泉(東京理大・理)・田中 眞奈子 (東京藝大)

高エネルギー放射光蛍光 X 線分析(HE-SR-XRF)では、116keV の X 線を励起光に用いることで、U までの重元素を K 線で分析することが可能である。蛍光 X 線スペクトルで 20keV 以下の領域は、重元素の L、M 線と軽元素の K 線が重なることにより、微量の重元素を分析することができない。一方、21keV 以上の領域には K 線しか存在しないため、原子番号  $Z=45(=Rh)$  以上の重元素の分析には、K 線を利用することで微量分析が可能となる。HE-SR-XRF 分析は和歌山毒カレー事件の鑑定で初めて用いられた手法で、BL08W において図1のシステムで測定できる<sup>1)</sup>。重元素はイオン半径が大きく、価数が高いものが多く、地球科学的挙動が特徴的であり、法科学分析のみならず文化財、環境試料、宇宙地球科学試料の産地分析や起源分析に適していることがこれまで実証されてきた<sup>2)</sup>。たとえば、焼き物の土は、その地域によって重元素組成に特徴があることから、焼き物の産地推定が可能であり、九谷古陶磁の研究で成功を収めている。

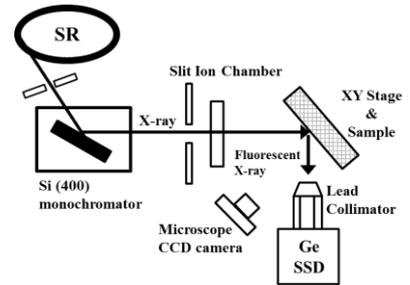
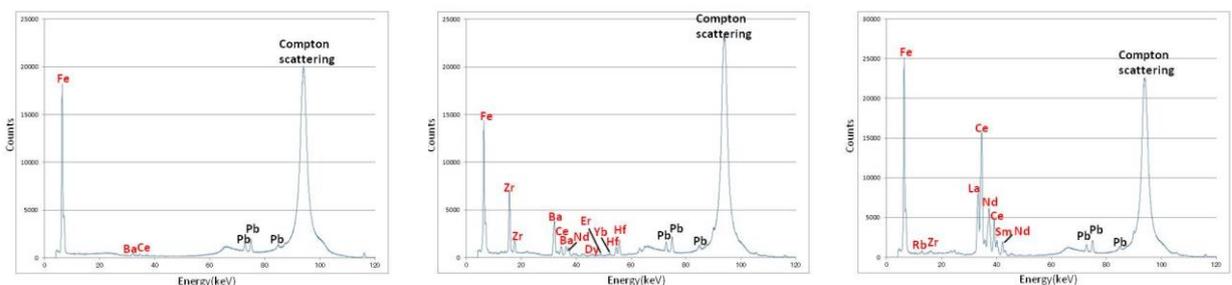


図1 BL08W の HE-SR-XRF システム

また、高エネルギー X 線は、試料による吸収が少ないことから、定量分析では検量線法が適用可能であり、直線性の良い検量線が得られる。たとえば岩石試料中のタングステンでは、0.5 から 400ppm までの定量を行うことができ、希土類元素の分析にも適している。大型試料の分析も可能で、資料を非破壊で分析できるので、貴重な文化財の分析に適している。HE-SR-XRF を用いた最新の研究成果として、以下に鉄文化財についての研究成果を紹介する。

## 高エネルギー蛍光 X 線分析による鉄文化財に用いられた材料の解明 (1) : 産地の異なる砂鉄中の微量重元素測定

鉄文化財中に残存する微量元素は、原料(砂鉄、鉄鉱石)に関する情報を含んでいるため、組成分析による鉄原料の同定が広く行われている。なかでも重元素は地球上の存在量が少なく地域の特徴を反映しやすいため、重元素を指標とすることで鉄文化財の原料同定や産地推定が出来る可能性がある。しかし、従来の分析は化学分析などの破壊分析であり、非破壊分析手法の向上と鉄文化財中の微量重元素の基礎データの蓄積は課題となっている。以上のような背景のもと、非破壊での鉄文化財中の微量重元素測定を目的に Spring-8 で分析を行った。標準試料である国内の砂鉄 25 点について、BL08W の HE-SR-XRF システム(図1)を用いて分析を行った結果、地域により砂鉄に含まれる重元素に違いがみられた(図2)。多くの砂鉄から Rb、Zr の他 Ba、Hf などの重元素が検出され、一部の砂鉄からは La、Ce、Nd、Sm、Dy、Er、Yb などの希土類元素が検出された。また、重元素は、地質や川の流れ、精鉱などの影響をほとんど受けずに砂鉄中に残留していることが判明した。今回の結果を基礎データとして、微量重元素を指標とした鉄文化財の原料同定及び産地推定について引き続き検証していく。(田中眞奈子(東京藝大)・永田和宏(東京藝大)・伊藤真義(JASRI))



(a)北海道長万部の砂鉄

(b)島根県羽内谷の砂鉄

(c)大分県英彦山の砂鉄

図2 国内砂鉄の高エネルギー蛍光 X 線分析結果

1)中井 泉・寺田 靖子、現代化学、No.509、8、25(2013). 2)寺田 靖子・中井 泉、放射光学会誌、17,323(2004)

## 地球深部研究に向けた高圧物性測定の新進展

地球惑星科学研究会

西原遊(愛媛大学)、寺崎英紀\*(大阪大学)ほか (\*講演者)

本研究会は、地球惑星表層・深部における諸現象を解明するために放射光を利用した測定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研究分野のメンバーから構成されている。地球深部研究では、放射光 X 線と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といった高圧装置を組みわせることで深部条件を再現し、相平衡や物性測定が行われている。また地球物質だけでなく隕石や宇宙塵などの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。このような微小な高温高圧試料や地球外物質試料に X 線回折やラジオグラフィートモグラフィ測定、蛍光分析などの手法を適用し、相同定や物性測定を行っている。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) 高温高圧蛍光 X 線を用いた島孤マグマ成因論

日本列島のようなプレートの沈み込み帯に噴出するマグマの化学的特徴を説明するためには、3 つの端成分が必要であると提案されている。3 つとは、マントルに加え、沈み込むプレートからの水流体成分とマグマ成分である。BL04B1 の川井式マルチアンビル型高温高圧発生装置を用いて、水流体とマグマの元素分配(Cs よりも重い元素)を高温高圧状態で行うことに成功しつつある。

### (2) D-DIA 型プレスを用いた短周期振動油圧システムの開発

高温高圧下におけるマントル物質の地震波の減衰過程を調査するために、D-DIA 型プレスの変形ラムを周期 0.2 秒までの高速振動させることのできる油圧システムの開発を行った。SPring8 の BL04B1 の変形 DIA で実験を行ったところ、最短周期 0.5 秒まで試料の微小歪を観測可能であることが明らかになった。

### (3) hcp-Fe の剪断誘起格子選択配向

地球の内核を構成していると考えられる hcp-Fe の格子選択配向を解明することを目的としてせん断変形実験を行った。変形中の試料の選択配向を二次元 X 線回折により観察した。その結果、c 軸がせん断面方線方向に揃う傾向があることが明らかになった。最近の第一原理計算によると、少なくとも低温では hcp-Fe の P 波速度は c 軸方向へ伝播するとき最も高い。このため地球の内核で赤道面に平行な剪断変形が卓越していると考え、観測の地震波速度異方性が解釈可能である。

### (4) 液体合金の密度・音速測定

地震波観測から得られる液体外核の情報と直接比較を行うために、高圧下での液体合金の音速と密度を同時測定できるシステムを BL20B2 および BL20XU に導入し、固体と液体状態の合金試料の測定を行った。音速測定は超音波法により行い、密度は三次元トモグラフィ測定と X 線吸収法を用いて行った。これにより液体試料についての物性同時測定を行うことが可能となった。

## 放射光構造生物学研究会の活動

## 放射光構造生物学研究会

栗栖源嗣、熊坂崇

SPRUC の38番目の研究会として発足してから約1年が経過した。5月26日の時点で、研究会の登録メンバーは372名となっている。この一年間に構造生物学関連のビームラインを活用して得られた研究成果のうち、SPring-8のHPを通じてピックアップとして発信された研究成果は11件にのぼる。ユーザーによるこの分野における活発な研究活動の詳細は、SPring-8のHPを参照されたい。

研究会独自の活動としては、2013年6月15日(土)、とりぎん文化会館・第2会議室において「放射光によるタンパク質結晶解析の現状」と題するSPring-8ワークショップを開催した(第1回研究会と位置づけている、図1)。我々の研究会では、JASRI、理研、阪大蛋白研そして台湾ビームラインなど、設置主体の異なる複数のビームラインにユーザーが分散している。多くのユーザーが参加する日本蛋白質科学会の年會に合わせて、学会終了後に同じ会場に於いて會議を開催した。構造生物学で用いられる回折実験用ビームラインの現状報告と、今後のアップグレード計画などが報告され、引き続き共用ビームラインの運用とSPRUCでの活動について総合討論の時間が設けられた。土曜日にも関わらず、53名の参加者があり、予定時間をオーバーして活発な議論が行われた。SPring-8の構造生物学で用いる回折実験用ビームラインは、試料や測定方法に合わせて各々特徴付けがなされているため、多くのユーザーは特定のビームラインだけを頻りに利用するケースが多くなっている。本研究会は、「全体を見通す事ができて大変よかった」という参加者の意見に集約されるように、回折実験可能な全ビームラインの担当者が勢揃いして話を聞ける又とないチャンスとなった。今後も学会等に合わせてユーザーの声を拾い上げる機会を設けて行きたいと考えている。

次に、SPring-8シンポジウム2013のサテライトとして、シンポジウム終了後の9月8日(日)に京都大学宇治キャンパス内において第2回の研究会を開催する。今回は、SPring-8 II計画に関する情報提供と意見交換を予定している。

日時: 2013年9月8日(日)

場所: 京都大学宇治キャンパス: 詳細は研究会HPをご覧ください。

主催: SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC)

本研究会は、設立時の研究概要にもある通り、SPring-8と構造生物学研究者を繋ぐ役割を担い、放射光構造生物学のさらなる発展を目指すことを目的としている。今後も、定期的に研究会を開催し、SPring-8とユーザーとの情報交換を密にする機会を提供して行きたい。

The screenshot shows the website for the SPRUC Structural Biology Beamlines. The main navigation includes Home, News, Structural Biology, BL Technical Information, Utilization Information, FAQ, Links, and English. The highlighted news item is titled '放射光構造生物学研究会' and contains the following text:

**概要** タンパク質や核酸などの巨大生体分子の立体構造解析は、生命現象を理解するために、また合理的医薬品設計やタンパク質工学などの産業利用のために、今や不可欠の重要な研究手法となつてい

このた発表もあり、放射光施設で対象とする結晶試料の性状は、電子密度、回折強度、大きさ、結晶面方位などの点でスケールが広く、種別多岐の試料や測定困難な試料も多く含まれる。したがって、ビームラインに求められる性能は試料の多様性と同等幅広い。SPring-8では、JASRIが運用する共用ビームラインだけでなく、理研、理研や大阪大学蛋白質研究所などが管理運用するビームラインも存在しており、利用研究者の所属機関も大学や民間研究機関など広く産学官にわたっている。

これらの多様な研究課題を有効に活用していくため、2012年度より、創薬等支援技術基盤プラットフォーム構築が開始された。また、新たな用途であるXRFを活用した研究手法を見据えていくことも重要である。以上のような構造生物学を取り巻く現状を踏まえ、本研究会はSPring-8と構造生物学研究者を繋ぐ役割を担い、放射光構造生物学のさらなる発展を目指すことを目的とする。

**代表者** 代表者: 栗栖 源嗣 (大阪大学蛋白質研究所)  
副代表者: 熊坂 崇 (JASRI)

**登録** User Information ページにログイン後、画面上部のユーザー登録内容変更画面から登録できます。登録方法の説明はこちらにあります。  
登録数 190名 (座18, 管36, 学113, 国外23), 2012/12/20現在

**活動・会合** **第2回研究会を開催します!**  
日時: 平成25年9月8日(日) 16:00-18:00(予定)  
SPring-8シンポジウム2013の終了後に行う予定です。  
場所: 京都大学・宇治キャンパス(シンポジウム会場付近)  
概要: SPring-8 III計画に関する情報提供と意見交換を予定しています。多くのご参加をお待ちしています!  
**第1回研究会(終了しました)**  
日時: 平成25年6月15日(土) 9:30-11:30  
場所: とりぎん文化会館・第2会議室(鳥取市)  
概要: ビームライン利用の現状について情報提供と、施設者と利用者の意見交換を行いました。詳細はこちら。  
**プログラマ:**  
1. はじめに 栗栖源嗣 (阪大: 研究会代表)  
2. ビームライン報告  
BL41XU 梶谷利裕他 (JASRI)  
BL38B1 熊崎清喜 (JASRI)  
BL22XU 早田邦生 (理研)  
BL28B1/BL26B2 土野剛 (理研)  
BL44XU 山下栄樹 (阪大蛋白質)  
BL129B 菅野政人 (理研) 放射光センター)  
3. ビームタイム運用 熊坂崇 (JASRI: 研究会副代表)  
4. SPRUCの活動 中川敏史 (阪大: SPRUC利用委員長)  
5. 総会報告  
6. おわりに 熊坂崇 (JASRI)

図1. 放射光構造生物学研究会のHP

[http://bioxtal.spring8.or.jp/ja/SPRUC/spruc\\_top\\_ja.html](http://bioxtal.spring8.or.jp/ja/SPRUC/spruc_top_ja.html)

## 機能性材料ナノスケール原子相関研究会の活動

機能性材料ナノスケール原子相関研究会 代表、副代表  
紅野安彦(岡山大学)、小原真司(JASRI)

機能性材料ナノスケール原子相関研究会は、ガラス・セラミックスの材料科学を主な研究対象とし、構造解析で取り扱う物質の原子レベルの相関から、材料の機能発現に深く関係するナノスケールまで、ブラッグピークの有無に依存しない二体相関およびそれを越えたスケールの新しいサイエンスの展開を追究することを目的として、2012年9月に発足した。この目的のために、放射光光源を利用した実験、関連技術の高度化、新しい解析手法の開発および理論計算の導入、さらにそれらの普及に向けた研究活動の場を本研究会が提供するとともに、材料科学的な立場から研究活動の推進と研究者間の相互交流を図るものである。

研究手法は、BL04B2 を利用した高エネルギーX線回折(HEXRD)を主体としており、これに基づく精密な構造因子を再現する逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションや理論計算の援用により原子相関の把握と構造モデルの構築に役立てるものである。研究対象によっては、中性子回折、XAFS、X線異常散乱(AXS)等を相補的に利用する必要がある。

本研究会は、機能性材料研究の分野におけるSPring-8利用の促進と上記の実験解析手法の普及を目指した活動を行なっている。最近の研究会活動は以下の通りである。

### 最近の活動(計画を含む)

- 2013/3/17 SPring-8 ワークショップ「無容器環境が切り拓く新しいガラスサイエンス」  
日本セラミックス協会 2013 年年会サテライトプログラムとして標記の SPring-8 ワークショップを開催し、本研究会の第1回会合とした。無容器環境で作製される酸化ガラスと関連した話題が5件の招待講演から提供され、精密な物性測定と構造解析の重要性について議論された。<sup>1)</sup>
- 2013/9/6 合同研究会(不規則系物質先端科学研究会、放射光赤外研究会との合同開催)  
SPring-8 シンポジウム 2013 に併催する形で、不規則系物質先端科学研究会、機能性材料ナノスケール原子相関研究会、放射光赤外研究会の3研究会による合同研究会を開催し、各研究会間の相互理解と実験技術の相補利用について議論を行う。
- 2013/9/9 RMC 講習会  
RMC法の基礎と応用について学び、実習によりRMC計算シミュレーションの実際とその関連技術を習得する講習会を開催する。

ポスター発表では、本研究会の活動実績および研究会メンバーが主に利用する BL 実験ステーション設備の詳細に加えて、これらを利用した最近の成果を紹介する。

### 参考文献

- 1) SPring-8 利用者情報, Volume 18, No. 2, Pages 85-86.

## SPring-8 における赤外放射光の利用

## 放射光赤外研究会

池本夕佳(JASRI)、中野秀之(豊田中研)、岡村英一(神戸大)、森脇太郎(JASRI)、木下豊彦(JASRI)

赤外分光は、分子振動や格子振動を通じて、物質の組成や結合状態に関する知見を得ることができ、また、低エネルギーの電子励起を通じて物質の電子状態を知ることができる計測手法で、広く研究に利用されている。市販の赤外分光装置に搭載されている光源は、グローバーランプなどの熱輻射光源である。赤外放射光も、近赤、中赤、遠赤外にわたる広い範囲をカバーする白色光源であるが、熱輻射光源と異なり、全波数域に渡って高い輝度と偏光特性を持っている。SPring-8、BL43IRでは、赤外放射光の高輝度性を活用した赤外顕微分光を主として行っている。倍率が高い集光鏡を搭載した高空間分解能顕微鏡、作動距離が長く種々のアタッチメントを搭載可能な長作動距離顕微鏡、磁場下で測定が可能な磁気光学顕微鏡が稼働しており、それぞれの特徴を活かした測定を行っている(図1)。赤外放射光を光源とした顕微分光測定では、回折限界に近い数 $\mu\text{m}$ の空間分解能が得られる点が特徴であるが、その他、遠赤外領域への拡張や、広帯域での偏光利用が可能であり、また、低温、高温、高圧、磁場など外部条件下で顕微分光測定を行うことができる。BL43IRの顕微分光は既に、物理、化学をはじめとする様々な分野の研究に利用され、成果を上げている[1]。顕微分光装置の空間分解能は回折限界によって制限されるが、これを超えてナノメートルオーダーの空間分解能で赤外スペクトル測定を行う為の赤外近接場分光装置の開発も行っている。現在、11~9 $\mu\text{m}$ 程度の波長領域で200nmの空間分解能を達成している[2]。

SPring-8における赤外放射光利用を更に活性化するため、2013年3月、GIGNO研究領域創成プログラムの支援を受け、「赤外放射光を利用した機能性材料分野の創成」を開催した。67名の参加者を得て、赤外放射光の新たな利用の可能性について議論を行った。更に継続的な活動を行うため、ワークショップ参加者と、BL43IRのユーザーを中心として、2013年4月、SPRUC研究会「放射光赤外研究会」を立ち上げた。我々は、放射光赤外研究会を基盤として、他のSPRUC研究会と連携、情報交換を行うことにより、SPring-8で行われている他の様々な測定手法と赤外分光の相補的な利用を活性化させていく。2013年度、「不規則系物質先端科学研究会」「機能性材料ナノスケール原子相関研究会」と3合同で研究会を行う予定である。その他、「高分子科学研究会」「高分子薄膜・表面研究会」「文化財研究会」「X線スペクトロスコピー利用研究会」と意見交換を行う計画もしている。これらの活動を通じて、赤外放射光の新たな利用と成果の創出につなげていく。

## 参考文献

- [1] H. Okamura, K. Shoji, K. Miyata, H. Sugawara, T. Moriwaki and Y. Ikemoto, JPSJ 82 (2013) 0704720 ; D. Murakami, M. Kobayashi, T. Moriwaki, Y. Ikemoto H. Jinnai and A. Takahara, Langmuir 29 (2013) 1148. [ほか]  
 [2] Y. Ikemoto, M. Ishikawa, S. Nakashima, H. Okamura, Y. Haruyama, S. Matsui, T. Moriwaki and T. Knoshita, Optics Commun. **285** (2012) 2212.

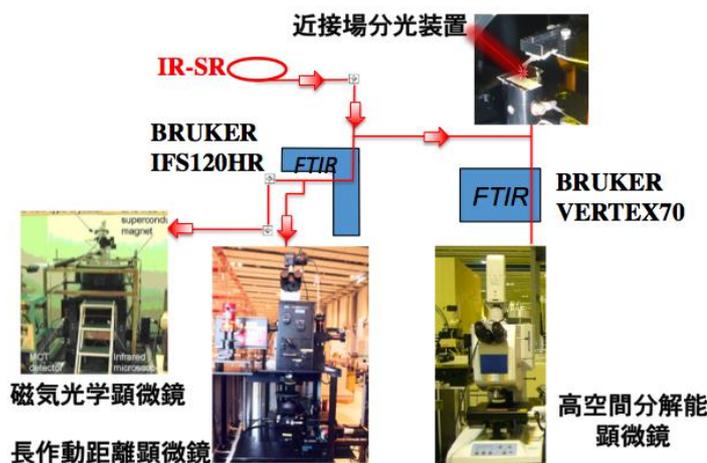


図1. BL43IR 実験ステーション

## 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

2012 年度のユーザータイムは、計画 4200 時間に対し実績 4155 時間 38 分、98.94%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。2012 年度は復旧に時間を要する大きなトラブルがなかったため、達成率は 99%まで回復した。加速器の運転は継続したため達成率にはほとんど影響していないが、RF システム電源トラブルのため 4 つある RF ステーションの内 1 ステーションの運転を止め、蓄積電流値 70 mA (通常 100mA) での利用運転を 2 度行った(2012/11/28 に 5 時間、2012/12/14 に 10 時間)。また、12/15 以降(修理の完了した 2013 年 4 月まで)は、故障した RF ステーションの加速電圧を下げて利用運転を行った。この間、トップアップ運転は継続したので蓄積電流値は一定に保たれてはいるが、多くの挿入光源ギャップが閉じられた際にはビーム寿命が短くなり、蓄積電流値の変動が通常時の 1.5 倍程度になった。通常時のトップアップ運転では蓄積電流値の変動は 0.03 %に抑えられ、光源強度は極めて安定に保たれている。2012 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(目標蓄積電流値 99.5 mA から、トップアップ中断により 0.1 mA 以上低下した時間の割合)は 0.82%と僅かであり、非常に安定なものであった。

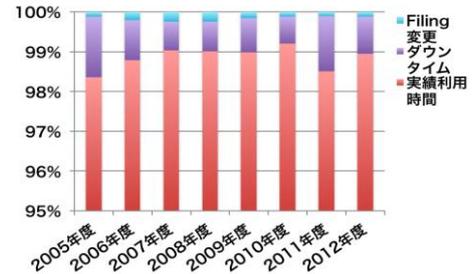


図 1. 過去 8 年間の蓄積リングの運転統計。

### 低エミッタンス化オプティクスを導入

輝度向上のためにビーム調整を行って来た蓄積リングの低エミッタンスオプティクスを、2013 年度第 2 サイクル(2013/5/8)からユーザータイムの運転に導入した。現状の蓄積リング磁石配列は変更することなく、オプティクスの最適化により 3.4 nm-rad であったエミッタンスを 2.4 nm-rad まで低減した。2011 年 11 月より低エミッタンスオプティクスの調整運転を行い、従来のオプティクスに比べて遜色ないビーム寿命、入射効率、不安定性抑制などのビーム運転性能を達成し、安定な利用運転を実現させた。ビーム調整時に加速器診断ビームラインで行った測定では、エミッタンスが設計通り低減していることが確認され、放射光実験ビームラインの輝度およびフラックス密度は低エミッタンス化により 20~50%の改善が見込まれるとの結果を得た。ユーザータイムへの導入前の 2013 年 1 月に実施した試験運用では、挿入光源ビームラインにおいて輝度および部分フラックスの増大と集光ビームサイズの低減が確認された。2013 年度第 2 サイクルから、順調にユーザータイムにおいて運転されている。

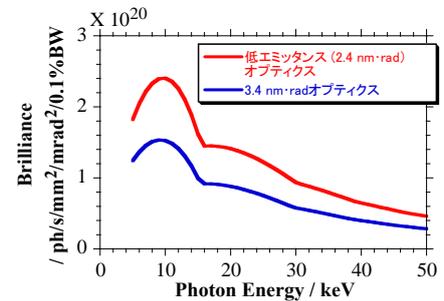


図 2. SPring-8 標準型アンジュレータ(周期長 32 mm、全長 4.5 m)の輝度。

### 5mA single bunch を含む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の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、2012B 期より、新しいフィリングモード 11/29-filling + single bunch (5 mA) でのユーザー運転が可能となった。トップアップ入射間隔~70 秒、シングルバンチ部電流値変動~0.6%と安定にトップアップ運転が行われている。シングルバンチ電流値の更なる増加目標 10 mA を目指して、現在 BBF システムの高度化を進めている。

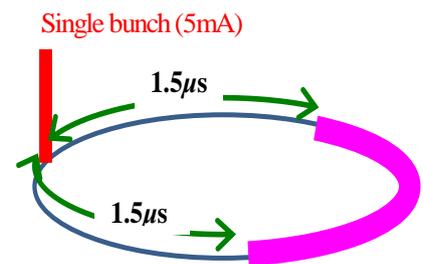


図 3. 11/29-filling + single bunch (5 mA)。

## SPring-8 実験データリポジトリの運用

制御・情報部門 利用基盤制御グループ/情報ネットワークグループ  
 酒井久伸、古川行人、松下智裕、横田 滋、古寺正彦、間山皇、大端 通、田中良太郎

SPring-8 実験データリポジトリシステム[1](以下 SP8DR)は、ビームラインで得られる実験データを実験条件などのメタデータとともに記録し、実験データの検索・取得を実現する汎用実験データ管理システムである。2011 年度より開発に着手し、データの登録と蓄積およびデータの取得まで一通りの機能を実装した原型モデルを構築した。2012 年度は利用者の意見取り込みを行い、ユーザーインターフェースの機能向上(図 1)や、高速データ転送機能の機能追加を実施したリリース版を製作し、2012 年度末より BL14B2 で実験データの管理システムとして運用が始まり、リモート実験システムの構築に活用されている。SP8DR の運用が開始されたことで、実験データは SP8DR に取り込む際に課題番号と結び付けられ、課題責任者と利用申請時に登録された共同実験者にのみアクセス権が設定される。これにより課題に無関係の利用者はデータを閲覧することができないため、ビームライン利用上の課題であった実験データの漏えいを防ぐことができる。また実験データを登録する過程で、データファイルのヘッダを解釈し、サンプル名や、放射光照射条件などをメタデータとして抽出・登録できるため、実験データの検索・絞り込みが容易にできる。また、メタデータ管理のデータベース構造を Key-Value-Store 型としたため、実験装置の構成変更時にデータ取得の設定変更が容易である。たとえば、アナログダイヤル式のため設定値をデジタルデータとして計算機より取得可能となっていない SCA が、設定値をデジタルデータとして計算機より読み取り可能な機種に更新された場合、設定値が容易にメタデータとして取り込み可能となる柔軟な運用を実現している。一方で、大容量実験データのインターネットを経由した転送で、通信回線の有効帯域に対して実効帯域が低く、十分な転送速度が得られないという転送効率の改善という課題があった。原型モデルでは、データ転送を HTTP プロトコルに依っていたため、転送効率が悪く、二次元検出器のデータなど数10GB~数100GB に達するような大容量実験データの転送が困難であった。そこで、比較的容易に転送効率改善を実現できる

