

## SPring-8 シンポジウム 2016 講演要旨 目次

### 施設報告

- O-01 **SPring-8 サイトの現状と展望**  
石川 哲也 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター) .....1
- O-02 **SPring-8 の最新動向**  
櫻井 吉晴 (高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門) .....2
- O-03 **SACLA の最新動向**  
登野 健介 (高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室) .....3

### 紫綬褒章受章記念講演

- O-04 **巨大ひずみ加工を利用した材料組織制御と高機能化**  
堀田 善治 (九州大学大学院 工学研究院) .....4

### SPring-8 が拓く持続可能な社会

- O-05 **環境・エネルギーの課題に立ち向かう放射光**  
水木 純一郎 (関西学院大学 理工学部) .....5
- O-06 **もっとクルマにできること:暮らしに寄り添うFCV**  
田中 裕久 (関西学院大学 理工学部) .....6

### SPRUC 2016 Young Scientist Award 受賞講演

- O-07 **オプトジェネティクスツールである光駆動性イオン輸送体の構造機能解析**  
加藤 英明 (スタンフォード大学 医学部, アメリカ) .....7
- O-08 **走査型 3DXRD 顕微鏡法の開発**  
林 雄二郎 ((株)豊田中央研究所) .....8

### 次世代光源への期待と展望

- O-09 **物質科学におけるグランドチャレンジと SPring-8 II への期待**  
有馬 孝尚  
(東京大学大学院 新領域創成科学研究科/理化学研究所 創発物性科学研究センター) .....9
- O-10 **SPring-8 II の加速器開発戦略**  
-SACLA と相補的な Sustainable 高コヒーレンス光源を目指して-  
田中 均 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター) ..... 10
- O-11 **SPring-8-II の光源性能:新しい光源での新しい利用技術は?**  
石川 哲也 (理化学研究所 放射光科学総合研究センター) ..... 11

## 分野融合による新しい科学技術の創出

- O-12 **先端集積スピントロニクス素子の将来展望**  
大野 英男（東北大学 電気通信研究所）…………… 12
- O-13 **現場課題からのバックキャストによる分野融合研究の試み**  
高尾 正敏（大阪大学 シニア・リサーチ・マネージャー(URA)）…………… 13

## 先端利用成果 ～未来を拓く基礎科学～

- O-14 **X線顕微鏡による物質内部に隠された電子相の観察**  
大隅 寛幸（理化学研究所 放射光科学総合研究センター）…………… 14
- O-15 **放射光で観る溶液中分子性触媒の構造と機能**  
高谷 光（京都大学 化学研究所）…………… 15

## SPring-8 先端活用支援基盤

- O-16 **共用ビームラインの高性能化展望**  
宇留賀 朋哉（高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門）…………… 16
- O-17 **永久磁石研究を例とした実用材料のマルチスケール分光解析**  
中村 哲也（高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門）…………… 17
- O-18 **硬X線光電子分光による有機薄膜トランジスタのオペランド観察技術**  
渡辺 剛（高輝度光科学研究センター 産業利用推進室）…………… 18
- O-19 **生のタンパク質を見る技術**  
馬場 清喜（高輝度光科学研究センター タンパク質結晶解析推進室）…………… 19

## SPring-8 サイトの現状と展望

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

石川 哲也

本年度から始まった第五期科学技術基本計画は、(i)未来の産業創造と社会変革に向けた新たな価値創出の取組、(ii)経済・社会的課題への対応、(iii)科学技術イノベーションの基盤的な力の強化、(iv)イノベーション創出に向けた人材、知、資金の好循環システムの構築、を4本柱としている。放射光科学は、これらの全てに何等かの関わりを持つものであるが、特に第4章(2)②の「研究開発活動を支える共通基盤技術、施設・設備、情報基盤の戦略的強化」の項目において、共通基盤技術の重要性が謳われ、また大型研究施設に対する様々な期待が述べられている。わが国の放射光科学を牽引するSPring-8への期待は大きく、他の量子ビーム施設とも密接に連携し、光・量子ビーム科学全体の牽引役となることが求められている。

SPring-8は来年供用開始20周年を迎え、SACLAも供用開始5周年を迎える。建設後20年以上経過すると、多くの保守部品が製造停止時期を迎え、本格的な老朽化対策を進める必要が生ずる。ここ数年、老朽化対策対応の長期計画を策定し、順次対応を進めているところである。しかし最近の光熱水料の高騰もあり、サイト全体の運営の一層の効率化を進めなければ、遠からず現状の運転時間を確保することは困難となる。監督官庁及び財務当局からは、利用料収入の逡減傾向に警鐘が鳴らされており、これが続けば成果非占有は無償利用という航電審答申に基づく伝統さえ、見直しを迫られる可能性もゼロとは言えない。これを回避するためには、成果占有と非占有の境界を少しだけ厳格化するとともに、専用ビームラインでの成果非占有利用に関して、成果の把握と評価を今ひとつしっかりと実施する必要がある。

効率化の一環として、今年度からSPring-8の運転体制を変更した。将来的にはSACLAと同一チームが両方の運転を行うことになる。現状では二つに分かれている制御室も一つに統合することを構想している。現在、順次運転状況のチェックを進めている。以前に比べてビームの安定性にかなりの劣化が見られ、その原因を究明し劣化を解消する必要がある。利用者の皆さんの様々な要求に対応して、無理をしている面もいくつか見受けられ、場合によってはビーム性能を取り戻すために今まで提供してきたいくつかのサービスが提供できなくなる可能性もないわけではないが、これこそ単なるお題目ではない「成果の最大化」のために、どのようなコンプロマイズをするかを真剣に考える場面であろう。

私たちが提供しているのはSPring-8、SACLAともにナノの世界を「見る手段」であり、様々なユーザーが夫々の抱えている問題に対して、見ることによって新しい情報を加え、科学・技術を発展させている。しかしこれだけでは、究極的なステークホルダーとしての社会、換言すると納税者、を納得させるのは困難であろう。数年前のシンポジウムで、「社会の誰にでも関連するモノが、放射光やX線自由電子レーザーのおかげで飛躍的に進歩し、それが国の競争力強化に役立つことが、誰の目にも明らかであればステークホルダーの納得や一層の支援が期待できる」と主張したが、このための解決策はまだ見出されていない。施設が健全に発展していくためには、何らかの解決策を見つけ、それを進めていくことが重要であろう。

次世代光源に向けての研究開発は世界中で着々と進められているが、そこで行われるべきサイエンスの議論は、更に活発に進められていく必要がある。次世代光源だけでなく、現有光源においても、日本の強みである非常に高度な要素技術を、どのようにシステム化して高度なサイエンスに繋げていくかが、施設者、登録機関、利用者組織の三者に三様に求められている。

## SPring-8 の最新動向

公益財団法人高輝度光科学研究センター

櫻井 吉晴

SPring-8は安定した高輝度放射光X線をユーザーに提供している。2015年度の運転時間は4,800時間を越え、そのうち、4,034時間をユーザー実験に提供してきた。フィリング変更を含まないダウンタイムの割合は0.42%と非常に小さく、さらに蓄積リングのトップアップ運転とともに、SPring-8は世界で最も安定した高輝度放射光X線を国内・外のユーザーに提供している。年間の延べ利用者数は約15,000人に達し、2015年6月には供用開始以来の延べ利用者数が19万人を突破した。また、年間の実利用者数約4,600人に対して、新規利用者数は約1,700人であり、新規ユーザーの割合が高いことがSPring-8ユーザー層の特徴である。新規ユーザーの約60%は大学院生で、大学等の学术界ユーザーの利用を通して、SPring-8は科学技術分野の人材育成に貢献している。産業界の利用が多いのもSPring-8の特徴で、産業界からの利用課題数は全体の約20%を占める。海外機関のユーザーによる利用課題数は約5%の割合で推移している。このような統計数値で表せるSPring-8は順調に利用研究成果を創出し続け、SPring-8の年間論文数は国内の年間論文総数の約1%を占めるに至った。

SPring-8は利用研究成果のさらなる質的・量的な飛躍を目指して、2015B期から「新分野創成利用」制度を開始した。これは既存の研究分野の枠を越えた複合・融合領域等における未踏分野の開拓とそれに伴う裾野の拡大を目指している。「新分野創成利用」を推進するために、SPRUCと連携し、SPring-8はユーザーに向けて情報提供を行ってきた。「新分野創成利用」制度は順調に立ち上がり、2015B期には「ナノスケール実スピンデバイス開発に向けた新しい放射光利用」（代表責任者：大野英男（東北大学））が始まり、2016B期からさらに1課題が始動する予定である。

ユーザーとSPring-8の双方が、SPring-8における研究動向や実験装置等の高性能化の方向性について、その考え方を共有することは重要である。本年3月にSPRUCでまとめて頂いた「SPring-8の利活用促進および成果創出の最大化に資する利用者の動向等調査」報告書には、「新分野・新領域に関する開発ニーズ」、「研究開発成果の展開」、「SPring-8次期計画」に関する各研究会の報告や分野融合研究・実用グループの報告があり、研究動向を探るうえで有用である。報告書の内容は今後の運営に反映させて頂く所存である。ここで、本報告書と他の資料などをもとに、研究動向について考えてみたい。SPring-8は学术界と産業界における諸問題を解決する課題解決型大型施設として活用されている。研究対象の多くは、スケールの階層性の観点から、「量子状態（物質）」、「材料」、「製品・デバイス」の3つに大きく分けて整理すること可能と思われる。（ただし、この整理方法は地球惑星科学や生命科学などには合わないが、スケールの階層性の視点に立った整理は可能であるし、事実行われている。）「材料」の機能は「量子状態（物質）」の特性に依存し、「製品・デバイス」の性能は「材料」の機能に依存していることから、これらの階層の複合・融合領域が研究の最前線のひとつとなっている。「量子状態（物質）」と「材料」の境界あるいは重なる部分にあたるメゾスケール領域は「量子状態（物質）」では発現しない特性が期待される領域として活発な研究が行われ、また、「材料」と「製品・デバイス」が重なる領域においては「製品・デバイス」の中に組み込まれた材料の挙動を観察するオペランド計測の需要が拡大しつつある。前者はSPring-8の放射光X線の優れた集光特性やコヒーレント特性を利用し、後者は高エネルギーX線の高い物質透過能を活用するもので、両者ともSPring-8の光源を最大限に利活用するものである。現在、この光源性能を飛躍的に向上させるためにSPring-8-IIの検討が進んでいる。SPring-8-IIでは、これらを含めた多くの研究領域において新たな展開が期待されることから、今後益々ユーザーとSPring-8の連携が重要になる。

