

## SPring-8 シンポジウム 2015 講演要旨 目次

## 施設報告

- O-01 **施設報告：現況と周辺環境**  
石川 哲也 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター センター長) ..... 1
- O-02 **SPring-8 の成果最大化に向けて**  
櫻井 吉晴 ((公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 部門長) ..... 2
- O-03 **SACLA の現状**  
矢橋 牧名 ((公財)高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室 室長) ..... 3

## 九州大学でのグリーンイノベーション(特別講演)

- O-04 **放射光 X 線解析によるグリーンソフトマテリアルの開発**  
高原 淳 (九州大学 教授) ..... 4
- O-05 **酸素イオン伝導性に及ぼす化学機械応力の影響**  
石原 達己 (九州大学 教授) ..... 5

## 紫綬褒章受章記念講演

- O-06 **SPring-8 の利用による地球深部科学の発展**  
入船 徹男 (愛媛大学 教授) ..... 6
- O-07 **イオンポンプ蛋白質の構造生物学と SPring-8**  
豊島 近 (東京大学 教授) ..... 7

## SPRUC 2015 Young Scientist Award 受賞講演

- O-08 **Dynamic phase contrast x-ray imaging for respiratory research**  
Kaye Morgan (Monash University, オーストラリア) ..... 8
- O-09 **高分解能かつ色収差のない結像型 X 線顕微鏡の開発**  
松山 智至 (大阪大学大学院 工学研究科) ..... 9

## SPring-8 における新たな利用研究のために

- O-10 **高空間分解能測定技術 R&D の現状**  
木村 滋 ((公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門) ..... 10
- O-11 **蛋白質結晶回折測定の遠隔実験と測定代行の現状**  
長谷川 和也 ((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) ..... 11
- O-12 **食品産業分野に向けた放射光利用技術開発の現状**  
佐藤 眞直 ((公財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室) ..... 12

## SPring-8-II 計画の現状

- O-13 **SPring-8-II の設計/ R&D 進捗**  
田中 均 (理化学研究所 回折限界光源設計検討グループ グループディレクター) .....13
- O-14 **SPring-8-II の利用に向けて**  
石川 哲也 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター センター長) .....14

## 放射光が先導するグリーンイノベーション I

- O-15 **Perspective of Advanced Experimental Techniques at Taiwan Photon Source**  
Yu-Shan Huang (Division Head, Experimental Facility Division, NSRRC, 台湾) .....15
- O-16 **How a pathogenic bacterium obtains iron from its host – the role of synchrotron radiation in the structure elucidation**  
Mitchell Guss (University of Sydney, オーストラリア) .....16

## 放射光が先導するグリーンイノベーション II

- O-17 **アルミニウムを主原料とする新しい水素貯蔵合金の合成**  
齋藤 寛之 (日本原子力研究開発機構 主任研究員) .....17
- O-18 **酸化物高温強磁性半導体に潜む特異な原子配列の3D 原子像化**  
林 好一 (名古屋工業大学 教授) .....18
- O-19 **高い磁気転移温度を持つハーフメタル新材料の合成: カチオン秩序による磁気構造制御**  
島川 祐一 (京都大学 教授) .....19

## 施設報告: 現況と周辺環境

国立研究開発法人理化学研究所放射光科学総合研究センター

石川 哲也

SPring-8 は運転開始から 18 年を経過したが、建設時から 20 年以上経過した機器も多く、そろそろ交換部品が製造中止になるものも出始めている。そのような状況の中で信頼性の高いビーム供給を続けるためには、老朽化した機器を適宜入れ替えることが必要であり、中期計画を立てて対策を進めてきた。昨年度から、受電施設の交換作業を開始したため、受電停止期間を設ける必要があり、年度末の運転停止がかなり長い運転スケジュールを組まざるを得なくなっている。利用者の皆様には幾分のご迷惑をおかけしているが、突発的事故による長期シャットダウンを避けるための措置である。三基ある特高受電施設を全て交換し終えるには、この先 3 年ほど同様な状況が継続する見込みである。これらは当初、2020 年ころを想定したアップグレードの中で一気に解消することを計画していたが、オリンピックとの競合によってアップグレードが後ろ倒しとなる可能性を考え、アップグレードへの先行投資として老朽化対策を進めるものである。日本で唯一の第三世代光源が、長期にシャットダウンする事態は、現状では許さるべからざるものであり、皆様のご理解を頂いた上で計画的な老朽化対策を進めて行きたい。

建設以来継続して行われている蓄積リングの変形計測は、安定な岩盤であると信じられていた蓄積リングの建設サイト地盤が長期的に変形し、電磁石のアライメントを徐々に悪化させている事を明らかにした。この 18 年間様々な補正スキームを導入し、この影響を抑制する努力を行ってきた。一方で、蓄積リングに導入された数々の機器が、電子ビームに悪影響を与えていることも懸念されている。施設としては、現在の陣容で最高性能のビーム供給が可能となるよう取り組むと共に、これらの経験をアップグレードの設計に反映できるようタスクフォースによる検討を開始した。

東日本大震災とそれに引き続く福島原子力発電所事案により、我が国の電力事情は非常に悪化し、特に原子力発電依存度の高かった関西電力管内では大幅な電気料金値上げが実施されてきた。尋常でない電力を利用して運転を続けている SPring-8 にとって、これは大きな問題であり監督官庁のご理解のもと何とか対処している現状であるが、長期的には施設自体の省エネルギー化を推進する必要があると考えている。これは、すでに 2013 年度の熱源改修工事を嚆矢として着手しているものであるが、今後引き続き省エネルギー化を推進するとともに、アップグレード時には大幅な省エネルギー改修を行うことによって、30年間程度の省エネルギー節減コストによってアップグレードコストが賄えるようなスキームの可能性を追求する。

一方で我々を取り巻く周辺状況に目を転じて見ると、2014 年から 2015 年にかけて、台湾 TPS、アメリカ NSLS-II、スウェーデン MAX-IV と、名目エミッタンス性能で SPring-8 を上回る中型新第三世代放射光施設が稼働を開始し、胸を張って SPring-8 が世界最高性能の放射光施設とは言いがたい状況が発生している。これに対しては、しっかりしたアップグレード計画を作り上げることによって、名実ともに世界一を奪還することはもちろんであるが、放射光の世界で常にフロンティアを切り拓いてきた施設としての矜持を保って、今後もフロンティア開拓に努めることが重要だと認識している。

放射光科学は、様々な分野の最先端を支えるマルチファセット化した科学であり、放射光科学の歴史的特質は常に新しい分野への応用が広がり、それが育っていくところにある。様々な施設の評価は、如何に新しいファセットを生み出しそれを育て上げたかが重要視されてきた。また少なくとも現状では比較的容易に新しいファセットを創出することが可能である。放射光科学における成果創出と、ステークホルダーからの期待に応えるという二つの観点に対し、このような視点が非常に重要であり、登録機関と協力してその実現のために努力していきたい。

今年 2015 年は、「国際光年」である。その制定にあたり、国連は光関連技術が持続可能的発展をどのように支え、エネルギー、教育、農業、健康が抱える世界的問題にどのように解を提供していくかを世界の人々に認知してもらうことを目的として掲げている。Solution Providing ring としての SPring-8 は、当然この主旨に賛同し国際光年に協賛するものであるが、単に今年だけに留まらず将来も継続して、人類の持続的発展に貢献し、また様々なグローバルな課題に解を与え続ける施設としての使命が十分に果たせるよう、施設者と登録機関が協力して、今後の継続的な高度化に進んで行きたい。

## SPring-8 の成果最大化に向けて

公益財団法人高輝度光科学研究センター

利用研究促進部門

櫻井 吉晴

第3世代大型放射光施設 SPring-8 は 1997 年の供用開始から 18 年が経過し、施設としては成果の最大化を迫る安定期にある。2015 年 9 月の現時点で、56 本のビームラインが稼働中であり、うち 26 本は共同利用ビームラインとして国内外ユーザーに利用され、基礎研究から産業応用に至る幅広い分野において数多くの研究成果が創出されている。さらに、学術研究、産業利用に加えて、社会文化の領域のひとつとして考古遺物や文化財への放射光利用が展開されている。このような利用領域の拡大や利用研究の活性化により、成果の指標のひとつである論文数が 2013 年には 1000 報を超えるに至った。

成果の最大化はその基本である成果の創出に立ち返り、利用技術と利用支援の両面における高度化と新研究領域の開拓が重要であると認識している。成果の創出においては、放射光コミュニティからサイエンスコミュニティに成長を遂げた SPring-8 ユーザー共同体 (SPRUC) と綿密な連携をとりながら進めていくことが重要である。近年、SPring-8 ではその安定な光源と集光技術の格段の向上により X 線ビームの微小化が進み、100 nm の空間分解能で局所領域の計測が可能になった。また、結像光学系を用いた X 線イメージングにおいても 100 nm の空間分解能が達成されている。一方、時間領域においても、高速シャッターを用いたパルス時分割実験の環境が整備され、100 ピコ秒からミリ秒領域の時間分解能での計測ができるようになった。フェムト秒領域の高時間分解能実験は SACLA でのみ可能であるが、デバイス材料などのメソスコピック領域における階層的構造や不均一構造のダイナミクス観察が SPring-8 において可能になった。このように、局所領域のダイナミクス計測の環境が共同利用ビームラインに整備されており、今後、成果の最大化に向けた方策として、サイエンスコミュニティと連携しながら質の高いデモンストレーションを模索していきたい。2015B 期から、未踏分野の研究をグループで展開する「新分野創成利用」が始まった。この新制度は SPring-8 の利用研究成果創出を質的・量的に飛躍させるために、既存の研究分野の枠を超えた複合・融合領域等における未踏分野の開拓・創成およびそれに伴う利用の裾野の拡大を目的とする。高輝度光科学研究センターはこの「新分野創成利用」を推進するために、十分な情報提供を行っていく所存である。