SkeedFileMessenger [2] をシステム中に取り込むことで転送効率の大幅な改善を得た。(表 1)

本年度は、他のビームラインへの本システムの水平展開と、本システムの応用利用としてデータ配信システムの構築を進める予定である。

### 参考文献

[1] 酒井久伸, 古川行人, 大端通, ”SPring-8 実験データリポジトリの構築”, DEIM Forum 2013 論文集, <http://db-event.jp/2013/proceedings/pdf/d4-2.pdf>, 2013

[2]柳澤建太郎, ”SkeedSilverBullet が求められている理由”, SoftwareDesign, Vol.331, pp. 112-121, 2012/11/18

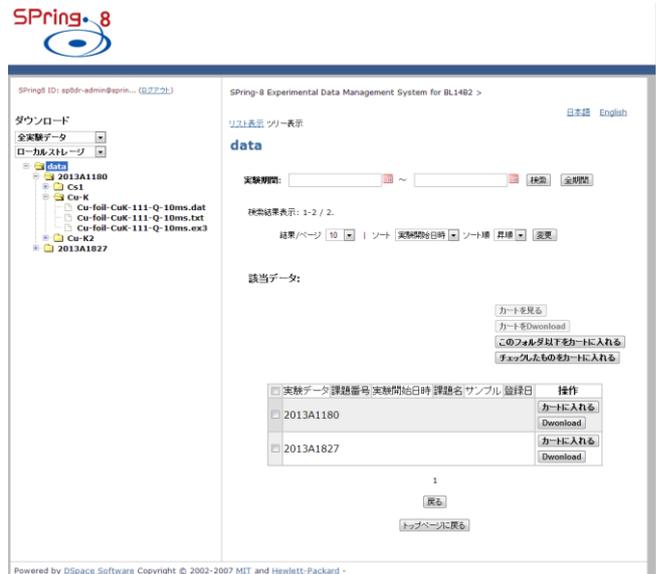


図 1 ツリー表示画面

表 1 データ転送試験の試験結果

拠点	HTTP (Mbps)	SFM (Mbps)	備考
著者自宅	8.9	61	NIT 西 100M
北海道大学	34	94	SINET
高エネルギー物理研究所	21	50	SINET
名古屋大学	34	140	SINET
京都大学	2.3	×	UDP 遮断
大阪大学	54	66	SINET
沖縄科学技術大学院大学	92	133	SINET

## 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、大石泰生 TL、金廷恩 TL、小原真司 TL 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。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電子密度レベルでの解明を、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、平尾直久、肥後祐司

#### BL04B1 (高温高圧ビームライン)

BL04B1 は、高エネルギー X 線を使った回折測定やラジオグラフィ測定により、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。弾性率測定システムの S/N 向上、地震波領域の高周波変形システムの導入、応力・歪測定の高速計測化を行い、実際の地球深部環境に近い条件下での試料の測定基盤を整備した。

#### 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。高強度 X 線  $\mu$  ビームの光学系、超高压・高温 X 線回折、低温・高圧 X 線回折とラマン散乱、メスバウアー分光などとの同時測定システムを整備した。

### <動的構造チーム> 金廷恩 TL、増永啓康、杉本邦久、小川紘樹、宋哲昊

#### 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。チョッパーを用いた時分割計測システム、CCD カメラシステムによる測定から解析までの一連の計測・解析システムを整備した。

#### BL02B2 (粉末構造解析ビームライン)

BL02B2 は、多様な外場下で微量粉末試料の高分解能回折データを迅速に測定し、結晶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。透過配置で 1500K まで測定可能な高温装置を導入し、横集光ミラーシステムと同期させ、微量試料での高温精密測定環境を整備した。

### <ナノ構造物性チーム> 小原真司 TL、田尻寛男、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。無容器で高温熔融状態を実現できる浮遊炉の安定的ユーザー利用開始、測定のハイスループット化によりユーザーフレンドリーな測定環境を整備した。

#### 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、高フラックス化を実現する非対称分光結晶を導入することにより、超高真空中のその場測定を効率的に行える計測基盤を整備した。

#### 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。

**Inelastic X-ray Scattering: From Fundamental Research to Innovation in Science and Technology**  
(Materials Structure Group II)

A. Baron<sup>1,2</sup>, M. Brancewicz<sup>1</sup>, D. Ishikawa<sup>1</sup>, M. Itou<sup>1</sup>, K. Okada<sup>1</sup>, Y. Sakurai<sup>1</sup>, S. Tsutsui<sup>1</sup>, H. Uchiyama<sup>1</sup>, Y. Yoda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Japan Synchrotron Radiation Research Institute*, <sup>2</sup> *RIKEN SPring-8 Center*

Materials Structure Group II is operating three beamlines (BL08W, BL09XU, BL35XU) and provides users with world-leading instruments for inelastic X-ray scattering and nuclear resonance scattering. User programs show a wide spectrum from fundamental research to innovative technology, which include multiferroic physics, protein dynamics, energy science and technology. The aim of this poster is to show the beamline capabilities and discuss future opportunities with users.

BL08W: High Energy Inelastic Scattering

BL08W is designed for high-energy inelastic X-ray scattering (Compton scattering) with linearly or elliptically polarized X-rays in the energy range of 100 ~ 300 keV. Compton scattering is a unique probe of electronic ground-states and provides direct information on quantum states of materials. With the magnetic option, the probe measures the spin-polarized electron states and spin moments in ferro- or ferrimagnetic materials. Latest research includes the nature of nano-confined water<sup>1</sup> and the new development of spin/orbital magnetization separation<sup>2</sup>. A JST program of “Development of Systems and Technology for Advanced Measurements and Analysis” has been launched in 2012 for in-situ observation of working battery devices.

BL09XU: Nuclear Resonant Scattering

BL09XU is for nuclear resonant scattering. A well-collimated and small beam of X-rays 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 local dynamics of hard and soft materials<sup>3-7</sup>. The most active research is on biological macromolecules using the NRVS technique, which include the Fe(IV)=O intermediate of a mononuclear non-hem iron enzyme and the enzymic active center in hydrogenase. The NRVS technique provides a novel approach for many macromolecular processes in life and energy sciences.

BL35XU: High Resolution Inelastic X-Ray Scattering

BL35XU is for high resolution inelastic scattering to investigate atomic motions on THz frequencies. It moves beyond neutrons studies to small ( $\mu$ -gram) samples and offers a unique window for understanding liquid dynamics. Recent work includes the investigation of liquid dynamics including traverse excitations (discovered at BL35 a few years ago), the dynamics near liquid phase transitions, and the dynamics of liquid mixtures. There is a strong user program (several groups) investigating the elastic properties of materials in extreme conditions, pressures, say 5-200 GPa and temperatures up to ~3000K, with emphasis on understanding the earth's interior. Meanwhile, investigations of phonons in crystals include the investigation of phonon softening associated with phase transitions, the relation of elastic properties with electronic fluctuations, models of ferroelectrics, and investigation of superconductors and clathrates.

References:

- 1) G F. Reiter *et al.*, PRL in press.
- 2) M. Itou *et al.*, APL **102**, 082403 (2013).
- 3) Shaun. D. Wong *et al.*, Nature in press.
- 4) S. Kamali *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 724 (2013).
- 5) K. Park *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 1294 (2013).
- 6) K. Park *et al.*, PNAS **110**, 6275 (2013).
- 7) M. Saito *et al.*, PRL **109**, 115705 (2012).

## バイオ・ソフトマテリアルグループの現状

(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

岩本裕之、鈴木芳生、梅谷啓二

非結晶散乱チームは、生体高分子、合成高分子、界面活性剤、コロイドなどのソフトマテリアルからの散乱・回折実験および動的計測を支援する。BL40B2ではX線小角異常散乱法を利用し、ミセルの内部構造の解析が行なわれた。直径が数ナノメートルの高分子ミセルは次世代ドラッグデリバリーシステムのキャリアーの1つであるが、薬剤を含んだ状態での内部構造の詳細は明らかではなかった。臭素を含む疑似薬剤をミセルに取り込ませて計測したところ、薬剤はコアに閉じ込められているのではなく、5%ほど外側のシェルに染み出していることが明らかになった(Sanada et al., JACS 135: 2574, 2013)。この構造は薬剤放出の機構と深く関係しているであろう。また高フラックスビームライン・BL40XUでは、微小結晶をタンパク質分子に標識し、タンパク質分子の内部運動に連動した微小結晶の動きをX線・ラウエ斑点の動きとして時分割追跡するX線1分子追跡法を高度化することで、ATP依存的なシャペロニン・タンパク質のねじれ運動をリアルタイムで計測することができた(Sekiguchi et al., PLoS ONE 8: e64176, 2013)。

微細構造計測チームでは、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。硬X線マイクロビーム応用では100nm径プローブによる走査型顕微鏡、マイクロビーム回折、蛍光X線分析等がルーチンで利用可能になっている。投影・結像イメージングでは、CTやラミノグラフィーによる三次元計測の利用が多い。標準的な条件(視野1mm、空間分解能1 $\mu$ m、12keV、(2048)<sup>3</sup>画素)での三次元像計測時間は約3分である。より高分解能を得るためにはフレネルゾーンプレートを対物レンズとする結像顕微鏡が使われている。典型的な条件では、視野123 $\mu$ mで3次元像として空間分解能160nmが達成されている。この場合の計測時間は約15分である。また、吸収コントラストだけでなく、ゼルニケ法/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/走査型微分位相等の手法を用いた位相計測も可能である。

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1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。

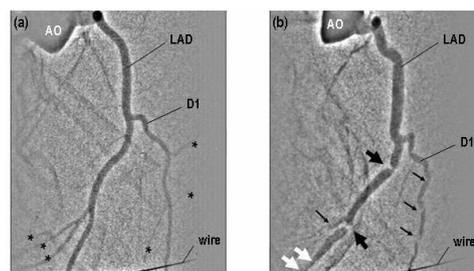


図1. 初期糖尿病ラットの冠状動脈の機能異常の観察。  
Monash 大学 J. Pearson 博士撮影(LAD: 左冠状動脈前下行枝、Wire: 50 $\mu$ m タングステン線)

## 分光物性Iグループの活動、2012-2013

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), 水牧仁一郎, 河村直己, 加藤和男, 新田清文, 伊奈稔哲

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。

**BL01B1(広エネルギーXAFS)**: 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、数十 $\mu\text{m}$ の集光ビームを用いたXAFS測定を目指し、X線ガイドチューブ(XGT)を用いた集光システム導入の検討を行った。XGTは、スループットが高い点、色収差がない点、軸対称な集光が得られる点などの特徴をもつ。8keVでの性能評価により、半値幅: 58 $\mu\text{m}$ (H)×60 $\mu\text{m}$ (V)、スループット: 45%が得られ、XAFS測定に利用可能であることが確認された。また、測定準備室内にグローブボックスおよび、簡易型ガス循環装置を整備し、水分や酸素を除去したXAFS測定用試料の調整を容易にした。

**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100ms~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、特に12keV以下の低エネルギー領域におけるDXAFSスペクトルの精度向上を図ることを目的とし、装置類の整備・改良を行った。まず、1m長PtコートミラーとHeチャンバーから構成される高次光除去用ミラーシステムの整備を行った。このミラーシステムにより、7keV付近のDXAFSスペクトルの質が向上することを確認した。また、Bragg型ポリクロメーターの結晶冷却機構として、銅微粒子を満たした浴槽型容器内に分光結晶の下半を浸す新しい方式を開発した。これにより、温度安定性:  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ の状態に、従来の1/10以下の時間で到達することを確認した。両装置とも、ユーザー利用に安定に供している。

**BL37XU(蛍光X線分析)**: BL37XUでは、走査型X線顕微鏡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。近年の物質の顕微観察の3次元化の要望に応えるために、長距離離れた第1・第3実験ハッチを利用した2種類のX線顕微鏡の性能評価を行った。一つは等倍投影によるCT撮影法であり、もう一つは拡大投影を利用したX線顕微鏡である。等倍のCT撮影法では、ビームデフューザーと試料の距離が十分に確保できるため(約30m)、均等な視野を確保できることが確認できた。X線エネルギー: 8keVの場合、視野: 850 $\mu\text{m}$ ×640 $\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ: 444nmでの計測が可能であり、薬剤の造粒条件の評価などの応用研究が開始されている。X線顕微鏡に関しては、試料と検出器間の距離が約30mの中間鏡筒をもつ非常に長い顕微鏡が構成されるため、拡大率が高く、かつ検出器視野とのマッチングがよい条件となる。そのため、高い空間分解能と広い視野を併せ持つX線顕微鏡の実現が期待できる。性能評価実験では、視野: 37 $\mu\text{m}$ ×37 $\mu\text{m}$ 、ピクセルサイズ: 18nm(拡大率: 733倍)の顕微鏡を構築することができ、50nmのライン&スペースを解像することに成功した。

**BL39XU(磁性材料)**: 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、複合環境(強磁場・極低温・高圧)下でのX線分光法や、グリーン・ナノ放射光分析評価拠点整備により構築した100~300nmの集光ビームを用いた顕微X線分光法の開発を精力的に行っている。複合環境分光ステーションでは、X線発光スペクトルの入射・発光エネルギーマッピングを目指した、アナライザー結晶の連続駆動とPILATUS2次元検出器の組み合わせによる高速X線発光スペクトル計測システムを構築した。また、ナノ分光計測ステーションでは、最大磁場: 2.3Tの電磁石を整備し、高保磁力CoPt合金磁気ドットの単一素子解析や、ハード永久磁石材料の元素/磁区イメージングを展開した。さらに、時間分解顕微XAFS測定システム構築の一環として、真空対応のパンチ同期X線チョッパーを開発し、光学ハッチへの導入を進めた。

## 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、辻成希、保井晃、上野若菜、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では、軟X線領域のナノビームアプリケーションを供給するためにビームラインのスクラップアンドビルド計画を進行している。現場工事は、本年(2013年)12月の利用終了後に開始し、来年(2014年)3月末までにハードウェアの改造を完了する。その後、4月～5月のコミッションングを経て、6月から共用を再開する予定で計画を進めている。新たなビームラインではデッキ構造は廃止し、実験ホール床面上に2本のブランチを新設する。このうち1本はマイクロビームブランチとし、二次元光電子回折装置、光電子顕微鏡、角度分解光電子分光装置を配置するとともに、 $\Phi 10\mu\text{m}$ 以下のマイクロビームによる角度分解光電子分光実験を目指す。もう一方のブランチには、文部科学省「元素戦略プロジェクト<磁性材料研究拠点>」等を実施するための軟X線ナノビームブランチを設置する。ナノビームブランチでは、ビーム径 $\Phi 100\text{nm}$ を用いたXMCDによるナノ磁気解析をメインターゲットとしてビームラインの利活用を行う。

#### BL27SU(軟X線光化学ビームライン)

BL27SU(軟X線光化学ビームライン)は、1999年に共用利用が開始されて以来、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では、アンジュレータの基本波で0.1～5keVの広範なエネルギー領域をカバーしているが、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、 $\mu$ 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(～ $10\mu\text{m}$ )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、高輝度赤外放射光と赤外顕微分光装置(フーリエ変換赤外分光光度計+赤外顕微鏡)を組み合わせた、微小領域または微小試料の赤外顕微分光に重点をおくビームラインである。長作動距離顕微鏡と磁気光学顕微鏡のほかに、2011年に導入した高空間分解能顕微鏡を備える。この高空間分解能顕微鏡は、赤外放射光の特性に合わせた改造をほどこし、ほぼ回折限界である数マイクロメートルの空間分解で、高S/N比のスペクトルを得ることが可能である。また、回折限界を超える分解能を求めて開発中の赤外近接場分光装置は、数百ナノメートルの空間分解能を達成している。近接場分光スペクトルに大きく影響するビーム揺れの抑制のために、上流光学系の振動対策も行っている。目下のところ、中赤外から遠赤外の広い帯域での高空間分解、偏光を利用した諸分野のユーザー利用が順調にすすんでいる。2013年に赤外放射光による新たなサイエンスを開拓することを目的として、SPring-8ユーザー協同体(SPRUC)に「放射光赤外研究会」を立ち上げた。本研究会を基盤として他の研究会との交流を行い、SPring-8の様々な測定手法と赤外分光の相補的な利用を活性化させていく。

## 応用分光物性グループの活動報告

利用研究促進部門 応用分光物性グループ

高田 昌樹(応用分光物性 GL、利用研究促進部門長)、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。

### 硬X線光電子分光(HAXPES)

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、その検出深さは数nm程度である。これに対し、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の検出深さでの化学状態分析が可能な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にも依存するため、HAXPESで脱出角度依存性を測定すれば、表面から数10nmまでの非常に広い範囲を深さ分解して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アナライザーに広角対物レンズを組み込むことにより、 $\pm 32^\circ$ 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[1]。加えて、高集光ミラーによる $\phi 1\mu\text{m}$ 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[1]。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、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を磁性材料研究に応用する取り組みも進めている。具体的には、X線偏光素子による円偏光を用い、HAXPESにおける磁気円二色性(MCD)の測定を可能にした[2]。さらには、光電子のスピンを分解して測定するスピン分解HAXPES法の開発にも取り組んでいる。現在、磁性材料を主な対象としたMCDおよびスピン分解HAXPESの共同利用を目的に、BL09XUにおいてHAXPESエンドステーションの立ち上げを進めている。

### 光電子顕微鏡(PEEM)

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ンが必要であるのに対し、PEEMでは結像型電子レンズを用いることで2次元分布を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の観察や、さらには放射光のパルス性を利用したサブナノからナノ秒スケールの磁気ダイナミクス観測など、動的観察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等のイメージング手法では厳密に表面電位が補償されなければ適切な結像ができない。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を開発した[3]。ここでは、試料表面に厚さ100nm程度の金を蒸着する。この際、10~50 $\mu\text{m}$ 程度の幅で試料表面の一部をマスクし、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観測が可能となった。講演では具体例を紹介する。

[1] E. Ikenaga *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom, In press.

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

[3] T. Ohkochi *et al.*, J. Synchrotron Rad., 20, 620 (2013).

## 構造生物ビームライン:2012-2013

(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, 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。

**【ビームライン高度化計画】** BL41XU は Spring-8 の蛋白質結晶回折測定用の共用 ID ビームラインとして、高難度試料の実験に広く利用されている(文献 1)。しかし年々高まる微小結晶対応と迅速測定への要求に応えるため、装置の高度化を本格的に実施する。本計画では巨大分子微小結晶に対応した高速測定システムの構築するために、X 線強度の 1桁向上( $10^{13}$  ph/s)、微小ビーム実現(~ 5  $\mu\text{m}$ )、測定時間短縮(~ 20 sec)を目標としている。そこで今年度内に X 線ミラーの入れ替え、高速 2 次元検出器の導入等を行う予定である。なお、本高度化の一部は、創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業の下、理化学研究所・ビームライン基盤研究部との連携により実施している。

**【利用技術開発】** BL38B1 では以下のような利用技術開発の成果が得られた。

1) **湿度調整と高分子溶液を用いた試料マウント方法:** 結晶コーティング用高分子溶液と湿度調整装置を用いたマウント法(HAG 法)を開発している。これまでに、本法が環境変化に弱い脆弱なタンパク質結晶の取り扱いに有効であることを明らかにし(文献 2)、さらに分子構造変化や格子長・結晶系の変化をも誘導できることがわかった。現在、来春の利用者への公開に向けて準備を進めている。

2) **ガラスキャピラリーによる微小結晶マウント方法:** 微小なキャピラリーを用いた結晶マウント方法を開発している。自動サンプルチェンジャーSPACE 用のネジ式ピンと組み合わせて、ガス加圧下で試料凍結できる系を構築した。この結果、リゾチーム結晶の Xe 誘導体では従来報告されていない Xe 結合部位の存在が明らかとなり(文献 3)、誘導体作成の効率が期待できるほか、他のガス結合タンパク質への応用も可能である。現在は一般利用に向けて準備を進めている。

**【今後の展開】** ビームライン高度化により測定時間の短縮化が進んでいるが、BL41XU ではこのたびの高度化に伴い、さらにその傾向が顕著になると見込まれる。このため、より効率的で使いやすい仕組みづくりが必要となる。利用者の方々と連携し、ビームタイム配分や運用の最適化を進めたい。

### 参考文献

- 1) Hasegawa K *et al.* Spring-8 BL41XU, a high flux macromolecular crystallography beamline. (submitted).
- 2) Baba S *et al.* Humidity control and hydrophilic glue coating applied to mounted protein crystals improve X-ray diffraction experiments. *Acta Cryst D*. (in press).
- 3) Mizuno N *et al.* A convenient tool for gas derivatisation using fine-needle capillary mounting for protein crystals (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 (GL), 今井 康彦, 大沢 仁志, 福山 祥光, 安田 伸広, 藤井 将,  
(兼)加藤 健一, (兼)長谷川 和也, (兼)為則 雄祐, (兼)上杉 健太郎

ナノテクノロジー利用研究推進グループは、2007 年 9 月に利用研究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

・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。<sup>1-3)</sup>

・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。<sup>4-7)</sup>

#### 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とし、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、を実施している。

### 参考文献

- 1) N. Yasuda et al., "X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain", J. Synchrotron Rad. **16**, 352-357, (2009).
- 2) Y. Imai et al., "High-Angular-Resolution Microbeam X-ray Diffraction with CCD Detector", AIP Conf. Proc. **1212**, 30-33, (2010).
- 3) S. Yoshida et al., "Microarea Strain Analysis in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells on m-Plane Using High-Resolution Microbeam X-ray Diffraction", Jpn. J. Appl. Phys.. **52**, 071001, (2013).
- 4) 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).
- 6) C. Moriyoshi et al., "Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO<sub>3</sub> under Electric Field", Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE05 (2011).
- 7) N. Yasuda et al., "System of laser pump and synchrotron radiation probe microdiffraction to investigate optical recording process", Rev. Sci. Inst. . **84**, 063902 (2013).

## 微細単繊維片の放射光分析

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 本多定男、橋本敬、中野和彦、野口直樹、西脇芳典、早川慎二郎、二宮利男、高田昌樹

分光物性Ⅱグループ 森脇太郎、池本夕佳、木下豊彦

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 湯本博勝、小山貴久、大橋治彦、後藤俊治

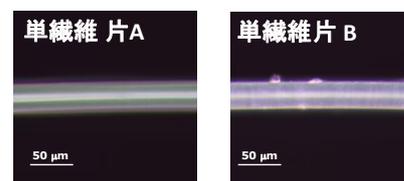


図1. 単繊維片 A 及び B の顕微鏡写真

### 1 はじめに

科学捜査の分野では、しばしば微細な単繊維片の分析・鑑定を実施することがあります。通常、単繊維片の分析は、まず、顕微鏡観察や顕微測色方法が利用され、次に顕微赤外分析による材質分析が行われます。しかし、顕微鏡観察で識別が困難な場合や無彩色（白色や黒色）の繊維では、測色による識別ができないという欠点があります。そこで我々は、微細な単繊維片について放射光を利用した以下の非破壊分析法の利用を検討しています。

### 2 放射光顕微赤外分析

実験室で使用するグローバー光源を用いた顕微赤外分析では、10ミクロンよりも小さい資料の測定が困難ですが、放射光を利用した顕微赤外分析では、10ミクロンよりも小さなサンプルでも分析が可能です。図1で示した2種類の単繊維片AとBについて、放射光赤外分析した結果を図2に示します。両者の材質はいずれもポリエステル繊維であることが明らかな上、1400  $\text{cm}^{-1}$  以下の指紋領域の各スペクトルに違いが認められます。

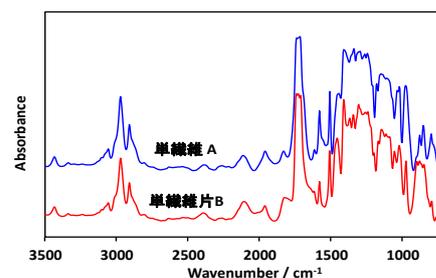


図2. 単繊維片 A と B の放射光顕微赤外スペクトル

### 3 放射光蛍光X線分析

放射光蛍光X線分析法を使用すると、単繊維片に含まれる微量元素の分析が可能です。合成繊維の場合には、メーカーによって製法が異なる場合があることから、製法の違いを反映した元素が検出されることがあります。例えば、図1で示した2種類のポリエステル単繊維片を放射光蛍光X線分析装置で分析した結果、合成に使用された重合触媒元素（Ge、Sb）の違いが明瞭に認められます（図3）。

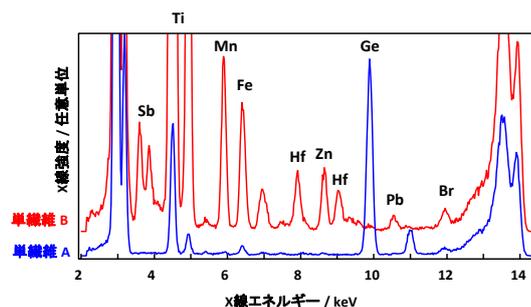


図3. 単繊維片 A と B の放射光蛍光X線スペクトル

### 4 放射光X線小角散乱

同じ材質の単繊維片であっても、合成法や紡糸方法等の違いによって内部構造的な違いが出る場合があります。これらの違いを単繊維の異同識別に利用すべく放射光X線小角散乱を検討しています（図4）。

以上のように、放射光による顕微赤外分析、蛍光X線分析及びX線小角散乱を併用することで、微細な単繊維の異同識別性能を飛躍的に高めることが可能であり、これまで報告されていない新規な科学捜手法として、データベース化を検討しています。

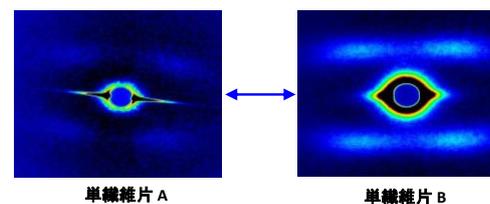


図4. 単繊維片 A 及び B の X 線小角散乱像

P-42②

## BL05SS におけるフォレンジックサイエンス用蛍光 X 線測定装置の開発

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 (\*広島大院工)

