

SPring-8 シンポジウム 2015 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 が先導する表面界面構造科学 表面界面・薄膜ナノ構造研究会	5
P-006	結晶化学分野における放射光利用先端研究 結晶化学研究会	6
P-007	X線反射・全反射 XAFS 法によるソフト界面膜の構造研究 ソフト界面科学研究会	7
P-008	小角散乱研究会の活動 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	高分子薄膜・表面研究の最前線 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の進展 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 放射光活用人材育成研究会	21
P-022	放射光が切り拓く地球惑星科学研究 地球惑星科学研究会	22
P-023	原子構造ホログラフィー再生とサイト選択的電子状態解析 原子分解能ホログラフィー研究会	23
P-024	高エネルギー放射光 X 線分析の文化財分析への応用 文化財研究会	24
P-025	放射光構造生物学研究会の活動 放射光構造生物学研究会	25
P-026	機能性材料ナノスケール原子相関研究会 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	SPring-8 企業利用者の動向 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 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活動状況 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活動報告 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	加速器の現状と次期計画 JASRI 加速器部門	33
P-034	SPring-8 実験利用者向け制御システムの現状と計画 JASRI 制御・情報部門	34
P-035	SPring-8 光源・光学系の現状 JASRI 光源・光学系部門	35

P-036	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	36
P-037	X線非弾性散乱を利用した原子・電子ダイナミクスを通じた物質機能の解明(構造物性IIグループ) JASRI 利用研究促進部門 構造物性IIグループ	37
P-038	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	38
P-039	分光物性Iグループの活動、2014-2015 JASRI 利用研究促進部門 分光物性Iグループ	39
P-040	分光物性IIグループの活動 JASRI 利用研究促進部門 分光物性IIグループ	40
P-041	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	41
P-042	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	42
P-043	ナノフォレンジックソフト&ハードアプリケーションチームの活動報告 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	未踏研究領域開拓グループの概要 JASRI 利用研究促進部門 未踏研究領域開拓グループ	44
P-045	技術支援グループの活動 JASRI 利用研究促進部門 技術支援グループ	45
P-046	産業利用I, II, IIIビームラインの機器整備状況 JASRI 産業利用推進室	46
P-047	タンパク質結晶解析ビームラインの現状 JASRI タンパク質結晶解析推進室	47
P-048	SPring-8の利用制度 JASRI 利用推進部 共用推進課	48
P-049	SPring-8 成果確認登録支援及び成果登録状況について JASRI 利用推進部 利用情報課	49
P-050	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	50

理研・専用ビームライン

P-051	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)	51
P-052	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)	52
P-053	福島環境回復のための技術開発に向けた SPring-8 利用研究 日本原子力研究開発機構(BL11XU・14B1・22XU・23SU)	53

P-054	台湾ビームラインの現状 NSRRC(BL12B2・12XU)	54
P-055	物質・材料研究機構ビームライン BL15XU の現状 物質・材料研究機構 (BL15XU)	55
P-056	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)	56
P-057	RISING ビームライン BL28XU の蓄電池分析技術 京都大学 (BL28XU)	57
P-058	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)	58
P-059	豊田ビームライン (BL33XU) の現状 豊田中央研究所 (BL33XU)	59
P-060	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)	60
P-061	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)	61
P-062	兵庫県 BM ビームライン BL08B2 の現状 兵庫県 (BL08B2)	62
P-063	兵庫県 ID ビームライン (BL24XU) の現状 兵庫県 (BL24XU)	63
P-064	理研・物理科学ビームライン III BL17SU 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 (BL17SU)	64
P-065	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)	65
P-066	理研構造ゲノムビームライン I & II (BL26B1 & BL26B2) 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL26B1・26B2)	66
P-067	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)	67
P-068	理研ターゲットタンパクビームライン BL32XU の現状 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL32XU)	68
P-069	BL43LXU: Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL43LXU)	69
P-070	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)	70
P-071	理研構造生物学ビームライン I (BL45XU) の現状 理化学研究所 放射光科学総合研究センター (BL45XU)	71
P-072	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	72

P-073	その場・オペランド計測による粉末構造解析システムの開発 河口 彰吾 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	73
P-074	超高圧X線回折実験におけるナノX線ビーム利用に向けた精密入射・回折計架台の高度化 大石 泰生 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	74
P-075	115keV用複合屈折レンズ、及び、ピンホールの開発 (BL08W) 伊藤 真義 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	75
P-076	高分解能X線非弾性散乱分光器の安定化 筒井 智嗣 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	76
P-077	構造生物学 II (BL40B2) の現状と標準試料の調査 太田 昇 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	77
P-078	マイクロビームX線1分子追跡法によるタンパク質分子・ダイナミクス計測 関口 博史 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	78
P-079	走査結像X線顕微鏡の開発 竹内 晃久 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	79
P-080	高分解能画像検出器の開発 上杉 健太郎 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	80
P-081	硬X線ナノビームによる顕微XMCD/XAFS計測の高度化 鈴木 基寛 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	81
P-082	<i>In-situ</i>高温X線回折用コンパクトグラファイトヒーターの開発と利用 辻 成希 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	82
P-083	電圧印加XMCD測定試料ロッドの開発と利用 小谷 佳範 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	83
P-084	磁場印加条件下での硬X線光電子MCD測定技術の開発 保井 晃 (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	ピンポイント構造計測装置による新規マグネシウム合金の極微小単結晶構造解析と熱膨張係数測定 安田 伸広 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	86
P-087	BL13XU第4実験ハッチの増設と高分解能マイクロ回折装置の改造 木村 滋 (JASRI 利用研究促進部門) ……………	87
P-088	高エネルギーX線を用いたタンパク質結晶回折データ測定環境の構築 長谷川 和也 (JASRI タンパク質結晶解析推進室) ……………	88
P-089	食品産業分野に向けたマイクロビームX線回折装置の開発 佐藤 眞直 (JASRI 産業利用推進室) ……………	89
P-090	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) ……………	90

パワーユーザー・パートナーユーザー

P-091	大容量高圧装置を活用した地球および関連物質の高温高圧物性研究の推進 入船 徹男 (愛媛大学)	91
P-092	Activities at BL02B1 in PU project 0078 Bo Iversen (Aarhus University, デンマーク)	92
P-093	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)	93
P-094	超高圧下における鉄合金の構造と圧縮率の決定 廣瀬 敬 (東京工業大学)	94
P-095	X線回折援用結晶粒界追跡法によるアルミニウム合金の結晶学的変形挙動の解明 平山 恭介 (九州大学)	95
P-096	粉末・多粒子 X線回折による高速構造計測基盤の構築 森吉 千佳子 (広島大学)	96

長期利用課題

P-097	メガバール超高圧物質科学の展開 清水 克哉 (大阪大学)	97
P-098	Spin-resolved HAXPES Claudia Felser (Max-Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, ドイツ)	98
P-099	Magnetic Compton scattering in high magnetic fields on BL08W: Long term project Jonathan Duffy (University of Warwick, イギリス)	99
P-100	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)	100
P-101	Lung aeration at birth in a rabbit model of congenital diaphragmatic hernia Stuart Hooper (Monash University, オーストラリア)	101
P-102	recombinant カルシウムポンプの結晶構造解析 豊島 近 (東京大学)	102
P-103	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)	103
P-104	New Progresses in Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy and Perturbed Angular Correlation: Methods to Investigate Special Features in Bioinorganic Complexes and Enzymes Stephen Cramer (University of California, Davis, アメリカ)	104
P-105	放射光メスバウア分光と XRD を用いた地球物質の高温高圧その場観察 大谷 栄治 (東北大学)	106
P-106	NRVS for structural definition of non-heme iron enzyme intermediates Edward Solomon (Stanford university, アメリカ)	107

P-107	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）	108
P-108	Crystallographic Characterization of Extraterrestrial Materials by Energy-Scanning X-ray Diffraction Michael Zolensky（NASA, アメリカ）	109
P-109	クリーン・高効率次世代エンジン開発への X 線光学技法の適用： 超高速燃料噴霧の形成メカニズム解明及び理論モデル構築 文 石 洙（産業技術総合研究所）	111
P-110	ナノ X 線顕微分光法を利用した分子環境地球化学的アプローチによるサステナブル科学の推進 高橋 嘉夫（東京大学）	112
P-111	普遍元素を用いる高機能触媒の創製： 先端放射光技術の包括的利用に立脚した触媒元素戦略の実現 高谷 光（京都大学）	113
P-112	Study on contribution of the orbital magnetic moment to the interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction 小野 輝男（京都大学）	114
P-113	結晶構造に基づく Cas9 の PAM 特異性の改変 濡木 理（東京大学）	115
P-114	サイト選択原子イメージングを基盤技術とした蛍光 X 線・光電子ホログラフィーの相乗利用 研究領域の開拓・創成 林 好一（名古屋工業大学）	116
P-115	革新的機能性ゼオライトの設計を目的とした生成メカニズムの時分割原子・ナノスケール解析 脇原 徹（東京大学）	117
P-116	自己集合の幾何学的制御：放射光が解き明かす新規幾何構造 藤田 誠（東京大学）	118

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。たとえば、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の過程を本手法で追跡した（水谷ら）。リゾチーム結晶を白金化合物溶液に浸漬して白金の浸漬状況の3次元観察が行われた。結晶中の不均一性が判明した（水谷ら）。断層像とある一断面の線吸収係数の変化から、ソーキングとともに白金が一様に分布していく過程が示された。また、白金の電子密度分布画像を求め、白金に対して速い結合部位と遅い結合部位の存在が明らかとなった。
その他に、極限状態に高い耐性を持つクマシの構造変化、植物種子の細胞の形成過程についての3次元観察も発表予定である。
- 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。Morganらは気管における異物除去機能に欠陥を持つ気管包囊繊維症（Cystic Fibrosis）において重要な気管表面液層（Airway Surface Liquid）の観察を位相イメージングにより行い、その厚さの計測に成功してきたが、今回ははじめてマウスを用いた*in vivo*でのイメージングを行った。salineのみのコントロール群に比較して、Cystic Fibrosis治療のためのHS-P308処理群は優位にASLの厚さが増加したことが示された。この観察は格子1枚での位相イメージング技術を用いて得られたが、ミクロンサイズの異物を除去する過程をpropagation-based imagingでも観察しており、その同時観察も可能となった。
- 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。松浦、杵渕は、長年銅代謝異常のウィルソン病について調べてきたが、昨年度はさらに肝臓病解析全般へと展開した。たとえば、鉄代謝異常が考えられる非常に大量の鉄の沈着が認められた慢性肝不全症例を見だし、原因不明の肝障害の場合、微量元素の異常も念頭に置くべきことが示唆された。このような手法は精密医療（Precision Medicine）の一端として位置づけられる。
- 4) 生体分子の動的構造解析：X線線維回折法を用いて微小管の動的構造を追跡した（上村ら）。微小管に結合することがよく知られている抗がん剤Paclitaxelは添加後30秒以内に微小管の構造変化を引き起こすことが判明した。将来的には0.1秒単位の高速構造変化の検出を目指し、このような構造変化を目安に未知の試薬の中から抗がん剤候補を探すことを目標としている。

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を続けている[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($t > 10\text{nm}$ 、 $t < 100\text{nm}$)、大面積ウエーハ($\sim 300\text{mm}$ 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にも、BL08B2、BL16B2、BL20XU、BL24XU などで回折イメージングの研究が実施されている。

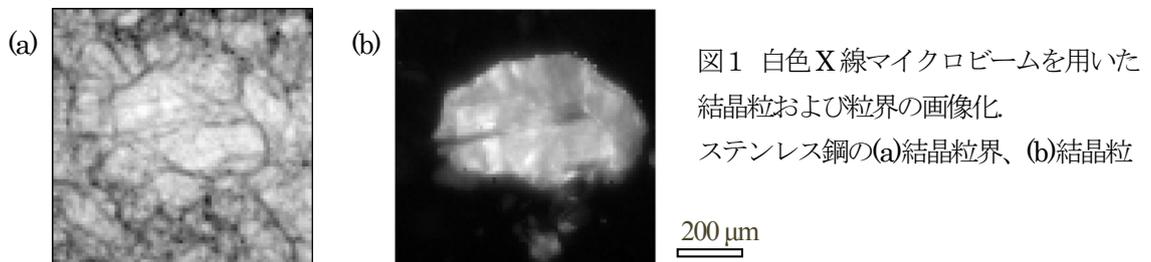


図1 白色 X 線マイクロビームを用いた結晶粒および粒界の画像化。

ステンレス鋼の(a)結晶粒界、(b)結晶粒

200 μm

- 1) 飯田 敏、志村考功、梶原堅太郎、SPring-8 利用者情報、13, 50-55 (2008).
- 2) X 線トポグラフィ研究会ホームページ <http://www-asf.mls.eng.osaka-u.ac.jp/Xtopo/wiki/index.php>
- 3) 「特集 X 線トポグラフィの進展」、日本結晶学会誌、54, 1-58 (2012).
- 4) K. Kajiwara *et al.*, ISIJ International, Vol. 53 (2013), No. 1, pp. 165-169.
- 5) K. Kajiwara *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SR)、大門寛(奈良先端大)

小飼真人(東京理科大)、大河内拓雄(JASRI)、木下豊彦(JASRI)

本研究会の目的は、顕微ナノ材料科学に関連する SPring-8 のビームラインに設置された装置群を十分に活用し、微小領域の物性を直接明らかにすることで、豊穡な研究を展開することである。これまで本研究会では、オーソドックスな光電子顕微鏡などの手法を基盤に、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、局所的な分光情報を得ることを大きな目的として研究会を運営してきた。

- ・ **BL17SU** のエネルギー分析型低エネルギー電子顕微鏡 (SPELEEM) では、紫外線・低エネルギー電子・放射光軟 X 線の三種の光源、そして、イメージング・回折・分光など多様な観測モードを利用した解析が行われている。本装置は放射光イメージングにおいても高い空間分解能を達成しており(到達分解能 22nm)、その多機能性を活かして、XMCD・XMLD を駆使したナノ磁性材料、高磁気異方性材料の磁区構造・特性評価から、トランジスタ材料の動作状態における電子状態観測、地球外物質の顕微分光まで、多彩な研究が展開されている。
- ・ **BL25SU** に設置された汎用型の光電子顕微鏡 (PEEM) 装置は、全面改造後の 2014B 期より共用再開したビームラインにおいても安定的に運用されており、サブナノ秒分解能のダイナミクスを中心に研究を展開している。これまで行ってきたパルスレーザーによる磁気変調ダイナミクスに加え、高周波・短パルス電圧/電流励起下の時分割測定を試みが進んでおり、超高真空装置で利用できるマイクロ波導入機構が完成に近づいている。利用ユーザーの要望やアイデアを迅速に形にできる柔軟な PEEM 装置を目指し、時間分解測定時の空間分解能の向上やフラックスの有効活用、励起ソースの安定化など、基礎的な装置性能の向上にも努め、観測条件の間口を広げている。
- ・ **BL07LSU** においては、回転楕円面メッシュ二次元表示型光電子分光装置 (DELMA) の開発を行ってきた。この分析器は、光電子顕微鏡 (PEEM) の機能を持つだけでなく、高エネルギー分解能で 2 次元光電子放出角度分布を 1keV 程度でも測定できる機能が付加されている。DELMA ではエネルギーに依存しないで $\pm 50^\circ$ 程度の広い立体角の放出角度分布が一度に得られるため、微小領域の元素ごとの光電子回折による構造解析と高エネルギー分解能での電子状態の研究が可能となった。現在はこれを活用し、 Fe_3O_4 や NiO などの原子サイト選択物性の研究に成功している。BL25SU と合わせて、物性を支配している局所構造を解明する新学術領域「3D 活性サイト科学」の推進拠点になっている。
- ・ **BL43IR** は赤外分光を行うビームラインで、近赤外から遠赤外 ($10000 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$, $1 \sim 100 \mu\text{m}$, $1.2 \sim 0.012 \text{ eV}$) の広い帯域をカバーし、物理・化学・地学など多様な研究に利用されている。赤外放射光は、赤外で一般的に利用される熱輻射光源に比べて輝度が高い。43IR では熱輻射光源より 2 桁以上高い特性を利用して、主として顕微分光を行っている。高空間分解能顕微ステーションの顕微鏡は倍率の高い対物鏡を搭載しており、空間分解能は回折限界に近い(波長に依存して $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度)。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であり、また、低波数領域への拡張に優れている。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 $9 \sim 11 \mu\text{m}$ の領域でおよそ 200 nm の空間分解能を達成している。

なお、今年度は播磨地区にて、2016 年 2 月末頃に日本表面科学会放射光表面科学研究部会と合同でシンポジウムを開催する予定である。

P - 004

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

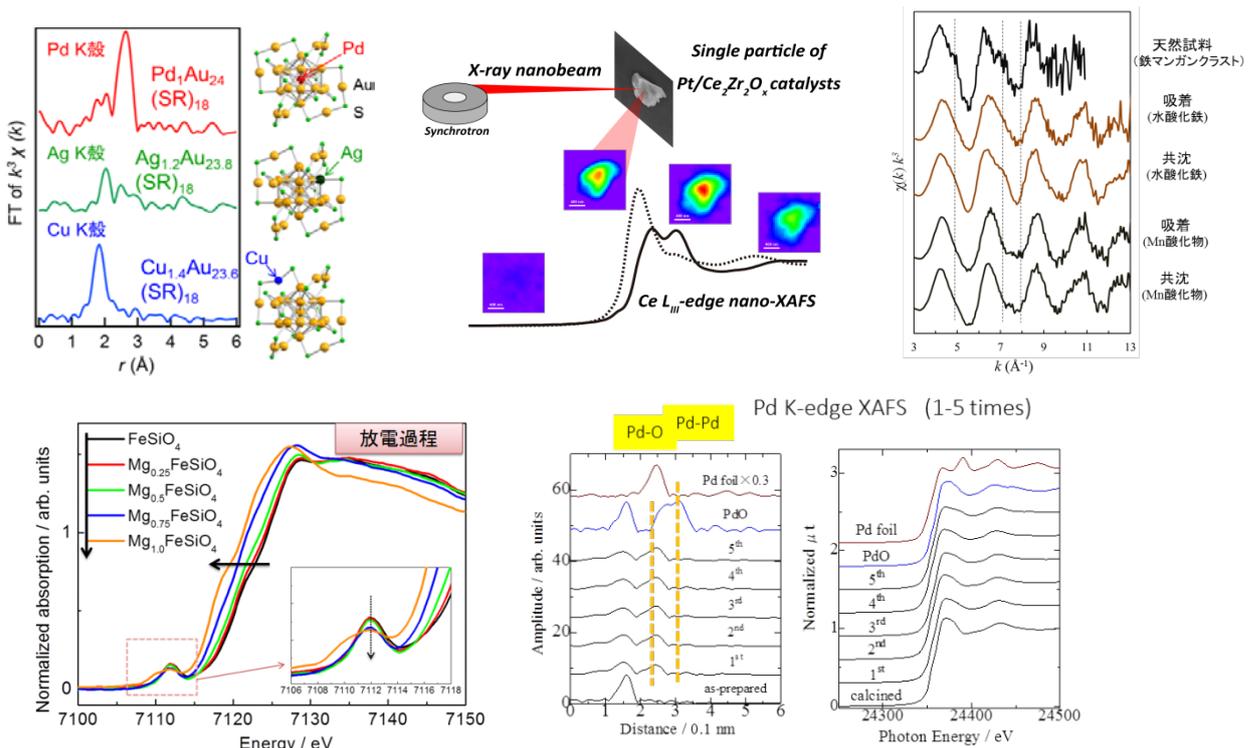
山本孝, 宇留賀朋哉

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.

自動車排ガス触媒の一粒粒子ナノXAFSによる粒子内酸化状態分布解析(名古屋大), マグネシウム二次電池の充放電過程の観察(京都大), 配位子保護金属クラスターの解析(東京大), 海底鉱物資源への元素濃集メカニズムに関するXAFS/マイクロXRF解析(海洋研究開発機構), 室温・空気中で活性を示すPd/ゼオライト触媒の活性種の観察(工学院大), プロパン脱水素反応に有効な担持白金-スズ触媒および高温焼成により発現するプレステッドセラミクス酸触媒の解析(首都大/京都大), 都市ごみ焼却飛灰中の種々重金属の芳香族有機塩素化合物への影響評価(京都大), などについて報告する予定である.



SPring-8 が先導する表面界面構造科学

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)による利用ビーム高フラックス化、次期計画光源における表面回折・散乱実験ステーション試案¹⁾の作成を行った。第2期研究会では、次期光源を見据えたソフト面での底上げに注力している。

2. 表面回折の構造精密化解析プログラムの充実

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、計測基盤とともに解析手法の開発・高度化も必須である。特に理論計算等の物性理解の強力なツールとの連携においてはpm分解能をもつX線回折の利点を活かした結晶学的な構造情報の抽出が欠かせない。そこで、構造精密化の基盤ツールとして、最小自乗法による構造精密化解析プログラムを作成し、放射光ユーザへの配布を開始している。一例として、図1にCTR散乱によるScAlMgO₄(SCAM)結晶の劈開面の同定(上記解析プログラムを用いた結果)を示す。A面が劈開面であることが一目瞭然である。

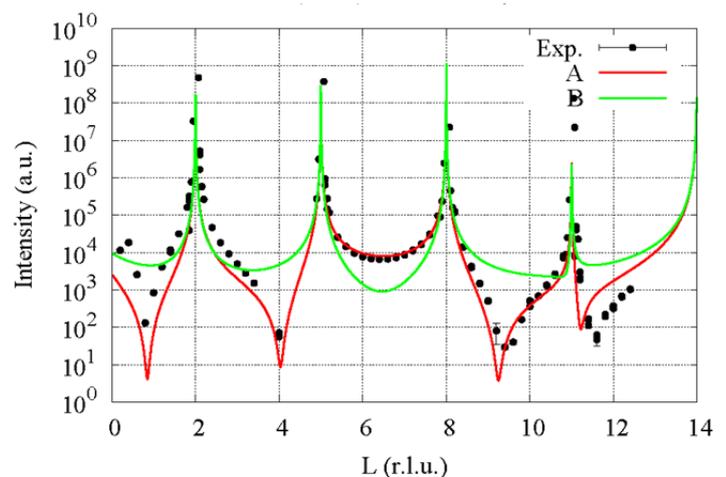


図1. CTR 散乱による SCAM 酸化物結晶の劈開面の同定

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)²⁾がスタートしている。このように、表面界面原子イメージングの放射光拠点としてBL13XUを利活用するとともに、他分野との連携も模索している。

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) 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

結晶化学分野における放射光利用先端研究

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】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り：(1) 精密構造解析；(2) 物理的摂動による、励起、遷移、準安定状態、あるいは低温、高圧といった極限状態の結晶中の構造変化の直接観測；(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) 分子性極微小単結晶および粉末回折法による構造解析、などの先端的な研究・実験手法と放射光利用実験の促進を目的としている。

【関連ビームラインの実験環境】結晶化学分野で利用される、主なビームラインは以下のとおりである。(1) BL40XU：アンジュレータ+ゾーンプレート集光光学系による高輝度微小ビームで、サブミクロンサイズの単結晶の計測に利用され

ている。(2) BL02B1：ミラーおよび湾曲モノクロメータ集光のビームと大型 IP/CCD 検出器の組み合わせにより、精密構造解析、X線パルスと同期したレーザー照射、電場、磁場の組み合わせによる物理的摂動による過渡的状態の回折実験が可能である。高エネルギー (>30 keV) 光源を用いた DAC による高圧単結晶 X線実験も実施可能である (図1)。(3) BL38B1：構造生物用ビームラインであるが、自動サンプルチェンジャーを備え、回折計の

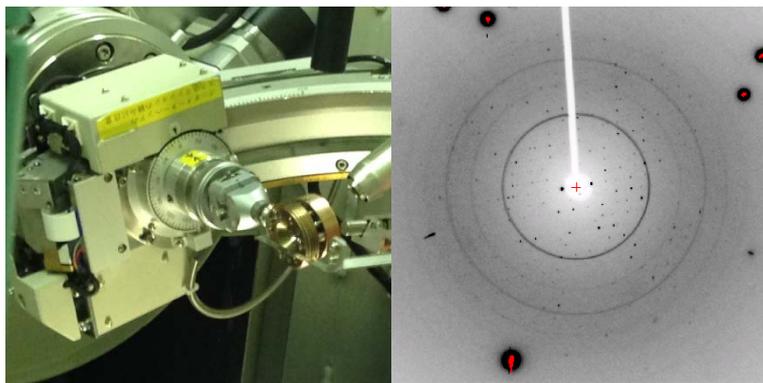


図 1. ゴニオメータに取り付けた DAC(左) と単結晶からの回折像

距離が可変なことで、微小で不安定な巨大分子結晶のスクリーニングと効率的な X線回折データ収集が可能である。

【最近の研究成果】単結晶構造解析用ビームラインを利用した、最近の結晶化学分野の研究成果として、インフルエンザ治療薬リレンザの多形結晶構造解析¹⁾、Peapod 様にカーボンナノチューブに内包された La@C82 フラーレンの結晶構造²⁾、ポロキシシンが作るナノサイズのカゴ状化合物³⁾、電気伝導性と磁性の多重機能をもつロジウム一次元金属錯体集合体の結晶構造⁴⁾、柔軟な可塑性結晶の局所構造のピンポイント X線構造解析⁵⁾、等がある。

参考文献

- 1) N. K. Nath, N. Yasuda, W. M. Rabeh, S. C. Sahoo, and P. Naumov, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 770–774.
- 2) T. Iwamoto, Z. Slanina, N. Mazorogi, J. Guo, T. Akasaka, S. Nagase, H. Takaya, N. Yasuda, T. Kato, and S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14403–14409.
- 3) K. Ono, R. Aizawa, T. Yamano, S. Ito, N. Yasuda, K. Johmoto, H. Uekusa and N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13683–13686.
- 4) M. Mitsumi, S. Ohtake, Y. Kakuno, Y. Komatsu, Y. Ozawa, K. Toriumi, N. Yasuda, N. Azuma, and Y. Miyazaki, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11710–11720.
- 5) M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy and P. Naumov, *Nature Chem.* **2015**, *7*, 65–72.

X線反射・全反射 XAFS 法によるソフト界面膜の構造研究

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

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

測定装置

1. 溶液界面反射・回折計(BL37XU)

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

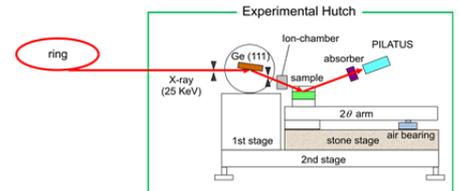


図1 反射・回折計概略図(BL37XU)

2. 液/液界面全反射 XAFS 測定装置(BL39XU)

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

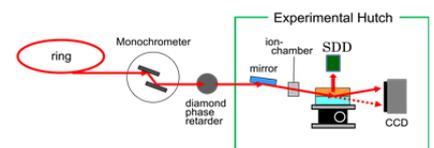


図2 全反射 XAFS 概略図(BL39XU)

成果の概要と今後の展開

油/水表面における不均一膜の XR 法による構造研究では、ハイドロカーボン(HC)ーフルオロカーボン(FC)ハイブリッド鎖を有するアルコールが、FC アルコールの凝縮膜ドメインの境界線に吸着(界線吸着)し、ドメインサイズの低下やドメイン被覆率を上昇させることが明らかになりつつある。さらに一本鎖リン脂質(テラデシルホスホコリン:C14PC)とコレステロール(Chol)の混合吸着膜では、staggered 配置した C14PC 分子の疎水鎖間に Chol 分子が貫入し密充填した凝縮膜や、そのドメイン構造などが明らかとなり、生体膜ラフト構造の形成原理解明に向けた研究が展開されている。

気/液界面においては、タンパク質の界面変性のダイナミクスについての研究が行われている。タンパク質は両親媒性分子であるため、界面活性剤のように気/液界面に吸着する。水溶液中では疎水性部分を内側に折りたたんだ構造をしているが、気/液界面では構造変化することが XR 測定により明らかになった。現在は構造変化の要因について明らかにするためのアプローチをしている。

今後もセミナーやシンポジウムの開催などによる知識・情報の交換を活発に行い、計測の高速化や微小領域測定技術の開発などに取り組みながら、ユーザーの拡大および学-学、産-学の共同研究の展開を推し進める予定です。

参考文献

- 1) S. Hiraki, T. Uruga, T. Takiue, et al., *Colloids and Surfaces A*, in press (2015)
- 2) R. Fukuhara, T. Uruga, T. Takiue, et al., *J. Phys. Chem. B*, **118**, 12451 (2014)

P - 008

小角散乱研究会の活動

京都大学, 理研²

竹中幹人^{1,2}, 杉山正明¹

小角散乱研究会は、小角散乱法を用いて、タンパク質の溶液中の構造やその集合体構造、ミセル系、高分子をはじめとする各種ソフトマターの構造と機能、金属・半導体材料のナノ構造を解析する人の情報交換の場としての役割を担っている。現在のところメンバーの数はおよそ 220 名に上っている。メンバーの研究分野は多岐にわたっており、また産業界の方も多くメンバーに入っていることから、この研究会は異分野融合による新領域の創出、産官学による協力体制の一助になっていると考えている。また、メンバーの中には小角中性子散乱法による構造解析を行っている方もおられ、今後は X 線小角散乱と中性子小角散乱の相補的利用によって、いままで明らかにする事の出来なかった多成分系の構造や組成の位置決定などもこのグループにとって大きな目標の一つと考えられる。特に ASAXS 法や、コントラスト変調小角中性子散乱法などの相補利用などはこれからの有力な階層構造の解析のツールになると考えられる。

最近の活動として、昨年度から、フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン、高分子薄膜・表面研究会、高分子科学研究会との共催で「光・X線・中性子 弾性散乱現象の物理— ソフトマター物質科学・材料科学への応用 —」というタイトルでワークショップを開催し、京都大学名誉教授橋本竹治先生に以下のようなスケジュールで小角散乱に関する連続講義を行っていただいた（写真）。

平成 26 年 12 月 2 日

序章、光・X線・中性子の散乱機構の比較 等

平成 27 年 2 月 3 日

散乱波の干渉 と Rayleigh-Gans-Born 散乱

平成 27 年 4 月 2 日

孤立粒子の散乱 等

平成 27 年 6 月 9 日

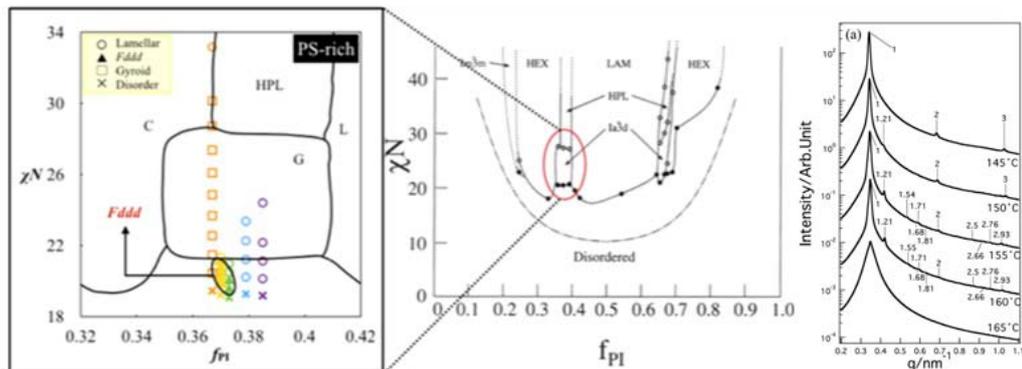
揺らぎと散乱：散乱の統計理論と散乱体の統計的評価 等



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

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研究成果について報告する予定である。

Fddd Phase Boundary of S-I Diblock Copolymer Melts in PS rich region



SPring-8 における高分子研究発展を目指した高分子科学研究会の活動

高分子科学研究会

田代孝二、村瀬浩貴、増永啓康

石器、青銅器、鉄器、陶器…と、人類文明を支える材料発展の流れの中で高分子産業革命ともいべき時代が花開いて早や一世紀がたつ。とは言え、DNA、筋肉、毛髪、さらには食物、衣類、住居…と、高分子物質は我々人類とともに歩んできた、という方がむしろ正しい。今や航空機主翼から自動車体、スポーツ道具…への炭素繊維の幅広い利用に典型されるように、時としては我々の生命を委ねる極めて重要な材料として高分子が利用されつつある。しかしながら、現代の合成高分子材料が、真に高い信頼性、安全性と安心感をもってほぼ永久的に利用できる材料として位置づけられているかとなると、必ずしも十分納得できるものではないのも実情である。高分子科学工業の発展史の中で未解決のままに放置されてきた課題、あるいは曖昧なままに真実と誤解しつつ用いてきた概念など、高分子物質にまつわる課題にはあまりにも未決のものも多く有り過ぎる。難題から目を背け、未知なまま、曖昧なままに高分子材料を使うことには常に重大なリスクが伴う。我が国の高分子産業に東アジア、東南アジアを初めとする様々の国で生産された高分子製造品が大きな圧力を与え始めて既に久しい。品質的に優れた、あるいはこれまでに気づけなかった極めて高い性能を有する革新的高分子材料の開発こそが、その解決策である、と言われ続けてきてはいる。しかし本当に、我が国の高分子産業は確実にその方向に向けての努力をしているであろうか？

我々、高分子科学研究会では、これまでの未解決難題に目を背けるのではなく、むしろ、それらのテーマの解決にこそ真の解決策が埋もれているはずであるとの信念(?)をもって、様々の研究手法を互いに学び、開発工夫する考え方をディスカッションし、そして高分子科学産業の将来展望を見据えてきている。その意味で、非常に数多くの産官学の研究者が一堂の下に集まっているところに高分子科学研究会の最大の特徴があるのも自然の成り行きである。

高分子科学研究会の活動の一環として定期的に開催している講演会においては、これまでに高分子科学が利用してきたX線散乱、振動分光などの主な手法の展開を共に考えあうだけではなく、これまで利用頻度の比較的低かった手法、しかし、これから確実に重要となる(ならざるを得ない)方法についても積極的に学び、利用しようと心掛けてきている。例えば、品質の優れた合成高分子の合成反応には金属触媒が欠かせないが、実際に触媒上で起こっている化学反応の超高時間分解測定による追跡、あるいは、その反応過程で生じる高分子集合体の高次組織形成過程の追跡など、高分子科学にとって極めて基本的に重要な、かつ産業的にも解決不可避な課題に如何に立ち向かうか、が問われており、研究会でも検討を続けている。そのためには高分子科学だけではなく、高分子専門家が思いもつかない異なる概念や新しい測定機器、試料周りの工夫など、他分野の研究者との交流を欠かすことが出来なくなっている。その意味で高分子科学研究会では出来るだけ積極的に他の研究会との繋がりを作る努力もしている。

今後、高分子研究が新たな展開を達成していくために必要な様々の高度な測定実験にSPring-8の放射光源、試料周辺機器、データ検出システムが大きな威力を発揮していることは論を待たない。その優れたシステムを上手く利用し、新たな概念を如何に貪欲に幅広く獲得していくことが出来るか、そこに我々、高分子科学研究会の活動基盤と目標がある。ご支援をお願いする。

高分子薄膜・表面研究の最前線

SPRUC 高分子薄膜・表面研究会

代表 高原 淳、副代表 佐々木 園

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 (図 1)、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。本研究会のユーザーは、主に BL02B2、BL03XU、BL13XU、BL40B2、BL45XU、BL46XU を利用しており、登録者数は 2015 年 7 月現在で 323 名です。ポスター発表では、最近の研究成果を紹介し

The goal of this group is to exchange information and discussion on the advanced utilization of SPring-8 for present and future researches on thin-film and/or surface structures of organic and polymeric materials with respect to the followings: 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. Please apply for member registration of 'Research group on polymer surfaces and thin films' through the website of "SPring-8 User Information" if you are interested in this research field.

研究例

(1) 微小角広角 X 線回折(GIWAXD)測定に基づく側鎖型機能性高分子薄膜の分子鎖凝集構造評価

城戸信人、太田 昇、小椎尾 謙、平井智康、高原 淳*

側鎖長が異なるペリレンジイミド含有高分子薄膜の分子鎖凝集構造を GIWAXD に基づき評価した。側鎖長の増加に伴い側鎖が分子鎖の長軸として振る舞い、炭素数が 8 以上の高分子では芳香環が基板に対して水平方向に支配的に配向することを見出した。

(2) 時間分解 GIXS 測定による成膜過程における高分子薄膜の結晶化研究

宮元駿、Amran Hossain、櫻井伸一、増永啓康、引間孝明、高田昌樹、佐々木園*

スピンコート成膜過程における線状ポリエステル結晶化挙動を時間分解 GIWAXS・GISAXS 測定で追跡した。トルエン溶液を用いたシリコン基板上的薄膜成膜過程における、ポリカプロラク톤の結晶化誘導期および結晶化速度に対する基板回転速度と溶液濃度の影響を分子レベルで検討した。

(3) 微小角入射 X 線光子相関分光法による dewetting 抑制薄膜表面ダイナミクスの研究

星野大樹*、能島士貴、佐藤雅尚、平井智康、檜垣勇次、陣内浩司、高原淳*、高田昌樹

かご型構造を有するシルセスキオキサン(POSS)は、高密度にケイ素を有する無機構造体である。ポリスチレン(PS)の片末端に POSS を修飾した PS-POSS 薄膜では、温度上昇時の膜の dewetting が抑制されることが報告されているが、その動的メカニズムは不明であった。本研究では、微小角入射 X 線光子相関分光により homo-PS 薄膜と PS-POSS 薄膜 (分子量 2500) の表面ダイナミクスを計測し、表面揺らぎの差を議論した。その結果、PS-POSS 薄膜が homo-PS 薄膜よりも約 10 倍遅い緩和を持つことを見出した。

(お問合せ先) 高原 淳 (九州大学先端物質化学研究所)

(Atsushi TAKAHARA, Ph.D., Kyushu Univ.) takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

佐々木 園 (京都工芸繊維大学) (Sono SASAKI, Ph.D., Kyoto Inst. Tech.) sono@kit.ac.jp

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、以下のビームライン(BL)で材料強度評価に関する研究が実施されている。

	偏向電磁石	挿入光源	白色
一般共用 BL	BL02B1		BL28B2
産業利用 BL	BL16B2	BL46XU	
JAEA 専用 BL		BL22XU	BL14B1
SUNBL	BL16B2	BL16XU	
豊田 BL		BL33XU	

一般共用、及び産業利用 BL では、その場や時分割測定など、実環境を想定した応力評価が主に実施されており、SUNBL、及び豊田 BL では、構造物の健全性を中心とした残留応力評価が主に実施されている。そして JAEA 専用 BL ではその両方、かつより難しい計測技術開発、その応用が展開している。

当日は、この1年間に実施された研究成果の一部を紹介するとともに、研究会として SPring-8 への提案などを紹介する予定である。

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会の活動

キラル磁性・マルチフェロイックス研究会

井上克也（広島大学）、大隅寛幸（理研）

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、円偏光共鳴X線回折走査型顕微鏡により5d遷移金属パイロクロア酸化物 $Cd_2Os_2O_7$ の反強磁性ドメイン構造を観察した、最近の利用研究の成果について紹介する予定である。

参考文献

- 1) S. Tardif et al., Phys. Rev. Lett. 114, 147205 (2015).

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 2014年9月13日、東京大学本郷キャンパス工学部5号館54号室にて、SPring-8シンポジウム2014に合わせた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。SPring-8 IIに向けた、ユーザー側コンセプトの議論を行うとともに、BL07LSU、BL25SU、BL39XU、BL43IRの各ビームラインにおける最新情報について、以下の報告が行われた。

- 1) BL25SU アップグレード状況(JASRI・中村哲也)
- 2) 光電子分光ステーション計画(JASRI・室隆桂之)
- 3) BL43IR 赤外ビームラインの現状と SPRUC 放射光赤外研究会の紹介(JASRI・池本夕佳)
- 4) BL07LSU 東大物質科学アウトステーションビームラインの現状(東大物性研・松田巖)
- 5) BL39XU の SCM 状況について(JASRI・河村直己)

【研究成果】

BL39XU の成果として、東京大学・松林和幸氏(現・東京電気通信大)らによる YbNi_3Ga_9 の量子臨界価数ゆらぎに関する研究¹⁾と、JASRI・鈴木基寛氏らによる硬X線ナノビームを用いたXMCDイメージングによるNd-Fe-B焼結磁石の減磁過程での磁区構造変化のその場観察に関する研究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。Feのナノ薄膜においてFe L₃とL₂殻吸収で磁気光学カー回転角が反転することを確認し、モデル計算で再現することができた。軟X線自由電子レーザーを用いた共鳴磁気光学カー効果のフェムト秒時間分解実験について論文発表した³⁾。一方、BL23SUでは、負の完全スピン偏極伝導が期待されるFe₄N/SrTiO₃薄膜のFe L_{2,3}およびNK吸収端XMCDスペクトルと第一原理計算を組み合わせ、非等価なFe 3d電子状態と-N 2p軌道間の混成に起因した局所的なスピン電子構造を明らかにした⁴⁾。BL25SUにおいては、ネオジム焼結磁石の破断面に露出した厚さ約1.5 nmの粒界相が強磁性を有することをFe L_{2,3}吸収端のXMCD測定により明らかにした⁵⁾。

【参考文献】

- 1) K. Matsubayashi, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 086401.
- 2) 鈴木基寛, 省/脱Dyネオジム磁石と新規永久磁石の開発, 第III編, 第4章, 宝野和博, 広沢哲 監修, シーエムシー出版, 2015年.
- 3) Sh. Yamamoto *et al.*, Rev. Sci. Instrument, in print.
- 4) K. Ito *et al.*, J. Appl. Phys. **117** (2015) 193906.
- 5) T. Nakamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 202404 (2014).