## SACLA の最新動向

高輝度光科学研究センター

登野 健介

供用開始以来約4年半が経過したX線自由電子レーザー(XFEL)施設SACLAは、毎年90%を超える高いビーム利用率が維持され、着実に成果を生み出している。2015年度の総運転時間は約6300時間、ユーザー利用時間は約3600時間にのぼった。2015A-2015B期においては、共用課題として68課題が実施されている。そのうちの約3割が海外からの申請となっており、国際的にも注目度が高いことを示している。

XFELビームラインのBL3は、運転開始以来の継続的な高度化により、パルスエネルギーで600 $\mu$ Jを超えるXFELを安定に供給している。2016年度後半からは、通常運転における標準のパルス繰返し数を60Hzとする予定であり、より効率的な利用実験が可能となる。さらに、2色XFELやセルフシードなど、新しい利用研究の可能性を開拓するための開発も進められている。

2015年4月に供用を開始した2番目のXFELビームライン(BL2)については、電子ビーム輸送部におけるCSR(Coherent Synchrotron Radiation)の影響を避けるために、電子ビームの圧縮度を下げて運転が行われている。このため、BL3に比べてXFELのパルスエネルギーが低く、利用可能な光子エネルギーの上限は10keV程度に制限される。BL3と同等の性能を引き出すため、電子ビーム輸送部の改造が2016年度後半に計画されている。これにより、BL2とBL3の本格的な高速振分け運転が可能となり、利用機会の大幅な増加が期待できる。また、BL2のXFELを大出力レーザーと組み合わせて利用するHEDS(High Energy Density Science)ステーション(EH6)の整備が完了し、試験運用が開始された。このステーションで利用するための500TW級の大出力レーザー2台の設置も完了し、試験運転が行われている。

BL1においては、SACLAの試験機であるSCSS試験加速器を活用し、軟X線領域のFEL光源として運転するための高度化が進められてきた。2015年10月には光子エネルギー40eV付近におけるレーザー発振を確認し、2016年度前半よりFEL運転の供用を開始した。2016年度内に加速管を増設し、光子エネルギーを約100eVまで増強する予定である。

利用実験基盤の開発、高度化も継続的に行われ、無損傷X線構造解析、時間分解分光・散乱・回折といった実験手法は既に開発段階を脱し、本格的な応用段階へ移行しつつある。構造解析実験では汎用のプラットフォームが整備され、効率的なデータ取得が行われている。時間分解実験においては、到達タイミングモニターの導入をはじめとする高度化により、時間分解能が飛躍的に改善された。現在では、数十フェムト秒の現象を捉えることが可能となっている。また、ナノメートル集光や2色XFELといったSACLAの特色を活かした研究も進められており、原子内殻準位レーザー発振やフェムト秒領域のX線-X線ポンププローブ計測などの重要な成果が生まれている。その他にも、並列コンピュータシステムFX10(ミニ京)等の高速データ処理基盤の整備、先進光学系や新規実験プラットフォームの開発など、革新的な成果を生み出すための取組みが進められている。

光源および実験基盤の高度化に加え、利用の裾野拡大に向けた取り組みの一環として、産業利用を本格化させるための「SACLA産業利用推進プログラム」を進めている。2016年度には5件の課題が採択された。また、若手研究者の育成を目的とした「SACLA大学院生研究支援プログラム」も継続して実施されている。

以上のように、硬X線および軟X線領域におけるFELの供給、高度な利用実験基盤の提供、潜在的な利用者発掘・育成のためのプログラム実施などを相乗的に進めることで、SACLAは学術・産業の発展に貢献を続けている。今後もSACLAの最新動向に注目していただきたい。

O-04

# 巨大ひずみ加工を利用した材料組織制御と高機能化

九州大学工学研究院、カーボンニュートラルエネルギー研究所

堀田 善治

形状不変で塑性変形をすることで、(いわゆる巨大ひずみ加工することで)、金属やセラミックスなど種々の物質内に大量の格子欠陥を導入することが可能となる。原子拡散を伴う固相反応プロセスが活性化され、結晶粒径はサブミクロンレベル(あるいはナノレベル)に超微細化でき、また、新たな機能特性の向上や出現が期待できる。これまで、当研究グループでは、巨大ひずみ加工法として知られる、ECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法 [1]やHPT (High-Pressure Torsion)法 [1] を用いて材料の研究開発を基礎および応用の両面から取り組んできた。以下に主な内容を要約する。

**原子拡散の高速化[2]:** 図1はHPT法を模式的に示したもので、半円状のAlとCuより円盤状試料とした。これに6 GPaのもと100回転のねじりでせん断ひずみを導入したところ、室温での加工にもかかわらず、 $Al_2Cu$ や $Al_4Cu_9$ などの金属間化合物相の形成が確認された。拡散の活性化エネルギーを見積ると、粒界拡散や表面拡散の活性化エネルギーまで低下していることが分かった。

**L1<sub>0</sub>型FeNiの作製[3]:** 原子拡散の高速化を利用して、自然には隕石にしか存在しないとされるL1<sub>0</sub>型FeNi金属間化合物の人工的な作製を試みた。図2は高分解能透過電子顕微鏡とFFT法を用いて確認した結果である。Fe-Ni系平衡状態図ではL1<sub>0</sub>型FeNiは320°C以下でしか存在しないが、HPT加工とこれに続く300°Cの熱処理でL1<sub>0</sub>型FeNi相を確認できた。

**水素貯蔵合金の高性能化[4]:** TFeは代表的な水素貯蔵合金として知られるが、実際に利用するためには450°C 30気圧の水素雰囲気ですべてに活性化する必要がある。しかし、HPT加工を室温で施すことで、この活性化処理を要することなく、水素吸脱が可能となった。大量格子欠陥の形成で水素の導入、移動、蓄積が容易になったためである。Mg系合金ではHPT加工で反応温度の低下や高速化が確認された[5]。

その他、HPT加工を利用して、半導体やセラミックスでのナノ結晶粒化を確認し[6,7]、バンドギャップを制御することで発光特性が変化することを確認しており、HPT法は材料高機能化の新規制御法と考えている。

参考文献

[1] R.Z.Valiev *et al.*, *JOM*, 58(4), 33-39, (2006). [2] K. Oh-ishi *et al.*, *Acta Mater.*, 61, 3482-3489, (2013).  
 [3] S. Lee *et al.*, *Philos. Mag. Letts.*, 94, 639-646, (2014). [4] K. Edalati *et al.*, *Inter. J. Hydrogen Energy*, 38, 4622-4627, (2013). [5] T. Hongo *et al.*, *Acta Mater.*, 92, 46-54, (2015). [6] Y. Ikoma *et al.*, *Appl. Phys. Letts.*, 101, 121908 1-4, (2012). [7] H.Razavi-Khosroshahi *et al.*, *Scripta Mater.*, (2016) in press.

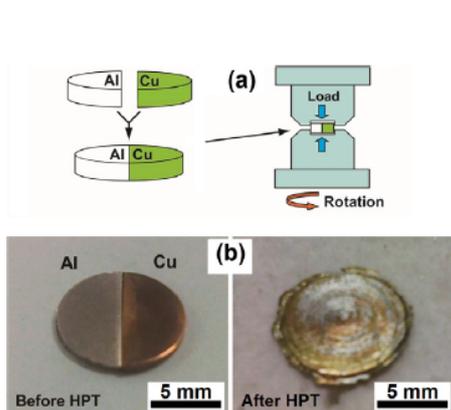


図1(a) HPT 加工の模式図、(b)HPT 加工前(左)、後(右)

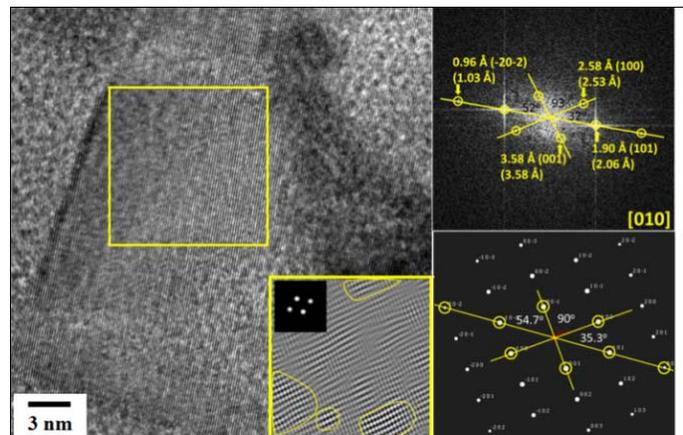


図2 HPT 加工した  $Fe_{47.5}Ni_{47.5}Co_5$  を 300°C 10 日間熱処理した後の格子像観察とFFT法による解析。

O-05

## 環境・エネルギーの課題に立ち向かう放射光

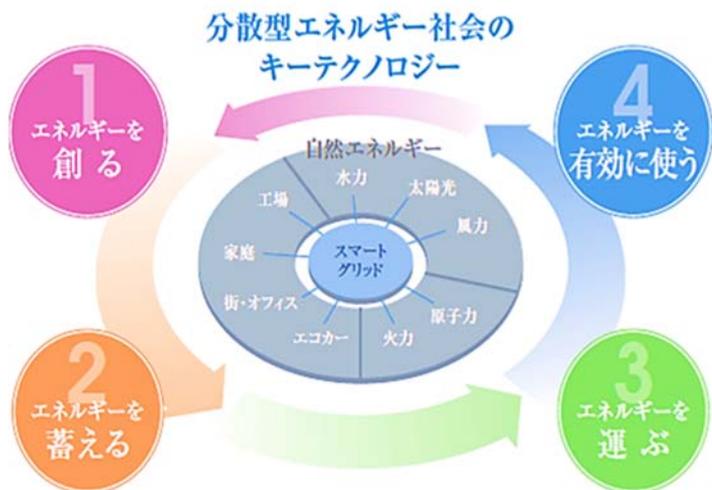
関西学院大学理工学部先進エネルギーナノ工学科

水木純一郎

2011年3月11日、未曾有の大地震と津波が原子力発電所を襲い、我国のエネルギー政策を根本から揺るがす事態が発生しました。今後、官民が一体となって持続可能な新しいエネルギー社会を構築していかなければなりません。この新しいエネルギー社会は、エネルギー効率の高さと利便性に優れた電気エネルギーを中心としたエネルギー社会になっていくことは間違いないものと思われます。高効率の電気エネルギーは、今後ますます発展する情報化社会の基盤としても不可欠であり、従って我々が目指すべき新しいエネルギー社会は、この電気エネルギーを、環境との調和を図りながら、如何に「作り」、「蓄え」、「運び」、そして「有効に使う」か、といったことが極めて重要な社会となることは明らかです。このような社会の実現を基盤から支えるのが新規物質・材料開発であり、関学理工学部は、2015年に先進エネルギーナノ工学科を開設しました。