Nano Forensic Science Group 早川慎二郎\*, 百崎賢二郎\*, 辻笑子\*, 滝口冬馬\*, 野口直樹\*, 本多定男, 橋本敬, 中野和彦, 西脇芳典, 二宮利男, 高田昌樹

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 湯本博勝, 小山貴久, 大橋治彦, 後藤俊治

### 1 はじめに

ナノ・フォレンジック・サイエンスグループ (nFSG) の活動拠点として加速器診断のビームライン (BL05SS) を利用し、微物の蛍光 X 線分析および XAFS スペクトルによる特性化をめざして、測定装置の整備と基本性能評価を進めている。

### 2 BL05SS とマルチモード蛍光 X 線分析装置

BL05SS は Out-vacuum 型のアンジュレーター ( $\lambda_u = 76$  mm,  $N=51$ ) を備えたビームラインであり、ビームライン上流部に差動排気系を用いることにより、蓄積リングまで上流のフロントエンドを含めて窓なしで接続を行い、Si(111) 2 結晶モノクロメーター以外に窓材を含めた光学素子が無い。この特徴を生かして 6keV から 42keV のエネルギー域で、ミリからマイクロメートルサイズのビームを用いて様々な蛍光 X 線分析および XAFS 測定を可能とする装置を開発した。装置はマイクロビーム化のための KB ミラー、多数の試料についての自動測定を行うためのオートサンプラー、SDD 検出器およびビームモニターなどから構成され、様々なモードでの蛍光 X 線分析を実施することができる。

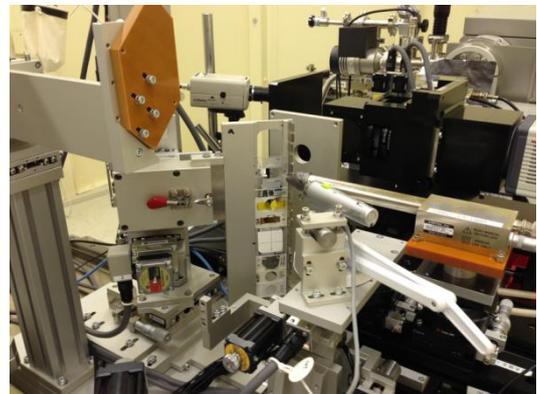


図1 マルチモード蛍光 X 線分析装置

### 3 微物の高速検出と蛍光 X 線分析

銃発射残渣 (Gunshot residue, GSR) などテープなどに採取された証拠微物について高速な位置決めと分析を行うために、スイープスキャン法を開発した。はじめに横長 (横 5mm、縦 100 $\mu$ m) のビームで縦方向の走査を行い、特定の元素 (または散乱まで含めた全信号) について強度分布を調べ、目的とする微物が存在する位置 (縦方向) を決定する。次に微物が検出された位置で正方形に成形したビームで横方向の走査を行い、微物の位置決め (縦横方向) を行う。微物の数にも依存するが 5mm 角の領域について 20 分以内で微物の検出を行い、Pb、Hg、Sb などの有無から GSR であるかどうかを判別する。

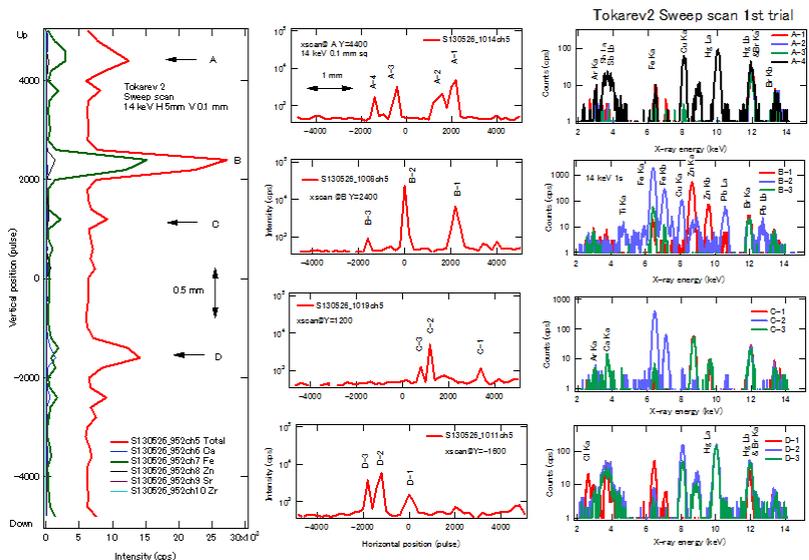


図2 GSR のスイープスキャンと微物の蛍光 X 線スペクトル例

## 産業利用 I、II、III ビームラインの機器整備状況

産業利用推進室

広沢 一郎 他

産業利用推進室が担当している共用ビームラインである産業利用 I (BL19B2)、産業利用 II (BL14B2)、及び産業利用 III (BL46XU) では、高能率で再現性の高い測定を目指して自動化を中心とした機器整備を行っている。以下に 2012 年度に実施した主要な機器整備について報告する。

散乱・回折及びイメージングの実験を受け入れている BL19B2 では、金属材料中の析出物評価などで利用が増加している小角散乱の高效率測定を実現するため、光源・光学系部門の協力を得て横集光ミラーを光学ハッチ内に導入した。一方、X 線反射率測定や粉末 X 線回折には縦方向のみに集光した従来からの光が適しているため、測定に応じて平板ミラーと横集光ミラーを切り替えて使えるようになっている。図 1 は Glassy Carbon からの小角散乱パターンの横集光ミラー導入前後の比較である。この図に示すとおり横集光ミラーの導入により散乱強度が従来の約 46 倍にまで増加し、露光時間を大幅に短縮することができた。また、試料自動交換装置の導入により自動連続測定が可能となり、測定能率を従来の 30 倍程度にまで高めることができた。

BL14B2 では、リモート XAFS 実験の実施に向けた整備を行っているが、2012 年度はデータデポジットサーバーを導入した。また、試料温度とガス種を制御しながら連続的に XAFS 測定を行うことを実現した。更に、側室へのドラフト設置により、試料調製のための環境整備がほぼ完了した。

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 用 HV-CSA 光電子アナライザーの BL46XU への導入に伴い、光源・光学系部門と制御情報部門の協力により、以前からあった実験ハッチの下流に実験ハッチを新設した。新設した実験ハッチには、主に 8 keV 励起での測定を行う R-4000 アナライザー (図 2 右側) と 14 keV までの測定が可能な HV-CSA を設置し、HAXPES 専用の実験ハッチとした。多軸回折装置はこれまでどおり従来からある実験ハッチの上流側に設置したため、ハッチ下流側にユーザーが持ち込む大型装置のための空間を確保することができた。実験ハッチの新設により、装置入れ替え作業が不要となったことから、2012 年 12 月より硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定代行と多軸回折装置により X 線反射率測定及び GIXD を対象とした薄膜評価 (XRR/GIXD) 測定代行を開始した。

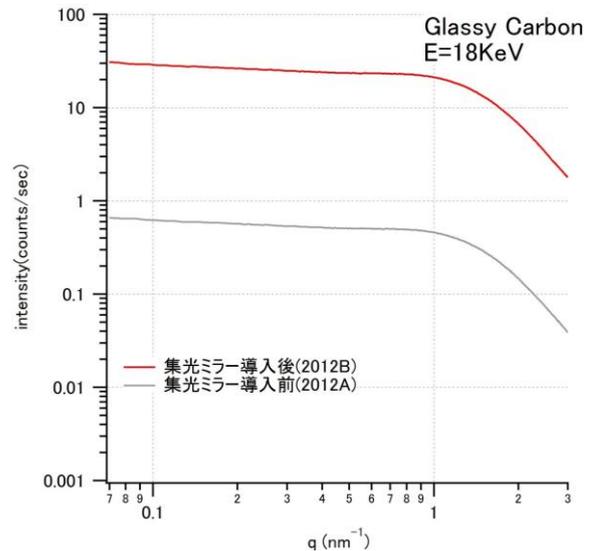


図 1 Glassy Carbon からの小角散乱パターン



図 2 BL46XU に新設された実験ハッチ内に設置された硬 X 線光電子分光装置。写真左方向が上流 (光源側)。

# SPring-8 User Information Web サイト 2013

## 「進化」し続けるユーザーポータル

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用業務部 図書情報課

2005年にスタートしたユーザーポータルサイト “SPring-8 User Information” は、運用開始から早8年を迎えました。これまで2万3千件近い課題申請があり、のべ40万人以上のユーザーに利用されています。2012年9月には、初の全面改修を実施し、レスポンスやシステムの安定性が大幅に向上しました。

### 1. 「進化」するマイページ

User Information Web サイトログイン後に表示されるページは“マイページ”と呼ばれ、個々のユーザーに最適化された情報を提供しています。今春実施したバージョンアップにより、マイページ内に採択課題の一覧や直近の実験日程が表示されるようになり、実験前後に必要な手続きページへ直接アクセスできるようになりました。

また今年度は、過去に実施した課題に対する研究成果の登録状況をワンタッチで確認できる機能などを開発する予定です。



### 2. システムに対する満足度調査の結果について

2013年5月から6月にかけて、2013B期の課題申請を行った方を対象に、システムに対する満足度調査をアンケート形式で実施しました。その結果、2012年9月まで運用していた旧システムと比べ、「操作のしやすさ」「画面の見やすさ」「機能のわかりやすさ」「情報の探しやすさ」「システムの応答速度」のすべての点において、“よくなった”との声が回答者の半数以上を占めました。アンケート結果を基に、今後も利用者の皆さまの利便性向上に努めていきます。

P-44②

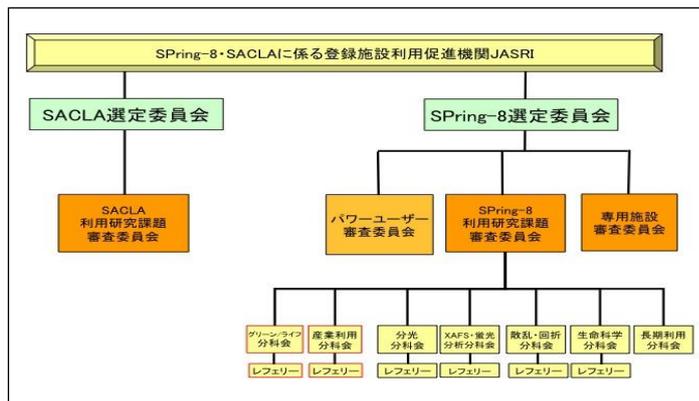
# SPring-8 における利用者選定

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用業務部 利用業務課

公益財団法人高輝度光科学研究センター（JASRI）は、「特定先端大型研究施設の共用の促進に関する法律」（平成6年法律第78号）に基づく登録施設利用促進機関として、SPring-8 および SACLA の利用者選定業務および利用支援業務を行っています。

このうち、JASRI 利用業務部利用業務課は主に利用者選定業務に携わっており、具体的には

- 共用ビームライン利用者および専用ビームライン設置者の募集、審査、選定（委員会運営含む）
- ユーザー受入
- 利用研究に係る情報の収集・管理等々を行っています。

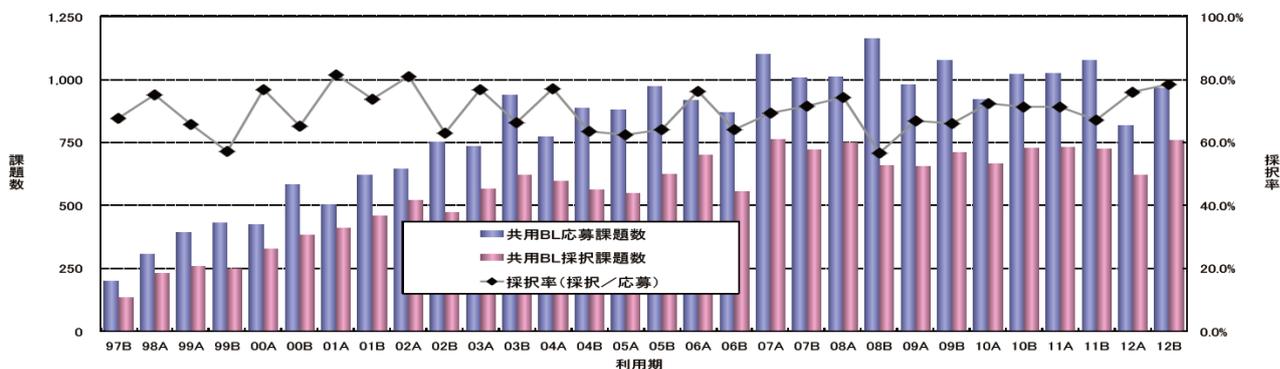


## 1. 応募・採択および施設利用状況

供用開始（1997年10月）以降のSPring-8 共用ビームライン応募・採択状況を示します。

研究分野やビームライン等により差がありますが、全体的には採択率は7割程度で推移しています。

2012年度（2012A+2012B）においては、共用BL 利用1,408 課題が延べ9,376 人のユーザーにより、専用BL 利用599 課題が延べ5,873 人のユーザーにより、それぞれ実施されました。



## 2. 成果の公表

2011B 期より、SPring-8 のビームライン（共用、専用）で成果非専有課題を実施した実験責任者は、課題実施期終了後3年以内にSPring-8 を利用したことを明記した査読付き論文等を発表し、研究成果データベースに登録していただきます。詳細はSPring-8 User Informationの「成果公表および特許」を参照ください。

<SPring-8 成果公表期限>

課題実施時期	成果公表期限
2011B	2015年2月3日
2012A	2015年7月14日
2012B	2016年2月7日
2013A	2016年7月17日

P-45

## 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、大阪大学総長裁量経費の他、補正予算、タンパク 3000 プロジェクト、ターゲットタンパク研究プログラム、創薬等支援技術基盤プラットフォームや 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。

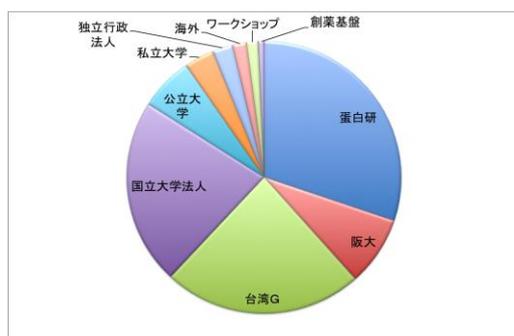
生体超分子複合体の結晶は、通常の蛋白質結晶に比べて結晶格子が大きく、回折強度が非常に弱い。本ビームラインは微弱な回折強度データを高精度に測定するために、高輝度・低発散角のアンジュレータ光を利用している。光学素子としては液体窒素で冷却された Si(111)結晶と水平集光型の Rh コートミラーを用い、波長 0.9 Å におけるビームサイズ (FWHM) 及び Photon Flux はそれぞれ 0.6mm(W) × 0.5mm(H),  $5.0 \times 10^{12}$  photons/sec である。また、ミラーにより水平方向のビームサイズを 0.05mm まで集光でき、この時、0.05mm(W) × 0.05mm(H) のスリット後の Photon Flux は  $3.2 \times 10^{11}$  photons/sec である。微小結晶の回折強度測定を行うために、偏心精度が 1 μm 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。検出器には昨年度導入した 300 × 300mm<sup>2</sup> の有効面積を持つ高感度 CCD 検出器 (Rayonix MX300HE) 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 50 件以上の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。

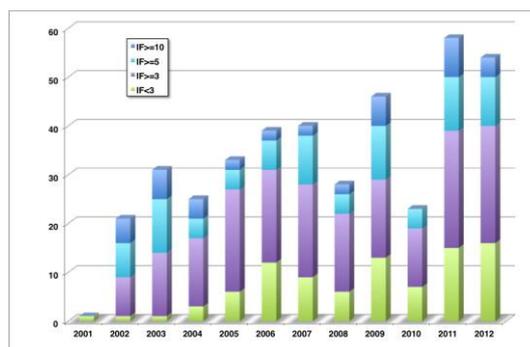
また、「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」の解析領域分担任として参画し、同プロジェクトに貢献している。



生体超分子複合体構造解析ビームライン (BL44XU)



2012 年度ビームタイム配分実績



BL44XU を利用した論文数

逆コンプトン散乱  $\gamma$  線を用いたハドロン構造の解明

BL33LEP 大阪大学核物理研究センター

時安 敦史、他

BL33LEP において我々LEPS グループは  $\gamma$  線を用いたハドロンの光生成を行い、その生成メカニズムについて研究している。ハドロンはクォークが強い相互作用で結合した系であり、3つのクォークからなるバリオン、2つのクォークからなるメソンの総称である。強い相互作用は量子色力学により記述されるが、その非摂動的な性質から 1GeV 以下の低エネルギーでは多彩な現象が表れる。それらの現象を実験、理論両面から精査していく事によってハドロンがどのように構成されているかの知見を得る事ができる。LEPS は直線偏光の  $\gamma$  線をビームとして使用しており、また超前方に実験感度を持つユニークな実験であり、ハドロンの構造の解明を目的とした研究を行っている。

反応に用いられる  $\gamma$  線は 8 GeV の蓄積電子と紫外線レーザーとの逆コンプトン散乱によって得られる。 $\gamma$  線のエネルギーは 1.5 GeV - 3.0 GeV であり、蓄積リング内の検出器で標識化されて液体水素等の標的に入射される。標的から出てきた荷電粒子の種類と運動量は下流に配置された LEPS スペクトロメータを用いて求められる。測定された粒子と標識化された  $\gamma$  線のエネルギー情報を組み合わせる事によって、標的内でどのようなハドロン生成反応が起こっているかが同定される。実験データは可能な限り制限を設けない条件で取得されるため、一時期に取得されたデータは様々な解析に用いる事ができる。

LEPS グループではこれまで  $\phi$  中間子の物質中での幅の変化、ハイペロン(ストレンジクォークを含むバリオン)の微分断面積測定、ペンタクォーク $\Theta^+$ の発見等、ハドロン構造の理解に重要な意味を持つ様々な結果を公表してきた。特に  $\Theta^+$  は新しいハドロンの存在形態であり、ミレニアム問題の一つでもあるクォーク閉じ込めの問題を解明する手がかりとなりうる。多くの追実験が世界各国の研究施設で行われており、その存否について現在盛んに議論されている。

LEPS グループでは 2006-2007 年にレーザー入射系を改良した実験を行い、2002-2003 年に取得されたデータ[1]の約 2.6 倍の統計量を得る事に成功した。最近、データの解析が完了しその結果が国際学会等で発表された[2]。解析の結果、ピークの有意性は以前より減少したが、新たに重陽子中の陽子による反応を除去する方法を見出し、再び顕著な  $\Theta^+$  のピークが確認できている。

上記解析とは別に、今年度、 $K_{pp}$  束縛状態の探索を目的とした解析が行われた[3]。 $K_{pp}$  束縛状態とは反  $K$  中間子と 2 つの陽子の束縛状態を指し、理論的に存在が予言されている系である。世界各国の研究施設で探索実験が行われているが、実験による結果の不一致が見られ、その存否についてはまだ確定していない。これまでの実験は全てハドロンビームを用いた実験であり、 $\gamma$  線を用いた探索はまだ行われていない。 $\gamma$  線を用いた反応ではハドロンビームとは異なった生成メカニズムが寄与するため、 $K_{pp}$  束縛状態の存否の確定のために重要な情報を提供する事となる。我々は重水素標的を用いて光生成による  $K_{pp}$  束縛状態探索を世界で初めて行った。反応は  $\gamma d \rightarrow K^+ \pi X$  を仮定し、質量欠損スペクトル中でバンプ構造を探索した。その結果、顕著な構造はスペクトル中に表れない事が確認され、生成断面積の上限値が求められた。これら一連の解析結果については論文投稿の準備中である。

LEPS グループでは現在、統計を増やして  $\Theta^+$  の存否を確定すべく、重水素標的を用いたデータ取得を継続して行っている。また新しい試みとして固体 HD 標的を用いたデータ取得が計画されている。固体 HD 標的は高い偏極率が得られる標的であり、実現すれば従来とは異なった観点からハドロンの構造を解明する事が可能となる。これに関しては来年度の実験開始に向けて大阪大学核物理研究センターで開発テストが精力的に行われている。

本ポスター発表では LEPS 実験の概要、及び最新の結果、また今後の研究計画について報告する。

## 参考文献

- [1] T.Nakano, et al, "Evidence of the  $\Theta^+$  in the  $\gamma d \rightarrow K^+ K p n$  reaction", Phys.Rev.C79:025210,2009
- [2] Y.Kato, et al, "New result on  $\Theta^+$  from LEPS", FB20, at, Fukuoka International Congress Center, Japan, 23rd, Aug, 2012
- [3] A.O.Tokiyasu, et al. "Search for  $K_{pp}$  bound state via  $\gamma d \rightarrow K^+ \pi X$  reaction at  $E_\gamma = 1.5 - 2.4$  GeV." arXiv:1306.5320

## 稼働した新レーザー電子光ビームライン (LEPS2)

BL31LEP 大阪大学核物理研究センター

與曾井 優、他

レーザー電子光ビームは蓄積リング内 8 GeV 電子と外部より入射される紫外レーザー光との逆コンプトン散乱によって得られる高エネルギー(数 GeV)のガンマ線ビームであり、その波長が典型的なハドロン(例えば陽子)の大きさ( $\sim 1$  fm)より短くなるのでサブアトム的な極微の世界の探索が可能となる。既設のレーザー電子光ビームライン(BL33LEP)は建設より10年以上経ち、その間、粒子の新しい存在形態であるペンタクォーク $\theta^+$ を示唆する実験結果等で大きな成果を挙げてきているが、一方でビーム強度や実験スペースにおける制約が研究を進展させていく上での支障となってきたため、新しいビームラインの検討を行い、平成 22 年度よりその建設を進めてきた。[1]

LEPS2 ビームラインの特徴は以下のような点である。

- ・ BL31 長直線ラインでは蓄積電子ビームの角度発散が非常に小さいため、細く平行なレーザー電子光ビームが得られる。その結果、標の上でのビームサイズが拡がらず、実験棟と大型検出装置をホール外に建設できる。
- ・ 複数レーザーの同時入射とレーザー光の楕円収束によって、ビーム強度を約一桁向上させる。
- ・ 米国ブルックヘブン研究所にある約 400 トンの電磁石とその測定器の多くを移設して、高分解能の大立体角検出器を構築する。また、東北大学電子光理学センターで開発された  $4\pi$  ガンマ線検出器 BGOegg を設置する。

平成 25 年 1 月に 24W の 355nm 紫外レーザーを入射して、初めてのレーザー電子光ビームの生成に成功し、ビーム発生点より 135m 下流にある実験棟でのビームの拡がり測定されて、標準偏差で 10mm 以下であることが確認された。また、大型 BGO 検出器を用いて生成ガンマ線のエネルギー・スペクトルが測定され、4 月には図1に示すようにコンプトン端を持ったきれいな形状が観測された。今後、レーザーを追加してビームの大強度化を進めるとともに、ビーム高エネルギー化のための 266ns 深紫外レーザー及び光学系を整備していく。2013B 期よりは、先ず BGOegg 検出器を用いた実験を開始し、物質内でのハドロンの質量変化を調べるための測定等を行う予定である。また、並行して、移設した 400トン電磁石(図2)の中に設置する大立体角多重粒子スペクトメータ系の検出器整備を行い、二つの検出器で包括的にハドロン物理学の実験研究を推進していく。

## 参考文献

- [1] M. Yosoi, AIP Conf. Proc. 1388 (2011) 163.