運動量空間におけるスピン・電子密度科学学会の活動

運動量空間におけるスピン・電子密度科学学会

代表: 小泉昭久(兵庫県立大)、副代表: 松田和博(京大)

今回のシンポジウムにおいては、当学会のメンバーによって行われた研究の中から、以下の研究成果について報告する。

1) 【ホウ素融体の電子構造解明】

岡田 (JAXA) 他

周期律表において、金属と非金属の境界に位置するホウ素は、熔融すると金属化すると考えられてきたが、ホウ素の融点が高く (2077°C) 反応性に富むために、実験的にホウ素融体が金属であるか未解明であった。ホウ素融体のコンプトン散乱測定を行い、第一原理計算により解析した結果、ホウ素融体が半導体的性質を強く持ち、金属ではないことが判明した。(この報告の内容は、当学会と不規則系物質先端科学学会にまたがる研究成果である。)

2) 【非弾性 X 線散乱によ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モデル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・ラマン散乱) 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、流体ルビジウムを対象として放射光 X 線コンプトン散乱測定を実施し、臨界点近傍に至る低密度化領域における測定を実現した。臨界点から離れた比較的密度の高い金属領域から既にプロファイルの電子ガス挙動からのずれが明瞭に観測され、その密度領域は、電子ガスの不安定化領域に対応することが明らかとなった。さらに、最近では、粒子間相互作用を強く反映するプラズモン挙動に着目した研究を進めている。専用高圧容器と流体保持用セルなどの要素技術の構築を行い、高温・低密度領域における非弾性 X 線ラマン散乱測定を実現した。流体ルビジウムにおけるプラズモン励起エネルギーの密度依存性を初めて観測することに成功した。

3) 【コンプトン散乱による LaCoO_3 の 500K スピン転移における電子スピン状態】

小林 (東京医大) 他

ペロブスカイト Co 酸化物 LaCoO_3 の Co^{3+} イオンは、非磁性基底状態から昇温とともに、100K および 500K 付近でスピントロニック転移を生じ、磁性状態となる。また、500K 転移は絶縁体-金属転移を伴うことが知られている。100K および 500K 転移における電子状態変化を調べるため、 LaCoO_3 単結晶において擬立方晶 [100] 方向のコンプトンプロファイル ($J_A(p_z)$) の温度依存性を測定した。各温度での $J_A(p_z)$ から非磁性基底状態における $J_A(p_z)$ を差し引いた差分プロファイルの強度は、約 400K までは熱活性的な変化である一方、500K 付近では急激に増大した。これは 500K 転移近傍の変化は単なる thermal excitation ではなく、協力現象的な変化によって磁性状態 Co が増大していることを示唆する。

4) 【コンプトンプロファイル解析による Li_xCoO_2 正極材料の酸化還元軌道の解明】

鈴木 (群馬大) 他

Li_xCoO_2 はリチウムイオン二次電池の正極として最も利用されている材料である。これまで、 Li_xCoO_2 のリチウムイオンの挿入・脱離に伴う酸化還元軌道は、コバルト 3d 軌道であり、三価と四価の間で価数変化が起こると考えられてきた。しかし、近年、酸化還元軌道として酸素 2p 軌道の重要性が指摘されている。本研究において、我々はリチウム組成 x を変化させた Li_xCoO_2 ($x=0, 0.5, 0.625, 0.75, 1$) 粉末のコンプトンプロファイル測定した。得られたコンプトンプロファイルの差分を第一原理計算から得られた差分コンプトンプロファイルと比較した結果、リチウム挿入によってもたらされた電子は、酸素 2p 軌道を占有し、コバルト 3d 軌道の電子数はほぼ変化しないことがわかった。

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、山梨大学²、東京工業大学³、首都大学東京⁴

黒岩 芳弘、木村 滋¹、熊田 伸弘²、東 正樹³、水口 佳一⁴

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っている。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している。

今回のポスター講演では、2)単結晶構造物性・粉末構造物性研究の話題として、いくつかのグループで行われている「超電導材料」に関する最近の研究成果について紹介する。

例えば、山梨大および東工大の研究グループは、超伝導転移温度が 27 K の新規ビスマス酸化物超伝導体 ($\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.45}(\text{Ba}_{1.00})_3(\text{Bi}_{1.00})_4\text{O}_{12}$) を発見した。電子線回折と SPring-8 の BL02B2 を用いた高輝度放射光回折実験により、これまでに報告されているペロブスカイト型超伝導体とは異なり、A-サイトオーダーダブルペロブスカイト型構造と呼ばれる、長周期の結晶構造をもつことを明らかにした。この構造中では、 ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物の A サイトが、バリウムが占めるサイトとナトリウムまたはカリウムが占めるサイトの二種類になり、通常のペロブスカイト型構造の二倍の周期性をもつ。A-サイトオーダーダブルペロブスカイトは磁気抵抗効果、負の熱膨張など多彩な機能を示すことから近年注目を浴びている物質群であるが、超伝導が見つかったのはこれが初めてである。また、無機材料としては比較的低温の 220 °C で合成できること、毒性の強い元素が使われていないことも、この新規超伝導体の優れた特徴である。

首都大のグループは、 BiS_2 系超伝導体の構造物性研究を BL02B2 で開始した。 BiS_2 系超伝導体は 2012 年に発見された新しい層状超伝導体である。共通の BiS_2 超伝導層と様々なブロック層の積層により、様々な BiS_2 系超伝導体が発見されている。 BiS_2 系層状化合物において超伝導発現および T_c 上昇に重要な役割を担う結晶構造パラメータを解明するため、二つの物質系 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ と $\text{LaO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{Bi}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$) の結晶構造を放射光 X 線回折により解析した。その結果、二つの系で共通した傾向が見出され、第一に、超伝導発現には BiS_2 面内(または $\text{Bi}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ 面内)の化学圧力の上昇が重要であることがわかった。これは、面内の Bi-6p 軌道と S-3p 軌道のオーバーラップが上昇しバンド幅が広がったためと考えられる。さらに、様々な BiS_2 系超伝導体の T_c を面内化学圧力の関数としてプロットしたところ、面内化学圧力の上昇に伴い、 T_c が上昇することを見出した。現時点で T_c 上昇と面内化学圧力が相関する機構は解明できていないが、より高い T_c を持つ新物質の探索指針となることは確かと思われる。

光電子分光による固体物性研究の進展

固体分光研究会

関山 明、今田 真、曾田一雄

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ープ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。

マイクロビームの利用

超高压下合成法は、通常では得られない結晶構造や異なる物性を持った物質が回収できる。しかし、ダイヤモンド・アンビル・セルなどの高圧発生装置を用いる超高压合成法で合成された新規物質の大きさは約 0.1 mm 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やラマン分光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 BL25SU、BL47XU、BL43IR 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、軟X線を使った光電子分光法および赤外顕微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。今回の発表では、赤外分光の試みも含め、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の進展状況を紹介する。

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氣的・電氣的特性が現れ、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。今回は、昨年に引き続き、その後の研究の進展状況を紹介する。

不規則系物質先端科学研究会

広大院総合科、高輝度光科学研究センター^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(2015年7月)の会員数は約220名である。基礎的／学問的な問題意識の研究から、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(BL04B2、BL08W)、X線小角散乱(BL04B2)、X線異常散乱(BL13XU)など通常の構造解析手法から、コンプトン散乱(BL08W)による電子状態測定、あるいは、非弾性X線散乱による格子(BL35XU、BL43LXU)／電子(BL12XU)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SPring-8内の研究手法に対する測定環境の充実、測定手法の技術やスループットの向上を目指している。またJ-PARCなどの中性子利用手法、あるいは電子顕微鏡、NMRやRaman散乱手法などとの組み合わせにより、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ている。

本シンポジウムでは最近の研究成果を2件紹介する。

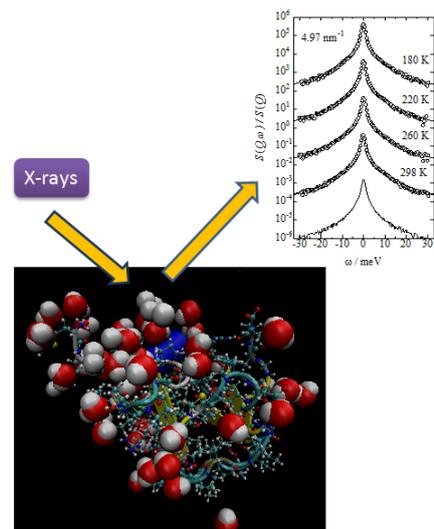
<紹介する研究内容>

【ホウ素融体の電子構造解明】(JAXA・岡田ら、使用ビームラインBL08W)

周期律表において、金属と非金属の境界に位置するホウ素は、溶融すると金属化すると考えられてきたが、ホウ素の融点が高く(2077°C)反応性に富むために、実験的にホウ素融体が金属であるか未解明であった。ホウ素融体のコンプトン散乱測定を行い、第一原理計算により解析した結果、ホウ素融体が半導体的性質を強く持ち、金属ではないことが判明した。

【水とタンパク質の集団ダイナミクス測定】(福岡大・吉田ら、BL35XU)

水はバルクとして存在しているだけでなく、基質に付着したり、小さな空隙に閉じ込められたりした界面水としても存在している。タンパク質に水和した水も界面水の一つである。タンパク質水和水はバルク水に比べると再配向運動は数倍遅くなり、水和水はバルクの氷点以下でも結晶化しないなど、バルクとは大きく性質が異なっている。タンパク質周囲の不凍水は水の第2臨界点仮説との関連からも興味深い。本研究は水を吸着させたタンパク質の集団ダイナミクスを室温から180Kまでの温度範囲で測定した。タンパク質の機能発現における水和水の役割について、ダイナミクスの観点から報告する。



研究会活動の詳細は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旨とする。

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、直観的な自由電子モデルでは説明できない、新たな電子状態の出現を反映した現象の解明にも有効である。このような背景から、本研究会においては、高圧物質科学研究に対してX線回折による静的結晶構造解析を基盤とし、吸収、発光、非弾性散乱、核共鳴散乱などによる様々な電子状態、磁気構造、格子振動などの測定技術への適応に注力してきた。また、高圧物質科学研究会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。特に今回は、高圧科学がナノスケールを対象としていくことを見据えて、機能性材料ナノスケール原子相関研究会とも共同で開催する。

ポスター発表では、BL10XUにおけるSiモノクロの導入とフラットパネル検出器の導入、それに加えて実験ハッチの改造により、X線回折測定の効率とクオリティが極めて顕著に向上している状況を報告する。また、新規導入された装置を用いて行った高圧下レーザー加熱における金属水素化物合成のその場観察 (BL10XU) , 軽金属を主原料とした新規金属水素化物の高温高圧合成 (BL14B1) , X線非弾性散乱を用いたアルカリ金属のプラズモン測定 (BL12XU) , 電荷輸送に適した有機半導体の結晶構造の探索 (BL10XU) 等、最近の顕著な研究成果を紹介する。

核共鳴散乱研究会 — 核共鳴散乱法を用いた研究成果 —

代表(名古屋工業大学工学研究科)、副代表(京都大学原子炉実験所)

壬生 攻、瀬戸 誠

核共鳴散乱法を用いた研究は、JASRI 共用ビームライン BL09XU を中心に、JAEA 専用ビームライン BL11XU などを用いて展開されている。BL09XU では、主として、(1) 核共鳴散乱時間スペクトル測定法を通じた固体の電子状態の研究、(2) 放射光吸収メスバウアー分光法によるメスバウアーエネルギースペクトル測定を通じた固体の電子状態の研究、(3) 核共鳴非弾性散乱法によるフォノンエネルギースペクトル測定を通じた固体の格子振動状態の研究、(4) メスバウアー遷移の超単色性を利用した準弾性散乱測定を通じたガラスや液晶のスローダイナミックスの研究などが行われている。一方、BL11XU では、(6) 核ブラッグモノクロメータを用いたメスバウアーエネルギースペクトル測定を通じた固体の電子状態の研究が行なわれている。これら電子状態や格子振動状態の研究に加え、測定要素技術を含めた核共鳴散乱測定手法の高度化研究も行われており、物性研究と測定手法開発研究を両輪として、研究が活発に展開されている。

ここ 1 年前後の特筆すべき成果は、以下の通りである。まず、BL09XU の核共鳴散乱時間スペクトル測定法や放射光吸収メスバウアー分光法を用いた電子状態の研究は、測定の容易さからこれまで多く利用されてきた ^{57}Fe 核のみならず、 ^{40}K 核、 ^{61}Ni 核、 ^{83}Kr 核、 ^{151}Eu 核、 ^{174}Yb 核などに対しても積極的に利用されはじめ、電池材料の研究など実用レベルの研究においても貴重な実験手段となりつつある。また、酸化物薄膜、表面吸着、ナノクラスターなどに関するこれまでの研究も新たに論文化されている。核共鳴非弾性散乱法を用いた固体の格子振動状態の研究は、酵素や超伝導物質などに応用され、注目度の高い論文として公表されている。準弾性散乱測定の成果としては高分子におけるスローダイナミックスに関する研究が挙げられる。一方、BL11XU での核ブラッグモノクロメータを用いたメスバウアーエネルギースペクトル測定法は、専ら ^{57}Fe 核を含むバルク試料や薄膜試料に対して用いられている。地球内部構造解明のための高圧下での測定も行われ、興味深い成果が得られている。薄膜試料に対しては、埋もれた界面の局所構造・局所磁性の測定や電流印加中の非平衡電子スピン分極検出の試みが行われている。このビームラインではこれまでの直線偏光光源に加え、円偏光光源の利用の道も開かれ、試料中の磁気モーメントの方向が入射光の方向に対して平行か反平行かをサイト選択的に調べることができるようになった。その他、測定手法開発研究で特筆すべき成果として、内部転換電子測定による吸収メスバウアー分光法の高効率化の実現や検出器の高度化などが挙げられる。

研究会メンバーの数や新規ユーザー数も順調に増加しており、インパクトファクターの高い国際学術誌への論文掲載やプレスリリースの件数も増えている。これらの事実は、核共鳴散乱法という実験手法が物質・物性研究の実用的な手段として定着してきたことを示している。

量子ビームと計算物質科学

兵庫県立大学・物質理学研究科

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)

坂井徹

東京理科大学理学部

遠山貴己

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、兵庫県立大学・物質理学研究科および東京理科大学理学部で進められている、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)と非共鳴非弾性X線散乱(NIXS)

[2]カゴメ格子反強磁性体の量子スピン液体

[3]粘土鉱物における Cs の吸脱着機構解明

参考文献

- 1) T. Tohyama, K. Tsutsui, S. Sota, and S. Yunoki, Phys. Rev. B in press; arXiv: 1502.04259..
- 2) K. Tsutsui, E. Kaneshita, and T. Tohyama, arXiv: 1506.08972
- 3) T. Nomura, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 064707 (2014).
- 4) H. Nakano and T. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 063705.
- 5) T. Ikeda, Clay Science 18 (2014) 23.

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関連し議論できるのは、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、当研究会第 1 期までの経験(広島大、岡山大、兵庫県大)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みされている。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着目するのではなく、人類の普遍的な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。このように大型放射光施設を、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、研究者のみならず全ての国民から見ても極めて当然のことだろう。

参考文献

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

放射光が切り拓く地球惑星科学研究

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駆使して地球深部の高温高圧条件を実験的に再現すると同時に、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・トモグラフィ測定、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) ϵ 鉄の粒成長と内核のダイナミクス

地球内核で観測されている東西半球での粒径不均質を解釈するために、内核の構成物質である ϵ 鉄の粒成長速度を調査した。 ϵ 鉄は高温高圧下のみで安定であり、常圧へ凍結回収が不可能であるため、放射光を用いた高温高圧その場観察実験が必要不可欠である。実験結果を観測結果と照らし合わせることによって、以下の 2 つの重要な結論を得た。(1) 内核の形成年代は 2.9 Ga 以上である。(2) 内核は外核 中を西から東へ変形しながら移動していると考えられているが、その速度は 0.1-1 mm/year と見積もられる。

(2) 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) と X 線マイクロトモグラフィ法を用いた微小急冷メルトの撮像 (BL47XU) を組み合わせることによって、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。

(3) 超高温高圧下における鉄合金の音速測定

地球の核組成を制約するため、地球核条件を再現した高温高圧下における鉄合金の音速-密度の同時測定を行った。BL35XUにおいてレーザー加熱ダイヤモンドアンビル高圧装置と非弾性 X 線散乱法を組み合わせることで、温度条件 3000K、圧力条件 163GPa までの純鉄の音速データの取得に成功した。同時に試料の X 線回折パターンも撮影することで密度の決定にも成功し、世界最高圧・温度条件下での純鉄の音速-密度データを取得した。データを解析した結果、実際の地球核に比べて、純鉄は地球核より音速・密度共に高いことが分かった。地球核と純鉄の差を埋めるために、鉄以外の成分が音速と密度を共に減少させる効果を持つ必要があることを示唆している。

P - 023

原子構造ホログラフィー再生とサイト選択的電子状態解析

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、2014 年度から、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「3D活性サイト科学(代表:大門寛)」を立ち上げ、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、領域研究を推進している。デバイスの低損失化で重要な Si 中の B ドープの局所原子構造と電子状態の解明や強磁性半導体 Co ドープ酸化チタンのキュリー温度の劇的な向上に關与する局所構造の解明に成功するなど進展があった。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する。

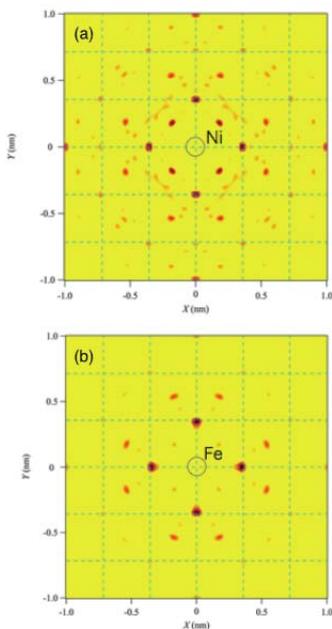


図1 蛍光 X 線ホログラフィーによるインバー合金 Fe₆₆Ni₃₄の(a) Ni および(b) Fe のまわりの局所原子イメージ

1897年に発見されたインバー合金 Fe₆₆Ni₃₄は、広い温度範囲にわたりほとんど熱膨張しない特徴を有し、多くの精密機械に利用されてきた。インバー効果の起源は、Fe に原子半径もエネルギー的安定性も異なる 2 つのスピンの状態が共存し、通常の格子の非調和振動に起因する膨張と、スピン状態の遷移による原子間距離の短縮が相殺することで説明されてきた。図1に蛍光X線ホログラフィー法により求めた(a) Ni および(b) Fe のまわりの(001)面における原子像を示す。破線はこのインバー合金が持つ fcc 構造の単位格子を示す。破線の交点と正方形の中心に原子像が見えるのが fcc 構造の特徴で、Ni 原子のまわりでは非常に明瞭な原子像を観測することができた。しかしながら、Fe 中心原子のまわりでは、純粋 Fe と同じように bcc 構造を形成していることを示している。しかもその傾向は、中心原子に非常に近い4つのイメージだけに限られており、その外側は fcc 構造に復帰している。この実験結果は、局所原子構造の立場からインバー効果の起源の再解釈に新たな概念を提供している²⁾。

運動エネルギーが大きいほど、原子核近くに局在する電子が励起され、光電子回折模様はFFPが現れる³⁾。元素・サイトに特有なFFPを利用することで価電子帯を元素ごとに分離することができる。図2のInSbの研究を行った西川弘晃君は2014年度NAIST最優秀学生賞を受賞いたしました。

- 1) Wen Hu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 222403.
- 2) S. Hosokawa, *et al.*, *SPring-8 Experimental Report* 2014B1187.
- 3) F. Matui *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 013705(2007).

元素別の価電子帯状態密度は物性を理解し材料を開発する上で要となる情報である。そこで光電子回折分光法を利用して、構成元素価電子帯状態密度の分離を試みた。原子に局在する内殻準位をX線が励起すると、光電子回折模様が生じ、特に電子の運動エネルギーが500 eV以上の場合には、原子周りの局所構造を反映した前方収束ピーク(FFP)が現れる。価電子帯においても光電子の

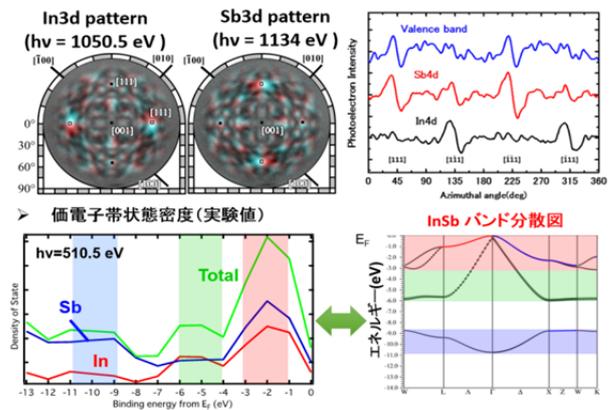


図 2 InSb の光電子回折と円二色性。価電子帯の円二色性は Sb に似る。高エネルギー分解能測定で各バンドの構成元素比を算出。

高エネルギー放射光 X 線分析の文化財分析への応用

文化財研究会

田中眞奈子(東京藝大)・四角隆二(岡山市立オリエント美術館)・阿部善也・中井 泉(東理大・理)

1. はじめに

高エネルギー放射光を用いる X 線分析は文化財の分析に特に有用で、X 線の高い試料透過性を活かして、文化財の内部構造の高分解能観察が可能である。また蛍光 X 線分析では、重元素の K 線を励起することで非破壊高感度な組成分析が可能で、産地分析等に用いられる。以下に、文化財研究会メンバーによる最近の成果を紹介する。

2. X 線透過画像による火縄銃の研究

公益財団法人徳川ミュージアム所蔵、野田清堯製(「日本清堯」銘)の火縄銃1挺を研究対象とした。野田清堯は徳川家康の御用鍛冶として有名であり、日本古来の火縄銃の製造において最高の技術を有していたと考えられている。この貴重な火縄銃を BL08W に持ち込み、内部構造や製造技術についての情報を得ることを目的に X 線透過撮影を行った。

BL08W における実験において、116 keV の高エネルギー X 線を用いて野田清堯製火縄銃の透過撮影を行い、象嵌や目釘、機関部の構造を明らかにした。さらに、鋼中に含まれる非金属介在物の配列も一部確認することができ、雄ねじや銃身の製造方法を推定するにあたり貴重なデータを得た。銃身の銘より、本銃は「三重張」という高度な技術で製造されたと考えられているが、非金属介在物の配列の観察を通じた具体的な製造方法の検証を今後も行っていく。(田中眞奈子(東京藝大)・伊藤真義(JASRI)・徳川眞木(徳川ミュージアム))

3. X 線透過画像によるバイメタル剣の研究

バイメタルとは 2 種類の金属を用いた金属製品で、イラン北部では青銅器時代から鉄器時代移行期に特徴的にみられる。研究対象とした資料は紀元前 1 千年紀初頭に年代づけられる、バイメタル剣 10 本である。分析手法は、2 次元透過画像撮影を中心に、CT 画像も撮影し測定は BL08W と BL28B2 で行った。

2014 年 A 期、BL08W における実験では、出自の不明確な博物館資料のバイメタル剣を分析資料とし、有茎式鉄剣に対し、融解した青銅を流し込むことによって柄を形成する「鑄ぐるみ」技法が用いられていたこと、柄内部の構造に 2 種類が存在したことを明らかにした。最新の実験では、新たにイラン国外では唯一の発掘資料を含めた 10 本の剣の透過画像、CT 画像を撮影した結果、柄内部の構造と柄頭の形状は対応関係にある可能性があり、分布地域と関連がありそうだとする予察を得た。(四角隆二(岡山オリエント美術館)八木直人、伊藤真義、上杉健太郎、星野真人(JASRI)、野島永(広島大学))

4. 高エネルギー放射光蛍光 X 線分析による古代ガラスの起源分析

ガラスの化学組成は使用された原料の種類や採取地を強く反映することから、その起源(生産地)の推定にきわめて有効である。本研究では重要文化財に指定されている 2 点のガラス器に対し、116 keV の高エネルギー放射光 X 線を励起光とする蛍光 X 線分析を非破壊で適用し、微量重元素組成を分析した。用いた試料は、奈良県新沢千塚古墳群 126 号墳(5 世紀後半)より出土した切子ガラス碗および紺色ガラス皿由来とされる破片である。共に重要文化財に指定され、本体は東京国立博物館に収蔵され、破片は国立科学博物館小田コレクションに含まれる。

切子ガラス碗由来とされる破片は、事前の蛍光 X 線分析により融剤として植物灰を用いたガラスであることが明らかとなっており、当時植物灰を用いたガラス生産を行っていたサーサーン朝ペルシア(メソポタミア～イラン高原)に由来する可能性が示されていた。BL08W での測定の結果、このガラス碗は原料由来の不純物として混入する重元素が非常に少なく、原料の選別や精製が行われた高級品であることが明らかとなった。さらにその組成はサーサーン朝の王宮都市から出土したガラス片のものと同様一致し、サーサーン朝由来であることが化学的に証明された。さらに紺色ガラス皿の破片とされる資料については、4 世紀中期までの地中海沿岸地域において限定的に使用された消色剤(Fe による発色を防ぐための添加剤)である Sb が検出された。これら 2 点のガラス器は同じ木棺の中から共伴して出土したが、本研究によってその製造地がサーサーン朝およびローマ帝国という異なる地域であったことが明らかとなり、シルクロードを行き交った品々の国際的性格を推測させる結果が示された。(阿部善也(東理大・理)・八木直人(JASRI))

放射光構造生物学研究会の活動

放射光構造生物学研究会

栗栖源嗣、熊坂崇

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 (BL41XU, BL38B1)、理研 (BL32XU, BL26B1, BL26B2)、阪大蛋白研 (BL44XU)そして台湾ビームライン(BL12B2)と、設置主体の異なる複数のビームラインに利用が分散し、また産業界からも活発な利用があるなど、多岐にわたっている。

活動内容:

1) 構造生物学関連のビームラインを活用して得られた研究成果の情報発信

SPring-8 の HP を通じてピックアップとして以下のような発信を行った。

「トマトとウイルスの生き残り戦略を解明 -新たな抗ウイルス剤の開発に活用へ-」、「固定子の構造変化により細菌べん毛モーターが活性化するしくみを解明 -立って働き、しゃがんで休憩-」、「病原菌が赤血球を破壊する仕組みを解明」、「光化学系II複合体の正確な三次元原子構造を解明 -人工光合成開発への糸口に-」、「Toll様受容体8はRNAの分解物を認識する -ウリジンが活性化に必須-」、「癌抑制タンパク質がポリユビキチン鎖を切断するメカニズム」、「自然免疫応答を引き起こすタンパク質が微生物の侵入を感知する仕組みを解明 -抗ウイルス薬やワクチンなどの開発に期待-」、「アルツハイマー病の原因物質を「掃除」するタンパク質の立体構造を解明」、「爽やかな青色の花色素を作り出す酵素のしくみを解明 -青色色素原料との結合状態の観測に世界で初めて成功-」、「食中毒を引き起こすウェルシュ菌の毒素と受容体の複合体構造を解明」、「細胞内巨大プロテインクリスタルの運命 -自食機構によって隔離されるタンパク質結晶-」、「糖・脂質代謝に重要なアディポネクチン受容体の立体構造を解明 -メタボリックシンドローム・糖尿病の治療薬の開発へ前進-」、「自閉症などの神経発達障害に関連するタンパク質が神経細胞同士を適切につなぐ仕組み」、「光合成光化学系I複合体の構造を解明 ~光エネルギーの高効率利用に前進~」、「生体内の微量な金属イオンを巧妙に取り込むタンパク質複合体の立体構造を解明」、「地球の自転周期、タンパク質が原子スケールで記憶」

2) 情報提供や意見交換の場としての研究会会合の実施

昨年は本シンポジウム終了後に第3回を、今年6月27日に徳島市にて第4回となる研究会を開催した。関連ビームラインの現状報告に加え、新しい結晶マウント技術の紹介、遠隔実験やメール測定の仕事、回折データの処理に関する話題提供を行うとともに、それらに関する議論を行った。2015A期から始まったタンパク質結晶解析分野のL1分科に特化した新しいビームライン運用制度に関する意見交換や、新しい技術に関する活発な議論が行われている。

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つつ、SPring-8-II計画や光源性能を活用した新分野創生に関する議論を継続していく。

機能性材料ナノスケール原子相関研究会

機能性材料ナノスケール原子相関研究会 代表、副代表

脇原 徹(東京大学)、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線全散乱を主体としており、これに基づく二体分布関数(PDF)解析および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を行う。また、研究対象によっては、それに見合った実験手法、例えば、中性子全散乱、XAFS、X線異常散乱(AXS)等を併用する。そして近年では、これらの実験手法と大規模理論計算を組み合わせることにより、材料の機能発現メカニズムを原子・電子レベルで解明するための研究を本研究会のメンバーを中心として推進している。

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っており、最近の研究会活動は以下の通りである。

最近の研究会活動(計画を含む)

- 2015/3/9-10 JAIST-SPring-8 連携講座セミナー「X線・中性子・電子線回折の実験/データ解析講習会」
北陸先端科学技術大学院大学(JAIST)の東京サテライトにおいて、JAIST-SPring-8 連携講座と合同で「X線・中性子・電子線回折の実験/データ解析講習会」を開催した。SPring-8を利用した放射光X線、J-PARC/MLFを利用したパルス中性子、さらにオンゲストロームビームを用いた電子線による回折実験について、実験の基礎的な原理とデータの解析法について詳説することにより、今後の材料科学研究におけるX線・中性子・電子線の利用促進と新規利用者の開拓を図った。講習会は4名の講師による講義および実習により構成した。(参加者数43名)
- 2015/3/18 第2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
放射光・中性子を利用したガラス・セラミックスの構造解析手法の普及および利用促進を行うために、日本セラミックス協会 2015 年年会において“第2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「極限環境下での物質のふるまいを見る・操る」”と題してサテライト研究会を開催した。高度な実験・シミュレーション手法によって様々な極限環境下における物質の構造や挙動を取り扱っておられる3名の講演者を招き、セラミックス材料の構造・物性研究の更なる発展に向けて活発な議論を行った。(参加者数23名)
- 2015/9/12-13 サテライト研究会(地球惑星科学研究会・高圧物質科学研究会との合同開催)
SPring-8 シンポジウム 2015 に併催する形で、地球惑星科学研究会、高圧物質科学研究会、機能性材料ナノスケール原子相関研究会の3研究会による合同研究会を開催し、各研究会間の相互理解と実験技術の相補利用について議論を行う。

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(徳島大)、森脇太郎(JASRI)、木下豊彦(JASRI)

SPring-8は、硬X線、軟X線、赤外と幅広いエネルギー領域をカバーしており、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。

SPring-8、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、1.2~0.012 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。実験室の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ル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にBL43IRのビームラインの様子を示す。BL43IRではそれぞれ特徴の異なる複数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3~50 μm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。赤外放射光を光源とした顕微分光では、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高く、低温、高圧、偏光、磁場など、付加的な条件を組み合わせる測定も可能となる。最近の成果としては、ボロンドープしたシリコンナノワイヤの結合と電子状態に関する研究や、曲げなどの変形が可能な分子結晶の局所構造に関する研究、高圧下における強相関物質の電子状態、高分子材料の配向状態に関する研究などが挙げられる。このほか、考古学、生物、ヘルスケア産業などの利用研究も精力的に行われている。特に考古学分野は、SPring-8募集課題の一つである重点研究/社会・文化利用課題の対象となっており、BL43IRはこの制度を利用した応募も多い。JASRIでは、文化財を対象とした「SPring-8文化財分析技術ワークショップ」(11月6日、於・日本科学博物館)の開催を予定しており、赤外ビームライン利用についても情報提供する予定である。

本年度は更に、SPRUC 放射光赤外研究会の活動として、高輝度・高強度の赤外テラヘルツ光源の現状と将来展望を議論するワークショップを計画している。ワークショップで取り上げる、赤外放射光・赤外自由電子レーザー・短パルスレーザーは、従来、赤外分光の広帯域白色光源として利用されてきた黒体輻射光源よりも輝度・強度が非常に強く、それぞれの特徴を活かした利用研究が行われている。ワークショップでは、これらの光源研究者・利用者が一堂に会し、長所と短所を含む光源の現状と、将来の展望を議論する。特に、SPring-8における赤外ビームラインは、次期計画において大きな影響を受けることが予想され、今後の方向性を議論することが重要である。



図1 BL43IR

SPring-8 企業利用者の動向

SPRUC 企業利用研究会

巽修平、佐野則道

本研究会では、2014 年度にアンケート調査を行い、集計結果に基づき全体会合にて以下の意見や要望を集約した。

<SPring-8-II に関する意見>

- ❖ 企業ユーザーにとっては、現在確立され有効に活用されている各ビームラインの設備や技術が維持されることが重要。
- ❖ 次期計画の下で現行の技術がどうなるのか、施設側から示してもらいたい。
- ❖ 次期計画に伴い、産業BL各団体がBL改変の計画を立案するのに必要な情報を、施設側から出してほしい。

<JASRI が利用促進のために実施する研究開発に関する意見>

- ❖ 高度計測技術に対し、以下の様なニーズがある。
 - 高空間分解能化
 - イメージング：数 10 nm かつ mm オーダーの広域(金属材料)
 - 構造解析・状態分析：nm-sub nm オーダー
 - 高感度化：極微量成分
 - その場測定：HAXPES
 - 計測の多次元化：3D、4D 化
 - 検出器：IP に代わる二次元／高分解の大型撮像器
- ❖ 計測の多次元化やその場測定技術等による総合的計測技術の確立が望まれる。
- ❖ 計測情報の多次元化や共通性のある構造解析技術の公開と、教育の機会を設けて欲しい。

<ビームラインに関する意見>

- ❖ 既存の共用ビームラインの設備に対し、測定効率化や高度化のニーズがある。
 - 測定の簡易化、自動化
 - その場測定、時分割測定、マッピング分析
- ❖ 枯れた技術をどうするのかに関し SPring-8 の考えや立ち位置を知りたい。
- ❖ ビームラインの再構築について、具体的な提案がある。
 - 測定代行枠拡大につながる再構築
 - 結晶構造解析ビームラインの充実
 - 回折、XAFS、HAXPES の専用化 BL の拡大と、より高度化による階層化による合理的活用の BL 運用

本年度は、上記技術ニーズをより具体的に把握するために、各計測技術に対する性能や、それらの適用対象分野について記述を求めるアンケート調査を実施する計画である。

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, ²JASRI

¹高谷 光, ²杉本 邦久

本研究会は、「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 の放射光科学の創発によって、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。本研究会で取扱う学術領域は、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のユニークな物性を示す分子集積型マテリアルは、高次機能触媒、電子材料、電池、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である。これらの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規機能性材料へと導かれ、将来の日本のイノベーションを担う材料としてその研究開発の趨勢が 21 世紀の日本の学術や産業発展の成否の鍵を握るとキーマテリアルである。本会は分子の創出・操作技術と放射光を用いる可視化技術の融合によって分子集積型マテリアル研究に取り組む研究者・技術者の学術交流・情報交換のための学術領域横断型の組織であり、自由闊達な討議を通じた密接な協力関係のもとに「革新的分子集積型マテリアル」の創造を目指す。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「分子を視る力」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。そのために単結晶 X 線解析、粉末 X 線解析、小角 X 線回折、X 線吸収分光等の複数の分析手段とビームラインにまたがる領域横断的研究を展開し、分子の構造・集積様式・機能を多角的かつ集約的に解析、理解することによって、より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および研究組織の提案、実現を目指して活動を行う。この様な複数のビームラインにまたがる領域横断的研究によって得られる複合的な知見と情報を集約的かつ包括的に解析し、より革新的な材料を、より短期間に生み出す攻撃的な研究モデルの提案、実現を目指す。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下の様な分子マテリアル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。

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

北九州市立大学 国際環境工学部

櫻井 和朗

研究会の概要、活動目標・目的

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言いがたい。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。

放射光を用いて上記のことを正確に観測し、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。

今年度は、京王プラザホテルで開かれた第31回日本DDS学会において、我々の活動を紹介し、会員の募集をした。また、1月ぐらいに、研究会を予定している。



図1 DDS学会でのランチンセミナーでSPring-8の紹介をする八木先生。

軟 X 線による実環境下反応その場計測研究会の活動状況

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)

〈研究会の目的〉

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下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、真空装置の利用に慣れない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。本研究会は、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り、過去の研究会に起源を持たない。従来の枠を超えた新しい軟 X 線分光分析の利活用を模索することを目指して、2014 年度より活動を開始した。

〈2014 年度の活動〉

① 2014 年 2 月 27-28 日、京都大学・宇治キャンパス内において、「革新的分子集積マテリアル研究会」と共催で「放射光分光分析を用いたその場観察研究の最前線」と題した研究会を開催した。化学過程が進行する中間経路を直接観察することは、化学者にとっては、古くから試行錯誤が続いてきた長年の課題である。放射光分光は、この課題の解決につながる可能性を持った有力な分析手段の一つであり、in-situ や operando 解析と呼ばれるその場観察実験は、近年の放射光科学の主要な研究課題の一つになっている。一方で、その場観察に取り組んでいる研究者間の情報交換は十分とは言えず、各研究者が個別に技術開発を進めている状況である。そこで、本研究会では触媒化学・電気化学などの分野を中心に、実際に放射光を利用したその場観察に取り組んでいる利用者と、新たにそのような研究を計画している研究者が一同に集まり、分析のノウハウに関する情報交換や、今後発展が期待される研究分野などについて議論を行った。

シンポジウムでは、現在の研究会の活動状況を中心として、研究会参加者の最近の研究成果などについても発表する。

P - 032

光・磁性新素材産学連携研究会の活動報告

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している。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。

2014年9月26日に、SPring-8サイトにて147委員会が主催した研究会「放射光ナノビームが拓く「光・磁性新素材産学連携」の未来」に、本研究会の会員が積極参加し、硬X線と軟X線の各エネルギー領域で進むナノビーム利用研究の現状と将来について議論を行った。また、その際に行われた個別相談会を通じ、研究会メンバーとビームライン担当者との利用相談が始まり、実際に課題申請が行われた結果、2015A期には本研究会から新たに数グループの利用実験が行われた。本研究会では、今後も学振147委員会との連携の下に研究会等を開催し、SPring-8の新たな利活用を促していく予定である。



2014年9月26日 研究会後のナノビームライン見学の様子

加速器の現状と次期計画

JASRI/SPring-8 加速器部門

2014 年度のユーザータイムは、計画 4080 時間に対し実績 4057 時間 48 分、99.46%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。ユーザータイムの達成率は、2013 年度に引き続き 99%を大きく越え、過去最高を更新した。このように、SPring-8 加速器は極めて安定に運転されているが、経年劣化によるトラブルの増加も見受けられるようになってきた。殊に、高周波加速空洞関係ではここ数年クライストロン電源周りのトラブルが発生しており、2014 年度はダウンタイムの過半数を占めるに至った。その対策としてクライストロン電源更新計画が進められており、電源の新規製作が終了し、今年度末以降順次更新の予定である。

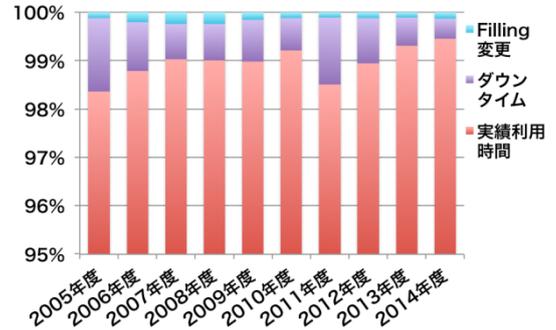


図 1. 過去 10 年度の蓄積リング運転統計

SPring-8 の利用運転では、光源強度安定化のため実験中も随時ビーム入射を行うトップアップ運転を採用しており、蓄積電流値の変動は 0.03%と極めて安定に保たれている。入射器トラブル等によるトップアップ運転の中断率(利用運転時間の内、目標蓄積電流値 99.5 mA から 0.1 mA 以上低下した時間の割合)は 1.0%と低く、トップアップ運転の信頼度としては非常に高いものがあり、高精度を必要とする利用実験においては有用なものである。

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
蓄積電流値安定度	0.03 %
自然エミッタンス	2.4 nmrad
カップリング比	0.2 %

SPring-8 蓄積リングの主なビームパラメータは、表 1 に示すとおりである。2013 年 5 月より電子ビームのエミッタンスを 24 nmrad に下げたオプティクスで利用に供している。これにより、ID 放射光の輝度は、それまでの 3.5 nmrad オプティクスに較べて 1.5 倍の改善がなされている。高輝度放射光リングにとって

重要な垂直ビーム拡がり(一般に水平ビーム拡がりとの比(カップリング比)で測られる)は、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おりほぼ当初のビーム性能が保たれている。

現在、理化学研究所を中心とし、SPring-8 アップグレード計画の策定が進められている。2020 年代前半を目処に蓄積リングを刷新し、現 SPring-8 よりも 1 桁以上小さいエミッタンスを目指しつつ、消費電力は大幅に減らすことを目標としている¹⁾。また、利用・光源開発両方の観点から、同じサイト内に SACLA があることを考慮に入れた上で計画を議論することが肝要であり、実際、SACLA の線型加速器が生成する高品質電子ビームを次期光源の入射に活用する想定となっている。光源の基本構成は、電子エネルギー 6 GeV、蓄積電流 100 mA、5-bend achromatic lattice となっており、概ね、輝度は 10 keV 付近で現 SPring-8 のほぼ 20 倍、それ以上の硬 X 線領域では徐々に上昇幅は減り、200~300 keV 程度の領域まで現 SPring-8 よりも高い輝度となることが見積もられている¹⁾。SX 領域では、アンジュレータがカバーする全領域において概ね一律に輝度が 10~20 倍程度となる。計画策定においては、輝度等の主だった性能指標のみでなく、安定性・信頼性の確保、現在の資産の有効活用、将来の拡張性等、様々な視点があり、詳細な光源性能については、今後も引き続き検討を続けていく中で、適宜改訂していく。

参考文献

1) SPring-8-II Conceptual Design Report, <http://rsc.riken.jp/>

P - 034

SPring-8 実験利用者向け制御システムの現状と計画

制御・情報部門

制御・情報部門では、SPring-8 における利用実験のソフトウェア開発の効率化や、実験データの所外転送システムの整備、所内ネットワークの利便性の向上を図っている。

