

SPring-8 シンポジウム 2014 ポスター発表要旨 目次

SPRUC 研究会

P-001	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会メンバーのアクティビティ マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会	1
P-002	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	2
P-003	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	3
P-004	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	4
P-005	SPring-8 で拓く表面界面構造科学の新次元 表面界面・薄膜ナノ構造研究会	5
P-006	放射光を用いた結晶化学研究の将来ビジョン 結晶化学研究会	6
P-007	ソフト界面膜構造研究最前線 2014 ソフト界面科学研究会	7
P-008	小角散乱研究会の最近の研究成果 小角散乱研究会	8
P-009	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	9
P-010	SPring-8 における高分子薄膜・表面研究の現状と将来 高分子薄膜・表面研究会	10
P-011	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	11
P-012	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	12
P-013	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	13
P-014	運動量空間におけるスピン・電子密度科学研究会の活動 運動量空間におけるスピン・電子密度科学研究会	14
P-015	構造物性研究会：最近の研究成果の紹介 構造物性研究会	15
P-016	光電子分光による固体物性研究 固体分光研究会	16
P-017	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	17

P-018	高圧物質科学研究の現状 高圧物質科学研究会	18
P-019	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	19
P-020	量子ビームと計算物質科学 理論研究会	20
P-021	人材育成研究会の活動について 放射光人材育成研究会	21
P-022	放射光が導く地球惑星科学研究の新展開 地球惑星科学研究会	22
P-023	原子分解能ホログラフィーによる原子構造決定 原子分解能ホログラフィー研究会	23
P-024	「文化財研究会」: 高エネルギー放射光 X 線分析の文化財研究へ応用 サーサーン・ガラス容器の重元素組成による特性化と起源推定 文化財研究会	24
P-025	放射光構造生物学会の活動 放射光構造生物学会	25
P-026	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	26
P-027	放射光赤外研究会の活動 放射光赤外研究会	27
P-028	企業利用研究会の概要 企業利用研究会	28
P-029	革新的分子集積マテリアル研究会 革新的分子集積マテリアル研究会	29
P-030	放射光を用いた薬物輸送と体内動態に関する研究会 DDS ナノ粒子の物性評価と薬事審査 放射光を用いた薬物輸送と体内動態に関する研究会	30
P-031	軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会の設立 軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会	31
P-032	光・磁性新素材産学連携研究会の設立と活動計画 光・磁性新素材産学連携研究会	32

施設・共用ビームライン

P-033	加速器の現状とビーム性能改善 JASRI 加速器部門	33
P-034	実験計測システム -新次元への展開- JASRI 制御・情報部門 利用基盤制御グループ	34

P-035	SPring-8 実験ユーザー向け情報システムの現状と計画 JASRI 制御・情報部門 情報・ネットワークグループ, 利用基盤制御グループ	35
P-036	SPring-8 光源・光学系の現状 JASRI 光源・光学系部門	36
P-037	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	37
P-038	Inelastic X-ray Scattering: Advanced Tools for Basic Science and Transformative Technology JASRI 利用研究促進部門 構造物性Ⅱグループ	38
P-039	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	39
P-040	分光物性Ⅰグループの活動、2013-2014 JASRI 利用研究促進部門 分光物性Ⅰグループ	40
P-041	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	41
P-042	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	42
P-043	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	43
P-044	フォレンジックサイエンス用蛍光 X 線測定装置の高度化 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	44
P-045	複数ビームラインを活用した法科学的分析手法の開発 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	45
P-046	産業利用Ⅰ,Ⅱ,Ⅲビームラインの機器整備状況 - 小角散乱測定代行(BL19B2)実施決定 - JASRI 産業利用推進室	46
P-047	タンパク質結晶回折ビームライン:2013-2014 JASRI タンパク質結晶解析推進室	47
P-048	SACLA の現状 理化学研究所 放射光科学総合研究センター XFEL 研究開発部門, JASRI XFEL 利用研究推進室	48
P-049	SPring-8 における利用者選定- 利用成果の公表と施設利用状況 - JASRI 利用推進部 共用推進課	49
P-050	SPring-8 User Information Web サイトにおける研究成果登録状況の確認と登録について JASRI 利用推進部 利用情報課	50
P-051	登録施設利用促進機関 JASRI における普及啓発活動 JASRI 利用推進部, 研究調整部	51

P-052	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)	52
P-053	SPring-8 BL07LSU ビームラインにおける先端的オペランド測定への挑戦 東京大学 (BL07LSU)	53
P-054	JAEA 専用ビームラインにおけるナノテクノロジープラットフォーム事業の現状 日本原子力研究開発機構 (BL11XU・14B1・22XU・23SU)	54
P-055	台湾ビームラインの現状 NSRRC (BL12B2・12XU)	55
P-056	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)	56
P-057	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)	57
P-058	RISING ビームライン BL28XU について 京都大学 (BL28XU)	58
P-059	逆コンプトン散乱によるγ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 (BL31LEP・33LEP)	59
P-060	豊田ビームライン (BL33XU) の現状 豊田中央研究所 (BL33XU)	60
P-061	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)	61
P-062	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)	62
P-063	兵庫県 BM ビームライン (BL08B2) の現状 兵庫県 (BL08B2)	63
P-064	兵庫県 ID ビームライン (BL24XU) の現状 兵庫県 (BL24XU)	64
P-065	理研・物理科学ビームライン III BL17SU の現状 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL17SU)	65
P-066	理研物理科学ビームライン II BL19LXU の現状と将来計画 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL19LXU)	66
P-067	理研構造ゲノムビームライン I&II 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL26B1・26B2)	67
P-068	理研物理科学ビームライン BL29XUL の現状 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL29XUL)	68
P-069	理研ターゲットタンパクビームライン BL32XU 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL32XU)	69
P-070	Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering Commissioning & Beginning Experiments	

	理化学研究所 放射光科学総合研究センター(BL43LXU)	70
P-071	理研・物質科学ビームライン BL44B2 の現状と今後 理化学研究所 放射光科学総合研究センター(BL44B2)	71
P-072	理研構造生物学ビームライン I(BL45XU) 理化学研究所 放射光科学総合研究センター(BL45XU)	72
P-073	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	73

JASRI 高度化

P-074	大気圧下試料環境に対応する軟 X 線分光実験技術の開発 為則 雄祐 (JASRI 利用研究促進部門)	74
P-075	40 T パルスマグネットによる世界最強磁場下の軟 X 線 MCD 測定技術の開発 中村 哲也 (JASRI 利用研究促進部門)	75
P-076	非晶質物質構造解析のための高精度・ハイスループット X 線異常散乱システムの開発 小原 真司 (JASRI 利用研究促進部門)	76
P-077	微小試料の角度分解光電子分光測定のための要素技術開発 室 隆桂之 (JASRI 利用研究促進部門)	77
P-078	赤外放射光を光源とした波長分解能を超える赤外近接場分光顕微鏡の開発 池本 夕佳 (JASRI 利用研究促進部門)	78
P-079	X 線イメージングによる有機・無機試料の 3 次元可視化技術の開発 星野 真人 (JASRI 利用研究促進部門)	79
P-080	時分割計測のための X 線チョッパーの開発 大沢 仁志 (JASRI 利用研究促進部門)	80
P-081	硬X線ナノビームによる XMCD 磁気イメージング/局所磁気解析 鈴木 基寛 (JASRI 利用研究促進部門)	81
P-082	マイクロビーム・偏光制御・その場観察による硬 X 線光電子分光技術の開発 池永 英司 (JASRI 利用研究促進部門)	82
P-083	X 線ナノビーム回折実験技術の開発 今井 康彦 (JASRI 利用研究促進部門)	83
P-084	時間分解 X 線回折像によるタンパク質 1 分子内ダイナミクス計測 関口 博史 (JASRI 利用研究促進部門)	84
P-085	マイクロ波励起下の時間分解光電子顕微鏡測定機構の構築 大河内 拓雄 (JASRI 利用研究促進部門)	85
P-086	CdTe センサーを用いたフォトンカウンティング型 2 次元検出器の開発 豊川 秀訓 (JASRI 制御・情報部門)	86
P-087	水溶性ポリマーと湿度調整を用いたタンパク質結晶マウント法の開発 馬場 清喜 (JASRI タンパク質結晶解析推進室)	87

P-088	放射光 X 線 CT による冷凍食品の水組織非破壊3D 観察技術の開発 佐藤 真直 (JASRI 産業利用推進室)	88
-------	---	----

PU(パワーユーザー, パートナーユーザー)

P-089	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)	89
P-090	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)	90
P-091	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)	91
P-092	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)	92
P-093	BL43IR における高圧赤外分光および赤外近接場分光 岡村 英一 (神戸大学)	93
P-094	BL02B2 パワーユーザー(2009~2013 年度)活動報告 — 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)	94
P-095	The charge density analysis of rubrene at BL02B1 in PU project Bo Iversen (Aarhus University, デンマーク)	95
P-096	スピントロニクスデバイスを基盤としたナノ計測技術の開発と物質・材料研究への展開 白土 優 (大阪大学)	96
P-097	超高圧下における融解温度決定 廣瀬 敬 (東京工業大学)	97

長期利用課題

P-098	X 線マイクロトモグラフィ法によるヒト大脳皮質の三次元構造解析 水谷 隆太 (東海大学)	98
P-099	Continued Crystallographic Characterization of Extraterrestrial Materials by Energy-Scanning X-ray Diffraction. Michael Zolensky (NASA, アメリカ)	99
P-100	リアルタイム 2D-GIXD による有機半導体超薄膜の成長初期過程の観察 吉本 則之 (岩手大学)	101
P-101	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)	102
P-102	放射光 X 線を用いた多成分からなる自己集合性錯体の単結晶構造解析 — 自己組織化球状錯体へのタンパク質の内包 — 藤田 誠 (東京大学)	103

P-103	Structural and Functional Investigation of UraA, the uracil:proton symporter in <i>E.coli</i> Nieng Yan (Tsinghua University, 中国)	104
P-104	Spatial information by HAXPES Claudia Felser (Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, ドイツ)	105
P-105	Magnetic Compton scattering in high magnetic fields on BL08W: Long term project Jonathan Duffy (University of Warwick, イギリス)	106
P-106	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～ 渡辺 真仁 (九州工業大学)	107
P-107	Lung aeration at birth in a rabbit model of congenital diaphragmatic hernia Stuart Hooper (Monash University, オーストラリア)	108
P-108	Na⁺,K⁺-ATPase と強心配糖体複合体の X 線結晶構造解析 豊島 近 (東京大学)	109
P-109	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)	110
P-110	Nuclear resonance vibrational spectroscopy on the NAD⁺-reducing [NiFe] hydrogenase from <i>Ralstonia eutropha</i> and method development Stephen Cramer (University of California, Davis, アメリカ)	111
P-111	放射光メスバウア分光と XRD 同時測定による鉄の電子状態と結晶構造 大谷 栄治 (東北大学)	112
P-112	NRVS for structural definition of non-heme iron enzyme intermediates Edward Solomon (Stanford University, アメリカ)	113
P-113	グリーンナノエレクトロニクスのための材料・プロセスインテグレーション ～超低消費電力次世代トランジスタ開発～ 宮崎 誠一 (名古屋大学)	114

マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会メンバーのアクティビティ

¹東海大・工学部、²東北大・多元研

¹伊藤 敦、²百生 敦

1. 活動目的：

本研究会は、主に生体の高次機能解明のための構造観察を目的として、マイクロ・ナノイメージングをキーワードに、位相コントラストイメージング、3次元観察のためのX線トモグラフィ、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、赤外イメージングなど、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、以下のイメージング手法分野について、それぞれの成果をサーベイしたい。

- 1) 吸収イメージング：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。ゴルジ染色を施した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。結晶構造解析に用いる結晶試料の調製過程で行われるsoakingの影響について本手法による可視化が試みられ、結晶中の不均一性が判明した（水谷ら）。クライオCTを有効に活用した例として、クマムシの微細構造観察があげられる。クマムシは乾燥、高温、放射線などの極限状態に対する耐性を持ち、かつ水を失った乾眠状態から水を加えると復活することが知られている。クマムシは凍結しても温度を上げると復活する。そこで、乾燥状態から給水後約1分における活動状態になるまでの途中経過がクライオCTにより観察され、復活までの立体構造変化をはじめて生きたまま観察することができた（八田、池永ら）。その他、植物種子の細胞分裂による組織伸長過程の追跡にCTを用い、細胞列の形成過程を明らかにした（峰雪、山内、唐原ら）。
- 2) 位相イメージング：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、毛髪の紫外線損傷によって空隙が生じることが観察され、さらに損傷防止のための防護剤の効果も検討された（井上、河合ら）。Monash Univ.のグループは、格子1枚での位相イメージング技術を用いて、気管包膜繊維症（Cystic Fibrosis）における気管表面液層の厚さを検出し、いくつかの治療法の有効性を検討した（Morganら）。この技術はさらに*in vivo*イメージングへと展開している。
- 3) 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）定量的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、蛍光X線により微量含有銅元素の絶対量の測定を試みている（松浦、杵渕）。生化学的定量に匹敵する定量性が得られれば、病変部位・細胞ごとの局所濃度を明らかにすることが可能となる。
- 4) 赤外分光イメージング：アポトーシスを誘発した細胞の単離核の生体分子構造の変化を赤外分光顕微鏡により追跡した。予備的ながら、アポトーシスを起こした核の構造変化の各段階において、特徴的な赤外スペクトルの変化が観察され、タンパク質あるいは核酸の構造変化との対応が期待される（加道、篠原、江島、刀祢）。

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

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。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。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且つ非破壊で可視化するとき威力を発揮する。

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、SPRUC への改編後も継続して活動が続いている[1]。本研究会の活動目的は X 線回折・散乱を用いたイメージング技術の開発・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($\sim 300\text{mm}$ ϕ)、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。白色 X 線は様々な波長の X 線を含んでおり、いずれかの波長が自動的に回折条件を満たすため、確実に回折信号を得ることができるという利点がある。この利点を活かして、多結晶体の結晶粒の画像化技術や応力測定技術の開発・応用実験を行っている(図1) [4, 5]。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、などの特徴を活かした単色 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 などでも回折イメージングの研究が実施されている。

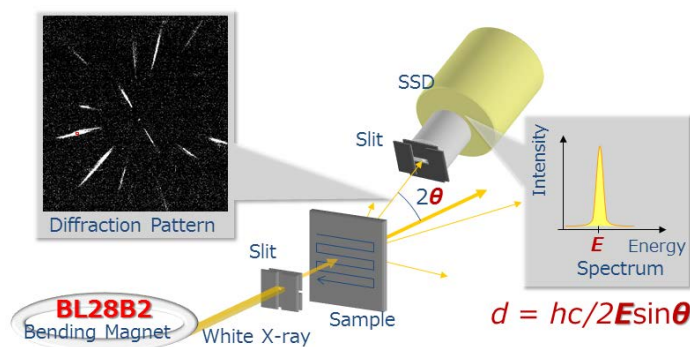


図1 白色マイクロビームを用いた歪み分布測定

- 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.Kajiwar *et al.*, ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 1, pp. 165-169.
- 5) K.Kajiwar *et al.*, Journal of Physics: Conference Series, 502 (2013), 012020.

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

朝倉清高(代表、北海道大)、渡辺義夫(副代表、あいちシンクロトロン)

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、豊富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を基盤に、新しい光電子顕微鏡の開発を行いつつ、赤外顕微鏡の研究者とも連携しながら、ナノ領域の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。

- ・ **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等の惑星科学まで多彩な研究が展開されている。最近では、バイアス印加によるオペランド顕微分光への展開している。たとえば、グラフェンデバイスにゲート電圧印加実験を実施し、 π 電子が強い多体効果の影響を受け、アンダーソン直交性崩壊が生じていることを実験的に明らかにした。

- ・ **BL25SU** では、高度化と活発な研究活動が行われ、多数の成果を得ている。特に、

(a)光電子顕微鏡(PEEM)装置では、サブナノ秒分解能の磁気ダイナミクス研究を展開している。これまでに行ってきた、レーザーパルスを用い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研究を着実に進めている。特に、GIGNO プロジェクトの支援のもと、超高真空装置への GHz マイクロ波導入機構の開発を進めている。当ビームラインは全面的な改造により、振動問題が解決されて高度化への基盤を確立した(2014B 期より共用再開)。ユーザーの要望やアイデアを迅速に実現する「柔軟な」PEEM 装置を目指し、時分割測定時の空間分解能の向上やフラックスの有効活用、レーザーの安定化など、基礎的な装置性能の向上を行い、観測条件の間口を確実に広げた。

(b)2次元光電子分光(2D-PES)装置では、短時間の広立体角の光電子放出角度分布測定と試料位置の2次元走査機構と組み合わせ多結晶試料表面の「走査型光電子回折顕微鏡」が実現した。入射軟 X 線ビーム径によって空間分解能は制限されるが、数 100 μm オーダーの単結晶ドメインであれば、確実に検出し、その位置での全半球光電子回折・分光測定が可能である。多結晶グラファイト・鉄・シリコンなどで成果を得た。本年度のビームライン改造により、1桁分解能を向上させ、数十 μm 分解能での「走査型光電子回折顕微鏡」を計画している。

- ・ **BL07LSU** においては、回転楕円体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2次元光電子放出角度分布を光電子運動エネルギーが数 keV 程度でも測定できる機能を付加した。DELMA ではエネルギーに依存しない $\pm 50^\circ$ 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、遷移金属化合物などの構造と電子状態を取得することにも成功している。

- ・ **BL43IR** は赤外分光を行うビームラインで、赤外放射光の高輝度性を利用した顕微分光を主として行っている。近赤外から遠赤外(10000~100 cm^{-1} 、1~100 μm 、12~0.012 eV)の広い帯域をカバーし、物理・化学・地学など多様な分野の研究が行われている。赤外分光で最も一般的に利用されている熱輻射光源に比べて輝度が2桁以上高い。BL43IR で稼働している高空間分解能顕微鏡は、回折限界である3~50 μm の空間分解能を達成している。長作動距離顕微鏡は、ダイヤモンドアンビルセルを利用した高圧測定や、低波数領域の拡張に利用されている。更に、回折限界を超える空間分解能を達成するための近接場分光装置開発も行っており、波長9~11 μm の領域でおよそ200 nm の空間分解能を達成している。

また、本研究会では、この成果を発表し、今後の研究の発展させるため、7/31-8/1 に、あいちシンクロトロンにおいて、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した。

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

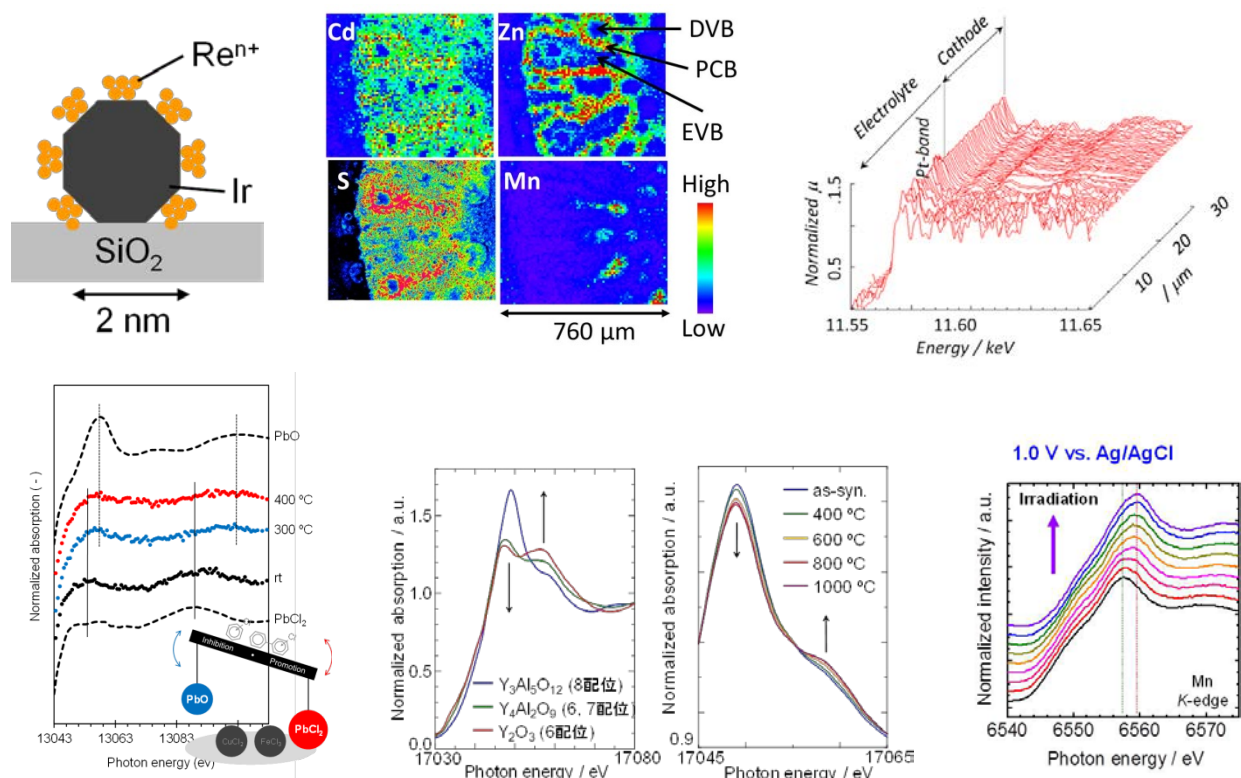
徳島大・JASRI

山本孝, 宇留賀朋哉

1. 放射光を利用した X 線スペクトロスコピー(X 線吸収分光法, 蛍光 X 線分光法など)は, 固体物性, 材料開発, 触媒科学, 環境科学, 地球科学などの非常に幅広い分野において汎用性の高い研究分析ツールとして産学界の多くの研究者に利用されている. 本研究会は, 最新計測技術を含む X 線スペクトロスコピーを用いた高度利用研究の推進を図ることを通して SPring-8 からの優れた成果の輩出に貢献すること, SPring-8 II を初めとする次期放射光光源で期待するビームライン性能および展開する新しいサイエンスの提言を行うこと等により次期光源計画の推進に貢献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.

主な活動方針は, (1)X 線スペクトロスコピーの先端計測技術および解析手法を用いた研究成果や測定技術のノウハウを本研究会や学会等を通じて利用者および潜在的利用者に提供し, 更なる利用研究の展開と利用者の拡大への貢献, (2)先端的 X 線スペクトロスコピー計測手法の開発に対し, 利用者サイドからの協力や共同研究を行うことによる計測手法開発の加速への貢献, (3)X 線スペクトロスコピーのデータ解析に関し, 理論計算や相補的な分析研究手法に携わる研究者との研究交流・連携を行う場を設け, より深化した利用研究や境界領域研究の発展に貢献する, (4)日本 XAFS 研究会等と連携し, X 線スペクトロスコピー関連ビームラインおよび次期放射光光源・ビームラインへの利用者の要望や新しい利用研究の提言を取りまとめ, 施設側への働きかけを行う, 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. 本シンポジウムでは研究会参加研究グループにより行われた代表的な成果を報告する. バイオマスからの化学原料合成転換反応に有効な固体触媒の構造解析(工学院大, 東北大), イネの節部におけるカドミウムの移行抑制(農業環境技術研究所), 実用 MEA 電極 Pt/C 触媒のリアルタイムおよび顕微 XAFS 観察(電通大), 都市ごみ焼却飛灰中の鉛の芳香族有機塩素化合物への影響評価(京都大), 特異な固溶状態を有する $Y_3Al_5O_{12}$ の構造解析(京都大), 水分解光触媒上の励起キャリア移動の in-situ XAFS 観測(慶応大), などについて報告する予定である.



SPring-8 で拓く表面界面構造科学の新次元

¹ 高輝度光科学研究センター、² 日本原子力研究開発機構、³ 京都大理学部

田尻寛男¹、高橋正光²、有賀哲也³

1. SPRUC 表面界面・薄膜ナノ構造研究会のアクティビティ

本研究会は、固体表面界面や、そこに生成する低次元物質の構造や物性を研究対象としている。具体的には、よく規定された金属、半導体結晶および、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。このような研究対象に対して、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SPring-8利用者からなる研究会である。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。

現SPring-8からSPring-8次期計画までをつなぐ中期的な視点に立って、当該研究分野の発展に寄与していくことが重要であると認識しており、第1期研究会ではワイドバンド分光器の導入(BL13XU)による利用ビームの高フラックス化を実現した。さらに、SPring-8次期計画光源における表面回折・散乱実験のために必要な硬X線ビームラインの性能について、今後のたたき台となる試案¹⁾を作成した。

2. 表面原子イメージングによる表面界面構造科学の新次元

放射光X線回折による表面構造解析を標準ツールとして利活用し、その利用分野を拡大するには、先に述べた計測基盤とともに解析手法の開発・高度化も必須である。

そこで、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すべく開発を進めている。この解析法は、表面に由来するCTR(結晶裁断ロッド)散乱をホログラムと見なすCTR散乱ホログラフィ²⁾の原理を応用したものである。図1に、理想的なCTR散乱データ(計算)を使った場合の表面層原子のイメージング結果を示す。本解析法の標準ツール化を実現し、解析が困難であった表面科学の話題物質・未知構造物質(スピントロニクス材料表面など)の構造研究に展開していく。

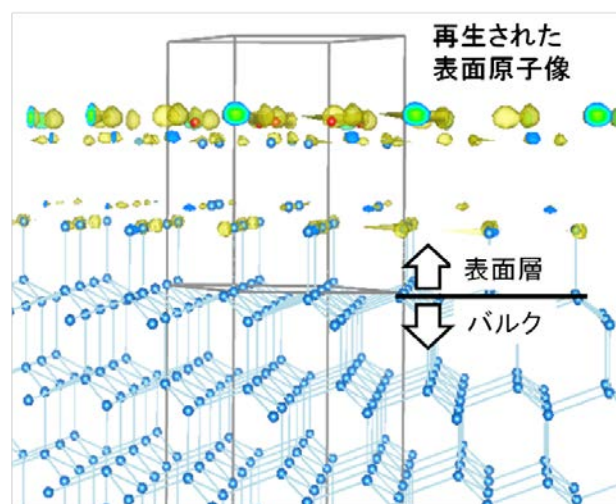


図1. 表面回折による表面原子イメージングの計算例

3. 研究開発成果の展開にむけた施設側とユーザ側の連携

計測基盤の高度化を受けて、施設側とユーザ側双方の密な連携により上記新次元の解析を実現するべく、平成26年度から新たに新学術領域研究「3D活性サイト科学」(奈良先端科学技術大学院大学大門寛教授代表)³⁾がスタートした。表面界面原子イメージングの放射光拠点としてBL13XUを利活用していく。

参考文献

- 1) SPring-8の利用促進に資する利用者の動向調査報告書(平成25年度)
URL: http://www.spring8.or.jp/ext/ja/spruc/WG_report_201402.pdf
- 2) Toshio Takahashi *et al*, *Surf. Sci.* 493 36 (2001).
- 3) 平成26年度「新学術領域研究(研究領域提案型)」新規採択研究領域一覧
URL: http://www.mext.go.jp/a_menu/shinkou/hojyo/kenkyuryouiki/1349046.htm

放射光を用いた結晶化学研究の将来ビジョン

¹ 兵庫県立大学・² 日本大学・³ JASRI/SPring-8小澤 芳樹¹・尾関 智二²・安田 伸広³・杉本 邦久³

【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。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、化学系の研究者らが、主に単結晶X線回折実験装置の利用による：(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、などの先端的な研究の発展と放射光利用実験の促進を目的としている。化学者が放射光利用研究を容易にかつ効率よく遂行できる利用環境、すなわち「SPring-8 の装置なら先端的な実験で最高のデータが出せる」ことを目標として掲げ、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いる。

【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、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 μm 以下～サブ μm のサイズの「結晶粉末一粒」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整備されている。

最近の実験成果として、キノコ(サツバタケ)由来の生理活性ステロール物質¹⁾、Keggin 型ポリ酸に基づく多孔性三次元無機分子ふるい化合物²⁾、などの微小単結晶の構造決定、精密化に成功している。

【次期光源利用に向けて】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。

BL40XU ではサブミクロンサイズの極微小結晶を、レーザトラップ法により中空に保持したまま、微小放射光ビームを照射することによる単結晶X線回折実験法が開発されている³⁾。BL02B1 では、放射光ビームと同期したレーザー光照射、電場、磁場などの外場応答をX線回折法で検出可能な装置が整備されている。さらに、多核金属クラスター錯体など、巨大分子性結晶のピンポイント高圧単結晶構造精密解析の実現に向け、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を始めとした、高圧実験用の装置の整備が現在進捗中である。

参考文献

- 1) J. Wu, T. Suzuki, J.-H. Choi, N. Yasuda, K. Noguchi, H. Hirai, H. Kawagishi, *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4900–4902.
- 2) Z. Zhang, M. Sadakane, T. Murayama, S. Izumi, N. Yasuda, N. Sakaguchi, W. Ueda, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 903–911.
- 3) Y. Fukuyama, N. Yasuda, S. Kimura, M. Takata, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2013**, *82*, 114608.

ソフト界面膜構造研究最前線 2014

ソフト界面科学研究会 代表・瀧上隆智、副代表・矢野陽子

気／液、液／液、固／液などのソフトな界面は①変形と振動を受けやすい、②常に熱揺らぎ(表面波)状態にある、③界面とバルク間の分子の移動と濃度勾配を伴うなど、ハード(固体)界面とは異なっている点が多く特異的な場であると言える。その膜構造は生体膜などの複雑なソフトマターの基本骨格をなしており、それらの構造と高度な機能との相関解明や、その機能を再現する新規バイオマテリアルの創製を目指すためには、ソフト界面膜の構造研究が必要不可欠である。これらの界面膜の構造研究には、高輝度・高エネルギーの放射光 X 線を用いたX線反射率法 (X-ray Reflectivity, XR)や微小角入射X線回折 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD)法が非常に有力な研究手段となる。以下に、我々が BL37XU、BL39XU、BL46XU において行ったさまざまな状態のソフト界面の構造解析の研究例について紹介する。

(a) 気液界面『気液界面で見られるタンパク質の塩析現象』

様々なハロゲン化ナトリウムを添加して、気液界面に形成されるリゾチーム吸着膜の形成過程を観測したところ、NaF ではリゾチームの変性の度合いが大きく、Fがリゾチームと結合するよりも、水和しやすいことを示唆する結果が得られた。一方、I⁻ではリゾチームに結合することで、変性したリゾチームが refold している様子が観測された。(図 1(a))

(b) 液液界面『フルオロアルコール混合系のヘキサン／水界面吸着膜における不均一構造形成』

ヘキサン／水界面において分子が垂直配向した吸着単分子膜を形成するフルオロデカン-1-オール(FC10OH)と水平配向した吸着単分子膜及び多重膜を形成するフルオロデカン-1,10-ジオール(FC10diol)の混合吸着膜は垂直／水平配向ドメインが共存する膜を形成していることが明らかになった(図 1(b))。

(c) 固液界面『固／水界面に形成される界面活性剤分子の吸着膜』

図 1(c)は得られた Si/SiO₂/プロピル鎖／ウレイド基／水からなる界面構造である。ウレイド基側に、炭化水素鎖が密に充填された均一な二分子層吸着膜が形成され、その水側に更にアイランド状に二分子層会合体が分散して吸着している。二分子膜の炭化水素鎖同士は指組み構造をとって、かつ膜面に対して傾いた状態で配向しているものと考えられる。

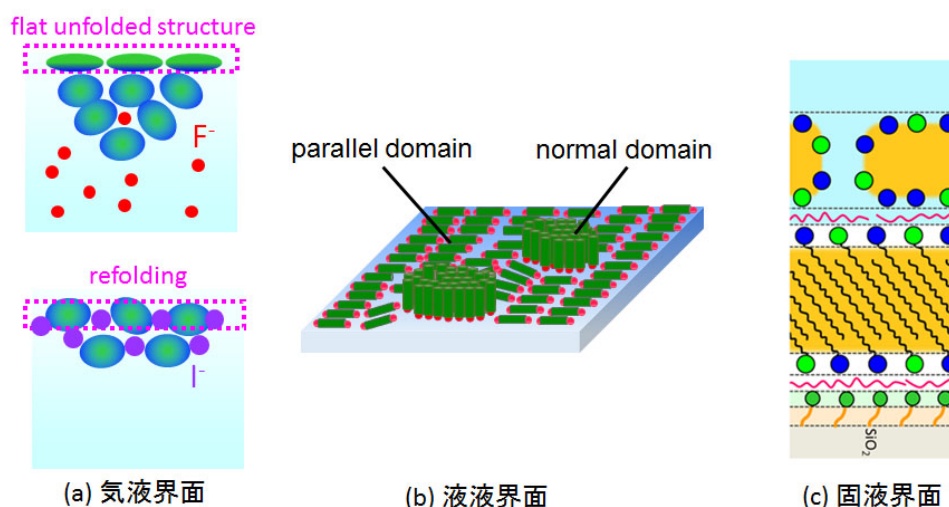


図1 XR/GIXDで明らかになったさまざまなソフト界面の構造

小角散乱研究会の最近の研究成果

京都大学¹、理研²竹中幹人^{1,2}、杉山正明¹

小角散乱研究会は、小角散乱法を主な手段として構造解析を行っている研究者の集まりであり、現在のところメンバーの数はおよそ 220 名に上っている。測定される試料は、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、金属・半導体材料のナノ構造など多岐に渡っており、また産業界の方も多くメンバーに入っていることから、異分野間・産学官間の情報交換の場としての役割を担っている。このことは新領域の創出、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。

また、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 などで行われ、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。

ポスターにおいては、最近の成果例として下のものを発表する予定である。電子の出し入れによってナノチューブとリング構造を切り替える事の出来る新規ナノ構造体（東大、吹野博士, Fig. 1）、フォトリソピンについて光センシングの分子メカニズムの解明（大阪府大、岡島博士）、光照射による杆体外節の構造変化（理研、八木博士）

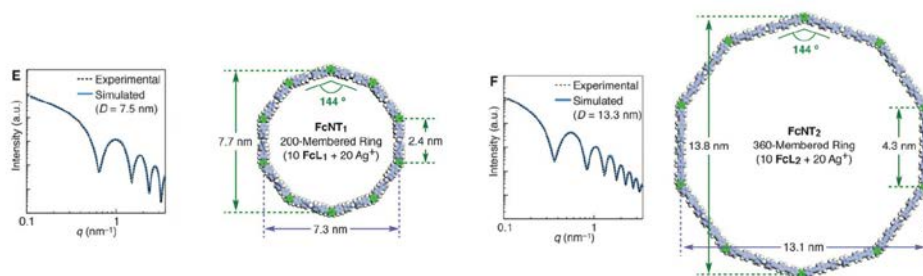


Fig. 1 電子の出し入れによってナノチューブとリング構造を切り替える事の出来る新規ナノ構造体の SAXS 像と散乱より明らかになったリングの構造

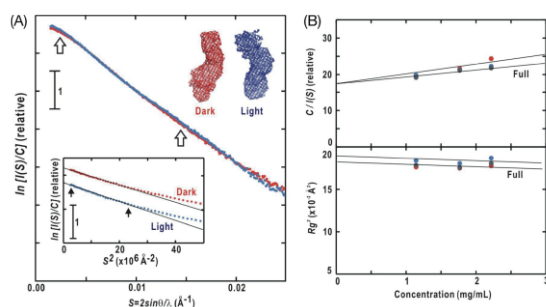


Fig. 3 465nm の光照射による CrPFul の SAXS 像の変化と SAXS 像より明らかになった構造変化

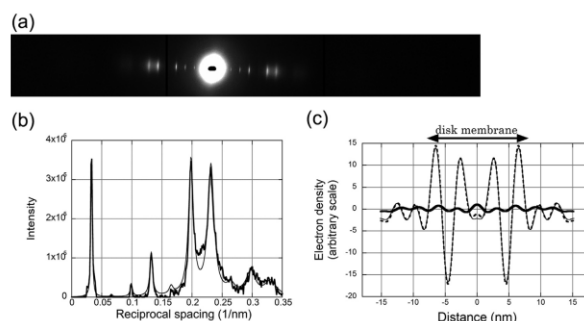


Fig. 3 光照射による杆体外節の SAXS 像の変化

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

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同の下に会し、これらの未解決問題ならびに将来取り組むべき問題に如何なる測定手法でもって対処するか、特に、放射光を如何に有効利用して高分子科学の一層の発展に帰するか、を明らかにすることを最大の目標としている。この研究会の大きな特徴は、産官学の研究者が数多く参加している点にある。

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示す。マイクロメートルサイズの繊維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。フロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU においては、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にポリエチレンアジペート(PEA)のバンド球晶に、フレネルゾーンプレートで集光した

1 μm のマイクロビームを入射し、位置を変えながら広角 X 線回折と小角 X 線散乱を撮影した結果を示す。球晶の偏光顕微鏡で観測されるバンドの周期に合わせた周期で結晶格子軸の向きが系統的に変化していくことが判明した。従来は得られなかった精度の高いマイクロビーム散乱の恩恵により新しい知見が得られつつある。

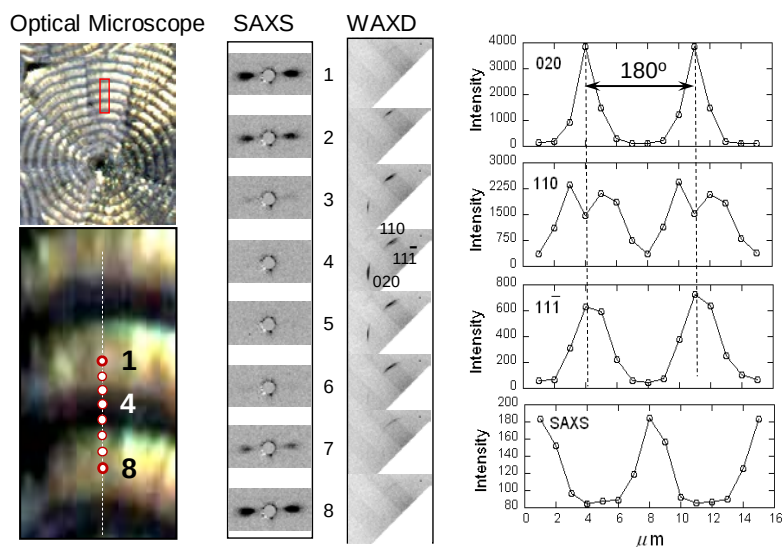


図1. (左上)ポリエチレンアジペート(PEA)の球晶の偏光顕微鏡像と各場所での SAXS, WAXD 像。(右上)球晶中心からの散乱強度の変化。(下)中心から外側に向けての結晶軸の系統的变化。

SPring-8 における高分子薄膜・表面研究の現状と将来

SPRUC 高分子薄膜・表面研究会

(代表) 高原 淳、(副代表) 佐々木 園

SPring-8 の高輝度X線は、有機EL、有機FET、有機太陽電池などの電子材料、分離材料、接着・塗装材料、そして医用材料などとして応用が期待される有機・高分子薄膜材料の研究・開発に有効な光源です。高分子薄膜・表面研究会は、SPring-8 の先端計測技術と利活用に関わる情報交換を行っています。とりわけ、① SPRing-8 次期計画で創製される新しい光源を利用した実験法、② 複数のビームラインを相補的に使う実験・データ解析法、③ 階層構造ダイナミクス/キネティクス研究のための実験技術、④ X線イメージング技術。微小角入射X線回折(GIXD)法・微小角入射小角X線散乱(GISAXS)法、X線反射率(XR)法、薄膜・表面のX線光子相関分光(XPCS)法、X線イメージング法、各種分光法(赤外分光法、X線光電子分光分析(XPS)法、X線吸収微細構造(XAFS)解析法)などの計測手法に興味のある産学官の研究者を対象として活動しています。SPring-8 シンポジウムでは本研究会のユーザーの最近の研究成果の一旦を紹介します。

Research group on polymer surfaces and thin films, SPRUC / (Representative) Atsushi TAKAHARA, Ph.D. and (Vice representative) Sono SASAKI, Ph.D.: The goal of this group is to exchange information and to have discussion on the advanced utilization of SPRing-8 with respect to ①~④ which are important subjects for present and future researches on thin-film and/or surface structures of organic and polymeric materials: ① New experimental methods utilizing a next-generation light source of SPRing-8 II, ② Advanced measurement and data-analysis methods for complimentary utilization of several beamlines, ③ Experimental technique for researches on hierarchical structure dynamics / kinetics and ④ X-ray imaging technique. The member of this group may be interested in the following methods: grazing-incidence X-ray diffraction (GIXD), grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS), X-ray reflectivity (XR), X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS), X-ray imaging methods, a various kind of spectroscopic methods (infrared (IR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption fine structure (XAFS)) and so on. Some researches which have recently carried out by the members will be presented at poster session.

研究紹介

(1) 側鎖型ペリレンジイミド含有高分子の放射光測定に基づく階層構造評価

城戸信人¹, 平井智康^{1,2}, 篠原貴道¹, Kevin L. White², 金 廷恩³, 太田 昇³, 石毛亮平², 檜垣勇次^{1,2}, 小椎尾 謙^{1,2}, 高原 淳^{1,2} (¹九大院工, ²九大先端研, ³JASRI)

高度に秩序化したペリレンジイミド(PDI)誘導体は優れた安定性、高い電気特性を示すことから、有機薄膜太陽電池(OPV)のn型成分として幅広く用いられている。現行で汎用的に用いられているOPVはp型成分とn型成分がバルクヘテロ接合型で相分離した構造を有しているが、各相の内部構造は無秩序であるため電気特性の向上はあまり期待できない。この問題を解決するためには、n、p型成分のドメイン配列、そして個々のドメインの秩序構造を分子スケールで構築する必要がある。本研究では、主鎖とPDI間のアルキル鎖およびPDI末端基のアルキル鎖長をそれぞれ最適化することにより、PDI含有高分子薄膜内部での秩序構造形成を制御した。また、GIWAXD法によりその階層構造解析を行った。詳細はポスターにて紹介する。

(2) *In-situ* GISAXS を用いたブロック共重合体薄膜の形成過程の解明

小川紘樹^{1,2}, 竹中幹人³, 宮崎 司⁴, 下北啓輔⁴, 藤原明比古², 高田昌樹^{2,5} (¹京大化研, ²JASRI, ³京大院工, ⁴日東電工, ⁵理研SPring-8センター)

近年、ブロック共重合体の自己組織化で形成されるマイクロ相分離界面を活用したデバイスの開発が注目されている。スピコート法は、有機EL素子、レジスト材料、有機薄膜太陽電池、機能性薄膜等の有機・高分子薄膜を成膜する方法として幅広く用いられており、他の塗工方法と比較しても、薄膜の構造を制御し易い特徴がある。一方で、スピコート法で成膜したブロック共重合体薄膜は局所的に不均一な構造を有しているが、基板の表面特性、溶媒の種類、温度、溶媒の蒸気圧等が成膜過程の構造形成に与える影響については詳しい検討がなされていない。本研究では、放射光ビームラインに設置可能なコンパクトなスピコーターを開発し、時間分解GISAXS測定によりスピコート成膜過程におけるブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離形成挙動を追跡した。実験システムの詳細と計測結果の一例をポスターで紹介する。

H. Ogawa, T. Miyazaki, K. Shimokita, A. Fujiwara, M. Takenaka, T. Yamada, Y. Sugihara, M. Takata, *J. Appl. Cryst.*, **46**, 1610 (2013).

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 菖蒲 敬久

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。そして現在、BL02B1, BL14B1, BL16XU, BL16B2, BL19B2, BL22XU, BL28B2, BL22XU 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。

以下は、昨年度の第一期の研究会で、中性子産業利用推進協議会と共同開催した研究会に関する詳細である。

○平成 25 年度第 1 回残留ひずみ・応力解析研究会(平成 25 年 9 月 17 日)

1.企業:19 名 2.大学:5 名 3.研究機関:11 名 4.官公庁:0 名 合計 35 名

- | | |
|--|-----------|
| 1. J-PARC の状況と産業利用 | (中性子) |
| 2. Modern Diffraction Methods for the Investigation of Thermo-Mechanical Processes | (中性子&放射光) |
| 3. TAKUMI の現状と最近の成果 | (中性子) |
| 4. 放射光の現状と最近の成果 | (放射光) |
| 5. 中性子回折法の Pseudo-strain 問題 | (中性子) |
| 6. 遠心鋳造 2 相ステンレス鋼の残留応力測定 | (中性子) |
| 7. 放射光によるパワーデバイスの内部ひずみ評価 | (放射光) |

○平成 25 年度第 2 回残留ひずみ・応力解析研究会(平成 26 年 3 月 7 日)

1.企業:8 名 2.大学:5 名 3.研究機関:9 名 4.官公庁:0 名 合計 22 名

- | | |
|---|--------|
| 1. J-PARC の状況と中性子の産業利用 | (中性子) |
| 2. 走査型 3DXRD 顕微鏡法及び結晶塑性有限要素解析による多結晶金属材料の結晶方位変化の考察 | (放射光) |
| 3. 異材溶接継手の熱サイクル過程における中性子残留応力測定 | (中性子) |
| 4. ATR 圧力管ロールジョイント部の中性子による残留応力測定 | (中性子) |
| 5. 照射領域内のひずみ分布と回折プロファイル | (放射光) |
| 6. 放射光を用いた硬質材料の応力評価 | (放射光) |
| 7. 溶接残留応力の数値解析に関する初歩から応用までと最近のトピックスについて | (さまざま) |

ポスターでは、研究会のポイントである相補利用測定例、研究会の中で実施したアンケート、および今後実施する(予定)のアンケート結果について紹介する。

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会の活動

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会

井上克也(広島大学)、大隅寛幸(理研)

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、磁気キラル光学活性や非相反的方向二色性等の光学的電気磁気効果の研究
- (3) **多重秩序の結合とダイナミクス**: 低対称な結晶における、誘電性・磁性・弾性という物質の基本3機能(多重秩序パラメーター)の結合とダイナミクスの研究
- (4) **測定技術**: 上記研究を発展させるための偏光X線を用いた回折実験技術の開発研究

本研究会は、上記のサイエンス・実験技術に関心を持つ、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予定である。



図 BL19LXU での偏光回折実験セットアップ。(左写真)チェンバー内に収められた移相子によりX線の偏光状態を制御し、(右写真)多軸回折計によって任意の結晶方位での回折実験を実施することが可能。試料冷凍機と偏光解析装置の使用も可能。

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、竹田幸治、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 2013 年 9 月 7 日、京都大学宇治キャンパス内にて、SPring-8 シンポジウム 2013 に合わせてサテライトミーティングを開催した。このミーティングは、機能磁性材料分光研究会、固体分光研究会、顕微ナノ材料科学研究会の合同開催とした。BL25SU の改造計画について BL 担当者等から紹介があり、今後の発展的な利用について活発な議論が行われた。



② 昨年度の 3 研究会合同サテライトミーティングが充実していたことを鑑み、2014 年度の SPring-8 シンポジウム 2014 においても、3 研究会合同のサテライトミーティングを予定している。

2013 年 9 月 機能磁性材料分光研究会をはじめとする 3 研究会合同サテライトミーティングの様子。

【研究成果】

BL39XU の成果として、広島大学・鬼丸孝博氏らによる熱電材料 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の高圧下での Eu 価数転移と磁性に関する研究¹⁾と、秋田大学・石尾俊二氏らによる超高密度磁気記録材料 FePt ナノドットパターンの磁化反転過程に関する研究²⁾を紹介する。また、BL07LSU を中心に軟 X 線共鳴磁気光学カー効果の研究を実施している³⁾。Fe のナノ薄膜において Fe L 殻吸収端前後で磁気光学カー回転角が 20 倍増加することを観測した。また軟 X 線自由電子レーザーを用いたフェリ磁性体のフェムト秒時間分解測定を実施し、光誘起の超高速磁化反転現象を元素選択に直接捉えることに成功した。一方、BL23SU では、 SiO_2 被覆 FePt ナノ粒子の磁化過程を XMCD で観測し、その巨大な保磁力を粒子の単一磁区性で説明した⁴⁾。BL25SU においては、室温よりはるかに高い磁気転移点をもち、ハーフメタリックな伝導性をもつ新しい A-B サイト秩序型ペロブスカイト構造酸化物 $\text{CaCu}_3\text{Fe}_2\text{Re}_2\text{O}_{12}$ について、XMCD 測定を行うことにより、Cu と Fe の磁気モーメントが強磁性的に、Fe と Re のそれが反強磁性的に結合していることを示した⁵⁾。

【参考文献】

- 1) T. Onimaru *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 013701.
- 2) S. Ishio, *et al.*, J. Mag. Mag. Mater. **360** (2014) 205.
- 3) Sh. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. B **89** (2014) 064423.
- 4) Y. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B, in press.
- 5) Wei-tin Chen *et al.*, Nat. Commun. **5** (2014) 3909.

