

低圧気体試料に対するミュオン転移現象の研究 Muon Transfer Processes for Low Pressure Gaseous Molecules

二宮和彦¹、稲垣誠¹、吉田剛¹、髭本亘²、伊藤孝²、ストラッサー・パトリック³、
河村成肇³、下村浩一郎³、三宅康博³、三浦太一⁴、久保謙哉⁵、篠原厚¹

1 阪大院理、2 JAEA-ASRC、3 KEK-ミュオン、4 KEK-放射線、
5 国際基督教大

負電荷ミュオンと水素原子核(陽子)との束縛状態はミュオン水素原子と呼ばれる。ミュオンは電子のおよそ200倍の質量を持つ粒子であり、その原子軌道半径は $1/200$ と非常に小さい。つまりミュオン水素原子は非常に小さな原子系といえ、ミュオンが原子核の電荷を強く遮蔽するために、ミュオン水素原子は物質中では中性子のような振る舞いをする。このためミュオン水素原子は電子雲を通り抜け、より重い原子核の近傍に接近することができ、ミュオン転移過程と呼ばれる、ミュオンが重い原子のミュオン原子軌道に移動する反応を起こす。本研究では単純な気体分子に注目し、水素との混合気体にミュオン照射を行い、転移したミュオンの初期状態(それぞれの元素への転移確率、捕獲されたミュオンの初期の量子状態)について考察した。

実験は J-PARC/MLF、MUSE-D1 において行った。ガスチェンバーに 0.01 気圧程度の気体試料(CO , CO_2 , C_6H_6 , C_6H_{12})を充填し、これに水素ガスを加えておよそ1気圧とした。ミュオン照射により放出されるミュオン特性 X 線を高純度 Ge 半導体検出器により計測し、ミュオンビームのパルスシグナルとともに記録した。照射時間はそれぞれの試料においておよそ12時間程度であった。

得られたミュオン特性 X 線イベントについて、検出時間のビームパルスからの時間差スペクトルを図1に示す。ミュオンの転移過程は、ミュオン水素がまず生成し、その後に試料分子と衝突することにより起こるため、ミュオン転移過程由来のシグナルはビームパルスシグナルより遅れたところに得られる。本研究では時間成分の遅い領域(delay)に注目し、ミュオン特性 X 線のスペクトルを詳細に解析した。X 線の強度から、それぞれの元素に対する転移確率を導出したので、発表で詳細を報告する。

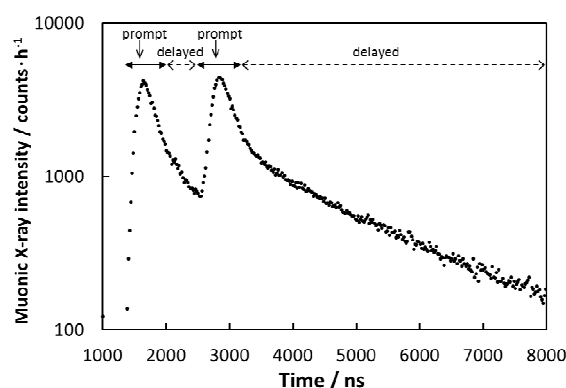


図1: H_2+CO 試料でのミュオン特性 X 線の時間スペクトル

水素分子(H_2 , HD, 及び D_2) の 光解離による 2p 原子ペア生成断面積

The isotope effect on the cross section of 2p pair formation in the photoexcitation of H_2 , D_2 , and HD

穂坂綱一, 鳥塚祐太郎, 谷内一史, Philipp Schmidt^A, Andre Knie^A, Kari Jankala^B, Arno Ehresmann^A, 小田切丈^C, 北島昌史, 河内宣之

東工大, Univ. Kassel^A, Univ. Oulu^B, 上智大^C

2 電子励起分子からの自動イオン化と中性解離の競争は、その崩壊ダイナミクスを特付ける。本研究では水素分子の $Q_2 \ ^1\Pi_u(1)$ 状態に注目する。この状態は 2p 原子ペアの前駆状態であることがわかっている [1, 2]。本研究では既に測定した H_2 と D_2 に加えて [2]、HD に対しても光解離に由来する 2p 原子ペア生成断面積を入射光子エネルギーに対して測定した。

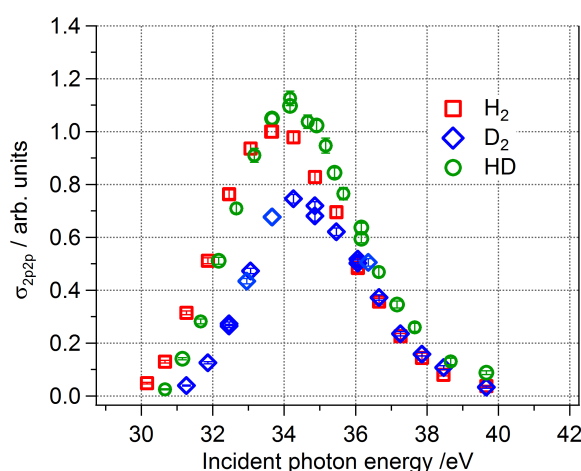


図 1 H_2 , HD, D_2 の 2p 原子ペア生成断面

その結果を図 1 に示す。電子的自動イオン化の rate には同位体効果は現れない。一方、解離の相対速度には同位体効果があり、 D_2 における相対速度は H_2 におけるその $1/\sqrt{2}$ となる。さらに電子的励起の振動子強度にも同位体効果はほとんど現れない。したがって、 $H_2 \rightarrow HD \rightarrow D_2$ の順に 2p 原子ペア生成の振動子強度は減少することが期待される。一方、図 1 から得られる 2p 原子ペア生成の振動子強度比は $1 : 1.1 : 0.68$ ($H_2 : HD : D_2$) である。 H_2 と D_2 の比は、上記の定性的な予想どおりであるが、 H_2 と HD の比は、それとは異なるように見える。2 電子励起状態のダイナミクスを簡便に取り扱う方法として半古典的方法があるので、これに基づいて議論する。

[1] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato, and N. Kouchi, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004).

[2] K. Hosaka et.al, to be submitted.

振動始状態を分離した CO₂ 分子の VUV 吸収断面積 VUV-absorption cross sections of vibrationally-resolved CO₂ molecules

星野正光¹、松井翠¹、望月有¹、小田切丈¹、重村圭亮²、近藤篤史²、
北島昌史²、渡邊昇³、足立純一⁴、田中大¹

¹ 上智大理工、² 東工大理工、³ 東北大多元研、⁴ KEK-PF

振動始状態が励起した分子を標的とする光吸収実験では、対称性のよい振動基底状態と比べ、強い振電相互作用による吸収断面積の変化や光学的禁制状態への遷移など選択則に関する励起ダイナミクスに新たな知見を得ることが期待される。そこで本研究では、代表的な直線 3 原子分子である二酸化炭素(CO₂)分子の振動始状態分布を抵抗加熱により変化させることで、変角振動励起状態からの VUV 吸収断面積を測定したので報告する。

実験は、PF BL-20A において行われた。出入口のアパチャー径 3φ, 有効長 220 mm, 周囲にシース線ヒーターが密に巻き付けられた分子加熱用光吸収セルを用い、一般的な Lambert-Beer の式に基づいて温度 T (300 – 720 K) における光吸収断面積を測定した。

CO₂ 分子の振動エネルギーとボルツマン分布の関係において、室温下では約 92%, 800 K で約 47% が振動基底状態, それ以外は振動励起状態となる。そのため、高温における光吸収断面積の入射光エネルギー依存性 $\sigma(T)$ は、振動始状態分布の割合が測定温度に応じて異なることから、室温あるいはそれ以下の低温における依存性とは形状が異なることが予想される。そこで、以下の関係式を用い、いくつかの温度で測定された $\sigma(T)$ から標的分子の振動始状態を分離した吸収断面積 σ_v を導出した。

$$\sigma(T) = P_{000}(T)\sigma_{000} + P_{010}(T)\sigma_{010} + P_{100}(T)\sigma_{100} + P_{020}(T)\sigma_{020} + \dots$$

ここで、 $P_v(T)$ は温度 T における振動始状態 v のボルツマン分布係数を表す。

解析の結果、振動始状態が基底状態である吸収断面積 σ_{000} , 変角振動励起状態である σ_{010} , および伸縮振動励起状態である $\sigma_{100/020}$ の分離に成功した。特に、光エネルギー 10.8 – 11.3 eV 近傍の $3p\pi \rightarrow 1\Sigma_u^+$ 状態への遷移において、 σ_{010} は σ_{000} に比べて約 1.3 倍程度大きく、ピークのエネルギーが約 40-60 meV 低エネルギー側へシフトすることがわかった。詳細な解析手法および振動励起分子の光励起ダイナミクスについては当日議論する。

大学院生のための新しい実習(BL20A):2015 年度の成果 Training of synchrotron radiation science for graduate students at BL20A: Achievement in FY 201

河内宣之¹、穂坂綱一¹、北島昌史¹、足立純一²、高井良太²
東京工業大学化学専攻¹、KEK-PF²

東京工業大学化学専攻と放射光科学研究施設は、放射光科学の教育研究推進についての合意書および付随する覚書を 2009 年 4 月に交わした。その下で BL20A に大学院教育を実施する目的で、大学等運営ステーションが設けられた。我々は、このような枠組みを出発点として、2011 年度の後学期から本学化学専攻および物質科学専攻(理系)の大学院生を対象とする実習「放射光科学実習」を発足させた。「放射光科学実習」は 2013 年度までに、予想以上に広い分野の学生が履修・参加し、参加した学生にも大変好評であった。2014 年度からは、選択必修科目とすることでより多くの学生を対象とした、「計測機器演習第一」に衣替えした。

本実習のコンセプトは、‘放射光を使いこなせる人材を養成するためには、蛇口をひねれば出てくる水を使うような実習ではなく、ユーザーには見えない光源加速器の存在を意識できる実習が望まれる’、である。そのために放射光パルスと同期した時間分解光子計数を実習の根幹に置く。実習は BL20A で行った。PF リングからのパルス放射光(幅 ~ 200 ps、

繰り返し周期 2 ns)により、 H_2 から $H(2p)$ 原子を瞬間的に解離生成させる。放射光パルスと同期させて $H(2p)$ 原子が放出する Lyman- α 光子を時間分解計数する。装置の概略を図 1 に示す。得られた時間スペクトルから放射光パルスの時間構造を実感し、さらにその解析から $H(2p)$ 原子の寿命(理論値 1.6 ns)を求めることを主

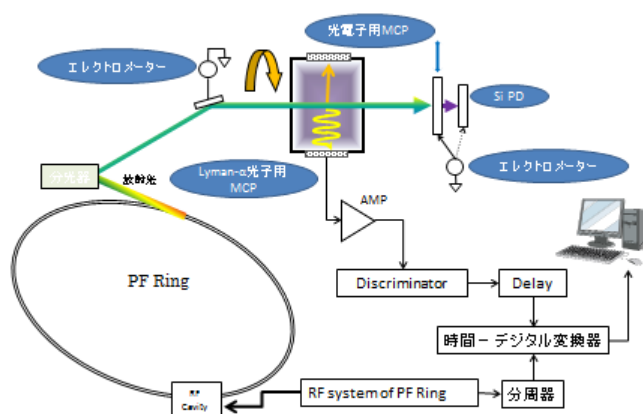


図 1 実習装置の概略

な課題とした。

2015 年度の参加者は 18 名となり、これまでで最多の参加学生数であった昨年度からさらに多くの学生が参加した。実習において得られる時間スペクトルからは、 $H(2p)$ 原子の寿命だけではなく、放射光パルスの繰り返し周期とフィルパターンが良くわかる。放射光パルスとの同期をとる計測により、光源加速器の存在を意識できる実習が実現した。

しきい光電子源を用いた 超低エネルギー電子- O_2 衝突全断面積の測定 Measurements of the total cross sections for ultra low energy electron scattering from O_2 employing the threshold photoelectron source

小林尚正¹、重村圭亮¹、北島昌史¹、小田切丈²、星野正光²、田中大²

1 東工大院理工、2 上智大理工

本研究グループでは、放射光を用いて生成したしきい光電子を電子源とすることで、フィラメントを電子源とした従来の実験方法では困難であった超低エネルギー領域での電子衝突断面積の測定を行ってきた[1,2,3]。本研究ではこの手法を用いて、超低エネルギー領域での O_2 の電子衝突全断面積を測定した。

Fig.1 に本研究で測定した O_2 の電子衝突全断面積と推奨値[4]を示す。電子- O_2 衝突は大気科学・プラズマ科学の基礎として重要であり、様々な過程の電子衝突断面積をまとめた推奨値が報告されている。電子- O_2 衝突では衝突エネルギーがおよそ 1 eV 以下において O_2 が一時的に電子を捕えて生成する短寿命な負イオンである O_2^- $^2\Pi_g$ 状態を経由する共鳴散乱が知られている。Fig.1 に示す様に本研究では O_2^- の振動励起状態を経由する共鳴散乱由来のピークの形状を明らかにすることができた。これまで 100 meV 以下の超低エネルギー領域において O_2 の電子衝突全断面積を精密に測定した例はなく、特に $O_2^-(v'=4)$ を経由する共鳴散乱過程を含む全断面積を定量的に求めたのは本研究が初めてである。また、超低エネルギーにおいて推奨値は全断面積を大きく見積もっているということがわかった。

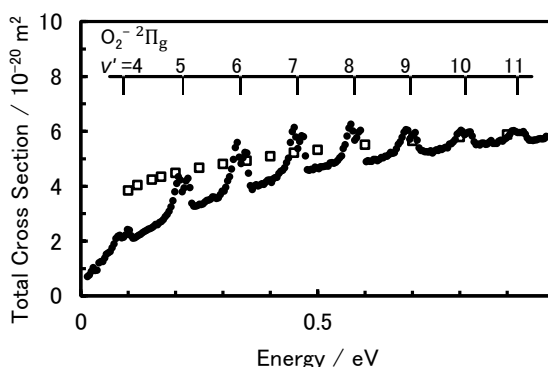


Fig.1 衝突エネルギー 1 eV 以下における O_2 の電子衝突全断面積。●: 本研究、□: Itikawa による推奨値[4]。

- [1] M. Kurokawa *et al.*, Phys. Rev. A **82**, 062707 (2010)
- [2] M. Kurokawa *et al.*, Phys. Rev. A **84**, 062717 (2011)
- [3] K. Shigemura *et al.*, Phys. Rev. A **89**, 022709 (2014)
- [4] Y. Itikawa, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1 (2009)

パラH₂分子2電子励起状態からのライマン α光子放出 Emission of the Lyman-α photon from molecular doubly excited states of para-H₂

小田切丈¹⁾, 阿部悠太¹⁾, 谷内一史²⁾, 大類卓¹⁾, 白鳥貴久¹⁾,
海田正司¹⁾, 熊谷嘉晃²⁾, 穂坂綱一²⁾, 北島昌史²⁾, 河内宣之²⁾
¹⁾上智大理工, ²⁾東工大院化学

電子連続状態に埋もれた分子多電子励起状態の生成・崩壊は分子科学における興味深い研究対象である。最近, 水素分子2電子励起状態の光解離において非断熱遷移が重要な役割を果たしている可能性が示唆された[1]。本研究では, このようなダイナミクスに対する詳細な知見を得る目的で, H₂分子の回転状態を制御し, その2電子励起状態の解離に由来するライマン α光子放出断面積を測定した。

H₂分子の基底電子状態(¹Σ_g⁺)には, 核スピンの相対配向の違いによって, 偶数回転準位のみのパラH₂と奇数回転準位のみオルソH₂が存在し, 通常のH₂ガス(ノルマルH₂)は両者の1:3混合物である。ゼロ回転準位からの双極子遷移においては, 選択則により生成可能な電子状態(¹Σ_u⁺, ¹Π_u[±]状態)のうち¹Π_u⁻状態は生成しない。これらの状態は非断熱遷移のパートナーが異なるため, 基底状態におけるゼロ回転準位の割合を積極的に変化させ, 関与する電子状態に制限を与えることにより, 非断熱遷移に対する理解が深まることが期待される。本研究では, 液体ヘリウムを用いたオルソ-パラ水素変換器を自作し, ほぼパラH₂のみの試料ガスを作成した。さらに, 真空槽中のガスセルを液体窒素にて冷却することによりほぼゼロ回転準位のみH₂ガスを用意した。

図1はH₂分子の光イオン収量スペクトルである。スペクトルを詳細に解析することにより, オルソ-パラ変換, および, ガスセルの冷却がおおむねうまくいっていることが確認された。さらに, 予備的ではあるが, 回転準位 $J''=0$ または 2 のH₂分子から2電子励起状態を経てライマン α光子放出に至る光解離断面積の測定に成功した。

[1] T. Odagiri et al., Phys. Rev. A 84, 053401 (2011)

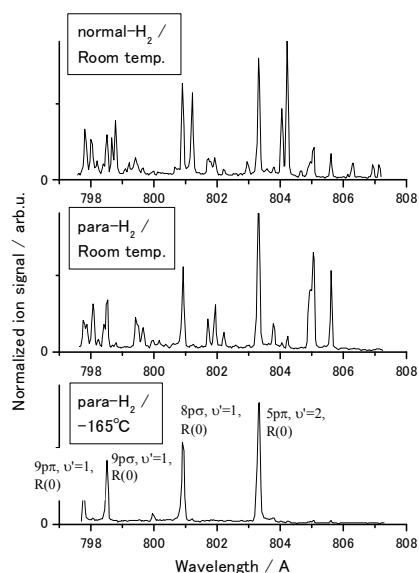


図1 H₂分子の光イオン化におけるイオン収量スペクトル; (a)室温のノルマルH₂, (b)室温のパラH₂, (c) -165°CのパラH₂。

光電子再捕獲における新しい知見 オージェ電子分光による研究

New findings in photoelectron recapture Study of Auger electron spectroscopy

小杉 聡¹、鈴木 紀裕¹、河合 将吾¹、栗山 洋介¹、剣持 港¹、熊谷 尚樹¹、
久保田 隆太郎¹、岩山 洋士²、繁政 英治²、小池 文博¹、東 善郎¹

¹ 上智大理工、² 分子研 UVSOR

原子の光イオン化過程における衝突後相互作用(post collision interaction:PCI)は電子スペクトルのエネルギーシフトと変形(通常、光電子ピークが低エネルギー側に尾を引き、オージェ電子ピークが高エネルギー側に尾を引く)として顕著に表れる現象である。場合によっては光イオン化閾値にきわめて近いエネルギー領域で光電子が再捕獲されることが、光電子分光測定やイオン飛行時間分析による価数分解測定等の手法によって認識されている。光電子分光器の精度向上に伴いオージェ電子ピークに光電子再捕獲を示すリュドベリ列が観測可能になり存在自体は希ガス等の実験で示されている[1]。本研究では、Xe 4d イオン化に伴う光電子再捕獲を示すリュドベリ列を測定した。スペクトルの中に光電子とオージェ電子の間の角運動量の交換によるコンジュゲートピークが支配的に表れることが分かった。

実験は、KEK-PF の BL-28B 及び UVSOR の BL6U において行われた。Xe 4d 電子のイオン化閾値よりもわずかに高い Excess エネルギーにおいて測定を行った。Xe 原子から放出されたオージェ電子は光電子分光装置によってエネルギー分析される。N₅O₂₃O₂₃ オージェ電子スペクトルの中に光電子再捕獲による Rydberg 構造を鮮明に観測した。結果として、Rydberg 構造の中に通常の $4d_{5/2}^1 \rightarrow 5p^{-2}(^1S_0) mp$ 遷移以外に $4d_{5/2}^1 \rightarrow 5p^{-2}(^1S_0) md$, $4d_{5/2}^1 \rightarrow 5p^{-2}(^1S_0) ms$ 遷移を表すオージェ電子ピークを観測した。特に $4d_{5/2}^1 \rightarrow 5p^{-2}(^1S_0) md$ 遷移が支配的に起こることがわかった。

[1] S. Kosugi, et al. *J. Phys. B* **48**, (2015), 115003

多電子同時計測によるダブルオージェ過程に起因した電子 再捕獲・再放出過程の研究

Electron recapture and reemission processes associated with double Auger decay studied with a multi-electron coincidence method

彦坂泰正¹、増子亮平²、小田切丈³、足立純一⁴、
田中宏和⁴、小菅隆⁴、伊藤健二⁴

1 富山大学、2 新潟大学、3 上智大学、4 KEK-PF

内殻イオン化しきい値近傍の光エネルギーを用いて内殻イオン化を起こした場合、Post-Collision Interaction (PCI) と呼ばれる複数の荷電粒子間に生じる特殊な多体効果が顕著となることが知られている。この PCI による光電子のエネルギー損失量が光電子の初期運動エネルギーを上回るときには、光電子はリュードベリ軌道に再捕獲され、リュードベリ励起したイオン状態が生成する。このイオン状態の内部エネルギーが十分であれば、引き続いて自動イオン化が起こり、リュードベリ軌道に捕らわれていた光電子が再放出されることがある。この PCI による電子再捕獲・再放出過程は、従来型の電子分光法によっても観測することは可能であるが、初期の電子再捕獲によって生成した励起状態を含む、プロセスの全体像を明らかにすることは容易ではない。

本研究では、磁気ボトル型電子エネルギー分析技術を利用した多電子同時計測[1,2]を行い、PCI の関与するアルゴン原子の電子再捕獲・再放出過程について、その全体像を明らかにすることを目指した。磁気ボトル型電子エネルギー分析では、電子エネルギーを飛行時間分析によって決定するため、イオン化光として十分な時間間隔を持つパルス光が必須である。本実験では、新規開発した同期型光チョッパシステムを利用することにより、ハイブリッドモードの孤立バンチからの放射光のみを切り出して利用することに成功した。得られた同時計測データから、一光子吸収によって放出される複数の電子の運動エネルギーの相関を得ることができる。その解析によって、オージェ電子が一つ放出される通常のオージェ過程に起因する過程のみならず、ダブルオージェ過程に起因した電子再放出過程も見出した。詳細はポスターにて報告する。

- [1] Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa and K. Ito, Physical Review Letters, 97, 053003 (2006) .
- [2] Y. Hikosaka, T. Kaneyasu, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa and K. Ito, Physical Review A, 92, 033413 (2015).

シングルバンチ放射光を用いた希ガス原子の蛍光寿命測定 Fluorescence Lifetime Spectroscopy of Rare Gases with Synchrotron Radiation

鈴木紀裕¹ 小杉聡¹ ジェームス・R・ハリーズ² 小池文博¹ 東善郎¹

1 上智大学理工学研究科 2 JAEA

これまでの原子分子の光過程の研究においては、吸収測定や光電子測定などの手法が重視されており、蛍光測定はほとんど行われてこなかった。これは、この領域における多電子共鳴励起状態はそのほとんどが自動電離により崩壊し、蛍光による脱励起過程は発生しないという認識があったためだと思われる。しかしながら、1990年代末からヘリウムの $n=2$ 閾値付近での蛍光寿命測定を初めとしていくつかの研究が出てきた。[1][2] このように、極めて微弱な共鳴状態においては蛍光放出による脱励起過程の方が強く表れる場合も多いということが認識され始めている。そこで本研究では Ne および Ar を対象として、放射光を利用して $nsnp^6$ 状態の内殻イオン化を行い、蛍光寿命を測定した。また、 Ne^+ および Ar^+ の蛍光寿命の違いから、これらの状態における配置間相互作用の違いを明らかにした。

実験は PF の BL-28B を使用して行った。ハイブリッド運転におけるシングルバンチ部分を利用し、放射光により対象原子がイオン化されてから、蛍光が検出されるまでの時間を計測し、得られたスペクトルをフィッティングすることにより蛍光寿命を求めた。この結果、 Ne^+ の $2s2p^6$ 状態と Ar^+ の $3s3p^6$ 状態では寿命が大きく異なることが分かった。また、GRASP92 および RATIP を使用して、これらの状態の蛍光寿命の計算を行い、実験結果と非常に良い一致をすることを確かめた。

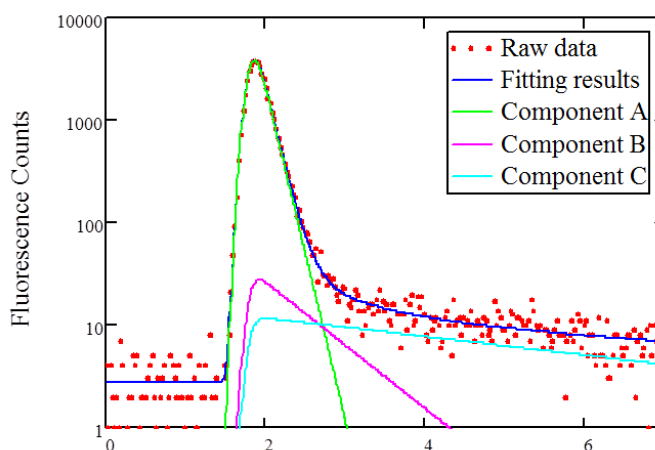


Figure 1 Neの48.5eVにおける蛍光寿命スペクトル。 $2s2p^6$ の寿命成分に加え、高次光による寿命成分を加え、フィッティングを行った。

[1] J R Harries et al: *J. phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, L319 (2003)

[2] S Lauer et al: *J. phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2015 (1999)

スピン 1/2 テトラマー物質 $\text{Cu}_2^{114}\text{Cd}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$ の磁気励起 Magnetic excitations in the spin-1/2 tetramer substance $\text{Cu}_2^{114}\text{Cd}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$

長谷正司¹、松本正茂²、中島健次³、河村聖子³、川北至信³、菊地龍弥³

¹ 物材機構、² 静岡大学、³ J-PARC センター

$\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ は、 $J_1S_2S_3 + J_2(S_1S_2 + S_3S_4)$ で表されるスピン 1/2 のテトラマーが弱く結合したスピン系を持つ[1,2]。 $J_1 = 27.3 \pm 1.0$ meV (反強磁性)、 $J_2 = -14.0 \pm 1.4$ meV (強磁性) である。スピン 1 重項基底状態と 3 重項第 1 励起状態のエネルギー差(スピングャップ)は 1.6 meV であるのに対して、基底状態と第 2 励起状態とのエネルギー差は 23.6 meV と大きい。よって、低エネルギー領域では、スピндаイマーのような 1 重項-3 重項系と見なせる。

1 重項-3 重項系で磁気秩序が起こる場合、量子効果による磁気モーメントの短縮があるので、南部・ゴールドストーンモード(横モード)に加えて、ヒッグスモード(縦モード)励起が現れることが理論的に分かっている。 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ では、 $T_N = 9.8$ K 以下で反強磁性秩序が現れる。アマテラス分光器を用いて、粉末試料の磁気励起を測定した。

図 1 に実験(a)と計算(b)結果を示す[3]。両者の比較から、主要な磁気励起は南部・ゴールドストーンモードであるが、3 meV 以上の励起には、ヒッグスモードが含まれていることが分かった。

ダイマーのようなクラスターをベースにした系で、磁気秩序を発現させるためには、クラスター間相互作用の絶対値の総和がスピングャップ以上でなければならない。ダイマーでは、主相互作用の値=スピングャップなので、この状況を実現することは容易でない。一方、反強磁性の J_1 と強磁性の J_2 を持つテトラマーでは、 J_1 と J_2 に比べてスピングャップは小さくなる。よって、磁気秩序が起こり易い。実際、 $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_6$ では冷やすだけで磁気秩序が現れる。よって、テトラマーはヒッグスモードを研究するためには適したスピン系である。

[1] M. Hase et al., Phys. Rev. B 72, 172412 (2005).

[2] M. Hase et al., Phys. Rev. B 80, 104405 (2009).

[3] M. Hase et al., Phys. Rev. B 92, 184412 (2015).

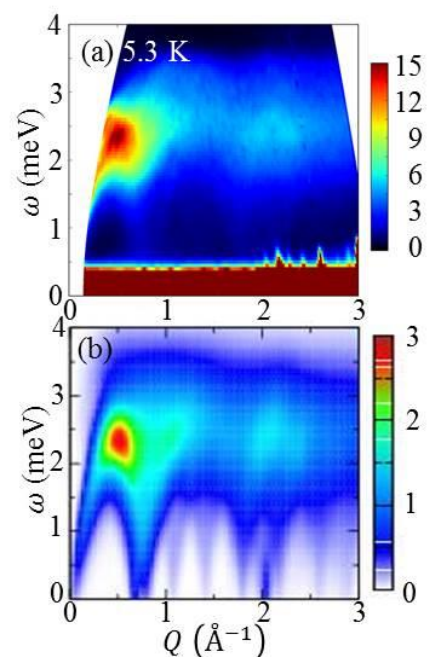


図 1 非弾性中性子散乱強度マップ。
 (a) $\text{Cu}_2^{114}\text{Cd}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$ 粉末の 5.3 K での実験結果。(b) 計算結果。

共鳴軟・硬 X 線散乱による マルチフェロイック物質 SmMn_2O_5 の研究 Resonant soft and hard X-ray scattering study of Multiferroic SmMn_2O_5

石井祐太¹, 御手洗誠¹, 坂倉輝俊¹, 堀尾哲¹, 野田幸男¹, 木村 宏之¹,
本田孝志², 中尾裕則², 村上洋一²

¹ 東北大多元研, ² KEK

マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 ($R = \text{Y}, \text{Bi}$, 希土類元素) は、強誘電性と反強磁性が共存する物質である。さらに希土類元素を変えることで、磁性や誘電性において様々な性質を示すことが知られている。一方で $R = \text{Sm}$ の場合には、 Sm は大きく中性子を吸収するためこれまで微視的な磁性の情報が得られておらず、強誘電性と磁性の関係は明らかにされてこなかった。本研究では、共鳴軟・硬 X 線散乱実験を $\text{Sm } M$, L_{III} 端, $\text{Mn } K$, L 端, $\text{O } K$ 端近傍において行い、 SmMn_2O_5 の微視的な磁性について調べた。

図 1. に、本研究で決定された SmMn_2O_5 の誘電・磁気相図を示す。 $\text{Sm } L_{\text{III}}$ 端や $\text{Mn } K$ 端での硬 X 線共鳴散乱により、低温相 ($T < 26 \text{ K}$) において Sm と Mn の磁気モーメントは磁気伝搬ベクトル $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 0)$ で反強磁性的秩序を持つことが明らかになった。この相では、散乱強度のアジマス角依存性から Sm と Mn の磁気モーメントは c 軸方向を支配的に向くことが判明した。他の RMn_2O_5 系では Mn のモーメントは a 軸方向を支配的に向くことから、 SmMn_2O_5 は特異的な磁気構造を持つことが分かる。また、 $\text{Mn } L_{\text{III}}$ 端での軟 X 線共鳴散乱により、中間相 ($26 \text{ K} < T < 34 \text{ K}$) において Mn の磁気モーメントが $\mathbf{q}_M = (1/2, 0, 1/3 + \delta)$ で配列することも判明した。この相では $\text{Sm } M$ 端で強度が観測されず、 Mn のみ磁気秩序を形成していることが示唆される。さらに $\text{O } K$ 端における測定により、酸素も低温相で反強磁性的なスピン偏極を起こしていることが判明した。この相での、 $\text{O } K$ 端でのエネルギースペクトルから SmMn_2O_5 では Sm と O の $2p$ - $4f$ 軌道混成により酸素サイトがスピン偏極を起こしている可能性が示唆された。また、誘電測定により、これらの磁気相転移と同時に強誘電相転移が起こることも確かめられている。講演では、これらの詳細な結果を報告し、 SmMn_2O_5 の強誘電性の起源について議論を行う。

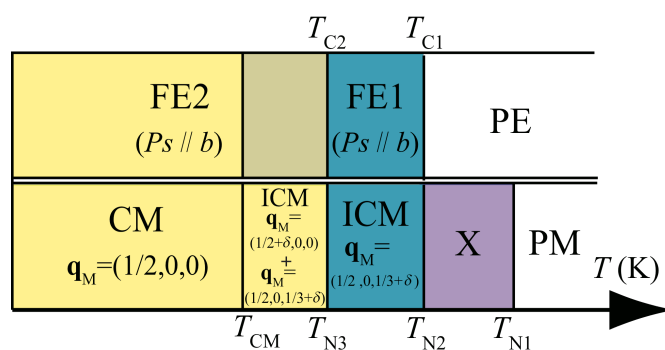


図 1. SmMn_2O_5 の誘電(上段)・磁気相図(下段)。

絶縁体スピントロニクス物質 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁気励起 Magnetic excitations of the spintronics insulator $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

沖野友貴¹、南部雄亮²、加倉井和久³、John M. Tranquada⁴、Barry Winn⁵、
Melissa Graves-Brook⁵、吉川貴史¹、塩見雄毅^{2,6}、齊藤英治^{2,3,6,7}、藤田全基²

1 東北大院理、2 東北大金研、3 JAEA、

4 BNL、5 ORNL、6 ERATO、7 東北大 WPI

電子の持つ電荷の自由度だけでなく、スピンの自由度にも着目したスピントロニクスの研究において、スピン流が大きな注目を集めている。特に電荷の流れを伴わないスピン流は、ジュール熱を発生しないため、微細デバイス等への応用が期待されている。2008 年に報告されたスピンゼーベック効果 (SSE) は、強磁性金属と常磁性金属薄膜を接合した系に温度勾配を印加することで、接合界面にスピン流が生成される現象である^[1]。さらに SSE は磁性絶縁体である $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) を用いても発現することが明らかとなっており^[2]、Pt/YIG 接合系は絶縁体を用いた熱電発電機構として盛んに研究されている。

磁性絶縁体における SSE は伝導電子に由来しないものであり、フェリ磁性体である YIG の磁気的な性質と深く結びついている。Pt/YIG 接合系における SSE 機構解明のため、YIG の磁気励起を調べた理論計算からは、マグノンの光学モードの温度依存性が SSE に重要であることが示されている^[3]。YIG はガーネット構造を有するフェリ磁性体としてよく知られているが、その磁気励起を観測したものは 1970 年代の三軸分光器による中性子非弾性散乱による報告に限られている^[4]。今回我々は、従来の定常炉三軸分光器に比べ、より効率的に広範囲の (Q, ω) 空間での測定が可能なパルス中性子源チョッパ型飛行時間分光器を使用し、35–450 K までの温度範囲で中性子非弾性散乱実験を行った。実験は、FZ 法により YIG の大型単結晶を 3 本、合計 23 g 合成し、アメリカ合衆国オークリッジ国立研究所の核破碎中性子源、BL-14B HYSPEC で行った。観測した磁気励起は先行研究の結果とおおよそ整合しているが、先行研究では報告されていない励起の測定にも成功した。本発表では測定した磁気励起について紹介し、SSE の機構や温度変化について議論を試みる。

[1] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Nature* **455**, 778 (2008).

[2] K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 172505 (2010).

[3] J. Barker, unpublished results.

[4] J.S. Plant, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 4805 (1977).

酸素・還元アニールによる電子ドーピング型高温超伝導体母物質
 $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.6$)の構造変化
Structural change in parent material of
 n -type cuprate superconductor $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.6$)
via oxidation and reduction

御手洗誠^{1,2}, 坂倉輝俊², 木村宏之², 浅野駿^{1,3}, 堤健之^{1,3}, 藤田全基³,
鬼柳亮嗣⁴, 岸本俊二⁵

1 東北大院理, 2 東北大多元研, 3 東北大金研,
4 J-PARC センター, 5 KEK 物構研

電子ドーピング型高温超伝導体は、as-grown 試料を還元アニールすることで、はじめて超伝導を発現する。そのため、還元の前後での構造変化を知ることが重要であると考えられている。先行研究では、Cu 近傍に過剰酸素があり、還元アニールによって、それが取り除かれるという報告がある[1]。また一方で、還元後の試料から析出相 RE_2O_3 が出現するという報告[2]があり、それによって as-grown 状態に存在した Cu 欠損が解消され、超伝導発現に最適な CuO_2 面が形成されるという報告もある[3]。このような還元前後の構造変化は、可逆的であると考えられているが、還元試料を再酸化した試料の結晶構造が、as-grown 状態に一致するかは明らかではない。

以上を踏まえ、電子ドーピング型超伝導体母物質である $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.6$) (以下、PCO, PLCO)についての酸素・還元アニール前後での構造変化を単結晶 X 線構造解析によって調べた。格子定数測定は、実験室系の 4 軸回折計を用いて行い、構造測定は KEK-PF BL14A の 4 軸回折計を使用した。

各方向の格子定数は、as-grown 状態から還元アニールすると伸び、そこから更に酸素アニールすると再び縮み、as-grown 状態とよく一致した。結晶構造は、各試料において信頼度因子が 1~1.5%前後の極めて高い精度で解析できた。Pr 周辺には、1 サイトモデルでは説明できない正の残渣電子密度が見られ、2 サイトに分割したモデルで説明できた。このモデルから、as-grown 状態では異なる PrO 層が 2 相共存しており、還元アニールによってほぼ単一の PrO 層になることが新たに分かった。また先行研究同様、還元アニールによる Cu 欠損の解消や、析出相 $(\text{Pr}, \text{La})_2\text{O}_3$ の出現も確認できた。更に、これらの構造変化は、還元前後で可逆的であることも確認できた。一方過剰酸素は、上記の精度で解析できたにも関わらず、確認することができなかった。

[1] P. G. Radaelli *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 15322-15326, (1994).

[2] H. Kimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2282-2286, (2005).

[3] H. J. Kang *et al.*, Nature Mat. **6**, 224 (2007).

モンテカルロ法による CTR 散乱の解析ソフトウェア 開発

Development of Software for analyzing CTR scattering with Monte Carlo method

穴田壮人¹、中西(大野)義典²、岡田真人²、木村剛¹、若林裕助¹

1 阪大基礎工、2 東大新領域

近年、強相関酸化物をベースにした量子井戸などの人工構造を用いて、物性の設計・制御を行う研究がさかんになっている[1]。現状では、設計どおりの膜ができていると仮定して物性の議論が行われているが、手軽な分析法を用いて薄膜の構造解析を行うことができれば、この分野の研究の大きな進歩が期待できる。

CTR 散乱法は表面構造解析の有力な手法ではあるが、最小二乗法による構造精密化に入る前の、初期構造モデルの構築に多大な労力を要している。この問題を解消するためにホログラフィを含め、多くの手法が試みられてきた[2]。本研究で我々はペロブスカイト 001 基板上的のエピタキシャル膜に対象を限定し、モンテカルロ法を用いたソフトウェア開発を行った。解析例を図に示す。以前は一年近くかかっていた解析と同等の結果を 2 日で得ることができた。今回はソフトの性能に加えて、実験データのノイズが与える解析結果への影響を調査した結果の報告も行う。

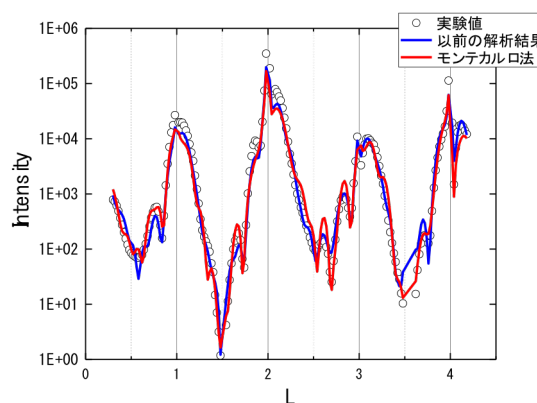


図: 実験強度データ[3]および解析結果

参考文献

- [1] K. Yoshimatsu *et al.*, Science **333**, 319 (2011).
- [2] M. Sowwan *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 205311 (2002).
- [3] R. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett **107**, 036104 (2011).

近藤絶縁体 YbB₁₂ (001)表面の角度分解光電子分光

ARPES of a Kondo insulator YbB₁₂(001) surface

萩原健太¹, 大坪嘉之^{1,2}, 岸潤一郎¹, 松波雅治³, 出田真一郎³,
田中清尚³, J. Rault⁴, P. Le Fèvre⁴, F. Bertran⁴, A. Taleb-Ibrahimi⁴,
湯川龍⁵, 小林正起⁵, 組頭広志⁵, 伊藤孝寛⁶, 宮崎秀俊⁷, 伊賀文俊⁸,
木村真一^{1,2}

1 阪大理、2 阪大生命、3 UVSOR、4 Synchrotron SOLEIL、
5 KEK、6 名大工、7 名工大工、8 茨城大理

YbB₁₂ は典型的な近藤絶縁体として知られており[1]、バルク電子構造に関してこれまで数多くの研究が行われてきた。最近になって、この物質はトポロジカル近藤絶縁体(TKI)であると理論的に予測され、その表面電子構造に注目が集まっている。しかしながら、単結晶表面の清浄化が困難であるため、表面電子構造を観測できる角度分解光電子分光(ARPES)は、これまで殆ど行われていない[2]。今回、我々は超高真空中で 1400°C まで加熱することにより清浄表面を得ることができることを見出し、このようにして得られた YbB₁₂ 単結晶(001)表面の電子状態を ARPES によって観測することに成功したので報告する。

ARPES 測定は UVSOR(BL7U)、KEK (BL2A) および SOLEIL (CASSIOPEE) で行った。図 1 は、 $\bar{\Gamma}$ 点近傍の[100]に沿った方向の ARPES イメージである。S から F_{dn} に至るバンドは、伝導帯と局在 4f バンドとの混成 (c-f 混成) であり、それより低結合エネルギーに、バルクのバンド計算[3]では予測されていない表面バンド (F と F_{up}) およびフェルミ準位を横切る金属的なバンドが観測された。このような金属バンドは、理論的に予測されている TKI 表面のトポロジカル表面状態であると考えられる。

当日は、内殻光電子分光の測定結果から考えられる表面の終端状況についても議論する。

[1] M. Kasaya *et al.*, JMMM, **31-34**,437 (1983).

[2] Y. Takeda *et al.*, PRB **73**, 033202 (2006).

[3] T. Saso *et al.*, JPSJ **72**,1131 (2003).

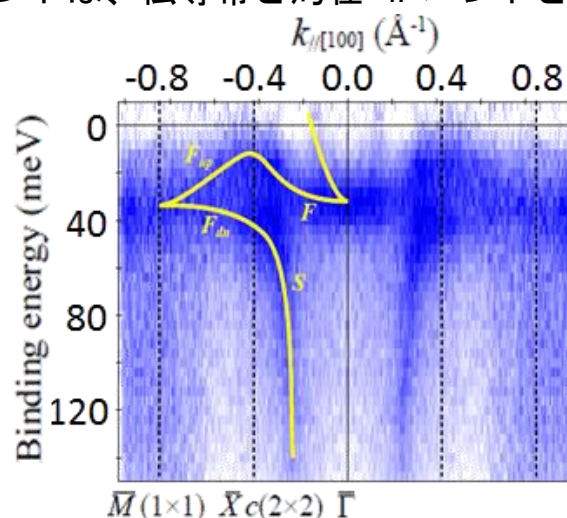


図 1 YbB₁₂(001)表面の ARPES イメージ。
励起エネルギー $h\nu$ 53.5 eV で測定。

T'構造銅酸化物 $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ の室温における 高エネルギー磁気励起スペクトル High energy spin excitation spectrum of T'-cuprate $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ at room temperature

浅野駿^A, 鈴木謙介^B, 佐藤研太郎^A, Matthew Stone^C,
Lisa DeBeer-Schmitt^C, 藤田全基^B

東北大院理^A, 東北大金研^B, オークリッジ国立研究所^C

T'構造銅酸化物超伝導体 $R_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu} \dots$) は Ce 置換と同時に還元アニール処理を行うことで超伝導が発現することが知られている。ところが薄膜試料では、適切な還元アニール処理をした元素置換しない母物質で超伝導の発現が報告された[1]。また T'構造物質に対して行われた第一原理計算で、母物質の基底状態が金属であることが示され、Mott 絶縁体となる T 構造とは基底状態が異なることが指摘された[2]。これらは、諸物性の電子・ホール対称性の議論には、結晶構造の違いを考慮する必要があることを示唆している。

我々は、T'構造 $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ の as-grown 試料の基底状態を明らかにするため、オークリッジ国立研究所のビームライン SEQUOIA において中性子非弾性散乱実験を行い、高エネルギー領域までの磁気励起スペクトルを観測した。さらに、スペクトルの温度変化を調べた。

図に $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ の as-grown 試料の 12K と 300K の高エネルギー磁気励起スペクトルの比較図を示す。スペクトルの温度変化はごく微量であり、磁気励起スペクトルは Cu の局在スピンの Cu – O – Cu の超交換相互作用を起因とした 2 次元反強磁性 Heisenberg 模型でよく表せることが分かった。本発表では、さらなる定量的な解析結果から、 $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ as-grown 試料の磁気基底状態を議論する。

[1] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).

[2] C. Weber *et al.*, Nature. Phys. **6**, 574 (2010).

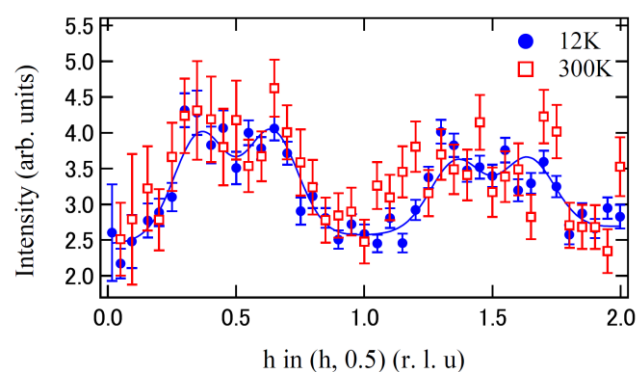


図 : $\text{Pr}_{1.4}\text{La}_{0.6}\text{CuO}_{4+\delta}$ as-grown 試料の $200 \pm 10 \text{ meV}$ における高エネルギー磁気励起スペクトル。12K と 300K の磁気励起スペクトルを比較している。

ホールドーピング系銅酸化物高温超伝導体における 磁気励起精密測定

Precise Measurements of Magnetic Excitations in Hole-doped Copper Oxide Superconductor

佐藤研太郎¹, 松浦直人², 池内和彦², 梶本亮一³, 脇本秀一⁴, 藤田全基⁵
東北大院理¹, CROSS², J-PARC³, JAEA⁴, 東北大金研⁵

ホールドーピング系銅酸化物高温超伝導体において、「砂時計型」と呼ばれる特異な磁気励起分散が観測されている。この励起構造は、低エネルギー領域において格子非整合(IC)位置 $(0.5, 0.5 \pm \delta)$, $(0.5 \pm \delta, 0.5)$ でピークを持ち、エネルギー上昇に伴い $(0.5, 0.5)$ へ向けて IC ピークが集中、あるエネルギー($=E_{\text{cross}}$)で一つのピークとなった後、さらに高エネルギーでは母物質の反強磁性スピン波のようにリング状となりゾーン境界へ広がっていく。近年、この分散は E_{cross} を境として起源の異なる2成分から構成されていることが実験的に示唆されつつある。¹しかしながら、間接証拠ばかりであり、直接的に2成分の境界・クロスオーバーを観測した例はない。そこで今回、詳細なスペクトル解析から2成分説に対して直接的な実験証拠を示し、その起源を解明することを目的としてこれまでにないほどの精密条件下で中性子非弾性散乱測定を BL01 で実施したのでその結果を報告する。図 1(a - c), (g)は得られた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.16$)の磁気励起スペクトルである。本測定によって、低エネルギー領域の IC 励起構造は非常に急峻であることが判明した。IC 励起成分と $(0.5, 0.5)$ 上の格子整合(C)励起成分の重ね合わせを仮定することで 60 meV 以下の励起スペクトル形状を良く再現することに成功した。(図 1 (d - f))本学会では詳細なスペクトル解析と温度変化の結果を報告し、励起起源について議論を行う。

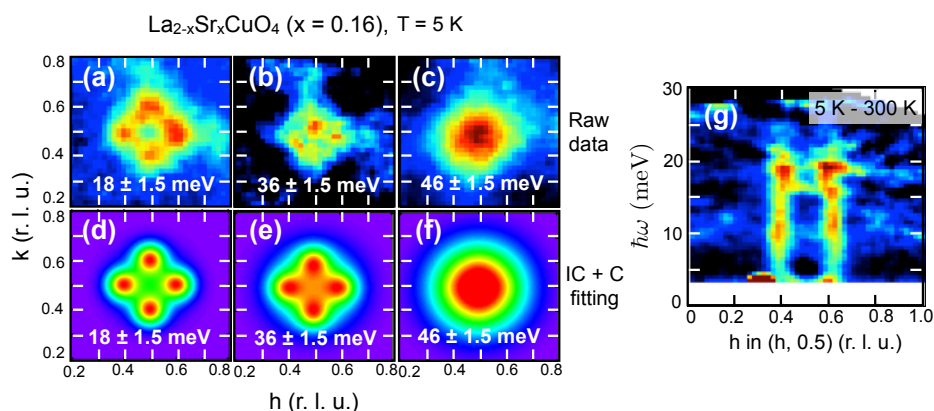


図 1: (a - c) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.16$)における磁気励起スペクトルのエネルギー一定スライス, (d - f) 格子非整合(IC)成分と格子整合(C)成分の重ね合わせを仮定したスペクトルフィッティング結果, (g) 縦軸をエネルギー、横軸を $(0.5, 0.5)$ を通る h 方向に取ったスライス図

¹ D. Reznik, *et. al.*, PRB. **78**, 132503 (2008)

PILATUS を利用する Co/Pd 多層膜のX線磁気回折実験

X-ray Magnetic Diffraction Experiments on Co/Pd Multilayers by using PILATUS

高嶋雅仁¹、大沢冬樹子¹、加藤康平¹、土屋大河²、吉田司²、
下山秀文¹、平野馨一³、鈴木宏輔¹、桜井浩¹、伊藤正久¹

1:群馬大学大学院理工学府、2:群馬大理工学部、3:物質構造科学研究所

X線磁気回折(X-ray Magnetic Diffraction、以下 XMD)は、強磁性体を対象に楕円偏光X線を用いた非共鳴型X線磁気ブラッグ散乱の一種であり、磁気構造因子のスピンの軌道モーメントの各成分を分離して測定できる実験方法である。従来の XMD 実験の多くは、単結晶試料を対象に、白色X線と Ge 半導体検出器(単一素子)を用いて行われてきたが、今回 XMD 実験を多層膜試料へ適用することを目論んだ。単結晶試料の回折像はスポット状であり、半導体検出器の検出範囲(直径 8mm の円内)にとどまるが、多層膜試料の回折像はより広範囲に及び、この検出範囲では全体を捉えられず、ゆえに測定統計誤差が非常に大きくなるという弊害があった¹⁾。そこで、多層膜の広い回折像を捉えるために 83.8mm×33.5mm の検出範囲をもつ二次元多素子検出器である PILATUS-100K を用いることとした。まず、STARS を利用して PILATUS、電磁石、回折計を統合して制御する XMD 測定プログラムを整備した²⁾。

今回の XMD 実験で用いた試料は、群馬大学高度人材育成センター(HRCC)所蔵の高周波スパッタ装置で作製された Co(8Å)/Pd(32Å)である。400 層程度積層し、膜厚は約 3μm であった。試料の蛍光X線を抑えるために単色法を採用することとし、Si(111)二結晶モノクロメータによって白色X線を単色化し試料への入射X線とした。蓄積リングの電子軌道面から斜め上(下)方向に放射される左(右)回り楕円偏光を利用した。実際の試料位置は軌道面から上(下)方向に 0.5mm であった。本多層膜のFCC構造に由来する 222 回折(散乱角が 90°となるように入射X線の波長を調整した)像を PILATUS にて測定した。20 秒間隔の磁場反転毎に回折像を取り込み、磁場反転に起因するX線回折強度の相対変化(Flipping Ratio)を測定した。詳細はポスターにて報告する。

1) 下山秀文 平成 26 年度 群馬大学大学院 修士論文(2015)

2) 加藤康平他 量子ビームサイエンスフェスタ(2016)

パイロクロア型ニオブ酸化物における all-in 型四面体変位構造の観測

Observation of the all-in type tetrahedral structure in pyrochlore structure

鳥越秀平¹、池田一貴²、中尾裕則²、大友季哉²、松村大樹³、西畑保雄³、
樹神克明³、富安啓輔⁴、野上由夫⁵、池田直⁵、花咲徳亮¹

1 阪大院理、2 KEK、3 原研、4 東北大院理、5 岡大院自然

パイロクロア酸化物においてスピナイス状態が盛んに研究され、特異的な磁気散漫散乱が観測されている。我々は、この状態に類似した“原子変位型アイス・電荷アイス”等の発見を目指し、変位・電荷に起因した散漫散乱と局所構造を研究している。隣接遷移金属サイトでの軌道混成は、格子ひずみや多量体形成(変位型アイス)を実現する可能性もある。そこで、パイロクロア型ニオブ酸化物 $A_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}, \text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$) に着目した。

$A=\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$ では粉末中性子回折によって Nb 原子が四面体中心に向かって内側か外側へ変位する、“ダイポールアイス”状態が指摘された[1]。さらに、電子線回折によって Nb 変位に伴う散漫散乱は短距離秩序であることを示しているが、変位パターンは確定していなかった。

我々は、この短距離秩序を明らかにするため、散漫散乱の X 線回折実験(PF BL-4C)に加え、二体相関によって局所構造解析を行うことができる PDF と EXAFS 解析を行っている[2]。まず、J-PARC(BL21 NOVA)で行った粉末中性子回折から得られる PDF 解析(Fig.1 (a))によって Nb 四面体の変位構造を決定し、all-in 型の Nb 変位を見出した(Fig.1 (b))。この結果は、EXAFS、共鳴軟 X 線回折(PF BL-11B)の実験とも良い一致を示した。また、この all-in 変位は軌道混成によるエネルギー安定化に由来しており、本物質が非磁性である事とも一致している[3]。

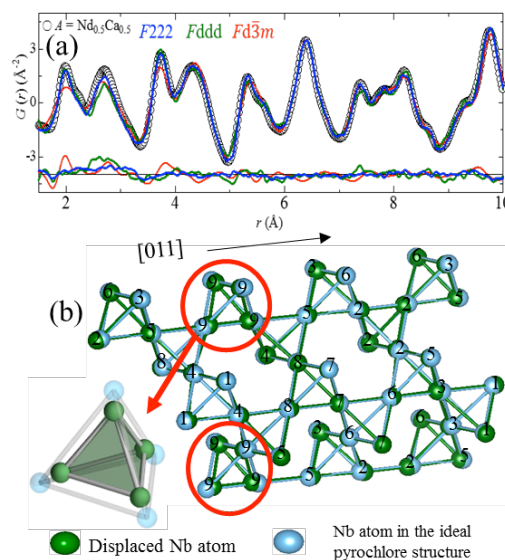


Fig.1 (a) 空間群を $F222$ と $Fddd$ と $Fd-3m$ と仮定した場合の PDF 解析、(b) 決定された Nb 四面体変位構造、赤丸内は all-in 型の変位

[1] T. M. McQueen, *et al.*, J. Phys.:Condens. Matter **20**, 235210 (2008).

[2] S. Torigoe, *et al.*, Phys. Rev. B, accepted in Dec. 2015.

[3] P. Blaha, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **93**, 216403 (2004).

Substitution effect on magnetic excitation of RBaFe_4O_7 (R=Y, Ho) spin frustrated system — Inelastic neutron scattering —

K. Kamazawa^{1,*}, M. Ishikado¹, S. Ohira-Kawamura², Y. Kawakita², K. Kakurai³, K. Nakajima², and M. Sato¹

¹Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS), Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan, *Email: k_kamazawa@cross.or.jp

²J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

³Quantum Beam Science Center, JAEA, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

A cubic ferrite RBaFe_4O_7 (R = Y, Lu, In, Sc, Dy, Ho, Yb, etc.) takes mixed valence state of Fe^{2+} and Fe^{3+} with a number ratio of 3 : 1, and Fe spins form a 3D network of corner-sharing tetrahedra which is a pyrochlore lattice. The nearest-neighbor interaction of RBaFe_4O_7 is antiferromagnetic and the spin system is expected to be geometrically frustrated. The system with small R ions keeps cubic symmetry to the temperature (T) = 4K so far investigated without any charge ordering.

In our recent result of YBaFe_4O_7 [1], the observed inelastic neutron scattering intensity map in the energy (ω)–wave vector (Q) space shows a streak-like magnetic scattering extending to a rather high- ω region (up to 80 meV at least by another spectrometer) at the Q position of $Q_p \sim 1.25\text{\AA}^{-1}$, where the width κ and position Q_p of the streak are found to be insensitive to both T and ω . These results indicate the existence of the short-time spin correlation of Fe hexagons in the pyrochlore lattice, and can be understood by considering the spin fluctuation arising from the purely frustrating nature of three-dimensional classical insulating systems. On the other hand $\text{HoBaFe}_4\text{O}_7$ shows possible crystal field excitation at $\omega \sim 0.8$ meV and contrary to our expectation, quasielastic scattering at $Q = Q_p$, and the streak-like scattering is absent.

In the presentation, substitution effects on the spin fluctuation of frustrated system free from the quantum effect and low-dimensional nature are given.

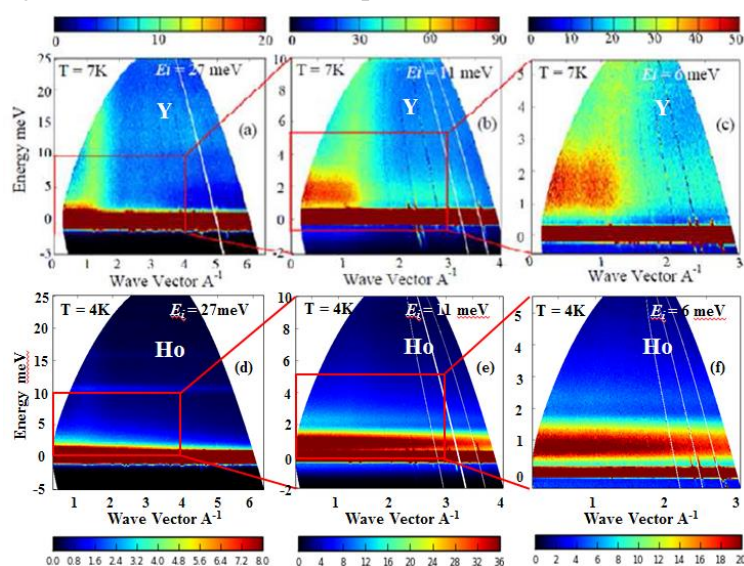


Figure: Inelastic neutron scattering intensity map in the energy (ω) – wave vector (Q) space. Neutron measurements were carried out with the spectrometer AMATERAS (BL-14) at MLF of J-PARC). We used multi-incident neutron energies with E_i of 27.59, 11.66, and 6.389 meV. Top ((a)(b)(c)) YBaFe_4O_7 ($T = 7\text{K}$), bottom ((d)(e)(f)) $\text{HoBaFe}_4\text{O}_7$ ($T = 4\text{K}$), left ((a)(d)) $E_i = 27\text{meV}$, middle ((b)(e)) $E_i = 11\text{meV}$, right ((c)(f)); $E_i = 6\text{meV}$.