世界的な視点に立つと、放射光施設に関して大きな進展がある。日本は、世界の放射光科学技術の牽引者として世界をリードし、各国での高輝度中型放射光施設の建設やその利用展開に大きく貢献してきた。国内では、X 線自由電子レーザー施設 SACLA の利用展開も順調に進んでいる。このような背景のもと、高輝度中型放射光施設や X 線自由電子レーザー施設との棲み分けを考えることは、SPring-8 における継続的な成果の最大化において必要なことである。特に、高輝度中型放射光施設との比較において、SPring-8 における高エネルギー X 線領域の利用拡大は重要な課題のひとつであろう。高エネルギー X 線の特徴は、高い物質透過能、インコヒーレント散乱の増大、磁気散乱の増大である。高い物質透過能を利用することで、例えば、実リチウムイオン二次電池内部の挙動の観察が可能である。さらに、インコヒーレント散乱や磁気散乱を利用することで、電池内部の化学反応や磁石製品内部の磁化分布などの計測が実現できる。これらの応用例の数は多くなく、高エネルギー X 線の利用技術と利用支援の高度化により、新しい利用分野を開拓できるのではないかと期待している。

## SACLA の現状

公益財団法人 高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室

矢橋 牧名

SACLA は、2012年3月に供用を開始し、3年半にわたって利用運転を行ってきた。現時点で世界に2つしかないXFEL施設の1つとして、堅牢な利用運転を実現しながら、チャレンジングな開発・高度化を継続している<sup>1)</sup>。

SACLA は、日本発の加速器・ビームラインテクノロジーに立脚して設計、建設された。SACLA が生成する XFEL 光の特性も、他の XFEL 施設と比べて極めてユニークなものとなっており、明確な差別化ができています。ベースラインとしては、a) コンパクトな光源システムと堅牢な光診断系による高い安定性・再現性の実現、b) 短周期真空封止アンジュレータによる 15 keV を超える高エネルギー XFEL 光の生成、c) 高品位の X 線光学系 (高安定 DCM、EEM ミラー、PVD-Be 窓等) によるコヒーレントな波面の維持と、極小集光スポットの実現<sup>3)</sup>、d) 独自のバンチ圧縮システムによる 10 fs を切る極短パルスの生成<sup>4)</sup>、の 4 点があげられる。c と d の組合せによって、X 線として世界最高強度の  $10^{20}$  W/cm<sup>2</sup> が達成された。さらに最近では、e) アンジュレータのギャップ可変性を活かした 2 色 XFEL の生成が行われた<sup>5)</sup>。SACLA の特徴を活かした研究として、X 線二光子吸収<sup>6)</sup>や、X 線可飽和吸収<sup>7)</sup>をはじめとする X 線非線形/量子光学の分野が国内外から高く注目されている。

一方で、XFEL 光の特徴を使い尽くして実験を行うには、新しい実験装置や手法が必要となる。特に、XFEL では、“Diffraction-Before-Destruction” というコンセプトに基いた破壊型の計測が基本となる。これを実現するために、SACLA においても様々な開発が行われた。特に、MPCCD 検出器<sup>8)</sup>は、高性能で信頼性の高い 2 次元検出器として多くの実験で利用されている。また、様々なグループと協力しながら、各種の汎用実験装置<sup>9)</sup>の構築が行われ、ルーチン的な計測も可能になってきた。

これらのテクノロジーを活用しながら、利用成果においても、PS-II の無損傷結晶構造解析<sup>10)</sup>や、金の錯体分子の生成過程の時分割解析<sup>11)</sup>など、ハイインパクトな報告が続々となされている<sup>12)</sup>。さらに利用機会の一層の拡大を図るために、新規の XFEL ビームライン BL2 を整備し、2015 年 4 月に供用を開始している。このように、SACLA は初期の立ち上げフェーズから本格利用フェーズに入ってきたといえよう。ここに至る過程で得られた様々な経験や知見は、今後の SPring-8 の高度化を考える上でも、非常に重要になると思われる。SPRUC 会員の皆様とも、是非共有化を図っていきたい。

1) T. Ishikawa et al. Nature Photon. **6**, 540 (2012); M. Yabashi et al., J. Synchrotron Rad. **22**, 477 (2015)

2) K. Tono et al., New J. Phys. **12**, 083035 (2013).

3) H. Yumoto et al., Nature Photon. **7**, 43 (2013); H. Mimura et al., Nature Commun. **5**, 3539 (2014).

4) Y. Inubushi et al. Phys. Rev. Lett. **109**, 144801 (2012).

5) T. Hara et al., Nature Commun. **4**, 2919 (2013).

6) K. Tamasaku et al. Nature Photon. **8**, 313 (2014).

7) H. Yoneda et al., Nature Commun. **5**, 5080 (2014).

8) T. Kameshima et al., Rev. Sci. Instrum. **85**, 033110 (2014)

9) K. Tono et al., J. Synchrotron Rad. **22**, 532 (2015); M. Sugahara et al., Nature Methods, **12**, 61 (2013); C. Song et al., J. Appl. Cryst. **47**, 188 (2014).

10) M. Suga et al., Nature **517**, 99 (2014).

11) K.H. Kim et al., Nature **518**, 385 (2015).

12) 最新の研究成果リスト: <http://xfel.riken.jp/eng/research/indexnne.html>

## 放射光 X 線解析によるグリーンソフトマテリアルの開発

九州大学先端物質化学研究所、総合理工学府

高原 淳<sup>1</sup>、平井智康<sup>1</sup>、檜垣勇次<sup>1</sup>、西堀麻衣子<sup>2</sup>

高分子材料を中心とするソフトマテリアルのグリーンイノベーション分野では、触媒や重合方法を中心とした合成プロセス、素材の構造解析、成形加工過程を俯瞰的かつ連続的に定量化する必要がある。このためには、高分子材料の特徴である、時間的にも空間的にも揺らいでいる階層構造を理解し、材料開発にフィードバックする必要がある。九大、東大、京大、北九大、JASRI で連携し実施している文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」では、放射光の散乱・分光と中性子の散乱・反射率測定を量子ビーム連携を行い、散乱・分光測定結果の可視化技術に基づくソフトマテリアルのグリーンイノベーションを目指している。本講演では特に九大 G が実施している

- 1) 導電性高分子の低環境負荷触媒による合成プロセスの XAFS 解析、
- 2) 新規共役系高分子の薄膜階層構造制御の GIXD による解析、
- 3) 軽量・高強度のポリウレタンゴムの変形過程における階層構造変化と安心・安全なタフネス材料の実現について報告する (Figure 1)。

導電性高分子の低環境付加触媒による合成プロセスの解析を目指し、塩化鉄微粒子を用いた 3-ヘキシルチオフェンの酸化重合反応を XAFS 測定に基づき追跡した。従来、塩化鉄は反応系中において酸化剤として機能することが有力な反応機構であった。しかしながら、XAFS 測定に基づく反応追跡より、塩化鉄の機能は反応に用いられる有機溶媒に大きく依存することを明らかにした。特に、溶媒にクロロホルムを用いた場合、塩化鉄は触媒として働くことを見出した<sup>1</sup>。

共役系側鎖型高分子の機能はその内部に形成される微結晶の凝集構造と密接な関係がある。側鎖型共役系高分子の調製を行い、側鎖長および分子量が薄膜中の微結晶の凝集構造に与える影響を GIXD に基づく精密構造解析より評価した。一般的に高分子の主鎖は側鎖と比較して著しく長い場合、薄膜形成過程において長軸として振る舞うことで基板に対して水平方向に配向して凍結・薄膜形成する。調製した共役系高分子の側鎖長が主鎖と比較して長い場合、側鎖基が基板に対して水平方向に配向した微結晶が形成する一方、主鎖が側鎖と比較して長い場合、一般的な高分子と同様に主鎖が基板に対して水平方向に配向した微結晶が形成する。主鎖および側鎖の鎖長を精密に制御することで、微結晶の配向制御が可能であることを見出した<sup>2</sup>。

セグメント化ポリウレタン (SPU) は、ハードセグメント (HS) が凝集したドメイン構造がソフトセグメント (SS) からなるマトリクスに分散して物理架橋点となりゴム弾性を発現するとされているが、その分子鎖凝集構造、特に変形過程における分子鎖凝集構造変化に関して未だ不明な点が多い。SPU の伸長過程における分子鎖凝集構造変化を小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線回折 (WAXD) その場同時時分割測定、クラック先端部における局所秩序構造をマイクロビーム X 線回折測定により解析した。伸張により、HS ドメインの配向、SS 分子鎖の伸張配向、伸張誘起結晶化等の分子鎖凝集構造変化が観測され、応力-歪み曲線との対応から伸長過程における分子鎖凝集構造変化と力学特性の描像が明らかになった。また、HS ドメインの配向変化は試料全体で均一に観測されるのに対し、クラック先端部において局所的に PCL 配向結晶が形成されていることが明らかになった。すなわち、伸張に伴い発生するフィブリルを起点として応力伝搬により進行する破断が、HS ドメイン配向による応力分散と局所的な配向結晶の形成により抑制され、SPU の高度な靱性が発現していることを見いだした。

## 参考文献

- 1) T. Hirai, M. Nishibori, K. Kamitani, Y. Higaki, A. Takahara et al, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 2075–2078.
- 2) Y. Y. Kim, B. J. Ree, M. Kido, T. Hirai, A. Takahara, M. Ree et al, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, in press.

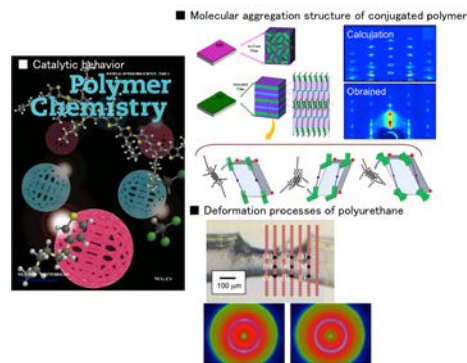


Figure 1. Schematic representation of achievement in this project.