運動量空間におけるスピン・電子密度科学研究会の活動

運動量空間におけるスピン・電子密度科学研究会

代表: 小泉昭久(兵庫県立大)、副代表: 松田和博(京都大)

今回は、BL08Wにおいて行われた、以下の研究について報告する。

アルカリ金属流体の電子状態観測: (松田(京大)、他)

本研究は、金属元素の中でもその価電子が最もよく電子ガス模型で記述されるアルカリ金属を対象とし、その電子状態を非弾性X線散乱(コンプトン散乱)測定により明らかにすることを目的としている。これまで、主に重アルカリ金属(Rb, Cs)を対象とし、臨界点近傍に至るコンプトン散乱測定を実現してきた。両元素とも臨界密度よりも高密度側から既にプロファイルの電子ガスの挙動からの逸脱が明瞭に観測されており、アルカリ金属における電子ガスの挙動の破綻を示唆する結果が得られている。最近では、同族の軽元素で、より球形に近いフェルミ面を有するナトリウムの液体状態におけるコンプトン散乱測定を開始したところであり、密度低下に伴う価電子プロファイルの変化(狭小化)を明瞭に捉えることができた。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の磁気コンプトン散乱: (小林(東京医大)、他)

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ において、Co(3d)電子軌道状態解明の手がかりとなる軌道磁気モーメントの情報を得るため、我々は磁気コンプトン散乱を用い、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の Co(3d)軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの分離を行った。全温度領域で常磁性絶縁体である $x=0.1$ では、軌道成分/スピン成分比は $1/3$ 程度であった。これは理論計算と比較すると、中間スピン状態を示唆する。一方 $x=0.3$ の強磁性金属相では軌道成分/スピン成分比は $1/10$ 程度と小さい。これは s, p 軌道との混成バンド形成による 3d 電子の遍歴性を示唆する。

コンプトンプロファイルのラインシェイプ解析による Li 濃度非破壊定量法の開発: (鈴木(群馬大)、他)

大型のリチウムイオン二次電池開発において、非破壊で充放電反応に寄与する Li 濃度を定量する手法が望まれている。非破壊分析が可能な実験手法として、Li 濃度の異なる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x=0.5, 1.1, 1.2, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 3.3$) においてコンプトンプロファイル測定を行った。得られたコンプトンプロファイルのラインシェイプ解析から Li が寄与する部分の面積と寄与しない部分の面積の比を求め、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の Li 濃度に対する検量線を得た。本研究により、コンプトン散乱実験・解析が、Li 濃度の定量化を行う手法として有効であることが示された。

重い電子系化合物 URu_2Si_2 における隠れた秩序転移の研究: (小泉(兵庫県立大)、他)

5f 電子系の重い電子化合物 URu_2Si_2 には、隠れた秩序転移という25年以上にわたって未解明の現象がある。温度: 17.5K 以下の隠れた秩序相では、未だに秩序パラメータが確定されていない。 URu_2Si_2 単結晶試料の(001)面と(100)面において、転移温度の前後で、コンプトン散乱二次元再構成実験・解析を行い、二次元運動量密度分布および電子占有数密度を得た。電子構造に明らかな変化が観測されており、バンド計算との比較から、U 5f 電子の寄与と考えられる。

構造物性研究会：最近の研究成果の紹介

広島大学、高輝度光科学研究センター¹

黒岩 芳弘、木村 滋¹

SPring-8 における構造物性研究は、強相関電子系物質、フラーレン関連物質、有機固体、磁性体、誘電体材料、半導体、金属等の新奇な物性の起源にかかわる結晶構造の特徴を解明するために行われ、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を輩出してきた。最近の測定法やデータ解析法の急速な進展により、SPring-8 の構造物性研究への要望も単純な結晶構造解析にとどまらず、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、電場、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へと、SPring-8 のもつ光源の特性を生かした先端研究へと様変わりしている。

構造物性研究会は、物理学、物質科学・材料科学、化学、地球・惑星科学、環境科学に係わる様々な物質群、また、それらによって形作られるナノ・メゾ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 ユーザー共同体第二期研究会として第一期より継続して設置が承認された。SPring-8 における構造物性研究のコアとなることを目指して第二期においても活動を行う。本研究会の主な活動内容は、

- 1) Spring-8 のパルス特性を利用した外場と同期した時分割測定による構造ダイナミクスの研究
- 2) 単結晶構造物性・粉末構造物性研究
- 3) 低エミッタンスを利用した薄膜化した材料の構造物性研究
- 4) 光照射下やデバイス化した材料の動作環境下での物性同時測定
- 5) 高圧・極低温下での物質探索を目指した構造物性研究
- 6) 測定・解析法のルーチン化による、物質開拓を目指したユーザーの取り込み

などである。構造物性研究を必要とするサイエンスとそれに最も適合した実験手法を議論し、それらを Spring-8 の高度化への要望として提言していきたい。また、Spring-8 次期計画にある高品質ビームを使った新しい構造物性研究の可能性についても議論していきたい。

上記のような本研究会の活発的な活動により、先導的な構造物性研究を実現し、様々な材料・物質群の構造物性の普遍的な研究技術基盤を創り出すことにより、研究分野や材料の異質性を解消し、分野の横断的融合を目指す。

一方、ポスター講演では、研究会内のいくつかのグループで行われている電場印加のタイミングと同期した時分割測定による構造ダイナミクスの研究や材料の動作環境下での物性と結晶構造の同時測定に関する最近の研究成果について紹介する。例えば、BL02B1 では、動的X線回折像収集システムを用いた高エネルギー放射光単結晶回折実験により、逆圧電効果及び圧電共振による圧電体単結晶の構造の動的振る舞いをマイクロ秒以下の様々な時間分解能で電場印可下においてその場観測することが行われている¹⁾。また、BL40XU では、50–100 nm 径に孤立させた相変化ナノドットにレーザ光と放射光を照射し、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る実験に成功している²⁾。非常に微弱なナノ微粒子からの回折信号を捉えるため、既存のピンポイント構造計測装置の高度化が実施された³⁾。その他、BL02B2 でも、デバイス化された強誘電体材料の動作環境下での誘電率と結晶構造の同時計測が行われている。このような構造計測技術により、一般の電子デバイスが実際に動作しているその瞬間の結晶構造を原子レベルで透視して観測することが可能となり、物質機能と結晶構造を一对一に対応させた材料開発に大いに貢献できると期待している。

参考文献

- 1) C. Moriyoshi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 09NE05.
- 2) N. Yamada *et al.*, Advanced Opt. Mat. **1** (2013) 820.
- 3) N. Yasuda *et al.*, Rev. Sci. Inst. **84** (2013) 063902.

光電子分光による固体物性研究

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、光電子分光法は固体の電子状態を直接的に明らかにする重要な手法であり、これまでに 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。

偏光特性の利用

不完全 4f 殻を有する強相関電子系の希土類化合物では、4f 電子と伝導電子との相互作用によって多彩な磁気的性質や電気伝導特性が現れ、これらの物性発現の解明には 4f 基底状態を明らかにすることが重要である。これまで、強相関 4f 電子系の基底状態は、Ce 化合物では非弾性中性子散乱や X 線吸収線二色性を用いて調べられてきたが、Yb 化合物では X 線吸収線二色性から決定することが難しい。最近、Yb3d 内殻光電子スペクトルに線二色性(光電子強度の偏光および放出角依存)を見出し、この線二色性を理論解析することで 4f 基底状態の軌道対称性が決定でき、さらに温度変化を測定すると励起状態の軌道対称性が判明できることが分かった。これまで不明だった YbCu₂Si₂ や YbRh₂Si₂ の基底状態を解明した例を紹介する。

マイクロビームの利用

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。しかし、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 mm 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)法による結晶構造分析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下で合成した新材料の電子構造と化学状態の評価を試みている。今回は、最近、超臨界窒素流体中で窒化することが発見され、超硬材料として注目される白金族窒化物に関する研究を紹介する。

不規則系物質先端科学研究会

広大院総合科、京大産官学^A

梶原行夫、尾原幸治^A

<概要>

本研究会は、液体や非晶質／ガラスなど「構造が不規則な物質」を研究対象として集まったグループであり、現在(2014年7月)の会員数は約170名である。不規則物質中の秩序をいかに記述すべきか？という基礎的／学問的な課題解決から、結晶ではない機能性材料の特性評価、性能向上という応用研究に至るまで、ターゲットは多岐にわたっている。また実際の実験手法としてもX線回折、X線異常散乱、X線小角散乱など通常の構造解析手法から、非弾性X線散乱による格子／電子のダイナミクス測定、と多くの方法が用いられている。これらの研究手法を組み合わせ、構造と物性の相関性を多面的に調べるための議論を進めるとともに、個々の測定手法の技術やスループットの向上を目指す。

<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。

○QuickPDF 法による材料評価（京大・尾原ら、使用ビームライン BL28XU）

近年、非晶質材料開発の進展は著しく、局所構造および中・長距離構造解析が可能な PDF 解析は非晶質材料評価に有用である。さらに、XU ビームライン光の平行性と輝度を利用することにより、電池やデバイスで反応・作動する非晶質材料の in-situ 解析も可能となる。そこで、本研究は反応時間に応じた in-situ PDF 解析の実現を目指し、分単位の Quick PDF 解析環境の構築を試みた。その結果について紹介する。

○液体－液体相転移臨界点の探索（愛媛大・瀧崎ら、BL22XU、BL04B2）

一般に液体には秩序がないと思われているが、局所的にははっきりした構造が存在し、時にその構造が不連続な(一次の)相転移を起こす。この相転移には臨界点も存在すると考えられており(第二臨界点仮説)、特に水の熱力学異常を包括的に説明する理論として期待されている。しかし水の場合、この臨界点は極度の過冷却域に位置するとされており、その存在を検証することは非常に難しい。そこで SnI_4 や GeI_4 など、水と同じような四面体構造物質を対象として、臨界点の存在検証を試みている。密度、構造、小角散乱測定、および理論を併用した研究を紹介する。

<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(9/12 午後予定)。今回は、「液体のダイナミクス」に焦点を当て、SPring-8 のみならず他の放射光施設あるいは中性子を利用した基礎研究の成果報告を行い、課題を解決する上での総合的、施設横断的な議論を行う。また今回一つの試みとして、いわゆる量子ビーム利用以外の液体研究者の参加を募り、今後の研究展開に向けて新たな視点の導入や、新規ユーザーの獲得などを試みる。

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

綿貫徹(代表・日本原子力研究開発機構)、松岡岳洋(副代表・岐阜大学)

物質科学において構造物性研究は欠くことができない。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。

本研究会はメンバー間および研究会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く、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、圧力を物質内の原子間距離を変化し電子状態を制御するツールとして注目されている。また、アルカリ金属で観測されている逐次構造相転移に見られるような複雑系への相転移或いは金属-半導体転移といった、直観的な自由電子模型では説明できない、新たな電子状態の出現を反映した現象の解明にも有効である。このような背景から、本研究会においては、高圧物質科学研究に対して X 線回折による静的結晶構造解析を基盤とし、吸収、発光、非弾性散乱、核共鳴散乱などによる様々な電子状態、磁気構造、格子振動などの測定技術への適応に注力してきた。また、高圧物質科学研究会はメンバーの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。

高圧物質科学研究会(本研究会)は地球惑星科学研究会との共催で継続的に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いる。本年度も 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、Si モノクロの導入によるナノビームの利用開始とそれを用いた超高圧下で構造物性研究の進捗状況(BL10XU)、高圧力を用いた新規金属水素化合物合成(BL14B1)[ref. 1]、X 線分光ビームラインでの EXAFS を用いた鉄の高圧下における相転移界面観測(BL39XU)[ref. 2]、超高圧下での X 線回折・電気抵抗の同時測定による、Li の金属-絶縁体-金属リエントラント相転移の観測(BL10XU)[ref. 3]等、最近の顕著な研究成果を報告する予定である。

References

1. H. Saitoh et al., APL Mater. 1, 032113 (2013).
2. N. Ishimatsu et al., Phys. Rev. B (in print)
3. T. Matsuoka et al., Phys. Rev. B 89, 114103 (2014).

核共鳴散乱研究会 ―核共鳴散乱法を用いた研究成果―

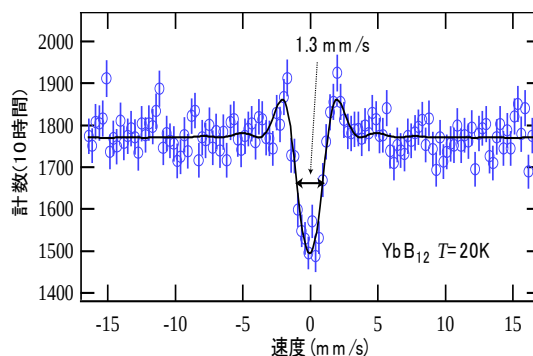
代表(兵庫県立大学大学院) 副代表(名古屋工業大学大学院)

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、もう一方は、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要素技術の開発が必要である。 ^{174}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、従来測定していた核共鳴散乱における γ 線や内部転換X線に加え、内部転換電子も同時に検出できる放射光メスバウアー吸収測定装置を世界に先駆けて開発した。また、SPring-8にてその装置を用い、 YbB_{12} (@20K) の ^{174}Yb 放射光メスバウアー吸収スペクトルを測定することに成功した(図1)。その結果、測定効率従来のもものと比較して5倍もの増大を達成した。今後、さまざまな元素の放射光メスバウアー測定時間短縮が可能となり、多様性を増す機能性材料の研究に寄与できるものと期待される。

図1. YbB_{12} 放射光メスバウアー吸収スペクトル

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、電子状態や格子振動状態研究のためのS/N比や安定性に優れた ^{57}Fe 用分光器を開発や多重極限環境下での測定の実現を進めてきた。

単核非ヘム鉄酵素のひとつであるハロゲナーゼ SyrB2 の中間活性状態を詳細に調べ、その酵素反応の全容を明らかにした。

次世代メモリとして期待されるMRAMの主要構成要素であるMTJ膜の酸化状態の変化を全反射を利用した核共鳴散乱で分析する研究も行われている。また、 GdFe_2 は典型的な水素吸蔵合金の一つだが、その三水素化物は、水素化処理により、多結晶だけではなく水素誘起アモルファス化(HIA)した合金を得る事ができる。特に、後者は水素吸蔵合金の劣化と密接に関した現象であり、HIAが合金の諸物性に与える効果を明らかにすることに興味もたれている。

一方、放射光メスバウアー分光法を用いた ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光法によるYb価数揺動ダイナミッ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。

量子ビームと計算物質科学

日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究センター(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」コンピューターが建設されて以来、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、このシンポジウムをの場を借りて、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]高温超伝導体の共鳴非弾性X線散乱(RIXS)

[2]スピンナノチューブ

[3]カゴメ格子反強磁性体

参考文献

- 1) I. Jarige et al., Phys. Rev. B 86 (2012) 115104.
- 2) T. Sakai, M. Sato, K. Okunishi, K. Okamoto and C. Itoi: J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 403201 (Topical Review)
- 3) 坂井徹：日本物理学会 2013 年秋季大会（徳島）招待講演
- 4) 中野博生、坂井徹：日本物理学会誌 66 (2011) 832.

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について

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 をハブとして、次世代人材育成に意識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、各自のコミュニティでの教育技術向上や制度整備に役立てることを狙いとして開始された。SPRUC の研究者たちは、大学、研究機関、企業という、国内のほとんどすべての研究者に繋がるが、この研究会の目的意識は普遍的に共有されている。これは例えば企業における技術継承・人材育成方法の最近の変化や大学等における高等教育の質的な変化を、多くの研究者が肌を感じているためと思われる。また教育学部系に在籍する研究者からは理系教員育成の困難なども聞かれるという。現代では理科教育全体の質が変化していると「感じ」られるが、それらを直ちに産業開発力や経済状況と相關し議論できるのは、放射光科学という学際研究分野の強みだろう。



日本の科学技術を支える SPring-8.

一方現実の研究会運営では、この研究会の意義を認める研究者ほど忙殺されているという、矛盾した状況にある。このため 2014 年度以降は、当研究会の実体運営が困難であると判断し廃止を決議していた。

さらにしかし SPRUC においては、SPring-8 における教育利用・連携を模索する「SPRUC 大学院連合検討作業部会」(WG)が開始されている。そこでも当研究会にあるような、理系教育全体の質や技術の向上と放射光科学のより良いフィードバックの仕組みを構築しようという考えが根底にある。この作業部会の報告は別途行われるはずだが、この部会から、人材育成に関する情報ネットワークの存続を強く要請されたこともあり、当研究会は再起動することになった。

この WG においては、当研究会で蓄積した(広島大、岡山、兵庫県大等の経験)に加え、東京大学、大阪大学、九州大学、関西学院大学における、放射光に関連した高等教育(実習、授業等)の情報共有が試みられている。

こういった教育に連携する放射光利用という分野は、海外では既に取り組まれている。例えば台湾の NSRRC では、隣接する清華大学や交通大学の博士課程学生のコース授業(あるいは日本で言うところの研究室のゼミナール)が、ビームライン運営と非常に接近した形で運営されており、放射光エキスパートの育成とともに魅力のある大学院コースが形成されている。あるいはフランスでは、大学院生の講義の内、日本の集中講義のような形で、一週間程度の合宿授業においてビームラインの設計をおこなうというコースも実施されている例がある。これらは放射光という大型装置のポテンシャルを、研究成果の直ちの生産という近視眼的なところだけに見い出すのではなく、国民の財産として最も効果的な、意義のある運用にどう取り組めばよいかという問題に対する一つの答えとなっているように思う。

また身近なところでは、KEK Photon Factory において最近、大学院生奨励課題(T 型課題)が運用されている。博士課程進学を予定している修士課程以上の学生が、独自に課題申請し研究を実施する。この課題では教育効果を重視し、また特定の大学院研究室のマシントime確保の抜け道にならないようになど、多くの工夫がこらされている様である。しかし大型放射光施設を、高等技術者育成や大学院教育の質的・あるいは魅力の向上に役立てるという考え方は、納税者からすれば、極めて当たり前と思われる。

参考文献

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

放射光が導く地球惑星科学研究の新展開

地球惑星科学研究会

芳野極^{*}(岡山大学)、瀬戸雄介^{*}(神戸大学)ほか(講演者)

本研究会は、高圧地球科学・地球外物質科学・岩石鉱物科学・地球化学などの研究分野に属するメンバーから構成されており、地球惑星科学分野における諸現象を解明するために、放射光を利用した研究が行われている。例えば高圧地球科学分野では、大型マルチアンビルプレスやレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルといった高圧力発生装置を用いて地球深部の高温高圧条件を実験的に再現しながら、放射光 X 線をプローブとしたその場観察することによって、極限状況における多様な物性測定が行われている。また、高圧実験試料だけでなく、地球起源の天然試料や隕石・宇宙塵といった地球外の貴重・希少な極微細試料に X 線回折やラジオグラフィー・トモグラフィー測定、蛍光分析などの手法を適用するためには、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。

地球および太陽系物質の起源・構造・進化を解明するため、近年では高圧条件でのアコースティック・エミッション測定、変形実験や振動実験などの手法が導入され、極限環境での複合物性測定が成果をあげている。さらに最近では X 線ラマン散乱法、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を地球深部物質に応用する試みも始まっており、SPring-8 の研究をベースとした地球惑星科学研究の新展開が大いに期待されている。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) マントル深部における新しい含水鉱物 phase H の発見

地球のマントルには、地表付近に大量に存在する水がプレートの沈み込みにより含水鉱物としてもたらされる。この研究では、高温高圧下での放射光 X 線によるその場観察実験(BL04B1)に基づき、非常に高温まで安定でマントル深部まで水を運びうる含水鉱物 phase H を発見した。この鉱物は、地球のマントルと中心核の境界領域まで安定に存在する可能性が強く、地球深部の物質構成やダイナミクスに大きな影響を及ぼすと考えられる。

(2) シリカ高圧相から探る月の衝突史

月には激しい隕石衝突の痕跡があるにも関わらずこれまでほとんど高圧相は発見されていなかった。ところが近年、放射光等を用いた研究によって月表層物質から次々とシリカ高圧相が発見されるようになってきた。本研究では放射光 X 線 (BL10XU) によって月の隕石から新しく発見されたシリカ高圧相 (ザイフェルタイト) を紹介する。この発見は、後期隕石重爆撃期の後も少なくとも 27 億年前まで月で激しい隕石衝突が続いた可能性を示唆している。

(3) パイロライトソリダス温度から推定される低いコア-マントル境界温度

レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧高温実験(BL10XU)及び X 線マイクロトモグラフィー法を用いた微小急冷メルトの撮像(BL47XU)により、コア-マントル境界圧力でのパイロライトのソリダス温度を $3570 \pm 200\text{K}$ と決定した。これは従来の見積りよりも少なくとも 400K 程度低く、地球のコアに大量の水素が存在することを示唆している。

(4) 高圧下における反応誘発の深発地震の解明

深部スラブの挙動で特徴的なことは、上下マントル境界付近の大変形と深さ約 680km 付近まで起こる深発地震である。特にマントル遷移層ではプレート構成鉱物のほぼ全てが相転移を起こすため、相転移が深部スラブの力学的性質に大きな影響を与えることが指摘されてきている。このプロセスを解明するために、放射光 X 線を用いて高温高圧下で定歪み速度変形を行いながら反応カインेटクス、クリープ挙動、アコースティック・エミッションを同時その場測定するシステムを開発している。本研究では、このシステムの概要を紹介する。

(5) 非弾性 X 線散乱法によるペロブスカイト等の結晶弾性測定

マルチアンビルで合成した含鉄ペロブスカイト単結晶を常圧下で X 線非弾性散乱測定 (BL035XU) を行い、弾性定数の決定を行った結果、ペロブスカイトの鉄の含有量によって P 波速度は速く、S 波速度は遅くなることが分かった。下部マントル底部で観測される速度異常は、鉄の多い層の存在によって説明できる。

原子分解能ホログラフィーによる原子構造決定

原子分解能ホログラフィー研究会

八方直久、松井文彦、細川伸也、大門寛、松下智裕、林好一

原子分解能ホログラフィー研究会では無機・有機からバイオの広範な研究分野に対して、試料作製からホログラフィー測定・理論解析と、網羅的な研究体制を構築してきました。その成果として本年度、顕微ナノ材料科学研究会と連携し、文部科学省・科学研究費助成事業の新学術領域研究に応募した研究課題が採択に至りました。この新学術領域「3D活性サイト科学(代表:大門寛)」では、今後、SPring-8 に共通基盤装置を建設・運営して高度な実験環境を整えるとともに、領域研究を効率的に推し進めてまいります。今回のポスター講演では、最近の蛍光X線ホログラフィーと光電子ホログラフィーの最新成果について報告します。

蛍光X線ホログラフィーでは、リラクサー強誘電体の局所的な原子配列を3次元的に明らかにすることに成功しました¹⁾。リラクサー強誘電体に代表されるPb系強誘電体は誘電率や圧電率が非常に高いことから、医療用超音波プローブの送受信用振動子などの材料として実用化されています。しかし、これらは毒性を持つPbを含むため、非Pb系材料の開発が急務となっています。本研究では、その材料開発のため、高圧電率発現メカニズムを原子配列の観点から調べることを目的として、ペロブスカイト構造を持つ典型的リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ のNb原子周辺を蛍光X線ホログラフィーで観測しました。その結果、Pb原子位置の大きな分裂が観測されました(図1)。解析の結果、これらの4つの分裂は、対角方向に引き伸ばされた扁長菱面体と圧縮された扁平菱面体が結晶内に広く分布していることに由来することが明らかとなりました。このことが、リラクサーが高圧電率を有する起源に対して、重要な役割を担っていると考えられます。研究遂行にあたり、日本原子力研究開発機構の大和田謙二研究員、胡雯(Hu Wen)博士研究員(当時)に感謝いたします。

化石燃料から硫黄・窒素を除去する技術は環境・資源問題の観点から重要です。次世代の貴金属フリーな水素化脱硫(HDS)触媒として期待が持たれている Ni_2P の研究を行いました²⁾。 Ni_2P はWなどを添加すると、触媒活性が改善することが知られています。この触媒活性の発現部位を光電子回折にて明らかにしました。この測定法は添加した元素に対して選択的に原子の立体配座が観察できます。その結果、W原子は Ni_2P の結晶構造をテンプレートとして、新たな W_2P がエピタキシャル成長したことが明らかになりました。従来バルクでは報告のない結晶構造です。さらに、この触媒の活性サイトに吸着することが知られているNOガスに曝露した結果、NOはこのW原子に吸着することが分かり、触媒活性部位を特定する事ができました。この研究を行った松井公佑博士は2013年度SPring-8 萌芽的研究アワードを受賞いたしました。

参考文献

- 1) W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Hapoo, S. Hosokawa, M. Takahashi, A. A. Bokov, Z. -G. Ye, *Phys. Rev. B*, **89** (2014) 140103(R).
- 2) H. Matsui, F. Matsui, N. Maejima, H. Daimon, T. Matsushita, H. Ariga, K. Asakura, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **12** (2014) 53-56.

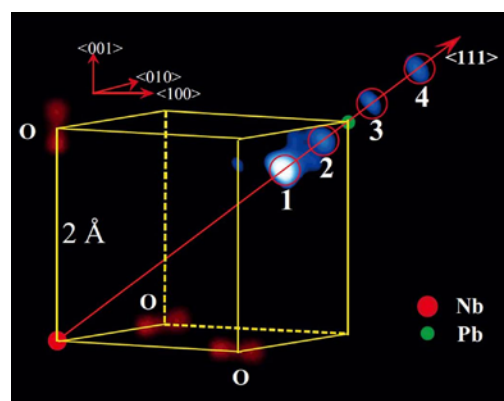


図1 蛍光 X 線ホログラフィーで観測した強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ のNb周辺の原子構造

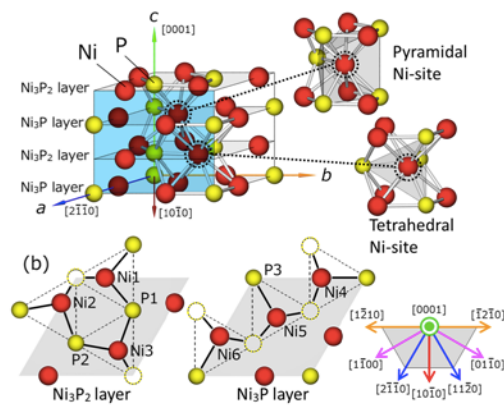


図2 Ni_2P の結晶構造

「文化財研究会」:高エネルギー放射光 X 線分析の文化財研究へ応用

サーサーン・ガラス容器の重元素組成による特性化と起源推定

東理大・理¹、岡山市立オリエント美術館²、SPring-8/JASRI³○中井 泉¹、阿部善也¹、四角隆二²、八木直人³

1. はじめに

文化財研究会のメンバーによる本年度の成果として、高エネルギー放射光を用いた文化財の分析について紹介する。古代ガラス中の希土類元素などの重元素は、その組成が原料の産地を反映することから、起源推定に有用な指標となる。これらの重元素はガラス中に ppm オーダー以下でしか含まれず、高感度な分析手法が必要とされる。そこで、微量重元素の分析法として 116 keV の高エネルギー X 線を励起光として用いる高エネルギー放射光蛍光 X 線分析法 (HE-SR-XRF) に着目した。サーサーン・ガラスはサーサーン朝ペルシア (226–651 年) で製作されたガラス製品で、正倉院宝物の「白瑠璃碗」が有名である。このような資料は、古代におけるガラスの東西交易を論ずる上で重要であるが、博物館資料となったサーサーン・ガラスの大部分は盗掘品で、起源の明らかな資料の研究例がきわめて少ない。最近、イラクのヴェー・アルダシール (VA) より出土したサーサーン・ガラス片に対して、ICP-MS による化学組成分析が行われ、組成的特徴によって 3 種類 (Sasanian 1a、1b、2) に大別できることが報告された¹⁾。そこで本研究では、美術館所蔵の貴重なサーサーン・ガラス容器を HE-SR-XRF により非破壊分析し、得られた重元素情報を VA のサーサーン・ガラス出土資料片の分析結果と比較することで、その起源を推定した。

2. 実験方法

HE-SR-XRF の測定は SPring-8 の BL08W において行われた。測定の様子を Fig.1 に示した。ウィグラー光源からの放射光を Si (400) モノクロメータで 116 keV に単色化して励起 X 線とし、検出器には Ge 半導体検出器を用いた。30~60 keV の範囲に K 線が検出される Cs から W までの 19 元素について、標準物質を用いて蛍光 X 線強度 (コンプトン散乱にて規格化) を感度係数により濃度 (ppm) へ換算した。資料は、岡山市立オリエント美術館に所蔵されたサーサーン・ガラス容器 17 点で、測定は全て大気中にて非破壊で行った。

3. 結果と考察

VA の 3 種のガラスのうち Sasanian 1a は他の 2 つの組成タイプに比べて明らかに高濃度の重元素、特に希土類元素を含み、これらの重元素は使用されたシリカ源に起因する不純物であると考えられる。さらに VA では、Sasanian 1a のガラスはサーサーン朝初期 (3~4 世紀) に出土数が多い傾向がある。HE-SR-XRF により重元素に富むことが明らかとなった突起装飾薄手碗は、この Sasanian 1a と対応する組成を持ち、推定製作年代 (3 世紀後半~4 世紀) も、VA における Sasanian 1a の流通時期とよく一致した。これに対し、円形切子装飾碗は重元素をほとんど含まず、VA における Sasanian 2 と対応する組成であった。Sasanian 2 は他の 2 つの組成タイプとは異なる種類の植物灰を用いていることから、VA においては「輸入品」とする可能性が指摘されている。VA においてこの組成タイプは Sasanian 1b と共に末期 (6~7 世紀) まで出土が見られ、考古学的に比定された円形切子装飾碗の製作年代 (6~7 世紀) とも矛盾しない。本研究で分析した 8 点の円形装飾切子碗はいずれも Sasanian 2 の濃度範囲に収まった。同様に他の資料についても VA 出土ガラスにおける 3 種類の組成タイプとよく対応し、HE-SR-XRF がサーサーン・ガラスの起源推定に有効であることが示された。特に円形切子装飾碗のうち 3 点は著しく表面が風化していたが、透過力の高い高エネルギー X 線を用いることで、風化による影響の少ない内部からの情報を検出できることがわかった。以上より、HE-SR-XRF によって貴重な美術館資料でも壊すことなく信頼性の高い組成的特性化が行えることを実証できた。当日は、115 keV の高エネルギー放射光を用いた X 線透過画像による、3000 年前のイランの青銅剣の謎に関する研究成果についても紹介したい。

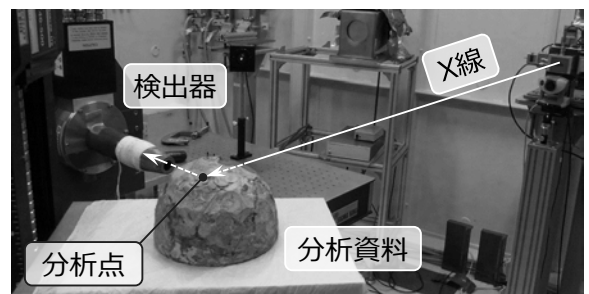


Fig. 1 古代ガラス容器の HE-SR-XRF による分析

1) P. Mirti, et al.: *Journal of Archaeological Science* **36**, 1061–1069 (2009).

放射光構造生物学会の活動

放射光構造生物学会

栗栖源嗣、熊坂崇

構造生物学は、生体高分子やそれらが集合した超分子複合体の立体構造を原子レベルの解像度で明らかにし、その情報から生命現象を解明する研究分野である。使われる構造解析手段のなかでも、放射光X線結晶解析は解像度や対応できる分子サイズにおいて他と比べても優れた手法であり、多くの解析に貢献してきた。しかし一方で、対象となる分子の種類は膨大であり、画一的な手続きだけでは解明が難しい。現に、進化により生じた生命の多様性は、生体高分子の種類においても例外でなく、ヒトのタンパク質だけでも 10 万種類とも言われている。そのタンパク質一つ一つはその形も性状も異なっており、それらの分子構造と機能を解析して生命の全貌を精密に描き出すには、解析手段の正常な進化も必要となる。

そこで、本研究会では、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。参加メンバーの特徴として、他施設はもちろん、SPring-8 内でも 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利用が分散している点が挙げられる。

メンバーの活動としては、この1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として、SPring-8 の HP を通じトピックスとして以下のような発信を行った。

「ナトリウムポンプ蛋白質がナトリウムを選択的に運搬する機構を解明」

「がん化学療法の障害となる多剤排出トランスポーターの結晶構造 ー体内動態や脳内移行に優れたくすりの開発にも期待ー」

「光合成反応中心と集光アンテナタンパク質との複合体の結晶構造を解明」

「電気信号により制御される水素イオンチャネルの形を原子レベルで解明 ー創薬研究から分子デバイスへの応用まで、大きな波及効果に期待ー」

「タンパク質を細胞膜に組み込むメカニズムを解明 ーバクテリアから人まで共通した基本的な生命現象の理解ー」

「世界で初めてヘム鉄代謝の鍵となる電子伝達複合体の立体構造を解明」

「ストレスに対する防御応答のバランスを保つ機構の一端を解明 ータンパク質合成を調節する「Hfq」の分子機構が明らかにー」

また情報提供や意見交換の場として、昨年6月15日に鳥取市にて第1回研究会「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。SPring-8 で生体高分子のX線結晶解析に用いられる回折実験用ビームラインすべての現状と今後のアップグレードなどが報告され、総合討論を行った。これらのビームラインは、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、ユーザーは特定のビームラインだけを利用するケースが多くなっている。こうした全体を見通せる情報提供の機会は意外に少なく有意義であった。第2回は本シンポジウムのサテライト研究会として昨年 9 月 8 日に京都大学にて開催、利活用を進めるためのビームライン運用方法に関する議論と、SPring-8 II 計画に関する情報提供と意見交換を行い、以下のことを確認した。現在も進化し続けている静的構造解析では試料の微細化や解析の自動化がさらに加速するとともに、多様な測定手段を組み合わせた方法の開発により多面的な理解を進めていく。動的構造解析の可能性については、エネルギーバンド幅の広い光源を導入する必要があるものの、高い輝度を活かした短時間測定が期待される。しかし、白色光を利用したラウエ法は以前から試みられているが、汎用性を獲得できていない。今後、ラウエ法の採用の是非に関しては、さらなる議論が必要となっている。また、ソフトマテリアルである生物試料結晶においては、高輝度化の進展によるメリットを享受できる一方で、放射線損傷がさらに大きな問題となるため、これを回避・克服するための測定法の開発が必須でその取り組みも進めていく。

今後も継続して、学会年会やシンポジウムに合わせて研究会を開催し、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いく。

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)、小野寺陽平(京都大学)

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、それに見合った実験手法、例えば、中性子回折、XAFS、X 線異常散乱(AXS)等を併用する。

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)

- 2014/3/4-5 JAIST-SPring-8 連携講座シンポジウム「量子ビームを用いたマテリアルサイエンスの最前線」
放射光、中性子、電子線といった量子ビーム計測を用いた物質の構造解析をテーマに 7 件の研究者による最先端の成果を紹介するシンポジウムを開催し、材料科学研究における量子ビーム利用の促進と新規分野開拓の将来について議論した。(参加者数:26 名)
- 2014/3/5-6 第 2 回 RMC シミュレーション講習会
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した。(参加者数:初心者コース 12 名、アドバンスコース 19 名)
- 2014/3/17 第 1 回放射光・中性子によるセラミックス原子相関解析研究会「最先端実験技術を駆使したセラミックス構造解析の最前線」
日本セラミックス協会 2014 年年会サテライトプログラムとして標記の研究会開催に協賛した。放射光、中性子、電子顕微鏡、核磁気共鳴法による最先端実験技術が取り上げられ、4 件の招待講演を通して、原子相関解析に有効な実験手法とそれらの相補利用の有用性が議論された。(参加者数:32 名)
- 合同研究会(X 線スペクトロスコーピー利用研究会との合同開催)
SPring-8 シンポジウム 2014 に併催する形で、X 線スペクトロスコーピー利用研究会、機能性材料ナノスケール原子相関研究会の 2 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。

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。

放射光赤外研究会の活動

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)

SPRUC放射光赤外研究会は2013年4月に発足し、会員数は2014年7月現在126名である。SPring-8では、軟X線、硬X線の利用が盛んであり、多様な測定手法を提供している。放射光赤外研究会では、BL43IRにおける放射光赤外分光と、他のビームラインで行われている実験手法を組み合わせることで実現する多角的な研究を推進するため、他のSPRUC研究会と協力してワークショップの開催や、意見交換などを行っている。本年度は、「顕微ナノ材料研究会」が主催する「第10回日本表面科学会放射光表面科学研究部会・SPring-8ユーザー協同顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム」に共催として加わったほか、SPring-8利用推進協議会が主催する「第9回SPring-8安全安心のための分析評価研究会」に出席して意見交換を行う。また、日本物理学会2014年秋季大会において、シンポジウム「イメージング技術で探る分子性固体と有機導体のマイクロ・ナノ物性」を行う。

BL43IRは赤外分光を行うビームラインで、赤外放射光の高輝度性を利用した顕微分光を主として行っている。近赤外から遠赤外($10000 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, $1.2 \sim 0.012 \text{ eV}$)の広い帯域をカバーし、物理・化学・地学など様々な研究に利用されている。赤外分光で最も一般的に利用されている光源はグローバーランプなどの熱輻射光源だが、赤外放射光はこれに比べると、高輝度、偏光特性、パルス性などの特徴を持っている。輝度は、熱輻射光源に比べると2桁以上高く、狭い領域に光を集光する顕微分光の光源として適している。図1はBL43IRの光路の模式図とステーションの配置を示している。BL43IRではそれぞれ特徴の異なる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倍率の高い対物鏡を搭載しており、最も高い空間分解能は波長に依存して $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度で、回折限界に近い値である。長作動距離顕微鏡は高圧測定用のダイヤモンドアンビルセルなど種々のアタッチメントを装着可能なほか、遠赤外領域への拡張性に優れている。顕微分光で回折限界に近いスポットサイズに光を切り出しても強度が保たれるため、顕微分光と低温測定、高圧測定、偏光測定、磁場下での測定など、付加的な条件を組み合わせた測定が可能となる。

成果は物性物理分野が最も多く、有機化合物単結晶においてモット絶縁体相と電荷秩序相が共存して相分離している状態を可視化した研究や[1]、圧力下における強相関物質の相転移[2]、リチウムイオン電池の新たな負極材として期待されるリチオ化ポリシランの状態解析[3]などが挙げられる。また、産業利用課題として、株式会社ミルボンの伊藤氏らによる毛髪の研究が成果を挙げている[4]。毛髪処理剤に含有されるビタミンB6が毛髪内に浸透している様子を可視化した研究である。このほか、地学系の成果として、高温高圧下において、 SiO_2 成分が水素流体に溶融する状態を観測した研究[5]などがある。また、化学系の成果として、ポリマーブラシで修飾した固体表面の濡れ性の評価とこのメカニズムに関する研究などが報告されている[6]。上記の他に、薬学、考古学、生物系などの成果も増加している。

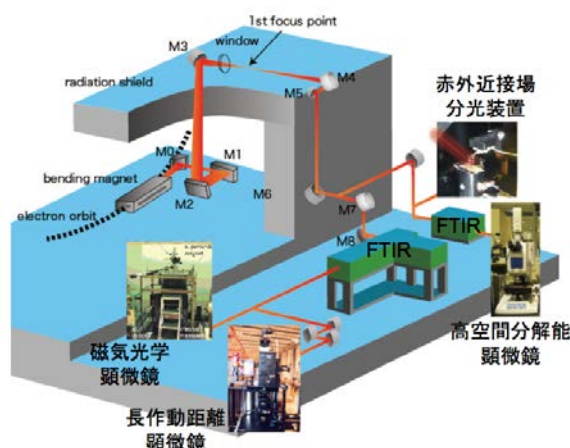


図1 BL43IR 模式図

[1] R. Okazaki et al. PRL **111** (2013) 217801.[2] H. Okamura et al. JPSJ **82** (2013) 074720.[3] 伊藤 廉 毛髪科学, **113** (2014) pp.3.

[4] M. Ohashi et al. Chem. Commun., 2014, DOI: 10.1039/c4cc03850a.

[5] A. Shinozaki et al. American Mineralogist **99** (2014) 1265.[6] D. Murakami et al. Langmuir **39** (2013) 1148.

企業利用研究会の概要

企業利用研究会

巽修平(代表)、佐野則道(副代表)

<設立趣意と活動方針>

実験責任者が企業に所属する利用研究課題の実施数は、専用および共用ビームラインにおいて其々全課題数の32% および 20% を占める¹⁾。これら顕著な数の企業ユーザーの意見集約を行うために、2014 年度より「SPRUC 企業利用研究会」が活動を開始した。

本研究会は、以下の二つの範疇の産業界利用者を主な対象とする。

- 1) 以下の団体をはじめとした、企業利用に注力している団体によって管理・運営されている専用または共用のビームラインで実験を行う利用者

- 産業用専用ビームライン建設利用共同体: BL16XU, BL16B2
- 豊田中央研究所: BL33XU
- 兵庫県: BL08B2, BL24XU
- 高輝度光科学研究センター: BL14B2, BL19B2, BL46XU

- 2) 「産業利用 (I) 分科」で採択された研究課題を共用ビームラインで実施する利用者

また、本研究会は以下の活動を通して、SPring-8 の企業利用成果の最大化を図る。

- 先進的測定技術の開発状況と成果情報を共有
- 測定手法固有の技術的課題への取り組みを議論
- 企業利用に共通の施設設備や生産性に関する要望を発信
- 企業利用成果の評価のありかたを議論し、継続利用や人材育成を促進
- SPRing-8 II で実現が期待される先端計測技術に対する要望を収集

本研究会の運用の方向付けについては、以下のメンバーからなる幹事会が代表/副代表に助言を与える。

幹事: 鈴木直(日産自動車)、上田和浩(日立製作所)、堂前和彦(豊田中央研究所)、松井純爾(兵庫県立大学放射光ナノテクセンター)、籠島靖(同)、廣沢一郎(JASRI)、坂田修身(物質・材料研究機構)、他(JASRI 共用 BL ヘビーユーザー、未定)

オブザーバー: 山川晃(JASRI)

<2014 年度の活動>

本年度は第 1 回、第 2 回会合における意見交換、および産業利用報告会における会員らの成果発表が行われた。

第 1 回会合(6 月 10 日、SPring-8): 活動方針、幹事会の設置、以下の 2 項目のアンケート実施などを決定

- H26 年度 SPRUC 動向調査項目—新分野、新領域に関する研究開発ニーズ、また、研究開発成果の展開
- SPRing-8 次期計画に関する要望

第 2 回会合(9 月 4 日、姫路): 上記アンケート結果に基づく意見取りまとめなど

第 11 回 SPRing-8 産業利用報告会(9 月 4, 5 日、姫路): 上記 4 団体のビームラインなどで実施された企業利用者らの優れた研究成果を報告(主要な発表内容は、当日の本ポスターを参照のこと)

<今後の予定>

アンケート結果に基づき、H26 年度動向調査項目および次期計画に関する要望を、SPRUC に提出する。

参考文献

- 1) SPRing-8 産業利用成果、理化学研究所/高輝度光科学研究センター、45 (2014)

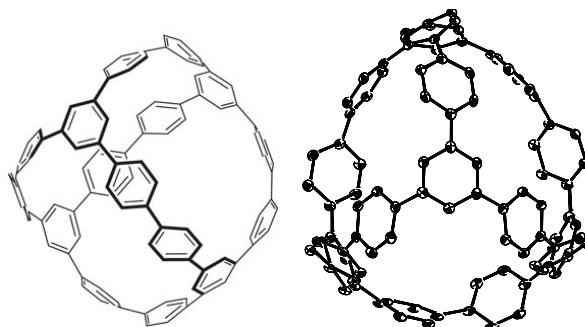
革新的分子集積マテリアル研究会

¹ 京都大学化学研究所, ² JASRI¹ 高谷 光, ² 杉本 邦久

本研究会では、「革新的機能を有する分子集積型マテリアル」の創出を目的として、ユニークな分子の創製・集積化技術と SPring-8 の放射光科学の協奏によって、将来の日本の学術・産業の支える新物質・新材料の創発・創製を目指した活動を行う。本研究会で取り扱う学術的分野は、細孔性配位高分子、金属ナノ粒子、超分子金属錯体、高次集積型 π 共役物質、ナノカーボン、組成・配列制御型高分子、生体由来高次機能分子等である。ユニークな物性を示す分子集積型マテリアルは、組成・配列・空間配置を制御することによって革新的な新機能へと導かれる。さらに、これらの機能性分子群は電池、電子材料、量子デバイス、ドラッグデリバリー、再生医療、サイバネティクス等のイノベーションを支える未来材料の素材であり、これら一つ一つの材料の開発研究の趨勢が 21 世紀の日本の産業発展の成否の鍵を握ると言っても過言ではない。

革新的な物性を示す未来材料の開発には新しい「分子を造る力」が必要であることは自明であるが、新奇な分子の創製は分子構造やその集積様式を詳らかにする「分子を見る力」の裏付けによって初めて実現可能となることもまた言を俟たない。本会では分子の創出や操作技術と放射光の可視化技術の融合によって分子ナノマテリアル未来材料の創出を目的とした領域横断型の戦略的組織を構築し、自由闊達な討議を通じた密接な協力関係の醸成を目指す。また、本会では、単結晶 X 線解析、粉末 X 線解析、小角 X 線回折、X 線吸収分光等、複数のビームラインにまたがる領域横断的研究を推奨し、これらの促進のために環境整備に積極的に関わり、この様な研究体制から得られてくる複合的情報を集約的かつ包括的に分析することによって、革新的な材料を、より短期間に生み出す攻撃的な研究モデルを実現したい。また、産学の分子創製技術と SPring-8 の放射光科学の創発と融合を積極的に促進することによって、日本の将来を支える「革新的な分子集積型マテリアル」の創造を目指す。

本シンポジウムでは、本会の関与するビームラインで推進されている構造解析を基盤とした分子マテリアルの創製研究の紹介を通じて本会の趣旨、活動計画について提案する。

1. 普遍元素鉄によって駆動する新型分子触媒の開発¹2. ナノカーบอนを基盤とする革新的分子材料の開発²

参考文献

- 1) "Kumada-Tamao-Corriu Coupling of Alkyl Halides Catalyzed by an Iron-Bisphosphine Complex" Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y.; Okada, Y.; Itoh, T.; Hashimoto, T.; Kawamura, S.; Ogata, K.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1030.
- 2) "Synthesis and Physical Properties of a Ball-like Three-Dimensional π -Conjugated Molecule", Kayahara, E.; Iwamoto, T.; Takaya, H.; Suzuki, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T.; Yasuda, N.; Matsuyama, N.; Seki, S.; Yamago, S. *Nature Commun.* **2013**, 4, 2694.