[1] K. Kamazawa, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **84**, 104711 (2015)

バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 の単結晶放射光回折

Single crystal synchrotron X-ray diffraction in spinel vanadate CoV_2O_4

下野聖矢¹、石橋広記¹、佐賀山基²、中尾裕則²、
河口彰吾³、森茂生⁴、久保田佳基¹

¹阪府大院理、²KEK-物構研、³JASRI、⁴阪府大院工

バナジウムスピネル酸化物 CoV_2O_4 は V^{3+} (B サイト) イオンに軌道自由度を持ち、 $T_1 \sim 150$ K でフェリ磁性転移を起こすことが報告されている^[1]。類似物質の MnV_2O_4 や FeV_2O_4 は V^{3+} の軌道秩序を伴う構造相転移を起こすのに対し、 CoV_2O_4 は $T_2 \sim 50$ K で比熱の異常を伴う相転移が観測されているにもかかわらず、結晶構造は最低温まで立方晶 (空間群 $Fd\bar{3}m$) のままであると報告されている^[2]。本研究では、 T_2 における相転移の起源を結晶構造の観点から解明することを目的として、 CoV_2O_4 の単結晶試料を作製し、単結晶放射光回折実験 (KEK, PF, BL-4C, 8B) 及び磁化と比熱の温度依存性の測定を行った。

図 1 に磁化と比熱の温度依存性を示す。 $T_1 = 154$ K, $T_2 = 47$ K で相転移による比熱のピークが観測された。 T_1 ではフェリ磁性転移が観測され過去の報告と一致する^[1,2]。図 2 に X 線回折 (BL-4C) により得られた 311 反射 (空間群 $Fd\bar{3}m$ における基本反射) と $6\bar{4}0$ 反射 (禁制反射) の回折プロファイルの温度依存性を示す。60 K と 40 K の強度を比較すると、311 反射と比べて $6\bar{4}0$ 反射強度が明らかに増加していることが分かる。このような禁制反射の出現は、 T_2 において対称性の変化を伴う構造相転移を起こしていることを示唆する。当日は、これらの結果の詳細を報告し、 CoV_2O_4 の結晶構造解析結果に基づいて V^{3+} の軌道状態の変化と T_2 における相転移の相関関係について議論する。

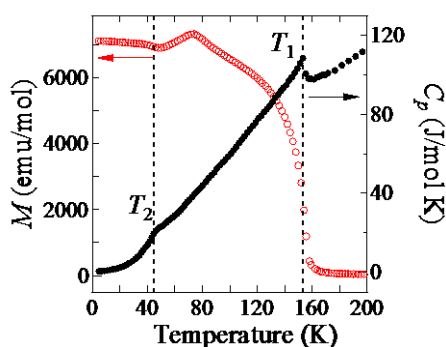


図 1. 磁化と比熱の温度依存性

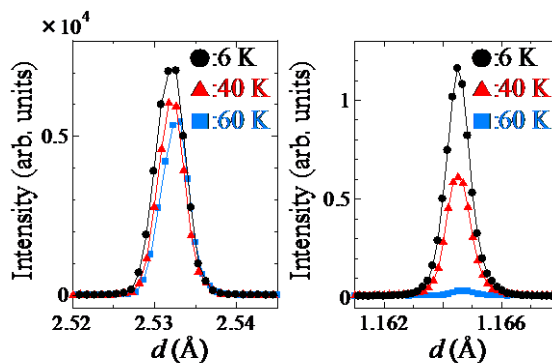


図 2. (左)311 反射, (右) $6\bar{4}0$ 反射の温度依存

[1] Y. Huang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 056003.

[2] A. Kismarhardja et al., *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 056602.

カイラル磁性体 CsCuCl_3 の磁気的カイラリティ Magnetic Chirality in Chiral Helimagnet CsCuCl_3

大石一城¹, 高阪勇輔², 小山珠美², 加倉井和久³, V. Hutanu⁴, T. Brueckel⁵,
宮本幸乃², 世良文香², E. Proskurina⁶, 小椋隆弘⁶, 幸田章宏⁷, 小嶋健児⁷,
H. Luetkens⁸, A. Amato⁸, 鈴木淳市¹, 井上克也², 秋光純^{2,3}

¹CROSS, ²広大院理, ³JAEA, ⁴RWTH Aachen at Heinz Maier-Leibnitz Zentrum,
⁵Jülich Center for Neutron Science, ⁶青学大理工, ⁷KEK-IMSS, ⁸PSI

カイラルな結晶構造を有する物質では、交換相互作用とジャロシンスキー・守谷相互作用の拮抗により、片巻きの単一磁区を有するカイラルらせん磁性体が自発的に発現する。しかしながら、現実には結晶構造のカイラリティを制御することは極めて困難であり、試料内に左右のカイラリティドメインが混在するラセミ双晶が形成される。 CsCuCl_3 はカイラルな空間群に属し、らせん磁気構造を形成するため、カイラルらせん磁気構造の形成が期待されている。しかし、本物質は通常の結晶育成手法ではラセミ双晶が形成されるため、これまで行われてきた偏極中性子回折測定で統一的な見解が得られていない。

我々は独自の結晶育成手法により CsCuCl_3 の結晶カイラリティを単一化することに成功した。本物質の結晶とらせん磁気秩序のカイラリティ結合を検証するため、右手系結晶並びに左手系結晶を用いて、偏極中性子回折測定を J-PARC/MLF TAIKAN 及び FRM-II POLI にて、更にはミュオンスピン回転測定を J-PARC/MLF D1 及び PSI GPS にて行った。偏極中性子回折測定では、入射中性子のスピン偏極方向の反転に伴う磁気衛星反射強度の変化を観測し、 CsCuCl_3 の右手系結晶構造では右巻きのらせん磁気構造、左手系結晶構造では左巻きのらせん磁気構造を形成していることが判明した。一方、ミュオンスピン回転測定では、右手系単結晶及び左手系単結晶で得られた結果が完全に一致することから、各々の結晶の磁気構造が鏡像関係にあり、中性子実験結果と矛盾しない結果が得られた。更には、実験結果と内部磁場分布シミュレーションとの比較から、磁気モーメントは Cu サイトのみならず Cl サイトにも存在することを示唆した。発表当日は各々の測定結果の詳細を報告する。

強磁性半金属 CrO_2 の局所構造解析 Local structural analysis on half metallic ferromagnet CrO_2

樹神克明¹、池田一貴²、武田晃³、礪部正彦⁴、伊藤正行⁵、上田寛⁶、
社本真一¹、大友季哉²

¹JAEA、²KEK 物構研、³東大物性研、⁴Max Planck 研、⁵名大理、⁶豊田理研

CrO_2 は 394K 以下で強磁性を示す半金属である。この系はルチル型の結晶構造をもち、ユニットセル中に含まれる2つの Cr サイトは結晶学的に等価である。構造解析からは常磁性相から強磁性相に渡って結晶構造が変化しないことが報告されている[1]。しかし強磁性状態におけるゼロ磁場中 NMR 測定からは価数が異なる[2]、あるいは磁場中 NMR 測定からは 3d 電子の軌道占有状態が異なる 2 つの Cr サイトが存在することが提案されている[3]。これらの結果は通常の構造解析では 1 種類の Cr サイトしかみえないが、局所的には 2 種類の Cr サイトが存在することを示している。そこで我々は J-PARC に設置されている高強度全散乱装置 NOVA を用いて粉末中性子回折実験を行い、得られたデータから原子対相関関数(PDF)を導出して局所構造を調べた。

図1に強磁性状態(50 K)で得られた PDF を白丸で示す。図中の 2.7 Å 付近のピークは主に CrO_6 八面体内の O-O 相関に対応する。空間群 $P4_2/mnm$ をもつ平均構造モデルで計算した PDF を灰色線で示す。計算された PDF は実験結果をおおよそ再現できるものの、2.7 Å 付近のピークの形状がやや合わない。それに対し空間群 P-1 をもち、2つの非等価な Cr サイトを含む局所構造モデルで計算された PDF(黒線)は 2.7 Å 付近のピーク形状をも良く再現できることがわかった。さらに局所構造パラメータから予想される Cr サイトの電子状態や局所構造の相関長についても議論する。

[1] J. Dho et al. Solid State Commun. 150 (2010) 86.

[2] J. Shim et al. Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 057209.

[3] H. Takeda et al. preprint.

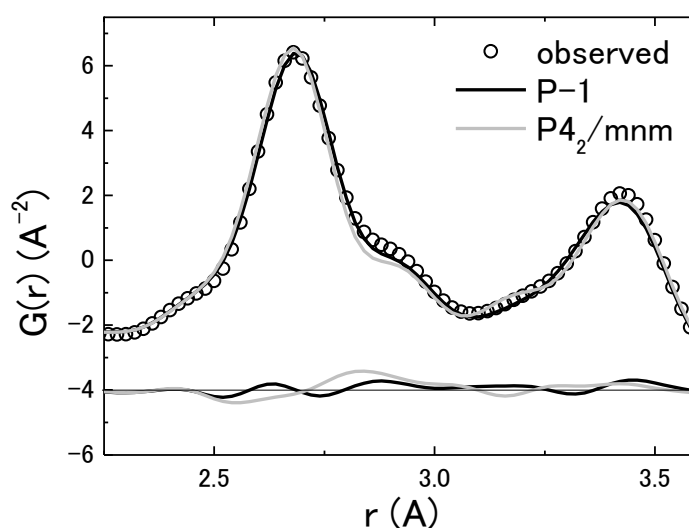


図1 50K で得られた PDF (○) と局所構造モデル (黒線) と平均構造モデル (灰色線) を用いてフィットした結果

ホールドーピングされた量子スピン鎖 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$ における磁気励起

Magnetic Excitation of Hole-doped Quantum Chain $\text{Nd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{BaNiO}_5$

横尾哲也^{1,2}、伊藤晋一^{1,2}、井深壮史^{1,2}、池田陽一³、吉沢英樹³、秋光純⁴
1KEK-物構研、2J-PARC センター、3 東大-物性研、4 青学大

Quantum spins in one-dimensional (1D) chains show unusual properties such as Haldane gap and spin-Peierls state, by strong quantum nature of localized spins. Particularly in the system where several physical degrees of freedom are entangled in, it opens the new paradigm of the material science. In the quantum spin systems, spin singlet is the basic starting point describing a ground state of the quantum spin chain. Another interest in quantum spin systems is the cooperation between charges and spins. The high- T_c superconductivity is one of the most fascinating examples realized in 2D CuO_2 sheet. Practically it is hard to realize the carrier doping in 1D material because the carrier localization occurs at low temperature. Here we present spin and hole dynamical properties in hole-doped 1D Haldane chain $\text{Nd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{BaNiO}_5$, which is successfully hole doped 1D Haldane system. Though the hole-doped sample shows lower electronic resistivity than undoped sample at whole range below room temperature, it is still a semiconductor. Spin dynamical properties were measured by means of pulsed neutron inelastic scattering. It is clearly observed the entire one-magnon band with 10 meV spin gap (Haldane gap) at magnetic zone center (MZC). The energy at zone boundary reaches 60 meV that is less comparing to undoped Haldane chain. On the other hand, the gap slightly increases in its energy. Nobel dynamical structures within the gap were observed upon carrier doping, showing incommensurate structures centered at MZC. This is originated by the doped-holes. The observed dynamical structures are composed of the contribution of quantum spin chains with spin gap and holes, quite similar to that observed in high- T_c superconductor. Also, at low temperature, the new excitation at $E = 4$ meV and showing almost no momentum dependence has been observed. It is possibly originated from the crystal electric field of Nd^{3+} ions.

共鳴軟 X 線小角散乱を用いたマルチフェロイック



におけるスキルミオン形成の観測

**Observation of the skyrmion formation in the
multiferroic Cu_2OSeO_3 by means of small angle
resonant soft x-ray scattering**

岡村嘉大¹, 山崎裕一^{1,2}, 森川大輔², 本田孝志³, 中尾裕則³,
村上洋一³, 関真一郎², 賀川史敬², 有馬孝尚^{2,4}, 十倉好紀^{1,2}
東大工¹, 理研 CEMS², KEK 物構研³, 東大新領域⁴

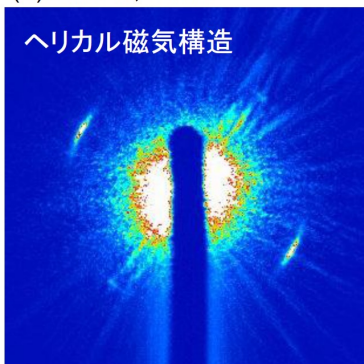
近年、スキルミオンと呼ばれる渦状の磁気構造が、キラルな結晶構造の磁性体において発見された。スキルミオンは、構成するスピンのあらゆる方向をもつという特徴をもち、これによって多彩な電気磁気応答が発現することが知られている。現在では駆動や生成消滅といった制御に向けた研究が数多く行われているが、そのダイナミクスに関する知見を得るための早い時間スケールで磁気構造を正確におえる実験手法は確立されていなかった。

このような課題に対して、本研究では、KEK-PF の BL-16A において新たに開発された共鳴軟 X 線小角散乱を用いることで、スキルミオンの新奇な高速ダイナミクスを観測することを目指した。この手法では、これまでスキルミオンをとらえる最も有効な手法の一つとして知られていた、小角中性子散乱よりも優れた波数・時間分解能でスキルミオンを回折図形として直接観測することが可能である。

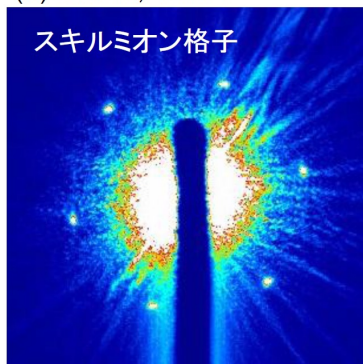
本発表では、スキルミオンの電場下でのダイナミクスを観測することに向けて、まずは上記の手法でスキルミオンを観測することに成功したので、それについて報告する。また、電場制御する際に有利な磁場温度を探すために、様々な磁場温度走査過程における磁気相図も作成している。さらに、本発表の最後では、この手法を用いたスキルミオンの新奇ダイナミクス探索のさらなる

応用展開についても紹介する予定である。

(a) 51.5 K, 0 mT



(b) 51.5 K, 40 mT



μSR 法を用いた 1 次元量子スピン系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁性研究

Magnetic properties of one-dimensional quantum spin system $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ studied by μSR

¹河村聖子、²富安啓輔、³幸田章宏、¹中島健次、⁴渡邊功雄

¹J-PARC MLF、²東北大理、³KEK-IMSS、⁴理研仁科セ

量子スピン系 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ は、スピン 1/2 が 1 次元ジグザグ鎖を形成し、強磁性的な最近接相互作用 J_1 と反強磁性的な次近接相互作用 J_2 により、スピンフラストレーションの存在が期待される物質である [1]。 J_2/J_1 の値をもとに、この系の磁気基底状態は、非整合なスピン 1 重項であることが理論研究から予想されているが [2]、非磁性基底状態の明確な証拠は報告されていない。そこで我々は、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁氣的性質を明らかにするため、この系の μSR 測定を行った。

J-PARC MLF のミュオンビームライン D1 において、250K から 3K までの広い温度範囲で測定を行ったところ、図に示すように、20K 以下で、ミュオンスピン緩和のわずかなエンハンスメントが観測された。この緩和の起源を探るため、理研-RAL ミュオン施設の Port-2 において、さらに低温領域における詳細な測定を行ったところ、時間スペクトルは約 1.5K 以下になると温度変化を示さず、磁気秩序を示唆する強い内部磁場は 50mK まで発現しないことが明らかになった。この結果から、 $\text{Rb}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ の磁気基底状態は非磁性であることが予想される。また、緩和のエンハンスメントは、非磁性系においてしばしば観測される、短距離秩序およびスピン 1 重項形成にともなう内部磁場の変化であると考えられる。発表では、詳細なダイナミクスの温度変化についても議論する。

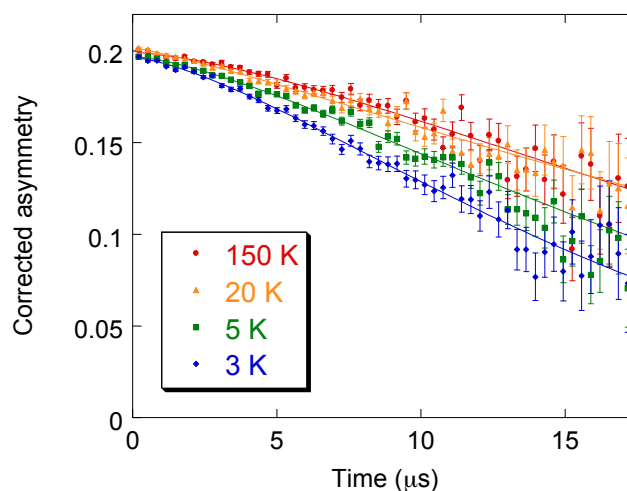


図 1: 零磁場下での時間スペクトル。

参考文献

- [1] M. Hase et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 104426.
- [2] T. Tonegawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 2902.

ラシュバ型スピン軌道相互作用誘起の Fe 超薄膜の垂直磁気異方性の変化

Study of perpendicular magnetic anisotropy change of Fe ultrathin film induced by Rashba spin-orbit interaction

山本真吾^A、山本航平^A、田久保耕^B、福田憲吾^C、大島大輝^D、
加藤剛志^C、岩田聡^D、和達大樹^B、松田巖^B
東大理^A、東大物性研^B、
名古屋大工^C、名古屋大未来材料・システム研究所^D

スピントロニクス分野においてデバイスの高密度・集積化のために、面直磁化膜が注目を集めている。しかし垂直磁気異方性 (Perpendicular Magnetic Anisotropy: PMA) の発現に関して、詳細な理論での解釈が完全にはなされていない。これまで PMA やその電場依存性は、界面へのドーピングの効果から説明がなされてきていた[1]。それに対して先行研究によって強磁性体の交換相互作用と界面におけるラシュバスピン軌道相互作用の相関によって強磁性体超薄膜に PMA が発現し、その電場依存性についても説明ができるとされた[2]。本研究では、スピン軌道相互作用の大きな 5d 金属 Au と絶縁体 MgO の間に 3d 遷移金属 Fe の超薄膜を挟み込んだ系 (Au/Fe/MgO 系) を分子線エピタキシー法により成膜した。そして、AGM (Alternating Gradient field Magnetometer) 測定により、Fe 膜厚が薄くなるに従って PMA が大きくなることが観測された。さらに、放射光を用いた X 線磁気円二色性を測定し、総和則と組み合わせることでスピン、軌道磁気モーメントの膜厚依存性を調べ、PMA が大きくなるに従って、軌道磁気モーメントが大きくなることが確認された。膜構造、Fe の M 端近傍の共鳴 MOKE スペクトルも含めてこの系の垂直磁気異方性とラシュバスピン軌道相互作用の関係について議論する。講演では、電場を用いた PMA 制御に関する展望についても述べる。

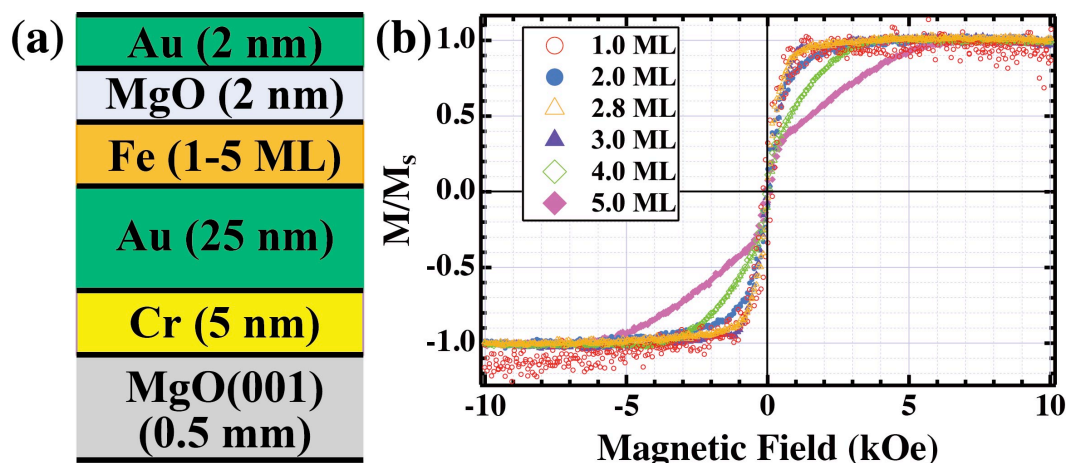


図 (a) Au/Fe/MgO 系の膜構造
(b) AGM による面直方向の磁気曲線の膜厚依存性

[1] T. Maruyama *et al.*, Nat. Nanotechnol., **4**, 158, 2009

[2] S. E. Barnes *et al.*, Sci. Rep., **4**, 4105, 2014

**μ SR から見た電子ドーブ型 T' 銅酸化物超伝導体の
オーバードープ領域における Cu スピン相関
 μ SR Study of the Cu-Spin Correlation
in the Overdoped Regime of
Electron-Doped High- T_c T'-Cuprates**

足立匡¹, M. A. Baqiya², 扇太郎², 今野巧也², 渡邊功雄³, 小池洋二²

1 上智大学理工学部, 2 東北大学大学院工学研究科

3 理研仁科センター

近年, T' 構造を有する電子ドーブ型銅酸化物超伝導体において, 試料中に含まれる過剰酸素を適切に取り除くことで, 母物質を含む幅広いキャリア濃度領域で超伝導が発現すると報告され, 注目を集めている[1-3]。我々は, この系における超伝導の発現機構を明らかにするために, T'-Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+ δ} の単結晶を用いて, 物性を詳細に調べている[4-6]。

以前, 我々は, 超伝導を示す T'-Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+ δ} のアンダードーブ領域($x = 0.10$)の単結晶と超伝導を示す母物質である T'-La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_{4+ δ} [2]の多結晶における Cu スピン相関を調べるために, μ SR の測定を行った[7]。その結果, いずれも低温で反強磁性短距離磁気秩序が形成され, 超伝導とミクロに共存していることがわかった。そこで, x の増加とともに超伝導転移温度が低下するオーバードープ領域における Cu スピン相関を調べるために, T'-Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+ δ} の $x = 0.15$ および T'-Pr_{1-x}LaCe_xCuO_{4+ δ} の $x = 0.17, 0.20$ の単結晶を用いて, μ SR の測定を行った。

ゼロ磁場 μ SR の測定の結果, x の増加とともに Cu スピン相関の発達が悪まり, 超伝導がほとんど消失した $x = 0.20$ では, Cu スピン相関の発達は極めて小さいことがわかった。これらのことから, Cu スピン相関は超伝導の発現に密接に関わっていると推察される。また, 母物質でも超伝導を示す T' 型銅酸化物が, 通常のバンド金属ではなく, 強相関電子系であることが強く示唆される。

参考文献

- [1] O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).
- [2] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012).
- [3] T. Takamatsu *et al.*, Phys. Procedia **58**, 46 (2014).
- [4] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
- [5] M. Yamamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 024708 (2016).
- [6] M. Horio *et al.*, Nature Commun. **7**, 10567 (2016).
- [7] T. Adachi *et al.*, arXiv: 1512.08095.

スピネル型酸化物 CoV_2O_4 の X 線磁気円二色性 X-ray magnetic circular dichroism study of spinel-type oxide CoV_2O_4

野中洋亮¹、芝田悟朗¹、小堀内類²、石上啓介¹、坂本祥哉¹、池田啓祐¹、
池震棟¹、小出常晴³、田中新⁴、勝藤拓郎²、藤森淳¹

1 東大理、2 早大先進理工、3 KEK-PF、4 広大院先端物質

スピネル型バナジウム酸化物 AV_2O_4 は、V の t_{2g} 軌道に軌道自由度が存在し、軌道整列について精力的に研究されている。ごく最近、 CoV_2O_4 は 90K 以下において不完全に軌道整列が抑制された軌道ガラスの状態であると報告された[1, 2]。

本研究では、 CoV_2O_4 の軌道状態を詳細に調べるため、軌道磁気モーメントを直接観測できる X 線磁気円二色性(XMCD)の測定を行った。ベクトル型マグネットを用いて、試料を固定して磁場(H)方向を変化させながら Co, V $L_{2,3}$ 吸収端の XMCD を測定し、軌道磁気モーメントおよびスピン磁気モーメントの異方性を調べた。図 1 に XMCD 総和則によって求めた磁場方向ごとのスピンおよび軌道磁気モーメントを示す。XMCD で得られた磁気モーメントは、 $H \parallel [001]$ のときの方が $H \parallel [111]$ のときよりも大きく、磁化測定の結果とコンシステントな磁気異方性であった。また、V の軌道磁気モーメントが 90K 以下の低温相でも非常に小さい($<0.1 \mu_B$)ことから、局所的に整列している軌道が主に実軌道で構成されていることが示唆された。

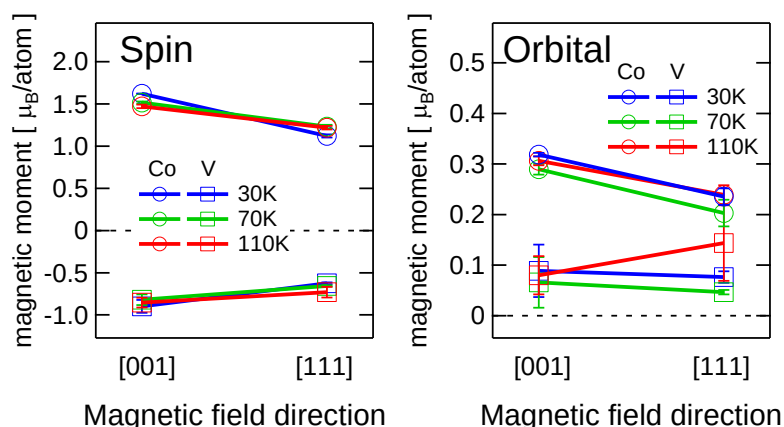


図 1 XMCD 総和則によって求めた[001], [111]方向のスピンおよび軌道磁気モーメント。V のスピン磁気モーメントは Co, Fe, Mn の correction factor [3]を外挿して見積もった。

- [1] R. Koborinai *et al.*, PRL **116**, 037201 (2016).
- [2] D. Reig-i-Plessis *et al.*, PRB **93**, 014437 (2016).
- [3] Y. Teramura *et al.*, JPSJ **65**, 1053 (1996).

中性子散乱から見た $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における Al 置換誘起磁気秩序

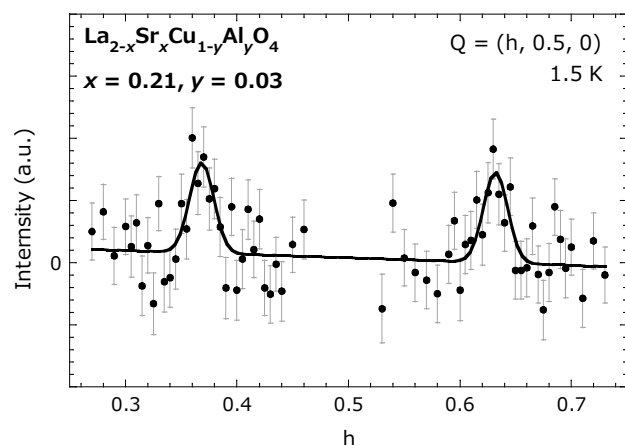
Al-induced magnetic order in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ studied by neutron scattering

鈴木謙介¹、佐藤研太郎²、足立匡³、小池洋二⁴、Tao Hong⁵、Guochu Deng⁶、
矢野慎一郎⁷、Jason Gardner⁷、藤田全基¹

¹ 東北大金研、² 東北大理工、³ 上智大理工、⁴ 東北大工、⁵ ORNL、⁶ ANSTO、⁷ NSRRC

銅酸化物高温超伝導は、強い電子相関に基づく局在スピンと電子の伝導性が増した遍歴スピンの両面からの理解が重要である。しかし、広い組成領域における磁気相関の起源に関しては、現在でも統一的な理解には至っていない。その原因の一つとして、磁気シグナルの検出が困難であることが挙げられる。本質的な磁気相関の情報を得るために、少量の不純物置換により摂動を受けた電子状態を調べることが有効な手法となりえる。これまでの研究により非磁性不純物である Al^{3+} で Cu サイトを置換すると、幅広いホール濃度領域で磁気秩序が発達することが μSR 測定からわかった[1]。そこで、Al 置換により誘起される磁気秩序を詳しく調べるため、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_4$ (LSCAO) について、冷中性子三軸分光器であるオークリッジ国立研究所の CG-4C (CTAX) と ANSTO の SIKA を用いて弾性・非弾性中性子散乱実験を行った。

図に LSCAO の $x = 0.21$, $y = 0.03$ において、 CuO_2 面を散乱面にした測定条件で h 方向にスキャンした弾性散乱スペクトルの結果を示す。測定は 1.5 K で行い、 $(1/2, 1/2, 0)$ を通る方向に見ている。 $Q = (1/2 \pm \delta, 1/2, 0)$ に長周期構造を反映した非整合磁気反射を観測した。不純物のない $\text{La}_{1.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CuO}_4$ (LSCO) では 4.5 meV のスピンギャップが存在しているため[2]、Al 置換によって磁気秩序が形成されたとわかる。また、非整合ピーク位置は $\delta \sim 0.135$ であり、LSCO や磁性不純物である Fe を置換した $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$ とほぼ一致する[3,4]。本講演ではこれらのデータや温度変化から Al 誘起磁気秩序の起源について議論する。



[1] 鈴木謙介等, 第3回物構研サイエンスフェスタ 009B.

[2] C. H. Lee *et al.* JSPJ **69**, 1170 (2000).

[3] K. Yamada *et al.*, PRB **57**, 6165 (1998).

[4] M. Fujita *et al.*, unpublished.

図: LSCAO $x = 0.21$, $y = 0.03$ の 1.5 K における弾性散乱スキャン。 $Q = (h, 0.5, 0)$ に沿って見た結果で、50 K のデータを差し引いてある。実線は Gauss 関数によるフィッティングライン。

X 線散乱で見た $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ の磁気秩序の 膜厚・基板方位依存性

Thickness and orientation dependence of the magnetic order in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ studied by X-ray scattering

山本航平^{1,2}, 平田靖透^{1,2}, 堀尾眞史², 横山優一^{1,2}, 田久保耕¹, 簗原誠人³,
組頭広志³, 山崎裕一^{4,5}, 中尾裕則³, 村上洋一³, 藤森淳², 和達大樹^{1,2}

1 東大物性研, 2 東大理, 3 KEK-PF, 4 東大工, 5 理研 CEMS

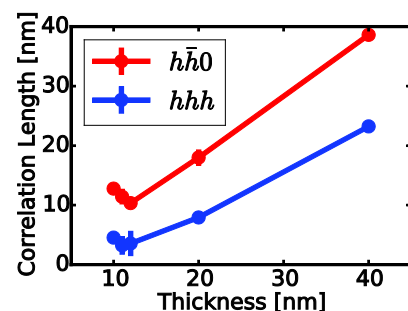
ペロブスカイト型鉄酸化物 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ (LSFO) は $T_C \sim 190$ K 以下で電荷および磁気秩序を示し、[111] 方向に沿って、 $\text{Fe}^{3+} \uparrow - \text{Fe}^{5+} \uparrow - \text{Fe}^{3+} \uparrow - \text{Fe}^{3+} \downarrow - \text{Fe}^{5+} \downarrow - \text{Fe}^{3+} \downarrow$ のような、3 倍周期の電荷秩序、6 倍周期の磁気秩序を発現することが知られている。磁気秩序は共鳴軟 X 線散乱 (RSXS)、電荷秩序は硬 X 線散乱の測定で確認されている[1]。電荷秩序の膜厚依存性について 15 nm 程度の LSFO 薄膜を対象に X 線による測定が行われている[2]。また電気抵抗率に関しては T_C でとびが見られていることも知られているが、この変化が 14 nm 程度より薄い領域で不明瞭になっている様子が測定された。ゆえに、薄い領域の薄膜の電荷、磁気秩序の解明には X 線による測定が重要である。

我々は LSFO(10, 11, 12, 20, 40 nm)/ SrTiO_3 (STO)(111) 薄膜に対して硬 X 線散乱および RSXS による測定を行った。また面内方向に [111] 方向を持つ LSFO(40 nm)/STO(110) 薄膜に対して、すれすれ入射による散乱の測定を試みた。LSFO/STO(111) 薄膜に対する測定から、面内及び面直方向への秩序の相関長を求め、膜厚による影響を調べた。それによると、磁気秩序は今回調べた中では最も薄い膜厚 10 nm でも存在し、面直方向、面内方向ともにその相関長は膜厚に比例して減少した。また基板方位の異なる LSFO/STO(110) 薄膜の結果との比較から、秩序の変調ベクトル [111] が面内に存在する場合と面直に存在する場合とでの磁気秩序への影響を評価できる。今回の実験の範囲では相関長および転移温度に基板方位依存性は見られなかった。

[1] J. Okamoto et al., Phys. Rev. B **82**, 132402 (2010).

[2] R. J. Sichel-Tissot et al., Appl. Phys. Lett. **103**, 212905 (2013).

図 1: RSXS ($h\nu=707$ eV Fe 2p 端) による磁気秩序の相関長と膜厚。相関長は磁気秩序由来のピークの半値幅の逆数として求めた。



多層ディラック電子系 EuMnBi_2 における

X 線磁気共鳴散乱による巨大な層間磁気抵抗の起源探求

Origin of giant interlayer magnetoresistance in layered Dirac material EuMnBi_2 studied by X-ray resonant magnetic scattering

増田英俊^A, 酒井英明^{A, B}, 三宅厚志^C, 徳永将史^C, 山崎裕一^{A, F},
中尾裕則^D, 村上洋一^D, 有馬孝尚^E, 十倉好紀^{A, F}, 石渡晋太郎^{A, G}
東大工^A, 阪大理^B, 東大物性研^C, 高工機構 PF/CMRC^D,
東大新領域^E, 理研 CEMS^F, JST-PRESTO^G

グラフェンを始めとしたディラック電子系では伝導電子が質量ゼロの相対論的粒子とみなせ、グラフェンにおける半奇数量子ホール効果などの新奇な輸送特性が注目を集めている。 EuMnBi_2 は Mn-Bi 絶縁層とビスマス正方格子の伝導層が Eu イオンを挟んで積層した層状構造を持つ(図 1)。擬 2 次元的なディラック電子がビスマス正方格子上に存在し、その量子伝導が Eu^{2+} の反強磁性秩序と結合した興味深い磁気伝導現象を示す [1]。特に磁場中の反強磁性スピントロップ相において、層間抵抗率の ~ 5 倍に及ぶ増大や、ホール抵抗率の量子化に伴う $\sim 50\%$ におよぶ巨大な量子振動などが観測される。これは磁気秩序の変化に伴って伝導層間の結合が抑制され系の 2 次元性が高まっていることを示唆するが、その微視的な機構は未解明である。本研究ではこの機構の解明を目的とし、X 線磁気共鳴散乱を用いてこの系の磁気構造を調べた。

ブラッグ散乱が禁制となる(0 0 11)において、Eu L_3 吸収端(6.975 keV)で Eu の反強磁性転移に対応する共鳴磁気反射が観測された(図 2)。これは $q=(0\ 0\ 1)$ で特徴付けられ Eu スピンが ab 面内で強磁性的に揃っている異方的な反強磁性秩序が実現していることを示す(図 1)。詳細

は未だ不明であるが、この磁気秩序の異方性が抵抗率の異方的な振る舞いに重要な役割を果たしていると考えられる。当方はゼロ磁場、磁場中の詳細な磁気構造や層間磁気抵抗の角度依存性についても議論する。

[1] H. Masuda, H. Sakai et. al., Science Advances **2**, e1501117 (2016).

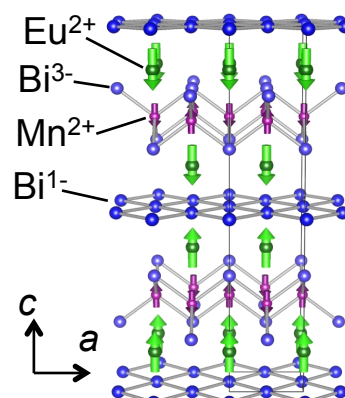


図1 EuMnBi_2 の磁気構造(5K, 0T)

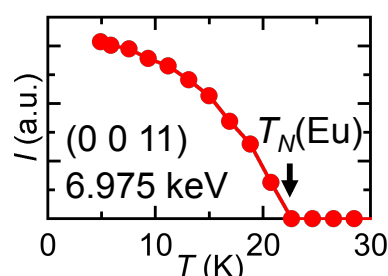


図2 X線磁気散乱強度の温度依存性

Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ (x=0,0.06)の ARPES による電子状態観測 Observation of electronic states in Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ (x=0,0.06) by angle-resolved photoemission Spectroscopy

柴田大輔¹, 山本紳太郎¹, 下中大也¹, 小寺健二郎¹, 池永英司²,
小野寛太³, 組頭広志³, Chanchal Sow⁴, 前野悦輝⁴, 吉田鉄平¹
¹京大人環, ²JASRI/SPRING-8, ³高工研 PF, ⁴京大院理

層状ルテニウム酸化物 Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ はその組成によって超伝導体から金属、モット絶縁体まで幅広い物性を示す物質であり[1]、それぞれの領域でスピン三重項超伝導体[2]、軌道選択モット転移[3]など新しい現象の可能性が報告されている。絶縁体領域においてはモットギャップより遥かに小さい電場による金属絶縁体転移が報告されており、絶縁相もまた興味を持たれている[4]。しかしながら過去に行われた角度分解光電子分光(ARPES)の実験は金属相を中心としたものだった [5-7]。そこで本研究では、低温で絶縁体相である Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ (x = 0, 0.06) の ARPES を PF BL-28A で行った。その結果 x = 0.06 の転移温度点以下の T = 50 K において明瞭なフェルミ端とフラットバンド[6]を観測した。また、直線偏光依存性を測定するとフェルミ面マップの強度分布に大きな変化が現れた。

本発表では Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ の絶縁体相の電子状態について、得られた ARPES スペクトルを元に議論する。

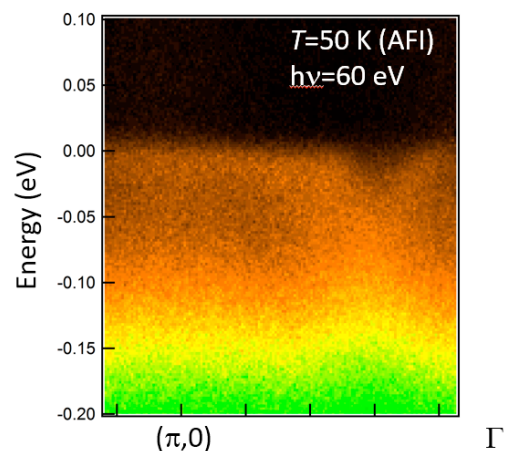


図 1: Ca_{2-x}Sr_xRuO₄ (x = 0.06) のバンド分散

References

- [1] S. Nakatsuji, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2666 (2000).
- [2] Y. Maeno *et al.*, J Phys. Soc. Jpn. **81**, 011009 (2012).
- [3] V. I. Anisimov *et al.*, Eur. Phys. J. B **25**, 191 (2002).
- [4] H. Nakamura *et al.*, Sci. Rep. **3** 2536 (2013).
- [5] M. Neupane *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 097001 (2009).
- [6] A. Shimoyamada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 086401 (2009).
- [7] S. -C. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 177007 (2004).

$\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ における陽イオン分布と電子状態の 席選択的解析

Site-selective analyses of cation distribution and electronic state in $\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}$

奥部真樹、佐々木 聡
東工大・応セラ研

$\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (Mn フェライト)はスピネル構造を持つフェリ磁性体であり、磁心材料などに広く利用されている物質である。複数の陽イオンで構成されるスピネル型酸化物では、その陽イオン分布に磁気特性や電気抵抗などの物性が強く依存することが知られている。スピネル構造では4配位Aと6配位Bサイトの2種類の陽イオン占有席がある。Mn フェライトでは構成する遷移金属イオンのMnとFeが共に複数の価数を取り得るが、複数の同種異価イオンが混在する系において、その占有席および価数を決定することは容易ではない。本研究では、組成の異なる幾つかのMn フェライトについて、陽イオン席占有率の決定を行った。また、吸収端近傍での特徴的な電子遷移に注目したMn イオンの電子密度分布解析も行った。

単結晶および粉末の試料を作成し、吸収分光法とX線共鳴散乱を併用した相補的な実験と解析を行った。席占有率を求める解析には、実験室系及びPhoton FactoryのBL-10Aにおいて、共に4軸回折計を用いた測定データを用いた。BL-6Cにて共鳴散乱実験を行い、吸収実験と併用することで、電子のエネルギー状態と関連付けられる電子密度分布が求まった。

得られた陽イオンの席占有率や価数から、組成とMn席占有率の関係を考察した。また、電子密度分布解析からは、Mnイオンの特定の電子遷移に関与した電子密度分布が得られた。発表では、得られた電子密度分布と既報の理論計算によるDOSとを比較し、Mnイオンの電子状態について議論する。

X 線内殻分光で調べる電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体 におけるアニール効果

Impact of annealing on the electron-doped cuprate superconductors studied by core-level spectroscopies

堀尾 眞史¹、芝田 悟朗¹、鈴木 博人¹、徐 健¹、輿石 佳佑¹、今野 巧也²、
高橋 晶²、扇 太郎²、佐藤 秀孝²、小林 正起³、簗原 誠人³、堀場 弘司³、
組頭 広志³、足立 匡⁴、小池 洋二²、藤森 淳¹

¹ 東大理、² 東北大工、³ KEK-PF、⁴ 上智大理工

電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体は反強磁性的なモット絶縁体であると考えられる母物質の希土類を Ce に置換したものだが、近年薄膜や粉末試料で Ce 置換なしに超伝導が実現されている[1,2]。バルクの単結晶試料でも、プロテクト・アニール法と呼ばれる還元アニール方法で過剰酸素を効果的に除去することで、Ce 濃度の低い領域まで超伝導が観測されるようになっている[3,4]。電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態を理解するためには、超伝導発現の鍵となる還元アニールが電子状態に及ぼす変化を正しく理解することが重要である。

本研究では、電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.10$) の単結晶試料について X 線光電子分光(XPS)と X 線吸収分光の測定を行い、Ce 置換や還元アニールによる内殻構造の変化を調べた。図 1 に、XPS で観測した内殻ピーク位置から見積もった、 $x = 0$ の as-grown 試料に対する各試料の化学ポテンシャルのシフト量を示す。還元アニール前後の化学ポテンシャルを比較すると、 $x = 0$ の試料ではほとんど変化が無い一方、 $x = 0.05, 0.10$ の試料では大きなシフトが見られ、還元アニールによって電子がドーピングされたことを示唆する結果を得た。

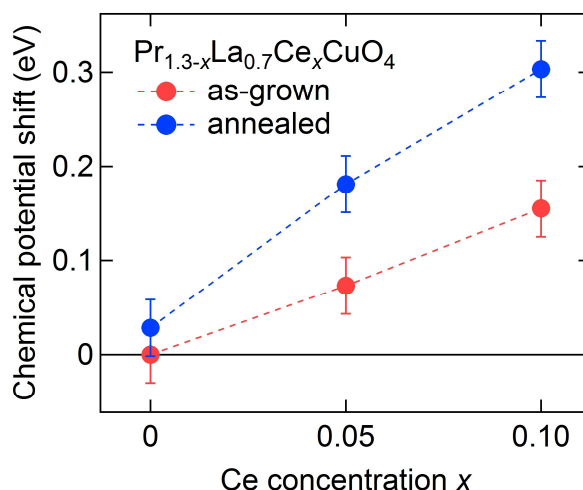


図 1: $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ における化学ポテンシャルのシフト。

- [1] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
- [2] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012).
- [3] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
- [4] M. Horio *et al.*, Nat. Commun. **7**:10567 (2016).

銅酸化物超伝導体 Bi2201 における擬ギャップと 金属絶縁体転移 Metal-Insulator Transition and Pseudogap in Bi2201 Cuprates

宮崎正範^{1,※}、門野良典^{1,2}、平石雅俊¹、幸田章宏^{1,2}、小嶋健児^{1,2}、福永泰³、
田邊洋一⁴、足立匡⁵、小池洋二³、

1 KEK 物構研・構造物性セ、2 総研大、3 東北大院工、4 東北大院理、
5 上智大理工 ※現、室工大院工

高い超伝導転移温度 (T_c) を示す物質群、銅酸化物超伝導体は、反強磁性、超伝導、電荷秩序など様々な物性を示すが、その中でも擬ギャップは、高い T_c を示す起源ではないかという点で特に注目されてきた。現在においては、擬ギャップは、超伝導ギャップと独立の物理現象であり、直接的な起源ではないという理解がなされつつある[1]。しかしながら、未だその起源については謎のままである。

我々は、その起源の糸口を探るため、ホールドープ単層型の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) 系に着目し、Bi の一部を Pb に置換し、ホール濃度を過剰酸素で制御した $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ [(Bi,Pb)2201] についてミュオンナイトシフト測定を行った。その結果、 $T=0$ K の状態に着目したとき、擬ギャップが開くことにより消失する状態数は、ホール濃度にあまり因らないということが分かった。一方で、フェルミ面の状態数(状態密度)は、ホールと共に単調に増加しており、 $T=0$ K で有限の状態密度が現れはじめる濃度、即ち絶縁体から金属に相転移する濃度 (ρ_{MI}) から超伝導相が生じている ($\rho > \rho_{\text{MI}}$) ということを確認した。

さらに先行研究において、La 置換によるホール濃度制御を行う $\text{Bi}_2\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ (La-Bi2201) の NMR 実験[2]から得られた相図と比較することにより、この金属-絶縁体転移は必ずしも反強磁性転移とは一致しないという可能性を示唆する結果を得た。

[1] T. Kondo *et al.* Nature Phys. **7**, 21 (2011)

[2] S. Kawasaki *et al.* Phys. Rev. Lett. **105**, 137002 (2010)

[3] M. Miyazaki *et al.*, submitted to PRL

角度分解光電子分光による BaFe₂As₂ の電子ネマティック相 における電子構造の観測

The observation of the electronic structure of BaFe₂As₂ in the electronic “nematic” phase by angle-resolved photoemission spectroscopy

輿石佳佑, 劉亮, 岡崎浩三, 鈴木博人, 徐健, 堀尾眞史, 組頭広志^A,
小野寛太^A, 中島正道^B, 石田茂之^B, 木方邦宏^B, 李哲虎^B, 伊豫彰^B,
永崎洋^B, 内田慎一, 藤森淳
東大理, 高エネ研 PF^A, 産総研^B

鉄系超伝導体の母物質 BaFe₂As₂ は、転移温度 $T_S \sim 140$ K 以上では正方晶の結晶構造を持つ常磁性体である。一方、 T_S 以下では斜方晶でスピン密度波 (SDW) によるストライプ型の反強磁性を発現する。この相では、面内の 4 回対称性が破れた電子状態 (電子ネマティック状態) が電気抵抗率や角度分解光電子分光法 (ARPES) において観測されているが、その起源は明らかではない。また、反強磁性転移温度以上 170 K 近傍までの温度領域において、電子ネマティック相の存在が示唆されており、軌道秩序の存在が推測されている。今回我々は、電子ネマティック相において提案される反強的な軌道秩序によるバンドの折り畳みを観測するために、100~200 K の温度領域で角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いて非双晶化した BaFe₂As₂ のバンド分散を測定した。

図1(a)に 100 ~ 200 K における Dirac cone の頂点に対応する MCD スペクトル、図1(b)には MDC の面積から求めたピーク強度の温度変化を示す。各温度における MDC スペクトルを比較すると 150 K に於いても強度が確認できる。また、それらのピーク強度を比較すると転移温度以上でも有限の強度が存在しており、~170 K 程度まで残っているように見える。この温度は磁気トルク測定で 2 回対称成分が消える温度領域 (青破線) [1] と一致している。これらの結果は、電子ネマティック相における反強軌道秩序の存在を示唆している。

[1] S. Kasahara *et al.*,
Nature **486**, 382
(2012).

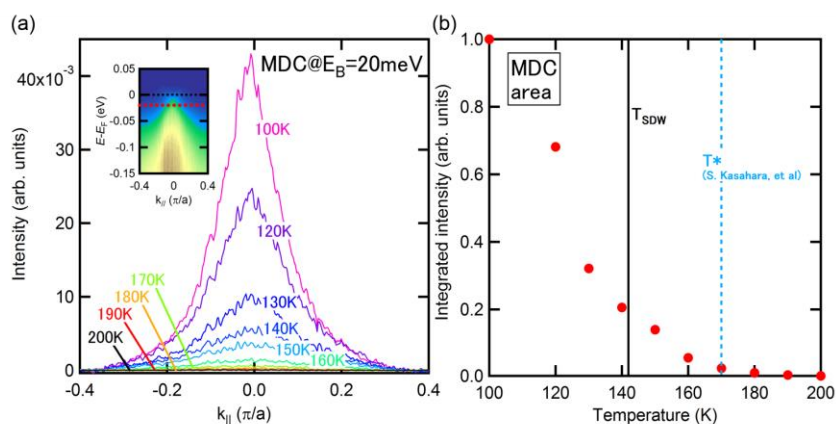


Figure 1. (a) MDC スペクトルの温度変化。束縛エネルギー (20 meV) は図中の ARPES スペクトルにおいて赤線で示す。(b) ピーク強度の温度依存性。

磁気過冷却相における β' -LiCoPO₄のスピンの核生成Spin nucleation of β' -LiCoPO₄
in magnetic supercooling state

岡部博孝^{A,B}, 平石雅俊^A, 竹下聡史^A, 山内一宏^A, 小嶋健児^{A,B}, 幸田章宏^{A,B},
門野良典^{A,B}, 吉田紘行^C, 宮川仁^D, 松下能孝^D
KEK 物構研^A, 総研大^B, 北大理^C, 物材機構^D

近年、量子ビームを用いた測定技術の著しい発達により、物質中のミクロな磁気状態の時間発展を追跡することが可能になりつつある。 β' -LiCoPO₄ は Co²⁺ ($s = 3/2$) の強磁性スピン鎖が三角形に並んだ新規化合物であり、鎖間の強磁性－反強磁性相互作用の微妙なバランスによって、多彩な磁気秩序を示すことが知られている[1]。特に $T_{N2} = 10.5$ K で現れる秩序(非整合)－秩序(整合)型反強磁性相転移は磁気一次相転移であり、降温過程において著しい過冷却状態を持つことが判明している[2]。本研究では μ SR 法を用いた局所磁場観察により、過冷却相におけるスピンの核生成と、その時間発展を追跡した。

図1は Co²⁺磁気クラスター(スピン核)の体積分率を反映したアシンメトリ(非対称度) A_{slow} の時間発展を示している。縦磁場 μ SR の解析結果より、スペクトルの遅い緩和成分 A_{slow} に相当する磁気状態は、整合型反強磁性相(CAF)であることが判明している。 A_{slow} は3時間を経過した辺りから増加を始める傾向を示し、8～9時間付近で最大値を示している。これは、中性子実験で見られた時間依存性[2]と同様の傾向である。 μ SR というミクロなプローブにおいて成長開始までに遅延時間が観測されていることから、初期段階においては、ミクロなスピン核の生成・消滅が起きていることが予想される。

β' -LiCoPO₄ で観察された遅い磁気相転移は、物質における結晶成長過程との類似性が高く、同様の核生成機構に基づいた現象であると推察される。例えば、ジュラルミンなどの合金で見られる時効硬化、すなわち結晶粒の析出による長期間に渡る硬度の変化現象などが挙げられる。

[1] 岡部博孝、他、日本物理学会 2015 年秋季大会 (7aPS-134)

[2] 吉田紘行、他、日本物理学会 2015 年秋季大会 (17aCM-4)

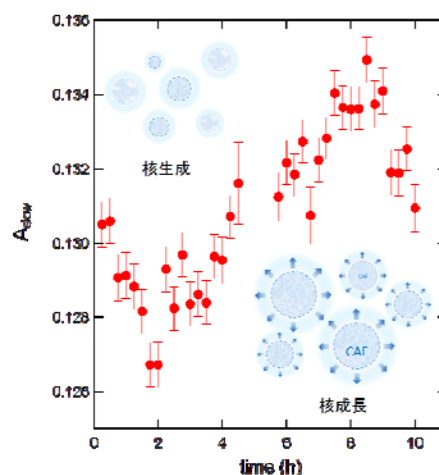


図 1 ゼロ磁場 μ SR タイムスペクトルのアシンメトリ A_{slow} (遅い緩和成分) の時間発展 ($T = 5$ K)。

高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における ARPES スペクトルの自己エネルギー解析 Self-energy analysis of ARPES spectra in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

下中大也¹, 山本紳太郎¹, 小寺健二郎¹, 柴田大輔¹, 吉田鉄平¹,
小野寛太², 組頭広志², 藤森淳³, 小宮世紀⁴, 安藤陽一^{5,6}
¹京大人環, ²高工研 PF, ³東大理, ⁴電中研, ⁵阪大産研, ⁶ケルン大

銅酸化物高温超伝導体の準粒子スペクトルについての自己エネルギー解析はこれまでに多く行われているが、自己エネルギーの波数依存性まで考慮した解析は行われていない。本研究では、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) について数種類の組成の試料を用いて角度分解光電子分光 (ARPES) を行い、ノード方向の準粒子スペクトルを測定した。各波数におけるエネルギー分布曲線 (EDC) について Kramers-Kronig 変換を行い、波数依存性を含む自己エネルギーを求めた。

図 1 に $x=0.03$ [1] と $x=0.22$ について得られた自己エネルギーを示す。波数方向に平均化したものと $k=k_F$ の自己エネルギーを比較すると、 $x=0.22$ では両者はほぼ一致する。一方で $x=0.03$ では異なる振る舞いをしめすことがわかった。このことからアンダードープ領域では自己エネルギーの波数依存性が強いと言える。フェルミ液体である SrVO_3 でも同様の研究 [2] が行われており、 $x=0.22$ と同様に波数依存性が弱い結果が得られている。本発表では、反強磁性相近傍からフェルミ液体相で見られる自己エネルギーの相違と、その起源について議論する。

[1] T. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 027001(2003).

[2] S. Aizaki *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 056401(2012).

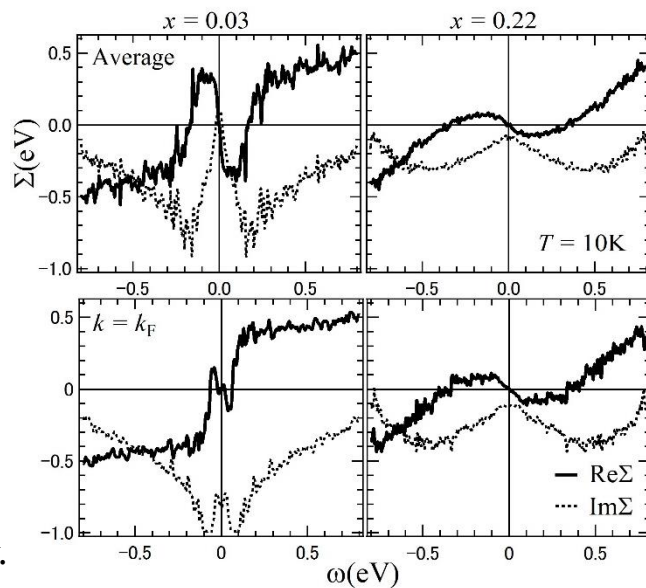


図 1: 自己エネルギー解析の結果。上段に波数方向で平均をとったもの、下段に $k=k_F$ での自己エネルギーを示す。

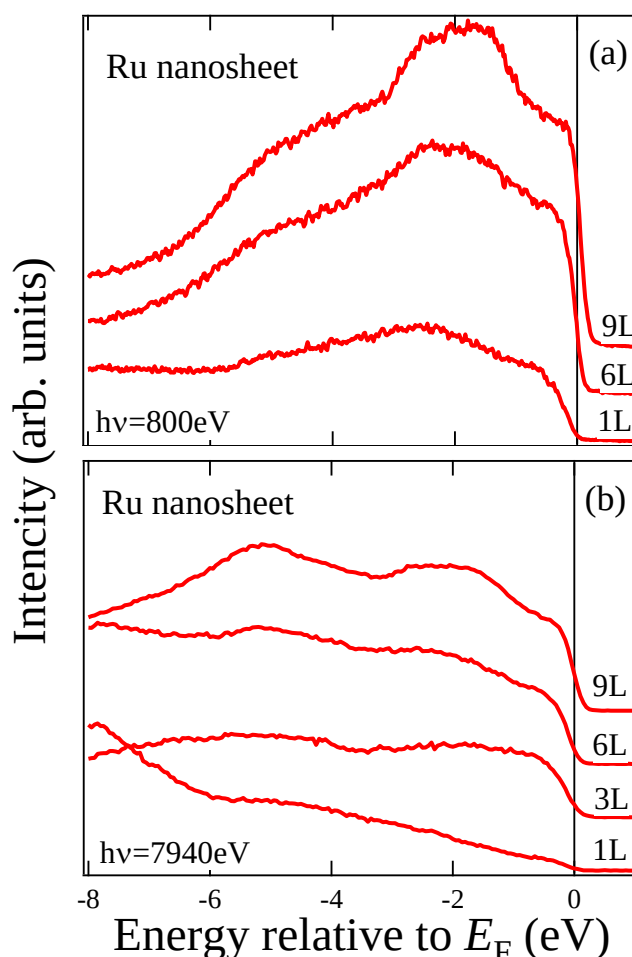
軟 X 線光電子分光による Ru ナノシートの 電子構造の観測

Electronic structure of Ru nanosheet observed by soft X-ray photoemission spectroscopy

小寺健二郎, 下中大也, 山本紳太郎, 柴田大輔,
内本喜晴, 福田勝利^A, 小林正起^B, 組頭広志^B, 豊田智史^C, 池永英司^D,
吉田鉄平

京大人環,^A 京大産官学,^B KEK-PF,^C 京大工,^D JASRI/SPring-8

近年、遷移金属ナノシートは触媒、電極材料等への応用を目指した研究が進められている。Ru ナノシートにおいて紫外・可視・赤外分光法の測定結果からは層数に依存して金属-絶縁体転移を示すことがわかっている[1]。今回、これらの電子状態を明らかにするために、Si 基板上に製膜した Ru ナノシートの軟 X 線光電子分光を PF BL-2A で行った。清浄表面は 300°C で 15 分間アニールを行った。図にフェルミ準位付近のスペクトルを示す。9 層では明瞭なフェルミ端を示すが、層数の減少とともにエネルギーギャップが開き、1 層では 0.6 eV 付近からスペクトルの強度の減少がみられた。これは SPring-8 BL-47XU で測定した硬 X 線光電子分光スペクトルと同じ傾向を持っていた。また、2, 4 eV に Ru 4d 軌道の状態密度を反映した構造になっている。これらの結果をもとに、Ru ナノシートにおける金属-絶縁体転移の機構について議論する。



図：Ru nanosheet のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル。励起光エネルギー (a) $h\nu=800\text{eV}$, (b) $h\nu=7940\text{eV}$

参考文献

[1] K. Fukuda *et al.*, Inorg. Chem. **52**, 2280 (2013).

時間分解X線吸収分光による チタン酸バリウム薄膜のパルス電場応答測定 Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy on the Response of BaTiO₃ film to Electric Field

小野颯太¹、佐野瑛彦²、中島伸夫²、足立純一³、丹羽尉博³、安井伸太郎⁴
1 広島大理、2 広島大院理、3 KEK-PF、4 東工大応セラ

チタン酸バリウム(BaTiO₃)は代表的なペロブスカイト型酸化物強誘電体であり、高い誘電率を示す。最近、X線回折実験による電場に対する格子歪みの研究が報告されている[1,2]。特に、パルス電場に対しては静電場と比べて大きく格子が歪むと考察されている[2]。このとき、電子状態にも顕著な変化が予想される。本研究では、BaTiO₃薄膜を用いてパルス電場印加下で時間分解X線吸収分光測定を行った。スペクトル変化から電子系の応答を調べること、パルス電場による歪みの起源解明を目的とした。

BaTiO₃(50 nm)/SrRuO₃(50 nm)/SrTiO₃(100)蒸着膜に矩形パルス電場(12 kHz, 1 Vp-p, 時間幅各 20 μs)を印加し、それに同期させてTi K吸収端スペクトルを4つのゲートタイミングで時間分解測定した(Fig. 1)。Main peak(4985 eV)には目立った変化は見られなかったが、1s-3d遷移に対応するpre-edge領域では、分極反転直後(CH2)に e_g ピークの増大が見られた。この結果は、単位格子内の分極形成を担っているTi 3d軌道がパルス電場による分極反転に伴って顕著に変化するためと考えられる。

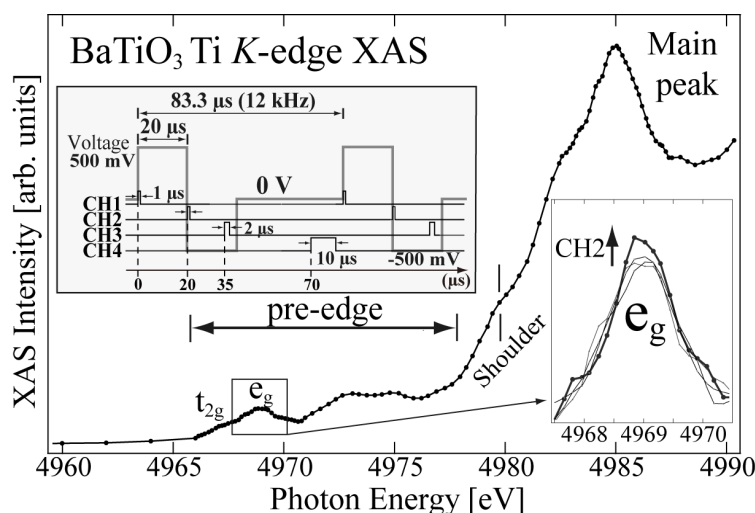


Fig. 1. BaTiO₃(50 nm)/SrRuO₃(50 nm)/SrTiO₃(100)蒸着膜に矩形パルス電場(12 kHz, 1 Vpp, 時間幅 20 μs)を印加した際のゲートタイミングとTi K吸収端X線吸収スペクトル

- [1] R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, M. Daimon *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 215903 (2009).
[2] C. Moriyoshi, S. Hiramoto, Y. Kuroiwa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 09NE05 (2011).