## 酸素イオン伝導性に及ぼす化学機械応力の影響

九州大学カーボンニュートラル国際研究所(WPI-I<sup>2</sup>CNER)

石原 達己

酸素イオン伝導体は固体酸化燃料電池の電解質などに応用される重要な機能材料であり、酸化触媒などへの応用も期待されている。現在の酸素イオン伝導体はいずれもドーパントを用いる酸素欠陥の導入で行われるが、近年、種々の機械的な応力を用いて格子を膨張させると、化学的な緩和現象を生じ、このような化学機械応力による酸素イオン伝導性の向上が注目されている。<sup>1</sup> 本研究では異なる格子定数を有する酸素イオン伝導体のナノ薄膜における化学機械応力効果による酸素イオン伝導性の変化について紹介する。

$\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.71}\text{Cu}_{0.24}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_4$ (PNCG)と  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$  を多結晶 MgO 上に交互積層を行ったところ、電導度は大きく向上することが分かった。イオンブッキング法で、向上した伝導度の帰属について検討したところ、伝導の向上は主に、酸素イオン伝導であることが推定された。そこで、 $^{18}\text{O}$ を用いた酸素同位体の拡散を行い、酸素イオン伝導性の向上を検討した。

図1には 300°Cにおいて  $^{18}\text{O}$  を表面より拡散させた PNCG/SDC(各層の厚さ 100nm)の  $^{18}\text{O}$  の表面からの分布を示す。図に示すように 300°Cという低い温度にもかかわらず、酸素は拡散し、とくに SDC 層内において酸素の非常に速い拡散が観測された。また、面分析ではこのような酸素の拡散は、膜内において均一ではなく、MgO 多結晶版の粒界部に析出した膜において顕著であった。そこで、ナノサイズの積層膜では、酸素イオン伝導性が大きく向上することが確かめられ、向上した酸素イオン伝導性は主に、SDC において観測されることが分かった。

XRD による PNCG/SDC 膜の格子定数の解析から、バルク材料に比べると PNCG では ab 軸はわずかに膨張し、c 軸は圧縮されており、SDC 層では格子定数が膨張していることが分かった。図2には XPS による SDC 膜中の  $\text{Ce}^{3+}$  量を測定し、バルク材料と比較した結果を示す。図2に示すように、格子の膨張した SDC 中には  $\text{Ce}^{3+}$  量が増加しており、このような  $\text{Ce}^{3+}$  量の増加は、格子歪に起因するものと推定される。この結果、酸素の欠陥が、電荷補償から導入されるので、酸素欠陥の移動度の活性化エネルギーの低下と併せて、大きな酸素イオン伝導性の向上につながったと考えられる。多結晶 MgO では粒界部があり、粒界部はわずかに凹凸があり、この部分に積層された PNCG/SDC 膜はより大きな、機械的なひずみを受けることで、その解消を目的に、化学膨張を行うとして、還元状態が安定化されるものと推定している。 $\text{CeO}_2$  は酸素欠損型の酸素イオン伝導体なので、還元状態が安定化されることで、酸素イオン伝導は向上したと考えられる。これに対して PNCG ではペロブスカイト型ブロックと岩塩型ブロックから構成され、岩塩型ブロック内の過剰酸素を経由して、イオン伝導することが分かっているので、還元状態の安定化は格子間酸素を減少させ、酸素イオン伝導度は逆に低下すると推定される。

参考文献

1) J. Hyodo et al. J. Physical Chemistry C, 119(1), 5–13, (2015)

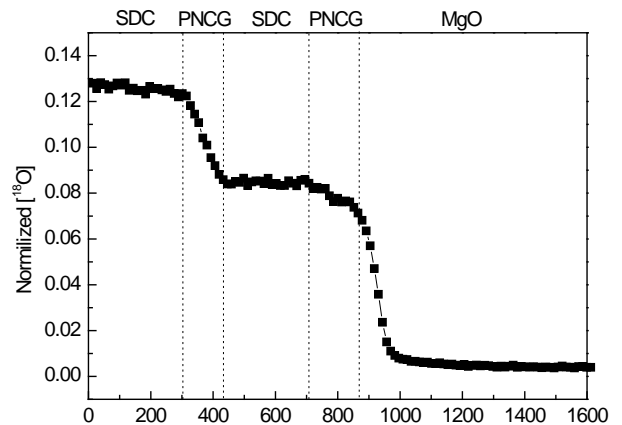


図1 PNCG/SDC 積層膜の表面からの  $^{18}\text{O}$  拡散の結果 (313°C)

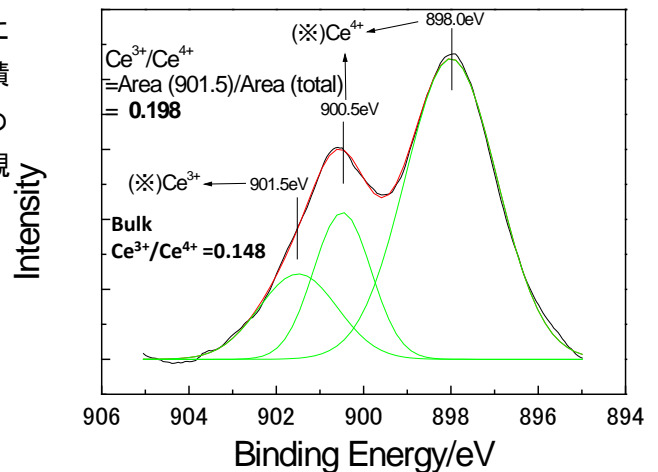


図2 PNCG/SDC 積層膜中の Ce の XPS スペクトル

## SPring-8 の利用による地球深部科学の発展

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター(GRC)

入船徹男

高温高压状態にある地球深部の物質科学の発展において、放射光を用いたX線その場観察実験は極めて重要な役割を果たしてきた。実験室内に静的超高压条件を発生させる装置として、主にマルチアンビル装置(MA)とダイヤモンドアンビル装置(DAC)があるが、SPring-8 においてはこれら両者を用いた実験的研究において、世界を先導する成果があげられている。

我が国の高压地球科学者は、SPring-8 建設時の 10 本の「先行ビームライン」の一つである、大型 MA を備えた高温高压関連ビームライン(BL04B1)の建設に、オールジャパン体制で協力した。我々愛媛大のチームは SPring-8 の完成に照

準をあわせて、PF での予備的实验を重ねるとともに独自の高温高压セルの開発を行い、周到な準備をすすめてきた。この結果、ビームライン供用開始直後の 1997 年秋には目標としていた成果をいち早く達成し、翌年の 3 月には最初の論文を発表することができた<sup>1)</sup>。

その後 DAC 関係の高温高压ビームライン(BL10XU)も整備され、地球深部科学分野において多くのインパクトの高い研究成果が発表された。中でも東工大の廣瀬敬教授らのグループによる、今世紀の地球科学分野最大の発見の一つとされている「ポストペロブスカイト相」の発見<sup>2)</sup>や、地球中心核条件下での Fe の結晶構造の解明<sup>3)</sup>は、国際的に非常に高い評価を得ている。一方で、BL04B1 においても、MA の高精度な実験と物性測定技術を組み合わせ、マントル深部の弾性波速度や化学組成に関する重要な研究成果が次々とあげられている<sup>4)</sup>。

この間我々(GRC)のグループは、グローバル COE「地球深部物質学拠点」の中核として JASRI との連携をすすめ、また学術創成研究や特別推進研究などの大型科研費により、先進的な研究・人材育成やビームラインの高度化と維持管理に貢献するとともに、パワー・ユーザー/パートナーユーザーとしても様々な活動を行ってきた。上記ビームラインのヘビーユーザーである、東工大の廣瀬教授や東北大の大谷栄治教授らのグループなども、同様の大型外部資金の獲得に基づき SPring-8 での研究推進や、ビームラインの高度化・環境整備において多大な貢献を行っている。

基礎科学分野においては、個別の研究グループによるボトムアップ的な研究推進も重要であると思われるが、地球深部科学分野ではこのような関係者の尽力により、当初の予想以上の成果が生み出されてきたといえよう。折しも、愛媛大 GRC を中核とする新学術領域研究「核-マントルの相互作用と共進化」が、本年 7 月に採択された。若手を中心とした広範な分野の研究者の結集による、動的・統合的地球深部科学の創成を目指した新たな全国規模の組織的研究が開始され、この中でも SPring-8 は重要な研究の場と位置付けられている。SPring-8 の供用開始から 20 年近くが経過し、SPring-8 II 計画の具体化がすすめられつつある。国策に基づくトップダウン的な施設の運用の一方で、基礎科学の推進にも十分に配慮した将来計画の策定・具体化を望みたい。

### 参考文献

- 1) Irifune et al., Science 279, 1698-1700, 1998.
- 2) Murakami, Hirose et al., Science 304, 855-858, 2004
- 3) Tateno, Hirose et al., Science 330, 359-361, 2010.
- 4) Irifune et al., Nature 451, 814-817, 2008; Irifune et al., Science 327, 193-195; Nishi, Irifune et al., Nature geoscience 7, 224-227, 2014 など.



図 BL04B1 ビームライン建設チーム (1997 年 3 月)



## イオンポンプ蛋白質の構造生物学と SPring-8

東京大学分子細胞生物学研究所

豊島 近

今回の紫綬褒章は「構造生物学研究への貢献」に対して与えられたものである。20 年近くにわたってイオンポンプ蛋白質、特にカルシウムポンプのメカニズムの完全な解明を目指して構造解析に取り組んできたが、その成功は SPring-8 なしには考えられない。私は SPring-8 最初期からのユーザーではあるが、もともと電子顕微鏡による構造解析が専門であり、当時は研究室の講師であった中迫君(中迫雅由・慶應義塾大学教授)が X 線の先生であった。2 人で SPring-8 に通った頃を懐かしく思い出す。最初期には BL44B2 が主で、検出器は R-AXIS IV であった。従って、一枚の回折パターンを得るのに 4 分かかり、しかも空間群は C2 で格子も大きく、膜蛋白質としては高い分解能(2.5 Å を超えていた)であったことから、300 枚とかが一つのデータセットであり、その取得には 1200 分、すなわち 20 時間かかった。今や PILATUS で連続モードなら 5 分かからないわけで、まったく隔世の感がある。

最初の結晶構造は 2000 年 6 月に Nature に発表したが、表紙にもなったし、Nature のカレンダーやパンフレットにも採用されたので、多くの人の目に触れる機会があったかと思う。掲載号の表紙には「SPring-8 から大きな成果」と表示された(ただし日本語版のみ)。この結晶は二次元結晶が積み重なったようなものであり、当初は厚さ 1 ミクロンあるのかというような大きいがぺらぺらな、なんとも中途半端な結晶であった。それを、「なんとか一層か二層にして電子顕微鏡で解く」「そのまま解析する技術を開発する(電子線結晶解析)」「X 線にかかるまで厚くする」の三本立てで挑戦した。結局は、SPring-8 が立ち上がり、なんとか 10 ミクロン程度まで結晶を厚く出来たおかげで、構造を決定することが出来た。