(図) これらに関する研究を推進する上で放射光の果たす役割は非常に大きく、「エネルギーを創る」分野では、XAFS法によるカーボンフリーの液体燃料電池開発を目指した電極触媒材料の研究開発、「エネルギーを蓄える」分野では、コヒーレンスX線回折法等の利用により、鉛系強誘電体における強誘電相転移現象や誘電物性に関わるナノスケール領域の寄与の解明<sup>(1,2)</sup>や、XAFS法による革新的二次イオン電池として期待される分子クラスター電池の正極活物質の開発、「エネルギーを運ぶ」分野では、X線回折法や共鳴非弾性X線散乱法により、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体の構造と電子励起状態の解明<sup>(3,4)</sup>、「エネルギーを有効に使う(省エネルギー)」分野では、超低消費電力デバイスとして期待され、beyond Si, and more than Siの最有力候補物質であるSiCやグラフェン・オン・シリコンカーバイド(C on SiC)に注目した研究を展開しています。特にSiCに関する研究では、3期連続して大学院生提案型課題として採択され<sup>(5)</sup>、SPring-8が人材育成にも大いに役立っています。また、関学理工学部では、学科を跨いだプロジェクト「SPring-8を利用した量子制御に基づくグリーンイノベーション」が、文科省の「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に採択されており、環境・エネルギーに関わる物質・材料研究にSPring-8が活躍しています。

### 4つの視点からエネルギー問題を解決！



「エネルギーを蓄える」分野では、コヒーレンスX線回折法等の利用により、鉛系強誘電体における強誘電相転移現象や誘電物性に関わるナノスケール領域の寄与の解明<sup>(1,2)</sup>や、XAFS法による革新的二次イオン電池として期待される分子クラスター電池の正極活物質の開発、「エネルギーを運ぶ」分野では、X線回折法や共鳴非弾性X線散乱法により、銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体の構造と電子励起状態の解明<sup>(3,4)</sup>、「エネルギーを有効に使う(省エネルギー)」分野では、超低消費電力デバイスとして期待され、beyond Si, and more than Siの最有力候補物質であるSiCやグラフェン・オン・シリコンカーバイド(C on SiC)に注目した研究を展開しています。特にSiCに関する研究では、3期連続して大学院生提案型課題として採択され<sup>(5)</sup>、SPring-8が人材育成にも大いに役立っています。また、関学理工学部では、学科を跨いだプロジェクト「SPring-8を利用した量子制御に基づくグリーンイノベーション」が、文科省の「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」に採択されており、環境・エネルギーに関わる物質・材料研究にSPring-8が活躍しています。

(参考文献)

- (1) K. Ohwada, et al., Phys. Rev. B 90, 104109 (2014). (Editor's Suggestion),
- (2) D. Shimizu, et al., Phys. Rev. B 92, 174121 (2015).
- (3) Y. Yoshida, et al., Scientific Reports 6:23611/DOI: 10.1038/srep23611 (2016).
- (4) Y. Yamamoto, et al., Scientific Reports, accepted in July 11, (2016).
- (5) K. Ashida, et al., MRS Advances, DOI: 10.1557/adv.2016.433.

O-06

# もっとクルマにできること：暮らしに寄り添うFCV

関西学院大学 理工学部 先進エネルギーナノ工学科  
田中 裕久

本年(2016年)4月1日付でダイハツ工業(株)から関西学院大学に移籍しました。アカデミアのみなさまへのご挨拶代わりに、関学の複数の研究室が参画するダイハツの燃料電池車(FCV)開発プロジェクトのねらい、ならびに、アカデミアではありえない(!?), 大胆なSPring-8の産業利用事例もご紹介いたします。

**プロジェクトのねらい**：ポリエチレン容器で広く流通している液体燃料の水加ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O)から直接発電する燃料電池技術を完成させる。社会問題となっているガソリンスタンドが廃業していく過疎地区でも使いやすいFCVとして、さらには生活電源や災害時の緊急発電用として人々の暮らしに寄り添う技術として育つことを願う。

**技術の特徴**：貴金属を全く使わない電極触媒、アニオン交換膜、水加ヒドラジンを改質せず直接発電、ゼロCO<sub>2</sub>エミッション

**SPring-8の活用**：産業利用ビームラインをフル活用

BL14B2&B1：脱貴金属触媒のin-situ XAFS 微細結晶構造解析

BL46XU：脱貴金属触媒のHAXPES 化学状態解析

BL19B2：アニオン交換膜の小角散乱による高次構造の解析

BL11XU：Fe触媒の酸素輸送とX線非弾性散乱によるスピン解析

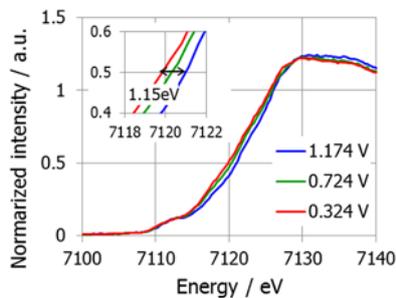
ありえない活用：SPring-8 構内でのFCV 走行試験、(さらには)メタリック塗装のリアルタイム・イメージング@BL46XU

大胆な成果公開：共同成果であるFCVの東京モーターショー展示(2011、2013、2015年。来場者数：約90万人/回)

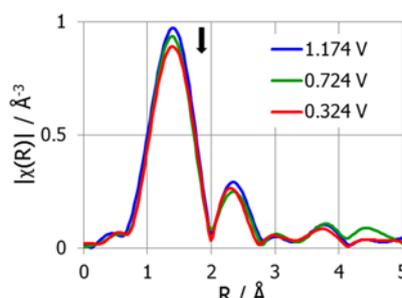


SPring-8 を走行するダイハツ燃料電池自動車

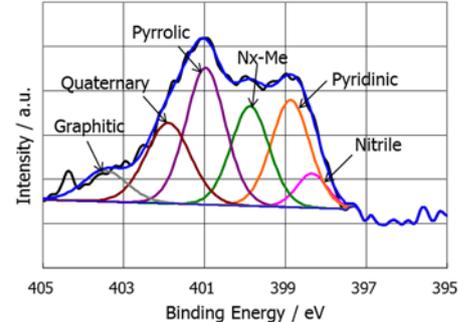
## 鉄系錯体カソード触媒の解析：



Fe-K 吸収端スペクトルの変化



Feの周りの動径構造関数の変化



HAXPESによるN 1s スペクトル

BL14B2にて鉄系錯体のカソード触媒のFe-K吸収端を、電位を1.174 Vから0.324 V (vs RHE)の範囲で変化させながらin-situ XAFS測定。高電位から低電位に向けてXANESスペクトルの低エネルギー側へのシフトが見られた。動径構造関数の変化は軽元素(C、N、Oなど)によるFeの配位構造を反映しており、高活性を示した鉄系錯体は、電位変化に伴う配位数の変化が観察された。理論計算の結果と照らし合わせると、高電位でFeに吸着した酸素が電位の低下に伴って還元され、OH-イオンとなり脱離する様子を示唆するものと理解される。

BL46XUのHAXPES実験の結果から、高活性な鉄系錯体触媒は鉄が窒素に配位したキレート構造において5員環(Pyrrolic)の割合が、6員環(Pyridinic)に比べて多いことがわかった。カソード触媒調製において、前駆体の熱処理条件を変えることにより、Pyrrolicな窒素構造を維持させることが触媒活性に対し重要であると示唆している。

**謝辞**：共同研究パートナーであるダイハツ工業(株)、(国)日本原子力研究開発機構、(国)量子科学技術研究開発機構の皆様、関西学院大学 理工学部 水木研究室、羽林研究室、松田研究室の皆様、SPring-8での研究をご指導いただいています(国)理化学研究所、(公財)高輝度光科学研究センター、(株)豊田中央研究所の皆様にお礼申し上げます。この研究は(国)科学技術振興機構の先端的低炭素技術開発(ALCA)実用技術化プロジェクトの支援を受けています。

**参考文献** 1) SPring-8 研究者インタビュー <https://www.youtube.com/watch?v=t11BPBTT2Pk>

2) H. Tanaka, et al., Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts, Wiley-VCH, Edi. Z. Chen et al. (2014) 389-421.