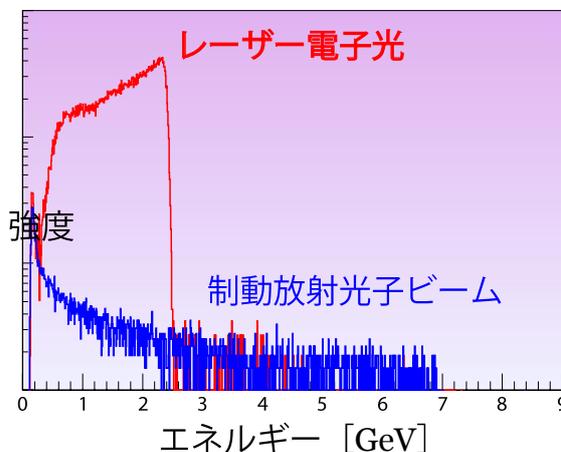


図1. 大型 BGO 検出器で測定されたレーザー電子光ビームのエネルギー・スペクトル

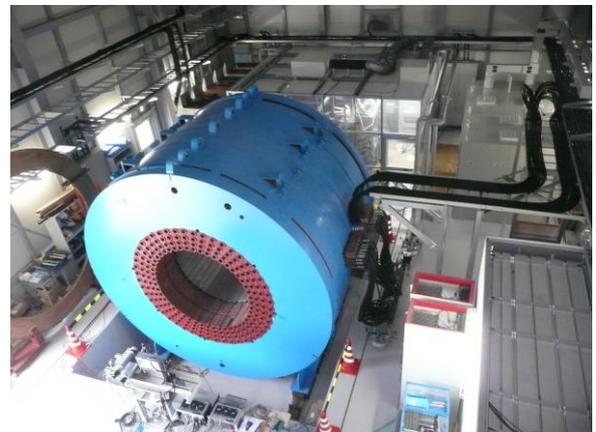


図2. 米国より移設された大型ソレノイド電磁石。上流のクリーンブース内には BGOegg 検出器が設置されている。

## 豊田ビームライン BL33XU の現状

(株)豊田中央研究所  
堂前 和彦

豊田ビームライン(BL33XU)はトヨタグループにおける基礎研究の一環として、実用材料の解析を目的として豊田中央研究所が 2008 年より建設し、2009 年後期から本格的な運用を始めている。ビームラインの建設は2期に分けて行われ、2009 年度までに高速 XAFS 測定技術を主とした 1 期分が完成し、2011 年度から走査型 3 次元 X 線回折顕微鏡(走査型 3DXRD)を主とした2期分の設備導入を実施してきた。また調整中の設備もあるが、これで当初の計画がほぼ完了したことになる。

本ビームラインの技術的特徴として、ほぼ独立した2つの光学系を有することができる。ひとつは、高速 XAFS 測定を目的とし、独自開発したコンパクト分光器と2組のミラー対からなる光学系で、約 4~50keV のX線を利用でき、10 ミリ秒での XAFS 測定が可能である。ミラーの湾曲により水平方向のビームサイズを 1mm 以下から 20mm まで可変にすることができる。もう一つの光学系は、走査型 3DXRD や高エネルギーマイクロビーム測定を目的とし、SPring-8 の標準的な2結晶分光器だけからなる光学系で、約4~72keV の X 線を利用できる。K-Bミラーにより50keV のマイクロビームを形成することができる。また、途中の軌道にスリット以外の光学機器がないため、X 線小角散乱測定にも最適な光学系となっている。高次光が問題になる場合は、ミラーにより高次光をカットすることもできる。

図に実験ハッチ内の機器配置を示す。当初計画していた XAFS と走査型 3DXRD に加えて、X 線小角散乱とゴニオメーターによる X 線回折測定も可能となっている。測定機器以外として、実験ハッチ2には、排ガス浄化触媒の Operando 測定を実現するための高速ガス反応解析装置が設置されており、実験ハッチ3はマイクロビームを用いた測定を長時間安定して行えるように、高精度の温度調整空調器が装備されている。

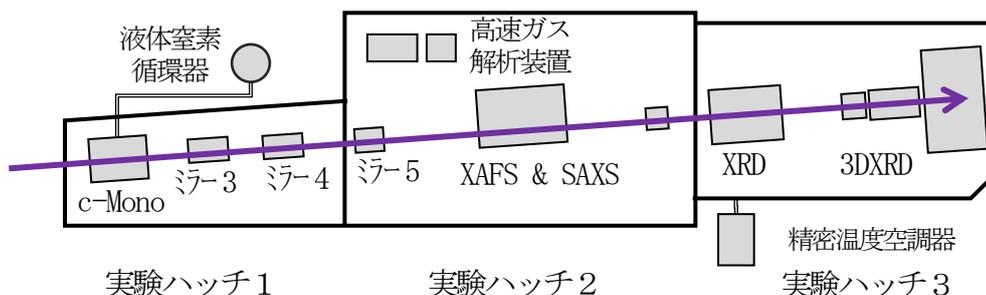


図 実験ハッチ内の装置構成

## FSBL におけるソフトマター材料構造評価システムの現状と今後の展開

FSBL 産学連合体 代表 竹田敏郎、副代表 松田裕生、  
運営委員会委員長 高原淳、副委員長 櫻井和朗、副委員長 金谷利治

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専用ビームライン産学連合体(FSBL)<sup>[1,2]</sup>」が管理・運営している。

高分子を含むソフトマターの構造的特徴は、非常に広い時間・空間スケールで階層構造を形成することである。それぞれの階層構造は独立に存在せず、むしろ構造相関を有しそれらが物性を大きく支配していることが多い。そのため、ソフトマターの構造と物性の相関を明らかにするためには、できる限り広い時間・空間スケールでのダイナミクスおよび構造評価が重要となる。また、その構造形成過程においても、位置によって時々刻々と構造が不均一に変化するため、構造の位置依存性が重要となってくる。そのため、本年度は、第一ハッチでは斜入射超小角 X 線散乱法(GIUSAXS)システムの構築、第二ハッチではマイクロビームを用いた材料中の場所依存性を評価するシステムの整備を行った。

第一ハッチにおける GIUSAXS 測定技術の確立により、薄膜中でのポリマーアロイの相挙動、脱濡れ挙動、導電性高分子ブレンド薄膜内の階層構造の解明を可能とし、連合体企業の重要な課題である表面の基礎物性、マイクロ流体工学、新規ナノ・マイクロパターン化表面の創製、高分子分離膜、有機EL、有機FET、有機太陽電池、バイオセンシング材料などへの応用や展開が期待される。BL03XU では、第一ハッチと第二ハッチ間を真空パスで繋げる事で、試料と検出器間が 12m 程度を確保することが可能となる。また、試料からの反射角が  $0.3^\circ$  まで対応可能なビームストッパーシステムを作成することで、Yoneda ラインの小角分解能を向上させるシステム構築を行った。その結果、In-plane 方向では、 $6.0\mu\text{m}$  の高分子の脱濡れ構造の相関に由来する散乱ピークが観測できた。

第二ハッチにおけるマイクロビーム SAXS/WAXS 測定のためのマイクロビーム成形・試料観測ユニット構築では、フレネルゾーンプレート(FZP)による  $\phi 1\mu\text{m}$  Beam 及びマイクロピンホールによる  $\phi 8\mu\text{m}$  Beam 成形機能、光学倍率 20 倍の同軸試料観測顕微鏡及び光学倍率 4 倍のオフセット試料観測顕微鏡を有している。Fig 2 に装置のレイアウト図を示す。高倍率顕微鏡と X 線光軸との切り替えは、リニアエンコーダを有する精密ステージにより 100 nm の位置再現性を実現した。また光軸近傍に配置されたプリズムを介して、X 線散乱測定と同時に低倍率光学顕微鏡観察を可能とした。

今後の展開として、GIUSAXS 領域の XPCS(X-ray Photon Correlation Spectroscopy)測定、マイクロビームを用いた局所構造の ASAXS(Anomalous Small-Angle X-ray Scattering)測定法の確立を目指している。

### 参考文献

- [1] Sakurai, K, Masunaga, H. *et al: Polymer Journal*, **43**, 471-477 (2011)  
[2] Ogawa, H, Takahara, A. *et al: Polymer Journal*, **45**, 109-116 (2013)

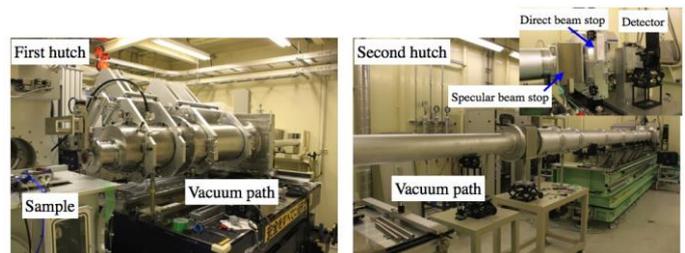


Fig 1 2012 期において構築した GIUSAXS システム。第二ハッチにおいて、検出器の自動昇降システムと鏡面反射光用のビームストッパーシステムを導入した。

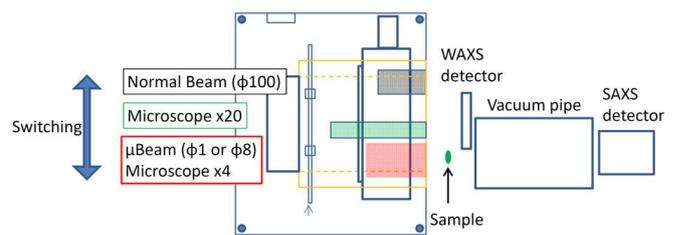


Fig 2 マイクロビームユニットの模式図。光軸に対して垂直方向に移動し、FZP、マイクロピンホール、顕微鏡への切り替え可能である。

## 福島環境回復を目指して

## 廃棄物減容化のための Cs 脱離機構解明と脱離法の開発

(独)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、小林 徹、宮崎有史、Md. R. Awual、塩飽秀啓、元川竜平、岡本芳浩、松村大樹、吉井賢治  
西畑保雄、池田隆司、寺岡有殿、下山巖、小西啓之、片山芳則

東京電力福島第一原子力発電所の事故(1F 事故)に伴い、放射性セシウムが環境中に放出され、深刻な環境汚染を引き起こしている。各自治体による除染活動を踏まえ、JAEA は福島環境安全センターおよび量子ビーム部門を中心として、土壌や廃棄物の除染および、その減容化のための技術開発を行っている。本報告では、JAEA SPring-8 専用ビームラインを利用して実施した廃棄物減容化のための Cs 脱離機構解明と脱離法の開発研究について紹介する。

環境中の放射性セシウム移行挙動は、過去にも多くの研究例があるが、まだ不明な点が多い。なぜならば土壌を構成する物質が複雑であるとともに、セシウムの粘土鉱物における存在状態が十分分かっていないことによる。そこで、我々の研究グループでは、福島県産の土壌成分の中で特にセシウム吸着性の高い粘土鉱物として、バーミキュライトに注目し、その吸着特性について検討した。まず、JAEA 専用ビームライン BL11XU における EXAFS 測定および BL14B1 における DXAFS 実験を行った。BL11XU で測定した福島産バーミキュライトに吸着したセシウムの EXAFS 動径構造関数を図 1 に示す。セシウム周囲には酸素やケイ素などの原子が存在しており、特にセシウムと直接結合している酸素には 2 種類の環境が存在することがわかった。中でも、 $2.95\text{\AA}$  (カーブフィットした値) 弱の最も近接している酸素は、DFT 計算などの結果と合わせることで、やや共有結合性を帯びている化学結合であることが明らかとなり、セシウムが動きにくい要因の一つになっていると考えられる。また、粘土鉱物への Cs 吸着過程を解明するため塩化セシウムと粘土を混ぜた試料に水を注入した場合の DXAFS 実験によれば、ほつれた粘土端面からセシウムが拡散進入し、粘土層間が閉じることで安定化することがわかった。これらの知見を参考に、セシウム吸着した種々粘土鉱物をシュウ酸で高温処理し、BL11XU における QXAFS 測定法によってセシウム脱離過程を調べたところ、一部粘土骨格構造がこわれるものの、共有結合性の強い結合成分が最後まで残留することなども併せて分かった。本発表では、STXM などの分析結果も併せて紹介する予定である。

本研究によって、粘土鉱物へのセシウムの吸着状態が極めて安定であることがあきらかとなった。これにより、逆に粘土鉱物を長期的な保管に利用することが可能であることも、科学的に証明することが出来た。これは、湿式分級、化学除染などの積極的な減容に加えて、天地返した土壌に粘土を混ぜることより安定化させることなども、受動的な減容法として利用できる可能性を示唆したものであるといえる。ジオマテリアルである粘土鉱物の積極的利用が、放射性廃棄物の減容化の鍵になることを改めて確認した。

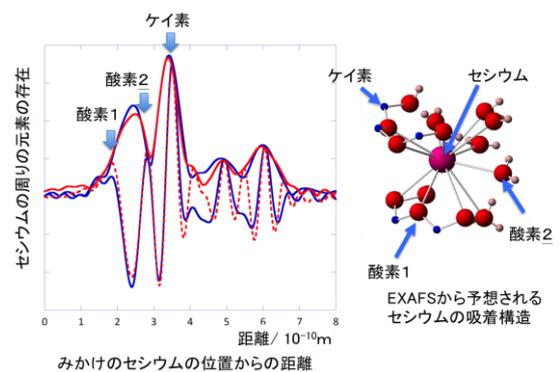


図 1. Vermiculite 中セシウムの動態構造関数(左)とセシウムの吸着構造(右)

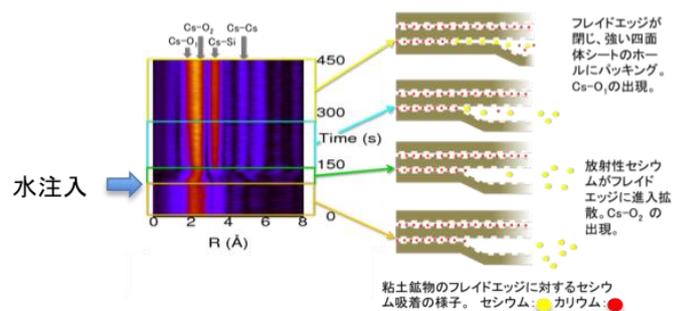


図 2. DXAFS による時間依存動径構造関数イメージ(左)と粘土鉱物への取り込みモデル(右)

## 兵庫県ビームラインにおける産業利用の現状

公立大学法人 兵庫県立大学 産学連携機構 放射光ナノテクセンター、大学院物質理学研究科 X線光学分野

兵庫県がSPring-8に有する2つのビームライン BL08B2 および BL24XU に関しては、昨年度まで公益財団法人ひょうご科学技術協会 放射光ナノテク研究所が管理・運営および産業利用支援の役割を担ってきたが、本年4月に設立された兵庫県立大学 産学連携機構放射光ナノテクセンターに、機能移管がなされたところである。これは兵庫県立大学の法人化を契機に、兵庫県が取り組む放射光の産業利用体制を再構築、強化することを目的としたものである。名目上の組織は変わったが、産業界ユーザーの支援体制の基本部分についてはほぼ従前通りである。産学連携機構の場を活かすことで、ユーザーが抱える課題解決において、広く大学が保有する知を結集しやすくする狙いがある。

これまで BL08B2 および BL24XU が利用機会を提供してきた産業分野は多岐に渡る。様々な産業分野において、ユーザーの研究開発を効果的かつタイムリーに支援するべく、実験に関する技術的な相談ならびに課題応募と審査は随時対応してきた。マシンタイムの配分も、極力ユーザーの希望を反映させつつ、サイクル毎に行ってきた。またユーザー側が希望する実験内容を考慮しながら、実験システムや光学系の開発、整備も取り組んできた。ルーチン的な測定に関しては、希望により測定代行サービス(名称「受託研究」)も提供してきた。

以上の点は、放射光の産業利用展開上、ポイントであるとの意識から、新組織においても継承している。

BL08B2の実験機能としては、(1) XAFS、(2) 小角X線散乱、(3) 単色X線トポグラフィ、(4) X線イメージングおよびCT撮像、(5) 粉末X線回折測定を有している。ユーザーニーズに応じて、これまでに、小角・広角同時測定や、超小角X線散乱、Quick XAFSといった特徴的な機能も整備し、利用提供している。

BL24XUに関しては、高輝度放射光源の特徴を活かし、微小領域の分析評価をキーワードとする精密光学系および実験システムを提供している。主な実験機能としては、(6) マイクロビームおよびサブマイクロビームによるX線回折、(7) マイクロビームによる小角X線散乱、(8) マイクロビームによる微小領域のXAFS、(9) 硬X線顕微鏡、(10) マイクロCT、時分割CT、(11) 斜入射配置X線回折による表面・界面の構造評価法、(12) エネルギー高分解能XANESを備えている。またコリメータ結晶およびアナライザー結晶を併用するBonse & Hart型の超小角X線散乱測定も利用可能となっている。

以上の機能を活用した材料構造解析とともに、FOCUS等の高性能計算機を利用した計算シミュレーションの利用についても、産業界での利用を図るべく、支援体制を構築しつつある。

## サンビーム BL16XU と BL16B2 の現状

サンビーム共同体 (ソニー株式会社)

工藤 喜弘

サンビームは、産業用の専用ビームラインとして、BL16XUとBL16B2の2本で構成され、電機、自動車、通信、情報、電力、素材などを基幹ビジネスとする12社・1グループ(以下13社)で構成される産業用専用ビームライン建設利用共同体(以下、共同体)により、1997年より建設が開始され、1999年に竣工し、同年9月より利用が開始された。2007年度から2008年度にかけて、両ビームラインにおいて大幅な設備更新を実施して今日に至っている。アンジュレタ光源のBL16XUでは、蛍光X線分析装置、8軸X線回折装置、およびマイクロビーム形成利用装置が設置され、円偏光の利用も可能である。偏向電磁石光源のBL16B2では、19素子半導体検出器を備えたXAFS装置と6軸X線回折装置が設置されている。さらに、反応性ガス供給・排気装置を備え、どちらのビームラインでも、ガス雰囲気下でのその場測定を行える。

共同体13社の新たな技術課題解決のために、2011年度から2012年度において、次のような技術検討、装置改良・導入を実施した:

- ・冷凍機の改造により、10Kまでの低温XAFS測定(斜入射対応)の利便性の向上を図った。具体的には、試料ホルダー取付け機構の見直し、試料ホルダーの大型化(10×20mm□→60mmφ)や蛍光X線取り出し用窓の大型化(30mmφ→60mmφ)を行った[1]。
- ・既設X線カメラの撮像部をCMOSイメージセンサーへ更新し、SN比改善による画質の向上を図った。これにより、BL16B2の幅広のビームと組み合わせた二次元XAFS法を可能とした[2]。
- ・CdTe検出器の導入により、20keV以上の高エネルギーX線の高感度・高エネルギー分解能X線回折を新たに実行できるようにした[3]。

サンビームにおける2012AB期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2011AB期と比較して表したのが図1である。BL16XUでは、「半導体」分野の利用が増加したが、Si半導体だけでなく、窒化物など化合物半導体やペントセンなどに代表される有機半導体などへの適用が一層進んでいることを示している。一方、BL16B2では、2011AB期よりやや減少したものの、「電池」分野の比率が最も高く、ついで「触媒・燃料電池」分野の比率が高いという傾向は変わらなかった。この傾向は、主にXAFSによる評価がなされている同ビームラインが、リチウムイオン二次電池をはじめとした環境・エネルギー分野の技術課題解決に有効に活用されていることの表れと考えられる。

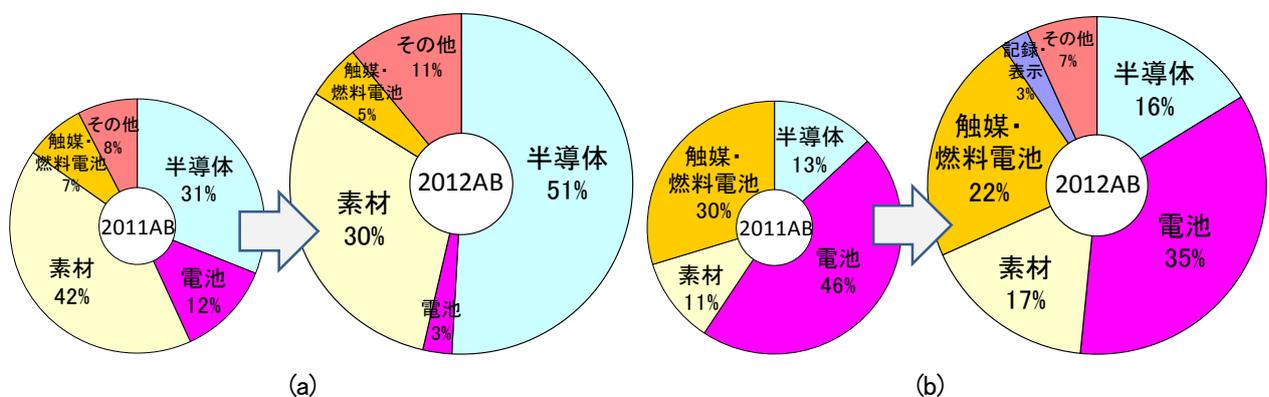


図1. サンビーム利用実験課題の2011AB期と2012AB期の適用分野比率。(a)BL16XU、(b)BL16B2。

[1] 南部ほか、第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、14P109 (2013.1.12~14、名古屋大学)

[2] 高尾ほか、第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、14P108 (2013.1.12~14、名古屋大学)

[3] 飯原ほか、第60回応用物理学会春季学術講演会、29a-PA1-19 (2013.3.27~30、神奈川工科大)

## RISING ビームライン BL28XU について

京都大学産官学連携本部、人間・環境学研究所、工学研究科

谷田肇、福田勝利、尾原幸治、村山美乃、中西康次、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、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<sup>1)</sup>を完成させ、2011B期にコミッショニングを開始し、2012A期から利用開始している。BL28XUでは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。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。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により行い、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。ここでは、これまでに報告した例を紹介する。

(1) 電解液中で動作中の電極面に対して、液/固界面の全反射臨界角以下の入射角でX線を入射し、全反射条件で深さ数nmの情報をその場観察で得る表面敏感XAS法によって、電極を電解液に浸漬しただけで正極活物質材料のLiCoO<sub>2</sub>の最表面Co種が還元されることが分かった<sup>3)</sup>。この結果は計算科学やNMR測定からも確認している。また、LiNi<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>など他の材料についても本方法を適用して界面情報を得た<sup>4)</sup>。

(2) 秒～分オーダーの高速XAS法により、正極活物質材料のLiFePO<sub>4</sub>を充電しながら解析したところ、通電量にほぼ追従したFeの価数変化が見られたが、同じセッティングのまま高速XRD法を用いて結晶構造変化を観察したところ、解体解析で得られている熱力学的に安定な二相共存とは異なる状態を経由することが分かり、秒～分オーダーでの測定でのみ観測できる粒子内での転移挙動を捉えることができた<sup>5)</sup>。XASの結果から電気化学反応が電極内で均一に起きており、X線で観測している領域が電流応答で起こる電極全体の変化を代表していることを確認する一方、XRDの結果から、相の状態を直接観察して原子レベルで反応物の生成・消滅挙動を調べることができた。

(3) 30 keVの高輝度高エネルギーX線を用い、スリットによって位置分解能を高めたXRD法で解析したところ、動作中の実用角型電池の活物質構造変化をミリオーダーの分解能で検出することができた<sup>6)</sup>。電池パック外装表面はほとんど変化しないが、内部の正極活物質は充電に伴い、構造変化や活物質全体の移動に伴うピーク位置変化が観察された。

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います。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による支援を受けています。

## 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.
- 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.
- 3) D. Takamatsu, Y. Koyama, Y. Oriyasa, S. Mori, T. Nakatsutsumi, T. Hirano, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11797.
- 4) H. Kawaura, D. Takamatsu, S. Mori, Y. Oriyasa, H. Sugaya, H. Murayama, K. Nakanishi, H. Tanida, Y. Koyama, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi: *J. Power Sources*, in print.
- 5) Y. Oriyasa, T. Maeda, Y. Koyama, H. Murayama, K. Fukuda, H. Tanida, H. Arai, E. Matsubara, Y. Uchimoto, Z. Ogumi: *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 5497..
- 6) 福田勝利、河口智也、島田康気、徳田一弥、高田宜典、松原英一郎、内本喜晴、小久見善八、第53回電池討論会予稿集、2A19(2012).39.

## 物質・材料研究機構ビームライン BL15XU の現状

<sup>1</sup> (独)物質・材料研究機構、<sup>2</sup> スプリングエイトサービス(株)勝矢良雄<sup>1</sup>、田中雅彦<sup>1</sup>、上田茂典<sup>1</sup>、山下良之<sup>1</sup>、嶋田恵朋<sup>2</sup>、石丸哲<sup>2</sup>、Anli Yang<sup>1</sup>、Loku Singgappulige Rosantha Kumara<sup>1</sup>、坂田修身<sup>1</sup>

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、1)ナノ材料科学環境拠点電池分野などのNIMS内の実験課題、2)ナノテクノロジープラットフォーム事業、元素戦略プロジェクト[拠点形成型]電子材料領域(東工大元素戦略副拠点)を通じて外部と連携した実験課題を遂行している。また、3)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を開発し、実験課題、材料の解析、評価に適用している。

平成24年度もこれまで同様、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、偏光制御硬X線光電子分光を実施するために透過Laue配置ダイヤモンド位相子を導入し、半導体一次元検出器 Mythen による粉末X線回折装置の高度化等の整備等を進めた。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に昨年度に整備した薄膜用多軸回折計の本格的な供用を開始した。実施課題に関しては、元素戦略に関連した電子材料を始め、触媒・電池材料、磁性材料、構造材料など産業基盤の強化に重要な材料を対象とした課題を実施した。調整などを除いた平成24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65%、薄膜X線回折法が22%で、残りの13%が高分解能粉末X線回折法である。

本発表では、24年度の実験設備の整備状況と最新の研究成果について以下を実例として報告する。

- BL15XUへのダイヤモンドX線移相子の導入と硬X線光電子分光への応用
- ポリマーをテンプレートとしたTiO<sub>2</sub>/Ti<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>N合成と放射光回折実験による評価<sup>1)</sup>
- RFスパッタ法による単ドメインBiFeO<sub>3</sub>薄膜の格子歪の膜厚依存性の評価<sup>2)</sup>
- 半導体一次元検出器の粉末回折計への導入<sup>3)</sup>

## 参考文献

- Zoë Schnepf et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* (2012) **13**, 035001
- Seiji Nakashima et al. *Jpn J. Appl. Phys.* in press
- Masahiko Tanaka et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2013) **121**, No. 1411, 287–290

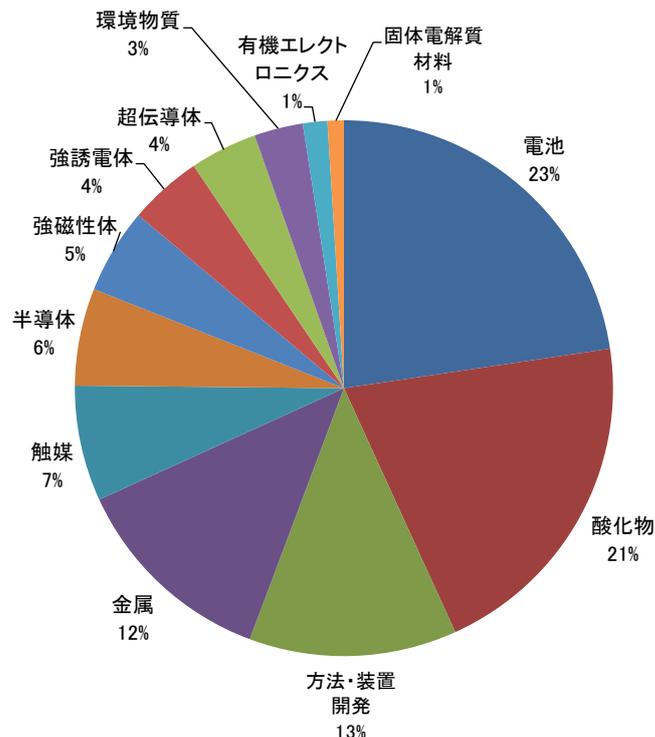


図 平成24年度実施内容によるシフト数の内訳

# 東京大学物質科学アウトステーションビームライン

## (SPring-8 BL07LSU)の活動報告

東京大学物性研究所、東京大学放射光連携研究機構

松田巖、原田慈久、辛埴

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。

SPring-8 BL07LSUは高輝度軟X線アンジュレータビームラインとして(1)光エネルギー250-2000eV、(2)分解能10,000以上、(3)スポットサイズ $10\mu\text{m}$ 以下(ゾンプレートで70nm)、(4)強度 $\sim 10^{12}$ photons/秒、(5)偏光の切換、を達成している。実験ステーションとして(1)時間分解光電子分光、(2)3次元NanoESCA、(3)超高分解能発光分光、(4)フリーポートの4つが整備されている。最近では、共同利用研究においてナノデバイスや溶液系の動作環境下でのオペランド測定や、光誘起現象の実時間観測などの「その場(in situ)」測定が実施されている。本ポスターではこれらの研究成果を紹介する。

- [1] N. Nagamura, K. Horiba, S. Toyoda, S. Kurosumi, T. Shinohara, M. Oshima, H. Fukidome, M. Suemitsu, K. Nagashio, A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.* **102**,241604(2013).
- [2] M. Ogawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, R. Hobara, C.-H. Lin, R.-Y. Liu, S.-J. Tang, and I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **87**, 235308 (2013).
- [3] R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. D'Angelo, M.G. Silly, F. Sirotti, I. Matsuda, *Phys. Rev. B* **87**, 115314 (2013).
- [4] S. Yamamoto and I. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021003 (2013).
- [5] S. Kawasaki, K. Akagi, K. Nakatsuji, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Harada, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, C. Sakai, H. Niwa, M. Oshima, K. Iwashina, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, accepted. DOI: 10.1021/jp3082529.
- [6] 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)
- [7] 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).
- [8] 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).