■ MADOCA II 開発と LabVIEW

SPring-8 基幹部分の制御フレームワークとして MADOCA II を開発した。このフレームワークは複数のコンピューターの協調制御を可能にする。制御コマンドや様々なデータを送受信できる。さらに、Windows 対応を行い実験ステーションでも利用可能にした。そこで、LabVIEW から簡単に MADOCA II に接続できるようにするための LabVIEW 用 MADOCA II VI コンポーネント開発も行った。このコンポーネントは所内ホームページからダウンロードして利用可能である。サンプルプログラムとして、画像の転送の LabVIEW プログラムなどが利用できる(図 1)。

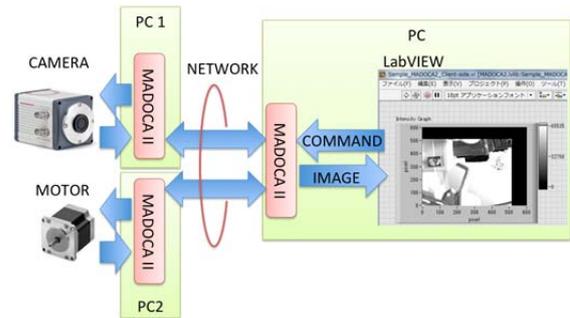


図 1. MADOCA II - LabVIEW による分散制御の概略図

■ 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、SPring-8 外からの実験データへのアクセスを提供するシステム[1]である。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できる。また、ユーザーIDによってアクセス制限されており、Web から登録した実験データへセキュアにアクセスできる。2014 年度、BL14B2 における運用実績をもとにポータルサイトのユーザーインターフェースの大幅な改良を行った。また、データを SP8DR に登録する仕組みを改良し、上記の制御フレームワーク MADOCA II を介して、登録できるようにした。これにより、実験データを SP8DR に登録するプログラム開発が簡便になる。

また実験データ配送サービスという、大きなデータファイルを所外に転送することができるサービスを開始している。このサービスを、より広範囲のビームラインユーザー、スタッフからの利用を容易にするため、専用のトップページを 2015 年 7 月に追加した。

■ eduroam サービスの開始

大学等教育研究機関における無線 LAN ローミングサービス eduroam [2](図 2)に SPring-8 も加入し、2015 年 3 月より eduroam サービスを提供開始した。eduroam アカウントを登録した端末ではバックエンドで IEEE 802.1X 認証が行われるため、事前共有鍵方式の家庭用無線 LAN に近い使用感で無線 LAN に接続できる。2015 年 4 月時点において約 300 台の基地局で eduroam ESSID を提供しており、SPring-8 共用施設建屋のほぼ全域で利用可能となっている。

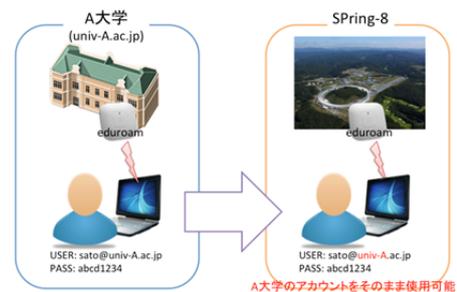


図 2. eduroam アカウントを有する場合、SPring-8 においても無線 LAN ローミングサービスが利用可能となった。

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.
- 2) eduroam JP, <http://eduroam.jp/>

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におけるいくつかのトピックスを報告する。

1. 挿入光源・フロントエンド

3 台の真空封止型アンジュレータで構成される、長直線ビームライン BL43LXU 用挿入光源における熱負荷問題を解決するため、最下流（第 3）セグメントに分散型アブゾーバを設置した。これにより、第 1 および 2 セグメントに加えて第 3 セグメントもほぼギャップ制限無く運転できるようになった。

また高度化研究開発の一環として、従来型アンジュレータにおける駆動架台の構造を複雑化する元凶となっている強力な磁場吸引力を相殺する機構と、これに基づく軽量・コンパクトな新型アンジュレータの開発を進めている。これは SPring-8 次期計画における標準型アンジュレータとして期待されており、これまでに、反発磁場方式に基づく吸引力相殺手法を確立するとともに、新型架台試験器の製作が完了し、これらを用いた各種試験を実施中である。

新しいフロントエンド高熱負荷機器材料としてジルコニウム銅の評価を行っている。造塊品質の向上と冷間加工の多軸管理を図ることで、材料欠陥が無く安定した強度特性を持つ素材が得られることが確認できた。当該材料を用いた低サイクル疲労試験を行い機器の寿命評価に必要な「歪み範囲-破損寿命」特性を取得するとともに、電子ビーム照射による繰り返し熱疲労試験を実施して材料の破壊モードの確認も行った。

2. 光学系

BL35SU の液体窒素循環装置および二結晶分光器の老朽化対策として、安定化と高熱負荷対応を実施した。分光器までの液体窒素輸送配管径を 10A から 15A と太くするとともに、冷凍機を 1 台増強して合計 4 台とし、高熱負荷運転に対応した。また分光器の機構・配管部品を最新の安定化型とした。これらの更新により、振動レベルは従来と比べ約半減（1 kHz サンプリングにて最大幅 0.15" 以下）となり、高分解能光学系を通った後の光子数は 18 keV で約 30% 増大した。2015A 期からユーザー利用に供している。

偏向電磁石ビームラインの分光結晶として、低ひずみの直接水冷結晶を開発している。シリコンブロックにトラック形状の穴を開けて水路とし、その中に乱流促進板を挿入して冷却効率を上げる構造とした。BL38B1 分光器の振動低減対策と併せて本結晶を試験運用し、2015A 期において良好な結果を得ている。

新たなナノビーム光学素子として、回転楕円ミラーの試作を行っている。1 枚のミラーで回折限界集光を目指すもので、加工・評価・成膜装置のそれぞれを開発している。試作ミラーによるビームラインでの集光試験を実施した。テストチャートにより集光ビームの走査試験を行い、100 nm 以下のラインアンドスペースを分解できており、2 次元で同一焦点面内に集光できていることを確認している。

BL25SU において、2012 年度からの元素戦略プロジェクトを契機にした光学系・輸送系の改造が行われ、当初の計画通り、2014A 期の立ち上げ調整を完了し、ユーザー利用を開始している。なお、予算の平準化と入手性の観点から一部光学素子を改造前からの再生品としていたが、2014 年度にその殆どの手配が完了したため、2015 年度に順次更新を行う予定である。

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 X 線回折・散乱実験装置の整備、極端環境制御・オペランド計測技術の開発や構造解析の精密化等に関する高度化を推進するとともに、ナノビームや時分割、コヒーレント性利用等の時期光源に向けた検討を進めている。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。

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

BL04B2 (高エネルギー X 線回折ビームライン)

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。CdTe 検出器 3 連装システムを導入し、測定時間の短縮を進めた。また過冷却液体の研究をターゲットとして、ガスジェット冷却装置を整備した。

BL13XU (表面界面構造解析ビームライン)

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。表面回折データを解析できる汎用的な最小自乗法プログラムを公開し、データ解析環境を整備した。空間ポイント構造計測基盤整備として、ナノビーム回折実験ハッチ(第 4 ハッチ)を建設した。

BL28B2 (白色 X 線回折ビームライン)

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。

<動的構造チーム> 大石泰生 TL(兼任)、増永啓康、杉本邦久、河口省吾、加部泰三

BL02B1 (単結晶構造解析ビームライン)

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や長期利用課題などと連携し、時分割計測や単結晶高圧回折実験などの整備を行った。

BL02B2 (粉末構造解析ビームライン)

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。一次元半導体検出器の導入や低温・高温窒素吹付装置切替の電動化により、その場・オペランド計測のための構造評価環境を整備した。

<極限構造チーム> 大石泰生 TL(兼任)、平尾直久、肥後祐司、丹下慶範

BL04B1 (高温高圧ビームライン)

高エネルギー X 線を使った回折測定やラジオグラフィー測定により、高温高圧下の物質変化や地球内部構造を研究する実験ステーションである。2 次元 X 線吸収測定システムを導入し、熔融マグマの密度測定が可能となった。また、今年度は単色 X 線用の高感度ラジオグラフィー光学系を整備する予定である。

BL10XU (高圧構造物性ビームライン)

高エネルギー単色 X 線回折により、高圧及び低温・高温の極限環境下における物質の精密構造解析が可能な実験ステーションである。安定した高エネルギーサブミクロン X 線ビーム利用による超高圧・超高温用高速計測環境を整えるため、高精度入射・回折計架台および X 線回折用高速二次元検出器を整備した。

X線非弾性散乱を利用した原子・電子ダイナミクスを通じた物質機能の解明 (構造物性IIグループ)

JASRI 利用研究促進部門

Marek Brancewicz, 石川 大介, 伊藤 真義, 岡田 京子, 櫻井 吉晴, 筒井 智嗣, 内山 裕士, 依田 芳卓

構造物性IIグループでは世界を先導する3つのビームライン (BL08W, BL09XU, BL35XU) を運営し、非弾性散乱及び核共鳴散乱の実験設備をユーザーに提供している。実施課題の属する科学分野は多岐にわたっており、基礎科学から先端技術分野、例えば地球科学やタンパク質の動的性質、エネルギー科学などの分野をカバーしている。ポスターでは、ビームラインの性能や将来の可能性について示す。

BL08W: 高エネルギー非弾性散乱

BL08W は主に高エネルギー非弾性散乱 (コンプトン散乱) 測定のためのビームラインである。コンプトン散乱は電子運動量密度分布を通じて波動関数を直接観測できる手法である。最近では、ホウ素融体が金属的性質を持つという理論的予測に反して半導体的性質を強く持つことなどの成果が得られた¹⁾。また、高エネルギーX線の持つ高い物質透過能とコンプトン散乱測定による電子運動量密度測定を利用した JST 先端計測事業「蓄電池固体内反応局所領域の非破壊分析装置と手法の開発」の下で大型蓄電池内部の反応分布観察などの成果が得られた^{2,3)}。この他に、蛍光分析など高エネルギー入射X線を用いた実験設備の整備を行っている。

BL09XU: 核共鳴散乱

BL09XU では主に核共鳴散乱を利用した物性科学やX線光学、原子核実験などの実験が行われている。最近得られた研究成果は、元素を特定した原子の振動状態や電子状態に関する知見が得られる核共鳴散乱の特徴を物質科学へ応用したものである。元素を特定した格子振動の観察ができる核共鳴非弾性散乱を燃料電池への応用が期待されるヒドロゲナーゼ酵素に応用し、その活性中心における局所構造の分光学的証明に成功した^{4,5)}。放射光を原子核の励起光とする放射光メスbauer分光では、機能性薄膜やナノクラスターなどの微視的電子状態に関する研究が進められている^{6,7)}。

BL35XU: 高分解能X線非弾性散乱

BL35XU では1Åより短い波長のX線を利用して、meV レベルの格子振動を調べることができる。格子振動を調べられる手段としては、動的構造因子の測定が可能な中性子非弾性散乱と相補的な実験手段である。高分解能X線非弾性散乱では、中性子散乱が苦手とする測定条件、例えば微小試料や低移行運動量・高移行エネルギー領域の測定などの実験が可能である。単結晶を用いたフォノンによる研究も盛んにおこなわれており、最近の成果として遷移金属酸化物のスピン転移に伴うフォノン分散の観測に成功が挙げられる⁸⁾。この他の成果として地球科学分野の成果に加え^{9,10)}、希土類金属間化合物の研究分野での利用も最近増加している。

References:

- 1) J. T. Okada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 177401 (2015).
- 2) K. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 087401 (2015).
- 3) M. Itou *et al.*, J. Sync. Rad. **22**, 161-164 (2015).
- 4) H. Ogata *et al.*, Nat. Commun., accepted.
- 5) L. Lauterbach *et al.*, Chem. Sci. **6**, 1055 (2015).
- 6) K. Hirai *et al.*, Sci. Rep. **5**, 7894 (2015).
- 7) T. Nakano, *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 140101(R) (2015).
- 8) A. Doi *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 81109(R) (2014).
- 9) S. Kamada *et al.*, Am. Min. **99**, 98 (2014).
- 10) K. Umemoto *et al.*, Geophy. Sci. Lett. **41**, 6712 (2014).

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、関口博史、上杉健太郎、梅谷啓二

非結晶散乱チームはBL40XUおよびBL40B2にて、生体高分子、合成高分子、界面活性剤、コロイドなどのソフトマテリアルからの散乱・回折実験および動的計測を支援する。対象とするサンプルは、分子、分子集合体、システムレベルと階層構造を有することが多く、それぞれの階層での知見とともに階層横断的な知見をシームレスに得ることは重要である。ストレス負荷時の高分子の階層構造変化解明に向けて、小角X線散乱・広角X線回折・フーリエ変換赤外分光・同時計測(Tashiro et al., *Macromolecules* 47:2052, 2014)等に取り組んだほか、分子スケールのダイナミクス計測として、微小結晶を対象分子に標識し、対象分子の内部運動に連動した微小結晶の動きをX線・ラウエ斑点の動きとして時分割追跡するX線1分子追跡法の高度化に取り組んでいる。1分子測定としては高速な0.1ms/fといった時間分解能で、情報伝達を司る機能性タンパク質「ニコチン性アセチルコリン受容体」1分子の内部運動を計測することに成功した(Sekiguchi et al., *Scientific Reports* 4:6384, 2014)。

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X線回折、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 μ m、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を対物レンズとする結像顕微鏡が使われている。典型的な条件では、視野50 μ mで3次元像として空間分解能140nmが達成されている。この場合の計測時間は約20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、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サイズの標本でありながら毛細血管まで画像化している。このため新たに、専用の36M画素検出器の開発が行われた。血管造影の研究例として図1に、国立循環器病研究センターのグループが撮影した心拍数がヒトの8倍程度もあるマウスの心臓の冠状動脈の画像を示す。

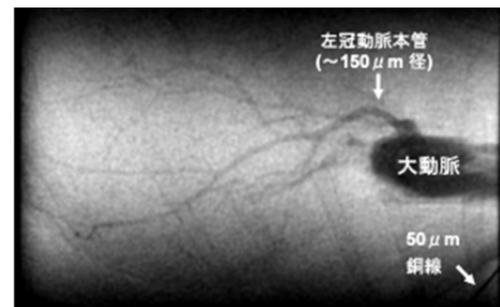


図1. 上行大動脈にヨード性造影剤を微量注入し、高速で拍動するマウス冠動脈造影を行ったもの。

分光物性Iグループの活動、2014-2015

JASRI 利用研究促進部門 分光物性Iグループ

宇留賀朋哉(GL), 鈴木基寛(TL), 寺田靖子(TL), 水牧仁一郎, 河村直己, 加藤和男, 新田清文, 伊奈稔哲

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

・BL01B1(広エネルギーXAFS):

BL01B1では、広エネルギー領域にわたる希薄・薄膜試料のXAFS測定やin-situ時間分解クイックXAFS測定などが主に行われている。反応過程にある測定試料に対して、同一条件・同一視野で放射光複合計測を行うことにより、得られたデータを統合して解析し、より詳細な構造・化学状態変化のモデルを構築することが期待できる。この実現を目指して、ペレット試料に対し環境(温度、ガス雰囲気)制御下でXAFSおよびXRDの計測が可能なセルの開発を行い、それを装備したin-situ透過法XAFS/XRD同時計測システムの構築を進めている。システムの概要と現状について報告する。

・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。触媒反応において反応素過程の速度定数を高精度に計測するため、反応容器内全体の環境(ガス雰囲気、温度等)を反応速度と比較し十分高速にスイッチできるin-situ時間分解DXAFS計測システムの構築を目指して開発を進めている。この1年は、反応容器内を一度真空排気した後に反応ガスを高速導入することを可能とするバッチ式反応容器からなるin-situ計測システムの構築を行った。これにより、反応ガスを容器内全体に10ms以下で導入することが可能となった。

・BL37XU(蛍光X線分析):

BL37XUでは、走査型X線顕微鏡法を主体とした元素分析および化学状態分析が行なわれている。現状、実験ハッチ1および3において、空間分解能:1000nmと300nmのX線顕微鏡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。より効率的なビームタイム利用のために、モノクロメータ結晶角度を連続的に走引しながらon the flyでX線吸収測定を行う「クイックXAFS計測システム」、および試料位置を高速走査しながら連続的に蛍光X線データを取得する「高速連続走査型2次元XRF計測システム」の開発を進めた。

・BL39XU(磁性材料):

BL39XUでは、X線磁気円二色性(XMCD)、X線発光分光および磁気散乱法による磁性体の研究が主に行われている。最近、複合環境(強磁場・極低温・高圧)下でのX線分光法や、100~300nmの集光ビームを用いた顕微X線分光法の開発を精力的に行っている。複合環境分光ステーションでは、昨年度故障した超伝導磁石に代わり、新規に無冷媒型の7テスラ超伝導磁石を導入し、運用を開始した。ナノ分光計測ステーションでは、試料ステージの連続駆動スキャン(On the Fly Scan)を実装し、走査型蛍光X線イメージングおよびXMCD磁気イメージングの測定時間を大幅に短縮した。2015B期には大面積多素子(60mm²×4素子)シリコンドリフト検出器の導入を予定しており、蛍光X線検出効率の10倍以上の向上を期待している。

分光物性Ⅱグループの活動

利用研究促進部門分光物性Ⅱグループ

中村哲也、為則雄祐、池本夕佳、森脇太郎、小谷佳範、辻成希、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、主に BL25SU、BL27SU、BL43IR を対象に活動を行っている。以下、各ビームラインの状況について紹介する。

BL25SU(軟X線固体分光ビームライン)

BL25SUは、2013年度末に光学系を含む全面的なアップグレードを行い、2014A期のコミッショニングを経て、2014B期から共用を再開している。既存装置のうち、二次元表示型光電子分光装置、光電子顕微鏡、光電子分光装置、電磁石式軟X線MCD装置の各装置には専用の後置集光鏡を備え、従来よりも微小な試料を安定に測定できるように整備した。さらに、元素戦略プロジェクト<磁性材料研究拠点>により、走査型軟X線MCD顕微鏡が新設され、軟X線ナノビーム(ϕ 100 nm)を用いた磁気イメージングが可能となった。また、光・量子融合連携研究開発プログラムの支援を得て、二次元角度分解光電子アナライザ(VG Scienta 製 DA30)が導入され、これを新設実験装置として利用を開始した結果、角度分解光電子分光実験の効率が約10倍に向上した。一方、利用状況については、PU課題(2014A-)、長期課題(2015A-、2課題)などが並行して実施されており、その結果、一般課題の競争率が高い水準にある。今後は、各実験装置の利用や成果の状況を踏まえ、改良や廃止を検討していく予定である。

BL27SU(軟X線光化学ビームライン)

BL27SUは、8の字アンジュレータを光源とする直線偏光の軟X線ビームラインである。大気圧(ヘリウムパス)から低真空領域の試料雰囲気下においても、軟X線を利用できる分析環境を整備している点に特徴がある。ビームラインは、異なるエネルギー領域を使用できる二つのブランチを持っており、Si(111)結晶分光器を利用して2.1~3.3keVの高エネルギー軟X線を利用可能なBブランチと、回折格子型分光器を利用して0.17~2.2keVの低エネルギー軟X線を利用可能なCブランチから構成されている。これらのブランチでは、軟X線吸収分光・軟X線発光分光などの分光解析や、軟X線 μ ビームを利用した走査型軟X線顕微測定、さらには吸収分光測定と顕微観察を組み合わせた化学状態マッピング測定などの利用が可能である。差動排気や真空窓を使用することで、大気圧環境(ヘリウムパス)~高真空まで、試料特性に合わせて幅広い圧力領域下での測定が可能であり、実環境・実材料中の軽元素の化学状態・電子状態分析を中心として利用が行われている。シンポジウムでは、現在進行している実験ステーションの再整備を中心に、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では高輝度赤外放射光を利用して、広帯域赤外顕微分光を行っている。波数は近赤外から遠赤外(10000~100 cm^{-1})をカバーする。ビームラインでは、長作動距離顕微鏡・磁気光学顕微鏡・高空間分解能顕微鏡が稼働しており、回折限界に近い空間分解(3~100 μm 、波長に依存)で、赤外分光を行う(図1)。実験は、高温・低温・高圧・液体など、顕微鏡下で様々な環境制御が行われている。更に、回折限界を超えた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。その他、ビーム安定化のために取り組んでいるフィードバックシステムなどについても報告する。



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

櫻井 吉晴(GL 兼務、部門長)、室 隆桂之(TL)、池永 英司、大河内 拓雄、保井 晃

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)

SPring-8 で開発された硬 X 線光電子分光(HAXPES)は、6~8 keV の X 線を用いることにより 20 nm 程度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。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 線ビームのラスタースキャンによる 2 次元マッピングシステムも開発し [1]、3 次元的な空間分解能を持つ HAXPES 測定が実現している。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動作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次世代クリーンエネルギーの開発研究を促進すると期待される。

また、最近のスピントロニクス材料研究の動向に HAXPES を対応させるため、BL09XU において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きた。高面積受光が可能な回転楕円形状集光ミラーによる高検出効率化を進めた結果、最近、埋もれた CoFe 層におけるフェルミ準位近傍の価電子帯においてスピン分解光電子スペクトルの観測に成功した。BL09XU では、2014B 期から HAXPES の共同利用がスタートしている。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)

放射光 X 線を用いた光電子顕微鏡(PEEM)は、試料表面の化学状態や磁気状態の 2 次元分布を元素選択的に観測する手法である。PEEM では、結像型電子レンズを用いており、ラスタースキャンを必要としないため、観察視野内の情報を一度に取得することができる。この特徴を活かし、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動的観察に有力である。空間分解能は BL17SU の装置(SPELEEM)の場合、22 nm が達成されている。一方、BL25SU の 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)が展開されており、汎用性の高い装置として様々な利用に対応している。最近、超短パルス電流を用いた磁壁移動やスピン波による関連現象を観察するために、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。また、2015 年 4 月 27 日から 2 日間の日程で、第 1 回利用技術講習会を行った。本講習会は、利用者が限られたビームタイム中に効果的なデータ取得ができるように、事前に操作法を習得することを目的として開催した。ポスター発表では、PEEM 装置の現状と成果トピックスに加え、講習会の様子(右写真)についても報告する。



[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

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

木村 滋 他グループメンバー 一同

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、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たが、2015年4月から新たにナノフォレンジックハードアプリケーションチームとナノフォレンジックソフトアプリケーションチームが加わり4チーム体制になった。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、ナノフォレンジックハードアプリケーションチーム&ナノフォレンジックソフトアプリケーションチーム：、放射光ナノビームを活用した法科学的な標準手法を確立、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。

3. ナノフォレンジックハードアプリケーションチーム・ナノフォレンジックソフトアプリケーションチーム

SPring-8を活用し法科学的な標準手法を確立することを目的とし、最先端のナノ・スケール分析手法に関する開発・研究を行っている。これにより、安全・安心な社会生活の実現に貢献することを目指す。活動の詳細は別のポスターで発表する。

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 GeO₂ 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).

P - 043

ナノフォレンジックソフト&ハードアプリケーションチームの活動報告

SPring-8 放射光による薬物粉末一粒の単結晶 X 線構造解析

ナノテク利用研究推進グループ ナノフォレンジックソフトアプリケーションチーム

橋本 敬、本多 定男、安田 伸広、木村 滋、早川 慎二郎¹、西脇 芳典²、高田 昌樹³

(¹ 広島大院工、² 高知大教育、³ 東北大学)

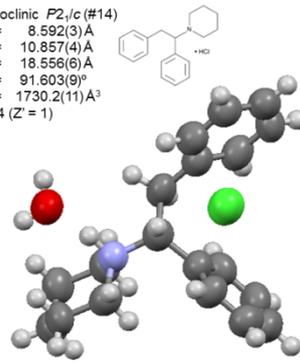
法規制をのがれるために規制対象薬物の構造を変えた薬物が数多く出回っている。質量分析データのライブラリが未整備であることも多く、成分を特定するのに長時間を要する。微量でもパウダーがある薬物について放射光 X 線回折を測定し、その回折データから構造解析を行うことにより構造式の特定ができれば迅速化をはかることができる。本研究では薬物の放射光 X 線回折による構造特定を目的として、構造既知の薬物であるジフェニジン塩酸塩と 4-メトキシ-PCP 塩酸塩の粉末状試料について、その単結晶 1 粒を利用した X 線回折測定を行い、構造決定を行うことができるかについて検討を行った、

単結晶 X 線回折測定は、SPring-8 BL40XU ビームラインのピンポイント構造計測装置で実施した。試料の薬物は数ミクロン~数十ミクロンオーダーの単結晶をガラスファイバーまたはカプトン膜製のピンに取り付けてゴニオメーターに取り付けた。測定波長は 0.78132Å、測定時間はジフェニジン塩酸塩が約 4 時間、4-メトキシ-PCP 塩酸塩が約 2 時間であった。この結果、これらの構造解析を行うことができた。X 線構造解析手法を用いることで微量の未知試料でも分子構造の決定が容易となり薬物鑑定の迅速化に有効な手法であると考えられる。

本測定によって得られた分子構造

•Diphenidine (hydrochloride)

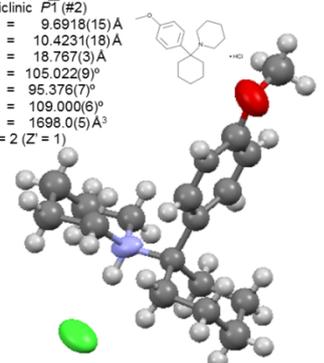
Monoclinic $P2_1/c$ (#14)
 $a = 8.592(3)$ Å
 $b = 10.857(4)$ Å
 $c = 18.556(6)$ Å
 $\beta = 91.603(9)^\circ$
 $V = 1730.2(11)$ Å³
 $Z = 4$ ($Z' = 1$)



水分子が結晶中に存在し、
1水和物の結晶になっていた

•4-methoxy PCP (hydrochloride)

Triclinic $P\bar{1}$ (#2)
 $a = 9.6918(15)$ Å
 $b = 10.4231(18)$ Å
 $c = 18.767(3)$ Å
 $\alpha = 105.022(9)^\circ$
 $\beta = 95.376(7)^\circ$
 $\gamma = 109.000(6)^\circ$
 $V = 1698.0(5)$ Å³
 $Z = 2$ ($Z' = 1$)



立体配座の異なる2分子が
結晶格子中に存在(図は内1分子を表示)

粉末状試料1粒から単結晶構造解析を行い3次元構造の取得に成功

マルチモード蛍光 X 線分析装置(BL05SS)による微物分析

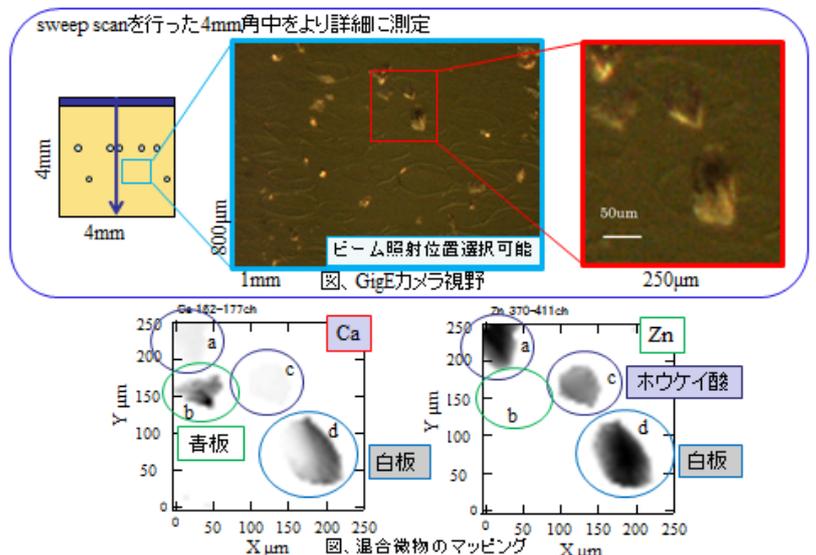
ナノテク利用研究推進グループ ナノフォレンジックハードアプリケーションチーム

早川 慎二郎¹、百崎 賢二郎¹、伊達 幸平¹、本多 定男、橋本 敬、西脇 芳典²、高田 昌樹³

(¹ 広島大院工、² 高知大教育、³ 東北大学)

BL05SS に設置したマルチモード蛍光 X 線分析を利用して、単繊維、自動車塗膜片、ガラス微物、などの異同識別について検討を進めている。微物の分析では目的とする分析部位に、素早く放射光ビームを照射できることがスルーポットの点で重要であり、ハード、ソフト両面で試料位置決め法の高精度化を進めている。また、微物の定量分析のために散乱 X 線測定用に SDD を 1 台設置し、微物の質量評価に利用している。散乱 X 線が最小になる配置で測定された蛍光 X 線のデータと合わせて、ガラス微物や毛髪中の微量元素の定量分析に利用している。

集光モードでの混合微物試料のマッピングと異同識別



未踏研究領域開拓グループの概要

利用研究促進部門、未踏研究領域開拓グループ

為則 雄祐

SPring-8 に対する利用ニーズの多様化や、複数のビームラインや分析手法を横断するユーザー利用の常態化、あるいは、ビームライン高度化による計測基盤の高度化といった SPring-8 の利活用環境の進展を踏まえ、既存の形態にとらわれない新たな利用研究を活性化し、未踏の研究領域の開拓を支援することを目的として、2015年4月から未踏研究領域開拓グループが発足した。未踏研究領域開拓グループは、他のグループとはことなり原則として専属の研究者やビームラインを持たない。個別の課題に応じて部門内のグループを横断して適任者を選し、ワーキンググループ(WG)を立ち上げて活動する。既存のグループやビームラインを横断し、自在にWGを形成して活動することにより、既存の利用の枠組みを超えた柔軟な利用支援活動を展開する。原則として、WG は利用研究促進部門のグループリーダー会議の承認を経て設置される。部門の運営戦略に沿って、利用支援から高度化研究開発に至るまで、SPring-8 の利用研究に関わる幅広い課題に機動力を持って対応することを目指して活動を開始した。

これまでに活動を開始しているチーム・ワーキンググループを、以下に紹介する。

① 放射光位相イメージングチーム [百生 敦(TL)、星野 真人(兼務)]

放射光位相イメージングチームは、「ERATO:百生量子ビーム位相イメージング」を中核に、位相イメージング分野の利用研究の開拓および新しい実験手法の開発・高度化を行うことを目指して活動を開始している。

② 次期計画 WG [鈴木 基寛 (WG-GL)、杉本 邦久、今井 康彦、筒井 智嗣、新田 清文、上杉 健太郎、池本 夕佳、関口 博史、為則 雄祐(いずれも兼務)]

2021年の実現を目指して進められている SPring-8-II 計画に代表されるように、超低エミッタンス、高コヒーレンス、超短パルスなどの性能を追求した次世代光源の開発が活発に行われている。一方で、放射光を利用した研究成果の量的拡大・質的向上には、光源性能の向上と同期して、X線利用技術が進展することもまた必要不可欠である。このような状況を踏まえ、10年後の放射光科学の将来像とそこで SPring-8 に求められる役割、また、次世代光源を使いこなすための技術的課題を洗い出すことを目的として、本WGの活動を開始した。ここでは、SPring-8 次期計画として提案されている加速器光源の利用を想定した近未来の利用支援への対応を議論するにとどまらず、SPring-8 次期計画にとらわれないより広い視点から、今後の放射光利用を広く俯瞰することを目指して活動している。

その他、SPRUC 分野融合型研究グループとの連携や、フードサイエンス・社会文化利用など、SPring-8 の萌芽的な研究分野の活性化も視野に入れて、新たなWGの立ち上げを検討している。体制が整い次第、順次WGを立ち上げて活動を開始する予定である。

P - 045

技術支援グループの活動

JASRI 利用研究促進部門 技術支援グループ

宇留賀朋哉 (GL), 小口拓世 (TL), 福居知樹, 小林俊幸, 入江崇起,
竹本道教, 東山将弘, 植良啓, 花田実, 川瀬守弘, 早賀紀久男

技術支援グループは、2015 年 4 月に発足したグループで、技術支援チーム 1 チームから構成される。技術支援チームは、利用研究促進部門の旧テクニカルスタッフと分光物性 I グループの旧工作支援チームが統合されてできた新しいチームである。技術支援グループの概要と、旧チーム時代を含むこの 1 年の活動状況について報告する。

● グループの概要

技術支援グループが担当している主な業務は、以下である。

- ◇ 共用ビームラインの設備・機器の保守・管理
- ◇ 共用ビームラインにおける利用支援・高度化に関わる技術支援
- ◇ 利用研究促進部門が外注している外部委託業務に対する指揮監督
- ◇ 工作室の維持管理、安全講習会の実施

上記業務に対して、ビームライン担当者等と密接に連携・協力して当たっている。

ビームライン設備・機器の保守・管理業務としては、配管類、ケーブル、真空機器の保守・管理、光学機器の設置・据え付け等を行っている。ビームラインにおける利用支援・高度化に関わる技術支援としては、高度化を目的とした機器(機械・電気系)設計・製作、制御ソフトウェア開発、実験機器(ユーザー持ち込み装置含む)の設置・調整、ビームライン光学系調整、電子回路の設計・製作等を行っている。外部委託業務の指揮監督業務としては、真空排気系(スクロールポンプ・真空ゲージ・コントローラー等)の点検・整備、運搬器具・クレーン用吊具・共通工具類等の管理に関する業務の指揮監督を行っている。

・ ビームライン高度化に関わる開発支援

この 1 年に実施したビームライン高度化を目的とした開発支援の事例を以下に挙げる。

- ◇ 調整機構付汎用架台の設計・組立調整(BL27SU) (図 1)
- ◇ In-situ XAFS/XRD 同時計測試料セルの設計・組立調整(BL01B1) (図 2)
- ◇ サンプルチェンジャー使用温度制御 XRD 用ソフトウェアの開発(BL02B2) (図 3)
- ◇ ノズル退避システムの設計・組立調整(BL38B1)



図 1 調整機構付汎用架台 (BL27SU)

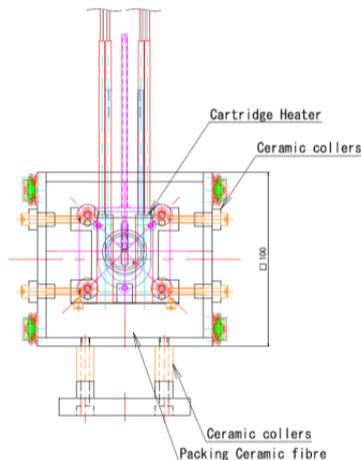


図 2 in-situ XAFS/XRD 同時計測試料セル (BL01B1)

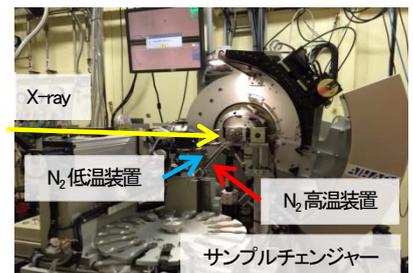
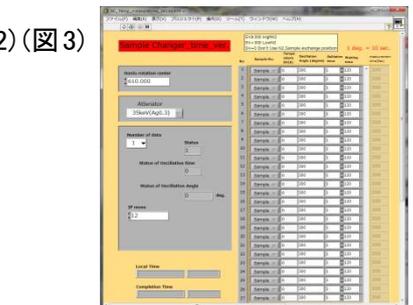


図 3 温度制御実験用ソフトウェアと温度制御 XRD 計測装置 (BL02B2)

産業利用 I, II, III ビームラインの機器整備状況

JASRI 産業利用推進室

佐藤 真直 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 2014 年度に実施した機器整備の中で 2015A 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 (2016A 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、以前より要望が高かった小角散乱測定代行の受付を 2014B 期後半 (2015 年 1 月) より受付を開始した。受付開始直後から応募があり 2014B 期中に 3 件の実施があった。なお、小角散乱測定代行の実施に先立ち、測定効率を向上させるために試料の透過率測定を自動で行う機器を整備した (図 1)。透過率測定の自動化により、既に整備していた試料自動交換機 (Hamming bird) との組み合わせにより小角散乱の測定が飛躍的に向上した。これまでの最高記録は 2 時間で 90 個以上の試料を測定している。粉末 X 線回折測定代行、と小角散乱測定代行の実施により、BL19B2 の測定高効率化対応は一段落した。一方、BL19B2 には X 線イメージングと多軸回折装置も設置され、装置切替の頻度も高いことから測定代行の実施希望に対応するためのビームタイムの確保が困難になりつつある。これに対する解決方法を現在検討中である。

BL14B2 では以前から開発を進めていたリモート XAFS 測定の試験運用に成功した。この試験運用によって実験協力者の事業所 (大阪) から、試料搬送、試料位置調整、XAFS 測定を遠隔操作で遅滞なく実施できることを確認することができた。実験協力者からは“試料搬送中の状況を映像で確認したい”との要望があったことから、更に改良を行うとともに順次、他の利用者にも供用をすすめる予定である。更に、蛍光 XAFS の完全自動化を目指して DSP を導入した。

BL46XU では食品分野の利用拡大を目指して、フレネルゾーンプレートをもちいた局所 X 線散乱技術の立ち上げを開始した。更に、昨年度より一般供用を開始した 15 keV までの光電子スペクトルが測定できる HV-CSA 光電子アナライザーは試料交換時の真空引きに長い時間がかかることが課題であったが、多数の試料を同時に保持できる真空試料ノックの導入により測定能率の向上を図った。また、利用者からの要望が多かった大気非暴露測定のための機構増設も行い、本年度より運用している。

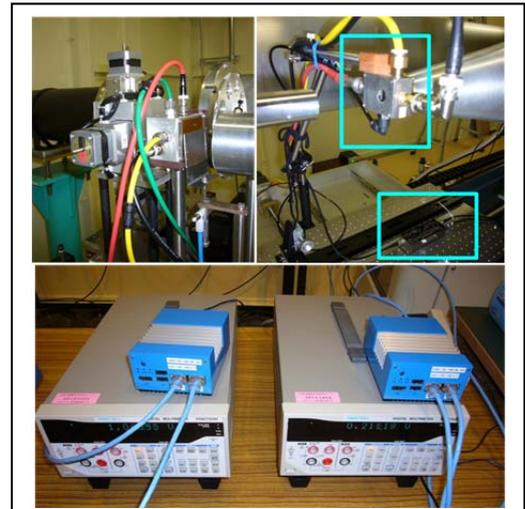


図 1 試料透過率自動測定用機器の整備



図 2 BL14B2 に導入した DSP

タンパク質結晶解析ビームラインの現状

(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, 馬場清喜, 水野伸宏, 奥村英夫, Nipawan Nuemket, 熊坂崇, 八木直人

【概要】

JASRI タンパク質結晶解析推進室では、BL41XU と BL38B1 の 2 本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行い、さらに高度化研究に資するタンパク質の結晶構造解析も行っている。

【ビームラインの現状】

・BL41XU (構造生物学 I ビームライン) :

2014 年度に実施した巨大分子微小結晶に対応した微小ビーム系と高速測定システムの構築は順調に進み、多くのユーザーが利用している。また、理研で開発された測定ストラテジー最適化ソフトウェア KUMA, SHIKA をインストールし、LCP 法による膜タンパク質結晶の測定などに利用されている。

今年度は、20-35 keV の高エネルギー X 線を利用した高分解能測定用の回折装置の整備を実験ハッチ 1 にて進めている。X 線屈折レンズを利用した集光系により 30-50 μm 角のビームを提供、蛍光体を厚くした CMOS フラットパネル検出器との組み合わせで、巨大分子結晶で 0.8 Å 以上の高分解能データを取得することを目指している。なお、これらの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。

・BL38B1 (構造生物学 III ビームライン) :

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る。従来対象としてきた 50 μm よりも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さらに対応するため、2015A 期に分光結晶の交換を行って、X 線分光器を含めた改造により最大 3 倍の強度増加を実現し、測定時間の短縮を目指している。また、2015B 期より CMOS フラットパネル検出器を回折計に常設し、HAG 法による室温測定の高速化を実現する。

なお、両ビームラインでは、遺伝子組み換え生物等取扱いのため、バイオセーフティレベル 1(BSL-1)への対応を準備している。

【ビームライン運用ルール】

ビームライン高度化による測定時間の短縮化に合わせ、よりタイムリーかつフレキシブルなビームタイム配分ができるように、2015A 期より新たなルールでの運用を開始した。具体的には以下の点を改めた： 1) 一般課題（成果非専有）の有効期間を半年から 1 年に延長する。2) 課題の審査においては、測定試料の準備状況を考慮せず、技術的に困難な課題以外は優先順位をつけた上で採択する。3) 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。4) 採択した課題については各期に 2 回のビームタイム希望調査を行い、ビームタイム配分は試料の有無と優先順位に基づいて決定する。5) 理研ビームライン BL26B1 の共用枠を 20%から 80%に増やす。大幅な変更ながら、各種学会年会等で周知を行ったこともあってか、新ルールへの移行はスムーズに行われた。研究会での動向調査の結果からも、新ルールは概ね利用者にも好評のようである。

P - 048

SPring-8 の利用制度

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. 新しい利用制度

(1) 2015A～ 社会・文化利用課題

- 国民の関心や、社会的要請が高い事項に係る研究を新重点領域として設定。
- 利用研究の新規性や社会的意義等が、必ずしも既存の利用分野等に係る利用研究と同列の評価が難しい利用研究を戦略的に推進。
- 社会・文化利用課題として審査のうえ不採択の場合は、一般課題として再度審査を行う。
- 想定テーマ例
 - 国民生活の安心・安全に関すること
 - <課題・キーワード> 環境保全・除染、防災、土木、科学捜査、食の安全など
 - 文化的・知的関心に対応すること
 - <課題・キーワード> 美術・芸術、文化財、考古学、古生物学（化石等）、宇宙科学 など
 - 国民の生活の向上に資する科学技術
 - <課題・キーワード> 食品科学（農・水・畜産物）、生活の科学 など

(2) 2015A～ 生命科学/タンパク質結晶構造解析分野（L1 分野）の運用変更

- 対象 BL ID BL2 本（共用 BL41XU 構造生物学 I、理研 BL32XU ターゲットタンパク）
 BM BL3 本（共用 BL38B1 構造生物学Ⅲ、理研 BL26B1 構造ゲノム I、理研 BL26B2 構造ゲノムⅡ）