3) 岸浩史, et al., 自動車技術会論文集, Vol. 46, No. 2, (2015) 361-366

## オプトジェネティクスツールである 光駆動性イオン輸送体の構造機能解析

スタンフォード大学医学部分子細胞生理学科

加藤 英明

微生物からヒトを始めとする高等真核生物まで、殆どあらゆる生物は光情報を利用して行動しているが、この光情報の受容は、多くの場合発色団としてレチナルと呼ばれる低分子を結合した、ロドプシタンパク質によって担われている。ロドプシタンパク質は視覚や走光性など様々な生命現象に関与することが報告されており、その一次配列の違いによって微生物型ロドプシン、動物型ロドプシンに分類される。そのうち、特に微生物型ロドプシンは H<sup>+</sup>ポンプ、Cl<sup>-</sup>ポンプ、センサー、陽イオンチャネル、Na<sup>+</sup>ポンプなど多岐に渡る機能を持つことが知られているが(1)、研究の歴史が長い H<sup>+</sup>ポンプ、や Cl<sup>-</sup>ポンプ、センサー型ロドプシンと比較して、発見されてから未だ日の浅い陽イオンチャネル、Na<sup>+</sup>ポンプ型ロドプシンについてはその分子機構に対する理解が遅れていた。また近年、特にイオン輸送体として働くロドプシンは、遺伝学的にターゲティングした細胞の膜電位を、光によって操作出来るツールとして利用出来ることが分かり、注目を集めている (オプトジェネティクス) (2)。そのため、より有用性の高いツール開発のためにも、イオン輸送体として働くロドプシンの構造情報は重要性が高いと考えられていた。受賞者はこうした状況を踏まえ、陽イオンチャネル型ロドプシンであるチャネルロドプシン(ChR)、Na<sup>+</sup>ポンプ型ロドプシンである KR2 の立体構造を明らかにし、そのイオン輸送メカニズムの一端を明らかにした(3, 4)。また、得られた構造情報を基に変異を導入することで、ChR を始めとするイオン輸送型ロドプシンの短波長シフト変異体を合理的に設計する新規手法を提唱するとともに(5)、自然界に存在しない光駆動型 K<sup>+</sup>ポンプを創製することに成功した(4)。

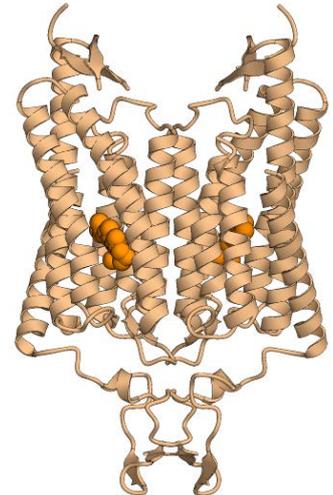


図1 ChR の結晶構造

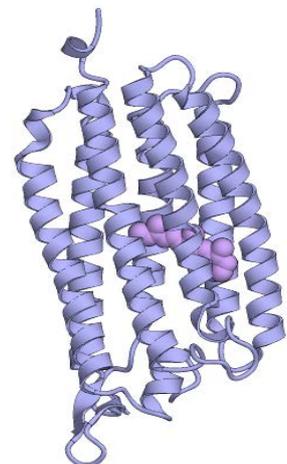


図2 KR2 の結晶構造

### 参考文献

- 1) Ernst, O.P., Lodowski, D.T., Elstner, M., Hegemann, P., Brown, L.S. and Kandori, H. Microbial and Animal Rhodopsins: Structures, Functions, and Molecular Mechanisms. *Chem. Rev.* 114, 126-63 (2014).
- 2) Deisseroth, K. Optogenetics: 10 years of microbial opsins in neuroscience. *Nat. Neurosci.* 18, 1213-25 (2015).
- 3) **Kato, H.E.**, Zhang, F., Yizhar, O., Ramakrishnan, C., Nishizawa, T., Hirata, K., Ito, J., Aita, Y., Tsukazaki, T., Hayashi, S., Hegemann, P., Maturana, A.D., Ishitani, R., Deisseroth, K. and Nureki, O. Crystal structure of the channelrhodopsin light-gated cation channel. *Nature* 482, 369-374 (2012).
- 4) **Kato, H.E.**, Inoue, K., Abe-Yoshizumi, R., Kato, Y., Ono, H., Konno, M., Hososhima, S., Ishizuka, T., Hoque, M.R., Kunitomo, H., Ito, J., Yoshizawa, S., Yamashita, K., Takemoto, M., Nishizawa, T., Taniguchi, R., Kogure, K., Maturana, A.D., Iino, Y., Yawo, H., Ishitani, R., Kandori, H., and Nureki, O. Structural basis for Na<sup>+</sup> transport mechanism by a light-driven Na<sup>+</sup> pump. *Nature* 521, 48-53 (2015).
- 5) **Kato, H.E.**, Kamiya, M., Sugo, S., Ito, J., Taniguchi, R., Orito, A., Hirata, K., Inutsuka, A., Yamanaka, A., Maturana, A.D., Ishitani, R., Sudo, Y., Hayashi, S., & Nureki, O. Atomistic Design of Microbial Opsin-based Blue-Shifted Optogenetics Tools. *Nat. Commun.* 6:7177 (2015).

## 走査型 3DXRD 顕微鏡法の開発

(株)豊田中央研究所

林 雄二郎

電子線後方散乱回折法は走査型電子顕微鏡の空間分解能及び視野でバルク試料表面の結晶方位マッピングが可能であり結晶性材料のマイクロ組織の観察だけでなく、加工材も観察できることから金属材料の力学特性評価に今や欠かせないものとなりつつある。例えば鉄鋼材料において塑性変形・疲労・クリープにより結晶粒内の結晶方位差が増大するため結晶方位マップから塑性変形・疲労・クリープの度合いが判別可能である。最近では弾性ひずみの評価も可能となっている。しかしバルク材の塑性変形は主にバルク内部の 3 次元拘束状態下で起こる。表面で発生したき裂もバルク内部を進展して最終的には破壊に至る。したがって外部負荷に対する金属材料の力学的応答を調べるには表面の観察だけでは不十分である。

金属材料内部 3 次元非破壊結晶方位マッピング手法の開発研究は ESRF 及び APS を中心に放射光 X 線を用いて 2000 年頃から行われており現在ではいくつかの手法が提案されている。H. F. Poulsen らが開発した three-dimensional x-ray diffraction microscopy (3DXRD) と呼ばれる方法は高エネルギー放射光 X 線を用いて鉄鋼材料引張試験片内部を観察することのできる手法である[1]。3DXRD 法は言わば多結晶の回転結晶法であり、結晶構造を既知として多結晶指数付け法によりそれぞれの結晶粒からの回折斑点を抽出する。遠距離場検出器上の回折斑点位置から各結晶粒の平均の方位と格子パラメータが求まり、弾性ひずみテンソル及び応力テンソルが得られる。シート状の入射ビーム及び近接場検出器を用いて回折斑点の形から結晶粒の形を、回折斑点強度分布から結晶粒内方位分布を解析する。最近では結晶粒内弾性ひずみ分布の解析も行われている。したがって回折斑点が重ならないことが要件であり試料の結晶粒数及び加工度に限界があることを意味している。バルクの力学特性を調べるには試験片の大きさは小さくとも小型試験片相当を要するが実用金属材料に多く見られる結晶粒径及び加工度ではこの条件を満たすことが非常に困難である。

この問題を解決するために筆者らは走査型 3DXRD (scanning 3DXRD) 法を提案した[2]。この方法では細い入射ビームを用いて試料を 3 次元的に走査(1 軸回転+2 軸並進)しながら遠距離場検出器画像を記録する。試料回転中に細い入射ビームが常にある点を通る場合その点を占める結晶粒からの回折斑点が最も多く観測されると仮定し、そのような位置関係にあるときの画像データを抽出し多結晶指数付けを行いその点を占める結晶粒を決定する。これによりその点における結晶方位と格子パラメータが求まる。これを 3 次元視野全体にわたりマッピングする。細いビームを用いることによりできるだけ回折斑点の重なりを減らすことができる。また、近接場検出器が不要なためその場観察引張試験機の設置が容易である。筆者らはまず 20  $\mu\text{m}$  スリットビーム及び粗大粒化純鉄線(平均粒径 60  $\mu\text{m}$ )を用いて原理を実験的に実証した[2]。塑性変形により結晶粒内方位差が増大する様子も確認された[3]。次に BL33XU 豊田ビームラインにおいて高エネルギーマイクロビーム装置を導入し、一般加工用の鋼板として広く実用に供されている冷間圧延鋼板 SPCC 材(粒径約 20  $\mu\text{m}$ )の除去加工小型引張試験片(ゲージ部断面積  $1 \times 1\text{mm}^2$ )の観察に初めて成功した[4]。今後は炭素鋼や二相鋼等の複合組織強化型鉄鋼材料や加工材・損傷材などへの適用拡大を目指す予定である。

高エネルギーマイクロビーム装置の導入にあたり(公財)高輝度光科学研究センターの大橋治彦博士及び湯本博勝博士に多大なるご協力を頂きました。ここに感謝を申し上げます。本研究は JSPS 科研費 JP22760571, JP26870932 の助成を受けたものです。

[1] H. F. Poulsen, J. Appl. Cryst. 45, 1084 (2012). [2] Y. Hayashi et al., J. Appl. Cryst. 48, 1094 (2015). [3] Y. Hayashi et al., Mater. Sci. Forum 777, 118 (2014). [4] Y. Hayashi et al., AIP Conf. Proc. 1741, 050024 (2016).