P-55①

## 先端触媒構造反応リアルタイム計測ビームライン BL36XU の現状

電通大燃料電池イノベーション研究センター<sup>A</sup>, JASRI<sup>B</sup>, 名古屋大物質科学国際研究センター<sup>C</sup>, 分子研<sup>D</sup>関澤央輝<sup>A</sup>, 宇留賀朋哉<sup>A,B</sup>, 唯美津木<sup>C,D</sup>, 横山利彦<sup>D</sup>, 岩澤康裕<sup>A</sup>

BL36XU は、電気通信大学が中心となり、分子科学研究所が参画し、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発」プロジェクトの研究開発テーマ「時空間分解 X 線吸収微細構造 (XAFS) 等による触媒構造反応解析」から支援を受け建設したビームラインである。2010 年 9 月より建設を開始、2012 年 11 月に完成し、2013 年 1 月よりユーザー利用を開始した。

BL36XU は、燃料電池の中で、特に固体高分子形燃料電池 (PEFC) をターゲットとしており、高い時間・空間分解能をもつ専用 XAFS ビームラインと計測機器群を駆使して、電池発電動作下における電極触媒のナノ構造変化、化学反応状態および劣化過程をリアルタイムでその場観察し、それらのメカニズムを解明することにより、燃料電池電極触媒の高性能化および高耐久性を実現するために必要な基盤情報を提供することを目的としている<sup>1-3</sup>。この実現のため XAFS 計測に求められた高時間・空間分解性能の全てを同時に達成するには、新しいビームラインの建設が必要であった。

BL36XU は、燃料電池研究の専用ステーションとして世界オンリーワンであり、かつ世界最高レベルの XAFS 計測性能をもつビームラインである。BL36XU で整備した新規計測法の基盤となる技術は、BL36XU の建設と並行して、既存の共用ビームラインにおいて JASRI の協力の下、開発を行ったものである。図 1 に BL36XU の光源および輸送系光学素子の配置の概要を示す。光源としては、真空封止テーパー型アンジュレータを導入している。使用可能なエネルギー領域は 4.5~35 keV であり、PEFC 電極触媒に用いられる金属元素の吸収端のほとんどが測定可能である。時間分解 XAFS 計測システムは、最高時間分解能 10 ms および、800  $\mu$ s の 2 種類の QXAFS 計測システムと、100  $\mu$ s 時間分解 DXAFS 計測システムの 3 種類が整備されている。QXAFS は実 PEFC セルの計測に、DXAFS はモデル系試料の計測に適用する。2 次元空間分解 XAFS 計測システムとして、高濃度試料に対しては、可視光変換型 2 次元検出器による透過型 2 次元イメージング XAFS 計測システムが整備されている。低濃度試料に対しては、KB ミラーによる 100 nm 集光 X 線を用いた高速走査型 X 線顕微 XAFS 計測システムが整備されている。また、PEFC 内の膜/電極接合体の 3 次元イメージング XAFS 計測を行うため、BL47XU で新たに開発した 3D ラミノグラフィ XAFS 計測システムが整備されている。

本発表では、BL36XU の概要と稼働状況について報告する。BL36XU の建設に当たっては、JASRI、理化学研究所の多くの方々より、多大な協力・支援を頂いた。深く謝意を表したい。

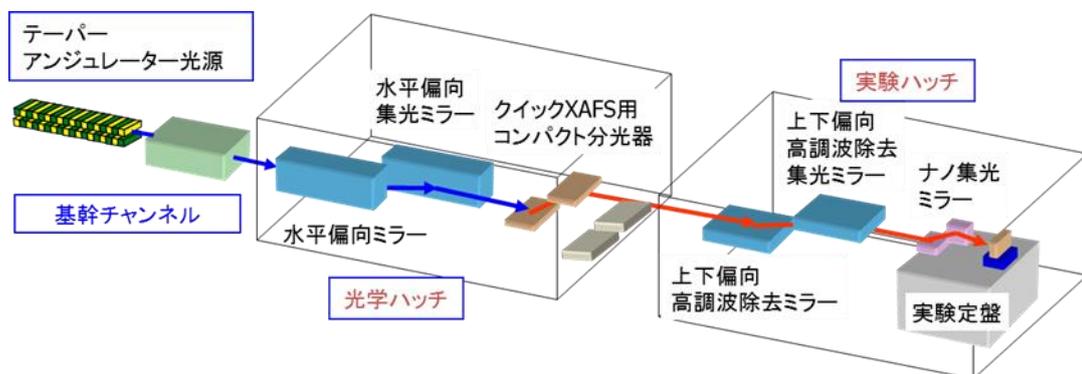


図 1. BL36XU ビームライン装置類配置の概要

## 参考文献

- 1) 宇留賀朋哉, 唯美津木, 岩澤康裕, *SPring-8 利用者情報*, **16** (2011) 81.
- 2) 宇留賀朋哉, 関澤央輝, 唯美津木, 横山利彦, 岩澤康裕, *SPring-8 利用者情報*, **18** (2013) 17.
- 3) O. Sekizawa et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* **430** (2013) 012019.

P-55②

## Performance and Characterization of a Pt-Sn/C Cathode Catalyst with a SnO<sub>2</sub>-decorated Pt<sub>3</sub>Sn Nanostructure in a Polymer Electrolyte Fuel Cell

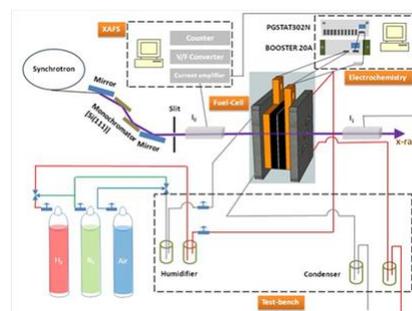
電通大<sup>a</sup> 徳島大<sup>b</sup> 東大<sup>c</sup> JASRI/SPring-8<sup>d</sup>

Gabor Samjeske,<sup>a</sup> Shin-ichi Nagamatsu,<sup>a</sup> Shinobu Takao,<sup>a</sup> Kensaku Nagasawa,<sup>a</sup> Yoshiaki Imaizumi,<sup>a</sup> Oki Sekizawa,<sup>a</sup> Takashi Yamamoto,<sup>b</sup> Yohei Uemura,<sup>c</sup> Tomoya Uruga,<sup>a,d</sup> and Yasuhiro Iwasawa<sup>a</sup>

The wide practical application of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) to automobiles finds drawbacks of sluggish activity, deficient durability and high cost of Pt/C cathode catalysts, and these issues have not adequately been addressed to solve on the molecular level yet.<sup>1</sup> Membrane electrode assemblies (MEAs) involving Pt in the form of highly dispersed carbon-supported nanoparticles show the highest efficiency and durability among many candidates as cathode catalysts, but Pt loadings are demanded to reduce by improvement of the sluggish oxygen reduction reaction (ORR) kinetics on Pt nanoparticle surfaces and increase in the long-time stability of Pt/C cathode catalysts due to the high price and limited resources of Pt. Reliable high volume production of cathode catalysts is also indispensable for commercialization of fuel cell cars on market.

We have prepared and characterized a SnO<sub>2</sub>-decorated Pt-Sn(oxidized)/C cathode catalyst in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). Oxygen reduction reaction (ORR) performance of Pt/C (TEC10E50E) remained almost unchanged in repeated I-V load cycles, whereas the I-V load performance of the Pt-Sn(oxidized)/C prepared by controlled oxidation of a Pt-Sn alloy/C sample with Pt<sub>3</sub>Sn phase revealed a significant increase with increasing I-V load cycles. The unique increase in the ORR performance of the Pt-Sn(oxidized)/C was ascribed to a promoting effect of SnO<sub>2</sub> nano-islands formed on the surface of Pt<sub>3</sub>Sn core nanoparticles. Also in a rotating disk electrode (RDE) setup, the mass activity of an oxidized Pt<sub>3</sub>Sn/C catalyst was initially much lower than that of a Pt/C catalyst, but it increased remarkably after 5,000 rectangular durability cycles and became higher than that of the Pt/C. The maximum power density per electrochemical surface area for the Pt-Sn(oxidized)/C in PEFC was about 5 times higher than that for the Pt/C at 0.1- 0.8 A cm<sup>-2</sup> of the current density. *In-situ* X-ray absorption near-edge structure (XANES) analysis at Pt L<sub>III</sub>-edge in increasing/decreasing potential operations and at Sn K-edge in the I-V load cycles revealed a remarkable suppression of Pt oxidation and no change in the Sn oxidation state, respectively, resulting in the higher performance and stability of the Pt-Sn(oxidized)/C catalyst due to the SnO<sub>2</sub> nano-islands under the PEFC operation conditions.

In the catalyst procedure, SnO<sub>2</sub> nano-islands of the Pt-Sn(oxidized)/C were formed first by oxidation of a Pt-Sn alloy/C sample with Pt<sub>3</sub>Sn phase with 20% O<sub>2</sub>/80% N<sub>2</sub> at 573 K for 15 min (thermal segregation). Then Sn atoms were leached out of the Pt<sub>3</sub>Sn nanoparticles in the aging and I-V load cycles followed by SnO<sub>2</sub> deposition on the nanoparticle surfaces (electrochemical leaching). The SnO<sub>2</sub>-decorated Pt-Sn(oxidized)/C catalyst was suggested to suppress strong oxygen adsorption remarkably compared with the Pt/C, while facilitating the ORR process. Further *in-situ* time- and spatially resolved XAFS study may be needed for deeper understanding of the SnO<sub>2</sub>-promoting mechanism in PEFC MEA, but the present results provide a new insight into the ORR activity and durability of the cathode catalysts to develop next generation PEFCs.



**Fig. 1** Schematic drawing of the experimental setup for *in-situ* XAFS measurements in a transmission mode at BL01B1 and BL40XU.



**Fig. 2** Schematic illustration of the ORR on the SnO<sub>2</sub>-decorated Pt-Sn(oxidized)/C catalyst.

## In-situ XAFS による固体高分子形燃料電池カソード触媒

## Pt/C, Pd(core)-Pt(shell)/C, Au(core)-Pt(shell)/C の解析

<sup>1</sup> 電通大, <sup>2</sup> (株)本田技術研究所, <sup>3</sup> 産総研, <sup>4</sup> JASRI/SPring-8, <sup>5</sup> 名古屋大, <sup>6</sup> 分子研○永松伸一<sup>1</sup>、荒井貴司<sup>2</sup>、山本昌邦<sup>2</sup>、大倉拓也<sup>2</sup>、小柳洋之<sup>2</sup>、石坂孝之<sup>3</sup>、川波肇<sup>3</sup>宇留賀朋哉<sup>14</sup>、唯美津木<sup>56</sup>、岩澤康裕<sup>1</sup>

固体高分子形燃料電池は、低温で動作可能で高い電力を引き出せる高効率なクリーンエネルギー源として自動車への利用に期待が持たれて国内外で研究開発が行われている。燃料電池カソード触媒は、酸性条件下で空気に触れることから耐久性に課題があり、高い発電性能や耐久性を得るためには、高価な Pt ナノ粒子触媒が必要とされ、コスト面の課題から、次世代燃料電池車触媒にはより一層の高い性能と格段の耐久性の向上が求められている。一般的な炭素担持 Pt 触媒(Pt/C)に対して、コアに別の金属を使用して Pt シェル層を持ったコアシェル型触媒は、Pt の利用効率が高く、更にコア金属と Pt シェル層の相互作用による性能の向上が期待されている。触媒性能の向上や耐久性の向上を図るには、発電条件下において触媒である Pt を直接観測し、触媒構造変化や劣化過程を in situ 観測・解析することが不可欠であり、in situ XAFS は、元素選択的に X 線吸収原子周囲の原子分子レベルの幾何構造、電子構造情報を得ることが可能で、実際の発電条件下で測定可能なほぼ唯一の方法である。

本研究では、カソード触媒に Pt/C, Pd(core)-Pt(shell)/C, Au(core)-Pt(shell)/C について、膜電極接合体(MEA)を作成し発電条件下階段状の電位負荷を与え、in situ XAFS 測定を行うことで触媒の幾何構造や電子構造の変化の違いを解析し、それぞれの特徴を明らかにすることを試みた。測定は、BL01B1 で行い、その後の発展として BL40XU や BL36XU で時間分解測定等を行っている。In situ XAFS 測定は、0.4 V から 1.4 V にして 0.4 V に戻すまでの電位操作を 0.2 V 刻みで実行し、定電位を維持している間に測定した、Pt  $L_{2,3}$  端 XANES, EXAFS においてそれぞれの触媒で異なるヒステリシス振る舞いを得ることができた。この in situ XAFS スペクトルの解析から劣化の進行する約 1.0 V 以上の過電圧領域における構造の差異についての情報を得ることができた(図 1)。

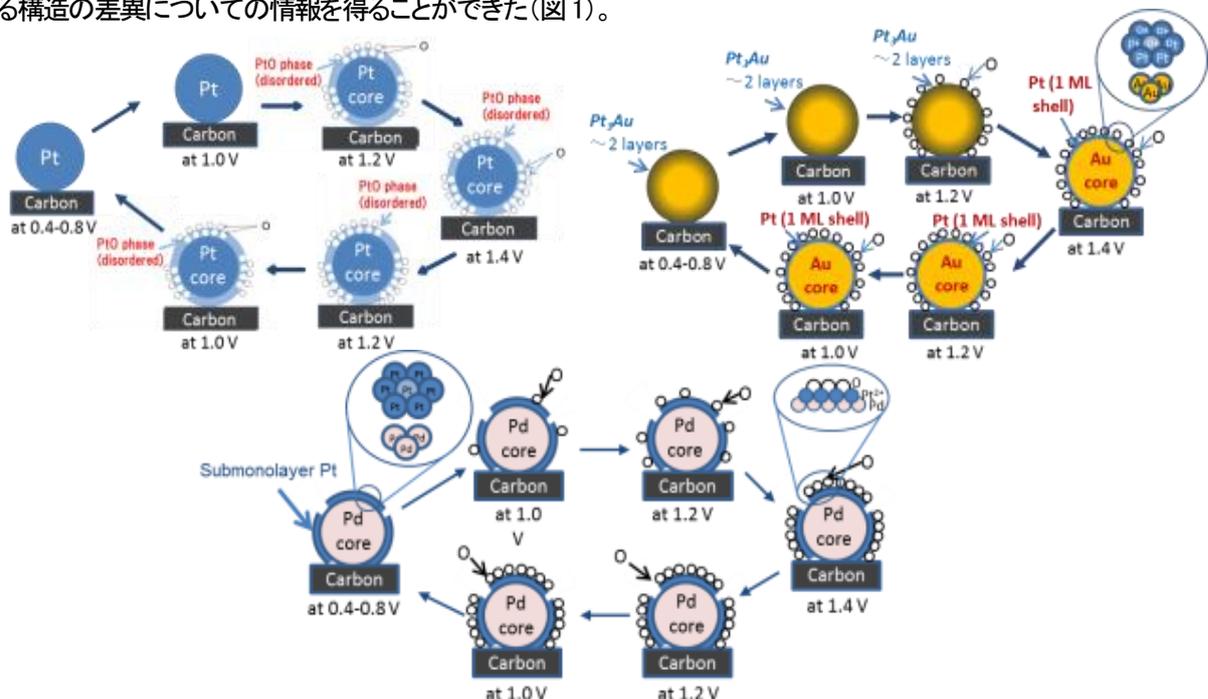


図 1 In situ XAFS 測定から得られた Pt/C, Au(core)-Pt(shell)/C, Pd(core)-Pt(shell)/C の電位操作時の構造変化過程  
参考文献

- 1) Shin-ichi Nagamatsu, Takashi Arai, Masakuni Yamamoto, Takuya Ohkura, Hiroyuki Oyanagi, Takayuki Ishizaka, Hajime Kawanami, Tomoya Uruga, Mizuki Tada, and Yasuhiro Iwasawa, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 13094-13107.

## 台湾ビームラインBL12

NSRRC 台湾ビームライン

石井啓文、平岡望、吉村政人、廖彦發、崔古鼎 黄玉山

SPring-8 台湾ビームラインBL12は、台湾の放射光施設 National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) によって管理運営されている専用ビームラインである。ビームラインはベンディングマグネットを備える BL12B2 と標準アンジュレータを備える BL12XU によって構成されている。

BL12B2 では、蛋白質構造解析装置をはじめ、粉末 X 線回折装置、X 線吸収分光 (EXAFS) 装置などが整備されている。これらの装置を用いて、X 線吸収分光、粉末 X 線回折などの先端材料の研究が行われている。2009年には検出器を含む蛋白質構造解析装置の大規模な改良が完成しユーザー供用を行っている。

BL12XU では、K-B 集光ミラーを用いた高圧下での非弾性 X 線散乱実験や、二次元分光器を用いた非共鳴・共鳴非弾性 X 線散乱実験等の特色ある実験を行っている。また、2008年春にはダイヤモンド分光器を用いたサイド・ブランチの整備が行われた。サイド・ブランチでは、ドイツのケルン大学と共同で硬 X 線光電子分光装置が整備されている。この装置は2013年より一般ユーザーに供用を開始している。

本発表では、台湾ビームラインの最近の研究について紹介する。

## 理研・構造生物学ビームライン

理研・ビームライン基盤研究部・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、山下恵太郎

理研 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 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ー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 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。また、本ビームラインは文科省「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」の解析基盤としての利用支援を行っている。

### -BL26B1、BL26B2 構造ゲノムビームライン I&II

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。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、ヘリウムクライオ装置、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。また昨年度よりBL26B1においてゴニオメータや同軸カメラの更新による実験の効率化、高精度化を図っている。

### -BL45XU 構造生物学ビームラインI

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つの実験ステーションでSAXS、WAXSの実験が同時に可能である。両ステーション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実験ノッチでは、静的溶液散乱測定のほか、ストップフローなど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ウンドの低減、測定制御系の更新、スルーput向上のために溶液試料、高分子材料用のサンプルチェンジャーの開発などを進めている。

## 理研・物理科学系ビームライン

理研・ビームライン基盤研究部・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

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

理研・ビームライン基盤研究部の物理科学系ユニットでは、関連する理研ビームライン群の特徴ある光源、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。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概要を以下に示す。

### ・BL17SU 物理科学ビームラインⅢ

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DEM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。また、ブランチ B には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を配備したフリーポートが整備され、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に微小スポットサイズの軟X線ビームが供給されている。

### ・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介して試料位置に到達したX線強度は約  $10^{14}$  photons/s である。主としてX線パラメトリック過程、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、核共鳴分光、素粒子探索、X線光学の基礎実験が行われている。また、SACLA 利用研究のための新しい時間分解測定手法の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  $6 \times 10^{13}$  photons/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。2012年度、光源より約 58 m の距離にX線回折顕微鏡実験ハッチ(実験ハッチ2)が完成したが、このハッチを用いてX線回折顕微鏡実験が順調に実施された。

### ・BL44B2 物質科学ビームライン

2009 年度より物質科学ビームラインとして、高分解能粉末回折法による物質機能と構造との相関解明とそれに基づくナノスケール構造制御をめざし、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。2012 年度は、これまで主に利用してきたX線検出器イメージングプレートの性能をあらゆる面で凌駕する、DECTRIS 製 MYTHEN モジュールをアレイ化した高エネルギー対応ギャップレス検出器システムを構築した。現在、電子密度分布や静電ポテンシャルのダイナミクス可視化に向けて、データ測定及び処理法の開発を行っている。

発表では、これらの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。

P-57③

## Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering Now Commissioning

*SPring-8: RIKEN & JASRI*

Beamline 43LXU, the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline, is now under commissioning. This beamline takes advantage of SPring-8's strengths (8 GeV energy, flexible electron lattice, long straight sections, small-gap in-vacuum insertion devices, long experience with high-heat-load and high-performance beamline components and sophisticated optics) to create a uniquely powerful instrument for non-resonant inelastic x-ray scattering. The goal of this beamline is meV-resolution access to both electronic and atomic dynamics (the complete electronic  $S(\mathbf{Q},\omega)$ ) and correlations thereof on over atomic length scales. It will have two spectrometers, one high-resolution spectrometer with resolution selectable between <1 meV and 10 meV and a medium resolution spectrometer with resolution between 10 and 100 meV and large solid-angle analyzers. See the figure below, and [1]. Commissioning is now in full-swing, after the notable milestones of (1) reliable fabrication of high resolution analyzers and (2) the installation of the full 15m insertion device with <6mm minimum gap (15-25 keV in the fundamental), both in 2013. The poster will present the beamline status and progress.

[1] A. Q.R Baron, SPring-8 Information Newsletter, **15** (2010) 14. <http://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=3138>

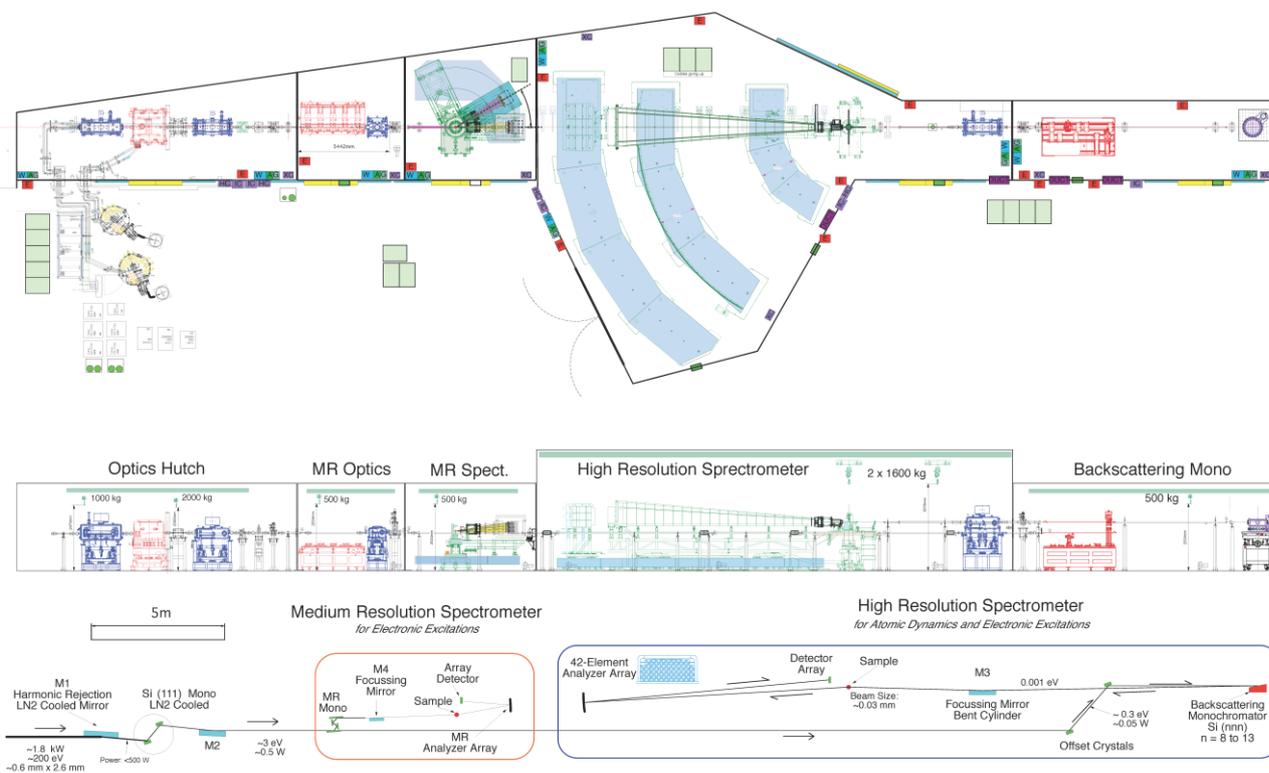


Figure: Layout of the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline, BL43LXU

## 大型放射光施設 SPring-8 の現状と展望

理化学研究所 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 16 年目を迎えました。この間、高輝度放射光の広範な分野での有用性が認識され、諸外国にも多くの高輝度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安定的に提供しています。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。



キャンパス全景 (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微小局所領域での解析を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やダイナミクスを正確に把握し、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。このための X 線集光技術が開発され、タンパク質構造の微小結晶による構造解析実現にも応用されています。

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 の供用が開始し約 1 年半が経過しました。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、ナノレベルの機能・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場合ターゲットを破壊してしまいます。一方、SPring-8 の光は、非破壊で物質の観察を行うことが可能な光であり、殆ど動かない対象の観察に有効です。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ることで 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。

理研 放射光科学総合研究センターでは、現状施設の性能を飛躍的に向上させる次世代リング型光源の設計指針の確立、基本設計、並びにそれを実現するシステム開発を行うため、2013 年 5 月に回折限界光源設計検討グループを発足しました。また、より省エネを目指し今年度中に熱源設備の大規模改修も予定しています。次世代光源に対するユーザーの皆様からご意見をお待ちしております。

### 参考 URL:

- ・理研 放射光科学総合研究センター <http://rsc.riken.jp/>
- ・大型放射光施設 SPring-8 <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- ・X 線自由電子レーザー施設 SACLA <http://xfel.riken.jp/>

## 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

入船徹男(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) 地球の内核を構成していると考えられる hcp-Fe の格子選択配向を解明することを目的としてせん断変形実験を行った。変形中の試料の選択配向を2次元 X 線回折により観察した。その結果、c軸がせん断面方線方向に揃う傾向があることが明らかになった。最近の第一原理計算によると、少なくとも低温では hcp-Fe の P 波速度は c 軸方向へ伝播するとき最も高い。地球の内核で赤道面に平行な剪断変形が卓越していると考ええると、観測の地震波速度異方性が解釈可能である。同様の手法で行ったカンラン石の剪断変形実験により、A、B、C の各タイプの結晶選択配向が、剪断歪の増加とともに発達していく様子を上部マントル条件下の“その場”にて確認した。

(2) マントル遷移層下部条件における地殻物質中の主要鉱物である  $\text{MgSiO}_3$  アキモアイトの弾性波速度測定を圧力 26 GPa、温度 1500 K までの条件下で行った。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。また、これと並行して  $\text{MgSiO}_3$  メージャライト、 $\text{CaSiO}_3$  ペロフスカイト、 $\text{MgSiO}_3$  ペロフスカイトの弾性波速度測定もこれらの安定領域内で行っている。これまでに得られたマントル構成鉱物の弾性波速度をもとにした計算と地震学的観測の比較により、下部マントル最上部まで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) 海洋プレートの一部としてマントル深部へ沈み込むと考えられている中央海嶺玄武岩(MORB)の相平衡関係を 40-60 GPa、2000 K の条件下で探査した。高温高压 X 線その場観察および回収試料の電顕分析の結果、50 GPa 以上の高压下でもアルミニウムに富む相が 2 相存在することが明らかにされた。また同時に、MORB 中に現れる鉄・アルミニウムに富むマグネシウムケイ酸塩ペロフスカイトの格子体積を高温高压・室温高压で測定した。これまでに収集してきた一連のペロフスカイトの  $P-V-T$  データと合わせ、 $\text{MgSiO}_3$  ペロフスカイト熱力学特性への鉄・アルミニウム効果の精密決定が期待される。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より精密に議論することが可能となる。

(4) 100 GPa 以上の高压発生を目指して、ナノ多結晶ダイヤモンド(ヒメダイヤ)を利用した MA6-8 加圧方式による圧力発生テストを行った。この結果 1 MN 余りと、比較的低いプレス荷重で 45 GPa 程度の圧力発生を確認した。これは従来の焼結ダイヤモンドを用いた場合に比べて、2 割程度圧力発生効率が向上したことになる。また、コバルト等をバインダーとして含む焼結ダイヤモンドに比べ、純粋な炭素からできているヒメダイヤは X 線の透過度も高く、アンビルを通じた試料部の X 線その場観察も可能であることが明らかになった。今後、ガasket や圧力媒体の材料・形状・サイズ等の最適化をおこなうことにより、より高い圧力の発生を試みる予定である。

## 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。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する様子を精密に測定することで、電子系に攪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。

放射光を用いたエネルギー領域における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だけでなく、これまでのメスバウアー分光法と同様の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り、現在までに、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。これまで、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  $\gamma$  線および内部障壁透過過程に伴う蛍光 X 線の検出を行ってきたが、これに加えて内部障壁透過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 Yb 等の核種においても大幅な測定時間の短縮が実現され、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た。

さらに、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行ってきた [2]。この方法では、0.1 nm 程度の波長の  $\gamma$  線を用いる事で、液体中における原子・分子サイズの構造に対して ns - 10  $\mu$ s 程度の時間スケールでダイナミクスを測定可能である。この方法を用いて典型的なガラス形成物質であるオルソターフェニルの空間スケールごとのマイクロな運動性の測定を行い、分子間スケールで起こる  $\alpha$  緩和過程とより局所的な遅い  $\beta$  緩和過程をそれぞれ独立に観測することができた [3]。この結果から、 $\alpha$  緩和過程と遅い  $\beta$  緩和過程の分岐は、これまで考えられていたのとは異なり、拡散の振る舞いの変化と共に起こるわけではなく拡散の振る舞いの変化し始める温度からさらに十分な冷却が必要であることが明らかにされた。

ここでは、これらの最新の研究結果について報告を行う。

## 参考文献

- [1] M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui, and Y. Yoda, Phys. Rev. Lett. **102**, 217602 (2009).
- [2] M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, J. Yamamoto, and Y. Yoda, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 023001 (2012).
- [3] M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and M. Seto, Phys. Rev. Lett. **109**, 115705 (2012).