	これまで（～2014B）	現在（2015A～）
採択課題の有効期間	半年（期内）	1 年間
配分シフト数および利用日	いずれも期開始前に確定 <small>（配分シフト数はPRCが、利用日はBL担当者が決定）</small>	年 4 回調査のうえ確定 <small>（いずれもビームタイム配分会議が決定）</small>
申請時 BL 指定	優先順位付きであり	なし
採否	採択/不採択の 2 者択一	実施の優先順位あり/不採択の 2 者択一 <small>（優先下位課題の配分シフトは必ずしも保証されない）</small>

(3) 2015B～ 新分野創成利用

- 未踏領域における新たな研究を展開しようとする研究グループを広く公募する。
- 研究グループは、代表責任者（＝本利用申請者）、分担責任者（＝個別課題の実験責任者。本利用申請時に設定）、共同実験者（有効期間内における個別課題実施時に任意に参画）から構成され、研究グループの研究活動は提案された研究計画に基づいて行われる。
 - 代表責任者は当該グループにおける新分野創成に係る研究計画（プログラム）全体を統括し、分担責任者は代表責任者の下で個別課題を実験責任者として実施する。なお、代表責任者は、新分野創成を効果的に推進するため、共同実験者の構成、および個別課題に関する柔軟性を確保するための裁量、すなわち利用ビームラインおよびビームタイム配分に係る一定の裁量を有する。
 - 各研究グループの有効期間は 2 年間、本利用制度全体に係るビームタイム配分は各共用 BL の 8%/BL を上限、公募は年 1 回 B 期のみ。

2. その他 既利用制度

一般課題（成果専有利用可）、長期利用課題、緊急課題、成果専有時期指定課題、測定代行課題、萌芽的研究支援課題（2016A 期より「大学院生提案型課題」へ名称変更）、成果公開優先利用課題、産業新分野支援課題、パートナーユーザー課題

次回 2016A 期の課題公募開始は 11 月頃、募集締切は 12 月頃を予定

http://www.spring8.or.jp/ja/users/proposals/call_for/

SPring-8 成果確認登録支援及び成果登録状況について

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. 利用者支援システムによる成果登録支援

2011B 期以降に実施された成果非専有課題においては、期の終了日から3年以内に JASRI が認定する研究成果の登録が義務化されています。成果公開期限までに SPring-8 研究成果データベースへの成果登録が確認できない場合は、SPring-8 及び SACLA の課題申請を新たに行うことができなくなります。

実施課題の成果登録状況は、SPring-8 User Information マイページ (<https://user.spring8.or.jp/apps/>) の「研究成果登録状況」から可能です。また、成果未登録課題の確認ページは今秋大幅なバージョンアップを予定しており、研究成果の登録や成果公開期限の延期申請がワンストップで行えるようになります(図1)。

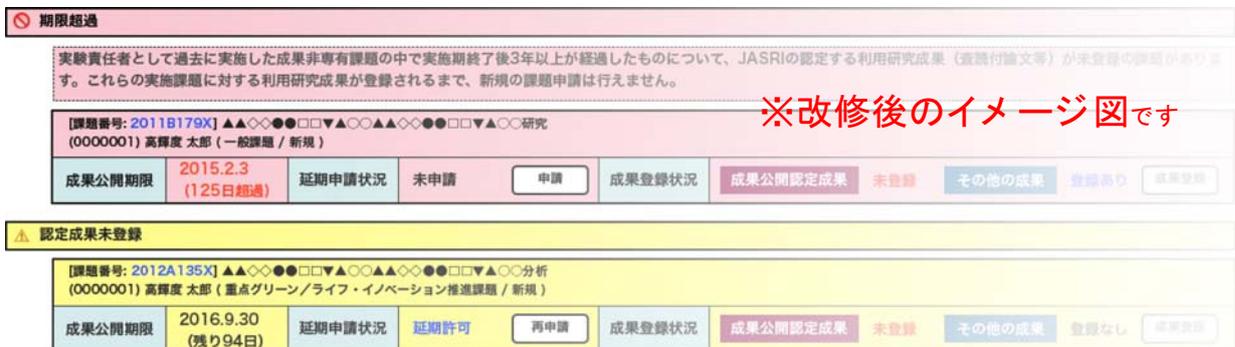


図1. 成果未登録課題確認インターフェイス(モックアップ)

2. 成果登録状況

課題終了日から研究成果登録までに要した日数の期別推移を図2に示します。認定研究成果の登録が義務化された2011B期以降、成果登録終了までの日数が大幅に短くなっており、ユーザーへの制度周知が進むに従い、今後も成果登録達成率の一層の向上が期待されます。

また、SPring-8/SACLA 利用研究成果集への投稿数は以下のとおりであり(表1)、利用者への認知が進んでいます。

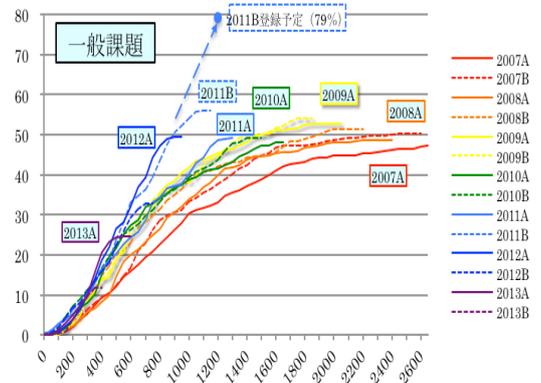


図2. 課題実施期別の成果登録状況の比較

表1. SPring-8/SACLA 利用研究成果集 課題実施期別投稿論文数

Vol.-No.	発行日	2011B	2012A	2012B	2013A	2013B	2014A	2014B
1-1	2013/2/28	8						
1-2	2013/6/28	18						
1-3	2013/12/10	3	19	7				
2-1	2014/7/10	10	7	8	9	4		
3-1	2015/2/10	7			2	7	7	
3-2	2015/7/25	41	9	13	3	4	8	3

¹ 査読付き原著論文, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 公開技術報告書が該当します

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 の利用拡大と利用研究成果の最大化を目的として、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)となっ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章している。

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、ワークショップ

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。また、放射光利用者の少ない学会を対象にしたワークショップ等の会合を開催し、新規利用者の発掘を行っている。

(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/>

また、利用相談画面に直ぐに辿り着けるよう配置した。



図2. 利用相談画面の場所変更

(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。

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。

また、SPRUC と連携して SPring-8 の利用に係る情報を発信している。

P - 051

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 金谷利治、副委員長 岩田 忠久、副委員長 田中 敬二

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)測定システムが設置されている。第一実験ハッチでは、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評価のための、ハードウェア、ソフトウェア整備がなされ、第二実験ハッチでは、Å~μm スケールまでの幅広い階層の構造評価を達成するための超小角 X 線散乱測定システム、μBeam 散乱測定システムが整備されている。また両実験ハッチ共に、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なされている。以下に、昨年度に実施した整備・高度化の状況を示す。

高分子・ソフトマテリアル材料の多くは炭素、酸素、窒素、水素などの軽元素により構築されており、また構造秩序性も低いために、試料からの散乱は弱いことが多い。高 SN 比の測定を達成するためには、強い散乱シグナルを取得するとともにノイズに相当するバックグラウンドを低減させることが重要となる。そこで 2014 年度はバックグラウンドを低減させる手法として、ピンホール・試料を含め上流から検出器直前までを同一真空下に置く、真空カメラの開発を実施した。図 1、2 にそれぞれ構築した真空カメラの模式図、バックグラウンド散乱プロファイルを示す。真空カメラにはサンプルオートチェンジャが整備されており、一度に 30 サンプルの試料測定が可能である。また、小角/広角同時測定も可能となっており、従来の光学系で実施していた同時測定も可能である。高分子窓材を用いた通常のレイアウト (図 2:Standard) では小角領域に強い散乱が観測されているのに対し、真空カメラの場合 (図 2:Vacuum) には全体的に散乱は非常に弱くなり、 $q=0.1 \text{ nm}^{-1}$ 近傍では 3 桁近く $q=1 \text{ nm}^{-1}$ では 1 桁近くバックグラウンドが低下した。散乱が非常に弱い試料を評価する場合には、真空カメラを導入することで高 SN データ解析が可能であることが示唆される。発表においては、マイクロビーム散乱測定システム等についても報告する。

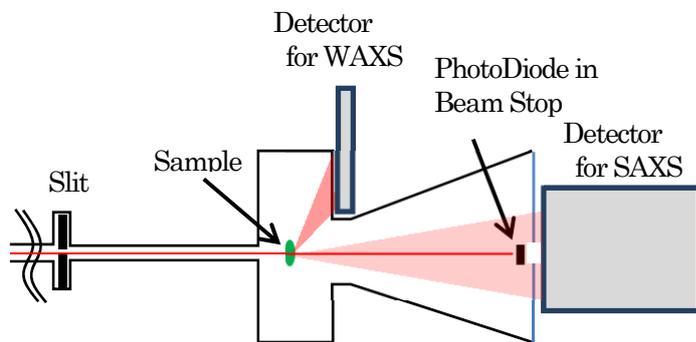


図 1 真空カメラレイアウト図。第二ハッチ上流のスリットと試料用真空容器及び下流真空パイプはゲートバルブを介して同一真空化におかれる。

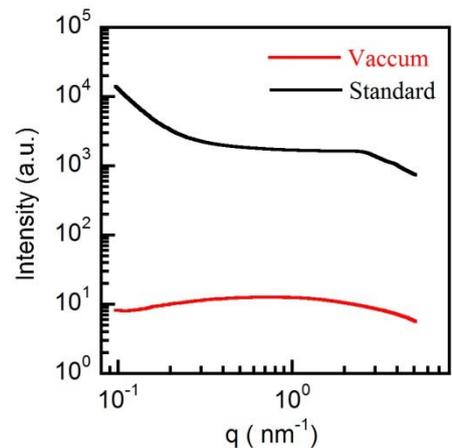


図 2 入射 X 線ドーズ量で規格化した散乱プロファイル。Vacuum は真空カメラ、Standard はピンホール上流及びサンプル下流を PEEK 窓材とした (標準光学系) 条件である。

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）が常設されて全国共同利用実験が実施されていると共に、フリーポートステーションにおいても軟X線回折装置や雰囲気光電子分光装置などの開発が行われている。

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その電子状態解析が時間分解、空間分解、エネルギー分解測定で行われている。

軟X線発光分光実験装置

リチウムイオン電池が充放電する際の電極の電子状態を観測するための電池セルを開発し、軟X線発光分光法によりリチウムイオン電池電極の電子の詳細な振る舞いを解明した。充放電機構の解明により安定性の高いリチウムイオン電池の開発が期待される。

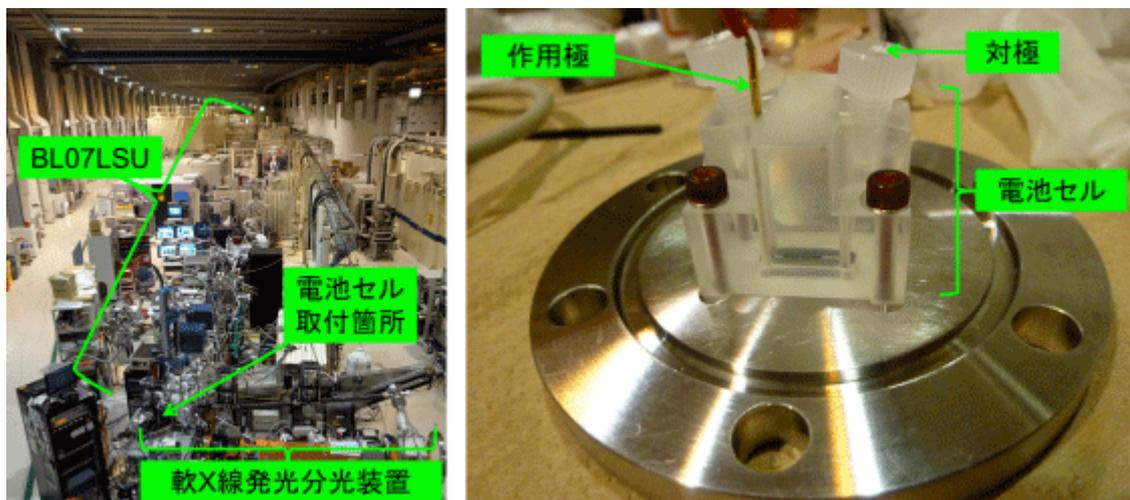


図 SPring-8 東大アウトステーション BL07LSU (左) と今回開発した分析用電池セルの外観 (右)

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瞭に観察され、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。

雰囲気光電子分光装置

1 Torr のガス雰囲気条件下での高分解能軟 X 線光電子分光測定が可能な雰囲気光電子分光装置を開発した。温室効果及び排気ガスである CO_2 からアルコールなどのエネルギー原料を生成する研究の一環として金属表面での CO_2 の反応キネティックスの実験を行い、その反応中間体を捉えることに成功した。学理に基づく新合成法の開拓が期待される。

P - 053

福島環境回復のための技術開発に向けた SPring-8 利用研究

日本原子力研究開発機構

矢板 毅、塩飽秀啓、小林徹、R. Md. Awual、鈴木伸一、元川竜平、松村大樹、辻卓也、西畑保雄、吉越章隆
岡根哲夫、下山巖、本田充紀、池田隆司

福島原発事故から4年が経過し、廃炉、環境回復等に向けたロードマップ策定、様々な現象解明、技術開発などが進められている。特に、環境回復問題においては、2045年頃を目処に、汚染土壌などオフサイト(原発立地地区以外の場所)から発生した放射性廃棄物の処分を完結させるとの計画に従い、様々な施設の整備、技術的な検討が為されている。

原子力機構では、この環境回復問題を加速させるため2012年頃より、NIMS、国際農林水産センター、産総研、電中研、東大、北大他との共同研究により、減容化をめざしたCs吸脱着機構解明に関するプロジェクトを推進してきた。本プロジェクトにおいては、特に土壌(主に粘土鉱物)に吸着しているCsについて存在状態解明から、詳細なメカニズムの再検証を行うとともに、土壌廃棄物の減容化に向けた要素技術の開発研究を実施している。本報告では、その研究成果の一部を紹介する。

Csの粘土への選択的吸着機構の解明

福島地質は、花崗岩体からなり、これらが風化して生成した特定の粘土鉱物(主に風化黒雲母)にCsが吸着することをイメージングプレート+電子顕微鏡+XRDによる研究から明らかにした。そのSEM画像を図1に示した。さらに、この選択的吸着のメカニズムとしては、時間分解測定を含むXAFS、X線小角散乱および分子動力学計算により、風化による膨潤層に対し、Csが連続的に内部に取り込まれ、結果として膨潤した粘土鉱物層は水を放出し閉層する過程を明らかにした。このメカニズムについては、1960年代来指摘されてきた現象ではあるが、粘土内部にまとまって侵入する可能性があること、かなり短い時間スケールで閉層が起こること、また内部の水の構造が大きく影響することなど新しく指摘している。また、取り込んだ後の化学結合特性についても、一般的に考えられていたイオン結合性のものでなく、共有結合的に相互作用することなどもXAFSおよび理論計算等の観点から明らかにされている(図2)。



図1. セシウムが濃縮している土壌微粒子のSEM画像
*左から、TypeI:無機団粒構造粒子、TypeII:無機有機共存型団粒構造粒子、TypeIII:風化黒雲母を示す。

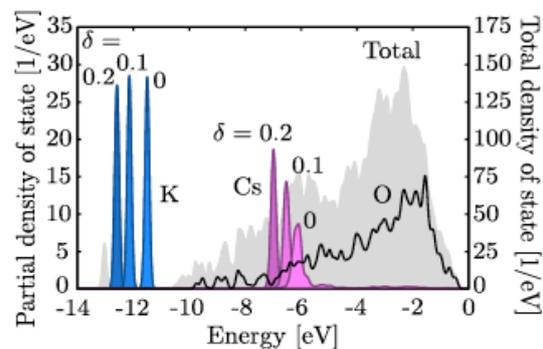


図2. 第一原理計算による粘土層間に取り込まれたセシウムに関する部分状態密度関数 * δ は、粘土層間が完全に閉層した状態から $\delta \text{ \AA}$ 開いた状態を示す。

減容化に向けた技術開発

減容化に向けた積極的処理方法として、1)無機イオン溶液による層間開層法による除染、2)低温溶融法による除染の2つに関してリアルタイム観察を駆使しつつ条件のファインチューンを試みている。本実験結果についても紹介する。

P - 054

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、鍾世俊

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

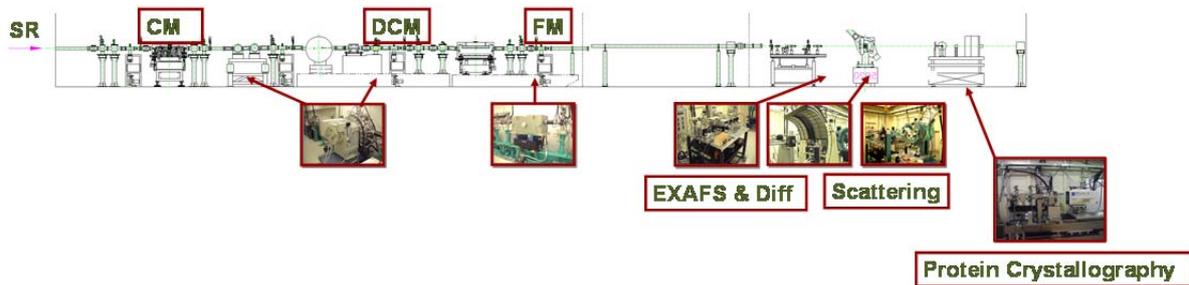


図1 台湾ビームライン BL12B2 の全体図

BL12XU

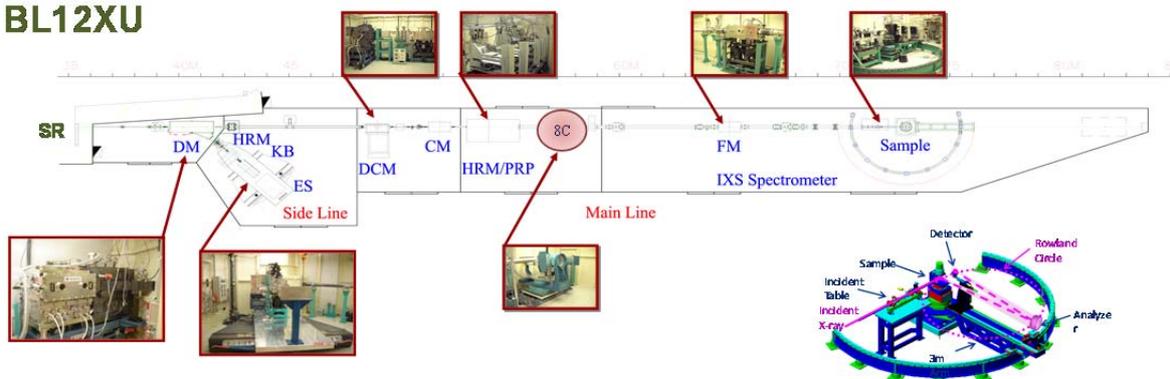


図2 台湾ビームライン BL12XU の全体図

P - 055

物質・材料研究機構ビームライン BL15XU の現状

¹ 国立研究開発法人物質・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、小原真司¹、上田茂典¹、山下良之¹、嶋田恵朋²、孫珍永²、
Chulho Song¹、Loku Singgappulige Rosantha Kumara¹、坂田修身¹

国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)のビームライン BL15XU では、1) NIMS ナノ材料科学環境拠点(GREEN)電池分野等の内部課題に加え、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の原子構造や電子構造の解析手法を開発し、先端機能材料の評価に用いている。

平成 26 年度もこれまでに引き続き、新規測定手法・装置の開発や、周辺装置の整備等のビームライン基盤技術の拡充を行った。新規測定手法・装置としては、硬 X 線光電子分光実験の効率化を目指した試料自動交換式硬 X 線光電子分光装置の開発を行った。この硬 X 線光電子分光用の試料自動交換装置については本シンポジウムで報告する。

また、ビームライン基盤技術の整備として、薄膜回折計へ集光光学系を導入した。この集光光学系を応用した成果として、マイクロビームを用いた X 線回折法の研究成果についても報告する。

平成26年度の実験課題に関しては、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 30、NIMS 外部の課題数は共同研究を含め 25 であった。NIMS 課題の中では、GREEN 電池分野による利用が NIMS 課題の実施シフトの 29%を占めている。

ビームラインや装置の調整などを除いた平成 26 年度の実験課題の対象分野の分布(シフト数)を図に示す。昨年度と比べると、シフト数上位の分野の中では、誘電体物性(8%から 18%)と電気化学(6%から 15%)の増加が目立っている。実験手法としては硬 X 線光電子分光法が 55%、薄膜 X 線回折法が 32%で、残りの 13%が高分解能粉末 X 線回折法であった。X 線光電子分光法と X 線回折法の割合は、今年度は 55%及び 45%となり、前年度の 53%と 47%とほぼ同等の割合であった。

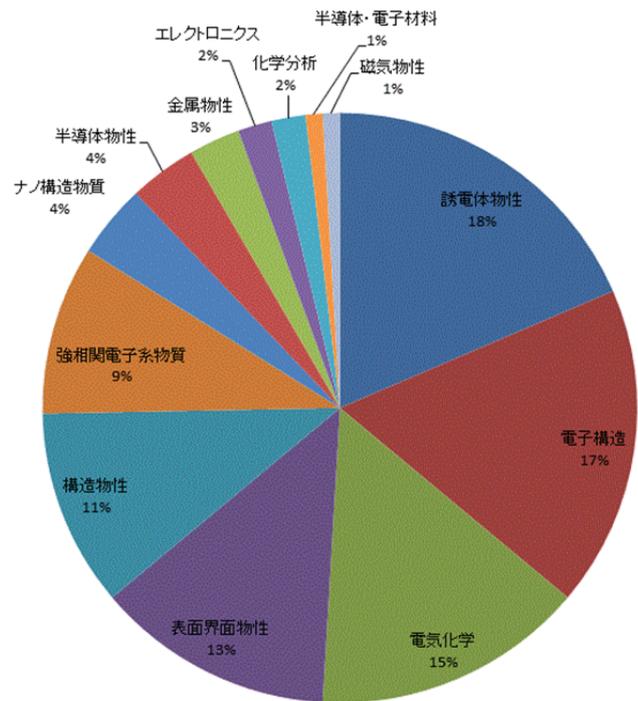


図 平成 26 年度の分野別の実験課題の内訳

P - 056

サンビーム BL16XU と BL16B2 の現状

サンビーム共同体 (株式会社日立製作所)

上田和浩

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)

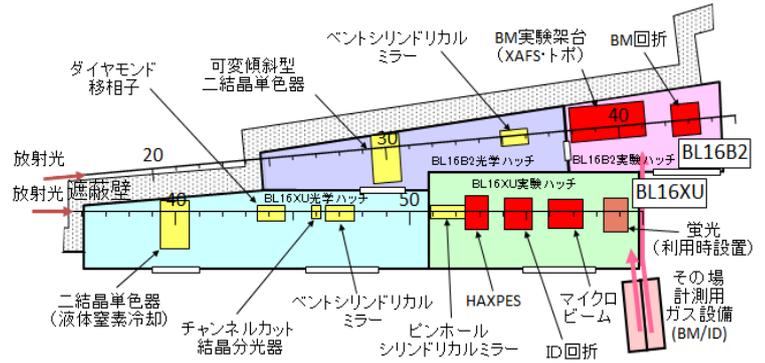


図 1. BL16XU および BL16B2 全体構成

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。

2014 年度の主な取り組み:

- 1) 硬 X 線光電子分光(HAXPES)装置の活用とマイクロ装置用ピエゾステージ(3軸)の導入
 - ・HAXPES 装置: 光電子分光アナライザは実績のある VG シエンタ社製 R-4000 をベースとし、電子銃/イオン銃併用の帯電中和システム、真空試料搬送ベッセルを立ち上げ、各社ニーズに対応できる装置として各社利用を開始した。
 - ・マイクロビーム形成装置の試料駆動系にピエゾ駆動の XYZ3軸ステージを追加した。これにより、0.5 μm ステップ測定でのステージ駆動時間が 400 msec から数 10 msec 程度に低減され、透過測定において 50 msec/点での測定が可能となり、約 10 倍の高速化が可能となった。

2) 利用状況

サンビームにおける 2014AB 期の各社の利用研究課題の適用分野別の比率を、2013AB 期と比較して図 2 に示す。BL16XU では、「触媒・燃料電池」分野の割合が減り、「電池」分野の割合が増加している。一方、BL16B2 では、逆に「電池」分野の割合が減り、「触媒・燃料電池」分野の割合が増加している。サンビーム全体としては、「半導体」分野では、新たな電子デバイス、素材への利用が増え、各分野で、環境・エネルギー関係の増加傾向が続いている。

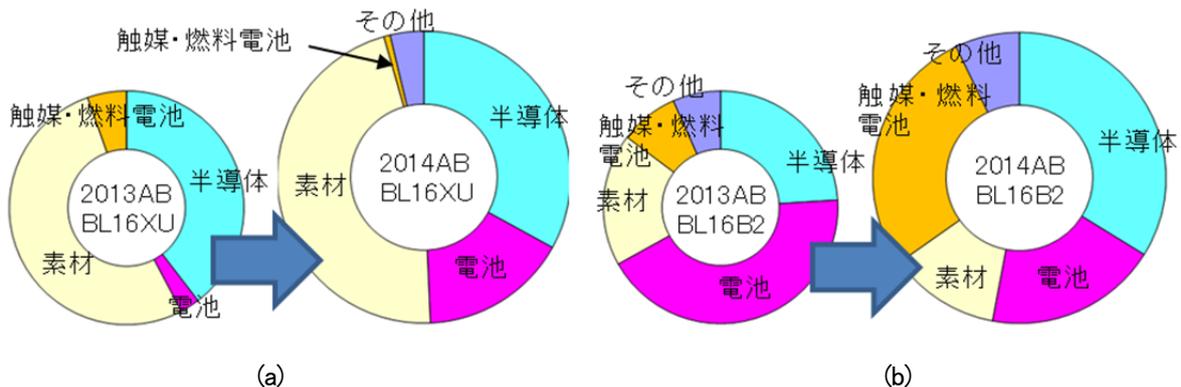


図 2. サンビーム利用実験課題の 2013AB 期と 2014AB 期の適用分野比率。(a)BL16XU、(b)BL16B2。

P - 057

RISING ビームライン BL28XU の蓄電池分析技術

京都大学産官学連携本部, 人間・環境学研究所, 工学研究科

河口智也, 福田勝利, 谷田肇, 中西康次, 荒井創, 松原英一郎, 内本喜晴, 小久見善八

持続的発展社会を実現するための電気自動車の大規模導入や再生可能電力の効率的利用のために、リチウムイオン電池を始めとする蓄電池の性能や安全性の飛躍的向上が求められている。今日、世界中で大規模な研究開発が進められている現状を鑑みると、これまで世界の蓄電池産業をリードしてきた我が国が引き続き本分野を牽引するためには、さらなる研究の加速が必要である。これまで、動作中の蓄電池はいわばブラックボックスの状態であり、試行錯誤による長期間の研究が必要であった。しかし、電池内部で進行する電気化学反応が理解できれば、得られた基礎的な知見に基づく効率的な研究開発が行えると期待される。そこで、革新型蓄電池先端科学基礎研究(RISING)事業では”Begin with the Basics”の理念の基、放射光分析技術による蓄電池反応の理解のために、2011年より BL28XU を建設・運用し、回折・分光手法による蓄電池の内部での反応を観察する種々の手法を開発して蓄電池の解析を行ってきた(図1)。

BL28XU では狭いギャップのチャンネルカット結晶を用いているため、X線エネルギー変更に伴うビーム出射位置変化がほとんど無い。このような特徴を活かして、例えばこれまでにXRD・XAFS 同視野・同時測定やX線回折分光(DAFS: diffraction anomalous fine structure)測定、エネルギー走査型共焦点位置分解 XRD 測定など、世界に先駆け様々な手法を RISING プロジェクトに参画する企業群に提供してきた。XRD・XAFS 同視野・同時その場測定では、蓄電池反応の理解に重要な Li 挿入・脱離に伴う遷移金属の価数変化と、電極材料の構造変化の関係を直接比較することにより、相変態に伴う格子歪の電池ダイナミクスへの影響に対して重要な示唆を与えた。また、X線粉末回折を基にしたX線回折分光法の開発により、蓄電池正極材料中で度々問題となるカチオンミキシングした同種元素のサイト分別化学状態分析が可能となり、現在では電極材料設計のための重要な分析手法となっている。さらに、共焦点法による高エネルギーX線を用いた位置分解回折測定では、実際に車載用蓄電池として利用されている電池内部における反応分布の分析が行え、蓄電池の安全性向上のための技術に有益なフィードバックを行っている。これら以外にも当ビームラインでは、すれすれ入射を用いた表面敏感 XAS 法による動作下の電極/電解液界面における化学状態分析や、二次元イメージング XAS 法、高速時分割 PDF 測定、HAXPES 測定などの特徴的な分析手法だけでなく、従来型の透過 XAS やキャピラリーXRD 測定が簡便に行える測定システムを提供している。これらの分析技術により、モデル電池のみならず、実際に電気自動車内で利用されているような大型蓄電池の分析が、様々な時間・空間スケールで行えるようになり、ブラックボックスと言われてきた蓄電池の中での反応を可視化できるようになりつつある。また、本事業ではビームラインで開発した最新の分析手法と企業で開発中の最新の電極材料や蓄電池と組み合わせ、得られた結果を開発にフィードバックできるという強みを活かして、現状の蓄電池の性能向上と革新型蓄電池開発のさらなる加速を目指している。

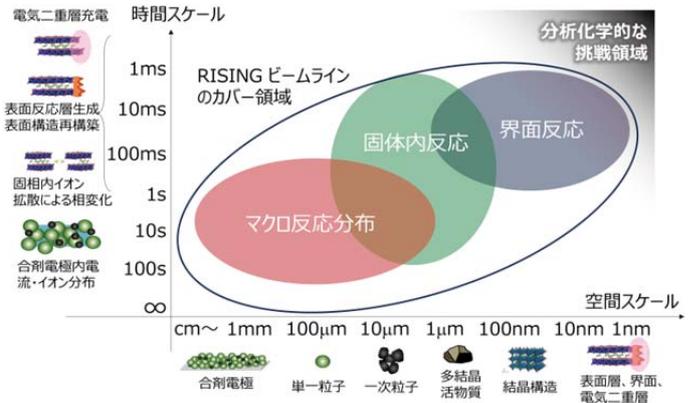


図1 蓄電池の分析に要求される時間・空間スケール

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 柳 善永、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)

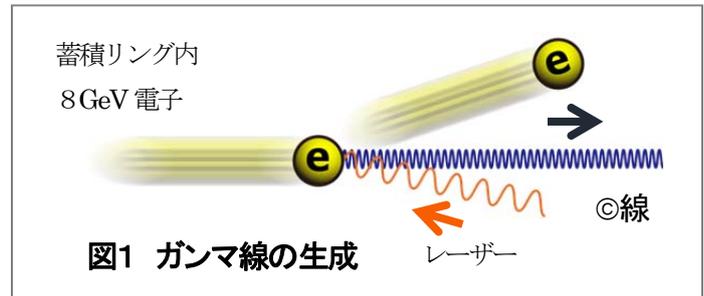


図1 ガンマ線の生成

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 という中間子の生成断面積のエネルギー依存性や ϕ 中間子と $\Lambda(1520)$ 間の干渉効果、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カロリメータ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)は高速X線吸収微細構造(XAFS)測定と3次元X線回折(3DXRD)顕微鏡の実現を主目的として建設され、2009年の稼動から約6年が経過している。上記の2つの手法は光学系に求められる特性が大きく異なるため、それぞれに異なる分光結晶を配置した2つの光学系を有することが特徴である(図1)。第1の光学系は高速なエネルギー掃引を可能とするため、Siのチャネルカット結晶を用いた液体窒素冷却コンパクト分光器を開発し、第1ミラー(M1)から第4ミラー(M4)までの4枚の全反射ミラーを配置することで、縦・横両方向の可変ビームサイズでの高速XAFS測定を可能としている¹⁾。最速でのXAFS測定は10 msec毎で、ビームサイズは縦方向0.1~数mm、横方向0.1~18 mmを実現している。また、XAFS測定に必要なエネルギーバンド幅を確保するために、SPring-8では初となるテーパ付アンジュレーターを導入した。第2の光学系はSPring-8で標準的な液体窒素冷却2結晶分光器のみの構成で、高次光除去が必要な場合はM4, 5を挿入する。第3実験ハッチには平均入射角1.3 mrad(垂直方向)/1.2 mrad(水平方向)、長さ400mmのKBミラーを設置し、50keVのX線で約1 μ mのマイクロビームを実現している。現在は、上記の測定手法に加えて、小角X線散乱(SAXS)、ゴニオメーターと独自に開発した回転スパイラルスリットを用いた微小部応力解析、マイクロビームを用いたXAFS、回折測定およびX線CTやラミノグラフィ等の多彩な測定手法が可能となっている。

ポスターでは2014年度の主な成果として、Li二次電池のXAFS・XRD測定による正極と負極の同時解析²⁾、および、マイクロビームを用いた走査型3DXRD顕微鏡による鉄の結晶構造の3次元再構成³⁾の結果を報告する。

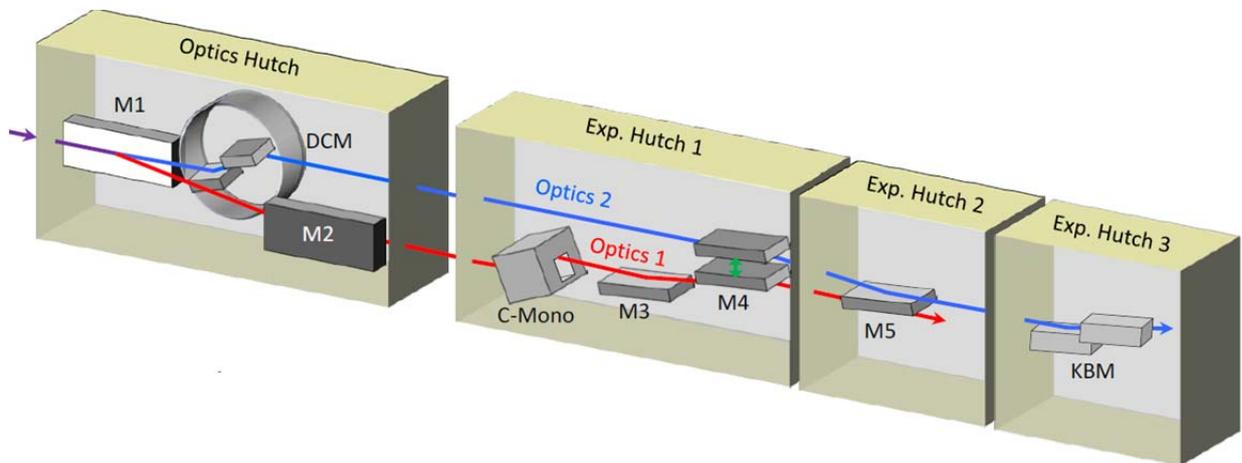


図1. 豊田ビームラインの光学系構成

参考文献

- 1) T. Nonaka et al, Rev. Sci. Instrum. **83** (2012) 083112.
- 2) Y. Nishimura et al, SPring-8 利用課題実験報告書 2014A7008.
- 3) Y. Hayashi, SPring-8 利用課題実験報告書 2014B7002.

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

電通大燃料電池セ^A, JASRI^B, 分子研^C, 名大物質国際セ^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、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、燃料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および空間イメージングによりその場観察し、それらのメカニズムを解明することにより、次世代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⁾。本研究は、NEDO プログラム「固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術開発/PEFC 解析技術開発」に支援されている。

BL36XU では、これまでは 100 ms 時間分解クイック XAFS 計測を主体に、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。昨年度は、斜入射配置燃料電池セルの開発により、60 ms 時間分解クイック XAFS/XRD 同時計測および、現在の実用系(0.5 mg/cm²程度)よりも低 Pt 担持カソード触媒(0.1 mg/cm²以下)に対する 20 ms 時間分解クイック XAFS 計測を実現した。2 次元顕微 XAFS 計測法については、飽和水蒸気を含む大気圧 N₂ 下で TEM/STEM-EDS 測定が可能なセルを開発し、電極触媒膜に対する 2 次元走査型ナノ XAFS と STEM/EDS の同視野イメージング計測(図 1)に成功した⁴⁾。3 次元イメージング XAFS 計測については、in-situ ラミノグラフィ XAFS 計測法、in-situ 投影型 CT-XAFS 計測法に加え、フレネルゾーンプレートを用いた結像型 CT-XAFS 計測システムを開発し、燃料電池作動条件下で空間分解能 100 nm 以下を目指した 3 次元イメージング XAFS 計測を進めている。また、X 線発光分光計測システムのプロトタイプを整備を行い、燃料電池発電下で高分解能 XANES 計測および、共鳴非弾性 X 線散乱計測を開始した。雰囲気制御型 HAXPES 測定については、現状 4,000 Pa の水蒸気圧下での HAXPES 測定が可能であり、燃料電池の in-situ XPS 測定による電位依存 Pt 化学状態の解析に成功した⁵⁾。

本発表では、BL36XU でこの 1 年に新たに開発・整備した計測システムおよび、主要研究成果⁴⁻¹⁰⁾について報告する。

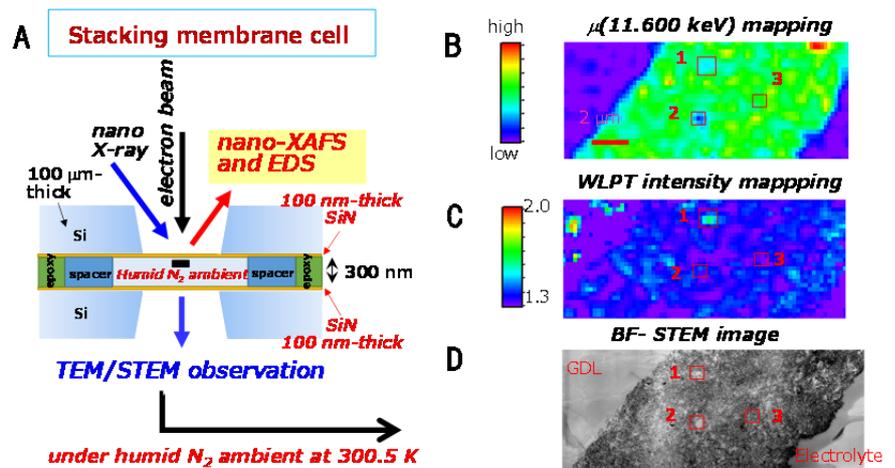


図 1 劣化した燃料電池 Pt/C カソード触媒層のナノ XAFS-STEM/EDS 同視野像⁴⁾

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**, 14 (2013).
- 3) O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, T. Yokoyama, Y. Iwasawa, *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, **430**, 012019 (2013).
- 4) S. Takao, O. Sekizawa, G. Samjeské, S. Nagamatsu, Y. Iwasawa *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2121 (2015).
- 5) Y. Takagi, H. Wang, Y. Uemura, M. Tada, Y. Iwasawa T. Yokoyama, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 131602 (2014).
- 6) S. Kityakam, T. Saida, A. Sode, N. Ishiguro, O. Sekizawa, T. Uruga, M. Tada, *et al.*, *Top. Catal.*, **57**, 595 (2014).
- 7) N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, M. Tada, *et al.*, *ChemPhysChem*, **15**, 1563 (2014).
- 8) N. Ishiguro, S. Kityakam, O. Sekizawa, T. Uruga, T. Sasabe, M. Tada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15874 (2014).
- 9) G. Samjeské, K. Higashi, S. Takao, S. Nagamatsu, K. Nagasawa, Y. Iwasawa, *et al.*, *ECS Trans.*, **64**, 113 (2014).
- 10) S. Takao, O. Sekizawa, S. Nagamatsu, T. Kaneko, Y. Iwasawa, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 14110 (2014).