放射光を用いた薬物輸送と体内動態に関する研究会

DDS ナノ粒子の物性評価と薬事審査

北九州市立大学

櫻井和朗

薬物運搬システム（DDS）の溶液中における内部構造や集合状態を、正確に知ることは、材料設計や医薬品としての審査において極めて重要である。また、DDS の生体内での分布や動態、薬物の放出機構を知ることも重要である。従来から、さまざまな方法が用いられてきたが、定量的な解析が可能になっているとはいいがたい。高分子医薬やナノキャリアなどの極めて複雑な系が DDS として開発が進む現状や、薬物に対する高い安全性がますます求められるようになってきていることから、定量的な解析方法を開発することは、社会的に大きなニーズがある。また、薬の認可においても、正確な物性評価が求められることは言うまでもない。世界の先進ドラッグデリバリーシステム市場は、2011 年にはおよそ 1,379 億米ドル規模となり、その後複合年間成長率（CAGR） 5%で拡大し、2016 年までに 1,756 億米ドルに達すると予測されている。

放射光を用いて、薬剤の生体条件下での構造や形態を正確に観測し、その物性や構造から薬物の薬理活性や体内動態を定量化できる可能性が高いことが、さまざまな分野の放射光のユーザーによって明らかにされつつある。放射光を利用して研究しているグループは、さまざまな分野（小角散乱、蛍光分析、X 線イメージング）に属しており、新しい分野であるため研究者の数もすくなく、横断的な交流が少ない。そこで、SPring-8 を中心として、製薬や薬剤の研究に携わっている企業の研究者や、ナノ科学の分野の基礎研究者を対象にした研究会を立ち上げた。

今回は、最初の研究会の報告として、高分子薬剤における物性評価と認可に関して概説し、その分野での放射光による精密構造解析が果たす役割に関して述べる。

軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会の設立

軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会

代表: 雨澤 浩史 (東北大学・多元物質科学研究所)

副代表・事務担当: 為則 雄祐 (JASRI/SPRing-8)

「軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会」は、SPRUC の第二期研究会から活動を開始した新規研究会の一つである。当研究会は、過去の研究会に起源を持たず、従来の枠を超えた新しい軟 X 線分光分析の利活用を実現することを目指して活動を開始した。

〈設立の趣旨〉

軽元素の K-殻や遷移金属の L-殻吸収端に相当する軟 X 線を光源とした分光計測は、物質の電子状態や化学状態を分析する有力な分析手法の一つである。しかしながら、軟 X 線の物質に対する透過率が極めて低いことが、これまで利用の大きな障害となってきた。例えば、従来の軟 X 線分光計測では、測定試料を含む実験装置一式を超高真空もしくは高真空中で取り扱わねばならず、利用者に対して高度な真空技術を要求することから、真空装置の利用に不慣れな多くの利用者に対する敷居を高くしてきた。さらには、化学・生物学的試料を対象とした場合、真空環境は物質が本来の機能を発揮している環境とは大きく異なっていることも多く、長年、軟 X 線の利用は基礎科学的研究に留まってきた。

一方で、近年ではヘリウムパスや 100nm 程度の薄い真空窓を有する反応セルを利用した大気圧環境分析や、差動排気を用いた低真空環境下での軟 X 線利用技術などが開発・整備され、上述の技術的課題に対する突破口が見出されつつある。このような状況のもと、これまで基礎科学研究が中心であった軟 X 線分光分析法の、応用・実用的な利活用を活性化させることを目指して、「軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会」を設立した。

〈活動目的〉

本研究会では、軟 X 線分光の利活用分野を拡大させるための土台となる試料環境の多様化を中心として、そこから新しい情報を引き出すために必要な分析装置・検出器などの技術的課題や、その利活用から生まれる新しい先端の利用分野の開拓を目指して、以下の活動を行う。

- 1) 軟 X 線分析の適用が課題の解決をもたらすと期待される、新しい計測対象・研究分野の開拓。
- 2) 試料環境技術のみならず、輝度・時間構造・偏光特性など SPRing-8 の光源が持つ多様な特性を組み合わせた先端分析法について検討し、施設との共同技術開発を通してその実現に貢献する。
- 3) 軽元素を対象とした軟 X 線分光分析と、硬 X 線を利用した分光・散乱・回折分析を相補的に利用した多角的分析の有用性について発信し、X 線のエネルギー領域を超えた相補的普及を図る。
- 4) 高い軟 X 線輝度が得られる中型第三世代高輝度放射光施設の建設が世界中で進行している状況を踏まえ、海外施設を凌駕する次のブレイクスルーを引き出すにはどのような計測技術が必要か、さらにはどのような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し、意見提言を行う。

本研究会は、BL27SU(吸収分光、発光分光)を中心に、BL07SU・BL17SU(発光分光)、BL47XU(光電子分光)などのビームラインを利用した利活用を展開する。In-situ 分析や Operand 分析などの実環境下の分析技術開発を進めるとともに、これまで軟 X 線利用が遅れている化学・生物学などの分野を中心とした、新しい利用分野の開拓を実現したい。

光・磁性新素材産学連携研究会の設立と活動計画

代表: 井上 光輝 (豊橋技術科学大学)、副代表: 松原 英一郎 (京都大学)

光・磁性新素材産学連携研究会は、平成 26 年 4 月 30 日に発足した新しい研究会である。



光や磁性を示す物質は、エレクトロニクス、メモリー、センサーなど様々な先進材料として利用され、新しい工業部素材を生み出す重要な役割を担っている。この光・磁性新素材開発における産業界の課題について、産学が一緒になって議論し、解決の糸口を見いだすために、(独)日本学術振興会産学協力研究委員会の第 147 委員会アモルファス・ナノ材料が設立され、2013 年 10 月から 5 年間の計画で委員会が活動を開始した。この委員会は、産学の約 100 名の研究者・技術者で構成され、磁石材料、電磁機能材料・デバイス、光電機能材料の基礎物性から材料プロセスまで幅広い研究領域を網羅している。ここで議論される課題の解決には、X線ナノビームを用いた新しい分光・回折・イメージング技術が開発されている SPring-8 の活用が極めて有効であるが、147 委員会の研究者の多くはその利用経験のないポテンシャルユーザーに留まっている。そこで、SPRUC の研究会としてはこれまでにない試みとして、主に SPring-8 の利用経験がない産学の研究者や技術者で構成される本委員会が、「光・磁性新素材産学連携研究会」を SPRUC の研究会として創設した。具体的な活動として、以下を予定している。

1. 本研究会が主催する研究会合を、年 1~2 回開催。
2. 第 147 委員会が、主催または共催として行う研究会の共催・協賛
3. WEB ページによる活動内容の公開



加速器の現状とビーム性能改善

(公財)高輝度光科学研究センター 加速器部門

SPRing-8 では、輝度およびフラックス密度改善のため、電子ビームのエミッタンスをそれまでの 3.5 nm.rad から 2.4 nm.rad に低減する蓄積リングオプティクスの変更を行った¹⁾。2013 年 5 月より利用運転に提供しており、その結果として ID 放射光の輝度は 1.5 倍あまり改善することとなった。オプティクス変更当初、ビーム寿命に影響するモーメントアクセプタンスは 3.2 % から 2.4 % にまで減少したが、6 極電磁石最適化などのマシン調整により 2.8 % にまで回復した。これにより、セバラルバンチフィリングモード(2011 年度以降、マルチバンチフィリングモードでの利用運転はない)での利用運転時のビーム寿命は大幅に改善された。電子損失の抑制は、放射線安全に加え、電子被曝による ID 磁石列の減磁防止など、蓄積リングの安定な運転のため非常に重要である。

また、積分輝度の向上、光源強度の安定化のため、利用実験中も電子ビーム入射を行うトップアップ運転を採用している SPRing-8 蓄積リングにおいては、入射ビーム損失を低減することも不可欠である。ID 磁石列のギャップが閉じられると、その磁場の影響で入射効率が悪化することが観測されているが、これを補正するよう多極電磁石を調整することで常時 80 % 以上の高い入射効率の維持している²⁾。

高輝度放射光リングにとって、垂直ビーム拡がりは大変重要な figure of merit である。垂直ビーム拡がりは、水平ビーム拡がりとの比(カップリング比)で測られるのが一般的であるが、SPRing-8 蓄積リングでは、精密な電磁石アライメントと適正な軌道補正により運転開始当初より非常に小さいものであった。蓄積リングのオプティクス変更や電磁石アライメントの経年変化などにより、垂直ビーム拡がりは悪化してきたため、その補正を実施している。ID 磁石列の発生する誤差磁場は、入射効率に影響するだけでなく電子ビームプロファイルにも影響しており、幾つかの ID のギャップ変更に伴って垂直ビーム拡がりの変動が観測されている。最近、これを補正するため ID 直近に設置されている多極電磁石を用いて変動を抑制することを行っている。

SPRing-8 ではこのような性能向上、維持の他、安定な利用運転の実現ため、加速器の信頼性向上を目指し様々な努力がなされている。最近では、ビーム位置モニタの測定サイクル高速化などアボートビーム軌道の診断ツール開発や、これに基づく電磁石電源の効率的なメンテナンスにより、ダウンタイムの削減が図られている。従来の適切なメンテナンスと相俟って、2013 年度のユーザータイムは、計画 3432 時間に対し実績 3408 時間 29 分と、99.31%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。

参考文献

- 1) Y. Shimosaki, et al., in Proc. of IPAC'13, Shanghai, May 2013, 133 (MOPEA027).
- 2) M. Takao, et al., 第 14 回日本放射光学会年会,

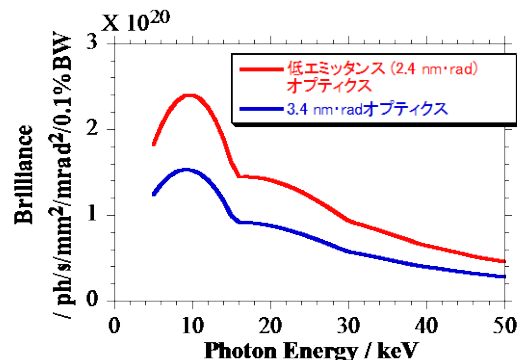


図 1. SPRing-8 標準型アンジュレータ(周期長 32 mm、全長 4.5 m)の輝度(計算)。

表 1. 蓄積リングパラメータ

電子エネルギー	8 GeV
蓄積電流値	100 mA
蓄積電流値変動	0.3 %
自然エミッタンス	2.4 nmrad
カップリング比	0.2 %

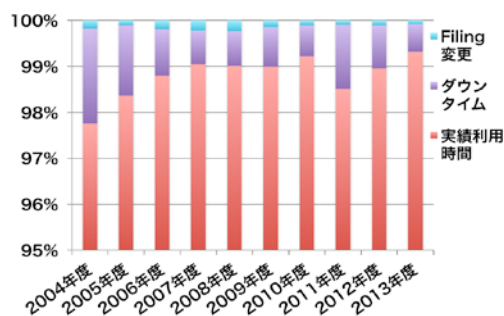


図 2. 過去 10 カ年度の蓄積リングの運転統計。

実験計測システム –新次元への展開–

制御・情報部門 利用基盤制御グループ¹、MADCOCA II TF²、DDH TF²
 大端通^{1,3}、佐治超爾^{1,3}、古川行人^{1,2}、松下智裕¹、石井美保²、松本崇博²

SPring-8 および SPring-8 II において高度な実験計測システムを簡単に構築できるようにするための連携基盤の開発と、大容量化する実験データを高速に取り扱うための高速・広帯域データ収集プラットフォームの開発を進めている。

MADCOCA II ⇔ LabVIEW アプリケーション連携基盤の開発 –高速カメラシステムへの応用–

MADCOCA (Message And Database Oriented Control Architecture) は SPring-8 蓄積リングおよびビームラインの制御のために開発された制御フレームワーク(分散制御ソフトウェア開発のためのライブラリ及び通信を行うミドルウェアの集合)であり、運転開始以来 SPring-8 の安定した運転を支えてきた。MADCOCA は設計当時の計算機性能やソフトウェア技術の制約のため、動作可能な環境が Linux などの UNIX 系 OS に限られていることや、画像データ等の大容量データを直接扱うメカニズムを持たない等の制限があり、実験制御・データ収集には適していなかった。MADCOCA II¹⁾ではこれらの制約を取り除き、ネットワークを介して様々な測定装置やプログラムを相互に接続し、波形や画像などの大容量のデータを容易に取り扱うことが出来る。2014 年度からは、SPring-8 の加速器制御システム/ビームライン制御システムで運用を開始している。MADCOCA II ではサポートする OS の種類も増え、SPring-8 の実験計測システムで使用実績の多い Windows での利用が可能となった。これにより、SPring-8 基幹制御システムと高度に連携した実験計測システムの構築が容易になると考えられる(図1)。2013 年度には Windows 上の MADCOCA II 環境の整備を行い、動的リンクライブラリ(DLL)および LabVIEW 用 VI の初期バージョンが利用可能となっている。加えて、MADCOCA II で構築するアプリケーションの再利用性を高めるために、画像や波形などの大容量データのフォーマットを規格化した。これにより、多くのカメラやオシロスコープ等のデータを統一的に取り扱うことが可能となり、実験計測システムの高度化の際に、大きなメリットになると考えている。現在は加速器制御システムにおいて同フォーマット規格の実証試験が完了し、LabVIEW 用 VI の開発に着手した段階である。また、実験計測システムへの実機応用として浜松フォトニクス社製の高感度カメラ ORCA FLASH 4.0 を対象としたアプリケーションソフトウェアの開発を進めている。

高速・広帯域データ収集プラットフォームの開発

二次元 X 線検出器の普及から、高速・広帯域のデータ処理を可能とするデータ収集システムの必要性が増している。これらの要求を実現するために、2011 年度から DDH (Digital Data Handling) プロジェクトを進め、検出器インターフェースを可変しつつ広帯域データ伝送を実現するための R&D を進めてきた(図2)。これにより、ビームライン計測システムで使用されている様々な検出器への適用も容易となり、高繰り返し実験などへの応用が期待されている。2014 年度には、SACLA 放射光利用実験で使用されている広帯域センサー(920 MB/sec)を備えた SOPHIA-S 検出器への展開を計画している。高速・広帯域データ収集システムの設計と性能、将来計画について報告する。

参考文献

- 1) Y. Furukawa, et al., "MADCOCA II interface for LabVIEW", Proceedings of ICALEPCS2013, San Francisco, CA, USA.
- 2) C. Saji, et al., "Evaluation of data-acquisition frontends for handling high-bandwidth data from X-ray 2D detectors: A feasibility study", NIM A(2013), DOI: 10.1016/j.nima.2013.05.019.

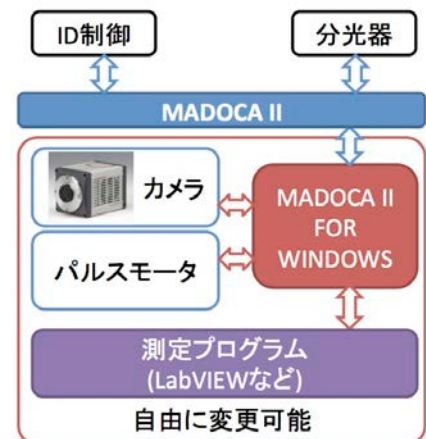


図1: 基幹制御システムの連携環境



図2: SP8 開発カメラリンクインターフェース。

SPring-8 実験ユーザー向け情報システムの現状と計画

制御・情報部門 情報・ネットワークグループ、利用基盤制御グループ

古寺 正彦、杉本 崇、石井 美保、大端 通、坂本 達亮、辻谷 健一、
古川 行人、松下 智裕、間山 皇、横田 滋、田中 良太郎

情報・ネットワークグループおよび利用基盤制御グループでは、SPring-8における安定的な利用実験と高度化に対応するために、実験データ保管および転送のためのシステム整備に加え、実験データ伝送の広帯域化を進めている。

■実験データリポジトリの整備・高度化

SPring-8 実験データリポジトリ(以下 SP8DR)は、実験データをメタ情報(課題番号、利用ビームライン、検出器などの実験条件)とともにデータベース化し、SPring-8 外からのデータへのアクセス環境を提供するシステム¹⁾である。SP8DR は 2013 年度から BL14B2 における実運用を開始し、他のビームラインへの展開を進めている。SP8DR の利用拡大に向けて、ポータルサイトの作成(図1)、複数のビームラインを跨いだシングルサインオンの実現と検索機能の追加を行った。さらに、要望の多かった汎用データ転送機能「実験データ配送サービス」の整備を行った。

実験データ配送サービスは、一般的なメールサービスでは扱うことのできない、実験データなどの大容量のファイルを、目的とする相手先に高速且つ簡単に配送するためのサービスである。送信したいファイルをサーバーにアップロードし、送信先のメールアドレスを指定することで、ダウンロード用 URL とパスワードが生成/通知され、安全にデータにアクセスすることが可能となる。本機能は SP8DR と一体的に運用されており、シングルサインオンにより直接ポータルサイトから利用することができる。

■実験データ伝送の広帯域化

実験ステーションから実験データリポジトリシステム間の高速データ伝送を実現するため、実験計測系ネットワーク(BL-USER-LAN)の広帯域化を進めている。平成 26 年度には蓄積リング棟バックボーンの 10 Gbit Ethernet (10GbE)対応機器への入れ替えが完了する。1 Gbps 超の広帯域データ収集を必要とする利用実験では、希望に応じて各ゾーンに設置されたノードネットワーク機器への 10GbE 接続が提供可能となる予定である。

さらに、実験データリポジトリシステムから各大学・研究機関へのデータ転送高速化のため、対外ネットワークの広帯域化も計画している。2016 年 4 月に予定されている対外回線の SINET5 への移行にあわせ、現在の 2 Gbps から 10 Gbps 超へ広帯域化を検討している(図 2)。SINET5 移行に伴う手続きを進めるとともに、SPring-8 ネットワークの最適化・構成変更を進めて行く。

参考文献

- 1) Hisanobu SAKAI, et. al., "Development of SPring-8 experimental data repository system for management and delivery of experimental data", Proceedings of ICALEPCS2013.



図 1. 実験データ配送サービス画面

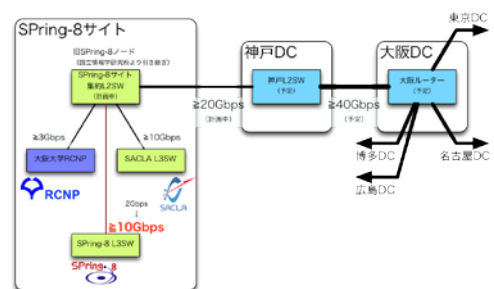


図 2. SINET5における接続形態(計画案)

SPring-8 光源・光学系の現状

JASRI 光源・光学系部門

SPring-8 の光源、光学系（ビームラインの基盤部分）の現状について、挿入光源、フロントエンド、および光学系の 3 つのパートに分けて報告する。

1. 挿入光源

既設挿入光源の老朽化対策として、制御用および信号取得用ケーブルの交換や予備用エンコーダの設置を順次実施し、安定な運転をおこなっている。

昨年度新設した BL43LXU 用挿入光源のコミッショニングをおこなうとともに、その際確認された不具合を是正するために必要な改修をおこなった。

2. フロントエンド

フロントエンドでは、放射線損傷が最も激しい BL08W において収納部内ケーブルを交換するとともに、流量低下問題のあるワイヤメッシュ挿入型高熱負荷機器を全て改良型に交換した。

また、BL13XU において「ビームが一部欠けている」との指摘を受けて調査した結果、フロントエンド最下流のベリリウム窓の開口端部が遮っていたことが判明した。ベリリウム窓の位置調整をおこない、開口中心を通すように補正した。高熱負荷処理技術に関する高度化では、400℃以下での使用に限定した新しい高熱負荷機器用材料としてジルコニウム銅に着目し、各種機械的特性の評価を進めている。

3. 光学系

2013 年度末までに BL09XU、BL41XU および BL25SU において光学系・輸送系の改造がおこなわれ、2014A 期の調整で設計どおりの性能を得ている。

高精度・高効率にスピン偏極電子を検出可能な Spin-HAXPES 実験ステーションを BL09XU に移設・構築するにあたり、新たに後置鏡を導入し、設計どおりのビームサイズとフラックスを実現した。

生体分子の迅速・高精度データ測定に向けて BL41XU の集光光学系をアップグレードし、 $2\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ の範囲でビームサイズ可変で、たとえば $2 \times 20\mu\text{m}^2$ で 10^{13} ph/s の高フラックスビームを提供可能とした。

2012 年度からの元素戦略プロジェクトを契機に、BL25SU の高安定化、ブランチ化（ナノビーム化と高分解能マイクロビーム化）のための大規模改修工事が 2013 年 12 月から開始された。2014A 期をコミッショニングに当て集中的に調整を進めた。2つのブランチの軟 X 線回折格子分光器の主要性能調整と、すべての実験ステーションの集光光学系の調整を完了し、実験ステーションのコミッショニングを実施した。2014B 期から新しい 2 つのブランチで利用開始予定である。

構造物性 I グループの概要と活動状況

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 構造物性 I グループ

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ビームライン整備・高度化の取り組みを示す。

＜極限構造チーム＞ 大石泰生 TL、平尾直久、肥後祐司、丹下慶範

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。高感度高分解能 CMOS カメラや拡大光学系の導入により、サブミクロンオーダーの微小変形の検出可能な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。液体窒素冷却分光器を導入し、安定した高フラックスビームの測定環境を整備した。今年度中に装置定盤の安定化を行い、安定なサブミクロン測定基盤を整備する。

＜動的構造チーム＞ 藤原明比古 TL(兼任)、増永啓康、杉本邦久

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。パートナーユーザー課題と連携し、時分割計測用の 2 次元検出器の検討を開始し、計測システム基盤化を進めている。

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。1,000℃までの透過配置での高温測定を実践し、高温焼成・高温合成過程解明のための構造評価環境を整備した。

＜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。ガス浮遊炉に加え、静電浮遊炉を整備、一軸音波浮遊装置を整備し、試料に応じた広い温度範囲における無容器測定環境を整備した。また、オフラインガス浮遊炉の整備も行った。

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。集光光学系の安定性を高めるビーム水平位置安定化システムを整備した。空間ポンポイント構造計測基盤整備のため、ナノビーム回折実験専用ステーション(第 4 ハッチ)を今年度中に建設する。

BL28B2 (白色 X 線回折ビームライン)

BL28B2 は、白色 X 線を用いたイメージング、XAFS、回折実験が可能な実験ステーションで、構造物性 I グループでは白色 X 線回折を担当している。セメント・コンクリートをターゲットとして、試料中の鉱物種の分布測定を行う装置を整備した。

Inelastic X-ray Scattering: Advanced Tools for Basic Science and Transformative Technology (Materials Structure Group II)

A. Baron^{1,2}, M. Brancewicz¹, D. Ishikawa¹, M. Itou¹, K. Okada¹, Y. Sakurai¹, S. Tsutsui¹, H. Uchiyama¹, Y. Yoda¹

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

The Materials Structure Group II operates three beamlines (BL08W, BL09XU, BL35XU) and provides users with world-leading instruments for inelastic X-ray scattering and nuclear resonance scattering. User programs cover a wide spectrum from fundamental research to innovative technology, including earth science, protein dynamics, energy science, and technology. This poster will show the beamline capabilities and discuss future opportunities.

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 electronic 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 spin structure of single molecular magnets¹ and the nature of nano-confined water². Synchrotron-based Compton scattering imaging is developed for in-situ and operando observation of product-level batteries under the JST program of "Development of Systems and Technology for Advanced Measurements and Analysis."

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 materials³⁻⁶. 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 uses high resolution inelastic scattering to investigate atomic motions at THz frequencies. It moves beyond neutrons studies to small (μ -gram) samples and offers a unique window for understanding liquid dynamics. There is a strong user program (several groups) investigating the elastic properties of geologically relevant materials in extreme conditions, pressures, say 5-170 GPa and temperatures up to ~ 3000 K. Recent work also included a model of the D'' layer near the Earth's mantle⁷. 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 ferroelectrics⁸, and investigation of superconductors and cage compounds. Work with liquids, including basic properties of simple liquids, mixtures, transverse phonon modes and also investigation of more complex, multi-component liquids, is ongoing.

References:

- 1) Aniruddha Deb *et al.*, JACS **136**, 4889 (2014).
- 2) G. F. Reiter *et al.*, PRL **111**, 036803 (2013).
- 3) Shaun. D. Wong *et al.*, Nature **499**, 320 (2013).
- 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) Akira Yoneda, Hiroshi Fukui, Fang Xu *et al.*, Nat. Commun. **5**, Article Number 3453 (2014).
- 8) A. K. Tagantsev, K. Vaideeswaran, S. B. Vakhruhev *et al.*, Nat. Commun. **4**, Article Number 2229 (2013).

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

非結晶散乱チームでは、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および回折実験を支援する。高精度の散乱計測が可能なBL40B2で行なわれたin situ X線小角散乱法を用いた規則的な細孔を持つ材料の研究を紹介する。分子の吸着材料の1つにメソポーラス有機シリカがある。この材料の開発におけるひとつのゴールとして細孔の微細化が挙げられる。形成時に加える界面活性剤の親水性頭部の大きさを変えてin situ X線小角散乱法で細孔の形成過程を計測し、その影響を調査した。その結果、微細な周期的な細孔を得るためには界面活性剤の親水性頭部に適切な大きさが必要であることが示された(Rebbin et al., Langmuir 30 (2014) 1900)。また高フラックスのX線が利用可能なBL40XUではマイクロビーム実験や高速時分割測定等が行われている。後者の例として、生きて羽ばたいている昆虫の飛翔筋(羽を動かす筋肉)から世界最速となる毎秒5000コマで回折像を連続記録し、その中の収縮タンパク分子の動きを捉える研究が行われた(Iwamoto & Yagi, Science 341 (2013) 1243)。

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 μm 、12keV、(2048)3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に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 μm 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実験、特に実験動物を用いた研究を重点的に支援する。BL28B2では、微小血管造影による循環器系疾患の研究や放射線治療関連研究が実施され、薬効評価や新たな治療法開発が行われている。また、BL20B2では、ヒト肺病理標本のCTで、数cmサイズの標本で毛細血管まで画像化する試みを進めている。このために、36M画素検出器の開発なども行われている。血管造影の研究例として図1に血管作用薬注入前(a)と後(b)での心臓冠状動脈の機能画像を示し、(b)では矢印で示す機能異常の狭窄が見られる。

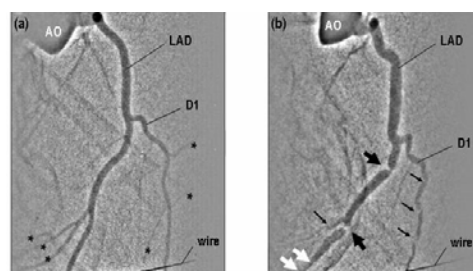


図1. 初期糖尿病ラットの冠状動脈の機能異常の観察。
Monash 大学 J. Pearson 博士撮影(AO: 大動脈起始部、
LAD: 左冠状動脈前下行枝、Wire: 50 μm タングステン線)

分光物性 I グループの活動、2013-2014

JASRI 利用研究促進部門 分光物性 I グループ

宇留賀朋哉 (GL), 鈴木基寛 (TL), 寺田靖子 (TL), 水牧仁一朗, 河村直己, 加藤和男, 新田清文, 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。粉末試料に対する in-situ 実験の場合、キャピラリーを用いると試料容器の設計が容易になる利点がある。そこで、ガラスキャピラリーに封入した粉末状試料に対して、in-situ 条件下で高精度な XAFS 計測を行うことを可能とする計測システムの構築を進めている。この 1 年は、ガス吹付型ヒーターを用いた高温 in-situ XAFS 計測システムの構築を行った。また、高エネルギー領域における希薄・薄膜試料の蛍光法 XAFS 計測で問題となるコンプトン散乱を低減する蛍光 X 線検出器の配置方法を構築した。

・ 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) 法による数十ミリ秒～数秒オーダーの時間分解 XAFS 測定が行われている。この 1 年は実験ステーションの集約化を進めた。これまで高次光除去用ミラーシステムは設置場所が限定されていたため、測定エネルギー領域によって利用実験を実施するハッチを使い分けていた。今回、光学ハッチ 1 内の光学コンポーネントの再配置を行ない、ミラーシステムを光学ハッチ 1 内に常設できるようにした。これにより、全ての DXAFS 測定が光学ハッチ 2 で行えるようになり、光学調整に要する時間を 1/4 に削減した。

・ BL37XU (蛍光 X 線分析) :

BL37XU では、走査型 X 線顕微鏡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。現状、実験ハッチ 1 および 3 において、空間分解能: 1000 nm と 300 nm の X 線顕微実験が可能となっている。これを用い、はんだ材料中の微量重金属元素 (Sn, Eu, Sr など)、皮膚の切片など、幅広い測定対象に対して、元素分析イメージングを中心とした利用研究が行われている。また、昨年導入した等倍 CT 撮影システムにより、薬剤造粒過程の 3 次元計測による評価などが開始されている。結像型 X 線顕微鏡の開発・整備も進めており、倍率: 700 倍、視野: 30 ミクロン角で空間分解能: 50 nm 以下の性能を達成した。これを用い、宇宙線の入射によりフィルム上に生じた銀粒子の軌跡を直接観察する利用研究などが開始されている。

・ 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。最近では、複合環境 (強磁場・極低温・高圧) 下での X 線分光法や、100~300 nm 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、高圧下での計測はナノ多結晶ダイヤモンドアンビルを用いたグリッチフリー XAS 測定を標準化した。また 6 keV 以下の低エネルギー領域では穴付アンビルを用いることで XAS スペクトルの S/N 比の向上を実現した。ナノ分光計測ステーションでは、時間分解顕微 XAFS 測定システム構築の一環として、真空対応のバンチ同期 X 線チョッパーの開発および、X 線屈折レンズと KB ミラーを組み合わせた二段階集光による 100 nm ビームのフラックス向上を目指した整備を進めた。

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、元素戦略プロジェクトからの要請を受け、軟X線ナノビームの利用基盤整備を主としたビームラインのアップグレードを実施した。2013B期の利用実験終了後の2013年12月下旬に旧ビームラインを解体し、本年、3月末までにハードウェアの改造を完了した。2014A期のコミッショニングを経て、2014B期から共用を再開する予定である。改造後のビームラインでは、旧ビームラインのデッキ構造を廃止し、安定した実験ホール床面上に2本のブランチを新設した。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＞」を実施するための軟X線ナノビームブランチを設置した。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技術の開発が進んでいる。ビームライン改造に関する詳細は、SPring-8 利用者情報誌 2014年5月号に掲載されている。

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、 μ ビーム集光系整備といった高度化を合わせて進めることにより非破壊・高感度(~10ppm)・高エネルギー分解能(~0.1eV@1keV)・高空間分解能(~10 μm)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、光学系の整備状況と、現在進行しているエンドステーションの再配置を中心に、ビームラインの現状について報告する。

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、中赤外から遠赤外(1000~100 cm^{-1})をカバーする。長作動距離顕微鏡と磁気光学顕微鏡のほか、2011年に高空間分解能顕微鏡を導入した。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、回折限界である数 μm 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。また一般に赤外分光は、測定環境に関する制約が比較的小さい。BL43IRでは、クライオスタットや冷却過熱ステージを使用した低温あるいは高温測定のほか、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を利用した高圧実験、DACとクライオスタットを組み合わせた低温・高圧実験、磁場下での測定、液体セルを利用した溶液試料の測定、試料に電極を配線して電圧を印加した状態での測定、赤外透過ガス雰囲気での測定など、顕微鏡下で様々な環境制御が行われている。また、顕微分光は回折で空間分解能が数 μm に制限されるが、ナノメートルオーダーの空間分解能で測定を行うため、赤外近接場分光装置開発も行っている。シンポジウムではこれらBL43IRの現状と、最近の研究を紹介する。

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(GL 兼務、部門長)、室 隆桂之(TL)、池永 英司、小飼 真人、大河内 拓雄、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、 $\pm 32^\circ$ の取り込み範囲で角度分解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線ビームによる2次元走査測定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。この手法を用いて、さらに溶液やガス等の湿潤試料を対象とした化学反応“その場”電子状態観測が可能となる実作動環境制御セルの開発にも取り組んでいる。湿潤試料の界面電子状態分析は、燃料電池や人工光合成等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発研究が促進されることが期待できる。

また、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HAXPESを磁性材料研究に適用するため、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、BL09XUにおいて、スピン分解HAXPESの早期の共用開始を目指した実験ステーションの整備を進めている。本ポスター発表では、その現状を報告する。

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ニング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。空間分解能はBL17SUの装置(SPELEEM)の場合、22nmが達成されている。よって、例えば加熱中の試料の化学状態分布の変化のリアルタイム観察や、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。特にBL25SUの汎用型PEEM装置では、パルスレーザー、電場、磁場など様々な励起源を用いた時間分解測定(ポンプ・プローブ測定)が繰り広げられており、同時にユーザーから新規な測定手法に関する様々な要望を受けている。中でも、超短パルス電流を用いた磁壁移動メモリの開発や、非熱的なスピン情報伝達手段となるスピン波の研究はデバイスの低消費電力化の観点から重要性を増しており、マイクロ波領域の磁気応答を実空間で解析する手段が切望されている。そこで現在、超高真空中で搬送、ワンタッチ接続が可能なGHzマイクロ波コネクタを搭載した小型試料ホルダの開発を進めている。このような開発を含めて、光電子顕微鏡装置の高度化の全体計画と進捗状況を紹介する。

[1] E. Ikenaga *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 190, 180 (2013).

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,

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 放射光の特徴を最大限に活かした測定手法を開発し、ナノテクノロジー研究を推進することである。2008 年 8 月からは、ナノ先端計測支援チームと検出器利用支援チームの 2 チームで活動している。それぞれのチームの業務内容は、ナノ先端計測支援チーム：(1)放射光利用ナノテクノロジー研究の支援 (2)ナノビーム開発によるナノテクノロジー利用研究の推進 (3)時分割計測技術開発によるナノテクノロジー利用研究の推進、検出器利用支援チーム：(1)共通検出器の管理 (2)共通検出器の利用支援 (3)放射光用検出器利用に関する助言および支援、である。

ナノテクノロジー利用研究推進グループの研究活動

1. ナノ先端計測支援チーム

・ナノビーム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 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。¹⁻³⁾

・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

SPRing-8 放射光のパルス性を利用するポンプ・プローブ法を中心とした時分割計測技術の開発やその応用研究を進めている。⁴⁻⁷⁾

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) Y. Fukuyama et al., "Anomalous Lattice Shrink of a Single CeO₂ Sub-micrometer Particle in an Optical Trap ", J. Phys Soc. Jpn. **82**, 114608 (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) C. Moriyoshi et al., "Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO₃ under Electric Field", Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE05 (2011).
- 6) N. Yasuda et al., "System of laser pump and synchrotron radiation probe microdiffraction to investigate optical recording process", Rev. Sci. Inst. **84**, 063902 (2013).
- 7) N. Yamada et al., "Phase-Change Nanodot Material for an Optical Memory ", Adv. Opt. Matt. **1**, 540 (2014).

フォレンジックサイエンス用蛍光 X 線測定装置の高度化

利用研究促進部門 Nano Forensic Science Group (¹ 広島大院工、² 高知大教育)

早川慎二郎¹、百崎賢二郎¹、伊達 幸平¹、本多定男、橋本敬、吉岡 剛志、西脇芳典²、高田昌樹

1. はじめに

2012 年度末に BL05SS に設置されたマルチモード蛍光 X 線分析装置(図1)について2013年度に立ち上げを進めた。KBミラーによる 20keV までのマイクロビームまたはスリットで成形した 42 keV までの X 線ビームを利用して、オートサンプラーに取り付けられた様々な試料について蛍光 X 線、XAFS 測定などを行うことができる。スリットで成形したビームとオートサンプラーを組み合わせることで蛍光 X 線分析の科学捜査および文化財評価への応用を行う研究については 2014B から利用課題を募集している。本シンポジウムでは昨年度のシンポジウム以降に行った装置の高度化点について報告する。

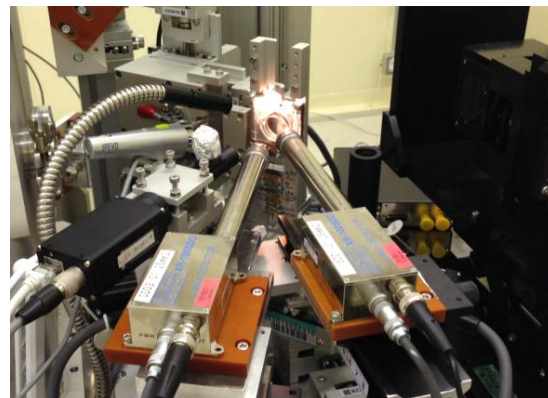


図1. マルチモード蛍光 X 線分析装置

2. マルチモード蛍光 X 線分析装置の高度化

X線エネルギーに対して最適なアンジュレーターGapを評価し、Gap連動のエネルギー स्कаныソフトなどを整備した。Si(111)2結晶モノクロメーターで分光された 10keV ビームについて、Si PIN フォトダイオードで評価されたビーム強度は光源から 90m のハッチ内で 3×10^{11} 個/s (200 μ m 角) であり、予想通りのフラックスが確認された。マルチモード蛍光 X 線分析装置については以下の点について高度化を行った。

i) 真空コリメーターの開発と大気中での軽元素分析

SDD 検出器の先端に取り付けるコリメーターについて、内部を排気可能なもの(真空コリメーター)を開発し、大気中に設置された試料について Mg までの軽元素分析を可能にした(図2)。

ii) Sweep scan 法の開発

横方向に数 mm 幅のビームで、縦方向の स्कаныを行い、微物が検出された縦方向の位置で微小なビームを用いて横方向の स्कаныを行うことで、微物の高速検出を実現した。この Sweep scan 法とピーク検出ソフトを組み合わせることでテープ上の数 mm 角の領域に点在する 100 個以内の微物について 30 分以内での位置決めを実現した。

iii) 微物の定量分析に向けた取り組み

微物の定量分析を行うために、2 台の SDD 検出器を用い、1 台の SDD では微物からの散乱 X 線を積極的に検出した(図1)。試料からの蛍光 X 線信号により微物中の目的元素の質量を、散乱 X 線強度により微物の質量を決定することにより、微物中の定量分析を行う方法について検討を進めている。

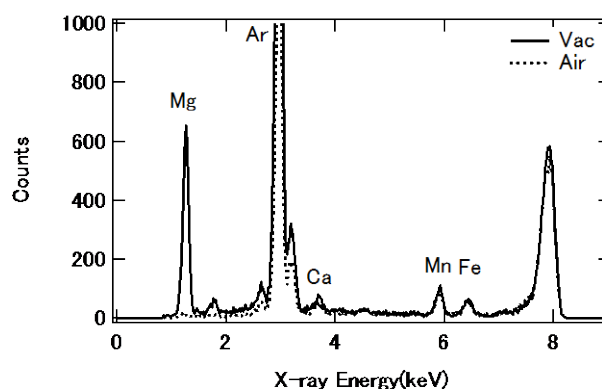


図2. MgO 粉末について大気中で測定された蛍光 X 線スペクトル(8keV 励起)[1]

参考文献

- 1) 牧野泰希ら、X 線分析の進歩 45、317-325 (2014).

P - 045

複数ビームラインを活用した法科学的分析手法の開発

利用研究促進部門 Nano Forensic Science Group (1 広島大院工, 2 高知大教育)

本多定男、橋本敬、吉岡 剛志、百崎賢二郎¹、伊達 幸平¹、早川慎二郎¹、西脇芳典²、高田昌樹

1 はじめに

法科学で取り扱われる微細資料は、破壊することなく、科学的に信頼性の高い鑑定が望まれます。そのために、BL05SS、BL02B2、BL40XU、BL43IR等の複数ビームラインを活用して分析し、新たな法科学的分析手法を開拓しています。

2 単繊維

繊維は、犯罪現場に遺留される可能性が大きい重要な証拠品です。図1に示したポリエステル繊維は、いずれも無色で、太さも変わりません。SR-FTIR分析(BL43IR)では同種の材質ですが、SR-XRF分析でゲルマニウムを含むものとアンチモンを含むものに区別され、さらにSR-SAXS分析(BL40XU)を実施したところ、明確に識別できました。

また、ポリエステル繊維に難燃剤として添加されたアンチモンについてSR-XAFS分析を実施した結果を図2に示します。

この結果を金属アンチモン、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンについての結果と比較することにより、図2のアンチモンの価数は3価であることが判明しました。

3 乱用薬物

SPring-8の強力な放射光により、乱用薬物に含まれる特異な無機微量成分を非破壊的に検出することができます。

合成大麻に由来する元素を分析するために、厚生労働省の許可を得て複数の方法でメタンフェタミン塩酸塩を合成し、SR-XRF分析を行いました。ヨウ素(I)を用いて合成した2種からは、図4に示したようにいずれもヨウ素を検出しました。一方、パラジウム(Pd)を用いた2種、水銀(Hg)を用いた1種については、図5に示したようにパラジウムを用いたうちの1種から検出されましたが、もう1種は不検出、また水銀を用いたものからは不検出でした。

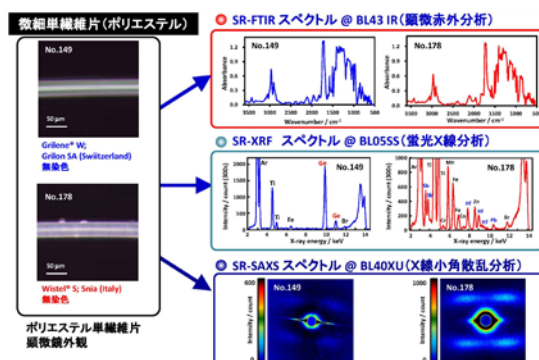


図1 ポリエステル繊維のSR-FTIR, SR-XRF, SR-SAXS分析結果

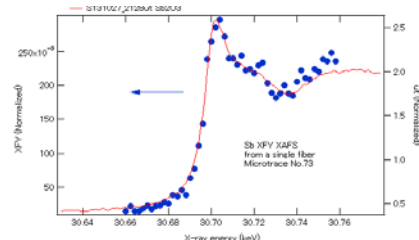


図2 ポリエステル繊維含有SbのXAFS分析結果

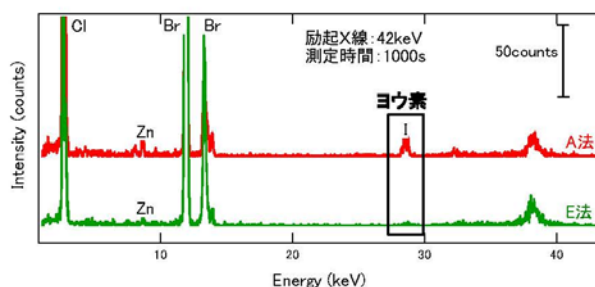


図3 ヨウ素(I)を用いて合成した2種のSR-XRF分析結果

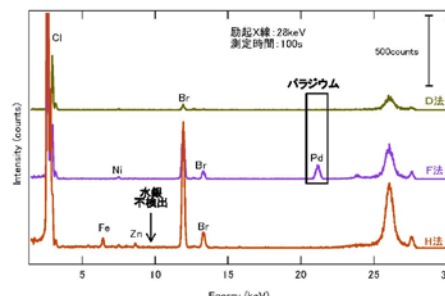


図4 パラジウム(Pd)を用いて合成した2種、水銀(Hg)を用いて合成した1種のSR-XRF分析結果

4 自動車塗膜

自動車塗膜は、FTIRの分析結果を比較することにより車種推定が可能です。しかし、ガードレール等に擦過状に付着したような超微量の自動車塗膜は、これまで分析が不可能の場合が殆どでした。そこで、テープに採取された超微量のものを合成樹脂で固定し、厚さ6 μm の薄片を作成したうえ、SR-FTIR(BL43IR)で二次元マッピング分析を実施しました。その結果を右に示します。各層から明瞭なIRスペクトルが得られ、車種推定に供することができます。

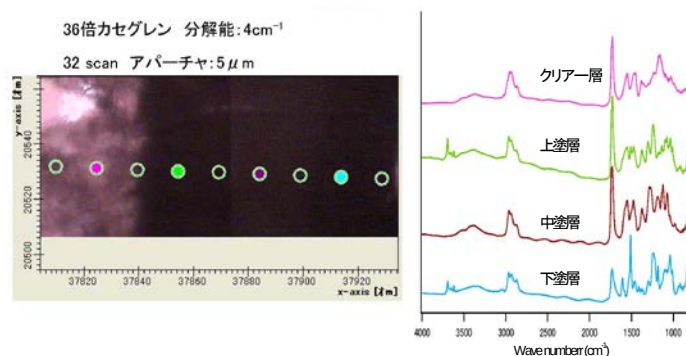


図5 擦過状自動車塗膜から作成した薄片のSR-FTIRでマッピング分析結果

謝辞 測定にあたってご協力いただいた BL40XU の青山光輝氏、BL43IR の森脇太郎氏に心から謝意を表します。

産業利用 I, II, III ビームラインの機器整備状況

－ 小角散乱測定代行(BL19B2) 実施決定 －

JASRI 産業利用推進室

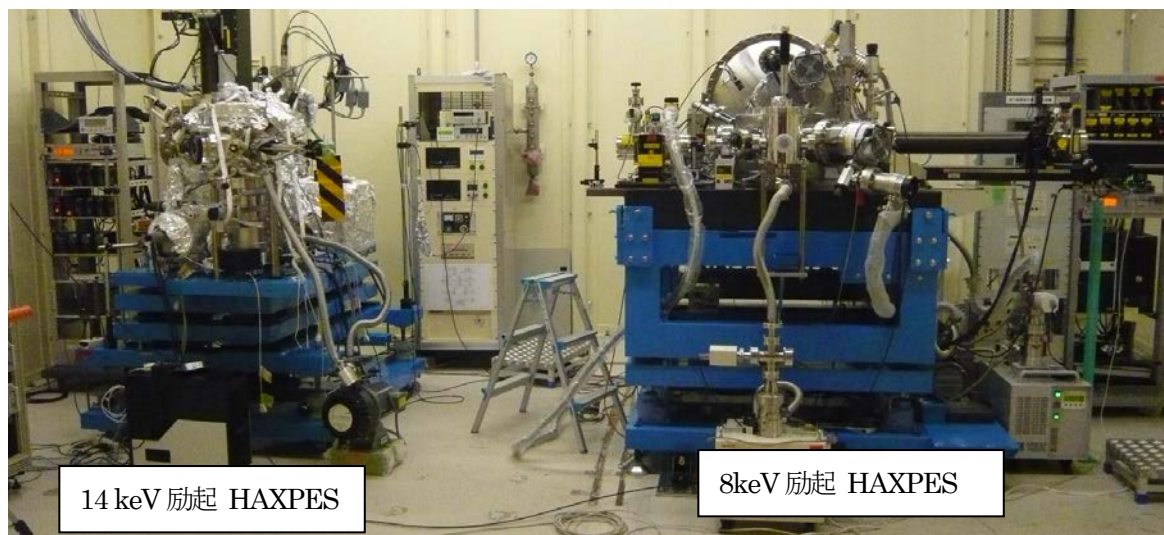
広沢 一郎 他

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2013年度に実施した機器整備の中で2014A期より利用に供している装置・技術、もしくは次の課題申請(2015A期)より利用に供する予定の装置・技術を報告する。

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測定の効率化開発が一段落したため、以前より要望が高かった小角散乱測定代行の受付を2014年の秋より実施する予定である。小角散乱測定代行も従来から実施している粉末X線回折測定代行(BL19B2)、XAFS測定代行(BL14B2)と同様に時期指定成果専有課題として1) 随時受付、2) 来所不要、3) 利用単位は1/4シフト(2時間)単位で実施する。カメラ長は3mもしくは42mのいずれか一方、エネルギーは18–30 keV内の任意の値を選択することが可能であるが、同一課題内での測定条件は実施しない(事前の打ち合わせで合意した測定条件でのみ行う)。短時間での測定を前提としているため、限定された測定条件内での実施となるが、ぜひ多くの方に利用していただきたい。なお、BL19B2ではミラー角度変更にもなう試料自動交換装置の据付位置調整の自動化が完成してX線のエネルギー変更作業が一層迅速に行えるようになった。

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、2013年末にリモート測定に成功した。現在は自動光学調整と透過XAFS測定のリモートでの実施が可能となっている。2015A期からは限定的ながら利用に供することを目的としてリモートでの自動試料交換・調整の技術開発を行っている。

BL46XUでは第一ハッチでX線イメージングの受入れを開始した。また第二ハッチに設置した硬X線光電子分光(HAXPES)用HV-CSA光電子アナライザーの立ち上げ作業が完了し、利用者への供用を開始した(下写真 左)。HV-CSA光電子アナライザーは15 keVまでの光電子スペクトルが測定できるため既に供用しているR-4000よりも更に深部の光電子スペクトルを取得することができる。例えば、厚さ120 nmのSiO₂膜に覆われたSi基板からのSi 1s スペクトルの観測に成功している。当面、この装置は励起X線エネルギーを14 keVとして運用する予定である。なお、従来から利用実験に供しているR-4000(下写真 右)の大気非暴露試料容器と試料電圧印加装置の整備が完了し、どちらも2014B期より一般利用者への供用を開始する予定である。



タンパク質結晶回折ビームライン: 2013-2014

(公財)高輝度光科学研究センター タンパク質結晶解析推進室

熊坂崇, 馬場清喜, 水野伸宏, 奥村英夫, Nipawan Nuemket, 長谷川和也, 八木直人

【概要】 JASRIタンパク質結晶解析推進室では、構造生物学Ⅰ(BL41XU)と構造生物学Ⅲ(BL38B1)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】 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、JASRI 光源光学部門および理研 SPring-8 センター・利用システム開発研究部門の協力の下、装置の高度化を実施した。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、昨年度中に X 線ミラーの入れ替え、高速 2 次元検出器の導入を行い、X 線強度の 1 桁向上($\sim 10^{13}$ ph/s)、微小ビーム($\sim 3 \mu\text{m}$)、測定時間短縮(~ 20 sec)をほぼ達成しユーザー供用を開始している。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で実施された。

一方、BL38B1 は、2014 年度の特別推進課題「BM-BL 活用のための高精度高効率回折測定基盤構築」として高度化を進めていく。50 μm 以下の微小な結晶や膜タンパク質・巨大分子など回折能の低い結晶にもさらに対応するため、X 線分光器を含めた改造を実施して最大 3 倍の強度を実現、合わせて測定装置の高度化により測定時間の短縮を目指す。

【利用技術開発】 放射光を利用した結晶解析をために行っている技術開発においては以下のような成果が得られた。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、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てきた(文献 2)が、この一年で気流切り替えの自動化などを行い、2014A 期よりユーザー利用を開始した。詳細については、ポスター「水溶性ポリマーと湿度調整を用いたタンパク質結晶マウント法の開発」にて発表する。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。現在は一般利用を受け付けている。

【ビームライン運用】 半年単位でビームタイムを配分する一般課題と、3 年間長期的かつ計画的に配分し傑出した成果創出や新規研究領域・手法の開拓などを促す長期利用課題のほかにも、タンパク質結晶構造解析分野で独自の利用方法として、2 時間単位で成果専有利用や、測定の代行、遠隔操作実験環境を提供している。

また、上述のビームライン高度化による測定時間の短縮化に合わせ、2015 年度に向けて新たな運用方法を確立し、より利活用を促す仕組みづくりを検討している。1) ビームタイム配分単位を短縮化する。2) 1 課題 1 ビームラインに縛られずにフレキシブルな配分を行う。3) 採択課題を増やしつつ、実際の配分は試料の有無に基づいて、2 か月単位でビームタイム希望調査および配分決定を行う。

参考文献

- 1) Hasegawa K et al. SPring-8 BL41XU, a high flux macromolecular crystallography beamline. J. Sync. Rad. 20 (2013) 910.
- 2) Baba S et al. Humidity control and hydrophilic glue coating applied to mounted protein crystals improve X-ray diffraction experiments. Acta Cryst. D69 (2013) 1839.
- 3) Mizuno N et al. A convenient tool for gas derivatisation using fine-needle capillary mounting for protein crystals. J. Sync. Rad. 20 (2013) 999.