2002 年までは独走していたが、当然長く続くわけもなく、2004 年以來デンマークグループとの熾烈な競争がいつまでたっても続いている。それまで誰もできなかったものが、世界の離れた場所で同時にできるようになるのは何とも不思議なことだが、2007 年にも 2013 年にもそういう経験をした。今後もきっとそうに違いない。何とか競争になっているのは、長期課題が出来て、ビームタイムを安定に貰えているおかげである。

その後、もっぱら BL41XU を使っているが、ビームラインは進化を続け、初期にはやりたくても出来なかった diffraction scan もできるようになり、さらには He パスを設置して極低角データから収集して結晶中の脂質二重膜の可視化もできるようになった。三本立ての挑戦のうち、電子線による三次元結晶解析は元学生だった米倉功治君(播磨理研・准主任研究員)が頑張ってソフトを開発し、カルシウム結合部位の電荷を直接見る事が出来るようになったが(PNAS112 (2015) 3368)、陽の目を見るのに 15 年以上かかったことになる。膜の可視化の方も 10 年仕事である。ポンプ蛋白質に結合したイオンの置換過程を X 線結晶解析で可視化する論文を准教授の小川治夫君とこの 8 月に出版したが([doi:10.1038/ncomms9004](https://doi.org/10.1038/ncomms9004))、データ自体は 2009 年に取得したものである。安定して SPring-8 のビームタイムを貰えなかったら、こういう仕事はとて出来なかった。長期課題システムは是非とも維持して欲しいと思う。

今や、カルシウムポンプに関しては反応サイクル中の大部分の中間体の構造を決定できた結果、濃度勾配に逆らってイオンを運搬するメカニズムの大略は理解できたといえる(たとえば放射光 24 (2011) 2-9 を参照)。ナトリウムポンプに関しては、ナトリウムを選択する機構をだいぶ理解できた。まだ、完全な理解には遠いが、私独りでここまで来ることが出来るわけではない。結晶を作ってくれた技術職員の皆さん、データ収集やモデリングを頑張ってくれた研究室のスタッフ、そしてほとんど我々しか使わない装置のためにも多大な努力をしてくださった歴代のビームラインスタッフにこの場を借りて感謝申し上げたい。

*Dynamic phase contrast x-ray imaging for respiratory research*

Kaye Morgan, Monash University

Synchrotron x-ray sources have enabled the development of a range of powerful phase contrast x-ray imaging techniques that reveal biological structures with more sensitivity and resolution than any previous medical imaging modalities. Biomedical researchers can utilise these to non-invasively capture the structure of weakly-absorbing soft tissue structures. The high x-ray flux provided by a synchrotron like SPring-8 enables the capture of not only structure, but also soft tissue dynamics at high resolution. This means we can observe the actions of small groups of cells or layers of tissue *in vivo*.

Using x-ray phase contrast, we have imaged various airway dynamics for improved physiological understanding of respiratory disease and for treatment development [1-4]. I have focused particularly on evaluating the effectiveness of new treatments for the airway disease associated with Cystic Fibrosis. By tracking micron-sized changes in the depth of an airway surface liquid (ASL) (see Fig. 1 c), we can provide immediate, site-of-action feedback non-invasively [2-3]. This kind of measure was previously not possible, and can greatly accelerate the progression of treatments from the laboratory to the clinic.

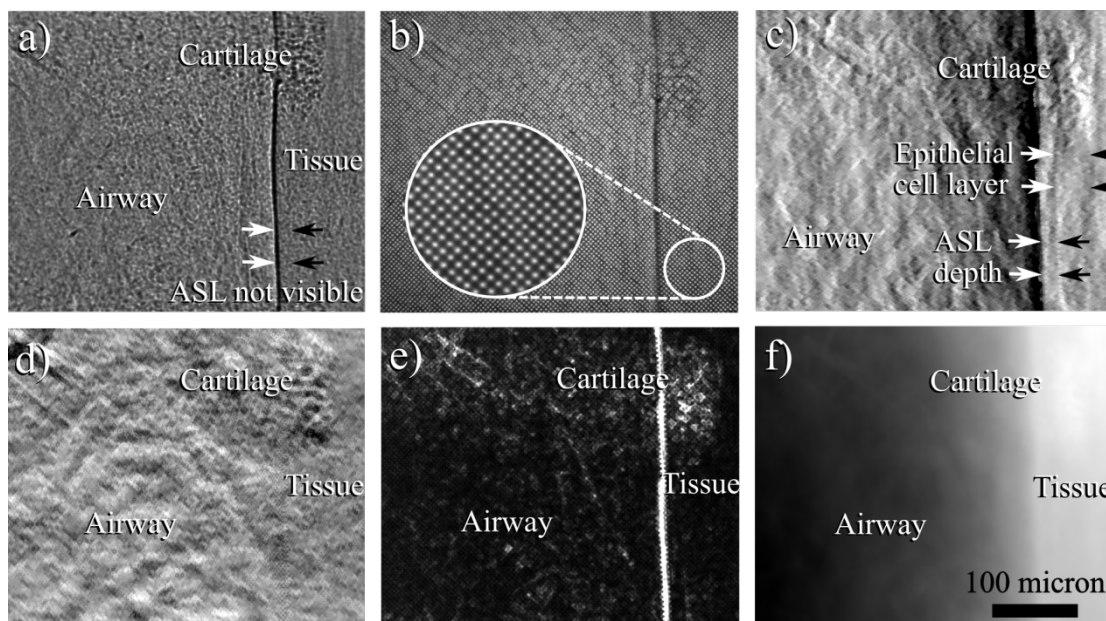


Figure 1. a) The surface of an *in vivo* murine airway captured with propagation-based phase contrast, not sufficiently sensitive to reveal the ASL, b) A raw single-grid image, analysed to extract c) Differential horizontal contrast, revealing the ASL, d) Differential vertical contrast, e) Scattering and f) Thickness.

In order to differentiate this thin liquid layer from underlying airway tissue, I developed a new method of PCXI that sensitively captures differential contrast with a single short exposure, avoiding motion blur (exacerbated at high magnification). This method places a resolvable grid upstream of the sample (Fig. 1 b), and analyses sample-induced distortions to the grid pattern at the detector to extract several image modalities from a single exposure (Fig. 1 c-f).

This imaging method has allowed us to successfully monitor the effects of promising treatments currently in development for Cystic Fibrosis.

1. Parsons et al., J. Anat., 2008.
2. Morgan et al., PLOS ONE, 2013.
3. Morgan et al. AJRCCM, 2014.
4. Donnelley et al., J. Sync. Radiat., 2014.
5. Morgan et al., Opt. Express, 2011.
6. Morgan et al., Opt. Letters, 2011.
7. Morgan et al., Appl. Phys. Lett., 2012.
8. Morgan et al., Opt. Letters, 2013.

## 高分解能かつ色収差のない結像型 X 線顕微鏡の開発

大阪大学大学院工学研究科

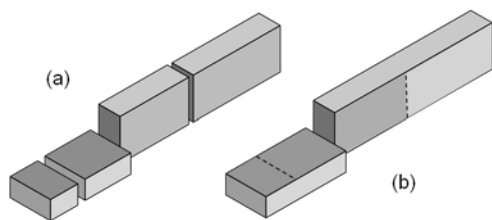
松山智至

X 線顕微鏡(特に結像型 X 線顕微鏡)は、この 20 年余りで飛躍的な発展を遂げた。すでに 100nm 以下の分解能を有するシステムが日々の実験で利用されるに至っている。しかし、分解能の点では目覚ましい発展を遂げたものの、色収差という点では全く手付かずである。色収差があるがために現状の X 線顕微鏡は、よく単色化された X 線のみしか扱えないばかりか、試料をより詳細に観察・分析できる顕微分光への応用も限られていた。

本研究では、“色収差なし”と“高分解能”を両立できる結像光学系の実現を目指した。これらを両立するために 4 枚の全反射ミラー(2 枚の楕円ミラーと 2 枚の双曲ミラー)のみで構成された結像光学系(Advanced Kirkpatrick-Baez ミラー光学系)を開発した(図1(a))。屈折や回折を利用した結像光学系とは異なり、全反射現象を利用しているため、色収差がない点が大きな特徴である。また、集光光学系としてよく用いられる 2 枚の楕円ミラーで構成された光学系(Kirkpatrick-Baez ミラー光学系)では、強いコマ収差によって視野が非常に狭くなるが、本光学系では追加された 2 枚の双曲ミラーによってこれを補正する。コマ収差を大幅に低減でき、広い視野を可能にする。

本光学系を開発する上で重要な点は、この複雑な光学系をどれだけ正確に作り上げなければならないのかである。この点は波動光学に基づいたシミュレーションによって詳細に調べ答えを得た。ミラーの作製には約 2nm という正確さが必要で、同時に、配置にもかなりの精度が必要であった。ミラー作製は、大阪大学で開発された EEM という超精密加工法を用いて決定論的に行った。この結果、2nm 以下の作製誤差で必要な非球面形状を基板上に創生することに成功した<sup>1),2)</sup>。4 枚のミラーを正確にアライメントできるミラーマニピュレータも開発し、必要な全システムを自前で開発した。結像光学系の性能を評価するために、SPring-8 BL29XUL において拡大結像実験を行った。タンタル製のテストパターンを観察したところ、100nm の構造を色収差なしで観察することに成功した(図2)<sup>3)</sup>。また更なる性能向上を目指し、一体型結像ミラーも開発した(図1(b))。一体型結像ミラーは 1 枚の基板上に楕円形状と双曲形状が作り込まれた結像ミラーであって、ミラー枚数を半分にすることができるため、結像光学系の安定性とユーザーフレンドリー性を大幅に改善できる。

本発表では、開発した結像光学系の詳細とその性能を示し、最後に応用例として高分解能 XAFS イメージングの結果について報告したい。



**Fig. 1** Advanced Kirkpatrick-Baez mirror optics. (a) Separation mirror type and (b) monolithic mirror type.



**Fig. 2** Obtained bright field image of a Siemens star chart at an X-ray energy of 9.881 keV. A 100-nm feature is clearly visible.