P-60

## 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

<sup>1</sup>名古屋大学、<sup>2</sup>宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所、<sup>3</sup>玉川エンジニアリング株式会社、

<sup>4</sup>愛媛大学、<sup>5</sup>愛知教育大学、<sup>6</sup>中央大学、<sup>7</sup>高輝度光科学研究センター・SPring-8

国枝 秀世 (PI)<sup>1</sup>、宮澤 拓也<sup>1</sup>、加藤 大佳<sup>1</sup>、宮田 祐介<sup>1</sup>、黒田 佑司<sup>1</sup>、滝澤 峻也<sup>1</sup>、立花 献<sup>1</sup>、佐治 重孝<sup>1</sup>、  
岩瀬 敏博<sup>1</sup>、森 英之<sup>1</sup>、田村 啓輔<sup>1</sup>、石橋 和紀<sup>1</sup>、松本 浩典<sup>1</sup>、田原 譲<sup>1</sup>、前田 良知<sup>2</sup>、石田 学<sup>2</sup>、  
石田 直樹<sup>3</sup>、杉田 聡司<sup>4</sup>、栗木 久光<sup>4</sup>、幅 良統<sup>5</sup>、飯塚 亮<sup>6</sup>、上杉 健太郎<sup>7</sup>、鈴木 芳生<sup>7</sup>

本課題は次期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、性能評価試験を中心に、BL20B2 を国内外の飛行体搭載を目指す硬X線望遠鏡のX線特性評価試験を系統的に行う国際標準ビームラインとして確立していくことを目指している。

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、2015年にH2A ロケットによる打ち上げが予定されている。ASTRO-H には4つの観測システムが搭載され、0.3 - 600 keV という非常に幅広いエネルギー帯域での観測が可能となる。この衛星の大きな特徴のひとつが10 keV 以上の硬X線領域での撮像観測である。HXT を用いることで、この領域でこれまでのX線天文衛星の約100倍高感度な観測が可能であり、今後のX線天文学に新展開をもたらすことが期待されている。我々はこのHXTの開発を担当しており、HXTは国内グループだけで開発している純国産の観測機器である。

HXTの主な構成要素は、サーマルシールド、プリコリメータ、反射鏡部の3つである。サーマルシールドは望遠鏡内の温度を規定の範囲内に保つため、プリコリメータは望遠鏡の視野外からの迷光を除去するために取り付けられている。反射鏡部は、Wolter-I型斜入射光学系の各回転曲面を円錐で近似し、多層同心円状に反射鏡を配置した多重薄板型望遠鏡の構造を持つ。望遠鏡の口径は45cm、焦点距離は12mであり、望遠鏡1台あたり1278枚の反射鏡が配置されている。また、反射鏡面には積層方向に周期長を変化させたPt/C多層膜スーパーミラーを用い、80keVまでの硬X線の集光結像が可能である。HXT-1号機は2012年7月に完成し、環境試験を経た後、BL20B2に於いて地上較正試験を行った。また、HXT-2号機は2013年7月に完成し、これから各種試験を行う予定である。

衛星から得られるデータは天体情報と観測機器の応答を含むものとなる。従って、真の天体情報を得るためには、機器の応答を正しく理解することが重要となる。そのためには、観測機器の較正試験を精度良く実施することが必須である。

中尺ビームラインBL20B2は硬X線領域で高輝度、大口径、高単色性、高安定性という機器の較正試験に必要な「良質」な硬X線ビームを持ち、加えて、硬X線望遠鏡特有の長焦点距離に対応できる長い実験ハッチもある。従って、BL20B2は世界的に見ても硬X線望遠鏡の較正試験には最適なサイトである。

BL20B2において、HXT2号機の最終光学調整及び性能評価試験を行った。30keVにおいて結像性能は1.8分角、有効面積は約180cm<sup>2</sup>であり、所定の性能が出ていることを確認した。また、応答関数構築に必要なX線特性評価試験も行った。

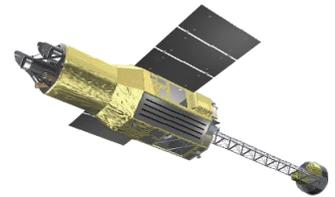


図1：ASTRO-H衛星



図2：硬X線望遠鏡(HXT)

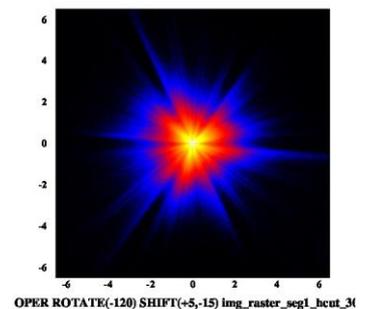


図3：30keVでの焦点面像

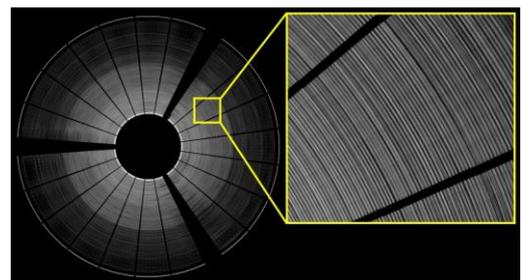


図4：望遠鏡射出直後のX線反射像（白い細い線が反射鏡1枚ごとの反射像を表す）

## 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、広島大学

澤 博、片山 尚幸、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)、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存在する。精密構造解析を行うために、適切な波長選択と試料サイズ、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た。この結果、精密解析の

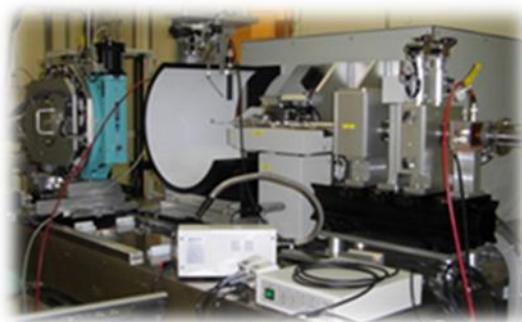


図1. BL-02B1の単結晶用IPカメラ。

名に値する測定・解析が可能となり、SPring-8の高エネルギー、高分解能、高い安定度を誇る高品質X線を用いた究極の解析システムが構築された。本年度で採択されたPU課題は最終段階に入るので、その一部を紹介する。

精密解析によって物質中の電子軌道がどこまで精密に捉えられるか、電子相関によって局在した $d$ 電子系の軌道秩序と分子性結晶における分子軌道の空間分布の解析によって検証を行った。

まず、空間的に局在状態にある遷移金属の $d$ 電子がどの程度観測できるかについては、イオン結晶性が強いTi酸化物 $R\text{TiO}_3$ の精密解析を行った。特に $R=Y$ の系では、偏極中性子、共鳴X線散乱、NMRといった複数のプローブによって測定されており、更に理論的な計算も数多く報告されている。 $\text{Ti}^{3+}(3d^1)$ の $d$ 電子を、多極子展開(Bader解析)とMEM解析を組み合わせることで、 $d$ 電子のみの電子密度分布を抽出した。この結果は、過去の多くの報告と定性的に一致し、更に高い精度での量子秩序パラメータを決定することが出来た。同時に得られた精密な原子座標を用いて結晶場計算を行い、この波動関数の整合性を確かめたところ、Ti周りの酸素イオンの標準モードだけではこのパラメータを再現できない。つまり、長距離のクーロン相互作用が局所的な結晶場に重要な役割を担っている。この結果は、分子性結晶の場合には分子軌道電子の空間的な広がりによって、長距離のクーロンの影響が少ないことと対照的である。

この結晶場の議論は更に特異的な軌道電子状態の解明に繋がった。磁気的なフラストレーションを内在すると考えられていた $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の $\text{Cu}^{2+}$ の $d$ 電子軌道が、局所的な格子歪みと長距離のクーロン相互作用とのせめぎあいによって液体状態になりうることを初めて明らかとした[1]。この軌道の液体状態の実現は、軌道自由度を有している系、例えば軌道波が実現する物質探索にbreakthroughを与え、全く新しい設計指針の提案が期待される。

この結晶場の議論は、応用的な物質探索にも大きく影響を及ぼした。新しい蛍光体の開発とその発光原理の解明を小糸製作所、東工大との共同研究により行い、極めて高効率で波長変換を行う新物質蛍光体CLMSの合成に成功した[2]。この系の発光を担う $\text{Eu}^{3+}$ イオンは非対称な結晶場を受けるサイトに位置しているため、大きなストークスシフトが実現している。この系の注目すべき特徴の一つは、この蛍光体の利用目的によって物質の合成パラメータを制御し吸収・発光の波長を変化させられることである。今後の発展が期待される。

### 参考文献

- [1] S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green, C. Broholm, *Science* **336** (2012) 559-562.
- [2] Daicho H, Iwasaki T, Enomoto K, Sasaki Y, Maeno Y, Shinomiya Y, Aoyagi S, Nishibori E, Sakata M, Sawa H, Matsuishi S, Hosono H, *Nature Communications* **3** (2012) 1132-1139.

## 超高压・超高温下における鉄-軽元素合金の結晶構造

<sup>1</sup>東京工業大学・<sup>2</sup>海洋研究開発機構・<sup>3</sup>JASRI廣瀬敬<sup>1,2</sup>、館野繁彦<sup>1</sup>、小澤春香<sup>1,2</sup>、大石泰生<sup>3</sup>

われわれのグループは「超高压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、超高压超高温を発生し、その場エックス線回折測定法によって構造を決定すると同時に、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、われわれは超高压・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压・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、内核における純鉄及び鉄ニッケル合金( $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ )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 (Tateno et al., 2010; 2012)。

地球のコアは、鉄を主体とし、5%程度のニッケルに加え、20 atm%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、鉄硫黄合金と鉄硅素合金の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压・超高温まで X 線回折測定を行った。本発表では、その結果について報告する。 $\text{Fe}_{0.84}\text{Si}_{0.09}$ 組成については、407 万気圧・5960 ケルビンまでの実験を行った。400 万気圧において、5500 ケルビンまでは hcp 相のみが安定であるが、より高温下では hcp 構造に加え、体心立方 (bcc) 構造が共存することが明らかになった (図1)。 $\text{Fe-S}$  合金(10, 16, 25 atm%S 組成)については、250 万気圧までは hcp 相と正方晶  $\text{Fe}_3\text{S}$  が安定であるが、より高い圧力下においては正方晶  $\text{Fe}_3\text{S}$  が分解し、hcp 構造と B2 構造が共存することがわかった (図2)。

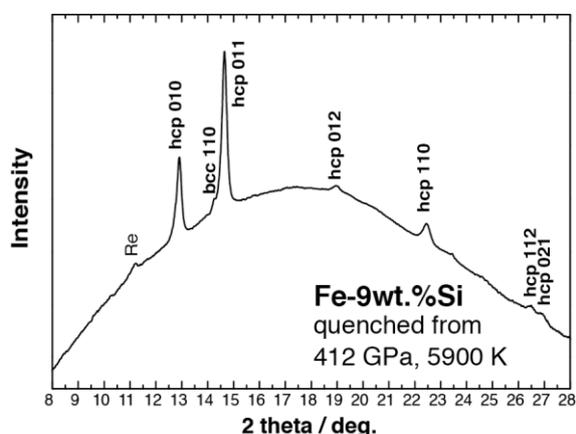


図1. Fe-9wt.%Si 合金の X 線回折パターン

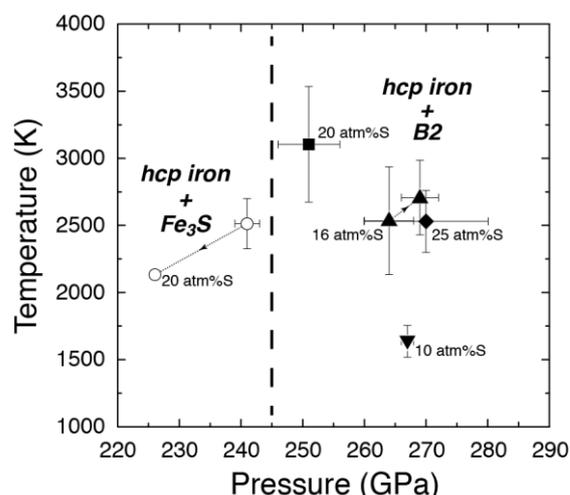


図2. 鉄硫黄合金の状態図

独立した実験ごとにシンボルを変えてある。白い点は hcp+ $\text{Fe}_3\text{S}$  相が安定、黒い点は hcp+B2 相が安定な条件

## 参考文献

- 1) S. Tateno, *et al*, Science, **330** (2010) 359.
- 2) S. Tateno, *et al*, Geophys. Res. Lett., **39** (2011) L12305.

## 赤外ビームライン 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、池本夕佳、森脇太郎、木下豊彦

パワーユーザー課題「赤外放射光の次世代利用研究推進」の現状について報告する。本課題では SP8 における赤外 SR 利用研究を更に強力に進歩させるため、(1)高圧・低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究、(2)100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域を持つ「赤外近接場分光」の開発をめざして、2009 年にスタートした。本年度が5年間の研究の最終年度になる。

## (1) 高圧低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究

高圧力の印加は原子間距離やイオン半径を等方的に縮めることにより、物質の様々な特性を連続的に制御できる有用な方法として知られている。特に強相関電子系では圧力が劇的かつ特異な物性変化を誘起する機会が多いため、その起源が強い関心を集めている。本研究ではダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて試料に 20 GPa(約 20 万気圧)までの高圧を印加して、高圧かつ低温での赤外反射率スペクトル  $R(\omega)$  の測定から光学伝導度  $\sigma(\omega)$  を導き、電子状態の考察を行っている。これまでに実験手順の確立に努め、高圧低温での赤外、遠赤外反射スペクトルを高い精度と再現性で測定できるようになった<sup>1)</sup>。また真空中での実験と異なり、DAC では試料が屈折率の大きいダイヤモンドに接しているため、 $R(\omega)$  から  $\sigma(\omega)$  を導出する際は単純な Kramers-Kronig 解析は使えない。これに対しても Modified KK analysis を開発して、DAC で測定した  $R(\omega)$  から  $\sigma(\omega)$  を正確に導出することに成功している<sup>2)</sup>。これまでに圧力誘起金属絶縁体転移を示す YbS<sup>3)</sup>を始め、f電子系である CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub><sup>4)</sup>および PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub><sup>5)</sup>、そして圧力誘起超伝導体である SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub><sup>6)</sup> に対する高圧赤外分光の結果、および JPSJ 放射光研究特集号のレビュー論文<sup>7)</sup>を出版している。

## (2) 100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域を持つ赤外近接場分光法の開発

顕微赤外分光法(顕微 FT-IR)は広い振動数範囲にわたる分子の指紋振動数を同時測定することができ、かつ空間分解でマッピング測定ができるため、特に有機デバイスの強力な分析法として基礎科学・産業界で広く普及している。しかしその空間分解能は波動光学の回折限界により波長程度の約 10ミクロンに限られていた。本研究では近接場光学技術を用いることにより、回折限界を超える空間分解能での赤外分光をめざしている。これまでにフーリエ変換干渉計(FT-IR)と原子間力顕微鏡(AFM)を組み合わせた装置を構築し、有機分子の指紋振動数領域をカバーする、ブロードバンドな近接場信号の検出に成功している<sup>8)</sup>。しかし信号の安定性と再現性にまだ問題があり、現在その改善を測っている。

## 参考文献

- 1) H. Okamura et al., J. Phys. Conf. Ser. **215** (2010) 012051.
- 2) H. Okamura, J. Phys. Conf. Ser. **359** (2012) 012013.
- 3) M. Matsunami et al., Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 237202.
- 4) H. Okamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 084718.
- 5) H. Okamura et al., Phys. Rev. B **85** (2012) 205115.
- 6) H. Okamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 074720.
- 7) S. Kimura and H. Okamura, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 021004.
- 8) Y. Ikemoto et al., Opt. Commun. **285** (2012) 2212.
- 9) Y. Ikemoto et al., e-J. Surf. Sci. and Nanotech **9** (2011) 63.

## 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<sup>1</sup>、理研放射光総合科学研究センター<sup>2</sup>、広島大学理学研究科<sup>3</sup>

久保田佳基<sup>1</sup>、西堀英治<sup>2</sup>、黒岩芳弘<sup>3</sup>

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は協力しながら大型デバイスカメラの立ち上げ・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先端的機能性材料の精密構造解析を中心とする粉末構造物性研究を推進しつつ、そのために必要とな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ている。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に努めている。

BL02B2では、大型デバイスカメラにより測定した極めて質の高い回折データから精密な構造情報が得られることが特徴である。特にSPring-8の極めて高いエネルギー分解能の光源により中高角領域データの高精度測定が可能であり、それにより粉末未知構造解析や超高分解能電子密度分布解析が可能となっている。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り、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は協力して進めている。

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. スピネル化合物 $\text{CuV}_2\text{S}_4$ の非整合構造<sup>1)</sup>

スピネル硫化物  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  は、約 90 K で立方晶から正方晶への構造相転移に伴い非整合な電荷密度波 (CDW) を形成することが報告されている。その低温相の構造は波数ベクトル  $q = 1/4 - \delta$  [110] を持つ非整合構造だと示唆されているが、その詳細は明らかにされていない。我々は CDW の起源を明らかにするために低温相の結晶構造解析を行った。70 K における粉末 X 線回折パターンには基本反射の分裂と超格子反射の出現が観測され、低温相は超空間群  $\text{Imm}2(0\beta 0)$  の斜方晶系であることがわかった。さらに、精密な原子位置を求めるために非整合構造を考慮した4次元 Rietveld 解析を行った。解析結果より、バナジウムの原子位置の変位やその結合距離に大きな特徴がみられた。そして、バナジウム原子がいろいろなクラスターを形成し、それらが非整合な周期を持ったパターンを形成していることがわかった。この結果はバナジウムが CDW 転移を起こす主要な役割を果たしていることを示唆している。

### 2. チタン酸バリウム系強誘電体の Ca 置換効果と結合状態<sup>2)</sup>

一般に、積層セラミックスコンデンサの誘電体にはペロブスカイト型の強誘電体  $\text{BaTiO}_3$  が使用されている。しかし、実際に純粋な  $\text{BaTiO}_3$  が使用されることはなく、Ba または Ti の一部をわずかな量だけ他の元素で置換した  $\text{BaTiO}_3$  が使用されている。その中で、Ca 置換は誘電率を上昇させたり、温度特性を安定化させたりするために有効である。 $\text{BaTiO}_3$  の Ba サイトを一部 Ca で置換した  $\text{BaTiO}_3$  の電子密度解析を行った結果、Ti-O 間の結合中点の電子密度が Ca 置換濃度によって変化する様子が、 $T_c$  の変化する様子と一致することを見出した。従来  $d^0$ -ness 系のペロブスカイト型酸化物の相転移は酸素八面体の結合状態によって支配されていると考えられてきた。実験結果は、この予測に対して直接的な証拠を示したものと考えられる。また、最近発見された強誘電体  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  についても、Ba サイトの Ca 置換を調べた。Ca は 2 つある Ba サイトのうち、対称性が低く、より不安定な Ba サイトを選択的に置換することを見出した。

### 参考文献

- 1) S. Kawaguchi, H. Ishibashi, N. Tsuji, J. Kim, K. Kato, M. Takata, Y. Kubota, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 064603(7 pages), (2013)
- 2) 森吉千佳子, 黒岩芳弘, *セラミックス* **48**, 512-517, (2013)

## 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)の開発において、低省電力化と高性能化(駆動能力とスイッチング特性の向上)の両立が強く求められている。先端 MISFET では、従来の幾何学的な微細化スケールリング技術では達成できず、より誘電率の高い(higher-k)ゲート絶縁膜や高移動度チャネル材料等の新たな電子材料の導入が急務な課題となっている。新材料の導入には、材料固有の物性の本質的な理解に加えて、界面特性の理解とその制御に関する知見が不可欠であり、各種界面における化学構造およびその安定性に関する知見に基づいたプロセス開発が必要となっている。このプロセス開発を推進する上で、実デバイスを模擬した多層構造内の埋もれた界面の化学構造やその挙動を非破壊定量評価できる高輝度硬 X 線光電子分光 (HAXPES)は、極めて有用な評価技術と言える。本長期利用課題では、SPring-8 BL46XUに構築されたHAXPESを活用して、高移動度 Ge チャネル等の新材料・新技術の導入に力点を置き、ナノスケール薄膜積層構造の精密評価を推進し、以下の成果が得られた。

- I. HAXPES の広い分析エネルギー範囲を活かし内殻軌道の重畳を避けて、high-k 絶縁膜/Ge 界面の界面反応制御手法を調べ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$  構造へのラジカル窒化および酸化による電気特性・界面特性の向上が可能であることを明らかにした[1]。また、有機錯体の熱分解を利用した CVD により Ge 基板上に  $\text{TiO}_2$  および  $\text{TaO}_x$  直接形成でき、界面制御とすることで  $\text{HfO}_2$  積層後の熱処理においても Ge 酸化物に起因する低誘電率層を抑制できた[2]。さらに、 $\text{HfO}_2/\text{Si-cap}/\text{歪み Ge}$  構造では、3nm 以上 Si-cap 層形成により、 $400^\circ\text{C}$  の熱処理においても歪 Ge 層の酸化が抑制できることを見出した。[3,4]
- II. 金属/Pr 酸化物/Ge 構造について、HAXPES の長い分析深度を活かして金属層越しに Pr 絶縁膜の化学結合状態を調べた。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  $\text{Pr}^{2+}$  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  $\text{h-Pr}_2\text{O}_3$  結晶構造形成が示唆された。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 酸化物量は減少することから、還元性金属形成は、high-k 結晶構造の形成および低誘電率界面層の薄膜化に有効であることを明らかにした。[5]
- III. p 型 Ge(100)基板へ注入した  $\text{As}^+$  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精度の高い分析を系統的に行った。イオン注入後では、n 型ドーパントである As を注入したにも関わらず、アクセプター型の欠陥生成が認められ、活性化熱処理に伴い、As 活性化とアクセプター型欠陥の低減が示唆された。活性化熱処理後、 $\text{As}2p_{3/2}$  信号を活性化成分( $\text{As}^{0+}$ )と不活性成分( $\text{As}^{0-}$ )を識別でき、低抵抗 As 注入層の形成のためには、As クラスタリングの抑制が不可欠であることを明らかにした。[6]
- IV. 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を従来に比べて格段に低減することを念頭に、独自開発の放電手法を用いて、異なるイオンエネルギーで  $\text{Ar-O}_2$  プラズマ照射した  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  積層構造の化学結合状態を調べた。オンダメージを抑制することにより  $\text{HfO}_2$  膜中への酸素拡散を抑制できることが明らかとなった。また、有機膜への  $\text{Ar}$  プラズマ照射においても、イオンエネルギーを 6eV よりも低く抑えることによりプロセスダメージを低減できた。[7]
- V. 金属/ $\text{GeO}_2$  ショットキ接合界面を HAXPES により非破壊分析した結果、界面近傍では蒸着金属の酸化に起因した  $\text{GeO}_2$  の還元反応が生じることが明らかになった[8]。さらに、Al を電極に用いた場合、 $300^\circ\text{C}$  以上の熱処理で  $\text{GeO}_2$  の還元が進行し FLP 現象が発現することが観測され、より熱的に安定な界面制御層の導入が必須であることが示唆された。[9]

**謝辞**> 本発表は、長期利用課題(BL46XU, 課題番号 2009B0026~2012A0026)で得られた成果であり、大田晃生氏、村上秀樹氏(広島大学)、加藤公彦氏、竹内和歌奈氏、坂下満男氏、田岡紀之氏、中塚理氏、近藤博基氏、財満鎮明氏(名古屋大学)、野平博司氏(東京都市大学)、角嶋邦之氏(東工大)、服部健雄氏、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・学生諸子に感謝致します。

**関連した成果発表**> [1] K. Kato, et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol. **52** (2013) 04CA08. [2] K. Mishima, et al., Journal of Physics: Conference Series, vol. **417** (2013) 012013. [3] A. Komatsu et al., ECS Trans., vol. **33** (2010) pp. 467-472. [4] H. Nohira et al., ECS Trans. vol. **41** (2011) pp. 137-146. [5] K. Kato, et al., Solid-State Electron. vol. **83** (2013) pp. 56-60. [6] T. Ono, et al., Ext. Abstr. of SSDM 2012, PS-1-16, pp.38-39. [7] Y. Setsuhara, et al., Thin Solid Films, vol. **518** (2010) pp. 3555-3560. [8] A. Ohta, et al., Jpn. J. Appl. Phys., vol. **50** (2011) 10PE01. [9] A. Ohta, et al., ECS Trans., vol. **50** (2012) pp.449-457.

