



登録施設利用促進機関
公益財団法人高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
[普及情報課] Tel.0791-58-2785 Fax.0791-58-2786
[利用推進部] Tel.0791-58-0961 Fax.0791-58-0965

SPring-8

登録施設利用促進機関 公益財団法人高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

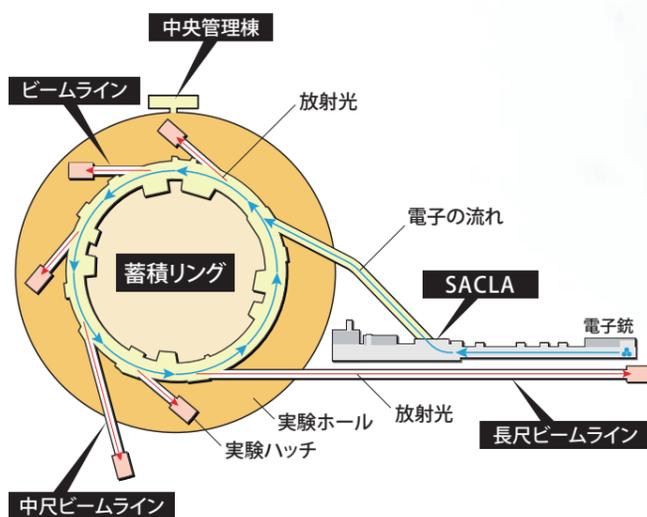
はじめに

放射光は、物質の解析、分析などを行うための画期的な手段として、材料科学、地球科学、生命科学、環境科学及び医学など様々な分野で、学術研究・産業応用に広く利用され、今後も更なる発展が期待されています。

SPring-8は、世界最高性能の放射光を発生することができる大型の研究施設で、1991年から建設を開始し、約6年の歳月をかけて完成しました。1997年3月に放射光の発生を確認し、1997年10月から広く開かれた共同利用施設として供用が開始されました。多くの利用者がここに集まり、最先端の研究が進められています。



「理化学研究所提供 2020年8月撮影」



SPring-8の放射光発生概念図

SACLAの電子銃から発生した電子をSACLAの加速器によって8 GeV (80億電子ボルト) まで加速します。この電子ビームを周長約1,500 mの蓄積リングに導入し、8 GeVのエネルギーを維持しながら偏向電磁石や挿入光源により放射光を発生させます。発生した放射光は、ビームラインを通して、蓄積リング棟内外に設けられた実験ステーションに導かれ、さまざまな実験に利用されます。

SPring-8って何?

SPring-8は科学の光ともいえる「放射光」を利用して、科学の研究や技術の開発を行う施設で、その性能は世界一です。民間企業・大学・官公庁など国内外の諸機関が様々な研究開発に利用しています。

名称の由来

SPring-8という名前(愛称)は、Super Photon ring 8 GeV (スーパー・フォトン・リング・8ジエブ)に由来しています。Photon = 光子(光のつぶ) GeV = ギガ電子ボルト(電子の運動エネルギーの単位)

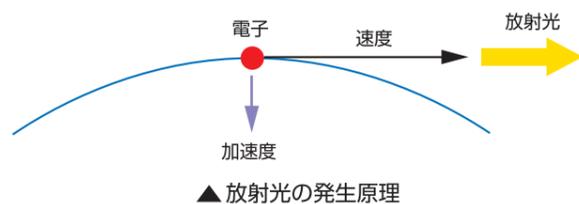
SPring-8の運営は施設者である国立研究開発法人理化学研究所(理研)が行い、SPring-8の利用者選定業務及び利用者支援業務(利用促進業務)を公益財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)が行っています。

放射光とは

◆ 放射光発生原理

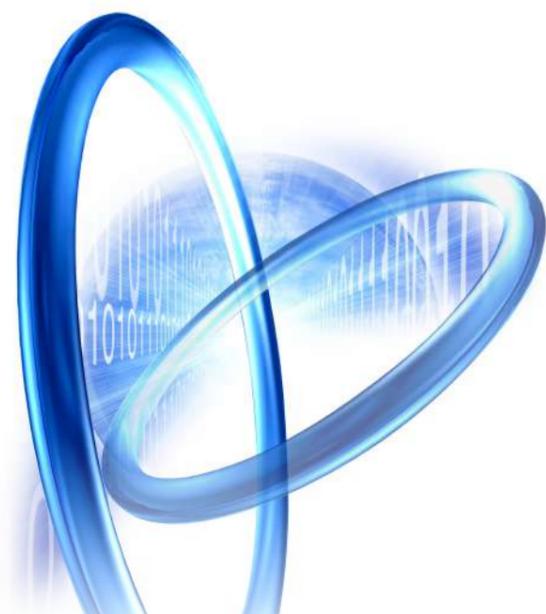
ほぼ光速で直進する荷電粒子が、その進行方向を磁石などによって変えられた際に発生する電磁波を放射光と呼び、1947年に電子シンクロトロンで初めて観測されました。放射光は、電子のエネルギーが高いほど指向性の良い明るい光となり、また電子のエネルギーが高く、進む方向の変化が大きいほど、X線などの短い波長の光を含むようになります。

電子は負の電荷をもっているため、その周りに電場を作っていますが、これは仮想の光子を雲のようにまとっていると考えられます。高エネルギーの電子が磁場で曲げられると仮想の光子が振り落とされて、現実の光子となって放出される、これが放射光のイメージです。



◆ 放射光の特徴

- 極めて明るい
- 細く絞られ拡がりにくい
- X線から赤外線までの広い波長領域を含む
- 偏光している
- 短いパルス光の繰り返し

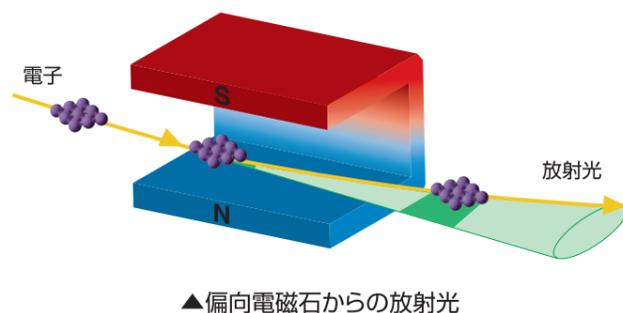


◆ 放射光を発生させるための磁石

電子の進行方向を変えるために用いる磁石のタイプとしては、電子をリング状の加速器に閉じこめるために必要な偏向磁石と、特定の形に組み合わせた磁石（アンジュレータ、ウィグラー）の2種があり、これらは電子の進路に挿入して用いられるため、挿入光源とも呼ばれる）があり、それぞれ特徴ある放射光が得られます。

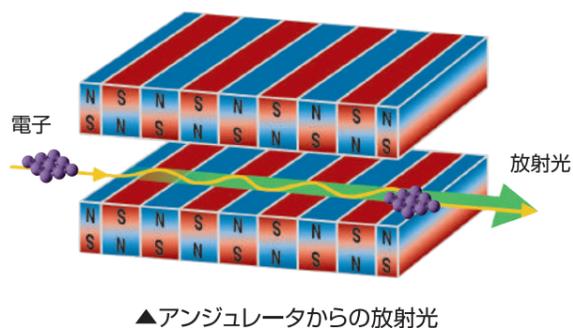
● 偏向磁石 (Bending Magnet)

赤外線からX線までの連続した波長の光（白色光）が得られます。



● アンジュレータ (Undulator)

電子を周期的に小さく蛇行させ、蛇行の都度発生する放射光を干渉させることにより、極めて明るい特定波長の光が得られます。

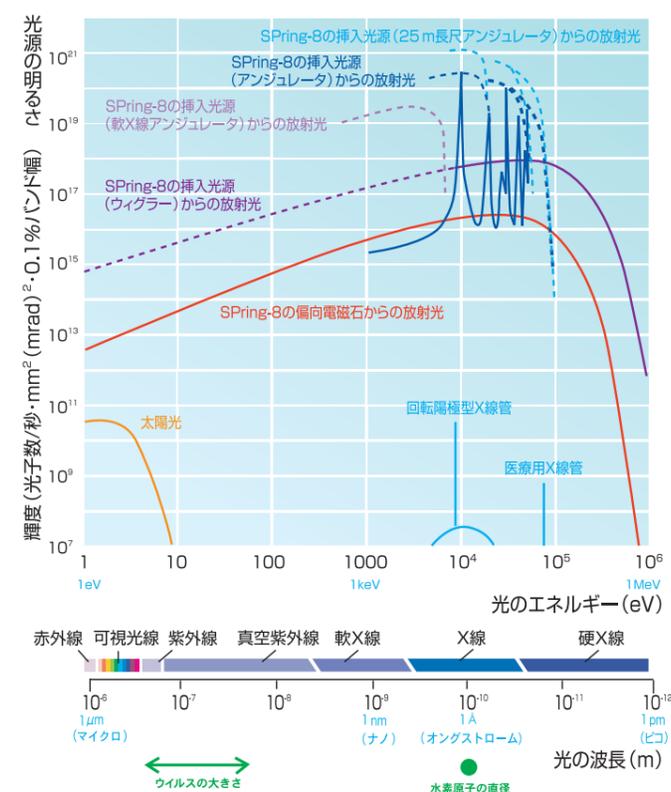


● ウィグラー (Wiggler)

電子を大きく複数回蛇行させることにより、より明るく波長の短い白色光が得られます。

◆ SPring-8の放射光の波長と明るさ

SPring-8からの放射光の明るさ（輝度）は、従来のX線発生装置から得られる光の明るさに比べ、10億倍となっています。



◆ SPring-8施設の特徴

- 硬X線 (300 keV) から軟X線 (170 eV) までの広い波長範囲で世界最高クラスの輝度、そのうえ、ガンマ線や赤外線も利用が可能です。
- 挿入光源を多数設置でき（最大38台）、これらの光を同時に利用可能です。
- 長い磁石列（通常の4.5 mに対し25 m）を持つ挿入光源の設置が可能です。
- 他放射光施設には見られない特徴ある実験施設（中尺ビームライン実験施設、RI実験棟、長尺 (1 km) ビームライン実験施設）に導入された放射光の利用が可能です。
- 高エネルギーガンマ線専用のレーザー電子光ビームライン (LEP) を備えています。



◆ 主な放射光施設



放射光で先端研究

◆ 放射光を利用すれば

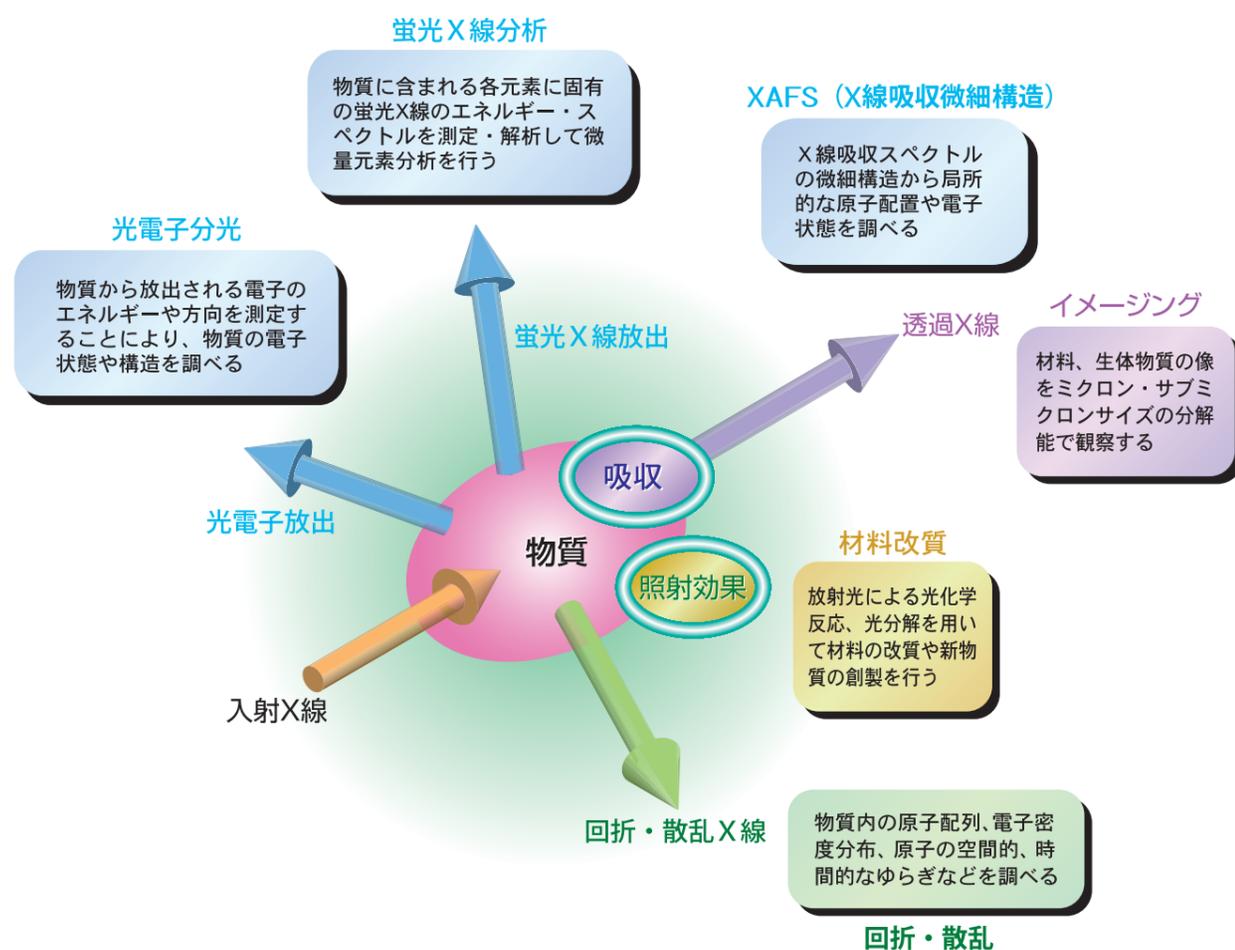
- 物質の種類や構造、性質を詳しく知ることができます。
- 様々な環境下での物質の構造や性質、及びその時間変化の様子を詳しく知ることができます。