## 物質科学におけるグランドチャレンジと SPring-8-II への期待

東京大学 新領域創成科学研究科 物質系専攻

理化学研究所 創発物性科学研究センター

有馬孝尚

20 世紀、X 線を用いて結晶中の原子配列や電子密度分布を調べることが可能となった。1ミリ角の固体物質中には  $10^{20}$  個も存在する原子核、およびそれより一桁多い電子が存在する。これらの位置情報を、単位胞を規定する六つのパラメータと、単位胞中にある数個から数十個の原子核の位置情報で置き換えて近似することで、計測を実行可能にするとともに、情報の扱いが容易になる。20 世紀に花開いた半導体工学は、まさに X 線結晶学と固体物理学(ブロッホの定理)の成功の象徴であり、現代の高度情報社会のありとあらゆる場面で応用されている。

一方で、完全な周期性を持つ物質は現実には存在しない。表面・界面、転位、格子欠陥・不純物などによって、周期性は常に破れている。また、気体や液体だけでなく、固体においても原子核は完全には静止していない。実際、このように、広い意味で周期性を持たない原子配列の研究の重要性は以前から指摘されている。すでに、第三世代放射光においても、表面・界面からの CTR 散乱、不純物からの蛍光 X 線ホログラム、不規則系の pair distribution function、EXAFS 振動、スペックル散乱、コヒーレント散乱、多重階層系の小角散乱、時分割 X 線回折など、様々な手法が展開されている。

SPring-8-II では、硬 X 線の可干渉性が大幅に向上すると期待される。このことは、主に散乱手法で得られる情報量の向上に直結する。可干渉性の高い集光ビームと、広い立体角を覆う位置分解能、時間分解能、エネルギー分解能の高い二次元検出器との組み合わせで、不均一系や動的な系を含む非周期系の原子配列情報の質が格段に向上するだろう。得られた大量かつ良質のデータをシミュレーション結果と比較することで原子配列の特徴をつかむことができる。ビームの可干渉性は、シミュレーションの精度向上の上でも大変重要となる。さらに、仮想実験解析(Virtual Measurement Analysis)を行うことで、原子配列計測の質的な変化も期待できる。

物質の働きを理解するには原子配列や電子密度分布だけでなく、エネルギー構造の理解が不可欠である。例えば、固体物理学では結晶中の極めて多数の原子核と電子の振る舞いをまともに取り扱うのではなく、基底状態とそこに生じる準粒子で記述する。準粒子のエネルギーや運動量を明らかにすることで、電気・磁気・光・熱物性の理解が進むとともに、エネルギー変換、情報処理等の素子への応用につながる。放射光施設では、現在でも、角度分解光電子分光、X 線吸収分光、発光分光、共鳴非弾性散乱、非共鳴非弾性散乱等の手法による準粒子の観測が行われている。SPring-8-II では、そのエネルギー分解能の大幅な向上だけでなく、偏光解析等による準粒子の波動関数の実験的同定が本格的に始まるものと期待している。高いエネルギー分解能での電子のエネルギー構造の同定とその時分割測定は、化学反応や生物の理解にとっても極めて重要な進歩となるだろう。

## SPring-8-II の加速器開発戦略 -SACLA と相補的な Sustainable 高コヒーレンス光源を目指して-

回折限界光源設計検討グループ、理研放射光科学総合研究センター

田中均、アップグレードプロジェクトを代表して

リング型光源の今後の高度化では、電子ビームエミッタンスという性能指標で見ると横並びではあるが、第3世代に比べ、加速器構成機器やシステム、運転形態が大幅に異なる様々な光源施設が検討、建設されつつある。施設自体の光源戦略、即ち「どのような重み付けで新たな光源を建設し、それをどう使い切って、どの方向に利用成果を創出していくか」が、光源システムの基本パラメータに反映されているとも言える。しかしながら現時点においては、これが「正解」というプロトタイプは存在せず、各施設が自分たちの独自の思想、将来の発展の方向性と境界条件等に基づき、リング型光源システムを根本から再検討し、必要となる構成機器の開発を進めている状況にある [1]。本講演では、SPring-8-II の加速器開発のコンセプトと開発の現状、実現される運転イメージを分かりやすく解説する。

まず、SPring-8-II が目指す処を端的に言えば、(i) 高コヒーレンス、(ii) SACLA とのインテグレーション、そして (iii) 高効率である。

(i) 高コヒーレンスとはどのつまり、エミッタンスの目標値を何処に設定するかという問題であるが、その場合、「回折限界」の意味をキチンと理解する事が重要である。回折限界を超えることで光源性能が何か質的に変化するのかと言えば、答えは No である。また、回折限界以降、光源性能は急速に飽和するので、費用(加速器建設費)対効果(光源性能)はどんどん悪くなっていく。さらに、この先の X 線光源が何処に向かっていくのか、研究開発期間の制限等を考え、100 pmrad(運転時)を性能目標に設定した。このとき、高コヒーレンス性を十分活用しようとすると、現状に比べバンチ電流の上限は 1mA を大きく下回ると試算されている。したがって、バンチ構造を有効に利用するためには、光源から検出器まで含めた総合的な技術検討が必要であり、同時に、時分割研究が進むべき方向性についても議論が求められる。また、重要な技術として、ビームラインの光軸モニタリングがある。SACLA 並の精度で全てのビームラインに光を提供していくことが、仮想光源フリーの状況においては肝になるので、加速器調整時、並びにユーザー利用時に適合した破壊型、非破壊型の高精度光軸モニターは重要な開発課題である。

(ii) SPring-8 サイトにはパルス X 線レーザー SACLA が既に存在する。従って、加速器システムと X 線利用の両面からシナジー効果を考える必要がある。まず、SPring-8-II では短パルス化のオプションは考えない。短パルスが必要な実験は SACLA にて推進する。現専用入射器システムはシャットダウンし、SACLA の線型加速器を SPring-8-II の入射器としてタイムシェアする。これにより電力と維持管理費を大幅に削減すると共に、SACLA の高品質電子ビームを低エミッタンス化によりアクセプタンスが縮小したリングへの安定ビーム入射に活用する。このため、入射要求に逐次応え、電子ビームエネルギーやバンチ長、ビームの届け先を自由自在に変更可能なタイミング系、ビーム切替システム、線型加速器の制御系の開発を進めている [2]。

(iii) さらに最新の挿入光源技術を導入し、蓄積電子ビームのエネルギーを 8GeV から 6GeV に低減する。アンジュレータ周期長の短周期化により、ほぼ同一のスペクトル領域を提供でき、その上で使用電力を大幅に削減可能にする。さらに磁石システムで電力消費の大きい偏向電磁石を永久磁石ベースの磁石システムで置き換え、さらなる電力の削減を行う。特に、放射線減磁や磁場の温度変化補償、磁場のダイナミックレンジの問題を克服する必要があり、現在開発を進めている [3]。このような消費電力の削減は、熱回収におけるエネルギー消費も圧縮するため、ユーティリティ系の電力削減にも寄与する。

### 参考文献

- 1) H. Tanaka et al., *Proc. of IPAC2016*, Busan, Korea (2016) pp. 2867-2870.
- 2) H. Ego et al., *Proc. of IPAC2016*, Busan, Korea (2016) pp. 414-416.
- 3) T. Watanabe et al., *Proc. of IPAC2016*, Busan, Korea (2016) pp. 1093-1095.

## SPring-8-II の光源性能:新しい光源での新しい利用技術は？

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

石川 哲也

SPring-8 から Spring-8-II への進化の眼目は 100pmrad に迫る電子ビームの低エミッタンス化である。これを使いこなす利用技術は、安定な地盤の上に建設された Spring-8 がさらにその強みを発揮するものとなるのが容易に予測される。これによってサイエンスのある面で引き続き世界を牽引し続けることが可能となるよう、SPRUC,施設者理化学研究所、登録機関 JASRI が、それぞれの役割を十二分に果たしていく必要がある。

低エミッタンス化の直接の恩恵は、アンジュレータビームラインでのブリリアンスの二桁近い向上となって現われる。既存の利用技術では、試料の放射線損傷等を考慮しなくてよければ、1/100 程度の時間で、現在と同じクオリティのデータが取得できることになる。しかしながら、全体のスループットを 100 倍にするためには、検出器、制御系、データストレージ等の性能も同時に向上させる必要がある。また、試料交換・試料調整の AI 化なども進めていく必要があらう。

現状ではあまり使われていないが、低エミッタンス化が進んだ場合の別の利点として、アンジュレータのスペクトル純度の向上、特にテール強度の低減が期待される。エネルギー分解能をあまり要求せず、しかしトータルフラックスが欲しい測定では、アンジュレータのスペクトル幅全部を取り込むような光学系の開発が必要になる。特に、高エネルギー X 線ではこのような需要も多いと思われるので、広帯域分光器と集光素子の開発を進める必要がある。

また、低エミッタンス光源は、定義上光源サイズが小さく、現状のような仮想光源を使うのではなく、直接実光源の縮小像をナノビームとして利用することになる。この場合には、光学系の安定性が極めて重要となり、光学系に振動等不安定性があると、見かけの光源サイズを大きくすることになり、その縮小投影像としての焦点サイズも大きくなることになる。光学系の不安定性を抑止するためには、個々の光学素子の不安定性を極力除去した上で、光学素子の数を減らすことが重要だと思われる。

現状のアンジュレータ X 線ビームラインで不安定性の最大の原因は液体窒素冷却による二結晶分光器の振動に因るものである。これをチャンネルカット結晶に置き換え、(+,-,-,+)配置を二つのチャンネルカット結晶で構成する Beaumont-Hart タイプの 4 結晶分光器を用いることによって、出力強度安定性の格段の向上を図ることが出来る。一方で、現在 KB ミラーによって実現しているナノ集光を、単一の回転楕円ミラー等で行うことにより、光学素子数を減らすことが可能となり、より安定性が向上した計測システムが構成できるとと思われる。

低エミッタンス化によるフラックス向上によって、現状で広く用いられているステップスキャン計測がオンザフライ計測に進化していくことは容易に予想できる。この場合にも制御系と検出系の進化が伴う必要があり、この方向に向けての研究開発が現 Spring-8 を利用して進められる必要がある。

イメージング研究は、Spring-8-II で最も進化する研究分野の一つであろう。そのためには、検出器開発が非常に重要であり、現在スイス製ピクセルアレイ検出器に席卷されている状況を打破していく必要がある。また、イメージング研究に限らず、データ処理は質・量ともに現状とは比べ物にならないスケールとなることは必須であり、SACLA のデータ処理と一体的に次世代データ処理スキームを作っていく必要があらう。

Spring-8-II で低エミッタンスを追求していくと、現状では可能なリング運転でもアップグレード後は不可能になるものも無いわけではない。今後 SPRUC の皆様と協議を重ね、最善の落としどころを探っていきたい。