SACLA の現状

(独)理化学研究所 放射光科学総合研究センター XFEL 研究開発部門

(公財)高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室

X線自由電子レーザー(X-ray free electron laser: XFEL)施設 SACL A[1]では、現在、硬 X 線 FEL ビームラインである BL3[2] と軟 X 線ビームライン BL1 が稼働中であり、2014 年度中の供用を目指して硬 X 線 FEL ビームラインの BL2 の立ち上げを進めている(図 1)。

XFEL は高輝度、短パルス[3]、高空間コヒーレンスという特徴を有している。これらの特徴を生かした XFEL ならではの先端的研究として、X 線非線形光学、超高速の化学や物質科学、生物学等が挙げられ、SACLA ではこれらの実験で世界をリードする研究成果を創出するべくビームライン、実験ステーションの整備、高度化を行っている。

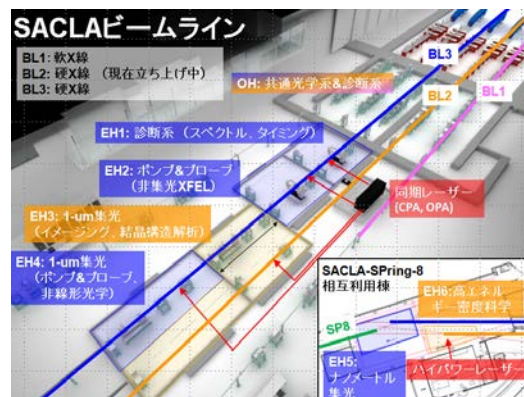


図1. SACLAのビームライン

SACLA では汎用の $1\mu\text{m}$ 集光装置[4]に加え 50nm 集光装置を開発し、 10^{20} W/cm^2 に達する世界最高強度の X 線[5] が利用できる実験環境を実現した。これらの高強度 X 線を用いて、X 線非線形光学の研究が実施され、X 線 2 光子吸収 [6]や X 線 2 次高調波発生[7]などの現象を起こすことに成功している。

XFEL のフェムト秒という短パルス性を生かした超高速の化学あるいは物質科学において、XFEL と同期した光学レーザーを用いたポンプ＆プローブ法は有力な実験手法である。超高速化学の分野では、ポンプ＆プローブ法と XFEL のバンド幅(～50eV)を生かしたスペクトル計測法を組み合わせた、フェムト秒時間分解 X 線吸収分光の実験が進められている[8]。

生物学では、1 μ m 集光装置により提供される安定な集光ビームをサンプルに照射し、X 線回折イメージングや結晶構造解析の実験が展開されている。検出器として、低角側から高角側までの広範囲の X 線回折、散乱データを取得するため、センサーを 8 枚組み合わせた Octal-MPCCD (Multi-port charge coupled device)を開発した[9]。これまでに放射線損傷の無いタンパク質構造解析[10]や生きた細胞内部の構造の観察[11]に成功した。

本ポスターでは、SACLAの光源特性とビームラインの現状、これまでの利用研究の例を報告し、さらに今後の高度化計画について紹介する。

参考文献

- [1] T. Ishikawa, *et al.* *Nature Photon.* **6**, 540 (2012).
- [2] K. Tono, *et al.* *New J. Phys.* **15** 083035 (2013)
- [3] Y. Inubushi, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **109**, 144801 (2012).
- [4] H. Yumoto, *et al.* *Nature Photon.* **7**, 43 (2012).
- [5] H. Mimura, *et al.* *Nature Comm.* **5**, 3539 (2014).
- [6] K. Tamasaku, *et al.* *Nature Photon.* **8**, 313 (2014).
- [7] S. Shwartz, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **112**, 163901 (2014).
- [8] Y. Obara, *et al.* *Optics Express* **22**, 1105 (2013).
- [9] T. Kameshima, *et al.* *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 033110 (2014).
- [10] K. Hirata, *et al.* *Nature Methods* **11**, 734-736 (2014).
- [11] T. Kimura, *et al.* *Nature Comm.* **5**, 3052 (2014).

SPring-8 における利用者選定 － 利用成果の公表と施設利用状況 －

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 共用推進課

1. 利用成果の公表

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・登録する義務があります。

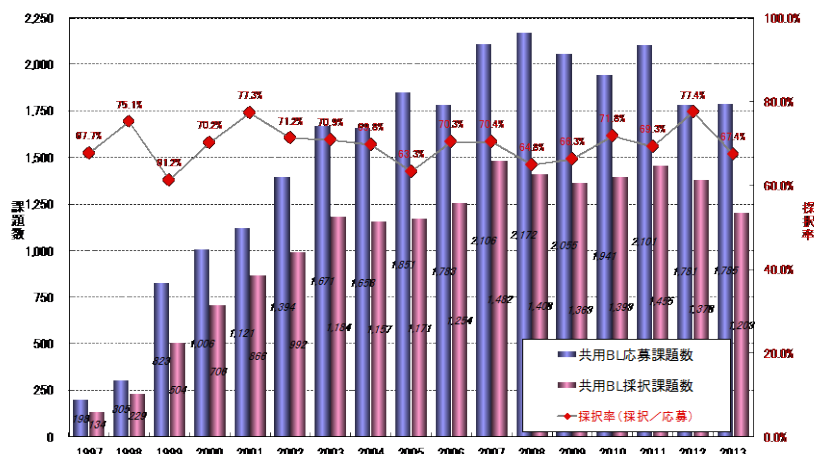
＜SPring-8 成果公表期限＞

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
2013B	2016 年 12 月 20 日

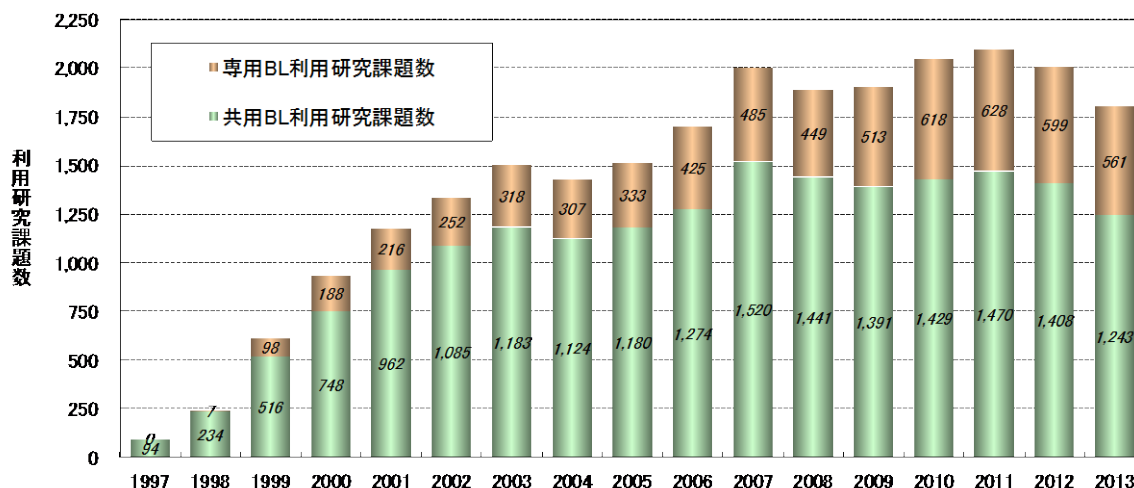
**重要な
お知らせ**

2. 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。



2013 年度（2013A+2013B）においては、共用 BL 利用 1,243 課題が延べ 7,823 人のユーザーにより、専用 BL 利用 561 課題が延べ 5,558 人のユーザーにより、それぞれ実施されました。*2013 年度は、蓄積リング棟熱源設備更新工事により運転時間が例年より若干短い。



SPring-8 User Information Web サイトにおける

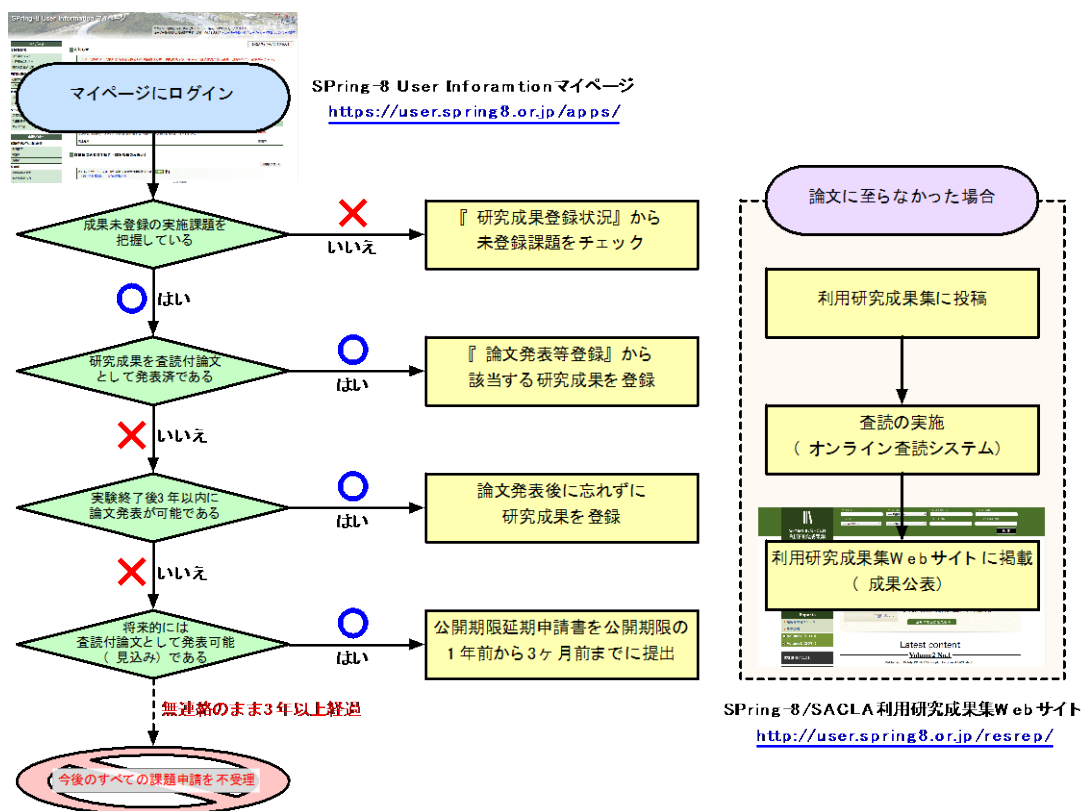
研究成果登録状況の確認と登録について

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 利用情報課

1. 実施課題の成果登録状況の確認

実験責任者としてこれまで実施した成果非専有課題の成果登録状況は、SPring-8 User Information Web サイト (<https://user.spring8.or.jp>) のマイページ>>研究成果登録状況 から確認することができます。

成果未登録の課題には報告期限が表示されますので、以下のフローチャートに従って、期日(※課題実施後3年以内)までに成果を登録してください。



2. 研究成果の登録

SPring-8 を利用した研究成果を公表した場合は、マイページ>>論文発表等登録 から発表内容の登録をお願いいたします。成果登録作業は実験責任者に限らず、User Information Web サイト上でユーザー登録を行い、ユーザーカード番号を取得しているユーザーであれば誰でも可能です。

登録施設利用促進機関 JASRI における普及啓発活動

(公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部、研究調整部

登録機関 JASRI では、SPring-8 の利用拡大と研究成果の発信を目的として、イベント、ウェブ、刊行物などのツールを活用して、普及啓発活動を行っている。

1. 新分野の開拓、新規利用者の発掘

(1) 大学院生向け：萌芽的研究支援課題、夏の学校

萌芽的研究支援課題では、大学院生が主体(実験責任者)となつて応募可能な課題で、学生でも無理なく課題を実施できるように、旅費及び消耗品実費負担費等を支援する。JASRI では、本課題の利用促進を図るため全国各地で説明会を開き、課題実施後には成果発表会を開催し、また優れた成果を収めた学生を表彰している。

SPring-8 夏の学校では、大学院生が座学と実習を通じて放射光利用実験に必要な知識と経験を習得できる。



図 1. 夏の学校の実習風景

(2) 研究者向け：学会展示、ランチョンセミナー

放射光利用者の発掘が期待できる応用物理学会や日本生物物理学会、日本化学会などに対して、イベント出展やランチョンセミナーの開催により、学会員向けに放射光利用の有用性や活用事例を紹介している。

(3) 利用者、潜在的利用者向け：利用事例紹介(ウェブ)

SPring-8 ホームページより、主な試料や測定手法から利用事例を確認することができる。当該ページには相談窓口が併記しており、個別相談も可能である。

利用事例・相談窓口 <http://www.spring8.or.jp/ja/science/academic/>

(4) 技術習得希望者向け：研修会、講習会

粉末回折測定研修会や XAFS データ解析講習会などの研修会・講習会では、講習・実習を通して実験の方法や特徴を学ぶとともに測定技術の習得が可能。また、SPring-8 で得られた測定データの解析法も習得することができる。

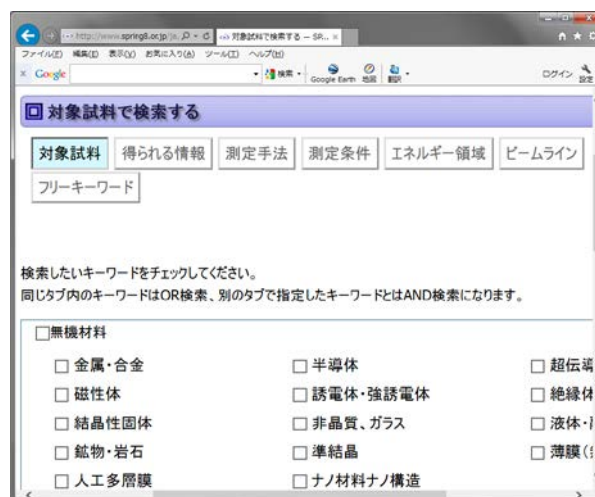


図 2. 利用事例の検索画面

2. 成果の発信

JASRI では、プレスリリース、コンファレンス、報告会、ホームページ、パンフレットなど、いろいろなツールを通じて SPring-8 利用成果を情報発信している。また、SPring-8 が寄与した受賞情報をホームページに掲載している。さらに、SPring-8 利用者・利用成果がメディアや機関誌等で取り上げられる場合には、SPring-8 での取材・撮影を積極的に受け入れている。

3. その他

利用制度や課題募集などに関する情報を発信している。また、これに関連して、課題募集や報告書の作成・提出作業がスムーズに行えるよう、利用者のニーズに沿ってシステムを改良し、利用者の利便性向上に努めている。

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 城戸伸明、副代表 石井孝浩、
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産学連合ビームライン(FSBL)^[1]」が管理・運営している。本ビームラインは、繊維・高分子材料を中心としたソフトマテリアル材料における階層構造を評価することを目的とし、透過型小角/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)測定システム及び微小角斜入射小角/広角 X 線散乱(GISAXS/WAXS)測定システムが整備されている。以下に、測定システム概要と近年の整備・高度化の状況を示す。

ナノメートルサイズの厚さの有機・高分子薄膜構造の評価が行われる第一ハッチでは、GISAXS 測定法をベースとした構造評価システムの高度化が実施された。新規ナノ・マイクロパターン化表面、高分子分離膜、有機 EL、有機 FET、有機太陽電池などの材料の精密構造解析が効率的に実施されるようなハードウェア、ソフトウェア整備とともに、塗布やスピコート過程における構造形成過程を追跡するための時間分割測定システムの整備及び実空間構造観測のための機器整備が行われた。また、高分子材料の構造を幅広い階層で可視化し、その情報を材料生成・成形プロセスにフィードバックすることは材料の高性能化に重要となる。一般的に高分子材料は均質構造ではないため、材料の場所に依存して構造が異なることが多い。透過型 X 線散乱測定法により高分子材料の階層構造評価が行われる第二ハッチでは、マイクロビーム小角/広角 X 線散乱(μ SAXS/WAXS)測定による、局所領域における数十 nm～数 Å の階層構造評価がなされている。本年度は、微弱な散乱を与える高分子材料への適用のため、ガードピンホールの追加設置を行うとともに光軸に配置される窓材を見直すことで、寄生散乱低減を達成した。図 2 に、昨年度までの光学系と寄生散乱を低減した本年度の光学系における空気散乱プロファイルを示す。すべての q 領域においてバックグラウンドの低減が観測され、特に小角領域では 1 桁近くものバックグラウンド低減が達成された。今後、このマイクロビーム光学系を用いて高分子材料の局所構造における、構造変化過程の追跡等を行い、時間・空間領域における階層構造評価の達成を目指す。

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)

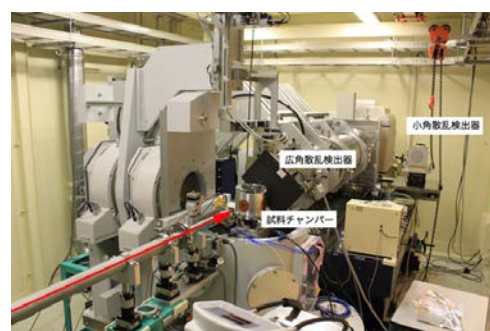


図 1. カメラ距離 2m の GISAXS, 50cm の GIWAXS 同時測定時のレイアウト。X 線シャッター、検出器、試料周辺機器との時間同期により、数十 ms～数秒のタイムスライスにて構造変化の追跡が可能。

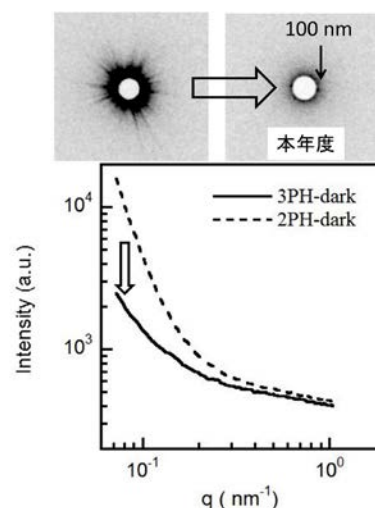


図 2. マイクロビーム光学系におけるカメラ距離 1.5m の空気散乱プロファイル。バックグラウンドノイズ低減により、微弱散乱を与える材料の構造評価も可能。

SPring-8 BL07LSU

ビームラインにおける先端的オペランド測定への挑戦

東京大学放射光連携研究機構 東京大学物性研究所

松田巖、原田慈久、和達大樹

SPring-8 BL07LSU には8 台の水平／垂直偏光型8 の字アンジュレータセグメントを組み合わせた偏光制御型軟X線アンジュレータが設置されている。そして本光源を活用した先端的実験装置（時間分解分光実験装置、軟X線発光分光実験装置、3次元ナノビーム光電子解析装置など）が整備され、全国共同利用実験が実施されている。

SPring-8 BL07LSU では理学及び工学として重要な研究が種々展開されており、本ポスターでは中でも産業界の発展に寄与するオペランド実験の成果について報告する。オペランド実験とは、触媒やデバイスなどの動作環境下で物性測定を行うことであり、本ビームラインでは時間分解、空間分解、エネルギー分解による電子状態測定が行われている。

時間分解分光実験装置

光触媒材料として重要な二酸化チタン TiO_2 結晶表面での光励起キャリアのダイナミクスを時間分解軟X線光電子分光によりリアルタイムで観測することに成功した。これまで未解明であったアナターゼ型とルチル型 TiO_2 の触媒活性の違いが、光励起キャリアの結晶表面における固有な寿命に起因することを発見した。参考文献：K. Ozawa *et al.*, J. Phys. Chem. Lett., 5, 1953 (2014).

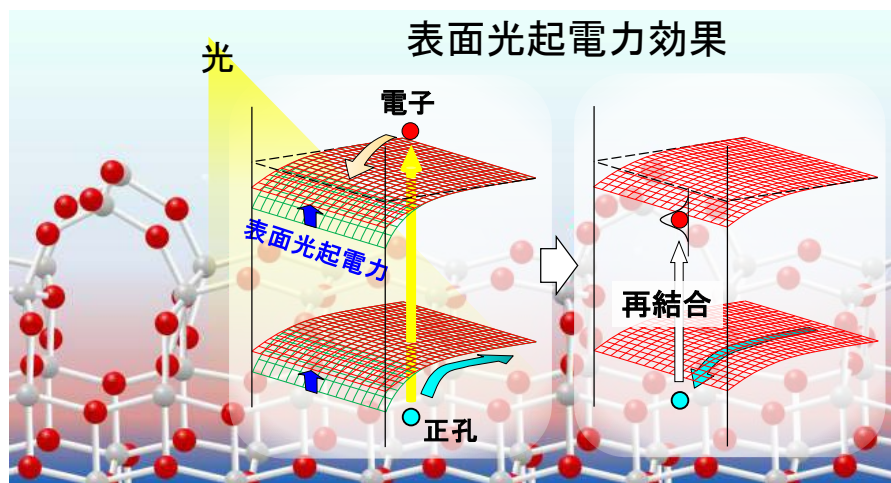


図1 光励起キャリアのダイナミクス： 光励起キャリアがポテンシャル勾配に沿って結晶表面と結晶内部に分離することで起電力が発生する。その緩和過程をピコ秒時間分解光電子分光でリアルタイムに観測することができた。

軟X線発光分光実験装置

NEDO プロジェクトの一環として、鉄/コバルトフタロシアニンを正極触媒に用いたMEAの酸素吸着実験が実施された。Fe 2p RIXS スペクトルから、酸素吸着によってd軌道の一部が酸素との強い混成を通じて電荷移動バンドを形成する様子を捉えることに成功した。多重項クラスター計算との比較により酸素吸着に伴うFeの電子状態変化の精密な解析が進められている。参考文献：H. Niwa *et al.*, Electrochem. Commun. 35, 57 (2013).

3次元ナノビーム光電子解析装置

グラフェンFETの動作中ピンポイント光電子分光測定を行った。グラフェンFETのバックゲートに印加する電圧を増やすと、負バイアスでp型化が進むことが明確に観察され、状態密度を考慮した理論式でよく説明できることが分かった。参考文献：H. Fukidome *et al.*, Appl. Phys. Express 7, 065101 (2014); Sci. Rep. 4, 5173 (2014).

JAEA 専用ビームラインにおけるナノテクノロジープラットフォーム事業の現状

(独)日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター

小西啓之、寺岡有殿、片山芳則

日本原子力研究開発機構(JAEA)の専用施設ビームライン 4 本(BL11XU、14B1、22XU、23SU)には、主要な実験ステーション計15 式が整備されている。これらを用いて材料の構造、物性や機能の発現機構の解析手法を開発するとともに、近年では水素貯蔵材料開発につながる研究などのほか、高レベル放射性廃棄物処理を簡素化するアクチノイド抽出剤の開発、福島復興への貢献を目指したセシウム吸着材の開発、土壌廃棄物減容化技術開発などを推進し、成果を上げている。

これらの実験ステーションは JAEA 独自の施設供用制度や「ナノテクノロジープラットフォーム」を通じて、外部利用にも供している。後者は2012年7月から開始された文部科学省の委託事業で、大学や公的研究機関が有する先端的研究設備・装置の共用化とそれによるナノテクノロジー研究開発の支援を目的とする。同様の事業はこれまでも、ナノテクノロジー総合支援プロジェクト(2002～2006 年度)、ナノテクノロジー・ネットワーク(2007～2011 年度)として行われてきたが、今回は第三期プロジェクトとして 2021 年度まで実施される。これまでと異なるナノテクノロジープラットフォームの実施体制の特徴は、3つの技術領域(微細構造解析、微細加工、分子・物質合成)に分かれてプラットフォームと呼ばれる連携体制を組織したことである。これによりユーザーのニーズに応じた最適な研究資源を提供するとともに、連携推進マネージャやセンター機関を仲介に複数のプラットフォームを活用するシーズを提案し、産業利用や異分野融合などの新しい研究開発課題の開拓を目指す。

JAEA は「微細構造解析プラットフォーム」を構成する 10 機関の一つとして、ナノテクノロジープラットフォーム事業に参画している。「微細構造解析プラットフォーム」では分析・計測用設備・装置の供用を事業の柱とするが、そのなかで JAEA と専用ビームライン BL15XU を有する物質・材料研究機構が放射光を利用した研究支援を行っている。ポスター発表では現在の実施状況や最新の利用成果について報告する。

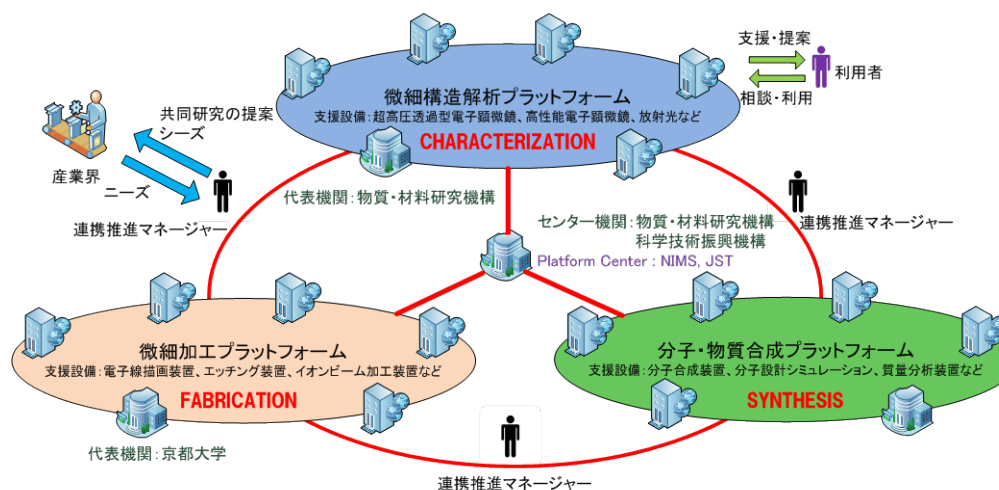


図1. ナノテクノロジープラットフォームの実施体制

参考

- 1) ナノテクノロジープラットフォーム・ポータルサイト NanotechJapan <https://nanonet.go.jp/>
- 2) JAEA 微細構造解析プラットフォーム HP <http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/src/nanopla/>

台湾ビームラインの現状

NSRRC 台湾ビームライン

石井啓文、平岡望、吉村政人、廖彦發、吳宇瀚、崔古鼎 黃玉山

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 (図1) と標準アンジュレータを備える BL12XU (図2) 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。

BL12B2

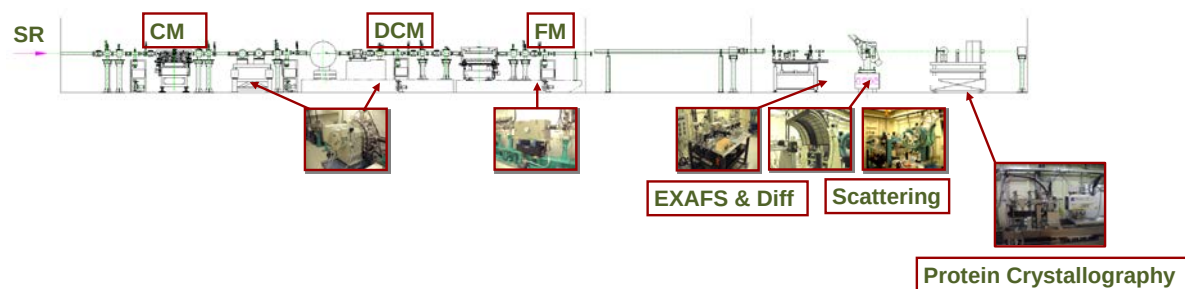


図1 台湾ビームライン BL12B2 の全体図

BL12XU

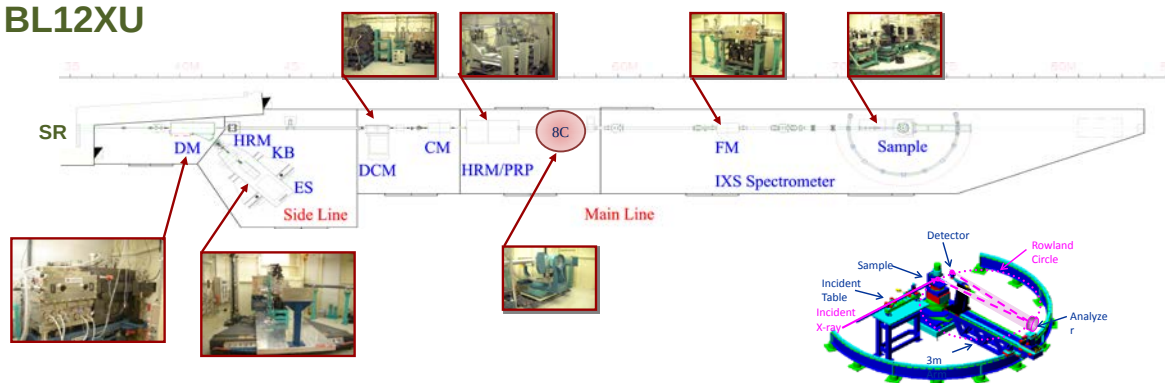


図2 台湾ビームライン BL12XU の全体図

物質・材料研究機構ビームライン BL15XU の現状

¹ (独)物質・材料研究機構、² スプリングエイトサービス(株)勝矢良雄¹、田中雅彦¹、上田茂典¹、山下良之¹、嶋田恵朋²、石丸哲²、Chulho Song¹、
Anli Yang¹、Loku Singgappulige Rosantha Kumara¹、坂田修身¹

独立行政法人 物質・材料研究機構(NIMS)のビームライン BL15XU では、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 25 年度も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・装置の開発や、周辺装置の整備などのビームライン基盤技術の拡充を行った。新規測定手法・装置の開発としては、粉末 X 線回折装置の高効率化のための半導体一次元検出器 Mythen の多連装化などを行った。またビームライン基盤技術の整備として、分光器安定化システム MOSTAB の導入や、薄膜回折計への集光光学系の導入の準備などを進めた。

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、構造材料など出口指向が明確な材料を対象とした課題を実施した。NIMS 内部の課題数は 29、NIMS 外部の課題数は共同研究を含め 24 であった。調整などを除いた平成 25 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 53%、薄膜 X 線回折法が 28%で、残りの 19%が高分解能粉末 X 線回折法であった。前年度の 65%と 35%であった X 線光電子分光法と X 線回折法の割合は今年度は 53%及び 47%となりほぼ同等の割合となった。

本発表では、25 年度の実験設備の整備状況と最新の研究成果の中から、新規測定手法・装置の開発として A) 粉末回折計への非対称配置多連装 1 次元検出器の導入について、X 線光電子分光法の研究成果として B) 埋もれた強磁性層からのスピン分解電子状態の検出¹⁾について、X 線回折法の研究成果として C) アークプラズマ蒸着法により作製した Ni-Al ナノ粒子の構造評価²⁾³⁾について報告する。

参考文献

- 1) Shigenori Ueda *et al*, Applied Physics Letters. (2014) **104**, 132402.
- 2) Ya Xu *et al*, Applied Catalysis A: General. (2014) **478**, 165–174
- 3) Ya Xu *et al*, International Journal of Hydrogen Energy. in press

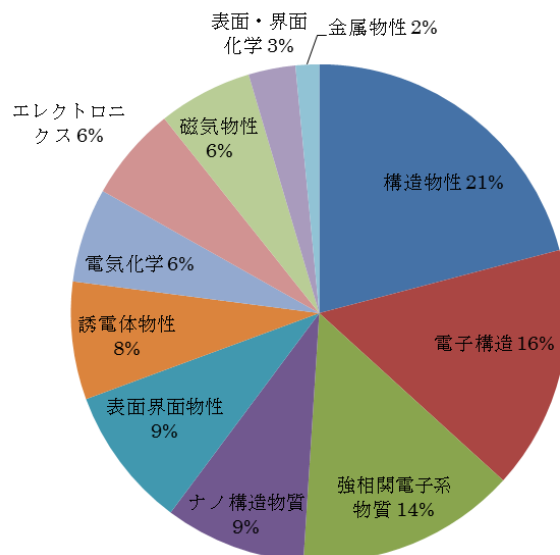


図 平成 25 年度実施内容によるシフト数の内訳

サンビーム BL16XU と BL16B2 の現状

サンビーム共同体（日産自動車株式会社）

鈴木 直

経緯： サンビームは、アンジュレータ光源の BL16XU と偏向電磁石光源 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）によって、1997 年に建設開始、1999 年竣工、同年 9 月に利用開始され、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。

保有装置： 主に 6 つの分野で、13 社の技術開発課題の解決に活用している。

- 1) X 線回折・散乱による各種材料の構造解析
- 2) 蛍光 X 線分析による元素分析
- 3) マイクロビームの形成とその応用
(蛍光 X 線分析、X 線回折、XAFS 等)
- 4) 硬 X 線光電子分光法による化学状態分析
- 5) XAFS による局所構造解析
- 6) X 線イメージングによる材料評価 (X 線トポグラフィ、X 線 CT 等)

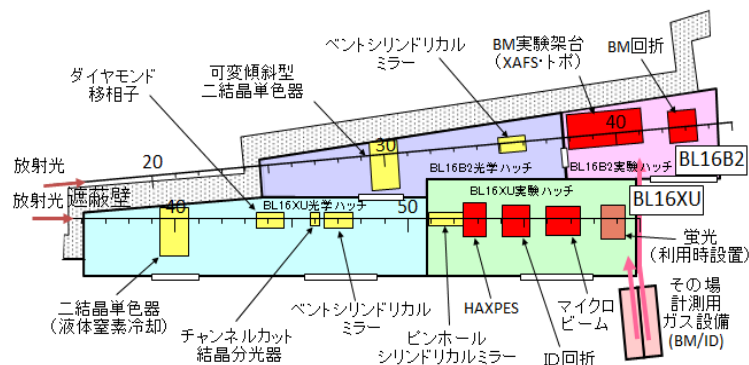


図 1. BL16XU および BL16B2 全体構成

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、ガス雰囲気中でのその場測定を行える。

2013 年度の主な取り組み：

- 1) ①硬 X 線光電子分光(HAXPES)装置と②多次元検出器類装置(PILATUS と MYTHEN) 導入
- ①HAXPES 装置： 光電子分光アナライザーは実績のある VG シエンタ社製 R-4000 をベースとし、大型試料ホルダーや電子銃/イオン銃併用の帯電中和システムなど、各社ニーズを踏まえた特長を持たせた。
- ②多次元検出器類装置： 二次元検出器 PILATUS 100K と角度分解能を重視した一次元検出器 MYTHEN 1K を導入した。合わせて Anton Paar 社製の DHS1100 を導入し、昇温過程下 in-situ 相変化測定など新規評価技術への対応を図った。

2) 利用状況

サンビームにおける 2013AB 期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2012AB 期と比較して図 2 に示す。BL16XU では、継続して化合物半導体や有機半導体などへの適用が進んで「半導体」分野の利用が多く、また、環境部材での「素材」への適用が増加傾向を示している。BL16B2 では、リチウムイオン二次電池をはじめとした「電池」分野の比率が最も高く、大電力用の化合物半導体や磁性薄膜などの半導体分野への適用が増加している。

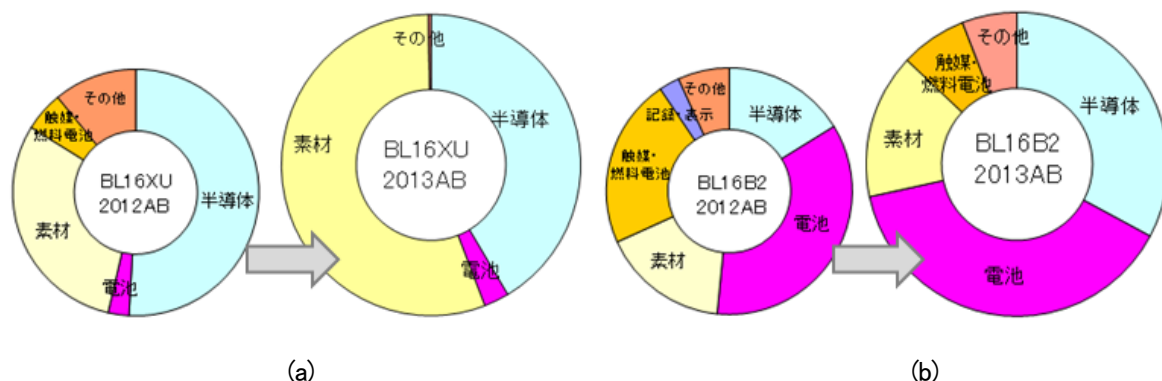


図 2. サンビーム利用実験課題の 2012AB 期と 2013AB 期の適用分野比率。(a)BL16XU、(b)BL16B2。

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・環境学研究科、工学研究科

谷田肇、福田勝利、尾原幸治、村山美乃、中西康次、湊丈俊、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ビームライン BL28XU を完成させ、2011B 期にコミッショニングを開始し、2012A 期から利用を開始した¹⁾。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、界面被覆状態・非平衡状態・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、実用蓄電池中の活物質材料を非解体で測定できる。Mn・Fe・Co・Ni・Zn などの遷移金属を含む蓄電池材料について、(1) 多素子 Ge 半導体検出器、二次元ピクセルアレイ検出器などによる全反射・深さ分解 XAFS 測定や HAXPES などによる界面・被覆の解明、(2) 高速時分割の XAFS、XRD、PDF 測定などによる充放電過程や温度変化に伴う非平衡状態の解明、(3) X 線マイクロビームや二次元検出器を用いた XAFS 測定による二次元反応分布解明や、共焦点法による高エネルギー X 線を用いた深さ分解 XRD による電池内の分布状態の解明、異常散乱や DAXFS といったサイト選択の構造解析などを行っている。さらに産業利用にも応用している。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、表面敏感 XAS 法を各種正極活物質材料へ適用した。この手法では全反射条件で深さ数 nm の情報をその場観察で得ることができる。正極活物質の LiFePO_4 について、 LiCoO_2 とは違い、電極を電解液に浸漬しただけでは電極の最表面化学種が還元されることなく、安定であることが分かった²⁾。また、電解質溶液に各種添加物を加えたときの界面情報についても測定を行っている。さらに、これらの正極材料や負極材料の最表面の情報について HAXPES による研究も進めている。

(2) 秒～分オーダーの高速 XRD 法を用いて $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の様々な温度での相変化を観察したところ、室温では $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li1 phase) $\leftrightarrow$ $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0.5 phase) $\leftrightarrow$ $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Li0 phase) の相変化が起きた。一方、低温の充電過程では $\text{Li1} \rightarrow \text{Li0.5}$ は観察されたが、 Li0 への相変化が観察されず、逆に放電の $\text{Li1} \rightarrow \text{Li0}$ 過程では Li0.5 が観察されなかった。このことから、 $\text{Li0.5} \leftrightarrow \text{Li0}$ が律速であることが分かった³⁾。このように様々な温度および充放電速度での電池の充放電過程における相の状態を in situ で直接観察して反応物の生成・消滅挙動を調べている。

(3) 二次元イメージング XAS 法により、 LiCoO_2 合剤電極中の反応分布をイオンの移動方向を制限した電極を用いて調べた。その結果、電極は 0.2C (5 時間) の充電過程で電極の端から 0.7 mm の範囲で Co の価数変化が起きていることが観察され、電気化学的な理論容量が 42% であることと一致した。このような電極の深さ方向の反応分布については共焦点 XRD 法によっても研究を進めている。

(4) 電気自動車用リチウムイオン二次電池の $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (LMO-NCM) 混合正極の反応機構や劣化機構の解明を時分割 XRD 及び XAFS を用いて行い、出力低下の要因が LMO の反応割合の低下であることが明らかになった⁵⁾。このように実電池材料を用いた解析にも広く応用されている。

謝辞 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) H. Tanida, et al. J. Synchrotron Rad., 21 (2014) 268
- 2) K. Yamamoto, et al. J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 9538.
- 3) I. Takahashi, et al. J. Mater. Chem. A (2014) accepted.
- 4) T. Nakamura, et al. Solid State Ionics, 262 (2014) 66.
- 5) 藤本ら、自動車技術会論文集、45 (2014) 297.