放射光は以下のような広範な分野で基礎研究から応用研究、さらに、産業利用に役立っています。

- 生命科学**：タンパク質巨大分子の3次元構造解析、非結晶生体物質の溶液構造、薬剤設計、新薬開発など
- 物質科学**：先端材料の原子・電子の構造、極端条件下の材料物性、産業材料の評価、新物質創製と材料改質など
- 化学**：触媒反応の動的挙動、原子・分子分光、超微量元素分析及び化学状態、考古学的研究など
- 地球科学**：地球深部物質の構造と状態、極限環境下の物性、隕石・宇宙塵の構造など
- 環境科学**：生体試料中の環境汚染微量元素の分析、高性能電池材料の局所構造解析、環境浄化用触媒の分析など
- 医学**：微小血管造影法による微小血管の観察、CT、屈折コントラスト法による呼吸器系疾患の観察、位相差CTによる軟組織の観察など
- 産業**：半導体用新酸化物材料の評価、ナノ材料の評価、微量元素分析、材料の断層観察、材料の歪み分布解析など

このような科学分野を基盤とした**バイオテクノロジー**、**ナノテクノロジー**などの新技術は、新たなイノベーションへの先導となることが期待されます。放射光はこれらの技術発展に大いに貢献しています。

◆ X線と物質の相互作用



◆ 放射光を利用して行う研究

目的	研究手段	研究対象例
原子配列・構造の解析	生体分子結晶構造解析	極微小タンパク質結晶・タンパク質複合体の原子構造
	単結晶・粉末結晶構造解析	無機・有機結晶構造、電子密度分布解析
	二体分布関数(PDF)計測	結晶・非結晶固体・液体・複合材料の平均構造
	極端条件下X線回折	高圧・高温下での原子構造、地球深部物質構造
	時分割X線回折	動的構造変化、相転移
	表面回折	表面・界面構造、表面化学反応
	小角散乱	タンパク質分子の溶液構造、非結晶固体・液体・融体の局所構造
	X線光子相関法	スペckル測定、不均一構造のゆらぎ
	XAFS	原子の局所構造
	歪・二次組織解析	残留応力分布、結晶方位分布
機能の解析、状態・成分の分析	光電子分光	高温超伝導体・磁性体・半導体などの電子状態
	磁気散乱・吸収	磁気物性、スピン構造
	X線共鳴散乱	軌道秩序、電荷秩序
	XAFS	触媒作用、化学反応と中間体
	X線非弾性散乱	素励起・電子状態、フォノン分散関係
	蛍光X線分析	微量元素分析、元素分布測定
	核共鳴散乱	超微細相互作用、局所フォノン密度
	軟X線発光分光	X線蛍光・ラマン散乱、電子状態
	赤外線分光	分子振動、電子状態
	イメージング法による観察	屈折・位相コントラスト法
X線マイクロトモグラフィ		生体組織・工業材料・文化財などの三次元観察
X線顕微鏡		生体器官・細胞、材料・電子デバイスの観察
蛍光X線・X線トポグラフィ		格子欠陥、二次組織、結晶成長
コヒーレントX線回折顕微鏡		非結晶体の3次元可視化
材料の改質	照射効果	内殻励起分子解離、生物放射線効果
	光化学反応	超微細加工

生命科学 タンパク質結晶構造解析法

光合成水分解反応の機構

光合成における水分解・酸素発生反応は、光のエネルギーを生物が利用可能な化学エネルギーに変換し、大気中に酸素を供給し、それによって地球上酸素呼吸生物の生存を可能にする意味で極めて重要なものです。この反応は、光化学系IIという膜タンパク質複合体によって行われています。シアノバクテリア由来光化学系IIは17個の膜貫通タンパク質と3つの膜表面タンパク質により構成され、分子量350 kDaの単量体が二量体を形成して機能しています。この二量体の結晶構造をSPring-8の放射光を利用して1.9 Å分解能で解析した結果(図1左)、各サブユニットの構造や電子伝達に関わる成分の配置・構造が明らかになっただけでなく、そこに含まれる水分解・酸素発生反応触媒の構造が明らかになりました。この触媒は、 Mn_4CaO_5 の組成を持ち、「歪んだ椅子」の形をしており、 Mn_3CaO_4 がキュパン型の座部を形成し、4つ目のMnイオンがオキソ酸素を通してキュパンの外に繋がっていました(図1右)。キュパンの歪みを作り出している原因の一つは、5つの酸素原子のうち、O5と呼ばれる酸素原子とその周りのMnイオンとの結合距離が長いからです。このことは、O5が特殊な位置にあり、反応の過程で切り出され、酸素分子を形成するための基質酸素の一つを提供している可能性を示唆しています。実際に、閃光照射により水分解反応の中間状態(S_2 , S_3 状態)を作り、X線自由電子レーザー-SACLAを用いてポンプ-プローブ実験を行った結果、 S_2 状態では新たな水分子の挿入は見られなかったが、 S_3 状態では新たな水分子(O6)がO5の近傍に挿入され、O5とO6の間で酸素-酸素結合が形成され、分子状酸素を放出することが示されました(図2)。

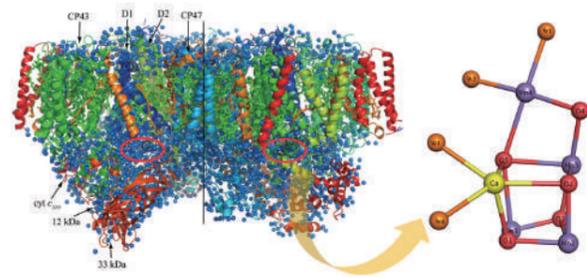


図1. 光化学系II二量体の全体構造(左)と Mn_4CaO_5 クラスターの構造(右)

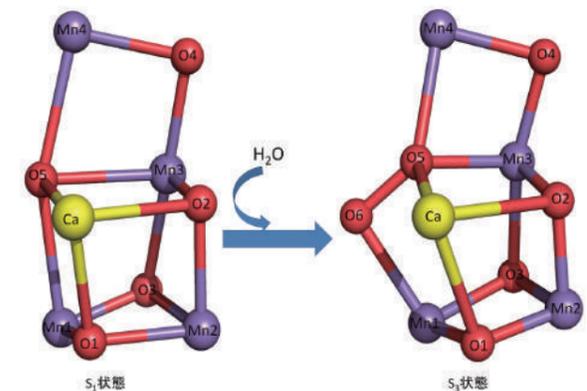


図2. 光化学系IIの水分解反応における Mn_4CaO_5 クラスターの構造変化。暗黒で安定な S_1 状態と2閃光照射により形成された S_3 状態の構造を示した。

BL41XU, BL45XU, SACLA 岡山大学 沈 建仁

生命科学 位相差CT

位相差CTによる水晶体内のタンパク質密度計測

脊椎動物の眼球は、角膜、水晶体、網膜などから成りますが、これらは骨などに比べると密度が低く、軟組織と呼ばれます。軟組織はX線をあまり吸収しないので、X線の吸収を利用したレントゲン写真のようなイメージング法ではコントラストがつかず、ほとんど見えません。しかしX線の位相変化を用いた位相差X線CT法を用いると、各組織を明瞭に可視化することができます(図1)。特に水晶体では形状と内部のタンパク質(クリスタリン)密度分布を高精度で計測できるため、これに基づいて光の屈折率分布を求め、水晶体のレンズとしての働きを正しく計算することができます。SPring-8では回折格子を用いることにより位相差X線CTを簡便に行える装置を、BL20B2に設けています。

この手法を利用して水晶体に関して多くの知見が得られています。例えばヒトの水晶体では加齢によって屈折率の最大値や分布はあまり変わらず水晶体の形が変化すること(図2)、ゼブラフィッシュの水晶体ではアクアポリンという細胞膜をよぎる水の輸送に係わるタンパク質が正常な屈折率分布の形成に重要であること、などが示されています。また、白内障モデルマウスの水晶体の密度分布が正常な水晶体とは異なっていることがわかり、近年白内障による水晶体の白濁を解消する化合物として注目されているオキシステロールが、この異常な密度分布を正常に戻すことが明らかになりました。このように位相差X線CTの高空間分解能と高密度分解能は、生体組織の詳細な構造と機能の研究に役立っています。

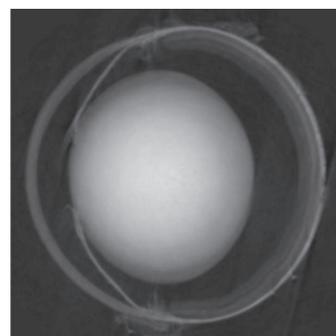


図1. 位相差X線CTで撮影されたマウス眼球の断面

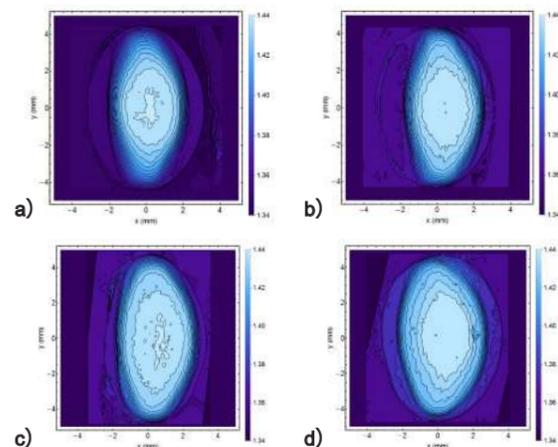


図2. ヒト水晶体断面における屈折率の等高線図 a) 35歳、b) 48歳、c) 68歳、d) 86歳

BL20B2 Barbara Pierscionek Anglia Ruskin University, UK

生命科学 小角X線散乱(SAXS)

がん細胞指向性タンパク質ナノカプセルによる新規ドラッグデリバリーシステム

小角X線散乱測定(SAXS)は、サブミクロンからナノメートルの構造情報を得るのに有効な手法です。試料の形状や環境についての制限が少なく、大気中で測定できるという特長があります。ドラッグデリバリーシステム(DDS)は、難水溶性薬剤や分解されやすい薬剤などを微粒子(ナノカプセル)に内包することにより、可溶化したり保護した状態で血管などを通じて標的細胞まで輸送し、標的細胞内で薬剤を放出するシステムですが、SAXSはこのDDSナノカプセルの溶液中での構造解析に適用されています。本研究では、ナノカプセルとして生体内輸送タンパク質であるlipocalin-type prostaglandin D synthase(L-PGDS)を利用したDDSの開発を目指しています。7-ethyl-10-hydroxycamptothecin(SN-38)は高い抗腫瘍活性を有するにも関わらず難水溶性であるために、実臨床では直接使用されません。そこで、L-PGDSに内包することで可溶化を試み、薬剤内包におけるL-PGDSの構造変化をBL40B2のSAXS測定で明らかにしました。SAXS測定により得られた散乱曲線から、L-PGDSの全体構造が球状であること、L-PGDSは溶液中でも凝集せず単分散であることがわかりました(図1)。また、散乱曲線の小角領域に対してギニエプロット解析を行い慣性半径(R_g)を求めたところ、SN-38の内包によってL-PGDSの R_g が減少することが判明しました(図2)。これによりL-PGDSは非常に柔軟なタンパク質であり、SN-38を内包することでコンパクトになることが明らかになりました。

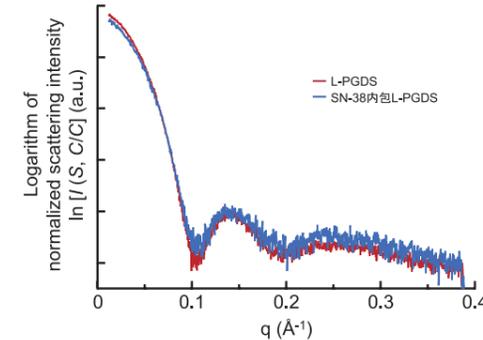


図1. L-PGDSとSN-38内包L-PGDSの散乱曲線

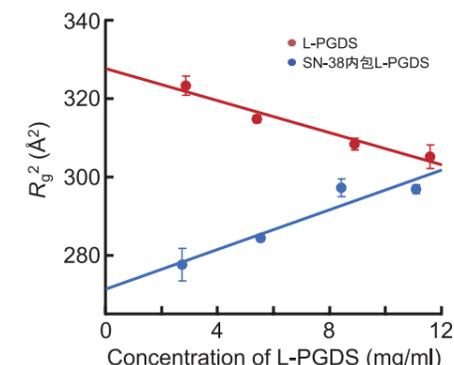


図2. ギニエプロット解析により得られた R_g^2 のL-PGDS濃度依存性

BL40B2 大阪公立大学 中辻 匡俊、乾隆

生命科学 蛍光X線(XRF)

SPring-8の強力なナノビームにより極微量な抗癌剤のがん組織内分布を可視化

第三世代白金錯体系抗悪性腫瘍薬であるオキサリプラチン(L-OHP)は、大腸癌治療にて広く使用されています。一方で、進行再発大腸癌に対する治療効果は50%程度であり、L-OHPの使用によって好中球が減少したり、末梢神経に障害が生じるなどの副作用もあります。そのため、有効性と安全性の高い化学療法を実現するために、治療効果を予測・診断する手法の確立が望まれています。そこで、放射光蛍光X線(SR-XRF)分析をヒトのがん組織に応用し、L-OHPに含まれる白金および生体内必須金属の分布を定量・可視化し、化学療法の治療効果や臨床病理学的因子との関係を検討しました。