### 参考文献

- 1) S. Matsuyama, T. Wakioka, N. Kidani, T. Kimura, H. Mimura, Y. Sano, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “One-dimensional Wolter optics with a sub-50 nm spatial resolution.,” *Opt. Lett.* **35**, 3583 (2010).
- 2) S. Matsuyama, N. Kidani, H. Mimura, Y. Sano, Y. Kohmura, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “Hard-X-ray imaging optics based on four aspherical mirrors with 50 nm resolution.,” *Opt. Express* **20**, 10310 (2012).
- 3) S. Matsuyama, Y. Emi, H. Kino, Y. Kohmura, M. Ybashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi, “Achromatic and high-resolution full-field X-ray microscopy based on total-reflection mirrors”, *Opt. Express* **23**, 9746 (2015).

## 高空間分解能測定技術 R&D の現状

(公財)高輝度光科学研究センター

木村 滋

第三世代光源である SPring-8 の大きな特長の1つは輝度が高いことであり、その特長を最大限に活かす測定手法として高空間分解能測定は大変期待されている。物性研究、材料創製、デバイス開発の多くの場合、階層構造や不均一構造が研究対象となるが、このような試料の評価では、局所領域からマクロ領域までの幅広いスケールでの構造、電子状態を理解することが必須であり、計測技術の高分解能化への要求は非常に高い。利用研究促進部門でも、分光、回折・散乱の各計測手法において、光源性能の向上、集光技術の向上を測定手法に取り入れ、計測ビームサイズの微小化を実現してきた。その結果、現状では 100 nm 領域の局所計測が安定的に利用可能となっている。一方、イメージングにおいても、結像光学系による空間分解能の向上を行い、100 nm 以下の分解能を達成している。本講演では、SPring-8 の共用ビームラインで開発を進めてきた高空間分解計測技術の現状について紹介する。

硬 X 線領域の分光実験では、低炭素研究ネットワーク事業のグリーン・ナノ放射光分析評価拠点として、硬 X 線ナノ計測ステーションを BL37XU, BL39XU に整備した。<sup>1)</sup> Kirkpatrick-Baez 配置型(KB型)集光ミラーにより、50 nm から 2 μm までビームサイズが可変であり、蛍光 X 線分析、X 線吸収分光、磁気円二色性(XMCD)分光のマッピング測定が可能である。必要な空間分解能、測定シグナル強度に合わせて強度重視の 300 nm 集光ビームによる測定と空間分解能重視の 100 nm 集光ビームによる測定が多く用いられている。<sup>2)</sup> 硬 X 線光電子分光では、BL47XU にて、1 μm 集光ビームによるマッピング測定および広角度分解による深さ分析が可能である。<sup>3)</sup>

軟 X 線領域の分光実験では、元素戦略プロジェクト(研究拠点形成型)磁性材料研究拠点の支援を受け、BL25SU に軟 X 線ナノビームラインを整備した。<sup>4)</sup> 2014A 期のコミッションで、ゾーンプレートによる 100 nm ビーム集光に成功し、2014B 期から利用実験課題に供されている。BL43IR における赤外分光は、近接場光の利用により、波長の 1/37 にあたる 300 nm の空間分解能を達成している。<sup>5)</sup>

回折・散乱実験ビームラインでは、試料サイズ 100 nm 程度の微小結晶(BL40XU)、<sup>6)</sup> ダイヤモンドアンビルセルなど微小領域内試料(BL10XU)<sup>7)</sup> の回折実験に加え、ゾーンプレート集光により、空間分解能 100 nm 程度での X 線回折システム(BL13XU)を整備し、強度マッピングによる結晶やデバイス内の構造変化の観測が可能となっている。<sup>8)</sup>

イメージング測定は、分光、回折・散乱実験とは異なり、広域での計測と高空間分解能の両立が必要であり、結像光学系による高空間分解能化を進めている。BL47XU では、空間分解能が 100 nm、視野サイズが 30 μm の高空間分解能 CT 測定や空間分解能 240 nm、視野サイズ 128 μm の高速・広域 CT 測定を報告している。<sup>9)</sup> 軟 X 線光電子顕微鏡(PEEM)では、最高で 22 nm 分解能での電子状態、磁気構造イメージが得られている。<sup>10)</sup>

参考文献 (SPring-8 WEB サイト BL 情報以外で、計測技術を参照できる解説記事や論文を紹介する)

- 1) 鈴木基寛 他, SPring-8 利用者情報 **16** (2011) 201; T. Koyama *et al.*, Proc. SPIE **8139** (2011) 81390I; H. Ohashi *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **425** (2013) 052018. (BL37XU, BL39XU)
- 2) M. Suzuki *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **430** (2013) 012017; T. Tsuji *et al.*, *ibid.* **430** (2013) 012019. (BL39XU)
- 3) E. Ikenaga *et al.*, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. **190**, 180-187 (2013). (BL47XU)
- 4) 中村哲也 他, SPring-8 利用者情報 **19** (2014) 102. (BL25SU)
- 5) Y. Ikemoto *et al.*, Opt. Commun. **285** (2012) 2212. (BL43IR)
- 6) N. Yasuda *et al.*, J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 352-357. (BL40XU)
- 7) Y. Ohishi *et al.*, High Press. Res. **28** (2008) 163. (BL10XU)
- 8) Y. Imai *et al.*, AIP Conf. Proc. **1221** (2010) 30; 木村滋 他 SPring-8 利用者情報 **20** (2015) 246. (BL13XU)
- 9) A. Takeuchi *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **186** (2009) 012020. (BL47XU)
- 10) 小林啓介 他, SPring-8 利用者情報 **10** (2005) 112; T. Kinoshita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 021005. (BL17SU, BL25SU)

## 蛋白質結晶回折測定 of 遠隔実験と測定代行の現状

(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

長谷川和也

近年、X 線結晶解析法により構造決定されるタンパク質の約 8 割が放射光施設を利用して構造決定されており、タンパク質結晶解析ビームラインはタンパク質の構造研究に欠かすことのできないツールとなっている。しかし、SPring-8 をはじめとする放射光施設は多くの利用者にとって遠隔地にあるため、移動に時間がかかるなど実験以外の点で非効率な部分がある。放射光利用におけるこのような位置的制約を軽減することを目的として、供用のタンパク質結晶解析ビームラインでは測定代行や遠隔実験システムを運用している。

測定代行はメール測定とも呼ばれ、利用者が SPring-8 に送付した試料を、ビームラインスタッフ(担当者)が測定する利用形態である。共用ビームラインを用いた測定代行については、JASRI の担当者が成果専有時期指定課題(有償)および共同研究ベースで実施している。測定は原則として以下のような 2 モード<sup>[1]</sup>で行う。

1. 利用者は試料と仮照射条件を SPring-8 に送付する。
2. SPring-8 の担当者は、試料をサンプルチェンジャー<sup>[2]</sup>にセットし、利用者の決めた仮照射条件に従い測定を行う。この際、X 線光軸上への試料の位置合わせも担当者が行う。
3. 利用者は、ビームラインデータベース D-Cha<sup>[3]</sup>を通じて、ネットワーク越しに仮照射の結果を確認する。そして担当者と相談しながら本照射の条件を決定する。
4. 担当者は 3 で決めた条件で本測定を行う。
5. 利用者に試料とデータを送付する。

このように、実際の測定を担当者が行うものの、測定条件の決定を利用者が行えることが測定代行の特徴である。しかし、初めて放射光を利用する利用者にとっては測定条件の決定は容易ではない。このような場合は、担当者が測定条件の設定にも積極的に関わり、精度の良いデータが得られるように支援している。

これに対して、遠隔実験では、担当者が試料をサンプルチェンジャーにセットした後は、利用者が自ら実験を行う。利用者は事前に配布した専用のデータ測定ソフトウェアを PC にインストールし、認証サーバーを経由してビームラインの機器制御サーバーにアクセスする。認証サーバーへの接続には事前に発行した認証ファイルやパスワードが必要であり、不正な接続はできない。また、回折計上の顕微鏡の画像を動画配信しており、結晶を観察しながら位置合わせを行うことができる。測定結果の確認やダウンロードは上記の D-Cha を通じて行う。これにより、遠隔実験では、オンサイトでの実験のように、随時、試料の載せ下ろしや X 線照射位置・測定条件を変えた実験ができるため、細かな条件設定を必要とする難度の高い試料の測定に適した利用形態である。なお、利用者は放射線業務従事者あるいは取扱業務従事者登録を行う必要があるが、国内ユーザー向けには SPring-8 に来所せずとも e-learning にて教育訓練を受けられる仕組みが理研安全管理室により整備された。遠隔実験の安全教育についても同様の仕組みを準備中である。

[1] Ueno G, *et al.*, *J Struct Funct Genomics*. 7, 15-22 (2006).

[2] Murakami H, *et al.*, *J. Appl. Cryst.* 45, 234-238 (2012).

[3] Okazaki N, *et al.*, *J Synchrotron Radiat.* 15, 288-291 (2008).

O - 12

## 食品産業分野に向けた放射光利用技術開発の現状

(公財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

佐藤真直。

近年、SPring-8 産業利用ビームラインでは新規の産業利用分野開拓の一環として、これまで利用が少なかった食品分野の利用ニーズ獲得をめざし、同分野の技術開発に適した放射光利用技術の開発を行っている。その中で、特に重点的に進めているテーマとして、冷凍食品と、油脂食品に関する利用技術開発について紹介する。

冷凍食品分野では凍結→保存→解凍の過程における食材へのダメージを低減するために、冷凍プロセスにより食材中の氷組織を制御して微細化することが重要な技術開発テーマである。このプロセス評価において、凍結食材中の氷組織形態観察は必須であるが、有効な観察技術が未確立であるという問題があった。そこでこの氷組織形態観察に、放射光 X 線 CT の応用を検討した。この氷組織観察に対する放射光 X 線 CT のメリットは、高輝度単色 X 線を活用できるため、密度差が小さく X 線吸収率差が小さい氷と食材で形成された組織でも識別可能なコントラストの X 線透過像を得ることができるという点があげられる。技術検討は産業利用 I ビームライン BL19B2 において行い、X 線 CT 装置上で凍結試料を凍結保持できる液体窒素吹付装置を開発した。その結果として、冷凍マグロの X 線 CT 断層像の例を図 1 に示す。図が示すように明確に氷組織形態が識別できることがわかる。これにより、放射光 X 線 CT を用いることにより、冷凍食品中の氷組織を非破壊観察することが可能であることを実証した。