逆コンプトン散乱による γ 線を用いたハドロン構造の解明

BL33LEP、BL31LEP 大阪大学核物理研究センター 太田 岳史、他

LEPS(BL33LEP)において我々LEPS グループは γ 線を用いたハドロンの光生成を行い、そのハドロンの構造と生成メカニズムについて研究しています。ハドロンというのはクォークが強い相互作用で結合した系で、3つのクォークからなるバリオン(代表的なのは陽子と中性子)、2つのクォークからなる中間子(代表的なのは π 中間子)の総称です。強い相互作用は量子色力学により記述されるのですが、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、それらの現象を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のか情報を得ることができます。BL33LEPではSPRing-8の蓄積リングから放出されるX線を直接利用するのではなく、紫外線(355nm)または深紫外線(255nm)のレーザーを入射し跳ね返ってきた高エネルギーの γ 線を利用してより微小なスケールの世界を探索しています(図1)

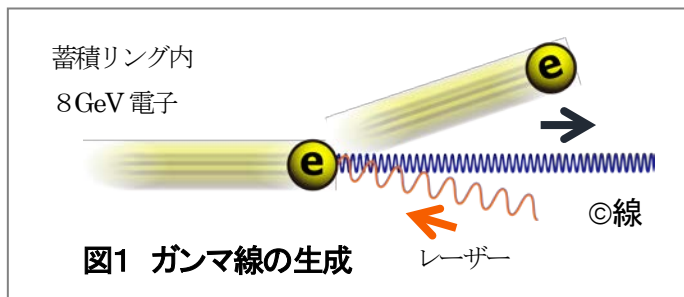


図1 ガンマ線の生成

跳ね返された γ 線のエネルギーは衝突した後の電子のエネルギーを測定することにより決定し、最大約 3.0 GeV です。 γ 線はそのままリング棟内の実験ハッチ内にある液体水素等の標的に入射し、標的内の陽子や中性子との衝突からハドロン生成反応によりさまざまなバリオンや中間子が発生します。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(様々な検出器を組み合わせたもの)を用いて求められ、測定された粒子の情報と γ 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わかります。

LEPSグループではこれまで ϕ 中間子という中間子の生成断面積のエネルギー依存性や物質中での幅(寿命)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、また5つのクォークから構成されていると考えられるペンタクォーク Θ^+ 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ました。特に Θ^+ は新しいハドロンの存在形態であり、クォーク閉じ込めの問題を解明する手がかりとなります。2006-2007年にはレーザー入射系を改良し γ 線強度の増加を図り、2002-2003年に取得されたデータの約2.6倍の統計量を得る事に成功しました。解析の結果、ピークの統計的有意度は以前より減少しましたが、新たに重陽子中の陽子による反応を除去する解析方法を見出し、再び顕著なピーク構造が得られています。さらに統計を増やして Θ^+ の存否を確定すべく、現行のレーザー電子光施設LEPS(BL33LEP)で重水素標的を用いたデータ取得を継続して行っていますが、崩壊粒子の測定から別のモードで Θ^+ を確認することを主目的としてBL33LEPを更に高性能化、 γ 線を高強度化したLEPS2(BL31LEP)を建設しました。

LEPS2(BL31LEP)ビームラインの特徴は蓄積リング棟外の広いスペースに専用実験棟を建設し、そのスペースを最大限利用した大立体角・高分解能を2つの目玉とする大規模検出器です。検出器はさらに規模の大きい5mの直径をもつソレノイドコイル内に配置されます。この検出器ではこれまで捉えていなかった後方の角度の粒子も捕捉できるのでハドロン生成反応の全体像をより正確に知ることができます。実験棟はすでに2012年に建設されており、大型ソレノイドマグネットといくつかの検出器もすでに設置されています。BL31LEPではもうひとつ、反応によって放出される γ 線を世界最高性能の分解能で測定できる大立体角電磁力カリメータBGOeggがあります。この検出器では複数の γ 線に崩壊する η' 中間子を捉えることができます。 η' 中間子が原子核に束縛されている状態を探索し、 η' 中間子と原子核との相互作用を調べることを主目的として、すでに実験が開始されています。また新しい試みとして高偏極させた標的を用いた実験もLEPS、LEPS2で計画されており、開発が進められています。偏極標的での実験が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ります。

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2013年8月に最初の5年目中間評価を受け、2018年までの継続利用を認められた。これまでに当初の目標であった高速X線吸収微細構造(XAFS)測定および3次元X線回折(3DXRD)顕微鏡技術の開発および実用化を行ってきた。現在、それらの測定手法に加えて、X線小角散乱(SAXS)、多軸ゴニオメータによるX線回折およびマイクロビームを用いた各種計測が可能となっている。現在のビームライン構成は、光学系として2つの分光器があり、光学ハッチに液体窒素冷却2結晶分光器(Si(111), Si(311))、実験ハッチ1に高速駆動可能なコンパクト分光器(Si(111), Si(220))が設置されている。前者は主にSAXS、XRD測定に、後者はXAFS測定に利用されている。実質的な実験ハッチは2つあり、実験ハッチ2ではXAFSとSAXS、実験ハッチ3ではXRDと3DXRDを行う(図)。実験ハッチ3はマイクロビームを用いた長時間測定を安定に行えるように、断熱仕様とした上で精密空調機により温度変動を抑えている。

2013年度の技術開発として、1) スパイラルスリットとPILATUSを用いた視野制限X線回折測定、2) K-Bミラーを用いた高エネルギーのX線マイクロビーム形成がある。

前者は、複合材料中の特定の部位だけのX線回折測定を高速に実施するため、2次元検出器と組み合わせて使用するスリット幅可変の回転型スパイラルスリットを開発した(図2)。これは、大小2枚の円盤に相似形のらせん状のスリットを空けたスリット板を同軸に設置したものである。各スリット板は2枚構成になっており、方位角方向にずらすことでスリット幅が可変になっており、100 μm 以下から 500 μm までのゲージ体積の測定が可能である。スリット幅が回折角によらず一定となるように、スリット形状関数を双曲線関数としている。また、スリットの焦点位置を中心として巡回移動できる機構により、高角のX線回折測定もできる。

後者は、操作型 3DXRD 顕微鏡の光源として高い透過力と強度が必要とされるため、50keV のマイクロビーム形成できるように、平均入射角 1.3/1.2 mrad (縦/横集光)で長さ400mmのK-Bミラーを導入した。50keVの入射X線で約2 μm 角のビームサイズと約 5×10^9 photons/sec の強度が得られている。50keVのX線を用いることで、約1mm厚の鉄鋼材料の3DXRD測定が可能となる。このマイクロビームを用いて、マイクロXAFS、蛍光およびXRD分析も実施できる構成となっている。

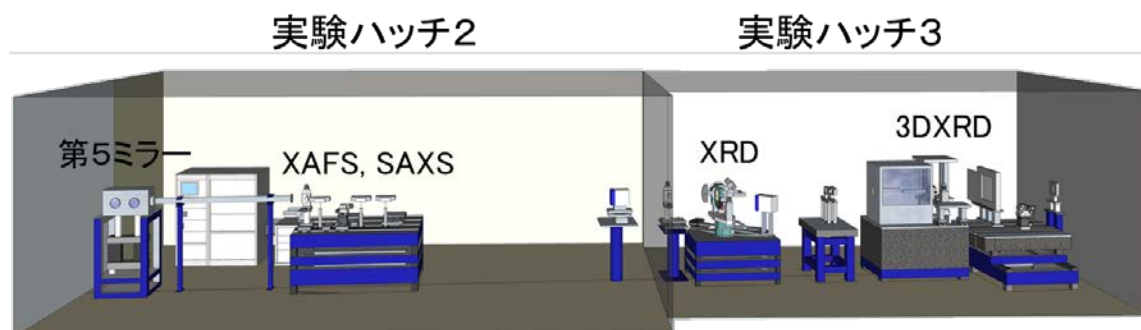


図. 実験ハッチ内の装置構成

SAXS 測定、第3ハッチ利用時は真空パスを設置する

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^A, JASRI^B, 分子研^C, 名古屋大物質科学国際研究センター^D

関澤央輝^A、宇留賀朋哉^{A,B}、高木康多^C、唯美津木^{C,D}、横山利彦^C、岩澤康裕^A

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。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¹⁻³⁾。BL36XU の装置類配置の概要を図 1 に示す。

BL36XU では、これまで主に、100 ms 時間分解クイック XAFS 計測により、電極触媒作用の反応素過程及び時定数の決定を行ってきた。今回、燃料電池セルの改良等により、高精度な in-situ 2 ms 時間分解クイック XAFS 計測を可能とするシステムを開発し、より高速な電気化学反応素過程を捉えることに成功した。BL36XU では、顕微 XAFS 計測として、KB ミラーによる 100 nm 空間分解 2 次元走査型 X 線顕微 XAFS 計測システム、in-situ 3 次元ラミノグラフィ XAFS 計測システム等が整備されているが、より高精度な 3 次元イメージング XAFS 計測を実現するため、in-situ CT-XAFS 計測システムを開発し、燃料電池作動条件下でのより高精度な 3 次元顕微イメージング XAFS 計測を可能とした。In-situ CT-XAFS 計測では、膨大な画像データの保存・高速解析が必要なため、大容量ストレージサーバー及びマルチ GPU 解析サーバーを整備した。また、XAFS と相補的な情報を得ることを目的として、XAFS/XRD 同時計測システムを開発し、QXAFS と XRD の同一観察領域・同時 in-situ 時間分解計測を実現した。また、雰囲気型 HAXPES 測定装置を整備し、立ち上げを完了した。現状、試料周囲のガス圧を 3 kPa に保持した状態で HAXPES 測定が可能であり、モデル燃料電池に対する in-situ 実験を進めている。

本発表では、BL36XU でこの 1 年に新たに開発・整備された計測システムおよび、この 1 年の主な研究成果⁴⁻⁷⁾ について報告する。

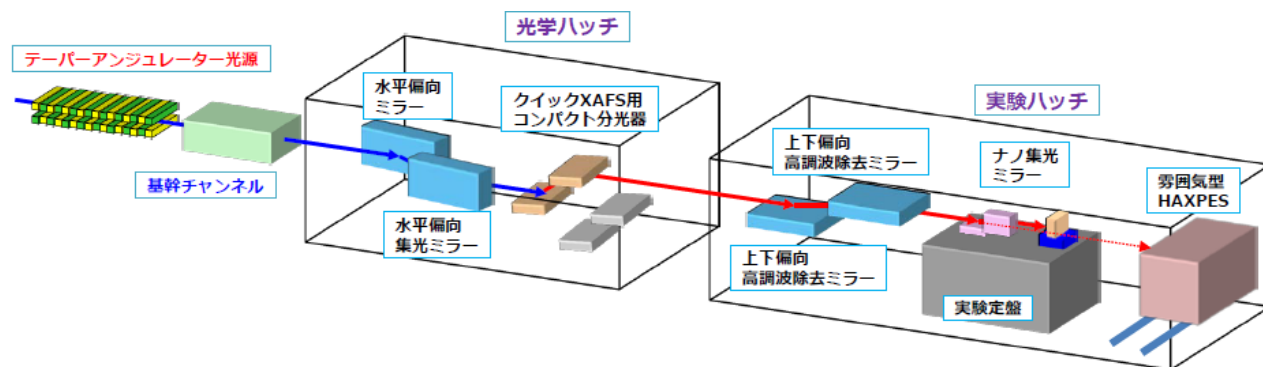


図 1. BL36XU ビームライン装置類配置の概要

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**, 81 (2011).
- 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**, 17 (2013).
- 3) O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, et al., *J. Phys. Conf. Ser.*, **430**, 012019 (2013).
- 4) S. Nagamatsu, T. Arai, M. Yamamoto, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13094 – 13107 (2013).
- 5) N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, T. Yokoyama, M. Tada, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18827 – 18834 (2013).
- 6) G. Sanjeske, S. Nagamatsu, S. Takao, T. Uruga, Y. Iwasawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17208 – 17218 (2013).
- 7) K. Nagasawa, S. Takao, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10075 – 10087 (2014).

生体超分子複合体構造解析ビームライン BL44XU の現状

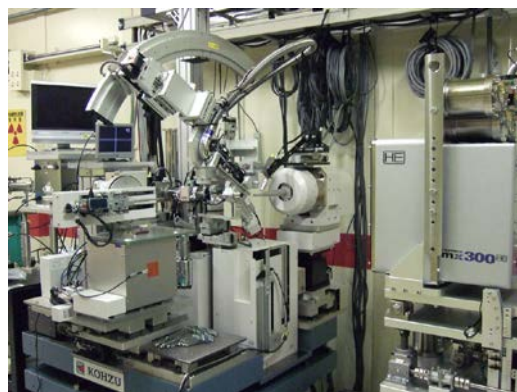
大阪大学蛋白質研究所

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。

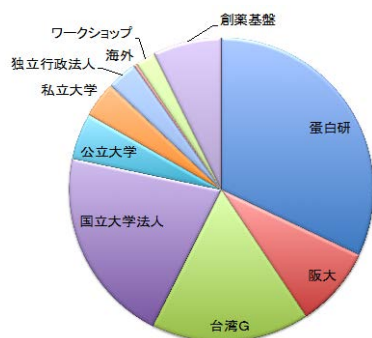
生体超分子複合体の結晶は、通常の蛋白質結晶に比べて結晶格子が大きく、回折強度が非常に弱い。本ビームラインは微弱な回折強度データを高精度に測定するために、高輝度・低発散角のアンジュレータ光を利用している。光学素子としては液体窒素で冷却された Si(111)結晶と水平集光型の Rh コートミラーを用い、波長 0.9 Å におけるビームサイズ (FWHM) 及び Photon Flux はそれぞれ 0.6mm(W) × 0.5mm(H), 1.0×10^{13} photons/sec である。また、ミラーにより水平方向のビームサイズを 0.05mm まで集光できる。この時、0.05mm(W) × 0.05mm(H) のスリット後の Photon Flux は 3.8×10^{11} photons/sec であり、H25 年度に行った分光器の振動対策により 18% の強度増となった。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自由度 (ω 軸) を持っている。検出器には 300 × 300mm² 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 60 件程度の課題が有効となっている。また、台湾国立放射光科学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。

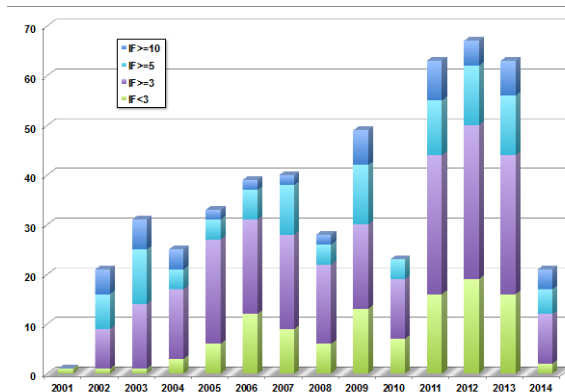
さらに、「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」の解析領域分担として参画し、同プロジェクトに貢献している。



生体超分子複合体構造解析ビームライン (BL44XU)



2013 年度ビームタイム配分実績



BL44XU を利用した論文数

兵庫県 BM ビームライン(BL08B2)の現状

兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター

李雷、漆原良昌、桑本滋生、野瀬惣一、竹田晋吾、横山和司、松井純爾、籠島靖

兵庫県 BM ビームライン BL08B2 は放射光の産業利用拡大を目的として、BL24XU に次いで兵庫県が建設した。2005 年 10 月の供用開始以来、XAFS、X線トポグラフィ、イメージング・CT、粉末X線回折、小角X線散乱(SAXS)を基本機能として利用提供し、さまざまな産業分野における活用がなされてきた。測定システムの高度化整備は絶えず取り組んでいる。ユーザーからの要望の多い測定機能、実験環境に対して開発、整備を行い、その性能検証を経て供用化を図るスタイルで進めている。反応性ガスを利用可能とする XAFS 測定機能は、電池・触媒材料分野において気相・固相反応下での動的観察を可能とした。高温加熱炉やレオメータセルによる XAFS や SAXS の動的観察機能も整えた。XAFS の高位置分解能化を目的として、二次元 X 線検出器を利用したイメージング XAFS 機能も整備した。さらに、原子レベルの局所構造、結晶構造と長周期の秩序構造を併せ持つ材料に対しては、同一試料あるいは試料上の同一領域において異なる分析法を適用可能とする複合的分析機能の開発を進めている。既に SAXS ステーション上で、粉末 X 線回折との同時測定機能、XAFS との同時測定機能、あるいは SAXS、XAFS、粉末 X 線回折の全てを同時測定可能とする機能も整備を行い、利用提供している。これに続き、新たな複合的分析機能の開発に取り組んでいる。

Quick-XAFS と 2D-XRD 同時測定

クリーンエネルギー分野、とりわけ蓄電池や触媒材料では、電池正極材のように結晶構造と同時に、ある特定元素の周りの局所構造や、両スケールでの構造変化を動的に把握したいとするニーズがある。これに対して、Quick-XAFS と粉末 X 線回折の同時測定機能を整備した。Quick-XAFS は透過法を基本とし、Lytle 検出器を利用する蛍光測定も可能である。XAFS 測定系に二次元半導体検出器 PILATUS 100K を導入した装置構成とした。PILATUS 検出器の感度およびデータ読み出しの速さを活かし、高い時間分解能を要する動的観察に対応可能である。性能検証では以下の実験を行った。金ナノ粒子ペーストを試料として、加熱炉により室温から 420℃までの昇温過程における構造変化を観察した。XAFS 測定は、11.64 keV から 12.93 keV の間の光子エネルギー走査による。粉末 X 線回折時の光子エネルギーは 11.64 keV である。Quick-XAFS 測定を 30 秒間の走査を単位とした 60 秒周期の時分割で実施し、各走査測定の最初に粉末 X 線回折測定を挿入的に行った。粉末 X 線回折は 1 回あたり 5 秒間の測定時間である。2 θ 角度として 26.5°を中心とした広角度範囲の回折信号を一度に検出するよう、PILATUS 検出器の設置位置を固定した。試料から検出面までのカメラ長は 471.1 mmとした。二次元回折データは測定と同時にその場で一次元回折チャートに変換処理される。図 1 は金の結晶構造が示す特定の回折ピークの時間変化の観察結果である。熱処理温度および時間経過とともに回折ピークの角度広がりは狭くなった。加熱処理において金ナノ粒子の周りの分散剤が分解され、結晶性の高い領域が成長したものと考えられる。Quick-XAFS 測定機能では連続的に XAFS データの時間変化を観察することができた。粉末 X 線回折に関しては、異常分散 X 線回折として、XAFS との同時測定化も試みる予定である。

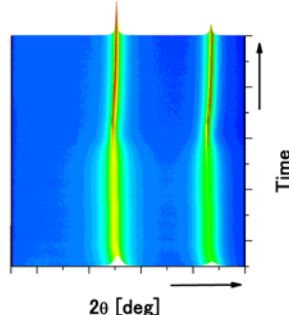


図1. 金ナノ粒子ペーストの加熱処理過程の粉末 X 線回折測定結果

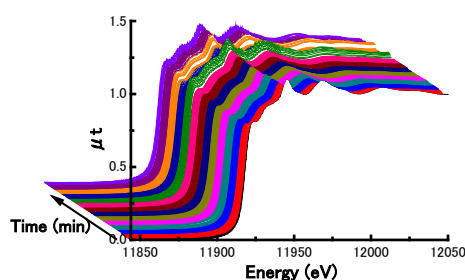


図 2. 金ナノ粒子ペーストの加熱処理過程の Quick-XAFS 測定結果

兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)の現状

兵庫県立大学 産学連携・研究推進機構

高野秀和、竹田晋吾、横山和司、津坂佳幸、籠島靖、松井純爾

兵庫県 ID ビームライン BL24XU は、硬 X 線アンジュレーター光源を有し、分岐分光器を利用した 2 本の A、B ブランチの同時利用が可能である。各ブランチはタンデムハッチ構成をしており、それぞれ上流側にハッチ A1、ハッチ B2、下流側にハッチ A2、ハッチ B1 を持つ。ハッチ A2 の取出しはハッチ A1 後端より 7m 離れ、大口径パイプで接続されている。ブランチ B 上流側のハッチ B2 は光学ハッチ仕様であり、アンジュレーター白色光の利用が可能である。ビームラインには大きく分けてブランチ A ステーション、XAFS ステーション、マイクロイメージングステーション、高平行度マイクロビームステーションを整備しており、高輝度光源を利用した高空間分解、高角度角度分解、高時間分解、高エネルギー分解に特化した特徴あるステーション群を配し、運用を行っている。以下に各ステーションにおける現状について報告する。

・ブランチ A ステーション

上流側に位置する実験ハッチ A1 では、Bonse-Hart 型光学系、下流側に位置する実験ハッチ A2 では、表面回折光学系を整備し、ユーザーへの供用を行っている。また、長い伝播長を利用したマイクロ小角散乱光学系の整備も進めている。Bonse-Hart 型光学系では、一次元方向のみの測定に限られるが、通常の小角散乱光学系では測定が困難な数ミクロンから数 100 ナノメートルの周期構造の観察が可能である。また、昨年度、測定の高速化を図り、試料の経時変化を追うことが可能になった。極小角領域に限定した測定においては、約 2 分の時間分解能を実現している。表面回折計は、斜入射条件での回折測定を行う光学系であり、試料の表面構造の観察を目的としている。さらに、本光学系では加熱炉が搭載可能であるため、半導体試料等の反応過程の観察も可能である。

・XAFS ステーション

XAFS ステーションでは、1~2 ミクロンサイズに整形した X 線ビームを利用し、微小領域の構造評価法を提供している。主には、第一遷移金属の化学状態を調べる目的である。応用分野はリチウムイオン二次電池、固体燃料電池、陶磁器釉薬の構造評価である。いずれも第一遷移金属を中心とした酸素の配位構造を探りたいとするニーズによる。さらに同一ステーション上で局所構造および結晶構造の両評価を実現する目的で、Pilatus 100K を利用した二次元粉末 X 線回折機能も追加搭載する予定である。今後、NewSUBARU における軟 X 線吸収分光法、スペクトルの理論計算法と併せて、統合構造評価ステーションのひとつとしての活用の可能性を探る。

・マイクロイメージングステーション

X 線集光ビーム、X 線顕微鏡を利用した、サブミクロン~ミクロンの空間分解能と高い時間分解能を有するイメージング装置を展開している。マイクロビーム利用では、従来の広角回折、蛍光 X 線分析に加え、小角散乱の測定も可能となっている。また、トモグラフィにおいては、さらに高度化した 4 次元 CT の他、ラミノグラフィ、大視野高空間分解結像 CT の利用を開始しており、伝搬ベース位相回復計算を利用した位相コントラスト CT の応用も行っている。また、本学物質理学研究科 X 線光学講座による学術研究も展開しており、新規 X 線光学素子の開発評価、X 線イメージング技術の高度化が進められている。

・高平行度マイクロビームステーション

主に半導体結晶の微小領域高感度歪み計測を目的に、微小領域回折実験を行っている。評価ビームは、(+、-、-、+) 配置の 2 つのチャンネルカット結晶とベントシリンドリカルミラーを組み合わせて形成している。ユーザーは、以下の 3 種のビームから選択して実験できる。光学系 1 はビームサイズ $0.8\ \mu\text{m} \times 1.7\ \mu\text{m}$ 、発散角 $25\ \mu\text{rad}$ 、光学系 2 は $0.4\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ 、発散角 $50\ \mu\text{rad}$ 、光学系 3 は $35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$ 、発散角 $3.5\ \mu\text{rad}$ である。焦点には 0~20 回折計が設置され、ロッキングカーブ測定や逆格子空間マッピングが可能である。

理研・物理科学ビームラインⅢ BL17SU の現状

理研・ビームライン基盤研究部

徳島 高、田中良和、Ashish Chainani、大浦正樹

理研ビームラインBL17SUは可変偏光型挿入光源を擁する軟X線ビームラインで、切替方式のブランチAとブランチBから構成される。ブランチAには in-situ レーザーMBE・光電子分光実験装置と高効率軟X線発光分光器がタンデムで配置され、高分解能光電子分光法による先端物質科学の研究や SACLA での時間分解光電子分光のための予備測定、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線回折実験装置が主要装置として常設され、長周期秩序物質の電子状態直接観察の研究等が行われている。また、ブランチBにはユーザー持ち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。以下、各ブランチでの代表的な研究例を一つずつ紹介する。

【軟X線発光分光】近年、実験技術の進歩によって、大気中では急速に減衰してしまう軟X線領域の光を用いた分光実験が液体を含む大気圧下の試料においても可能となった。実験上の制限からこれまでほとんど解明されていなかった液体中の分子の状態が次第に明らかになり、BL17SU における研究によって水の液体構造、水溶液中の溶質分子の状態、分子軌道の対称性に関する新しい知見が得られている^{1,2}。また、有機溶媒と水の2液混合系における最近の研究では、軟X線吸収の変化と水素結合状態の変化の関連も明らかになっている³。これらの液体における研究と平行して、我々は、固液界面でおきる不均一な現象を観察する軟X線顕微鏡の開発を進めている。固液界面における分子の状態とその空間的な分布は、盛んに研究されている固体清浄表面上の吸着分子とは異なり、ほとんど明らかになっていないが、実際の不均一触媒、光触媒表面や電気化学反応を研究するうえで重要な系である。現在、開発中の顕微鏡は、拡大率20倍のウォルターミラー、CCD素子を検出器に用い、分解能1 μm 程度を達成できる設計であり、本年度中の稼働を目指して立ち上げ作業を行っている。

【軟X線回折】放射光をつかった共鳴X線回折実験が最近盛んにおこなわれるようになってきた。特に、軟X線回折では物性を左右する重要な役割を果たしている3d、4f電子などの外殻電子の秩序を直接観測することができる。これらの電子軌道は硬X線の共鳴回折では直接見ることはできない。我々は、海外との研究競争に打ち勝つため、超伝導磁石、極低温冷凍機、極小集光技術を導入し、独自の軟X線回折装置を開発している。例えば、極低温冷凍機を用いて、通常のX線回折では見られないマルチフェロイックス CuFeO_2 3d 軌道秩序を観測し、この物質の自発分極の原因を解明することに成功した⁴。また、円偏光軟X線の集光ビームを利用してカイラルイメージの観測を行っている。空間分解能は約20ミクロンである。図1に $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の四極子カイラルドメインイメージの測定結果を示す⁵。このような高分解能軟X線回折による四極子カイラルイメージの測定は世界で初めてである。

発表では、ビームラインの特徴と上記の2例を含めた利用実験の現状について紹介する。

参考文献

- 1) T.Tokushima *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 192–205 (2010).
- 2) Y.Horikawa *et al.*, J. Mol. Liq. **189**, 9–12 (2014).
- 3) T.Tokushima *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10753–10761 (2014).
- 4) Y.Tanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 127205 (2012).
- 5) T.Usui *et al.*, Nat. Mater. **13**, 611–618 (2014).

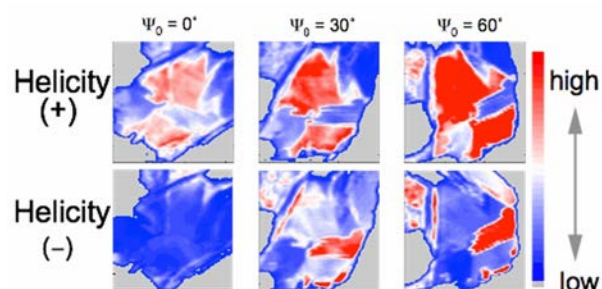


図2. $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の四極子カイラルドメインイメージ

理研物理科学ビームライン II BL19LXU の現状と将来計画

理研・ビームライン基盤研究部

玉作 賢治、大浦 正樹

BL19LXUは2000年に次世代放射光施設での強力なX線利用研究に向けたR&Dのために、理化学研究所の専用ビームラインとして建設された。このためにアンジュレータは27 mという異例の長さを持ち、試料位置で 10^{14} photons/secを超える強力な単色ビームが使える。また、様々なセットアップに対応できるように実験ハッチ1と3には常設の装置は置かず、代わりに汎用の定盤を用意してある。このような特徴を活かして、これまで、X線強度相関測定、フェムト秒の同期レーザーを用いたX線時分割測定、硬X線光電子分光、X線非線形光学実験、構造物性実験、素粒子実験、核共鳴実験など様々な研究が世界に先駆けて行われてきた。

これらの研究は、BL19LXUの強力なX線だけでなく、2000年代に飛躍的に発展したX線光学素子・技術にも支えられている。例えば、X線集光ミラー、同期レーザー、X線チョッパー、高分解能分光器、偏光素子などである。このような機器は、ビームライン建設当時には考慮されなかったもので、光学ハッチに収めることはできず、一部は実験ごとにハッチ内に搬入してその都度調整して利用している。この負担が、現在、BL19LXUでの実験遂行に悪影響を及ぼして来ている。

今後もBL19LXUにて最先端の研究を円滑に推進していくためには、より付加価値の高いX線をユーザーの負担なしに安定して供する必要がある。このために、今後2年程度かけてBL19LXUの整備を進めていく予定である。初年度である2014年度は以下の2点を進めている。

- ・実験ハッチ3にKBミラーシステムを常設する。
- ・実験ハッチ2から3に同期レーザー専用トランスポートを設置する。

これによって、実験ハッチ3で容易にミクロンサイズのX線と同期レーザーを利用できるようになる。また、KBミラーシステムはX線自由電子レーザーSACLAのものとコンパクトであり、SACLAでの利用実験のR&Dあるいは補助データの取得にも活用できる。

発表では、今後の整備計画とともに、BL19LXUで得られた最近の研究成果も紹介する。

理研構造ゲノムビームライン I&II

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

上野剛、村上博則、引間孝明、平田邦生、河野能顕、山下恵太郎、吾郷日出男、山本雅貴(UL)

理研構造ゲノムビームライン I & II (BL26B1 & BL26B2) では、タンパク質結晶試料の迅速な構造解析を目的として、効率的なスクリーニングおよび回折データ収集を行うために、結晶マウント毎の試料位置再現性を保証する専用ネジ式ピンを利用した自動サンプルチェンジャーSPACE や、ビームライン光学系および実験ステーションの装置を一括して制御するソフトウェア BSS を開発し、X 線の波長変更から検出器の設定、回折データ収集まで一貫した自動制御を実現している¹⁾。さらに、膨大な試料情報は専用トレイ毎に ID で管理し、Web インターフェースを備えたデータベース D-Cha により、遠隔地からのメールイン・データ収集が利用可能となっている²⁾。他の SPring-8 構造生物学ビームラインにおいても、これら BL26B1 & BL26B2 で開発した自動データ収集技術を応用することにより、全ビームラインのユーザインターフェースを統一してユーザの実験効率化を図っている。

また遠隔地ユーザの新たな利用形態として、インターネットを介したビームライン機器の直接操作を実現する、遠隔実験システムを開発し、BL26B1、BL26B2、つづいて共用ビームライン BL38B1、台湾ビームライン BL12B2 において運用を開始した(図1)。従来のメールイン・データ収集では不可能であった、ユーザ自身による結晶センタリングや結晶交換等が適宜行えるため、より柔軟な照射条件の検討と測定が可能となった。さらに、微小結晶試料からの高精度データ収集を目指し、挿入光源ビームライン (BL41XU、BL32XU) への導入を視野に入れたグラフィカル・ユーザ・インターフェースの高度化を進めている。

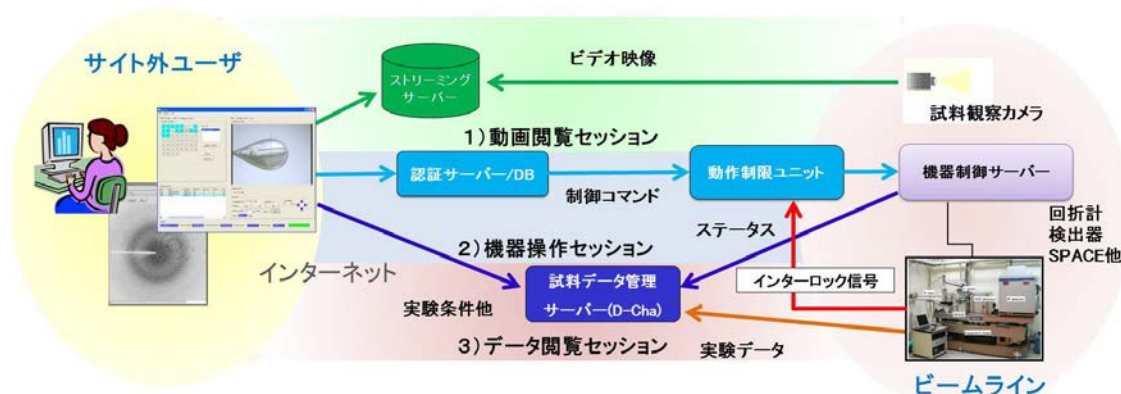


図1 SPring-8 構造生物学ビームライン遠隔実験システム

遠隔実験において必須となるサンプルチェンジャーSPACE は、SPACE 専用ネジ式ピンの他、汎用的な Hampton 型ピン利用のためのアタッチメント開発など、継続的に高度化を行ってきた³⁾。現在、BL26B1 においてSPACEストレージの大容量化の改造および試験運用を行っており、サンプル容器の交換に伴う実験の中断や人的作業の削減を図っている(図2)。また文部科学省・創薬等支援技術基盤プラットフォームの支援・高度化ビームラインとして、利用支援のさらなる効率化を目指し、ゴニオメータの更新等ビームラインの高度化を推進している。

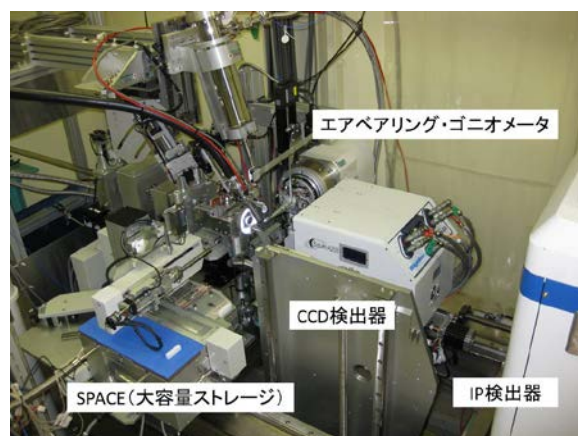


図2 BL26B1 実験ステーション

参考文献

- 1) Ueno, G., *et al.*, (2006). *J. Struct. Funct. Genomics*. **7**, 15–22.
- 2) Okazaki, N., *et al.*, (2008). *J. Synchrotron Rad.* **15**, 288–291.
- 3) Murakami, H., *et al.*, (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 234–238.

理研物理科学ビームライン BL29XUL の現状

理研・基盤研究部・放射光イメージング利用システム開発ユニット

香村芳樹

理研物理科学ビームライン BL29XUL は、4.5m 長のアンジュレーターを光源とし、長さ 1 km のビームラインを持ちます。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 6×10^{13} photons/s 程度です。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ます。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ます。

近年、最先端コヒーレント X 線イメージング実験で多くの成果が出ています。ウェットで染色されていない生体試料の回折顕微鏡実験で、25nm 以下の解像度で細胞全体の形状や内部構造の観察に成功しました[1]。また、ptychography 法と呼ばれる複数の回折像から広い視野で物体を観察する手法では、multi-slice 法を導入する事で、奥行き方向の情報が取得できるようになりました。奥行き方向の伝播を考慮し解析を行います、従来の投影法よりも面内の解像度を上げ、50nm 程度の解像度を達成する事に成功しました[2]。大阪大学山内研究室のグループは、近年、放物面鏡と双曲面鏡の対を、水平方向と、垂直方向の二方向に用い、結像系のレンズにあたる物を実現しました。このレンズによって 50nm 程度の解像度の二次元縮小像生成に成功しました[3]。フレネルゾーンプレートや、X 線屈折レンズも、X 線レンズとして働きますが、全反射鏡を使った今回のレンズは、色収差がないという優れた特徴を持ち、画期的です。

より先端的な研究を可能にすべく、BL29XUL の高度化が着実に進められています。2013 年度末には、光学ハッチ、輸送チャンネルセクションの分光器、高調波除去ミラーの大幅な刷新を行いました。まず、分光器に関しては、冷却に利用している液体窒素の配管の構造を見直し低振動型に改め、高性能を確認しました(図 1)。一方、従来の高調波除去ミラーでは、表面粗さにより、コヒーレンスが乱れ、下流でスペックルが見られる状況でした。これを改善するため、原子レベルで平滑なミラーを導入しました。垂直跳ね二枚組のミラーの内、下流のミラーに、形状の異なる三領域に白金コートし、用途に応じ切り替えて利用できるようにしました。一領域は平面、他の二領域は放物面形状をしています(図 2)。放物面として、ミラーと光源の距離 48m を焦点距離とし、ビーム平行化を達成する形状を選んでいきます。このミラー下流では、光源からの距離が約 1000m、約 50m の二つの実験ハッチで大差ない、垂直ビームサイズ 0.7mm (FWHM) が実現されました。ビームの角度発散、0.4 マイクロラジアン(0.08 秒角、FWHM)が得られています。広いエネルギー範囲をカバーするため、入射角 5、3 ミリラジアン用の二通りの放物面形状を選択できます。シンポジウムでは、BL29XUL の現状についてご報告します。

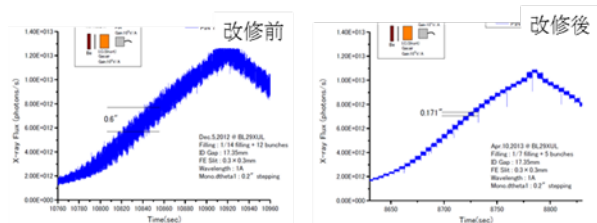


図 1. 5 秒毎に $\Delta \theta 1$ を $0.2''$ 変えた際の検出された強度変化。線幅が安定性を表し、改修後は、階段状の時間変化が観察できている。

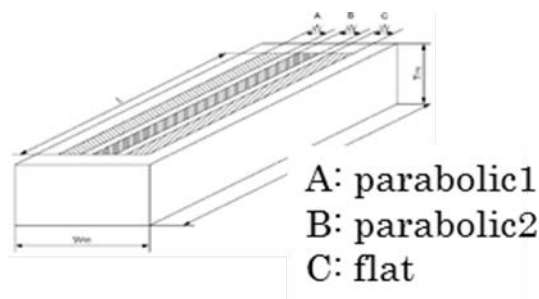


図 2. 下流ミラーの構成

参考文献

- 1) Nam D., et al.: Physical Review Letters, **110**, 098103 (2013).
- 2) Suzuki A., et al.: Physical Review Letters, **112**, 053903 (2014).
- 3) Matsuyama S., et al.: Journal of Physics: Conference Series, **463**, 012017 (2013).

理研ターゲットタンパクビームライン BL32XU

¹理研/SPring-8 センター、²JASRI/SPring-8平田邦生¹、河野頼顕¹、山下恵太郎¹、上野剛¹、引間孝明¹、村上博則¹、熊坂崇¹²、山本雅貴¹

高フラックス微小ビームが利用可能な SPring-8 ビームライン BL32XU は文科省・ターゲットタンパク研究プログラムで建設・開発を行った理研ビームラインである。BL32XU では2009年のファーストビーム以降、「微小結晶を用いた迅速で高精度な回折データ収集」を目指し技術開発を継続して行なっている。

高フラックス微小ビーム (1-10 μm 角) を用いたタンパク質結晶構造解析においては、結晶の重篤な放射線損傷による測定中の回折強度低下が問題となる。我々は実験時に利用するビームサイズ、強度、エネルギー、結晶のサイズにより放射線損傷が結晶上にどのように伝播するかを実験的に決定し、最適露光条件を提案するシステム (KUMA システム) を開発し、結晶からより多くの構造情報を取り出す測定技術確立した。

しかしながら、さらに大きな問題は測定の効率にあった。微小結晶の多くは光学顕微鏡で視認が困難であるために微小集光 X 線による走査を行って結晶を探索し、回折が得られた位置に結晶が存在するものとして試料と X 線の位置を調整 (センタリング) する必要がある (ラスタースキャン)。この方法をイメージ読み出し2~3秒の X 線 CCD 検出器で行った場合、例えば 100 μm 角の領域を 10 μm ステップで 10×10 点走査するために 300 秒以上かかっていた。とりわけ LCP (脂質メソフェーズ) 法で結晶化された膜タンパク質など BL32XU に持ち込まれる結晶はクライオロープ全面を走査することもしばしばあるため、結晶探索が測定時間の律速となっていた。そこで我々は読み出し速度最大 100 Hz (8×8 ビニング: ピクセルサイズ約 300 μm 利用時) の高速 X 線 CCD 検出器 (Rayonix 社 MX225HS) を導入した。さらにシャッターレス連続スキャンシステムも構築し、現状最速 60 Hz までのラスタースキャンを行うことを実現している。またラスタースキャンで得られた数百~数千枚のイメージ上に回折点が見られるかどうかを自動判定するソフトウェア SHIKA システムの開発を行い、ラスタースキャン終了時には結晶の位置をゴニオメータ座標として即座に取得することができるようになった。これらの測定技術の開発により、従来と比してタンパク質微小結晶構造解析を高精度、かつ、迅速に行うことができるようになっている。

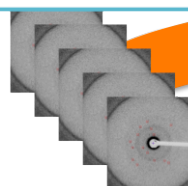
また特に微小結晶構造解析を効率化するための周辺技術の開発も継続して行っている。例えば、データ収集の高速化に伴い試料交換ロボット (SPACE) に搭載できる試料の数を 64 ピンから 128 ピンへ大容量化を行い測定効率を高めることに成功した。また、赤外線レーザーで微小結晶を操作しサンプルピン (クライオロープ) 上にピックアップした後、凍結サンプルを自動的に保存していく自動結晶ピックアップ装置の開発も行っている。既にユーザ利用を開始した深紫外レーザーを用いた結晶加工装置では、タンパク質結晶周辺の溶媒領域や不要な結晶部分を削除・整形することで、主に回折データ精度の向上が実現できている。

視認が困難な微小結晶



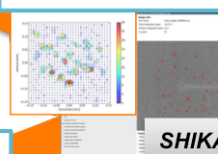
高速検出器と微小ビームで高速走査

最大100 Hzの測定



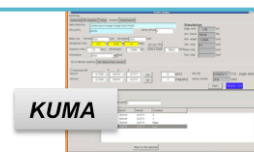
MX225HS

回折自動認識



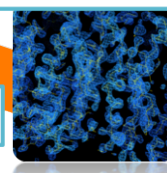
SHIKA

損傷回避条件提案



KUMA

高難度構造解析



低バックグラウンド測定

Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering

Commissioning & Beginning Experiments

SPring-8: RIKEN & JASRI

Beamline 43LXU, the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline, is commissioning and beginning to do first test experiments. 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 there-of on over atomic length scales. It has two spectrometers, one high-resolution spectrometer with resolution between 0.75 meV and 8 meV and a medium resolution spectrometer for resolution between 10 and 50 meV with large-solid-angle analyzers. See the figure below, and [1]. The high resolution spectrometer is now largely in operation while the analyzers for the medium resolution spectrometer are being developed. At 22 keV, the flux on the same is ~ 5 times that of a standard ID, and work is continuing to improve it to the full x10. 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>

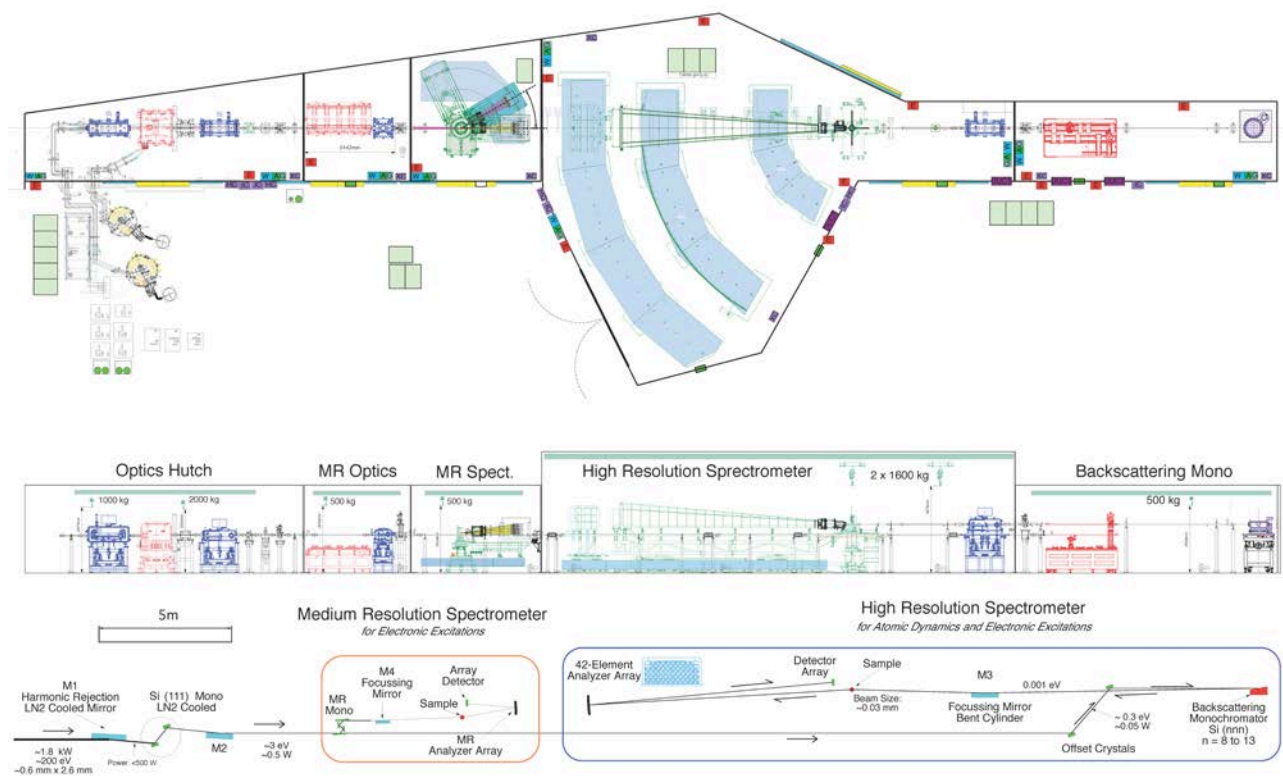


Figure: Layout of the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline, BL43LXU

理研・物質科学ビームライン BL44B2 の現状と今後

理研・ビームライン基盤研究部

加藤健一

BL44B2 は、2009 年度から新たに物質科学ビームラインとして理研ユーザーの利用を開始した。2014 年度からは、最大 10 %のビームタイムを共用に開放している。利用可能な装置はデバイシェラカメラのみだが、回折・散乱データから得られる結晶構造情報をもとに物性・機能を理解することを目的としていることから、物質科学というビームライン名称となっている。そのための最も重要な計測基盤である X 線検出器として、DECTRIS 製の一次元フォトンカウンティング型検出器 MYTHEN に 1 mm 厚のシリコンセンサーを採用し、独自のシステムとして発展させてきた。具体的には、8 個のモジュールをジグザグに配置することで、 2θ 方向に 0° から 80° まで完全にギャップのない状態を実現している。このギャップレス配置、広いダイナミックレンジ(24 ビット)とオンライン高速読み出し機能(サブ秒)などの特長と SPring-8 の高エネルギー X 線を組み合わせて、現在、*In Situ* 全散乱実験に取り組んでいる。この検出器を活用すれば、全散乱による PDF 解析とブラッグ回折による Rietveld 解析から、それぞれナノスケールの短距離秩序構造とミクロンスケールの長距離秩序構造を同一データから得ることができる。当日のポスター発表では、最近の研究成果とともに今後の方向性を展望する。

理研構造生物学ビームライン I (BL45XU)

独立行政法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター 利用システム開発研究部門

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

引間孝明、村上博則、河野能顕、上野剛、平田邦生、山下恵太郎、山本雅貴

理研構造生物学ビームライン I (BL45XU) はタンデム垂直アンジュレーターを光源とし、小角散乱測定 (SAXS) 用と中広角散乱測定 (SWAXS) 用の 2 つの実験ステーションをもつブランチビームラインです。2 つの実験ステーションはそれぞれ独立に同時利用することができます。SAXS では 1 から数 100 nm の粒子または電子密度の不均一領域によって生ずる散漫な X 線散乱から、粒子サイズや形状、集合状態に関する構造情報を得ることができる手法です。BL45XU では、溶液中のタンパク質複合体の低分解能構造解析や生物から材料までの幅広いナノスケールの構造・機能相関解析などを行っています。SAXS ステーションは、理研プロジェクト研究の他、SPring-8 共用ビームラインと同様に共同利用での利用が可能です。また、今年度より創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業にてタンパク質の溶液散乱測定 of 解析を含む利用支援を開始しました。

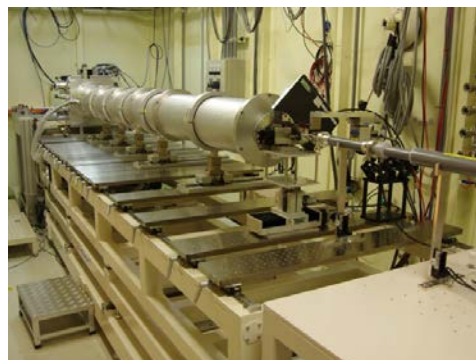


図 1. SAXS ステーション

SAXS ステーションでは、溶液散乱測定によるタンパク質複合体の低分解能構造解析、 2×10^{12} photons/sec の高フラックスビームを用いたストップフロー装置等での時分割構造解析や、X 線繊維回折測定など構造生物学研究のほか、X 線小角・広角散乱回折同時測定による GISAXS での表面構造解析や FZP を用いたマイクロビーム測定による局所構造解析といった構造と機能・物性などナノスケールの材料科学研究を行っています。これらの多種多様な実験に対応するため、実験架台にはユーザー持ち込み装置も含めた測定試料装置の設置に高い自由度を持たせています。合わせて、制御ソフトウェアを更新して GUI を統一し、ユーザーの操作性を向上させました。幅広い q レンジでの S/N の高い散乱測定も目指して、光学コンポーネントも真空配置化を進め、真空窓材の改善により小角域でのノイズを 1/20 まで低減させました。今年度内の大型二次元光子計測型検出器の導入も予定しています。

本ポスターでは、BL45XU での研究成果と、利用測定装置や今後の高度化についても紹介します。

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

SPring-8 の現状

SPring-8 は 1997 年の供用開始から 17 年目を迎え、SACLA は供用開始から 3 年目に入った。両者とも非常に順調な運用が続いており、多数の利用者によって利用されている。しかしながら、整備以来 20 年を超える設備では、そろそろ保守部品の継続期限が切れるものも現れはじめており、計画的な老朽化対策の重要性は今後ますます高まっていく。この、老朽化対策と同時に、省エネルギー対策を進めていくことが、増え続けるエネルギーコストに対応するために必須であり、このことにより年間運転時間を確保していくことが求められる。SPring-8 のアップグレードに関しては、世界の新しいトレンドを作る形でその概念設計作業が進められている。近日中に、概念設計案が公開される予定である。