マルチフェロイック物質 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 混晶系の 局所構造と電子状態 Local Structure and Electronic States of Multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ Composites

山中雄貴¹、佐野瑛彦²、小野颯太¹、[○]中島伸夫²

1 広島大理、2 広島大院理

強誘電秩序と磁気秩序が共存するマルチフェロイック物質は、センサーやメモリデバイスとしての応用が期待され、多くの研究が行われている。反強磁性を示す BiFeO_3 もその一つであり、非常に高い誘電率を持つ強誘電体物質 BaTiO_3 と混合することで、優れた非鉛系圧電材料の実現が期待される。 $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ において、 BiFeO_3 固溶量(x)の増加に伴い、正方晶から立方晶、菱面体晶へと構造変化する[1]。本研究では、 $x=0.0\sim 1.0$ の八つの試料を作製し、局所構造と電子状態を、Ti と Fe の K 吸収端、Bi の $M_{2,3}$ および $M_{4,5}$ 吸収端の X 線吸収スペクトル (XAS) から考察した。XAS に先立って、粉末 X 線回折から、試料がそれぞれ既報の構造をもつことを確認した。次に、XAS を測定し、理論計算と比較した。図 1(a) に Ti- K 吸収端 XAS を示す。試料の平均結晶構造は、 $x=0.0$ で正方晶、 $x=0.9$ で菱面体晶であるが、 TiO_6 八面体は x によらず常に正方晶を仮定した場合、図 1(b) の矢印で示した特徴を再現する FEFF 計算スペクトルが得られた。一方、 FeO_6 八面体は平均構造の変化に従うことが分かった。以上のことから、 TiO_6 八面体と FeO_6 八面体では、 BiFeO_3 固溶量(x)に対して異なる構造変化を示すことが明らかになった。

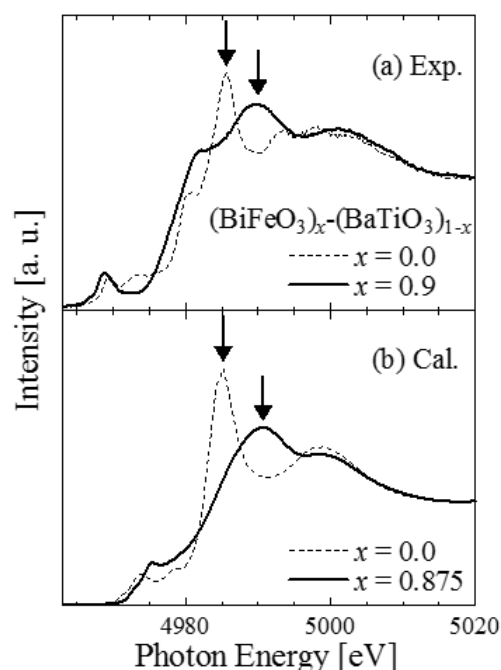


図1(a) $(\text{BiFeO}_3)_x\text{-(BaTiO}_3)_{1-x}$ の Ti- K 吸収端のXAS。

(b) TiO_6 八面体に常に正方晶歪みを仮定した計算スペクトル。

[1] M. M. Kumar, A. Srinivas, S. V. Suryanarayana, J. Appl. Phys. **87** 855 (2000).

In situ 角度分解光電子分光法による
 Anatase-TiO₂(001)表面の2次元電子液体の研究
In situ angle-resolved photoelectron spectroscopy
 study on a two-dimensional electron liquid at the
 Anatase-TiO₂(001) surface

湯川龍¹, 簗原誠人², 三橋太一^{1,2}, 北村未歩¹,
 小林正起¹, 堀場弘司¹, 組頭広志^{1,2}

¹ KEK-PF, ² 東北大院理

酸化物半導体表面における低次元電子状態の制御は、新奇量子状態の研究や次世代電子デバイスの開発において必要不可欠な技術である。近年、アナターゼ型酸化チタン (Anatase) の表面において酸素欠陥に起因した2次元電子状態が形成されることが報告され[1]、注目が集まっている。しかしながら、酸素欠陥は移動度の低下をもたらすため、デバイスへの応用に適さない。そのため、他の手法による Anatase 表面の2次元電子状態の制御が期待されている。今回我々は、Anatase (001)清浄面にアルカリ金属であるポタシウム (K)を吸着させることで、表面へのキャリアドーピングとそれに伴う2次元電子液体の形成に成功したので報告する。

実験は KEK-PF BL-2A MUSASHI ビームラインに設置した *in situ* 角度分解光電子分光-レーザーMBE 複合装置を用いて行った。高品質 Anatase 薄膜を作製し、表面に超高真空中でKを吸着させた。

図1に Anatase(001)清浄面にK吸着前後での Ti 2*p* 内殻準位のスペクトルを示す。K吸着に伴い Ti³⁺のピークが Ti 2*p* 内殻準位の低結合エネルギー側に生じることが分かる。さらに、この変化に対応してフェルミ準位近傍では2次元電子状態の増大がみられた。これらの結果は、Anatase 表面への K によるキャリアドーピング機構が2次元電子液体発現に寄与していることを示している。

[1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. 110, 196403 (2013).

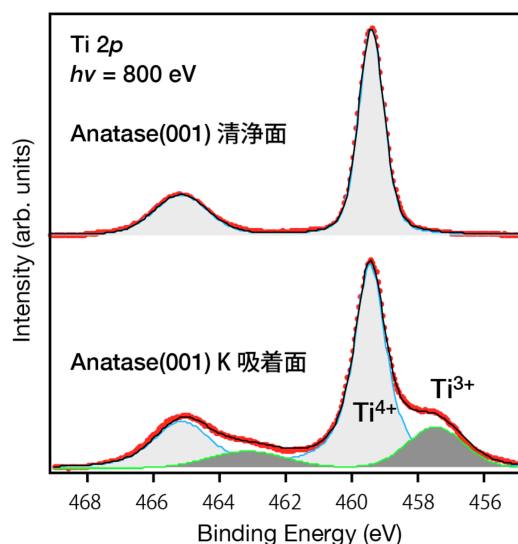


図1. K 吸着前後における Anatase (001)表面の Ti 2*p* 内殻光電子分光スペクトルの変化。

有機強誘電体 Phz-H₂ca の中性子構造解析による分極起源の解明

Neutron structural study in organic ferroelectric Phz-H₂ca

中尾朗子¹, 熊井玲児², 堀内佐智雄³, 十倉好紀^{4,5}, 大原高志⁶, 花島隆康¹, 宗像孝司¹, 鬼柳亮嗣⁶

1 CROSS 東海, 2 KEK-放射光, 3 産総研, 4 東大院工, 5 理研 CMRG/CERG, 6 J-PARC センター,

有機強誘電体 Phz-H₂ca は、フェナジンとアニル酸が交互に配列した一次元水素結合鎖を形成しており(図)、温度変化によって逐次相転移を起こす。これらの転移は、強誘電性を示す構造変化を伴う [1]。約 250 K ~ 150 K では、中性の構造を示唆し、僅かな水素の変位が極性を生み出していることが、X 線と中性子構造解析によって明らかになった [2]。さらに低温にすると、不整合相を経て、約 140 K 以下で新たな強誘電相が出現する。本研究では、この基底状態である強誘電相の分極の起源を知るために、J-PARC/MLF の単結晶構造解析装置 SENJU で中性子回折実験を行った。転移点以下では、(1/2 1/2 1/2) の超格子反射が出現し、常誘電相の4倍の体積をもつ C 底心格子になる。さらに中性子構造解析によって水素の位置を特定し、プロトン移動によるイオン性水素結合鎖の存在を明らかにした。

[1] S. Horiuchi et al., J. Mater. Chem., 19, 4421, 2009

[2] R. Kumai et al., J. Am. Chem. Soc., 129, 43, 12921, 2007

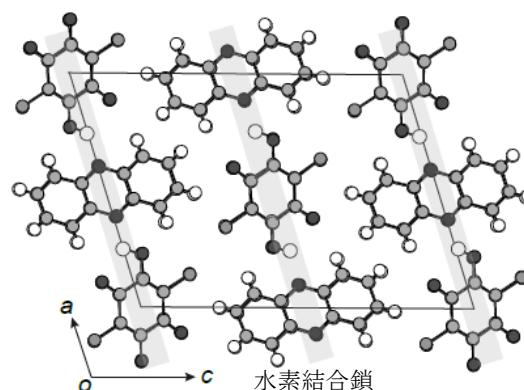


Figure 常誘電相の結晶構造

共鳴 X 線ラマン散乱による Anatase (TiO₂) ナノ粒子の電子構造の研究

Resonant X-ray Raman Scattering Study of Electronic Structure of Nano-particle Anatase (TiO₂).

中本星也¹、横内悠斗¹、野沢俊介²、石渡洋一³、岩住俊明⁴、手塚泰久¹

¹ 弘前大院理工、² 物構研 PF、³ 佐賀大院理工、⁴ 大阪府大院工

光触媒性を示す物質として知られている TiO₂ は、結晶構造の違いから Anatase 型、Rutile 型、Brookite 型に分類されるが、中でも Anatase 型が高い活性を示すことが知られている。

本研究では、Anatase の粒径の異なるナノ粒子や不純物イオンをドーピングしたナノ粒子を作製し、Ti K 共鳴 X 線ラマン散乱 (XRS) スペクトルを測定した。実験は、PF の BL7C に X 線発光分光器 (ESCARGOT) を設置して行った。

図1は、粒径の異なる Anatase ナノ粒子の XRS スペクトルの比較である。各スペクトルは、Ti K 吸収端における四重極 Ti 3d ピークの直下 (4963eV) で励起したものである。これまでの Ti 酸化物の XRS 測定から、高エネルギーの 4 ピークは Ti 2p3d 励起に、低エネルギーの 3 ピークは Ti 2p4p 励起による散乱であることが判っている (下線は正孔の意) [1]。ここで、Ti 2p3d ピークは、Ti 2p 軌道のスピン軌道分裂によって分裂し、それぞれが Ti 3d の配位子場分裂によって t_{2g} と e_g に分裂している。図の粒径依存性の結果から、粒径が大きくなると 3d ピーク全体が弱くなることが判った。ここで XRS は、非占有準位の状態密度を反映しているので、Ti 3d 状態密度が増大していることを示唆している。

図2は Co を約 8%ドーピングした試料とドーピングしていない試料の XRS スペクトルを比較したものである。Coドーピングによって t_{2g} ピークが弱くなっており、最低エネルギー準位の t_{2g} 軌道に電子がドーピングされたことを示唆している。

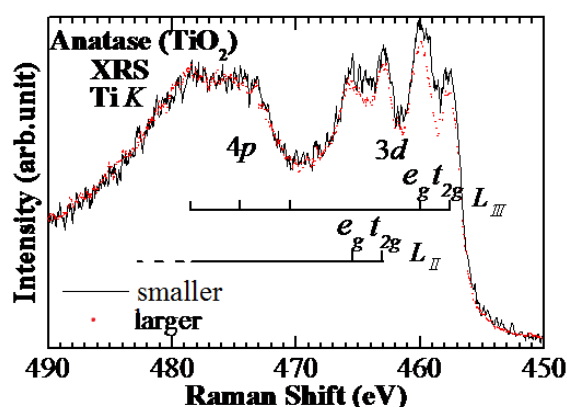


図1: Anatase ナノ粒子の粒径依存性

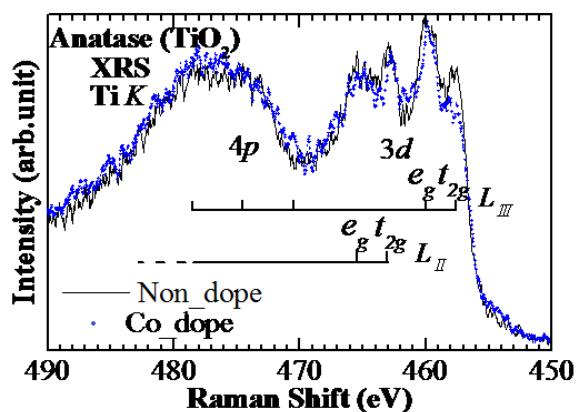


図2: Anatase ナノ粒子のドーピング効果

X 線ラマン散乱による $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の電子構造の研究 IV

Electronic Structure Study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by means of X-ray Raman Scattering. IV

横内悠斗¹, 三上雅矢¹, 任皓駿¹, 渡辺孝夫¹,
 野澤俊介², 中島伸夫³, 岩住俊明⁴, 手塚泰久¹
¹ 弘前大院理工, ² KEK-PF, ³ 広島大院理, ⁴ 大阪府大院工

A サイト秩序ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) は、100~600K の広い温度範囲で 10^4 以上の非常に高い誘電率を示し、約 90K 以下でその誘電率が急激に減少する[1]。その際に構造相転移を伴わないため、電子構造の研究が重要である。これまでに多結晶における Ti K および Cu K 共鳴 X 線ラマン散乱 (XRS) とそれらの温度依存性の結果を報告してきた[2]。本研究では、単結晶における Cu K 共鳴 XRS の方位角依存性と温度依存性の測定を行った。測定は PF の BL7C で行い、試料は単結晶の (111) 面を用いた。

図1は、Cu K 共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性である。方位角 ϕ は [110] を基準にしている。各ピークは Cu $2p_{3d}$ 及び $2p_{4p}$ であるが、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の繰り返しになっている[3]。この XRS は非占有状態密度を反映している。ここで $3d$ ピーク(*)は、2 価の Cu 化合物特有のピークであるが[4]、明確な方位角依存性を示している。 $\phi=0$ は Cu-O の結合方向であるので、O との共有結合性を反映し Cu $3d$ 状態密度の減少を示していると考えられる。図2は、Cu K 共鳴 XRS スペクトルの温度依存性である。ここでも低温で非占有 $3d$ ピークの強度が減少しており、低温で $3d$ 状態密度が増加していることを示唆している。

講演では BL16 での軟 X 線実験と合わせて発表する予定である。

講演では BL16 での軟 X 線実験と合わせて発表する予定である。

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, Solid State Commun., **115**, 217 (2000).

[2] 横内他、第 3 回物構研サイエンスフェスタ 190 (2015)

[3] Y. Tezuka, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014).

[4] G. Döring, *et al.*, Phys. Rev. B **70**, 085115 (2004).

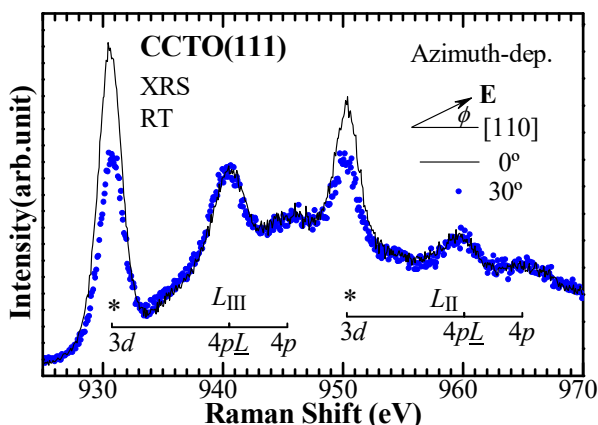


図1 XRS の方位角依存性。

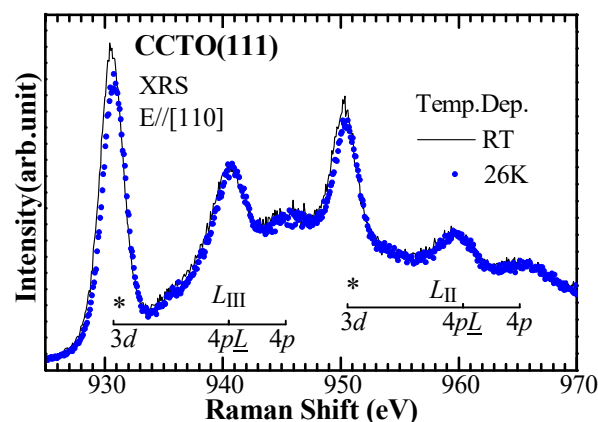


図2 XRS の温度依存性。

ペンタセン単結晶清浄表面の電子構造 Electronic Structures of the Pentacene Single Crystal Clean Surface

水野裕太¹、山本真之¹、日笠正隆²、金城拓海¹、浦上裕希¹、
間瀬一彦^{3,4}、石井久夫¹、奥平幸司¹、吉田弘幸¹、中山泰生²

1 千葉大院、2 東理大、3 高エネ研、4 総研大

ペンタセンは代表的なp型有機半導体として知られており、ペンタセンに関する研究は様々なデバイスに応用され始めている。また、学術的にも有機固体内部の電荷輸送メカニズム解明の足掛かりとなる雛形的物質としても注目されている。これまでに、我々のグループは、ペンタセン単結晶相の内殻準位の電子構造を光電子分光法によって測定することに成功している[1]。しかし、従来の研究は単結晶作製後に大気曝露を経た結晶試料に対する測定であり、試料表面の酸化物による、電子構造への影響が懸念される。本研究では、真空劈開によって表面近傍の酸化物を除去できることを高分解能X線光電子分光法(XPS)で確認した。そして得られたペンタセン単結晶清浄表面の価電子領域の電子構造を紫外光電子分光法(UPS)を用いて観測した。

導電性カーボンテープ上に固定したペンタセン単結晶(PnSC)表面に、大気中で透明粘着テープを貼り付け、これを真空中(10^{-5} Pa)で剥がすことで得られた劈開面の電子構造を評価した。その後、大気曝露に伴うPnSCの電子構造変化を追跡するため、測定試料を大気および環境光に1時間曝した後、同様の測定を行った。XPSおよびUPS測定は高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリーBL-13Bにて実施した。

Fig. 1に、真空劈開したPnSCの大気曝露前後でのO1s XPSスペクトルを示す。大気曝露により、真空劈開後は見られなかったO1sピークが出現する。O1s:C1sピークの強度比から、表面近傍における酸素の炭素に対する存在比率は、2%程と見積もられる。この結果より、大気・環境光に曝すことでPnSC表面に生成する酸化生成物を、真空劈開により除去できることがわかった[2]。本講演ではUPSの結果についても発表する。

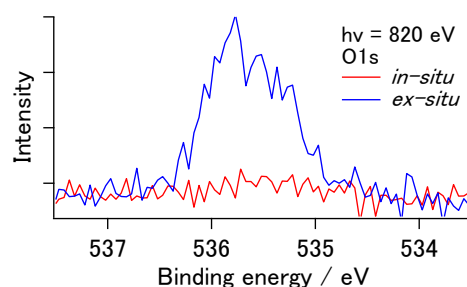


Fig. 1: 真空劈開したPnSCの大気曝露前後におけるO1sXPSスペクトル変化

[1] Y. Nakayama, et al., J. Phys.: Cond. Mater, in press; KEK-PF Act. Rep. 31B (2014) 318.

[2] Y. Mizuno, et al., KEK-PF Act. Rep. 32B (2015) 162.

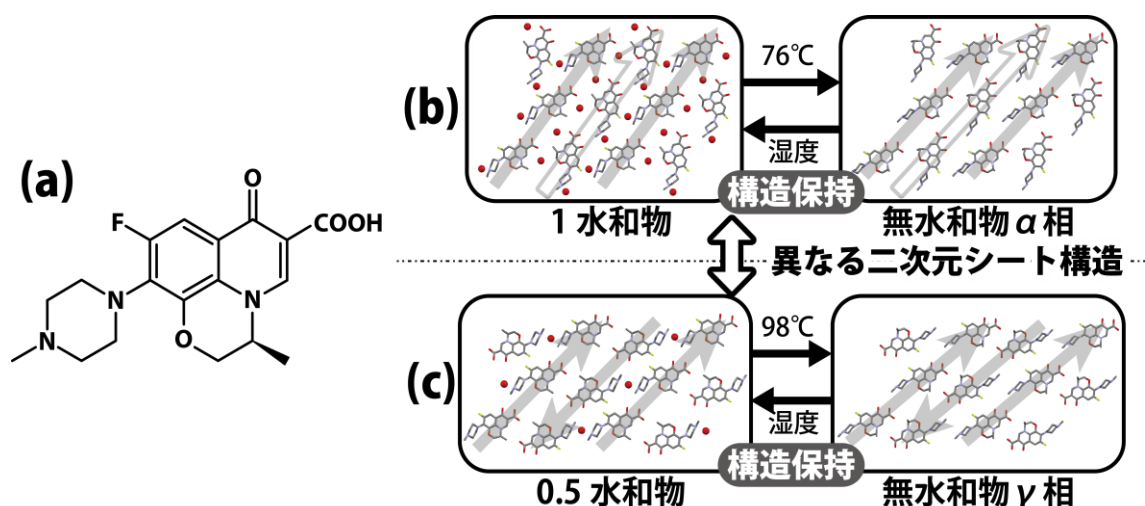
粉末未知結晶構造解析による医薬品原薬 レボフロキサシンの脱水・水和転移挙動の解明 Dehydration / Hydration Processes of Levofloxacin Investigated by Powder Diffraction Analysis

佐近彩、関根あき子、植草秀裕(東工大院理工)

医薬品原薬結晶の脱水・水和転移に伴う結晶構造の変化は、同一化合物でありながら、安定性、溶解度などの医薬品として重要な物性の変化をもたらす。このため、結晶構造の観点からメカニズム解明を行うことは非常に重要である。転移過程で単結晶が崩壊し粉末結晶となることが多いため、粉末未知結晶構造解析法により構造を明らかにすることが有力な手法となる。

医薬品原薬レボフロキサシン(図(a))は、1 水和物と 0.5 水和物の結晶構造が既知である。1 水和物は 0.5 水和物を經由せずに無水和物 α 相に、0.5 水和物は無水和物 γ 相に脱水転移し、それぞれが湿度によりもとの水和物に可逆的に戻る。これら無水和物結晶相について PF BL-4B2 にて高分解能粉末 X 線回折データを測定し、実空間法による未知結晶構造解析を行うことで二種類の脱水・水和転移挙動の違いを明らかにした。

粉末未知結晶構造解析から、1 水和物と無水和物 α 相は類似した二次元シート構造をとると判明した(図(b))。シートは分子が矢印の方向へ配列する一次元鎖状構造により成り立ち、矢印の方向が同じで 180° 回転した鎖状構造と交互に並んでいる。一方で、0.5 水和物と無水和物 γ 相についても分子配列が類似した二次元シート構造となっていた(図(c))。これらの結晶構造中にも、1 水和物の系と同様の一次元鎖状構造が存在するが、矢印の方向が 180° 異なる鎖状構造が交互に並んでおり、1 水和物で見られた二次元シート構造とは大きく異なっていた。以上から、レボフロキサシンには二種類の脱水・水和転移の系が存在し、どちらの脱水転移も二次元シート構造を保ったまま起こることが判明した。



橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体の 結晶相フォトクロミズムと相転移挙動 Crystalline-state photochromism and phase transition behavior of the bridgehead-disubstituted dibenzobarrelene analyzed by X-ray

青木慶介 細谷孝明
茨城大工

ジベンゾバレレン 1a は固相でのフォトクロミズムが確認されており紫外光により淡黄色からピンク色へ変色し、可視光または熱的により色が戻ることが報告されている^[1]。また、結晶相では光照射により Norrish Type II 反応の中間体ビラジカルと考えられる構造が確認されている。一方で、エチレン架橋部をベンゾイル基からメトキシカルボニル基に置換した誘導体 1b でも Norrish Type II 反応によるビラジカル体におけるメチレンラジカル構造と考えられる電子密度が観察されている^[2]。本研究ではエチレン架橋部をエトキシカルボニル基とした誘導体 1c の結晶相におけるフォトクロミズムを観察し、置換基と着色の関係を明らかにすることを目的とした。

1c の単結晶は、紫外光照射により 1a, 1b と同様の色変化を起こした。これを常温・暗所で静置することで退色することを確認した。また、 -150°C と -160°C の間で構造相転移が確認でき、 -170°C への冷却方法によっても異なる結晶構造をとることが分かった。 -170°C では徐冷したした場合には、 -100°C の格子定数と比べ a 軸方向に二倍になり、独立 2 分子(図1)になった。急冷した場合には三倍(図3)と二倍が混じったになった。また、降冷速度 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 10°C ごとに観察した結果、 -140°C 付近から双晶になることが確認できた。

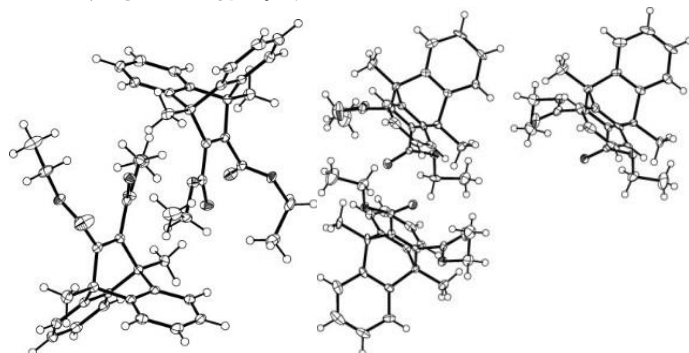


図1 独立2分子構造

図2 独立3分子構造

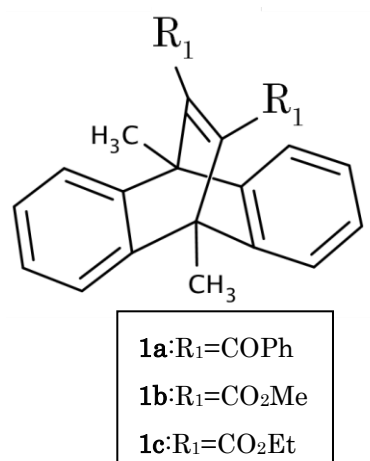


図3 ジベンゾバレレン誘導体

[1] Meledathu C. Sajimon, et al J. Am. Chem. 2007, 129, 9439-9445

[2] Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., 8, 031014(2015).

Structural Investigation of Crystalline-to-Amorphous-to-Crystalline Phase Transformation of a Coordination Network

大津博義^{1,2}, 小島達弘^{1,3}, 丹羽尉博⁴, BENNETT Thomas⁵, 河野正規^{1,2}

1 AMS, POSTECH, 2 東工大, 化学, 3 大阪大, 化学, 4 KEK, 物構研,

5 DMSM, Univ. of Cambridge

Recently, amorphous coordination networks (amorphous MOFs) have obtained considerable attention because of their novel functionalities and practical applicabilities.¹ The coordination network, $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2]_n$, shows unique amorphous phase during its phase transition: Crystalline-to-Amorphous-to-Crystalline phase transition by raising temperature.² In the structural transformation, the amorphous phase plays a crucial role as an intermediate state to create a stable porous coordination network. Topology of the network changed from 3D- into 1D-network via amorphous phases. Therefore, bond cleavage and bond formation should occur during this process. To reveal the process of the phase transition, we investigated structural information for the amorphous phase.

Herein, we report the structural analysis of the amorphous phase of $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2]_n$ network using XAFS and PDF analysis in addition to X-ray powder diffraction, thermal analysis and spectroscopic analysis. We found that there are two amorphous phases (amorphous phase 1 and amorphous phase 2) during Crystalline-to-Amorphous-to-Crystalline phase transition. Amorphous phase 1 was isolated by heating the original crystalline network $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_{5.5}]_n$ at 483 K for 2 hours. Amorphous phase 2 was obtained by heating the amorphous phase 1 until 573 K by 5 K/min.

The XAFS and PDF analysis of the amorphous phase 1 revealed that the coordination around Zn retained, therefore the amorphous phase 1 has a relaxed interpenetrated structure that has the same topology as the original network. To investigate the further details of the structure of the amorphous phase, we performed *in-situ* XAFS measurement and we observed the change of Zn coordination during heating.

Furthermore, we found that amorphous phase 2 can be obtained by vaporization of the crystalline network $[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2]_n$.

1) Bennett, T. D.; Cheetham, A. K. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, 1555–1562. 2) Ohara, K.; Marti-Rujas, J.; Haneda, T.; Kawano, M.; Hashizume, D.; Izumi, F.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3860–3861.

ジベンゾバレレン誘導体の結晶相ジ- π -メタン転位反応： 単結晶 X 線回折による直接観察

In-situ X-ray analysis of dibenzosemibullvalene formation in the di- π -methane rearrangement of the dibenzobarrelene in the crystalline state

中村裕樹、細谷孝明
茨城大工

ジベンゾバレレンは固相・溶液中でフォトクロミズムを起こすことが報告されている^[1]。これまで、橋頭部(9,10位)がアセチル基、メチル基の結晶 1a は紫外線照射でトリ- π -メタン転位反応中間体^[2]、結晶 1b(橋頭部がメチル基、メチル基)に紫外線照射で Norrish Type II 反応による中間体ビラジカルが生成することが報告されている^[3]。そこで本研究では橋頭置換基に着目し、橋頭置換基と反応様式の関連性を明らかにすることを目的として、橋頭部がアセチル基、水素である 1c の単結晶 X 線回折測定による光反応のその場観察を実施した。照射後の結晶を X 線構造解析したところジ- π -メタン転位反応による反応生成物であるジベンゾセミブルバレン 2c を確認した。1c の溶液中でジ- π -メタン転位反応は報告されていたが^[4]、結晶状態を維持したまま反応させること、及び単結晶 X 線回折によるその場観察に初めて成功した。反応に伴って格子定数はほとんど変化していなかった。一方で、色は無色から黄色に変化し、その後暗所で、2 週間静置しても元の無色に戻らなかった。

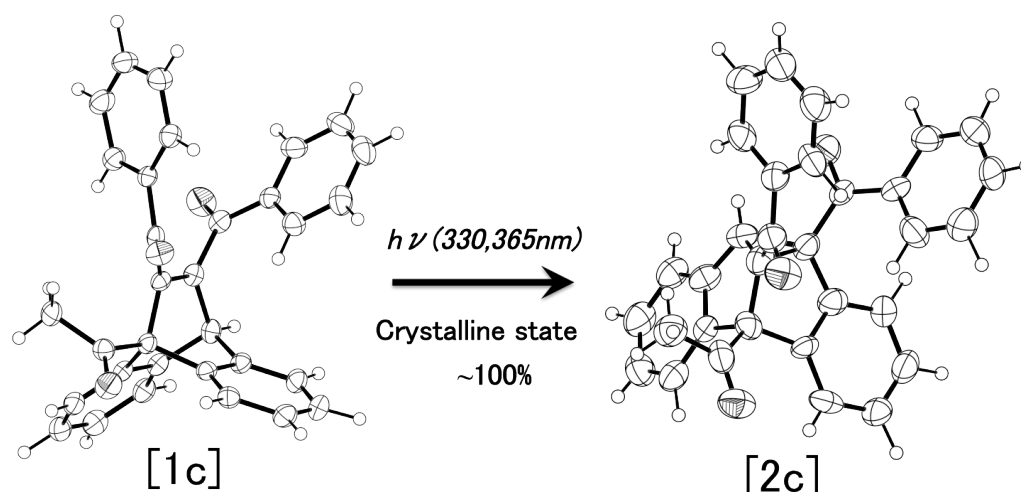


図 1: ジベンゾバレレン 1c の紫外光照射前後

[1] D. Ramaiah *et al.*, Chem. Soc. Rev., **34**, 48 (2005)

[2] 阿部寛生著 平成 24 年度 卒業論文

[3] Shihomi Okabe *et al.*, JPS Conf. Proc., **8**, 031014 (2015).

[4] Meledathu C. Sajimon *et al.*, J. Org. Chem. **64**, 6347–6352 (1999)

シンジオタクチックポリスチレンと鎖状分子の共結晶化における加速効果の SWAX 測定

SWAX measurement on accelerated co-crystallization of syndiotactic polystyrene with liner molecules

○佐藤充眞 金子文俊 川口辰也

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻

[緒言]シンジオタクチックポリスチレン(sPS)には結晶に発生する空孔中にさまざまな分子を取り込み、共結晶構造を形成するという興味深い性質がある。溶液キャスト法などで直接共結晶を作ることができる分子は限られているが、予め準備した共結晶のゲスト分子を新規分子と置換するゲスト交換法、さらに拡散性を向上させる分子を付加する添加剤支援ゲスト交換法を利用すれば、PEG のような長い分子とも共結晶を作成できることが明らかとなった。本研究では添加剤の種類や濃度がゲスト交換へどのように影響するかを明らかにするために sPS/CHCl₃ フィルムをアセトン、アセトニトリル、THF をそれぞれ添加剤とした分子量 500 のポリエチレングリコール(PEGDME500)中に浸漬し、構造変化を SWAX 測定により追跡した。

[実験]一軸延伸 sPS/CHCl₃ 共結晶フィルムを PEGDME (M_w≒500):アセトン=1:1,1:2(v%),PEGDME:アセトニトリル=1:1,1:2(v%),PEGDME:THF=1:2 の溶液に浸漬、ゲスト交換に伴う構造変化を BL-10C で SWAX 測定により追跡。

[結果・考察]添加剤としてアセトン、THF を利用した場合は、濃度にかかわらず 10 分以内でラメラ反射の低角側へのシフトが見られた。特に THF では 1 分程度でシフトがほぼ完了した。ラメラ間隔はゲスト交換前 100 Å⇒アセトン 116 Å、THF 113 Åと変化した。一方アセトニトリルではほとんどラメラ反射位置のシフトは生じなかった。アセトン、アセトニトリル、THF の溶解度パラメーターが各々20.2、24.3、18.6(MPa^{1/2})であり、ポリスチレンの 18.7 からアセトニトリルだけ大きく離れている。このアセトニトリルの低親和性のために非晶領域の膨潤が生じにくいことがアセトニトリルのみラメラ間隔の広がりが生じない原因であると考えられる。しかしアセトニトリルの場合のラメラ反射の強度変化はアセトンと同程度の速さで進行しており、分子体積が小さいために非晶、結晶領域への拡散が速やかに進んでいると考えられる。

WAXD の変化では添加剤としてアセトン、アセトニトリルを使用した場合は、1 時間程度の間著しい強度変化が見られ、速やかなゲスト交換の進行が確認できたが、対して THF では 150 分を超えても緩やかな強度変化が継続、ゲスト交換が完全に完了していないことが示唆され、THF の加速効果はアセトンやアセトニトリルと比べ著しく低いことが確認できた。

これらの結果より、添加剤としての PEGDME500 の導入促進にはアセトン、アセトニトリルが適していると考えられ、必ずしも非晶領域の膨潤による目的ゲスト分子の拡散性の向上のみが添加剤の加速効果を支配する要因ではないことが分かった。

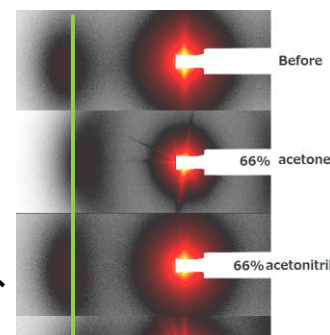


Fig.1 SAXS of co-crystallization for each additive

中性子回折測定に向けた巨大結晶を用いたジベンゾバレレンの結晶相フォトクロミズムにおける水素移動の直接観察

Direct observation of hydrogen transfer in crystalline-state photochromism of dibenzobarrelenes using the huge single crystals with 1mm³ for the neutron diffraction analysis

岡部志帆¹、細谷孝明²

1 茨城大学大学院理工学研究科、2 茨城大学工学部

ジベンゾバレレン誘導体は、溶液中で紫外光によりトリ-πメタン転位、ジ-πメタン転位と多彩な反応を行う^{[1],[2]}。さらに 1 は固相で紫外光照射により淡黄色からピンク色になることが報告されている^[3]。一方で結晶相においても淡黄色からピンク色への色変化が観察された。この結晶に対し単結晶 X 線回折を行ったところ、Norrish Type II 反応により、メチル基水素がベンゾイル基酸素に引き抜かれたメチレンラジカルの構造(2)と思われる電子密度ピークが確認された。しかしながら 2 において、メチル基からベンゾイル基酸素に移動した水素の電子密度をはっきり見ることは不可能であった。さらに、この反応は分子の大きな変化を伴わないにも関わらず紫外光照射後の結晶からはヒビが確認されたため、結晶格子を壊すような分子の動きを伴う反応も同時に起こっている可能性も考えられる^[4]。

そこで本研究では、X 線構造解析では明確に見えなかったおよび移動先の水素の直接観察およびメチレンラジカルの明瞭な観察を行うために、中性子回折法を検討した。約 1mm³ の結晶を作製した後、大型結晶に照射してもヒビを作らず、Norrish Type II 反応のみが起きる照射光波長や照射時の温度の最適化を行った。最適化後、予備実験として 1mm³ 程度の結晶にこの条件の下での光照射および直接観察を行ったところ、結晶にヒビが入ることなくメチレンラジカルに相当する観察することに成功し、中性子回折の測定の準備が整った。

[1] D. Ramaiah *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 48 (2005)

[2] C. V. Asokan *et al.*, *J. Org. Chem.*, **56**, 5890 (1991)

[3] M. C. Sajimon *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9439 (2007)

[4] S. Okabe *et al.*, *JPS Conf. Proc.*, **8**, 031014 (2015)

LEM/PSI, MuSR/ISIS, & β -NMR/TRIUMF

低速ミュオンと ^8Li -NMR で見る $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜中の Li 拡散 Li-diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ film probed with LEM- μSR and ^8Li -NMR

杉山 純¹, 野崎 洋¹, 梅垣いづみ¹, 向 和彦¹, 三輪和利¹, 白木 将²,
一杉太郎^{2,3}, A. Suter⁴, T. Prokshca⁴, Z. Salman⁴, J. S. Lord⁵, M. Mansson⁶,
G. D. Morris⁷, A. W. MacFarlane⁸, R. F. Kiefl⁸

¹ 豊田中研, ² 東北大, ³ 東工大, ⁴ PSI, ⁵ ISIS, ⁶ KTH, ⁷ TRIUMF, ⁸ UBC

【目的】スピネル構造の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ には Li^+ が可逆的に挿入脱離する。さらに、 Li^+ が挿入脱離しても、結晶格子の大きさが変化しないので、全固体電池の負極として有望と考えられている^[1]。しかし、電池性能に重要な物質定数である自己拡散係数の値が不明だった^[2,3]。これを $\mu^+\text{SR}$ とスピン偏極した ^8Li の β 崩壊を検出する β -NMR で求める。特に将来の全固体電池界面での測定を念頭に、薄膜試料を測定対象とする。

【実験】測定には固相反応法で合成した粉末試料と、パルスレーザー・アブレーション法で成膜した(111) 配向膜 (約 200nm 厚) を用いた。同じ厚さの LiTi_2O_4 (111) 膜も測定した。粉末試料の $\mu^+\text{SR}$ スペクトルを英国 RAL で、薄膜試料をスイスの PSI で測定した。さらに薄膜試料の ^8Li -NMR を、カナダの TRIUMF で測定した。

【結果】 $\mu^+\text{SR}$ によると、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では、200K 以下から Li^+ の拡散挙動が観測された。粉末でも配向膜でも、ほぼ同様な結果が得られた。一方、 LiTi_2O_4 では、拡散開始温度が 250K 付近だった。 $\mu^+\text{SR}$ の結果は、 ^8Li -NMR の結果とも合致した。 Li^+ の拡散係数は室温 (300K) で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 膜が $(3.2 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 、 LiTi_2O_4 膜が $(3.6 \pm 1.1) \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ だった^[4]。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中では、Ti 位置の一部を Li が占有する。これによる乱れが両者の拡散挙動の相違の原因と考えられる。

[1] T. Ohzuku et al., J. Electrochem. Soc. **142**, 1431 (1995).

[2] S. Takai et al., Solid State Ionics **123**, 165 (1999).

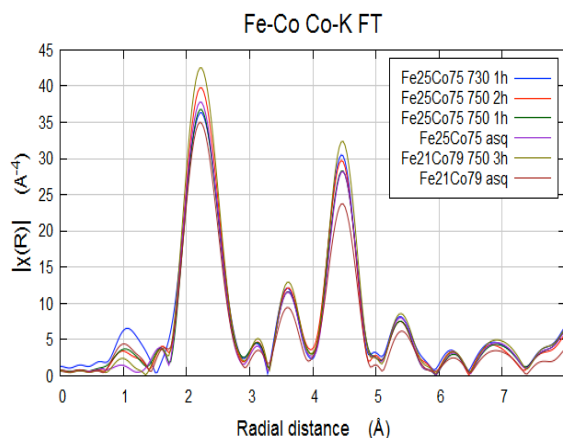
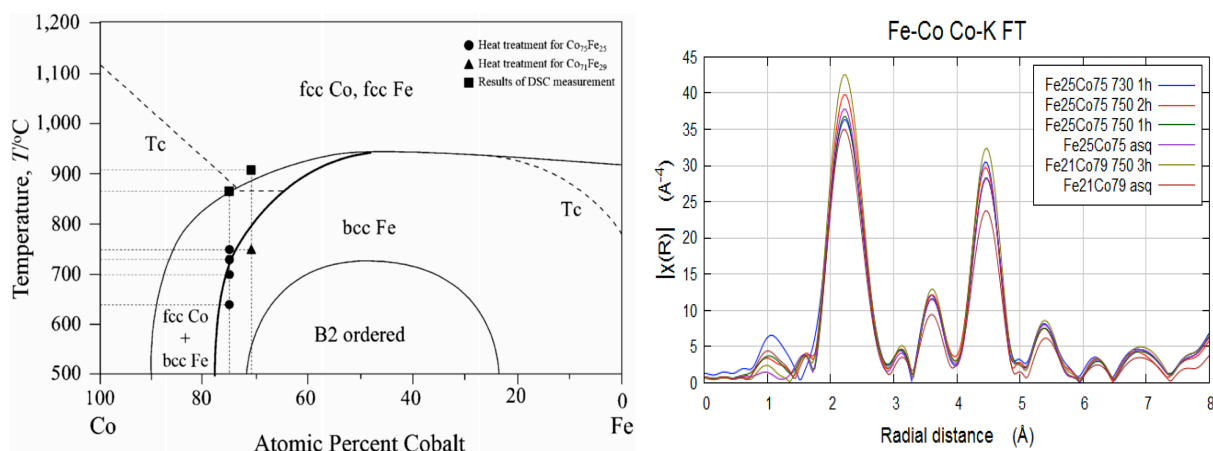
[3] M. Wilkening et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1239 (2007).

[4] J. Sugiyama et al., Phys. Rev. B **92**, 014417 (2015).

Co 過剰型 Fe-Co 磁歪合金のXAFSによる構造解析 Structural analysis of Co-rich Fe-Co magnetostrictive alloys by XAFS

○佐野世樹¹, 秋山彩華¹, 久保田健², 木村奈津子², 宮永崇史¹
¹ 弘前大理工, ² 北日本新エネルギー研究所

磁歪材料は検知(センサ)と駆動(アクチュエータ)のどちらにも利用できる機能性を持ち、エネルギーハーベスト技術(環境中のエネルギーを無駄にせず利用する技術)への適用も期待されている。室温での Co の結晶構造は hcp 構造であるが、FeCo 合金は XRD の結果から bcc 構造であり、Co 含有率が過剰な組成域では fcc 構造を析出し始める。Fe₂₅Co₇₅ (at%) は室温で bcc 構造であるが 730~750 度を超える温度でアニールすると fcc 構造が出てくる(Fig.1)。この fcc 構造がわずかに析出した混相状態で磁歪が高くなることが報告されており[1]、最大磁歪は bcc-Fe 相と(fcc-Co+bcc-Fe)混相の境界(モルフォトピック相境界)温度付近でアニールしたときに発現している。Fe-Co 合金中の Fe と Co の局所構造を知るために XAFS を解析した。XAFS の結果から Fe-Co 合金中の Fe 及び Co は bcc 構造を形成していることが分かる。Fig.2 は Fe₂₅Co₇₅ および Fe₂₁Co₇₉ 合金を種々の温度でアニールした試料における Co-K 端のフーリエ変換(FT)結果である。Fe-Co 合金中の FT のピーク強度には組成、アニール条件によって違いがみられ、bcc 単相では FT ピークが強く、相境界ではピークが弱くなっている。この原因は相境界で Debye-Waller 因子が大きくなっていることが考えられる。FT ピーク強度の違いと磁歪にどのような関係があるかに興味を持たれるため、今後の更なる解析と検討が必要である。



マイクロ波加熱を用いた貴金属ナノ粒子の合成と構造解析

Microwave-assisted synthesis and structural analysis of noble metal nanoparticles

原田雅史、中山彩也香、池上梨沙
奈良女子大生活環境

【緒言】 マイクロ波加熱は従来の加熱法と比べ、急速かつ均一な加熱が可能であることから、粒径や形状を制御しやすく、粒径分布が小さいナノ粒子を合成する方法として利用されている。本研究では、マイクロ波加熱によって、エチレングリコール(EG)、グリセリン等の溶媒中で様々な貴金属イオン(Pt, Pd, Rh, Ru)を還元して、ポリビニル-2-ピロリドン(PVP)に保護されたモノメタルあるいはバイメタルナノ粒子を合成し、その粒子内部のミクロ構造の解析を行った。

【実験】 マイクロ波を照射することで貴金属イオンの還元を行い、PVP に保護された Pt, Pd, Rh, Ru, Pt/Pd, Pt/Rh, Pt/Ru 合金ナノ粒子を合成した。EG とグリセリンを溶媒として用いた場合の反応温度はそれぞれ 471 K, 523 K(溶媒の沸点に対応する)とした。マイクロ波照射は、出力 700W のマルチモードの合成装置または出力 275W のシングルモードの合成装置を用いた。得られた貴金属ナノ粒子の粒径や分散性に及ぼす反応温度の影響を詳細に調べるために、UV 測定、TEM 観察ならびに EXAFS 測定を行った。EXAFS 測定は、高エネ研 PF の BL-9C, NW10A にて室温、透過法で行った。

【結果と考察】 モノメタルナノ粒子では、溶媒の沸騰条件下、10 min のマイクロ波照射により金属イオンは全て還元され、金属-金属結合のみを有するナノ粒子が形成された。得られたナノ粒子のサイズや分散性は、EG とグリセリン溶媒を用いた場合では大きく異なる傾向が見られた。また、Pt/Rh(1/1)合金ナノ粒子の場合は、TEM 観察から、バッチ合成と比べフロー合成では粒径が小さく、狭い粒径分布が得られた(Fig. 1)。Pt-L₃と Rh-K EXAFS の結果から粒子内部に Pt-Rh 結合が存在し、合金化していることが示唆された。

Table 1. Structural parameters from EXAFS analysis for the metal nanoparticles prepared in batch-type reactor by means of the single-mode MW irradiation.

Sample	Edge	Bond	C.N.	$r / \text{\AA}$
Rh_EG ([Rh]=5mM)	Rh-K	Rh-Rh	10.2	2.68
Rh_EG ([Rh]=10mM)	Rh-K	Rh-Rh	10.7	2.68
Rh_gly. ([Rh]=5mM)	Rh-K	Rh-Rh	8.9	2.68
Rh_gly. ([Rh]=10mM)	Rh-K	Rh-Rh	9.4	2.68
Pt_EG ([Pt]=5mM)	Pt-L ₃	Pt-Pt	9.8	2.76
Pt_EG ([Pt]=10mM)	Pt-L ₃	Pt-Pt	10.3	2.76

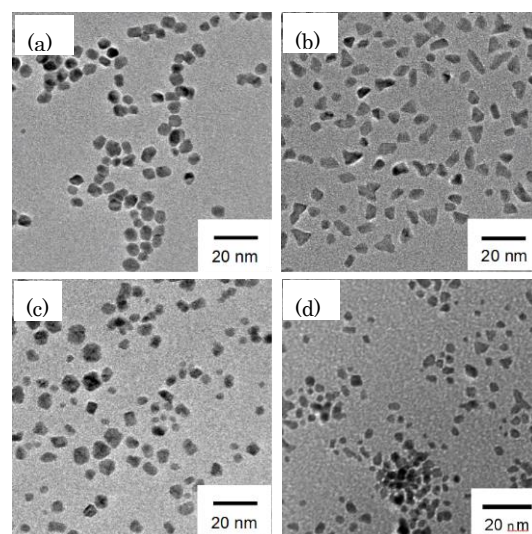


Fig.1. TEM images of (a) Pt, (b) Rh, and the corresponding Pt/Rh(1/1) bimetallic nanoparticles produced by (c) batch synthesis and (d) flow synthesis using the single-mode MW irradiation.

銀形ゼオライトの発光機構 The luminescence mechanism of Ag-type Zeolite

中村 暦、太田 裕人、成田 翔、鈴木 裕史、宮永 崇史
弘前大理工

ゼオライトは約 400 nm 又は 360 nm の光で励起することによって微弱なフォトルミネッセンス(PL)が観測されるが、銀をカチオンとし加熱後冷却することによりその強度は数十～数百倍に増強される。この PL 強度は雰囲気と加熱条件に影響される事が確認されているが、発光機構については未だ解明されていない。銀形ゼオライトを加熱することで Ag クラスターが形成され、この Ag クラスターが PL 機構に関与していると一般的に考えられている。これまでの実験から、銀形ゼオライト A に関して Ag-K 端 XAFS 測定を行った結果、加熱後冷却処理することで PL が増大している状態では Ag クラスターの崩壊が示唆された[1]。図1は銀形ゼオライト A,X,Y 型の大気中加熱後冷却処理をした際の PL 強度を規格化したスペクトルである。銀形ゼオライト X,Y 型についても増強された PL が観測された。そこで、銀形ゼオライト X,Y 型について Ag クラスターの形成と崩壊の有無を調べるために Ag-K 端 XAFS 測定を行った。図 2 は

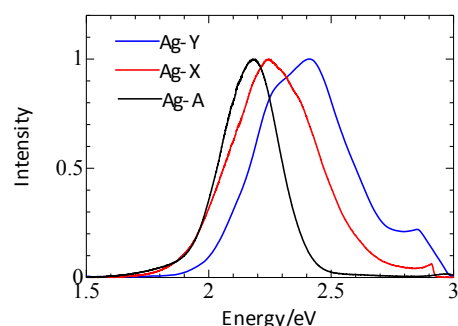


図1 加熱冷却処理後の PL スペクトル(A,X; 405nm, Y; 365nm)

未加熱、加熱時、冷却後の $\chi(k)$ スペクトルを示す。いずれも、加熱により局所構造の変化が見られたがこれは Ag クラスターの形成を示し、冷却処理を行うことで未加熱のサンプルのスペクトルへと近づきクラスターの崩壊が示唆された。これは銀形ゼオライト A 同様の結果である。銀形ゼオライト A,X,Y 型で PL ピークエネルギーが異なることに関しては現在検討中である。

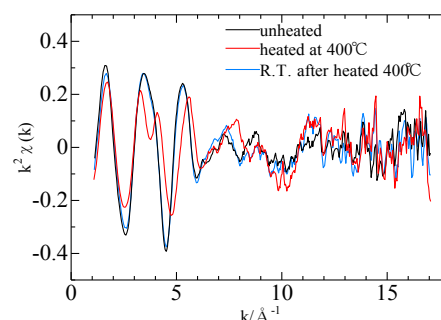
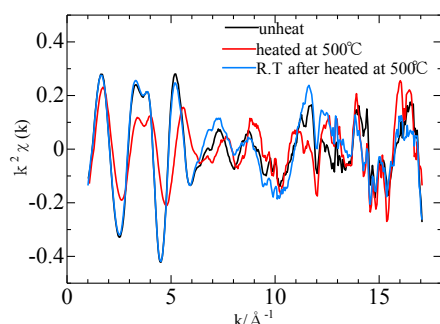


図2 銀形ゼオライト X 型(左図)と銀形ゼオライト Y 型(右図)の $k^2\chi(k)$ スペクトル

[1] A.Nakamura et al., J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012033 (2014)

SDD 検出器を用いたポンプ-プローブ XAFS 実験への 取り組み

Application of a SDD detector for pump-probe XAFS experiments

上村 洋平¹、脇坂 祐輝^{1,2,3}、城戸 大貴³、深谷 亮⁴、一柳 光平⁴、
野澤 俊介⁴、足立 伸一⁴、朝倉 清高³、横山 利彦¹
(1 分子研、2 名大、3 北大、4 KEK)

光応答を示す金属錯体や光触媒の励起状態の電子状態や構造解析に、レーザーと放射光を組み合わせたポンプ-プローブ XAFS 法が適用され、光励起による物質中の局所構造の変化が明らかにされてきた。従来のポンプ-プローブ XAFS 法では、1 kHz 程度のレーザーを使用して、放射光をレーザーに同期させる方法が取られてきた。放射光 X 線の周波数は、このレーザー周波数の 1000 倍程度あることから、放射光 X 線を間引いて測定を行っていた。そのため、計測が非効率であり、またレーザーとの同期を図るために、検出器には高速応答する検出器を用いる必要があった。近年、高繰返し・高出力レーザーが市販されたことにより、100 kHz 以上の周波数で、レーザーと放射光 X 線を組み合わせることが出来るようになり、高繰返しレーザーを採用したポンプ-プローブ XAFS システムが APS や SLS などで確立されている。

しかしながら、高繰返しレーザーを用いたシステムでも、依然検出器には高速応答を示すアバランシェフォトダイオードなどを用いている。これらの検出器はエネルギー分解能に乏しいため、光触媒の助触媒や半導体のドーパントといった極微量ながらも材料の機能に影響する要素への適用が難しい。このような極微量な元素の測定には SDD 検出器の適用が望ましい。そこで本研究では、PF-AR NW14A で運用されている高繰返しレーザーを用いて、SDD 検出器を用いたポンプ-プローブ XAFS 実験の実施を試みた。ポンプ-プローブ XAFS 実験では、レーザーに同期した X 線と同期していないものを選別してデータ取得を行う必要があるが、本実験ではテクノエーピー社の DSP システムを採用することで、レーザーと同期した X 線とそうでない X 線とを選別でき、励起状態の XAFS スペクトルを得ることに成功した。

リチウムイオン電池の LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極に関する VDXAFS 法を用いた動的解析 Dynamic Analysis for LiFePO_4 and LiMn_2O_4 Cathodes by means of VDXAFS Technique

宮原良太、山岸弘奈、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言： 電気自動車での利用を目指し、大型で高速充放電が可能な高性能リチウムイオン電池の開発が進められている。リチウムイオン電池正極は、活物質や導電材を混合した合材電極として作製され、その複雑な構造は反応の空間分布を生み出す要因となる。本研究では、時空間分解可能な VDXAFS 法を電位ジャンプ後の充電過程動的解析に用い、 LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極での動的な反応分布を明らかにした。

実験： Ar 雰囲気下のグローブボックス内で LiFePO_4 合材電極と LiMn_2O_4 合材電極を正極に用いたリチウムイオン二次電池を組み立てた。これらの電池に充電反応が進行する電位ジャンプをかけ、その充電過程を VDXAFS 法を用いて追跡した。得られた位置ごとの XAFS スペクトルを解析し、吸収端エネルギーから吸収原子の化学状態を見積もった。

結果： 定電圧充電時における位置ごとの化学種の時間変化を Fig.1 に示す。VDXAFS 測定により LiFePO_4 正極と LiMn_2O_4 正極を用いたリチウムイオン二次電池ともに不均一な反応分布が観測された。 LiFePO_4 正極を用いた電池では、二次元イメージング XAFS 法の結果と同様に反応の起点が存在し、その起点から反応が周囲に広がる変化が観測された。 LiMn_2O_4 正極を用いた電池では、二次元イメージング XAFS 法を用いて正極面内で均一な反応が観測されているが、VDXAFS 法による動的解析では反応が優先的に進む場所と遅れて進む場所が存在する不均一な反応分布が明らかとなった。VDXAFS による反応分布の違いについて詳細に議論する。

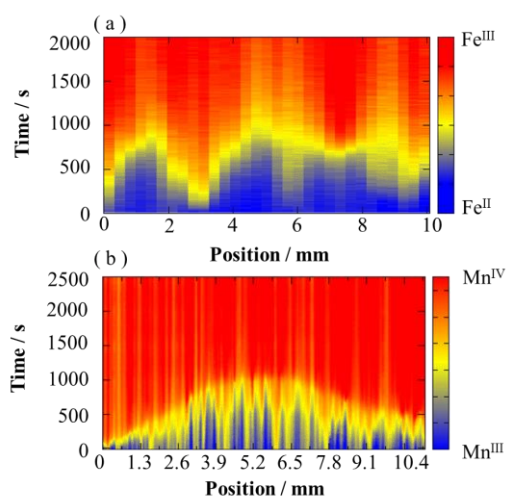


Fig.1 定電圧充電過程における位置ごとの化学種の時間変化
(a) LiFePO_4 、(b) LiMn_2O_4

軟 X 線共鳴光電子分光を用いた Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物における酸化還元メカニズムの解析

Analysis of redox mechanism in Li-rich nickel manganese layered oxide by resonant soft x-ray photoemission spectroscopy

¹ 豊田智史、¹ 大石昌嗣、¹ 境田真志、² 堀場弘司、² 組頭広志、

³ 太田俊明、¹ 内本喜晴、¹ 市坪哲、¹ 松原英一郎

¹ 京都大学、² KEK-PF、³ 立命館 SR センター

リチウムイオン電池用正極活物質において、遷移金属元素よりも原子量の小さい酸素、すなわち酸化物イオンの電荷を酸化還元反応に利用できれば蓄電池の軽量化へ向けた材料設計指針が得られる。現状では、Li 過剰遷移金属層状酸化物がその応用に期待される材料候補の 1 つであり、遷移金属 3d 軌道電子と酸素 2p 軌道電子の混成状態を如何にして理解し、制御するかが重要な課題である。本研究では、Li 過剰ニッケルマンガン $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ を用いた合剤電極材料を充放電(1st Discharged)、再充電(2nd Charged)反応させた後、軟 X 線共鳴光電子分光実験を行い、電子状態変化から酸化還元メカニズムを解析した。充放電試験により、1st Discharged 状態における Li 組成は 1.0 程度、2nd Charged 状態における Li 組成は 0.6 程度であった。図 1 に、(a) Mn L_{III} 吸収端と (b) Ni L_{III} 吸収端 X 線吸収(XAS)スペクトル、(c) Mn L_{III} 端および (d) Ni L_{III} 端にて価数状態に特徴的な光エネルギーを用いて計測した共鳴価電子帯(RVB)光電子分光スペクトルを示す。充放電試験や XAFS 測定などから酸化反応によるニッケルの価数変化は $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ であると推測していたが、XAS スペクトルからはほとんどが Ni^{2+} で、若干 Ni^{3+} が含まれる程度であった。また、1st Discharged $\rightarrow$ 2nd Charged において、RVB 価電子帯上端が低エネルギー側へシフトした。この振る舞いは、単純な価数変化 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ などから説明できない。可能性の候補として、Mn 3d 軌道電子あるいは Ni 3d 軌道電子と酸素 2p 軌道電子の混成状態変化による、酸素 2p 軌道電子状態への正孔生成に起因するフェルミレベルのシフト、あるいは酸化物イオン半径の縮小に起因する遷移金属 3d 軌道電子の反発相互作用増大などが示唆される。

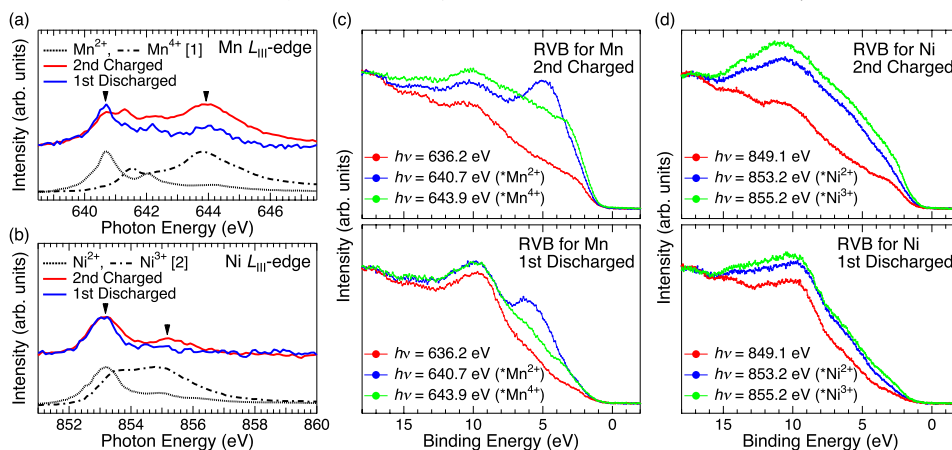


図 1. Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物合材電極の充放電過程における (a) Mn L_{III} 端および (b) Ni L_{III} 端 X 線吸収スペクトル。 (c) Mn の価数 (Mn^{2+} , Mn^{4+}) 状態および (d) Ni の価数 (Ni^{2+} , Ni^{3+}) 状態を選択的励起できる光エネルギーにて計測した軟 X 線 RVB スペクトル。[1] A. N. Vasiliev *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104442 (2008). [2] M. Medarde *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 14975 (1992).