L-OHPを用いた化学療法後に手術をおこなって摘出した直腸癌30例のSR-XRF分析では、がん組織における白金の濃度は2.85~11.44 ppm(検出下限濃度1.848 ppm)でした。がん組織上皮では化学療法による治療効果が顕著な部位で白金の集積濃度が有意に高く、一方、がん組織間質では治療効果の乏しい症例ほど集積濃度が高いことが明らかとなりました。さらに、多変量解析によりがん組織間質における白金集積が治療効果に対する独立した予測因子であること、主成分分析により銅輸送体が薬剤抵抗性に寄与していることが示唆されました。

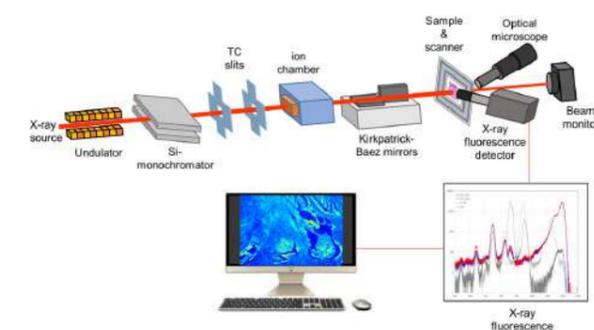


図1. 蛍光X線分析装置の概略図

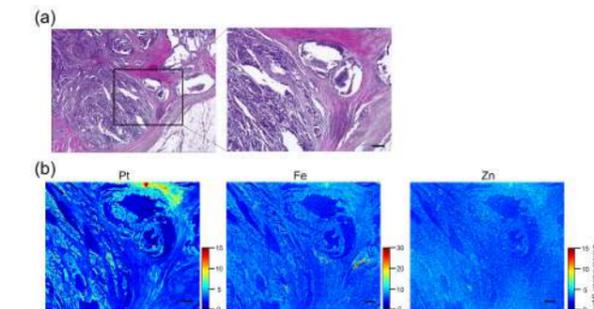


図2. (a) 直腸癌の代表的病理組織像(右は左の拡大図) (b) 同部位における白金、鉄、亜鉛の蛍光X線分析像

BL37XU 九州大学 西堀 麻衣子、藤田 逸、木庭 遼 論文: R. Koba et al.: *Int. J. Cancer*, 146 (9), 2498-2509 (2020)

生命科学 タンパク質結晶構造解析

カルシウムポンプタンパク質によるイオンの運搬機構

ナトリウムやカルシウム等のイオンの濃度は細胞の内外で大きく異なり、信号の伝達等に使われます。イオンの濃度差を作り出しているのは、イオンポンプと呼ばれるタンパク質群であり、生体膜を貫通して存在する膜タンパク質の一種です。イオンの輸送のためにATPの化学エネルギーを使うATP分解酵素でもあります。図1に示した筋小胞体カルシウムポンプは、筋収縮のために筋細胞中に放出されたカルシウムを筋小胞体中に再び取り込み、筋肉を弛緩させる働きがあります。カルシウムは生体反応の制御に最も広く使われるイオンであり、カルシウムポンプは心筋梗塞やがん、感染症の治療の点からも注目されています。そのイオン輸送サイクルは4つの基本的状態からなり、細胞質側と内腔側と二つあるゲートを正しいタイミングで開閉することによって、イオンを運搬していると考えられていますが、この4つの状態すべての立体構造をSPring-8を用いたX線結晶解析によって決定しました(図1)。この結果、イオン輸送に当たっては、非常に大きな構造変化が起こること、特に重要なのはドメインAで、その位置と向きを制御することによってゲートを開閉していること、そのためにATPやリン酸、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が使われていることが分かりました。これによって、ATPの加水分解に伴う化学反応が、ゲートを遠隔制御して開閉する機構が明らかになりました。濃度勾配に逆らったイオンの輸送(能動輸送)は、生命活動を支える基本的なプロセスの一つですが、そのなぞが本研究によって解明されました。

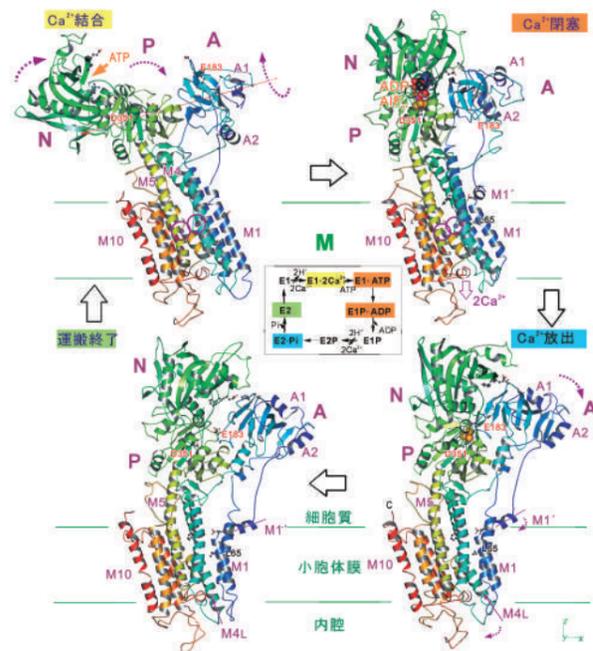


図1. カルシウムポンプの4つの基本状態の構造。カルシウムポンプは10本の膜貫通ヘリックス(M1-M10)と3つの細胞質ドメイン(A,N,P)を持つ分子量11万の膜タンパク質である。膜内に結合した Ca^{2+} は紫色の円で囲ってある。

BL41XU 東京大学 豊島 近

生命科学 タンパク質溶液散乱

カルシウム結合によるカルモデュリン分子の構造変化

カルモデュリンは、ほぼすべての真核生物の細胞に発現している分子量17,000の小さなタンパク質で、細胞内情報伝達を行っています。細胞外からの刺激によって細胞内のカルシウム濃度が上昇すると、カルモデュリンはカルシウムを結合し、カルシウムを結合したカルモデュリンは酵素など他のタンパク質と結合することによって、細胞に様々な変化を引き起こします。カルシウム結合時にカルモデュリンは形を変えて他のタンパク質と結合できるようになります。X線結晶構造解析から、カルシウムが無い時のカルモデュリンは伸びた形をしており、カルシウムを結合すると丸くなるのが知られていましたが、この変化はミリ秒という短い時間で起こるため、その詳細は不明でした。本研究では、この構造変化の過程をBL40XUの強力なアンジュレータX線を用いた小角散乱測定で明らかにしました。

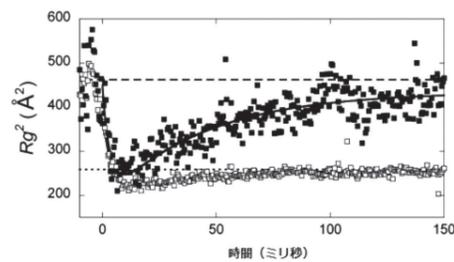


図1. 時間0にカルシウム濃度を上昇させた時の、カルモデュリンの慣性半径(Rg)の変化。

カルモデュリン分子を溶液中に分散し、レーザー照射によってカルシウムを放出するキレート剤を用いてカルシウム濃度を急激に上昇させると、カルモデュリンの慣性半径(分子の大きさの目安)は10ミリ秒程度の間に25%ほど減少しました(図1)。これは、カルモデュリンがカルシウムを結合して、よりコンパクトになったことを示します。このとき溶液に結合相手となるペプチドを一緒に入れておくと、この小さな形は安定化され、そのまま保存されます(図1 白)。しかし、結合相手がないと、カルモデュリンは150ミリ秒ほどでもとの伸びた形に戻りました(図1 黒)。

カルシウム結合直後のコンパクトな構造の存在(図2)は、これまで知られていませんでした。この構造はカルモデュリンが他のタンパク質に結合してカルシウム信号を伝える際にもっとも重要な状態であり、細胞機能の解明だけでなく、これを標的としたカルモデュリン結合薬などの開発も考えられます。

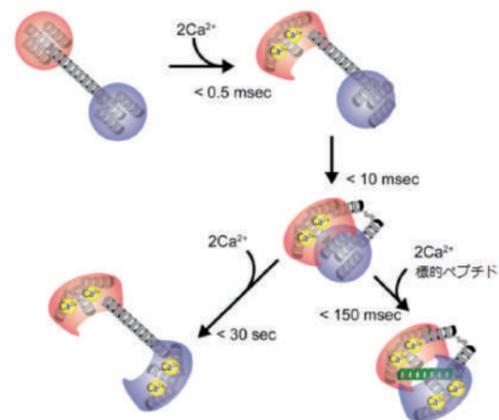


図2. カルシウム結合に伴うカルモデュリンの構造変化

BL40XU JASRI 山田 好輝、岩本 裕之、八木 直人

物質科学 X線CT+X線回折(CT+XRD)

次世代自動車用鋼板の外力による内部組織の変化を直接観察—複合X線CT解析技術の開発—

次世代自動車用鋼板として用いられ始めているTRIP鋼は、外力が加わると金属組織の構造が変化する「相変態」というユニークな特徴を持っています。これは、フェライトに残留オーステナイトと呼ばれる準安定相を数十%分散させたもので、外力がかかると軟質な残留オーステナイトが硬いマルテンサイトに変態するものです。しかしながら、この相変態は、研磨や切削でも容易に起こってしまうことから、TRIP鋼の相変態の様子を観察・解析するには非破壊で行うことが必須となります。非破壊でTRIP鋼の相変態挙動を直接可視化できるX線ナノモグラフィー技術と結晶方位や転位密度を測定可能なペンシルビーム回折トモグラフィーを組み合わせたマルチモーダル解析技術を開発しました。X線ナノモグラフィー技術の空間分解能は0.16マイクロメートル、ペンシルビーム回折トモグラフィーに用いるX線ビーム径は3マイクロメートルであり、非常に微細な材料組織の観察・解析が可能です。図1は実験セットアップの模式図です。これら手法の切替に要する時間は2-3分であり、ボタン一つで簡単に切替可能となっています。本研究では、外部負荷中の鋼材のその場観察に本技術を初めて適用し、その結果、個々のオーステナイト粒の相変態、変形、回転挙動を3次元的に明瞭に観察することができました。図2は結晶方位を決定できたある結晶粒の変態挙動を追跡した結果です。これまでは鋼材の比較的広い領域の平均的な情報しか得られないために、最適なマイクロ組織の設計指針を得ることは不可能でしたが、本研究により、個々の残留オーステナイト間の相互作用が直接可視化され、マイクロ組織設計の明瞭な指針が得られました。

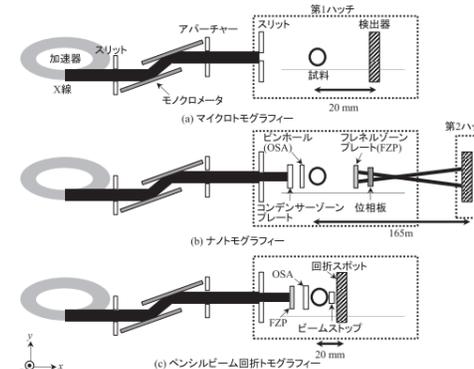


図1. X線トモグラフィー技術とペンシルビーム回折トモグラフィーを組み合わせたマルチモーダル解析技術の模式図

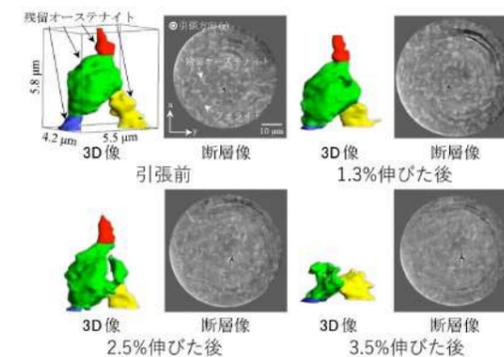


図2. 個々の残留オーステナイトの相変態挙動。同時に同じ負荷段階のある断層像における変態の様子も示している。残留オーステナイトは、一様に変態するのではなく、局所的に変態している。

BL20XU 京都大学 平山 恭介、九州大学 戸田 裕之

物質科学 SACLAのフェムト秒時分割X線回折

鉄鋼材料の超急速加熱過程での転位の瞬間的な動きの観測に成功

鉄鋼製造プロセスにおいて、熱処理での加熱、冷却の速度は、鉄鋼材料の性質を決める極めて重要なパラメータです。しかしながら、速い温度変化での原子拡散や組織変化は、その観察の難しさから、物理的、速度論的な理解が進んでいませんでした。特に、高品質化を志向する製造法の開発にあたっては、マルテンサイトからオーステナイトに変化(相変態)する微視的過程における転位(結晶欠陥)の動きを理解し、精密に制御することが極めて重要です。極限的な温度上昇によって生じる超高速な組織変化は未知の領域でした。この変化の観察は、鉄鋼材料の高性能化・高品質化に繋がる重要な知見を与えます。しかしながら、これまで1秒間で数℃の加熱速度における転位の動きは観測できませんでしたが、原子の拡散が速い高温では微視的かつ高速の変化を観測することが難しく、マルテンサイトからのオーステナイト形成での転位の動きは明確ではありませんでした。

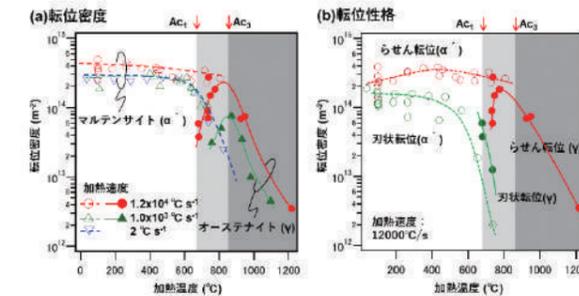


図1. 加熱過程の転位密度と転位性格の変化

本研究では、世界最先端のX線自由電子レーザー施設SACLAに独自設計した超急速加熱・冷却システムを設置して、1秒間で1万度を超える加熱速度によるマルテンサイトの組織変化をフェムト秒X線回折で観測し、鉄鋼材料のマルテンサイト組織の超急速加熱過程における転位の瞬間的な動きの定量的な観測に、世界で初めて成功しました(図1)。そして転位密度や炭素濃度の観点から、マイクロ組織形成過程を解明しました(図2)。鉄鋼材料の組織形成に関わる転位と炭素濃度のその場観測により、鉄鋼材料の高性能化・高品質化、新合金または製造プロセスの開発等、今後大きな展開が予想されます。

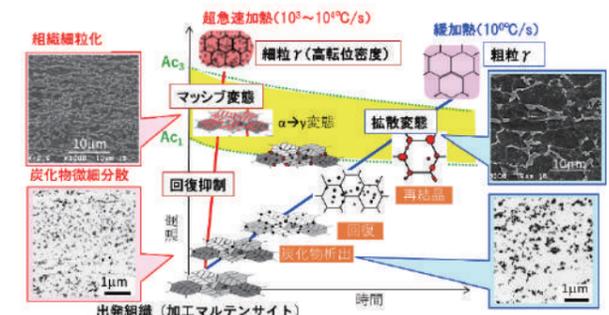


図2. 超急速加熱過程の組織変化のプロセス

SACLA BL3 日本製鉄(株) 米村 光治
論文: M. Yonemura et al., Scientific Reports 9, 11241 (2019).