## 単結晶 X 線構造解析によるナノカーボン物質の高精度構造解析

1名 名古屋大学大学院理学研究科, 2名 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科, 3 理研 RSC-リガク連携センター, 4名 名古屋大学大学院工学研究科

北浦 良<sup>1</sup>、青柳 忍<sup>2</sup>、篠原 久典<sup>1</sup>、西堀 英治<sup>3</sup>、澤 博<sup>4</sup>

本研究では、ナノカーボン物質が生み出すサイズ・次元性に富んだ制限ナノ空間を利用することで新しい物質科学を展開することを目的としている。ここでは、ナノカーボン物質が有する制限ナノ空間内で生成する極めて特異な原子アセンブリーが主役となる。特に、フラーレンは、その炭素ケージ内部に原子スケールの孤立空間を有し、通常的环境下では実現困難な特異なナノ構造が、その内部では自然に生成する。我々は、高精度単結晶 X 線回折による電子密度分布解析を系統的に行い、その精密な構造決定に加えて、分子軌道状態や分子内電荷移動といった電子状態、さらにはその外場応答性を含めたダイナミクスまでも明らかにすることを目指している。これによって、孤立空間で生成したナノ構造の特異な構造・電子構造、ケージとの相互作用を詳細に理解すると共に、ダイナミクス、外場応答性を利用した機能開拓につなげることが最終目標である。この研究を推進するため、2009 年度より長期利用課題にて、金属内包フラーレンを中心とするナノカーボン物質の X 線回折による構造研究を行なっている。本発表では、これまでに長期利用課題で得られた成果を総括して紹介したい。以下には、長期利用課題で得られた主要な結果の一つである  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  について詳述する。

$\text{Li}@\text{C}_{60}$  の構造を明らかにするために、 $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$  の単結晶を対象に単結晶構造解析を行なった。一般に、 $\text{C}_{60}$  の内部に原子を内包したフラーレンは各種溶媒に不溶なため単離できず、フラーレンの発見 (1985) 以後、その構造は長い間不明であった。本研究では、 $\text{Li}@\text{C}_{60}$  の構造解析により、世界で初めて  $\text{C}_{60}$  の金属内包フラーレンの単離と構造決定に成功した(1)。さらに、陰イオンを  $\text{SbCl}_6^-$  から  $\text{PF}_6^-$  に置換した結晶を育成し、単結晶構造解析を行なった結果、より高精度な  $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  の構造解析に成功した(2)。 (Hot Paper として掲載)。  $\text{SbCl}_6^-$  に比べて分子サイズの小さい  $\text{PF}_6^-$  との塩では、 $\text{Li}^+\text{C}_{60}$  と  $\text{PF}_6^-$  が交互に立方最密充填した岩塩型結晶構造を形成する。 $\text{C}_{60}$  ケージの配向は 300K で完全に秩序化しており、50K 以下では  $d=0.33$  Å まで X 線回折強度を収集することができた。その結果、炭素原子間の結合電子を含む結合状態や、 $\text{C}_{60}$  ケージの  $I_h$  対称からの微小なひずみと負の熱膨張現象などを精度よく捉えることに成功した。さらに、 $\text{C}_{60}$  内部を熱運動しているリチウムイオンが、100K 以下で温度低下に伴い徐々に局在していく様子まで観測された。この結果は、内包リチウムイオンの位置と運動が、対となる陰イオンの種類と配置、温度などによって変化することを証明している。特に、結晶構造を詳しく観察した結果、リチウムイオンの位置は陰イオンの位置、つまり外部の電場に強く依存することが明らかとなった。このことは、この内包原子の位置という自由度を、外部電場によって制御・認識することで単分子駆動するメモリやスイッチなどに利用できる可能性を示しており、次世代分子デバイスの開発研究に対して波及効果が期待できる。

### 参考文献

- 1) *Nature Chem.* **2**, 678 (2010).
- 2) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377 (2012)

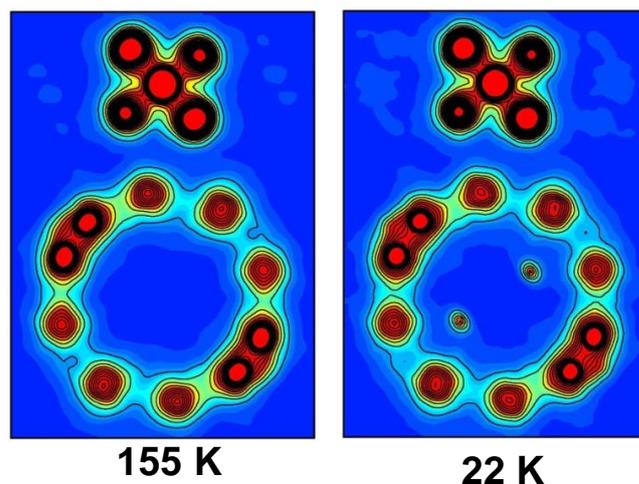


図 1.  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  の 2 次元電子密度マップ。低温では Li が局在化している様子がわかる。

## 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

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻

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、プラズモン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ー光を照射すると、上記

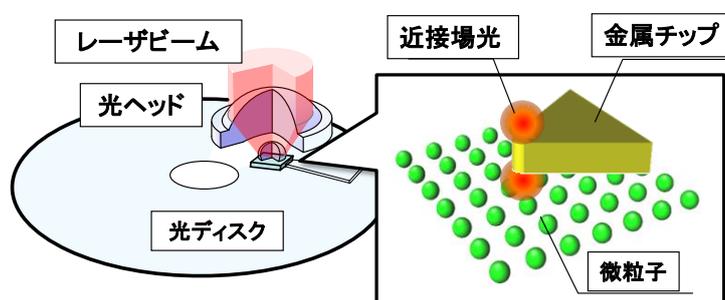


図1 開発を目指す光ナノ記録方式。

金属片の頂点部に数10nm以下の微小な局在プラズモン光が発生する。この局在プラズモン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<sup>1)</sup>。その結果、試料上の同一箇所、40psの放射光パルスとフェムト秒レーザー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<sup>2)</sup>。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50-100nm径に孤立化させた相変化ナノドットに放射光とレーザー光を照射し、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、ナノドット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ナノドット材料の探索を実施することを目的とした。これを実現するため、非常に微弱なナノ微粒子からの回折信号を捉えるため、ピンポイント構造計測装置の高度化を実施した<sup>3)</sup>。内容としては、1)BL40XUからのアンジュレータ光(12keV)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)レーザー変位計を利用したフィードバックシステムを開発し、レーザーと集光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。

ポスターでは、上記高度化の詳細、および、相変化ナノドット材料に適用した成果<sup>4)</sup>について布告する。

### 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) N. Yasuda et al., Rev. Sci. Instr. **84** (2013) 063902.
- 4) N. Yamada et al., Advanced Opt. Mat. **1** (2013) in press.

## Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy of Nitrogenase and Hydrogenase - New Progress

Aubrey D. Scott (1), Leland B. Gee (1), Patrick Nack-Lehman (1), Hongxin Wang (1,2), Yoshihito Tanaka (3), Yoshitaka Yoda (3), and Stephen P. Cramer (1,2,\*)

1 Department of Chemistry, University of California at Davis, 1 Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA.

2 Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA.

3 SPRING-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan.

Nitrogenases catalyze nitrogen fixation in nature, while hydrogenases catalyze the production and consumption of H<sub>2</sub> gas. Both are high profile proteins and have been widely studied for decades.

Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy (NRVS) is an excellent tool to reveal chemistry in complicated biological systems and model compounds. In this poster, we report the NRVS measurements and analysis of Nitrogenase and Hydrogenase.

In the nitrogenase study, the CO-inhibited form of the enzyme is analyzed. Significant deformations to the FeMo-cofactor are detected upon CO-inhibition. Bound CO is also studied through detection of the Fe-C stretch modes associated with CO bound to the cluster. This is the first example of direct detection of bound CO in nitrogenase using NRVS.

For NiFe hydrogenase we have obtained clear spectra for Fe-CN and Fe-CO stretch modes, which are characteristic of NiFe hydrogenases. Clear spectral differences were also found in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> treated samples.

To better understand the Fe-H feature(s), a NiH/DFe model complex is studied and the Fe-H stretch mode is observed for the first time in NRVS history.

## X線マイクロ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<sup>1</sup>・医<sup>2</sup>, 都医学総合研<sup>3</sup>, 高輝度光科学研究センター/SPring-8<sup>4</sup>水谷隆太<sup>1</sup>, 雑賀里乃<sup>1</sup>, 竹腰進<sup>2</sup>, 井野元智恵<sup>2</sup>, 中村直哉<sup>2</sup>, 大澤資樹<sup>2</sup>, 新井誠<sup>3</sup>, 大島健一<sup>3</sup>, 糸川昌成<sup>3</sup>, 竹内晃久<sup>4</sup>, 上杉健太郎<sup>4</sup>, 鈴木芳生<sup>4</sup>

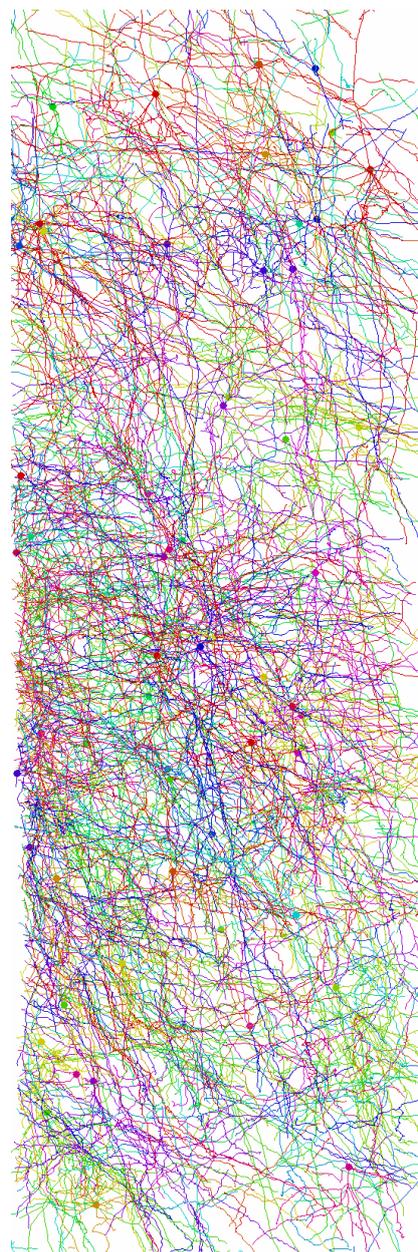
脳のニューロンは、三次元的なネットワーク構造を形成し、神経回路を作っている。ヒト脳は、この神経回路により、意識や思考などの多彩な機能を発揮している。したがって、ヒト脳の三次元的な神経ネットワーク構造を明らかにすれば、神経回路に基づいて脳の機能メカニズムを解明できる。

脳などの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、構造解析の上で様々な制約となる。

これに対してX線は、生体組織を容易に透過し、深部まで解析することが可能である。しかし同時に、軽元素からなるニューロンなども透過してしまうため、何らかの方法でコントラストを強調する必要が生じる。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、生体組織への応用を進めてきた[参考文献 1]。最近では、遺伝子発現による重元素標識によっても、X線可視化が可能であることを報告している[2]。

本課題では、健常例および疾患例のヒト大脳皮質検体を対象とし、その三次元構造からヒト脳の神経回路を比較解析することを目指している。ヒト剖検脳の組織検体に主にゴルジ染色を施し、その構造をBL20XUおよびBL47XUビームラインにおいてX線マイクロモグラフィ法により解析した。ヒト組織を用いた実験は、各種の倫理審査で認められた条件に従って実施した。得られたX線吸収係数の三次元分布に基づいてニューロン細胞体の座標を定め、樹状突起や軸索を自動的にトレースした。右図はその一例である。得られる構造は三次元座標で記述されており、容易に神経回路に変換することができる。

図の構造から求めた回路では、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を明らかにできると考えている。



## 参考文献

- [1] R. Mizutani & Y. Suzuki (2012). X-ray microtomography in biology. *Micron* **43**, 104.  
 [2] R. Mizutani *et al.* (2013). X-ray microtomographic visualization of *Escherichia coli* by metalloprotein overexpression. *J. Synchrotron Radiat.* **20**, 581.  
 [3] R. Mizutani *et al.* (2010). Microtomographic analysis of neuronal circuits of human brain. *Cerebral Cortex* **20**, 1739.

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

<sup>1</sup>Graduate School of Life Science, <sup>2</sup>Univ. of Hyogo, School of Science, <sup>2</sup>Univ. of Tokyo (Japan), <sup>3</sup>JASRI (Japan),  
<sup>4</sup>NASA-JSC (U.S.A.)

Kenji Hagiya<sup>1</sup>, Takashi Mikouchi<sup>2</sup>, Kazumasa Ohsumi<sup>3</sup>, Masaki Takata<sup>3</sup>, Yasuko Terada<sup>3</sup>, Naoto Yagi<sup>3</sup>, Michael E. Zolensky<sup>4</sup> (Principal Investigator).

**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, and the recent meteorite falls Tissint (martian), Sutter's Mill (carbonaceous chondrite), Monahans (halite separated from this ordinary chondrite) and Chelyabinsk (LL5). 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) x 2(H) mm<sup>2</sup> 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 ( $\lambda=0.4133\text{-}0.6199 \text{ \AA}$ ) 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. 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 and grains glued to fibers. We have complemented the other Itokawa sample shock state measurements of olivine by synchrotron X-ray diffraction. 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 been 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 diffraction patterns range from very sharp, indicating

insignificant shock metamorphism for this particular grain, to moderately crystalline, indicating moderate degree of shock, which is generally consistent with the petrographic results. In order to continue this work we have begun characterization of the shock level of ordinary chondrite meteorite olivine grains by these combined techniques, including the recent Chelyabinsk fall (see below).

**Sutter's Mill Meteorite:** We have made the first mineralogical and crystallographic analyses of the Sutter's Mill carbonaceous 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. 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.

**Chelyabinsk meteorite:** The fall of Chelyabinsk this year injured more than 1,500 people, and was the largest fall of extraterrestrial material to Earth for the past 105 years. Our work concerns the fact that Chelyabinsk is very similar to the Itokawa samples, and so the elucidation of the crystalline state of olivine is very desirable. So far we have discovered that the olivine associated with the shock melt veins in Chelyabinsk has been annealed, thus yielding a mixture of moderate to non-shocked olivine, exactly as seen in the Itokawa samples.

**Monahans Halite Solid inclusions:** Our most recent investigation has been of mineralogically-primitive and unique, solid inclusions recovered from halite (NaCl) found within the recent Monahans ordinary chondrite meteorite. SXRD work reveals that these solid grains contain a tremendous variety of material, and probably derive from the interior of a cryovolcanically-active body in the early solar system, most probably the large asteroid Ceres [5].

**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) 41<sup>st</sup> Lunar and Planetary Science Conference; [4] Jenniskens P. et al., *Science* 338, 1521-1524; [5] Zolensky M., Fries M., Bodnar R., Yurimoto H., Itoh S., Steele A., Mikouchi T., Hagiya K., Ohsumi K., Le L., Rahman Z. Early solar system cryovolcanics in the laboratory. Submitted to *Meteoritics and Planetary Science*.

## リアルタイム二次元X線回折法によるペンタセン、フッ素化ペンタセン mix 相の形

## 成過程の観察と結晶構造評価

岩手大学<sup>1</sup>、(公財)高輝度光科学研究センター<sup>2</sup>○渡辺剛<sup>1</sup>、菊池護<sup>1</sup>、西田広作<sup>1</sup>、小金澤智之<sup>2</sup>、広沢一郎<sup>2</sup>、吉本則之<sup>1</sup>

有機半導体デバイスは、低コスト・低環境負荷という利点から新たな電子デバイスとして期待されている。このなかで有機薄膜太陽電池や有機両極性トランジスタの作製には、複数の有機材料を混合させる手法が広く用いられている。有機材料を混合させて作製したデバイスの特性は、形成された有機材料の組織や結晶構造に依存する。したがって、有機混合膜の詳しい形成過程やその結晶構造を調べることは重要である。我々はこれまでに代表的な有機半導体材料である p 型のペンタセン(PEN)と n 型のフッ素化ペンタセン(PFP)に着目し(Fig. 1. 参照)、p-n 混合薄膜の形成初期過程をリアルタイム二次元すれすれ入射 X 線回折(2D-GIXD)測定により観察してきた。今回は、共蒸着膜の形成過程に及ぼす基板温度の効果の検討によって、新しい相を見出したので報告する。

**実験:**リアルタイム 2D-GIXD 測定は X 線透過用 Be 窓を装備した自作の真空蒸着装置と SPring-8 BL19B2 の多軸回折装置を組み合わせさせておこなった。検出器は大面積二次元検出器 PILATUS 300K を用い、測定に使用し

た X 線のエネルギーは 12.40 keV であ

る。基板温度を室温と 50 °C に設定した。

二元蒸着は自然酸化膜付き Si 基板上におこなった。

**結果:** Fig. 2(a)に室温、(b)に 50 °C で作製した PEN:PFP 共蒸着膜の 2D-GIXD パターンを示す。どちらの基板温度でも形成初期から共蒸着膜に特有の回折パターン(mix 相)が出現し、膜厚の増加とともに明瞭な回折スポットに変化した。各基板温度で回折パターンを比較すると、室温では形成初期において mix 相のひとつである  $A_{mix}$  相が出現し、平均膜厚約 20 nm から基板温度 50 °C の回折パターンとは異なる位置(赤丸で示す)に  $B_{mix}$  相が出現した。これら  $A_{mix}$  相と  $B_{mix}$  相は、Hinderhofer らによって報告されている相と一致している<sup>1)</sup>。一方、Fig. 3 に散乱角  $2\theta_z$  の 7.0 ° から 8.0 ° 間( Fig. 2(b)中の黄色枠内)を  $2\theta_{xy}$  方向に積算した強度プロファイルの膜厚依存性を示す。基板温度 50 °C では、約 12 nm から  $A_{mix}$  相に加えて新たな回折ピークが観察された(赤丸で示す)。さらに Fig. 4 は、膜厚 60 nm における  $\theta/2\theta$  測定の基板温度依存性を示す。基板温度 50 °C、70 °C では新たな回折ピーク :  $001_c$  が出現していることが明らかとなった。これらの結果から PEN:PFP 共蒸着膜では、 $A_{mix}$   $B_{mix}$  相だけでなく、 $C_{mix}$  相が存在することが考えられる。今回の発表では、上記に挙げた有機共蒸着膜の研究結果を中心に、われわれがこれまでに SPring-8 で取り組んできた研究成果を紹介する。

1) A. Hinderhofer, C. Frank, T. Hosokai, A. Resta, A. Gerlach and F. Schreiber, *J. Chem. Phys.*, **134** 104702 (2011).

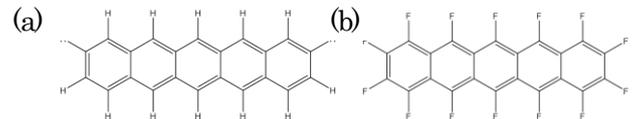


Fig. 1. Chemical structure of (a)PEN and (b)PFP.

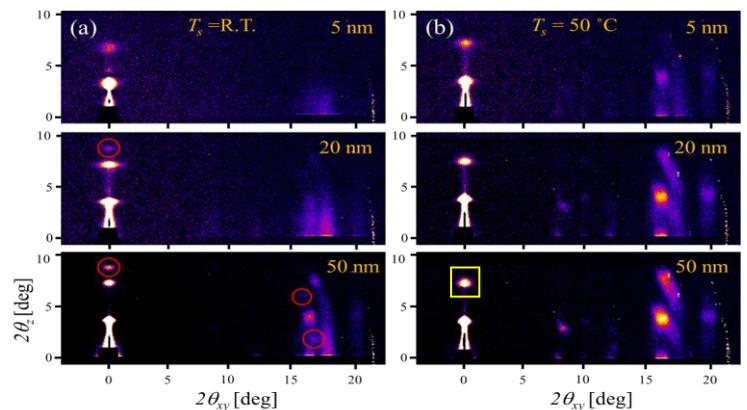


Fig. 2. 2D-GIXD pattern of PEN:PFP films: (a)  $T_s = R.T.$  and (b)  $T_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$ .

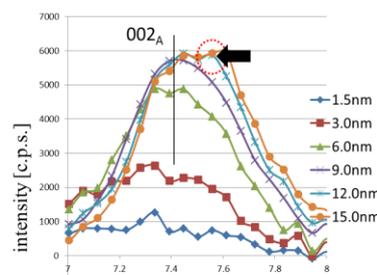


Fig. 3. Thickness dependence of X-ray diffraction line profiles of PEN:PFP thin films ( $T_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$ ).

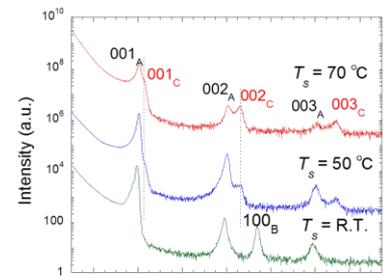


Fig. 4. Temperature dependence of  $\theta/2\theta$  mode of PEN:PFP thin films (60 nm).

# 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

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。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している。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おり、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、その結晶構造を明らかにした。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<sup>1)</sup>。
- ・ 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<sup>2)</sup>。

## 参考文献

- 1) M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, and Y. Ohishi, *Physical Review*, B 83, 220512(R), 2011.
- 2) Y. Nakamoto, M. Sakata, H. Sumiya, K. Shimizu, T. Irifune, T. Matsuoka and Y. Ohishi, *Rev. Sci. Inst.* 82, 066104, 2011.
- 3) H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, and Y. Gotoh, *Phys. Rev. Lett.* 110, 235501 (2013).

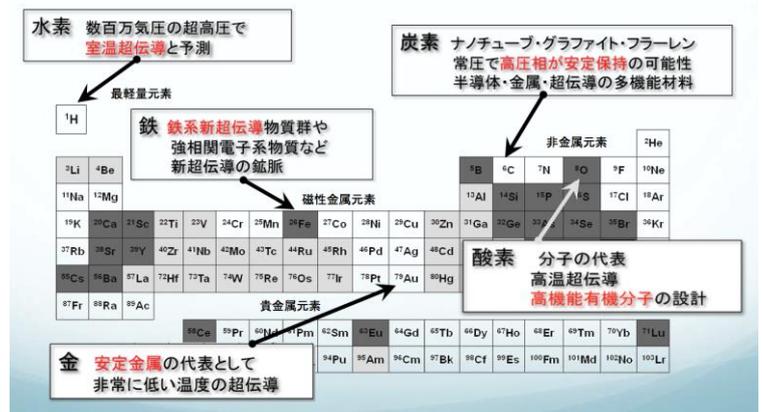


図1 元素の超伝導を5つの元素を中心に研究

## 多成分からなる自己組織化錯体の 放射光 X 線を用いた単結晶構造決定

<sup>1</sup> 東大院工, <sup>2</sup> JASRI

佐藤 宗太<sup>1</sup>、水野 伸宏<sup>2</sup>、熊坂 崇<sup>2</sup>、藤田 誠<sup>1</sup>

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パラジウム(II)または白金(II)イオン(M)とを溶媒中で混合すると、中空の  $M_nL_{2n}$  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、 $M_nL_{2n}$  ( $n = 6, 12, 24, 30, \text{ and } 60$ )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合成を行い、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。一般に、錯体の合成は配位子と遷移金属イオンとを溶媒中で混合するだけという簡便な操作で行うことができ、その反応生成物の解析は、はじめに溶液 NMR を用いて行う。分子直径が数ナノメートル、分子直径が1万を超える巨大な分子であるために、NMR 信号はブロード化し、測定は困難ではあるが、化学シフト値を解析することで配位子と遷移金属イオン間の結合が生成したことを確認でき、また、分子の自己拡散係数を見積もる 2 次元 NMR の手法(DOSY: diffusion ordered NMR spectroscopy)を使うことで、分子の大きさを見積もることができる。次に、質量分析によって生成した錯体分子の分子量を決定することで、錯体の組成を決定することができる。これら NMR と質量分析の情報からは、錯体の立体構造を決定することができないために、単結晶 X 線回折実験を行う必要がある。これまでに、さまざまな実験室系の単結晶 X 線回折計を使って回折データの取得を試みたが、錯体分子が大きいため単位格子長が長く、また、ディスオーダーした溶媒が大量に含まれるために、構造解析できる回折データが得られたことは無い。一方、放射光 X 線を用いた単結晶 X 線回折実験によりさまざまな多成分からなる自己組織化錯体の結晶に対して、良好な回折像を得ることができ構造決定に至っている。

本発表においては、内部にタンパク質を閉じ込めた  $M_{12}L_{24}$  組成の球状錯体の MEM 法を併用した単結晶構造解析をはじめとして、組成の数が倍加された  $M_{24}L_{48}$  組成の球状錯体や、 $M_{12}L_{24}$  球状錯体骨格を活用して星形化多面体を設計した  $M_{18}L_{24}$  錯体、大きな  $M_{12}L_{24}$  球状錯体の内部に小さな  $M_{12}L_{24}$  球状錯体が入った二重球構造の  $M_{24}L_{24}$  球状錯体などの単結晶構造解析を報告する。また、錯体骨格に歪みを導入することで非対称化した錯体の単結晶構造解析を報告する。これらの錯体の単結晶構造解析においては、揮発性の有機溶媒を結晶化溶媒として用いているために、試料を回折計にマウントする方法の探索が重要であり、また測定時の放射線損傷を見積もりながら、分析可能な回折データを得るための配慮が重要であった。さらに、解析においても擬対称の問題を解決して正しい空間群を選択する必要があった。さまざまな多成分からなる自己組織化錯体の結晶構造解析には、高性能な放射光ビームラインと注意深い回折実験の実施、そして精緻な解析手法の確立の全てが必要であり、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。

## Structural insights into a bacterial homologue of glucose transporters GLUT1-4

Linfeng Sun<sup>1,2,3\*</sup>, Xin Zeng<sup>1,2,3\*</sup>, Chuangye Yan<sup>1,2,3</sup>, Xiuyun Sun<sup>2</sup>, Xinqi Gong<sup>1,2,3</sup>, YuRao<sup>2</sup> & Nieng Yan<sup>1,2,3</sup>

\*These authors contributed equally.