## 先端集積スピントロニクス素子の将来展望

東北大学 電気通信研究所 附属ナノ・スピン実験施設

大野英男

集積回路は、現代社会の基盤技術であり、あらゆる産業製品や社会基盤の質を決定する。本講演では、エネルギーを使わずに記憶を保持する不揮発性の先端スピントロニクス素子と半導体集積回路を融合することにより、現在の集積回路が抱える電力消費と配線遅延の問題を乗り越えて新しい地平が切り拓かれることについて述べる。より具体的には、現在 20nm 以下の素子寸法が開発の最前線となっている磁気トンネル接合素子に関する材料・素子開発、スピン軌道トルクを用いて 500ps 以下のスイッチング時間を実現する 3 端子高速スピントロニクス素子の開発、半導体業界の標準サイズである 300mm ウェハを用いたスピントロニクス素子搭載の CMOS 集積回路試作と消費電力の大幅な低減の実証について解説する。その中で、今後の先端スピントロニクス素子に関する研究開発の方向、放射光の果たす役割と期待について触れたい。

なお、ここで紹介する研究成果は東北大学 省エネルギー・スピントロニクス集積化システムセンター、国際集積エレクトロニクス研究開発センター、WPI-AIMR、スピントロニクス学術連携研究教育センターにおける共同研究である。また成果の一部は ImPACT(佐橋 PM)、文科省未来社会 ICT プロジェクトの支援を受けている。

O-13

## 現場課題からのバックキャストによる分野融合研究の試み

大阪大学 シニア・リサーチ・マネージャー(URA)

高尾 正敏

SPRUC の研究会組織として、出口指向の分野融合研究を推進することが決定され、JASRI にも関連する利用制度(新分野創成研究)の用意を提言しました(図1)。同時に、実用に関するチームを編成するようとの命題を頂戴しました。実用というキーワードをどう扱うかについては様々な考え方がありますが、当チームは、環境・エネルギー・資源関連のテーマで、既に様々な製品で実装されているが、サイエンスの視点ではまだ十分に解明されていない現場課題を解決すること、即ち

### 新分野創成利用申請の流れ

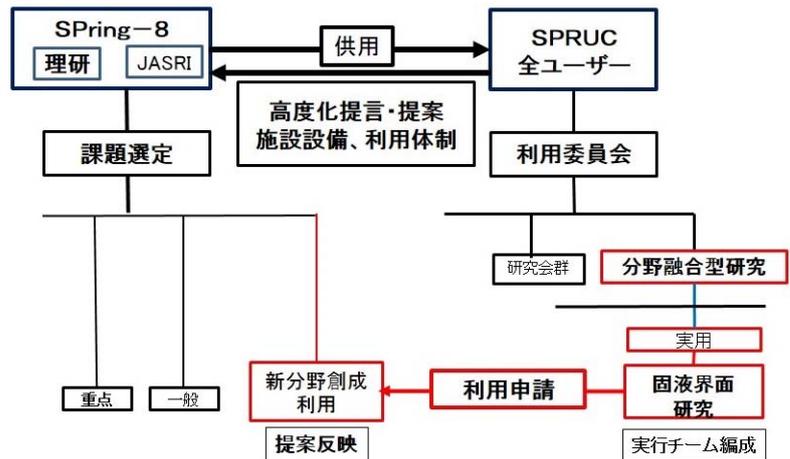


図1 分野融合研究と新分野創成利用。

バックキャストの視点で、SPring-8 が大いにその機能を発揮してくれそうな課題として、固液界面特にその液相側の構造・物性と物質ダイナミクスを取り上げるところにしました。固液界面に関する放射光利用の研究は多くあるのに、何故、固液界面を扱うのかという疑問はあると思います。それら利用研究の殆どは固液界面でも、結晶の周期性が利用できる固体中と固体表面近傍の構造解析に特化したものであります。そこで、敢えて長距離周期性が乏しい液体側の構造と物性の関連、さらに物質ダイナミクス解明に挑戦することにしました。ターゲットとしては、二次電池、固体触媒生成、メッキや構造材の腐食などを考えています。複雑な未解明の課題解決には、SPring-8 の測定手段(BL)を使い倒さないとはいけません(図2)。更に、多くの学術分野と産業界の連携融合チームであることが必須であります。研究マネジメント的にも、チーム全体で課題と結果

を共有することが必要で、伝統的な個人研究中心の施設の利活用の方法を変えていく必要があります。例えば、放射光利用のベテランと初心者の混成チームにし、また企業の方が参加しやすいような、知財管理法の導入も行います。幸い新分野創成研究課題として2016B 期より2年間の活動を許可頂きましたので、上記のことを踏まえて、成果が出るように努力していきたいと考えています。

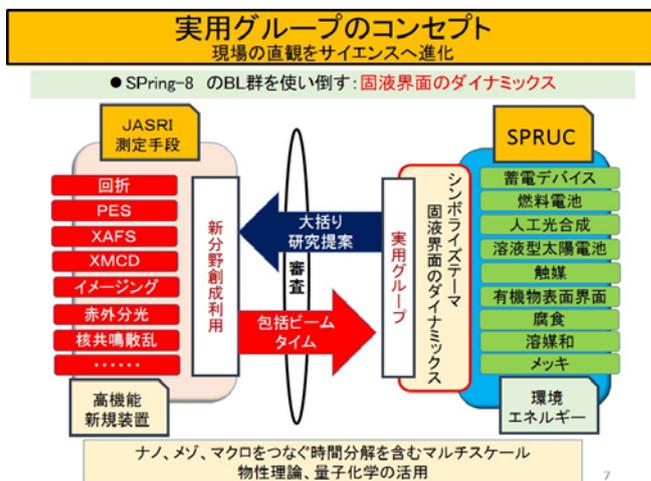


図2 実用グループのテーマと SPring-8

## X線顕微鏡による物質内部に隠された電子相の観察

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

大隅 寛幸

電子相関が強い物質では、電子系が集団的性質を帯びるため、多様な電子相の形成と電子物性の発現が期待される。電子系の相転移は、原子配列の大きな変化を伴わずに物性を劇的に変化させ得ることから、超低エネルギーで高速に動作する革新的デバイスの動作原理の候補と目される物理現象である。電子相を特徴づける価電子の空間配列パターンは、電子物性の発現機構に直結する構造情報でもあるため、回折的手法を用いて詳細が明らかにされるのが通例である。他方、相転移のカイネティクスに深く関係するドメイン構造の研究は、その重要性は認識されつつも、磁化や電気分極といった巨視的な物理量を持ち顕微観察が可能な系での実施に限られていた。ここでは、隠された電子相ドメイン構造の可視化を実現する、X線顕微鏡観察技術について紹介する<sup>1)</sup>。

5d 遷移金属酸化物  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$  は、巨視的な磁化を持たない反強磁性体である。磁性を担う  $\text{Os}$  原子はパイロクロア格子を組んでおり、低温では、磁気モーメントが中心を向いた正四面体(All-in)と外側を向いた正四面体(All-out)とが交互に並んだ秩序配列を形成する。平行移動で互いに重なり合わない 2 種類の正四面体があるため、All-in/All-out 型と All-out/All-in 型の秩序配列を考えることができ、それらは  $00l$  ( $l = 4n + 2$ ) 禁制反射強度の偏光依存性の違いから区別することも可能である。この微視的構造を反映する回折線に着目して、その反転比(左右円偏光に対する回折強度の差を和で除した値)で走査型顕微測定を行い、反強磁性ドメイン構造を観察することに成功した(図 1)<sup>2)</sup>。さらに磁場中冷却により変化した反強磁性ドメイン構造を観察することにも成功している。このように、回折現象を利用したX線顕微鏡観察技術は、価電子の交替配列を検知することで、既存技術では観察困難な電子相ドメイン構造の可視化を実現している。

講演では、種々の電子相ドメイン構造の可視化研究<sup>3)</sup>に触れつつ、X線顕微鏡観察技術の概要について述べるとともに、外場印加による電子相ドメイン構造の変化をX線顕微鏡により捉える試みについて紹介する。その中で、当該放射光利用技術が、新奇電子相の非自明な物性の発現機構解明や、デバイス応用した際のオペランド観測に、有効な手段を提供することを明らかにしていく。

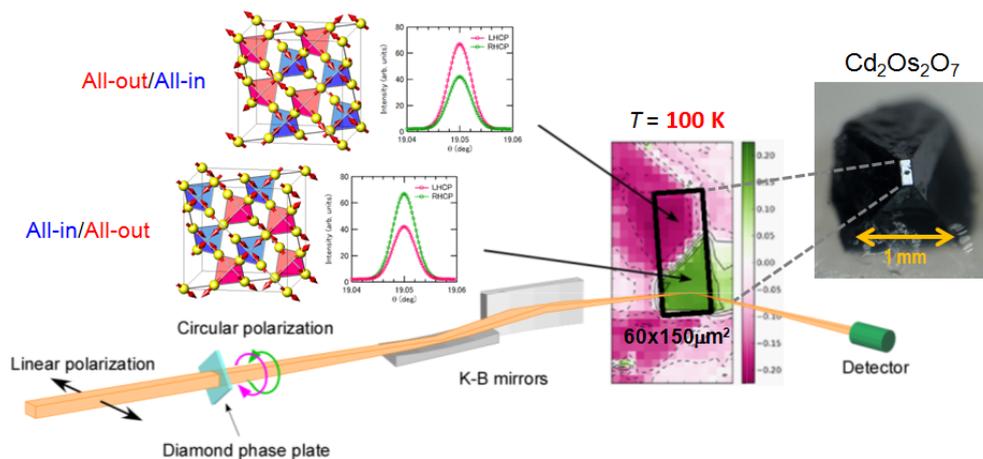


図1 X線顕微鏡による反強磁性ドメイン構造の観察

## 参考文献

- 1) 大隅寛幸, 有馬孝尚: 日本放射光学会誌, **29**, 143-149 (2016).
- 2) S. Tardif *et al.*: Phys. Rev. Lett. **114**, 147205 (2015).
- 3) H. Ohsumi *et al.*: Angew. Chem. Int. Ed. **52**, 8718 (2013).