Mg₈₅Y₉Zn₆ 合金のLPSO形成過程その場観察 **Formation of Long-Period Stacking ordered** **structures in Mg₈₅Y₉Zn₆ amorphous ribbons** **examined by in-situ SWAXS**

京大工 奥田浩司 院 田中浩登 熊本大MRC 山崎倫昭 河村能人

Mg₈₅Y₉Zn₆ の組成を持つMg合金は長周期積層秩序構造(LPSO)と呼ばれる構造のうち、18R構造の単相組成であると報告されている。LPSOはMg母相のc軸方向18原子層で1周期となる、周期的な積層欠陥を含む複雑な構造であるが、その形成過程についてはその場観察による解明が困難であった。これは状態図的に18Rが液相と直接接しているために溶体化処理によって強制固溶体を作れず、そのためにLPSO形成にかかわる熱力学的な安定性の起源がSpinodal(拡散相変態)、Displasive(積層欠陥による変位型)いずれが支配的なものであるかという計算熱力学の側からの議論に対して現実にかかる相変態過程を示すことができなかったためである。

われわれは液体急冷により、18R組成のアモルファス強制固溶リボンを作成することにより、その結晶化の際に強い強制固溶体形成される過程を利用して強制固溶体からLPSOが形成される過程を実時間で観察することに成功した。

LPSOの秩序構造をあらわすc軸方向の組成変調(6原子層ごと)と偏析層内の2次元秩序(2√3超構造)は小角回折を与え、また高角の同時測定により積層欠陥の導入を調べることができることから、これらの順序について10°C/分の等速昇温で調べた結果、最初にクラスタリングが起こり(相分離が最初の過程)、それが成長するにつれてクラスタの配列秩序を作りつつ積層欠陥がはい入るという2段階の相転移であることが明らかとなった。

参考文献: H.Okuda et al., Sci.Reports,5(2015)14186.

Al K吸収端における異常小角散乱の試み Anomalous SAXS measurements at K absorption edge of Al

京大工 奥田浩司 学生 浴畑嶺 PF 北島義典 SP8 為則雄祐

アルミニウム合金の強化機構として析出強化が実用上重要であり、組織制御による特性制御には、析出物のサイズ、分布状態を定量的に把握することが重要である。ところが一部の実用上重要なアルミニウム合金の中にはX線でコントラストがほとんどつかないものがある。代表的な例がAl-Mg-Si合金やAl-Mg合金であるが、Al-Mg-Si合金ではAl母相中にMgSiの析出物が形成されるため、小角散乱のコントラストが得られない。さらにMg:Siの比が組成や熱処理条件により変化するため、組織の定量的な把握は中性子を利用して簡単ではない。そこでAlやMgの吸収端を利用するAl合金の異常小角散乱測定を実現することを目指し、手法開発を進めている。

まず手始めにPhotoDiodeを利用した回折計を作成し、これにより散乱強度の強いアルミナナノパウダーについては小角散乱プロファイルの取得とともに異常分散効果が観察されることを確認できた。しかし測定効率や測定の安定性の観点から回折計での実用合金測定は困難であるため、新たにCCDを利用した小角散乱カメラを作成し、測定を進めている。現状で $0.2 \sim 4 \text{ nm}^{-1}$ の領域の2次元散乱強度測定が可能であることが確認できており、定量化のための装置改良などの作業を進めつつ、Al合金の散乱パターン取得を試みている。現段階での結果と課題について報告する。

1480 °C における α -SrGa₂O₄ の結晶構造の決定 Determination of the crystal structure of α -SrGa₂O₄ at 1480 °C

齋藤圭汰, 藤井孝太郎, 丹羽栄貴, 八島正知
東工大院理工

[序論] SrGa₂O₄ は、1440°C で β 相から α 相に相転移することが報告されている^[1]。本研究では、高温放射光 X 線粉末回折実験により α -SrGa₂O₄ の結晶構造を初めて明らかにしたので報告する。

[実験] β -SrGa₂O₄ は、SrCO₃ と Ga₂O₃ を出発原料として固相反応法により 1250 °C で 12 時間焼成することで合成した。高温 X 線粉末回折データの測定は、高エネルギー加速器研究機構 PF BL-4B₂ にて独自開発した電気炉^[2]を用いて実施した。 β -SrGa₂O₄ を空气中 1480 °C に加熱し α -SrGa₂O₄ に転移させたあと、そのまま回折測定を実施した(λ = 1.247005(8) Å)。得られた回折データを用いて DICVOL06 で指数付けを行い、RIETAN-FP を使って Le Bail 法および Rietveld 法により解析した。

[結果・考察] 指数付けおよび Le Bail 解析の結果、1480 °C で α -SrGa₂O₄ は六方晶系空間群 $P6_322$ で、 a = 5.31174(1) Å、 c = 8.69041(1) Å であることが分かった。Rietveld 解析の結果(Fig.1 参照)、 α -SrGa₂O₄ は、GaO₄ 四面体がつくる Tridymite(鱗珪石)類似の骨格を持ち、その隙間を Sr が充填する構造を持つことが分かった。 α 相の GaO₄ 四面体の方向配列は、UDUDUD(六員環平面に対して上を向いているものが Up(U)、下を向いているものが Down(D))であり、 β 相の方向配列^[3]とも伊藤らの報告^[4]で推定された α 相の方向配列とも異なることが分かった。

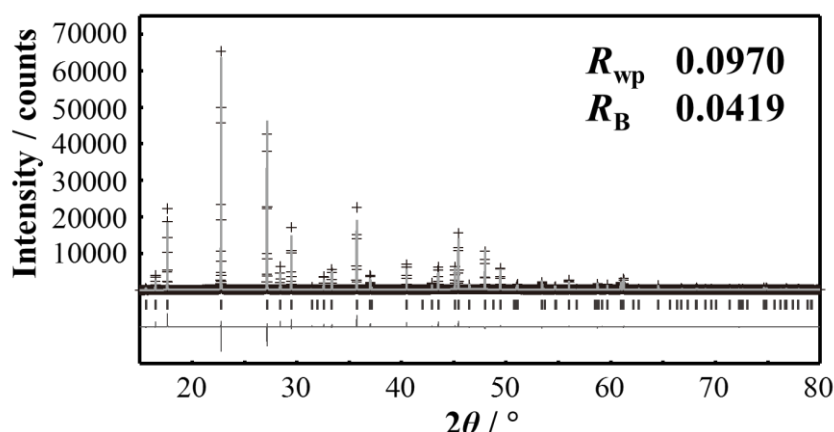


Fig.1 1480°C での α -SrGa₂O₄ の Rietveld 解析図形

[参考文献]

- [1] V. P. Kobzareva, et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, 903 (1976).
- [2] M. Yashima, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1395 (2006).
- [3] V. Kahlenberg, et al., *J. Solid State Chem.* **153**, 294 (2000).
- [4] 伊藤ら, *日本化学会誌* **10**, 1534 (1981).

シンチレーション結晶 $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ での Eu 価数と局所構造の 解明

Local structures and valence problem of scintillation crystal $\text{CaF}_2:\text{Eu}$

大山研司¹、仁谷浩明²、林 好一³、八方直久⁴、細川伸也⁶、原田正英⁶、
稲村泰弘⁶

1 茨城大院理工、2KEK-物構研、3 名工大工、4 広島市大情報、5 熊本大自然、
6J-PARC センター

半導体はじめ機能性材料は、多かれ少なかれ微量元素ドーピングによりその機能を制御している。したがってドーパント周りの構造が機能性の理解の鍵となるのは容易に想像できる。今回我々は、代表的シンチレーション結晶である Eu ドープ CaF_2 単結晶での Eu まわりの局所構造と Eu の価数を決定するため、KEK-PF の BL-12C で X 線吸収微細構造 (XAFS) 実験を行った。

Eu は二価の安定状態をもつ元素なので、 CaF_2 にドーピングした場合、 Eu^{2+} として Ca サイトに入ると考えるのが常識的であろう。しかしながら、我々が J-PARC で行った中性子ホログラフィー実験では、Eu を 1% ドープした CaF_2 単結晶では、Eu は Ca サイトに確かに入っているものの、Eu のまわりに過剰な F が存在している可能性を示唆する結果が得られた。これが事実であれば Eu の価数に疑問が生じる。そこで、Eu の価数を決定し、過剰 F の存在を確認するため、XAFS 測定実験を行った。試料は中性子ホログラフィー実験に用いた試料と同じロッドから取り出した単結晶を粉末化している。図 1 は ATHENA を用いて規格化したスペクトルで、比較のため三価の参照物質 EuCl_3 のスペクトルも示す。図 1 のように、エッジ付近での両者はよく一致しており、 CaF_2 中の Eu が三価であることがわかる。したがって電気的中性を維持するため、過剰 F が集まっていると考えれば、中性子ホログラフィーの結果と矛盾しない。現在、Eu まわりの F 位置を特定するため、解析を進めている。その結果についても当日議論したい。

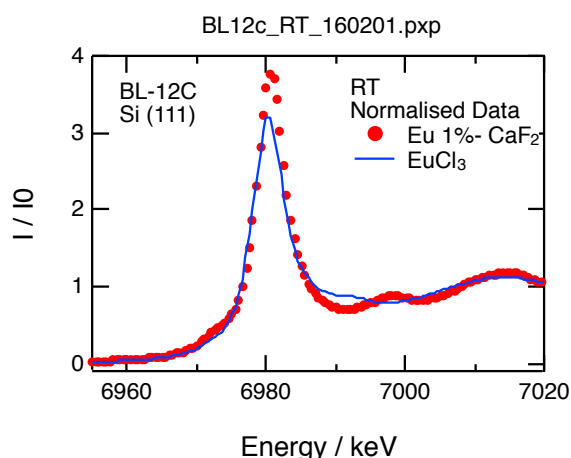


図 1 PF の BL12c で測定した Eu1% ドープ CaF_2 (赤点) と三価の参照物質 EuCl_3 (青線) での規格化 XAFS スペクトル。Eu の

Crystal structure and optical property of fluorite-type $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$

島田 和歩, 日比野 圭佑, 藤井 孝太郎, 丹羽 栄貴,
前田 和彦, 大島 崇義, 石谷 治, 八島 正知
東京工業大学大学院理工学研究科

金属酸窒化物半導体は一般に酸化物に比べ可視光の吸収が大きいことから、太陽光による水分解の光触媒としての利用が期待されている。パイロクロア型の希土類タンタル酸窒化物固溶体は可視光に対し、水分解光触媒活性を示すことが知られている。光触媒の電子構造は光学特性に大きく関係しているため重要である。本研究では、 $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ を合成し、高分解能放射光 X 線回折データに基づく結晶構造解析と、その結果に基づく密度汎関数理論 (DFT) による計算を行い、光学特性について研究した。

DyTaO_4 を前駆体として、粉碎混合と焼成を繰り返しながらアンモニア気流中(0.3L/min)1173K にて 55 時間焼成することにより黄色の $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ 粉末を得た。放射光 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、フオンファクトリー(PF)の BL4B₂ にて波長 1.246781 Å の X 線を用いて実施した。得られたデータに基づき、構造精密化をリートベルト法により行った。得られた構造は DFT 計算を実施した。

UV-vis 拡散反射スペクトルから酸化物前駆体 DyTaO_4 および酸窒化物 $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ のバンドギャップはそれぞれ 5.23eV, 2.64eV と見積もられ、窒化によりバンドギャップが狭くなっていることがわかった。放射光 X 線回折データを立方晶系空間群 $Fm\bar{3}m$ の立方晶系螢石型構造を用いてリートベルト法により解析し、 $a = 5.16529(7)$ Å, $R_{\text{wp}} = 6.972$ %, $R_{\text{B}} = 5.804$ %, $R_{\text{F}} = 7.677$ % という結果を得た。DFT 計算を行ったところ、価電子帯の上端は主として O, N の 2p 軌道、伝導帯の下端は Ta の 5d 軌道から成ることがわかった。価電子帯の上端を O 原子からより高い軌道を持つ N 原子になることでバンドギャップが狭まったと考えられる。

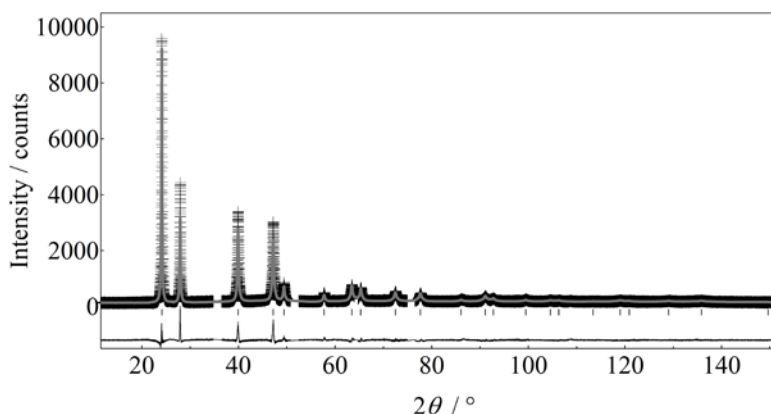


図 1: $\text{DyTa}(\text{O},\text{N})_{4-\delta}$ のリートベルト回折図形

Structural variation of SrGeO₃ high-pressure perovskite single-crystal as a function of temperature

中塚晃彦¹、有馬寛²、大高理³、藤原恵子¹、吉朝朗⁴

¹ 山口大・院理工、² 東北大・金研、³ 大阪大・院理、⁴ 熊本大・院自然

The strontium germanate SrGeO₃ undergoes a sequence of phase transitions at high pressures and high temperatures of pyroxenoid (pseudowollastonite) type → walstromite type → perovskite type. In a recent study [1], it was reported that the high-pressure perovskite-type phase of SrGeO₃ (space group $Pm\bar{3}m$) is a promising transparent electronic conductor. A detailed structural study of this perovskite-type phase is important to elucidate the origin of the conduction mechanism. Despite such importance, the high-pressure perovskite-type phase has been studied so far only on the basis of polycrystalline samples. We recently succeeded in the growth of SrGeO₃ perovskite-type single crystals at high pressure and high temperature. We here report the single-crystal X-ray diffraction study of the perovskite-type SrGeO₃ in the temperature range of 100 to 323 K.

The degrees of covalencies included in the ^{XII}Sr–O and the ^{VI}Ge–O bonds calculated from bond valences are 20.4% and 48.9%, respectively. Thus, the sixfold-coordinated ^{VI}Ge–O bond in the SrGeO₃ perovskite has the strong covalency comparable to the fourfold-coordinated ^{IV}Si–O bonds in silicates with about 50% covalency. The thermal vibrations of O atoms are remarkably suppressed in the directions of ^{VI}Ge–O bonds. This anisotropy ranks among the largest observed in stoichiometric cubic perovskites, which can be due to the strong covalency of the ^{VI}Ge–O bond. The effect of this strong covalency leads to the result that the thermal vibration of O atom in the direction of the ^{VI}Ge–O bond is almost independent of temperature, in contrast to that in the direction perpendicular to the ^{VI}Ge–O bond.

References:

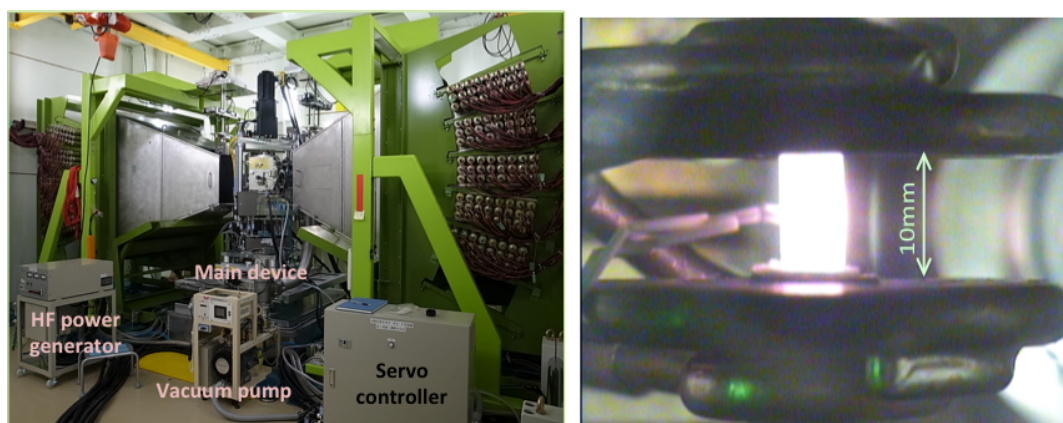
- [1] H. Mizoguchi, T. Kamiya, S. Matsuishi, & H. Hosono (2011), *Nature Comm.*, 2, 470, doi: 10.1038/ncomms1484.

First Trial of In Situ Neutron Diffraction Experiment with Thermo-Mechanical Simulator at J-PARC

Harjo S., Kawasaki T., Aizawa K. / JAEA

Shibata A., Park N., Yamazaki S., Lin S., Katsuno T., Tsuji N. / Kyoto Univ.

TAKUMI is a high intensity and high resolution neutron diffractometer dedicated for engineering sciences in Materials and Life Science Facility of J-PARC. A new sample environmental device for simulating thermo-mechanical processes of materials (thermec-mastor) has been installed in a collaboration between a research group in Kyoto University and TAKUMI, within a scheme of Elements Strategy Initiative for Structural Materials supported by Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan. This new device is designed to heat the specimens by induction heating and cool them by gas injection. The highest rates for heating and cooling are about $30\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$. It can also apply compressive deformation with the highest rate of 100 mm s^{-1} . The basic design and the commissioning progress of the thermec-mastor will be briefly introduced together with the first neutron diffraction data on steels. From the experiments performed at 300 kW accelerator operation in 2014, diffraction patterns sliced with the interval time of about 1 s could be used to determine the occurrence of phase transformation during thermo-mechanical processes. The accelerator operation will be 1 MW in near future, so that shorter time resolution would be achievable. Hence, the in situ neutron diffraction experiment using this new device is believed to simulate current industrial steel processing (thermo-mechanically controlled processing).



Appearance of the thermec-mastor sitting on the sample table of TAKUMI (left), and a steel specimen heated to about $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (right).

電気化学 X 線吸収分光法による ニッケル酸素生成触媒へのアミノ酸添加効果の解明 Function of Amino Acid in the Nickel Oxygen Evolution Catalyst Studied by Electrochemical X-ray Absorption Spectroscopy

大西翔, 吉田真明, 近藤寛 慶應義塾大学

1. はじめに

水素燃料は発電後に水を排出するだけの環境低負荷なエネルギーである。最も単純な水素製造法は水の電気分解であるが、電解には理想よりも高い電圧が必要となるため、より高効率な触媒の開発が活発に行われている。その中で、J. P. Allen らはリン酸ナトリウム緩衝液中のリン酸ニッケル(Ni-Pi)酸素生成触媒にアミノ酸を添加すると、触媒活性が大きく向上することを報告した[1]。しかし、アミノ酸が系中でどのような役割を果たしているのかは不明のままである。そこで本研究では、電気化学 X 線吸収微細構造(XAFS)法を用いて触媒内の Ni を観察し、アミノ酸添加作用の解明を行った。

2. 実験方法

Ni^{2+} イオンを含むリン酸緩衝液にアミノ酸など有機分子を添加し、1.0 V の電位をかけて Au 電極上に Ni-Pi 触媒を電析した。続いて酸素生成反応が進行する中で Ni-K 端 XAFS 測定を行い、Ni の電子状態を観測した。

3. 結果

アミノ酸であるグリシン(Gly)、アラニン(Ala)、グルタミン(Gln)を添加して XAFS 測定を行うと、添加しないサンプルと比較して吸収強度が顕著に増大し、アミノ酸が Ni 触媒の集積化を促すことが分かった。また、スペクトルの吸収端が低エネルギー側にシフトしており、Ni の価数が低下していることから(図 1)、アミノ酸が Ni に配位した状態であることが示唆された。一方で N-アセチルグリシン(AcGly)を用いると、XAFS の強度変化や価数変化が小さいことから、Ni 触媒に配位できないために Ni 触媒の集積化が進まないことが分かった。以上から、アミノ酸は Ni に配位することで触媒の集積化を促進する役割を担っており、Ni 触媒の表面積の増加が触媒活性の向上に寄与していることが明らかとなった。

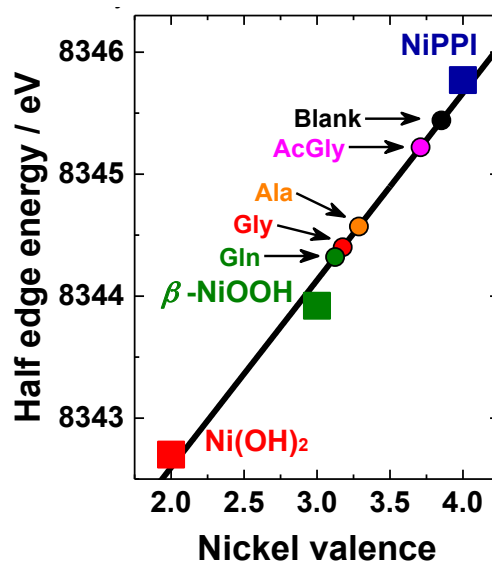


図 1. Ni-Pi 触媒内の Ni の価数。

[1] J. P. Allen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10198-10201.

XAFS により評価した PM 接触および燃焼工程 における Ag/CeO₂ 触媒の状態推移 Chemical state analyses of Ag/CeO₂ catalyst in PM contact and combustion procedure by XAFS

国須正洋¹, 辻淳一¹, 八尋惇平¹, 大田玲奈¹, 山元隆志¹, 高井良浩¹,
仁谷浩明², 丹羽尉博², 阿部仁², 木村正雄²
1 (株)東レリサーチセンター, 2 KEK-PF

クリーンディーゼル車は低燃費かつ低 CO₂ 排出量のため、次世代自動車の一つとして期待されているが、一方で窒素酸化物(NO_x)および粒子状物質(PM)低減が喫緊の課題であり、今後ますます厳格化される各国の排ガス規制値をクリアすることが求められる。近年のクリーンディーゼル車には PM 燃焼触媒を有するディーゼルパーティキュレートフィルターが搭載されており、PM の除去が可能であるが、さらなる性能向上のため、より低温での燃焼が求められる。本研究では、PM 燃焼触媒として広く研究されている Ag/CeO₂ 触媒について、これまで明らかにされていなかった、PM 接触および燃焼工程における Ag の挙動について分析を行った。

実験方法として、模擬 PM としてカーボンブラック(CB)を用いて、タイトコンタクト法にて Ag/CeO₂ 触媒と混合した試料について、TG-DTA により模擬大気流通下での加熱による炭素の重量減少の温度依存性を評価した。また、併せて、同様のガス流通/加熱条件のもとで Ag K 端 XAFS を評価し、炭素燃焼時の Ag の状態推移を評価した。XAFS 実験は、PF-AR NW10A にて実施した。

TG-DTA により評価した炭素燃焼温度は、CB のみと比較し、触媒混合により 200°C 程度の温度低下が認められた。また、DTA ピーク形状から、触媒混合時は、CB のみと比較し、燃焼が緩やかに進行したものと考えられる。これらより、Ag/CeO₂ 触媒は、炭素燃焼の促進に顕著な効果があると考えられる。

Ag K 端 XAFS より Ag の状態を評価した結果、Ag/CeO₂ 触媒のみでは Ag⁺ が主成分であったが、CB との混合により Ag 金属成分の顕著な増加が認められた。これより、炭素と触媒の接触により、Ag が還元され、それに伴い、Ag から炭素への酸素種の移動などの可能性が考えられた。また、加熱下での燃焼工程の評価により、炭素の燃焼進行に伴い、Ag の状態が Ag 金属から Ag⁺ の状態へ戻る傾向が確認された。また、CeO₂ 系触媒において、加熱により、触媒表面に O₂⁻ などの酸素活性種が生成することも報告されている^{1,2)}。以上より、触媒に担持された Ag の顕著な状態変化が、炭素燃焼の触媒サイクルと関係し、酸素活性種の生成を伴い、炭素燃焼の低温化に寄与すると考えられる。

1) M. Machida, et. al., Chem. Mater. 20(2008) 4489.

2) K. Shimizu, et. al., Catal.Today 175(2011) 93.

転換電子収量法と透過法の同時 *in-situ* XAFS 測定による Cu/ γ -Al₂O₃ の酸化還元特性の解析 Simultaneous and *in situ* Detection of Transmission and Conversion Electron Yield for XAFS Spectra of Cu/ γ -Al₂O₃ during Redox Processes

渡邊稔樹、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言: XAFS 法は試料が高温かつガス雰囲気下にある *in situ* 測定が容易であり、不均一触媒の解析に広く用いられている。しかし、一般に *in-situ* XAFS 測定は透過法で行われる。透過法から得られる情報は表面敏感性を欠くため、粒子の表面で起こる反応を観測するには不向きである。そこで本研究では、試料表面から数 10 nm の情報を選択的に得ることができる転換電子収量 (CEY) 法と透過法を、同時に *in situ* 環境下で測定できる *in-situ* XAFS セルの開発を行い、 γ -Al₂O₃ 担持 Cu 触媒の酸化還元過程の解析に適用した。

実験: 立方体に形状制御して γ -Al₂O₃ 上に担持した Cu₂O の Cu までの昇温還元過程と、その後の Cu から CuO への昇温酸化過程の *in-situ* XAFS 測定を、開発したセルを用いて CEY 法と透過法で同時に行った。

結果: Figure 1 に昇温還元および昇温酸化過程における Cu 化学種組成の温度変化を示す。昇温還元過程において、粒子内部に対して表層が高温で Cu へ変化することが確認された。一方、昇温酸化過程では Cu から Cu₂O の変化において、粒子表層が低温で酸化された。Cu₂O-Cu 間の化学状態変化において、Cu₂O の方が立方体粒子の表層ではより安定であるため、このような酸化還元挙動を示したと考えられる。

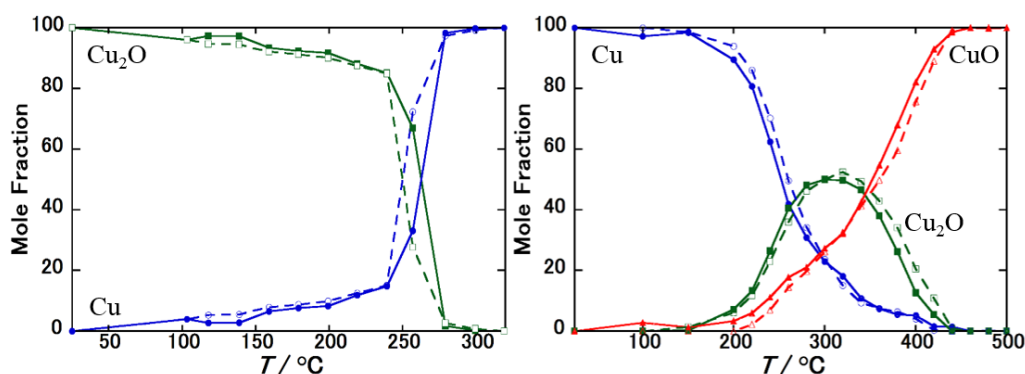


Figure 1 Cu₂O/Al₂O₃ の還元反応過程(左)と酸化過程(右)における各温度における Cu 化学種の組成。実線は CEY 法、破線は透過法を示している。

可視光透過バナジウム光触媒の XAFS による状態解析 XAFS characterization of transparent vanadium photocatalyst

梶山雄貴¹、丹羽尉博²、片山真祥¹、稲田康宏¹

1 立命館大学、2 KEK-PF

シリカに高分散担持したバナジウム化学種は、炭化水素の部分酸化に光触媒活性を持つことが知られている。活性種の光励起状態は、放射光や XFEL パルスの時間幅を利用したポンプ＆プローブ XAFS 法により追跡することが可能である。しかしながら、一般に担体材料に担持した触媒は粉末状であるため、そのままではポンプ光とプローブ光の侵入長が異なるという実験上の課題を生じる。そこで、ポンプ＆プローブ XAFS で担持バナジウム化学種の励起状態を明らかにすることを目指し、可視光透過率が高く、バナジウム化学種が高分散担持された光触媒を開発した。本研究では、ゾル-ゲル法で合成したシリカ担持バナジウム触媒について、合成中の焼成過程におけるバナジウム種の化学状態の変化を in-situ XAFS により明らかにした。また、合成した光触媒試料について、532 nm のパルスレーザーを用いたポンプ＆プローブ波長分散型 XAFS (DXAFS) により、光励起バナジウム種の観測を試みた。

オルトケイ酸テトラエチルとトリイソプロポキシオキソバナジウム(V)をエタノール中でゲル化させ、200℃で乾燥、酸素雰囲気 500℃焼成することでバナジウム(V)担持触媒を得た。焼成過程でのバナジウム種の化学状態と担持形態を明らかにするために、ヘリウム希釈 10 vol% 酸素気流下で 500℃まで昇温する過程を、in-situ XAFS により解析した。V K 吸収端 XANES スペクトルから、バナジウム種は5価であり、四面体構造であることが明らかとなった。EXAFS 解析から、酸素4配位の四面体構造中には距離の異なる2種類の V-O 結合が存在し、焼成過程において 300℃付近を境にそれらの割合が変化することが明らかになった。これは、乾燥後に凝集していたバナジウム化学種が、酸素雰囲気での焼成において分散化し、シリカ上で孤立した VO₄ ユニットが生成したものと考えられる。

YAGレーザーの2倍波(パルス幅 10 ns)を励起光に用いたポンプ＆プローブ実験は、PF-AR NW2A で実施した。DXAFS 測定には湾曲半径 2 m の Si(111) ポリクロメーターを用い、透明光触媒試料を X 線の集光位置に設置した。試料からの透過 X 線強度の測定には、XSTRIP 検出器を用いた。光励起に相当するスペクトル変化は観測できなかったが、合成したバナジウム光触媒がポンプ＆プローブ DXAFS 測定に適切な試料であることが確認できた。

担持 Ni ナノ粒子の XAFS 法による化学状態解析 Chemical State Analysis for the Supported Ni Nano Particle by XAFS Method

山本悠策、山下翔平、Nik Afiza、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言: 反応条件下での微小な Ni 粒子の化学状態解析から、シリカに担持した微小な金属 Ni 粒子が、バルクの金属 Ni とは明らかに異なる XANES スペクトルを示すことが明らかになった。そこで本研究では、金属クラスターの XANES スペクトルについての理論計算を用いて、微小な担持 Ni 粒子に特異な XANES スペクトルの由来を解析した。

実験: 担持ニッケル粒子はクエン酸を添加したゾル-ゲル法を用いて調製した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーBL-12C において透過法で行った。He 希釈 H₂ をフローし、10 °C/min で 700 °C まで昇温して還元処理を行い、H₂ 雰囲気下で室温まで放冷した後 XAFS スペクトルを測定した。

理論計算: 55 原子からなる面心立方格子構造の金属 Ni クラスターの XANES スペクトルを FEFF9.6 を用いて計算した。

結果と考察: 担持 Ni 粒子 (平均粒子径 4 nm) の実測および Ni クラスターの理論計算で得られた XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。吸収端エネルギーは Ni 箔と一致したが、その形状には明確な相違が見られる。粒子の微小化により、吸収端直後の 2 つのピーク (19 と 28 eV) が融合し、吸収端の変曲構造が平滑化した。

理論計算により得られた Ni クラスターの XANES スペクトルでは、ピークの融合化 (18 と 27 eV) および変曲構造の平滑化が見られ、微小粒子で実測された特徴がよく再現された。クラスターの表面と内部のそれぞれに位置する原子の平均 XANES スペクトルでは、クラスター内部の原子で変曲構造が見られたのに対し、表面に位置する原子では吸収端直後の 2 つのピークが融合化し、変曲構造が平滑化する特徴が現れている。微小な担持金属粒子では表面に位置する原子の割合が高く、表面原子の特徴をより強く反映した XANES スペクトルが観測されたと考えられる。

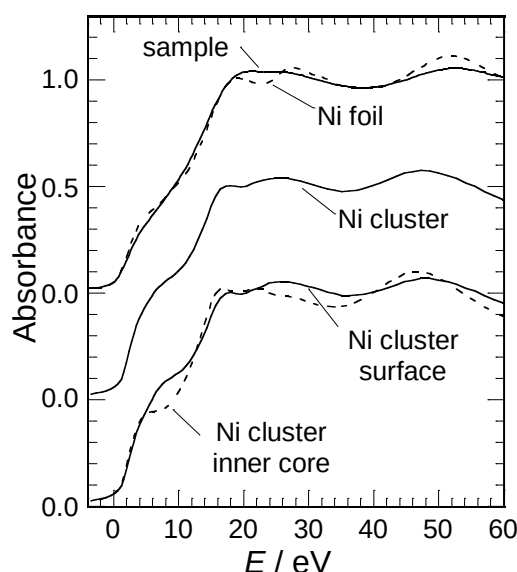


Fig. 1 担持 Ni 粒子 (実測) および Ni クラスター (理論計算) の XANES スペクトル。比較のため、吸光度が上昇しはじめるエネルギーを 0 eV とした。

Quick XAFS による Ni/CeO₂ 触媒の酸化還元過程の測定

Quick XAFS Study on Redox Processes of Ni/CeO₂ Catalyst

板子健太郎¹, 佐々木岳彦¹

¹ 東大院新領域

ニッケル系触媒はメタン改質に広く利用されており、触媒活性は触媒反応中の金属化学種と密接に関係している。従って、担体上のニッケルの酸化還元状態を、Quick XAFS 観察することは非常に重要である。

本研究では含浸法により調整したセリア担持ニッケル触媒 (Ni:10wt%) を使用した。触媒を充填した石英管に水素ガス (還元過程)、酸素ガス (酸化過程) をヘリウムガスで希釈しフローで導入し反応過程を PF-BL9C、PF-AR NW10A で Ni の K 吸収端近傍で QXAFS 測定を行った。200℃から水素ガスをディスク成形した試料を充填した石英管に導入し QXAFS 測定を開始した。350℃に達して初めてホワイトラインの強度が減少し Ni (+2) から Ni (0) へ変化を観測した (図 1)。この温度領域での Ni (0) への還元はシリカ上に担持されたニッケルの QXAFS 測定とも相違しない[1]。しかしながら試料の形状 (粉末とディスク成形したもの) によって還元開始温度、XANES スペクトルが変化する事が確認された。粉末の場合は 300℃においても、ホワイトラインの強度の減少が観測された。各試料と還元温度でのホワイトライン強度の時間変化をプロットし指数関数によるフィッティングを行い、速度定数を決定した (表 1)。同じ還元温度においても、粉末の試料の方が速度定数は大きな値をとる事が分かった。試料の形状の違いによって試料周りのガスの拡散の変化が還元反応において影響する事が示唆された。さらに本研究室が所持する TAP (生成物時間分析) 装置によって試料の形状の違いによるガスの拡散を観測した結果も示す予定である。

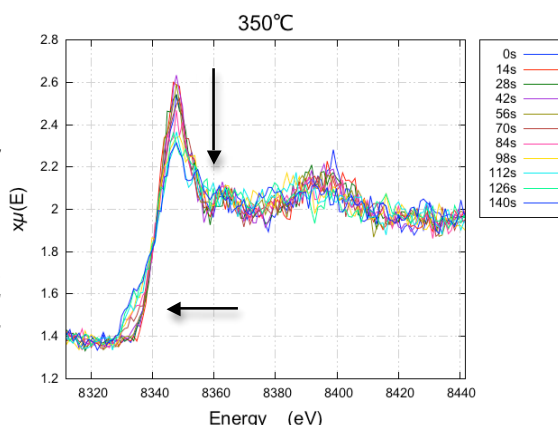


図1 ニッケルの還元反応中の XANES スペクトル変化 (350℃)

表 1 試料と還元温度の違いによる速度定数変化

Sample form	T(°C)	k
powder	300	0.011
powder	400	0.133
powder	500	0.256
powder	600	0.271
pellet	350	0.008
pellet	400	0.086

参考文献

[1] Shohei Yamashita, Yusaku Yamamoto, Misaki Katayama, and Yasuhiro Inada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2015, 88, 1629-1635.

時間分解 DXAFS 法による CO-NO 反応における SiO₂ 担持 Ni 化学種の動的解析 Dynamic analysis for Ni species supported on SiO₂ by means of time-resolved DXAFS technique under CO-NO reaction condition

山下翔平、松岡哲也、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

緒言： Pt、Pd、Rh などの貴金属を主とする触媒は、CO の酸化と NO の還元を同時に達成し、自動車の排気ガス中に含まれる有害ガスを無害化することで知られる。この担持貴金属触媒は、そのコストや埋蔵量による問題を抱え、代替材料の開発が課題とされる。本研究では、SiO₂ 担持 Ni 触媒を用いた CO-NO 反応における Ni 化学種の化学状態とその動的解析を行い、反応メカニズムに関する知見と Ni 触媒の CO-NO 反応への利用の可能性を示した。

実験： 含浸法によって SiO₂ 担持 Ni 触媒を調製した。Ni 担持量は 5 wt% とした。350 cm³ の金属容器に所定分圧の CO および NO ガスを分取・混合し、600°C において真空排気した Ni 試料に迅速導入し、その後の XAFS スペクトルの時間変化を観測した。

結果： 還元処理後の Ni 試料に CO と NO の混合ガスを迅速導入した際の X 線吸光度の時間変化を Fig. 1 に示す。還元処理によって生成した金属 Ni は、混合ガス導入後の過渡過程において、部分的な NiO への酸化を示した。これは、CO-NO 反応の初期段階において、金属 Ni 粒子は NO によって迅速に NiO へ部分酸化されることを意味している。そのときに生成する NiO 量は、CO 圧に対する NO 圧の割合に依存する。その後、再び金属 Ni が再生される Ni 化学種の動的変化を観測し、CO-NO 反応の触媒サイクルが進行した。

CO-NO 反応条件下における Ni 化学種粒子の振る舞いと脱ガス分析の結果を考慮して導出した反応メカニズムについて議論する。

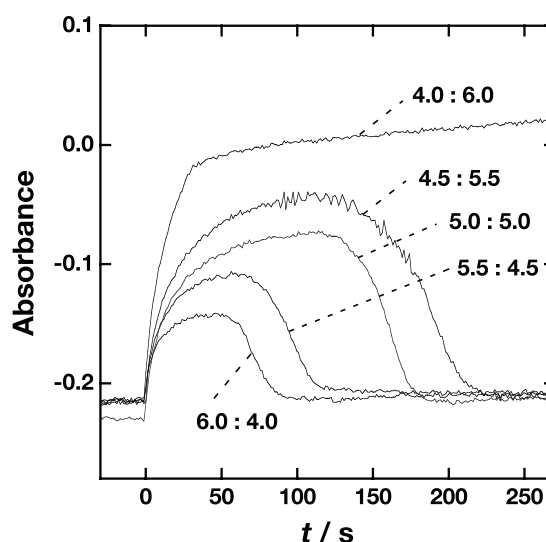


Fig. 1 還元処理後の Ni 試料に CO と NO の混合ガスを迅速導入した際の 8346 eV における X 線吸光度の時間変化。図中には、CO : NO の混合比を記した。

全反射 X 線光電子分光法による超微量 Na、Rb、Cs の吸着状態解析 Analysis of adsorption states for ultra-trace Na, Rb and Cs studied by total-reflection XPS

馬場祐治、下山 巖、平尾法恵
日本原子力研究開発機構

【緒言】土壌、粘土鉱物などに捕捉された放射性 Cs は、雲母など層状酸化物の特定サイトに強く吸着するため容易に脱離しない。その理由のひとつは、放射性 Cs の原子数が極めて少ないため、マクロ量とは異なる安定なサイトに吸着するためと考えられる。そこで本研究では、放射性 Cs の吸着状態を明らかにする目的で、全反射 X 線光電子分光法 (TR-XPS) を用いて、層状酸化物に吸着した超微量 Cs および他のアルカリ金属の結合状態を調べた。

【実験】測定は PF BL-27A で行った。試料は人造マイカ (組成: $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) を用いた。マイカを 20 mM の MCl (M: Na, Rb, Cs) 水溶液に浸漬しアルカリ金属を吸着させた。また吸着後のマイカを種々の条件で洗浄し、吸着量と結合状態の関係を調べた。

【結果と考察】TR-XPS は極めて表面敏感であり、1/1000 層までの超微量アルカリ金属の XPS 測定が可能であった。Fig. 1 は TR-XPS のピーク強度から求めた種々の洗浄条件におけるアルカリ金属の吸着量である。水で超音波洗浄した結果、Rb と Cs の吸着量は 1/1000 層まで減少した。Fig. 2 は XPS の内殻結合エネルギーシフトと吸着量の関係である。吸着量が減ると、Cs の内殻結合エネルギーは低エネルギー側にシフトした。一方、Na は反対に高エネルギー側にシフトした。M-A (M: 金属、A: アニオン) という金属化合物の XPS 化学シフトを考えた場合、点電荷モデルでは一般に結合の分極が大きくなるほど、金属の内殻結合エネルギーは高エネルギー側にシフトする。しかし Cs では逆に低エネルギー側にシフトすることが知られている[1]。したがって、Fig. 2 の結果は、マイカに吸着した Cs および Na は、微量になるほどイオン結合性が強い状態で吸着していることを示している。

[1] D. Krix and H. Nienhaus, Appl. Surf. Sci. **270**, 231 (2013).

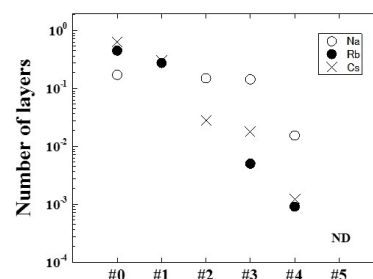


Fig. 1 マイカ表面のアルカリ金属の吸着量。#0: 洗浄前、#1: 1 回水洗、#2: 2 回水洗、#3: 水に浸漬、#4: 超音波洗浄、#5: 酢酸洗浄

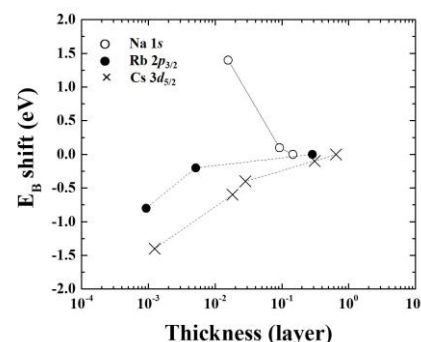


Fig. 2 アルカリ金属の内殻結合エネルギーシフトと吸着量の関係。

Ag(100)上に作成したバナジウム酸化物結晶性薄膜の NEXAFS と軟 X 線 PES による研究 NEXAFS and soft X-ray PES studies on ordered V oxide films on Ag(100)

枝元一之、石田周平、杉崎裕一、中村卓哉
立教大学理学部

バナジウム酸化物は、古くから酸化還元反応の触媒として用いられてきた。近年、これらを単原子層程度に薄膜化することにより触媒として著しく活性化されることが見出され、よってその超薄膜の物性、反応性に特に興味をもたれる。本研究では、Ag(100)を基板としてバナジウム酸化物単結晶薄膜が得られる条件を探索し、得られた薄膜の PES、NEXAFS によるキャラクタリゼーションを行った。

バナジウム酸化物薄膜は、酸素雰囲気下で電子ビーム蒸着銃より Ag(100) にバナジウムを蒸着することにより作成した。薄膜は、全て膜厚 0.5 nm 程度の超薄膜となる条件で作成した。バナジウム蒸着中の酸素圧、薄膜作成後の加熱中の酸素圧等をパラメーターとして単結晶薄膜作成の条件を探索した結果、 (1×1) 、hexagonal、 (4×1) の LEED パターンを示す 3 種類の単結晶薄膜が合成できることが分かった。これらのうち、 (1×1) および hexagonal の LEED パターンを示す酸化物薄膜について、KEK, PF の BL-13B において光電子分光 (PES) と X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) によるキャラクタリゼーションを行った。その結果、 (1×1) 薄膜については、下地と整合した VO(100) 薄膜であることが分かった。VO 結晶は大気圧下では合成が難しいが、NaCl 型結晶構造を持つ上に下地との格子定数のミスマッチが 1% 以下と極めて Ag 結晶との整合性が良いため、Ag(100) 上に薄膜単結晶として安定に存在しうると考えられる。一方、hexagonal 薄膜については、PES および NEXAFS の解析より V_2O_3 の組成を持つことが明らかとなった。さらに LEED パターンの解析より、薄膜は六方晶の二次元結晶で、その格子定数は 0.50 nm と見積もられた。これは、室温における V_2O_3 の最安定相であるコランダム V_2O_3 の (0001) 面の格子定数 (0.495 nm) とほぼ一致しており、hexagonal 薄膜はコランダム V_2O_3 (0001) 薄膜と考えられる。

Determination of rutile-TiO₂ (110) (1 $\times$ 2) surface structure by total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

望月出海, 有賀寛子^A, 深谷有喜^B, 和田健, 一宮彪彦, 朝倉清高^A, 兵頭俊夫
高エネ機構物構研, 北大触媒研^A, 原子力機構先端基礎^B

チタニア(TiO₂)は、多様な触媒機能が実用化されているだけでなく、金属酸化物の触媒反応過程を調べるための標準物質である。特に、原子スケールで均一平坦な単結晶面が得られることは、表面科学的手法を駆使して、触媒反応を原子・分子レベルから規定して解明する研究に大きく貢献している[1]。とりわけ、rutile-TiO₂ (110) (1 $\times$ 1)表面は、電気伝導性を有する最安定面としてLEED, SXRD, ARPES, STM, AFM, LEISなどの手法により長年研究され、構造が確定している[2]。

この(1 $\times$ 1)表面は、超高真空下の高温処理により(1 $\times$ 2)周期に変化し、起伏の大きな複雑な構造が現れる。最近では、その起伏を活かして触媒活性をもつナノ粒子の担体として利用する研究も始められているが、清浄な(1 $\times$ 2)表面の詳細な原子配置は、30年来の研究にもかかわらず決着していなかった[2]。そこで本研究は、最表面の構造解析にとりわけ威力を発揮する「全反射高速陽電子回折(TRHEPD)法」[3, 4]を用いて、rutile-TiO₂ (110) (1 $\times$ 2)表面の構造決定を試みた。

実験は、KEK-低速陽電子実験施設(SPF)[5, 6]にて行った。ここでは清浄な(1 $\times$ 2)表面からのTRHEPD回折パターンを、視射角を変化(0 $\sim$ 6 $^{\circ}$)させながら撮影し、00スポット強度の視射角依存性を抽出してロッキング曲線を取得した。さらに、文献にある様々な構造モデル[7-11]から出発して原子配置の微調整を繰り返し、ロッキング曲線の再現計算を行うことで、実験結果を正しく説明できるモデルを探索した。

その結果、古くから提案されていたMissing-row [7], Ti₂O₃ [8], Ti₃O₅ [9], Ti₂O [10]モデルから出発した再現計算では、大西・岩澤が提唱したTi₂O₃組成のモデル[8]が実験結果をある程度再現できた。最近発表されたWangら[11]のモデルは、Ti₂O₃モデルにおける最表面のTi-O結合を対称に配置する縛りを排除し、原子配置と原子組成を共に変化させて最適化したモデルである。我々も非対称性を許容して原子配置を再調整したところ、実験結果を最も良く再現できる配置が得られた。また対称性を保存した最適構造と非対称性を許容した最適構造のエネルギーをDFT計算で確かめたところ、明らかに後者が安定であった。従って、Wangらの理論計算結果と我々の構造解析の結果から、非対称Ti₂O₃モデルこそが、rutile-TiO₂ (110) (1 $\times$ 2)構造を正しく説明しているという結論に至った。

[1] K. Asakura, in *Catalysis*, ed. J. J. Spivey and M. Gupta, RSC Publishing, Cambridge **24** (2012) 281. [2] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53. [3] Y. Fukaya *et al.*, *Appl. Phys. Express* **7** (2014) 056601. [4] 望月出海, *陽電子科学* **5** (2015) 27. [5] K. Wada *et al.*, *Eur. Phys. J D* **66** (2012) 37. [6] M. Maekawa *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **68** (2014) 165. [7] P. J. Møller *et al.*, *Surf. Sci.* **224** (1989) 165. [8] H. Ohnishi and Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **313** (1994) L783. [9] C. L. Pang *et al.*, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 1586. [10] K. T. Park *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 226105. [11] Q. Wang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 266101.

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した SiO₂ 超薄膜の膜厚に依存した表面局所価電子状態の変化 Local Valence Electronic State Shift Depending on Thickness of SiO₂ Ultrathin Films Grown on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大¹、池田恭平¹、長岡伸一¹、間瀬一彦^{2,3}

1 愛媛大・理、2 KEK-PF、3 総研大

Si(110)清浄表面は、長周期の16×2シングルドメイン(SD)構造を示し、表面でのIホール移動度がSi(100)面と比較して2倍程度高いことから次世代半導体基板材料として注目されている。我々は、Si(110)-16×2 SD上に異なる膜厚のSiO₂超薄膜を作製し、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いて膜厚の変化に依存したSiO₂表面の局所価電子状態の変化を観測した。

SiO₂/Si(110)は、通電加熱法によりSi(110)-16×2 SD構造を作製した後、650°Cに加熱しながら酸素ガスを導入することで作製した。Si 2*p*光電子スペクトルから求められたSiO₂の膜厚は、1.2 (0.8)、1.7 (1.2)、2.4 (1.6)、および5.3 (3.6) Å (ML)であった¹⁾。

図シンボルマークで示したスペクトルは、膜厚の異なるSiO₂/Si(110)超薄膜の表面SiO₂(Si⁴⁺)層のみを選別して測定したSi-L₂₃VVオージェ電子Si⁴⁺-2*p*光電子コインシデンススペクトル(Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2*p* APECS)である。横軸はSi(110)-16×2 SD清浄表面のSi L₂₃VVオージェ電子スペクトルのメインピークを0 eVとした相対的運動エネルギー表記とした。SiO₂(Si⁴⁺)の膜厚が2 MLを切ると、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2*p* APECSの裾が高運動エネルギー側へ広がっていることが分かる。これは、膜厚が薄くなることによって表面SiO₂(Si⁴⁺)の酸素を介して隣接するSi化学状態に低価数のSi^{*n+*}酸化中間状態(*n* = 1, 2, 3)が増加し、それらの価電子状態が表面SiO₂層へ影響を及ぼしているものと考えられる²⁾。

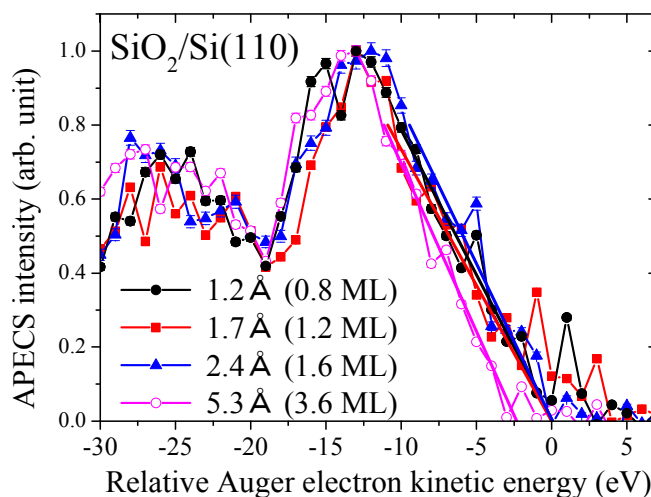


図. SiO₂/Si(110)超薄膜の表面SiO₂層を選別して測定したSi-L₂₃VV-Si-2*p* APECS。

[参考文献] 1) F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988), 2) T. Kakiuchi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 084703 (2011).

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した Hf および HfO₂ 超薄膜の界面を選別した局所価電子状態 Local Valence Electronic States at Interface of Hf and HfO₂ Ultrathin Films Deposited on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大¹、池田恭平¹、長岡伸一¹、間瀬一彦^{2,3}

1 愛媛大・理、2 KEK-PF、3 総研大

Si 半導体デバイスの開発では、半導体素子の集積密度が18～24ヶ月で倍増するというムーアの法則に従った持続的開発を維持するため、次世代材料を用いた研究が数多く行われている。我々は、次世代基板材料と次世代高誘電体ゲート絶縁膜材料を組み合わせた系として Si(110)-16×2 シングルドメイン(SD) 清浄表面上に作製した酸化ハフニウム[HfO₂/Si(110)]超薄膜に注目し、表面を酸化する前の Hf/Si(110)試料と比較しながらこれらの表面界面構造と埋もれた界面の局所価電子状態の研究を行った。

通電加熱法により Si(110)-16×2 SD 構造を作製した後、Hf を蒸着し、酸素曝露、アニール処理することで Hf/SiO_x/Si(110)、および HfO₂/SiO_x/Si(110)超薄膜を作製した。(これら試料の表面界面化学状態については、Si 2*p*、Hf 4*f*、O 1*s* 内殻光電子スペクトルの測定結果を用いて、当日報告する。)

図の黒抜きのシンボルマークと実線で示したスペクトルは、(a) Hf/SiO_x/Si(110) および(b) HfO₂/SiO_x/Si(110)の界面に存在する酸化中間状態成分 Si²⁺成分(6%)、Si³⁺成分(55%)、および Si⁴⁺成分(39%)を選別して測定した Si-L₂₃ VV オージェ電子 Si-2*p* 光電子コインシデンススペクトル (Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS)である。実線は、比較のため示した両試料の通常の Si L₂₃ VV オージェ電子スペクトルである。両試料から得られた Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS のスペクトルの強度に違いがみられる。これは、(1)表面 HfO₂と Hf の価電子状態の違い、(2)表面で薄膜状の HfO₂と島状の Hf の形状の違いに由来していると考えられる。

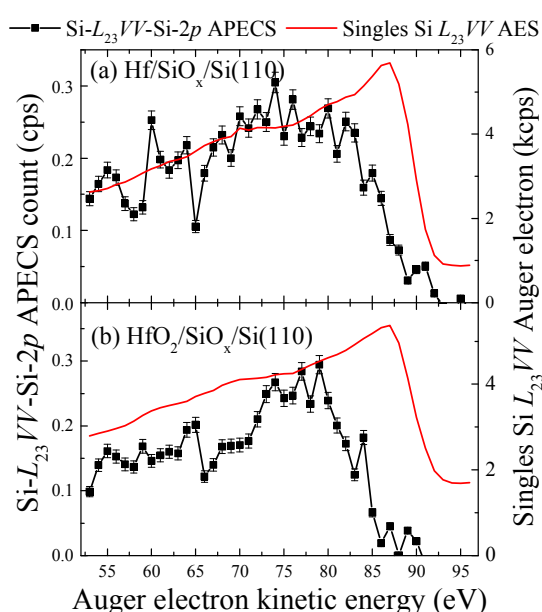


図. Hf/SiO_x/Si(110)、HfO₂/SiO_x/Si(110)の界面を選別して測定した Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS。

中性子反射率法を用いた金薄膜と希硫酸水溶液界面 吸着層の観察

Analysis of adsorbed layer at the interface of Au thin film/dilute sulfuric acid solution by using neutron reflectivity

水沢 まり¹, 桜井 健次², 山崎 大³, 武田 全康³

1.CROSS,2.NIMS,3.JAEA

電気二重層は電極と電解質の界面に常に存在して電極反応の進行に影響を及ぼすとされているが、その構造は電極の表面モフォロジーと密接な関係がある。本研究では、金薄膜と希硫酸との界面の中性子射率測定を行い、回路開放状態での構造評価を行った。

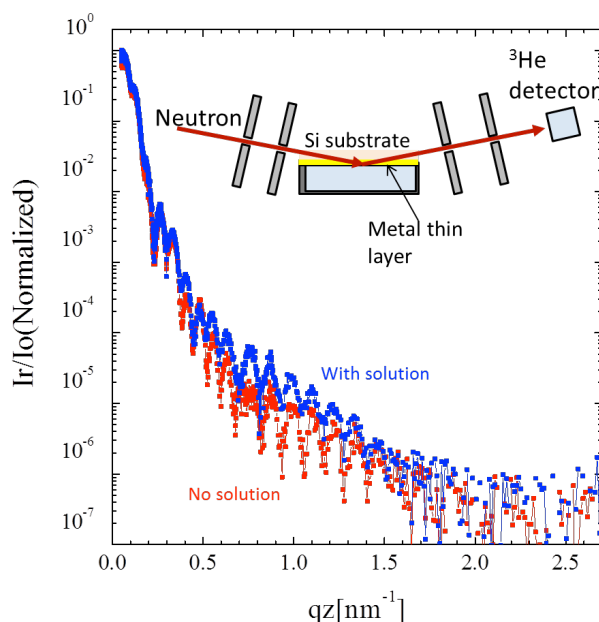
試料となる電極は、シリコン(100)ウエハー上 (30mm×30mm、厚さ2mm) 上に剥離防止のためのクロム薄膜を堆積させた後、金を DC スパッタにより積層させて作製した。金スパッタはアルゴン雰囲気 (8×10^{-2} mbar)、電流は 5mA で 120 秒の通電を行った。X 線反射率のフーリエ解析から全膜厚は 50.8nm、金及びクロムは各々 25nm 程度と見積もられた。

試料電極をテフロン製セルに装着し、参照電極 Ag/AgCl、1mm φ の白金線を対電極として、0.005mol/l 硫酸に浸漬させた状態で中性子反射率を測定した。反射率測定中は電場の印加は行っていない。実験は J-PARC/MLF の BL17 偏極中性子反射率計で非偏極モードで行った。波長領域は 0.22~0.88nm で測定 q_z 領域は $0.05 \sim 2.7 \text{ nm}^{-1}$ で測定した。ビーム照射領域は 13mm×13mm に設定した。

右図のように、溶液に浸漬した場合の反射率は、

$0.5 < q < 1.5 [\text{nm}^{-1}]$ でやや強くなっている。シミュレーションとの比較から、金薄膜と溶液の界面に、散乱長密度が溶液よりも高い領域が厚さ 2nm 程度存在していると考えられる。

界面層の構造を解析するとともに、金電極に外部電場を印加した状態で反射率測定を行い、界面構造の変化を測定する予定である。



大気中 (赤) および硫酸浸漬状態 (青) の金-クロム積層膜の中性子反射率。バックグラウンドを差し引いている。測定配置を挿入図に示した。

ミセル溶液内における Sr^{2+} 蛍光検出の促進と そのメカニズム解明

Enhancement effect on the fluorescence detection of Sr^{2+} in micellar solution and its mechanism

阿久津 和宏、岩瀬 裕希
総合科学研究機構 東海事業センター

微量の Sr^{2+} を検出する方法を開発することは、 Sr^{2+} の生体内挙動の観察や土壌汚染の検査などに有効であると考えられる。我々は、 Sr^{2+} 蛍光プローブとして、*N*-(2-hydroxy-3-(1*H*-benzimidazol-2-yl)-phenyl)-1-aza-18-crown-6-ether (**BIC**) を合成し、それを用いた Sr^{2+} の高感度分析法の開発を行っている。これまでに、有機溶媒中において **BIC** は非常に低い Sr^{2+} 検出限界値を示すことを明らかにした。しかしながら、**BIC** は水溶性が低く、水溶液中では錯形成能が低下するため、これらの性質を改善することは、蛍光プローブとしての応用への展開に重要となる。

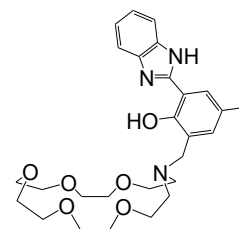


図1 Sr^{2+} 蛍光プローブ **BIC** の構造

我々は、**BIC** を両親媒性のミセル内に取り込み可溶化することで、 Sr^{2+} の検出限界が大幅に向上することを見出した。検出限界が改善された要因としては、ミセル溶液中において $\text{Sr}(\text{BIC})^+$ 錯体の錯生成定数が1桁程度向上したことが挙げられるが、その詳しいメカニズムは不明である。本研究では、XAFS法によりミセル内で生成する $\text{Sr}(\text{BIC})^+$ 錯体の構造を詳細に調べることで、ミセル内疎水空間が錯形成反応に与える影響を構造化学的観点から評価することを試みた。なお、可溶化のための両親媒性分子として、sodium dodecyl sulfate (SDS) 及び sodium laurate (LaNa) を用いた。

図2に、 Sr^{2+} /BIC/SDS 混合溶液の EXAFS 振動及びその動径構造関数を示す。**BIC** は有機溶媒中及び SDS ミセル溶液中で、クラウンエーテルと類似の錯体を形成していることが示された。さらに、SDS ミセル溶液中において、 Sr^{2+} は SDS のスルホニル基と直接的な結合を形成していることが示された。即ち、ミセル溶液中で $\text{Sr}(\text{BIC})(\text{SDS})$ の三元系錯体が生成しており、その結果として Sr^{2+} 検出能が向上したことが明らかとなった。通常の水溶液では Sr^{2+} とスルホニル基の錯形成はほとんど起こらないことから、ミセル内部ではこれら錯体の生成を促進する特殊な場が形成されているものと考えられる。

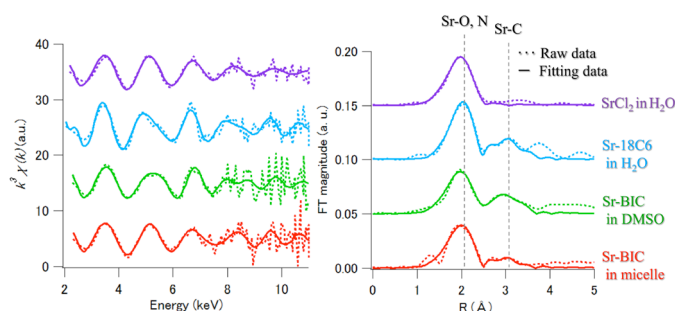


図2 SDSミセル溶液中における Sr^{2+} 錯体溶液のSr-K端EXAFS振動(左)及びその動径構造関数(右)

電気化学 XAFS 測定システムの開発と水分解触媒への応用 XAFS Spectroscopy for Water Splitting Catalysis

吉田真明、光富耀介、近藤寛
慶應義塾大学

[はじめに] 電気化学セットアップを組み合わせた X 線吸収微細構造(XAFS)法は、固液界面で機能する触媒の価数や配位環境、構造などの情報を得ることができ、非常に強力な測定ツールである。中でも、硬 X 線(≥ 5 keV)を用いた XAFS 測定は金属元素を観測できるため、様々な触媒に対して広く用いられている。一方で最近、低エネルギー X 線($2 \text{ keV} < E < 5 \text{ keV}$)や軟 X 線($\leq 2 \text{ keV}$)を用いた電気化学 XAFS 測定装置が開発され、軽元素の測定が可能になっている。そこで我々は、これらの測定システムを PF の BL7A と BL9A に新しく立ち上げ、酸素生成触媒への応用を試みた。

[実験] 軟 X 線を用いた XAFS 測定システムの立ち上げは PF の BL7A で行った($E \leq 1.2 \text{ keV}$)。超高真空のビームラインに Si_3N_4 窓を介して低真空チャンバーを接続し、電気化学セルをチャンバー内に入れることで、軟 X 線 XAFS 測定システムの立ち上げを試みた。低エネルギー X 線を用いた XAFS 測定システムの立ち上げは PF の BL9A で行った($2 \text{ keV} \leq E$)。こちらはヘリウム雰囲気下のビームライン(SX モード)にヘリウムチャンバーを接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置して、低エネルギー X 線 XAFS 測定システムの立ち上げを行った。

[結果と考察] まず、BL7A において、硫酸ナトリウム粉末の Na-K 端(1.1 keV)XAFS 測定と、水の O-K 端(0.5 keV)XAFS 測定を行い、既往の報告と一致するスペクトルを得た。そのため、粉末や溶液の XAFS 測定を問題なく行えることが分かり、今後は電気化学制御システムの構築を目指していく。

次に、BL9A においてリン酸カリウム粉末の P-K 端(2.1 keV)および K-K 端(3.6 keV)XAFS 測定を行い、既往の報告通りのスペクトルを得られることを確認した。続いて、電気化学セルを用いて酸素生成触媒の K-K 端 XAFS 測定を行うと、電気化学反応の進行と共に XAFS 強度が増加する様子が観測されることが分かり、低エネルギー X 線を用いた電気化学 XAFS 測定装置の開発を行うことができた。

[謝辞] 本研究は BL7A(2015G629)と BL9A(2014G539)において行った。実験を進めていくにあたり、PF の雨宮健太教授、阿部仁准教授、仁谷浩明助教、酒巻真粧子助教にお世話になり、北海道大学の朝倉清高教授と高草木達准教授に議論していただいた。

フタロシアニン薄膜と酸化物の界面電子構造 Electronic structure at phthalocyanine-oxide interface

小澤健一¹, 木村結花子², 飛嶋健佑², 加藤博雄², M. D' Angelo³, 間瀬一彦⁴

1 東工大, 2 弘前大, 3 Univ. Pierre et Marie Curie, 4 KEK-PF

金属フタロシアニンは可視光領域に吸収帯を持つ色素分子であり、化学的、物理的に高い安定性を持つ。そのため、有機太陽電池をはじめとする可視光応答有機デバイスの受光体としての利用研究が進められている。有機分子をデバイス材料として利用する時の欠点の一つに電気伝導率の低さがあり、この克服が利用研究の目標の一つになっている。金属フタロシアニン薄膜の電気伝導率を上げる方法の一つとして、アルカリ金属による電子ドーピングが挙げられる。実際、電子ドーピング金属フタロシアニンは高い電気伝導を持つようになり、そのコンダクタンスは金属に特徴的な温度依存性を示すことが見出された[1]。アルカリ金属から供与される電子が金属フタロシアニン分子の空準位(LUMOやLUMO+1など)を占有するプロセスは、空準位が中心金属に局在する軌道か配位子に広がった軌道かで異なることが知られている[2]。ただし、このような違いが電気伝導性にどのように影響するのかは不明であり、そもそも電子ドーピングによる高い伝導性の獲得メカニズムも明らかではないのが現状である。

我々は、アルカリ金属による金属フタロシアニン分子への電子ドーピングのメカニズムや基板の影響を明らかにするために、SrTiO₃表面上に調製したCsドーピング金属フタロシアニン薄膜を光電子分光により観察し、フタロシアニン分子の中心金属の違いやアルカリ金属のドーピング量に依存した電子状態、ならびに薄膜と基板表面との間での電荷移動を検証した。

これまでの研究では、フタロシアニン薄膜と基板表面との電荷授受についてはそれほど注目されてこなかった。本研究では酸化物を基板として用いているため、基板表面のバンドベンディングを追跡することで容易に電荷授受を検証することが出来た。銅フタロシアニン(CuPc)と鉄フタロシアニン(FePc)はSrTiO₃表面から電子を吸引するアクセプターとして、チタニルフタロシアニン(TiOPc)は逆に表面に電子を供与するドナーとして機能することが分かった。ここにCsをドーピングすると、CuPcとTiOPc吸着系では基板表面に電子が供与され、FePc吸着系では電荷授受はほとんど起こらないことが分かった。仕事関数変化も、中心金属の違いに依存して系統的な違いがあることが明らかになった。

[1] M. F. Craciun et al., *Adv. Mater.* **18**, 320 (2006).