キャンパス全景 (SPring-8/SACLA)

SPring-8 と SACLA

SACLA の完成により、播磨は異なる性格を持つ二つの最先端 X 線光源を併せ持つ世界でも稀有な施設となった。この二つの相補性を十分考慮し、これらの協奏性を高めていくことが、ユニークな研究を進める上での一つのヒントとなろうが、少なくとも SPring-8 と SACLA を別々に考えるのではなく、両者を睨みながら次の研究展開を考えてみられることをお勧めしたい。放射光実験は、とすれば放射光で出来ることを行うということになりがちだが、本当に知りたい情報が何で、それが SPring-8 や SACLA で得られる可能性があるかという方向から考えると、全く新しい展開が生まれる可能性もあろう。

放射光科学は、常時未完成の学問であり、いつも新しい対象が入ってきて新しいアプリケーションを広げていく。残念ながら、わが国の放射光科学推進体制の根底には、この点に対する大きな誤解があったと思えるし、関連学会等においても、放射光科学のあり方が十分に議論されているわけではない。この中で SPRUC が正しく放射光科学のあり方を認識していることは、施設者として非常に心強いものであり、登録機関とともに SPRUC の活動を支援していきたい。これに対応する体制整備は播磨のみならず、日本全体としてコヒーレントに進める必要のあることは、SPRUC でまとめて頂いた将来計画白書に記載されたとおりであり、施設者として最大の敬意を表すものであるが、もし理化学研究所放射光科学総合研究センターが、その中でなんらかの寄与が出来るものであれば、喜んで協力したい。

更なる成果創出をめざして

2013年に実施された国の SPring-8 中間評価では、施設者と登録機関が一体的に国際評価を実施し、今後の SPring-8 の改善に繋げることが提言されている。また2014年に実施された理研放射光センターの国際評価では、「Outputの質は非常に高いが、量はESRF,APSと比べてすくない。質を落とさず、量を増やすことを考えるべし」という提言がなされている。これは一義的には理研ビームラインに向けられたものであるが、共用ビームライン、専用ビームラインを含めた SPring-8 全体の傾向と捉えられる。この点に関しては、今後施設者と登録機関が一体となって改善していかなければならないが、その過程で SPRUC の皆様のご意見を十分に反映させていくことが重要だと認識している。成果増大に向けての極めて表面的な対応として、理研ビームラインの一部で、共用ビームタイムへの供出分を増加させる措置を取ったが、今後 SPring-8 全体として質を保ったまま成果の量を増やしていく取り組みを進める必要がある。

大気圧下試料環境に対応する軟 X 線分光実験技術の開発

為則 雄祐 (JASRI/SPRing-8)

軽元素の K-殻領域に対応する軟 X 線は物質に対する透過力が弱く、大気中をもほとんど透過できないことから、その利用は高真空中に制限されてきた。その結果、測定対象は大幅に制限され、軟 X 線の利用は一部の基礎科学的な研究に留まっている。しかしながら、透過率の低さは物質との強い相互作用の裏返しでもある。軟 X 線領域には軽元素の K-殻や、金属元素の L・M-殻吸収端が密集して存在することから、これらの元素を共鳴励起できる軟 X 線は、軽元素を中心とした物質の化学状態・電子状態の分析手段として大きな可能性を秘めている。本開発課題では、大気圧環境下での軟 X 線利用を実現することで分析試料環境を多様化し、低真空・大気圧環境下での軟 X 線分析法の開発を実施した。

[1]低真空から大気圧条件下で、「窓なし」で軟 X 線を利用するための技術開発 [2008A2061, 2009A2013、文献(1)]

一般に、低真空～大気圧条件にある装置を使用する場合、ビームライン上流部の真空を保護するためにベリリウム窓などの真空窓が必要となる。しかしながら、軟 X 線領域では窓材による吸収が大きいことから窓の使用には制限がある。結果として、常に高真空～超高真空条件に装置を維持することが必要となり、試料や実験環境などの測定条件が、「真空」により制限されることになる。そこで、低真空～大気圧条件にある装置を「窓なし」でビームラインに接続することを目指して、微小アパーチャを利用した差動排気装置の開発を実施した。φ0.5～2mm のアパーチャを 4 枚配した全長約 500mm の 4 段差動排気を構築し、大気に対して約 10 桁(～ 10^{-5} Pa)、大気圧のヘリウムに対しても約 9 桁(～ 10^{-4} Pa)の差圧を達成し、0.3 keV までの軟 X 線を大気圧環境下で利用することを可能とした。

[2]部分蛍光収量法による高感度軟 X 線蛍光 XAFS 測定法の開発 [2009A2014, 2009B1999, 2010A1953、文献(2)]

軟 X 線領域で一般的な、MCP や PIN フォトダイオードを利用した蛍光収量法による XAFS 測定では、得られる情報は全蛍光収量であるために S/B 比が悪く、検出感度は 1%程度が限界である。そこで、薄い窒化ケイ素などを窓材として用いることで、軟 X 線に対しても高い透過率が得られるシリコンドリフト検出器(SDD)を導入した。SDD 検出器を用いて特定の元素からの蛍光 X 線収量を選択的に検出することによって、軽元素を対象とした XAFS 測定においても検出感度を大幅に向上させることを可能とした。SDD は、大気圧環境下でも利用可能である。現在では、数十 ppm 程度の希薄元素の XAFS スペクトルは、比較的容易に得られるようになってきている。

[3]大気圧環境下軟 X 線吸収分光法の開発 [2010B2057, 2011B1993, 2012A1847、文献(3)]

転換電子収量法に代表される様に、大気圧環境下では導電性試料のみならず、絶縁性試料に対しても電子収量測定が可能となることが知られている。本装置では試料環境がヘリウム置換されているため、試料ホルダに数十ボルト程度のバイアスを印加するだけで、絶縁物試料に対しても簡便に試料電流法を用いた電子収量測定が可能になっている。上述の蛍光収量法と組み合わせることにより、*in-situ* 条件下で表面とバルクの電子状態・化学状態を同時に比較分析することが可能である。

発表では、これらの分析技術、ならびに、BL27SU におけるこれら分析手法の利活用状況について報告する。

[参考文献]

- (1) Y. Tamenori, "Development of a differential pumping system of soft X-ray beamline for the windowless experiments under the normal atmospheric pressure condition" *J. Synchrotron Rad.* 17, 243–249 (7-pages) (2010)
- (2) Y. Tamenori, M. Morita, and T. Nakamura, "Two dimensional approach to fluorescence yield XANES measurement using silicon-drift detector" *J. Synchrotron Rad.* 18, 747–752 (6-pages) (2011)
- (3) Y. Tamenori, "Electron yield soft X-ray photoabsorption spectroscopy under normal ambient pressure condition" *J. Synchrotron Rad.* 20, 419–425 (7-pages) (2013)

40T パルスマグネットによる 世界最強磁場下の軟 X 線 MCD 測定技術の開発

JASRI・利用研究促進部門 中村哲也

物質の表面や界面では、しばしばバルク内部とは異なる磁性が発現することが知られている。その多彩な磁性は基礎物性研究として興味深いだけでなく、スピントロニクス材料を中心に広くデバイスにも応用され、産業上の重要性を増している。一方、磁気特性の改良や新材料開発を継続的に発展させるためには、より一層高いレベルで表面・界面の磁性を理解することが不可欠である。したがって、磁気評価技術についても、より高感度で、かつ、ナノスケールの分解能を有する高度な技術が求められている。このような磁気評価技術に対する要求を背景に、表面・界面の磁気解析に大変強力な手法として、放射光による X 線磁気円二色性 (XMCD: X-ray Magnetic Circular Dichroism) 実験が活用されている。

近年は、軟 X 線 MCD の特徴が磁性材料研究分野で広く認知され、多様な磁性体について軟 X 線 MCD が測定されるようになった。一方、軟 X 線 MCD 実験が普及するにつれ、ネオジム永久磁石や機能性メタ磁性材料、さらに、量子磁性体など、高磁場印加を必要とする物質での測定ニーズが増加している。世界の放射光施設を概観すると、8 T クラスの超伝導磁石の利用が一般的であるが、最近、英国の放射光施設 Diamond で 14 T 超伝導マグネットの XMCD 実験装置が整備された [1]。このような超伝導マグネット (定常磁場) を用いた測定システムは高精度の XMCD 信号を得るために優れているが、20 T を超える磁場領域に踏み込むためにはパルス磁場を利用した軟 X 線 MCD 測定技術の開発が必要である。そこで、我々は共用軟 X 線ビームライン (BL25SU) において、パルスマグネットを用いた強磁場軟 X 線 MCD 測定技術の開発を世界に先駆けて行い、現在までに最大 40 T (40 万ガウス) のパルス磁場を用いた軟 X 線 MCD 測定技術の開発に成功し、その応用研究を先駆的に展開している [2-5]。本ポスター発表では、パルス強磁場軟 X 線 MCD 測定技術と、磁性材料研究への応用を紹介する。

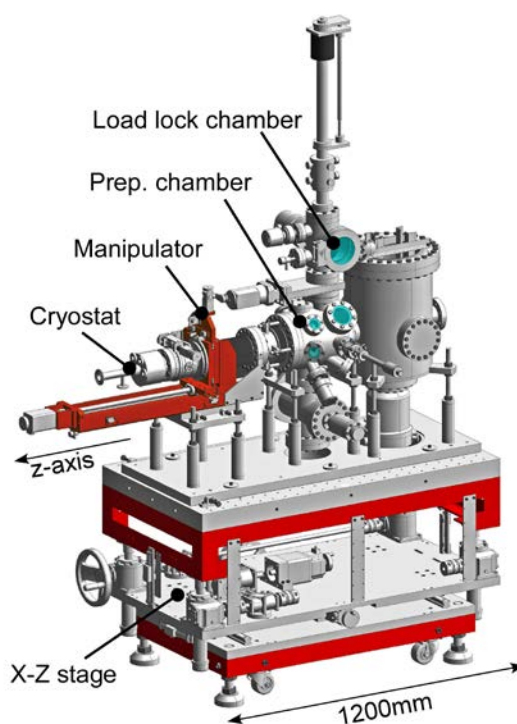


図1 BL25SU に設置した 40 T パルス強磁場軟 X 線 MCD 装置の概観図。

【謝辞】本研究開発は、2008 年度 GIGNO プロジェクト他、科研費 (基盤研究 B: 21340107, 23340094, 基盤研究 S :23224009) の支援を受け、東北大学金属材料研究所・野尻浩之教授、鳴海康雄准教授、東京大学物性研究所・金道浩一教授はじめ、JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しました。

【参考文献】

- [1] G.B.G. Stenning *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 174420 (2012).
- [2] T. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Express **4**, 066602 (2011).
- [3] T. Nakamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 103705 (2012).
- [4] Y. Narumi *et al.*, Synchrotron Radiation News **25**, No.6, 12 (2012).
- [5] Y. Shiratsuchi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 262413 (2012).

非晶質物質構造解析のための 高精度・ハイスループット X 線異常散乱システムの開発

JASRI・利用研究促進部門 小原真司

SPRing-8 のような第三世代放射光施設の高輝度・高エネルギー X 線の利用により、回折プロファイルが微弱なガラス・液体・アモルファス物質といった非晶質物質の構造解析は大きな進歩を成し遂げた [1,2]。近年、SPRing-8 においても放射光 X 線を用いた二体分布関数による解析法「XPDF」はブラッグピークの存在の有無に依存しない解析を行えることから、非晶質物質ならず、クラスター、ゲル、多孔質材料、ナノ結晶等様々な材料に適用されつつある [3,4]。

このように、XPDF は様々な材料の構造解析技術として定着しつつあるが、実材料には多くの元素が含まれているため、ある元素に注目した解析を行えないのが欠点である。元素選択性のある放射光計測技術としては短距離構造情報を提供する XAFS が広く普及し、XPDF と XAFS の相補的な利用も進んでいる [5]。しかし、機能性非周期系材料の構造と機能の発現の関係を原子レベルおよびナノスケールで理解するためには元素選択性のある構造情報が長距離まで必要となる。

長距離まで元素選択性のある実空間構造情報を得るための計測技術としては、注目する原子の吸収端近傍での 2 つのエネルギーの散乱データの差分を解析する X 線異常散乱法が知られているが、その実験および解析の困難さから広く普及されているとはいいがたい。とくに、吸収端近傍での実験は、構造に寄与しない蛍光成分の除去が困難であり、構造に寄与する弾性散乱成分のみをハイスループットで直接計測する技術を確立する必要がある。

そこで、挿入光源ビームラインである BL13XU において、図 1 に示す LiF アナライザ結晶を用いた「弾性散乱直接計測システム」[6]の開発・整備を行った。現在までに、DVD 材料などの構造モデル構築に成功している。発表では、装置の概略および得られた成果について紹介する。

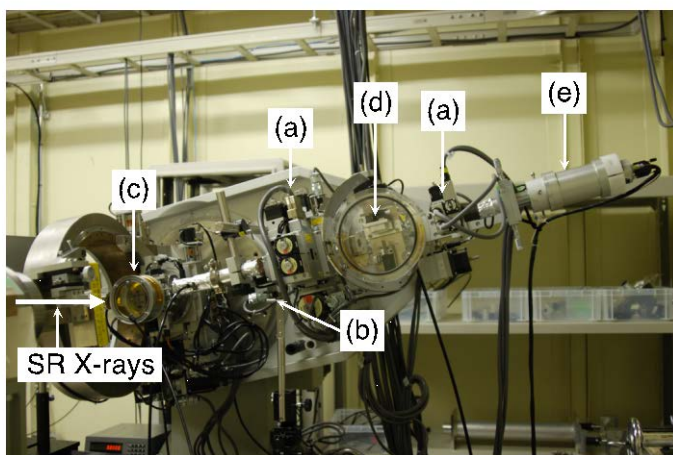


図 1 BL13XU に設置されたハイスループット X 線異常散乱実験装置
(a): スリット、(b): ビームストップ、(c): サンプル用真空チャンバー、
(d): アナライザ結晶用真空チャンバー、(e): NaI 検出器

【謝辞】本研究開発は、2011 年度 GIGNO プロジェクト他、科研費(基盤研究 B:24350111)の支援を受け、山形大学理学部 臼杵 毅教授、熊本大学理学部 細川伸也教授をはじめ、JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しました。

【参考文献】

- [1] S. Kohara *et al.*, Science **303**, 1649 (2004).
- [2] T. Matsunaga *et al.*, Nature Mater. **10**, 129 (2011).
- [3] J. Nishigaki *et al.*, Chem. Commun. **50**, 839 (2014).
- [4] T. Kaneda *et al.*, J. Mater. Chem. C **2**, 40 (2014).
- [5] J. Akola *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **110**, 10129 (2013).
- [6] S. Kohara *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012014 (2014).

微小試料の角度分解光電子分光測定のための要素技術開発

JASRI・利用研究促進部門 室 隆桂之

角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体の価電子帯バンド分散を観測する手法である。ARPES の測定には、通常、数 mm 以上の比較的大きな単結晶が求められる。この試料サイズの制約は、特に新物質の測定を遅らせる要因となっている。発見後間もない物質の場合、大きな単結晶の成長は難しいことが多い。特異な物性を示す新物質が発見された際に、その電子状態を即座に観測することができれば、物性の発現機構の早期解明につながる。ARPES に大きな単結晶が必要な理由として、測定前の試料準備の問題がある。ARPES 測定では、清浄表面を得るための劈開や、光電子分析器に対する試料の方位出しといった前準備を行う必要があるが、これらを 1mm を下回るサイズの試料に対して行うことは従来の技術では難しかった。また、特に実験室光源の場合には、1mm 以下の光スポットを、測定に十分なフラックスで得ることが難しいという理由もある。しかし、近年の放射光施設では 100 μm 程度の光スポットを得ることは容易であり、10 μm あるいは数 μm 程度の光スポットであっても、極端なフラックスの減少を伴うことなく得られる可能性がある。このようなマイクロビームを用いれば、100 μm 以下の試料の測定が可能になると期待されるが、それを実現するためには、上述の前準備を小さな試料に対して行う技術確立する必要がある。本発表では、100 μm の大きさの試料に対して ARPES 測定を行うために、我々が BL25SU で開発した技術を報告する。また、将来的に 10 μm の試料の測定を実現するための技術開発と計画を述べる。

我々はまず、真空中で微小な単結晶の清浄表面を得るために、精密劈開器を開発した[1]。従来の劈開器は 1mm 以上の試料を想定したものであったが、我々の劈開器の場合、光学顕微鏡を用いた操作を行うことによって 100 μm 以下の試料の劈開が可能である。また、劈開した試料面を集光ビームスポットに位置合わせするため、同じく光学顕微鏡を用いた試料位置決めシステムも開発した[2]。これらの方法を用い、実際に、120 μm $\times$ 100 μm $\times$ 80 μm の大きさの Si 単結晶の ARPES 測定に成功した[3]。ここで測定に用いた軟 X 線 ($\sim 880\text{eV}$) の集光ビーム径は縦 40 μm $\times$ 横 65 μm であった。我々は、さらに 10 μm 程度の試料まで測定可能なシステムの構築を目標に、高縮小率の集光鏡の導入を伴う装置開発を計画している。前述の 100 μm の Si 結晶の場合、実験室光源による X 線ラウエによって結晶方位をкаらうじて確認することができたが、10 μm の試料では方位確認が難しくなると予想される。そこで、光電子回折によって結晶方位をその場で確認することを目的に、ARPES 装置に組み込むことができる二次元表示型の阻止電位分析器 (RFA) を開発した。RFA の概要と、光電子回折像の測定例を報告する。

【謝辞】本研究開発は、2010 年度 GIGNO プロジェクト他、科研費(基盤研究 C: 23600017)の支援を受けて実施しました。

【参考文献】

- [1] T. Muro *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **81**, 043901 (2010).
- [2] T. Muro *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 053901 (2009).
- [3] T. Muro *et al.*, J. Synchrotron Rad. **18**, 879 (2011).

赤外放射光を光源とした波長分解能を超える

赤外近接場分光顕微鏡の開発

高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 池本夕佳

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、様々な分野の研究に利用されている。我々は、ナノメートルオーダーの空間分解能で広帯域の赤外スペクトル測定を行うことができるよう、赤外近接場分光装置の開発を行っている。

種々の赤外分光法の一つである赤外顕微分光法は、レンズの代わりにミラーで光学系を組んだ顕微鏡を通して赤外分光を行う手法で、微小領域、微小試料の測定が可能となる。空間分解能は対物鏡の倍率・開口数で決まるが、赤外光は波長が長いため、回折によって制限されて、数 μm にとどまる。一方、更に微細な構造を持つ試料や微小試料の赤外分光に対する需要は非常に大きく、ナノメートルオーダーの空間分解能が必要とされている。赤外領域で通常利用される白色光源はグローバールンプなどの熱輻射光源である。赤外放射光はこの熱輻射光源と比べて輝度が2桁以上高い。我々が開発している近接場分光装置は、ナノメートルオーダーの空間分解能を達成するための走査型近接場光学顕微鏡(SNOM)と、赤外スペクトル測定を行う FTIR 装置をくみあわせて構築した[1]。高輝度赤外放射光をプローブ先端に効率よく集光することにより、ナノメートルオーダーの空間分解能と広帯域の赤外スペクトル測定の両立を可能にする。図1 左側は装置の模式図、右側は装置の写真である。分光を行う干渉計は、非対称配置になっている。AFM のプローブは干渉計の片側に配置しており、プローブ先端からの散乱光と可動鏡からの反射光を干渉させ、MCT (HgCdTe) 検出器で検出する。プローブ先端からの微弱な近接場信号と、プローブ本体や試料表面からの散乱光を区別するため、プローブの振動を利用した変調分光を行っている。近接場光は、プローブ先端にのみ局在しており、プローブと試料の距離が離れると急激に減少する。一方、近接場光以外の散乱光は、距離に比例して減少する。この違いを利用して、プローブの振動に対して非線形に変化する成分をロックインアンプで取り出してインターフェログラムを測定し、フーリエ変換してスペクトルを計算する。金のミラーを試料として測定の結果、プローブ先端の 100 nm 程度の領域に局在する近接場信号を確認した。また、金薄膜を利用して空間分解能評価を行ったところ、9-12 μm の波長領域で空間分解能は 200 nm であった。これは波長のおよそ 1/50 に相当し、波長よりも充分短い。また、この波長領域に特徴的な構造を持つインク試料の近接場スペクトルの測定も行った。

【謝辞】本研究開発は、2008 年度 GIGNO プロジェクト、科研費(基盤研究 C:24540340)、平成 24 年度日本板硝子材料工学助成金の支援を受け、神戸大学・岡村英一准教授、JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しました。

【参考文献】[1] Y. Ikemoto et al.: Opt. Commun. **285** (2012) 2212.

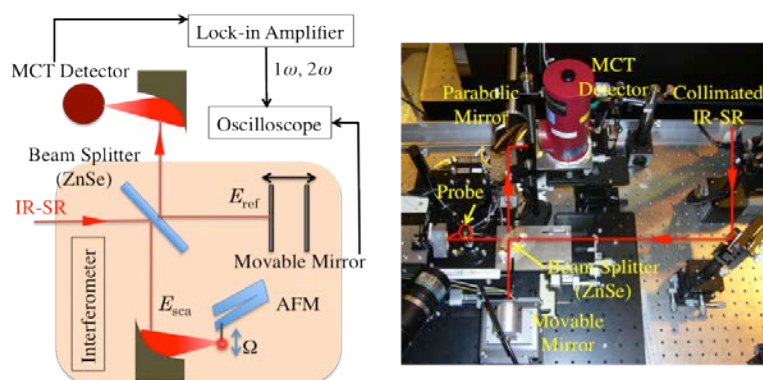


図1 (左)近接場分光装置の光学系の模式図と、(右)装置の写真

X線イメージングによる有機・無機試料の3次元可視化技術の開発

JASRI・利用研究促進部門 星野真人

X線を用いたイメージングは、試料の内部構造を非破壊で“見る”ことが可能であり、今日まで様々な計測手法の開発が行われてきた。とりわけ、X線 Computed Tomography(CT)に代表されるような3次元可視化技術は、普段我々が直接目にすることができない測定対象物の内部構造を非破壊かつ3次元で観察することが可能であり、今日の非破壊検査等には必要不可欠な計測技術となっている。

SPRing-8の高輝度放射光を用いることにより、高い空間分解能による測定、高い時間分解能による測定、定量性の高い測定が可能となる。しかしながら、試料が持つ構造情報を最大限に引き出すためには、それぞれの試料に対して最適な計測手法を選択する必要がある。例えば、基板や膜状構造をもったいわゆる平板状試料の場合、放射光を用いて行われているX線マイクロCTでは透過率および撮像視野に対する試料の大きさ等の問題により、十分な構造解析を行うことは出来ない。

そこで、このような平板状試料に対して、試料が持つ構造情報を最大限に引き出し、3次元可視化することができる計測がX線ラミノグラフィーである[1]。X線ラミノグラフィーの概要をFig.1に示す。このX線ラミノグラフィー法を用いることにより、X線マイクロCTでは不得意とする平板状の試料でも、関心領域において非破壊でその内部構造を3次元可視化することができる[2]。さらに、結像光学系と組み合わせることにより、より高い空間分解能での測定が可能となったり、メンブレン上の微小試料に対しても3次元計測を行うことが可能である[3]。

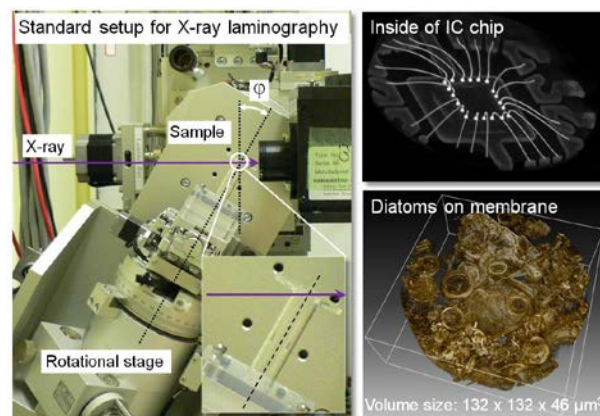


Fig.1 X線ラミノグラフィーの測定概要と平板状試料の測定例

X線ラミノグラフィーの他にも、X線マイクロCTにおいて1測定あたり0.5秒で行うことが可能な高速X線マイクロCTの開発[4]や、CTやラミノグラフィーのように試料の3次元形状を忠実に再構築する手法ではないが、動的試料を複数方向から同時投影することにより、試料のダイナミクスを3次的に計測することが可能なマルチビームイメージング法の開発[5,6]など、「試料に対して最適なイメージング手法」の開発を行ってきている。これらのイメージング法の開発の多くは、ユーザーのニーズに応えるためのものでもあり、ユーザーからの要望を装置開発にフィードバックすることで、新規イメージング手法の開発や測定技術の高度化を行ってきている。

発表では、X線ラミノグラフィーを始め、最近開発を行ってきたX線イメージングをベースとした3次元可視化技術の開発の現状について紹介する。

【謝辞】本研究開発は、2009年度GIGNOプロジェクト、科研費若手研究B（課題番号：25790092、平成25-26年度）により支援を受け実施されました。

【参考文献】

- [1] L. Helfen et al. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 071915.
- [2] M. Hoshino et al. AIP Conf. Proc. **1365** (2011) 250.
- [3] M. Hoshino et al. Rev. Sci. Instrum. **82** (2011) 073706.
- [4] M. Hoshino et al. JINST **8** (2013) P07018.
- [5] M. Hoshino et al. J. Synchrotron Rad. **18** (2011) 569.
- [6] M. Hoshino et al. JINST **8** (2013) C05002.

時分割計測のための X 線チョッパーの開発

JASRI・利用研究促進部門 大沢仁志

現在、SPring-8 では放射光のパルス性を利用した時間分解測定がいくつかのビームラインで行われるようになった。放射光パルスを利用した pump-probe 時間分解測定では、SPring-8 セブラルバンチ運転時に供給される X 線シングルパルス列の中から、必要なパルスのみを抜き出す事によって、原理的に放射光パルス幅である数十 ps までの時間分解能を実現することが出来る。この必要なパルスの抜き出しには、一般に「X 線を電気信号に変換し電気ゲートを用いる」、「X 線チョッパーを利用する」と2つの方法が用いられる。前者では放射光シングルパルス列の間隔よりも十分な高速性能を持つ検出器が必要となり、検出器の制限から可能な実験手法が限られてしまう。一方、後者では検出器に時間分解能は必要とされず、イメージングプレートに代表される時間分解能の無い検出器も利用できるなど、使用する検出器に制限が無いため、より広い実験手法へ適応が可能である。しかし、X 線チョッパーによる切り出し周波数は数 kHz に留まっているという弱点があった。この切り出し周波数は従来までの再生増幅レーザーの繰り返し周波数と同程度であり、X 線チョッパーは再生増幅レーザーとの組み合わせによる時分割計測に使用されてきた。一方、近年では繰り返し周波数が数十～数百 kHz の再生増幅器を備えたパルスレーザーが市販され、また、高速な電氣的な刺激を利用した実験が提唱されるなど、より高繰り返しな X 線シングルパルスの抜き出しが必要とされてきている。

我々は、これらの要求に対応して、より高い X 線切り出し周波数を得ることを目的として X 線チョッパーの開発を行った。その結果、現在までに、SPring-8 の周回周波数である 208.8kHz まで切り出し周波数を引き上げる事に成功している。下図は本研究で開発した X 線チョッパーによって、SPring-8 D モード運転時に X 線チョッパーによる SPring-8 1 周に 1 回の X 線切り出しの様子である。シングルバンチ切り出しの純度は 7 桁程度であり、多くの時分割測定には十分な切り出し純度で有ると考えている。

本ポスター発表では、本稿で紹介した X 線チョッパーの他に、各種測定の要求に応えるべく、これまでに開発した高エネルギー X 線用大型チョッパーや、真空対応チョッパー等の紹介を行い、これらを応用した時分割実験等の紹介を行う。

【謝辞】本研究開発は、2009 年度 GIGNO プロジェクト他の支援を受け、工藤統吾博士ほか JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しました。

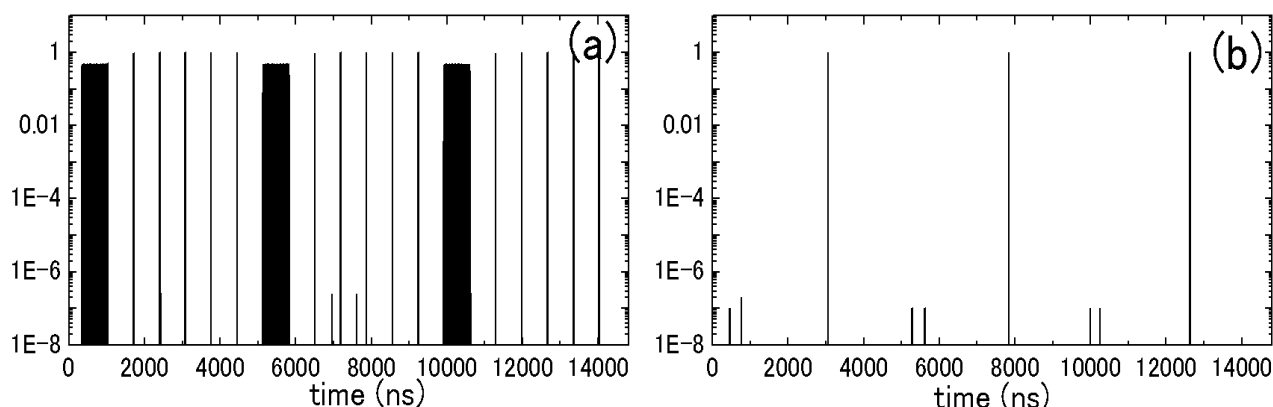


図 X 線チョッパーによる、SPring-8 1 周に 1 回の X 線切り出しの様子。(a)は切り出し前、(b)は切り出し後、に試料上で観察される X 線パルスの時間構造。

硬X線ナノビームによる XMCD 磁気イメージング/局所磁気解析

JASRI・利用研究促進部門 鈴木基寛

集光ビームを用いたX線分光測定は、物質の電子状態や磁性を顕微観察するための強力なプローブである。SPring-8 BL39XU 磁性材料ビームラインでは、硬X線ナノ集光ビームによる XAFS およびX線磁気円二色性 (XMCD) 測定のための実験ステーションが整備され、2011 年 5 月より共同利用に提供されている [1-3]。本ステーションでは、KB タイプの集光ミラーにより、100 nm 径、フラックス $\sim 10^{10}$ photons/s の高分解能集光ビームと、300 nm 径、 $\sim 10^{12}$ photons/s の高フラックス集光ビームが5~16 keV のエネルギーにおいて利用できる。このビームを用いて、3d 遷移金属、希土類元素、および5d 貴金属元素のX線顕微分光が実施可能であり、触媒粒子内の化学状態分布の観察をはじめとする成果が得られている [4]。また、既設のダイヤモンド移相子を併用することで円偏光した集光ビームが得られ、微小試料や単一の磁気デバイス素子についての XMCD 解析、サブミクロンの局所領域での元素選択的磁化曲線、あるいは外部磁場下での XMCD 磁気イメージングを行うことができる [3]。

本インハウス課題においては、安定な集光ビームを利用実験に提供するために、集光ビームや試料位置の安定化、検出効率の最適化等の技術開発を行った。個々の開発項目としては、液体窒素モノクロメータの振動評価と抑制、KB 集光ミラーシステムの振動の集光ビームへの影響評価、長時間の集光ビーム位置のドリフト評価、ハッチ内温度環境の安定化、試料へのX線ダメージの評価とダメージを低減させる試料雰囲気工夫等があげられる。

一方で、技術開発と並行して、ナノビーム実験ステーションの運用開始当初から利用研究への展開を図り、特色ある利用研究提案を促した。ビットパターン媒体の XMCD 磁気特性評価を行い、200 nm の $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 単一磁気ドットにおける急峻な磁化反転過程を明らかにした [3]。100 個のドットからなるドットアレイの個々のドット対して反転磁界を評価し、媒体の平均情報であるスイッチング磁場分散や、ドット直径のばらつきとの相関を議論した [5]。最近ではより小さい直径 36 nm ドットに対して単一素子の磁化曲線が得られている。また、永久磁石材料 Nd-Fe-B 焼結磁石について、粒組織の元素分布イメージングおよび減磁過程での XMCD 磁区観察を行った。逆磁区核生成部位の特定および粒子間での磁区伝播過程を可視化するデータが得られ、組織構造と磁区構造変化の相関を検討している。

【謝辞】 本研究開発の実施にあたり、文部科学省「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業」、科研費（基盤研究 B: 23360016）、元素戦略磁石材料研究拠点の支援を受けました。JASRI 光源・光学系部門、利用研究促進部門の多くのスタッフに支援いただきました。また、ビットパターン媒体に関する研究は秋田県産業技術センター 近藤祐治主任研究員との共同研究として行われました。

[1] 鈴木基寛, 寺田靖子, 大橋治彦 他, SPring-8 利用者情報 **16**, 201 (2011).

[2] T. Koyama, H. Yumoto, Y. Terada, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Nariyama, T. Matsushita, Y. Ishizawa, Y. Furukawa, T. Ohata, H. Yamazaki, T. Takeuchi, Y. Senba, Y. Matsuzaki, M. Tanaka, Y. Shimizu, H. Kishimoto, T. Miura, H. Kimura, K. Takeshita, H. Ohashi, M. Yamamoto, S. Goto, M. Takata, and T. Ishikawa, Proc. SPIE, p. **81390I** (2011).

[3] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, Y. Terada, T. Uruga, A. Fujiwara, H. Yamazaki, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, H. Ohashi, N. Nariyama, K. Takeshita, H. Kimura, T. Matsushita, Y. Furukawa, T. Ohata, Y. Kondo, J. Ariake, J. Richter, P. Fons, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Tada, S. Goto, M. Yamamoto, M. Takata, and T. Ishikawa, J. Phys.: Conf. Ser. **430**, 012017 (2013).

[4] N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Yokoyama, and M. Tada, ChemPhysChem **15**, 1563 (2014).

[5] Y. Kondo, M. Suzuki, and J. Ariake, ICAUMS 2012, Nara, Oct. 2-5, 2012.

マイクロビーム・偏光制御・その場観察による 硬 X 線光電子分光技術の開発

JASRI・利用研究促進部門 池永英司

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) は“検出深さが大きい”という特徴をもち、固体内部や埋込まれた界面の電子状態を非破壊で観測するバルク敏感な手法である。6keV 以上の X 線を用いた HAXPES 分光法が SPRING-8 で開発され、数 10nm の検出深さでの化学状態分析が可能となった。最近の BL47XU における HAXPES 分光開発の概要図を図 1 に示す。

1. 微小領域化学状態の深さ分析 (μ -HAXPES) 開発

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。この方法を発展させ、HAXPES アナライザー前段部に広角対物レンズを組み込むことにより、 $\pm 32^\circ$ の取り込み範囲で角度分解測定を一度に行うシステムを開発した。加えて、K-B 配置型光学集光ミラーを用いた $\phi 1\mu\text{m}$ の X 線ビームによる 2 次元走査測定システムも開発している[1]。これらの開発により 3 次元的な空間分解能を持つ HAXPES 測定が実現し、すでに Si-LSI を初めとする 3 次元ナノ構造を持った半導体デバイスの研究に応用されている。

2. X 線 MCD の利用 (磁性材料に適応拡大)

これまで半導体等の非磁性材料を中心に行われてきた HAXPES の研究を、円偏光を用いた磁性材料研究に発展させている。ダイヤモンド偏光素子を BL47XU に新たに導入し、円偏光を用いた光電子分光の磁気円二色性 (MCDAD) 法で TMR 素子の研究を行っている[2]。特に、10nm もの厚みがある IrMn 層 (反強磁性) の下部に存在するホイスラー合金 Co_2FeAl (強磁性) の Fe の MCDAD から、強磁性層が反強磁性層にピン止めされた磁化を持つことを明らかにした。これは、従来の検出深さの浅い光電子分光では観測できない成果である。

3. 化学反応“その場”観測のための実作動環境制御セル開発

高度化を実現した上記手法を用いて、さらに溶液やガス等の湿潤試料を対象とした化学反応“その場”電子状態観測が可能となる実作動環境制御セルの開発にも取り組んでいる。従来の HAXPES では計測が困難であった固体-気体界面、固体-液体界面、ガス・液体分子線のような湿潤試料の界面電子状態分析は、燃料電池や人工光合成等の高効率な次世代クリーンエネルギー開発研究が促進されることが期待できる。

ポスターでは、以上の HAXPES 測定技術の開発について詳しく紹介する。

【謝辞】 本研究開発項目 3 は、2012 年度 GIGNO プロジェクト他、科研費 (基盤研究 C : 26390120 の支援を受け、JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しております。

【参考文献】

- [1] E. Ikenaga, et al., J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **190**, 180-187 (2013).
[2] X. Kozina, et al., Appl. Phys. Lett., **96**, 072105 (2010)

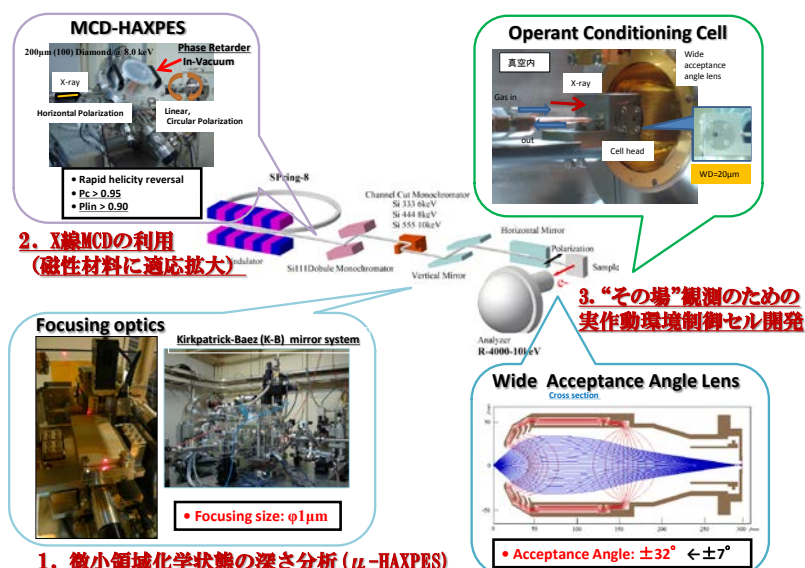


図 1 最近の BL47XU における HAXPES 分光開発の概要図

X線ナノビーム回折実験技術の開発

JASRI・利用研究促進部門 今井 康彦, 木村 滋

最先端半導体デバイスの構造は、nm オーダーでの高集積化とともに、その領域での精緻な構造・組成のデザインおよび制御が重要になっている。微細化やキャリア移動度の向上を目的とした歪みの印加のため、デバイス中の各パーツの結晶構造や応力分布は多様化してきており、デバイス特性の劣化や短寿命化を引き起こす原因にもなっている。これらデバイス特性の向上には、劣化原因である局所的な格子歪や組成を解析し、最適な構造にすることが必要である。そこで我々は、半導体材料・デバイス中サブミクロン領域の格子歪を、高感度に評価できる高角度分解能マイクロX線回折装置を開発してきた(図1) [1, 2, 3]。この高分解能マイクロX線回折装置は、新奇材料、新奇デバイス構造の開発、デバイス特性の改善、に役立てることを目的に、BL13XUにおいてユーザー利用に供されている。近年の電子ビームの低エミッタンス化、液体窒素冷却モノクロメーターの低振動化などによって、サブミクロンから更にスケールダウンし、100 nm ビームを使ったX線回折測定の実用化が視野に入ってきた。本ポスター発表では、これまでに行ってきたマイクロ回折計の高度化、研究例、およびビームサイズ 100 nm でのX線ナノビーム回折測定を安定的に実施できるようにする技術開発の現状について報告する。

本装置は、SPRing-8 の表面・界面構造解析ビームライン BL13XU に設置されている。8~15 keV の硬X線をゾーンプレートによって集光することで、最小でビームサイズ $0.11 \mu\text{m}$ (垂直方向) (図2)、水平方向のビーム発散角 $50 \mu\text{rad}$ の集光X線が得られている。このX線サブマイクロビームを利用して、逆空間でのX線回折強度分布測定(逆格子マップ測定)を行うことが可能である。検出器に2次元CCDを用いた迅速測定により、限られたビームタイムの中でも、逆格子マップの実空間マップをとることが可能である。研究の例としては、m 面 InGaN/GaN ヘテロ構造におけるミスフィット転位による格子傾斜の解析[4]、3次元積層デバイスのためのシリコン貫通ビア配線周辺における局所歪評価[5]、ローカル歪 SOI の局所構造評価[6]などがある。また、実験時の試料上での測定位置の決定には、長焦点マイクロスコープに加えて、蛍光X線強度マッピングが利用できる。更に、高繰り返しシングルバンチ切り出しチョッパーを利用することで放射光バンチと同期した時分割測定にも対応している。平成26年度には、理化学研究所によってBL13XUにナノビーム回折専用ハッチが増設される予定となっており、安定的にナノビーム回折が利用できる環境が構築され、利用者の広がりや研究の発展が期待されている。

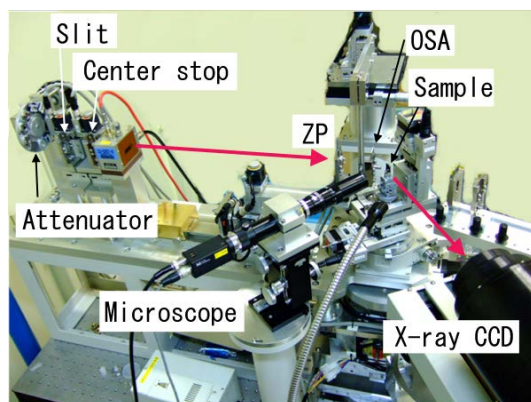


図1 高分解能マイクロ回折計の概観

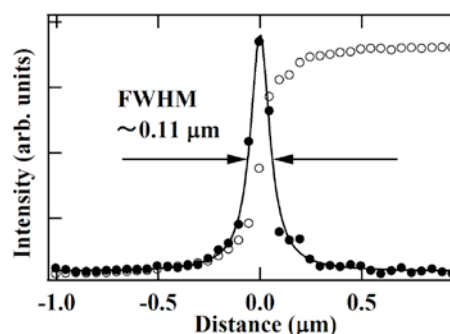


図2 縦方向のビームサイズ (8 keV)

【謝辞】 本研究開発は、特定領域研究「シリコンナノエレクトロニクスの新展開 -ポストスケーリングテクノロジー-」(領域代表:名古屋大学大学院 財満鎮明教授)の支援を受け、大阪大学大学院 酒井朗教授、名古屋大学大学院 中塚理准教授、パナソニック株式会社 横川俊哉博士(現 山口大学教授)、明治大学 小椋厚志教授はじめ、JASRIスタッフとの共同研究の下で実施しました。

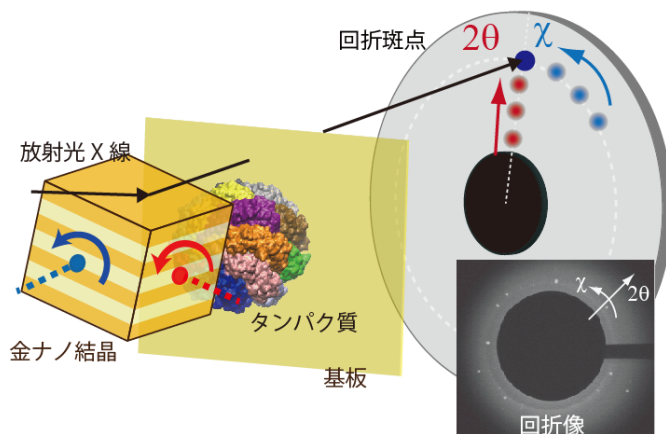
【参考文献】

- [1] S. Takeda, S. Kimura, O. Sakata, A. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **45** L1054 (2006).
- [2] Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, A. Sakai, AIP Conf. Proc. **CP1221** 30 (2010).
- [3] S. Kimura, Y. Imai, O. Sakata, A. Sakai, Key Eng. Mater. **470** 104 (2011).
- [4] S. Yoshida, T. Yokogawa, Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata, Appl. Phys. Lett. **99** 131909 (2011).
- [5] O. Nakatsuka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **50** 05ED03 (2011).
- [6] Y. Imai, S. Kimura, D. Kosemura, A. Ogura, J. Phys.: Conf. Ser. **502** 012026 (2014).