油脂食品分野については、エマルション食材の安定性と油脂結晶組織の相関を評価するためのマイクロビーム X 線回折装置の開発を行った。マヨネーズやショートニングのような O/W 型エマルション食材の場合、エマルションの油滴中の油脂結晶の粗大化が油滴の合一を促進し、相分離を引き起こす。そのため、エマルションの安定性向上には、油脂結晶組織の制御が重要となる。本利用技術は、このエマルション中の個々の油滴中の油脂結晶構造分布を測定することを目的としたものである。技術開発は産業利用 II ビームライン BL46XU において行った。マイクロビーム形成はフレネルゾーンプレートを用い、X 線エネルギー=10、12.4、20 keV でビーム径約 2 μm に集光可能である。図 2 に装置レイアウトとショートニング中の油脂粗大結晶中の X 線回折パターン分布測定事例を示す。

詳細は講演当日紹介する。

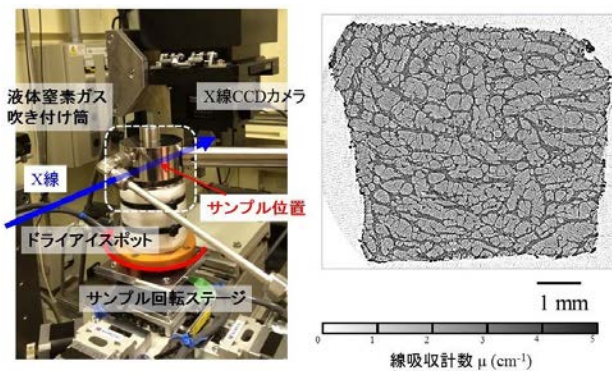


図 1. 冷凍食品試料の X 線 CT 観察装置レイアウト(右)と冷凍マグロの氷組織の断層像観察事例(左)

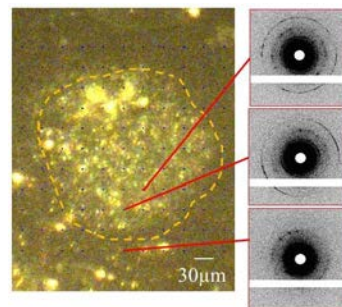
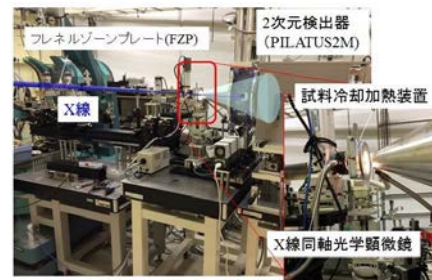


図 2. X 線マイクロビーム X 線回折装置のレイアウト(上)とショートニングの油脂粗大結晶中の回折パターン分布測定事例(下)

## SPring-8-II の設計/R&D 進捗

回折限界光源設計検討グループ、理研放射光科学総合研究センター  
田中均、アップグレードプロジェクトを代表して

リング型光源の高度化が世界規模で進展する中、SPring-8でも2013年5月に発足した理研回折限界光源設計検討グループが中心となり100 pmradを目標とした光源の高度化(SPring-8-II)検討を精力的に進めてきた。SPring-8-IIの設計コンセプト<sup>1)</sup>は世界の標準的なアプローチとは異なり、色々な意味で話題になっている。この設計コンセプトを簡潔に表現すると、(1) 先進的アンジュレータ技術と(2) 先進的加速器技術を導入することで、(3) 低エミッタンス化で顕在化する狭小スペースの問題を解決すると共に、(4) 高輝度光源特性と安定性、並びに(5) 大幅な消費電力の低減を実現するものである。このコンセプトの成立には、SPring-8のリング周長が1.5 kmと長いこと、さらにSACLAの線型加速器から安定で極低エミッタンスの電子ビーム入射が可能という2要件が必須であり、今のところSPring-8でしか実現できないものになっている。

2014年の11月にはフルバージョンのSPring-8-II概念設計書<sup>2)</sup>が完成し、本年の4月30日には、サブシステム間の隙間を明らかにするための第1回光源設計所内レビューが開催された。設計レビューで指摘された横断的な問題点を解決すべく、各サブシステムの機器設計の再検討を現在実施している。これらと並行して、各サブシステムの開発基本方針の策定と研究開発の立ち上げを進めているが、方針決定の難しい研究開発項目もあり、当初のマスタースケジュールから設計/R&Dの工程は約1年遅れている状況である。シンポジウムでは、SPring-8-IIプロジェクトの概要と設計/R&Dの進捗を、特にSPring-8-IIの肝となる研究開発に焦点を当て分かりやすく説明したい。

### 参考文献

- 1) Hitoshi Tanaka, "Current Status of SPring-8 Upgrade Project", *Synchrotron Radiation News* **27**, No.6, 23-26 (2014).
- 2) SPring-8-II Conceptual Design Report, RIKEN SPring-8 Center (2014); <http://rsc.riken.jp/pdf/SPring-8-II.pdf>

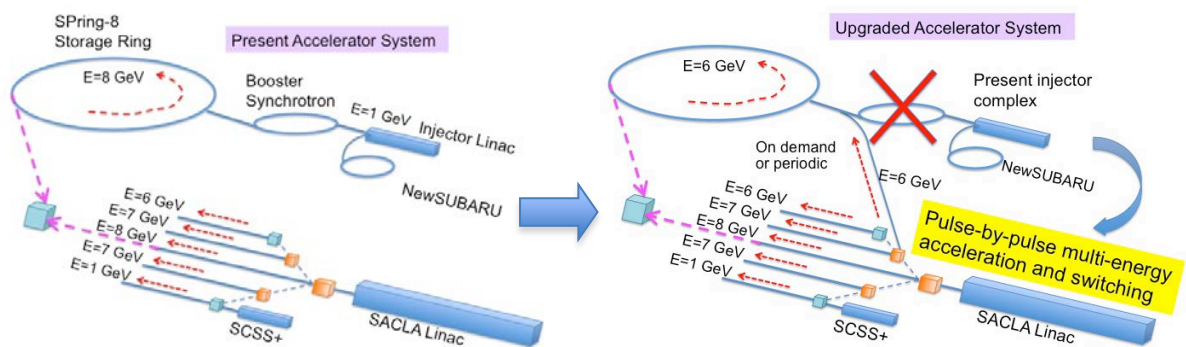


図1 SPring-8-II 加速器コンプレックス.

## SPring-8-II の利用に向けて

国立研究開発法人理化学研究所放射光科学総合研究センター

石川 哲也

2012年2月にGrenobleで開催された、三極ワークショップのサテライト会議的にDiffraction Limited Storage Ring (DLSR) に関するワークショップが開催され、世界の主要放射光施設が目指す方向が、Multi-Bent Acromat (MBA) Lattice を用いた低エミッタンス蓄積リングに収斂していった。同年12月に、播磨で第二回ワークショップを開催、2013年12月には米国 SLAC で第三回ワークショップ、2014年11月には同じく米国 APS で第四回ワークショップが開催され、この間 ESRF は MBA でのアップグレード計画をスタートさせ、APS も MBA を用いたアップグレード計画を立案中である。SPring-8 でも以前から MBA でのアップグレードの検討が行われていたが、ハードウェアパラメータを現実的に到達可能なものとする見直しが進められ、昨年 Conceptual Design Report (CDR) が公開された。現時点での光源パラメータをそこに記載されたとおりであり、それに従って光学系や実験装置の概念設計を進めていただくことになるが、中低エネルギー領域に重点を置いた他計画の成否によって SPring-8-II としてカバーすべき領域は変わってくるので、その成り行きを注視する必要がある。ここでは、他計画の動向に左右されない部分を中心に報告する。

ビーム光軸は、挿入光源ビームラインでは現在と同じ場所であり、偏光電磁石ビームラインでは若干変化する。しかし偏光電磁石ビームラインであっても、輸送チャンネルの軽微な移動でビーム中心を実験ハッチに導入可能であり、この部分での大量の作業は発生しない。電子ビームエネルギーを8GeVから6GeVに変更することで、基幹チャンネルでの熱負荷は抑えられるので現在の基幹チャンネルがそのまま利用できる。同様に光学系への熱負荷も減少方向であるため、分光器などの光学機器も現在のもをそのまま使うことが可能であろう。ただし、現在分散配置となっている冷却用液体窒素配管に関しては、集中化を検討する。ラティスが変更されることに伴って、直線部の長さが変わるため、アンジュレータには変更が必要になる。また電子エネルギー変化のため、同じエネルギー範囲を出そうとすると、アンジュレータ磁石周期の変更が必要となる。

SPring-8-II では、ほとんどのエネルギー領域で、現状から2桁程度の輝度向上が可能であり、電子ビームエネルギーが下がることによって不利になるように思われる高エネルギーX線であっても、かなりのところまでは現状よりは高い輝度が得られる。一方で、低エネルギー運転は、エネルギー消費量抑制の観点からは必須であり、エネルギーコストが上がっていく中で、将来にわたって安定な施設運営を続けるために必須であるばかりでなく、アップグレードを行うための条件でもあると考えられる。

2桁上がった輝度を現状技術の延長上で使いこなすために必要なものは、ロボット技術と検出器技術の改良であろう。一方で低エミッタンス化が進んだ電子ビームからの放射光は、現状の100ナノメートルよりずっと微小かつ高効率な集光が可能になるはずであるが、そのようなビームを直接試料に照射すると多くの試料では看過できない放射線損傷が生じる。おそらく微小ビーム走査型のマイクロスコピーには限界があり、大ビーム照射での高分解能情報収集手法を確立することが早晚求められることになる。X線に対する結像光学系を開発することが重要であるが、同時にここでも高分解能・高効率X線検出器の利用が必須となる。

放射線損傷が起きない程度の照射エネルギー密度で、階層性を持つ実用材料を原子レベルで明らかにしていくことによって、我々の周囲に無数に存在する「何が起きているかは解っても、何故起こるか解らない現象」の「何故」に答えを与えていくことが、SPring-8-II と SACLA の組み合わせに求められているように思われる。



## Perspective of Advanced Experimental Techniques at Taiwan Photon Source

Yu-Shan Huang, Shih-Chun Chung, Mau-Tsu Tang, Chia-Hung Hsu, Di-Jing Huang,  
Shih-Ling Chang, and Shangjr Gwo

National Synchrotron Radiation Research Center, 101, Hsin-Ann Road, Hsinchu City, Taiwan  
*Email: jade@nsrrc.org.tw*

With rapid advances in the international scientific community as well as increasing demands for bright X-rays from users to facilitate their challenging scientific experiments, the construction of a new synchrotron facility was vital to maintaining National Synchrotron Radiation Research Center in Taiwan to be globally competitive. After conducting numerous assessments with our users, the decision to construct Taiwan Photon Source (TPS) was made at the meeting of Board of Trustee held in 2004 July. This large-scale project has established, at the current campus of NSRRC, a new, low-emittance, synchrotron light source of circumference 518 m and with an electron beam of energy 3 GeV.