[2] P. Gargiani et al., *J. Phys. Chem. C* **114**, 12258 (2010).

The Structure of Cu and Fe-Metal Organic Framework (MOF) thin film on TiO₂(110) surface

田 旺帝¹, 橋本深雪², 近藤敏啓²

1 国際基督教大学 大学院 アーツ・サイエンス研究科, 2 お茶の水女子大学
大学院 人間文化創成科学研究科

多孔性配位高分子(Metal Organic Framework(MOF))は金属イオンと有機配位子の組み合わせにより、多種多様な3次元フレームワーク構造が構築できる¹⁾。そのため、MOF はガス貯蔵や分子ふるい、触媒だけでなく、界面デバイス材料としても応用研究が活発に行われている。例えば、液相エピタキシャル法(LPE)により、自己組織膜(SAM)の表面に成長方向や膜厚、形態が制御された MOF 薄膜合成の研究が報告されている²⁻³⁾。しかし、より多様な機能性をもつ半導体酸化物表面については、MOF 薄膜研究は未だ発展途上である。

これまで、我々は半導体酸化物の一つである TiO₂(110)表面には、有機分子の規整吸着構造の構築が容易である⁴⁾ことに着目し、代表的な MOF である HKUST-1⁵⁾を取り上げ、TiO₂(110)表面に<111>方位で配向が制御された HKUST-1 薄膜が得られることを見出した⁶⁾。

こうした設計指針を基に、我々は、平面型分子を選択的にインターカレーションできる Cu-MOF-2([Cu₂(bdc)₂(H₂O)₂]; bdc = benzenedicarboxylate)⁷⁾及び光触媒として活性を示す Fe-MIL ([Fe₃O(bdc)₃])⁸⁻¹⁰⁾を選び、TiO₂(110)表面での配向制御薄膜の合成を試みた。その結果、Cu-MOF-2 は基板表面に対して<010>方向で成長することを表面 XRD, SEM, 全反射蛍光 XAFS 法(TRF-XAFS)により決定した。一方、Fe-MIL では TRF-XAFS により薄膜化の初期段階からバルク構造に近い構造が形成することを観測した。本シンポジウムではこれら結果の詳細について報告する。

参考文献

- 1) H. Furukawa et al., Science, 341 (2013) 1230444
- 2) O. Shekhah et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 15118.
- 3) H. Gliemann et al., Materials Today, 15 (2012) 110.
- 4) A. Sasahara et al., Phys. Rev. B, 112 (2001) 121406.
- 5) S. Chui et al., Science, 253 (1999) 1148.
- 6) M. Hashimoto et al., Electrochemistry, 82 (2014) 335.
- 7) H. K. Arslan et al., J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 8158.
- 8) W. T. Sun et al., J. Phys. Chem. C, 117(2013)1358.
- 9) H. Hattori et al., ACS Catal., 2(2012)1910.
- 10) C. Ziebart et al., J. Am. Chem. Soc., 134(2012)20701.

「ペロブスカイト太陽電池」モデル界面の電子構造と その水蒸気曝露による変化

Electronic Structures of Model Interfaces inside a “Perovskite Solar Cell” and Their Change upon Exposure to the Humidity

中山泰生¹、早川慧¹、佐藤友哉²、鶴田諒平¹、土手宏樹²、石井久夫²、
間瀬一彦^{3, 4}、Ludmila Cojocaru⁵、内田聡⁵

1 東京理科大学、2 千葉大学、3 KEK、4 総研大、5 東京大学

2009 年に最初に報告されてから[1], ごく短い期間に単素子で 20%以上の光電変換を達成した[2]いわゆる「ペロブスカイト太陽電池」は、有力な次世代エネルギー源として大きな注目と期待を集めているが、素子の安定性、特に湿気に対する耐久性が一つの課題となっている。本研究では、実素子[3]内部の材料間の界面電子構造を紫外・X線光電子分光法によって評価した。

TiO₂ 上に形成された (CH₃NH₃)PbI₃ ペロブスカイト薄膜は、乾燥空気中にて保管の後、窒素を充填した簡易的な「グローブバッグ」を用いて大気に曝すことなく測定システムに導入した。その表面上に p 型有機半導体である N²,N²,N^{2'},N^{2'},N⁷,N⁷,N^{7'},N^{7'}-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (spiro-OMeTAD) ホール輸送層を真空蒸着により段階的に製膜し、測定試料を作製した。さらに、水蒸気雰囲気へ曝露することによる (CH₃NH₃)PbI₃ 薄膜および spiro-OMeTAD との界面電子構造への影響を明らかにするため、50°C に保った湯浴上に 50 分静置した (CH₃NH₃)PbI₃ 薄膜に対しても同様の実験を行った。また、ホール輸送層とアノードとの界面電子構造を明らかにするため、Au 上部電極表面上に spiro-OMeTAD を段階的に製膜した試料に対しても電子構造分析を行い、その後、試料を大気中に取り出し、上記の条件にて水蒸気に曝露することで、ホール輸送材料自体の水蒸気雰囲気に対する安定性を検証することも試みた。

電子構造計測は、KEK-PF BL13B において、Gammadata-Scienta 社製の電子分析器 SES-200 を用いて実施した[2015G141]。励起エネルギーは、価電子帯および真空準位計測の際は 30 eV にて行い、内殻準位計測にあたっては 320 - 1420 eV の領域で励起エネルギー変化させ、深さ依存性の追跡を試みている。本講演では、spiro-OMeTAD と (CH₃NH₃)PbI₃ ペロブスカイトおよび Au アノードとの界面エネルギー準位接続、および各材料に発生するバンドの曲がり、水蒸気曝露に伴うこれらの変化の有無について報告する。

[1] A. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050.

[2] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg (2016/1/23).

[3] L. Cojocaru, et al., *Chem. Lett.* **44** (2015) 1750.

アルカリ金属蒸着タングステンから放出される Ps の飛行時間測定

Time-of-flight measurements of Ps emitted from alkali-metal coated tungsten surfaces

飯田進平^A、和田健^B、望月出海^B、
立花隆行^C、山下貴志^A、兵頭俊夫^B、長嶋泰之^A
^A東理大理、^BKEK、^C立教大理

金属標的に低速陽電子を入射すると、急速に熱化し熱的に拡散して表面に戻る。その一部は電子と束縛しポジトロニウム (Ps) を形成して自発的に真空中に飛び出す。金属中では、Ps は静電遮蔽の強いバルク領域では形成されず表面でのみ形成される。この現象を利用すると、Ps を最表面の分析ツールとして有効に使うことが可能である。

近年我々は、単結晶タングステンに Cs を蒸着することで、蒸着前には観測されなかった低いエネルギーの Ps 成分を観測した。今回、この Ps 成分が Cs 以外のアルカリ金属でも同様に観測されるかどうかを検証するために、Na や Li をタングステンに蒸着して Ps の飛行時間測定を行った。

測定結果を図 1、2 に示す。Na や Li 蒸着でも Cs 蒸着と同様に低いエネルギーの Ps 成分が観測された。この成分はバンド間遷移あるいは表面プラズモン励起[1]によりエネルギーを損失した陽電子によって形成された成分であると考えられる。

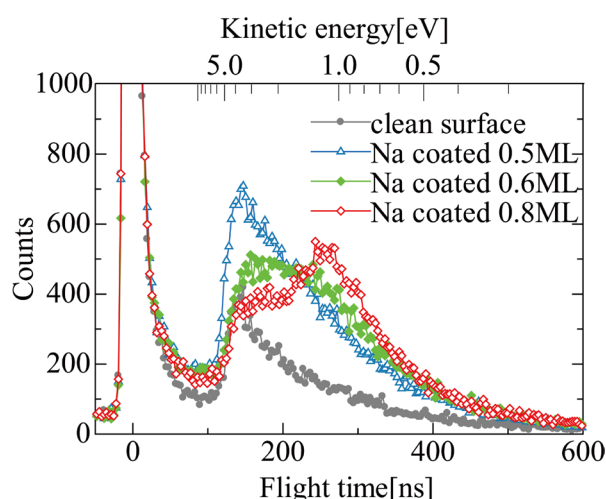


図 1 Na/W(110) から放出される
Ps の飛行時間スペクトル

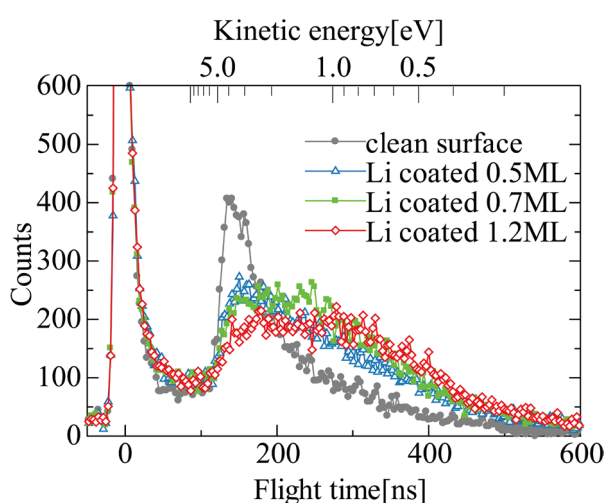


図 2 Li/W(110) から放出される
Ps の飛行時間スペクトル

Reference

[1]P. Soukiasian, *et al.*, *Phys. Rev. B* 31,4911(1985).

Zn-Cu(111)表面におけるメタノールの吸着と反応 Adsorption and reaction of methanol on the Zn-Cu(111) surface

小坂谷 貴典、塩澤 佑一朗、芳倉 佑樹、向井 孝三、吉本 真也、吉信 淳
東京大学物性研究所

銅-酸化亜鉛触媒によるメタノール合成はこれまでに数多くの研究がなされており、既に商業的利用が始まっている [1]。メタノール合成の最終段階として、吸着したメトキシの水素化によるメタノール生成反応が起こる。表面におけるメタノールおよびメトキシの吸着状態を解明することは反応メカニズムの解明に必要不可欠である。本研究では、モデル触媒として亜鉛を蒸着した Cu(111)表面を用いて、メタノールの吸着状態と反応を軟 X 線ビームライン BL-13B における高分解能 XPS により調べた (Proposal No. 2015S2-008)。

清浄 Cu(111)および Zn-Cu(111)合金表面においてメタノールの反応性は低く、加熱によりほぼすべての分子が脱離した。一方、事前に Zn-Cu(111)表面を酸化すると反応性が向上して、メタノール以外の複数の反応生成物由来のピークが O 1s、C 1s とともに観測された (図 1)。講演では、TPD など他の実験結果と併せて反応生成物およびその安定性に関して議論をする予定である。

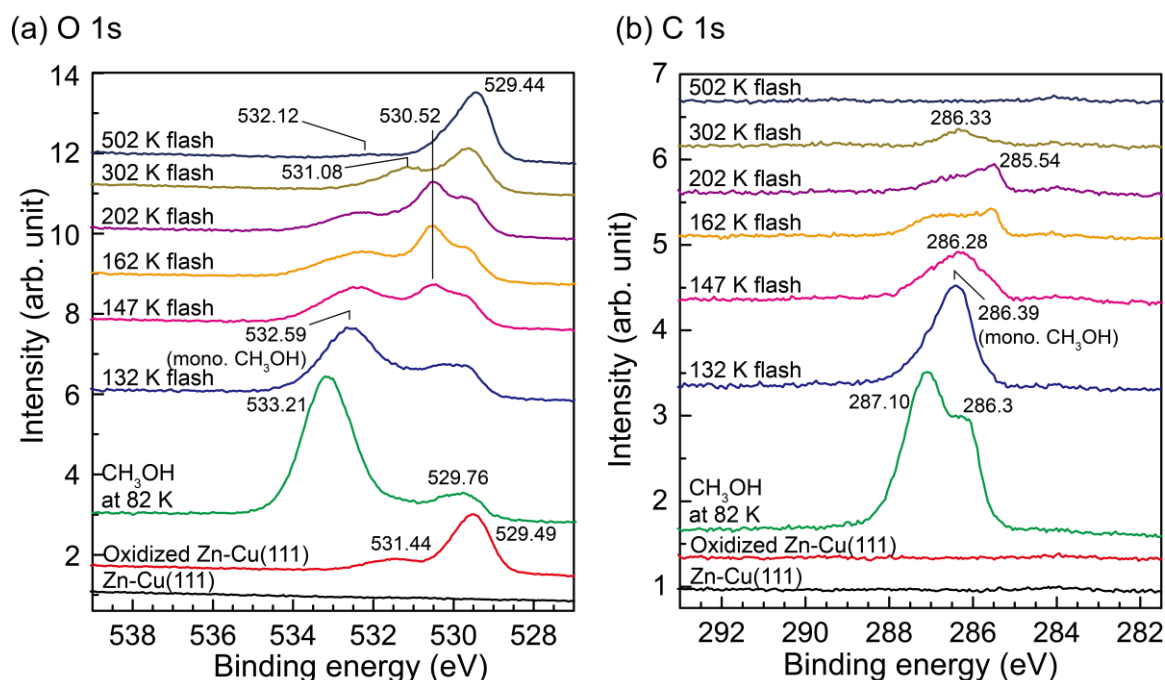


図 1. 酸化 Zn-Cu(111)合金表面における吸着メタノールの(a) O 1s, (b) C 1s XPS スペクトル。メタノールは 82 K で表面に吸着させ、その後表記温度まで段階的にサンプルの加熱を行った。測定は全て 82 K に再冷却した後行った。

準大気圧 X 線光電子分光を用いたイリジウム(111)単結晶 表面上の CO および NO 吸着と反応

Adsorption and reaction of CO and NO on Ir(111) surface investigated by near ambient pressure XPS

上田昂平¹、鈴木和馬¹、豊島遼¹、紋谷祐爾¹、吉田真明¹、伊勢川和久¹、
雨宮健太²、間瀬一彦²、池田英恵³、小池洋一³、仁藤丈裕³、近藤寛¹

1 慶大理工、2 高エネ研、3 トヨタ自動車

【緒言】

自動車の排ガスには一酸化炭素や窒素酸化物などの有害な物質が含まれており、これらは白金などの白金族元素の一部を用いた三元触媒を使って無害化されている。イリジウム(Ir)は白金族元素のひとつであり、酸素過剰雰囲気において他の白金族元素に比べ高い NO 転換率や N₂ 選択性を示すなど、特異な性質を有している。また、一般に表面科学実験は超高真空下で行われているが、実際に触媒が動作している環境は大気圧であるため、この圧力差を埋めることが実際の系について理解することに重要だと言われている。

本研究では準大気圧下での Ir(111)単結晶上の CO および NO 吸着と CO による NO 還元反応について X 線光電子分光(XPS)と質量分析(MS)を用いてその場観察をした。

【結果と考察】

Ir(111)表面上に室温で CO および NO をそれぞれ準大気圧下でその場観察すると、導入圧に応じて吸着量が増加し、CO では周期構造が変わり、NO では開裂によって生じる原子状窒素や酸素が見られなくなった。

次に、¹³CO と NO を 50 mTorr ずつの一定圧下において Ir 単結晶の温度を上げ、その様子を XPS と MS でその場観察した(図 1)。昇温直後の表面は CO のみが吸着しており、昇温に従い CO の被覆率が下がると NO が解離吸着し、250 °Cほどから N₂ の生成が見られた。よって触媒が活性になるためには表面を覆っている CO が脱離し、CO による被毒が解ける必要があることがわかった。最も活性な 350 °Cでの表面には CO や N、O が高被覆率で存在し、NO の開裂が律速ではないことがわかった。また、副生成物の N₂O は見られなかった。

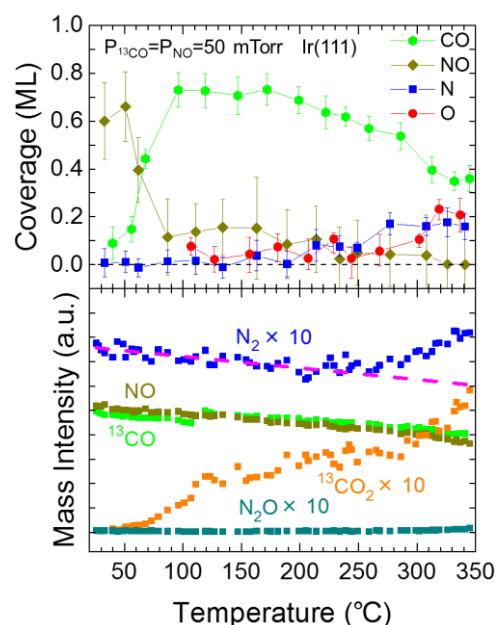


図 1 CO+NO ガス導入下の表面吸着種の被覆率 (上)と気相種の分圧(下)。

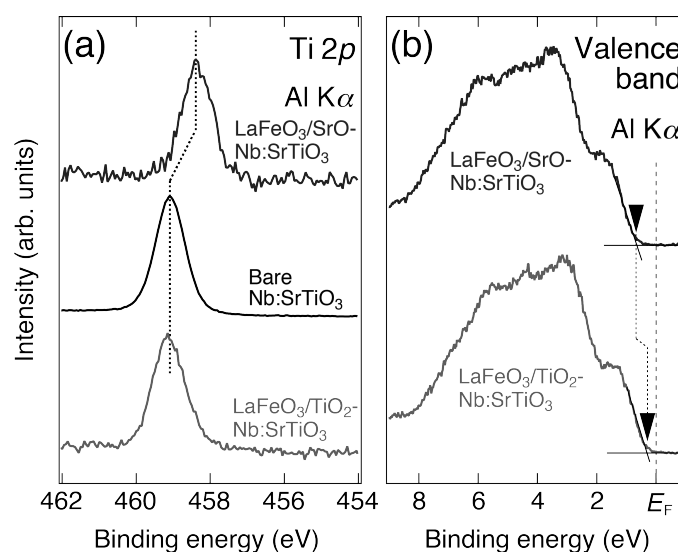
終端面制御した $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ ヘテロ接合の 界面電子状態

Electronic states of termination-layer-controlled $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ heterointerfaces

簗原誠人¹、北村未歩¹、三橋太一²、小林正起¹、堀場弘司¹、組頭広志^{1,2}
¹高エネ研、²東北大院理

極性不連続を有する酸化物ヘテロ接合界面では、終端面の違いに依存した特異な電子状態が発現することが知られている^[1]。代表的な例は、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における導電層の形成である。この現象は、上部層における内部電位発散を抑制するために、Ti の価数に自由度を持つ SrTiO_3 側に $e/2$ の電荷が誘起されることで発現すると考えられている^[2]。このような極性不連続を持つ界面の電子状態についてより深い知見を得る上で、上部層側にも価数変化の自由度を導入した場合について調べることは意義深いと考えられる。そこで今回我々は、価数の自由度を持つ絶縁体である LaFeO_3 を用いた $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ ヘテロ接合に着目し、その界面電子状態の終端面効果を光電子分光により調べたので報告する。

図 1(a)に終端面制御した LaFeO_3 (10 u.c.) / Nb:SrTiO_3 ($\text{LaFeO}_3/\text{TiO}_2\text{-Nb:SrTiO}_3$ と $\text{LaFeO}_3/\text{SrO-Nb:SrTiO}_3$) ヘテロ構造、および参照用としての Nb:SrTiO_3 基板の Ti 2*p* 内殻準位スペクトルを示す。基板のエネルギー位置と比較すると、 TiO_2 終端界面ではほとんど違いが見られない一方で、 SrO 終端界面では空乏層形成による低結合エネルギー側へのシフトが明確に観測されている。また、 LaFeO_3 薄膜の価電子帯スペクトル (図 1(b)) においては、終端面を TiO_2 から SrO に変えることで、価電子帯スペクトルがその形状を保ったまま高結合エネルギー側に 0.4 eV 程度シフトしている。これらの結果は、界面終端面の違いによる LaFeO_3 薄膜の内部電場反転を反映したものであると考えられる。



- [1] H. Y. Hwang *et al.*, Nat. Mater. **11**, 103 (2012).
[2] N. Nakagawa *et al.*, Nat. Mater. **5**, 204 (2006).

図 1 終端面制御した $\text{LaFeO}_3/\text{Nb:SrTiO}_3$ の (a) Ti 2*p* 内殻準位スペクトル、(b) 価電子帯スペクトル

Pd 修飾 Cu(111)表面における水素の吸着と脱離

The adsorption and desorption of hydrogen on Pd modified Cu(111)

塩澤佑一郎、小板谷貴典、芳倉佑樹、向井孝三、吉本真也、吉信淳
東大物性研

水素分子の解離吸着は、メタノール合成などの水素化反応や水素ガスの高純度化用セパレータにおいて重要であり、水素エネルギー関連技術の発展とともに盛んに研究されてきた。Pd は比較的低い活性化エネルギーで水素分子を解離することから、水素化反応の触媒に利用されている。先行研究では、Cu(111)表面に Pd を蒸着すると、水素分子が Pd サイトで解離吸着し、生成した水素原子が Cu 表面上をスピルオーバーすることが報告されている [1, 2]。しかし、Pd 修飾 Cu(111)表面の電子状態とその表面における水素の吸着・脱離の微視的メカニズムは完全に明らかになっていない。

そこで、本研究では Pd で修飾した Cu(111)表面における水素の解離吸着と脱離を昇温脱離法 (TPD)と X 線光電子分光 (XPS) (PAC=2015S2-008)を用いて調べた。下図は Pd を Cu(111)表面に蒸着して合金化し、80 K で水素を 10 L 曝露後にサンプルを加熱したときの一連の Pd 3d XPS スペクトルである。Pd 修飾 Cu(111)表面に 80K で水素を 10L 曝露したところ、Pd 3d は高結合エネルギー側にシフトした。一方で、Cu 3p はシフトしなかった。このことから今回の実験条件では、水素原子は 80K において Cu(111)表面をスピルオーバーせず、Pd 原子周辺に局所的に吸着していると考えられる。

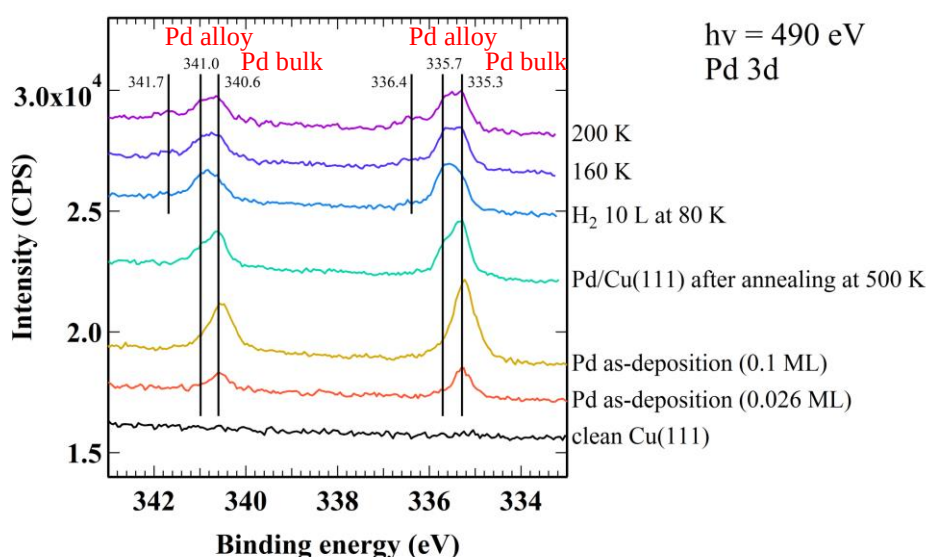


図 Pd/Cu(111)の表面化学状態と、80 K で水素を 10 L 曝露後にサンプルを加熱したときの一連の Pd 3d XPS スペクトル。

- [1] H. L. Tierney *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246102 (2009).
[2] G. Kyriakou *et al.*, Science, **335**, 1209 (2012).

電気化学的に電位制御された Pt 薄膜表面構造の 偏光全反射蛍光 XAFS による研究 Study of electrochemically potential controlled Pt thin-film surface structure using polarization-dependent total reflection fluorescence XAFS

脇坂祐輝¹、上原広充¹、大場惟史¹、上村洋平^{1,2}、Qiuyi Yuan¹、Natee Sirisit³、
桜田慎也³、吉田康平³、高草木達¹、大平昭博^{4,5}、朝倉清高¹

1 北大触媒研、2 分子研、3 北大工、4 産総研、5 FC-Cubic

固体高分子形燃料電池は燃料電池自動車をはじめ水素エネルギー社会実現に向け重要な役割を担うと期待されているが、アノード・カソードにおける効率的な水素酸化・酸素還元反応の進行において現状 Pt 触媒が不可欠となっている。高価で資源的に希少な Pt の量を減らしつつ、高効率化や長寿命化を目指した研究開発が必要であり、そのためには反応中の Pt 表面・アイオノマー界面の複雑な構造を理解することが重要である。そこで本研究では反応中の Pt 表面に関する基礎的な知見を得る目的で、Pt 多結晶薄膜表面を電気化学的に電位制御し、偏光依存全反射蛍光 X 線吸収微細構造 (PTRF-XAFS) 法により、水素やアニオンが吸着した表面の構造を調べた。

Pt 多結晶薄膜試料は Si(111)ウエハー基板に 5 nm 厚の Ti をバッファ層とし、RF スパッタ法により 30 nm 厚蒸着することで作成した。Pt L3 端 XAFS 実験は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー (KEK-PF) の BL9A にて行った。測定は試料を PTRF-XAFS 用 in-situ セル内で電位制御 (対極: 白金コイル、参照極: Ag/AgCl、電解質: 50 mM 硫酸水溶液) させながら、s および p 偏光全反射条件を満たすよう X 線を照射し、多素子半導体検出器により蛍光線を検出した。各電位において得られた蛍光スペクトルを自己吸収補正したのちに配位数固定で解析した結果 (Pt-Pt の Debye-Waller 値 σ と結合長 r) を下図に示す。0.01 V、-0.11 V では水素吸着により Debye-Waller 値が減少していることがわかる。当日はこれら結果をより詳細に議論する予定である。

本研究は NEDO「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／触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に連成した解析、セル評価」プロジェクトから支援を受けている。

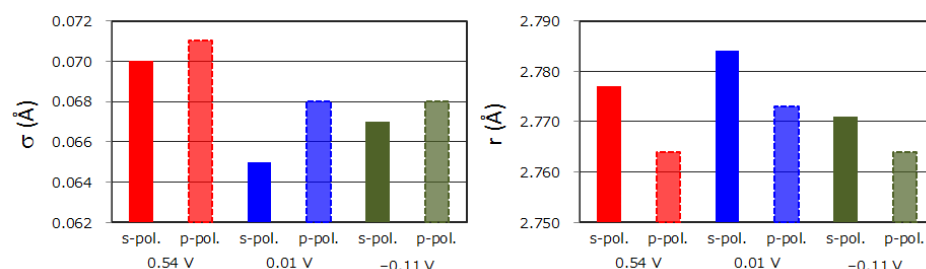


図: 特徴的な電位における Pt-Pt の Debye-Waller 値および結合長

PEG ブラシへの混合シクロデキストリンの包接 Inclusion of mixed cyclodextrins with PEG brush

鈴木北斗¹、伊藤耕三¹、高橋祥子¹、山田悟史²、横山英明¹

1 東大院新領域、2 KEK

【諸言】典型的なポリロタキサンはポリエチレングリコール(PEG)と α -シクロデキストリン(α -CD)から合成されるが、その合成過程で凝集・沈殿するため、その包接過程を研究した例は少ない。包接過程において CD 間の水素結合が重要な働きをしていると言われているが、CD の水酸基の減少による包接過程への影響は知られていない。本研究では、PEG ブラシに未修飾 CD や数種類の修飾 CD が包接する過程を、中性子反射率測定で経時的に観察し、できた包接錯体については GI-WAXS で観察した。

【実験】 α -シクロデキストリン(unCD)、ヒドロキシプロピルシクロデキストリン(HPCD)を用い10wt%の溶液を調製した。また、unCDの5wt%水溶液、その水溶液にHPCDを加えunCD:HPCD=9:1、7:3、5:5の比率で調製した試料を用意した。金の表面に「金-チオール反応」でPEG6000($M_n=5000$)の片末端を固定化した後、各種CD溶液を注入し、包接過程を中性子反射率測定により観察し、包接錯体についてはGI-WAXSで観察した。

【結果・考察】Figure 1に中性子反射率測定の結果を示す。この図においてunCD10wt%とHPCD10wt%を比較することで、後者よりも前者の方が飽和包接率が高く、包接速度が速いことが示唆された。また、unCD5wt%とunCD10wt%を比較すると、unCD5wt%の方が飽和包接率が高くなっていることが分かる。これは、unCD10wt%では濃度が高いため初期の包接速度が高く、凝集の形態が乱雑になってしまうため、unCD5wt%より包接率が低くなったと考えられる。さらに、unCD5wt%、CD91HP、CD73HP、CD55HPを比較すると、HPCDの添加量が多いほど飽和包接率が高くなっていることが分かる。これは、HPCDの添加量が多いほど、CDの横の水素結合力を弱め、より秩序性が高い包接錯体を作るためであると考えられる。

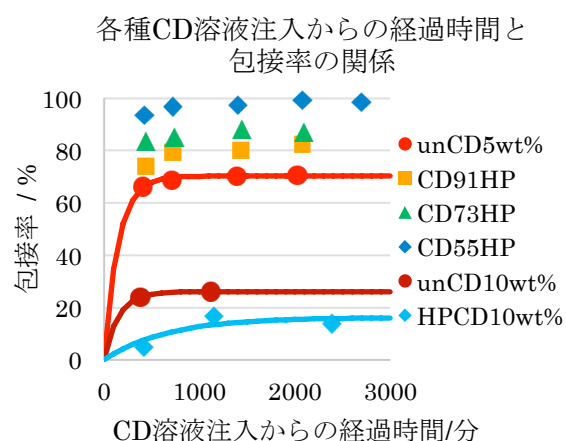


Figure 1 中性子反射率測定結果

π 共役系炭素材料へのリンドーピングによる 吸着脱硫特性の向上 Improvement of desulfurization properties of π -conjugated carbon materials by phosphorus doping

下山巖、馬場祐治
日本原子力研究開発機構

【Introduction】近年、カーボンナノチューブやグラフェンなどの π 共役系炭素材料に対してヘテロ原子をドーピングすることで触媒特性などの機能性を制御する研究が精力的に行われている。我々は、このようなカーボンアロイ材料の吸着脱硫材への応用が可能かどうかを確かめるため、 π 共役系炭素のモデル構造として高配向熱分解グラファイト(HOPG)を選び、N と P をそれぞれドーピングした HOPG のチオフェン吸着特性について調べた。

【Experimental】実験は KEK-PF BL27A において行った。ドーピングにはイオン注入法を用い、Pドーピングには PCl_3 ガスを用い、そのイオン化で生じたフラグメントイオンを 3keV で加速しながら基板に照射した。照射は室温もしくは 700°Cで行い、照射後 800°Cで5分間のアニーリングを行った。Nドーピングには N_2 ガスを用い、Pドーピング同様に室温及び高温ドーピング試料を作製した。Pドーピング試料に関しては P K 端 NEXAFS の偏光依存性を測定した。また、照射損傷の影響を調べるため Ar^+ イオンの室温照射と 800°Cアニーリングを行った試料も作製し、これらの5試料に対してチオフェンガスを飽和吸着させた。チオフェン吸着後 3keV の単色軟 X 線で XPS 測定を行い、S1s と C1s の光電子ピーク強度比からチオフェン被覆量を評価した。

【Results and Discussion】チオフェン吸着量とドーパント濃度から各試料のチオフェン吸着能を比較すると Pドーピング試料は Nドーピング試料の約 20 倍のチオフェン吸着能を示し、室温 Pドーピング試料は高温 Pドーピング試料の約 10 倍のチオフェン吸着能を示した。我々は P K 端 NEXAFS の偏光依存性解析により高温での Pドーピングは平面構造の P サイトを形成し、室温での Pドーピングは曲面構造の P サイトを形成することを明らかにしており、これらの結果は曲面構造 P サイトが形成された場合に高いチオフェン吸着特性を持つことを示している[1]。当日はこれらの結果に対する分子軌道計算解析結果についても報告する。

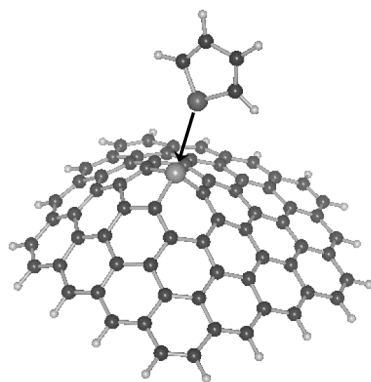


図 1. 曲面構造 P サイトへのチオフェン吸着の模式図。

[1] I. Shimoyama *et al.*, Carbon 96(2016) 115-125.

様々な圧力媒体を用いた窒化ホウ素の構造相転移 Structural phase transition of boron nitride pressurized using various pressure medium

梅津拓人¹, 中山敦子², 中野智志³, 谷口尚³, 星野豪⁴, 佐藤貴明⁴
山田裕¹, 石川文洋¹, 大村彩子²
新潟大理¹, 新潟大超域², NIMS³, 新潟大院自然⁴

六方晶窒化ホウ素(hBN)は常温、常圧で安定な物質であり、125 kbar まで加圧するとウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)に相転移することが知られている[1]。この構造相転移は”マルテンサイト変態”と呼ばれ、結晶格子の各原子が拡散を伴わずに移動することで新たな結晶構造に変わる。一般に温度や圧力を下げると元の相に戻るため、マルテンサイト変態は可逆的である。しかし、wBN の場合、圧力を元に戻しても、試料は hBN には戻らず、wBN のまま回収できることが報告されている[2]。本研究ではhBN からwBN への相転移の詳細なメカニズムを解明を目的として、Ne、He を圧力媒体に用い、圧力下における X 線回折実験をおこない、先行研究と比較した。測定したデータをもとに体積弾性率と、モードグリユナイゼンパラメータを求めた。体積弾性率は 29.742GPa、モードグリユナイゼンパラメータは 0.595 と求められ、先行研究での体積弾性率 19.5GPa、モードグリユナイゼンパラメータ 0.39と異なる結果が得られた。本講演では、この体積弾性率、モードグリユナイゼンパラメータの値の違いについて議論する。

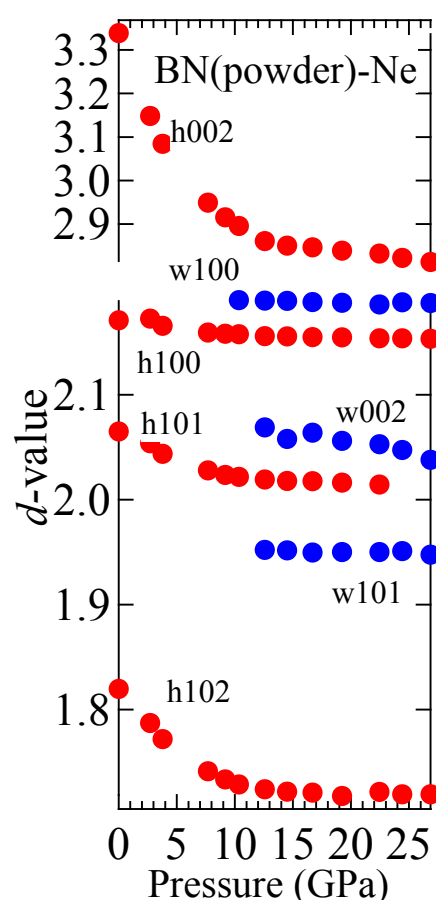


図 BN-Ne の d 値の圧力変化

参考文献

- [1] F.P.Bundy *et al.*, J.Chem.Phys.38,1144 (1963)
- [2] F.R.Corrigan *et al.*, J.Chem.Phys.63,3812 (1975)

メタノール電気化学酸化における 白金(111)電極表面構造変化のその場追跡 Monitoring the Pt(111) electrode surface structure during the electrochemical oxidation of methanol

白澤 徹郎^{1,2}、Voegeli Wolfgang³、荒川 悦雄³、高橋 敏男³、
増田 卓也^{2,4}、魚崎 浩平⁴、松下 正⁵

¹ 東京大学、² JST さきがけ、³ 東京学芸大学、⁴ 物質・材料研究機構、⁵ KEK-PF

電気化学反応過程を理解するためには、反応中の電極表面を原子レベルでその場評価することが重要である。本研究では、直接型メタノール燃料電池のモデル系として、燃料極に Pt(111)単結晶電極を用い、メタノール電気化学酸化反応中の燃料極表面の構造変化を、波長分散型 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱法[1]を用いてその場追跡した。直接型メタノール燃料電池は、メタノールを改質処理無しでそのまま燃料として利用できる利点があり、コンパクトな可搬型電源として期待されている。問題点の 1 つとして燃料極の過電圧があり、メタノール酸化分解の中間体である CO 分子の Pt 燃料極表面への吸着が原因とされている。

本実験では、電解質として 0.5M CH₃OH に支持塩 0.1M HClO₄ を加えたものを用いた。Pt(111)表面は、Ar/H₂ 雰囲気中で約 1600°C で誘導加熱して清浄化した。CTR 散乱実験には、エネルギー範囲 16–23 keV の波長分散集束 X 線を用いた。

サイクリックボルタモグラム (CV) と CTR 散乱プロファイルを同時測定し、構造解析によって、図 1 に示す Pt(111)最表面原子層の変位 (Δz) と CV 曲線の関係が得られた。 Δz は表面の吸着種に依存し、低電位側で CO が多く吸着した表面は Δz が大きく、高電位側で OH が吸着した表面は Δz が小さい。0.6 V 付近において Δz と CV 曲線にヒステリシスが現れており、これは吸着 CO の存在が過電圧の原因であるというこれまでの結果を強く支持する。

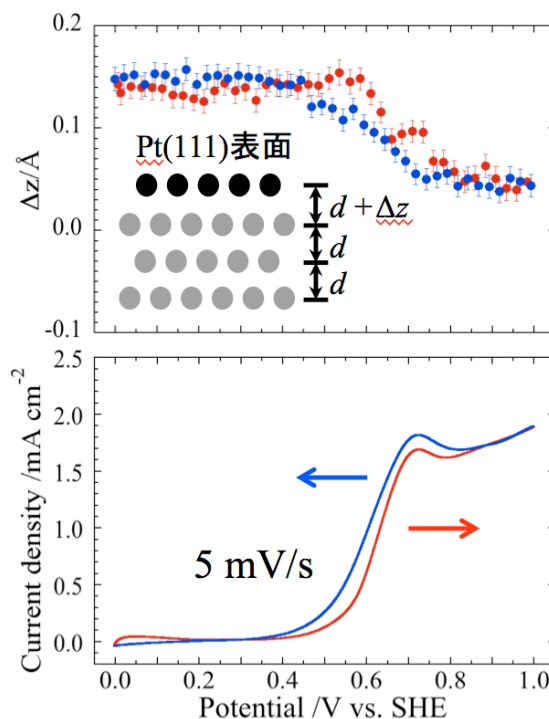


図 1. (上図)メタノール酸化反応中の Pt(111)最表面原子層の変位。(下図)対応する CV 曲線。

高温高圧力下における酸化水酸化鉄のX線回折実験 X-ray diffraction study of iron oxide-hydroxide at high pressures and high temperatures

鈴木昭夫
東北大院理

地球表面を覆うプレートのうち、海洋プレートは日本列島のようなプレート衝突境界において地球内部(マントル)へと沈み込む。これに伴って、地球内部には表層の水が運び込まれていると考えられている。地球内部において、水は流体のほか、含水鉱物中の水酸基などとなって存在しており、マグマ生成や岩石の物性に大きな影響を与えている。このため、地球内部の「水」について様々な研究が行われている。さて、Dobson and Brodholt (2005)は、太古代の地球において海底に堆積した縞状鉄鉱層がプレートとともに沈み込み、地球深部の核-マントル境界に滞留しているというモデルを提唱した。縞状鉄鉱層には酸化水酸化鉄が含まれるため、これが沈み込むと地球内部に水がもたらされることが考えられる。したがって、地球内部における酸化水酸化鉄の安定領域や物性を調べることは重要である。そこで本研究では、 FeOOH について高温高圧力下でX線その場観察実験を行ったので報告する。実験は PF-AR の NE7A ステーションで行った。高圧発生にはステーションに設置されたマルチアンビル装置 MAX-III を使用し、Ge 半導体検出器を用いて高圧セル内の試料のX線回折データを取得した。試料には米国産の goethite (α - FeOOH)を使用した。圧力は、試料と混合した NaCl の格子体積をもとに、状態方程式を用いて決定した。実験の結果、 α - FeOOH は $7.8 \pm 0.5 \text{ GPa}$, 600°C において InOOH 構造の ϵ - FeOOH へと相転移することが確認された。 ϵ - FeOOH は下部マントル条件でも安定である。したがって、核-マントル境界まで沈み込んだ縞状鉄鉱層は核と反応して核に水素を供給する可能性が考えられる。

ジルコニウム構造相転移の観察 Structural Phase Transition in Zr

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

第4族元素の遷移金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム等)は、工業的な関心から、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、ジルコニウムに注目し、高温高压条件下での結晶構造の変化を観察し、構造相転移境界を精密に決定することを試みた。常温常圧では、ジルコニウムは α 相と呼ばれ、hcp 構造を持つ。圧力上昇にともない α 相から ω 相(hexagonal)へ相転移することが知られている。さらに高压条件では、 ω 相から β 相(cubic)へ相転移することが確認されているが、過去の研究では相転移圧力に見積もりに関して、大きな差異が報告されている。そこで、この ω - β 相転移境界を再評価することを目的とし、高温高压実験と放射光 X 線回折実験を組み合わせ、て研究を行った。

実験は、AR-NE1A で行い、ハッチ内にダイヤモンドアンビル型高温高压発生装置を持ち込み、X 線回折その場観察を試みた。実験試料は、ジルコニウム粉末を用い、試料容器中の発生圧力を見積もるために NaCl の粉末を使用した。測定した NaCl の体積と、熱電対で測定した試料温度を、NaCl の状態方程式へ組み込み、その結果から、発生した試料容器中の圧力を見積もることができる。試料の加熱は、ヒーター加熱法を用いた。この加熱方法は、極めて安定した試料加熱を行うことができ、試料温度も正確に測定することが可能である。

加圧、加熱、減圧の行程を何度も繰り返し、 ω 相から β 相への相転移境界を精密に決定した。我々の実験結果から見積もられた室温での相転移圧力は、過去のダイヤモンドアンビル法や衝撃圧縮実験による研究と矛盾のない34 GPa という値を得た[1]。しかしながら、過去のマルチアンビル型高温高压発生装置を用いた研究とは、明らかに異なった値である。また、本研究で決定された相転移境界の傾き(温度依存性)も、過去のマルチアンビル型高温高压発生装置を用いた研究とは一致しない。この差異の原因の一つは、マルチアンビル型祖高温高压発生装置を用いた研究において、構造相転移におけるカインेटクス効果の影響が大きかったためと考えられる。他の要因としては、未同定の相が存在し、その影響を考慮できなかった可能性もあるので、今後、ジルコニウムの相図に関して、さらなる精査が必要であると考えている。

References

- [1] S. Ono, T. Kikegawa (2015) J. Solid State Chem., 225, 110–113.

新充填スクッテルダイト化合物 $\text{AOs}_4\text{P}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の高圧合成過程その場観察

In situ X-ray observation of synthesizing process for new filled skutterudite compounds $\text{AOs}_4\text{P}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

関根ちひろ, 出南真吾, 金澤昌俊, 池守慶亮, 西根康平
室蘭工大院工

高圧合成法は常圧下では得られない物質や合成が極めて困難である物質を合成できる試料合成方法であるが、純良試料合成のための最適条件を見出すには、多大な時間と労力を必要とする。特に、新物質探索では、膨大な実験の繰り返しが必要となる場合がある。そこで、我々は放射光X線を用いて、高温高圧下における試料の合成過程をその場観察することで、不純物相の生成を抑え、目的物質の単一相試料を合成するための最適条件を決定し、効率的な新物質開発を行っている。今回は、アルカリ土類金属元素を含む新充填スクッテルダイト化合物に関する実験結果を報告する。

充填スクッテルダイト化合物は次世代の高効率熱電変換材料への応用が期待されている物質である。また、非BCS超伝導、多極子転移、重い電子系的振舞、非フェルミ液体的振舞、金属-絶縁体転移などの強相関電子系物質に特有の異常物性を示すことから、物性研究者の注目を集めている物質でもある。充填スクッテルダイト化合物は試料合成が極めて困難な物質であるが、我々はその場観察実験を活用し、高圧合成法により、これまでに新物質を含む多くの化合物の合成に成功している [1, 2]。

その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設の実験ステーション AR-NE5C で行った。圧力発生にはキュービックアンビル装置 (MAX80) を用い、白色X線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法粉末X線回折により行った。

対象とした試料は、 $\text{AOs}_4\text{P}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) で、出発物質として各元素粉末を組成比どおりに混合したものを用い、圧力 3.5~4 GPa、温度は室温から約 1300°C の範囲で、各試料の反応過程をその場観察した。いずれの試料も高温高圧下において、スクッテルダイト構造を取ることが確認でき、 $\text{CaOs}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$ 、 $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$ の 3.5~4 GPa における最適合成温度は、それぞれ、1050~1150°C、1000~1100°C、1025~1060°C であることを見出した。

[1] C. Sekine *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 093707.

[2] C. Sekine *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012120.

イオン液体の結晶多形

Crystal polymorphs of ionic liquids

阿部 洋¹、岸村浩明¹、浜谷 望²、¹防大材料、²お茶女人間

イオン液体は常温で液体となる不思議な溶融塩である。イオン液体は持続可能な社会実現のためのグリーンケミストリ分野で期待されている。例えば、電気化学(各種バッテリー)、触媒、CO₂ 分離回収、バイオディーゼル等の応用・実用化が進んでいる。一方、ユニークな特性を有するイオン液体の基礎研究も盛んに行われている。親水性イオン液体中に、水分子がナノスケールで閉じ込められることが分かった[1]。MD シミュレーション[2]からイオン液体の極性・非極性ナノドメインの界面近傍に閉じ込められていると考えられる。液体状態であるにもかかわらず、多様なナノ構造[3-5]が発現するメカニズムは良く分かっていない。そこで我々は低温・高圧下の結晶構造を調べ、ナノ構造形成に起因する分子間相互作用を明らかにすることを目的とする。

これまでに [DEME][BF₄]⁻ の低温 [LT] と高圧 [HP] 相の結晶構造を求めた[6]。また、低温で結晶多形[7]を示す [C₄mim][PF₆]⁻ の高圧 X 線回折実験を行い、高圧の結晶多形が低温のものと異なることを明らかにした[8]。これまで

の結晶相の変化と [DEME][PF₆]⁻ の低温・高圧の結晶多形を比較して(表 1)、DEME⁺ と MEMP⁺ カチオンの効果について議論する。

	C ₂ mim ⁺	C ₃ mim ⁺	C ₄ mim ⁺	DEME ⁺	MEMP ⁺
NO ₃ ⁻	LT: Cryst.	LT: -	LT: cc	LT: Amor.	LT: cc
	HP: Cryst.	HP: -	HP: Amor.	HP: Amor.	HP: ?
BF ₄ ⁻	LT: Cryst.	LT: Amor.	LT: Glass	LT: Cryst.	LT: cc
	HP: dc	HP: ?	HP: Amor.	HP: dc	HP: ?
PF ₆ ⁻	LT: Cryst.	LT: Cryst.	LT: cc	LT: Cryst+cc	LT: Cryst.
	HP: Cryst.	HP: ?	HP: Cryst.	HP: Cryst+dc	HP: ?
TFMS ⁻	LT: Cryst.	LT: -	LT: Cryst.	LT: Amor.	LT: Cryst.
	HP: ?	HP: -	HP: dc	HP: Amor.	HP: ?
TFSI ⁻	LT: cc	LT: Amor.	LT: cc	LT: Amor.	LT: Amor.
	HP: Cryst.	HP: ?	HP: ?	HP: Amor.	HP: ?

表 1 低温・高圧の固体相。(cc: cold crystallization, dc: decompression crystallization)

- [1] H. Abe *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 1175–1180.
- [2] W. Jiang, Y. Wang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 4812–4818.
- [3] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **115** (2015) 6357–6426.
- [4] T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **115** (2015) 11379–11448.
- [5] H. Abe *et al.*, *J. Mol. Liq.* **210** (2015) 200–214.
- [6] H. Abe *et al.*, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **54** (2014) 012003-7.
- [7] T. Endo *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 5383–5390.
- [8] H. Abe *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **118** (2014) 1138–1145.

高温高压下におけるメタンハイドレートの 安定性と物理化学挙動の解明 Experimental study on the stability and physicochemical behavior of methane hydrate under high pressure and high temperature

門林宏和¹, 大藤弘明¹, 平井寿子¹, 小島洋平¹,

山本佳孝², 大竹道香²

1 愛媛大・地球深部研, 2 AIST

氷やガス, またそれらからなるガスハイドレートは太陽系の氷惑星・衛星の重要な構成成分と考えられている. ガスハイドレートの代表的物質であるメタンハイドレート(MH)には, 立方晶相sl, 六方晶相sHおよび斜方晶相filled ice Ihの3つの相が知られている [1-3]. 前二者は水分子(ホスト)が水素結合でケージを形成し, その中にメタン分子(ゲスト)を内包するケージ構造をとる. 一方, filled ice Ihは氷Ihに類似した氷のフレームワーク中にメタン分子が充填された構造をとる[3]. 最近の室温・低温高压実験により, filled ice Ihに充填されるゲストメタン分子の自由回転が圧力と低温により抑制され配向の秩序化が起きると示され[4], また室温下45 GPa以上で新たな高压相(HP1相)の存在が報告されている[5]. しかしながら, 従来のMHの研究は主に室温から低温高压下で行われており, 海王星などの氷天体の内部構造を考える上で重要となる高温高压下での相転移や物性に関する研究は皆無である. そこで本研究は, 高温高压下におけるMHの状態変化の解明を目的とし, 放射光X線回折とラマン分光観察を行った.

ファイバーレーザー加熱による高温高压下その場X線回折の結果, HP1相は少なくとも約1300 K・63.7 GPaまで存続し, さらに温度を上げると約1600 K・65.6 GPaで同相の回折線は消滅することが分かった. また, クエンチ後の試料ではHP1相とは異なる新たな回折線の出現とダイヤモンドの生成が観察され, メタン分子の解離が示唆された. 同様に, ラマン分光観察でも, ダイヤモンドの存在とHP1相とは異なる新たなC-H振動モードが観察された. 加えて, 加熱前には観察されなかった固体水素の振動モードが観察され, メタン分子の解離を示唆する明確な証拠が示された. これらの結果から, MHは高温高压下で氷VIIと固体メタンに分解し, さらに高温下においては, 未知の高温高压相の生成とメタン分子の分子解離が起こり, 結果として水素の放出とダイヤモンド生成が進行するという一連の状態変化を示すことが明らかとなった.

- [1] Hirai *et al.*, J. Chem. Phys. **115**,7066 (2001) [2] Loveday *et al.*, Nature. **410**,661 (2001)
[3] Shimizu *et al.*, J. Phys. Chem. B. **106**,30 (2002) [4] Tanaka *et al.*, J. Chem. Phys. **139**,104701 (2013)
[5] Machida *et al.*, Phys. Earth Planet. Inter. **155**,170 (2006)

ヨウ化錫液体の密度異常 Density Anomaly in Liquid SnI₄

淵崎員弘¹, 大村彩子², 鈴木昭夫³, 浜谷望⁴

1 愛媛大理, 2 新潟大研究推進機構, 3 東北大理, 3 お茶大院人間文化

水の示す様々な熱力学的異常性が第二臨界現象に還元されるとすれば矛盾なく、且つ、比較的単純に理解できる[1]。しかし、このシナリオには第二臨界点の存在が大前提であり、この存在が立証されない限り、シナリオの完結には至らない。その臨界点は水の過冷却限界を超えた低温側にあるとされており、我々のアクセスを頑なに拒んでいる。そこで、バルクの水ではなく、ナノ領域に閉じ込めた水を使って、この臨界点を過冷却温度以上に引き上げる試みがなされている[2]が、計算機シミュレーション[3]以外にその存在を有意に示せる事実は出されていない。

一方、我々はヨウ化錫系が水同様の不定形多形状態図を有することを明らかにしてきた[総合報告として 4]。特筆すべき点はヨウ化錫の低压液体と高压液体の間に僅かながら(約 0.4 g/cc)ではあるが有意の密度差があることを見出したことである。また、臨界点より高温の 1200~1400 K 付近の流体相領域では密度極大が存在することが理論的に予測されている[5]。そこで、予想臨界点温度 1000 K 付近と 1200 K 以上の温度で圧力変化による密度変化の様子をその場観察する運びとなった。前者の温度で密度の跳びが、後者で密度の連続的な変化が観察できれば臨界点の存在を証明したことになる。

上記の密度測定は SPring-8 の BL22XU に設置された高压発生装置を用いて達成されたものである。BL(高压発生装置)間でフレキシブルな利用が行える KEK で同様な測定が行えれば冒頭で述べたシナリオが完結できるだけでなく、高压コミュニティにとっても有用であろう。そこで、2014G012 の課題下にて 2014 年度前期では鈴木が中心となり、必要な装置の改変とソフトウェアの整備を行った。この結果、2015 年度前期にヨウ化錫融解の際の 0.4 g/cc の密度差の検出に成功した。今回の発表では 2016 年 2 月に実施する密度測定の結果について報告する予定である。なお、放射光 X 線吸収測定は NE7A にて行い、圧力の校正は同型のプレス型圧力発生装置を有する NE5C を使って行っている。KEK での課題遂行時のフレキシビリティを最大に活用している。

[1] K. Stokely, et al., PNAS **26**, 1301 (2010).