物質科学 X線発光分光

微量元素の埋もれた電子状態の観測

希土類元素は、様々な高機能性材料に利用されており、近年は、それらを含む天然資源の探査や回収が課題となっています。天然鉱物中に含まれる元素は、特にその量が微量な場合、分析手法に限界がありました。例えば、地殻物質中のユーロピウム (Eu) 含有量は通常1 mg/kg以下であり、天然試料中のEuの電子状態を従来法で直接検出することはできませんでした。特に、この検出限界はEuの濃度ではなく、同じ天然試料中に含まれるマンガン (Mn) の強い蛍光線の重畳によって決まってしまう。したがって、Euの電子状態の決定には、EuとMnの蛍光線を分離することが不可欠となります。

X線発光分光 (図1) は蛍光X線を高いエネルギー分解能で観測する手法であり、従来の蛍光X線分析に利用されるエネルギー分析が可能な半導体検出器では観測不可能であった微量元素の蛍光X線を抽出することができ。また、その高いエネルギー分解能という特長は、従来のXANESスペクトル構造を明瞭化するため、電子状態の詳細を観測することが可能となります。本研究では、X線発光分光を用いて、従来型XANES測定の課題を解決し、高エネルギー分解能 (HERFD) XANES測定によって、Eu濃度が5 ppm以下の一般的な造岩鉱物であるカリ長石 (地質調査所発行の岩石標準試料JF-1 (大平長石:長野県南木曾町産のカリ長石); 図2) のEu価数の決定に成功しました。

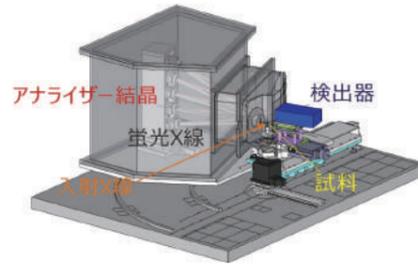


図1. X線発光分光器の概略図。試料からの蛍光X線をアナライザー結晶によって高いエネルギー分解能で分光かつ集光を行い、検出器でその強度を計測する。

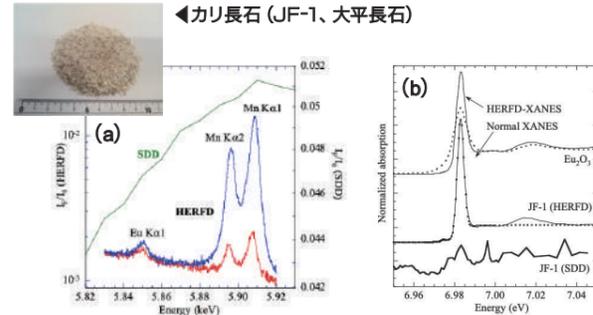


図2. (a) 半導体検出器 (SDD) およびX線発光分光 (HERFD) 法を利用したJF-1試料の蛍光X線スペクトル。(b) SDDとHERFD法を利用したJF-1試料のXANESスペクトル。

BL39XU 東京大学 小長谷 莉未、高橋 嘉夫
論文: R. Konagaya et al., Chem. Lett. 50, 1570 (2021)

物質科学 室温・低温・高圧力下X線回折

超高压力下で高温超伝導を示す硫化水素の結晶構造を解明

常圧では超伝導を示さない物質も、高圧力下では超伝導体となる物質があります。そのような物質の中でも、水素や水素を多く含む化合物は超高压力をかけることで室温超伝導体となることが昔から期待されていました。近年、硫化水素が150万気圧 (150 GPa) の超高压力下で-73℃の超伝導転移温度 T_c を示すことが発見され、これまでの最高値であった銅酸化物系超伝導体 $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ の T_c (図1▲) を30℃以上も更新し、地球表面の最低温度 (-93℃) を超えました。

硫化水素は高圧力下で高温超伝導を示す水素化合物という物質系の先駆けとなりましたが、その超伝導機構の解明に重要な結晶構造は不明でした。そこで本研究では、SPring-8の高圧専用ビームラインBL10XUで110から190 GPa、室温から-263℃の圧力・温度領域で粉末X線回折と電気抵抗の同時測定を行い、高 T_c 相の結晶構造を調べました。硫化水素は硫黄と水素という軽元素で構成されるうえ、超高压力発生のために試料サイズが直径30 μm以下と極めて小さく薄いため、BL10XUで使用できる高輝度・高エネルギー (30 keV) かつ、半値幅2 μmに集光されたX線が大変有用で、圧力発生装置中の微小な試料の分布も調べることができます (図2)。本研究の結果、高 T_c 相は硫黄原子が体心立方構造と並ぶ H_3S であり (図1右)、高圧力をかけられた硫化水素 H_2S は H_3S と硫黄に分子解離することを世界で初めて明らかにしました。

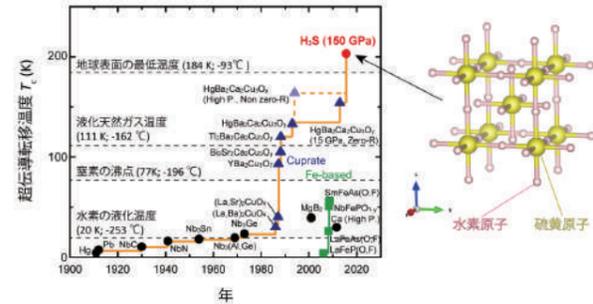


図1. (左) 超伝導転移温度 T_c の推移と (右) 硫化水素の高温超伝導相 (高 T_c 相) の結晶構造 (予測)。

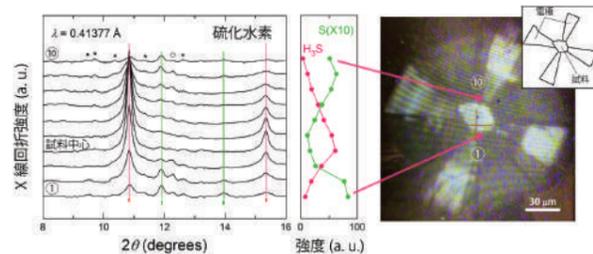


図2. (左) X線スキャンによる圧力装置内の試料の分布と (右) 試料付近の顕微鏡写真。試料の中心付近に H_3S が多く存在していることがわかる。

BL10XU 大阪大学 榮永 茉莉

物質科学 光電子ホログラフィー

ダイヤモンド中のドーパント原子立体配列の解明

ダイヤモンドは宝石に使われるほどの美しさだけでなく、高強度、耐熱性、絶縁性能などの優れた特性により応用上も重要な物質です。炭素というありふれた元素の結晶であるため、資源の少ない我が国にとって、元素戦略的な観点からも注目されています。優れた絶縁性は、微量元素のドーピングにより高性能な半導体として機能することにつながるため、次世代パワーデバイスや量子センサーなどへの応用が期待されています。デバイス応用のためには、微量元素ドーピングによりダイヤモンド中に電子またはホール (電子の抜け殻) を導入し導電性を付与することが必要です。p型半導体はホウ素ドーピングにより、n型半導体はリンドーピングにより制御可能であり、これらの高品質化がデバイス性能に関わる重要な因子となります。

本研究では、化学気相成長法により作製したリンドーピング型ダイヤモンド薄膜 (リン濃度: 0.06 atom%, 産総研 加藤由光氏により提供) に対して、超高精度光電子ホログラフィー実験 (図1) を行うことにより、従来技術の電子顕微鏡やX線結晶構造解析では不可能だった、ダイヤモンド中のリン元素の3次元的な原子配列構造を世界で初めて明らかにしました。結果は、ドーパしたリン原子が、(a) リン原子がダイヤモンドを構成する炭素原子と置き換わった構造 (格子置換構造) と、(b) 隣り合う炭素原子が2つ外れて、その中間位置にリン原子が存在する構造として導入されることを見出しました。電気特性として、(a) の構造はダイヤモンド結晶中に電子を放出する、電気的に活性化構造であるのに対し、(b) は逆に電子を捕獲してしまう不活性化構造です。さらに、構造 (b) はダイヤモンド成長方向に配向していることも観測されました。ダイヤモンド中のリン原子配列構造と電気的活性化状態が“見える”ようになったことから、ダイヤモンドの結晶成長条件を変えながら、この測定による構造の変化を観測することで、不活性化構造を抑制して活性化構造の濃度を上げるなど、より高度な試料合成の戦略を立てることができるようになります。

BL25SU 岡山大学 横谷 尚陸、奈良先端大 松下 智裕
論文: T. Yokoya et al., Nano Letters 19, 5915 (2019)

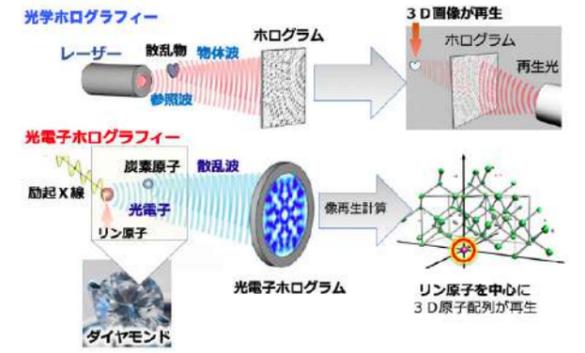


図1. 光電子ホログラフィーの原理図

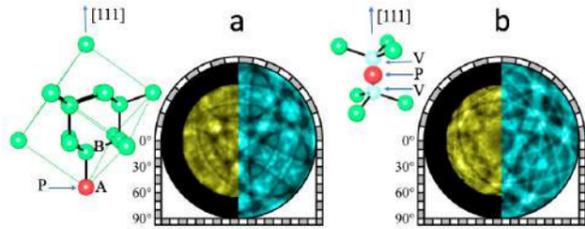


図2. 光電子ホログラムと再生されたダイヤモンド中のリンの原子配列

物質科学 時分割構造X線回折

原子の動きを100万分の1秒でとらえる

圧電体結晶は、電界を印加するとマクロに伸縮したり変形したりします。この現象は、19世紀の終わりにJ.キュリーとP.キュリーによって発見されました。今日では、この現象を用いたピエゾ (圧電) 素子が、プリンターのインク噴出制御や携帯のタッチパネルなどに応用され、わたしたちの生活に欠かせないものになっています。圧電体が大きく外見変化するしくみとして様々な機構が議論されていますが、本質的なしくみを理解するためには、電圧がオンになった瞬間からマイクロなレベルで結晶中の原子が変位するまでの過程を調べる必要があります。しかし、この原子変位は極めて小さく検出が困難なため、これまで、結晶格子の運動さえも明らかにされていませんでした。

本研究では、SPring-8 BL02B1の持つ精密結晶構造解析技術と高速時間分解計測技術 (図1) という2つの先端計測技術を融合して、圧電振動する圧電体結晶の結晶格子の時間変化をマクロ秒オーダーでその場計測することに世界で初めて成功しました。電界印加によって引き伸ばされた結晶格子が、あたかもバネが減衰振動するように変化していく様子が世界で初めて観測されました (図2)。特に、結晶が大きく伸びる直前の分極反転が起こっている最中に、結晶格子が一度縮むという興味深い現象も観測できました。この成果をきっかけに、今後、ナノ秒やピコ秒オーダーでの原子変位のダイナミクスの研究が発展し、動作している電子デバイス中の原子の挙動をあたかも透視して観測することができるようになるかと期待されます。同時に、コンデンサや電池などの蓄積デバイス用新材料の開発にも応用できる計測技術と考えられます。

BL02B1 広島大学 森吉 千佳子、黒岩 芳弘

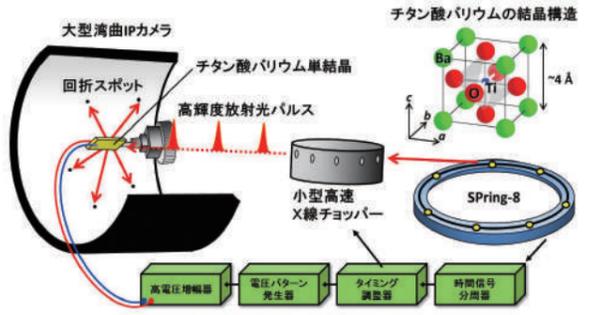


図1. SPring-8の放射光パルスを用いた時分割X線回折実験

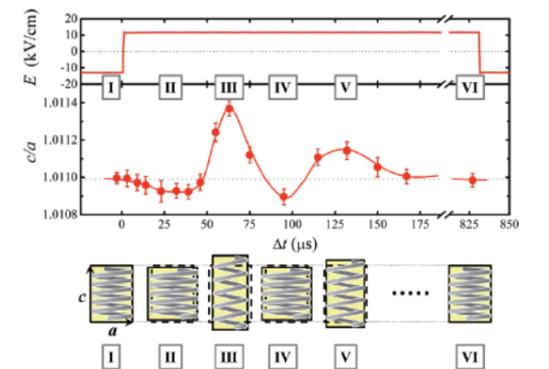


図2. 電圧Eに対する圧電体結晶のダイナミックな応答

物質科学 高エネルギーX線散乱、XAFS

ガラスの持つ大きなかご状構造の可視化と電子の“溶け出し”