P - 061

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

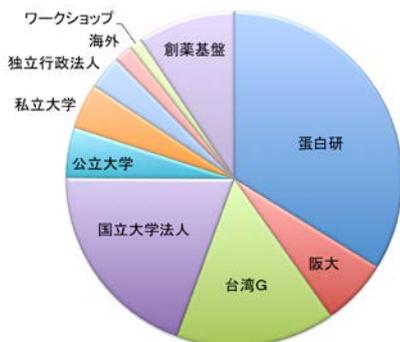
生体内の高度に制御された反応には複数の蛋白質や核酸からなる超分子複合体が多様な機構で関与している。生体超分子複合体構造解析ビームライン (BL44XU) は、生体超分子複合体の立体構造をX線結晶構造解析法で決定し、生体内の組織化された機能を解明することを目的として、大阪大学蛋白質研究所が中心となって設置・運営している。本ビームラインは、学術振興会未来開拓事業、科学技術振興事業団 (現 科学技術振興機構) および文部省 (現 文部科学省) 補正予算より援助を受けて、平成 1996 年度より建設を始め、1999 年秋から正式に利用を開始した。その後も、研究所予算、大阪大学総長裁量経費の他、補正予算、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、垂直方向それぞれの集光型 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、垂直方向のビームサイズをそれぞれ 0.05mm まで集光できる。この時、0.05mm(W) × 0.27mm(H) のスリット後の Photon Flux は 4.3×10^{12} photons/sec であり、H27 年度に新たに導入した垂直方向ミラーの集光により約 10 倍の強度増となった。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 50 件以上の課題が有効となっている。また、台湾国立放射光科学研究センターとの研究協定に基づいたビームタイムの相互利用を進めている。

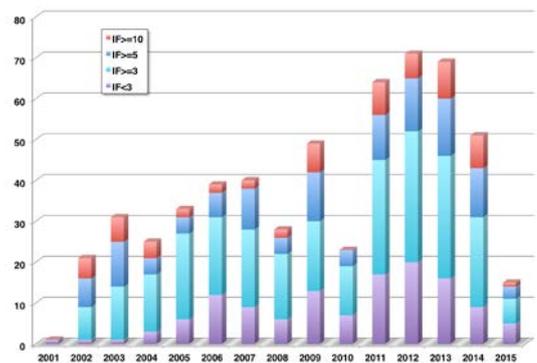
また、「創薬等支援技術基盤プラットフォーム」の解析領域分担として参画し、同プロジェクトに貢献している



生体超分子複合体構造解析ビームライン (BL44XU)



2014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

(公大)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
桑本滋生、李雷、漆原良昌、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、兵庫県が放射光の産業利用支援を目的として建設した 2 本目のビームラインである。2005 年 10 月の供用開始以来、X線吸収微細構造(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)を測定手法の基本として利用提供し、さまざまな産業分野に活用されてきた。測定システムの高度化整備は絶えず取り組んでおり、ユーザーからの要望の多い測定機能や実験環境に対して開発・整備を行い、その性能検証を経て共用化を進めている。建設初期に、反応性ガス供給・排気装置を整備し、電池・触媒材料分野で必要となる気相・固相反応下での構造評価をいち早く可能とした。その後も高温加熱炉や、せん断流場下での測定を可能とするレオメータセル等のビームラインユーティリティーを充実させ、ユーザーニーズの高いその場観察測定を行える環境を整えた。また、最近では特殊条件下での測定だけでなく、多数の試料を連続的にルーチン測定する利用も増加している。これに対しては、サンプルチェンジャーを導入し試料交換を自動化することで測定の効率化を図っている。

さらに現在は、BL08B2 の XAFS 光学系・測定系を活かした複合分析システムとして、XAFS と他の測定手法との同時測定システムの整備・利用を進めている。具体的には、①XAFS 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 測定、②二次元半導体検出器を利用した高速粉末X線回折測定と XAFS との同時測定(XAFS/2D-XRD)、③極小角域におよぶ幅広いカメラ長を利用可能な SAXS 測定と XAFS との同時測定(XAFS/SAXS/WAXS)である。いずれの測定も Quick-XAFS との組み合わせによる動的観察が可能であり、既にユーザー利用を開始している。また、複数の手法を同時適用して得られるデータから材料構造を評価するための解析方法に関する検討にも取り組んでいる。このように産業界に新たな分析ツールを提供することで、兵庫県ビームラインの利用を促進すると共に、産業界のニーズから新たな複合的分析機能の開発にも取り組んでいる。

本シンポジウムでは、上記の XAFS 複合分析システムの他に、それぞれの測定手法の特徴・性能・高度化状況について現状報告する予定である。

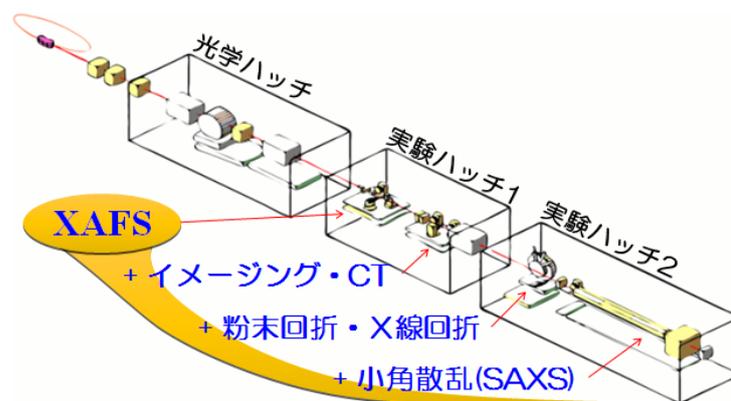


図 BL08B2ビームラインレイアウト

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 放射光ナノテクセンター

竹田晋吾、横山和司、漆原良昌、桑本滋生、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 7 m 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りまた、試料の経時変化を追うこともできる。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 線回折機能も搭載している。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の利用を展開している。マイクロビーム利用では、広角回折、蛍光 X 線分析、小角散乱測定が可能となっている。また、トモグラフィにおいては、通常の投影 CT、ラミノグラフィ、大視野高空間分解結像 CT の利用が可能となっている。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。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 $\theta-2\theta$ 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。また、CMOS カメラを用いた高分解能 X 線トポグラフィも可能である。

理研・物理科学ビームラインⅢ BL17SU の現状と将来計画

理研・ビームライン基盤研究部¹、理研・量子状態可視化研究チーム²徳島 高¹、田中良和¹、木須孝幸²、大浦正樹¹

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、分光型光電子顕微鏡と高効率軟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実験のための予備測定、光電子顕微鏡を用いた局所 XAS や局所 XPS による物質科学の研究、各種液体試料の電子状態を観察するための発光分光実験等が行われている。一方、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等が行われている。また、新たなエンドステーションとして、多元的な電子構造可視化を目指す、高立体角・高エネルギー分解能光電子分光ステーションの建設が今年度より進められている。

【軟X線発光分光】近年の実験技術の進歩によって、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、等々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。これら液体に関する研究を継続的に進めている他、昨年度より、固液界面でおきる不均一な現象を観察するための軟X線顕微鏡の開発が進められている。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。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となっている。

【軟X線回折】近年、軟X線放射光を使った共鳴軟X線回折実験が最近盛んに行われるようになってきた。軟X線回折では、物性を左右する重要な役割を果たす 3d、4f 電子などの外殻電子の秩序(←硬X線共鳴回折では見ることが出来ない)を直接観測することができるのが大きな特徴である。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ている⁴。また、円偏光軟X線の集光ビームを利用して $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ の四極子カイラルドメインイメージの観測を約 20 μm の空間分解能で行うことに世界で初めて成功している⁵。

【将来計画】軟X線、硬X線を用いた光電子分光により角度分解、深さ分解、実空間分解による電子構造情報を時間分解も含めて一つのシステムで可能とし、機能性材料の電子構造を統合的に可視化することを目的として新たな高立体角・高エネルギー分解能光電子分光ステーションの開発・建設を行っている。本システムは、電子エネルギー分析器として VG SCIENTA 社の EW4000 を用い、軟X線領域から硬X線領域までの広いエネルギー範囲をカバーしつつ、60 度 に及ぶ取込角と十分に調整された電源とレンズパラメーターにより非常に高い測定効率を持つ。その高効率性は 25 meV のエネルギー分解能での動作を可能にするのみならず、多元的な電子構造可視化を限られたマシンタイムの中で可能とする。本システムは、SPring-8/SACLA を最大活用するための versatile 光電子分光ステーションとして、今年度後半から BL17SU や BL19LXU にて試運転が開始される予定である。

発表では、ビームラインの特徴、上記の2例を含めた利用実験の現状と将来計画について紹介する。

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).

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ため、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BL19LXUでの実験を非効率なものにしている。

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、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、昨年度より2年計画でBL19LXUの整備を進めている。昨年度の整備により既に、

- ・実験ハッチ3にKBミラーシステムの設置。
- ・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の設置。

を終了した。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った。このKBミラーシステムはX線自由電子レーザーSACLAのものとコンパチブルであり、既にSACLAでの利用実験のR&Dあるいは補助データの取得が行われている。

さらに今年度は、

- ・実験ハッチ2に偏光制御装置の設置。

を計画している。これにより左右円偏光や任意の方向を向いた直線偏光を簡便に利用できるようになることを期待している。

発表では、ビームラインの現状および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 (BL26B1 & BL26B2)

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、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

SPring-8 構造生物学ビームラインは、主に理研構造ゲノムビームライン I & II (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¹⁾。大量の結晶試料に対し、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の利用が可能で、自動サンプルチェンジャーSPACE を開発し利用している。また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により、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。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⁾。

さらに遠隔地からの実験については、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、リモートアクセス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において運用を開始した。従来メールイン・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的に、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。

遠隔実験において必須となるサンプルチェンジャーSPACEについては、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⁾。従来よりBL26B1において試験運用を進めてきたSPACEストレージの大容量化の改造は、昨年度BL26B2、BL32XU、およびBL41XU(共用)にも実施し、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に貢献している。また2012年度から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や試料調温調湿装置の整備等、ビームライン実験装置や制御ソフトウェアの開発および高度化を推進している。

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.

P - 067

理研物理科学ビームライン BL29XUL の現状

理研・ビームライン基盤研究部・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、BL29XUL では、最先端コヒーレント X 線イメージング実験の分野で多くの成果が出ています。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[1]。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使い、結像系のレンズにあたる物を実現しました[2]。本年度は、このレンズによって二次元縮小像生成し、40nm 程度の解像度でテストチャートの観察に成功しました。全反射鏡を使った今回のレンズは、フレネルゾーンプレートや、X 線屈折レンズと異なり、色収差がないという優れた特徴を持ちます。本年度は、試料の結像条件を保ちながら、X 線エネルギーを変えて EXAFS 実験を行い、タングステン等が含まれた試料から EXAFS 信号を高い解像度で得る事が出来ました。実験試料に含まれる元素は、周りの環境で、様々な価数で存在しており、価数分布が、機能性材料、生体高分子の機能において、本質的な役割を果たす例が数多く報告されています。色収差のない X 線結像顕微鏡は、これらの研究を大きく前進させる画期的な道具となると期待されます。

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高調波除去ミラーの大幅な刷新を行いました。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ckルが見られましたが、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ロジウムコートし、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 1)。本年度は、原子レベルで平滑なミラー反射の下流で、BL29XUL の実験ステーションで利用可能なビームの可干渉性の低下が見られるかどうかを調べました。実験では、Young のダブルスリットを用い、垂直方向に並んだダブルスリットの間隔を様々な変化させながら、干渉縞の鮮明度を計測しました。この結果、ミラーが無い場合のダイレクトビームでも、ミラー反射下流のビームでも、可干渉性はほとんど変化していない事が分かりました。シンポジウムでは、BL29XUL の現状についてご報告します。

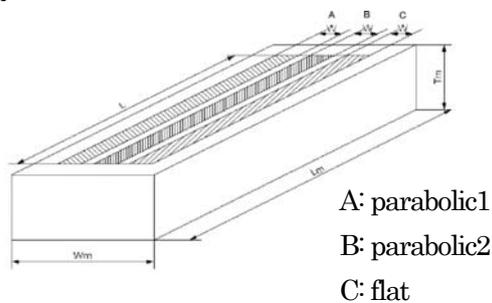


図 1. 下流ミラーの構成

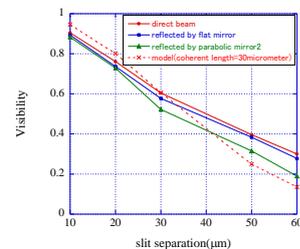


図 2. Young のダブルスリット実験で観察された干渉縞の鮮明度とスリット間隔の関係を示す実験結果。モデル計算(点線)は、空間コヒーレント長が 30 ミクロン、光源サイズが 90 ミクロンの場合。

参考文献

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

P - 068

理研ターゲットタンパクビームライン BL32XU の現状

理化学研究所 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 生命系放射光システム開発ユニット

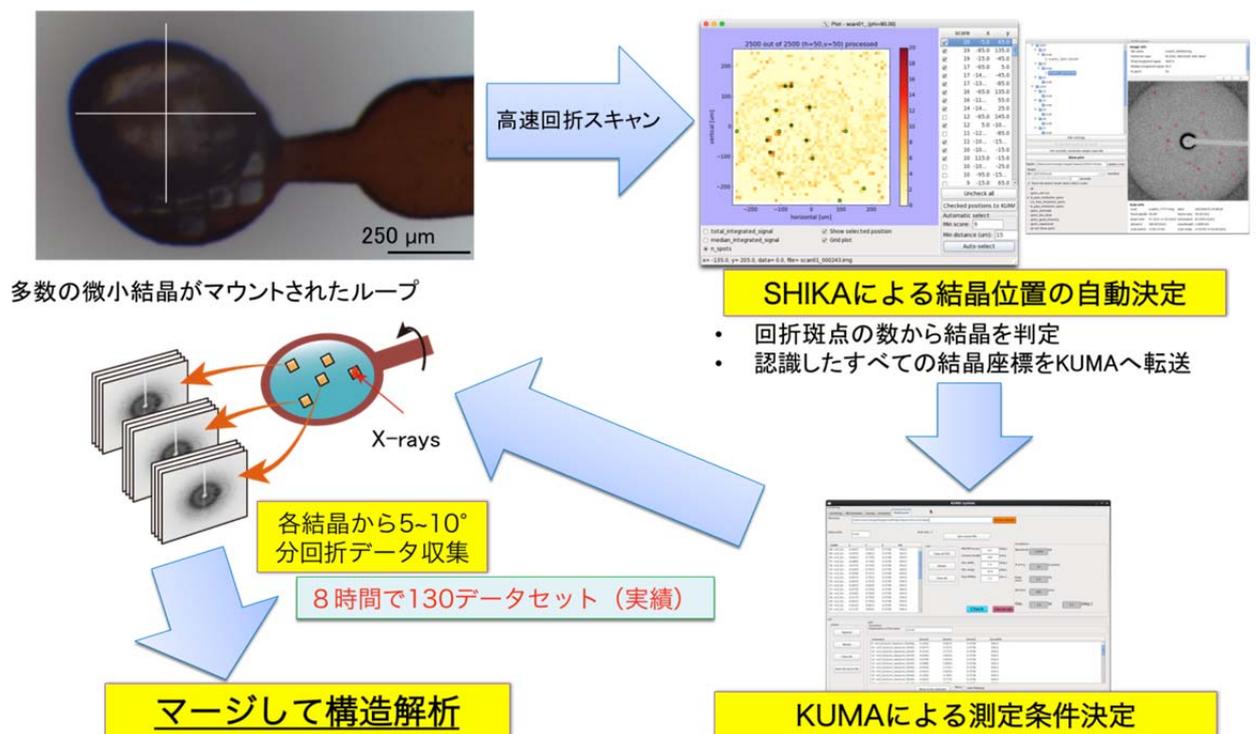
平田邦生、河野能顕、山下恵太郎、上野剛、引間孝明、吾郷日出夫、長谷川和也、熊坂崇、山本雅貴

理研ターゲットタンパクビームライン BL32XU はSPRING-8 ハイブリッドアンジュレータ光源、大阪大学で開発された EEM (Elastic Emission Machining) ミラーを用いて 1 μm から 10 μm 角の高フラックス微小ビームが利用できるタンパク質結晶構造解析専用ビームラインです。

このビームラインは 10 μm 以下のタンパク質結晶からでも高精度回折データを収集できることを設計コンセプトとしており、現在も開発・高度化を継続しています。例えば、開発当初 (2009 年) 1 μm 角 6×10^{10} 光子/秒であったフラックスは現在 1 μm 角で 2×10^{12} 光子/秒で利用できる X 線の性能は世界トップクラスです。

しかし一方で、その性能を最大限に活用するためにはタンパク質試料結晶の放射線損傷を低減すること、視認困難な微小結晶をいかにして X 線に対してアラインメントするか、など種々の問題を解決しなければいけません。我々はこれら種々の課題を解決するための手法、とりわけ、ビームラインユーザが簡単に利用できるプログラム群の開発を行いました。まず、下図に示したように視認困難な微小結晶でもいわゆるラスタースキャン (X 線をプローブとした結晶の走査) を行ったイメージ上に回折ピークがあるか否かを判定し、結晶の位置を視覚化するソフトウェア SHIKA。さらに結晶の放射線損傷を実験事前に予測し、重篤な放射線損傷の無い高精度データ収集を実現するための実験条件提案を行うソフトウェア KUMA が主な二つです。

現在はこれらのソフトウェアの連携をさらに高度化し、「複数の結晶がグライドループにのっている場合」にデータ収集を簡便化するパイプラインの開発を行っています。これらの開発と共に応用事例について発表します。



P - 069

BL43LXU: Next Generation Beamline for Inelastic X-Ray Scattering

RIKEN SPring-8 Center

Beamline 43LXU takes advantage of SPring-8's strengths (8 GeV energy, flexible electron lattice, long straight sections, small-gap in-vacuum insertion devices, long experience with high-heat-load and high-performance beamline components and sophisticated optics) **to create a uniquely powerful instrument for non-resonant inelastic x-ray scattering**. The goal of this beamline is meV-resolution access to both electronic and atomic dynamics (the complete electronic $S(\mathbf{Q},\omega)$ and correlations thereof on over atomic length scales. It 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][2].

Notable points of recent progress include, full power running with all 3 IDs as of April 2015, installation of a micro-focus setup (beam size of $\sim 10 \times 15 \text{ }\mu\text{m}^2$) [3], the starting of fabrication of useful medium resolution analyzers [4], and the successful installation of gradient control to achieve a record 1.25 meV (at the Si (11 11 11 at 2.1747) and 0.75 meV (Si (13 13 13) at 25.7 keV) resolution with spherical analyzers [5], successful operation of the medium resolution monochromator under full power (beam of $>1 \text{ THz}$ in a 21 meV bandwidth). Given these improvements, of which, by far, the most important is stable, consistent, running at full power, the beamline is beginning to do more experiments.

[1] "Status of the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline (BL43LXU)" A.Q.R. Baron, SPring-8 Information Newsletter, 15 (2010) 14. <http://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=3138>. [2] "Introduction to High-Resolution Inelastic X-ray Scattering", A.Q.R. Baron, arXiv 1504.01098. [3] Fukui, Nakajima, Ishikawa, Baron et al., work in progress, [4] Ishikawa, Baron, et al, work in progress, [5] "Inelastic X-ray scattering with 0.75 meV resolution at 25.7 keV using a temperature-gradient analyzer", D. Ishikawa, *et al*, J. Synch. Rad. 22 (2015).

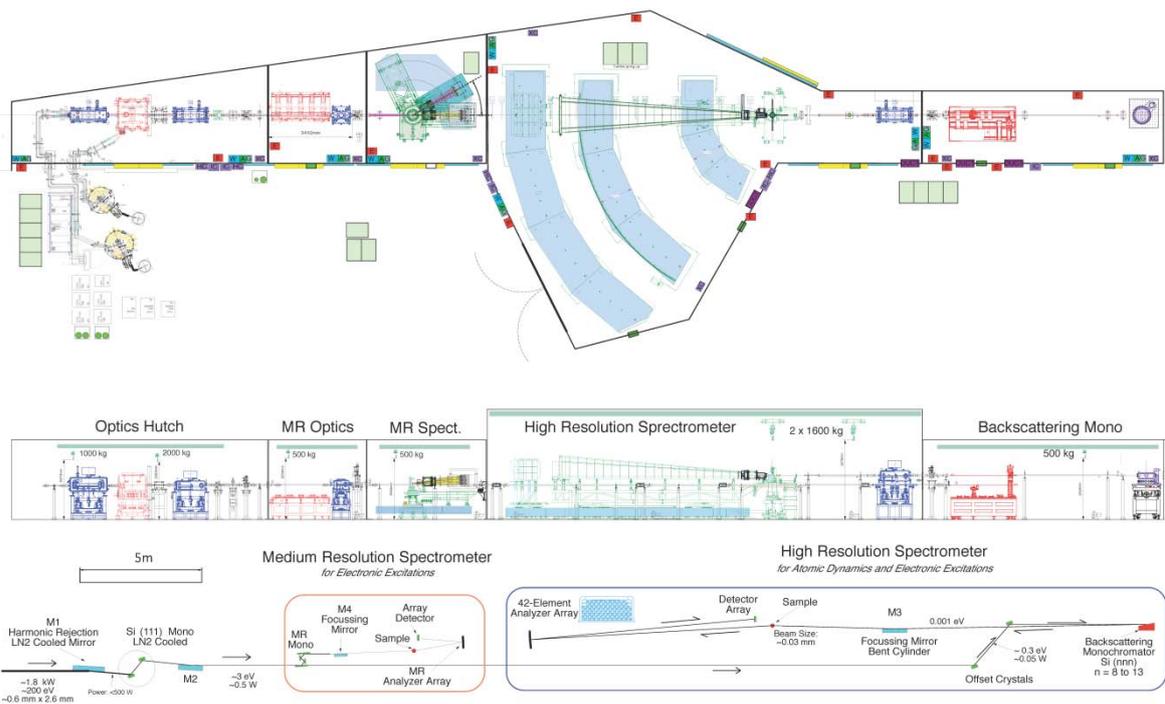


Figure: Layout of the RIKEN Quantum NanoDynamics Beamline, BL43LXU

理研・物質科学ビームライン BL44B2 の現状と今後

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

加藤 健一

海外放射光施設の主立った粉末回折関連 BL では、高エネルギー X 線 (~100 keV) と大面積 2D 積分型検出器を組み合わせた全散乱 (Bragg 回折+散漫散乱) PDF (Atomic Pair Distribution Function) 解析をターゲットとする BL と、1D 光子計数型検出器アレイを使った Bragg 回折構造解析をターゲットとする BL との二極化が進んでいる。

理研物質科学ビームライン BL44B2 では、全散乱 PDF 解析から得られる短距離・中距離秩序構造と、Bragg 回折構造解析から得られる長距離秩序構造をシームレスにつなぐことで、物質・材料に内在する構造不均一性や階層性を原子レベルで明らかにすることを目指している。全散乱 PDF 解析で高エネルギーを組み合わせる最大の理由は、結晶性物質で十分な実空間分解能をもつ PDF を得るには高い Q ($4\pi \sin \theta / \lambda > 20 \text{ \AA}^{-1}$) のデータが必要とされるためである。しかし、このような条件で測定されたデータでは、Bragg 反射の低 Q 側への圧縮により Bragg 回折構造解析の精度は著しく減少する。そこで、BL44B2 では、20~30 keV 程度の X 線を使った全散乱 PDF 解析の可能性を検討してきた。その結果、既存のイメージングプレート、CCD やフラットパネルセンサーといった積分型検出器ではダイナミックレンジやノイズ、また一度にカバーできる Q 領域の点で難しいことがわかった。そのため、1D 光子計数型の DECTRIS 製 MYTHEN モジュールの拡張性に着目し、SPring-8 でのシングルモジュール実験、Australian Synchrotron でのマルチモジュール実験を経て、その導入を決定した。光子計数型検出器は、ダイナミックレンジやノイズ、時間分解能の観点からは *In Situ* 全散乱実験にとって有望であるものの、現状の検出器技術では、入射波長と最大散乱角とで決まる Q においてアレイ化が必須である。MYTHEN の開発拠点となった Swiss Light Source の Materials Science BL を始めとする海外のほとんどの粉末回折 BL では、複数のモジュールを子午線方向に最短間隔で配置する直列配置が一般的である。だが、それにより発生する数 mm のモジュール間ギャップを埋めるために最低 2 回の測定が必要であり、データマージにより解析精度が悪化するだけでなく、基本的に不可逆な反応を対象とする *In Situ* や *Operando* 実験は不可能である。

BL44B2 では、8 個のモジュールを子午線を中心にジグザグ配置することで、PDF 解析に必要な Q を一度に測定することを可能にした。このような配置では、少なからずシャープな Bragg 反射プロファイルへ悪影響を及ぼすものの、プロファイルパラメーターに依存しない PDF 解析ではその影響を無視して良いことを確認している。むしろ、PDF 解析で律速となっていたのは、モジュールの環境に依存したエネルギー閾値の系統的なばらつきと、実験条件に合わせて行うべき Flat Field 補正の難しさである。2014 年度は、上記のデータ補正に関わる問題を、適切な温度管理と独自の Flat Field 補正法により解決法を見だし、PDF 解析に必要な Q を有する高品質な全散乱データが数秒で得られるようになった。2015 年度は、この検出器システムを生かしたまま、2 倍近くの実空間分解能が得られる検出器システムへと発展させる予定である。

今後の放射光源のさらなる高輝度化を見据えると、ナノビームを使った *In Situ/Operando* 全散乱 PDF 解析が現実的になると見込んでいる。もしそうなれば、CT などと組み合わせることにより原子スケールの不均一性を広い視野で 3D マッピングできるのではないかと考えている。

理研構造生物学ビームライン I (BL45XU) の現状

理化学研究所 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 生命系放射光システム開発ユニット
引間孝明、河野能顕、上野剛、平田邦生、山下恵太郎、吾郷日出夫、山本雅貴

理研構造生物学ビームライン I (BL45XU) は垂直アンジュレータ2基を光源として、ダイヤモンド結晶にて分岐・分光された X 線を2つの実験ステーションで同時に利用できるブランチビームラインです。1997 年よりユーザー運転を行っており、現在は2つの実験ステーションを X 線小角散乱(SAXS)と X 線中広角散乱(SWAXS)用として運用しています。

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、試料位置で 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¹⁾、X 線小角・広角同時測定や GI-SAXS による表面構造解析や、FZP を用いたマイクロビーム測定による局所構造解析、サンプルチェンジャーを用いたハイスループット測定といった材料科学研究分野など²⁾、構造と機能・物性などナノスケール研究を行っています。昨年末には検出器を PILATUS3X 2M へ更新し、最大 250Hz で広い角度範囲での高精度な散乱・回折測定が可能となりました。図1は異なるカメラ距離で測定したタンパク質溶液の散乱曲線です。カメラ距離を変更することによって、タンパク質溶液散乱測定では 0.004 \AA^{-1} から 1.5 \AA^{-1} の広い q レンジのデータを数秒の露光時間で得ることができます。新検出器の導入にあわせて、散乱イメージの測定から円環平均による一次元化、ギニエ解析までを行なうシステムを開発して測定からデータ評価までの自動化を実現しました。また、真空キャピラリーフローセルとオンラインゲルろ過システムを開発し、低濃度試料や精製困難なタンパク質の溶液散乱測定を進められる環境を整備しています。さらに、溶液サンプルチェンジャーを導入することによって、タンパク質溶液散乱測定における高精度ハイスループット測定の環境整備を進めています。

SAXS 実験ステーションのビームタイムは、SPring-8 の共同利用と、創薬等支援技術基盤プラットフォームでの利用支援に供出しています。創薬等支援技術基盤プラットフォームでのビームライン利用については、プラットフォームのホームページ(<http://pford.jp/>)の解析拠点のページからご確認ください。

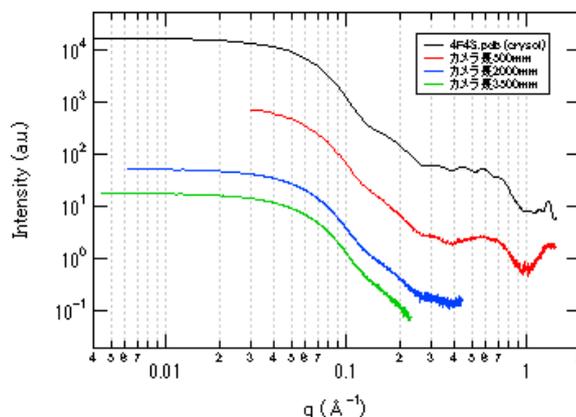


図1. PILATUS3X 2M で測定した BSA の散乱曲線
(黒線は分子モデルから計算される理論散乱曲線)

参考文献

- 1) K. Okajima *et al*, *J. Biol. Chem.*, **289**(1), 413–22, 2014.
- 2) N. Seiki *et al*, *Science*, **348**(6239), 1122–1126, 2015.

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18年目を迎え、SACLAは供用開始から4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概念設計レポートが取りまとめられた。現在、詳細エンジニアリングに進みつつある。



キャンパス全景 (SPring-8/SACLA)

SPring-8 と SACLA

SACLAの完成から5年が経過したが、まだ世界に第三のX線自由電子レーザー施設は現れていない。少なくともあと一年程度、LCLSとの二人旅は続く。播磨に特徴的なことは、二つの相補性を持つ最先端光源を保有することで、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。放射光実験は、とも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ことが重要である。

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があり、今後ともSPRUCの活動を支援していきたい。

この30年間の放射光科学の変遷が先にニューヨークで開催されたSRI2015でも議論されたが、SPring-8は常に先進的な取り組みを行ってきた。世界もそれを認識しSPring-8の取り組みを超えるものを打ち出そうとしているとき、日本の放射光関連社会が逆向きに動くような傾向がある。そうならないよう、SPRUCと連携して前向きに進みたい。

世界情勢と播磨の今後

今世紀にはいってから進んだ第三世代放射光施設の小型化は、昨年から今年にかけてのNSLS-IIとTPSの完成により、小型施設であっても性能的に大型施設を凌駕することとなり、少なくともSPring-8が世界最高性能(世界最高エネルギーではあっても)とは言い切れなくなった。今後、世界はよりチャレンジングな回折限界光源開発に進んでいくが、SPring-8-IIはそのうちの一つである。日本の問題点は、その時点で通常の第三世代光源が無くなってしまふことであり、現状の多くのユーザーにはご迷惑をおかけすることになる。このため、中規模第三世代施設をSPring-8-IIに先駆けて整備することが望まれる。

遠い将来には、放射光施設はX線領域でのパルスレーザー(線形加速器ベース)とCWレーザー(線形加速器ベース/リング型加速器ベース)に進化していこう。播磨ではCWレーザーとして、リング加速器ベースのものを世界に先駆けて開発していきたい。

その場・オペランド計測による粉末構造解析システムの開発

高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

河口彰吾、杉本邦久、竹本道教

粉末回折ビームラインBL02B2は供用開始から15年を迎え、その間、非常に精度良く粉末回折データの強度を観測できるイメージングプレート(IP)を二次元検出器とした大型デバイシェラーカメラ [1]を用いて、無機・有機材料等の粉末試料から薄膜試料などの精密構造物性研究で多くの実績を挙げてきた。しかし、外場下での高速その場観察や使用動作下でのオペランド測定等の高い時間分解能を必要とする研究ニーズに対して、IP 検出器は電氣的にデータを読み出す検出器に比べて圧倒的に不利である。この状況を踏まえ、オンラインでの回折データが読み取り可能なデクトリス社製の一次元半導体検出器(MYTHEN 1k)を新たに6台導入した。1次元マイクロストリップ検出器MYTHENはオンラインでミリ秒オーダーのデータ読み取り、蛍光X線の抑制や、ストリップピッチ50 μm の優れた空間分解能でX線単一光子の計測が可能である。これにより、既存のIP 検出器と相互・相補的な時間・空間分解能の高い粉末回折データの測定が可能となり、外場・使用条件下での高速外場・オペランド構造計測システム、新規アプリケーションの構築、及びユーザーフレンドリー性の向上を高度化として進めている。本研究では、既存の大型デバイシェラーとIP 検出器の標準的なレイアウトを崩すことなく、MYTHEN 検出器を用いた高速その場・迅速オペランド構造計測システムの立ち上げを行い、高精度粉末回折データの測定手法の確立を目的とした。

その場・オペランド計測システムの開発では、MYTHEN 検出器と他の装置との干渉を防ぐ為、ゴニオメータを1m 下流側へ移動させ、新たに導入したMYTHEN 検出器を図1のように設置した。MYTHEN 検出器のカメラ長は477.46mmとし、1つのモジュールの取り付けピッチを12.5° 間隔で6台設置した。これによりMYTHEN 検出器1台あたり約7.7°の2 θ 領域をカバーし、2 θ を0°と6.25° 移動させて2回露光を行うことで、IP 検出器と同等の2 θ 領域(2 θ = 75°)の粉末回折データを0.006° ステップの高い角度分解能で得ることが可能となった。NIST 標準試料 CeO₂, Si を用いて粉末回折データを測定したところ、低角側で半値幅 0.02°、高角側で 0.035° 程度の非常に角度分解能の優れた回折データを得ることが明らかになった。測定時間についても、IP 検出器と比較して1/2 ~ 1/6 程度の短い露光時間でIP 検出器と同等の回折強度が得られたことから、露光時間の短縮が期待され、これまで以上に迅速な粉末材料の構造評価が可能になると期待される。特に、MYTHEN 検出器とIP の切り替えでは、検出器の取り外しは必要なく、おおよそ5分から15分程度の時間で検出器の切替えが可能であり、利用者の多種多様な要望に応じることが可能である。また、温度可変実験では、高温・低温吹付け装置の吹付装置の手動による切り替えを電動化することにより、80K-1100 Kまでの幅広い温度領域での全自動測定が可能となった。今後は改良した試料自動交換・センタリング装置を搭載し、完全自動化測定システムの構築を計画している。ポスター発表では、その場・オペランド計測による粉末構造解析システムの開発について詳しく紹介する。

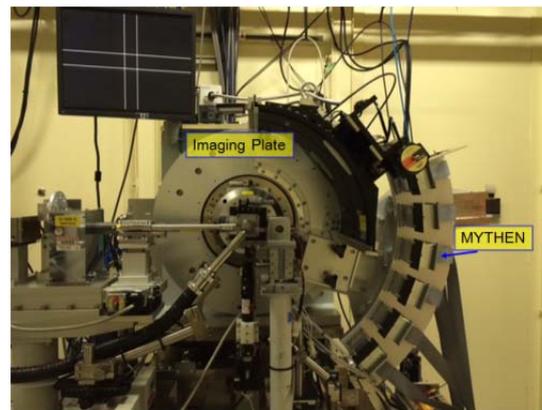


図1. MYTHEN 検出器を搭載した大型デバイシェラーカメラ

【参考文献】

- 1) E. Nishibori et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **467-468**, (2001) 1045.

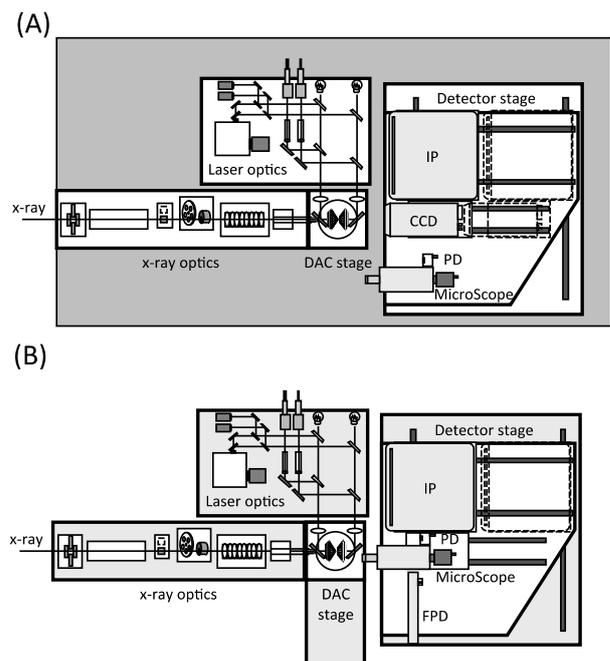
超高圧 X 線回折実験におけるナノ X 線ビーム利用に向けた 精密入射・回折計架台の高度化

(公財) 高輝度光科学研究センター

大石泰生、平尾直久、今田沙織

BL10XU 高圧構造物性ステーションでは、高圧構造物性科学や地球惑星深部物質科学分野を中心とした利用研究において、数 100GPa を超える超高圧 X 線回折実験が展開されつつある。高圧力発生には、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)装置が利用されているが、X線回折実験で測定される試料サイズは20ミクロン以下と極めて小さいため、ミクロンからナノメートルレベルに集光され、且つ大強度の高エネルギー X 線ビームの利用が不可欠となる。現在、継続的な X 線屈折レンズ集光光学系の技術開発[1]と、二結晶分光器の液体窒素冷却化への改造により、ミクロンレベルでの高エネルギー領域における大強度・高品質な X 線集光ビーム形成が可能となり、それを利用した X 線マイクロ回折測定が開始された。この屈折レンズを利用した X 線集光光学系は、14~60 keV に及ぶ広い高エネルギー X 線範囲での集光ビーム形成が可能であり、さらに複合型測定に必要なインライン光学系配置が可能という特徴を有するだけでなく、ナノレベルの X 線集光ビームの形成や走査型 X 線回折への応用などの技術的可能性を持つ。一方で、X 線集光サイズの微小化に伴い、各種光学系および回折計に対して、高精度な位置決めや位置再現性、所定位置での安定性、安定した走行性能が要求されるようになってきた。

1997 年の運用開始以来、BL10XU で長年使用されてきた自動駆動型鉄製光学定盤では、X 線照射位置および試料位置の位置再現性の低下や所定位置での不安定性などステージの強度不足に起因する問題が露呈してきていた。特に数 100 GPa を超える超高圧 X 線回折実験において、X 線ビームや実験装置の精度はサブミクロンサイズと同程度の信頼性が要求されるが、その要求精度を満たさなくなっていた。これは、X 線入射光学系および回折計、X 線検出器、加熱レーザー光学系全てが一つの光学定盤に配備されていたためであり(図 1A)、重量のある X 線検出器の移動による重心位置の変化および歪みが、各種光学系に悪影響を与えていることが判ってきた。そこで、これらの諸原因を排除し、今度のナノレベルの X 線集光ビームや走査型 X 線ビームを利用した精密な高圧実験を可能とするため、我々は 2014 年夏に、サブミクロンレベルでの動作精度と安定性を有する精密入射・回折架台を新たに設計開発し、導入した。各光学系搭載の架台を独立させることにより(図 1B)、重心バランス障害の原因であった X 線検出器ステージの移動による歪みと振動を回避可能な設計となっており、サブミクロンレベルでの位置再現性と動作安定性が確保されている。また X 線入射光学系および加熱レーザー光学系架台を自動駆動制御型にしたことで、X 線に対する光軸調整が容易に可能となった。DAC 用回折計は、高精度・高剛性・高耐荷重特性を有し、豊富なアプリケーションに対応可能である。さらに架台高度化と同時期に、X 線回折用高速(サブ秒)二次元検出器としてフラットパネル検出器が導入された。これら計測基盤システムを構築したことにより、超高圧・超高温/極低温の極限環境下におけるサブミクロン領域・サブ秒時間スケールでのその場 X 線観察測定が可能になる。



P - 075

115keV 用複合屈折レンズ、及び、ピンホールの開発 (BL08W)

JASRI 利用研究促進部門

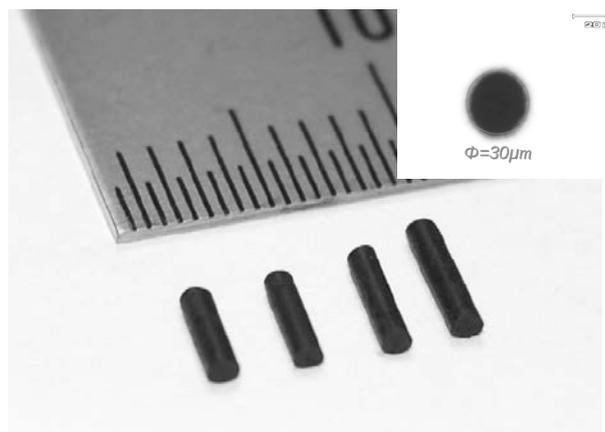
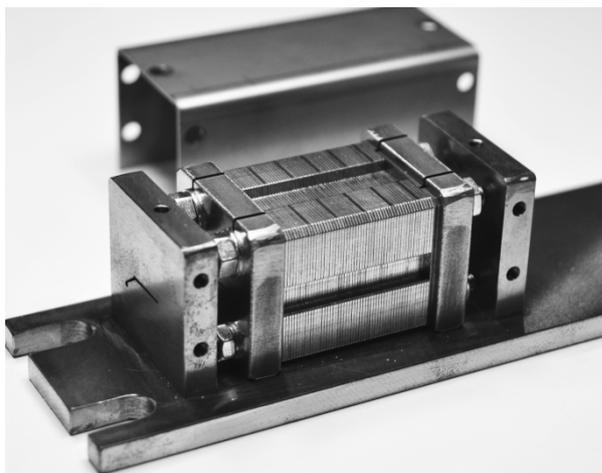
伊藤 真義, Marek Brancewicz, 櫻井 吉晴

100keV 以上の高エネルギーX線に対応する「複合屈折レンズ」と「ピンホール」の開発を行っている。このエネルギー領域では、その高い物質透過能から物質内部の観察が可能であるが、逆にそのためにコリメータやレンズ等の光学素子の作成は困難である。

「複合屈折レンズ」は、曲率 $20\mu\text{m}$ のパラボラカーブの凹面を有する Ni 製レンズを 54 枚重ね使用する。パラボラカーブの凹面は Ni 板を精密プレス加工にて成型した。設計値は、115keV X 線に対し、集光サイズ $3\mu\text{m}$ 、焦点距離 3,000 mm とした。このレンズ性能は、115keV X 線でのタングステン製ブレードによるナイフエッジ法を用いた評価実験の結果、集光距離 2900 mm、集光サイズ $9.0\mu\text{m}$ 、ピークゲイン 6.5 であった。集光サイズが広がったことにより、ピークゲインが減少しているが、透過強度は理論値の 90% 程度を得ることができ、開発目標の性能に近いレンズを得ることができた。

「ピンホール」は、タングステン製、孔形状は直径 $30\mu\text{m}$ 、長さ 3 mm である。従来工法の切削、レーザー、放電加工では実現はほぼ不可能と思われるので、タングステン粉末を熱可塑性バインダーを混合しペレットを作り、これをスクリュー内で加熱、加圧押し出し成型によりグリーン成型体を作成し、さらにこれを焼結してピンホールを製作した。焼結による収縮の結果、孔径 $20\mu\text{m}$ となったが、長さ 5 mm 以上、密度も 17g/cm^3 である。

今回作成した複合屈折レンズと、ピンホール（焼結前のグリーン成型体）の外観を下に示す。これらは高エネルギーX線コンプトン散乱法による局所領域の測定に使用する予定である。



高分解能 X 線非弾性散乱分光器の安定化

JASRI・利用研究促進部門 筒井 智嗣

高分解能 X 線非弾性散乱実験が国内で実施できるようになって約 15 年が経過した[1]。高分解能 X 線非弾性散乱測定は微弱な信号を検出するために、入射側で高輝度かつ安定した X 線が供給されることは必要不可欠である。その一方で、分光器としての高エネルギー分解能を支えるために、散乱 X 線を検出する側でも高エネルギー分解能を維持するための光学素子の安定化が求められる。

BL35XU では、高分解能の光学系として Si(n n n)の背面反射光学系が採用されている。背面反射光学系では、光学素子である 分光結晶の角度に加えて温度制御も重要な要素となる。例えば、現在 BL35XU で最も多く利用されている Si(11 11 11)背面反射配置では、表 1 に示すとおり光学系の分解能 1.5 meV に相当する Si 結晶の温度変化は 26 mK である。BL35XU で観測可能なフォノン励起では、励起エネルギーのほかに、スペクトルの線幅に関する議論が必要であることから、分解能の 1/10 程度の半値幅の変化やエネルギー・シフトまで議論するのであれば、分光結晶の温度管理は Si(11 11 11)背面反射配置の場合には 3 mK 程度の揺らぎしか許容されないこととなる。

表 1 に現在 BL35XU でユーザー実験に供することが可能である実験配置を示す。表 1 からエネルギー分解能が高分解能の配置にするほど、1 meV あたりの結晶温度変化が小さくなり、達成可能な分解能に対しての温度変化はさらに小さくなることがわかる。このことから、BL35XU で可能な実験全てにおいて、分解能の 1/10 程度の精度で実験が可能となるためには、高分解能素子の温度管理が 1.5 mK 程度であることがわかる。BL35XU で使用する高分解能の光学素子のうち、背面反射モノクロメータは入射エネルギーを走査するために実験中に結晶温度を変化させる。このため、スペクトルの測定に関しては基本的に温度の計測系で 1.5 mK 程度の分解能を有していれば十分である。一方、アナライザーは決まった波長のエネルギーを常に反射する条件を維持する必要がある、少なくとも平均的なビームタイムである 5 日~1 週間の間、BL35XU で可能な実験全てで分解能 1/10 程度の精度を実現するためには 1.5 mK 未満の温度揺らぎしか許されない。

各実験配置のアナライザー温度に関するパラメータ

背面反射指数	エネルギー分解能 (meV)	1 meV あたりの 結晶温度変化 (mK)	分解能相当の 結晶温度変化 (mK)
Si(8 8 8)	6	23.9	143
Si(9 9 9)	3	21.1	63
Si(11 11 11)	1.5	17.4	26
Si(13 13 13)	~1	14.7	~15

2012 年度当初、アナライザーの温度揺らぎは既に 5 mK 以下を達成していたが、2013 年末の蓄積リング棟内の空調の更新時期に室温の変動による熱流入が無視できないことが明らかとなった。このため、熱浴としているチラーからの供給配管を断熱材で覆い、冷却水の温度揺らぎを小さくすることを試みた。その結果、冷却水の温度揺らぎは装置の性能である 10 mK に対してアナライザー・ステージの入り口で 5 mK まで抑制することに成功し、現在ではアナライザーの 1 日の温度揺らぎを 1 mK 程度で 5 日以上温度制御することに成功した。

[1] A. Q. R. Baron *et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **61**, 461 (2000).