[2] V. Holten et al., JCP **136**, 094507 (2012).

[3] P. H. Poole, et al., Nature **360**, 324 (1992).

[4] 淵崎員弘, 日本結晶学会誌 **58**, 印刷中.

[5] 淵崎員弘ら, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月, 岡山.

高压下における $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の構造異常 Structural anomaly of $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ under high pressure

武田圭生, 大野郁, 林純一, 川村幸裕
室蘭工業大学大学院工学研究科

発光材料であるシアン化白金錯体は Pt イオンが平面上に四方をシアノ基に囲まれており, c 軸方向に沿って直鎖状に連なった構造を持つ. 白金鎖間の間隔は十分に離れており, その間にアルカリ金属などのイオンと水分子が入っている. この錯体は強い蛍光を示し, Pt イオンが一次元的に配列している構造から大きな圧力効果が期待できる. Ba イオンが入った $\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は圧力により発光色が変化し, 圧力応答は加減圧に対して可逆的である. 一方, K イオンの入った $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の発光色は加減圧に対して不可逆的に変化する. $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の高压下粉末 X 線回折から 1GPa 付近で構造相転移を示唆する結果を得ている. 今回は最近合成された新しい蛍光化合物 $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ について高压下における構造を詳細に研究した.

$\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ はアセトニトリル水溶液に $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と硝酸ランタンを化学量論的に混合し合成した. 高压下の実験はダイヤモンドアンビルセルを使用して行った. サンプルがメタノールに可溶なため圧力媒体は Daphne7373 を用いた. 約 2GPa まで加圧・減圧過程の測定を行った. 圧力はルビー蛍光法で決定した. 高压下粉末 X 線回折実験は KEK PF-BL-18C においての 20keV の軌道放射光を用いて行った.

合成した $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の粉末 X 線回折を行った. 観測された回折線は全て斜方晶系で帰属される. 格子定数の文献値は $a=19.5826\text{\AA}$, $b=26.8725\text{\AA}$, $c=34.9729\text{\AA}$ であり比較的大きな値を持つ. 今回合成した試料の粉末 X 線回折から得られた格子定数は文献値とほぼ同様であることを確認した. 加圧すると $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ の体積は徐々に減少する. 各軸の格子定数は異方的に減少するが, 特に白金原子が並んだ b 軸が最も縮んでいた. さらに加圧すると 1.0GPa で回折線の数が増加することを見出した. この変化は可逆的であり, 大気圧まで減圧すると元の構造に戻った. $\text{KLa}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 \cdot 8.75\text{H}_2\text{O}$ は加圧すると 1GPa 付近で急激に発光色を変化させる. これは構造異常と密接に関係していると考えられる.

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧中性子回折実験 High pressure neutron diffraction experiments with diamond anvil cell

町田真一¹、服部高典²、佐野亜沙美²、Christopher Tulk³、Jamie Molaison³、
Malcolm Guthrie⁴、Reinhard Boehler⁵

1 CROSS、2 J-PARC センター、JAEA、3 SNS、ORNL、4 ESS、5 GL、CIW

近年 J-PARC MLF や、ORNL SNS(米国)が建設され、大強度のパルス中性子を利用した中性子実験が可能となった。このことで、従来の中性子源と比較して、少量の試料体積で中性子実験を行うことができるようになり、高圧研究においてもその実験手法に新たな広がりを見せている。そのひとつに、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧実験が挙げられるだろう。SNS の高圧ビームライン・SNAP では 2012 年より DAC の導入が進められ、現在は定常的に DAC による実験が可能となっている[1,2]。これまでに、94 GPa までの中性子回折実験に成功し、また氷を試料とした中性子実験では新たな高圧構造変化を見出した[2]。今後世界的に、メガバールに迫るような高圧下での実験が、中性子回折研究のひとつの柱になっていくものと考えられる。

現在、MLF の高圧ビームライン・PLANETにおいても、新たに中性子用 DAC の開発に取り組んでいる。アンビルにはキュレット径 1~1.5mm の単結晶ダイヤモンドを使用し、0.02~0.1mm³ 程度の大きな試料の加圧を行う。DAC には最大 10 トンの荷重をかけ、80~100 GPa の圧力を達成することを目標としている。大荷重印加によるアンビル受け台の破壊を避けるために、その台座には焼結ダイヤモンドを利用している。また、設置面積を増やして面圧を下げる為にアンビルに接する部分は円錐形状となっている(文献[3]を参考に、新 DAC 用に改良した)。また、DAC 本体には、70° × 60° の窓があり、PLANET ビームラインにおいて 90° 方向の散乱が取得可能である。

本発表では、PLANET ビームラインに導入予定の DAC について、その仕様の詳細を紹介し、高圧中性子回折実験への利用の提案を行う。また、SNS の SNAP ビームラインで得られた DAC 実験結果を合わせて紹介し、DAC を利用した中性子回折実験手法のサイエンスへの応用について議論したい。

[1] R. Boehler et al., High Pressure Research, **33**, 546 (2013)

[2] M. Guthrie et al., PNAS, **110**, 10552 (2013)

[3] R. Boehler et al., High Pressure Research, **24**, 391 (2004)

Cu_{0.25}Bi₂Te₂Se の室温高压下 X 線回折

X-ray diffraction study of Cu_{0.25}Bi₂Te₂Se under high pressure and room temperature

吉原魁¹、椿拓真²、大村彩子³、鈴木悠介⁴、松尾壮一郎⁵、大須賀駿平⁵、
中野智志⁶、石川文洋¹、中山敦子³、山田裕⁴、柏木隆成⁵、門脇和男⁵
新潟大理¹、新潟大院自然²、新潟大超域³、筑波大院数理物質⁴、
筑波大理工⁵、物材機構⁶

3次元トポロジカル絶縁体セレン化ビスマス Bi₂Se₃ は、Se-Bi-Se-Bi-Se 五重層の 3 組分をユニットセルとする層状構造をもち、空間群は *R*-3*m*、格子定数は *a*=4.143 Å、*c*=28.636 Å である[1]。ユニットセル内の五重層間に相当する Se-Se 層間は、ファンデルワールス力で弱く結合する。この層間に Cu がインターカレートした物質が Cu_xBi₂Se₃ であり、Cu 添加により 0.10 ≤ *x* ≤ 0.60 の範囲では常圧下でも超伝導転移を示し[2, 3]、トポロジカル絶縁体が示す超伝導として注目されている。

我々は、Cu_{0.25}Bi₂(Te_ySe_{1-y})₃ (*y*=0.01, 0.1, 0.66) について超伝導や結晶構造の圧力・組成依存性を研究している。Te 組成 *y*=0.01 では、室温下、圧力 10 GPa 付近で構造相転移し[3]、Bi₂Se₃ と類似する変化過程を辿るとみられる。一方、Te-rich 側の *y*=0.66 (Cu_{0.25}Bi₂Te₂Se) では、電気抵抗率の圧力変化から、室温下、8 GPa 付近での構造相転移が推測される。そこで、本研究では圧力誘起構造相転移を探索するために、室温高压下で Cu_{0.25}Bi₂Te₂Se の粉末 X 線回折を行った。高压発生にはダイヤモンドアンビルセルを用いた。試料は凍結粉碎で微粉末にし、圧力媒体に He を用いて静水圧下で加圧した。

図 1 に加圧過程での X 線回折パターンを示す。12 GPa 付近から高压 II 相のピークが現れ、Bi₂Se₃ と同様に単斜晶系の構造をもつとみられる。さらに、20 GPa 付近からは 2 つめの構造相転移が始まり、高压 III 相が形成されることがわかった。

参考文献

- [1] Villars, Pearson's Handbook Desk Edition (1997).
- [2] Hor et al., PRL **104**, 057001 (2010).
- [3] Kriener et al., PRB **84**, 054513 (2011).

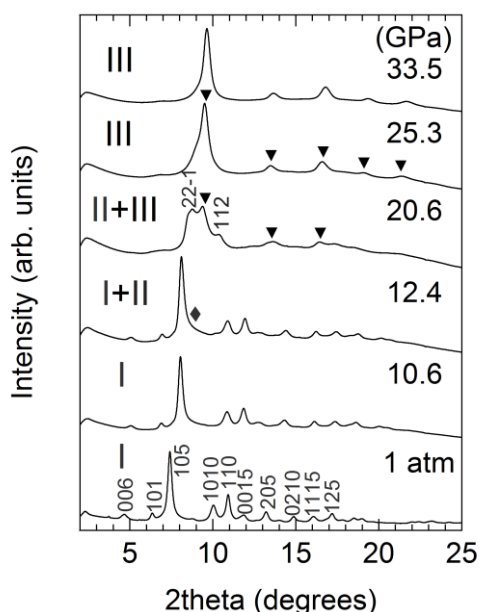


図 1 室温下加圧過程で得られた Cu_{0.25}Bi₂Te₂Se の回折パターン

PF-AR NE7Aでの四ヨウ化スズ液体相の密度測定(Ⅱ)

Density measurement of the liquid phase of SnI_4 at PF-AR NE7A

渡邊 真唯¹、山村 実早保¹、大村 彩子²、瀧崎 員弘³、鈴木 昭夫⁴
齋藤 寛之⁵、浜谷 望¹

1 お茶大院理、2 新潟大超域、3 愛媛大理、4 東北大院理、5 JAEA

高温高圧力下で四ヨウ化錫 SnI_4 には異なる構造をもつ2つの液体相(分子性液体相とポリマー化液体相)が存在すると考えられている。本研究ではこの2液相間の相転移の本質を明らかにすべく、X線吸収法による密度測定実験を行った。

実験にはMAXⅢを使用した。X線のエネルギーは SnI_4 の吸収端より0.19keV 低い29.00keV に設定し、入射ビームは縦0.1mm、横0.05mm に整形した。入射および透過X線強度はArガスを満たしたイオンチェンバを用いて測定した。試料容器に外径2mm、内径0.5mm、高さ1mm の円筒形ダイヤモンドを用い、底に0.2mm 厚のダイヤ板、上部に0.3mm 厚のPBN フタを置いた。本研究では、このPBN フタに高さ0.1mm の突起をつけて用いたところ、長時間の試料封じ込めが可能になった。図1 に約1GPaで1500K まで測定されたX線吸収プロファイルを示す。800K と900K の間にギャップがはっきりとみられる。このギャップは結晶から液体へ相転移し、密度が不連続に変化したことを示している。900K から1500K の液体相中では密度が連続的に変化していることがわかる。図1 の左下に、1500K での試料容器周辺の透過X線イメージを示す。試料(長方形の黒い影)が融解してからも、初期のサイズを保ったまま漏れずに封入されていることが確認できた。また別の試料では温度を1000Kに保ったまま加圧することができた。これは、液体-液体相転移境界を横切って密度の不連続を測定できる可能性を開くものである。

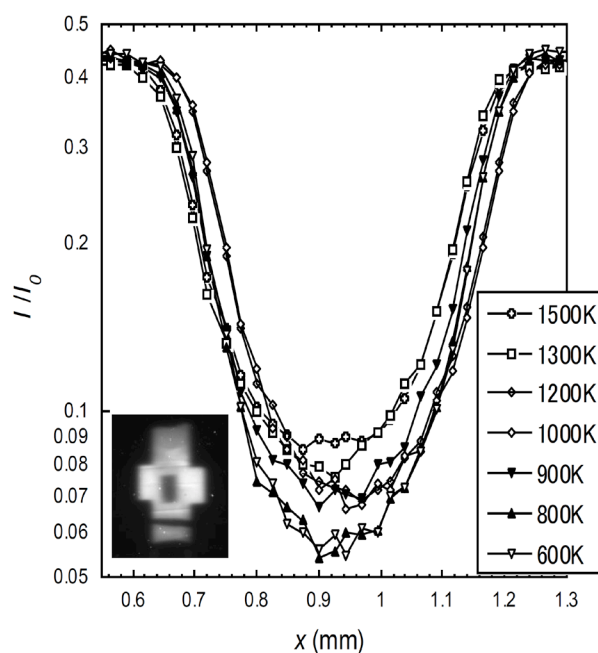


図1 吸収プロファイルの測定例

イミダゾリウム系イオン液体[C₉mim][BF₄]の高圧相挙動

High pressure phase behavior of 1-nonyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [C₉mim][BF₄]

菊地なつみ¹, 高久真由美¹, 山村実早保¹, 浜谷望¹, 岸村浩明², 阿部洋²,
竹清貴浩², 吉村幸浩²
¹お茶大理, ²防衛大

イオン液体は有機カチオンと無機/有機アニオンから成り立つ室温下で液体の塩である。不揮発性、難燃性、高伝導性といった特徴があり、新規機能材料として注目されている。とくに溶媒としての利用が考えられており、物理化学的特性を知るためにも基礎研究を進める必要がある。イミダゾリウム系イオン液体のひとつである[C_nmim][BF₄]はアルキル鎖(C_nH_{2n+1})の長さによって異なる性質を示す。本研究でとりあげる $n=9$ の [C₉mim][BF₄]は、室温での加圧によって結晶化することが示唆されていた。ここでは液体構造と結晶構造を調べる目的で、高圧下における[C₉mim][BF₄]の液体相および結晶相の放射光X線小角散乱実験 SAXS・広角回折実験 WAXRD を初めて行った。

高圧実験にはダイヤモンドアンビル DAC を使い、SAXS、WAXRD は PF-BL18C で行った。SAXS では波長 0.7995 Å のビームを試料に照射し、カプトン窓のついた真空容器内に置いた IP(カメラ距離 1265 mm)で検出した。同時に WAXRD(カメラ距離 165 mm)も行った。また、これとは別の WAXRD 測定を 2 回行い、それぞれ波長 0.6124 Å・カメラ距離 197 mm、波長 0.6202 Å・カメラ距離 196 mm で測定した。

液体状態での SAXS 回折パターンには、低Qピークが出現した。1.07 GPa まで加圧すると、ピーク強度が徐々に減少するとともに、ピーク位置が高 Q 側へシフトした。このことから、常圧の液体状態に存在するナノスケール構造は、加圧によりその周期が短くなりつつ壊れてゆくことがわかった。このとき、液体相のブロードなピークの頂上にシャープな回折線の出現が見られた。その後同じ圧力のまま放置し、約 2 時間後に再測定をすると二股に分かれたシャープな強い回折線が成長していた。同時に測定した WAXRD の回折パターンには複数の鋭い回折線が現われており、結晶化したことがわかった。このあと大気圧まで減圧したところ、0.1 MPa のピークが再現された。以上の結果より、[C₉mim][BF₄]の加圧による結晶化を確認することができた。また、加圧および結晶化によって一度壊れた液体状態中のナノスケール構造が、大気圧下に戻ると回復することがわかった。SAXS とは独立に行った WAXRD の結果も含めて考察する。

非充填スクッテルダイト化合物 RhP_3 の圧力誘起構造相転移

Pressure induced structural change of unfilled skutterudite compound RhP_3

林純一, 池守慶亮, 大野郁, 藤川利伸, 中井健哉, 川村幸裕,
武田圭生, 関根ちひろ
室蘭工業大学

2 元系スクッテルダイト化合物 MX_3 ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$; $X = \text{As}, \text{Sb}$) は空間群 $Im\bar{3}$ をとり 2a サイトが空隙になっているカゴ状物質である。これらの化合物は高圧力下で 24g サイトの X 原子が 2a サイトに充填されることによって構造相転移し、大気圧に減圧しても充填によって増加した単位胞体積を保つことを報告した^[1]。これらの相転移は Sb 化物では 20–30 GPa 程度、As 化物では 35–50 GPa 程度の圧力で起こり、単位胞体積の大きさと相関があることがわかっている。P 化物も同様な結晶構造を持ち、さらに単位胞体積は小さいので相転移圧は高くなることが予想される。我々は RhP_3 についてこれまでと同様に放射光を用いた高圧力下 X 線回折実験を行い、構造相転移を探索した。

実験はダイヤモンドアンビルセルを用いて 77 GPa まで加圧を行い、圧力はルビー蛍光法で決定し、粉末 X 線回折パターンから格子定数を求めた。図 1 に RhP_3 の圧縮曲線を示す。加圧過程の非充填構造の体積比は単調に減少し、54 GPa で体積比が極小を示した後増加に転じている。さらに加圧すると 64 GPa から 77 GPa まで自己充填構造も体積比が減少する。このことから RhP_3 は 54 GPa において自己充填型への構造相転移を起こすことを見出した。 RhAs_3 の 35 GPa の転移圧と比べて 1.5 倍ほど高く、P 化物の相転移圧の予想と一致した。減圧過程の体積比は加圧過程とは異なるやや増加した点を取り、大気圧に減圧しても加圧前と比較して 7% 程度大きな体積比をとることがわかった。格子定数や原子間距離、2a サイトの guest free distance と相転移圧力との系統的な関係を当日報告する。

参考文献

[1] K. Matsui et al., J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 104604 (2012).

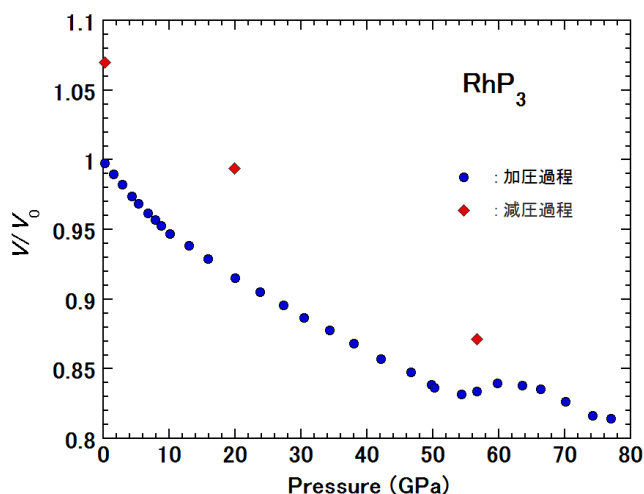


図 1 RhP_3 の圧縮曲線

Mg₂Si 熱電材料における合成温度の圧力依存 Pressure dependence of synthetic temperature of Mg₂Si thermoelectric material

杉本 直紀¹, 玉ノ井 遥廉¹, 藤原 翔¹, 森 嘉久¹
¹岡理大理

研究目的: 近年盛んに研究がなされている熱電材料の中でも N 型半導体マグネシウムシリサイド(Mg₂Si)は, その構成元素が埋蔵量の多いユビキタス元素であることや, 生体にとって毒性が少ないなどの理由で特に注目されている. しかしながらこの物質を合成する場合, Mg₂Si の融点と Mg の沸点が高温領域で近接しているため化学量論比の Mg₂Si を合成することは困難である. そこで当研究室では高压技術を用いて物質の融点や沸点を制御しながら Mg₂Si の新規物質合成を目指している. 本研究課題の高压 XRD 実験により合成条件を定め, その条件で高压合成された材料の熱電性能を比較しながらその相関を調べている.

実験: 合成条件を決めるための高温高压 X 線回折実験を NE5C の MAX80 を用いて実施した. 測定条件の範囲は, 圧力~3 GPa, 温度~1173 K で, 試料には Mg と Si の粉末試料使用した.

結果: Figure 1 に 1.0 GPa における高压 XRD 実験の結果を示す. 53 KeV 付近の Mg₂Si のピーク(*)は 523 K で現れ始め, 673 K で急激に伸び始めた. 一方, Fig. 2 に示した 3.0 GPa での実験結果では 423 K 付近で Mg₂Si のピーク(*)が現れ始めた. このことから, 高压下では Mg₂Si の融点より低い温度で合成することが可能になるとともに, 圧力を 3.0 GPa まで上昇させることでよりさらに低温領域で Mg₂Si が合成されることも分かった. Mg のピークは昇温に伴い減少して Mg₂Si の合成が進んだが, 同時に 56 KeV 付近の MgO のピーク(+)が現れ, Mg の酸化を防ぐことが必要であることが明らかとなった.

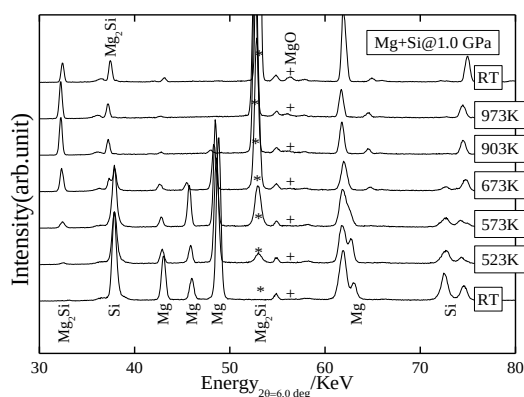


Fig. 1. XRD patterns of Mg₂Si at 1GPa.

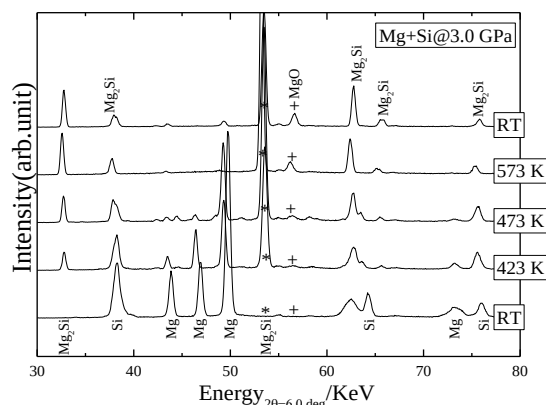


Fig. 2. XRD patterns of Mg₂Si at 3GPa.

Zn スピネル化合物に関する高压構造相転移の系統的研究 Systematic study of structural phase transitions in n-spinel compounds under high pressure

遊佐 齊
NIMS

高压下で存在する AB_2O_4 組成のポストスピネル相は、①単純酸化物高压相への分解反応、もしくは、②代表的高密度構造の ABO_3 ペロブスカイト・イルメナイト相と、それを組成的に補完する単純酸化物という転移様式(例えば Mg_2SiO_4 における $MgSiO_3$ ペロブスカイト+ MgO)が多い。その一方で、③スピネル組成を保ったまま、高密度構造に転移する様式($CaFe_2O_4$ 型、 $CaMn_2O_4$ 型、 $CaTi_2O_4$ 型)も近年数多く報告されてきている(例えば[1])。これらはいずれも構造中に BO_6 配位多面体フレームワークによるトンネル型のカラムを持つことから類縁構造として括られている。最近では、このカラムがイオンの導電経路として注目を集め、 $LiMn_2O_4$ 等でも高压相として存在し、固体イオニクス分野からも注目を集めている[2]。さらに、近年これらの構造の派生構造として④modified ludwigite (mLD)型への相転移もクローズアップされている(例えば、 $MgAl_2O_4$ における $Mg_2Al_2O_5$ (mLD)+ Al_2O_3 転移[3])。本研究では、スピネルの Mg^{2+} を Zn^{2+} に置き換えた上記スピネル化合物群について、ポストスピネル相を探索するとともに、高压構造相転移の系統的シーケンスの確立をおこなうことを目的とした。 $ZnGa_2O_4$ および $ZnAl_2O_4$ の合成は、各酸化物粉末を定比に混合し、各々1000°C、1200°Cにおいて大気圧下で24時間焼成しておこない、いずれも立方晶スピネル型構造の単相であることを確認した。それぞれの粉末に微量の金粉末を混合しDACに封入し加圧した。放射光X線回折実験は、KEK AR-NE1, SPring-8 BL10XU, BL04B2で実施し、NIMSおよびSpring-8 BL10XU設置のファイバーレーザー加熱により、高压下試料をアニールした。なお、10 GPa以下の圧力では、アルコール混合媒体を使った、静水圧室温圧縮実験もおこなった。静水圧室温圧縮領域では $ZnGa_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ ともに構造変化は観察されなかったが、レーザー加熱実験において $ZnGa_2O_4$ は、30 GPa付近で ZnO (岩塩型)+ Ga_2O_3 に分解を開始した。また、50 GPa以上において、分解相は再結合し、 $CaTi_2O_4$ 型が確認された。 $ZnAl_2O_4$ の結果については、ポスター掲示時に述べる。

[1]Yamanaka +, Am. Mineral. 93, 11 (2008)

[2]Yamaura +, JACS 128, 9448 (2006)

[3]Enomoto +, JSSC 182, 389 (2009)

GISAXS による Si 基板上的 Te ナノ粒子の構造解析

GISAXS analysis of Te nanoparticles on Si substrate

南村亜登夢¹、阿部庸¹、池本弘之¹、奥田浩司²

¹富山大学 ・ ²京都大学

Te 安定相のトリゴナル Te 結晶では、2 配位の共有結合で出来た 3 回螺旋 Te 鎖が六方格子に平行配置している。この Te のナノ粒子が、どのような形状を有し、どのように配置しているかについて、我々は研究している。

光学研磨した Si 基板の上に Te を真空蒸着して、Te ナノ粒子を作製した。ナノ粒子の粒径サイズを Te の平均膜厚により制御しているため、Te の平均膜厚を試料名とする。GISAXS 測定は、PF-BL6A にて波長 1.5 Å で行った。試料の酸化などを防ぐために、試料を真空容器に入れて測定した。カメラ長の較正にベヘン酸銀を用いた。Fit GISAXS^[1]を用いて解析した。

Te 3.0[nm] 試料の GISAXS (入射角 0.2°) パターンを、対数強度表示で図 1 に示す。面垂直 q_z 方向に細長い強度ピークと、面平行 q_y 方向に翼状の強度パターンが見られる。種々の形状モデルで GISAXS パターンをシミュレーションして、これらの特徴を再現するモデルを探索した結果、Te ナノ粒子の形状は半楕円球であると結論付けた。

構造パラメータを導出するために、図 1 に破線で示すような q_y 方向のプロファイルに対して最小自乗フィッティングを行った。粒径分布の標準偏差は粒径の 1% 程度であり、非常に粒径の揃った Te ナノ粒子が生成されていることが分かった。図 2 に粒子の直径 D と粒子のアスペクト比 (= 高さ H / 直径 D) を示す。膜厚が大きくなるにつれて、直径は直線的に大きくなっている。アスペクト比は膜厚に依らずほぼ 1 であることから、半楕円球の面垂直方向の軸の長さは、面平行方向の軸の長さのほぼ 2 倍である。このように、Si 基板の上に作成した Te ナノ粒子は、平均膜厚と共に大きくなるが、アスペクト比が同じである面垂直方向に縦長の半楕円球であることがわかった。

[1]D.Babonneau, J.Appl.Crystallogr 43 (2010), 929-936

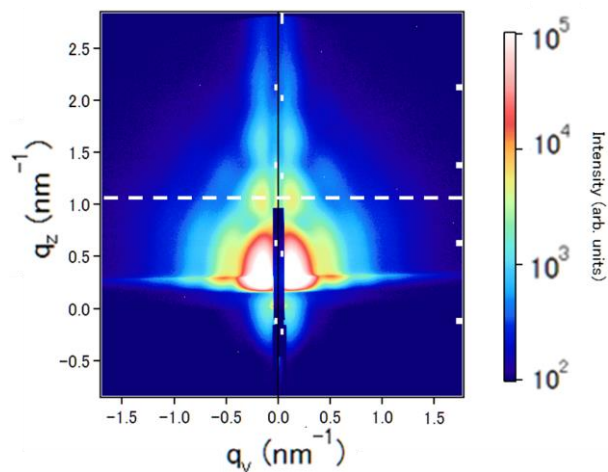


図 1: Te 3.0[nm] の GISAXS パターン
入射角 0.2°。

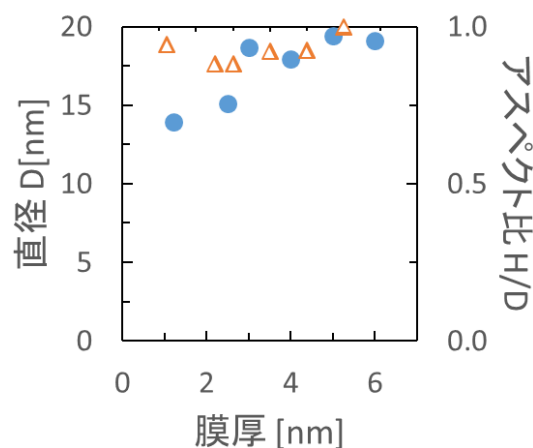


図 2: 粒子直径と直径の分散の膜厚変化
丸は直径。三角はアスペクト比。

Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の中距離秩序構造
**Middle Range Ordering Structure of Zr₈₀Pt₂₀
Amorphous Alloy**

杉山和正¹、有馬寛¹、川又透²

1 東北大金研、2 東北大電子光理学

非晶質合金の構造解析の主眼は、短距離秩序構造を特定しさらにその連結を解明することにある。本研究グループは、放射光X線異常散乱法 (AXS) および Reverse Monte Carlo 法をドッキングした AXS-RMC 法を用いて、この問題に取り組んでいる。本発表では、その一例として Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の構造解析結果を紹介する。

図 1 に、Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の、Pt 周囲の環境構造関数、Zr 周囲の環境構造関数および平均構造関数を示す。AXS-RMC 法によって得られた構造モデルは、実験で得られた構造関数を十分に再現でき、非晶質構造の詳細を議論できるレベルの原子座標が得られた。得られた構造モデルの原子配列の特徴から、Pt 周囲の環境構造関数に観測されるプレピークは、0.35 から 0.51nm の Pt-Pt 中距離相関がその起源であること。さらに Bernal 多面体解析によって、Pt-Pt 中距離領域構造の形成には、Pt が濃集する non-Bernal 低密度領域構造の発達が関わっていることが判明した。本構造解析によって、DRP(Dense Random Packing)モデルでは説明できない化学的短距離秩序構造を定量的に特定することができた。

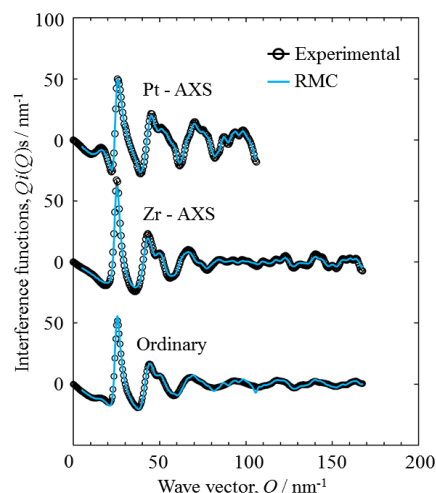
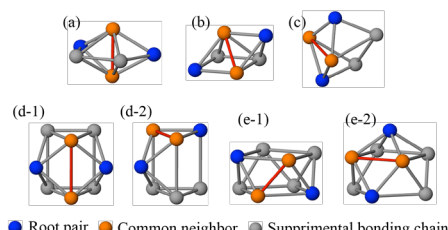
図 1 Zr₈₀Pt₂₀ の AXS-RMC 解析

図 2 Pt-Pt 中距離相関の Bernal 解析

表 1 CAN[211]で表わされる Pt-Pt 中距離相関の Bernal 多面体解析

	Number	Fraction [%]	r [nm]	Occupancy [%]			
				Common neighbors		SBCs	
				Zr	Pt	Zr	Pt
FSTT	2436 (2784)	38.2 (49.0)	0.534 (0.538)	95.7 (85.7)	4.3 (14.3)	83.5 (77.7)	16.5 (22.3)
CHO	2330 (2592)	36.5 (45.6)	0.509 (0.520)	90.8 (85.3)	9.2 (14.7)	81.8 (84.0)	18.2 (16.0)
PTD	331 (136)	5.2 (2.4)	0.470 (0.478)	86.7 (85.3)	13.3 (14.7)	77.2 (84.9)	22.8 (15.1)
PTTP	166 (72)	2.6 (1.3)	0.461 (0.465)	89.2 (90.3)	10.8 (9.7)	77.1 (88.1)	22.9 (11.9)
PBAT	119 (19)	1.9 (0.3)	0.462 (0.467)	87.4 (81.6)	12.6 (18.4)	71.8 (85.5)	28.2 (14.5)
Bernal polyhedra	5382 (5603)	84.4 (98.6)	0.513 (0.527)	92.7 (85.5)	7.3 (14.5)	81.6 (81.4)	18.4 (18.6)
Non Bernal polyhedra	997 (82)	15.6 (1.4)	0.438 (0.510)	82.7 (84.8)	17.3 (15.2)	74.9 (81.7)	25.1 (18.3)

アルカリゲルマン酸塩ガラスの局所構造 Local Structure of Alkali Germanate Glass

有馬 寛¹・杉山和正¹・川又透²

1 東北大学金属材料研究所、2 東北大学電子光理学研究センター

ゲルマン酸塩ガラスではアルカリ酸化物を添加した際の密度変化が極大値を示すことが“germanate anomaly(ゲルマン酸塩異常)”として知られている。その起源については(1)Geの配位数変化および(2)GeO₄四面体ネットワークの変化という2つの構造変化をもとに議論がなされている。しかし、ゲルマン酸塩異常を十分に説明するには至っておらず、例えばゲルマン酸塩異常において密度が極大値を示すアルカリ添加量がアルカリ金属元素によって異なる理由は明らかではない。本研究ではLiもしくはKを添加したアルカリゲルマン酸塩ガラスに関して、放射光を用いたX線異常散乱(AXS)、高エネルギーX線回折、X線吸収(XAFS)およびパルス中性子による中性子回折実験を行い、短距離および中距離構造の組成依存性を調べた。

ガラス試料はアルカリ炭酸塩の試薬とGeO₂試薬の混合物を1400℃に加熱し、熔融状態で1時間保持した後に銅板上で急冷し作製した。AXS測定および高エネルギーX線回折実験はそれぞれPF-BL7CとPF-AR NW10Aにて、中性子回折測定はMLF BL11 PLANETに行った。試料の組成はICP発光分析にて、密度はアルキメデス法により決定した。

Liを添加したガラスのAXS測定によりもとめたGe周囲の環境動径分布関数から最近接Ge-Oペアの構造パラメータを決定した。本研究の組成範囲ではリチウムの割合が増加するに伴い密度は減少し、Ge-Oペアの原子間距離と配位数が増加する傾向がみられた。EXAFS解析結果でも同様に原子間距離が増大する結果がえられた。

表1 Liを添加したゲルマン酸塩ガラスにおける最近接Ge-Oペア関連の構造

Chemical composition	Density (g / cm ³)	Ge-O pairs	
		<i>r</i> (Å)	CN
GeO ₂	3.64	1.76	4.0
0.17Li ₂ O・0.83GeO ₂	4.07	1.77	4.5
0.20Li ₂ O・0.80GeO ₂	4.05	1.80	4.6
0.24Li ₂ O・0.76GeO ₂	4.01	1.80	4.7

ベンゼン水素置換体における回転緩和の構造依存性 Structure-dependent Rotational Diffusion on Substituted Benzenes

菊地龍弥, 中島健次, 河村聖子, 川北至信, 稲村泰弘
原子力機構 J-PARC センター

我々は中性子準弾性散乱におけるモデルフリーな解析法として、緩和モード分布解析法を提案している[1]。この解析法では、準弾性散乱から緩和モード分布関数 $B(Q, \Gamma)$ を計算する。 $B(Q, \Gamma)$ は、 Γ (緩和時間の逆数) に対する強度分布を表す関数である。この関数からは、緩和の数・緩和時間・不均一性などを直接計算することが可能である。

これまでも液体における基本的な拡散現象の詳細を解明するために、単純分子の液体にこの解析法の適用を行ってきた。その結果から、水やベンゼンのような単純な分子の液体では、3つの拡散モードが観測されている。このうち中間にあたるモードは、ベンゼンにおいて分子の回転緩和と同定されている。しかしながら、水では単純な回転と考えるには強度が弱く、運動の同定ができていない。その原因は水素結合にあると考えられる。我々は、分子の構造が中間モードを含めたダイナミクスに与える影響を探るために、ベンゼンの1水素をメチル基などの置換基に変えた物質の測定を行った。その結果、塩素に置換したクロロベンゼンやメチル基に置換したトルエンでは、低温において回転モードが空間的に制限されているとしか考えられない結果が得られた。また、液体中で水素結合をするヒドロキシル基に置換したフェノールは、高温でも回転モードが空間的に制限されているという結果が得られた。本発表ではそれらの解析結果を報告する。

[1] T. Kikuchi et al., *Phys. Rev. E* **87**, 062314 (2013).

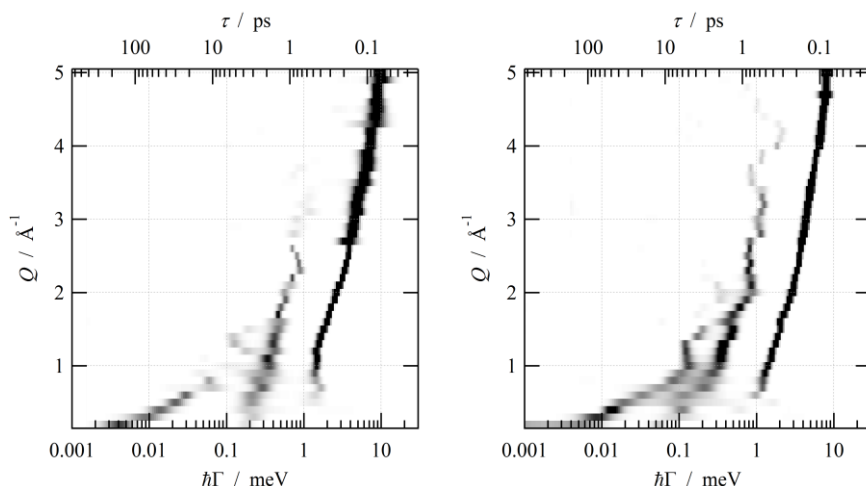


図 ベンゼン 279K(左)とトルエン 270K(右)の緩和モード分布関数

SAXS と XAFS による EO 系および PO-EO 系非イオン性 界面活性剤保護金ナノ粒子の構造解析

Structural Analysis of Gold Nanoparticles Protected with EO-type and PO-EO-type Nonionic Surfactants by SAXS and XAFS

矢田詩歩¹、吉村倫一¹、阿久津和宏²、岩瀬裕希²

1 奈良女子大学大学院、2 総合科学研究機構(CROSS)

【緒言】界面活性剤は粒子の安定性を制御できるため、金属ナノ粒子の保護剤として広く用いられている。本研究では、オクタオキシエチレンドデシルエーテル($C_{12}EO_8$ 、EO 系)とトリオキシプロピレンオクタオキシエチレンドデシルエーテル($C_{12}EO_8PO_3$ 、PO-EO 系)の2種類の単鎖長非イオン性界面活性剤を保護剤とした金ナノ粒子の構造を調べ、保護剤の分子構造の違いによる影響を検討した。

【実験】 $C_{12}EO_8$ および $C_{12}EO_8PO_3$ 保護金ナノ粒子は、界面活性剤と塩化金酸の濃度比が 1:1、4:1、8:1 の水溶液を、水素化ホウ素ナトリウムにより還元して合成した。金ナノ粒子の構造は、X線小角散乱(SAXS)、X線吸収微細構造(XAFS)、透過型電子顕微鏡(TEM)、低温透過型電子顕微鏡(cryo-TEM)の測定により調べた。

【結果と考察】 $C_{12}EO_8$ または $C_{12}EO_8PO_3$ と塩化金酸の濃度比が 1:1 で調製した金ナノ粒子の SAXS プロファイルを図 1 (挿入図は cryo-TEM 写真) に示す。 $C_{12}EO_8$ 保護金ナノ粒子は cryo-TEM より 5.3 ± 2.1 nm の球状構造であることがわかった。SAXS プロファイルより Guinier の式を用いて得られた回転半径は 3.9 nm であった。これより粒径は 10.1 nm と見積もることができ、cryo-TEM から求めた粒径と比べて大きくなった。一方、 $C_{12}EO_8PO_3$ 保護金ナノ粒子では、粒径約 10 nm の粒子による凝集体が cryo-TEM より確認された。SAXS プロファイルにおいて、散乱ベクトル $Q = 0.6 \sim 1.5$ nm⁻¹ の領域では散乱強度の減衰は Q^{-4} に従い、低 Q 領域の $Q = 0.1 \sim 0.2$ nm⁻¹ では $Q^{-1.3}$ に従うことから、球状の金ナノ粒子がフラクタル凝集していることがわかった。さらに、 $C_{12}EO_8$ または $C_{12}EO_8PO_3$ と塩化金酸の濃度比を変えて調製した金ナノ粒子の構造を SAXS と cryo-TEM、XAFS を用いて調べ、保護剤の濃度や EO 鎖と PO-EO 鎖の構造の違いによる影響について検討した。

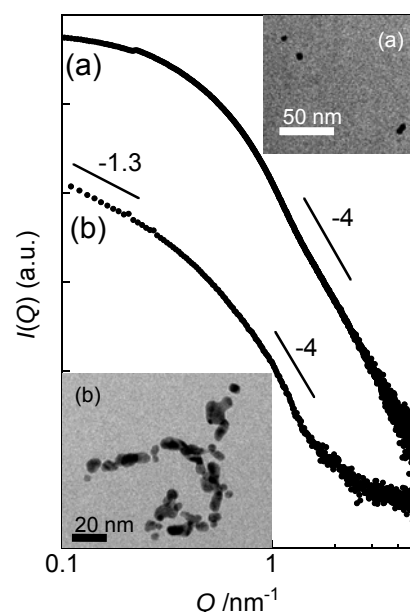


Fig. 1 SAXS curves and cryo-TEM images (inset) of gold nanoparticles protected with (a) $C_{12}EO_8$ and (b) $C_{12}EO_8PO_3$.

ミュオンスピン緩和でみるポリブタジエンの MHz-GHz帯緩和 MHz to GHz band relaxation in polybutadiene probed by muon spin relaxation

竹下聡史, 岡部博孝, 平石雅俊, 小嶋健児, 山内一宏,
幸田章宏, 門野良典, 瀬戸秀紀, 増井友美^A, 若林昇^A
KEK 物構研, 住友ゴム^A

近年ゴム材料の開発においては、複素弾性率の周波数依存性を元に、目的とする周波数帯域での貯蔵弾性率、損失弾性率をコントロールすることが一つの開発指標となっている。このため、各周波数帯域における貯蔵弾性率、損失弾性率の、マクロブラウン運動、ミクロブラウン運動、或いは分子の回転運動等の分子の運動モードとの関係を明らかにする事が重要である。揺動散逸定理によれば、熱平衡状態にある系に内在するミクロな揺らぎ(揺動)と外部からの摂動に対する緩和(散逸)は密接に対応している。具体的には、系の自発的揺らぎの周波数スペクトル密度と、複素感受率の複素成分(ここでは損失弾性率)の周波数スペクトル密度とが対応していることが示される。本研究では、この内在する揺らぎを広い周波数領域において観測するため、様々な観測時間窓を有する量子ビームを用いて、内在するゆらぎを捉えることを目的としている。

ミュオンスピン緩和法(μ SR)は、他の手法では比較的観測しにくい周波数帯である GHz~MHz領域に特有の観測窓を有するので、放射光や中性子散乱実験とは相補的な情報が得られることが期待される。そこで、我々は、 μ SRの観測窓において、ポリブタジエン(PB)のエネルギー散逸に関連する分子ダイナミクスが観測されるかを明らかにする為に μ SR 実験を行った。実験はカナダ TRIUMF 研究所 M20 ビームライン、及び J-PARC MLF エリア D1 にて行った。

PB における縦磁場 μ SR 実験で得られた時間スペクトルの解析を、動的なミュオニウム偏極減衰関数を用いて行った結果、MHz帯においてミュオンが何らかの揺らぎ周波数を感じていることが明らかとなった。この MHz帯の緩和が具体的にどのような分子運動のモードに対応するかは現時点では明らかになってはいないが、その温度依存性を考慮すると、これまで他の手法で観測されている緩和とは異なる緩和を捉えていると推察される。

環状アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)の溶液中での分子形態

Chain conformation of cyclic amylose tris(*n*-octadecylcarbamate) in solution

領木研之¹、北村進一²、寺尾憲¹

1 阪大院理 2 阪府大院生命環境

多くの直鎖高分子の希薄溶液中での分子形態は、みみず鎖モデルで記述され、その鎖の形態は高分子鎖の経路長 L とKuhn長 λ^{-1} で特徴づけられる。みみず鎖モデルは直鎖だけでなく、分岐高分子や環状高分子にも適用できる。現状、屈曲性環状高分子については多くの研究例があるのに対し、 λL の小さい剛直な環状高分子については研究例がほとんどなく、みみず鎖理論の適用性はこれまでほとんど議論されていなかった。最近我々は、一部のアミロース誘導体がアミロースに比べて溶液中で著しく剛直になることを利用して、剛直な環状鎖が得られることを見出した。ただし、それらの高分子の溶液中における広がり、直鎖の分子形態からみみず鎖モデルを適用して計算される値と有意に異なる場合もあることを発見した。すなわち、鎖の変形に対しコンホメーションエネルギーが線形に変化する弾性ワイヤーモデルでは、実在高分子のコンホメーションを正確には再現できていないことを意味する。この現象の一般性を検証するため本研究では、メチル *t*-ブチルエーテルおよび 2-オクタノン中で直鎖アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)(以下、ATODC)の剛直性が $\lambda^{-1} = 75 \text{ nm}$ 程度であることを利用して、環状ATODC(以下、cATODC、Chart 1 に化学構造を示す)を合成し、同溶媒中での分子形態を調査した。

酵素合成によって得られた環状アミロースを *n*-オクタデシルイソシアナートと反応させたのち、精製し cATODC 試料を得た。

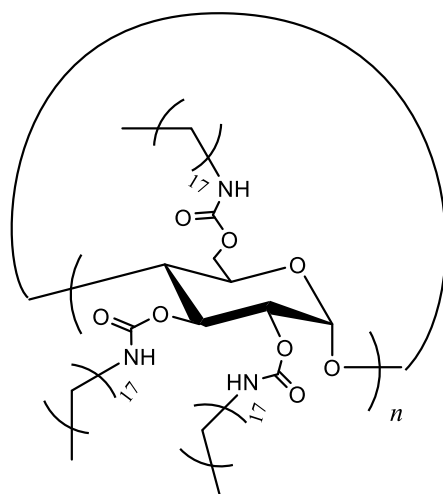


Chart 1. Chemical structure of ATODC.

SPRING-8(BL40B2)および KEK-PF(BL10C)において小角 X 線散乱測定を行い、2-オクタノンおよびメチル-*tert*-ブチルエーテル中での z -平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ と散乱関数 $P(q)$ を決定した。得られた $P(q)$ と $\langle S^2 \rangle_z$ を環状みみず鎖のモンテカルロシミュレーションで解析することにより、 h と λ^{-1} を求めた。その結果、cATODCの λ^{-1} はATODCに比べて1/2程度であることが分かった。これまで調べた4種の環状アミロース誘導体の剛直性はいずれも直鎖に近い、それよりも小さくなることが明らかにされた。

O/W エマルジョンタイプのチョコレートの 多形転移過程の解明

上野 聡

広島大学大学院生物圏科学研究科

ガナッシュはチョコレートに生クリームや洋酒などを混ぜ合わせ、固さを調整したチョコレートクリームである。生チョコレートとも呼ばれ、口どけが良いことが特徴である。作製条件により構造が変化し、O/W エマルジョン状態や W/O エマルジョン状態などをとる。ガナッシュはエマルジョン状態であることに加え、カカオマスや砂糖が含まれているため、内部構造は複雑であり、その詳細は解明されていない。本研究では O/W エマルジョン型ガナッシュに着目し、内部構造の解明を目的に実験を行った。また、ガナッシュの特徴である良い口どけは油脂結晶の融解挙動が関与している。ガナッシュ中に含まれる油脂はチョコレート中のココアバター(CB)と生クリーム中の乳脂(MF)である。ガナッシュ中ではこれら 2 つの油脂が結晶化しており、その結晶の融点がガナッシュの口どけを左右する。そこで問題となるのが O/W エマルジョン中の 2 種類の油脂の混合状態と結晶多形である。

CB と MF の油脂混合状態について、2 つの仮説が考えられる。1 つは単独状態で CB と MF の油滴がそれぞれ単独で存在している状態である。この場合、CB と MF それぞれ単体の融点を示す。2 つ目は共存状態で、CB と MF が同じ油滴内に共存している状態である。この場合、CB に MF が混ざることによって、融点が低下すると考えられる。このように油脂の混合状態は結晶の融点に影響する。我々の過去の研究で、偏光顕微鏡観察の結果から共存状態であることが示唆されているが、油脂結晶の融点の観点から、油脂の混合状態や結晶多形を関連させた研究はなされていない。本研究では O/W エマルジョン型ガナッシュの油脂結晶の融点に着目し、CB と MF の混合状態と結晶多形との関係を明らかにすることを目的とし、BL-6Aにおける放射光X線回折測定をはじめとして各種測定を行った。

その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) ガナッシュの内部構造

CBとMFは別々に油滴を形成しているのではなく、油滴内にCBとMFが混在している。

(2) 油脂結晶状態

油脂には、中融点成分と高融点成分の結晶がある。ガナッシュの中融点成分(21.0℃)はCBとMF中融点成分由来であり、 β' 型で混晶を形成していると考えられる。ガナッシュの高融点成分(32.6℃)はMF高融点成分由来であり、 β 型でCBと共晶を形成していると考えられる。

溶液中におけるセルロース、アミロース及びその誘導体のコンホメーションとダイナミックス

Conformation and dynamics of cellulose, amylose, and their derivatives in solution

蔣 昕悦、寺尾 憲、井上 正志、佐藤 尚弘
阪大院理

【緒言】高分子の分子形態を決定する要素である高分子主鎖の剛直性は、そのバルクや濃厚溶液の代表的な物性である粘弾性にも顕著な影響を及ぼす。高分子のコンホメーションとダイナミックスの関係を明らかにすることは、高分子の物性と化学構造との相関を知る上で重要な手掛かりとなることが期待されるが、粘弾性測定に適する溶媒条件は分子形態を決める測定には不向きであることが多く、屈曲性高分子を除くと、系統的な実験研究は未だ少ない。実際に、当研究室の前田らは、セルロースのコンホメーションを反映する Kuhn のセグメントサイズとダイナミックス由来の Rouse のセグメントサイズの関係が屈曲性高分子について知られるものと大きく異なることを示した [1, 2]。本研究では、同様の検証を他の多糖誘導体－溶剤系に展開し、異なる分子形態をもつ高分子の分子形態と Rouse のセグメントとの関係を明らかにすることを目的とする。

【実験】溶媒としてリン酸トリクレジル(TCP)と 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド(BmimCl)を、試料にセルロース、アミロース及びセルロースフェニルカルバメート(CTPC)を選んだ。これらの高粘性溶剤用に測定セル及び溶液注入方法を検討し、高粘性溶媒中での小角 X 線散乱(SAXS)測定を可能にした。得られたデータから散乱関数を見積もって、Kuhn セグメントあたりのモル質量 M_k を求めた。Rouse セグメントあたりのモル質量 M_s を得るため、ARES G2 レオメーターを用いてセグメントサイズの分子運動を反映する高周波数における粘弾性を測定すると共に自作の装置を用いて広い温度範囲で流動複屈折の測定を行った。

【結果と考察】得られた BmimCl 中アミロースの M_k は約 900 g mol^{-1} 、希薄溶液中で得られた M_s と比べはるかに小さい。一方、ダイナミックスのデータ解析より TCP 中の CTPC の M_k と M_s をそれぞれ 14000 g mol^{-1} と 18500 g mol^{-1} と決定した。屈曲性高分子と異なり、高分子鎖の化学構造に寄らず、主鎖が比較的剛直になると M_k と M_s はほぼ同じであることが明らかになった。

Reference

- [1] Maeda, A.; Inoue, T.; Sato T. *Macromolecules*, 2013, 46, 7118
- [2] Peterson, S. C.; Echeverria, I.; Hahn, S. F.; Strand, D. A.; Schrag, J. L. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys* 2001, 39, 2860.

使用ステーション／ビームライン(PF-BL10C, PF-BL6A)

力学的にタフな高分子ークレイ ブレンドハイドロゲルの力学物性と構造 Mechanical and Structural Properties of Mechanically Tough Hydrogels Composed of Clay and Polymers

武野宏之・木村有里
群大院理工

[緒言] 化学架橋によって作られるハイドロゲルは一般的に圧縮、伸張、ひねりのような力学的な負荷に対して脆弱である。このような欠点を克服した力学的にタフなハイドロゲルの研究が注目されている。無機クレイ微粒子の存在下でアルキルアクリルアミドを重合することにより作製される高分子/クレイナノコンポジットハイドロゲルは力学特性の優れたハイドロゲルの一つで、1500%以上の伸張度を有する¹。近年、我々はクレイ微粒子の分散剤、ポリアクリル酸ナトリウム(PAAS)、クレイを単純混合することによって得られる高分子/クレイブレンドハイドロゲルが力学的にタフであることを見つけた²。さらに中性高分子であるポリアクリルアミド(PAM)を用いた高分子/クレイブレンドハイドロゲルの弾性率はPAAS/クレイブレンドハイドロゲルの弾性率に比べて小さくなるものの、~1400%以上の伸張度を示すことを報告した³。本研究では、PAAS/クレイブレンドハイドロゲルとPAM/クレイブレンドハイドロゲルの構造を放射光小角X線散乱(SAXS)によって調査した結果について報告する。

[実験] 本研究では、クレイ微粒子の分散剤としてニリン酸ナトリウム(TSPP)、高分子としてPAASとPAM、クレイ微粒子としてRockwood社製のLaponite RD

$\{\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\}$
を用いた。PFの小角ビームラインBL-10CとBL-6Aにて、放射光SAXS測定を行った。

[結果と考察] Fig.1は伸張下におけるPAM/クレイブレンドハイドロゲルのSAXS画像を示す。伸張方向に短軸を持つ楕円形の散乱像が得られた。

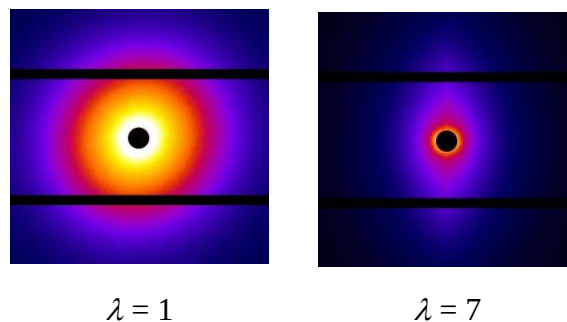


Fig. 1 SAXS images of a 12.5 wt% clay/1 wt% PAM/0.5 wt% TSPP blend hydrogel at different elongation ratios (left: $\lambda = 1$) and (right: $\lambda = 7$).

[参考文献]1. Haraguchi, K.; Li, H. J.; Matsuda, K.; Takehisa, T.; Elliott, E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3482.

2. Takeno, H; Nakamura, W. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291*, 1393.

3. Takeno, H; Kimura, Y., *Polymer* **2016**, *85*, 47.

12-ヒドロキシステアリン酸ゲルの構造における溶媒効果 Solvent effects on structure of 12-hydroxystearic acid gels

小塚舞、柳田倫奈、武野宏之
群大院理工

[緒言]

低分子オルガノゲルは有機溶媒中で低分子ゲル化剤同士が自己集合し、三次元ネットワークを形成することによりゲル化する。また、高温でゾル、低温でゲルとなる物理ゲルである。12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)はヒマシ油をけん化することで得られるバイオベースのゲル化剤であり、廃油固化剤などに用いられている。このゲルは結晶性のファイバーがネットワーク形成することによりゲル化し、過冷却度により複数の(001)ピークの出現が報告されている。本研究では、イオン液体などの様々な溶媒による 12-HSA ゲルの構造変化を調査する。

[実験]

イオン液体 1-Allyl-3-butylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (ABIm TFSI)、ドデカン、フェニルメチルシリコンオイル(F5)を溶媒として用いた。12-HSA を溶媒に加えて 130°C のオイルバスで加熱溶解させた後、室温に放置することでゲルを作製した。種々の温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルに対して小角 X 線散乱/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)同時測定を行った。

[結果及び考察]

0.4°C/min の降温過程における 3wt% 12-HSA/ABIm TFSI ゲルの小角 X 線散乱を測定した結果、 $q_1=0.135 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $q_2=0.147 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $q_3=0.159 \text{ \AA}^{-1}$ に 3 つの(001)ピークが観測された。ピーク分離解析を行った結果、低温では form1 の割合が多く、高温では form2 の割合が多かった(Fig.1)。一方、form3は温度に関係なく、一定の低い割合で存在していることが確認できた。

[参考文献]

1. H. Takeno, M. Yanagita, Y. Motegi and S. Kondo, Colloid. Polym. Sci. 293, 199–207 (2015).

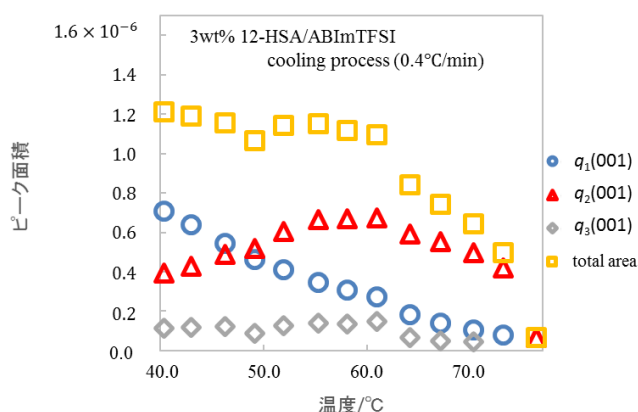


Fig.1 Peak area of each crystal form estimated from peak decomposition analysis at various temperatures for 3wt% 12-HSA/ABImTFSI gel during a cooling process at 0.4°C/min.