## 放射光で観る溶液中分子性触媒の構造と機能

京都大<sup>1</sup>・九州大<sup>2</sup>・高輝度光科学研究セ<sup>3</sup>・JST CREST<sup>4</sup>高谷 光<sup>1</sup>, 仲嶋 翔<sup>1</sup>, 岩本 貴寛<sup>1,4</sup>, 青木 雄真<sup>1</sup>, 縣 亮介<sup>1</sup>, 磯崎 勝弘<sup>1</sup>,  
砂田 祐輔<sup>2</sup>, 高垣 昌史<sup>3</sup>, 本間 徹生<sup>3</sup>, 為則 雄祐<sup>3</sup>, 永島 英夫<sup>2,4</sup>, 中村 正治<sup>1</sup>

## 【概要】

安価で入手容易な鉄を触媒として用いる鉄クロスカップリング反応は従来の貴金属触媒によるクロスカップリング反応に代わる次世代の基盤化学技術として期待されている。しかし、多くの鉄錯体触媒は常磁性を示すため、NMRを用いた反応機構研究は困難である。この様な問題は、元素戦略の観点から重要性が再認識されつつあるクロム、マンガン、コバルト、銅等の 3d 金属においても同様であり、これら常磁性金属錯体触媒の作用を反応溶液中で直接観察できる新しい手法の開発が急務となっている。中村研究室では、磁性に影響されず測定対象元素の酸化数や幾何構造を決定することのできる X 線吸収分光(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)に注目し、大型放射光施設 SPring-8 の強力な X 線を利用した溶液 XAS 測定による鉄クロスカップリングの反応機構研究を行った<sup>1</sup>。その結果、鉄ホスフィン錯体を触媒とする熊田一玉尾一Comiu 型クロスカップリング反応の触媒中間体の同定と溶液構造決定に成功し、Kochi ら<sup>2</sup>の発見から 45 年以上議論の続いている鉄クロスカップリング反応について、直接証拠に基づく新機構の提案に至った。本講演では、これらの概要と常磁性鉄錯体の溶液 XAS (Fe K 端) による分子構造決定の最近の成功例および溶液軟 XAS による Fe L 端 XAS スペクトルによる d 電子状態の分析等の最近の研究成果について紹介する。

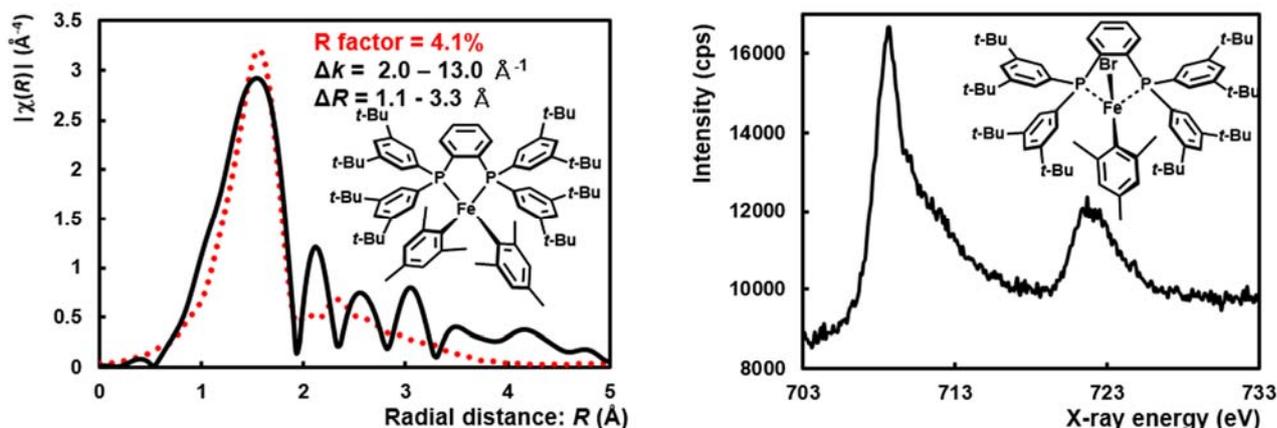


図1. 中村鉄クロスカップリングに用いられる Fe-SciOPP 系触媒中間体の XAS 分析(Fe K 端, L 端)

## 【文献】

1. H. Takaya, S. Nakajima, N. Nakagawa, K. Isozaki, T. Iwamoto, R. Imayoshi, N. J. Gower, L. Adak, T. Hatakeyama, T. Honma, M. Takagaki, Y. Sunada, H. Nagashima, D. Hashizume, O. Takahashi, and M. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 88, 410 (2015)
2. M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1487 (1971)
3. M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 3686 (2004)
4. G. Cahiez, S. Marquais, *Tetrahedron Lett.* 37, 1773 (1996)
5. A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 13856 (2002)
6. T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.* 6, 1297 (2004)
7. T. Hatakeyama, Y. Fujiwara, Y. Okada, T. Itoh, T. Hashimoto, S. Kawamura, K. Ogata, H. Takaya, M. Nakamura, *Chem. Lett.* 40, 1030 (2011)

## 共用ビームラインの高性能化展望

公益財団法人高輝度光科学研究センター

宇留賀朋哉

SPring-8 共用ビームラインでは、これまで、(1) 世界最先端の利用環境の提供、(2) ユーザー支援の高性能化 を柱とした中期計画を策定し、高性能化を進めてきている。

2014 年度までは、(1)については、SPring-8 の低エミッタンス性能・パルス性能を最大利活用することを目指して、「空間ピンポイント・アプリケーション基盤群の整備」を中期計画とし、「空間ピンポイントビームラインの整備」および、「時間ピンポイント/ダイナミクス・アプリケーション開拓」を進めた。これにより、ナノビーム回折・散乱計測基盤の開発 (BL13XU)、軟 X 線ナノビームラインの整備 (BL25SU)、顕微赤外ビームライン高性能化 (BL43IR)、時分割計測標準システムの整備等が実施され、研究成果が挙げられている。

2015 年度より、「時空間ピンポイント・アプリケーション基盤群の整備」については当初計画が概ね実施されつつあると判断し、「次期光源性能の最大利活用環境の提供に向けた整備」を新たな柱とした高性能化計画を開始した。本計画は、SPring-8 II 光源を睨んだ計測手法の開発と、それに必要な光学素子・計測機器・試料環境整備を目指した計画であり、主な高性能化項目として「コヒーレント光源利用を開拓するビームライン基盤整備」と、「ナノ集光ビーム利用技術基盤整備」を実施する。本計画に基づき、顕微ナノイメージング分光法の開発 (BL37XU, BL39XU)、4D-X 線位相差 CT 計測基盤の整備 (BL20B2)、10 nm ビーム実利用に向けたナノ計測技術基盤の開発 (BL20XU) 等が進められている。本計画では、計測手法・要素技術開発・技術的ノウハウの蓄積を行い、SPring-8 II 利用開始時にスタディではなく、実試料に対するユーザー利用を高信頼・高安定に実施し成果創出を実現することが第 1 の目的であるが、それに加え、SPring-8 の光を利用して応用利用研究の成果を挙げていくことも目標としている。本計画の実現においては、コヒーレント光・ナノビームの形成・ハンドリングのための光学素子等の開発や、計測に最適な検出器の導入・開発が最重要点である。理化学研究所、JASRI 他部門等と密接に協力しつつ整備を進めたい。

もう一つの柱であるユーザー支援の高性能化については、ビームライン担当者がビームライン利用者や、SPRUC 研究会・学会等の場でユーザーニーズを把握すると共に、将来的な利用ニーズや計測手法進展に関する展望を行うことにより、利用支援技術の高性能化計画を策定し、集中的に高性能化を進めている。これまで、軽元素戦略軟 X 線ビームライン整備 (BL27SU)、構造ダイナミクス分析ステーションの整備 (02B1) 等が実施された。現在、オペランド計測、ダイナミクス計測、マルチプローブ計測、複合極限環境計測等をキーワードとした高性能化が進められている。

SPring-8 は供用開始から 20 年を経過し、光源性能は世界トップレベルを維持しているのに対して、ビームライン機器については老朽化が所々で見られている。老朽化に対しては、単なる機器更新により対処するだけでなく、計測の高性能化に繋がる対応を行うことを目指している。今後の高性能化において焦点となる要素の一つが検出器である。近年、2 次元イメージング検出器を始めとする検出器の開発は日進月歩の勢いがあり、今後どのように整備を進めるかが高性能化・利用成果最大化を進める上で鍵の一つとなると考える。

## 永久磁石研究を例とした実用材料のマルチスケール分光解析

(公財) 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門

中村 哲也

機能性材料の物性や強度が、約 1 nm~10  $\mu\text{m}$  の構造スケールを有する微細組織に強く依存することは良く知られており、材料機能を向上する最適な微細組織の解明と、その微細組織を形成するプロセスの確立は、材料学における普遍的かつ挑戦的な課題である。微細組織の存在は、物性が空間的に不均一に分布していることを意味しており、その不均一な分布に起因した相互作用が材料機能に影響している。すなわち、これらの材料機能を解明するには、構造的特徴である微細組織と、機能発現の源となる局所物性を関連づける解析技術が不可欠である。

このような材料学の課題を踏まえ、本講演ではネオジム永久磁石材料におけるマルチスケール分光解析の研究例を紹介する。ネオジム焼結磁石は、ハイブリッド自動車用モーターや風力発電機をはじめとして持続社会の実現に不可欠な工業製品に応用され、その需要増加と同時に、更なる性能向上が求められている。特に、保磁力の大幅な向上が主要課題であり、その高性能化にむけた指針構築のため、保磁力発現機構の研究が注目されている。ネオジム焼結磁石の微細組織は、粒径 3~10  $\mu\text{m}$  の強磁性  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶を主相として、金属 Nd や Nd 酸化物の粒子、さらに、粒間に形成される nm オーダーのフィルム状の粒界相から構成される。これまでに、ネオジム焼結磁石の保磁力が微細組織に大きく依存することは分かっているが、微細組織(構造)と保磁力(磁性)をリアルなスケールで直接的に関連づけることは、最新の計算科学を駆使しても達成されていない。そこで本研究では、不均一な微細組織にあっても十分に均一と見なすことができる局所領域の磁気特性を放射光ナノビームにより解析し、局所的な磁気特性間の相互作用を考慮した上で、その総和としてマクロな磁気特性を理解することで解決を図る。すなわち、微細組織から磁気特性を直接理解する高いハードルを越えようとせず、(微細組織)—(局所の磁気特性)—(材料のマクロな磁気特性)というステップを設けて理解するアプローチである(図1の概念図参照)。