構造生物学 II(BL40B2)の現状と標準試料の調査

(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
太田 昇

構造生物学 II ビームライン (BL40B2) は偏向電磁石を光源とし、タンパク質、合成高分子、脂質、界面活性剤などのソフトマテリアルを対象としたX線小角散乱法が利用できる共用ビームラインである。生命科学、医学応用、物質・材料科学、化学、産業利用といった幅広い分野の利用研究があり、2014年の年間利用実績で72課題が実施された。一般的な小角散乱法はもとより、広角領域の散乱・回折測定を小角散乱法と組み合わせた同時計測や、微小角斜入射X線小角・広角散乱法による高分子薄膜等の解析が行われている。

ビームラインの基本性能として、SPring-8 標準型二結晶分光器で単色化された 6.5 keV から 17.5 keV のX線を実験ハッチで利用できる。このX線は、長さ 1 m のベントシリンドリカルミラーによって小角散乱法で用いる 2次元X線検出器の位置に集光しており、そのサイズは水平および垂直方向でおよそ 0.2 mm である。このフラックスは、 3×10^{10} photons/sec である。

本ビームラインでは、計測できる構造体の大きさはおよそ 0.15 nm から 400 nm の周期範囲で、試料から検出器までの距離およびX線波長を実験にあわせて適切に選択して利用できる。これまでより小さな散乱角度を精度よく検出できるように、インハウス課題において試料から検出器までの距離 6 m での小角散乱計測の技術開発と評価を行なった。これによって、周期構造で 600 nm 程度までの構造体が計測できるようになり、フラクタル解析など BL40B2 での新たな散乱領域での実験に貢献できると考えている。

X線小角散乱法は、コロイドなどの単分散系において分散体の大きさ、形状などの構造情報を得ることができる強力な計測法である。入射したX線が電子を振動させるときに散乱X線を放射すると考えられるので、散乱曲線の散乱角ゼロへの外挿による解析においては、その電子数に関する情報を得ることができる。この計測において基準となる散乱強度を与える試料の検討をインハウス課題で行なった。このような目的では、分散体は分散性をよくする必要があり、溶媒と溶質間の違いを少なくし1原子のみ異なる分子に着目している[1]。本ポスターでは、これらの成果を含めて紹介する。

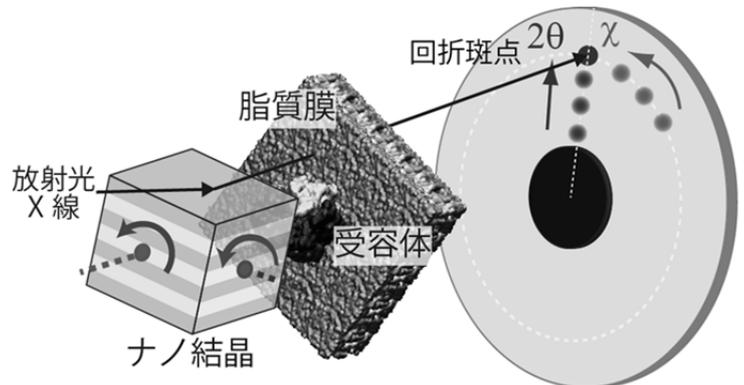
[1] N. Ohta et al., *J. Appl. Cryst.* **47** (2014) 654-658

マイクロビーム X 線 1 分子追跡法によるタンパク質分子・ダイナミクス計測

高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

関口博史

創薬ターゲットの 6-7 割がイオンチャネルや受容体などの膜タンパク質であり、その多くは多量体タンパク質です。これらの分子は、サブユニット間の協同的な構造変化を巧妙に制御して機能を発現していると考えられますが、分子内運動を精緻に観測する手法が整備されていないため、そのメカニズムについて十分な知見が得られておりません。我々は、1 分子レベルでタンパク質分子内運動が取得可能な 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、



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。

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多量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、X 線 1 分子追跡法の高速度測定を実現するためのプローブ開発、シグナルノイズ比を従来より 2 倍程度向上させるためのマイクロビーム X 線 1 分子追跡法の開発について紹介します。

【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、東京理科大・小園晴生准教授をはじめ、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] 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] Y. Y. Yamamoto et al., J. Mol. Biol. 426:2667(2014) DOI: 10.1016/j.jmb.2014.05.013
- [4] H. Sekiguchi et al., Scientific Reports 4:6384 (2014) DOI: 10.1038/srep06384
- [5] H. Kozono et al., Biophys. J. 108:350 (2015) DOI: 10.1016/j.bpj.2014.12.004

P - 079

走査結像X線顕微鏡の開発

JASRI / SPRing-8

竹内晃久

走査結像X線顕微鏡、或いは同光学系を用いた3D-CTの開発をBL20XUとBL47XUにて行っている(Fig. 1)[1,2]。走査結像光学系は、一次元集光素子を用いた走査型X線顕微鏡と、一次元対物素子を用いた結像型X線顕微鏡からなり、これら二つの光学系は共通の光軸に対して互いに直交しあう配置になっている。可視光変換型のCMOSカメラを共通の検出器として用い、走査型光学系においては多素子型検出器、結像光学系においては像検出器として利用する。一枚の2次元像を得る際、両方の光学系は、たとえば水平方向を走査型、垂直方向を結像型というようにそれぞれ一次元ずつ利用する。一次元集光素子で生成されたラインプローブで試料を照射し、照射領域の一次元像を一次元対物素子による結像光学系で取得しつつ、試料を一次元スキャンする。このシステムは、走査型、結像型を組み合わせることで両者がもつ長所、すなわち前者の高い感度、定量性と、後者の高いスループットを同時に実現する事を目的として開発された。画像データの取得プロセスが多素子型検出器を用いた走査型光学系のそれと同じであることから、測定後、吸収コントラスト像(多素子型検出器で得たデータセットから強度変化を算出)と微分位相コントラスト像(同ビーム位置変化を算出)を任意に再構成できる。それによって、吸収コントラストと位相コントラストを同時に測定することが可能である。硬X線領域において、位相コントラスト法は軽元素系の試料に対して高い感度を有する一方で、吸収コントラスト法は比較的重元素系の試料に対して高い有用性を持つ。よって、走査結像型X線顕微鏡CTは、軽元素と重元素の混在した試料の観察に有用である。

参考文献

- [1] A. Takeuchi et al., Rev. Sci. Instrum. (2012) 83, 083701.
- [2] A. Takeuchi et al., J. Synchrotron Rad. (2013) 20, 793.

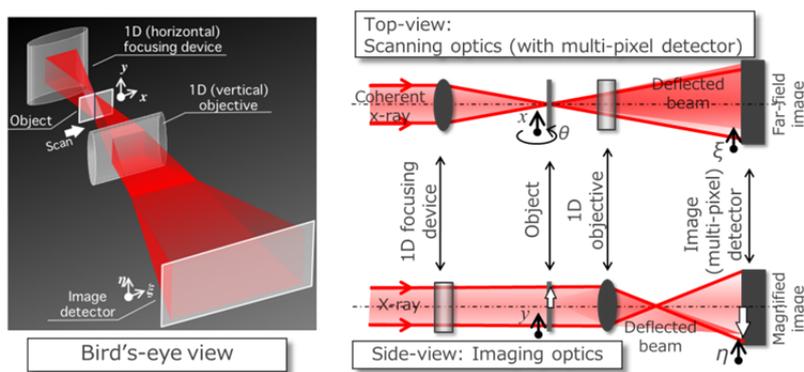


Fig. 1. 走査結像X線顕微鏡の概略図。

P - 080

高分解能画像検出器の開発

JASRI / SPring-8

上杉健太郎、星野真人、竹内晃久

SPring-8 では放射光X線を利用したイメージング実験が盛んに行われている。これは放射光X線が持つ特徴である、単色性・高平行度・高密度性を利用している。中でも1ミクロン程度の空間分解能の計測手法は、可視光顕微鏡との対比が行いやすい事もあり、生物分野だけでなく、地球科学や材料科学の分野においても利用されている。また、X線を利用することで試料に対する透過力をもつため、CT法を利用した3D計測(単純投影型光学系によるCT計測)を行うことがほとんどである。

CT計測の場合、データの質は、ビームの安定性・試料の安定性・画像検出器の各種性能で決まる。画像検出器は、耐放射線性の高さと組み合わせの自由度の高さから可視光変換型を採用しており、これは薄膜蛍光面の発光を顕微鏡用対物レンズで撮像素子に拡大投影する方式である。この検出器の検出効率を高めることができれば、CT撮影の高速化が可能となり、ビームの安定性や試料の安定性に対する要求が減り、データの質の向上が見込まれる。また、計測速度の向上は単純に計測スループットの向上に繋がり、ユーザーおよびビームラインの時間的負担を軽減させることが出来る。

筆者らは前述の実験で用いられる、高空間分解能型の画像検出器の開発を続けている。検出器を要素ごとに分けると、蛍光面・可視光光学系・撮像素子となる。撮像素子は最近 scientific CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) Image Sensor が多くの施設で利用されている。これは従来の CCD(charge coupled device)撮像素子ではなし得なかった、低ノイズ・高フレームレートを達成しているからである。蛍光面の選定は検出器の性能を大きく左右する。Fig.1 に各種蛍光面の変調伝達関数(Modulation transfer function, MTF)と X 線光子1個が生成する信号量を示した。傾向としては粉末蛍光面の方が変換効率が高く、空間分解能は低い。また厚みによる違いもある。単結晶同士でも、発光波長の違いで変換効率に違いが生じる。

講演ではこれらのデータの詳細を掲示し、計測条件による最適な組み合わせなどに関するアドバイス等も行う予定である。

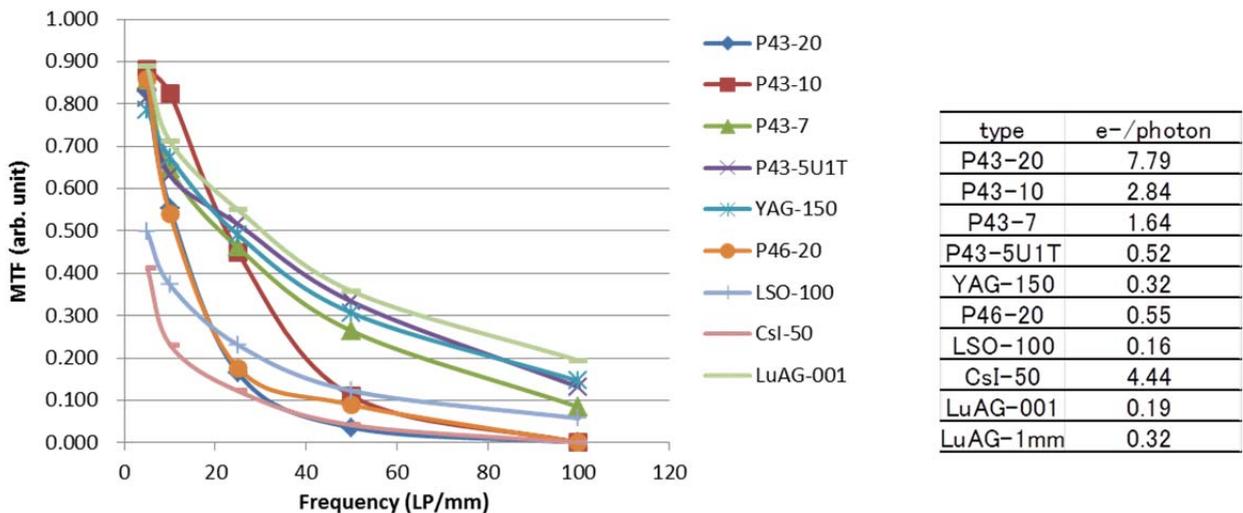


Fig. 1. 各種蛍光面による MTF および変換効率の違いを 10keV にて測定。撮像に使用したカメラは浜松ホトニクス製の ORCA Flash 4.0 である。

硬 X 線ナノビームによる顕微 XMCD/XAFS 計測の高度化

JASRI・利用研究促進部門 鈴木基寛、河村直己、水牧仁一郎、大沢仁志、保井 晃、宇留賀朋哉

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 配置の集光ミラーにより、100 nm 径、フラックス 1×10^{10} photons/s の高分解能集光ビームと、300 nm 径、 10^{12} photons/s 台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。このナノビームを用いることで、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[4]や、相変化メモリデバイスの局所構造イメージングなどの成果が得られている。また、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局所 XMCD 解析および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 [5] を行うことができる。

硬 X 線ナノビームによる顕微 XMCD/XAFS 計測の性能向上のニーズとして、(1) 100 nm サイズの微小試料における局所測定の高精度・高安定化、(2) 数 10 μm の比較的広い視野での高速な磁気イメージング、があげられる。これらの要求を実現すべく、インハウス課題において、(I) 二段階集光光学系による高分解能集光ビームの強度向上、(II) 試料位置連続スキャン (On the Fly Scan) 法による XMCD イメージングの高速化、という2つの開発を行った。

(I) 二段階集光光学系による高分解能集光ビームの強度向上においては、屈折レンズと既存の KB 集光ミラーを組み合わせた二段階光学系を構築した。それにより、従来の KB ミラーのみによる一段階集光と比べ、半値幅 120 nm の集光時のビーム強度は 5 倍となった。ただし、垂直方向のビーム形状に 600 nm 程度の裾が残るという問題がある。(II) 試料位置連続スキャン法による XMCD イメージングのために、試料ステージの位置情報と計数値の同期取得と、ダイヤモンド移相子による偏光制御を組み合わせたシステムを構築した。これにより、従来のステップスキャンでは試料ステージの移動時間およびカウンタとの通信時間が測定1点あたり 2 秒かかっていたが、このオーバーヘッドをゼロにすることができた。その結果、典型的な XMCD イメージング測定 (数千ピクセル) の測定時間を1時間以上短縮した。さらに、今年度の高度化計画として取り組んでいる、耐・熱ドリフト/位置フィードバック機構を備えた高安定試料ステージの開発についても紹介する。

【謝辞】 試料位置連続スキャン測定の開発においては、電気通信大学 関澤央輝氏に多大なご協力をいただきました。BL39XU ナノ分光ステーションの建設において、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、本研究開発の一部は、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)、元素戦略磁性材料研究拠点の下に行われました。

参考文献

- [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, et al., Proc. SPIE, p. **81390I** (2011).
- [3] M. Suzuki, et al., 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] 鈴木基寛, 省脱 Dy ネオジム磁石と新規永久磁石の開発, 第 III 編, 第 4 章, 宝野和博, 広沢哲 監修, シーエムシー出版, 2015 年.

In-situ 高温 X 線回折用コンパクトグラフアイトヒーターの開発と利用

高輝度光科学研究センター

辻成希、上野若菜、中村哲也

様々な材料の開発・製造において、加熱・冷却過程における相転移、固溶、固相反応、結晶化、溶解、酸化などの反応過程を把握することが重要となる。これらの諸現象の知見を得る方法として、高温 X 線回折実験は非常に有用である。しかし、試料回転(スピナー機構)を備え、1000°Cまでの温度範囲で均一に試料を加熱できる X 線回折実験用の小型ヒーターは実現されていなかった。そこで本研究では、小型(ϕ 25.4 mm, 長さ 33 mm)の円筒状グラフアイトヒーターを用いた X 線回折用試料加熱機構(図 1)を開発した。この加熱機構の特徴は、グラフアイトから放射される赤外線で、試料を非接触で加熱することにある。また、試料の加熱効率を上げるために、円筒状に設計した(試料は円筒の中心に挿入)。ヒーターは、外側から金属ヒートシールド(インコネル)、セラミックヒートシールド(アルミナ)で断熱されており、またヒートシールドは、赤外線の反射板としての役割も担っている。さらに、この円筒状ヒーターには、入射 X 線、回折 X 線が通過する、 $\phi=3$ mm の穴と、 $2\theta = -10 \sim 90^\circ$ までの高視野角を確保する幅 3 mm のスリットを設けた。グラフアイトは、400°Cを超えると燃焼してしまうため、ガス置換チャンバーを製作した。本ヒーターは、非常にシンプルな設計であるため、既存の装置に改造を加えることなく設置が可能であり、また低バックグラウンドでの測定を実現することができる。

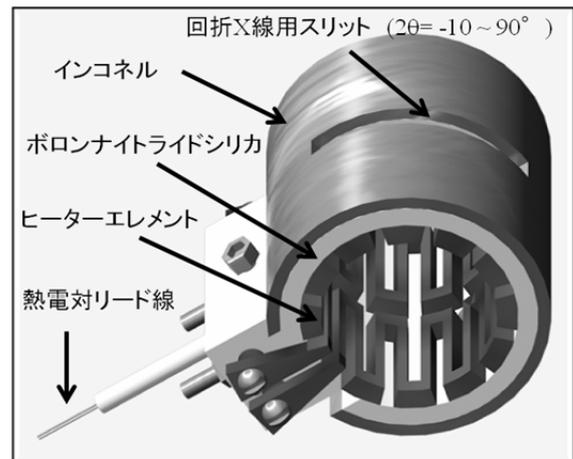


図 1. グラファイトヒーター外観図

本加熱機構を用いて Nd-Fe-B 焼結磁石の *in-situ* 高温 X 線回折実験を SPring-8 BL02B2 で行った。Nd-Fe-B 焼結磁石を利用したモーターは、小型軽量で高い効率が得られるため、ハイブリッド車・電気自動車などに用いられており、近年需要が拡大している。しかし、高保磁力を得るために、深刻な資源問題に直面している Dy を添加しているため、Dy を用いずに高保磁力の Nd-Fe-B 焼結磁石を創製することが喫緊の課題となっている。Nd-Fe-B 焼結磁石は、焼結後に熱処理(500~600°C)を行うことにより保磁力が向上する。これは、主相結晶である $Nd_2Fe_{14}B$ 間に二粒子粒界相を形成するためである。この二粒子粒界相は、粒界三重点に存在する副相が原材料となっていると考えられる。このように、副相成分の詳細と、熱処理に伴う変化を明らかにすることが求められている。

測定には、Cu 有無の二種類の試料を用いて行った。Cu 含有の有無に関わらず、室温において観測された結晶相は、主相である $Nd_2Fe_{14}B$ と、Nd, NdO_x , Nd_2O_3 , $Nd_3Fe_{18}B_{18}$ であった。この二つの試料における熱処理に伴う変化は、大きく変わらず、 NdO_{2-x} の生成、Nd の融解、 Nd_2O_3 の構造相転移が観測された。Cu 含有の有無による違いは、Nd の融解温度にあった。Cu を含有することにより、Nd-Cu の低融点共晶反応が起き、Cu を含有しない試料に比べて約 50°C 融点が低下することが明らかになった。また、観測された結晶相における格子定数の温度変化より、Nd が特異な変化を示すことが明らかになった。 $Nd_2Fe_{14}B$ は、磁歪のため、キュリー一点まで負の熱膨張を示しており、Nd もキュリー一点付近で変曲点をもつ熱膨張を示すが、単体 Nd では、このような変化は観測されない。これは、主相による磁歪の影響を受けていることを示唆している。また、室温での Nd の格子定数を比較すると、磁石内部の Nd が c 軸方向に膨張していることが明らかになった。Nd は、dhcp 構造であるが、この構造には、4f-site に O が入るのに十分な空孔があるため、O が固溶している可能性があることが明らかになった。実際に Wo らにより、三重点の酸素の含有量が 9 at% 以下の領域では、dhcp 構造を有していることが指摘されている¹⁾。詳細に関しては当日発表する。

1) W. Mo et. al., Scripta Mater 59, 179 (2008)

電圧印加 XMCD 測定試料ロッドの開発と利用

(公財)高輝度光科学研究センター

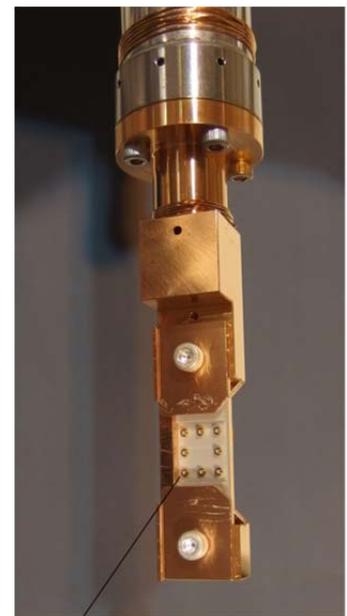
小谷佳範、中村哲也

電力消費量を低減したスピントロニクスデバイスの開発が求められるなか、その有力な候補として電圧効果によるトンネル磁気抵抗素子の開発が進められている。これらの電圧効果型の素子では、素子に電圧を印加することで磁気異方性を変化させる。このとき、電圧効果が強磁性層と絶縁層の界面で生じることが予想されているため、電圧印加条件下で磁気異方性の起源となる軌道磁気モーメントの変化を定量的に評価可能な測定技術の開発が求められてきた。

これまで BL25SU では大気中で配線をした試料に対して電圧印加条件下のX線磁気円二色性(XMCD)実験を行ってきた。しかし、電圧効果による軌道磁気モーメントの微小変化は、現状の測定精度では観測できていない。また、これまでの実験では、主に静電気に由来するサージ電流によって素子の界面が絶縁破壊される現象が頻繁に生じていた。このような場合には、超高真空測定チャンバーを大気開放し試料交換と配線の修正を必要とするため、多くのビームタイムを逸する結果になった。そこで、実験効率を低下させる上述の問題を解消する目的で、電圧印加条件下の軟X線MCD実験において試料交換を容易する電圧印加型 XMCD 測定試料ロッド(Fig.1)を開発した。また、この試料ロッドに対応する多端子を有する試料キャリアを作成した。これらを 2015A 期からの共用実験に提供するために、本実験課題では、試料の導入と蛍光法による軟 X 線 MCD 測定のデモンストレーション実験を実施することを目的とした。電圧印加型試料ロッドの有用性が検証できれば、不要なロスタイムを削減することで繰り返し計測を増やし、実験精度の向上が期待できる。

BL25SU B ブランチの電磁石式軟 X 線 MCD 装置に、電圧印加型 XMCD 測定試料ロッドを導入した。試験測定用の試料は、スパッタリング法により作製された Si 基板上的 CoFeB/MgO 多層膜を用いた。これを絶縁性試料キャリア(材質:PEEK)上に 4 素子配し、それぞれの素子と、裏面へ抜ける貫通電極 8 端子を Au ワイヤーによって接続した。試料キャリア端子と試料ロッド端子はプランジャー方式の接点によって接触抵抗 1 Ω 以下で電氣的に接合した。サージ電流による素子の破壊を抑制するため、測定直前まですべての端子を接地し、電圧効果の計測時には接地線を切断後、電圧ソースにより最大 ± 7 V を印加した。

軟 X 線 MCD 実験は、シリコンドリフト検出器(SDD)による部分蛍光収量法で、Fe の $L_{2,3}$ 吸収端に対して室温で行った。測定では、試料面法線に対して 45 度の方向にそって 1.9 T の磁場を印加した。また、電圧効果測定時には素子に対して有効に電圧が印加されていることをリーク電流量から確認した。XAS 測定は価数状態を同定するために十分な強度と S/N 比であることを確認できた。本開発での試験測定のように絶縁性材料を対象にした電圧印加による部分蛍光収量法のみならず、余剰の端子を抵抗加熱やボンバードメントの端子として、あるいは微小磁場源としてのマイクロコイル電極として利用でき、これまで困難であった多彩な実験プランや測定モードに対し柔軟な対応が可能になると期待される。



プランジャー方式の電極

Fig.1 電圧印加型試料ロッドの先端部

磁場印加条件下での硬 X 線光電子 MCD 測定技術の開発

JASRI/SPRING-8

保井晃、池永英司、小谷佳範、辻成希、上野若菜、中村哲也

硬 X 線光電子分光(HAXPES)は、従来の真空紫外領域や軟X線領域の光電子分光では検出できなかった物質内部の電子状態解析を可能にする実験技術である。その検出深さは、8 keV の光電子に対して約 20 nm となる [1]。この特徴を背景として HAXPES の応用が急速に進むなかで、本研究では、角度分解 HAXPES と磁気円二色性(MCD)を組み合わせ、磁性材料の表面から内部への磁化分布を解析する技術[2]に注目した。同種の実験としては、これまで軟X線吸収測定による深さ分解 MCD 測定が報告されているが、解析可能な深さは表面から約 1 nm に限定される [3]。一方、MCD-HAXPES によれば、約 20 倍の検出深さを有するため、先端的なスピントロニクスデバイスや永久磁石など実用磁性材料への活用が期待される。しかし、試料への磁場印加を必要とする磁性材料の測定では、光電子が磁場から受けるローレンツ力が問題となる。

そこで本研究では、試料を磁気閉回路に埋め込んで、試料や磁場印加用コイルから発生する磁束を磁気閉回路内に閉じ込めることにより、漏洩磁界を減少させる方法を用いる。具体的には、磁気閉回路に磁場印加コイルを組み合わせた試料ホルダーを開発し、磁場中光電子分光測定への発展を目指している。同様の方法は、光電子顕微鏡(PEEM)による着磁状態でのネオジム永久磁石表面の磁区観察での成功例が報告されている[4]。本ポスター発表では、フィーズビリティ測定として 2014B 期に実施した着磁済みネオジム磁石の HAXPES 測定結果について報告する。実験は、入射光エネルギー 8 keV の $\phi 1\mu\text{m}$ の硬 X 線マイクロ集光ビームを用いて行った。容易磁化軸方向で 0.3 T の表面磁束密度を有する Nd-Fe-B 焼結磁石の破断面に露出した単一結晶粒に対してマイクロビームを照射し、微小領域における深さ分解 MCD-HAXPES 測定に成功した。磁化した試料を用いた本測定が成功した背景には、試料から放出される光電子のエネルギーが、従来の光電子分光に比べて十分に高く、光電子の軌道が磁場の影響を受けにくいという HAXPES の特徴が活かされていることを強調したい。

本研究は文部科学省元素戦略(拠点形成型)プロジェクト「元素戦略磁性材料研究拠点」(Elements Strategy Initiative Center for Magnetic Materials; ESICMM)の一部として実施されました。

参考文献

- 1) E. Ikenaga *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **190**, 180 (2013).
- 2) G. H. Fecher *et al.*, Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 1576 (2007).
- 3) K. Amemiya *et al.*, Applied Physics Letter **84**, 936 (2004).
- 4) R. Yamaguchi *et al.*, IBM Journal of Research and Development **55**, 12 (2011).

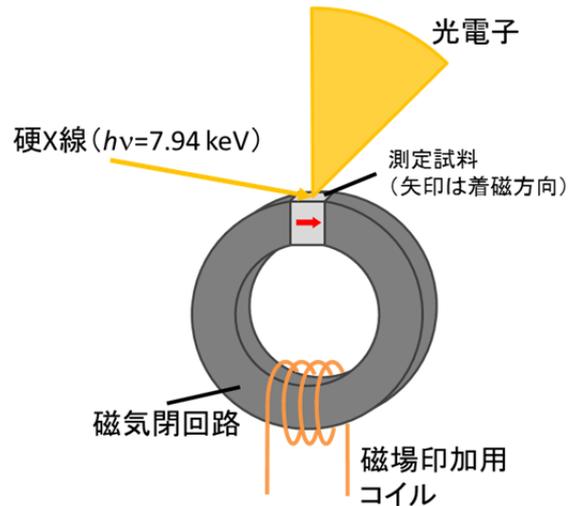


図 1. 磁場印加光電子分光測定概念図.

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、内殻電子遷移に伴って現れる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/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。

軟X線ビームラインBL25SUの汎用型PEEM装置では、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イメージングのシステムが整備されている。これまでに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[1-3]や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[4]などの成果が挙げられているが、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、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。

H26年度末に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-レセプタ機構が完成し（図1）、テスト実験において5 GHzまで、実用的な挿入損失の範囲で電力導入が可能であることを確認した（図2）。今後は、放射光パルスの出射タイミングで同期可能な任意波形発生器やパワーアンプなどのツールを導入し、同時に、PEEMにおいて大きな課題である試料-電子レンズ間の高圧放電のリスクを最小化するための試料ホルダの改善を進めることで、放射光を用いた学術的実験ができる環境を整備する計画である。第一の実験として、放射光の特色を生かした磁性多層膜の元素選択FMRを予定している。

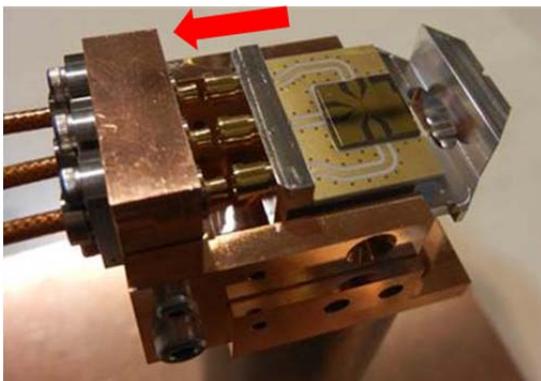


図1. 光電子顕微鏡用の真空マイクロ波導入試料カートリッジ。

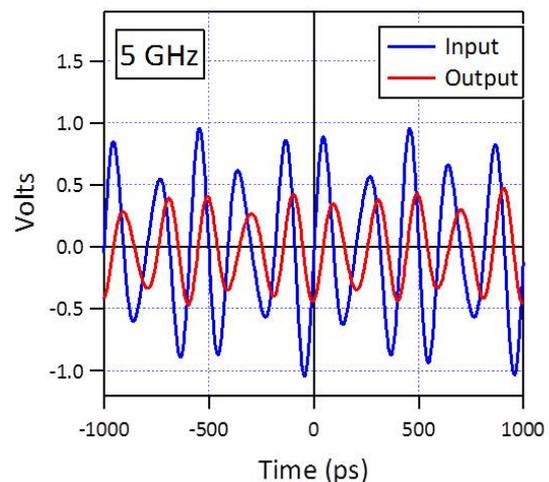


図2. 試料カートリッジのマイクロ波導入特性。入力波の波高ばらつきは、同期型電源のサンプリングレート(12GHz)の上限のため。

[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.

ピンポイント構造計測装置による新規マグネシウム合金の 極微小単結晶構造解析と熱膨張係数測定

(公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
安田伸広、木村 滋

LPSO 相マグネシウム(Mg)合金は、高い強度と延伸性、難燃性などの特徴から新規構造材として注目されており、構造中に現れる特徴的な Mg-遷移金属元素-希土類元素の濃度変調と構造変調が同期した長周期積層型規則構造 (Synchronized Long-Period Stacking Ordered Structure)の研究が主に透過電子顕微鏡によってなされてきた。しかし、詳細な原子配列や個々の原子サイトの元素比率は LPSO 単相からなる数 μm の単結晶からでは構造解析が困難なため明らかになっていなかった。また、構造材としての利用のため、加熱や引っ張り、圧縮試験などを行った後の単結晶構造を持たないような試験片からでも構造に関する情報を得るための手法開発が必要となっていた。

SPring-8 BL40XUビームラインに設置されたピンポイント構造計測装置は、アンジュレータからの高輝度 X 線をゾーンプレートで集光して利用することで、サブミクロンサイズの極微小単結晶から構造解析が可能になっている¹。また、ガンドルフィカメラアダプタを導入することにより、単結晶だけではなく多結晶性試料からでも各種試験片の構造情報を粉末 X 線回折パターンの変化として測定可能となっている。

本発表では BL40XU のピンポイント構造計測装置を利用した、LPSO 相 Mg 合金試料のマイクロビームを利用した極微小単結晶構造解析、および、ガンドルフィカメラアダプタを利用した熱膨張係数測定の結果について報告する。

1. マイクロビームによる MgAl_3Gd_4 の極微小単結晶構造解析

MgAl_3Gd_4 単結晶は母材中に析出した単結晶領域から FIB を利用して $5 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ の単結晶試料として切り出し、ゾーンプレート集光した $1.5 \times 3.0 \mu\text{m}^2$ (縦 x 横) の X 線を利用して回折強度測定を行った。構造解析の結果、LPSO 相に見られる Al_6Gd_8 クラスタを含めた各金属原子の積層面からのわずかな変位まで解析することに成功した。さらに、クラスタ内にできた空隙に Mg または Gd 原子が挿入されていることが電子密度図の解析から判明した(図 1)。この挿入原子はクラスタの構造を安定化することが示唆されており、原子種についての情報は単結晶構造解析によって初めて得られた知見である。

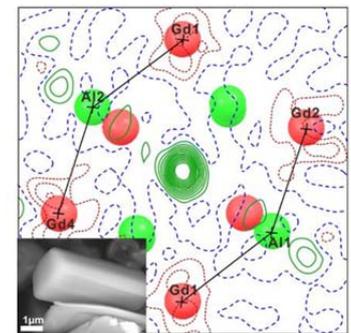


図 1. MgAl_3Gd_4 単結晶と Al_6Gd_8 クラスタ部分の差電子密度図

2. ガンドルフィカメラアダプタによる $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 多結晶試料の熱膨張係数測定

熱膨張係数測定にはガンドルフィカメラアダプタを利用し、試料には多結晶性の LPSO 相 Mg 合金である $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ と単体マグネシウム (Pure-Mg) を使用した。90~450K の温度条件下における X 線回折像を測定し(図 2)、得られた回折像から 1 次元粉末回折パターンを作成した。

それぞれの温度での格子定数から熱膨張係数を決定し、比較したところ、 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ は Pure-Mg よりも小さな熱膨張係数を持ち、a 軸と c 軸方向で熱膨張係数に違いがあることが明らかとなった。

これら 2 つの手法は現在共用となっており、LPSO 相 Mg 合金に関する研究以外の単結晶、多結晶性試料でも構造物性研究を行えるよう整備がなされている。

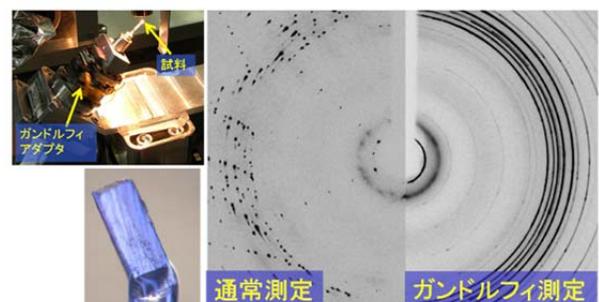


図 2. (左上)ガンドルフィアダプタ、(左下) $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 試料、(右)ガンドルフィの有無による X 線回折像の違い

参考文献

N. Yasuda *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 147-150 (2010), N. Yasuda *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 352-357 (2009)

BL13XU 第 4 実験ハッチの増設と高分解能マイクロ回折装置の改造

利用研究促進部門

木村 滋, 今井 康彦, 田尻 寛男

BL13XUは、X線の回折・散乱現象を利用して、固体表面や埋もれた界面の構造、そこに生成する低次元物質・ナノ物質の構造を原子レベルで評価・解析できる標準アンジュレータを光源とする共用ビームラインである。2001B 期から共用を開始している[1]。一方、高分解能マイクロ回折装置は BL13XU 共用開始時には整備されていないが、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環で、BL46XU で開発整備し[2,3]、2005A 期から BL13XU 第 3 実験ハッチを超高真空表面 X 線回折装置とシェアする形で運用してきた[4]。この間、さまざまな改良を実施し、200~500 nm 程度の集光ビームを利用して、微小領域の逆格子マップを迅速に測定することが可能になっている[5,6]。この一連の改良により、小さなビームが利用できるようになった一方で、ハッチ内温度変動等による試料位置の不安定性が測定上の大きな問題となっていた。

このような状況を改善するため、BL13XU 第 3 実験ハッチ下流に、BL37XU および BL39XU でミラー集光 100 nm ビームの利用で実績のある恒温実験ハッチ[7]を増設し、高分解能回折装置を移設することを柱とした高度化提案を行ったところ、平成 26 年度高度化研究開発案件として採択された。

本ポスターでは、平成 26 年度高度化研究開発案件として実施した、恒温実験ハッチの増設(図 1)と高分解能マイクロ回折装置(図 2)の改造について概要を説明するとともに、高分解能マイクロ回折装置を利用した最近の利用研究成果例 [8-10]を紹介する。



図 1. 増設した第 4 実験ハッチの写真.

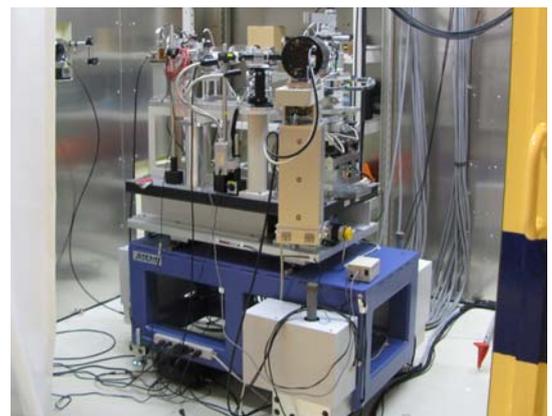


図 2. 第 4 実験ハッチに設置した高分解能マイクロ回折装置の写真.

参考文献

- 1) O. Sakata et al.: SPring-8 利用者情報 **06** (2001) 450-455.
- 2) S. Takeda, S. Kimura, O. Sakata and A. Sakai: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L1054-L1056.
- 3) S. Mochizuki et al.: Thin Solid Films **508** (2006) 128-131.
- 4) 田尻寛男, 今井康彦: SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Section C **3** (2014) 145-153.
- 5) Y. Imai, S. Kimura, O. Sakata and A. Sakai: AIP Proc. **1221** (2011) 30-32.
- 6) S. Kimura, Y. Imai, O. Sakata and A. Sakai: Key Eng. Mat. **470** (2011) 104-109.
- 7) 鈴木基寛 他: SPring-8 利用者情報 **16** (2011) 201-209.
- 8) S. Yoshida et al.: Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 131909.
- 9) S. Ike et al.: Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 182104.
- 10) M. Yoshida et al.: Scientific Reports **4** (2014) 7302.