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Bio-membrane and Membrane Biotechnology, Center for Structural Biology, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

<sup>2</sup>School of Life Sciences and School of Medicine, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

<sup>3</sup>Tsinghua-Peking Center for Life Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

### Abstract

Glucose, one of the essential simple carbohydrates, is essential to chemical transformations that maintain life in most living organisms. Glucose uptake by cells has long been the focus of intense research and several glucose transporters have been discovered and deeply studied. These transporters are essential for metabolism of glucose in cells of diverse organisms from microbes to humans, exemplified by the disease-related human proteins GLUT1, 2, 3 and 4. Despite rigorous efforts, the structural information for GLUT1–4 or their homologues remains largely unknown. Here we report three related crystal structures of XylE, an *Escherichia coli* homologue of GLUT1–4, in complex with D-xylose, D-glucose and 6-bromo-6-deoxy-D-glucose, at resolutions of 2.8, 2.9 and 2.6 Å, respectively. The XylE structure consists of a typical major facilitator superfamily (MFS) fold of 12 transmembrane alpha-helices clustered into two structurally related bundles and a unique intracellular four-helix domain that has never been seen in previous MFS structures. XylE was captured in an outward-facing, partly occluded conformation, which is also a new conformation captured to the MFS proteins. Sequence alignment and biochemical assay results show that most of the important amino acids responsible for recognition of D-xylose or D-glucose in XylE are invariant in GLUT1–4, suggesting functional and mechanistic conservations. Structure-based modelling of GLUT1–4 allows mapping and interpretation of disease-related mutations. These structural and biochemical information constitutes an important framework for mechanistic understanding of glucose transporters and sugar porters in general.

## Distinct Metallic Phase in Electrolyte Gated VO<sub>2</sub> Revealed by In-operandi Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

J. Karel,<sup>1</sup> C.E. Viol Barbosa,<sup>1</sup> J. Kiss,<sup>1</sup> J. Jeong,<sup>2,3</sup> N. Aetukuri,<sup>2,4</sup> M.G. Samant,<sup>2</sup> X. Kozina,<sup>5</sup> E. Ikenaga,<sup>5</sup> G.H. Fecher,<sup>1</sup> C. Felser<sup>1</sup> and S. S. P. Parkin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany 01187

<sup>2</sup>IBM Almaden Research Center, San Jose, California, USA 95120

<sup>3</sup>Materials Department, University of California, Santa Barbara, California, USA 93106

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, California, USA 94305

<sup>5</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPRing-8, Hyogo, Japan 679-5148

Materials with strong electron correlation effects have attracted significant interest due to the possibility of controlling their electrical properties via external stimuli.<sup>1</sup> The understanding and control of the trigger mechanisms leading to phase transitions in such materials, as well as the possibility of engineering new phases, provides new routes to the realization of next generation devices. VO<sub>2</sub>, a strongly correlated material, exhibits a temperature-driven metal to insulator transition (MIT) which is accompanied by a structural transformation from rutile (high-temperature metallic phase) to monoclinic (low-temperature insulator phase).<sup>2,3,4,5,6,7,8</sup> Recently, it was discovered that a novel low-temperature conducting state emerges in VO<sub>2</sub> thin films upon gating with a liquid electrolyte.<sup>9,10</sup> To elucidate the development of this conducting state, we directly probe the electronic structure in the gated state by performing depth-sensitive hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) at various temperatures on *in-situ* and *ex-situ* electrolyte gated VO<sub>2</sub> thin films. Here we show evidence that the temperature-driven structural transformation is still present in the gated film despite the stabilization of the metallic phase to low temperatures. We present experimental core level and valence band data indicating gating changes the V valence state due to oxygen vacancy creation and leads to a structure which is different than the monoclinic or rutile structures at the sample surface and subsurface. This work also demonstrates that HAXPES can be used to probe the bulk electronic structure *while* applying an external electric field, a fact which is significant for investigation of other strongly correlated electron systems under non-equilibrium conditions.

<sup>1</sup> Dagotto, E. *Science* **309**, 257 (2005)

<sup>2</sup> Morin, F.J. *Phys. Rev. Lett.* **3** 34 (1959).

<sup>3</sup> Ilinskiy, A.V., Kvashenina, O.E., Shadrin, E.B. *Semiconductors*, **46**, 1171 (2012).

<sup>4</sup> Eyert, V. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 016401 (2011)

<sup>5</sup> Eyert, V. *Ann. Phys. (Leipzig)* **11**, 650 (2002)

<sup>6</sup> Eguchi, R., *et al.* *Phys. Rev. B.* **78**, 075115 (2008).

<sup>7</sup> Kanki, T. *Phys. Rev. B.*, **84** 085107 (2011)

<sup>8</sup> Chen, C., Fan, Z. *Appl. Phys. Lett.*, **95** 262106 (2009).

<sup>9</sup> Jeong, J., *et al.*, *Science*, **339** 1402 (2013)

<sup>10</sup> M. Nakano, *et al.* *Nature* **487**, 459 (2012)

## Experimental investigation of the electronic structure of Heusler Topological Insulators Explored by Linear Dichroism in Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)

Shekhar Chandra<sup>1</sup>, Rong Shan<sup>2</sup>, G. H. Fecher<sup>1</sup>, Siham Ouardi<sup>1</sup>, Eiji Ikenaga<sup>3</sup>, Stuart S. P. Parkin<sup>4</sup>, Claudia Felser<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 01187 Dresden, Germany

<sup>2</sup>Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität, 55099 Mainz, Germany

<sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, Hyogo 679-5198, Japan

<sup>4</sup>IBM Almaden Research Center, San Jose, California 95120, USA

Topological insulators (TIs) have recently attracted attention because they exhibit topologically protected metallic states on their edges or surfaces [1]. These novel metallic states are a subject of intensive investigations because of not only its fundamental novelty but also its high potential applications for spintronics devices [1] and quantum computations. The Heusler family containing heavy metals Au, Pt, Pd, Sb, or Bi and a lanthanide element has also been predicted as 3D TIs [1] and their surface states possess linear dispersion states on which the charge particles behave like massless particles (Dirac particles) resulting high mobility and linear magnetoresistance [2].

In the present work, a combination of the linear dichroism in the angular distribution (LDAD) with the bulk-sensitive HAXPES technique [3] was used to investigate the symmetry of the valence states of several TIs Heusler bulk and thin films. The electronic structure was investigated by means of polarization dependent hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) performed at BL47XU of Spring-8 (Japan). Photons having energy of 7.938 keV that were linearly polarized in the horizontal (p) and vertical (s) directions were used for selective excitation. The p polarized light was obtained from an undulator source without the use of any polarization optics. An in-vacuum phase retarder based on a 200  $\mu\text{m}$  thick diamond crystal was used to rotate the linear polarization into the vertical plane. The kinetic energy of the photoemitted electrons was analyzed using a hemispherical analyzer (VG-Scienta R4000-12 kV). The overall energy resolution was set to 150 or 250 meV, as verified by the spectra obtained at the Fermi edge of a Au sample. The angular resolution was set to 2°. The angle between the electron spectrometer and photon propagation was fixed at 90°.

The synchrotron radiation measurements were performed at BL-47XU with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Proposal No. 2011B1566).

1. S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, and S.-C. Zhang, *Nature Mater.* **9**, 541 (2010).
2. C. Shekhar, S. Ouardi, A. K. Nayak, G. H. Fecher, W. Schnelle, and C. Felser, *Phys. Rev. B* **86**, 155314 (2012).
3. S. Ouardi, G. H. Fecher, X. Kozina, G. Stryganyuk, B. Balke, C. Felser, Eiji Ikenaga, T. Sugiyama, N. Kawamura, and M. Suzuki, and K. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 036402 (2011).

## Magnetic and linear dichroism in angular resolved hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) from buried magnetic layers

Siham Ouardi<sup>1</sup>, Gerhard H. Fecher<sup>1</sup>, Daniel Ebke<sup>1</sup>, Takahide Kubota<sup>2</sup>, Shigemi Mizukami<sup>1</sup>, Terunobu Miyazaki<sup>1</sup>, Eiji Ikenaga<sup>3</sup>, and Claudia Felser<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, 01187 Dresden, Germany

<sup>2</sup>WPI-Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR), Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan

<sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, Hyogo 679-5198, Japan

This work reports on the measurement of magnetic dichroism in angular resolved photoelectron spectroscopy from in-plane magnetized buried thin films. The high bulk sensitivity of hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) in combination with circularly as well as linearly polarized radiation enables the investigation of the magnetic properties of buried layers.

The HAXPES measurement was performed at BL47XU of Spring-8 (Japan). Photons having an energy of 7.938 keV that were linearly polarized in the horizontal (p) and vertical (s) directions were used for selective excitation. The p polarized light was obtained from an undulator source without the use of any polarization optics. An in-vacuum phase retarder based on a 200  $\mu\text{m}$  thick diamond crystal was used to rotate the linear polarization into the vertical plane. The kinetic energy of the photoemitted electrons was analyzed using a hemispherical analyzer (VG-Scienta R4000-12 kV). The overall energy resolution was set to 150 or 250 meV, as verified by the spectra obtained at the Fermi edge of a Au sample. The angular resolution was set to 2°. The angle between the electron spectrometer and photon propagation was fixed at 90°.

Experiments were performed on exchange-biased magnetic layers as well as ex situ magnetized MnCoGa Heusler thin films. In both cases, a pronounced magnetic dichroism is found in the core levels as well as the valence band.

The synchrotron radiation measurements were performed at BL-47XU with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI) (Long term proposal No. 2012A0043).

## Magnetic Compton scattering in high magnetic fields on BL08W: Long term project

J. A. Duffy<sup>1</sup>, J. W. Taylor<sup>2</sup>, S. R. Giblin<sup>3</sup> and S. B. Dugdale<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*University of Warwick*, <sup>2</sup>*ISIS Facility*, <sup>3</sup>*University of Cardiff*, <sup>4</sup>*University of Bristol*

Studies of spin-resolved electron momentum densities involve the measurement of the so-called magnetic Compton profile. This is a one-dimensional projection of the electron momentum distribution of only those electrons that contribute to the spin moment of a sample. The technique is applicable to ferri- and ferromagnetic materials. The profile is obtained via the inelastic “Compton” scattering of high energy X-rays. The beamline BL08W is set up for these experiments, with the necessary hard (typically 175 keV) circularly polarised X-rays produced by the helical wiggler. It has been utilised for magnetic Compton scattering for several years, and many high impact publications have been published by various research groups.

Here, we report on our current long term project to develop high-field magnetic Compton scattering measurements on BL08W. To achieve this objective, an Oxford Instruments Spectromag cryomagnet has been shipped from the UK and commissioned for use. This magnet, with its variable temperature insert, can provide a sample environment with applied magnetic fields up to 9 Tesla, at temperatures from 1.3K to 300K. With our own micro-furnace, temperatures up to 700 K can be attained.

Magnetic Compton scattering can reveal unique information concerning the electronic structure underlying magnetic materials. Since electrons originating from different atomic orbitals have specific momentum densities, it is often possible to determine the origin of the magnetism present. Typically, interpretation requires the use of electronic structure calculations using molecular orbital and band structure approaches. By using both theoretical methods in combination, a considerable amount of information can be obtained from the experimental profiles.

In this poster, we present our first results obtained using the new magnet on BL08W. We have studied the magnetism in the magnetoelectric materials TbMnO<sub>3</sub>, and in TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Whilst both materials exhibit this phenomenon, TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has been found to have larger coupling than TbMnO<sub>3</sub>, and the magnetic structures in the two materials are different, and entirely different coupling mechanism thought responsible. We are using magnetic Compton scattering to determine which Tb and Mn electron orbitals are responsible for the magnetisation and properties of these materials.

We would like to thank the EPSRC in the UK for funding for this project, to SPing-8 for providing the long term project, and Y. Sakurai and M Itou for their significant help contribution to our experiments.

## X線分光法による臨界価数揺らぎによる新しい量子臨界現象の実験的検証

## ～現状報告～

九州工業大学、JASRI/SPring-8

渡辺真仁、水牧仁一郎

磁場や圧力を変化させたときに、磁気相転移の温度が絶対零度に抑制された場合に実現する磁気量子臨界点近傍では、低温で帯磁率や比熱が発散的な振舞を示す量子臨界現象が生じることがよく知られている。この現象は、これまで磁気量子臨界点近傍で増大するスピンゆらぎの理論によってよく説明されると考えられてきた。しかしながら、近年、従来型の量子臨界現象に従わない、新しいタイプの量子臨界現象がいくつかのYbを含む化合物で発見され、これらの物質が新しい普遍性クラスを形成している可能性がでてきた。最近、我々はYbの価数ゆらぎによる量子臨界現象の理論を提案し、その理論がYbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>やβ-YbAlB<sub>4</sub>が示す非従来型の量子臨界現象を自然に説明することを指摘した。<sup>1)</sup>この理論によれば、Ybの4f電子と伝導電子の電荷移動のゆらぎ、すなわちYbの価数ゆらぎが新しいタイプの量子臨界現象を引き起こす起源であり、他のYb化合物やそれと電子-正孔対称性の関係にあるCe化合物でも同様の振る舞いが観測される可能性があることが予言されている。<sup>2)</sup>本長期課題の目的は、X線分光を用いて、上記理論の提案を検証することにある。またその目的を実現するためには、多重極限下(超高圧・極低温・超強磁場)でのX線分光測定を可能とするシステムを構築することが必要不可欠であり、この測定システムを実現することも目的の一つである。

本課題は昨年2012B期からスタートし、すでに約1年が経過した。本発表では、これまで2回のビームタイムで行った実験結果について報告する。X線吸収実験をBL39XUにおいて、磁場下(0-10 Tesla)また圧力下(0.1MPa-16GPa)で行った。各磁場、圧力下に於いて温度変化(2K-300K)も行った。用いた吸収端はYb-L<sub>3</sub>, Pr-L<sub>3</sub>, Eu-L<sub>3</sub>端である。

- 1) 磁場-温度相図 (YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, YbIr<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>, YbRh<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub>, q-YbAuAl(準結晶), a-YbAuAl(近似結晶))
- 2) 圧力-温度相図 (PrTi<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>, EuPtP, YbNi<sub>3</sub>Ga<sub>9</sub>)

上に挙げたYb系化合物のYbイオンの価数は、室温から2価と3価の混合した非整数原子価であり、各磁場、各圧力に於いて、0.01から0.1のオーダーで温度変化した。図1にYbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の磁場H=0T下でのYbの価数の温度変化を示す。温度変化の範囲は2-300Kである。低温になるにつれて2価成分が増加し、3価成分が減少していることが分かる。また低温20K以下の領域で価数変化が一定になり、250K付近より高温で変化の傾きが緩やかになっている。このような価数変化が全てのYb化合物で観測された。つまり、価数の温度変化には、一般的な傾向があることが示唆された。

さらに、今後解析を進めることにより、量子臨界現象における価数変化の役割を明らかにして行く予定である。

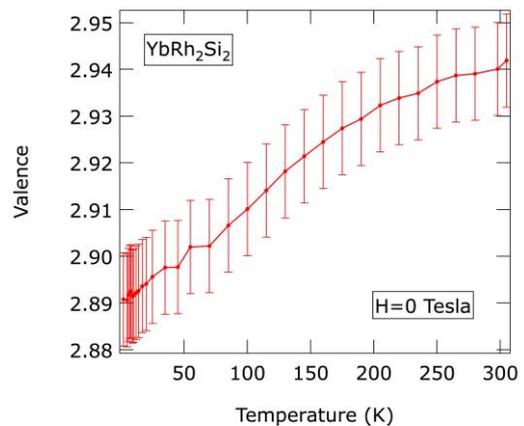


図1. YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>のYb価数の温度変化

## 参考文献

- 1) S. Watanabe and K. Miyake: Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 186403.
- 2) S. Watanabe and K. Miyake: Phys. Status Solidi B 247 (2010) 490

## Ventilation/Perfusion Mismatch Resulting from Partial Lung Aeration at Birth

Lang JA<sup>1</sup>, Pearson JT<sup>2</sup>, Wallace MJ<sup>1</sup>, Siew ML<sup>1</sup>, Kitchen MJ<sup>3</sup>, Fouras A<sup>4</sup>, Yagi N<sup>5</sup>, Uesugi K<sup>5</sup>, Shirai M<sup>6</sup>, Lewis RA<sup>3</sup>, te Pas AB<sup>7</sup>, Hooper SB<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Ritchie Centre, MIMR, <sup>2</sup>Monash Biomedical Imaging, <sup>3</sup>School of Physics and <sup>4</sup>Division of Mechanical and Aerospace Engineering, Monash University, Melbourne, Australia, <sup>5</sup>SPring-8/JASRI, Sayo, Japan, <sup>6</sup>Dept. Cardiac Physiology, National Cerebral & Cardiovascular Center, Osaka, Japan, <sup>7</sup>Dept. Pediatrics, Leiden University Medical Centre, Leiden, Netherlands.

[Justin.Lang@monash.edu](mailto:Justin.Lang@monash.edu)

**Background:** Lung aeration is an established factor in increasing pulmonary blood flow (PBF) at birth, but regional relationships between lung aeration and the increase in PBF are not well understood and further understanding is essential. We studied the effect of partial lung ventilation on pulmonary blood vessels immediately following birth using simultaneous phase contrast (PC) X-ray imaging and angiography.

**Methods:** Newborn rabbits (n=5) were delivered near-term (~30 dGA; term~32 dGA) and immediately PC X-ray imaged, while an iodinated contrast agent was infused into the jugular vein, to visualise PBF. Animals were imaged when the lungs were non-aerated and liquid-filled, during aeration of one lung, followed by aeration of both lungs. Number of visible pulmonary blood vessels, their diameter and percentage change in intensity was measured; the latter provides a relative measure of PBF.

**Results:** During ventilation of only the right lung, the unventilated and liquid-filled left lung increased visible vessel quantity (from  $17.2 \pm 2.4$  to  $42.8 \pm 4.2$ ), vessel diameter (from  $547 \pm 46$   $\mu\text{m}$  to  $617 \pm 40$   $\mu\text{m}$ ) and relative PBF (from  $8.0 \pm 2.2$  % to  $22.4 \pm 2.4$  %). The ventilated right lung increased all measured variables to similar values as the unventilated left lung, resulting in no discernible differences between aerated and non-aerated lung regions.

**Conclusions:** Partial aeration in the lungs immediately following birth promotes a global increase in PBF, leading to a highly significant ventilation/perfusion mismatch in the unventilated tissue. This has the potential to cause hypoxia/ischemic events and lead to serious health issues in the vulnerable newborn. These findings were unexpected and imply mechanisms other than regional lung aeration have significant roles in the increase in PBF at birth.



**Fig.1.** PC X-ray Image of a newborn rabbit ~30 seconds after ventilation of the right lung with air (while the left is still liquid filled and non-aerated) and immediately after a bolus of iodine has passed through the heart and entered the lungs.

## イオンポンプ蛋白質の構造的理解

東京大学・分子細胞生物学研究所・高難度蛋白質立体構造解析センター

小川 治夫, 金井隆太, 米倉 慎一郎, 三村 敏久, 豊島 近

我々の研究の最終目標は、イオンポンプ蛋白質の作動機構を原子構造によって完全に解明することにある。対象としている分子は、主に筋小胞体カルシウムイオンポンプ(SERCA1a)と $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPaseである。SERCA1aは、筋収縮の際に細胞内に放出された $\text{Ca}^{2+}$ イオンをATPの加水分解をエネルギー源として筋小胞体中に汲み戻す、分子量約110Kの単一ポリペプチド鎖から成り立つ膜蛋白質である。1分子のATPの加水分解に共役し、2分子の $\text{Ca}^{2+}$ を小胞体内腔へ汲み戻す。 $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPaseは、膜電位の維持に必須なポンプ蛋白質であり、分子量約110Kの $\alpha$ サブユニット、分子量約35Kの $\beta$ サブユニット、分子量約7.2Kの $\gamma$ サブユニットから構成される。1分子のATPの加水分解に共役し、3分子の $\text{Na}^+$ を細胞外へ汲みだし、2分子の $\text{K}^+$ を細胞内へ汲み入れる。これまでにSERCA1aに関しては、その反応サイクルの大部分の中間状態の構造を明らかにし、イオンポンプ蛋白質のイオン輸送機構の本質的な理解に近づきつつある。その中で、E2状態(イオン結合部位は $\text{Ca}^{2+}$ に対し低親和的であり、小胞体内腔側を向いている状態)からE1状態(イオン結合部位は $\text{Ca}^{2+}$ に対し高親和性を示し、細胞質を向いている状態)への遷移がどのように起こるかは、構造未決定のため不明であった。幸いなことに、SERCA1aに関して最後の重要な未決定の中間体ともいえるE1 $\cdot\text{Mg}^{2+}$ 状態の結晶構造の解明に最近成功した。次の目標は、高親和性イオン結合部位(SERCA1aの場合は2カ所、 $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -ATPaseの場合は3カ所)がどのように段階的に構築され、イオンの協調的な結合が起こるかを理解することである。これに関し最近新たな知見を得ることができたので、報告したい。

## 外場によって誘起される原子・分子ダイナミクスの

## マルチモード時分割構造計測

名古屋市立大学、広島大学<sup>1</sup>青柳忍、森吉千佳子<sup>1</sup>、黒岩芳弘<sup>1</sup>

本長期利用課題(2013A~)では、SPring-8 BL02B1 の大型湾曲 IP カメラを用いて、電場などの外場によって誘起される原子・分子のダイナミクスをリアルタイムに計測可能な時分割単結晶 X 線構造解析の技術を確認し、実用的な誘電体材料や新規な機能性材料の原子・分子ダイナミクスを解明する。SPring-8 の短パルス放射光は、物質中の原子・分子のダイナミクスをリアルタイム計測するのに適したプローブである。特に SPring-8 の多彩なセパラルバンチ運転モードと高速 X 線チョッパーを組み合わせることで、kHz から MHz 領域までをカバーする様々な周波数(マルチモード)での時分割構造計測が可能となる。これまで我々は、SPring-8 BL02B1 の大型湾曲 IP カメラを用いて、精密な単結晶構造解析を行ってきた。それらは時間平均構造を対象とした研究であったが、本研究ではその手法を拡張・高度化し、時間分解能を持った精密単結晶構造解析技術を確認する。測定対象の物質は、LiTaO<sub>3</sub>などの電場によって自発分極が反転する酸化物強誘電体や、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>などのナノ空間に閉じ込められた原子・分子の電場応答に興味を持たれる内包フラウンなどである。

強誘電体の電場による分極反転現象は、不揮発メモリなどに利用される。これまで、分極反転の前後での結晶構造解析により、強誘電体の静的な原子配列や分極構造と自発分極との関係が詳しく調べられてきている。本研究では電場を印可したときに、原子やイオンがどのように変位をして分極が反転するのか、その動的な構造変化に注目する。強誘電体 LiTaO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>は非線形光学材料や表面弾性波素子として利用される。電場印可による自発分極の反転に伴って各原子は変位するが、このときイオン結合で結ばれた Li と、共有結合で結ばれた Ta(Nb)と O とでは、電場に対する応答特性が大きく異なると思われる。分極反転時の原子ダイナミクスの計測を目指して、まずは電場を印可していない状態、静電場を印可した状態での X 線結晶構造解析を進めている。分極反転前後の構造変化は、X 線回折では異常分散によるフリーデル対の回折強度のずれの逆転として観測される。試料単結晶の吸収と消衰の効果、電極材料の吸収と散乱が測定上の問題となるが、電場印可による分極反転に起因すると考えられる X 線回折強度の変化が観測されつつある。

フラウンは C<sub>60</sub>を代表とする球状の炭素分子の総称であり、分子内部の空洞に原子や分子を内包することができる。金属イオンや極性分子を内包したフラウンは、球形の分子内のイオンや分子が外部電場に応答することにより、ナノサイズの分子デバイスとして機能すると期待される。近年、リチウムイオン内包フラウン Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の X 線結晶構造解析により、内包 Li<sup>+</sup>の位置とダイナミクスが外部電場に対して応答する可能性が示された (S. Aoyagi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377 (2012), S. Aoyagi *et al.*, *Nature Chem.* **2**, 678 (2010))。内包リチウムイオンの電場応答ダイナミクスの計測を目指して電場下の X 線回折実験を進めており、これまでに電場印可によって誘起された構造相転移を観測している。また、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の内包構造は配位する陰イオンによって変化することがわかっており、ダイナミクス計測に適した配位構造を持つ新物質の開発と結晶構造解析も同時に進めている。