時間分解 X 線回折像による タンパク質1分子内ダイナミクス計測

JASRI・利用研究促進部門 関口博史

従来の構造生物学はタンパク質の1つの安定な立体構造が一つの機能を発現するという考え方を基に発展し、機能発現前後での立体構造変化のスナップショットから機能発現メカニズムの詳細が論じられてきました。しかし、生命現象の全てがこのような「静的」な構造解析で説明がつくわけではありません。最近の研究で、特異性の低い、あるいは曖昧と表現されるような揺らいだ構造や相互作用が、生体システムにおいて重要であることが分かってきました。このような「動的」な状態は、個々のタンパク質分子内の微視的な状態転移に由来すると考えられますが、その動力学について実測する手法は十分に整備されていません。そこで我々は、波長の短いX線を利用したX線1分子追跡法に着目し、タンパク質分子の動態を高精度(mrad 精度、換算値でÅ精度)、且つ高速(5 マイクロ秒~30 ミリ 秒)に計測する手法を開発しています。X線1分子追跡法は、数10nm程度の微結晶をタンパク質分子に固定し、タンパク質分子の内部運動に連動した微結晶の動きをX線・ラウエ斑点の動きとして時分割追跡する方法です(図)。本発表では、アセチルコリン受容体やシャペロニンといった巨大複合体タンパク質を中心にX線1分子追跡法の実測事例とともにSPring-8 (BL40XU, BL28B2)での研究実施状況について紹介します



X線1分子追跡法模式図。標的となるタンパク質分子にナノ結晶を標識し、標的分子の内部運動に連動したナノ結晶の動きをナノ結晶からの回折斑点の動きとして見積もる。

【謝辞】本研究は、科研費(新学術領域「揺らぎと生体機能」:23107706,若手B:24770147) 島津科学技術振興財団の支援を受け、東京大学・佐々木裕次教授、東京農工大学・養王田正文教授、兵庫県立大学・宮澤淳夫教授、産総研・久保泰博士をはじめ、JASRI スタッフとの共同研究の下で実施しました。

【参考文献】

- [1] Y. C. Sasaki et al., Phys. Rev. E 62:3843 (2000) DOI: 10.1103/PhysRevE.62.3843
- [2] H. Sekiguchi et al., PLoS ONE 8:e64176 (2013) DOI: 10.1371/journal.pone.0064176
- [3] K. Ichianagi et al., Rev. Sci. Instrum.84:103701 (2013) DOI: 10.1063/1.4819305
- [4] Y. Y. Yamamoto et al., J. Mol. Biol. 426:2667(2014) DOI: 10.1016/j.jmb.2014.05.013

マイクロ波励起下の時間分解光電子顕微鏡測定機構の構築

JASRI・利用研究促進部門 大河内 拓雄

二次電子の結像型マッピング手法である光電子顕微鏡（PEEM）を高輝度・エネルギー可変の放射光に適用することで、内殻電子遷移に基づいたX線吸収微細構造（XAFS）を、また、円偏光X線を用いることで磁気円二色性（MCD）効果を数10～100 nmの空間分解能で観察することができる。つまり放射光PEEMは元素選択的な電子状態・磁気状態の実空間解析ツールであり、近年、磁性体、半導体、トランジスタ、有機・生体材料や地球外物質など広汎な物性分野から注目を集めている。ナノビームを用いた走査型計測法では、着目する領域をピンポイントで詳細解析できるのに対し、PEEMなどマイクロビームを用いた結像型顕微鏡では視野内の情報を一度に取得できるため、化学状態分布や磁区など、画像情報をベースとした電子状態解析に適しているのも大きな特徴である。

軟X線ビームラインBL25SUのPEEM装置（ELMITEC PEEMSPECTOR）では、放射光のパルス性を活かしたポンプ・プローブ法による時間分解磁気イメージングのシステムが整備されている。開発当初はパルスレーザーを用いた磁気変調効果のサブナノ秒分解測定が繰り返され、数多くの研究成果を輩出しているが[1-3]、現在では当システムが広く認知されたことにより、利用ユーザーから新規の観測手法に関する要望を多く受けている。例として、MHz高周波磁場・電場の励起下におけるメソスコピック磁性体の磁気共振運動の解析が挙げられる[4]（図1）。また近年では、短パルス電流により制御される磁壁移動型メモリや、非熱的な磁気情報伝達手段となるスピン波の研究が省電力デバイスの開発において重要性を増している。このようなニーズに答えるため、励起源として利用可能な高周波や電気パルスをマイクロ波（GHz）領域に拡張する開発を、GIGNOプロジェクトと科学研究費補助金（若手B）の支援の下で進めている。本プロジェクトでは、超高真空中で完全同軸伝送路がワンタッチ接続されるコンパクトな試料ホルダー・レセプタ機構を新規に導入する計画である。この機構の適用範囲は磁性研究や時分割計測、イメージングに限定されるものではないため、PEEMのみならず、光電子分光や磁気円二色性分光など様々な軟X線測定への応用や波及効果も期待される。マイクロ波を利用した研究の構想は、例えばフェリ磁性体における元素選択強磁性共鳴（FMR）や交流動作トランジスタのオペランド解析など、枚挙にいとまがない。ポスター発表では、真空着脱式マイクロ波導入機構の概要と利用研究の展望について報告する。

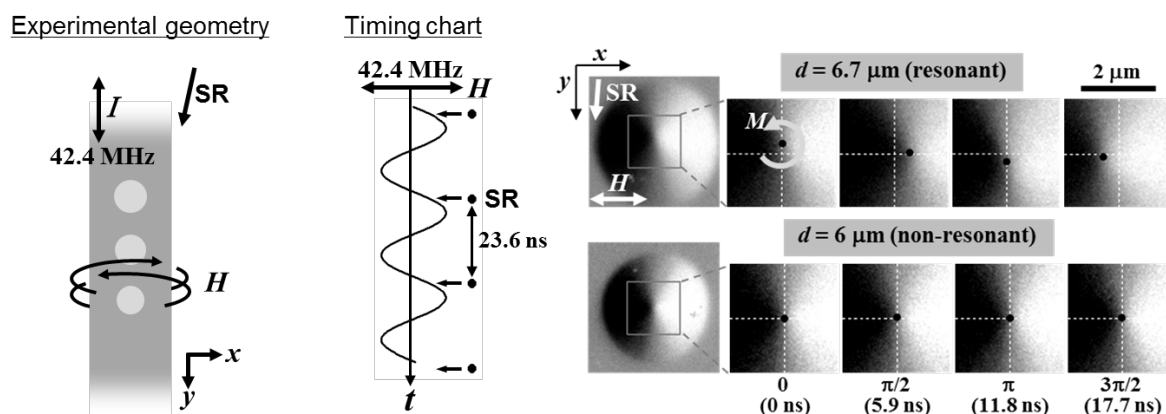


図1. MHz高周波磁場による $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ マイクロ磁気ドットの磁気コアの共鳴旋回運動[4]。現在はGHzマイクロ波導入の可能な超高真空試料ホルダーを開発しており、2014B期より放射光実験を開始する計画である。

[1] T. Kinoshita et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 021005.

[2] K. Fukumoto et al.: Rev. Sci. Instrum. **79** (2008) 063903.

[3] T. Ohkochi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 073001.

[4] T. Ohkochi et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 128001.

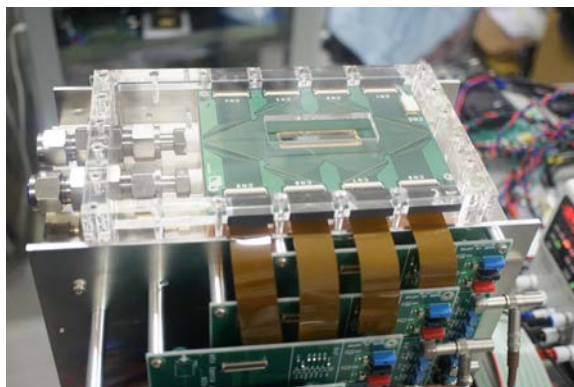
CdTe センサーを用いたフォトンカウンティング型 2 次元検出器の開発

JASRI 制御・情報部門 豊川秀訓

X線受光センサーと ASIC（読み出し集積回路）を一体化し、各ピクセルに独立したアナログ・デジタル混合回路系を搭載した検出器をピクセルアレイ検出器或いはピクセル検出器と総称する。各種の形態のうち、サブミクロンの CMOS プロセスで製作された ASIC とアレイ状に微細電極加工された半導体センサーを接合したハイブリッド型ピクセル検出器は、センサー及び回路をアプリケーションに最適化させて独立に開発することができる利点がある。本研究開発では、X線受光センサーに CdTe を採用することで 20~150keV に渡る広いエネルギーレンジで高検出効率を確保するとともに、ASIC には窓型コンパレータによりエネルギー弁別されたX線光子数をカウントする回路系を搭載し、各ピクセルが独立したフォトンカウンティング型検出器として動作する放射光実験用の 2 次元検出器開発を行っている[1-5]。シリコンセンサーを用いた PILATUS 検出器では検出効率が 20keV で約 30%、30keV では約 10%であるのに対し、本検出器では 30keV 領域での検出効率をほぼ 100%に向上させ、更には 100keV を超える高エネルギー領域でも 50%以上の検出効率で行えるように高感度化する。また、PILATUS 検出器の ASIC のコンパレータがX線の下限値のみを制限する回路であるのに対し、本検出器の ASIC は下限と上限の両方を制限する回路に高機能化されており、高エネルギー成分のバックグラウンドも除去できるようになる。

目標とする実機の基本仕様は、ピクセルサイズを PILATUS-100K 検出器と同程度の 200 ミクロン、有感面積を約半分の 40mm×40mm とし、これをタイル状に並べることで大面積化する。最終的には 20mm×20mm サイズの ASIC を開発し、1 枚の CdTe センサーに 2×2 個の ASIC を実装してモジュール化する計画だが、それに向けての R&D として、これまでに SP8-01 型（16×16 ピクセル）、SP8-02 及び SP8-02B 型（20×50 ピクセル）ASIC の開発を完了し、現在、受光面積 8.2×40.6mm²のセンサーに SP8-02B 型 ASIC を 2×4 個実装した第 1 フェーズの実機大開発を進めている（写真）。データ収集系には NI 社製の汎用 FPGA ボードを用いており、UDP 通信により SPEC 及び LabVIEW-PC から外部制御することができる。

また、先端計測分析技術・機器開発プログラムの支援を受け、X線計数とエネルギーを同時に測定するエネルギー認識型 X線画像検出器システムへと発展させるプロジェクトを進めており、白色X線マイクロビーム回折によるエネルギー分散型ひずみ測定技術に展開していく計画である。本ポスター発表では、SP8-02B 型 ASIC を搭載した検出器の基本性能と BL14B1 及び BI28B2 で実施した白色X線マイクロビームによる金属結晶粒観察実験の結果を紹介する。



【謝辞】本研究開発は、SPring-8 運営費の他、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラム「エネルギー認識型 X線画像検出器と機能材料3次元局所分布分析への展開」(H24~27 年度)の支援を受け、JASRI 制御・情報部門及び産業利用推進室、日本原子力研究開発機構、宇宙航空研究開発機構、豊和産業株式会社の共同研究の下で実施中。

【参考文献】

- [1] H. Toyokawa *et al.*, Journal of Physics: Conference Series 425, 62014 (2013).
- [2] T. Hirano *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A731, 64 (2013).
- [3] T. Hirano *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A650, 88 (2011).
- [4] H. Toyokawa *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A636, S218 (2011).
- [5] 豊川秀訓, X線分析の進歩 第42集 95 (2011).

水溶性ポリマーと湿度調整を用いた タンパク質結晶マウント法の開発

JASRI・タンパク質結晶解析推進室 馬場清喜、水野伸宏、長谷川和也、熊坂崇

タンパク質結晶のX線回折測定では、照射損傷を軽減するため低温（100K以下）にて結晶を凍結するのが一般的である[1]。しかし、タンパク質結晶は溶媒を多く（50%程度）含むため、そのまま凍結すると結晶中の溶媒水が氷晶を形成して体積が膨張し、結晶を劣化してしまう。このような損傷を防ぐ凍結法として、結晶を抗凍結剤入りの溶液に浸漬し、瞬間凍結する方法が広く使われている[2,3,4]。一方、室温状態での回折実験は余分な処理が不要のため、結晶が得られた状態のまま質を確認することができる。この結果を基準として、凍結による試料劣化の原因の検討や結晶の後処理（アニーリング、脱水操作など）の効果を評価することができる。さらに、凍結することで結晶は格子と分子の収縮が起き、活性状態の構造が異なる事例が報告されており、室温測定は機能解明において重要な知見を与えている[5]。

従来の凍結法では、抗凍結剤として使用する浸透性のグリセロールなどは重量比30%程度の高濃度で添加する必要があり、結晶の結晶性を悪化することが多々見られるため、その種類や濃度など条件の最適化が必要であった。また、結晶に調湿ガスを直接吹き付けて室温で実験を行う方法では、結晶は条件変化に敏感で再現性を得ることが難しかった。さらに、凍結には多くの場合、抗凍結剤の条件の最適化も行う必要があった。そこで我々は、室温測定と凍結測定のそれぞれの利点を併せ持ち、相互の垣根を低くすることを可能とした、湿度制御と水溶性高分子によるコーティングと組み合わせた結晶マウント法（Humid air and glue-coating method: HAG法）[6]をSPRING-8発の技術として開発した。

HAG法は、低浸透性のポリビニルアルコール（PVA）溶液で結晶を包み込み、調湿ガスを吹き付けた状態で結晶を回折計に設置する。PVA溶液は溶媒の拡散が遅いため、雰囲気の変化から結晶を保護し、湿度変化を結晶に緩慢に伝達する。本法は室温で結晶を安定に保持して回折実験を行うことができ、湿度調整による含水率変化の効果を多くの結晶で確認できた。例えば、格子定数は湿度により一義に決まり、同形の結晶を調製できる可能性を示した。また、分解能が湿度に応答する事例も見られている。PVA溶液は母液と馴染み易いため、オイルのように結晶周囲に母液が残ることがない。さらに、PVAは浸透性が低いため、室温で評価した状態から抗凍結剤の添加などを必要とせずに結晶を凍結でき、浸透性抗凍結剤で損傷を受けた試料も良好な回折点を与えた。このように、本法では従来のマウント法の問題を解消できている。

本ポスターでは、HAG法の使用法と得られてる効果について解説する。さらに、本法は2014A期よりBL38B1においてユーザー利用を開始しており、BL38B1に整備した装置・利用状況について報告する。

【謝辞】 本研究開発で使用した各種PVAは、日本酢ビ・ポバール株式会社 技術開発部 松岡敏文氏、木村佳弘氏にご提供いただきました。湿度調整装置 HUM-1 の改造では株式会社リガク 熱事業部 田中宣弘氏にご協力いただきました。深くお礼申し上げます。この研究の一部は、科研費(23121537)の予算により実施されました。

【参考文献】

- [1] D. J. Haas and M. G. Rossmann, *Acta Cryst.* **B26**, 998 (1970).
- [2] E. F. Garman and T. R. Schneider, *J. Appl. Cryst.* **30**, 211 (1997).
- [3] G. A. Petsko, *J. Mol. Biol.* **96**, 381 (1975).
- [4] T. Y. Teng, *J. Appl. Cryst.* **23**, 387 (1990).
- [5] K. V. Dunlop, R. T. Irvin and B. Hazes, *Acta Cryst.* **D61**, 80 (2005).
- [6] S. Baba, T. Hoshino, L. Ito, T. Kumasaka, *Acta Cryst.* **D60**, 1839 (2013).

放射光 X 線 CT による

冷凍食品の氷組織非破壊3D 観察技術の開発

JASRI・産業利用推進室 佐藤真直

食品の冷凍保存技術において、氷結晶の粗大化による食材（肉、魚、等）の細胞組織損傷に起因する質の劣化を防ぐことは重要な課題であり、氷結晶を微細化するための冷凍プロセス開発がすすめられている。この開発研究において、氷結晶組織の形態観察は必須である。物質内部の形態を非破壊3次元観察可能なX線CT技術はその効果的な分析技術となり得るが、氷結晶と食材の密度差が小さいためX線の吸収率差が小さく、通常の実験室系X線CT装置ではこれらを識別するための十分な吸収コントラストを得ることが困難である。そのため、フリーズドライにより氷結晶部分を空洞化して観察する手法が採られているが、フリーズドライ時の組織への影響が懸念されることから、非破壊での測定手法が求められている。この要求に対し、放射光を用いたX線CTは、(1) 高い吸収コントラストを得ることができる単色X線を高輝度で利用できる、(2) 高平行光の活用による屈折コントラスト効果によってわずかな密度差の界面を強調できる、といったメリットを持つ。本技術開発では、産業利用IビームラインBL19B2のX線CT装置において冷凍試料を凍結保持するための環境整備を行い、放射光X線CTによる氷結晶組織観察技術について検討を行った。

測定試料は冷凍した豆腐とマグロを用いた。今回の主目的はX線CTで食材と氷の識別が可能かどうかの検討であるので、試料は徐冷により冷凍して氷結晶を粗大化させた。X線はエネルギー12.4 keVの単色X線を用いた。画像計測システムは、X線の画像を蛍光体で可視化するイメージングユニット(浜松ホトニクス AA40)と CCD カメラ(浜松ホトニクス C4880-41S)を組み合わせたものを用いた。画像データの画素サイズは 2.9 μm であった。冷凍した試料は測定直前に約 $5 \times 5 \times 15 \text{ mm}^3$ の角棒状に切断し、X線CT装置の試料回転ステージに設置した。試料温度は液体窒素蒸気を吹き付けることにより約 -30°C に保持した。

図1に冷凍マグロの断層図の例を示す。見てわかるように氷(明るい部分)とマグロの身(暗い部分)の明確な識別が出来る。当日詳細について報告する。

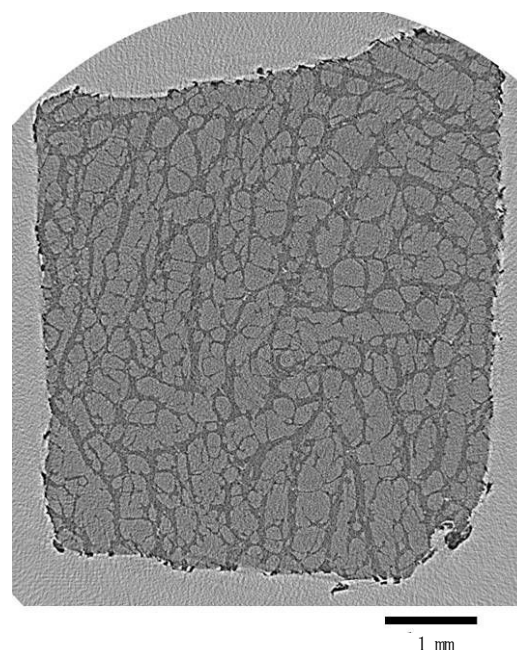


図1 冷凍マグロの放射光X線CTによる断層図。明部分が氷で、暗部分がマグロの身。

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) 超音波測定技術を用いた、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) 地球の上部マントルでの地震波速度異方性の原因の正確な理解を目指してカンラン石の剪断変形実験を行った。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 2 次元 X 線回折を用いたその場観察により上部マントル温度圧力条件下で確認した。また、沈み込んだ海洋地殻のマントル遷移層での主要鉱物であるメージャライトの高温高压変形実験を行い変形時の応力と歪速度の関係を得た。これは沈み込んだ海洋地殻の挙動を理解するうえでの重要な基礎データとなる。

(2) マントル遷移層から下部マントルの主要鉱物である CaSiO_3 ペロフスカイト、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 系ガーネット固溶体の弾性波速度測定を圧力 20GPa、温度 2000K までの条件下で行った。得られたデータに基づき、ガーネット固溶体の弾性波速度の温度圧力依存性を定式化した。 CaSiO_3 ペロフスカイトについては、マントル遷移層圧力下では約 600K で立方晶-正方晶転移が起こることを明らかにした。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) 下部マントル条件下での水のキャリアとして注目される $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系の含水相 Phase H の結晶構造と安定性を調べた。併せて行なった回収実験の結果とも組み合わせて、この含水相が 34-44GPa、1273K 以下の温度で安定であると明らかにした(図 1)。

(4) 愛媛大学設置の大型マルチアンビル装置 BOTCHAN により合成したヒメダイヤをアンビルに用い 6-8 型加圧方式での実験技術の最適化を行ってきた。これまでの圧力発生テストにより、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ている。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を示している。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 線の透過度が高く、アンビルを通した試料部の X 線その場観察も可能であることも明らかになった。今後、ガスケットや圧力媒体の材料・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。

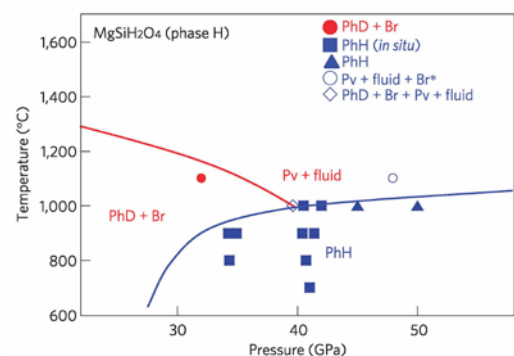


図 1. 新高圧含水相 Phase H (MgSiH_2O_4) の温度圧力安定領域

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

これまでの物質科学研究では、バルク状態の平均的な特性を測定することが多かったが、現代における精密物質科学研究では特定元素や特定サイトの高精度な測定を求められることが多くなってきた。例えば、ナノ構造物や多層膜等の場合には、表面・界面等の場所を特定した情報が重要であり、鉄構造物の表面さび等のように自然環境下に置かれた試料の表面からの深さに依存した状態を測定できることも大変重要である。また、超高压、超高温、超低温、強磁場といった通常ではアクセスしにくいような極限環境下試料の測定も必要とされている。本研究では、元素およびサイトの特定という概念を軸にして、放射光と核共鳴励起過程双方の有する性質を利用することで、放射光核共鳴散乱法の新しい分光法としての基盤技術を確立し、これまで困難であった高エネルギー領域における核共鳴散乱・吸収測定を可能とする方法を開発すること、及び原子核の励起準位が有する neV オーダーの線幅という特徴を最大限に活かした超高分解能分光法を確立することを目指した。また、核共鳴散乱法の特徴を活かした物質科学研究を展開していくことも目的とした。

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。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測定することで、電子系に攪乱を与えることなく、電子構造や磁性についての情報を得るものである。測定対象としては、ガラスやアモルファスといった周期性を持たないもの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ことより、近年盛んに研究が進められている。これまで本課題において、エネルギー領域での測定を可能とする放射光吸収メスバウアー分光法の開発を行ってきた [1]。この方法では、放射光で励起可能なほぼ全てのメスバウアー核種の測定が可能である。また、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 γ 線および内部転換過程に伴う蛍光 X 線の検出に加えて内部転換電子を検出することが可能な電子線検出 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 5 倍もの高効率化測定が実現された [2]。これにより、放射光吸収メスバウアー分光法は多くの元素において応用研究フェーズに入り、様々な分野での利用が行われ始めている。

さらに、原子核の励起状態線幅が neV オーダー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。この方法では、0.1 nm 程度の波長の γ 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 μ 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(o-terphenyl)の空間スケールごとのミクロな運動性の測定を行い、分子間スケールで起こる α 緩和過程と局所的な遅い β 緩和過程をそれぞれ独立に観測することができた [3]。また、ガラス形成物質ポリブタジエンのガラス転移温度近傍におけるダイナミクスについての研究も行われた [4]。

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) R. Masuda, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Saito, Y. Yoda, T. Mitsui, F. Iga and M. Seto, Appl. Phys. Lett., **104**, 082411 (2014).
- 3) M. Saito, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and M. Seto, Phys. Rev. Lett. **109**, 115705 (2012).
- 4) T. Kanaya, R. Inoue, M. Saito, M. Seto, and Y. Yoda, J. Chem. Phys. **140**, 144906 (2014).

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

¹ 名古屋大学、² 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所、

³ 玉川エンジニアリング株式会社、⁴ 愛媛大学、⁵ JASRI/SPRing-8

國枝 秀世(P)¹、宮澤 拓也¹、宮田 祐介¹、黒田 祐司¹、岩瀬 敏博¹、佐治 重孝¹、立花 献¹、馬場崎 康敬¹、中道 連¹、日比野 辰哉¹、森 英之¹、石橋 和紀¹、田村 啓輔¹、松本 浩典¹、田原 謙¹、飯塚 亮²、前田 良知²、石田 学²、石田 直樹³、栗原 大千⁴、杉田 聡司⁴、栗木 久光⁴、上杉 健太郎⁵、鈴木 芳生⁵

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 は日本が主導となり、米欧と協力しながら開発を行っている大型国際 X 線天文衛星で、2015 年度に H2A ロケットによる打ち上げを予定している。軌道上では全長が 14m、重量が 2.7 トンと過去の科学衛星と比較して最大級の衛星である。この衛星に搭載される観測システムを相補的に用いることで、0.3 keV~600 keV という非常に広帯域な領域において、軟 X 線超精密分光観測、硬 X 線撮像分光観測、軟 γ 線観測を行い、宇宙の構造や進化を探ることを目的としている。

この衛星の大きな特徴の一つが 10keV 以上の硬 X 線領域での撮像分光観測である。HXT によりこれまでの約 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。2 台搭載される HXT は、Wolter-I 型射入射光学系の各回転曲面を円錐で近似し、多重同心円状に反射鏡を配置した多重薄板型望遠鏡を採用している。望遠鏡の口径は 45cm、焦点距離は 12m であり、厚み 0.22mm の反射鏡が望遠鏡一台あたり 1278 枚配置されている。また、反射鏡面には白金と炭素の多層膜で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て、そのブラッグ反射により 80keV までの硬 X 線の集光結像を可能としている。

中尺ビームライン BL20B2 は、硬 X 線領域で高輝度、高単色性、高安定性、高平行度の良質な 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も対応可能な実験ハッチを有しており、世界的に見ても硬 X 線望遠鏡の特性評価試験には最適なサイトである。

HXT の 1 号機は 2012 年 7 月に、2 号機は 1 年後の 2013 年 7 月に完成し、それぞれ環境試験を行った後、BL20B2 に於いて地上較正試験を実施した。20keV~70keV のエネルギーに於いて、望遠鏡光軸での結像性能や有効面積の測定、有効面積の非軸光応答、視野外からの迷光測定といった応答関数構築に必要な X 線特性評価試験を行った。HXT1 号機、2 号機共に 30keV における結像性能は HPD(Half Power Width)で 1.9 分角、有効面積は約 170~180cm² で有り、所定の性能が出ていることを確認した。

また、これまでに PU による利用者支援として、同じ ASTRO-H 衛星に搭載し、HXT の焦点面検出器である硬 X 線検出器の性能評価試験や、イタリアにおける将来衛星ミッションとして開発中の硬 X 線望遠鏡の性能評価試験を行っている。

ASTRO-H 衛星プロジェクト Web サイト

<http://astro-h.isas.jaxa.jp/>

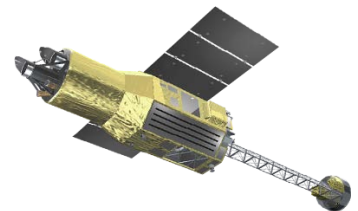


図 1 ASTRO-H 衛星

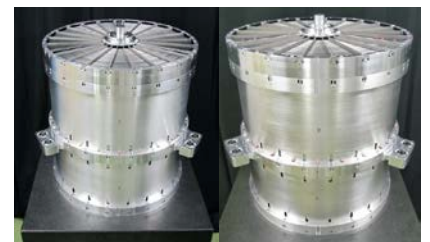


図 2: 硬 X 線望遠鏡(HXT-1, HXT-2)

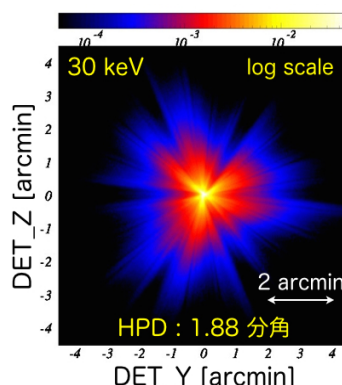


図 3: 30keV での焦点面像

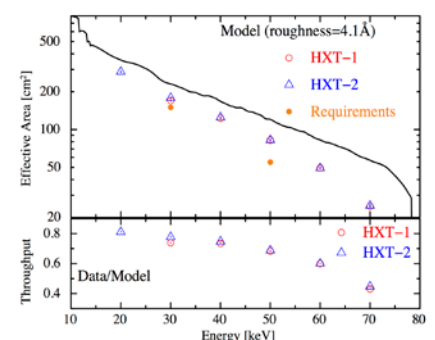


図 4: 測定した有効面積

単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究

名古屋大学、[†]名古屋市立大学、[‡]広島大学

澤 博、青柳 忍[†]、森吉 千佳子[‡]

超伝導・量子液体・金属絶縁体転移などの興味深い物性を示す幅広い物質群を対象とし、これらの物性の起源となる電荷秩序・軌道秩序等の電子系と、非調和熱振動に代表される格子系の情報を、その物性の起源を解明しうる精度をもって観測することを目指して立ち上げたのがビームライン BL02B1 である。2009～2013 年の 5 年間にわたったパワーユーザー (PU) 課題ではこの目標達成のために、大型湾曲イメージングプレート(IP)カメラ(図 1)を用いて、必要な精度に到達するための測定法・データ処理・解析法の高度化、試料の物性発現に必要な外場を制御するアクセサリーの整備を BL 担当者と協力して行った¹⁾。

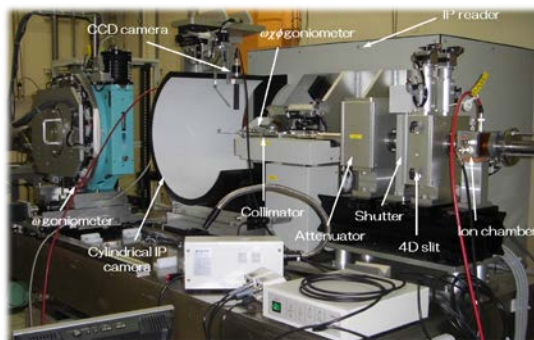


図 1. BL02B1 に設置された IP 回折計。

本 PU 課題は、実施開始年度の直前に共用施設として設置された新しい回折計を立ち上げることから始まった。このビームラインは SPring-8 の最も初期から稼働していたため、超精密解析に耐えられる X 線が得られるかどうか、光学系の状態、単色化された X 線の安定性、エネルギー分解能などを定期的に観測することから始めた。最初の 2 年間は多くの不具合が見つかったが、JASRI による光学コンポーネントの交換などの対処によって、現状では安定した光を得ることができている。

一方、同様に SPring-8 仕様の特注 IP 回折計にも多くの不具合が見つかった。特に、放射光ならではの広い強度ダイナミックレンジをカバーするための仕組みには、汎用の実験室系で顕在化しなかった不具合が存在していることが分かり、JASRI の協力を経て最適な解析のための更なる装置改造を施した。このデータを解析するために、この装置改造に対応した画像処理ソフトウェアも開発した。更に、この回折計を用いた外場応答の時間分解測定などの装置開発も行った。

本課題期間中に無機・有機を問わず、様々な物質群を対象とした構造物性研究を展開し、多岐に渡る成果が上がった。代表的なものとして、 Li@C_{60} の分子構造決定に関するもの²⁾、ヤンテラー歪を生じない銅酸化物の発見に関するもの³⁾、誘電性結晶の電場効果⁴⁾などを挙げる。

参考文献

- 1) “Extremely High Resolution Single Crystal Diffractometer for Orbital Resolution using High Energy Synchrotron Radiation at SPring-8” K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa, M. Takata; *AIP Conf. Proc.* **1234**, (2010) 887.
- 2) “A layered ionic crystal of polar Li@C_{60} superatoms” S. Aoyagi¹, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, H. Tobita; *Nature Chemistry* **2**, (2010) 678-683
- 3) “Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice”, 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) 559-563
- 4) “Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO_3 under Electric Field”, C. Moriyoshi, S. Hiramoto, H. Ohkubo, Y. Kuroiwa, H. Osawa, K. Sugimoto, S. Kimura, M. Takata, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, and M. Miyayama; *Japanese Journal of Applied Physics*. **50**, (2011) 09NE05.

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

BL43IR におけるパワーユーザー課題「赤外放射光の次世代利用研究推進: 高圧・低温での強相関電子構造研究および赤外近接場イメージング分光法の開発」(代表・岡村英一、2009-2013 年度)においては、SPring-8 から発生する高輝度な赤外線を利用した研究課題として、以下のように主に2つの研究課題を推進した。

(1) ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた、高圧低温での強相関電子系における電子状態の研究

高圧力の印加は、物性研究において非常に有力な実験手法であり、多くの研究が行われている。特に強相関電子系においては、圧力印加が原子間距離の減少を通じて電子のバンド幅を増加させ、様々な興味深い物性の発現につながる。しかし高圧下の強相関電子系に対する分光研究については、実験技術的な困難さから、あまり行われていなかった。本研究では DAC と SPring-8 の高輝度赤外線を用いて、高圧下の強相関電子系に高圧赤外分光を行い、その電子状態を研究した。すなわち強相関電子系の中でも特に希土類重い電子系を中心に、*f*電子と伝導電子の混成によりフェルミ準位近傍に形成される電子状態の圧力変化などを詳しく調べた。研究対象物質としては YbS [1], CeRu₄Sb₁₂[2], PrRu₄P₁₂[3], SrFe₂As₂[4], PrFe₄P₁₂, CeCoIn₅, CeRhIn₅, YbNi₃Ga₉などを選び、高圧赤外分光研究を行った。発表では、これらの結果の概略を示す。またPU課題期間中には上記実験の遂行に加えて、赤外放射光利用研究に関するレビュー論文出版[5]、および DAC で測定した反射スペクトルに対する修正 Kramers-Kronig 解析手法の開発[6]も行った。

(2) 近接場光学を用いた、回折限界を超える空間分解能での顕微赤外分光法の開発

フーリエ分光(FTIR)と顕微鏡を組み合わせた赤外顕微分光手法は、実用的な分析手法として様々な分野で利用されている。しかし得られる空間分解能は波動光学の回折限界で制限され、波長 10 μm 程度である分子の指紋振動数領域では、一般に空間分解能も 10 μm 程度である。これに関して本PU課題では、近年急速に発展した近接場分光技術(NSOM)と SPring-8 の高輝度赤外線を用いることにより、回折限界を大きく上回る 100 nm 程度の空間分解能を持ち、かつ指紋領域全体をカバーする顕微 FTIR の実現をめざした。装置は原子間力顕微鏡のプロブ先端と試料表面の隙間に赤外光を集光し、散乱された近接場光を検出する「散乱型 NSOM」を用いた。近接場光は非常に微弱であり、しかも単純な散乱光などのバックグラウンドと同じ振動数を持つため、NSOM 光の分離検出がカギとなる。これまでに 100 nm 程度の空間分解能で、指紋領域をカバーする近接場光スペクトルを検出できている[7]。しかし実用的分光法とするにはまだ S/N 比が不足しており、現在も開発を継続している。発表では装置とこれまでの結果の概要を報告する。

参考文献

- 1) M. Matsunami, H. Okamura et al., Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 237202.
- 2) H. Okamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 084718.
- 3) H. Okamura et al., Phys. Rev. B **85** (2012) 205115.
- 4) H. Okamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 074720.
- 5) S. Kimura and H. Okamura, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 021004.
- 6) H. Okamura, J. Phys. Conf. Ser. **359** (2012) 012013.
- 7) Y. Ikemoto et al., Opt. Commun. **285** (2012) 2212-2217.

BL02B2 パワーユーザー(2009～2013 年度)活動報告

— 構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発 —

大阪府立大学理学系研究科¹、筑波大学数理物質系物理学域²、広島大学理学研究科³久保田 佳基¹、西堀 英治²、黒岩 芳弘³

本課題では、SPring-8 の利用により初めて可能となる先端的な粉末構造物性研究を推進しつつ、物性同時測定を始めとする測定技術開発や装置の高度化を行うことで、SPring-8 を用いた次世代粉末構造物性研究のグランドデザインを策定することを目標として、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きた。ここでは 2009～2013 年度の 5 年間の活動について報告する。

本課題では、SPring-8 および BL02B2 の特長を活かし、多孔性材料へのゲスト分子吸着構造解析、電荷軌道秩序可視化のための超精密構造解析、医薬品等の多自由度をもつ分子性結晶の未知構造解析、非鉛圧電材料の精密構造解析など、PU メンバー各自が専門とする対象物質について研究を推進し、質・量ともに確保された成果を創出した。成果として、PU 課題、支援課題を合わせて査読付き論文 100 報以上が発表され、その中には、社会的なインパクトが大きく、学術的にも評価が高いとされている Science や Nature 系学術雑誌の論文も数報含まれている。また、共同研究も含めて 12 の博士論文が提出されており、人材育成にも貢献した。発表ではこれらの中からいくつかの成果について紹介する。

ユーザー支援としては、ユーザーがデータを得て、論文発表までできるように実験の計画・実施、解析を綿密に支援した。試料調整が必要な場合などは適宜 PU 課題のビームタイムの一部を使って測定を行った。5 年間の支援課題総数は 85 であった。支援課題と PU 課題を合わせてユーザータイムの平均 40% 程度のビームタイムにおいて PU グループが実験に参加し、BL の円滑な運営と成果の創出に貢献した。PU グループが開拓した新規ユーザーの課題は 13 件(うち海外 3 グループ)あった。海外グループの SPring-8 での実験を支援するために、日本学術振興会の二国間交流事業(共同研究)の予算を獲得して旅費や滞在費を支援した。また、研究基盤を構築できていない若手研究者に対して SPring-8 を使った成果創出が可能となるよう積極的に支援した。

装置開発としては、結晶構造・誘電率同時計測システムと、電場印加時分割実験システムを構築した。その結果、電子デバイスが動作している環境下で、結晶構造と電気物性を同時計測できるようになったことは、産業的にもデバイスの故障解析において重要な意味をもつと期待される。また、X 線チョッパーを利用した時分割測定については、実験条件や問題点が明らかにされ、粉末結晶による電場印加下時分割測定の用途が立った。

SPring-8 が共用を開始した当時と比較すると、現在では物性測定などにおいて Physical Property Measurement System (PPMS)を始めとして温度変化の一連の測定は汎用化してきている。また、成果を挙げている多くの SPring-8 ユーザーには、複数の BL を使いこなしているケースが多く見られる。このような状況を鑑みれば、今後、BL02B2 は、EXAFS や簡単な単結晶の実験なども可能な“物質科学のための複合計測ビームライン”になっていくことが一つの道であると考えられる。対象物質として、無機、低分子、高分子材料まで含めた生体を除くほとんどの材料をカバーする BL02B2 ビームラインにとって、粉末回折を核に多様な測定を平易に可能にすることは物質科学の成果をこれまで以上に挙げていくために重要である。

放射光科学の進歩と同様に物質科学の進歩は著しい。強相関電子系物質、熱電変換材料、強誘電体、多孔性配位高分子などいずれの物質系においても新規機能や新規材料が見出され急速に発展を続けている。我々は、BL の円滑な運用と成果創出のために SPring-8 に協力する形でスタートした PU 制度において 3 期、計 11 年に渡り活動してきた。その中では、特定領域研究や新学術領域研究、CREST や ERATO などの大型プロジェクトに参画しながら研究分野の動向を把握し、BL の高度化を常に考えてきた。本 PU は終了したが、今後も我々の経験とアイデアを活かしてこれまで以上に BL の研究成果創出力をアップし、SPring-8 を利用した物質科学研究に貢献する所存である。

The charge density analysis of rubrene at BL02B1 in PU project

Venkatesha R. Hathwar¹, Mattia Sist¹, Mads Ry Vogel Jørgensen¹, Kuniyoshi Sugimoto², Jacob Overgaard¹,
Bo Brummerstedt Iversen^{1*}

¹Center for Materials Crystallography, Department of Chemistry & iNano, Aarhus University, Langelandsgade 140, Aarhus C, DK-8000, Denmark. ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute I-HI, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo, 679-5198, Japan.

*Correspondence e-mail: bo@chem.au.dk

The charge density analysis of crystalline materials using high resolution X-ray diffraction data has become an important analytical technique to study the physical and chemical properties of materials [1]. It is now very mature and one of the most dynamic areas of modern X-ray crystallography. In this approach, the charge density models are obtained based on the Hansen and Coppens multipole formalism [2] and Bader's "Atoms in Molecules" (AIM) theory [3] provides a convenient platform to define boundaries between atoms through their topological properties derived from the electron density.

In recent years, semiconducting organic materials have attracted a considerable amount of interest to develop all-organic or hybrid organic-inorganic electronic devices such as organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), or photovoltaic cells. Rubrene (5,6,11,12-tetraphenyltetracene, RUB) is one of the most explored compound in this area as it has nearly 100% fluorescence quantum efficiency in a solution. Additionally, the OFET fabricated by vacuum-deposited using orthorhombic rubrene single crystals show p-type characteristics with high mobility up to 20 cm²/Vs [4]. The large charge-carrier mobilities measured have been attributed to the packing motif which provides enough spatial overlap of the π -conjugated tetracene backbone. However, the significant semiconducting property of RUB is not clear yet.

In this PU project, high resolution single crystal X-ray data of RUB was collected at 20 K on a single crystal (~100 μ m) using a wavelength of 0.35312 Å at the BL02B1 beamline of SPRing-8. Data was collected to up to the resolution $d=0.30$ Å with a redundancy of 21. The C–H bond distances were obtained from the neutron experiment and anisotropic displacement parameters (ADP) of hydrogens are estimated from SHADE3 analysis [5]. The chemical bonding features, the topology of electron density and strength of weak interactions were analyzed by the AIM approach. It is further supported by the mapping of non-covalent interactions (NCI) based on the electron density. The results obtained from synchrotron data (20 K) and laboratory data (100 K) will be discussed in the presentation.

References:

1. Coppens, P. *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford University Press: Oxford, UK, 1997.
2. Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallogr.*, Sect. A 1978, 34, 909–921.
3. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Clarendon: Oxford, 1990.
4. Podzorov, V.; Menard, E.; Borissov, A. et al., *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 086602.
5. Madsen, A. Ø. *J. Appl. Crystallogr.* 2006, 39, 757–758.

スピントロニクスデバイスを基盤としたナノ計測技術の開発と物質・材料研究への展開

1 大阪大学大学院工学研究科, 2 名古屋大学大学院工学研究科, 3 大阪大学基礎工学研究科

4 産業技術総合研究所, 5 島根大学総合理工学部, 6 高輝度光科学研究センター

白土 優¹, 加藤剛志², 鈴木義茂³, 三輪真嗣³, 野崎隆行⁴, 荒河一渡⁵, 小谷佳範⁶, 中村哲也⁶

SPring-8 BL25SU(軟X線固体分光ビームライン)では、 $\phi 100$ nm 径の軟X線ナノビーム利用の高度化が進められている。¹軟X線ナノビームを用いたナノ磁気解析は、これまで主に国外でのアクティビティに限られてきたが、本高度化により、特に、高い輝度を誇るSPring-8において実施可能なナノ磁気解析計測基盤が整備される。本パートナーユーザー(以下、PU)課題は、2014年A期にスタートした新しい課題であり、ナノサイズの素子が主体となるスピントロニクス材料を主なターゲットとして、軟X線ナノビームを用いたナノ磁気計測技術の開発を行っている。本PU課題では、施設側が行う光源としてのナノビーム化の高度化と共に、ユーザー主導での計測技術の高度化を積み上げることで、ナノ領域での素子単位での磁気解析を軸にした分野形成を行うことを最終的な目的としている。

改造後のBL25SUは、旧ビームラインで問題となっていた振動の影響を受けやすい高さ1.9 mの実験デッキを廃止し、かつ既存の実験装置を実験ホール床面に設置した光学配置となっている。改造後のBL25SUのレイアウトと開発中の軟X線ナノビームMCD装置の外観写真を、図1に示す。改造後のBLは、集光ナノビームを利用するナノビームブランチ(Bブランチ)とビーム径が数 μ mから数100 μ mのマイクロビームブランチ(Aブランチ)で構成されている。本PU課題では、Bブランチの最下流に設置されている軟X線ナノビーム・MCD装置を用いたナノ計測技術を開発している。2014年A期では、ビームラインの光学調整、ナノ集光開発、実験装置の据え付け調整等のコミッショニングに重点を置いている。現在までに、透過光ならびに全電子収量法の両方に利用可能なLine & Space 試料を用いて、集光素子としてフレネルゾーンプレート(FZP)を用いた集光光学系調整、ピエゾスキャンによる2次元画像化技術の開発などを進めている。

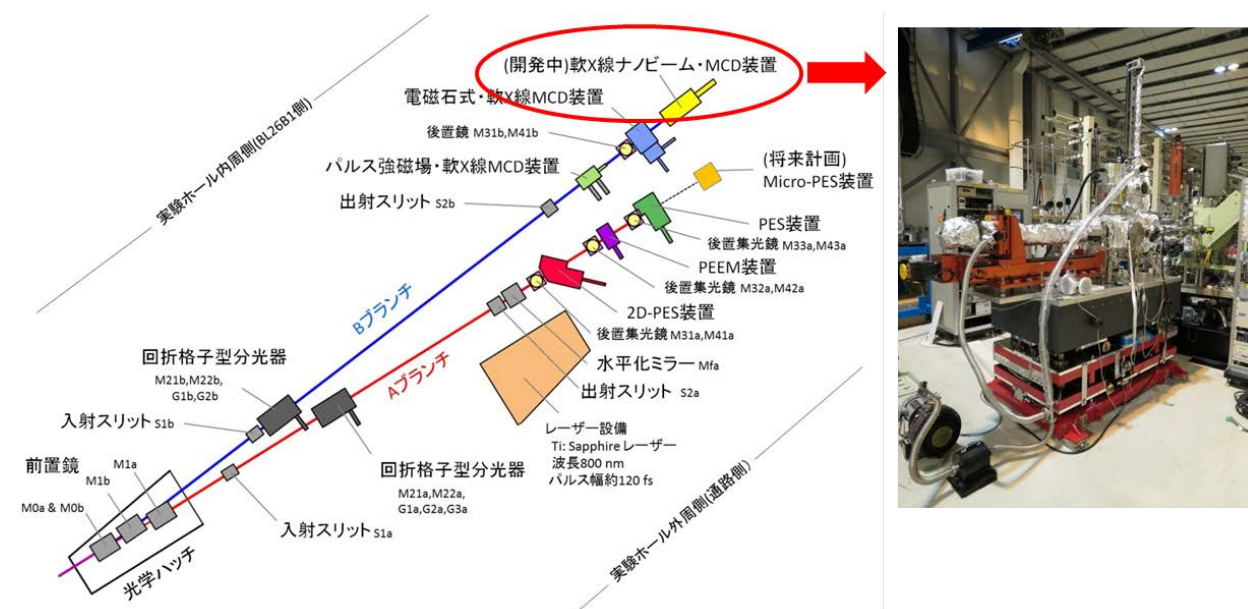


図1. 改造後のBL25SUレイアウトイメージと開発中の軟X線ナノビームMCD装置の外観

参考文献

- 1) 中村哲也, 小谷佳範, 高田昌樹, 仙波泰徳, 大橋治彦, 後藤俊治, SPring-8 利用者情報, Vol. 19, No. 2, pp. 102-105, 2014.

超高压下における融解温度決定

¹東京工業大学・²海洋研究開発機構・³愛媛大学・⁴理研・⁵JASRI

廣瀬敬^{1,2}、野村龍一¹、館野繁彦¹、桑山靖宏³、中島陽一⁴、大石泰生⁵

われわれのグループは「極細X線ビームを使った超高压高温下の物性測定」と題したパワーユーザー課題をBL10XUにて遂行中である。主にレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて、試料を高压高温状態にし、X線回折測定法によって構造を決定すると同時に、融解温度・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。本発表では、そのうち融解温度の決定について報告する。

われわれは、マントル物質およびコア物質(鉄合金)の融解温度を超高压下で決定することを試みている。融解温度の決定にあっては、常にその融解判定基準が議論になってきた。ダイヤモンドセルを用いた実験の場合、試料が100ミクロン以下と小さいため、実験後に回収してその融解組織を観察するという手段がほとんどとられてこなかった。そこで最近われわれは、超高压高温下におけるエックス線回折データのみならず、回収試料の組織観察を合わせて行うことにより、より正確な融解温度決定を目指している。発表当日は、1)主にエックス線マイクロモグラフィ法を用いた回収試料の組織観察に基づく、マントル物質のソリダス温度決定、および2)同じく回収試料の収束イオンビーム装置を用いた回収試料の組織観察に基づく、コア物質の共融点温度と組成の決定、について報告する。

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¹・医², 都医学総合研³, 高輝度光科学研究セ/SPring-8⁴

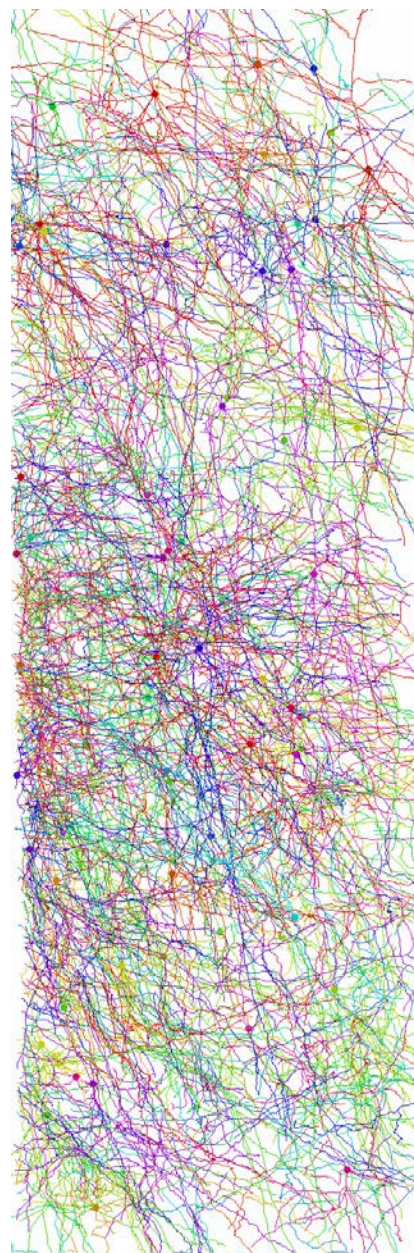
水谷隆太¹, 雑賀里乃¹, 竹腰進², 井野元智恵², 中村直哉², 大澤資樹², 新井誠³, 大島健一³, 糸川昌成³,
竹内晃久⁴, 上杉健太郎⁴, 鈴木芳生⁴

ヒト脳は、言語機能を発揮して文章を理解し、その内容に様々な角度から分析を加え、興味深いとか、あるいは、好ましくない等の感情を抱き、何か参考になることはないかと思慮をめぐらしたりする。恐縮ながら、これらはいずれも本要旨を読んでおられる読者ご自身の脳の働きである[1]。しかし、脳の多彩な機能がどのようにして実現されているのかは、明らかでない。

我々は、ヒト脳の三次元構造を細胞レベルで解析し、脳の機能メカニズムを明らかにすることを目指している。脳の神経細胞は、三次元的なネットワーク構造を形成し、神経回路を形作っている。したがって、神経ネットワークの三次元構造を解析すれば、神経突起などの位置関係から神経回路を決定できる。

これまで本長期課題では、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ネットワークの解析を進めてきた。測定では、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。ヒト組織を用いるに際しては、関連各機関の倫理審査で認められた条件に従って研究を実施した。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、樹状突起や軸索をトレースした[2]。右図はその一例である。このような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様式から、論理回路でのフリップフロップ等に相当する機能が推定された。我々は既に、ショウジョウバエの左脳の神経ネットワークについても、その全体の三次元構造を明らかにしている[3]。その今後、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] 水谷, 雑賀 (2013). X線マイクロモグラフィ法によるヒト大脳神経回路の決定. 放射光 **26**, 268.
- [2] R. Mizutani et al. (2010). Microtomographic analysis of neuronal circuits of human brain. *Cerebral Cortex* **20**, 1739.
- [3] R. Mizutani et al., (2013). Three-dimensional network of Drosophila brain hemisphere. *J. Struct. Biol.* **184**, 271.