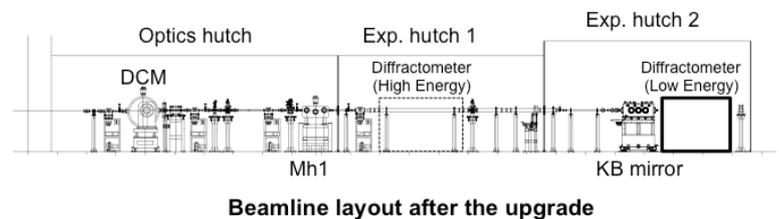
高エネルギーX線を用いたタンパク質結晶回折データ測定環境の構築

1. (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
2. 理化学研究所 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 生命系放射光システム開発ユニット
長谷川和也¹, 奥村英夫¹, 平田邦生², 山本雅貴², 熊坂崇¹

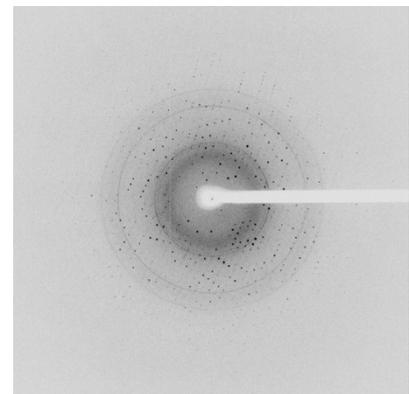
BL41XU はアンジュレータを光源とする供用のタンパク質結晶解析ビームラインである。この分野では、近年、膜タンパク質、ヒト由来タンパク質など良質な結晶を得ることが困難なターゲットに研究対象が向かっている。このような試料から迅速・高精度にデータ測定を行うために、BL41XU では 2013 年度の冬期点検調整期間を利用して集光光学系・回折計・検出器を一新する改造を行った。これにより、測定効率が飛躍的に向上したばかりではなく、これまで困難であった試料のデータ測定もできるようになった。

この高度化は利用頻度が高いエネルギー領域 6.5 keV~17.7 keV に対応したものであった。しかし、20 keV 以上の X 線を利用した回折データ測定は、水素を可視化する超高分解能データ測定や、この領域に吸収端をもつ核種の位置の同定、そして、それらを利用した位相決定を目的として一定のニーズがある。このような要望に応えるため、BL41XU では 2013B 期まで高エネルギーモードを提供してきたが、高度化後も引き続き高エネルギーモードを提供するため、改造後の立ち上げが一段落ついた昨年秋よりその環境整備をすすめている。

2013B 期以前の高エネルギーモードでは、集光ミラーの角度を変更し、その光軸に回折計を追従するために回折計を約 30 mm 縦横に動かしていた。高度化後は、利用頻度の高い低エネルギーモードの測定環境を大きく変えずに高エネルギーX線を用いた測定を実現するため、実験ハッチ 1 に退避機構付きの別の回折計を設置することにした(図参照)。高エネルギーモードの利用の際は、実験ハッチ 1 のビームパイプの取り外し、待避していた回折計を光軸上に移動する。このため、KB ミラーや低エネルギーモード用の回折計の設定変更は不要である。現状では高エネルギーモードへの変更は 8 時間程度を要するが、戻す作業は 2 時間で可能である。



高エネルギーモードでは利用の際に検出器の感度が大きな問題となるため、蛍光体の厚さを 150 μm から 300 μm に増やした CMOS フラットパネルを新たに導入した。エネルギー 35 keV の X 線で評価したところ、蛍光体を厚くすることでデータ精度の向上が見られた。また、高エネルギーモードでは集光素子として、複合屈折レンズを使用する。今年の 5 月のビームタイムで立ち上げ調整はほぼ完了したため、秋よりユーザー利用を開始する予定である。



CMOS フラットパネルで記録した回折像

P - 089

食品産業分野に向けたマイクロビーム X 線回折装置の開発

(公財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室
佐藤眞直。

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。その一環として進めている、加工油脂食品のエマルション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 線回折装置の開発について紹介する。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。本装置は、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 1 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。

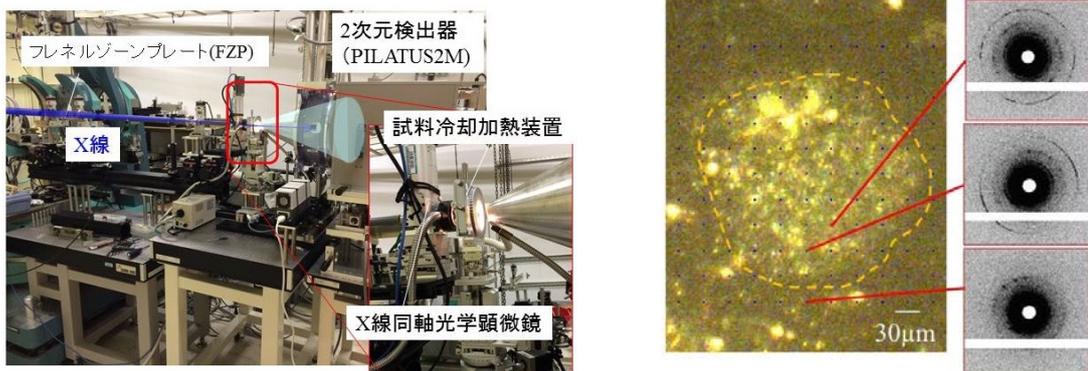


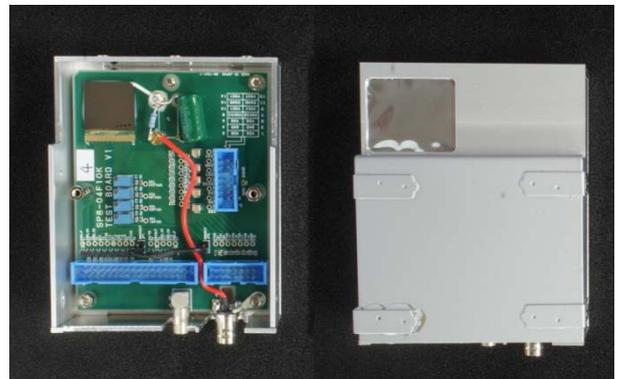
図1. X線マイクロビーム X 線回折装置のレイアウト(左)とショートニングの油脂粗大結晶中の回折パターン分布測定事例(右)

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、佐治超爾、川瀬守弘、呉樹奎、古川行人

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、CdTe 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 線の下限值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。

CdTe センサー 2 次元検出器の基本仕様は、ピクセルサイズを PILATUS 検出器と同程度の 200 ミクロン、1 素子の CdTe センサーの受光面積を 2cm×2cm ないし 4cm×4cm とし、これをタイル状に並べることで大面積化する。写真は 2cm×2cm の CdTe センサーに SP8-04F10K ASIC を 1 素子接合したシングルモジュール型検出器である。受光部はボードのコーナーに配置されており、現在、ボードを 2×2 枚並べた 4cm×4cm 検出器の開発を進めている。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の開発を並行して進めている。本ポスター発表では、シングルモジュール型実機の基本性能と BL14B1 及び BI28B2 で実施した白色 X 線マイクロビームによる結晶粒界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. Hirono *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. A731, 64 (2013).
- [3] T. Hirono *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).

大容量高圧装置を活用した地球および関連物質の 高温高圧物性研究の推進

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

本パートナーユーザー課題では、マルチアンビル装置と放射光 X 線を組み合わせた実験に基づく高温高圧下での密度・弾性・粘性などの物性研究の推進、およびこの技術を用いた地球深部物質とその関連物質の物性測定を目的としている。この目的を達成するために、本課題では地球深部に対応する温度圧力条件下での、(1) 超音波法による弾性波速度精密決定、(2) 焼結ダイヤモンドを含む各種素材アンビルを用いた相転移・融点の精密決定、(3) 変形実験によるレオロジー・地震発生機構の解明、を重点的な目標としている。

これら(1)~(3)に関して、最近得られた研究成果の概要を以下に示す。

(1) SPEED-1500 装置と超音波速度測定システムを用いて、未分化マントルの代表的化学組成であるパイロライト組成の試料の弾性波速度を上部マントルからマントル遷移層条件に相当する高温高圧下(最高 23 GPa, 1700 K)で測定した。複数の鉱物からなるパイロライトの弾性波速度は、かんらん石-ウオズリアイト転移およびウオズリアイト-リングウッド転移に起因する不連続を示し地震学的観測である PREM とよく一致することが分かった。

(2) 焼結ダイヤモンド(SD)アンビルを用い、下部マントルに存在する可能性のある含水相 ϵ -FeOOH の 50 GPa、900 K までの体積変化を測定し状態方程式を決定した。同様の構造を持つ含水鉱物である δ -AlOOH と(Mg,Si)OOH phase H と同様の圧縮挙動を示したが、 ϵ -FeOOH はそれと比較して常に 10 vol.%ほど体積が大きいことが明らかになった。また、下部マントルの代表鉱物 MgSiO₃ブリッジマナイトの 50 GPa までの最大アルミニウム含有量の決定を試みた。出発物質として MgO, SiO₂, Al₂O₃ 混合粉末を使用し、32 GPa、2000 K の条件で3時間保持した結果、X線回折によりブリッジマナイトとコランダムの出現が確認された。また、同様の手法で、30-50 GPa、2000 K の条件下で FeSiO₃ 組成の高圧相関係を調べ、FeO と SiO₂ への分解を確認した。

さらに、Co フリーの超硬合金アンビルを用いた川井式マルチアンビル装置による加圧試験を行った。その結果、室温下において最大 48 GPa までの圧力発生を記録した。このとき、およそ 0.15 mm 程度の十分なアンビルギャップが確保されることも確認しており、地球物質を対象とした実験への応用が期待される。

(3) 51 keV 単色 X 線及び BL04B1 に設置の D-DIA 型変形装置を用い、沈み込むスラブ内条件下(2 GPa, 400-1000°C)でのかんらん石の変形実験及びそれに伴うアコースティック・エミッションの測定を行った。かんらん石の巨視的破壊に伴う応力、歪速度、及びアコースティック・エミッション発生頻度に関するデータを得た。巨視的破壊の前兆現象を理解するうえでの重要な基礎データとなる。また、地球の内核を構成していると考えられる hcp-Fe の格子選択配向を解明することを目的としてアナログ物質である Co, Zn の剪断変形実験を行い、変形中の試料の選択配向を2次元 X 線回折により観察した。その結果、hcp-Fe についての予想と同じく Co, Zn でも c 軸が剪断面方線方向に揃う傾向があることが明らかになった。最近の第一原理計算によると、少なくとも低温では hcp-Fe の P 波速度は c 軸方向へ伝播するとき最も高い。地球の内核で赤道面に平行な剪断変形が卓越していると考えれば、観測の地震波速度異方性が解釈可能である。

Activities at BL02B1 in PU project 0078

*Aarhus University*¹, *University of Lorraine*², *Glasgow University*³, *Hiroshima University*⁴, *University of Tsukuba*⁵
Bo B. Iversen¹, Jacob Overgaard¹, Venkatesha Hathwar¹, Mattia Sist¹, Claude Lecomte², Claire Wilson³, Yoshihiro Kuroiwa⁴, Eiji Nishibori⁵

1) Photon counting detectors, excited state crystallography and inorganic materials

The current PU project has as one of its goals the determination of electron density distribution in a molecular excited state resulting from external perturbation using light, electric field or pressure. Many excited states are short-lived and this is not easily compatible with the detector technology currently used at BL02B1. Therefore, within the last year we have tested the performance of an Xpad photon counting detector, in collaboration with the group of Prof Lecomte and the manufacturer, imXpad. Current technology employs Si as the detecting semi-conducting layer, and this is only slightly sensitive to the hard x-ray from the synchrotron, which became apparent in these tests, showing that the development of new semiconducting layers such as GaAs or CdTe will be essential if this technology has to be efficient at synchrotrons. Within the constraints of the existing detector portfolio at BL02B1 we also carried out structural studies of light-induced excited states, and these results will be presented alongside the detector tests. In addition, we present results on SnTe which is a thermoelectric, topological insulator and has unusual properties at the nanoscale. High resolution multi-temperatures datasets at $20\text{ K} < T < 400\text{ K}$ have been collected and maximum entropy calculations have been performed to elucidate its structure. It is found that the carrier concentration plays a crucial role in dictating the disorder and the stability of the materia. Furthermore, the controversial presence of a low temperature rhombohedral phase is ruled out by the present study

2) Time-resolved structure analysis of ferroelectric and piezoelectric materials

Ferroelectric crystals change the polarization direction when the external electric field is applied. Simultaneously, the external form is expanded, contracted, and deformed owing to the piezoelectricity. To understand the mechanisms of such polarization reversal and piezoelectric deformation under applied electric field, it is necessary to examine the microscopic origin; i.e., how much and how fast constituent atoms are displaced in a crystal during a moment. By combining a high-speed X-ray chopper system with the X-ray beams from the several-bunch operation modes provided by the strage ring of SPring-8, the time-resolved structure analysis system is developed at BL02B1. By the term 2015A, we have succeeded in the *in situ* observation of change in the atomic positions in piezoelectric materials with 10^{-11} s order temporal resolution during the piezoelectric vibration using a single bunch of the H-mode, and ferroelectric materials with 10^{-7} s order resolution during the polarization reversal using a train bunch of the D- and F-modes.

3) Development of single crystal diffraction study under high puressure.

Since there is strong demand for structural studies on a wide variety of materials, such as inorganics, metal complexes under high pressure. We have developed a system using a diamond anvil cell (DAC) and charge coupled detector (CCD) for high pressure experiment. We have also developed an experimental procedures including a centering of DAC sample, etc. We successfully measured single crystal diffraction data at 10 GPa in 2015A. We continue to develop the system in collaboration with BL staff and material scientists in the next period.

P - 093

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、2014A期PU課題においてφ100 nm 径の軟X線ナノビーム化が完了し、2014B期以降、軟X線ナノビームを用いたナノ磁気解析が進められている。軟X線ナノビームを用いたナノ磁気解析は、これまで国外に限られてきたが、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つつある。本パートナーユーザー(以下、PU)課題は、2014年A期にスタートした課題であり、軟X線に適した3d遷移金属が主たる機能を担い、また、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。

2014A期での100 nm径ナノビームの生成以降、主として、強磁性/反強磁性積層膜における界面スピンによるXMCDの空間マッピングと局所XMCDスペクトル、ビットパターンメディア材料の反転磁場分布、Nd-Fe-B系永久磁石の磁化過程に関する計測を進めてきた。これまでの成果の例として、Pt/Co/Cr₂O₃/Pt薄膜に対する、Co L₃吸収端におけるXMCDの空間マッピング結果ならびに、Co L_{2,3}吸収端での局所XMCDスペクトル測定結果を、図1に示す。軟X線円偏光のヘリシティを固定して測定した像においても明確なコントラストが観察され、また、観察されたコントラストは、軟X線円偏光のヘリシティの正負によって反転する。すなわち、観察されたコントラストはCoの元素分布ではなく、XMCDに起因しており、両者の差分によってXMCDの空間マッピングを取得することが出来る(図1左図)。本装置では、円偏光した軟X線を試料の垂直方向から入射しているため、XMCDは、膜面垂直方向のスピンの向きに対応し、すなわち、得られたXMCDの空間分布は、垂直磁化膜の磁区構造に対応する。集光軟X線ナノビームの利点の一つは、局所的なXMCD計測が可能にあることにある。このため、図中に示した各磁区上の局所的な点において、軟X線吸収スペクトル(XAS)とXMCDスペクトル計測を行った。図に示したように、明確なXASならびにXMCDスペクトルが観測されている。すなわち、集光軟X線ナノビームを用いたXMCDの空間マッピングと共に、集光状態を保った状態で、各磁区上でフォトンエネルギーをスキャンすることで、試料上の局所的な点での軟X線分光測定が可能になった。

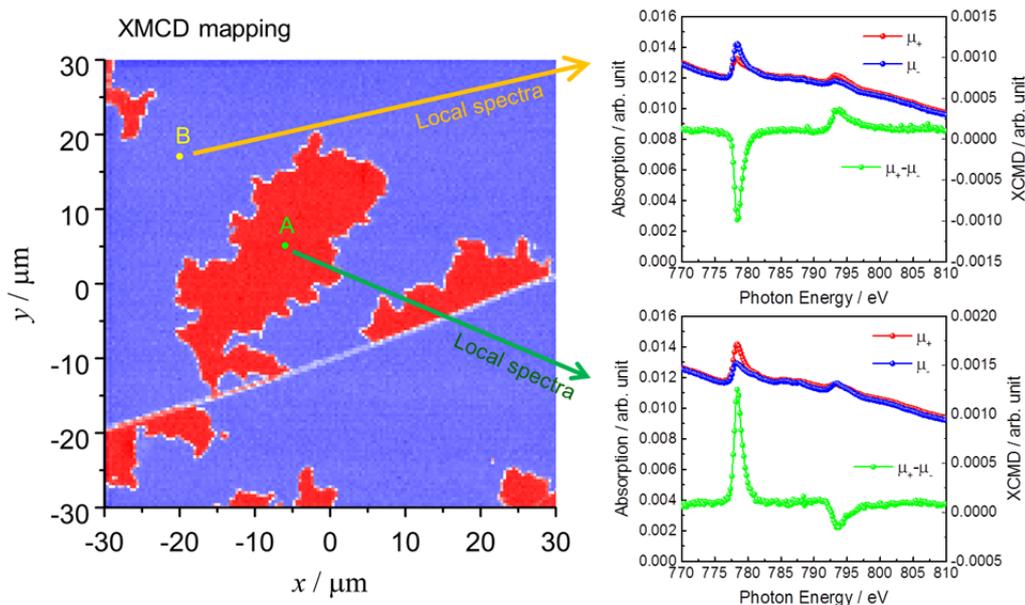


図1 Pt/Co/Cr₂O₃/Pt 薄膜におけるXMCD空間マッピングと各磁区上での局所XAS, XMCDスペクトル

超高压下における鉄合金の構造と圧縮率の決定

¹東京工業大学・²海洋研究開発機構・³岡山大学・⁴理研・⁵JASRI

廣瀬敬^{1,2}、館野繁彦^{1,3}、小澤春香^{1,2}、中島陽一⁴、加藤千恵¹、田川翔¹、新名良介¹、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」と題したパートナーユーザー課題を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・圧縮率などの物性を測定しようとするものである。本発表では、そのうち構造決定(相転移)と圧縮率について報告する。

近年、惑星形成の理論シミュレーションとコア形成時の金属-シリケート分配から、原始地球の成長とコアの成長が同時に議論されるようになってきた。コア中の化学的成層についても詳細な議論が展開されつつある。そのような化学的に不均質な可能性があるコアを理解するには、さまざまな鉄合金の結晶構造や物性を理解することがますます重要と考えられる。

われわれはこれまで、純鉄、FeO、Fe-Ni、Fe-S、Fe-Si、FeH_x、Fe-Si-H_x、Fe-Nなどにつき、コア圧力下における状態図(相転移)と圧縮率の測定を行ってきた。発表当日は、最新の結果も含めて、これらの研究をまとめて紹介する。

P - 095

X線回折援用結晶粒界追跡法による アルミニウム合金の結晶学的変形挙動の解明

平山恭介¹, 戸田裕之¹, 上杉健太郎², 竹内晃久²

¹九州大学, ²JASRI

緒言

実用材料のほとんどは多結晶体である。多結晶体の変形挙動における評価は、主として表面からの情報を用いて行われてきた。しかしながら、表面観察を行う結晶粒は研磨されており、また自由表面特有の応力状態や結晶粒界における応力特異性などの問題もある。それによって、材料内部と表面では変形挙動が大きく変化する。

多結晶体の真の結晶学的変形挙動を理解するには、材料内部の結晶粒方位などの情報を非破壊で得ることが必要となる。近年、3D-XRDによる結晶方位の決定が行われているが[1]、この手法では10%以上塑性変形する試料に対しては方位が決定できないという欠点がある。我々のグループでは、粒界追跡法(GBT)を組み合わせることで、より発展させたX線回折援用結晶粒界追跡(DAGT)法を開発した[2]。本手法は、X線トモグラフィーとペンシルビームを走査するXRD実験を組み合わせた手法であり、これは材料内部の結晶学的変形挙動の解析を非破壊で、かつ3Dで行うことができる実験的手法であり、高ひずみ状態においても結晶方位が決定できることが期待される。

本研究では、多結晶アルミニウム合金の延性破壊に対してDAGT法による解析を行い、結晶方位などの結晶学的因子と破壊の関係について明らかにする。

実験方法

試料には、粒径100 μm のAl-4mass%Cu合金を使用する。はじめに、負荷なしでX線トモグラフィーおよびペンシルビームを用いたXRD実験を行う。次に、その場引張試験に供し、荷重を負荷した状態で5段階、撮像を行う。引張試験後、再度XRD実験を行い、また粒界の位置を特定するためにGaをドーピングさせ、X線トモグラフィー撮像を行う。Fig.1はXRD実験におけるセットアップの模式図である。

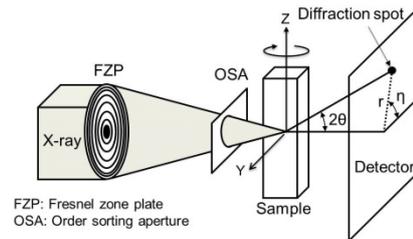


Fig. 1 XRD 実験におけるセットアップの模式図

Results.

Fig. 2 は、変形前後の粒方位分と逆極点図を示している。DAGT法によって、27%という高いひずみにおいても、変形前後で粒方位の決定が可能である。逆極点図より、ひずみが27%のときに、(001)<111> および(001)<112> 集合組織が形成していることが分かる。また、ひずみ分布より粒界において高ひずみ領域が観察された。しかしながら、粒内のテイラー因子とひずみ分布との間には相関関係はなかった。高いひずみが発生している粒界近傍における結晶方位は、粒内のものとは異なっていた。粒界近傍における結晶方位の変化と高いひずみの集中は、粒界近傍におけるミスマッチを減少させるために起こったと考えられる。

参考文献

- (1) Margulies, L., Winther, G. and Poulsen, H. F., *Science* **291**, (2001), 2392-2394.
- (2) Toda, H. et al., *Acta Materialia* **61**, (2013), 5535-5548.

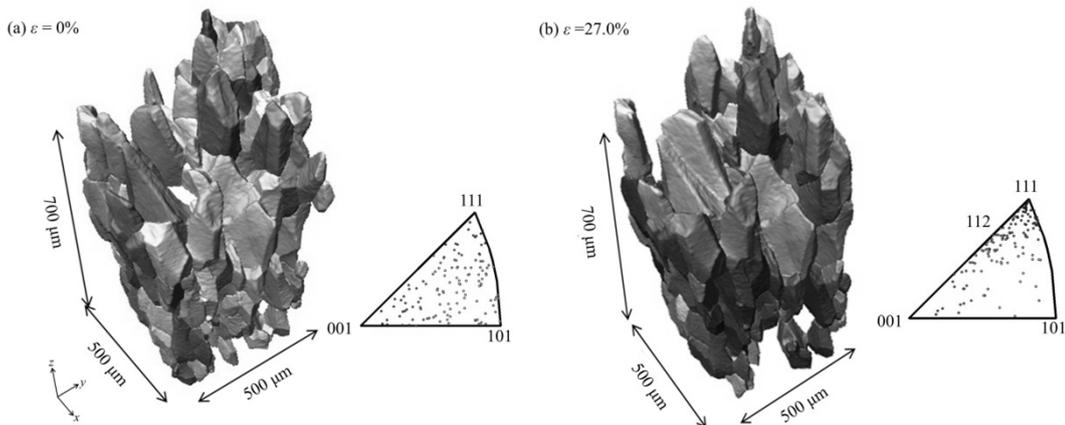


Fig. 2 変形前後における粒方位分布 と逆極点図 (a) $\epsilon = 0\%$ (b) $\epsilon = 27\%$

粉末・多粒子 X 線回折による高速構造計測基盤の構築

広島大学理学研究科¹、筑波大学数理物質系²、大阪府立大学理学系研究科³

森吉 千佳子¹、西堀 英治²、久保田 佳基³

粉末構造解析ビームラインである BL02B2 では、イメージングプレート(IP)を検出器とした大型デバイセラーカメラと SPIn-8 の優れた光源特性を活用し、精密構造物性研究について数多くの成果が挙げられてきた。IP 検出器は、精度の高い粉末回折強度データの取得に優れている反面、データ読み出しに時間がかかる等の欠点もある。そこで、オンラインでデータ読み出しが可能な測定システムの構築を目指し、時間・空間分解能の高い半導体二次元検出器を、従来の IP と共存する形で導入する高度化計画が提案された。広角データ測定と高速測定とを一つの回折計で両立したユーザーフレンドリーな実験ステーションの構築により、既存ユーザーの研究のさらなる発展と新たなユーザーの開拓が期待される。本 PU 課題は、このような高度化を支援し、さらにこれを活用した利用研究の拡大とユーザー支援を行うことを目的として 2015A 期よりスタートした。無機材料からタンパク質のような巨大分子までの広い分野をカバーし、かつ多彩な外場下で物質の三次元構造決定を可能とする計測基盤を構築することを目指している。

1. 高度化の状況

2015A 期までにビームライン担当者により大型デバイセラーカメラの改造が行われ、半導体検出器 MYTHEN が既存の IP 検出器と共存する形で設置された。MYTHEN は 6 連装で導入され、75°付近までの 2θ 範囲でデータ取得が可能である。現在、リートベルト解析を可能とする実験条件の確定や改善点の検討が行われている。

2. PU 課題および支援課題実施の状況

2015A 期には、PU メンバー独自の課題が実施されると共に、13 グループの支援課題が実施された。2015B 期以降は、高度化の状況を踏まえ、新規利用者の開拓に努める計画である。

3. 利用研究: PU グループおよび PU が支援するグループによる最近の研究例を紹介する。

(a) Bi を含む強誘電性固溶体にみられるの Bi の特異なオフセンター¹⁾

ペロブスカイト型強誘電体 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT) やこれをベースとする固溶体は、高い誘電・圧電特性をもつことが報告されており、鉛フリーの材料として注目されている。BNT は $T_c = 843 \text{ K}$ 以上では立方晶構造をもち、温度が下がると正方晶、菱面体晶へ相転移すると報告されているが、広い温度範囲で二相共存領域が存在したり、複雑な分域構造に起因すると思われる対称性の低下が観測されたりするなど、相転移の様相は単純ではない。BNT の立方晶相の精密構造解析の結果、Bi 原子が $\langle 100 \rangle$ 方向のオフセンター位置をもち rotator-like な振る舞いを示すこと、これが Bi-O 間の軌道混成に由来することがわかった。このような特異な Bi のオフセンターの振る舞いが、BNT の複雑な相転移を支配すると考えられる。

(b) Sb-Te および Bi-Te 二元系のホモログス相の結晶構造解析²⁾

Sb-Te 化合物は Ge や Ag, In を少量添加することにより、優れた相変化光記録材料として実用化されている材料である。我々は高速相変化を可能にするこの物質の結晶構造に着目しているが、これまでの研究により、Sb-Te 二元系には化学式 $(\text{Sb}_2)_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ の組成に従って極めて組成敏感な長周期積層構造を形成するホモログス相が存在することがわかってきた。Sb-Te 二元系、そして、同種の構造を持つ Bi-Te 二元系について組成の異なる試料を作成して X 線結晶構造解析を行い、相の安定性を調べた。その結果、組成に従って唯一の積層構造を持つ化合物が連続的に存在する領域(X 相)が存在すること、そして、その相境界を明らかにした。両系で X 相の領域の大きさには違いが見られたが、それは相図(共晶、包晶)の違いから説明できることがわかった。

参考文献

- 1) “Off-centering of a Bi ion in Cubic Phase of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ”, C. Moriyoshi, S. Takeda, Y. Kuroiwa, and M. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PD02/1-4 (2014).
- 2) “Boundaries of the homologous phases in Sb-Te and Bi-Te binary alloy systems”, K. Kifune, T. Tachizawa, H. Kanaya, Y. Kubota, N. Yamada and T. Matsunaga, *J. Alloy Comp.* **645**, 382-387 (2015).

P-097

メガバール超高压物質科学の展開

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

本研究は、メガバール(=1 Mbarは、106 気圧=100 万気圧)を超える圧力領域の物質科学を新展開させると同時に、これまで為し得なかった物質創造に挑戦する、科学研究費補助金(特定領域研究)「超高压力下の新物質科学:メガバールケミストリーの開拓」(H26~30)の研究推進に不可欠な超高压力下の構造科学の推進を目的とする。

これまで発展させてきた高压力下の物質研究を強化して、超高压の世界に隠されている新奇物性を解き明かし、新現象や新物質を創成し、革新的な材料開発につながる新しい固体物理の構築につなげる。我々は圧力下において非金属材料が金属化する圧力誘起金属化や、非超伝導体が超伝導体化するなどの効果を明らかにしてきた。しかし、メガバール領域では典型的な金属と考えられるリチウムが絶縁体化する (T. Matsuoka and K. Shimizu, Nature 458, (2009) 186) などの発見を通じて、メガバールの超高压力は、もはや単純に原子間距離を縮めるだけの効果ではなく、電子軌道を変化させ、原子のネットワークを組み替え操作する「超高压化学」すなわち、メガバールケミストリーの領域に入ろうとしていると着眼して本研究課題を立案した。本研究課題では、特別推進研究の実施計画に基づき、シンプルなシステムと機能性物質に焦点を絞り、以下の3項目を目的とする。

項目 A「水素をはじめとしたシンプルなシステムの超高压物性」

- (1)液体水素の金属相の探索、(2)リチウムの再超伝導化の検証、(3)軽ハロゲンの超伝導探索、(4)超高压下構造物性の理論的解明

項目 B「超高压合成による機能性物質のフロンティア」

- (1)炭素の金属化探索、(2)ダイヤモンドフィルム作成

項目 C「革新的な高压実験技術および理論計算手法の開拓」

- (1)4メガバールを超える超高压技術開発、(2)高温高压力下の X 線、電気抵抗、及びラマン分光の同時計測の開発、(3)第一原理電子状態計算を用いたコンピュータ・シミュレーション開発

超高压力による物質科学のフロンティアには、物質の存在形態に対する普遍性や可能性の追求つまり、「知」の要求とともに、豊かな社会を築く「社会」の要求があり、本研究課題はこれら両方に応えうる成果に直接つながる。

図1に項目A(1)の水素の高温高压相の探索において、これまでに得られた研究結果を示す。水素の高温高压下の相転移(絶縁体液体水素から金属流体水素への相転移)は、理論計算によってその境界が示されている(図中青線)。この相転移にともなう加熱効率および電気伝導性の変化を、実験的に検出することを目指した。

金の薄片を水素とともに封入し、100 GPa 付近の圧力まで加圧した後に、金にレーザーを照射することによって水素を間接的に加熱した。発生温度は放射光により求めた。図に示す点(青●)は加熱レーザーの出力と発生温度の関係に、変化が生じた温度圧力を示している。これらは理論予測の転移線と矛盾なくつながることから、液体金属相への転移をとらえたものと考えている。

今後は、低温(室温以下)における超高压領域は、より発生圧力を高くする開発の後に行う予定である。

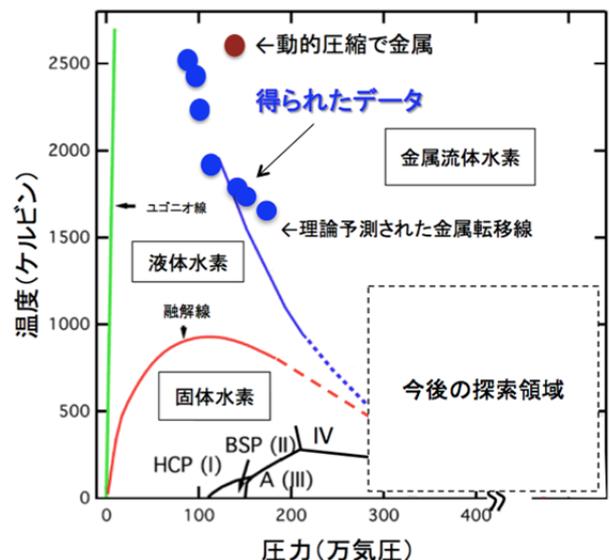


図1. 水素の相図と実験結果

SPring-8 Symposium 2015

POSTER ABSTRACT

Spin-resolved HAXPES

C.E. Viol Barbosa, E. Ikenaga, J. Karel, Y. Utsumi, S. Ouardi, G.H. Fecher, C. Felser

Photoelectrons excited by hard X-ray from a magnetic sample are collected by a spectrometer, deflected, decelerated and collimated to impinge a target crystal, W(100). The measurement of the electrons scattered by this crystal gives the spin polarization of the probed state. What, in principle, is a straightforward experiment; in reality is an entangled challenge. The spin-resolved HAXPES is impaired by two factors: the extremely low count rate and the instability of the W(100) surface. These factors, which isolated would be tractable, combined hinder the spin detection near Fermi energy.

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

J. A. Duffy¹, S.B. Dugdale², S.R. Giblin³ and J.W. Taylor⁴

¹University of Warwick, ²University of Bristol, ³University of Cardiff, ⁴European Spallation Source

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. We also present details of our future plans, including a technical development of the sample environment, which will minimise the background signal and improve the stabilisation of the sample stage.

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.

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 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.

We will highlight some of the results obtained during the long term project. 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. Our theoretical modelling shows that a small boron spin moment is required in order to permit agreement with the experimental data. We also present our latest work on Co_2MnSi , and interpretation in terms of the electronic structure, including possible site disorder.

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～

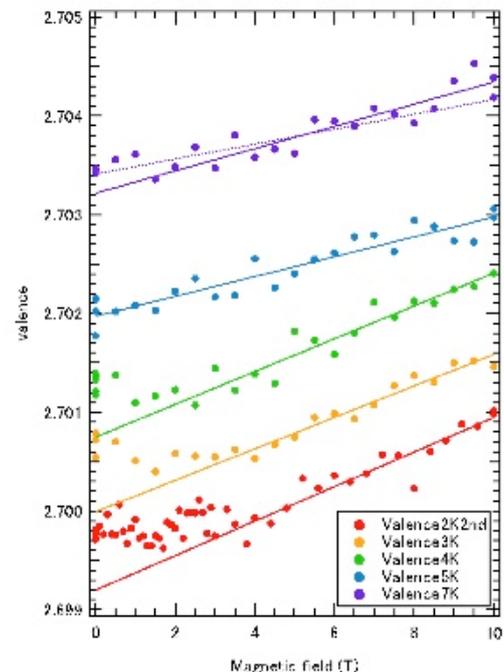
九州工業大学、JASRI/SPring-8

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の価数ゆらぎによる量子臨界現象の理論を提案し、その理論が YbRh_2Si_2 や $\beta\text{-YbAlB}_4$ 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の価数ゆらぎが新しいタイプの量子臨界現象を引き起こす起源であり、他のYb化合物やそれと電子-正孔対称性の関係にあるCe化合物でも同様の振る舞いが観測される可能性があることが予言されている。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、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ていたが、2014B期においてCe化合物においてX線分光実験を遂行した。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、 YbNi_3Ga_9 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を論文にて発表した³⁾。また準結晶 YbAuAl では、強磁場下での価数変化が非常に小さいものの(図1)、磁場増加に対して価数が増加しない領域が低温で存在した。その変化は価数揺らぎ量子臨界現象と強く相関していることが分かった。

さらに、最終年度の目標であったX線発光分光測定による微小な価数変化の抽出を行った。 YbCo_2Ge_4 ではX線吸収測定では、非常に微小な変化であったが、発光分光測定を用いることにより、その変化の抽出に成功した。一方 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ では、発光分光測定を用いても価数温度変化は全くなく、本系では価数変化がないことを確認した。

図1 準結晶 YbAuAl のYb価数の磁場依存性。

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
- 3) K. Matsubayashi, et al., Phys. Rev. Lett. 114 (2015) 086401.

P – 101

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

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

¹The Ritchie Centre, The Hudson 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, Japan.

Background: Congenital diaphragmatic hernia (CDH) is a malformation of one lung in utero that occurs in ~1:4000 infants. It causes fetal lung hypoplasia leading to severe respiratory insufficiency and pulmonary hypertension after birth. The malformed lung is mechanically different to the normal lung. This makes resuscitation and ventilation challenging as it is difficult to ventilate these infants without injuring healthy lung regions. Current guidelines for managing infants with CDH after birth are largely based upon expert opinion, without good scientific evidence to support them.

Aim: To assess the rate and degree of lung aeration at birth between the left and right lungs in newborn rabbits with a surgically-induced diaphragmatic hernia (DH), using synchrotron-based phase contrast X-ray imaging.

Method: All experiments were performed at the SPring-8 synchrotron in Japan using beamline 20B2. 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 to attain 5mL/kg tidal volume with a 5cmH₂O PEEP. Phase contrast (PC) X-ray imaging commenced prior to ventilation onset. Images were taken at 5Hz with an exposure time of 20msec/frame at an energy of 24keV. Regional lung air volumes were measured using custom-developed image processing algorithms.

Results: The normal right lung aerates more rapidly at birth than the malformed left lung in rabbits with a diaphragmatic hernia (Figure 1-2). This increases the risk of overexpansion injury in the right lung and injury in the left lung due to incomplete inflation.

Conclusion: This imaging technique will allow us to discern which resuscitation techniques are likely to most effectively aerate the lung and reduce lung injury in CDH infants at birth.

Figure 1: PC X-ray images (posterior-anterior) showing lung aeration immediately after birth, during conventional ventilation, of a control rabbit (A) and a rabbit with a surgically-induced DH (B).

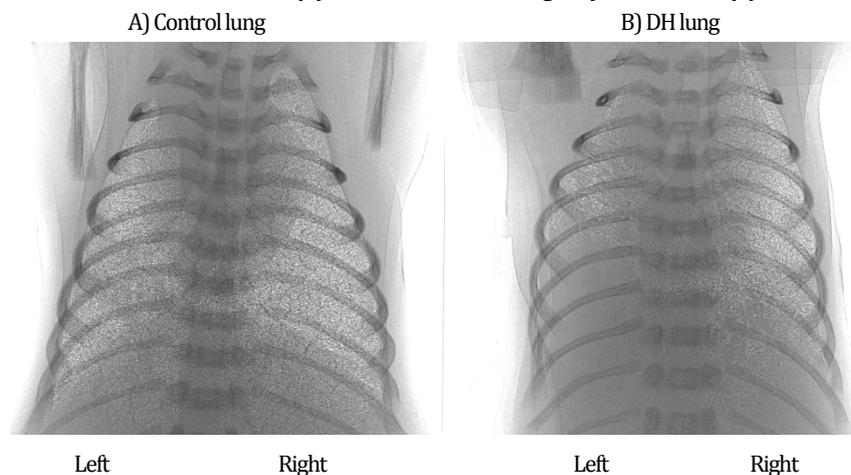
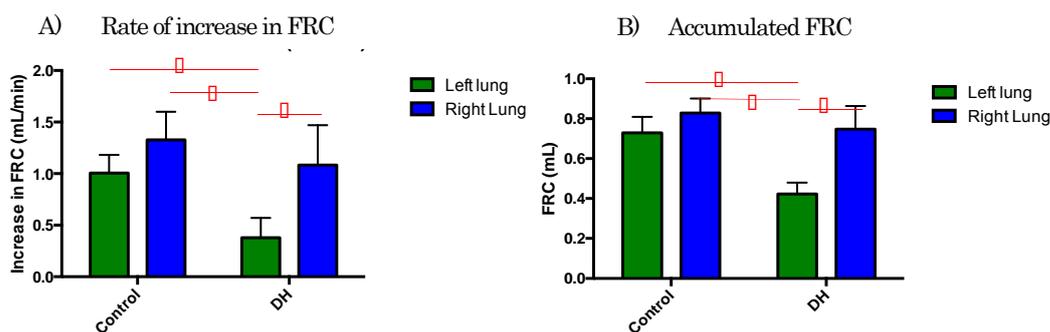


Figure 2: A) The malformed lung of DH rabbits aerated more slowly than the normal lung and both lungs in control rabbits (*p<0.05). B) The functional residual capacity (FRC) of the malformed lung was lower than the normal lung and control lungs (*p<0.05).



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線構造解析の技術を確認し、実用的な誘電体材料や新規な機能性材料の原子・分子ダイナミクスを解明する。SPring-8の短パルス放射光は、物質中の原子・分子のダイナミクスをリアルタイム計測するのに適したプローブである。特にSPring-8の多彩なセ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を確認する。測定対象の物質は、電場によって自発分極が反転するLiTaO₃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、Li⁺@C₆₀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。現在までに、交流電場と共振させた水晶振動子の原子ダイナミクスの計測、LiTaO₃の静電場下での分極反転前後の微小な格子歪みと原子変位の検出に成功している。これらの技術を応用して、他の圧電体や強誘電体の電場下の原子ダイナミクス計測を行なった結果を報告する。

ランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄)は、水晶に比べて電気機械結合係数が大きく、環境負荷の大きい鉛を含まないことから、次世代の圧電材料として期待されている。ランガサイトの優れた圧電特性の微視的メカニズムを理解するために、交流電場下の時分割X線回折実験を行った。試料には共振周波数28MHzのランガサイト振動子を用いた。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4周に1回のシングルパルスX線を抜き出し試料に照射した。シングルパルスX線と試料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、28MHzで振動しているランガサイトの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。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千倍程度に増幅されることが分かった。ランガサイトは水晶に比べて共振による格子歪みの増幅効果は小さいものの、圧電定数が数倍大きいため、水晶の場合と同程度の格子歪みを観測することに成功した。今後、詳細な結晶構造解析により、振動時の原子ダイナミクスを明らかにしていく。

リラクサー強誘電体は、Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃に代表される複合ペロブスカイト型化合物であり、その巨大な誘電率と巨大な圧電定数から、コンデンサー、振動子、アクチュエータなどの実用材料として広く産業応用されている。構造ダイナミクスの観点からリラクサー強誘電体の巨大な誘電・圧電応答のメカニズムを解明すべく、交流電場下X線回折実験を進めている。Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃単結晶を試料に用いた。SPring-8のHモード運転時に、X線チョッパーを用いてトレイン部のX線を3kHzで抜き出し試料に照射した。X線と同期した3kHzの交流電場を試料に印加し、X線と交流電場間のタイミングを調整することにより、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。分極反転に伴う格子定数の時間変化を追跡した結果、印加電場が抗電場を超えると、格子定数は連続的に変化し、20μs程度で分極反転が完了することが明らかとなった。

New Progresses in Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy and Perturbed Angular Correlation: Methods to Investigate Special Features in Bioinorganic Complexes and Enzymes

Leland Gee [1], Lars Lauterbach [1], Hongxin Wang [1,2], Yoshitaka Yoda [3], Cindy Pham [1], Pauline Serrano [1], and Stephen P. Cramer [1,2,*]

1 University of California at Davis, USA

2 Lawrence Berkeley National Lab, USA

3 SPRING-8, JASRI, Hyogo, Japan

*=Proposal PI

In the last year, we have progressed in the following areas: 1) synchrotron radiation based perturbed angular correlation (SRPAC) on bioinorganic models and a real hydrogenase enzyme; 3) formalized a systematic route to measure nuclear resonant vibrational spectroscopy (NRVS) on Fe-H/D stretching modes in hydrogenase and nitrogenase model complexes.

SRPAC is a modern nuclear scattering based spectroscopy, which is also relevant to NRVS. In principle, by tuning the incident beam energy off resonance to a phonon peak, and measuring the time decay spectrum, we have been able to measure the nuclear quadrupole splitting of the iron atoms which are contributing to the particular phonon selected.

For example, SRPAC was performed on three samples: 1) a 19 Fe soluble [NiFe] hydrogenase enzyme named SH; 2) an [FeFe] hydrogenase enzymes, in which only the binuclear FeFe active site is ⁵⁷Fe labeled; 3) a diiron model complex for the [FeFe] hydrogenase. Observing Fe-CO excitation can isolate the targeted feature from the huge Fe-S excitation “background”, increasing specificity. Although SRPAC on Fe-CO for real enzyme samples is on the margin of detection under the current BL09XU setup, it works well for model complexes. In addition, the application to real enzymes can be used elsewhere when a higher beam intensity is available.