ガラスは、通常、原料を高温で融体（液体）にした後、急冷して製造します。しかし、どんな物質でもガラスになるわけではなく、急冷してもガラスにならずに結晶になってしまう物質も多いです。ここでは、物質のガラス形成を理解するために、わずかな組成の違いでガラスを形成したり、形成しなくなるCaO-Al₂O₃系（ガラスになりやすい組成：64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃、ガラスになりにくい組成：50 mol%CaO-50 mol%Al₂O₃）に注目しました。ガラスになりにくい組成をガラスにするために、無容器法（図1）を用い、融体を容器なしで保持し、冷却することによりガラスを合成しました。得られたガラスの構造をSPring-8の高エネルギーX線散乱、XAFSを併用して調べ（図2）、その解釈にスーパーコンピュータを用いた大規模理論計算を援用し、その原子構造および電子状態を調べました。その結果、ガラスになりやすい組成では、大きなかご状構造（図3）が成長しているのに対して、ガラスになりにくい組成では、そのようなかご状構造が存在しないことが明らかになりました。また、このガラス化しやすい組成のガラスでは、還元雰囲気下で酸素を引き抜くことで電子が溶け出すことにより導電性（エレクトライド）ガラスとなることが最近報告されておりました。大規模理論計算から、かご状構造の中に電子が溶け出すことがガラス構造をエネルギー的に安定にすることを明らかにしました。



図1. 高温で浮遊する酸化物融体（東京大学 増野敦信氏提供）

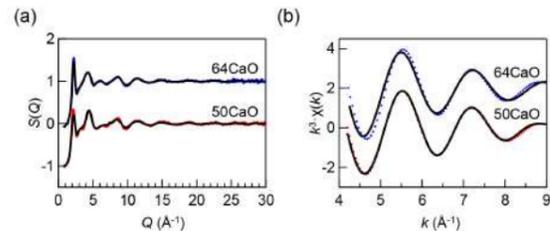


図2. 高エネルギーX線散乱実験 (a) およびCa K吸収端で行ったXAFS実験 (b) 結果 (青点、赤点) と大規模理論計算結果の比較 (黒線)

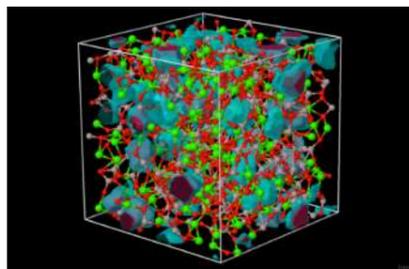


図3. ガラスになりやすい64 mol%CaO-36 mol%Al₂O₃ガラスの原子配列

BL01B1, BL04B2

NIMS 小原 真司

物質科学 超薄膜構造X線回折

ナノ複合結晶薄膜の規則成長とその構造決定に成功

高いガス吸着特性と高い規則性（結晶性）を有する多孔性配位高分子（PCP）は、ガス分子の高効率分離・濃縮機能や空孔内部での特異な反応など様々な機能の利用が可能な物質群です。このため、異なる機能を持ったPCPを集積化することで、高効率な燃料電池など、様々なエネルギー関連素子を作製することが可能となります。このような素子構築には、異種PCPを密着して集積するために、複数のPCP膜の結晶の向きをそろえて作製（配向成長）することが必要不可欠です。しかし、これまでは平面的に剛直なPCP以外での配向成長には成功していませんでした。今後、機能の多様性と作製した素子の耐久性、集積時の異種PCP間の密着性を高めるためには、3次元方向に剛直なPCPの結晶を配向成長させる技術の実現が切望されておりました。

本研究では、配向成長に適切な基板とその表面加工、3次元方向に剛直性を示しながらも成長方向を制御できる骨格形成材料を選ぶことで、配向成長した3次元なPCPのナノ薄膜作製に成功しました（図1）。また、このナノ薄膜において、可逆的なガスの吸脱着反応が起こることに加え、骨格構造の変化を伴わずに吸脱着反応がおこなわれるといった剛直性も確認しました。これらナノ薄膜の配向成長や吸脱着時の構造変化は、SPring-8の高輝度X線と表面・界面の精密な回折実験が可能となったBL13XUの計測基盤を用いることで初めて確認できたものです（図2）。

この研究成果は、異なる機能を持ったPCPを集積した新たな機能素子を作製する基盤技術となるため、ナノ薄膜での機能素子の研究開発が大きく加速され、燃料電池の高性能化などへの応用が期待されます。

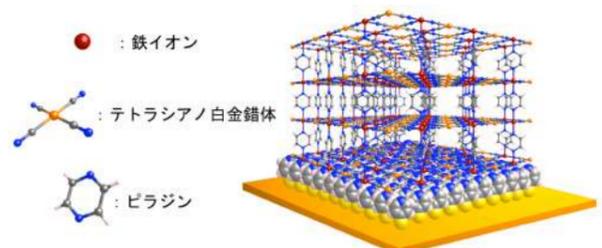


図1. 結晶配向性3次元多孔性配位高分子ナノ薄膜

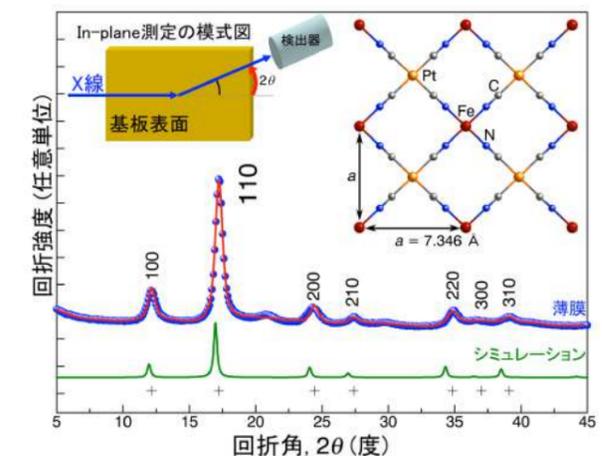


図2. 結晶配向性3次元多孔性配位高分子ナノ薄膜の放射光X線回折プロファイル

BL13XU

京都大学 大坪 主弥、北川 宏

地球科学 高温・高圧力下X線回折 (XRD)

**地球コアに大量の水素
～原始地球には海水のおよそ50倍の水～**

地球中心部の金属コアには鉄・ニッケル以外の軽い元素（原子番号の小さな元素）が大量に含まれていることは、今から70年も前から明らかにされています。観測される液体コア（外核）の密度は、液体の鉄の密度よりも8%も小さいのです（これを密度欠損と呼びます）。しかし、密度その軽元素の種類と量はこれまで地球科学の大きな謎とされてきました。私たちは、高圧構造物性ビームライン (BL10XU) において、ダイヤモンドを用いた装置を使い（図1）、地球深部の高い圧力と温度の下でX線回折測定を行っています。そして最近、金属鉄が地球中心へ移動しコアを形成する際、地球形成時たくさんあったはずの水の大部分を水素として取り込んだことが明らかになりました（図2）。このことは、水素がコアの主要な軽元素であることを示しています。現在の地球において、少なくとも海水と同じ量の水がマントルの岩石中に存在しています。金属に取り込まれなかった水が海水の2倍程度あることを考えると、コアには0.3-0.6 wt%の水素が含まれているはずですが、これは外核の密度欠損の3割から6割を説明します。また地球のみならず、火星など地球の1/10以上の質量をもつ地球型（岩石型）惑星においても、大量の水が水素としてコアに取り込まれた可能性が高いことがわかりました。地球コア中の大量の水素は元々水として存在していたはずですが、その水の量は海水の40-70倍に相当します。そのような大量の水は、原始地球が成長している時期に、太陽系の外側（現在の小惑星帯か、さらに外側）から運ばれてきたと考えられます。水と一緒に有機物も運ばれてきたはずですが、有機物中の炭素は現在の地球のどこにあるのかを調べる研究が現在進んでいます。

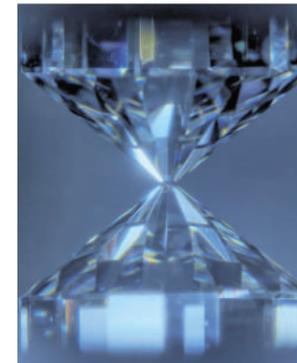


図1. ダイヤモンドセル高圧発生装置。2つのダイヤモンドを使って試料に高圧をかけ、さらにレーザーを照射して高温にする。X線回折測定により、高温高圧下にある微小試料の状態を解析することができる。

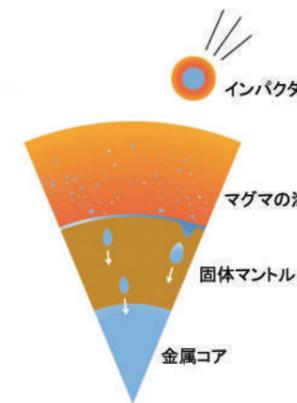


図2. 地球誕生時の金属コア形成プロセス。当時の地球はマグマの海に覆われていた。新たに地球へ集積した物質（インパクト）中の金属は、地球中心部へ移動する途中で、マグマの海の中を雨粒のように落下する。その際、マグマに含まれる水を水素として取り込む。

BL10XU

東京大学 廣瀬 敬

惑星科学 マイクロCT (Micro-CT)

**炭素質小惑星リュウグウの形成と進化：
リターンサンプルのCT撮影から得た証拠**

小惑星探査機はやぶさ2は、2020年12月に炭素質小惑星リュウグウのサンプルを地球に持ち帰りました。本研究では、このリターンサンプル初期分析の一環として、SPring-8の種々のX線CT手法を組み合わせたマルチスケール非破壊3次元分析を行い、小惑星リュウグウの形成進化過程を調べました。リターンサンプルは10 μm~8 mmの黒色粒子であり（図1）、粒子径100 μm以上の大きい粒子はBL20XU、それより小さい粒子はBL47XUのX線CTシステムを用いて撮影を行いました。

BL20XUでは、サンプルの体積を空間解像度1 μm以下のCT撮影によって精密に求め、電子天秤で測定した質量からサンプルの密度を求めました（図1）。これらの分析は、サンプルの汚染を避けるため大気遮断環境で行いました。その結果、サンプルの平均密度は1.79 ± 0.08 g/cm³であり、小惑星リュウグウ全体の密度（1.19 g/cm³）より非常に大きいことがわかりました。このことは、リュウグウの内部に30%以上の隙間があることを示しており、リュウグウがラブルパイル構造をもつ小惑星（母天体の衝突破壊によって生じた岩塊が集積してできた小惑星）であることと整合的です。

BL47XUでは、2つのモード（結像型吸収CTと走査結像型位相CT）で空間解像度~100 nmのCT撮影を行い、サンプルを構成する物質の3次元空間分布を調べました。その結果、結晶の内部に閉じ込められた液体の水を発見しました（図2）。この水は、かつてリュウグウ母天体にあった水であり、cryoTOF-SIMS分析を行った結果、塩や有機物を含む炭酸水でした。このことは、リュウグウの母天体が太陽系の木星軌道より外側の低温領域で形成したことを示唆します。本研究の成果は、炭素質小惑星が、太陽系のどこで、どのように形成され、進化し、破壊され、現在の姿になったのか、その謎を解く重要な手掛かりとなりました。

BL20XU, BL47XU

東北大学 松本 恵、立命館大学 土山 明、JASRI 上根 真之
論文：T. Nakamura et al., *Science* 379, eabn8671 (2023). DOI: 10.1126 / science.abn8671

C0002粒子の光学顕微鏡写真



図1. C0002粒子（探査機が採取した3番目に大きい粒子）の光学顕微鏡写真と内部のCT像

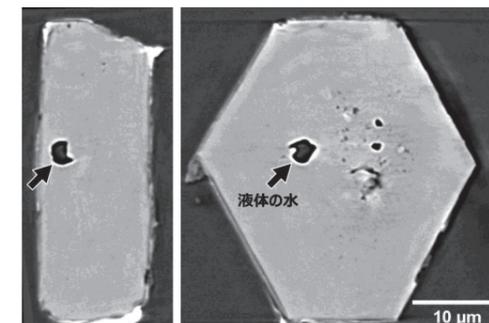


図2. 六角板状結晶（磁鉄）内部に発見された空孔を満たすCO₂を含む液体の水のCT像

磁性科学 X線吸収磁気円二色性 (MCD-CT)

最先端の永久磁石材料内部の磁化反転挙動の3次元観察

高性能の永久磁石は、電気自動車の駆動用モータやエアコン、風力発電機などに使用されており、環境・省エネ技術に不可欠な材料として、さらなる性能向上が求められています。重要な性能指標である「保磁力」が高いほど材料の磁化が反転しにくくなるため、強い磁場中や高温の環境でも永久磁石の能力を維持することができ、広く使われているネオジム磁石は、直径数ミクロン以下のNd-Fe-B磁性粒子を焼結させた材料です。そのため、磁石内部に含まれる個々の粒子の磁化反転の様子を観察できれば、保磁力の機能的なメカニズムを解明でき、より高い保磁力をもつ高性能磁石の開発につながると期待されます。しかし、従来の磁気イメージング法では、材料表面の観察しか行えず、内部の磁区を観察することはできませんでした。

SPring-8 BL39XUで最近開発された硬X線磁気トモグラフィー法により、磁性体内部の磁区構造の3次元透視観察が可能となりました。この手法は硬X線偏光マイクロビームによる走査磁気イメージングとX線トモグラフィーの手法を組み合わせたものです。本手法により、最先端の高性能永久磁石材料である、微細粒径Nd-Fe-B焼結磁石(図1)の3次元観察が実現しました。図2(a)に示すように、試料の3次元微細組織構造と磁区構造が同じ観察領域で得られています。微細組織構造はX線トモグラフィーと3次元走査電子顕微鏡(3D-SEM)を併用することで高精度な像を得ており、磁区構造は磁気トモグラフィー法によるものです。また、図2(b)のように、磁気ヒステリシス曲線に沿って外部磁場による磁区構造変化を測定することで、内部の磁化反転挙動を3次元的に直接観察することに成功しました。磁区構造の変化と微細組織との相関を詳細に検討した結果、磁区形成の起点を特定できるなど、保磁力メカニズムの解明につながる成果が得られました。

BL39XU 関西学院大学 鈴木 基寛、東北大多元研 岡本 聡
M. Takeuchi, M. Suzuki, S. Kobayashi, Y. Kotani, T. Nakamura, N. Kikuchi,
A. Bolyachkin, H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Ue, and S. Okamoto,
Npg Asia Mater 14, 70 (2022).