フォトンファクトリーの SAXS ビームラインを利用した ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造の構造解析 **Structural analysis of micro-phase separated structures in block copolymers using SAXS beamlines at PF**

高木秀彰¹、清水伸隆¹、五十嵐教之¹、森丈晴¹、
西條慎也¹、永谷康子¹、大田浩正²
1KEK-PF、2 三菱電機 SC

PF には BL-6A、BL-10C 及び BL-15A2 の 3 本の SAXS ビームラインが運用されている。BL-6A と BL-10C は 2013 年から高度化が行われ、BL-15A2 は 2013 年から建設され、2014 年の秋からユーザー利用が開始された。詳細な高度化内容はここには示さないが[1, 2]、BL-15A2 は PF 内でもっとも長いカメラ長(3.5m)が利用でき、X 線のエネルギーも 2.1keV から利用できる。そのため PF 内でもっとも空間分解能が良い SAXS 実験が行える。また BL-15A2 には比較的低エネルギー X 線専用の GISAXS 回折計が導入されており、一般的な硬 X 線を用いた GISAXS 実験と比較してユニークな実験が可能となっている。

我々は高度化されたフォトンファクトリーの SAXS ビームラインを用いてブロック共重合体とホモポリマーブレンドが形成するマイクロ相分離構造に関する研究を行ってきた。その中でも球状マイクロ相分離構造が形成する格子構造に関して体系的な研究を展開しており、ブレンドするホモポリマーの分子量を変化させることで様々な格子を組むことが分かった。ホモポリマーの分子量の大きさによって球状マイクロ相分離構造が体心立方格子、面心立方格子、六方最密充填格子、Frank-Kasper の ϕ 相を形成することが分かった。さらに ϕ 相のすぐ低温側に準結晶と強く示唆される実験結果が得られた。

本発表では SAXS ビームラインの現状及び、これらのビームラインを利用したマイクロ相分離構造に関する研究結果について報告する。

1. H. Takagi, et al., 第 24 回ポリマー材料フォーラム, 2015, 2PD13.
2. H. Takagi, et al., *AIP conference Proceedings*, in press.

異なるキャスト溶媒から作られた ブロック共重合体/ホモポリマー混合系の球状ミセル構造

Spherical Micelle Structure of Block Copolymer/Homopolymer Blends Formed by different Cast Solvents

土屋 徹州¹ 鳥飼直也²

1 三重大院工、2 三重大院地域イノベ

ブロック共重合体単独及び、その構成成分ホモポリマーとのブレンド系については、高分子多成分系のモルフォロジー制御を目的として、これまでに実験、理論の両面で多くの研究が行われた[1]。ブロック共重合体／構成成分ホモポリマー混合系の相分離構造は、ホモポリマーのブレンド比のみならず分子量にも依存する。少量のブロック共重合体をホモポリマー中にブレンドした場合、低分子の選択溶媒中に形成されるような球状ミセル構造が形成される[2]。

本研究では、ポリスチレン(PS)とポリイソプレン(PI)から成る二元ブロック共重合体(SI)のポリスチレン(HS)とのブレンド系が形成する球状ミセル構造について、用いるキャスト溶媒の溶媒性の違い、HS の分子量、HS のブレンド比による、ミセル構造への影響を透過型電子顕微鏡観察と小角 X 線散乱(SAXS)測定により調べた。SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の BL6A で実施した。

PS、PI に対して共通良溶媒のトルエン、及び PS に対して選択溶媒の p-ジオキサンをキャスト溶媒に用いた場合、溶媒性の違いによらず、HS の分子量が SI の PS ブロック鎖と比較して同等かそれ以下の系では、SI が PI をコアとする球状ミセルを形成し、HS マトリックス中で球状ミセルはランダムに分散した。また、形成された球状ミセルのコアサイズはトルエンより p-ジオキサンを溶媒に用いたほうが小さかった。HS の分子量が PS ブロック鎖と比較して遥かに高い系では、トルエンの場合、SI リッチな相と HS リッチな相にマクロ相分離したのに対して、p-ジオキサンでは球状ミセルが凝集した様子が観察された。

[1] I. W. Hamley: The Physics of Block Copolymers, Oxford Univ. Press (1998)

[2] D. J. Kinning et al.: Morphological studies of micelle formation in block copolymer/ homopolymer blends, J. Chem. Phys., 90: 5806–5825 (1989).

リン脂質二分子膜中に閉じ込められた水のダイナミクス Dynamical behavior of water confined between phospholipid membranes

○山田武¹、高橋伸明²、高田慎一³、富永大輝¹、瀬戸秀紀⁴

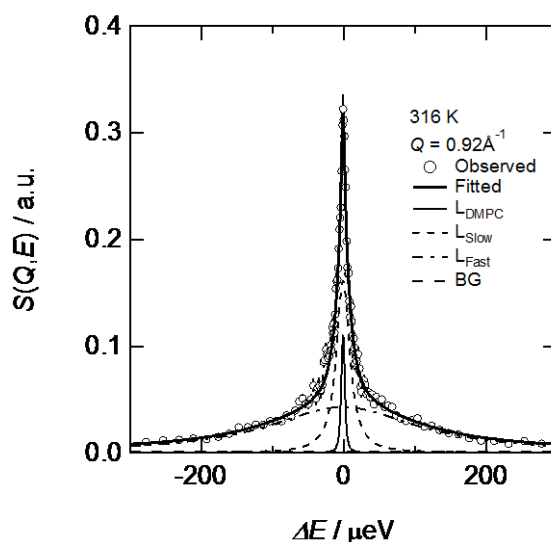
¹CROSS 東海、²京大化研、³J-PARC センター JAEA

⁴KEK 物構研

細孔性物質に吸着した水などナノ空間に閉じ込められた分子はバルク状態とは異なる相転移やダイナミクスを示すと言われ、多くの研究が報告されている。これまでの研究では、メソポーラスシリカなどの比較的硬い細孔壁を持つ物質が用いられてきた。一方で、脂質など比較的柔軟な物質が形成するナノ空間中の水のダイナミクスはあまり調べられていない。また、生物学的な観点からも脂質など生体分子中の水のダイナミクスは重要である。菱田らは、テラヘルツ分光を用いて、リン脂質二分子膜中の水が水分子 4.5 層にわたる広い範囲で水和の影響を受けていると報告した[Hishida and Tanaka, Phys. Rev. Lett. 106, 158102 (2011)]。本研究では水和した水のダイナミクスを調べることを目的として、親水基も重水素化した d_{67} -1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (d_{67} DMPC)の水和物である d_{67} DMPC-37H₂O の中性子準弾性散乱(QNES)を行った。

試料は d_{67} DMPC に所定の水を加え、 d_{67} DMPC-37H₂O を調整した。中性子準弾性散乱実験(QENS)は J-PARC MLF に設置されたダイナミクス解析装置(DNA)を用いて行った。QENS 測定は 275 K ~ 316 K の範囲で測定を行った。図には d_{67} DMPC-37H₂O の 316 K における準弾性散乱プロファイルを示した。

得られたプロファイルはデルタ関数、3 個のローレンツ関数とバックグラウンドの和に装置関数を畳み込んだ関数によりよくフィットされた。当日は得られた半値半幅や強度から水和水の状態について議論する。



膨潤した液晶性イオン液体の X 線構造解析

Structural Analysis on Swollen Liquid-Crystalline Ionic Liquids by X-ray Scattering

根本文也¹、山田悟史¹、瀬戸秀紀¹
1 KEK-中性子

イオン液体(IL)とは室温近傍で液体状態にある塩の総称で、アルキル鎖をもつかさ高いカチオンと、アニオンから形成される。アルキルイミダゾール系 IL はカチオンの極性部とアニオン、カチオンの非極性部がそれぞれ凝集したナノ構造を形成する。アルキルイミダゾール系 IL の一種で 394 K 以下に SmA 液晶相をもつ 1-hexadecyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate において、液晶相・液体相の両方で層構造の相関に対応する $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の回折ピークが観測され、ナノ構造が液晶相での層構造の揺らぎ構造であることが示されている[1]。この層構造の形成には、イオン間の相互作用やアルキル鎖の秩序化などの理由が考えられているが、詳細は不明である。一方で、剛直なビフェニル基とアルキル鎖をもつ分子が作る SmA 液晶相では、添加したアルカンがアルキル鎖部分に局在し、層間隔の広がりや SmA 液晶相の温度範囲の拡大が観られる[2]。その理由として、両親媒性のない分子でアルキル鎖部分と剛直な部分のミクロ相分離による層構造の安定化が示唆されている[2]。そこで本研究ではミクロ相分離と層構造安定化の関係を明らかにするため、より強くミクロ相分離した IL にアルカンを添加したときの層構造を調べる。

実験は、SmA 液晶相をもつイオン液体 1-dodecyl-3-methylimidazolium bromide (以下、C12mimBr) と tetradecane (以下 C14) を混合し、キャピラリーに封入して PF-BL6A において X 線回折測定を行った。

得られた層構造ピーク位置の温度依存性を図 1 に示す。C12mimBr 単体に比べて C14 を混合したサンプルではピーク位置が小角側にシフトしており、予想通りアルキル鎖の局在により層間隔の広がりが観測された。また、C12mimBr 単体では昇温に伴う層間隔の収縮や、液晶・液体相転移に伴うピーク位置の飛びが観測されるものの、C14 の混合量の増加に伴ってピーク位置の飛びが小さくなり、昇温で層間隔広がる傾向が見られた。その理由については現在考察中である。

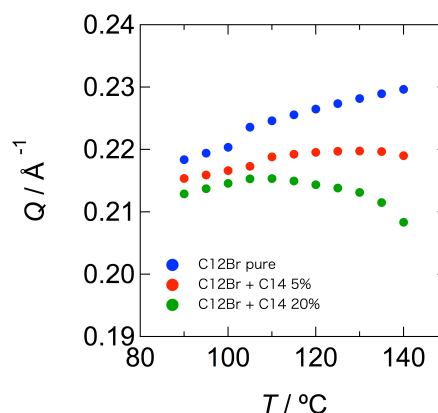


図 1 ピーク位置の温度依存性

[1] F. Nemoto et al., J. Phys. Chem. B. 119, 5028 (2015).

[2] Y. Yamaoka et al., J. Chem. Phys. 135, 044705 (2011).

カーボン材表面に吸着したエラストマーの分子鎖熱運動性 Thermal Molecular Motion of Adsorbed Elastomer on Carbon Material Surface

堀耕一郎¹、山田悟史¹、増井友美²、瀬戸秀紀¹
高エネルギー加速器研究機構、住友ゴム工業

【緒言】日常的に用いられているタイヤ材にはエラストマーに加え、カーボンプラックやシリカ微粒子等のフィラーが含まれており、フィラーによってタイヤ材の力学特性が著しく増加することが知られている。とくに、カーボンプラックとエラストマーの相互作用により形成されるバウンドラバーは、タイヤ材の力学特性増加の一因であるとされており、これまでにその構造や物性に関して様々な検討が行われている。しかしながら、タイヤ材の力学物性とバウンドラバーの構造および物性の関係は未解明な点が多く、その知見を蓄積する必要がある。本研究では、カーボン材表面に吸着したエラストマーの分子鎖熱運動性を明らかにすることを目的とする。

【実験】試料として数平均分子量 190k、分子量分布指標 2.3 の 1,4-cis ポリブタジエン (PB) を用いた。PB 薄膜は、トルエン溶液からスピンコート法によりダイヤモンドライクカーボン (DLC) を蒸着したシリコン基板上に調製し、真空下、室温で 18 時間以上乾燥した。その後、PB 薄膜を大量のトルエンで洗浄し、室温で 8 時間以上乾燥することでバウンドラバーを得、これを測定試料とした。試料の力学特性は、原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブ測定に基づき評価した。プローブには短冊形カンチレバー (Si 製、バネ定数: $1.3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) を用いた。

【結果および考察】X 線反射率測定に基づき、試料の膜厚および密度を測定した結果、それぞれ 7 nm および $0.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。得られた密度はゴム状態であるバルク試料のそれ ($= 0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) より大きく、ガラス状態における PB の密度 ($= 0.99\text{--}1.00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) と同程度であったことから、バウンドラバーの分子鎖熱運動性はバルクのそれと異なることが考えられる。Figure 1 は種々の温度で測定した、バウンドラバーのフォースカーブである。373 K と 378 K の間で、試料とプローブ間が接触した直後における Normal force と試料-探針間距離の傾きが変化した。このことから、バウンドラバーは 373 K から 378 K の間において、ガラス状態からゴム状態に転移することが示唆され、バルクのガラス転移温度 ($= 173 \text{ K}$) と著しく異なることが明らかになった。当日は、DLC の表面自由エネルギーとバウンドラバーの分子鎖熱運動性の関係について議論する。

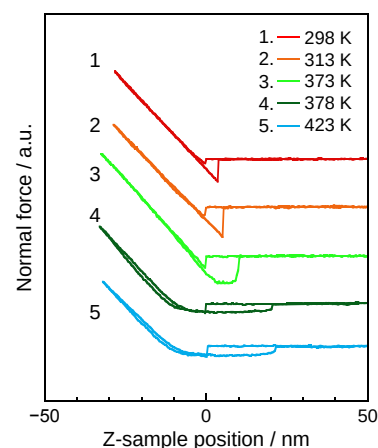


Figure 1. Temperature dependence of force curve for PB bound rubber.

高分子ゲルの架橋不均一性についての定量的解析 Quantitative Analysis of Frozen Inhomogeneity in Polymer Gels

朝倉 隆文、眞弓 皓一、加藤 和明、横山 英明、伊藤 耕三
東京大学大学院新領域創成科学研究科

ゲルとは、ポリマーが架橋されてできた 3 次元網目の中に溶媒が閉じ込められた物質である。高分子ゲルの力学的な物性、特に大変形・破壊挙動には、架橋の空間不均一性が大きな影響を及ぼすと考えられている。本研究では、一軸延伸下における高分子ゲルの微細構造を小角 X 線散乱法(SAXS)によって観察し、微細構造の変形様式を解析するとともに、架橋の空間不均一性を定量的に評価する方法を構築することを目的とした。高分子ゲルの架橋不均一性を様々に変化させるために、架橋密度および架橋様式の異なるゲルを準備した。架橋様式としては、高分子ゲルを共有結合で架橋した化学ゲルと、高分子鎖を環状分子からなる8の字架橋点で架橋した環動ゲルの2種類について比較を行った。化学ゲルの架橋点は高分子鎖上で固定されているのに対して、環動ゲルの8の字架橋点は高分子鎖上をスライドできる。このスライド運動によって、延伸下における架橋不均一性が抑制されることが期待される。

ゲルの内部構造には図1のように架橋およびポリマー濃度の粗密があるため、この構造不均一性による散乱と、ポリマー鎖の熱揺らぎによる散乱が生じる。我々はまず、この不均一構造の相関長 ξ の延伸による変化を解析した結果、アフィン変形よりも大きく歪むことが分かった。また、延伸に伴う散乱強度の変化を記述できる関係式を新しく考案することで、構造不均一性からの散乱とポリマーの熱揺らぎからの散乱を分離することに成功し(図2)、環動ゲルと化学ゲルでそれぞれの散乱の寄与を比較した結果、環動ゲルの方が構造不均一性からの散乱の寄与が小さいことが分かった。発表では、架橋による構造不均一性が微細構造の変形様式に及ぼす影響および構造不均一性の定量方法の妥当性について詳細に議論する。

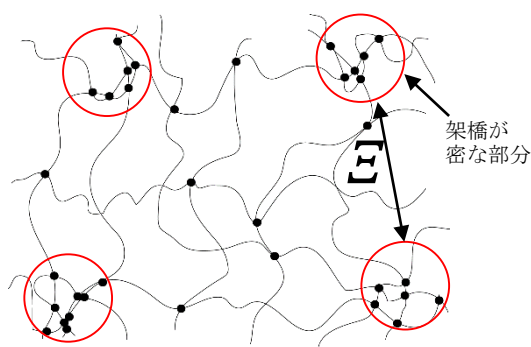


図1. ゲルの内部構造

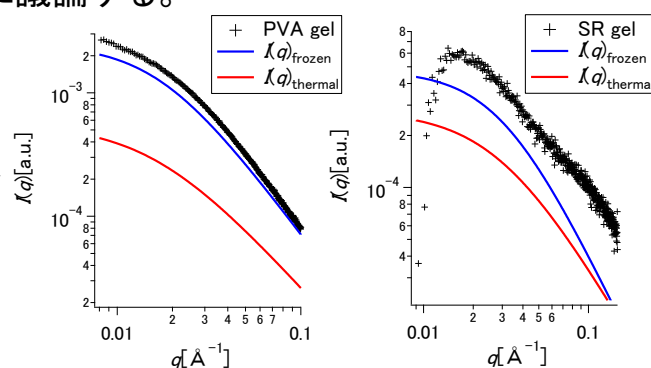


図2. 散乱強度を構造不均一性からの散乱 $I_{\text{frozen}}(q) = I_{\text{frozen}}(0)/(1 + \xi^2 q^2)$ とポリマーの熱揺らぎからの散乱 $I_{\text{thermal}}(q) = I_{\text{thermal}}(0)/(1 + \xi^2 q^2)$ に分離した様子。左が化学ゲル、右が環動ゲル。

Double Network キセロゲルの構造 Hierarchical structure of DN polymers (xerogel)

富永大輝¹、高田慎一²、山田武¹、松浦直人¹、柴田薫²

1CROSS東海 2J-PARCセンター

ソフトマターの 1 つである高分子は、水分子と同程度の大きさのモノマーが連なり、巨大分子となり、特異なマクロ物性を発現する物質である。タンパク質や核酸も高分子の一種であり、生体の大部分はソフトマターによってできている。従って生命現象の謎を解く上でも、ソフトマターの構造と物性に関する理解は必要不可欠である。

本研究では、軟骨の模倣物質として研究が行われている高強度合成高分子ゲル(DN ゲル)から水を絶乾させた多孔質高分子物質(キセロゲル)を用い、静的構造を評価した。強電解質のモノマーである 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt (NaAMPS)と非電解質のモノマーとされる Acrylamide (AAm)、架橋剤に *N,N'*-methylene bisacrylamide (MBAA) を用いて重合した水溶性合成高分子ハイドロゲル(DN ゲル)[1]を作成した後、ゲル中の水を凍結乾燥法等によって取り除き、多孔質の試料を作成した[2]。

ソフトマターの持つ、階層構造に着目し、同様に階層構造を持つこの物質のどの階層にどのように水分子が吸着するのかを明らかにするために、大強度陽子加速器施設(J-PARC)のパルス小角中性子散乱装置(BL15 大観)と KEK 放射光科学研究施設の小角 X 線散乱装置(BL10C)を相補的に用いて、湿度雰囲気制御下における物質への水の吸着の様子を解析した。また、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の後方散乱装置(BL02DNA)を用いて、水の吸着によるダイナミクス変化を評価した。

[1] J.P. Gong, et al.,: Adv. Mater. 15 2003 1155.

[2] T. Tominaga, et al: ACS Macro Lett. 1 2012 432.

X 線小角散乱による EO 系非イオン性両親媒性オリゴマーが形成するミセルの構造解析

Structural Analysis of Micelles Formed by EO-type Nonionic Amphiphilic Oligomers by Small-Angle X-ray Scattering

長野真季¹、矢田詩歩¹、吉村倫一¹、阿久津和宏²、岩瀬裕希²

1 奈良女子大学大学院、2 総合科学研究機構(CROSS)

【緒言】ポリオキシエチレン(EO)鎖を有する EO 系非イオン性界面活性剤は、低刺激性や安全性の観点から現在多く使用されている界面活性剤の一つである。本研究では、1 本のアルキル鎖と複数のトリオキシエチレン鎖を有する EO 系非イオン性両親媒性オリゴマー(C_n-mEO_3 、 n はアルキル鎖長で 12、16、 m は EO 鎖の数で $n = 12$ のとき $m = 4.1 \sim 13.0$ 、 $n = 16$ のとき $m = 10.4$) の水溶液中における会合体の構造を、アルキル鎖長と EO 鎖数を変えて調べ、ミセル構造に及ぼす両鎖長の影響について検討した。

【実験】EO 系非イオン性両親媒性オリゴマー C_n-mEO_3 が水溶液中で形成する会合体のナノ構造は、X 線小角散乱(SAXS)を中心に、動的光散乱(DLS)と低温透過型電子顕微鏡(cryo-TEM)の測定により調べた。

【結果と考察】 C_n-mEO_3 オリゴマーの 25 および 100 mg mL⁻¹ の水溶液における SAXS プロファイルを Fig. 1 に示す。各アルキル鎖長および重合度において、SAXS プロファイルを濃度で規格化すると、高 Q 領域(Q は散乱ベクトルの大きさ)で散乱強度がほぼ一致することから、濃度増加に伴うミセル構造の転移は認められないことが示唆される。高 Q 領域ではわずかにピークが見られ、これは親水部と疎水部の散乱長密度の違いによるものと考えられる。Guinier の式を用いて得られた回転半径 R_g は、25 mg mL⁻¹ では 4~6 nm、100 mg mL⁻¹ では 3~8 nm であった。DLS より算出した見かけの流体力学的半径 R_H と R_g より異方性比 R_g/R_H を求めたところ、低重合度では $R_g/R_H = 0.78$ であり、重合度およびアルキル鎖長が増加するとずれることがわかった。これより不均一な球状ミセルの形成が考えられる。 $C_{12}-10.3EO_3$ および $C_{16}-10.4EO_3$ の 100 mg mL⁻¹ 水溶液の cryo-TEM 観察では、ミセルと考えられる小さな会合体が確認された。 $C_{16}-10.4EO_3$ の 100 mg mL⁻¹ では SAXS プロファイルの低 Q 領域で立ち上がりが見られ、これはミセルの凝集と考えられる。

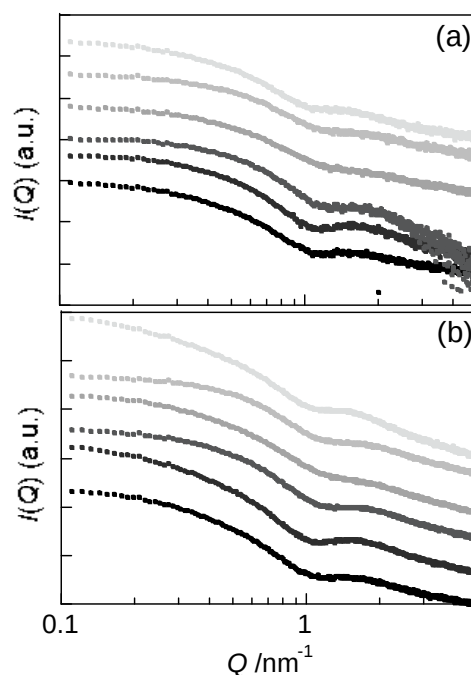


Fig. 1 SAXS curves for C_n-mEO_3 at (a) 25 and (b) 100 mg mL⁻¹. From bottom: $m = 4.1, 6.3, 7.8, 10.3, 13.0$ ($n = 12$), and 10.4 ($n = 16$).

層状希土類炭酸塩鉱物，木村石とロッカ石の積層構造

The crystal structures of kimuraite-(Y) and lokkaite-(Y)

宮脇律郎¹、門馬綱一¹、松原聡¹、田原岳史²、中井泉²、武内浩一³

1 国立科博、2 東京理科大、3 長崎県窯業技術セ

希土類元素の含水炭酸塩鉱物，木村石 [kimuraite-(Y), $\text{Y}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 直方晶系, $I2cb$, $a = 9.2673(7)$, $b = 24.0435(2)$, $c = 6.0537(2)$ Å, $V = 1348.88(11)$ Å³, $Z = 4$] とロッカ石 [lokkaite-(Y), $\text{Y}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 直方晶系, $C2mb$, $a = 9.242(4)$, $b = 39.328(18)$, $c = 6.110(2)$ Å, $V = 2221.0(16)$ Å³, $Z = 4$] の結晶構造を解析した。それぞれ 1215 と 3284 の独立反射の単結晶回折強度データを用い，チャージフリップング法により構造モデルを探り，ラセミ双晶を考慮して精密化を行い，解析は R 値が 0.0354 と 0.0565 に収斂した。

木村石とロッカ石の結晶構造は，その格子定数の関係から予想されてように，平面的な Ca 層と波板状の Y 層の2種類の層の積層により成り立っている。Y 層は，テンゲル石 [tengerite-(Y), $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$] の結晶構造の Y 層と同じ構造で，Y は9つの O に配位され YO_9 多面体を成し，稜ならびに頂点を共有して波板状の層構造を構築している。一方 Ca 層の Ca は炭酸塩イオンと水分子の O により 8 配位されている。このたびの構造解析で，木村石の $-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ 積層とロッカ石の $-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-$ 積層が明らかにされ，テンゲル石の $-\text{Y}-\text{Y}-$ 積層との関連が証明された。類縁の肥前石 [Hizenite-(Y), $\text{Ca}_2\text{Y}_6(\text{CO}_3)_{11} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$] の積層として，その格子定数との関係から， $-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ や $-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Y}-\text{Ca}-\text{Y}-\text{Ca}-$ などが推測される。

一般に Y 鉱物はイオン半径が同等の小さな重希土に富むが，木村石などは Y 鉱物にもかかわらずやや大きい軽希土の Nd がランタノイドの中で卓越する特徴を見せる。今回の解析で，Ca 層では Ca の一部が Nd に置換されていることが示された。Nd が Y 席ではなく，イオン半径の近い Ca 席に受け入れたことは，結晶化学的な興味深い。

軟 X 線顕微鏡 (STXM) による微生物-代謝生成物境界 での鉄化学状態の調査

Investigation of the chemical speciation of iron at the bacteria-metabolite interface using STXM

菅大暉¹、菊池早希子²、武市泰男^{3,4}、宮本千尋⁵、井波暢人³、
間瀬一彦^{3,4}、小野寛太^{3,4}、宮原正明¹、高橋嘉夫^{3,5}

(¹ 広島大・院理、² 海洋研究開発機構、³ KEK-PF、⁴ 総研大、⁵ 東京大・院理)

【はじめに】 微生物は 500 nm~2 μ m ほどのサイズであり、その観察には顕微的手法が必須である。顕微的手法には可視光・X 線・電子線・中性子など様々な光源が利用され、元素分布・微生物の内部構造などが調べられている。しかしながら、STXM による微生物観察は日本でほとんど行われていない。本研究では X 線顕微鏡の一つである走査型透過軟 X 線顕微鏡 (STXM) を用いて、鉄沈殿物の一つである微生物起源水酸化鉄 (Bacteriogenic iron oxides: BIOS) 中の微生物を対象として鉄など 3 元素の化学種解析を行った。

【目的・実験】 本研究では、PF で独自開発されたコンパクト STXM を利用して微生物試料の観察を行い、微生物観察手法の確立と、微生物-鉄沈殿物間での鉄化学種を確認することを目的とした。試料として、広島大学ぶどう池で採取した BIOS (水酸化鉄・微生物・微生物代謝生成物から成る) を対象とした。採取した BIOS をぶどう池の環境に還元するため再懸濁させた後、 Si_3N_4 製グリッドの膜部分 (厚さ 50 nm) に添加・風乾したものを測定した。

【結果・考察】 STXM による炭素のマッピングと NEXAFS により、BIOS 試料中から微生物由来のフィラメント状代謝生成物 (sheath) に接触している微生物を発見した。また、酸素の NEXAFS から微生物であることを確認した。さらに、微生物や Sheath の炭素官能基組成は既報結果と整合的であった。続けて得た鉄マッピングは、微生物部分で炭素マッピングと相関を示した。一般に、細胞内の鉄濃度は 0.5 μ M 以下であり、透過 X 線では検出できない。ゆえに、この検出は微生物の細胞外多糖 (EPS) に鉄が捕獲されていることに起因していると考えられる。また (1) 微生物、(2) 微生物-Sheath 境界、(3) Sheath のそれぞれから得た鉄-NEXAFS は、鉄鉱物種がいずれもフェリハイドライトであることを明らかにした。さらに微生物から Sheath に向かうほど Fe(III) のピーク (710.5 eV) が高くなる一方で、Fe(II) のピーク (708.6 eV) の高さが減少していることも示した。Fe(II) と Fe(III) の逆相関は、この微生物が鉄の化学状態を変化させている可能性を示唆している。

本研究を通し、コンパクト STXM による微生物観察手法を確立することが出来た。また、微生物-鉄沈殿物間での鉄化学種がフェリハイドライトであることを確認し、その化学状態が微生物の作用により変化していることを確認した。

ペロブスカイト型 PbTiO_3 、 BaTiO_3 強誘電体の 結晶構造精密化と温度依存性

Structure refinements and temperature dependences on perovskite-type ferroelectric PbTiO_3 and BaTiO_3

吉朝 朗¹、仲谷友孝¹、中塚晃彦²、奥部真樹³、杉山和正⁴、真下 茂¹

1 熊大自然、2 山口大工、3 東工大応セラ研、4 東北大金研

Temperature-variable single-crystal X-ray diffraction study of synthetic ferroelectric BaTiO_3 and PbTiO_3 perovskite was carried out in the wide temperature range 298–928 K. Single-crystal X-ray diffraction experiments were performed by 4 circle-diffractometer and synchrotron radiation at BL-10A, PF, KEK [1]. Final reliability factors converged smoothly to around 2–4%. The transitions from a tetragonal ($P4mm$) to a cubic ($Pm3m$) phases have been revealed near 413 and 753 K in BaTiO_3 and PbTiO_3 , respectively. The z-coordinates for Ti, O1 and O2 are approached zero with increasing temperature and the discontinuous changes can be guessed at the transition points. The relative displacement of the Ba and Pb atoms cannot be ignored for the contribution to the spontaneous polarization. In the acentric $P4mm$ symmetry group, the difference in relative displacement between Pb and O along the c-axis is much larger than that between Ti and O in PbTiO_3 . This temperature dependence is different from that in BaTiO_3 [2].

In PbTiO_3 , the deviation from the linear changes in Debye-Waller factors and bonding distances in the tetragonal phases can be interpreted as a precursor phenomenon before the phase transition. Disturbance of temperature factor U_{eq} for O is observed in the vicinity of transition point while U_{eq} values for Pb and Ti are continuously changing with increasing temperature. The O site includes the clear configurational disorder in the cubic phase. The polar local positional distortions remain in the cubic phase and are regarded as the cause of the para-electricity. The estimated values of Debye temperature Θ_D for Pb and Ti are 154 and 467 K in tetragonal phase and decrease 22% in the high temperature phase. Effective potentials for Pb and Ti change significantly and become soft after the phase transition.

[1] A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, M. Okube and T. Katsura, *Acta Crystallographica Section B*, 2013, 69, 541–546

[2] T. Nakatani, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, T. Hiratoko, T. Mashimo, M. Okube and S. Sasaki, *Acta Crystallographica Section B*, accepted.

都市化したマジュロ環礁において 濃集していた元素の起源

Origin of enriched elements that have been emitted after the modern urbanization of Majuro Atoll

伊藤理彩¹、山口徹²、高橋嘉夫¹

1 東京大学大学院理学系研究科、2 慶應義塾大学文学部

環礁は人類の居住には厳しい環境であるが、マジュロ環礁内で面積が最大の島、ローラでは、過去 2000 年前から人間活動が始まったことが先行研究 (Yamaguchi et al., 2009) により報告されており、現在も居住は続いている。居住の形態は近代化に伴い大きく変化し、島内の移動には自動車が頻繁に用いられるようになった。しかし、この大きな生活様式の変化が、島の土台となっている堆積物にどのような影響を与えるかについては不確かな部分が多い。そこで本研究では、堆積物中の元素濃度の鉛直分布を調べ、人為的影響で増加したと考えられる元素の化学種同定やそれらの起源推定を行った。本研究では研究対象地として、ローラの他に、北方に位置する離島であり、人為的影響が少ないと考えられるカラリンも比較対象地として分析を行った。

分析の結果、深度 50 cm 付近から上部に堆積物の色が黒色化し、亜鉛(Zn)、銅(Cu)、鉛(Pb) などの有害元素、鉄(Fe)、全有機炭素(TOC)の濃度上昇がみられた。マグネシウム(Mg)のみ上層付近に近づくにつれ、濃度の減少がみられた。XAFS によりこれら元素の化学種解析を行ったところ、Mg では全層とも calcite 中の Mg に一致し、堆積物中の Mg は、ほとんど有孔虫に由来するものであることがわかった。XRD から、ローラ、カラリンともに Magnesian calcite が上層部で減少していることが分かり、これが上層部で Mg が選択的に溶解した原因である可能性が示唆された。X 線マイクロ CT から、上層部の有孔虫内の空隙率が大きくなることが確認された。Fe の化学種はフェリハイドライトであった。Zn はバルク解析と粒子ごとの解析では異なる結果を示すことが分かり、バルク試料は Calcite と共沈したものとフィッティングが一致した。一方、 μ -XANES からは、局所的に ZnO や ZnS からなる Zn 濃集粒子が存在し、これらはタイヤ磨耗起源である可能性が高いことが分かった。環礁が水の流出入の影響を受けやすい多孔質の地盤にもかかわらず、上層部に重金属元素が濃集・固定していた原因として、フェリハイドライトや腐植物質への吸着・錯生成が考えられる。またリン(P)はフィッティングの結果、アパタイトと有機リンの混合物であると考えられることから、生物由来である可能性が高い。

上記から分かる通り、マジュロ環礁の堆積物は、元はほぼ完全に炭酸カルシウムからなり重金属類が殆ど含まれていないため、近代化による人為的影響による元素の放出量や化学形を調べる上で有効な研究対象といえる。

柿渋ゲルを用いた水溶液からのクロム(VI)回収における、柿渋ゲル中のクロムの XAFS による化学状態解析 Chemical state analysis of chromium on persimmon gel adsorbed from aqueous chromium (VI) solution using persimmon gel by XAFS

畑野智信¹, ○鶴田猛彦¹
1 八戸工大院・工・機械・生物化学工学

当研究室では、微生物や柿渋ゲルを用いた種々の金属イオンの水系からの除去をテーマとして研究を行ってきた。

本発表では柿渋ゲルを利用したクロム(VI)除去と取り込まれたクロムの化学形態について XAFS 分析結果を含めて報告する。

柿渋ゲルを用いたクロム(III)除去に及ぼす pH の影響について pH 1-5 において検討した。柿渋ゲルによるクロム(III)の除去量は pH の上昇とともに増加したが、その除去量は pH 5 においても 30%程度であり、柿渋ゲルはクロム(III)の除去剤としてはあまり適切ではないことがわかった。また、pH 2 においてはクロム(III)を全く除去できず、このことは、pH2でのクロム(VI)の除去はクロム(VI)として行われており、溶液中で還元されたクロム(III)が柿渋ゲルに吸着されることはないことがわかった。

クロム(VI)除去量の経時変化の測定については溶液中の原子吸光分析とクロム(VI)の吸光度分析にて、また、柿渋ゲル中のクロムの化学形態について XAFES 分析を行った。その結果、溶液中のクロムは5分以内にほぼ平衡に達していること。また、柿渋に吸着されたクロム(VI)は 10 分以内にクロム(III)に還元されていることがわかった。

クロム(VI)除去におよぼすクロム(VI)濃度の影響における除去量については溶液中の原子吸光分析とクロム(VI)の吸光度分析にて、また、柿渋ゲル中のクロムの化学形態について EXAFS 分析を行った。その結果、溶液中のクロムの除去率(%)は濃度の上昇とともに減少するが、柿渋ゲル重量あたりの除去量は濃度の上昇とともに増加することがわかった。柿渋に除去されたクロムの EXAFS 測定の解析結果から 100ppm 以下の溶液と接触させた場合は吸着されたクロム(VI)は完全にゲル中でクロム(III)に還元されており、一方、200ppm 以上のクロム溶液で処理した場合は、ゲル中のクロム(VI)が濃度上昇とともに増加すると考えられた。

なお、Spring8 における XAFS 測定は、大淵博宣博士に、また、KEK における XAFS 測定は仁谷浩明助教にお世話になった。深謝申し上げる。

放射光 X 線分析を用いたモエジマシダ (*Pteris vittata* L.)

におけるセレン蓄積機構の解明

Study on accumulation mechanism for selenium in Chinese brake fern (*Pteris vittata* L.) by Synchrotron Radiation X-ray analysis

南部晃一、保倉明子

東京電機大学 工学部 環境化学科

現在、植物の生物学的機能を利用して土壌中の有害元素を回収し、汚染土壌を浄化する技術「ファイトレメディエーション」が注目されている。セレン (Se) は毒性が高く、土壌汚染物質として規制されている一方で、動植物において必須微量元素である。植物においてセレンは、主にセレノメチオニン (SeMet) やメチルセレノシステイン (MeSeCys) などの有機代謝物として同化・存在していることが示唆されている。2001 年にモエジマシダ (*Pteris vittata* L.) がヒ素 (As) を +5 価から +3 価に還元して、葉 (羽片) に高蓄積することが報告され、セレンについても根に多く蓄積することが見出されているが、その蓄積機構の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、モエジマシダに Na_2SeO_4 を添加し、放射光 X 線分析による Se 蓄積機構の解明を目的とした。

50 ppm Se(VI) を添加したところ、14 日後には根で約 500 ppm の Se が蓄積していた。また、地上部の中軸・羽片では添加日数が増えていくにつれて高濃度になり、14 日後では中軸で約 2,200 ppm、羽片で約 650 ppm となった。また、Se K 吸収端 XAFS スペクトル測定の結果から、取り込まれた Se(VI) の一部がセレノメチオニン (SeMet) やメチルセレノシステイン (MeSeCys) のような Se(-II) へと還元されていることが示された。Se(-II) の存在割合は根において高くなっており、モエジマシダにおいて、Se を取り込む際の無毒化機構が備わっている可能性が示唆された。一方、Se(VI) 添加 7 日間後のモエジマシダの μ -XRF イメージングの結果、根の先端では皮層の細胞壁にセレンが多く蓄積され、根の基部では維管束部分にセレンが多く蓄積されていた。また、中軸と羽片において維管束部分にセレンが多く蓄積されていることがわかり、生きたままの羽片のイメージングでは、葉脈に沿ってセレンが蓄積していた。このように、モエジマシダ体内で Se は維管束を経由して地上部まで輸送・蓄積されている。モエジマシダにおいて、ヒ素は As(III) として葉に、クロムは Cr(III) として根に、それぞれ数万 ppm 蓄積していることが報告されている。これらと比較すると、Se の蓄積量は全般的に低いことから根の吸収において何らかの選択性や防御機構が働いている可能性が考えられる。今後は、Se の詳細な化学形態の解明を目指している。

重金属元素含有廃液処理の効率化のための基礎化学的検討 Characterization for heavy metals in waste liquid

沼子千弥・真弓覚仁・松本和久/千葉大院理

環境保全のため、工場排水や実験廃液などの排水を浄化してから環境に排出することは不可欠であるが、この処理には地球環境に拡散していた元素を回収・濃縮し、一定の化学組成の物質に精製した「試薬」が大量に使用されている。排水を捨てるという行為のために、大きなコストを要して作った試薬を用い、それをまた環境に拡散させる点で、現状の方法は、エネルギーコストを増大させ余分な負荷を環境に与える矛盾点を含んでいる。そこで、本研究では、重金属元素に対する高い除去率を有し、且つ精製された試薬の使用を最小限に抑えることのできる新しい排水処理法の開発を検討した。

本研究では、ステンレス製の薬さじを誤って投入した硫酸バスの溶液をモデル廃液とした。これに対して、イオン交換法、水酸化物沈殿法、フェライト法を用いて重金属元素除去を試みた。また、試薬の代替として食品廃棄物を加熱処理して使用し、重金属元素の水からの除去率・再現性・コスト・操作性・除去メカニズム・再溶解性に注目して比較を行った。

イオン交換法では、サケの骨を吸着体として用いた(Trial A)。また、水酸化物沈殿法(Trial B)とフェライト法(Trial C)の塩基源として、アサリの貝殻を焼成し CaO に変えてから水を加えて得た Ca(OH)_2 を用いた。金属元素の除去率は処理後の上澄み液中の金属濃度を原子吸光法で定量して算出した。また、生成物の化学形態を明らかにするために、ろ過沈殿物に対して X 線回折と XAFS 測定を行った。XAFS 測定は BL-12C で MSSD を用いた蛍光モードで行った。

Trial A は、再現性と操作の簡便性は確認できたが、除去率が設定水準に達しなかった。Trial B については、単純に水酸化物として沈殿させるのみであるため、再現性・操作性・除去率・コストともに良好であったが、生成した水酸化物は不安定で、水や酸に再溶解するという欠点があった。最後に Trial C では、磁性体を得ることができたので分離効率が向上し、その沈殿物は安定で酸にも溶解しなかったことから、3つの中ではこの方法が最も良いと判断した。

反応過程で、廃液中の重金属元素がどのような化学変化を経ているかを検証するために、温度・反応時間を変化させて処理を行い、沈殿生成物に対して XAFS の測定を行った。沈殿生成物は低温では磁性を示さないものが多く、高温では示すものが得られたが、XAFS により、前者はレピドクロサイト ($\gamma\text{-FeOOH}$)、後者はレピドクロサイトとマグネタイトの混合物であることがわかった。食品廃棄物を再利用しながらフェライト法により重金属元素を不溶化する本法は、循環型でかつ低環境負荷な廃棄物処理法として、社会に貢献することが期待された。

新鉱物 豊石(bunnoite)の単結晶 X 線構造解析 Single-crystal X-ray diffraction study of a new mineral bunnoite

浜根大輔¹、門馬綱一²、宮脇律郎²、皆川鉄雄³

1 東大・物性研、2 国立科学博物館、3 愛媛大学

かつて皆川によって報告された、高知県加茂山の鉄マンガン鉱床から産出したアカトレ石/Akatoreite: $\text{Mn}^{2+}_9\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}(\text{OH})_8$ とされる鉱物を再検討した結果、結晶構造と化学組成が異なる新種であることが判明した。新種の学名には豊遙秋博士(1942-)の名前をいただき、豊石/Bunnoite と命名した。豊石は2014年9月8日に新鉱物の承認を受けた(IMA2014-054)。分析によって得られた組成式は $(\text{Mn}^{2+}_{5.36}\text{Mg}_{0.27}\text{Fe}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.11})_{\Sigma 6.00}(\text{Al}_{0.60}\text{Fe}^{3+}_{0.40})_{\Sigma 1.00}(\text{Si}_{5.89}\text{Al}_{0.11})_{\Sigma 6.00}\text{O}_{18}(\text{OH})_3$ となり、理想化学式は $\text{Mn}^{2+}_6\text{AlSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3$ と表される。

豊石の結晶構造は、PF-BL10A に設置された四軸 X 線回折計と実験室系装置(RIGAKU R-Axis with Vari Max)による単結晶 X 線回折により決定した。それぞれの装置で精密化された格子定数は、 $a = 7.512(2)$, $b = 9.997(4)$, $c = 12.074(4)$ Å, $\alpha = 70.4574(4)$, $\beta = 84.1451(4)$, $\gamma = 68.4508(4)^\circ$, $V = 794.5(4)$ Å³ (PF-BL10A), $a = 7.505(3)$, $b = 9.987(3)$, $c = 12.060(4)$ Å, $\alpha = 70.526(5)$, $\beta = 84.224(7)$, $\gamma = 68.460(4)^\circ$, $V = 792.4(5)$ Å³ (Vari Max)である。強度測定は Vari Max で行った($2\theta_{\text{max}}=60^\circ$ 、反射数 8869、独立反射数 4386、 $R_{\text{int}}=2.49\%$)。Charge flipping 法により水素以外の全てのサイトが導出された。構造精密化には SHELXL-97 を用い、 $R1(I_o > 2\sigma I) = 3.34\%$, $wR2(\text{all}) = 7.79\%$, $\text{GOF} = 1.131$ の結果を得た。

豊石はこれまでに知られていない新規の構造であるが、豊石とアカトレ石の結晶構造には以下の点で類似性が認められる。1. 四面体シートと八面体シートの互層構造、2. 四面体シート内で多面体は複数が結合した fragment を構成する、3. 八面体シート内は菱共有した八面体のストライプ組織とそれをつなぐダイマーからなる。

土壌中におけるヒ素化合物の吸着挙動 Adsorption behavior of arsenic compounds in soils

田中雅人、高橋嘉夫
東大院理

【はじめに】土壌中には、粘土鉱物、金属(水)酸化鉱物などの鉱物や腐食物質などの有機物が存在し、それらと有害元素化合物の相互作用が土壌-水間の有害元素の分配挙動を決めると考えられる。例えば、土壌中の鉄・アルミニウム水酸化鉱物は、ヒ素化合物の吸着能が高く、有機物は鉱物表面を覆うことでヒ素の鉱物への吸着を阻害する一方で、吸着媒としてもはたらくことが知られている。従って、土壌中における有害元素の移行挙動を理解するためには、鉱物への吸着挙動に加えて、有機物の影響も調べることが重要である。本研究では、土壌中におけるヒ素の吸着挙動を理解するために、土壌試料へのヒ素化合物の吸着実験を行い、吸着量を調べるとともに、XAFS 測定を行い、土壌中の鉱物への吸着分配および有機物による吸着への影響を調べた。

【実験】土壌試料(黒ぼく土、グライ土、鹿沼土)に対してヒ酸、メチルアルソン酸(MMA)、ジメチルアルシン酸(DMA)、フェニルアルソン酸(PAA)およびジフェニルアルシン酸(DPAA)水溶液をそれぞれ加え、25℃で 24 時間振とうした。また、有機物を除去するために過酸化水素で処理した土壌試料についても同様に実験を行った。ヒ素化合物を吸着させた土壌試料について BL-12C にて As K-edge XAFS 測定を行った。また、ICP-MS を用いて水溶液中のヒ素濃度を測定し、吸着量を求めた。

【結果・考察】ヒ素化合物を吸着させた土壌試料の As K-edge EXAFS スペクトルには、同様の吸着実験を行ったフェリハイドライト(Fe 水酸化鉱物)およびギブサイト(Al 水酸化鉱物)のスペクトルの特徴が見られ、ヒ素化合物は主に土壌中の Fe/Al 水酸化鉱物に吸着していることが示唆された。さらに、土壌試料の EXAFS スペクトルをフェリハイドライトおよびギブサイトのスペクトルを用いてフィッティングを行い、土壌中における Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配を見積もった。その結果、土壌中の有機炭素・窒素の含有量が多いほど、Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配は Fe/Al 含有比からずれる傾向がみられた。有機物を除去した土壌試料では、ヒ素化合物の吸着量が増加する傾向にあり、有機物がヒ素化合物の鉱物への吸着を阻害していることが示唆された。しかし、その土壌試料においても、Fe/Al 水酸化鉱物への吸着分配は Fe/Al 含有比を必ずしも反映しておらず、化合物による鉱物への吸着選択性があることが示唆された。

中性子回折法と AE 信号測定を用いた岩石材料の変形機構 の検討

Investigation of rock deformation mechanism using neutron diffraction and AE signal measurement

阿部淳・(一財)総合科学研究機構 東海事業センター

化石燃料や地熱エネルギーなどの地下資源開発、あるいは高レベル放射性廃棄物の地層処分のような地下構造物を建設するためには岩石材料の力学的特性を理解する必要がある。石油開発の現場では掘削した井戸の崩壊が度々問題になり、地下構造物の建設の際には周辺岩盤の強度および長期安定性を評価しなければならない。そこで、岩石材料の変形・破壊メカニズムを理解するために、J-PARC/MLF の BL19 工学材料回折装置において、中性子回折法を用いた岩石材料のひずみ測定を行ってきた。

本手法によって、ひずみゲージを用いた従来のひずみ測定手法では得られない情報が得られるようになり、岩石材料内部のひずみ量や鉱物相毎のひずみ量を評価できるようになった。しかしながら、岩石材料がマクロに変形するメカニズムを解明するには、回折法から求まる格子ひずみだけでなく、鉱物粒子の滑りや破壊も評価する必要がある事が明らかになった。そこで、これらの動的な現象に伴って生じる弾性波(AE:アコースティックエミッション)を測定し、信号解析することが有効であると考え、中性子回折パターンと AE 信号の同時測定システムを開発した。

石油や天然ガスの主要な貯留岩である砂岩あるいは石灰岩を一軸圧縮しながら、中性子回折法を用いたひずみ測定と AE 信号測定を行った。その結果、結晶格子中にひずみが蓄積する様子と滑りあるいは微小き裂の発生に伴うとみられる AE 信号が計測された。AE 信号特性は岩種によって異なる結果となり、砂岩内部では滑りが卓越し、一方で、石灰岩では微小き裂が発生している事が示唆された。このことから、ひずみが蓄積するメカニズムは岩種によって異なり、ひずみ測定に AE 信号同時測定を組み合わせることでそれが解析可能になると言える。

ポスター発表では、これらの実験結果の詳細と岩石中にひずみが蓄積するメカニズムを検討した結果を述べるとともに、AE 信号測定手法およびデータ解析手法の高度化に関する現状も述べる。

構造生物ビームライン試料交換システムの現状 Current Status of Sample Exchange System at Structural Biology Beamlines

平木雅彦^{1,2}、山田悠介^{2,3}、松垣直宏^{2,3}、千田俊哉^{2,3}

¹KEK 機械工学センター、²総研大、³KEK 構造生物学研究センター

フォトンファクトリーの構造生物ビームライン BL-1A、BL-5A、BL-17A、AR-NW12A、AR-NE3A には、ビームタイムの効率的利用、リモート実験、全自動実験を目的として、試料交換システムが設置されている。本発表ではこれらの試料交換システムおよび、BL-1A 下流に設置されている実験前準備のためのキャビン(Cabin01)に設置したオフライン試料交換システムの現状について述べる。

BL-1A は低エネルギー実験を効率的に行うために、試料回転軸や検出器をヘリウムチャンバー内に設置している。そのためヘリウムチャンバー側面の開口部から試料を交換できる新たな試料交換システム PAM-HC を開発し、2014 年からユーザー運転に供している。2015 年夏期シャットダウン中にキャリブレーション法を見直し、安定運転を実現した。

BL-17A ではビームラインの大改造に伴い、試料交換システムの配置の検討を行い、新しいビームラインに合うように改造を行った。

Cabin01 には、オフラインの試料交換システムを準備した。ビームタイム前に試料の準備に用いられる他、液体窒素を使った試料交換システムのテスト実験、ソフトウェア開発等にも用いている。

全試料交換システムに共通した点としては、トンガ乾燥時間を短縮するために新たな乾燥システムの開発を進めており、乾燥途中の水滴を吹き飛ばす装置を実装中である。

本研究の一部は、文部科学省、国立研究開発法人日本医療研究開発機構、国立研究開発法人日本医療研究開発機構の創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業(創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業)の支援により行われた。

構造生物学ビームライン BL-17A の高度化 Upgrade of a macromolecular crystallography beamline, BL-17A

山田悠介¹⁾、松岡亜依¹⁾、小山篤¹⁾、平木雅彦²⁾、松垣直宏¹⁾、千田俊哉¹⁾

¹⁾高エネ機構・物構研・フotonファクトリー

²⁾高エネ機構・共通基盤・機械工学センター

BL-17A は高エネ機構フotonファクトリー初のマイクロビームが利用可能な構造生物学ビームラインとして平成 18 年からユーザー利用が開始されてきた。しかしながら構造解析の対象はより複雑で結晶化が困難なものへとシフトしており、より小さなX線ビームが求められる最近の構造生物学研究においてその競争力の低下は否めず、ユーザーからも更なる高輝度化が求められ、平成 26 年度にビームラインの高度化を実施した。高度化は、(1)第二集光装置の追加などの光学系レイアウト変更による試料位置のビームの更なる微小化、(2)より安定かつ多機能な回折計の導入、(3)大型ピクセルアレイ型検出器の導入、という3つの項目を中心に行った。高度化作業完了後、平成 27 年 5 月からの 1 か月間のコミッショニングを経て、平成 27 年 6 月からユーザー利用を開始した。

光学系の高度化の結果、試料位置のビームサイズをこれまでの $250 \times 50 \mu\text{m}^2$ から $80 \times 16 \mu\text{m}^2$ まで縮小することが出来た。鉛直方向のビームサイズはレイトレースシミュレーションで得られた $8 \mu\text{m}$ に比べて 2 倍の大きさであるが、これは二結晶分光器をはじめとする光学系、および回折計の振動の影響であると考えられる。仮想光源スリットでビーム成形を行うことで試料位置のビームサイズをさらに縮小することが可能であり、2015 年 12 月の時点では水平方向は $40 \sim 20 \mu\text{m}$ の間の任意のサイズをユーザーが選択できるようにしている。鉛直方向については長時間のビーム位置のドリフトが原因で $16 \mu\text{m}$ 以下のサイズに変更することが出来なかった。このドリフトの問題については仮想光源位置でのビーム位置フィードバックを実施することで解消することが出来ると考えている。

新規回折計の導入により、クライオループを用いた通常の回折実験の他、結晶化プレートを用いて結晶化ドロップ中の結晶に直接 X 線を照射し回折データを取得することが可能となった。多くのユーザーは与えられたビームタイムの中で、クライオループによる実験と結晶化プレートによる実験を交互に行うことが想定されるため、この実験の切り替えがソフトウェアにより制御できるようになっている。2015 年 10 月より、結晶化プレートを用いた回折実験のユーザー利用を開始した。

PF/BL1A, BL5A, BL17A, PF-AR/NE3A, NW12A

歯周病菌由来 DPP11 の構造生物学的研究 Structure and function of PgDPP11.

六本木沙織¹、鈴木義之²、田仲広明³、伊中浩治⁴、太田和敬⁵、山田貢⁵、小笠原渉²、田中信忠⁶、野中孝昌¹、阪本泰光¹ 1 岩手医大薬、2 長岡技大工、3 コンフォーカルサイエンス、4 丸和栄養食品、5 JAXA、6 昭和大薬

【背景】歯周病は、人類最大の感染症であり成人の8割が感染しているとされる。歯周病は、死に至る疾患ではないが歯の主な喪失原因であり、歯の喪失は、高齢者の第一の死因とされる肺炎を引き起こす一因ともなっている。歯周病の原因菌である *Porphyromonas gingivalis* は、糖や炭水化物ではなくタンパク質やペプチドを栄養源とする糖非発酵性グラム陰性細菌(NFGNR)である。これら、NFGNR の内膜は、アミノ酸単体ではなく、ジペプチドを選択的にと輸送するため、ペリプラズムでジペプチドを産生するジペプチジルペプチダーゼ(DPP)が、その増殖や生育に重要である。微生物 DPP は、Clan SC S9 と Clan PA S46 の二つのファミリーに分類され、Clan PA S46 ファミリーの DPP は微生物のみに存在する。Clan PA S46 ファミリーに属する歯周病菌由来 DPP11 は歯周病菌における主要な酸性アミノ酸ジペプチド産生酵素で、歯周病菌の増殖だけでなく、細胞障害性単鎖脂肪酸の産生にも関与する¹。本研究では、微生物 DPP の構造生物学的研究を通じて NFGNR のペプチド代謝機構の解明とその応用を目指している。

【方法】歯周病原菌 *P. gingivalis* 由来 DPP11(PgDPP11)の大量発現系の構築と精製、微小重力下での結晶化、放射光施設での X 線回折データ収集、構造解析を行った。また、DPP11 と同様に Clan PA S46 ファミリーに属する DAP BII に関して、DPP11 化変異体 DAP BII(G675R)と基質との複合体の X 線結晶構造解析を行った。

【結果および考察】我々は PgDPP11 の結晶構造を 1.66Å 分解能で決定した。PgDPP11 は DAP BII と同様に、触媒三残基を含むダブル β バレルドメインと、Clan PA S46 ファミリーの酵素に特有の α ヘリカルドメインを有していた。また、PgDPP11 S1 ポケットの Arg673 が基質の酸性アミノ酸を認識することが示唆された²。現在、得られた構造情報に基づいたインシリコスクリーニングと化合物スクリーニングによる DPP11 阻害剤の探索を進めている。歯周病の治療には他の菌にも作用する抗菌薬が使われているが、特異的でない抗菌薬の使用は多剤耐性菌の出現を早め、抗菌薬の寿命を短くする恐れがある。DPP11 をはじめとする S46 ファミリーの DPP に特異的な阻害剤は、結果として歯周病菌や NFGNR に特異的な抗菌薬の開発に結びつく可能性がある。

1. Ohara-Nemoto, Y. et al., *J. Biol. Chem.* **286**, 38115–38127, 2011
2. Sakamoto, Y. et al., *Sci. Rep.* **4**, 4977, 2014 *Sci. Rep.*, **5**, 11151

超巨大蛋白質会合体ヘモシアニンの結晶構造 Crystal structure of supermolecule hemocyanin

松野明日香, 蓋作啓, 加藤公児, 田中良和, 姚閔

1 北海道大学

生物にとって酸素の運搬は重要な生体機構である。イカなどの軟体動物やカニなどの節足動物ではヘモシアニンという銅含有タンパク質がその役割を担っている。軟体動物のヘモシアニンは、分子量が約数 MDa～数十 MDa にも及ぶ超巨大な蛋白質会合体であり、これは現存する最も大きい蛋白質の一つである。軟体動物のヘモシアニンは、分子量約 50kDa の Functional Unit (FU) が 8 つ連結した約 400kDa のサブユニットが円柱状に 10 分子会合した巨大蛋白質会合体である。ヘモシアニンはその大きさを生かしてハプテンのキャリア分子や、免疫賦活剤として利用されているが、巨大であることや容易にサブユニットへと解離するという性質から、結晶化が困難であり、これまでは主に電子顕微鏡によりその構造が解析されてきた。本研究では、スルメイカ由来ヘモシアニンの結晶構造を 3.0Å の分解能で決定することに成功した。最終的に 32,480 残基, 80 個の Cu_2O_2 クラスター, 50 箇所の糖鎖修飾の原子構造を決定した。明らかになった構造は、円筒状の外壁領域と、5 つの内部領域により構成されていた。外壁領域は、10 個のプロトマーが D_5 の対称性で会合した、直径 310Å, 高さ 160Å の円筒型の構造をしていた。5 つの内部領域にはそれぞれ、4 個の FU が含まれていた。プロトマーを構成する 8 種類の FU はいずれも類似した構造を有しており、FU 同士が 2 回対称に会合した FU 二量体が構造単位となって、3.8-MDa の全体構造が構築されていた。また、糖鎖修飾がプロトマー同士の界面に密集していたことから、プロトマー間の相互作用に寄与する可能性が示唆された。

バクテリアにおけるユビキチン様翻訳後修飾の 構造基盤

Structural basis of ubiquitin-like translational modification in bacteria

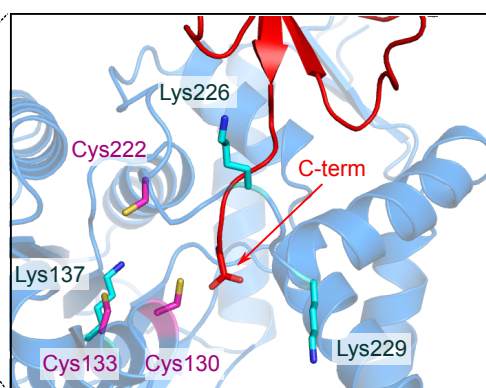
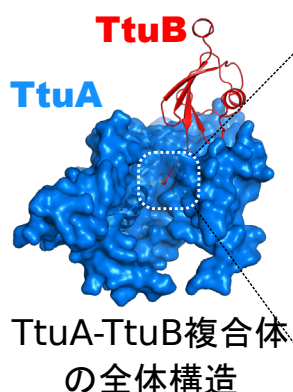
陳 明皓¹、奈良井 峻¹、大村 直樹¹、嶋 直樹²、田中 良和³、姚 閔³

1 北大 生命、2 産総研 創薬基盤、3 北大 先端生命

ユビキチンは真核細胞に普遍的に存在する小タンパク質で、標的タンパクと共有結合することで標的タンパク質の分解、転写制御、DNA 修復、ヒストンタンパクの修飾、分子会合のシグナリングなど様々な機能を果たす。一方、原核生物にもユビキチン様の小タンパク質が存在することが知られており、それらはチアミンやモリブデン補酵素などの硫黄を含む化合物を生合成する際、硫黄を運搬する硫黄ドナーとして使われている。それらの高度な相似性から、真核生物のユビキチン系は原核生物の硫黄運搬系から進化してきたのではないかと考えられてきた[1]。

Two-thiouridine synthase B (TtuB)は好熱真正細菌 *Thermus Thermophilus* が持つユビキチン様の小タンパク質で、tRNA の硫化反応のための硫黄ドナータンパク質である。しかし近年、TtuB の機能はそれのみならず、硫化酵素 TtuA と直接共有結合を形成し、その酵素活性を抑制する現象が報告された[2]。これはバクテリアで初めて、硫黄運搬と翻訳後修飾の両方に関与する二機能性のユビキチン様タンパク質の存在を明らかにした報告で、それらの進化的な関連性を直接裏付ける証拠になった。

しかし、この2つの反応がどのように一つの酵素で制御されているのかについては未だ明らかになっていない。詳細な機構を解明するために、私たちはTtuA-TtuB 二者複合体の結晶構造を 2.4Åの分解能にて決定した。得られた構造では、TtuB のループ状の C 末端が TtuA の活性部位に深く差し込まれ、その先に硫黄転移反応の重要残基と翻訳後修飾のターゲット残基両方が存在していた。この結果から、TtuB の C 末端の状態を認識して、2つの反応を同じ活性部位内で触媒する反応機構が提唱された。



TtuA活性部位の拡大図

Cys130, Cys133, Cys222
硫黄転移に必要な残基

Lys137, Lys226, Lys229
共有結合修飾に必要な残基

Reference

- [1]Hochstrasser M., 2009, *Nature*
- [2]Shigi N., 2012, *JBC*

Fusobacterium nucleatum* 由来 硫化水素産生酵素の立体構造と反応機構 Structure and reaction mechanism of H₂S-producing enzyme from *Fusobacterium nucleatum

○毛塚雄一郎¹、吉田康夫²、野中孝昌¹

1 岩手医大・薬、2 愛知学院大・歯

硫化水素をはじめとする揮発性硫化物は口臭の主要な原因物質であると同時に、低濃度においても強い細胞毒性を持ち、歯周病を進行させる一因でもある。歯周病原細菌として知られる *Fusobacterium nucleatum* は高い硫化水素産生能を有し、これまでに4種類の硫化水素産生酵素遺伝子が同定されている。この中で、硫化水素産生酵素 Fn1055 は2番目に硫化水素産生への寄与が高く、L-システインからL-セリンを生成する反応を触媒する過程で硫化水素を産生する (Suwabe *et al.*, *Microbiology*, 2011)。一般に、細菌や植物においてはL-セリンを出発物質としてL-システインが2段階の反応を経て合成されることから、Fn1055 はこの細菌に特有のアミノ酸生合成に関与する重要な酵素であると考えられる。

Fn1055 の大量発現は大腸菌を宿主として行い、3段階のクロマトグラフィーにより高純度に精製した。この酵素を用いて広範囲におよぶ結晶化条件のスクリーニングを行ったにも関わらず、良質な結晶を得ることができなかった。しかし、リジンのε-アミノ基を化学的にジメチル化した酵素を調製し (Rayment, *Methods Enzymol.*, 1997)、再度スクリーニングを試みたところ、非修飾の酵素よりも良好な回折を与える結晶を得ることができた。得られた結晶からビームライン NW12A において、結晶交換ロボットを使って効率的に回折強度データを収集し、分子置換法により2.1 Å 分解能で結晶構造を決定した。

Fn1055 はα/β フォールドを持つ2つのドメインからなっており、補因子であるピリドキサル5'-リン酸はこれらの作るクレフトの底部でLys46と共有結合を形成していた。また、反応中間体複合体の構造解析の結果、中間体の形成によりクレフトが閉じることが示唆された。類縁酵素(システイン合成酵素、アミノ酸配列のアイデンティ: 32%)との構造比較により、クレフトの一部を形成するループのアミノ酸残基の違いが各酵素の基質特異性に寄与していることが考えられた。Fn1055 において、このループ上に位置するAsp232は触媒反応に必須であり、L-システインのβ脱離反応で塩基としての役割を果たすことが分かった。

SepCysE possesses non-specific tRNA binding domain

○Meirong Chen¹, Yuto Nakazawa¹, Yume Kubo¹, Nozomi Asano¹, Koji Kato^{1,2}, Yoshikazu Tanaka^{1,2}, Min Yao^{1,2}

¹ Graduated School of Life Science, Hokkaido University

² Faculty of Advanced Life Science

A series of tRNAs are made in cell to serve as adaptors relating the amino acid to genetic code of mRNA. The errorless recognition and attachment of amino acids to tRNAs are performed by a family of enzymes designated as aminoacyl-tRNA synthetases(aaRS). Normally, aaRS can directly ligates amino acid to the cognate tRNA to produce aa-tRNA. However, there are exceptions for Glutamine, Asparagine and Cysteine in some organisms, in which enzymes with different functions assembling to form complex are necessary for aa-tRNA synthesis. And of interest, recent research discovered a huge complex named transsulfursome takes charge of cysteine-tRNA^{Cys} synthesis in Methanogenic Archaea.