BL25SU では、元素戦略プロジェクト・磁性材料研究拠点の支援を得て、ネオジム焼結磁石の軟X線磁気円二色性(MCD)測定を主なターゲットとした走査型軟X線MCD顕微分光装置を開発した。本装置は、FZP(Fresnel Zone Plate)を用いて生成した軟X線ナノビーム( $\sim \phi 100\text{ nm}$ )によるXMCDマッピングを強磁場下(最大 8 T)で行う機能を有する。これまでに、ネオジム焼結磁石のナノビームXMCDマッピングにより、鮮明な磁区構造の可視化、および、その外部磁場依存性から局所的な磁気ヒステリシス曲線を得ることに成功している。さらに、本測定で得た  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$  の領域に対するXMCD像の積分が、約  $\phi 0.3\text{ mm}$  の軟X線ビームによるXMCD測定結果と整合することも確認した。このようなマルチスケール分光解析は始まったばかりであるが、今後、保磁力発現機構の解明に重要な手掛かりを与えると期待する。

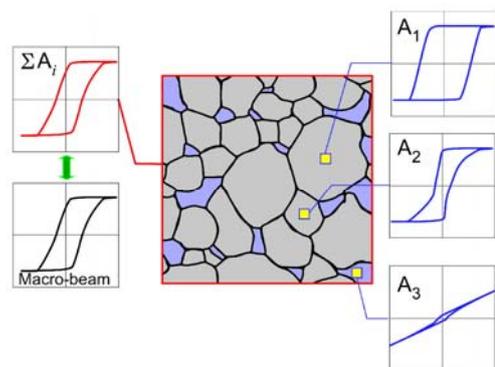


図1 Nd-Fe-B 焼結磁石におけるマルチスケール分光解析の概念。局所磁気ヒステリシス(MH)曲線( $A_i=A_1, A_2, A_3, \dots$ )を測定し、各測定点での保磁力を評価する。この結果から、保磁力に関する局所的な弱点を把握して、高性能化の指針構築に活かす。

## 硬 X 線光電子分光による有機薄膜トランジスタのオペランド観察技術

(公財)高輝度光科学研究センター 産業利用推進室<sup>1</sup>、岩手大学<sup>2</sup>

渡辺剛<sup>1</sup>、安野聡<sup>1</sup>、吉本則之<sup>2</sup>、広沢一郎<sup>1</sup>

SPring-8 産業利用ビームラインでは、民間企業に属するユーザーの利用と成果創出の促進を目指し、新しい測定技術の開発に取り組んでいる。今回は、硬 X 線光電子分光(HAXPES)法を用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)動作中の電位分布観察に関する技術開発について紹介する。

OTFT ではデバイス動作中に発生する①しきい電圧:  $V_{th}$  の増大や②電荷移動度の低下といったデバイス劣化を防ぐために、OTFT 動作中の電子状態を明らかにして電荷移動を制御することが重要である。これまで OTFT 動作中の電子状態とりわけ電位に関しては、走査プローブ顕微鏡や軟 X 線光電子分光法によって観察されてきた。しかし、これらの手法はいずれも深さ方向の分析深さが数 nm 以下と浅いため、電荷が実際に移動する「埋もれた有機/絶縁膜界面」の電位を観察することは困難であった。この問題に対して、我々は硬 X 線光電子分光(HAXPES)法に着目した。HAXPES 法は約 8 keV の X 線を利用するため、分析深さが数十 nm に及ぶ。そのため、有機膜深部の電位を観察できると考えられる。そこで今回は OTFT 動作中の電位観察に、電圧印加硬 X 線光電子分光(BA-HAXPES)法の応用を検討した。

技術検討は、産業利用ビームラインⅢ BL46XU にて行った。図1に、本研究で用いた実験装置と試料周辺の写真を示す。試料は、熱酸化膜付き Si ウエハ上に有機半導体のペンタセンを 33 nm 真空蒸着した後に、ソース・ドレイン電極として Au を 34 nm 成膜した薄膜を用いた。HAXPES では、励起 X 線エネルギーを 7.94 keV、光電子の取り出し角を 30°、80°として、C 1s, O 1s, Si 1s を計測した。このときソース・ドレイン電圧:  $V_{sd}$  を固定し、各スペクトルのゲート電圧:  $V_g$  依存性を調べた。

図 2 に、 $V_{sd}$  を -20 V、 $V_g$  を 0, -9.1, +10 V 印加した際の C 1s スペクトルを示す。 $V_g = +10$  V を印加すると(OTFT は OFF 状態)、C 1s ピークは低エネルギー側に 10 eV シフトした。このときスペクトル幅は 0.5 eV と見積もられ  $V_g = 0$  V 印加時と同じであった。一方、負の  $V_g$  を印加すると(OTFT は ON 状態)、高エネルギー側に 4.4 eV シフトした。さらに C 1s スペクトル幅は 0.5 eV から 1.2 eV に増大していた。これらの変化は、 $V_g$  の印加により有機薄膜内へ電荷が注入・蓄積されたことで、電位分布が変化したことを示唆している。この結果、BA-HAXPES 法を用いることで OTFT 動作中における有機膜内部の電位が観察できることがわかった。

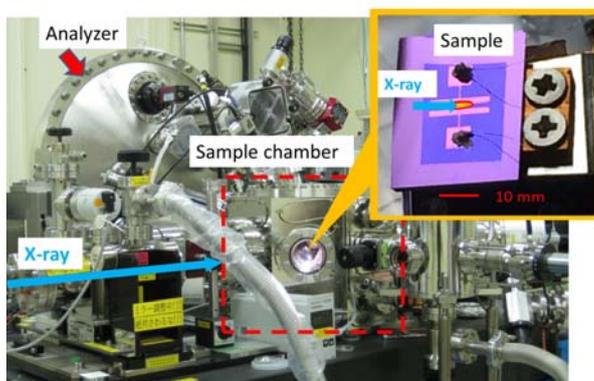


図 1. 使用した HAXPES 装置と試料周辺の写真。

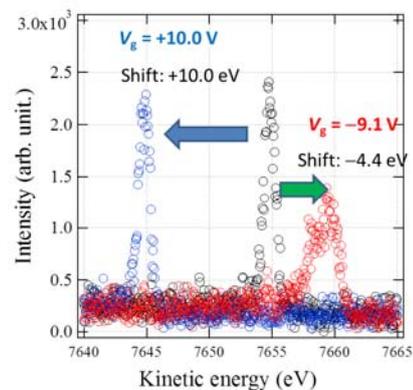


図 2. 観察された C 1s スペクトル。

### 参考文献

- 1) T. Watanabe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 03DD12 (2016).
- 2) I. Hirose, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 03DD09 (2016).

## 生のタンパク質を見る技術

タンパク質結晶解析推進室

馬場 清喜

構造生物学は、生体内高分子であるタンパク質や核酸、それらの超分子複合体の構造を明らかにし、その構造情報から生体内の分子機構を解明する研究分野である。近年、構造解析の方法として、X線結晶回折、NMR、クライオ電顕などが用いられており、生命にとって重要なタンパク質の構造と機能の解明が進んでいる。解析対象の中でも細胞膜に埋まって働く膜タンパク質は、細胞内外の物質、情報をやりとりする経路となっており、薬剤開発の重要なターゲットとなっている。X線結晶回折では、LCP法(脂質メソフェーズ法)によって得られた膜タンパク質の結晶は数ミクロンの微小結晶しか得られない場合が多く、これまでは困難であった。しかし、大型放射光やXFELの高強度、高輝度X線を利用した微小結晶からのデータ収集、解析手法の進展により、従来では構造解析が困難であった膜タンパク質の微小結晶からの解析が可能となっている(1)。

一方で、高輝度X線は結晶に甚大な放射線損傷を与える。そこで、試料のX線損傷を低減するために100K以下の温度での測定が一般的に行われてきたが、凍結により結晶格子や分子の収縮が起き、室温で取りうる多様な構造が失われ、活性状態とは構造が異なることが報告されている(2)。このため、かつて行われていた室温測定が機能解明において重要な知見を与えるものとして再び脚光を浴びつつある。XFEL施設では、フェムト秒X線レーザーを用いた無損傷X線回折の実験のために、室温で微小結晶をX線照射位置に効率的に輸送する方法が開発されており、その技術は放射光のX線結晶回折実験での利用も進められている。室温での安定にタンパク質結晶を保持するには、キャピラリーや結晶化プレートなどに封入する方法と試料雰囲気環境を調湿ガス吹き付けにより制御する方法がある(3)。前者は、周囲をキャピラリーが覆っているため、湿度調整による脱水操作、光励起を利用した時分割実験などの環境変化を伴った実験が困難である。後者の実験手法は、湿度変化に敏感な結晶が多く、適用範囲がごく一部の安定な試料に限られていた。そこで我々は、高分子水溶液で結晶をコーティングした後に、調湿ガスを吹き付けることでより広範囲の結晶を安定に保持する、キャピラリー・フリーな結晶マウント法(HAG法)を開発した(4)。さらに、温度と湿度を同時制御可能な装置を開発したことで、4°Cから20°Cまでの温度と湿度を制御した多様な環境下での構造解析が可能となった。今回、これらを利用した成果について報告する。

### 参考文献

- (1) Schlichting I. (2015). *IUCrJ* **2**, 246–255.
- (2) Fraser, J. S., *et al.*, (2011). *Proc Natl Acad Sci USA* **108**, 16247–16252.
- (3) Sanchez-Weatherby, J., *et al.*, (2009). *Acta Cryst* **D65**, 1237–1246.
- (4) Baba, S., *et al.*, (2013). *Acta Cryst* **D69**, 1839–1849.