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

Kenji Hagiya¹, Takashi Mikouchi², Kazumasa Ohsumi³, Yasuko Terada³, Naoto Yagi³, Mutsumi Komatsu⁴, Michael E. Zolensky⁵ (Principal Investigator).

¹Graduate School of Life Science, ²Univ. of Hyogo, School of Science, ³Univ. of Tokyo (Japan), ³JASRI (Japan),

⁴Waseda University (Japan), ⁵NASA-JSC (U.S.A.)

Introduction: We have continued our long-term project using X-ray diffraction to characterize a wide range of extraterrestrial samples, including samples returned from the near-Earth asteroid Itokawa by the Hayabusa Mission, comet grains from Comet Wild 2 collected by the Stardust Mission, and the recent meteorite falls Sutter's Mill (carbonaceous chondrite), Monahans (halite separated from this ordinary chondrite), and Amoeboid Olivine Aggregates (AOAs). 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) mm² 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.

Sutter's Mill Meteorite: We made critical measurements of the crystal structures and cell parameters of secondary alteration minerals in the Sutter's Mill meteorite, a unique meteorite which contains xenolithic materials as will be materials collected by the OSIRIS-REx and Hayabusa 2 sample return missions. We showed that the Sutter's Mill meteorite is a regolith breccia of very reduced and very oxidized materials, a very surprising result [1,2].

Hayabusa Samples: We made critical structural analyses of dust samples of asteroid Itokawa returned to Earth by the Hayabusa mission. We made SXRD crystal structure and unit cell measurements of analogous meteorites as standards. The degree of crystallite crystallinity significantly varies within individual grains, a hallmark of shock metamorphism. These have been the first crystallographic analysis of loose asteroid regolith grains, and permit us for the first time to definitely link one class of meteorites (ordinary chondrites) to one class of asteroids (S class) and understand for the first time how regolith processes have modified the mineralogies of asteroid materials [3-7].

Comets and Asteroids Impacting the Moon: We made critical mineralogical identifications of surviving pieces of late impactors hitting the Moon, as a text of models of the origin and early history of the terrestrial planets. These impactor fragments indicate primitive asteroids were common Earth-Moon crossing impactors during the latter stages of the basin-forming epoch, opening a new window into the collisional processes that shaped the Earth at the dawn of life [8].

Amoeboid Olivine Aggregates: We made preliminary crystallographic and structural analyses of AOAs in carbonaceous chondrites that are sensitive indicators of condensation conditions in the solar nebula and parent body alteration/metamorphic processes [9,10].

Olivine and Pyroxene in Comet Wild 2 and Chondritic Meteorites: We made crystallographic measurements of olivine and pyroxene crystals which dominate the Comet Wild 2 samples returned to Earth by the Stardust mission. We measured cell dimensions olivine in the coarse-grained terminal particles of Stardust aerogel tracks and a comprehensive dataset of analogous olivine grains (5-30 μ m) isolated in chondrite matrix. The results have completely changed our understanding of the origin and evolution of the outer solar nebula [10].

References: [1] Zolensky et al. Mineralogy and petrography of C asteroid regolith: The Sutter's Mill meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, in press; [2] Jenniskens et al. (2012) Radar enabled recovery of Sutter's Mill, a unique carbonaceous chondrite regolith breccia. *Science* **338**, 1521-1524; [3] Mikouchi et al. Mineralogy and crystallography of some Itokawa particles returned by the Hayabusa asteroidal sample return mission. Submitted to *Earth and Planetary Science*; [4] Mikouchi et al. (2014) Mineralogy and crystallography of some Itokawa particles returned by the Hayabusa mission. *45th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract; [5] Mikouchi et al. (2013) Mineralogy and crystallography of Itokawa particles by electron beam and synchrotron radiation X-ray analyses. *2013 Hayabusa Symposium Abstracts*; [6] Nakamura et al., *Meteoritics and Planetary Science*. In press; [7] Zolensky et al. (2012) The shock state of the Itokawa samples. *43rd Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract XXXXI; [8] Joy et al. (2012) Direct Detection of Projectile Relics from the End of the Lunar Basin-forming Epoch. *Science* **336**, 1426-1429; [9] Komatsu et al. LIME silicates in amoeboid olivine aggregates: Indicator of nebular and asteroidal processes. Submitted to *Meteoritics and Planetary Science*; [10] Komatsu et al. (2012) Amoeboid olivine aggregates in NWA1152: connection to CR chondrites and the cometary particle T112. *Meteoritics and Planetary Science, 2012 Meteoritical Society Meeting Abstracts*.

リアルタイム 2D-GIXD による有機半導体超薄膜の成長初期過程の観察

¹岩手大・工, ²(公財)高輝度光科学研究センター吉本則之¹、渡辺剛²、小金澤智之²、菊池護¹、廣沢一郎²

有機電子デバイスの性能向上のために、有機半導層の結晶性の向上が必要である。我々は、SPring-8 の BL19B2 ビームラインに設置されている Huber 社製多軸ゴニオメーターに搭載可能な有機薄膜作製用小型軽量真空蒸着装置を独自に開発し、ペンタセンやオリゴチオフェンなど代表的な有機半導体について、薄膜の形成過程を 2 次元 X 線回折法によって観察してきた。本報告では、我々の開発した装置の紹介と、有機半導体薄膜の形成過程のリアルタイム 2D-GIXD 観察結果、多結晶薄膜の 2 次元 X 線回折のデータから結晶構造解析さらに、2 元蒸着による p n 有機半導体混合膜の形成過程の構造評価の結果を紹介する。

【蒸着装置】

Fig. 1 に本研究で作製した *in-situ* 2D-GIXD 測定用成膜チャンバーの概略を示す。蒸着装置の全高は 400 mm 程度であり、ゴニオメーターのアーム類と干渉することがないように設計されている。装置の分解、組み立て、試料の交換が容易に行えるように工夫されており、1 回数時間の実験を 1 日に数回行うことが出来る。蒸発源は 2 つ搭載されており、p n 有機半導体の 2 源蒸着が可能である。

【有機半導体薄膜形成過程の構造評価】

リアルタイム 2D-GIXD 測定は、作製した真空蒸着装置を SPring-8 BL19B2 の多軸回折計に搭載しておこなった。検出器に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 であった。基板温度は -50°C から 80°C 範囲で設定し、基板には主に自然酸化膜付き Si ウエハを用いた。Fig. 2 にペンタセンのリアルタイム 2D-GIXD パターンを示す。成膜初期には薄膜相が優先的に出現し、遅れてバルク相が結晶化することをリアルタイムで観察した。また、バルク相が現れる膜厚は基板温度に依存することが明らかになった。オリゴチオフェンについては、これまで結晶構造が未知であった DH-DS2Tl にいて、2D-GIXD パターンから結晶構造を解析した。2D-GIXD 測定で取得した約 70 の回折スポットについて、位置と強度を再現するモデルと構築し、最適化することによって構造を決定した。この手法の確立によって、多結晶有機薄膜の構造解析に関する新たな可能性が拓かれた。さらに、ペンタンセンとフッ素化ペンタンの共蒸着膜の 2D-GIXD リアルタイム測定をおこなった。共蒸着膜では、特有の mix 相の回折パターンが観察され、このデータから格子定数を決定した。さらに、この実験結果に基づいて、組成と膜厚に関する相図をこの系において初めて作成した。

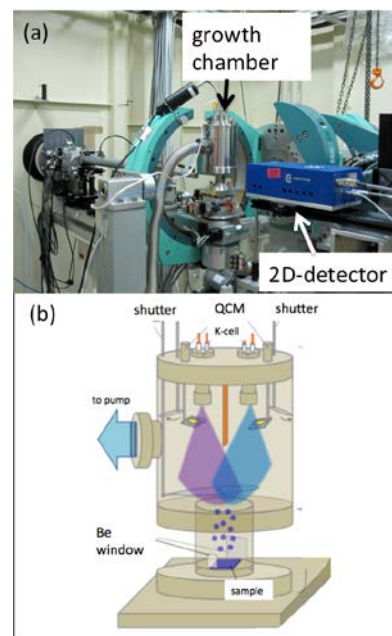


Fig. 1 Photograph (a) and schematic (b) of vacuum deposition chamber for real-time 2D-GIXD.

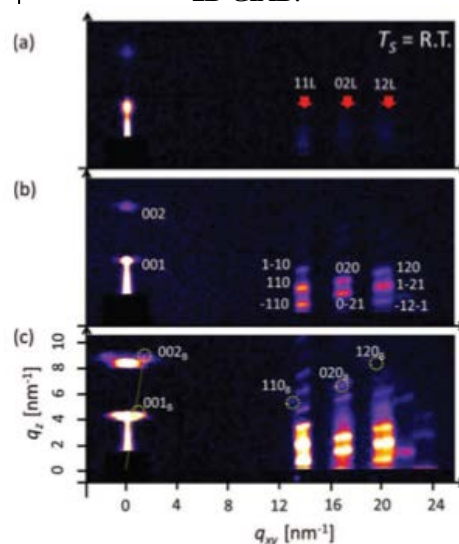


Fig.2 In-situ real time 2D-GIXD measurement of growing pentacene thin films.

超伝導元素の極限環境における構造物性

大阪大学 基礎工学研究科 附属極限科学センター

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する。「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における開発研究プロジェクトを2010年度末から開始した（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）これは物質の基本となる元素において、その究極の姿（超伝導性・結晶構造）を探求することにより、超伝導をはじめとした現象の普遍性や未知の可能性を見だし、物質科学の新しい魅力によって将来の科学技術の発展につなげることを目指したもので、本研究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」を明らかにすることを目的とした。

現在までの研究により得られた成果を総括すると、以下の3つを顕著な成果として挙げる事ができる。

1. リチウムの再金属（超伝導）相の発見（図にて説明）
2. カルシウムの高温超伝導相の構造の解明
3. 金属水素流体の生成と相転移の検出

これらの成果は、最先端・次世代研究開発支援プロジェクトにおいて目標としていた、元素の超伝導化や高温超伝導の可能性と高圧力を使った物質機能開発法に、結晶構造データを加えることができた。これは高温超伝導体の製造やその他の機能開発においてより直接的に材料開発の指針を示すものである。同時に、未踏の高圧力における結晶構造を予測する理論の構築およびその精度向上に寄与する構造データを与える。

また、本研究と付随して行ってきたビームラインの高度化（低温下物性同時測定等）は、本研究課題の成果に限らず、他の課題においても利用され技術的波及に貢献している。元素といったシンプルな対象物の極限環境における結晶構造の計測は、今後も物質科学の重要な研究手法として位置づけられるばかりでなく、究極の省エネルギー材料や高機能の電子デバイスを実現する材料開発に広く応用され貢献するものと期待できる。

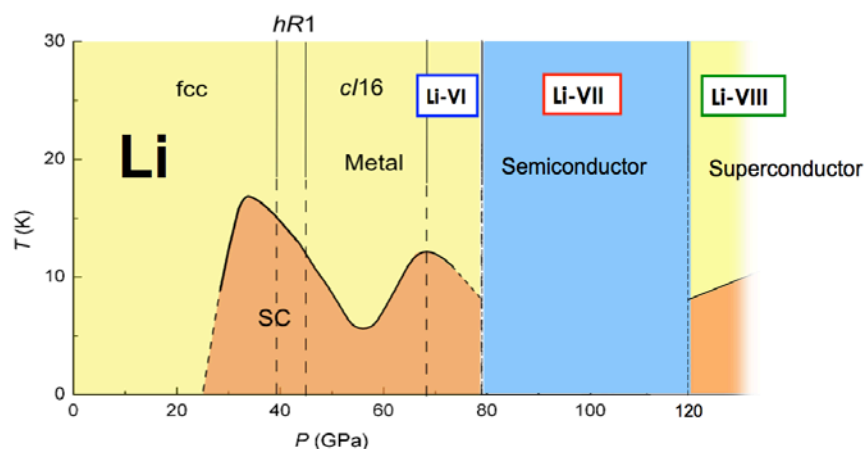


図. リチウムの低温高圧下の電氣的性質と結晶構造変化。80～120 GPa における VII 相は半導体であり、VIII 相へ構造の出現とともに再金属・超伝導化する

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).
- 4) T. Matsuoka et al., Phys. Rev. B **89**, 144103 (2014).

放射光 X 線を用いた多成分からなる自己集合性錯体の単結晶構造解析 - 自己組織化球状錯体へのタンパク質の内包 -

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

藤田大士、星野学、藤田誠

明確な構造を持つ中空構造体にタンパク質を内包することができれば、構造の安定化や物性のコントロール、あるいは立体構造の新たな構造解析法の開発が期待できる。しかしいくつかの試みが検討されてきた中、未だ「一分子」のタンパク質を「正確な構造」中に閉じ込めることができた報告例はない。今回、76 残基から構成されるユビキチンを共有結合を介して配位子に直接導入し、これを非修飾配位子、Pd²⁺ イオンと共に混合することで、一分子のユビキチンが内部に包接された錯体が合成できたことがわかった。

¹H DOSY NMR により拡散係数を測定したところ、(1)ユビキチンは M₁₂L₂₄ 錯体と同速度で拡散運動し、(2)その拡散係数は M₁₂L₂₄ 錯体の骨格サイズに応じて変化した。これら結果は、ユビキチン包接錯体の生成を支持している。さらに超遠心分析を行った結果、目的のユビキチン包接錯体が、定量的かつ選択的に生成していることが明らかとなった。なお、^{[15]N} ユビキチンを用いた ¹H-¹⁵N HSQC NMR から、ユビキチンは錯体中で球状構造を保っていることが確認されている。

ユビキチン包接錯体の結晶化は、ユビキチン内包錯体の DMSO 溶液に、AcOPr を気相拡散させることによって得ることができた。放射光を用いた単結晶 X 線回折実験の結果、ユビキチン包接錯体の骨格構造、および内部に存在する電子密度を可視化することに成功した。今回は本結果を、他の対称性を持つ自己集合性錯体の構造解析結果と共に報告する予定である。

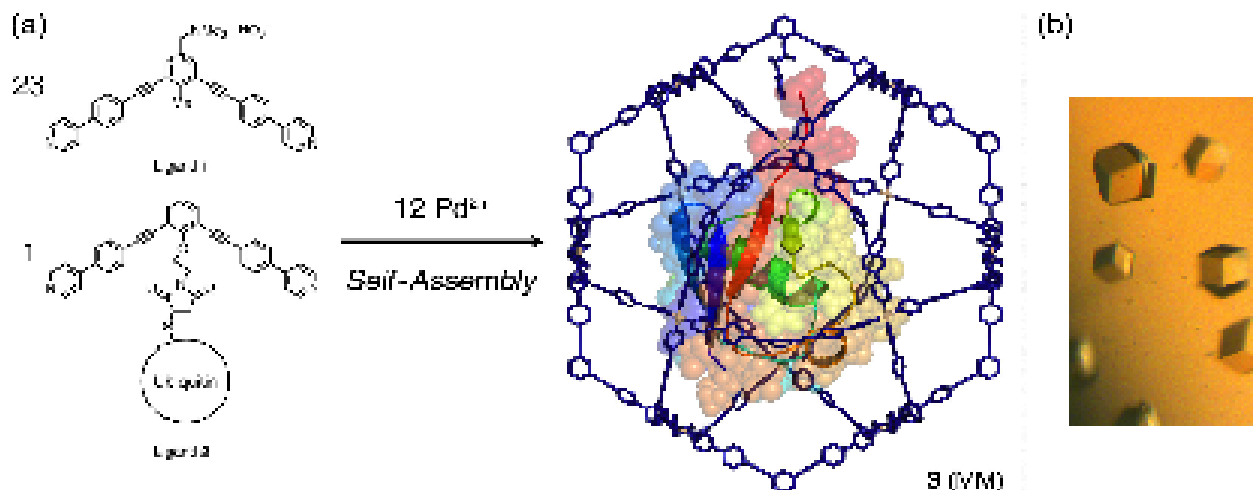


Figure 1. (a) Schematic representation of the encapsulation of ubiquitin. (b) X-ray quality single crystals

参考文献

- 1) D. Fujita, K. Suzuki, S. Sato, M. Yagi-Utsumi, Y. Yamaguchi, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Takata, M. Noda, S. Uchiyama, K. Kato*, and M. Fujita* "Protein encapsulation within synthetic molecular hosts" *Nature Commun.* 2012, 3, 1093.
- 2) N. Mizuno, D. Fujita, S. Sato, T. Kumasaka, M. Fujita, and M. Takata* "Development of a MEM Structure Visualization Method: Synthesis and Structural Analysis of Artificial Capsule Enclosing Protein" *J. Crystallogr. Soc. Jap.*, 2013, 55, 211.

Structural and Functional Investigation of UraA, the uracil:proton symporter in *E.coli*

Xinzhe Yu, Guanghui Yang, Nieng Yan

School of Medicine, Tsinghua University, Beijing 100084, China

The *Escherichia coli* uracil:H⁺ symporter UraA is a representative member of nucleobase/ascorbate transporter (NAT) family proteins, which are responsible for nucleobases uptake in all kingdoms of life and vitamin C transport in mammals. Despite the advent of the crystal structure UraA bound to uracil, its transport mechanism remains elusive. Here we report the 2.5 angstrom crystal structure of UraA bound to uracil resolution in a distinct conformation with data collected at BL41XU. The newly solved UraA structure can also be spatially arranged into a core domain and a gate domain with uracil binding between the two domains as the previous one. The core domains show little difference between the two structures, while the gate domains undergo marked conformational changes. Structural comparison between the two UraA conformers suggest that the rotation of gate domain may facilitate the substrate transport.

Spatial information by HAXPES

C.E.ViolBarbosa¹, S. Ouardi¹, J.Karel¹, X. Kozina², T. Kubota³, S. Mizukami³, G. H. Fecher¹, E. Ikenaga², C. Felser¹

1- Max-Planck-Institute für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Strasse 40, 01187 Dresden, Germany

2- JASRI,SPRing-8, Sayo-cho, Hyogo 679-5198, Japan

3- WPI Advanced Institute for Materials Research Tohoku University, 980-8577, Sendai, Japan

The combination of electronic and structural information in crystals and multilayered films can be achieved in the angular resolved hard x-ray photospectroscopy (HAXPES). The use of a high energy wide-acceptance objective lens in HAXPES makes possible the measurement of the photoelectron angular distribution over a large angular range (about 60 degrees), eliminating the dependence on the light incident angle. In these conditions, the angular distribution can be easily employed for the structural characterization of buried films by using x-ray photoemission forward scattering. The simultaneous measurement from different emission angles allows a more precise depth profile by exploiting the angular dependence of the photoelectron escape depth. In addition, this setup also allows the investigation and understanding of the recent technique of the magnetic circular dichroism in angular distribution in photoemission (MCDAD).

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

J.A. Duffy¹, J.W. Taylor², S.R. Giblin³ and S.B. Dugdale⁴

¹University of Warwick, ²ISIS Facility, ³University of Cardiff, ⁴University of Bristol

In this poster, we report on our current long term project to develop high-field magnetic Compton scattering measurements on BL08W. We present details about our current progress, and our latest results obtained using the magnet. In the last two experiments we studied the magnetism in frustrated $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, heavy-fermion CeB_6 and spin-polarised Co_2MnSi . Finally, our future plans are also discussed.

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.

For this project, an Oxford Instruments Spectromag cryomagnet has been shipped from the UK and commissioned for use on BL08W. This magnet, with its variable temperature insert, can provide a sample environment with applied magnetic fields up to 9 Tesla (horizontally), 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.

For $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, our results confirm the theoretical prediction that there is a significant orbital magnetic moment on one of the two Co sites present. Periodic oscillations are observed, which correspond in real space to the separation of the two Co sites, indicating that the non-magnetic site is involved in mediating the magnetic interaction. In CeB_6 , the spin density has a strong itinerant contribution, and anisotropy is observed between different crystallographic directions. These results are unexpected. We have also measured Co_2MnSi , as part of a project to study spin polarisation in highly polarised materials.

We would like to thank the EPSRC in the UK for funding for this project, to SPRing-8 for providing the long term project 2012B0045, and Y. Sakurai and M Itou for their significant help and 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 の価数揺らぎによる量子臨界現象の理論を提案し、その理論が YbRh₂Si₂ や β-YbAlB₄ 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。¹⁾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 の価数揺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。²⁾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(超高压・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。

まず、BLにおける測定の高度化目標について示す。本課題を遂行した 2 年間で、高圧力・極低温下では Ce-L3 吸収端において、14 GPa, 4 K を達成した。これにより、高圧力・低温下において 4f 希土類元素は全て測定可能となった。これにより最も重要な目標の一つである、Ce 化合物に関する知見が今後得られる見通しが立った。一方 Yb 化合物においては、価数揺らぎを起源とする量子臨界現象を示す物質での価数測定を行った。その中でも、YbNi₃Ga₉ は価数の圧力温度相図が得られ、圧力下でのメタ磁性が価数揺らぎと密接な相関があることが分かってきた。また YbAuCu₄ と準結晶 YbAuAl では、強磁場下での価数測定が行われた。価数変化が非常に小さいものの、その変化を追うことが可能となった。その結果を図 1 に示す。Yb³⁺は磁性イオンであるので

磁場をかけると Zeeman エネルギーの利得を与えるために Yb は 2 価から 3 価へとシフトする。それが 4T から 8T で観測されている。しかしながら、3T より弱い磁場では、価数の変化が観測されず、Zeeman エネルギーの利得だけでは説明できない振る舞いが観測された。現在、これが価数量子臨界現象と関連していると考えている。

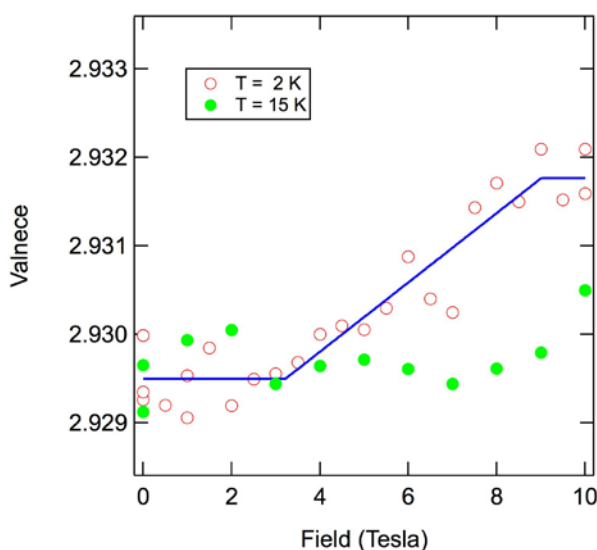


図 1 YbAuCu₄ の Yb 価数の磁場依存性。白丸が 2K、黒丸が 15K である。

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

Lung aeration at birth in a rabbit model of congenital diaphragmatic hernia

Megan J Wallace^{1,2}, Marcus J Kitchen³, Andreas Flemmer⁴, Charles C Roehr¹, Marta Thio⁵, Jacques Jani⁶, Melissa Siew¹, Katie Lee³, Genevieve Buckley³, Naoto Yagi⁷, Kentaro Uesugi⁷ and Stuart B Hooper^{1,2}

¹The Ritchie Centre, MIMR-PHI Institute of Medical Research, Melbourne, Australia; ²Department of Obstetrics and Gynaecology and ³School of Physics, Monash University, Melbourne, Australia; ⁴Division of Neonatology, Ludwig Maximilians University Munich, Germany; ⁵Royal Women's Hospital, Melbourne, Australia, ⁶Fetal Medicine Unit, University Hospital Brugmann, Brussels, Belgium and ⁷Spring-8 Synchrotron, JASRI, Hyogo, Japan.

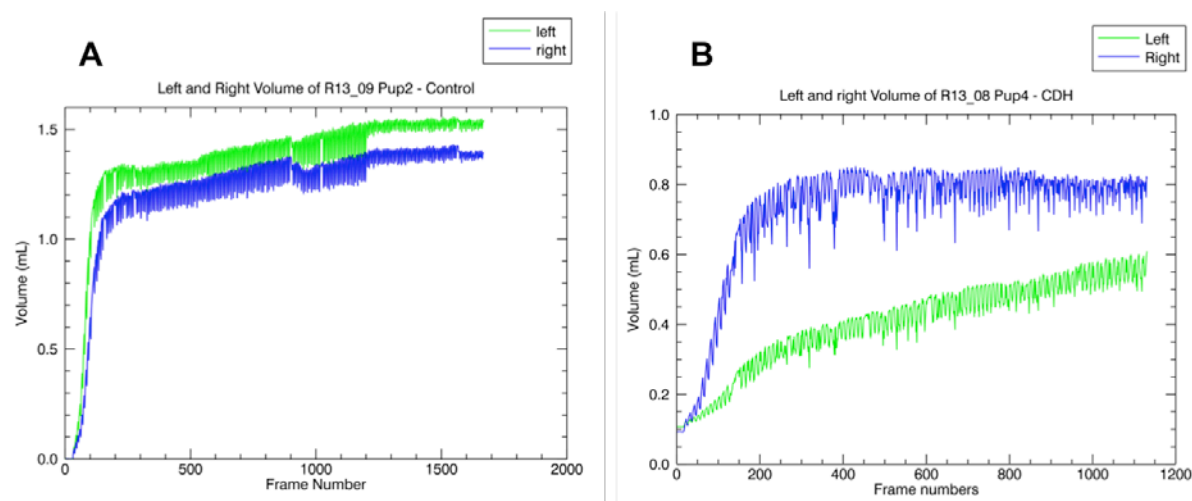
Email: stuart.hooper@monash.edu

Introduction: Congenital diaphragmatic hernia (DH) occurs in ~1:4000 infants. DH allows abdominal contents to enter the chest causing fetal lung hypoplasia. This results in severe respiratory insufficiency at birth. Currently there is little guidance how to best resuscitate CDH infants at birth. As DH is usually one-sided, the ipsilateral lung is mechanically different to the contralateral lung. We aimed to assess the rate and degree of lung aeration at birth between the left and right lungs in DH rabbits using synchrotron-based phase contrast X-ray imaging.

Methods: All experiments were performed at the Spring-8 synchrotron. Pregnant rabbits underwent surgery at 25 days gestation (dG; term 31-32dG) to induce left-sided DH in two fetuses per litter. At 30dG kittens were intubated, delivered and ventilated. Peak inflation pressure was adjusted to attain 5mL/kg tidal volume. A 5cmH₂O end expiratory pressure was maintained throughout. Phase Contrast X-ray imaging commenced prior to ventilation onset and was performed at 24keV and images were taken at 5Hz with an exposure time of 20msec/frame.

Results: Fifty-eight percent of DH fetuses survived. The body weight of DH kittens was similar to un-operated littermate controls but there was a 25% reduction in lung-to-body weight ratio in DH (0.054 ± 0.003 ; n=6) compared to control (0.072 ± 0.003 ; n=8; $p < 0.0005$) kittens. In DH kittens the right lung aerated ~60% more rapidly than the left (Control 0.034 ± 0.007 mL/sec vs DH 0.014 ± 0.004 mL/sec; $p < 0.005$). By 30 seconds, $67 \pm 4\%$ of the air was in the right lung and only $33 \pm 4\%$ of the air was in the left lung ($p < 0.005$). An example is shown in Figure 1.

Figure 1: Representative example of the rate and degree of lung aeration at birth in the left (green) and right (blue) lungs of a control rabbit (A) compared to a rabbit born with a left-sided DH (B).



Conclusion: The contralateral right lung aerates more rapidly than the ipsilateral (DH side) left lung, increasing the risk of over-distension injury in the right lung and atelectasis injury in the left lung. This imaging technique will allow us to discern which resuscitation techniques most effectively aerate the lung and reduce lung injury in CDH infants at birth.

Na⁺, K⁺-ATPase と強心配糖体複合体の X 線結晶構造解析

小川治夫¹、元山かん奈¹、Flemming Cornelius²、Bente Vilsen²、豊島近¹

¹東大・分生研・高難度蛋白質立体構造解析センター、²Department of Biomedicine, Aarhus University

Na⁺, K⁺-ATPaseは1分子のATPの加水分解に共役し、3分子のNa⁺を細胞外へ、2分子のK⁺を細胞内へ取り込むP型イオンポンプである。分子量約180Kで、 α 、 β 、FXYP蛋白の3つのサブユニットから構成される。 α と β サブユニットにはそれぞれ4つのisoformがあり、最も研究の進んでいるisoformは腎臓から大量に抽出可能な $\alpha 1/\beta 1$ /FXYP2複合体である。Na⁺, K⁺-ATPaseの作るナトリウム濃度勾配は多くの二次輸送体の駆動力ともなり、Na⁺, K⁺-ATPaseは多くの疾病と関係する。ジギタリス等から抽出される一連の強心配糖体はNa⁺, K⁺-ATPaseの阻害剤であり、3世紀にもわたって強心剤として処方されてきた。だが臓器特異性が無いため、処方のリスクが高かった。臓器特異性を与える1つの手段として糖部分の改変が考えられているが、今後の創薬に向けてもNa⁺, K⁺-ATPaseとの結合の詳細が強く求められている。

今回、数種類の強心配糖体との複合体構造のX線結晶構造解析を行なうことに成功したので、これを報告する。各強心配糖体とNa⁺, K⁺-ATPaseの間では、強心配糖体の各部位(糖、ステロイド、ラクトン環)に特徴的な結合様式を持っており、それぞれの結合の強さを十分説明できるものであった。

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

青柳忍

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線構造解析の技術確立し、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 の多彩なセベ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確立する。測定対象の物質は、電場によって自発分極が反転する LiTaO_3 などの強誘電体や、圧電振動子に利用される水晶などの圧電体、 $\text{Li}^+@C_{60}$ 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ーレンなどである。

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。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_3 は非線形光学材料や表面弾性波素子として利用される。電場印加による自発分極の反転に伴って各原子は変位するが、イオン結合で結ばれた Li と、共有結合で結ばれた Ta と O とでは、電場に対する応答特性が大きく異なると予想される。分極反転時の原子ダイナミクスの計測を目指して、まずは静電場を印可した状態での X 線結晶構造解析を進めてきた。これまでに、分極反転によって引き起こされた、 7×10^{-6} の格子歪みと、数%の回折強度変化を検出することに成功している。現在、交流電場を印加して、この微小な構造変化の時分割計測を進めているが、高速な繰り返し分極反転による試料の損傷が大きな問題となっている。

水晶は、固有の振動数で正確、安定に圧電振動することから、様々な電子機器の振動子に広く用いられている。水晶の圧電振動は、古くから Si^{4+} 陽イオンと O^{2-} 陰イオンの電場による交互なイオン変位によって生ずると考えられてきたが、電場印加による原子変位は極めて小さいため、それを実証する精度での電場下結晶構造解析は達成されていない。本研究では、水晶振動子に SPring-8 のシングルパルス X 線を照射するとともに、それと同期した共振周波数の交流電場を印加することで、共振状態の水晶振動子の時分割構造解析を目指した。SPring-8 の H モード運転時に、X 線チョッパーを用いて蓄積リング 8 周に 1 回のシングルパルス X 線を抜き出し水晶振動子に照射した。シングルパルス X 線と水晶振動子に印加する交流電場間のタイミングを調整することにより、圧電振動中の水晶の X 線回折パターンの時間変化を、湾曲型イメージングプレートで計測した。データ解析の結果、共振周波数の交流電場に対する格子歪は、静電場に対する格子歪の 1 万倍に達することが分かった。結晶構造解析の結果、共振状態での巨大な圧電歪に対して、共有結合性の強い Si-O 結合距離は全く変化しないが、いくつかの SiO_4 四面体間の角度が微小に変化することが明らかとなった。

Nuclear resonance vibrational spectroscopy on the NAD⁺-reducing [NiFe] hydrogenase from *Ralstonia eutropha* and method development

Lars Lauterbach^{1,2}, Leland Gee², Hongxin Wang^{2,3}, Marius Horch¹, Yshitaka Yoda⁴, Ingo Zebger¹, Oliver Lenz¹, Stephen Cramer^{2,3}

¹ Institut fuer Chemie, Sekretariat PC14, Technische Universitaet Berlin, StraÙe des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany;

² Department of Chemistry, University of California, Davis CA 95616;

³ Physical Biosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA 94720;

⁴ JASRI, SPRing-8, 1-1-1 Kouto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

The soluble NAD⁺-reducing [NiFe]-hydrogenase (SH) from *Ralstonia eutropha* consists of six subunits, HoxHYHUI₂, which accommodate the H₂-cycling catalytic [NiFe] center, two flavin mononucleotides (FMN), an electron relay consisting of four [4Fe4S] clusters and one [2Fe2S] species and the NAD(H)-binding site [1-2]. The SH oxidizes hydrogen in the presence of O₂ in contrast to most other hydrogenases [3].

In order to obtain insights into the structure of the [NiFe] site and the [FeS] clusters, we have performed nuclear resonance vibrational spectroscopy on both the oxidized and reduced SH protein. Our data indicate that only two of five [FeS] clusters become reduced through NADH. Externally added gaseous ¹³CO was incorporated into the [NiFe] center of the SH and allowed the discrimination of the vibrational bands related to the CN and CO ligands of the iron in the [NiFe] active site. A considerable higher higher $\nu(\text{Fe-CO})$ frequency compared to the situation in oxygen sensitive hydrogenase is discussed in relation to the oxygen tolerance of the SH.

We are currently working to increase the count rate from ⁵⁷Fe nuclear resonance scattering experiments. Initial tests have been conducted for the feasibility of a dual APD array setup to capture scattered photons from above and below the sample during an NRVS experiment.

As an initial proof of concept we measured the SH with the dual APD array setup and saw the combined counts to be 18.7% greater than a single APD array alone.

Our next step towards maximizing NRVS signal is to redesign the Lucite sample cell which ideally will approach the theoretical maximum of a two fold increase in detected NRVS signal. This will allow detection of weaker signals of very dilute biological samples in the future.

[1] Schneider K., Schlegel H.G. **1976** *Biochim. Biophys. Acta* 452, 66-80

[2] Horch M, Lauterbach L, Lenz O, Hildebrandt P, Zebger I **2012** *FEBS Lett.* 586:545-556

[3] Lauterbach L, O. Lenz, *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 17897-17905.

放射光メスバウア分光と XRD 同時測定による鉄の電子状態と結晶構造

¹ 東北大学、² JASRI、³ 金沢大学、⁴ 京都大学原子炉実験所、⁵ JAEA鎌田誠司¹、平尾直久²、大谷栄治¹、浜田麻希³、鈴木那奈美¹、前田郁也¹、大石泰生²、増田亮⁴、三井隆也⁵

地球は表層から地殻、マントル、核と層構造をもつ。地殻・マントルはケイ酸塩や酸化物からなり、核はおもに鉄からなる。地球内部にはケイ酸塩や酸化物、金属として鉄が多く存在する。ケイ酸塩中の鉄の電子スピン状態によって物質の弾性的性質が変化したり、鉄の価数が分かれば地球内部の酸化還元状態を知ることができる¹²⁾。また、鉄は常圧化では磁性を持つが、高压下では磁性を持たない。また不純物の存在によってもその性質が異なる。このような鉄の酸化状態や磁性を知ることは地球内部を知るためには重要なことである。このような鉄の電子状態を知る方法としてメスバウア分光法が用いられてきた。従来のメスバウア分光では、結晶構造は知ることができなかった。そこで我々は長期課題としてメスバウア分光法と X 線回折を同時に行える光学系の設置を行った³⁾。

BL10XU

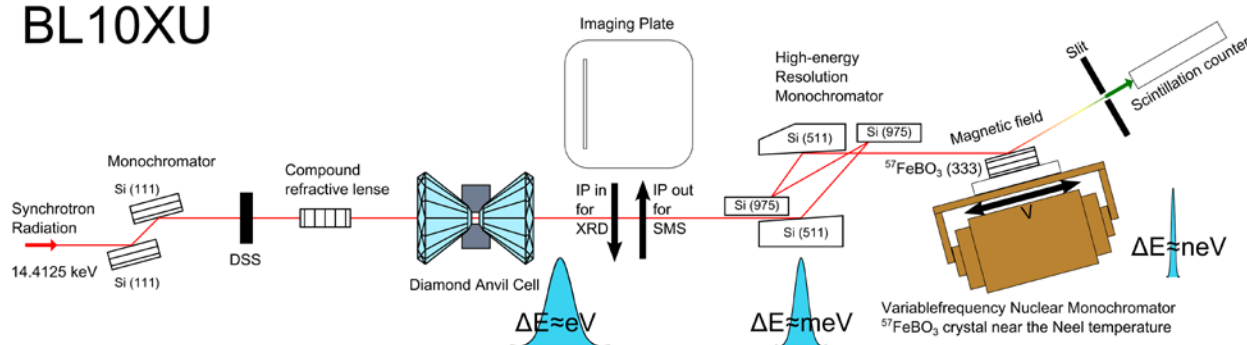


図1. BL10 における放射光メスバウア分光と XRD 同時測定光学系。

現在までに図1に示したように放射光メスバウア分光システムを構築し、200 GPa を超える条件までスペクトルを得ることに成功した。また、天然の鉱物や⁵⁷Feに富化していない試料の測定も行い始めている。試料としては、⁵⁷Feに富化させた Fe-Si 合金、(MgFe)O、Fe₃S、FeO、2 価鉄に富んだ MORB ガラスや 3 価鉄に富んだ MORB ガラスを高压力下で測定した。Fe-Si 合金については X 線回折も行い、結晶構造も同時に情報を得て、bcc 構造から hcp 構造への相転移に伴い磁性が失われることが観察された。さらに外熱型ダイヤモンドアンビルセルを用い、600 K までの高温メスバウア測定を行った。また、天然試料としてはアルマンディンとパイロープを用いた。また鉄濃度が低く、⁵⁷Fe に富化させていない Mg ペロブスカイトの測定も行い、二価三価比を調べることに成功した。本ポスター発表ではこれまでの研究成果を紹介する。

参考文献

- 1) Mashino, I., Ohtani, E., Hirao, N., Mitsui, T., Masuda, R., Seto, M., Sakai, T., Takahashi, S., Nakano, S. The spin state of iron in Fe³⁺-bearing Mg-perovskite and its crystal chemistry at high pressure. American Mineralogist, inpress, DOI: <http://dx.doi.org/10.2138/am.2014.4659>.
- 2) Lin, J.F., Alp, E.E., Mao, Z., Inoue, T., McCammon, C., Xiao, Y., Chow, P., Zhao, J. Electronic spin states of ferric and ferrous iron in the lower-mantle silicate perovskite. American Mineralogist, 97, 592-597, 2012.
- 3) 平尾直久, 大石泰生, 三井隆也, 浜田麻希, 松岡岳洋, 鎌田誠司, 大谷栄治, 「高压下における放射光 X 線回折・メスバウア一分光複合同時測定法の開発」, 2C08, 第 54 回高压討論会, 新潟, 2013 年 11 月 15 日.

NRVS for structural definition of non-heme iron enzyme intermediates

Kiyong Park, Yeonju Kwak, Lars H. Böttger, Kyle D. Sutherlin, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto, and Edward I. Solomon

Mononuclear and binuclear non-heme iron enzymes catalyze a wide array of reactions of O_2 with substrate in nature. In many cases, oxygen intermediates that are active in catalysis are inaccessible to traditional vibrational spectroscopy methods and their structures remain unknown. We have therefore developed a methodology for applying nuclear resonance vibrational spectroscopy (NRVS), which is selective for all vibrations with Fe displacement, to define the structures of these intermediates. This methodology involves collecting NRVS data on structurally well-defined models of the intermediates of interest and simulating these NRVS spectra using DFT calculations. Once a functional and basis set combination has been found that simulates the model data well, allowing for assignment of the iron vibrational modes and their dependence on structure, that same computational method is extended to the enzyme intermediates, allowing determination of their structure. We have successfully applied this methodology to the $S = 2$ $Fe^{IV}=O$ models and then to the $Fe^{IV}=O$ intermediate in the halogenase SyrB2. DFT-calibrated NRVS allowed us to define the structure of this intermediate and elucidated how substrate orientation in this enzyme leads to halogenation of the native substrate but hydroxylation of a non-native substrate. We have now applied this methodology to a series of Fe^{III}_2 -peroxy intermediates and Fe^{IV}_2 and $Fe^{III}-Fe^{IV}$ mono- and bis- μ -oxo models to understand their NRVS spectra. These model studies are now being extended to key binuclear Fe oxygen intermediates. Our DFT-calibrated NRVS methodology has allowed unambiguous assignment of the geometric structure of the peroxy-level intermediate P' in AurF, which converts aromatic amino groups to nitro groups. Coupled to electronic structure information from MCD, this has allowed us to evaluate the reactivity of this enzyme. This methodology has also been applied to an intermediate in the O_2 reaction of the Mn^{IV}/Fe^{III} active site in ribonucleotide reductase (RNR) from *Chlamydia trachomatis*. NRVS simulations were carried out on 18 structural models of this intermediate, with variants of one vs two carboxylate bridges, the positioning of Fe and Mn in the active site, the oxygen bridging geometry (bis(μ -oxo), or μ -oxo, μ -hydroxo), and water vs hydroxo ligation in structures with only one carboxylate bridge. The data and representative DFT simulations for these structural variations are presented in the Figure. From correlation of simulations to the NRVS data (with coupling to MCD analysis), the geometric structure of this intermediate was defined, providing insight into its reactivity.

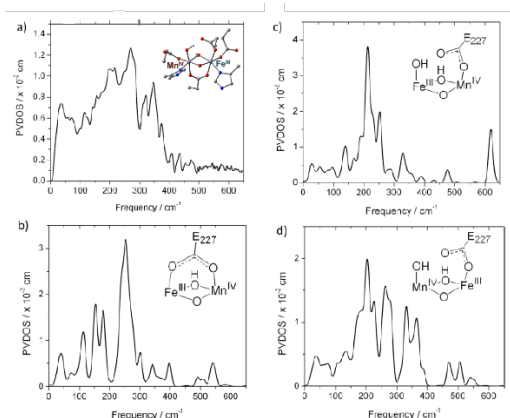


Figure. a) NRVS data for the O_2 intermediate in Mn^{IV}/Fe^{III} RNR and the structure derived from this spectrum. b) NRVS simulation for a model with two carboxylate bridges. c) NRVS simulation for a model with one carboxylate bridge and the non-bridging carboxylate bound to Mn. d) NRVS simulation for a model with one carboxylate bridge and the non-bridging carboxylate bound to Fe. Note its similarity to the enzyme intermediate spectrum in a).

グリーンナノエレクトロニクスのための材料・プロセスインテグレーション ～超低消費電力次世代トランジスタ開発～

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: 池永 英司 (高輝度光科学研究センター)、村上 秀樹 (広島大学)、澤野 憲太郎、野平 博司 (東京都市大学)、大田 晃生、牧原 克典、黒澤 昌志、竹内 和歌奈、坂下 満男、中塚 理、財満 鎮明 (名古屋大学)

スマートフォンやタブレット等の携帯情報端末の普及、クラウドコンピューティングやソーシャルメディアに代表される新たなICT技術の浸透・高度化に伴って、より安全で快適なネットワーク社会への進化が強く求められている。その一方で、ICT 機器・インフラの拡充による消費電力の激増が大きな社会問題となっている。これを抜本的に打開するには、ICT 機器の主要構成部品である大規模集積回路(LSI)の消費電力および発熱量を低減する技術の確立が急務である。とりわけ、LSI の基本素子である金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ(MISFET)の開発では、低省電力化と高性能化の両立が強く求められている。現在では、従来の幾何学的な微細化スケーリング(素子サイズの縮小)による MISFET の性能向上は極限に達しており、材料固有の物性が性能限界を決定する主要因となっている。そこで、更なる高集積化・高性能化を図るために、新たな電子材料・技術を導入した等価的なスケーリングや立体構造トランジスタの開発・実用化が進められている。

新材料・新構造導入による超低消費電力・高電流駆動力を最大限に引き出すためには、デバイスを構成する電子材料固有の物性の本質的な理解と、異種材料界面で生じる化学反応の精密制御技術の確立が必要がある。本長期利用課題では、MISFET の低消費電力化・高性能化の要となる新規チャネル候補である Ge 系半導体が主な評価対象であり、次世代の材料プロセス技術の開発に指針を与える各種物性メカニズムの解明することを目的とし、BL47XU に設置されている硬 X 線光電子分光(HAXPES)を活用し、Ge 系薄膜多層構造や微細構造における化学結合および電子状態の精密評価を推進した。これまでに、以下の成果が得られた。

- HAXPES の深い分析深度を活用して、 N_2 熱処理に対する $TiN/HfO_2/TaGe_xO_y/Ge$ 構造の化学構造の熱的安定性を評価した結果、 $300^\circ C$ の N_2 熱処理により $HfO_2/TaGe_xO_y$ への Ge の混入がわずかに認められるものの、電気特性評価では界面準位やリーク電流の低減に効果があることを明らかにした。また、 $500^\circ C$ 以上の熱処理では、Ge の拡散が引き起こす顕著な組成ミキシングにより電気特性も劣化すること分かった。絶縁膜厚を制御した MIS キャパシタでは SiO_2 等価換算膜厚 1nm を達成できた。(関連成果は、226th The Electrochemical Society (ECS) Meeting(2014 年 10 月@メキシコ)で発表予定)
- Ge(001)基板上に Sn、Al、Ni を蒸着し、金属/Ge 試料の価電子帯スペクトルと Ge の価電子帯スペクトルの立ち上がりのエネルギー差からバンドオフセットを評価した結果、Sn、Al および Ni/Ge 界面のバンドオフセット値はそれぞれ 0.39 eV、0.20 eV、0.13 eV と見積もられた。このバンドオフセットは、金属/Ge ショットキーダイオードの電流-電圧特性から見積もったショットキー障壁高さと良い相関を示し、Sn/Ge 界面ではフェルミレベルピンニングが軽減されていることが確かめられた。(関連成果は、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(2014 年 9 月@北海道)で発表予定)
- 選択的なイオン注入によって作製された数 μm ~ 数十 μm の幅のストライプ形状を持つ一軸性歪み SiGe 試料(Ge 組成 28.1%、膜厚 70nm)における化学結合状態を、K-B ミラーを用いた HAXPES により高空間分解能分析した結果、Si 1s、Ge 2p、価電子帯上端の結合エネルギーが周期的に変化し、その周期は一軸歪み領域と一致することが分かった。これは一軸歪みによって結合エネルギーの変化が引き起こされていることを意味している。(関連成果は、226th ECS Meeting および第 75 回応用物理学会秋季学術講演会で発表予定)

謝辞> 本発表は、長期利用課題(BL47XU, 課題番号 2014A0109)で得られた成果であり、各グループの教員・学生諸子に感謝致します。