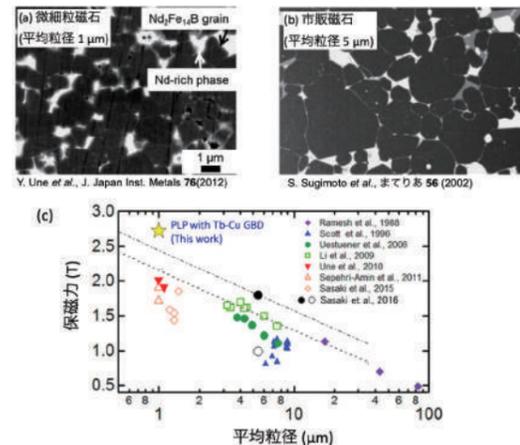


図1. (a) 最先端の微細粒永久磁石と(b)市販の永久磁石の微細組織構造。(c) 磁石粒子の微細化による保磁力性能の向上。

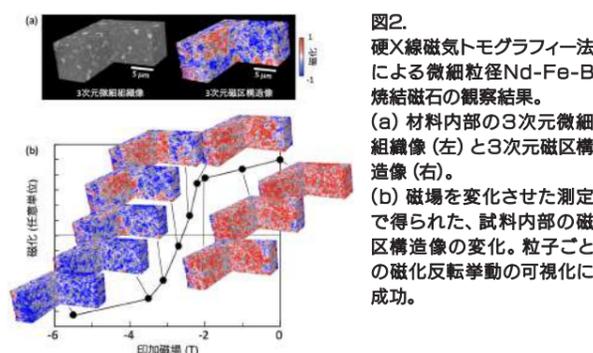


図2. 硬X線磁気トモグラフィー法による微細粒径Nd-Fe-B焼結磁石の観察結果。(a) 材料内部の3次元微細組織像(左)と3次元磁区構造像(右)。(b) 磁場を変化させた測定で得られた、試料内部の磁区構造像の変化。粒子ごとの磁化反転挙動の可視化に成功。

磁性科学 光電子顕微鏡 (PEEM)

磁性薄膜界面の磁区構造の可視化

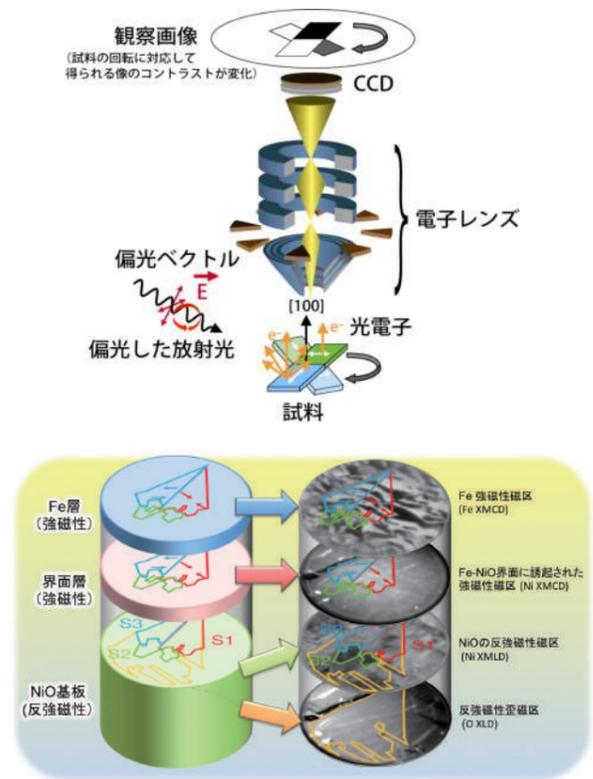
メモリやハードディスクなど、現代社会は様々な磁気記録方式の恩恵を受けています。これらの磁気記録では、交換パイアスという現象を利用しており、今後さらなる応用に向けてそのメカニズムの詳細な理解が必要です。例えば、反強磁性体でできた基板の上に強磁性薄膜を作製し、基板との間で生じるスピンの交換結合の様子を観察することが求められています。

SPring-8のBL17SUやBL25SUでは、光電子顕微鏡(PEEM)とX線磁気円二色性(XMCDやXMLD)を組み合わせることで、様々な磁性物質の元素選択的な磁区観察を行っています。図には、この実験手法の模式図を示してあります。試料の磁区内の磁化の向きと、入射X線の偏光ベクトルの向きに応じ、表面から飛び出てくる電子の数に差が生じます。電子レンズで拡大し、イメージングを行うと、多く飛び出てきた場所は明るくなり、少ない場所は暗くなります。

ここでは、代表的な反強磁性体である酸化ニッケル(NiO)基板の上に鉄(Fe)薄膜(厚さ~0.9 nm)を作製し、その磁気構造の解析を試みました。この系を構成している各元素の吸収端における様々な磁気円二色性を利用することで、NiO基板の反強磁性歪に由来する磁区(黄枠)、スピン秩序に由来する3種類の磁区(S1~S3)、最上層Fe薄膜の強磁性磁区、界面(Fe、Ni、Oの混ざった状態と考えられる)の強磁性磁区の情報が示されています。光の入射方向に対して試料を回転し、その時のイメージのコントラスト変化からそれぞれの磁区内でのスピン方向を決定した結果を得られました。それらから、基板、最表面、界面の間でスピンの向きがどのように交換結合をしているかが初めて明らかになりました。

これは、磁気記録だけでなく、インダクタ回路用新材料の開発にも応用できる計測技術と考えられます。SPring-8では、この手法を時間分解測定と組み合わせ、磁区や磁壁の外場に対する運動の観察にも応用しています。

BL17SU, BL25SU JASRI 木下 豊彦



PEEMによる磁区観察の模式図(上)。Fe/NiO(100)における反強磁性基板、Fe表面、界面における磁区観察結果(下)。矢印は磁区内の磁化(スピン)の向き。

触媒科学 X線吸収・全散乱計測

赤錆の光触媒作用で水素と過酸化水素を同時に製造

脱炭素社会の実現に向け、太陽光エネルギーを利用したCO₂フリー水素の製造が注目されています。光触媒作用による太陽光分解によって、水素とともに、有用な化成品を同時に製造できれば、より高付加価値な太陽光利用システムの開発につながります。

本研究では、光触媒の微粒子(数十ナノメートル)を精密に並べることで電子と正孔の流れを制御する「メソ結晶技術」を用いて、赤錆として知られるヘマタイトの表面をスズとチタンを含む複合酸化物で被覆することで、水素と過酸化水素が極めて高い効率と選択性で生成されることを見出しました。ヘマタイトにスズイオンとチタニオンをドーピングし、700℃で焼成すると、スズ、チタンの順に粒子表面に偏析し、過酸化水素生成に高い選択性を有する複合酸化物(SnTiO₃)助触媒が形成されます(図1)。これらの構造変化は、高輝度放射光を用いたX線吸収分光による元素ごとの化学状態解析と、全散乱計測による高分解能の原子構造解析、および電子エネルギー損失分光法を用いた高分解能電子顕微鏡解析によって明らかになりました。スズイオンとチタニオンをドーピングしたヘマタイトを用いた光触媒電極に電圧を印加したところ、擬似太陽光の照射下で水分解反応が進行しました。水素の生成量に対応する光電流密度と、過酸化水素の選択性を示すファラデー効率を調べたところ、高い効率と選択性で水素と過酸化水素が同時に生成していることがわかりました(図2a)。また、第一原理計算から、ヘマタイト上に形成されたSnTiO₃助触媒の構造として、数ナノメートルのSnO₂/SnTiO₃層が示唆されました(図2b)。

BL01B1, BLO4B2 神戸大学 立川 貴士
論文: T. Tachikawa et al., *Nature Communications* 13, 1499 (2022)

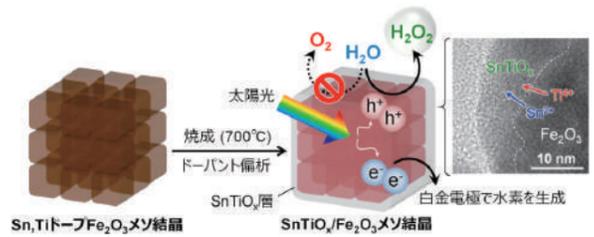


図1. 水素・過酸化水素生成用メソ結晶光触媒

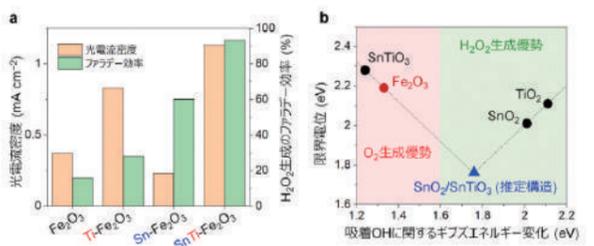


図2. 光分解特性と高活性助触媒の探索

文化財科学 高エネルギーCT

バイメタル剣から見える鉄器時代移行期の鉄利用のあり方

西アジアで鉄製品が普及し始める頃(約3200年前)のイラン北部に特徴的な考古遺物に、青銅と鉄を組み合わせたバイメタル製品があります。既知のバイメタル剣の大半は出自不明の博物館資料で、考古学的な理解はほとんど進んでいませんでした。切断して内部構造を検討することができれば、バイメタル技術を跡付けすることができそうですが、博物館資料に対して破壊行為を伴う調査は躊躇されます。そこで本研究では、BL28B2で200 keVの高エネルギーX線を使い、0.015 mmの分解能で三次元CT撮影を行いました。

その結果、「鉄芯青銅剣」はバイメタル剣の鉄製刃部を青銅刃に挿げ替えた現代の作為であることが判明しました。一方、SPring-8で開発したソフトで再構成された青銅柄内部のCT画像は驚くべきものでした。バイメタル剣は柄の形状の鑄型に鉄剣をおさめて青銅を流しこんでおり、異種金属の「鑄ぐるみ」事例として、世界最古であることが判明しました。中には、あらかじめ用意した青銅製柄頭飾りと鉄剣を固定後、これらを鑄型に納めて青銅柄を鑄込む、高度な「インサートキャスト」と呼ばれる鑄造技法が用いられている例も含まれていました。この研究により、鉄器の普及にともなう社会変革を考察する上で、バイメタル剣は重要な考古遺物であることが明らかとなりました。

BL28B2 岡山市立オリエント美術館主査学芸員 四角 隆二



図1. 世界最古のインサートキャストの事例と思われる耳形柄頭剣

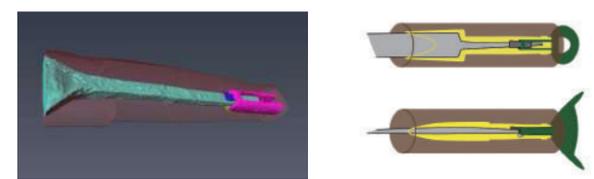


図2. BL28B2で測定した柄内部の3次元構築画像(左)、作り方の模式図(右)

産業活用 硬X線光電子分光 (HAXPES)

高性能フッ素樹脂コーティングと金属基材の密着メカニズムを原子レベルで解明

フッ素樹脂は優れた耐熱性や耐薬品性を持ち、これを金属のコーティング材として利用した炊飯器内釜やフライパンなどの調理器具が普及しています。一方、医療機器や自動車など高い信頼性を要求される分野では、金属との密着性が十分とは言えず、普及の障害となっていました。高い信頼性を要求される分野で製品化するためには、「なぜ高密着化するのか」、そのメカニズムを原理的に解明し、製品の信頼性を証明することが必要でした。

密着メカニズムで重要な「樹脂と金属の界面の化学状態」を明らかにするにはX線光電子分光 (XPS) による化学状態分析が有効です。しかし実験室の従来装置では表面から数nmの深さまでしか分析できませんでした。また、SPring-8の硬X線を用いたXPS (HAXPES*) では表面から約20 nmまで、より深い部位の分析が可能であるものの、実製品では界面が表面から10 μm以上深い部位にあるため、樹脂と金属の界面を分析することは不可能でした。

本研究では、金属厚みを20 nm以下にする独自の試料作製技術を開発、HAXPESの能力を最大限に引き出すことに成功し、界面の精密な化学状態分析に成功しました (図1)。BL16XUやBL46XUにおけるHAXPESに加え、透過電子顕微鏡などの複数の分析技術も駆使し、網羅的な解析を実施しました。そして、電子線照射によりフッ素樹脂と金属の間に炭素-酸素-金属の新たな結合が生成したことが、高密着化のメカニズムであることを初めて明らかにしました (図2)。以上のように、高密着の特性値と併せて密着メカニズムを顧客に開示することで高い評価と信頼を獲得し、フッ素樹脂コーティング (製品名: 架橋フッ素樹脂 FEX*) の利用拡大に貢献しました。

*HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
BL16XU, BL46XU 住友電気工業 (株) 久保 優吾
論文: Yugo Kubo et al., ACS Applied Materials & Interfaces 10, 44589 (2018)
Yugo Kubo et al., ACS Applied Nano Materials 5, 6757 (2022)

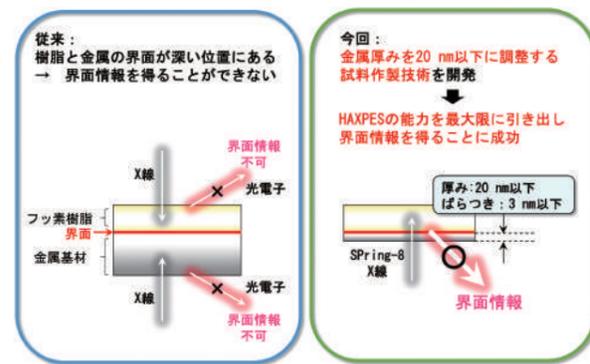


図1. HAXPESによる樹脂と金属の界面の化学状態分析

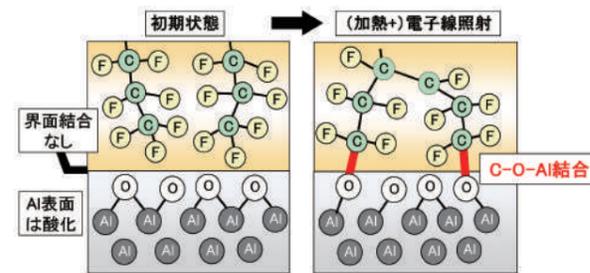


図2. フッ素樹脂と金属の高密着化メカニズム (C: 炭素、O: 酸素、F: フッ素、Al: アルミニウム)
※図は金属 = Alの例

産業活用 X線ラジオグラフィ

燃料電池内で生成したミクロの水を“見える化”して新型MIRAIの開発を支える

持続可能な社会を実現するためのエネルギー源として、水素が有望視されています。水素を燃料とする燃料電池自動車は、水のみを排出するため、「究極のエコカー」として普及が期待されています。燃料電池の性能には、触媒や電解質などの材料の特性だけでなく、発電によって生成する水の排出効率も影響します。そのため、燃料電池内部の水の挙動を把握する必要があります。

燃料電池の設計に必要な水の情報は、燃料電池内部の水のミクロな分布およびその秒オーダーでの変化です。豊田ビームライン (BL33XU) において、燃料電池車の運転を模擬する小型評価ベンチ、X線を透過できる特殊な発電治具、および高速・高感度X線カメラシステムを開発し、燃料電池内部の水を“見える化”することのできるX線ラジオグラフィ法を開発しました (図1)。

これらの計測技術は、燃料電池の流路・材料の設計に活用されています。トヨタ自動車が開発した絞り流路では、流路からガス拡散層に空気を供給することで酸素輸送抵抗を低減し、性能が向上することが明らかになっていました。しかし、水の排出に対する効果については理解が進んでいませんでした。そこで、SPring-8において、従来の流路 (図2左) と絞り流路 (図2右) の水分布を比較したところ、絞り流路では、ガス拡散層に供給された空気が滞留水を押し出すことで水の排出を促進し、結果として水が存在する時も発電性能を向上させられることを明らかにしました。このように、SPring-8で構築した技術は、トヨタ自動車が開発した2020年12月より発売した新型MIRAIの燃料電池の流路セパレーター、およびガス拡散層の設計に活用され、高性能化・低コスト化に貢献しました。

BL33XU (株) 豊田中央研究所、(株) SOKEN、トヨタ自動車 (株)

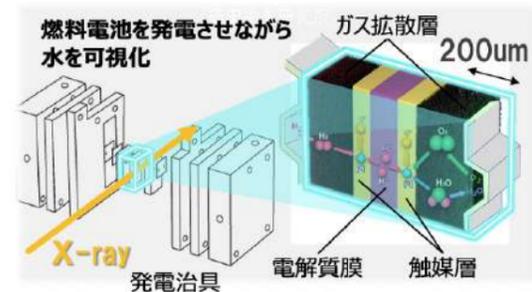


図1. 放射光X線ラジオグラフィ法による、燃料電池内のミクロの水の挙動の可視化の模式図

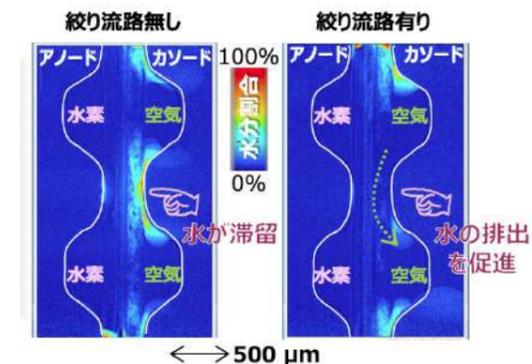


図2. 実際に得られた水の分布、「絞り流路無し」が従来流路、「絞り流路有り」が新型MIRAIに採用された新型流路

産業活用 大気圧硬X線光電子分光 (HAXPES)

大気圧光電子分光の世界初観測と燃料電池の硫黄被毒過程追跡

燃料電池は、次世代エネルギーの一つとして、自動車などへの汎用的実用化が期待されていますが、幅広い実装には、貴重な白金電極触媒の性能と耐久性のさらなる向上が必須です。そこで、通常は真空中で測定される光電子分光法を大気圧下でも測定できるように開発し、固体高分子形燃料電池の寿命劣化の要因である硫黄被毒過程のメカニズムを追跡・解明する研究を行いました。

X線光電子分光は、試料にX線を照射することにより放出される光電子の運動エネルギーを図1 (a) のような装置を用いて精密に計測し、得られた電子の結合エネルギーから注目する元素の化学状態などを知る分析手法です。実験室のX線光電子分光では普通軟X線を光源に用いますが、硬X線を用いることで物質のより内部や気体雰囲気下の試料化学状態を調べることが可能になります。図1 (b) は世界で初めて観測された大気圧 (10⁵ Pa) 下での光電子スペクトルです。SPring-8アンジュレータ挿入光源からの高輝度硬X線マイクロビームを用いることで、大気圧下での光電子分光計測が初めて実現できたといえます。

図2 (a) は稼働中の固体高分子形燃料電池の正極付近の硫黄の光電子スペクトルです。電池の光電子分光測定では、存在する化学種の同定だけでなく、各化学種の電位も求めることが可能で、これによりその化学種が正極・負極・電解質のどの相に存在するかも容易に決定できます。ここでは、S²⁻は白金電極に吸着して電極を被毒する硫黄であり、このS²⁻は正極では電圧が増加することでSO₃²⁻となって電解質に溶解しますが、負極ではS²⁻の状態では電極に残ることがわかりました。白金コバルト電極を用いることでS²⁻による被毒が激減することも観測され、白金コバルト電極の有効性が示されました。

BL36XU 分子科学研究所 横山 利彦
論文: Y. Takagi et al.: Appl. Phys. Express 10, 076603 (2017).

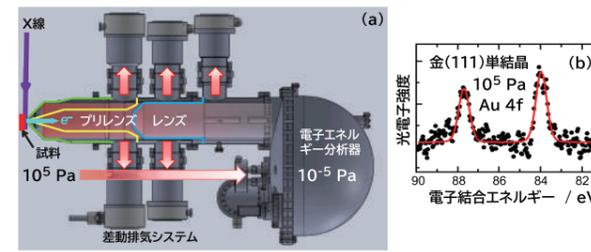


図1. (a) 大気圧硬X線光電子分光装置の概要図。(b) 大気圧下で世界初観測された金 (111) 単結晶のAu4f光電子スペクトル。

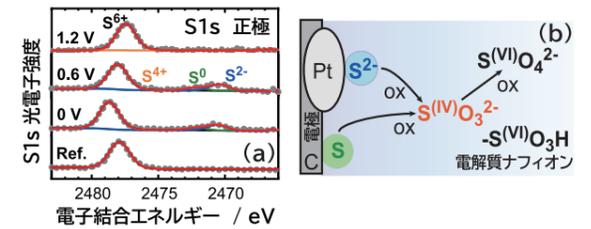


図2. (a) 動作中の固体高分子形燃料電池の正極からのS1s光電子スペクトル。硫黄化学種は正負間電圧によって変化している。(b) 硫黄化学種の電極への吸着・脱離模式図。

産業活用 赤外分光イメージング

毛髪内部のタンパク質と脂質の分布状況可視化に成功

髪の毛の悩みは35歳付近を境として、「髪の毛の傷み」から「髪の毛の衰え」へと変化します。うねり、くせ、パサつきなどがその悩みの上位に挙げられ、髪質が変わったと実感します。加齢による髪自体の変化としては、「うねり毛」の増加がよく知られており、これまでに「うねり毛」の内部に存在するタンパク質の偏り状態については、様々な方法で研究されてきました。しかしながら、毛髪内部での脂質の分布状態は、これまで明らかになっていませんでした。今回、SPring-8の顕微IR装置を利用してタンパク質と脂質の分布状態を可視化しました。顕微IR装置とは、顕微鏡と赤外分光光度計を組み合わせ、特定の領域の成分分布を測定できる装置です。一般的な装置では、微細な領域の情報を得ることが難しく、毛髪横断面の成分分布に関しては詳細なデータを得ることはできませんでした。

毛髪横断面測定の結果、標準的な真円に近い毛髪では、タンパク質 (アミド結合) と脂質 (CH結合) が横断面全体に均一に偏りなく分布しており、毛髪内部で均一な組成分布となっていることを確認しました (図1)。一方、うねりを伴う毛髪は、タンパク質が密な (アミド結合の値が高い) 場所では脂質が疎 (CH結合の値が低い) であり、タンパク質が疎な場所では脂質が密であることを見出しました (図2)。すなわち、タンパク質と脂質の分布に偏りが生じていました。

本研究では、「うねり毛」内部でタンパク質と脂質などの成分が偏った状態になっていることをミクロレベルで確認、従来よりも詳細な毛髪成分の分布状況の可視化に成功しました。これにより、「うねり毛」ではタンパク質と脂質の分布が異なる状態、いわゆる『髪の毛のゆがみ』が起こっていることを明らかにしました。すなわち、「うねり毛」内部のタンパク質と脂質の偏りを是正することが、髪の毛の改善に繋がると考えています。

BL43IR クラシエホームプロダクツ株式会社 稲益 悟志

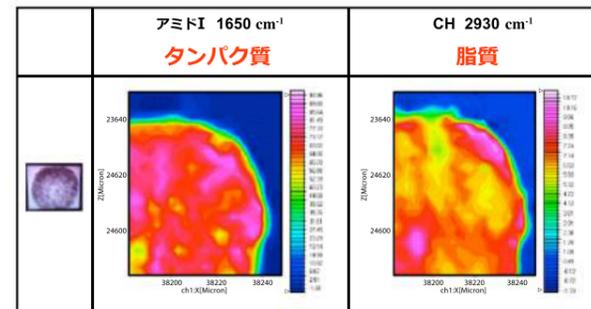


図1. 毛髪内部成分マッピング (真円毛) 赤いほど成分が密であることを示す。

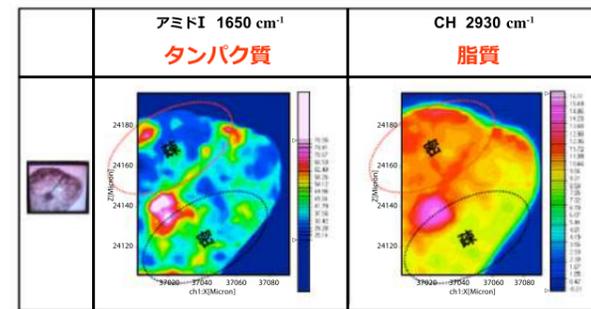
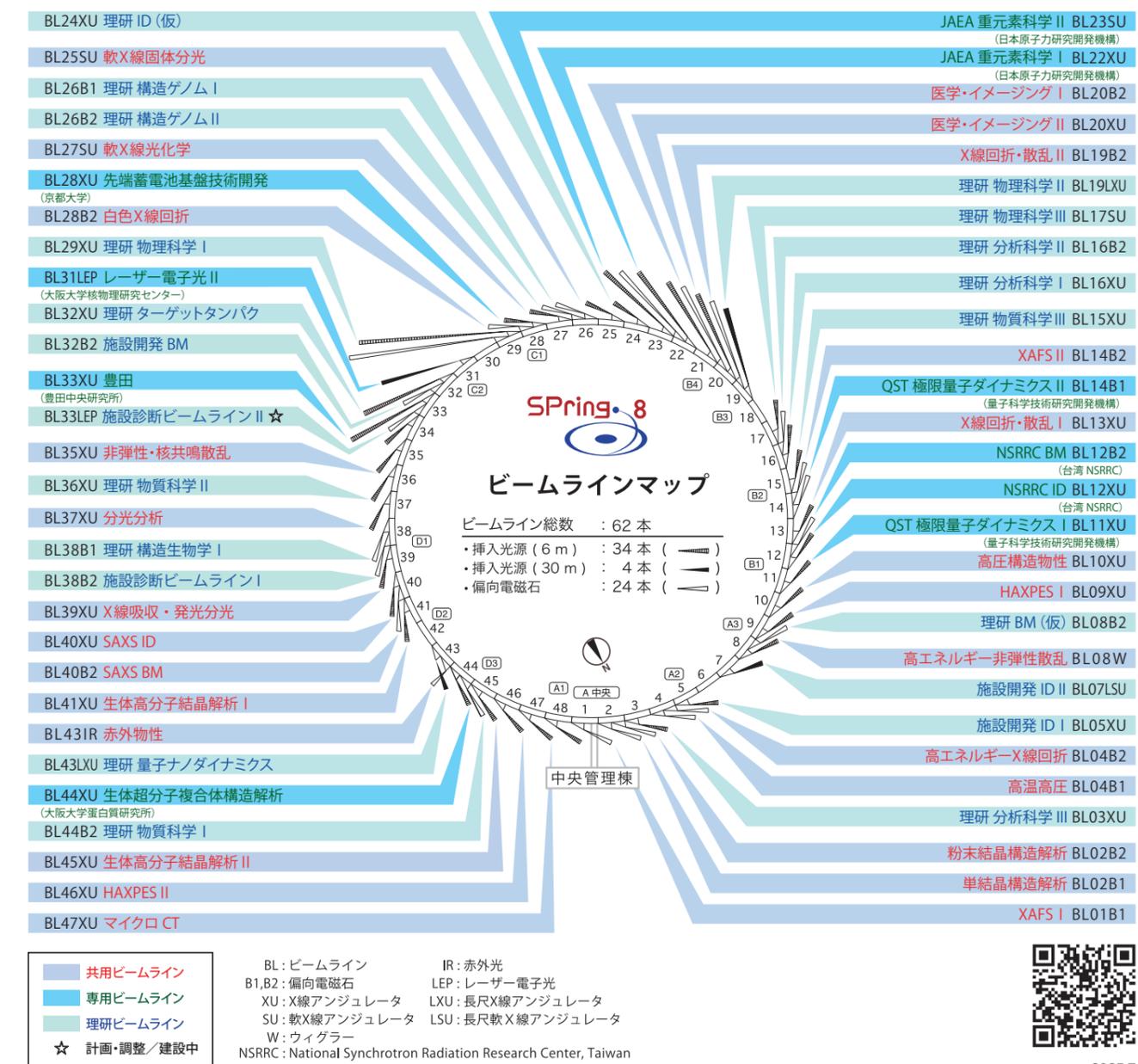