TPS is designed to emphasize electron beams of small emittance and great brilliance for generating extremely bright photon beams. The superior characteristics of TPS have opened avenues for novel scientific opportunities and experimental techniques. The advanced techniques of phase-I beamlines include temporally coherent X-ray diffraction, protein microcrystallography, submicron soft X-ray spectroscopy, coherent X-ray scattering, X-ray nanodiffraction, X-ray nanoprobe, and resonant soft X-ray scattering. Taking full advantage of the highly brilliant photon source, the seven beamlines will aim for the forefront of science. These beamlines cover diverse researches in physics, chemistry, biology, and material science, in the energy range from soft to hard X-rays for advanced research in spectroscopy, scattering and imaging. Scientific opportunities provided by the beamlines will no doubt boost Taiwan frontier researches. Moreover, phase-II and phase-III beamline plans at TPS are under discussion. The phase-II and phase-III beamlines will address complementary advanced techniques to phase-I beamlines and relocate the fruitful scientific activities at Taiwan Light Source to the TPS.

## How a pathogenic bacterium obtains iron from its host – the role of synchrotron radiation in the structure elucidation

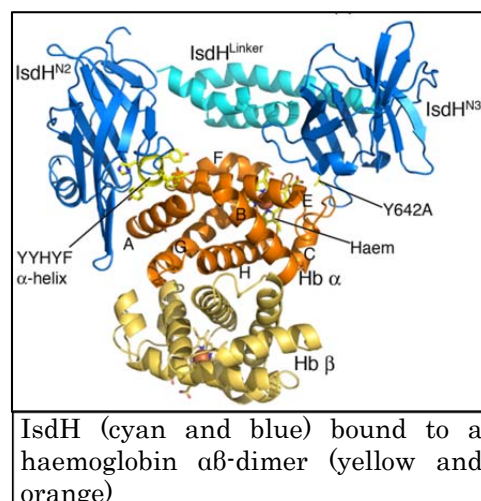
J. Mitchell Guss<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*School of Molecular Bioscience, University of Sydney, N.S.W. 2006, Australia*

Many bacteria have acquired novel, specialised machinery for gaining access to essential nutrients from their environment or host organism. *Staphylococcus aureus* (golden staph) is a Gram-positive bacterial pathogen that is carried without symptoms by about one third of the human population, and yet has the capacity to cause fatal invasive infection. Antibiotic resistant strains of *S. aureus* are a major cause of hospital acquired infections and are now becoming widely spread in the community. Thus novel ways of controlling infection are urgently required.

Since many essential bacterial enzymes require iron and access to iron is necessary for bacterial infection, targeting iron uptake pathways may lead to new antibiotics. In humans, the most abundant source of iron is haem (iron protoporphyrin IX) and the majority of haem is found in haemoglobin in blood. *S. aureus* has evolved a pathway involving nine different proteins, encoded by the iron-regulated surface determinant (*isd*) genes, that is specialised for the uptake of haem/iron from human haemoglobin. Two of these homologous cell surface proteins (IsdB and IsdH) are able to capture free haemoglobin, extract the haem and transfer it to another protein for transport into the bacterial cell where the iron can be released.

We have succeeded in building a picture of how IsdH (and by inference IsdB) bind haemoglobin and extract the haem. This work is based on structures derived from crystallography, small-angle X-ray scattering and NMR spectroscopy (1-4). In the course of this project we made extensive use of the resources of the Australian synchrotron. We have also contributed to the development of guidelines for the publication of work in which biological structures have been derived from SAXS data (5,6).



### References:

1. Krishna Kumar, K., Jacques, D. A., Pishchany, G., T., C.-D., Sprig, T., Malmirchegini, G. R., Langley, D. B., Dickson, C. F., Mackay, J. P., Xlubb, R. T., Skaar, E. P., Guss, J. M., and Gell, D. A. (2011) The structural basis for hemoglobin capture by *Staphylococcus aureus* cell-surface antigen, IsdH. *J. Biol. Chem.* **286**, 38439-38447
2. Dickson, C. F., Krishna Kumar, K., Jacques, D. A., Malmirchegini, G. R., Spirig, T., Mackay, J. P., Clubb, R. T., Guss, J. M., and Gell, D. A. (2014) Structure of the Hemoglobin-IsdH Complex Reveals the Molecular Basis of Iron Capture by *Staphylococcus aureus*. *J. Biol. Chem.* **289**, 6728-6738
3. Krishna Kumar, K., Jacques, D. A., Guss, J. M., and Gell, D. A. (2014) The structure of  $\alpha$ -haemoglobin in complex with a haemoglobin-binding domain from *Staphylococcus aureus* reveals the elusive  $\alpha$ -haemoglobin dimerization interface. *Acta Cryst.* **F70**, 1032-1037
4. Dickson, C. F., Jacques, D. A., Clubb, R. T., Guss, J. M., and Gell, D. A. (2015) The structure of haemoglobin bound to the haemoglobin receptor of IsdH from *Staphylococcus aereus* shows disruption of the native  $\alpha$ -globin haem pocket. *Acta Cryst.* **D71**, 1295-1306
5. Jacques, D. A., Guss, J. M., Svergun, D. I., and Trewthella, J. (2012) Publication guidelines for structural modelling of small-angle scattering data from biomolecules in solution. *Acta Cryst.* **D68**, 620-626
6. Jacques, D. A., Guss, J. M., and Trewthella, J. (2012) Reliable structural interpretation of small-angle scattering data from bio-molecules in solution - the importance of quality control and a standard reporting framework. *BMC Structural Biology* **12**:9

## アルミニウムを主原料とする新しい水素貯蔵合金の合成

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

齋藤 寛之

水素は体積エネルギー密度が低い(天然ガスと比較して 1/3 程度)ため、どのようにして高い密度で貯蔵するかが課題となっている<sup>1)</sup>。水素貯蔵合金は固体で水素を蓄えるため、水素の体積密度が高くかつ安全な貯蔵方法である。合金自体が重い場合重量あたりの吸蔵量が小さく、軽量な材料の開発が求められている。

アルミニウムは軽量かつ資源量が豊富で安全性も高いため水素貯蔵材料の原料として有望である。アルミニウムを主原料とする水素貯蔵材料として錯体水素化物の研究が進められているが、水素貯蔵材料として利用する上で必要な条件をすべて満たすような材料の開発には至っていない。一方、多くの金属・合金は錯体水素化物と性質の異なる侵入型水素化物を形成することが知られているが、アルミニウムを主原料とする侵入型水素化物合成の報告例は無かった。新規水素化物が実現しやすい高温高压環境下でアルミニウムを主原料とする侵入型水素化物の実現を試みた<sup>2)</sup>。

出発物質として  $\text{Al}_2\text{Cu}$  合金を用いた。侵入型水素化物の合成を目的としたため、水素化前の合金が安定であること、構成金属が安定な水素化物を形成しにくいものなどの条件を考慮してこの合金を選択した。また  $\text{Al}_2\text{Cu}$  合金は比較的隙間の多い構造を有しているため水素が侵入しやすいと考えた。 $\text{Al}_2\text{Cu}$  合金の粉末を高圧セル中にセットし、室温で 10 GPa まで加圧した後に水素流体中で加熱した。SPring-8 BL14B1 に設置された高温高压発生装置を用いて放射光粉末 X 線回折法によるその場観察を行い、水素化反応に関連する構造変化の有無を調べた。

放射光その場観察によって得られた粉末 X 線回折プロファイルの一部を図に示す。試料を水素流体中で加熱したところ 600°C までの加熱では構造変化や水素化反応は観察されなかった(図(a))。さらに 900°C まで加熱したところ水素化反応は観察されず、880°C で  $\text{Al}_2\text{Cu}$  合金が Al と  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  に分解した(図(b))。この分解反応は常圧近傍で水素が無い状態でも観察される既知の反応である。分解反応が観察された後に試料を 800°C まで冷却したところ、分解反応の逆反応で  $\text{Al}_2\text{Cu}$  が再生成したのちに(図(c))、侵入型水素化物  $\text{Al}_2\text{CuH}_x$  が生成する様子が観察された(図(d))。これはアルミニウムを主原料とする侵入型水素化物のはじめての合成例である。

上述の様に  $\text{Al}_2\text{Cu}$  は分解反応を経る前には水素化されず、分解反応とその逆反応を経ると水素化されることが分かった。分解反応は原子の拡散を伴うため  $\text{Al}_2\text{Cu}$  表面の化学的に安定な表面酸化膜の一部が壊れ水素化が可能になったと推察した。このような比較的複雑な合成パスを高温高压下で探索する上では、放射光その場観察はきわめて有効なツールである。

### 参考文献

- 1) NEDO水素エネルギー白書 (2014) p. 98.
- 2) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, and Y. Katayama, APL Materials, 1, 032113 (2013)

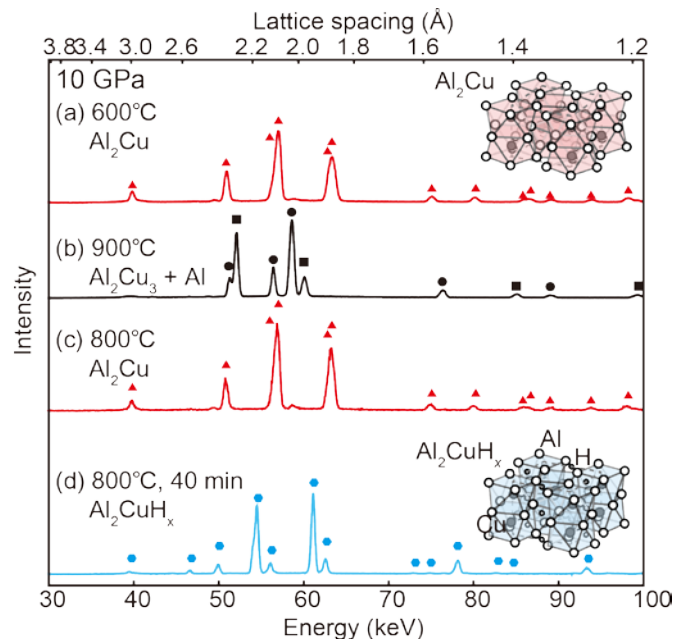


図.  $\text{Al}_2\text{Cu}$  合金を 10 GPa の水素流体中に保持した際に得られた放射光粉末 X 線回折法によるその場観察の結果。図中の三角、四角、丸、六角形はそれぞれ  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 、Al、 $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{CuH}_x$  からのブラッグピークを示す。