Instrumentation-wise, we compared the performance of the traditional time to amplitude converter (TAC) with the performance of the newer multichannel scaler (MCS), especially in terms of signal to noise, time resolution, and APD selectivity. The two TACs summed four APD elements while two MCSs handled individual APD element separately.

The second progress is to extend NRVS measurement to the region of Fe-H/D stretching modes. The Fe-H/D were observed previously only for one pair of hydride/deuteride samples. In this study, we have established a systematic route to measure the Fe-H/D stretching modes in hydrogenase and nitrogenase model complexes, making such a measurement standard in the future.

Particularly, we have investigated two pairs of such hydride containing samples: 1) an [FeFe] hydrogenase model (Fe(H/D)HFe for short) [1]; 2) a high spin (HS) double H bridge model complex (FeHHFe or FeDDFe for short) [2]. Very few hydride complexes are known in which the metals have a high spin electronic configuration, and very few have two H or two D in the bridging positions. The pair are HS iron(II) hydride/deuteride isotopologues with two H (or two D) in the bridges have been examined. This is a good nitrogenase model, and understanding H/D exchange mechanisms in these HS iron hydride complexes is relevant to currently postulated nitrogenase mechanisms.

References:

- [1] Liu, Y et al, "[FeFe] hydrogenase active site modeling: a key intermediate bearing a thiolate proton and Fe hydride", *Chem. Commun.*, 2013, 49: 4743-4745.
- [2] Dugan, T et al, "Synthesis, Spectroscopy, and Hydrogen/Deuterium Exchange in High-Spin Iron(II) Hydride Complexes", *Inorg. Chem.* 2014, 53: 2370–2380.

放射光メスバウア分光と XRD を用いた地球物質の高温高圧その場観察

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、鈴木那奈美¹、前田郁也¹、浜田麻希³、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^{1,2}。また、鉄は常圧下では磁性を持つが、高圧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が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

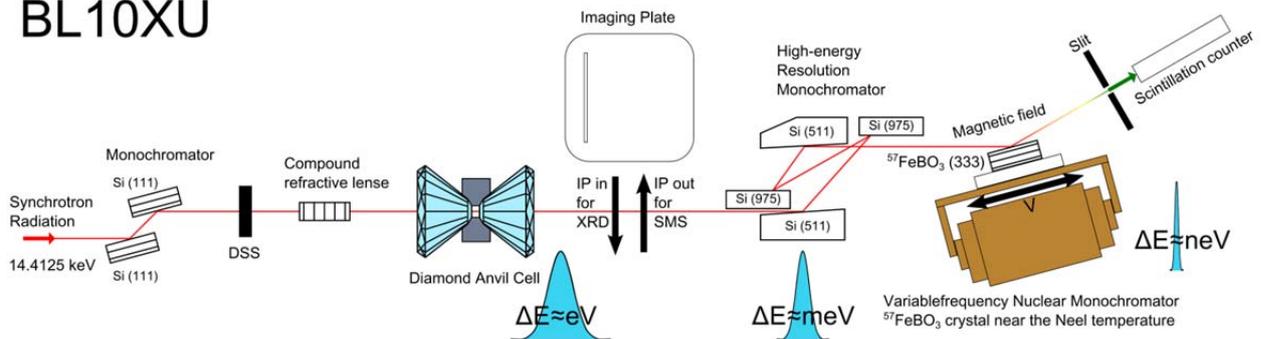


図1. BL10における放射光メスバウア分光と XRD 同時測定光学系。

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。試料としては、⁵⁷Fe に富ませた Fe-Si 合金、(Mg,Fe)O, Fe₃S, FeO, 2 価鉄に富んだ MORB ガラスや 3 価鉄に富んだ MORB ガラスを高圧力下で測定した。X 線回折も行い、結晶構造も同時に情報を得ている。圧力決定や結晶構造決定などに用いており、例えば Fe-Si 合金は 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。これはまでは室温高圧下での測定や外熱セルを持用いた高温高圧下での測定を行ってきたが、現在レーザーを用いた加熱試料の高温高圧下での測定も行ない始めた。これによって実際の地球内部条件を再現する温度圧力条件での測定が可能となりつつある。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* 99, 1555–1562, 2014.
- 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, 「高圧下における放射光 X 線回折・メスバウアー分光複合同時測定法の開発」, 2008, 第 54 回高圧討論会, 新潟, 2013 年 11 月 15 日.

NRVS for structural definition of non-heme iron enzyme intermediates**Kiyoung Park, Kyle D. Sutherlin, Lars H. Böttger, Lei V. Liu, Yoshitaka Yoda, Makoto Seto, and Edward I. Solomon**

Mononuclear and binuclear non-heme iron enzymes catalyze a wide array of reactions of O₂ with substrate in Nature. In many cases oxygen intermediates active in catalysis are inaccessible to traditional spectroscopic methods, in particular resonance Raman, and their structures thus 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 S = 1 and 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 elucidate how substrate orientation in this enzyme leads to halogenation of the native substrate but hydroxylation of a non-native substrate. For mononuclear non-heme iron systems we have systematically studied the spectral changes in going from a side-on ferric peroxo species to an end-on hydroperoxide species. We are now applying these results to understand the peroxy intermediate in the Rieske dioxygenases and its mode of oxygen activation in electrophilic attack on aromatic substrates. We have also 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 and to understand the activation of peroxide for electrophilic chemistry by binuclear non-heme enzymes. Finally we have just completed a NRVS study of intermediate Q in soluble methane monooxygenase which has defined its geometric and electronic structure, and its activation for H-atom abstraction from the strong C-H bond in methane.

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）、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）、澤野 憲太郎、野平 博司（東京都市大学）

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ル(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ル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を確立する必要がある。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。

- Ge 系混晶半導体チャネル MISFET の実現には、低温プロセスによる不純物ドーピング技術の確立が必要である。リン酸溶液中レーザードーピング法は、基板を加熱することなく不純物を導入することが可能な手法である。本手法によって Ge(110)基板にリン不純物のドーピングを行った。レーザーのエネルギー密度を 1.0 J/cm^2 、ショット数を 100 回の条件下でドーピングした試料について、斜め研磨法によって 1° の傾斜をつけ、マイクロビーム HAXPES によって P1s コアスペクトルを測定した。P1s スペクトルを P^0 と P^+ 成分に分離を行い、この強度比から活性化率の求めた。その結果、平均活性化率は 67% と見積もることができた。(関連成果は、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月@東海大学)で発表)
- 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、 $\text{Si}_{0.72}\text{Ge}_{0.28}$ の ΔE_{VB} ($\Delta E_{\text{VB}}[\text{eV}] = (E_{\text{Ge}2p} - E_{\text{VB}})_{\text{sample}} - (E_{\text{Ge}2p} - E_{\text{VB}})_{\text{Ge}}$) は、SiGe 層の歪みと相関があり、歪量が大きくなるとともに、増加することを明らかにした。(関連成果は、第 62 回応用物理学会春季学術講演会(2015 年 3 月@東海大学)で発表)
- Ge 基板上に Layer-by-Layer 堆積した Al_2O_3 (3.5nm)層の熱的安定性を評価するために、酸素雰囲気中の熱処理(O_2 PDA)前後において、広角電子レンズを用いた深さ方向分析を行った。400°C O_2 PDA 処理によって、 Al_2O_3 層中に Ge の拡散が進行し、ほぼ均一分布となることが明らかとなった。一方、500°C PDA では、基板界面の酸化反応が優先的に進行する結果、界面に Ge 酸化層が形成することが分かった。

謝辞> 本発表は、長期利用課題(BL47XU, 課題番号 2014A0109, 2014B0109, および 2015A0109)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。

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

Kenji Hagiya¹, Takashi Mikouchi², Kazumasa Ohsumi³, Yasuko Terada³, Naoto Yagi³, Mutsumi Komatsu⁴, Shoki Yamaguchi¹, Arashi Hirata¹, Ayaka Kurokawa¹, Michael E. Zolensky⁵ (Principal Investigator). ¹Graduate School of Life Science, ²Univ. of Hyogo, School of Science, ²Univ. 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, interplanetary dust particles (IDPs) collected in Earth's stratosphere, and the recent meteorite falls and finds Jbilet Winselwan, Sutter's Mill, Mayo Belwa, and halite separated from Monahans. 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 mono-chromator. 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) μm^2 at the sample position. Diffraction patterns are collected on the two-dimensional detector (CMOS Flat panel detector, Hamamatsu Photonics K.K.). The samples are attached to an XYZ-stage, and the target micro area in the sample was adjusted on the micro-beam position under an optical microscope. We applied energies from 30.00 to 20.00 keV ($\lambda=0.4133\text{-}0.6199 \text{ \AA}$) at increments of 40 eV with each exposure time being 0.5 seconds. The instrument parameters were calculated from the Debye-Scherrer rings in the diffraction pattern of Si powder (NIST 640c) taken at 30 keV and the values were used for further analysis.

Meteorites: We made critical measurements of the crystal structures and cell parameters of secondary alteration minerals in the Sutter's Mill, Jbilet Winselwan, Mayo Belwa meteorites, unique meteorites which contains materials similar to those that will be collected by the OSIRIS-REx and Hayabusa 2 sample return missions [1,2], a preview of samples from these missions.

Hayabusa Samples: We continued our work on 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].

Olivine and Pyroxene in Comet Wild 2, IDPs 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, and chondritic IDPs. The results have completely

changed our understanding of the origin and evolution of the outer solar nebula [8].

References: [1] Zolensky et al. (2014) Mineralogy and petrography of C asteroid regolith: The Sutter's Mill meteorite. *Meteoritics and Planetary Science*, **49**, 1997-2016; [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 asteroidal sample return mission. *MAPS* **49**, 1305-1314; [5] Zolensky et al. (2014) Shock state of Itokawa regolith grains. *Hayabusa 2014: 2nd Symposium of Solar System Materials. Abstracts*; [6] Nakamura et al., *Meteoritics and Planetary Science*; [7] Zolensky et al. (2012) The shock state of the Itokawa samples. *43rd Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract XXXXI; [8] Komatsu et al. LIME silicates in amoeboid olivine aggregates: Indicator of nebular and asteroidal processes. Submitted to *Meteoritics and Planetary Science*.

クリーン・高効率次世代エンジン開発への X 線光学技法の適用： 超高速燃料噴霧の形成メカニズム解明及び理論モデル構築

国立研究開発法人産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門

文石洙、駒田佳介、小熊光晴

脱石油化、温暖化の抑制は世界共通の課題であり、日本のようなエネルギー技術先進国において従来エンジンの超高効率化による低炭素・グリーン社会の実現が急務である。エンジン熱効率向上には、燃焼室内に噴射される燃料と空気を混合させる噴射技術の高度化が重要であるが、燃料噴射に関わる物理現象にはまだ未解明な部分が多い。これまでのエンジン開発には、運転時に想定される全ての条件を実験的方法で解析することは非効率的・非現実的であることから、理論モデルに基づく噴霧・燃焼数値計算が併用されてきたが、燃料噴霧に関する不十分な理解は信頼性のあるエンジン数値計算の障害になってきた。

燃料噴霧の物理現象をモデル化し数値解析に適用するためには、ノズル内部および近傍の噴霧基部に関する理解が重要であるが、これまでのレーザ光学に基づく計測技法では噴霧基部の超高速・高密度領域の正確な情報を得ることが困難であった。そのため、既存の理論噴霧モデルの妥当性の検証が十分でなく、実験で得た噴霧形状に合わせて初期入力値とモデルの定数を任意に調整する、いわゆる合わせ込みがエンジン数値解析において一般的に行われてきた。

本研究課題は、低炭素・グリーン社会の早期実現に資する噴霧形成メカニズムの解明および理論モデルの構築を目指し、次世代燃料の物性及び様々な噴射条件が燃料噴霧の形成に及ぼす影響に関する X 線計測を行う。X 線噴霧計測には位相コントラスト画像法が用いられ、得られた X 線画像を用いて噴霧基部の流動構造およびダイナミクスを解析する。X 線の短い波長は噴霧基部の高密度領域における散乱・吸収を避け、噴霧内部の情報を検出器まで伝えることを可能とする。一方、X 線のナノ秒以下の短いパルスは噴霧基部の超高速流動における高時間分解能を持つ解析を可能とする。図 1 は本課題にて BL40XU に構築した X 線噴霧計測装置の概略を示す。一方、図 2 は X 線位相コントラスト画像から噴霧基部の流動構造およびダイナミクスを解析する手法を示す。

参考文献

1. S. Moon et al., *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 68, pp. 68-81, 2015.

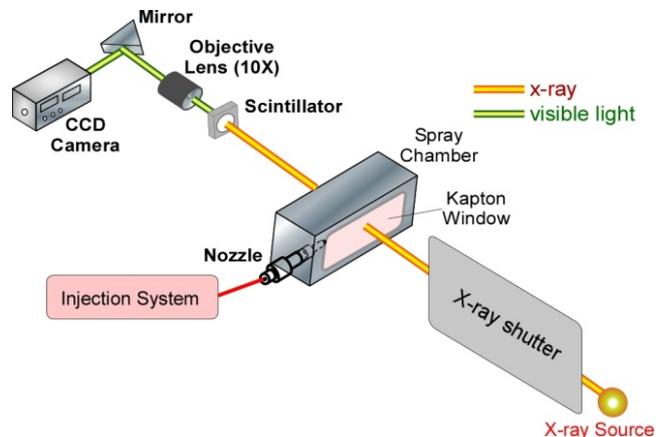


図 1. X 線位相コントラスト画像法の実験装置
@BL40XU¹⁾

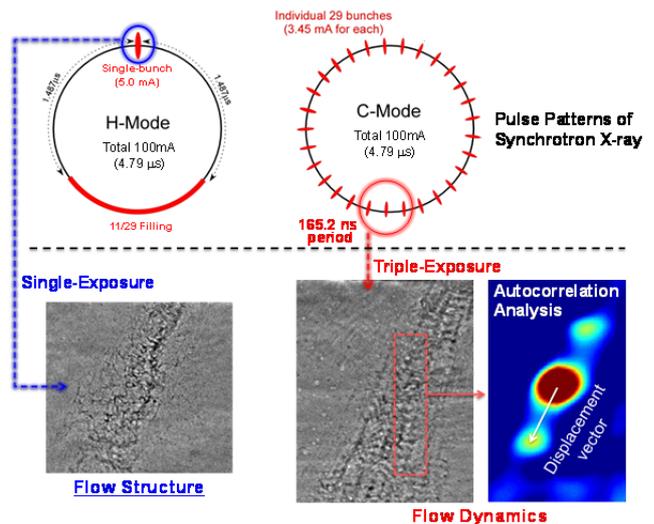


図 2. X 線位相コントラスト画像を用いた噴霧解析技法¹⁾

ナノ X 線顕微分光法を利用した分子環境地球化学的 アプローチによるサステナブル科学の推進

東京大¹、JAMSTEC²、静岡県立大³、JASRI/SPring-8⁴

高橋嘉夫¹、柏原輝彦²、光延聖³、寺田靖子⁴、新田清文⁴、宇留賀朋哉⁴

持続可能な（サステナブル）社会の実現は全人類にとって必須の課題であり、そのために地球・環境科学においては、現状の地球環境問題の実態解明・対策や新たな資源開発によるエネルギー・資源の長期的利用への貢献が重要である。我々のグループでは、化学素過程の解明を基に地球表層で起きている物質循環・元素の挙動に関する研究を進めてきている。こうした化学素過程の解明は、有害元素の挙動（環境問題）、有用元素の濃集現象（資源科学）、地球温暖化問題などの多くの問題の理解・解決の基盤となる。我々は、天然試料の分析や室内模擬実験などの様々な系に対して種々の X 線吸収微細構造（XAFS）法を利活用することで、地球表層で起きる化学素過程の解明に基づく環境化学・物質循環・資源化学の研究を進め、このような分野を分子環境地球化学と呼んで精力的に研究を進めている。本長期利用課題では、分子環境地球化学的に重要な研究対象に対して、SPring-8 の先端ナノ X 線顕微分光法を中心とした計測により化学素過程の解明を実現し、これを通してサステナブル科学の進展に寄与することを目的とする。具体的テーマとして以下の 3 つを挙げたが、本研究で特に重要な点は、様々な実試料への応用を進めることで最先端のナノ X 線顕微分光法を最大限に活用し、実試料へ適用する際の種々の課題をクリアし最適化を進めることにある。

<1. エアロゾル中の元素の化学種解明：ナノ X 線顕微鏡>

本研究では、エアロゾル粒子中の様々な元素の 1 粒子ごとの化学種を 100 nm 集光 X 線を用いた XAFS (XANES+EXAFS) により調べている。その一環として、北太平洋などの HNLC 海域で植物プランクトンの増殖を制限している鉄の化学種解明によりエアロゾル中の鉄の水溶性を調べ、植物プランクトンの増殖と二酸化炭素吸収に与える鉄の影響を調べた。BL37XU を用いたサブミクロンの X 線ビームを用い、エアロゾルの個別粒子中の鉄の化学種解明を行った。これらから、特にサブミクロンの粒子に人為起源の酸化鉄（ヘマタイト、フェリハイドライト）が存在することが分かり、一方室内実験からこれらが非常に溶解し易い鉄であることが分かった。別途、鉄の安定同位体比の分析も進めており、これまでの報告で最も低い鉄の安定同位体比が検出された。これらから、人為起源粒子は主に酸化鉄の状態をとり、低い安定同位体比を持つことが分かった。この人為起源の鉄は水溶性が高いため、太平洋北部でのプランクトンの増殖に影響を与え、地球規模での地球寒冷化に寄与する可能性があることが示唆された。

<2. 有用元素の濃集過程の解明：蛍光分光 XAFS 法>

サステナブル社会構築のためにも重要なハイテク産業の展開には、レアメタル・レアアースの利用が不可欠であるが、資源の希少性や偏在性ゆえに多くの問題が起きている。これらの有用金属資源の生成メカニズムを明らかにすることは、類似の金属資源を探索する上で重要な指針を与える。白金などのレアメタル資源として、太平洋海底のマンガン団塊への白金の濃集が報告されているが、その濃集過程は分かっていない。本研究では、BL37XU における超高感度蛍光分光 XAFS 計測により、この白金の XAFS スペクトルを測定することに成功した。その結果、白金はマンガン団塊中で 4 価・酸素配位の化学種として存在していることが分かった。この結果は、海水中の PtCl_4^{2-} が酸化を受け、マンガン酸化物と直接結合を持って取り込まれることを示唆しており、マンガン酸化物による白金の濃集機構に大きな示唆を与える。

<3. 微生物を用いた資源回収の研究>

レアメタルの問題解決のためには、低コスト製錬技術の開発も急務であり、微生物を利用した低コスト型金属製錬技術「バイオリッチング」が注目を浴びている。本研究では、ナノ XRF-XAFS 分析を利用して、微生物細胞周辺の対象金属元素の観察に基づいて、微生物による鉱物溶解代謝反応を分子レベルで解明することを目指している。

普遍元素を用いる高機能触媒の創製： 先端放射光技術の包括的利用に立脚した触媒元素戦略の実現

¹京都大学化学研究所, ²大阪大学基礎工学研究科, ³東京工科大学工学部, ⁴九州大学先端物質化学研究所, ⁵CREST

¹高谷 光, ¹磯崎 勝弘, ¹⁵岩本 貴寛, ¹中村 正治, ²満留 敬人, ³原 賢二, ⁴⁵永島 英夫

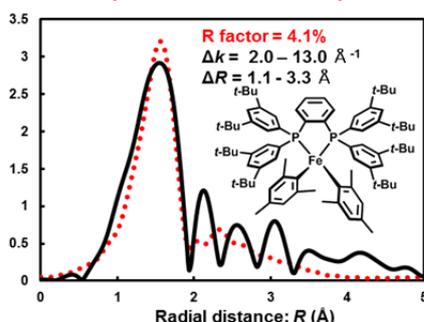
近年, Pd, Pt, Rh, Ru 等の希少・貴金属触媒を利用する現行の化学プロセスを, Fe, Mg, Al 等の地殻含有量の大きな普遍元素や, 地殻含有量が大きな (~ppm) Mn, Co, Ni, Cu 等の 3d 金属元素で代替する「元素戦略」に則った新しい触媒システムの創製が喫緊の課題となっている。本研究課題では, SPring-8 の先端放射光技術の多角的かつ集約的な利用によって, 元素戦略に則った新しい触媒システム創成とこれらを用いる有機合成プロセスの開拓を目的とした研究を行う。

触媒元素戦略において重要性の高い 3d 金属元素から合成された錯体触媒は, 酸素や水分, 熱に対して不安定であるだけでなく, 一般に常磁性を示すため溶液 NMR 等の従来の分光学的手法による分子構造解析は極めて困難である。申請者らは 3d 金属の中でも特に普遍性の高い Fe を利用し触媒開発に注力した研究を進めてきた。その過程において, 1) 常磁性のために従来の溶液 NMR では困難な反応溶液中の触媒中間体の同定と構造研究に BL14B2 における溶液 XAFS が極めて有効な手法となること, また 2) BL02B1 および BL40XU における微小結晶の迅速単結晶 X 線構造解析が単離した不安定 Fe 触媒中間体の精密分子構造の決定に有効な手段となりうること, さらに 3) 上記溶液 XAFS のノウハウを活用することで, BL27SU を利用した溶液軟 X 線 XAS による Fe 触媒中間体の L-edge XAFS に基づく Fe 触媒中間体の 3d 電子構造解析が可能であることを明らかにしている。そこで, 本提案課題では BL14B2 での溶液 XAFS による触媒中間体の同定・構造解析と電子状態解析を基軸として, BL02B1, BL40XU での迅速微小単結晶解析および BL27SU での軟 X 線 XAFS による d 電子構造解析というビームライン横断型の包括的放射光利用に立脚した触媒研究を行う。これによって, Fe をはじめとする常磁性 3d 金属の錯体触媒および触媒中間体に関する構造・物性研究ならびに反応機構研究の飛躍的な推進を成し遂げ, 触媒設計に必要な基礎的知見を産学両分野に提供したい。

尚, 有機溶媒中に溶解した金属錯体の構造決定を基軸として, 錯体分子そのものの電子状態や反応性を包括的かつ定量的に解き明かすことのできる本手法は, 3d 金属に限らず遷移金属全般に有効な普遍的な手法である。従って, 本手法を応用することで既存の貴金属触媒反応 (Pd, Pt, Rh, Ru) における未解決の諸問題についても一気に解決されるなどの波及効果が期待される。また, BL27SU の軟 X 線解析と BL02B1 の結合次数解析から, 有機溶媒中での各種配位子の分光化学系列を定量的に決定することが可能であり, 70 年来の課題である有機溶媒中での正確な分光化学系列の決定が可能となる等, 基礎化学への大きな貢献も期待される。

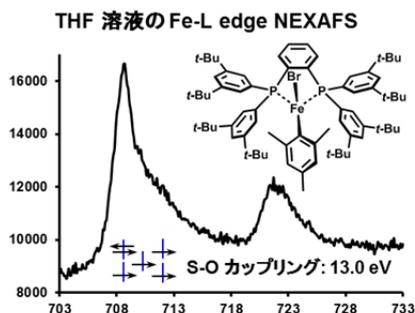
溶液中分子構造

XAFS (BL14B2, BL01B1)



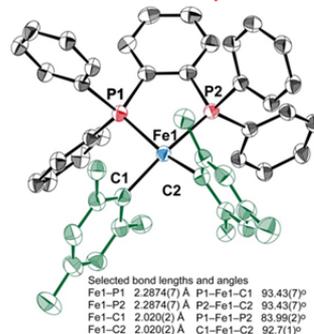
3d 電子構造

NEXAFS (BL27SU)



単結晶 X 線分子構造解析

(BL02B1, BL40XU)



参考文献

Takaya, H.; Nakajima, S.; Nakagawa, N.; Isozaki, K.; Iwamoto, T.; Imayoshi, R.; Gower, N.; Adak, L.; Hatakeyama, T.; Honma, T.; Takagaki, M.; Sunada, Y.; Nagashima, H.; Hashizume, D.; Takahashi, O.; Nakamura, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 2015, Vol. 88, pp. 410-418, 2015 (BCSJ Award 受賞)

Study on contribution of the orbital magnetic moment to the interfacial Dzyaloshinskii-Moriya interaction

Sanghoon Kim^{1*}, Kohei Ueda^{1*†}, Kihiro Yamada¹, Motohiro Suzuki², Yoshinori Kotani², Tetsuya Nakamura², Kohji Nakamura³, Tomohiro Koyama⁴, Daichi Chiba⁴, Takahiro Moriyama¹, Kab-Jin Kim¹ & Teruo Ono^{1‡}

¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan*

²*Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI/SPRING-8), Sayo, Hyogo 679-5198, Japan*

³*Department of Physics Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507, Japan*

⁴*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan*

*These authors contributed equally to this work

‡Correspondence to: ono@scl.kyoto-u.ac.jp

†Present address: Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA

In recent few years, chiral interaction between two atomic spins with a neighboring atom due to a large spin orbit coupling in an ultra-thin ferromagnetic layer has attracted intense interests, which is known as Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI) [1,2]. Chiral spin textures such as a skyrmion or a Néel-type chiral domain wall can be formed between adjacent magnetic domains in an ultra-thin ferromagnetic (FM)/a heavy-metal (HM) bi-layer due to strong DMI at the interface [3]. Discovery of the skyrmion, which is topologically-protected-magnetic soliton, has opened a novel avenue for next-generation information storage since spin winding of the skyrmion is just only a few nanometer scale [3,4]. In particular, as shown in recent outstanding results, spin current from the heavy-metal layer gives rise to spin Hall torque on the localized spins in a ferromagnetic layer. DW in the ferromagnetic strip can be moved with high velocity of ~few hundreds m/s by the spin Hall torque only in the case that it has a chiral Néel-type configuration induced by DMI [6]. Though it has been elucidated that DMI at interface has major role for formation of those chiral spin texture, the origin of such a striking effect of DMI at an interface is still debating issue [5]. However, there is no experimental reports about the relation between Rashba field and DMI so far. In this study, we demonstrate the strong temperature dependence of DMI-induced effective field (H_{DMI}) in the Co/Ni strip with Pt seed-layer. Result from time-of-flight measurement using in-plane magnetic field presents that H_{DMI} is ~80% larger at 100K than that at 300K. We experimentally confirmed that a ratio between perpendicular (m_{orb}^{\perp}) and in-plane (m_{orb}^{\parallel}) orbital magnetic moment at 100K is ~60% larger than the case of room temperature. Since DMI strength is directly related to the Rashba constant (α_R) which is determined by a ratio $m_{orb}^{\perp}/m_{orb}^{\parallel}$, our experimental result reveals that the orbital magnetic moment plays a critical role for the temperature dependence of H_{DMI} .

This work was partly supported by a Grant-in-Aid for JSPS fellows, a Grant-in-Aid for Scientific Research (S), a Grant-in-Aid Scientific Research (C), a Grant-in-Aid for Young Scientists (B), a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas, the Collaborative Research Program of the Institute for Chemical Research, Kyoto University, and the R&D Project for ICT Key Technology of MEXT. This work has also been performed with the approval of the SPRING-8 Program Advisory Committee (Proposal Nos. 2015A0117, 2015A0125)

Reference

1. Dzyaloshinskii, I. E. *Sov. Phys. JETP* **5**, 1259 (1957).
2. Moriya, T. *Phys. Rev.* **120**, 91–98 (1960).
3. Fert, A., Cros, V. & Sampaio, J. *Nat. Nanotech.* **8**, 152-156 (2013).
4. Emori, S., Bauer, U., Ahn, S.-M., Martinez, E. & Beach, G. S. D. *Nat. Mater.* **12**, 611–616 (2013).
5. Yang, H. et al. arXiv:1501.05511 (2015)

結晶構造に基づく Cas9 の PAM 特異性の改変

○平野央人¹、西増弘志^{1,2}、石谷隆一郎¹、濡木理¹

(¹東京大学、²科学技術振興機構さきがけ)

Crystal structure of Cas9 in complex with guide RNA and target DNA

○Hisato Hirano¹, Hiroshi Nishimasu^{1,2}, Ryuichiro Ishitani¹, Osamu Nureki¹

(¹The University of Tokyo, ²JST, PRESTO)

Cas9 は原核生物の CRISPR-Cas 獲得免疫機構に関わる RNA 依存性 DNA エンドヌクレアーゼである。Cas9 はガイド鎖 RNA と複合体を形成し、ガイド鎖 RNA と相補的な 2 本鎖 DNA を切断する。ガイド鎖 RNA を変更することにより任意の DNA 配列を標的とすることができるため、Cas9 はゲノム DNA の任意の領域を特異的に切断し、ゲノム情報を改変することのできる簡便なゲノム編集ツールとして注目されている。しかし、Cas9 による標的 DNA の切断には標的配列の近傍に PAM (Protospacer Adjacent Motif) とよばれる特定の塩基配列が必要である。現在、主にゲノム編集に利用されている *Streptococcus pyogenes* 由来 Cas9 は 5'-NGG-3' (N は任意の塩基) のみを PAM として認識するため、ゲノム編集を行う際に標的配列が制限されることが問題とされていた。

そこで、本研究ではより広範な PAM を認識するゲノム編集ツールの創出を目標とした。そのために、現在知られている Cas9 オルソログの中で最も広範な PAM を認識するオルソログに着目し、Cas9-ガイド鎖 RNA-標的 2 本鎖 DNA 複合体の結晶構造を 1.8 Å 分解能で決定した。結晶構造から Cas9 による PAM 認識機構が明らかとなった。さらに、構造情報に基づき PAM 認識残基を変異させることにより、Cas9 による PAM 認識の特異性を改変することに成功した。

サイト選択原子イメージングを基盤技術とした

蛍光X線・光電子ホログラフィーの相乗利用研究領域の開拓・創成

名古屋工業大学、奈良先端科学技術大学

林 好一、大門 寛

機能材料には、物質が機能を発現するための原子サイト、すなわち「活性サイト」が存在する。半導体中のドーパントや触媒の反応サイトなどがその例である。「活性サイト」の原子配置を理解することで、既存材料の飛躍的な機能向上、さらには、全く新しい新規材料のデザインが可能になる。三次元的に「活性サイト」を可視化する測定技術は、材料科学の発展にとって必要不可欠なものである。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¹⁾は、数 nm にわたる広い範囲の局所構造、すなわち中距離局所構造を評価できるため、nm オーダーの特異なクラスター構造など、従来手法では一部想像に頼るしかなかった原子配列の全体像を解明する研究への応用が期待されている。一方、バルク測定に向く蛍光X線ホログラフィーと表面観測に向く光電子ホログラフィーは、中距離構造解析技術としての類似性があるにも関わらず、長年にわたる継続的な手法開発の結果として、各々の計測に適した測定試料を選んで研究されてきた経緯がある。そこで、本長期課題では、材料開発研究者側の立場に立ち、真に知りたい構造情報を、蛍光X線ホログラフィー、そして光電子ホログラフィーの両者を駆使することによって導き出し、新規材料創製に繋げることを目標として掲げている。

一方、高性能材料の多くが複雑な構造を持ち、機能を司る添加元素も複数の状態(例えば価数の異なるもの)を持つものが多い。例えば、触媒、超伝導物質、シンチレーター等である。材料開発研究者には、まさに、状態の異なる元素の局所構造を観測し活性サイトの同定を行いたい、という欲求がある。このような事実から、サイト選択原子イメージング技術の開発を、原子分解能ホログラフィー研究における新機軸とした。本長期利用課題では、このような新技術の開発を基盤とし、バルク敏感な蛍光X線ホログラフィーと表面敏感な光電子ホログラフィーの融合を図りたいと考えている。

2015A 期においては、新学術領域研究「3D 活性サイト科学」²⁾の助成によって、新しい装置の整備を行った。また、光触媒である Rh:SrTiO₃³⁾及び 2 次元層状物質の超伝導体である K:FeSe 等の測定を行った。Rh:SrTiO₃ については、Rh³⁺ 及び Rh⁴⁺ のものの測定を行ったが、異なる三次元局所構造がイメージングされた。K:FeSe については、層間に挿入されている K の原子位置の解析を進め、超伝導機構との関連性について議論している。

参考文献

- 1) K. Hayashi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).
- 2) <http://www.3d-activesite.jp/>
- 3) S. Kawasaki, et al., Appl. Phys. Lett. 101, 033910 (2012).

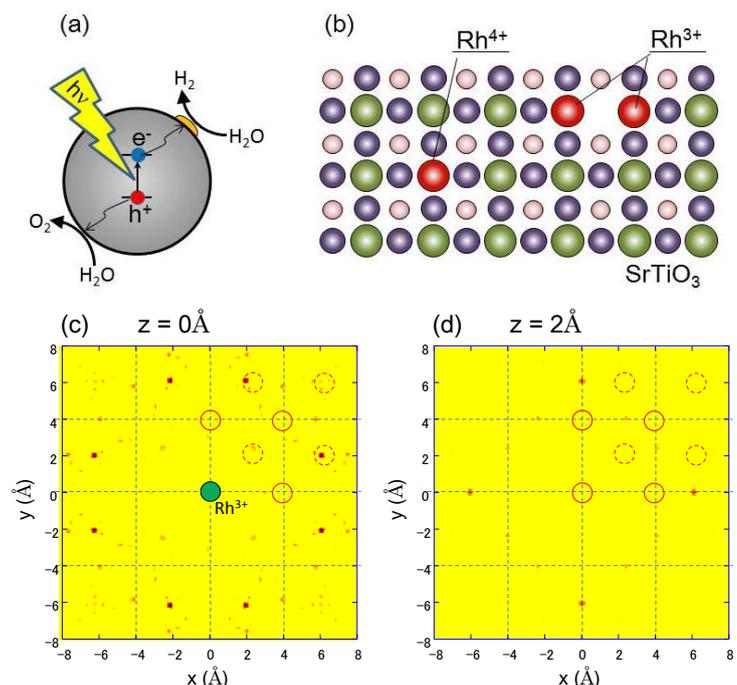


図 1. (a):光触媒 Rh:SrTiO₃、(b):価数による局所構造の違い。(c)、(d): Rh³⁺周辺の原子像。明らかに Ti に置換していないことが分かる。

P-115

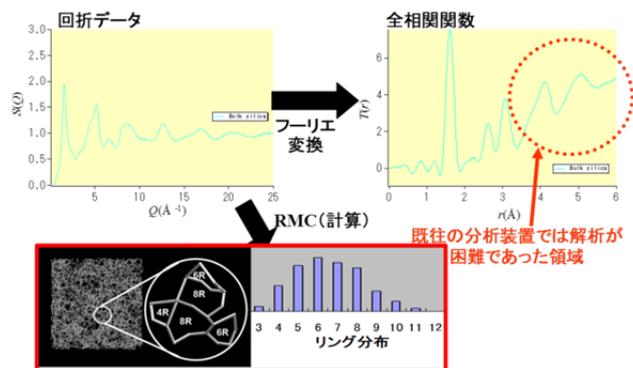
革新的機能性ゼオライトの設計を目的とした生成メカニズムの時分割原子・ナノスケール解析

(Time resolved analysis of zeolite formation mechanism at atomic and nano scales: Towards the design of novel functional zeolites)

脇原徹 (実験責任者: 東京大学)、飯田剛之 (東京大学)、助永壮平 (東北大学)、
稲垣怜史 (横浜国立大学)、津野地直 (広島大学)、田原周太 (琉球大学)

ゼオライトは持続的社会的形成のために大きく貢献するキーマテリアルといっても過言ではなく、今日では年間 100 万トン以上製造されている。さらに、ゼオライトの特性が触媒プロセス、工業プラントの性能・サイズなどを決定しており、その波及効果は極めて大きい。ゼオライトは主に構造規定剤含有アルミノシリケート非晶質を水熱条件下での加熱による結晶化により得られるが、出発物質が非晶質であることから、その生成過程は十分に解明されておらず、経験則に基づいたトライアルアンドエラー的なアプローチにより新規材料合成が試みられてきた。今後、こういった材料開発において日本が世界を先導する立場をとるためには、その生成過程を原子・ナノスケールで調べることにより、構造規定剤や構成元素の役割を明確にし、得られた情報に基づいた設計を試みる必要がある。以上の目的を達成するためには、回折パターンのブラッグピークの有無にかかわらず、原子・ナノスケールにおける構造情報が直接観測できる、X 線二体分布関数 (PDF) 解析および、その情報に基づいた構造モデリングによる 3 次元構造解析を時分割で行う必要がある。SPring-8 の特徴である 60keV 以上の高エネルギー X 線を用いれば、世界最高レベルの PDF データを取得することができるため、これを最大限に生かした長期課題を行うこととなった。

本長期課題では、放射光高エネルギー X 線全散乱測定を軸としたゼオライト合成原料 (非晶質) の結晶化過程を時分割測定により理解することを第一の目的とする。また、第二の目的として既往の合成手法に加え、セラミックプロセスを応用したプレ及びポスト処理を行うことにより、今までに報告例のない新しい組成をもつゼオライトを創造し、新規反応を実現するゼオライト、高触媒活性・高耐熱水蒸気性を併せ持つゼオライトを自在設計するための基盤技術を創出することにある。



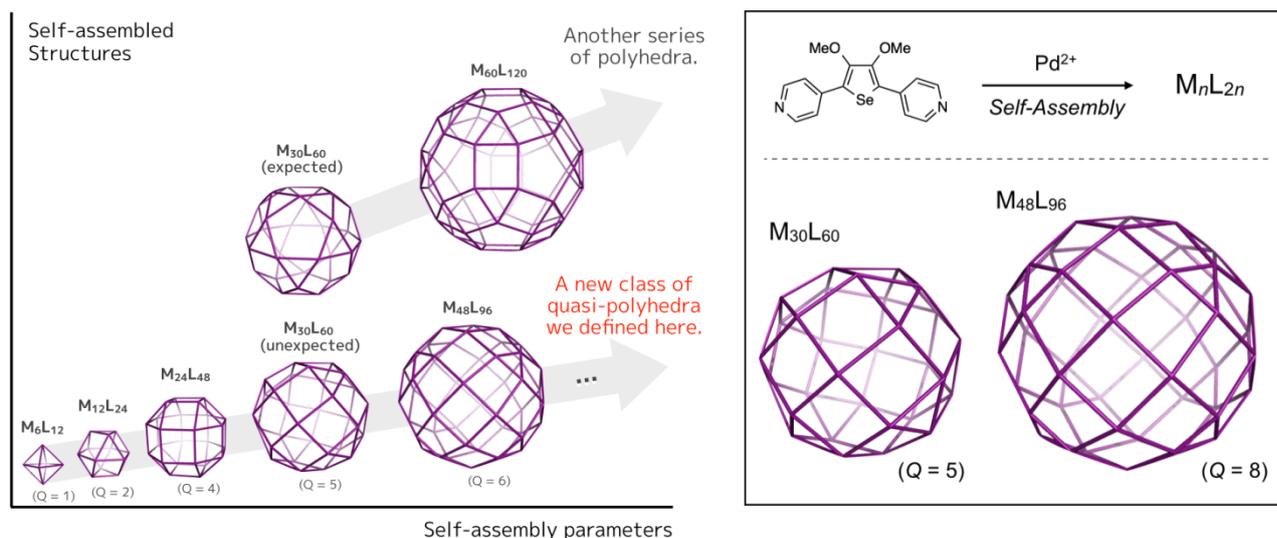
高エネルギー X 線全散乱法 (非晶質前駆体及び結晶の構造解析)

自己集合の幾何学的制御：放射光が解き明かす新規幾何構造

○藤田大士¹・上田善弘¹・佐藤宗太²・藤田誠¹ (¹東大院工・²東北大 AIMR)

折れ曲がり角度を有するビピリジル二座配位子(L)と、平面四配位をとる Pd²⁺イオン(M)と混合すると、M_nL_{2n} 組成の中空球状錯体が自己集合する^[1]。自己集合生成物として、対称性の高い正多面体、半正多面体型錯体が安定に生成すると仮定すると、とり得る n の値は n=6, 12, 24, 30, 60 に限定される。実際これまでに、n=6, 12, 24 の錯体の構築を報告してきた。今回、これまでで最大の折れ曲がり角度を有するセレンフェンを中心骨格とする配位子 (152°) を合成し、n ≥ 30 のより大きな球状錯体の合成を試みた。しかし、放射光を用いた単結晶 X 線回折による分析の結果、このセレンフェン配位子に由来する自己集合生成物は組成こそ M₃₀L₆₀ であるものの、予想とはまったく異なる立体構造を有することが確認された。この M₃₀L₆₀ 錯体は、ねじれた平面を有するため厳密な意味での「多面体」ではない。またその構造はキラルであり、右手型と左手型が存在する特徴がある。本研究では、このキラル M₃₀L₆₀ 錯体の生成を合理的に説明する数学的考察を試みた。

化学の要請から以下の三点を仮定した。1) 多面体を構成する面は四角形または三角形を取る。2) 4つの面が一つの頂点で交わる。3) 正六面体の対称性を持つ。そして F(h, k) (h, k=自然数) という指数と、その代表値として Q 値 (Q = h²+k²) を定義した。すると、F(h, k) 指数により新たに定義された多面体系列は、我々が対象としてきた M_nL_{2n} 錯体の自己集合を明確に説明できる事がわかった。Q 値は、その定義から、Q = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10... と非連続的な値をとる。そしてこれら Q 値の一つずつが、それぞれ一つの多面体に対応する。我々がこれまでに報告してきた錯体は、Q = 1 (M₆L₁₂)、Q = 2 (M₁₂L₂₄)、Q = 4 (M₂₄L₄₈) であり、今回得た M₃₀L₆₀ 錯体が Q = 5 (M₃₀L₆₀) となる。本研究ではさらに、先の考察に基づき Q = 8 (M₄₈L₉₆) の実験的観測を試みた。同様の自己集合の手法により M₄₈L₉₆ 組成の錯体の合成に成功し、さらにはその単結晶を得ることもできた。X 線構造解析の結果、得られた M₄₈L₉₆ 錯体は上述した議論で予想した通りの立体構造を持つことが示された。今回示した数学的考察は、単に自己集合生成物の規則性の説明となるだけではなく、これまで議論されていない新たな多面体群を規定するため (Q ≥ 5 に関して)、数学的見地からも興味深い。



REFERENCES

[1] Harris, K.; Fujita, D.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6703-6712.