図2. 毛髪内部成分マッピング (うねり毛)

多様なビームラインで広範な研究活動

◆ ビームラインマップ

ビームラインの名称、種類、その配置を下図に示します。ビームラインの長さは、通常は光源から最大 80 m ですが、他に 250 m、1,000 m のものが設置されています。



2025.7

◆ ビームラインの利用形態

SPring-8には、ビームライン62本の設置が可能であり、現在56本が稼働しています。

ビームラインは利用形態によって次のように分類されます。

- 共用ビームライン：理研が建設し、国内外の研究者が共同で利用
- 専用ビームライン：外部機関が自ら建設し、専有して利用
- 理研ビームライン：理研が建設し、独自研究に利用

区分	共用	専用	理研	合計
稼働中	26	10	20	56
計画・調整/建設中	0	0	1	1
合計	26	10	21	57

◆ 研究に利用されているビームライン

各ビームラインには、それぞれの利用研究分野に適した光源、X線のエネルギー領域などが設定されています。研究に利用されている共用、専用などのビームラインの概要は次の通りです。

共用ビームライン(26本) 実験ステーションには基本的な実験装置が設置されています。

ビームライン名称	ビームラインNo.	光源	X線エネルギー	代表的な研究手法・研究分野
XAFS I	BL01B1	偏向電磁石	3.8 ~ 113 keV	XAFS (希薄・薄膜試料、時分割、深さ分解、低温・高温)、XAFS/XRD同時計測、XAFS/IR同時計測
単結晶構造解析	BL02B1	偏向電磁石	5 ~ 115 keV	無機・有機単結晶のX線回折 (構造物性研究、微小な構造変化測定、化学反応)
粉末結晶構造解析	BL02B2	偏向電磁石	12 ~ 37 keV	粉末結晶のX線回折 (先端材料の精密電子密度分布、構造相転移)
高温高圧	BL04B1	偏向電磁石	20 ~ 150 keV	大容量プレスと電気抵抗加熱による高温高圧下での場測定、エネルギー分散型粉末X線回折、高温高圧下での弾性波速度測定
高エネルギーX線回折	BL04B2	偏向電磁石	37.8 ~ 113.4 keV	ガラス・液体・アモルファス物質の構造研究
高エネルギー非弾性散乱	BL08W	ウィグラー	110 ~ 300 keV	磁気コンプトン散乱測定、高分解能コンプトン散乱測定、コンプトン散乱イメージング、高エネルギーX線回折、高エネルギーX線蛍光分析 (XRF)、時分割PDF解析
HAXPES I	BL09XU	アンジュレータ	4.9 ~ 12 keV	硬X線光電子分光
高圧構造物性	BL10XU	アンジュレータ	6 ~ 61 keV	極端条件下 (高圧・高温・極低温) のX線回折
X線回折・散乱 I	BL13XU	アンジュレータ	5 ~ 72 keV	X線回折及び反射率測定、高分解能粉末回折、高エネルギーX線回折、in-situ/operando環境下でのX線回折、ナノビームX線回折を用いた局所構造解析
XAFS II	BL14B2	偏向電磁石	3.8 ~ 72 keV	X線イメージング、XAFS (希薄・薄膜試料の局所原子配置と電子構造の解析)
X線回折・散乱 II	BL19B2	偏向電磁石	5 ~ 72 keV	残留応力測定、薄膜構造解析、表面、界面、粉末X線回折、X線トポグラフィ、小角X線散乱 (極小角散乱)
医学・イメージング II	BL20XU	アンジュレータ	7.62 ~ 61 keV	マイクロビーム、X線顕微鏡、マイクロトモグラフィ、コヒーレントX線光学、極小角散乱
医学・イメージング I	BL20B2	偏向電磁石	5.0 ~ 113.3 keV	イメージング技術 (マイクロトモグラフィ、屈折コントラスト法など) の開発とその医学研究への応用
軟X線固体分光	BL25SU	アンジュレータ	0.12 ~ 2 keV	光電子分光、光電子回折、磁気円二色性 (電子状態、固体磁性) の研究、光電子顕微鏡
軟X線化学	BL27SU	アンジュレータ	0.17 ~ 3.3 keV	部分蛍光吸収法による希薄試料の軟X線吸収法測定、深さ分解蛍光XAFS法による表面近傍の化学状態・電子状態分析
白色X線回折	BL28B2	偏向電磁石	5 ~ 200 keV	白色X線回折: X線トポグラフィ・エネルギー分散型ひずみ測定、高エネルギーX線マイクロCT、高速X線イメージング
非弾性・核共鳴散乱	BL35XU	アンジュレータ	1.44 ~ 100 keV	X線非弾性散乱、核共鳴非弾性散乱、時間領域メスバウア分光
分光分析	BL37XU	アンジュレータ	4.5 ~ 113 keV	X線マイクロ・ナノビームを用いた分光分析、極微量元素分析、高エネルギー蛍光X線分析、投影型/結像型顕微鏡XAFS
X線吸収・発光分光	BL39XU	アンジュレータ	5 ~ 37 keV	X線磁気円二色性分光 (XMCD) および元素選択的磁化測定、X線発光分光 (XES) およびその磁気円二色性
SAXS ID	BL40XU	アンジュレータ	8 ~ 17 keV	高速時分割回折および散乱実験、X線光子相関分光法、蛍光X線分析、マイクロビームを用いた回折および散乱実験、微小結晶構造解析
SAXS BM	BL40B2	偏向電磁石	6.5 ~ 22 keV	小角X線散乱 (SAXS)
生体高分子結晶解析 I	BL41XU	アンジュレータ	6.5 ~ 35 keV	タンパク質結晶のX線構造解析 (タンパク質結晶学、X線構造生物学)
赤外物性	BL43IR	偏向電磁石	10 meV ~ 2 eV	赤外顕微分光、赤外磁気光学
生体高分子結晶解析 II	BL45XU	アンジュレータ	6.5 ~ 16 keV	タンパク質結晶のX線構造解析 (タンパク質結晶学、X線構造生物学)
HAXPES II	BL46XU	アンジュレータ	6 ~ 37 keV	硬X線光電子分光、大気圧硬X線光電子分光
マイクロCT	BL47XU	アンジュレータ	5.2 ~ 37.7 keV	マイクロトモグラフィ-走査型X線顕微鏡

専用ビームライン、理研ビームライン (31本)

ビームライン名称	ビームラインNo.	光源	X線エネルギー	代表的な研究手法・研究分野
NSRRC ID	BL12XU	アンジュレータ	4.5 ~ 30 keV	高分解能X線非弾性散乱、高分解能X線共鳴非弾性・ラマン散乱、共鳴X線発光分光、高Q分解能X線散乱、X線物理学・光学
NSRRC BM	BL12B2	偏向電磁石	7 ~ 35 keV	X線吸収分光、タンパク質結晶構造解析、高Q分解能X線散乱、粉末X線回折
先端蓄電池基盤技術開発	BL28XU	アンジュレータ	4 ~ 46 keV	X線回折、XAFS、硬X線光電子分光/二次電池
豊田	BL33XU	アンジュレータ	4 ~ 72 keV	時間分解XAFS、SAXS、イメージング、3DXRD顕微鏡/自動車関連材料の評価解析
レーザー電子光 II	BL31LEP	逆コンプトン散乱	1.4 ~ 2.9 GeV	レーザー逆コンプトン散乱、光-核子反応、光-原子核反応
生体超分子複合体構造解析	BL44XU	アンジュレータ	6.5 ~ 17.7 keV	蛋白質X線結晶構造解析、生体巨大分子複合体X線結晶構造解析
QST 極限量子ダイナミクス I	BL11XU	アンジュレータ	6 ~ 70 keV	メスバウア分光、共鳴非弾性X線散乱、X線発光分光、表面X線回折 (III-V族半導体結晶成長のその場観察)、コヒーレントX線回折イメージング
QST 極限量子ダイナミクス II	BL14B1	偏向電磁石	5 ~ 150 keV	水素材料を中心とした高温高圧下X線回折、希薄試料XAFS、時分割エネルギー分散型XAFS、生物照射研究
JAEA 重元素化学 I	BL22XU	アンジュレータ	4 ~ 70 keV	硬X線光電子分光、XAFS、残留応力イメージング、表面X線回折、X線回折、高圧物性研究、アクチノイド基礎科学、環境エネルギー材料
JAEA 重元素化学 II	BL23SU	アンジュレータ	0.4 ~ 1.8 keV	オペランド表面化学、光電子分光 (RILEE)、磁気円二色性 (RILEE)、走査型X線顕微鏡 (RILEE)
理研 物質科学 III	BL15XU	アンジュレータ		粉末X線回折、表面・界面のX線回折 (薄膜構造、ナノ構造)、硬X線光電子分光
理研 分析科学 I	BL16XU	アンジュレータ	4.5 ~ 40 keV	X線回折、硬X線光電子分光、蛍光X線分析/各種産業用材料の評価
理研 分析科学 II	BL16B2	偏向電磁石	4.5 ~ 113 keV	XAFS、トポグラフィ、反射率、蛍光X線分析、X線イメージング/各種産業用材料の評価
理研 分析科学 III	BL03XU	アンジュレータ	6 ~ 35 keV	透過型小角・広角X線散乱測定、時分割小角・広角X線散乱同時測定、微小入射小角X線散乱、X線回折、X線反射率測定
理研 BM (仮)	BL08B2	偏向電磁石	4.6 ~ 20 keV	XAFS、X線小角散乱、イメージング・CT
理研 ID (仮)	BL24XU	アンジュレータ	5 ~ 20 keV	X線マイクロビーム分析、X線イメージング、トポグラフィ
理研 物理科学 III	BL17SU	アンジュレータ	0.225 ~ 2.0 keV	顕微分光観察、電子/磁気状態イメージングおよびその時間分解測定
理研 物理科学 II	BL19LXU	27mアンジュレータ	7.1 ~ 51 keV	当該高輝度光源を必要とするあらゆる分野
理研 構造ゲノム I	BL26B1	偏向電磁石	6 ~ 17 keV	X線結晶解析法に基づいた構造生物学研究
理研 構造ゲノム II	BL26B2	偏向電磁石	6 ~ 17 keV	X線結晶解析法に基づいた構造生物学研究
理研 物理科学 I	BL29XU	アンジュレータ	4.4 ~ 56 keV	コヒーレントX線光学
理研 ターゲットタンパク	BL32XU	アンジュレータ	9 ~ 18 keV	生体高分子X線結晶構造解析、超微小タンパク質結晶構造解析
理研 物質科学 II	BL36XU	アンジュレータ	4.5 ~ 35 keV	XAFS、100 nm集光ビーム、ラミネグラフィ、X線回折/燃料電池
理研 構造生物学 I	BL38B1	偏向電磁石	6.5 ~ 14 keV	生体試料の溶液散乱、非結晶材料の小角散乱
理研 量子ナノダイナミクス	BL43LXU	アンジュレータ	1.44 ~ 25 keV	非共鳴X線非弾性散乱を用いたmeVエネルギースケールでの原子・電子ダイナミクス
理研 物質科学 I	BL44B2	偏向電磁石	15.5 ~ 30.2 keV	全散乱による周期・非周期系の構造解析
施設開発 ID I	BL05XU	アンジュレータ	7 ~ 15 keV	光源・光学系開発、放射光計測技術開発、小角・広角散乱
施設開発 ID II	BL07LSU	25mアンジュレータ	0.25 ~ 2 keV	軟X線光学系開発
施設開発 BM	BL32B2	偏向電磁石		放射光計測技術開発、粉末X線回折、X線吸収分光
施設診断ビームライン II	BL33LEP	逆コンプトン散乱	1.5 ~ 2.9 GeV	
施設診断ビームライン I	BL38B2	偏向電磁石		加速器科学、加速器ビーム診断、加速器コンポーネントのR&D