## 酸化物高温強磁性半導体に潜む特異な原子配列の3D 原子像化

名古屋工業大学

林 好一

世の中の機能材料の多くは、母物質に何らかの元素を添加することによって、その機能を発現させている。例えば、産業の米と呼ばれるシリコンは、微量のボロンやリンがシリコンと置換することによってp型もしくはn型半導体としての性質が生じるとされている。しかしながら、その局所構造を本当の意味で3D観測した例はなく、多くは従来の化学的知識によって、その構造が予測されているにすぎない。そのような中、蛍光X線ホログラフィーや光電子ホログラフィーなどの原子分解能ホログラフィーを用いれば、意外な添加元素周辺の局所構造の姿が浮かび上がることがある。ここでは、高温強磁性半導体であるコバルトドーピング酸化チタン薄膜の解析結果について述べる。

強磁性半導体はスピントロニクスにおける第一候補材料であり、半導体エレクトロニクスにおける電氣的スイッチングのように磁気スイッチングデバイスを実現できる。磁気スイッチングは、極端に言えば、原理的に電気を流さずに行えるので、それを利用した機器が実現すれば省エネに大きく貢献する。しかしながら、通常の強磁性半導体のキュリー温度は0度以下であり、実用には室温以上のキュリー温度をもつ強磁性半導体が必要である。そのような中、東北大学の福村と東大の川崎らはコバルトを微量添加した酸化チタンにおいて、300℃以上まで強磁性を示すことを見出した。<sup>1)</sup>この高いキュリー温度は、磁性元素のコバルトが材料中に均質に分布しているという仮説に基づく理論では説明できず、コバルトがどのような状態で酸化チタン中に存在しているのかが長年議論されてきた。しかしながら、希薄に存在しているコバルトの周りの構造を正確に観測する手段がなく、これまでに明確な回答は得られなかった。このため、我々は蛍光X線ホログラフィーを用い、コバルト周辺の局所構造の評価を行った。

酸化チタン薄膜に添加するコバルトの濃度を5%程度までに増すと、強磁性が発現しやすくなる。ここでは、常磁性であるコバルト1%濃度と強磁性であるコバルト5%濃度の試料の二つを測定した。<sup>2)</sup>図1に、それぞれの原子像を示すが、構造の違いは一目瞭然である。常磁性試料の原子像は、その構造が母体である酸化チタンのルチル構造と全く同じであり、コバルト原子が単純にチタン原子と置き換わっていることを示している。一方、強磁性試料の原子像は、母体の酸化チタンの構造を反映していない独自の構造を形成していることが分かる。これは、 $\text{CoO}_2\text{Ti}_4$  という化学式で表記される亜酸化物のナノ構造体であり、自然には存在しえない亜酸化物が、ナノ物質として酸化チタン内に形成されたことを示している。また、第一原理計算の結果、この亜酸化ナノ構造体は二つ以上隣り合っている方が安定であることも判明した。本成果の特筆すべき点は、最先端薄膜作製技術により特異な局所構造を形成させ、飛躍的に高い性能を引き出すことが可能であるという事実を、原子分解能ホログラフィーを用いて初めて明らかにしたことである。本研究は、科研費 新学術領域研究「3D活性サイト科学」の助成によって行われた。

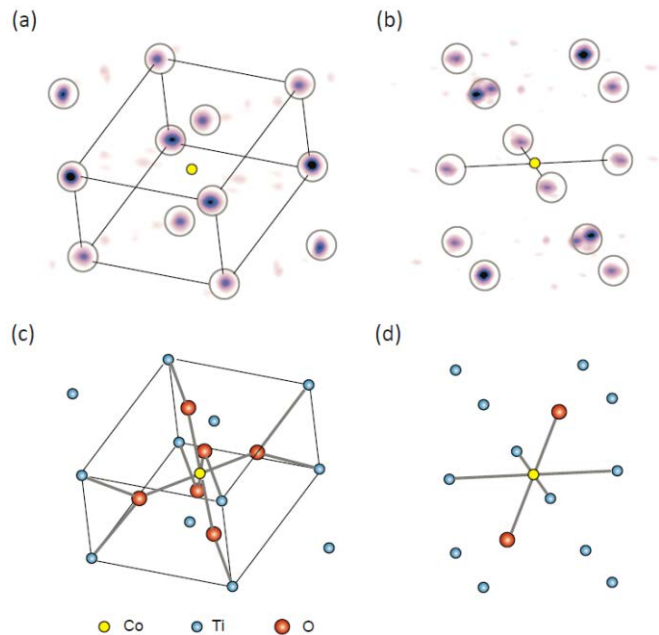


図1 コバルト周辺の原子像。(a)及び(b)は、それぞれ、常磁性(コバルト濃度1%)、強磁性(コバルト濃度5%)の試料における原子像。(c)及び(d)は、それぞれ、(a)及び(b)の原子像から考えられる原子配列モデル。

1) Science 291, 854 (2001); 332, 1065 (2011).

2) Appl. Phys. Lett. 106, 222403 (2015).

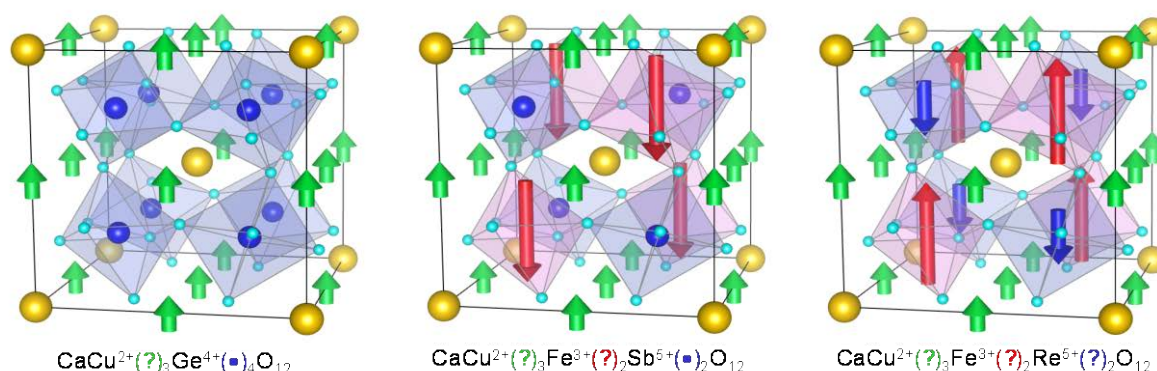
## 高い磁気転移温度を持つハーフメタル新材料の合成： カチオン秩序による磁気構造制御

京都大学 化学研究所

島川 祐一

遷移金属酸化物では、構成するカチオンの秩序により系の磁気特性が大きく変化する。ここでは、我々がこの数年にわたり注目してきた秩序型ペロブスカイト構造酸化物を例に、カチオンの秩序配列を変化させることで、その磁気構造が制御できる例を紹介する<sup>1-3)</sup>。この研究の過程で、室温をはるかに超える高い磁気転移温度を持つ新しいハーフメタル物質も見つかっている<sup>4)</sup>。一連の研究では、特にSPring-8での放射光X線を用いた回折実験による精密結晶構造解析、発光・吸収分光測定による構成イオンの原子価状態の決定と磁気円二色性のスペクトル解析による磁気構造解析、さらには結晶構造解析データに基づく電子状態計算が重要な結果を与えた。

ペロブスカイト構造酸化物 $ABO_3$ では、AおよびBサイトに複数のカチオンを含んだ場合にしばしば秩序構造が現れる。AおよびBサイトのカチオンがともに秩序化したA-Bサイト秩序型構造 $AA'_3B_2B'_2O_{12}$ では、A'、B、B'の各サイトに遷移金属イオンが入ることから、各カチオン間にはたらく多重相互作用により様々な磁気特性が発現する。例えば、AおよびB(B')のカチオンが非磁性の場合には、A'のスピンのみが磁気特性に関与し、立方格子における珍しいA'サイト磁性が発現する。 $CaCu_3Sn_4O_{12}$ 、 $CaCu_3Ge_4O_{12}$ はA'サイトの $Cu^{2+}$  ( $S=1/2$ ) スピンによる強磁性、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ は反強磁性を示し、固溶体では立方晶スピ副格子における強磁性から反強磁性への転移が起こる。Bサイトに $Fe^{3+}$ を含んだ $CaCu_3Fe_2Sb_2O_{12}$ では、A'- $Cu^{2+}$ とB- $Fe^{3+}$ のスピンの間の強い反強磁性相互作用が支配的になり、フェリ磁性となる。ところが、 $CaCu_3Fe_2Re_2O_{12}$ においては、A'- $Cu^{2+}$ とB- $Fe^{3+}$ が強磁性的に並んだフェリ磁性となる。さらに重要な点は、この物質のフェリ磁性状態への転移温度が室温よりもはるかに高い560 Kであり、磁気転移温度以下の電子状態は一方向のスピンのバンドのみがフェルミ面を切るハーフメタルとなることである。実際にフェリ磁性状態での電気伝導特性では、完全スピン偏極した伝導電子による結晶粒子間のトンネルによる低磁場での磁気抵抗が観測される。



秩序型ペロブスカイト構造酸化物に現れる幾つかの磁気構造

### 参考文献

- 1) Y. Shimakawa, *Inorg. Chem.* **47**, 8562 (2008) [ Review ].
- 2) Y. Shimakawa and T. Saito, *Phys. Status Solidi B* **249**, 417 (2012) [ Review ].
- 3) Y. Shimakawa and M. Mizumaki, *J. Phys: Condensed Matter.* **26**, 473203 (2014) [ Review ].
- 4) W.-T. Chen, Y. Shimakawa, *et al.*, *Nature Comm.* **5**, 3909 (2014).