Transsulfursome consists of three protein components, O-phosphoserine-tRNA synthetase(SepRS), Cys-tRNA^{Cys} Sep-tRNA:Cys-tRNA synthase(SepCysS), and SepRS/SepCysS pathway enhancer(SepCysE) which functions as a bridge to connect SepRS and SepCysS. Firstly SepRS ligates O-phosphoserine(Sep) to tRNA^{Cys}, and then the formed Sep-tRNA^{Cys} is transferred to SepCysS where it is converted into Cys-tRNA^{Cys}. This two-step pathway is the sole source for cysteine insertion into protein and cysteine biosynthesis in such organisms. Previous research indicated that the N-terminal domain(NTD) of SepCysE is essential for assembly of transsulfursome, and crystal structural analysis of SepCysS-SepCysE_NTD suggested the formation of a dimer of heterodimer. While the structure and function of SepCysE_NTD are elaborated comprehensively, little is known about C-terminal domain(CTD) of SepCysE, and how tRNA^{Cys} is transferred from SepRS to SepCysS remains unclear.

In current research, we performed binding assay of SepCysE_CTD with tRNA^{Cys} by Native-PAGE and ITC. The strong binding affinity was observed. Whether SepCysE_CTD specifically binds tRNA^{Cys} was further investigated. Surprisingly, the binding affinities of other tRNAs are almost at the same level as tRNA^{Cys}, suggesting SepCysE_CTD can be characterized as a tRNA binding domain. Given the non-specific binding of SepCysE_CTD on tRNA^{Cys}, the recognition of transsulfursome on tRNA^{Cys} may mainly depend on SepRS and SepCysS during aminoacylation and the second step reaction, respectively.

PF BL-1A、PF BL-17A、PF-AR NW12A など

ファミリー4 ウラシル DNA グリコシラーゼと DNA の 複合体構造解析

Structure analysis of family 4 uracil-DNA glycosylase in complex with DNA

河合聡人¹、中村照也²、山縣ゆり子²、宮本秀一¹

1 崇城大学薬学部、2 熊本大学大学院生命科学研究部

DNA 中のシトシンは脱アミノ化によってウラシルに変化し、G:C→A:T への点突然変異の原因になる。シトシンの脱アミノ化は温度上昇に伴い、その発生頻度が高くなる。さらに好熱性古細菌由来のファミリーB およびファミリーD DNA ポリメラーゼでは、ウラシルやヒポキサンチンなどの脱アミノ化した塩基を厳密に認識していて、これらの塩基が存在すると DNA の複製反応が停止してしまう。ウラシル DNA グリコシラーゼ(UDG)は、DNA 中に存在するウラシルを認識し、塩基と糖の間にある N グリコシド結合の加水分解反応を触媒することで、DNA 中からウラシルを取り除く酵素である。UDG は、様々な生物種でその存在が確認されていて、これまでの研究で明らかになった構造的な特徴や基質特異性の違いにより、ファミリー1~6 に分類されている。中でもファミリー4 に属する UDG は、好熱性古細菌や好熱性細菌といった高温環境下に適応した生物種のゲノムにコードされていて、その活性は、1 本鎖、2 本鎖 DNA に関係なく DNA 中に存在するウラシルを認識し、除去する。我々は、好熱性古細菌 *Sulfolobus tokodaii* 由来ファミリー4 UDG (*stoUDG*) について研究を進め、X 線結晶構造解析法により 1.7 Å 分解能で単体およびウラシル複合体の立体構造を解明した[1]。そして、全体構造は他の UDG と同様に $\alpha/\beta/\alpha$ サンドイッチ構造を形成し、ウラシルの認識様式も他の UDG と類似していることを明らかにした。また、これまでに構造解析された UDG と構造を比較した結果、*stoUDG* では、DNA 結合に関与する領域(leucine intercalation loop)に特徴的な構造が観察された。そこで、詳細な *stoUDG* による DNA の認識様式を明らかにするため、*stoUDG*-DNA 複合体の共結晶化に取り組み、PF BL-1A での X 線回折実験の結果、2.6 Å 分解能で複合体構造を決定することに成功した。本発表では決定した *stoUDG*-DNA 複合体の立体構造、ならびに現在得られている立体構造から推察した *stoUDG* の酵素触媒機構について報告する。

[1] Kawai A. et al., *FEBS lett.*, **589**, 2675–2682, 2015

***Arthrobacter globiformis* T-6 由来
イソマルトデキストラナーゼのトンネル構造の解析
Tunnel structure of isomalto-dextranase
from *Arthrobacter globiformis* T-6**

石 寄 雄一¹、郷 津 佳史¹、岡 沢 唯香¹、西 河 淳¹、殿 塚 隆史¹
東京農工大院・応用生命化学専攻¹

【緒言】イソマルトデキストラナーゼ (IMD) はグルコースが α -1,6-結合でつながった多糖およびオリゴ糖に対して、非還元末端側からエキソ型に作用し、二糖イソマルトース (Glc- α -1,6-Glc) を生成する加水分解酵素である。IMD は CAZy データベースにより、糖質加水分解酵素ファミリー27 (GH27) に分類されているが、GH27 に分類される主な酵素は α -ガラクトシダーゼや α -N-アセチルガラクトサミニダーゼである。ゆえに IMD の基質特異性と構造の相関に興味を持たれる。

IMD の野生型及びリガンドとの複合体の構造から IMD には特徴的な構造をしていることが分かった。特徴の一つにトンネル構造がある。このトンネルは IMD の活性中心に向かうように存在し、リガンド結合時のみに現れ、水分子を多く含んでいた。このトンネルが現れるときに、アミノ酸残基に大きなコンフォメーション変化が起こる。今回、このトンネル形成に関わり、大きくコンフォメーション変化を起こす H245 に着目した。この H245 をアラニンに置換した変異体 H245A を作製し、X線結晶構造解析を行い、その構造を解明した。

【方法と結果】IMD_H245A 発現用プラスミドを作製し、His-tag 融合タンパク質として *E.coli* BL21(DE3) で発現させた。Ni-NTA アガロースによりアフィニティークロマトグラフィーを行った後、Thrombin 処理をした。His-tag を除去した H245A をハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化させ、イソマルトースをソーキング後、X線回折強度測定に用いた。IMD-イソマルトースを鋳型とし、分子置換法により H245A-イソマルトース複合体の構造を 2.2Å の分解能で決定した。

構造解析の結果、イソマルトースは野生型と同じように、活性部位と CBM 両方に 1 分子ずつ結合していることが分かった。しかし、イソマルトースが活性部位に結合後もアミノ酸残基のコンフォメーション変化が起こらず、トンネルは閉じたままになっていた。また、H245A では、WT と比べ酵素活性が約 2 分の 1 に低下することが分かっている。ゆえに IMD_H245A の活性低下にはこのトンネル構造が関係しており、このトンネル構造は IMD の活性に関係していることが示唆された。

アーキア由来ユビキチンの結晶構造解析 Crystal structure of archaeal ubiquitin

藤橋雅宏¹, 橘高瑞奈², 金井保², 跡見晴幸², 三木邦夫¹

¹京大院理・²京大院工

ユビキチンは、真核生物において標的蛋白質を修飾 (ユビキチン化・ポリユビキチン化) し、蛋白質分解系をはじめとした様々なシステムに関わることが知られている。このシステムには、ユビキチンそのものと、ユビキチン化に関わる酵素である、E1, E2, E3 などが含まれることが知られている。

原核生物においてもユビキチン様の蛋白質は見つかっている。例えば ThiS や MoaD と呼ばれる原核生物由来のユビキチン様蛋白質は、硫黄化合物の代謝に関わることが知られている。ThiS や MoaD による硫黄化合物の代謝には E1 様の蛋白質も関わるが、E2 や E3 に相当する因子は見つかっていない。また好塩性アーキア由来 SAMP や好熱菌由来 TtuB は、E1 ホモログを介して標的蛋白質を修飾する。これらのケースにおいても E2 や E3 に相当する因子は見つかっていない。

我々は最近好熱性アーキアである *Caldiarchaeum subterraneum* のメタゲノムより、ユビキチン様蛋白質の遺伝子(CsUbl)を見いだした。この遺伝子の周辺には E1, E2, E3 ホモログの遺伝子が存在し、オペロンが形成されていた。*C. subterraneum* の培養条件は今だに不明であるため、これらの蛋白質の生体内での動態は不明であるが、大腸菌を用いて組換え蛋白質として発現させると、試験管内において E1 のユビキチン化、E2 の E1 を経由したユビキチン化が起ることを確認している。ポリユビキチン化はユビキチンのリシン残基 (または N 末アミノ基) を介して起ることが知られているが、一次構造だけでは立体構造上のリシン残基の配置はわからない。そこで CsUbl の結晶構造解析に取り組んだ。

様々な結晶化条件を試したが、太さ 10 μm 程度の針状晶しか得ることができなかった。PF-BL1A において X 線回折実験を行ったところ、2.78 Å 分解能の回折データを得た。このデータは pseudo merohedral twin の性質を持っていた。位相決定は赤痢アメーバ由来ユビキチンをモデル分子とした分子置換によって行い、refmac による twin refinement によって $R_{\text{free}} = 25.1\%$ にまで構造を精密化した。CsUbl のリシン残基の立体構造上での位置は、真核生物ユビキチンとはあまり一致しないことがわかった。

担子菌 *Coprinopsis cinerea* 由来機能未知タンパク質 CcGH131A の結晶構造解析

Crystal structure of CcGH131A, a function-unknown protein, from a basidiomycete *Coprinopsis cinerea*

林昌宏¹、奥山舜朔¹、田中祐太郎¹、田村瑞¹、砂川直輝²、石田卓也²
梅澤究³、吉田誠³、五十嵐圭日子²、西河淳¹、殿塚隆史¹

¹ 東京農工大学大学院 農学府 応用生命化学専攻

² 東京大学大学院 農学生命科学研究科 生物材料科学専攻

³ 東京農工大学大学院 農学府 環境資源物質科学専攻

〔緒言〕 私達のグループでは、担子菌類の卓越した木材腐朽能に着目し、キノコ研究のモデル菌である担子菌 *Coprinopsis cinerea* 由来タンパク質 CcGH131A の構造と機能の研究を行っている。CcGH131A は2つのドメインから成り、C 末端側に糖結合ドメインを持つことから、本菌のバイオマス分解機構において何らかの働きをもつタンパク質であると考えられる。本タンパク質が属する GH131 ファミリーにおいては、 β -グルカン分解活性を有するタンパク質の存在が報告されているが、CcGH131A は特異性が不明であり、新規な機能を持つ酵素であることが期待される。

これまでに CcGH131A の糖結合ドメインを欠失させたタンパク質(以下 CcGH131A Δ CBM)の結晶化を行い、CcGH131A Δ CBM は β -ゼリーロールフォールドを有する構造であることが分かった。さらに、グリセロール3分子が活性中心と思われる部位に結合していた。本研究では CcGH131A の構造機能相関を明らかにするため、結晶構造解析および蛍光測定による糖に対する特異性の評価を行った。

〔結果と考察〕 CcGH131A Δ CBM について、各種糖に対するトリプトファン蛍光強度変化を指標とした測定を行った。その結果、 β -グルカンに対する反応はあまりないのに対し、キシランに対して大きな蛍光強度変化を示すことが分かった。そこで、キシロトリオースをリガンドとして結晶にソーキングを行い、結晶構造解析を行ったところ、低分解能ではあるがキシロースに相当する単糖の電子密度が Trp41 付近に見られた。また、本タンパク質を酵母 *Pichia pastoris* で発現させ糖鎖が付加したものについて結晶構造解析を行い、N 結合型糖鎖の付加部位を確認することができた。

アサ由来ポリケタイド閉環酵素の X 線結晶構造解析 Structure determination of polyketide cyclase from *Cannabis sativa*.

松井崇¹、楊新美¹、児玉猛¹、周曉希¹、森貴裕²、
野口裕司³、阿部郁朗²、森田洋行¹
¹ 富山大・和漢研、² 東大院・薬、³ 静岡県立大・薬

大麻由来 olivetolic acid cyclase (OAC) は、アサ *Cannabis sativa* のテトラヒドロカンナビノイドのポリケタイド骨格の生合成において、Ⅲ型ポリケタイド合成酵素 (PKS) であるテトラケタイド合成酵素 (TKS) が生産するヘキサノイルテトラケタイド CoA 中間体を基質として C2-C7 アルドール閉環反応によりオリベトール酸 (OA) へと変換する植物で唯一同定されたポリケタイド閉環酵素である (図 1)。中間体を生成するⅢ型 PKS は広範な構造の CoA チオエステルを基質とし、多様な骨格の酵素反応中間体の生成を経て非天然型芳香族化合物を生産できる。したがって、OAC の基質特異性を拡張し多様な骨格構造を持つ基質を変換できれば、これまで以上に多様な化合物群の創製が期待される。本目的のためには OAC の基質認識機構の解明が必須であり、OAC の結晶構造を解析した。

その結果、OAC および OAC-OA 複合体構造をそれぞれ 1.32、1.70 Å の分解能で解析することに成功した。OAC は各サブユニットに cavity を形成する植物ならびに細菌の dimeric $\alpha+\beta$ barrel (DABB) タンパク質と高い構造相同性を示した。また、OAC-OA 複合体構造から、この cavity 内に存在する疎水性 tunnel にヘキサノイル基が結合することが明らかとなった。さらに、cavity に存在する残基に対して変異導入し酵素活性を測定した結果、この cavity の入口に存在する Tyr72、His78 が OA の閉環触媒残基である事が示唆された。

これまで、OAC は植物で唯一同定されたポリケタイド閉環酵素であったが、本研究で解明された触媒残基 Tyr72、His78 と触媒残基と相互作用し活性に関与する His5、Tyr27、Asp96 は DABB ファミリーに属する植物ストレス応答性タンパク質 POP3 ファミリーにおいて良く保存されており、POP3 ファミリーも OAC 様のポリケタイド閉環酵素である可能性が示唆された。今後、これらの DABB タンパク質を同定・機能解析と各酵素の比較解析により、多様な非天然化合物ライブラリーの構築に応用可能となる事が期待される。

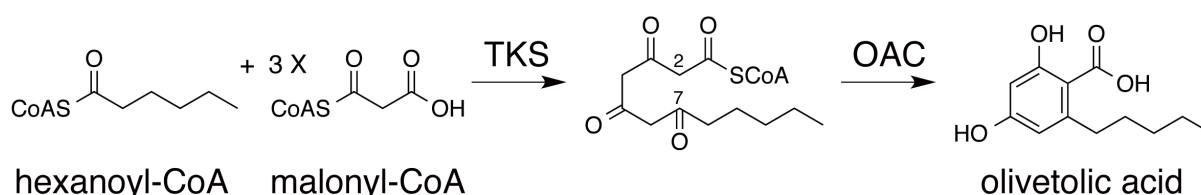


図 1. OA の生合成経路

ソホロオリゴ糖に特異的な ABC トランスポーター基質 結合タンパク質の熱力学的解析と立体構造

Thermodynamic analysis and crystal structure of a solute-binding protein of ABC transporter specific for sophorooligosaccharides

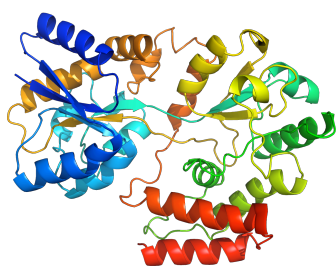
阿部 紘一¹, 中島 将博², 砂川 直輝¹, 石田 卓也¹, 五十嵐 圭日子¹, 鮫島
正浩¹, 宮永 顕正³, 中井 博之⁴, 田口 速男², 荒川 孝俊¹, 伏信 進矢¹

1 東大院農生科, 2 東理大院理工, 3 東工大院理工, 4 新潟大農

β -1,2-グルカンがグルコースが β -1,2-結合で重合した多糖であり、自然界では一部のグラム陰性菌が産生する環状糖として主に知られているが、その分解代謝系には不明な部分が多い。近年、我々は *Listeria innocua* において β -1,2-グルカンの代謝に関与すると思われる遺伝子クラスターを発見した¹。そのクラスター内には3糖以上のソホロオリゴ糖(β -1,2-グルコオリゴ糖)を、無機リン酸を使って特異的に分解する1,2- β -オリゴグルカンホスホリラーゼ(OGP)、2糖のソホロースを好んで分解する β -グルコシダーゼがコードされている。また、同クラスター内には推定ABCトランスポーターの構成成分である基質結合タンパク質(LiSBP)および膜貫通タンパク質がそれぞれコードされていることから、*L. innocua*はこのトランスポーターを介して β -1,2-グルカンまたはソホロオリゴ糖を取り込んでいると思われる。しかし、*L. innocua*は β -1,2-グルカンでの生育例がないことから、ソホロオリゴ糖を取り込んでいるのではないかと推測されるが、LiSBPとソホロオリゴ糖との相互作用を調べた例はなく、その立体構造も未知である。そこで本研究ではLiSBPの熱力学的相互作用解析およびX線結晶構造解析を行った。

等温滴定熱量測定(ITC)を行った結果、LiSBPは3糖以上のソホロオリゴ糖に $10^4 \sim 10^6 \text{ M}^{-1}$ のオーダーで特異的に結合することが明らかとなった。この結果はOGPが3糖以上のソホロオリゴ糖を分解することと対応している。

さらに、LiSBPの結晶を用いKEK PF-AR NW12AにおいてX線回折実験を行った結果、分解能2.2 Åでリガンドフリー状態の構造決定に成功した。LiSBP



LiSBP の全体構造

の全体構造は、他の基質結合タンパク質で見られる二つの球状ドメインから構成されており、これらのドメインで挟み込むようにしてソホロオリゴ糖を結合するのではないと思われる。また、他の構造既知のタンパク質との比較から、今回得られた構造はOpen型であることが示唆された。

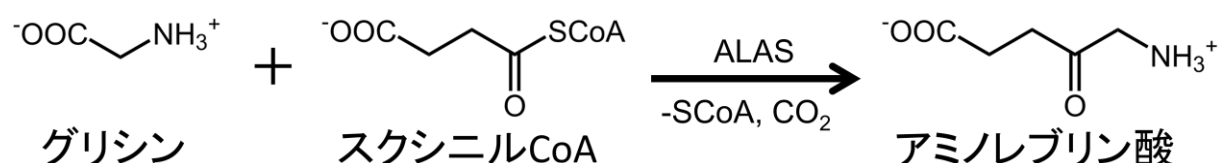
Caulobacter crescentus 由来アミノレブリン酸合成酵素の グリシン複合体の結晶構造

Crystal Structure of Aminolevulinic acid synthase complexed with Glycine from *Caulobacter crescentus*

主馬野祐希¹、生城浩子²、矢野貴人²、神谷信夫^{3,1}、宮原郁子¹

1 大阪市大・院理、2 大阪医大・生化学、3 大阪市大・OCARINA

アミノレブリン酸合成酵素(ALAS)は、グリシンとスクシニル CoA よりアミノレブリン酸を合成する反応を触媒する、ピリドキサル-5'-リン酸(PLP)依存性の酵素である。ALAS が触媒するこの反応は、ヘム合成における律速段階である。また、ヒトにおいては、赤芽球細胞で特異的に発現する ALAS-2 の変異が X 連鎖性鉄芽球性貧血の原因となる。これまでに、*Rhodobacter capsulatus* 由来 ALAS の結晶構造が報告されているが、基質との二元複合体は分解能が低く、電子密度が不明瞭であった。我々の研究グループでは、ALAS の反応機構を構造学的な立場から明らかにすることを目的として、*Caulobacter crescentus* 由来 ALAS(cALAS)の三元複合体の X 線結晶構造解析を達成することを目指して研究を行っている。



培養・精製した cALAS の結晶化スクリーニングを行ったところ、良好な単結晶を得ることができ、PF-AR NW12A において 1.35 Å という高分解能でのデータ収集に成功し、cALAS の結晶構造を初めて明らかにした。PLP は、Lys248 と Schiff 塩基を形成し、Internal Aldimine の状態で存在していた。PLP のピリジン環は Asp214 の側鎖と N1 の水素結合、His142 のスタッキング、His217 の N2 と O3 の水素結合によって活性部位に固定されていた。また、リン酸基は複数のアミノ酸残基や水分子との水素結合によって固定されていた。

また、グリシンとの共結晶も行った。スクリーニングの結果、単結晶を得ることができ、PF-AR NE3A において 1.77 Å 分解能でのデータ収集に試行し、グリシン複合体の構造も明らかにした。PLP はグリシンと Schiff 塩基結合を形成し、そのカルボキシル基を PLP ピリジン環に対して垂直に配向し His142 と水素結合を行っていた。これは同じサブクラスに属するセリンパルミトイル基転移酵素においても見られる構造で、スクシニル CoA が結合するまで、反応が進行しないように制御するための機構であると推定される。

動的核偏極タンパク質中性子結晶解析のための ラジカル分子の導入とその評価

Doping of radical molecules and its evaluation for Dynamic Nuclear Polarization Neutron protein structure analysis

小松崎 直也¹・田中 伊知朗^{2, 3}・岩田 高広⁴・宮地 義之⁴

1 茨城大院理工, 2 茨城大工, 3 茨城大フロンティアセンター, 4 山形大理

【緒言】

中性子回折実験における水素の検出感度向上の方法として、動的核偏極 (DNP) がある。この手法を用いることにより、水素からの相対的な散乱長が従来の約 8 倍となり、さらに軽水素のままでバックグラウンドが低いという利点がある。この技術の実現には試料結晶中にラジカルを導入する必要があり、その比率はタンパク質の水素原子数:ラジカル数=1000:1 である。本研究では TEMPOL をリゾチーム結晶に高濃度で導入し、ESR 実験及び X 線結晶構造解析を行い、タンパク質単結晶内のラジカル分子数の定量とラジカルによる分子構造への影響を評価した。

【実験】

タンパク質は Sigma-Aldrich 社より購入したリゾチームを用い濃度は 15–30 mg/mL、結晶化剤は塩化ナトリウム 2–5 % + TEMPOL 0–200 mM、緩衝溶液は 50 mM 酢酸ナトリウム pH 4.5、温度 293 K、結晶化はマイクロバッチ法を用いて共結晶化を行った。得られた結晶を X 線解析用石英キャピラリーに封入し、ESR 実験に用いた。また、エチレングリコール 30 % (v/v) を抗凍結剤として用いて瞬間凍結し、PF BL-5A にて 100 K の低温で X 線回折及び解析を行った。

【結果・考察】

ESR 実験の結果より、TEMPOL 濃度に対するラジカル分子数とリゾチーム分子数の比を求めたところ、比較的きれいな比例関係が得られ、初めて ESR 実験によってタンパク質結晶内のラジカルの定量的な検出に成功した。これにより、リゾチームにおける動的核偏極を行うための必要条件を満たす結晶化条件が判明した。この条件を満たす TEMPOL 濃度のリゾチーム結晶の X 線回折を行い、分解能 1.2 Å のデータが得られた。構造解析の結果、TEMPOL のものと思しき電子密度は観測されず、TEMPOL はリゾチームとは直接相互作用しないものと思われる。今後の展望としては、実際に動的核偏極を行い、水素原子の偏極率を測定する予定である。

HIV-1 逆転写酵素 Q151M 変異体の構造解析

Structure of the HIV-1 reverse transcriptase Q151M mutant

中村彰良、田村範子、安武義晃
産総研、生物プロセス研究部門

B型肝炎ウイルスの逆転写酵素 (HBV pol)は抗HBV薬開発において重要な標的タンパク質であり、効率的な薬剤設計のためにも立体構造情報の活用が期待されている。しかし、HBV pol は生体外では不溶性かつ不安定であることからサンプル調製が困難であり、立体構造解析は難航している。

テノフォビルやラミブジンなどの一部の核酸系逆転写酵素阻害剤は、HBV pol と HIV-1 の逆転写酵素 (HIV-1 RT)の両方に阻害活性を示すことが報告されている。また、HBV pol と HIV-1 RT の配列比較から、活性部位を形成するアミノ酸残基は両者で高く保存されていることが明らかになっている。このことから、HBV pol と HIV-1 RT の活性部位構造および反応機構は類似していると予想されている。しかし、活性部位の配列比較では 1 残基の違いがあり、HIV-1 RT の Gln151 に相当する残基は HBV pol では Met で保存されている。興味深いことに、この Gln151 が Met に置換された HIV-1 変異体(Q151M 変異体)は多剤耐性を示すことが報告されている。しかし、多剤耐性を示す Q151M 変異体に対して、HBV pol 阻害剤であるテノフォビルおよびラミブジンは変わらず阻害活性を示すことが明らかになっている。以上の活性部位の類似性および薬剤感受性の共通性から、HIV-1 RT Q151M 変異体の活性部位構造は HBV pol の活性部位構造を反映していると考えられる。

我々は、HIV-1 RT Q151M 変異体の立体構造を 2.6 Å 分解能で決定することに成功した。Q151M 変異体の全体構造はこれまでに報告されている HIV-1 RT の閉構造と同じであったが、活性部位を形成する $\beta 2$ - $\beta 3$ シートに構造変化が見られた。この $\beta 2$ - $\beta 3$ シートには置換した Met151 が存在しており、Met の疎水性側鎖によってこの構造変化が引き起こされたと考えられる。さらに、Q151M 変異体とこれまでに報告されている HIV-1 RT 阻害剤複合体との活性部位構造の比較から、Q151M 変異により阻害剤との水素結合ネットワークが変化することによって、薬剤耐性や HIV-1 RT と HBV pol の薬剤感受性の違いが生じていることが示唆された。

タンパク質の結晶化における沈殿剤の影響の解析

Analysis of the influence of precipitants on the protein crystallization

不動聡志¹、斉非¹、額賀路嘉²、米田友貴¹、根矢三郎¹、星野忠次¹

1 千葉大院薬、2 城西国際大薬

【目的】タンパク質のX線結晶構造解析を行う上で目的タンパク質の結晶化が必須であるが、結晶化条件の探索はしばしば困難を伴う。その原因の1つとして、限られた条件でのみ結晶が析出する理由が明らかでないことが挙げられる。我々は先行研究においてタンパク質の結晶構造における空間群が、結晶化の際に用いられる沈殿剤の種類に大きく依存することを見出した。そこで本研究では、結晶化における沈殿剤の役割の解明ならびにタンパク質結晶化機構の解明を進めた。

【方法・結果】タンパク質として、インフルエンザウイルスの持つポリメラーゼ複合体中のPAサブユニットのN末端側約200残基(PA_N)を用いた。PA_Nの結晶化条件を探索し、3つの異なる条件でタンパク質結晶を得ることができ、それぞれについて構造解析を行った。用いた沈殿剤はそれぞれ硫酸アンモニウム、酒石酸カリウムナトリウム、PEG 8000である。それぞれの空間群は順にP4₁2₁2, P4₁2₁2, C2であった。同じ空間群となった2つの沈殿剤には、タンパク質に対し類似の作用があると推察される。次にPA_Nの結晶構造をもとに、ハンギングドロップ中の沈殿剤濃度を再現するように沈殿剤の分子をタンパク質の周囲にランダムに発生させたモデルを3つの沈殿剤それぞれについて2つずつ作り、それぞれ100ナノ秒(PEGを含むモデルのみ200ナノ秒)の分子動力学シミュレーションを行った。その結果、3つ全ての沈殿剤について、沈殿剤分子はタンパク質の周りに等方的に分布するのではなく、特定の方位に大きく偏って存在することが判った。硫酸アンモニウムと酒石酸カリウムナトリウムの条件では、タンパク質表面のうち沈殿剤が偏って分布する部位は、結晶中においてタンパク質分子どうしが接触していない部位にほぼ一致した。そのため、これら2つの沈殿剤はタンパク質分子どうしの接触しうる部位を限定するようにはたらき、空間群を規定していると考えられる。PEGの条件では逆に、沈殿剤が偏って分布する部位は、結晶中におけるタンパク質分子どうしの接触部位にほぼ一致した。そのため、PEGの結合するタンパク質表面の部位がそのままタンパク質どうしの接触部位の候補となり、空間群を規定していると考えられる。この場合、タンパク質-PEG相互作用がタンパク質-タンパク質相互作用に置き換わることで、系のエントロピーが増加してタンパク質結晶化の駆動力になると推察できる。

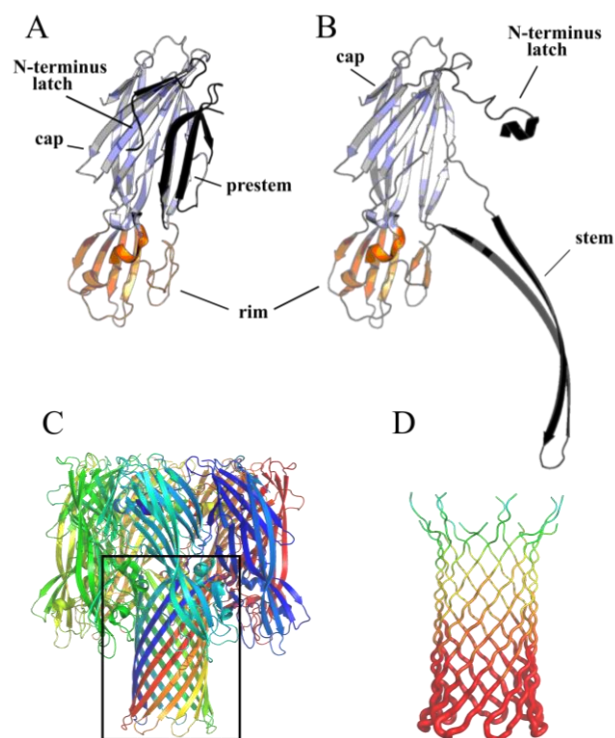
黄色ブドウ球菌由来 α -hemolysin の分子機構の解明 Molecular mechanism of staphylococcal α -hemolysin

菅原宇希¹, 山下大智¹, 加藤公児^{1,2}, 金子淳³, 神尾好是⁴, 田中良和^{1,2}, 姚閔^{1,2}

¹ 北大院・生命科学, ² 北大院・先端生命, ³ 東北大院・農, ⁴ 尚絅学院大

院内感染の原因菌として知られる黄色ブドウ球菌は, 様々な膜孔形成毒素を分泌し, 宿主の血球細胞を破壊する. α -ヘモリジン(α -HL)は膜孔形成毒素の一つであり, β -バレル型の膜孔を形成して赤血球を破壊する. α -HL は可溶性の単量体として分泌されるが, 赤血球の膜上で会合し, 大きな構造変化を経て prepore と呼ばれる中間体構造を形成した後, 膜孔を形成する. 膜孔形成機構の理解に向け, 各段階の結晶構造解析が試みられてきたが, α -HL は膜孔へと会合しやすく, これまで, 膜孔の構造のみしか決定されていなかった. そこで本研究では, 過去の報告をもとに, 安定な単量体および prepore を形成する変異体を取得し(H35A 変異体および W179A/R200A 二重変異体), これらの結晶構造解析により α -HL の一連の動的な構造変化を明らかにした.

予想された通り, H35A 変異体の結晶構造は単量体であり, 膜貫通領域を形成する stem 領域が折り畳まれていた(図 A,B). また, N 末端に存在する疎水性残基が Cap ドメインと疎水性コアを形成する事で, N末端ラッチは湾曲した構造を形成していた. W179A/R200A 二重変異体の構造は膜孔と酷似していたが, 膜貫通領域のフレキシビリティが著しく高い点で異なっていた(図 C,D). また, N 末端ラッチの疎水性残基は, 隣接する分子と疎水性コアを形成して, 会合構造を安定化していた. これらの構造解析の結果をもとに, N 末端ラッチの疎水性を利用した, α -HL の動的な膜孔形成機構が提案された.



(A) 本研究により解明された α -HL 単量体の構造. (B) 既知の7量体膜孔構造中のプロトマーの構造. (C) 本研究により解明された α -HL の prepore の構造. (D) prepore の β -バレルにおける B-factor 図 (C の四角部分の拡大図). ※色の濃さ, リボンの太さは温度因子の高さを表す.

ソーマチンの甘味と構造に関する研究

The study of thaumatin of sweetness and structure

三ツ屋智弘¹、田中伊知朗^{1,2}

1 茨城大学工、2 茨城大フロンティアセンター

【緒言】

甘味タンパク質ソーマチンは西アフリカ原産の植物の果実に見出された塩基性のタンパク質であり、極めて強い甘味を有し、ショ糖の十万分の一の濃度で甘味を呈する。甘味に重要といわれているアミノ酸は生理学的実験からある程度わかっているが、甘味の発現機構は未だ謎のままである。これまでの研究では、解析の際にタンパク質の近くに抗凍結剤や結晶化剤が見えてしまい、アミノ酸と相互作用してしまっている。また、pH の差で甘味に重要なアミノ酸がどのような影響を受けるのかも詳細に検討されていない。pH を変えることによる各甘味に重要なアミノ酸の構造比較を行うことと、抗凍結剤を変えてその影響を比較することを今回の実験の目的とした。

【実験】

ソーマチンはシグマアルドリッチ社より購入したものをそのまま用いた。結晶育成条件は、結晶化剤として酒石酸ナトリウムカリウムを用いて、MES-NaOH pH 6.5 で、室温、シッティングドロップ法で行った。KEK-PF BL-5A において低温 100 K にて X 線回折を行った。抗凍結剤にはエチレングリコール、グリセロール、スクロース、PEG4000 の 4 つを用いた。

【結果・考察】

甘味に特に重要であると言われている Arg82 と Lys67 を pH 4.5, 6.5, 7.0 の条件下で温度因子または occupancy をそれぞれ比較したところ、塩基性に近づくほど不安定になる傾向が見られた。抗凍結剤にスクロースを使用したものではスクロースは二つ見え、甘味に重要なアミノ酸と相互作用していた。グリセロールは 4 分子見えた。エチレングリコールは 2 分子見えていたが、今回の実験で最高の 1.1 Å の高分解能で得られた。また、甘味に重要なアミノ酸との相互作用はなかった。PEG4000 を使用したものでは、PEG4000 は見えずアミノ酸との相互作用は他に比べ少なかった。結晶化剤として用いた酒石酸ナトリウムカリウムはそれぞれの抗凍結剤の条件で 2 分子ずつ存在していた。

糖-Lysozyme 複合体の高分解能X線構造解析 High resolution X-ray crystallography study of sugar-Lysozyme complexes

嶋崎隼¹, 田中伊知朗^{1,2}

1 茨城大工, 2 茨城大フロンティアセンター,

【緒言】リゾチームは真正細菌の細胞壁を構成する多糖類を加水分解する酵素であり、工業的には卵白から抽出したリゾチームが食品や医薬品に応用されている。しかし、リゾチームの加水分解機構、糖との相互作用については解明されていない部分が多い。そこで本研究では、糖-リゾチーム複合体を高分解能でのX線結晶構造解析を行い、apo 体リゾチームを含む先行研究の糖-リゾチーム複合体データと比較し、糖の導入のされ方や特に水を介したタンパク質との相互作用を検証する。

【実験方法】今回用いた糖は N,N',N'',N'''-Tetraacetylchitotetraose ((NAG)₄)と N,N',N''-Triacetylchitotriose ((NAG)₃)であり、Dextra Laboratories 社より購入した。((NAG)₄)と((NAG)₃)の結晶育成条件はそれぞれ、モル比でリゾチーム:糖=1:1.2 で混合させ、リゾチーム濃度は 40, 30 mg/mL、NaCl 結晶化剤濃度は 0.7, 0.8 M、以下は同じ条件で、緩衝溶液(酢酸ナトリウム):0.050 M pH 4.5、温度:293 K、結晶化方法:マイクロバッチ法で結晶育成を行った。不凍液はグリセロール 30 %を用いて、KEK-PF BL-5A において低温 100 K でX線回折実験を行い、HKL2000を用いてデータ処理し、Phenix、Cootを用いて構造解析を行った。

【結果・考察】データ処理・解析の結果、本研究での(NAG)₄-リゾチームで結晶育成したリゾチームの分解能は 1.07 Åであった。また、(NAG)₃-リゾチームで結晶育成をしたリゾチームの分解能は 1.06 Åであり、R-free は 18.13 %、20.61 %という先行研究データと比較しても、非常に高分解能なデータを得ることができた。それぞれ(NAG)₄、(NAG)₃ がリゾチームに導入されたことが確認でき、またこれまでには確認されていない水を介した糖-リゾチームの間の水素結合が複数確認された。

遊離セリンリン酸化酵素における反応機構の解明 Structural study on the reaction mechanism of a free serine kinase

永田隆平¹、藤橋雅宏¹、牧野勇樹²、川村弘樹²、佐藤喬章²、
跡見晴幸²、三木邦夫¹

1 京大院理、2 京大院工

始原菌には他の生物種にはない特有の代謝経路が存在する。例えば、始原菌のシステイン生合成経路は、真正細菌や真核生物のものとは異なっている。最近、超好熱性始原菌 *Thermococcus kodakarensis* のシステイン生合成に関わる新規の遊離

セリンリン酸化酵素 SerK が見つかった。SerK は ADP 依存的に遊離のセリンをリン酸化し、システインの前駆体であるホスフォセリンを生成する(図 1)。本酵素は初めて同定された遊離のセリンをリン酸化する酵素であり、タンパク質中のセリン・スレオニン残基をリン酸化する酵素とは異なるものである。また、いずれの既知のリン酸化酵素とも一次配列類似性を示さないため、新規の反応機構を持つことが期待できる。

我々は初めに、SerK の AMP 複合体の構造を 1.65 Å 分解能で決定した。この構造から AMP のリン酸基付近の 4 つの酸性残基(E4, E30, E36, D69)のうち少なくとも 1 つが触媒残基だと考えられた。これらの 4 残基をそれぞれアラニンに置換すると、E30A と D69A の変異体では活性が著しく低かった。そこで、反応直前の構造を捉えようと、これらの変異体を用いてセリンと ADP との共結晶化を行った。その結果、D69A の結晶は X 線の回折能が低く構造決定には至らなかったが、E30A の結晶構造は 2.0 Å 分解能で決定できた。この構造では、基質結合部位に生成物であるホスフォセリンと AMP が結合していた(図 2)。発表では、これらの構造に基づいて SerK の反応機構について議論する。

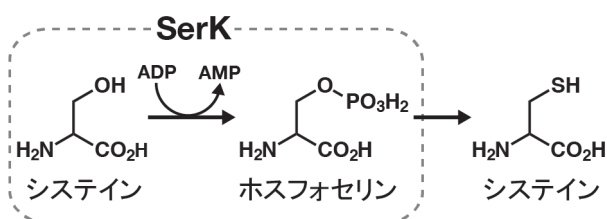


図 1. システイン生合成において SerK が触媒する反応

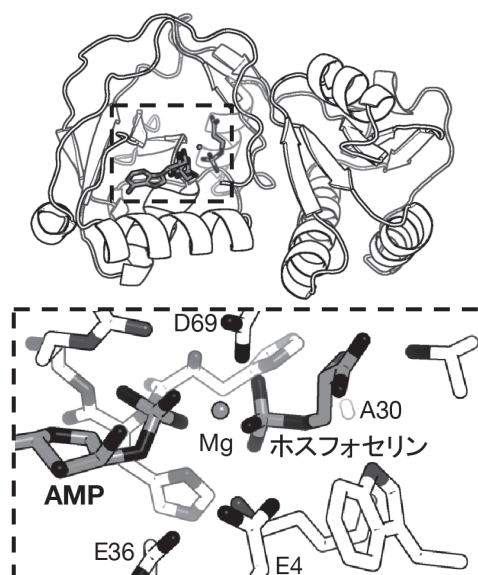


図 2. SerK-E30A の全体構造と基質結合部位の様子

真菌由来tRNAリガーゼ(Trl1)のリガーゼドメインの機能・構造解析 Structure analysis of ligase domain of fungal tRNA ligase

村井綱二¹, 加藤公児^{1, 2}, 姚閔^{1, 2}

1 北海道大学生命科学院, 2 北海道大学先端生命科学研究院

生命活動に必須なタンパク質合成はリボソームによって行われる. tRNA は細胞内で mRNA 上のコドンに対応するアミノ酸をリボソームへと運搬するアダプター分子として機能している. DNA から転写された tRNA が機能を有する tRNA になるためには, 様々な成熟化過程を経ることが必須である. 一部の tRNA 前駆体には余分な配列であるイントロンが含まれており, そのままではアミノ酸を運搬できない. tRNA が成熟化するためにはヌクレアーゼがイントロンを切除した後, 残った2つの必要な配列であるエキソンがつながれる必要がある. この反応は tRNA スプライシング反応と呼ばれており, 多くの生物では2つの酵素 (CPDase, キナーゼ) により末端の修飾が行われた後, tRNA リガーゼがエキソン同士をつなぐ. 一方で, 真菌由来 tRNA リガーゼ (Trl1) は3つのドメインの働きにより, たった一つの酵素でこの一連の反応を触媒している. 現在, 多くの真核生物のゲノム解析が完了しているにも関わらず, Trl1 とホモロジーを持つ遺伝子は哺乳類のゲノム中からは発見されていない. そのため, Trl1 は有用な抗真菌薬となる可能性が示唆されているが, この反応機構の詳細は不明である.

本研究では, *Aspergillus oryzae* 由来 Trl1 のリガーゼドメインの構造を分解能 1.9 Å で明らかにした. 得られた構造では, 活性部位の Lys117 に, 発現に用いた大腸菌由来の AMP が結合しており, この AMP の認識に 7 つの残基が関わっていることが明らかとなった (Fig1). 既に構造が決定されている Trl1 のホモログタンパク質 T4 RNA リガーゼ Rnl1 の構造と比較した結果, 塩基の認識が異なっていることがわかった. そこで, 基質認識に関する知見を得

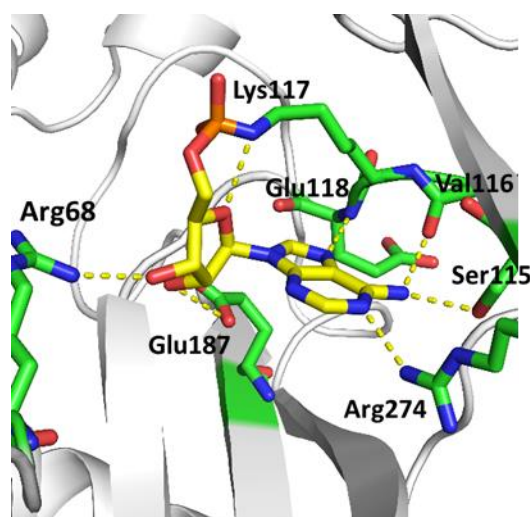


Fig 1. AMP の認識

るために, NTP を用いた基質特異性の解析を行うことで, Trl1 の特有の基質認識機構の足掛かりをつかんだ. また, 活性部位周辺の残基の変異体の活性測定からも Rnl1 とは異なる結果が得られており, Trl1 が特有の反応機構や tRNA の認識機構を持つタンパク質であることが示唆された.

PF-BL5A、PF-NE3A、PF-BL17A など

CK2 サブタイプ間で異なる hematein の 相互作用様式の解明

Structural insight into binding of hematein to CK2 catalytic subunits

露口正人¹、平澤明²、仲庭哲津子³、櫻井淳史⁴、仲西功⁴、木下誉富¹

1 大阪府大院理、2 京大院薬、3 大阪大蛋白研、4 近畿大薬

Casein Kinase 2 (CK2) は 100 種以上もの基質のリン酸化を介して様々な細胞プロセスに関与するセリン・スレオニンキナーゼである。CK2 の活性サブユニットとして CK2 α 1、CK2 α 2 の 2 つのサブタイプが存在する。CK2 α 1 は広く発現しており、がんなどの疾患の創薬ターゲットとされている。一方、CK2 α 2 は精巣で特異的に発現しており、その阻害により精巣毒性などの副作用が懸念されるため、オフターゲットとされている。したがって、副作用を抑えるためには高選択性 CK2 α 1 阻害剤の創成が望まれる。2 つの立体構造は非常によく似ており、選択性を高めるための構造知見は得られていない。

CK2 阻害剤 hematein は CK2 α 1、CK2 α 2 に対する阻害活性は同程度であるが、CK2 α 1 に対しては ATP 非拮抗型阻害型、CK2 α 2 には ATP 拮抗型阻害型と、それぞれ異なる様式で作用する。この差異には何らかの構造的要因があると予想される。

そこで、本研究では、CK2 α 1、CK2 α 2 について hematein との複合体構造を解析した。CK2 α 1 は PF/NE3A で、CK2 α 2 は SPring-8/BL44XU で X 線回折データを測定した。HKL2000 で回折イメージの積分及びスケーリングを行ったところ、CK2 α 1 は 1.91 Å、CK2 α 2 は 3.09 Å 分解能のデータが得られた。空間群は CK2 α 1 は $P2_12_12_1$ 、CK2 α 2 は $P1$ である。初期位相は、既知の CK2 α 1 (3WAR) あるいは CK2 α 2 (3OFM) の構造を鋳型として molrep を使った分子置換法により決定した。精密化は DSmodeling/CNX、Coot/Refmac5 などのプログラムを用いて行った。CK2 α 1 は $R_{\text{work}} = 22.6\%$ / $R_{\text{free}} = 25.6\%$ 、CK2 α 2 は $R_{\text{work}} = 24.8\%$ / $R_{\text{free}} = 33.0\%$ となっている。hematein は共に ATP 結合サイトに結合していたが、その結合様式には明らかな違いが見られた。CK2 α 1 については、His160 の側鎖が大きく反転して hematein と相互作用していた。CK2 α 2 では His161 (CK2 α 1 の His160 に相当) の側鎖は ATP 結合サイトと逆側を向いており、hematein との相互作用は全く見られなかった。このことから、CK2 α 1 に対する hematein の阻害様式は His160 の側鎖の反転が重要であると結論される。

タンパク質結晶化条件の高速スクリーニングのための 画像処理による沈殿検出 Precipitation Detection with Image Processing for Fast Screening of Crystallization Conditions of Protein

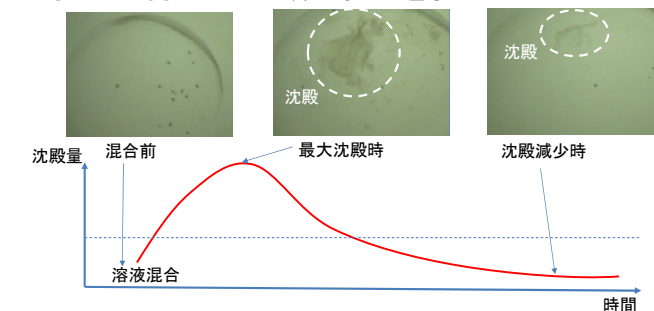
江並和宏¹, 平木雅彦¹, 千田美紀¹, 千田俊哉¹

¹ 高エネルギー加速器研究機構

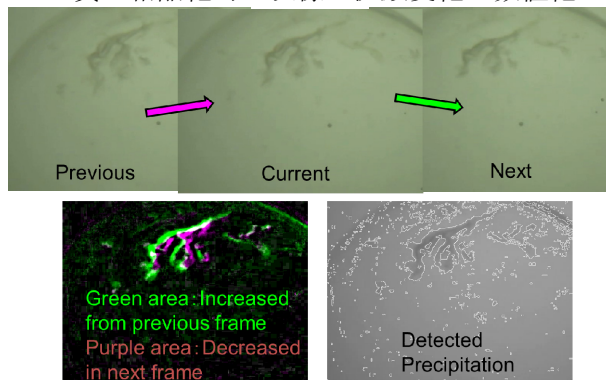
タンパク質結晶を効率よく生成するための手法として、「すぐ見る法」がある。「すぐ見る法」は、結晶化直後のドロップを観察するスクリーニング手法である。タンパク質溶液と結晶化試薬の混合時、下図のようにドロップ中に一旦沈殿が生じ、結晶化試薬の拡散に従い沈殿が減少していく現象が見られることがあるため、これを観察することで結晶化の可能性を推測し、効率良くスクリーニングを進めることができる。

現状は人間が沈殿の発生・変化を観察し、結晶化可能性を判定しているが、この判定を機械的に可能にすれば、専門家を要しない自動判定や、溶液作成及び判定の並列化による高速化が可能になる。そこで、機械的な結晶化期待値判定によるスクリーニングを目指す。

このためには、沈殿が生じてから消えていく過程の沈殿量の数値化が要求される。そこで、時間差のある3枚の画像の差分から沈殿を検出する手法を提案し、溶液混合時の映像から沈殿部分を抽出できることを示した。



タンパク質の結晶化時の映像と沈殿変化の数値化グラフ



差分による沈殿検出

ATP および様々な ATP 類似体と結合した キナーゼタンパク質 DAPK の構造比較

Structural comparison of the kinase protein DAPK bound to ATP and various ATP analogues

松尾悠平²・田中伊知朗^{1, 3}

1 茨城大工、2 茨城大学大学院理工学研究科

3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】

DAPK は $\text{Ca}^{2+}/\text{CaM}$ 活性型の Ser/Thr キナーゼである。このタンパク質は生体内で脱リン酸化されることで活性化し、細胞死を促進することがわかっている。これまでの構造学的研究で特筆すべき点は、ATP 結合領域には多数の水分子が存在しており、アナログ結合前後で内部に存在した水と水の半数以上がそのまま結合部位に保存されていることである。そのため、ATP 加水分解やリン酸転移反応のエントロピーも含めたエネルギーの収支を議論するためのモデルに適している。X 線による非水素原子情報における阻害剤や基質の相互作用様式に関しての知見は、キナーゼそのもののリン酸基転移機構の詳細の解明や DAPK の阻害剤の開発にも役立つものと期待される。そこで本研究では、DAPK と ATP および ATP 類似体複合体の X 線結晶構造解析を行い、それぞれの ATP 結合部位に着目した構造比較を行うことを目的とした。

【実験】

キナーゼドメイン(残基数 277)を大腸菌で大量発現させて精製した DAPK を使用した。結晶化剤には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、ATP アナログには、Sigma Aldrich 製の AMP-PnP (ANP) と ATP- γ S (AGS) および ATP、金属には MgCl_2 を用いて、293K の条件下でハンギングドロップ法により結晶化した。結晶化は、Apo 体、DAPK-ATP、DAPK-ANP-Mg、DAPK-AGS-Mg、DAPK-ATP-Mg、それぞれ pH 6.5 と 8.0 の全 10 条件で行った。また、モル比が DAPK:アナログ:金属=1:5:50 になるように DAPK 溶液にアナログと金属を加えて、それをタンパク質溶液とした。X 線回折実験は KEK-PF AR-BL5A にて行い、Phenix と coot を使用してデータ解析を行った。

【結果】

分解能 2.3 Å の DAPK-ATP (R_{free} :0.2478)、2.25 Å の DAPK-ATP-Mg (R_{free} :0.2461)、2.06 Å の DAPK-AGS-Mg (R_{free} :0.2297) の構造が新たに得られた。それぞれの構造における DAPK とアナログとの相互作用の比較や Apo 体との水の配位の仕方の違いについて、検討を行った。詳細な議論は当日のポスター発表にて行う。

アーキア由来新規キチナーゼの結晶構造 Crystal structures of a novel type of chitinase from archaea

○西谷優一¹、堀内あゆみ²、金井 保^{2,3}、跡見晴幸^{2,3}、三木邦夫^{1,3}

1 京大院理、2 京大院工、3 CREST

超好熱性アーキア *Thermococcus chitonophagus* は、キチンを唯一の炭素源とする培地より単離された菌である。このような培地で生育できる超好熱菌の報告例はこれまでになく、本菌の高いキチン分解・資化能の解明を目指して、本菌のゲノム解析が行われた。その結果、新規キチナーゼの可能性のある *Tc-ChiD* 遺伝子が見つかった。*Tc-ChiD* は N 末端にシグナル配列を持ち、それに続いて超好熱性アーキア *T. kodakarensis* 由来キチナーゼのキチン結合ドメイン (ChBD) と相同性のある領域を二つ持つ。一方、C 末端ドメインには既知糖質分解酵素との配列相同性が見られず、GH18-type キチナーゼで保存されている DXDXE モチーフすら存在しない。本研究では、*Tc-ChiD* の X 線結晶構造解析を行い、新規キチナーゼの全体構造ならびに反応機構を明らかにすることを目的とした。

全長タンパクの大量発現は困難であったため、推定キチナーゼドメインのみを有する *Tc-ChiD*(Δ BD) を作製したところ、大量発現可能でかつ活性を有するサンプルを得ることができた。このサンプルを用いて結晶化を行い、基質非結合型ならびに基質結合型構造を決定した。またその際、結晶化の温度を 20°C から 35°C に上げることで、20°C の時とは形状の異なる結晶を得ることができ、分解能を 2.65 Å から 1.95 Å まで向上させることができた。現在は、全長タンパクの大量発現・結晶化にも取り組んでいる。

明らかになった *Tc-ChiD*(Δ BD) は、アミノ酸配列からでは予想できなかった三つ目の ChBD3 と、活性ドメインの二つから構成されていた。構造が類似した酵素との比較から、*Tc-ChiD* は約 100 残基からなる本酵素特有の C 末領域を有することが分かり、それが ChBD3 の固定に重要な役割をしていることが分かった。また、活性ドメインに基質の結合を確認し、反応に関わる残基を予想した。これらの構造情報を元に、生化学的解析も行った。発表では、*Tc-ChiD* の反応機構とキチン鎖結合について議論したい。

[NiFe]ヒドロゲナーゼ成熟化に関わるアーキア由来

HybD の X 線結晶構造解析

Crystal structure of a [NiFe] hydrogenase maturation protease HybD from *Thermococcus kodakarensis* KOD1権 成鶴¹、西谷優一¹、渡部 聡²、金井 保^{3,4}、跡見晴幸^{3,4}、三木邦夫^{1,4}

1 京大院理、2 東北大多元研、3 京大院工、4 CREST

[NiFe]ヒドロゲナーゼは、水素の酸化還元反応を触媒する酵素である。この酵素は、大サブユニットと小サブユニットから成り、大サブユニットの活性部位には Ni と Fe が組み込まれている。この金属クラスターの形成には、成熟化と呼ばれる翻訳後修飾のプロセスを必要とする。成熟化の最終段階において、HybD または HycI の成熟化プロテアーゼは、大サブユニットの C 末端残基の切断を行う。Ni イオンが成熟化プロテアーゼの基質認識及び切断に重要であることが分かっているが、このプロセスに関しての詳細はまだ不明である。本研究では、この基質認識及び切断機構を理解するために、好熱性アーキア *Thermococcus kodakarensis* KOD1 由来 HybD (TkHybD) の X 線結晶構造解析を行った。

TkHybD を大腸菌により大量発現した後、陰イオン交換クロマトグラフィーと疎水性相互作用クロマトグラフィー、ゲルろ過クロマトグラフィーを用いて精製し、結晶化試料を調製した。結晶は Polyethylene glycol 6000 を沈殿剤とする条件で得られ、マイクロシーディング法により結晶の質を改良した。PF beamline などを使用して最終的に 1.8 Å 分解能の回折データを収集し、分子置換法により結晶構造を決定した。解析の結果、大腸菌由来 HybD や HycI、また Peptidyl-tRNA ヒドロラーゼと同様に、TkHybD には金属認識及び触媒作用に必要であると思われる残基(Asp16, Asp57, His89)が保存されていることが分かった。さらに、我々はリガンド結合部位を予測するプログラムを用いて、これらの残基が Ni イオンの結合部位を形成する可能性が高いことを示した。現在は、TkHybD の構造に基づいて、TkHybD と[NiFe]ヒドロゲナーゼ大サブユニットとの複合体の結晶化実験を行っている。

iBIX を利用したマンガンカタラーゼ結晶の TOF 中性子回折実験 TOF Neutron Diffraction Experiments of Manganese Catalase using iBIX

山田太郎¹・矢野直峰¹・日下勝弘¹・細谷孝明¹・田中伊知朗¹・大原高志²

¹ 茨城大学フロンティア研究センター, ² J-PARC センター

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX はタンパク質・有機分子結晶等の単結晶中性子構造解析を行うことを目的に J-PARC MLF のビームライン BL-03 に設置された飛行時間 (TOF) 型中性子回折計である。iBIX はビーム強度を得るために結合型減速材を中性子源に使用している。このため回折点が TOF 方向に広がる特性を有している。大きな結晶格子を有するサンプルにおいては、隣り合う回折点が空間方向のみならず、時間方向で重なる可能性がある。このような場合、回折点の分離積分法開発が必要となる。こうした状況を踏まえ、我々は平成 29 年度までに 3 つの格子長が 135 Å までのタンパク質結晶の中性子構造解析を行うことを目標としている。今回、テストデータを得るため、高度好熱菌 *T. Thermophilus* 由来のマンガンカタラーゼの結晶の TOF 中性子回折実験を行った。この結晶は *a* 軸が 132 Å の立方晶系 (空間群 $P2_13$) に属する。V. V. Barinin らの報告を参考にしてマンガンカタラーゼの結晶化を行った。30 台の検出器を有する iBIX を用いて、任意の一結晶方位について、加速器出力 300 kW のパルス中性子ビームを 41 時間照射した。使用した中性子波長は約 2.5–6.5 Å である。最小面間隔 *d* が 2.7 Å 程度の TOF 回折像を得た。得られたデータから将来構造解析が可能かどうかを判断するため、2.0 Å 分解能までの回折点の積分処理を行って、隣り合う反射の重なりを調査した。その結果、中低角の検出器 ($2\theta = 50\text{--}75$ 度) のうち、重なる可能性がある反射の割合が大きくなるものがあることが分かった。これに対し低角度側と高角側の検出器ではほとんど重なりが生じないことが分かった。効率よく TOF 中性子回折実験を行うためには、重なった反射の分離積分法の開発が必要である。マンガンカタラーゼの場合、結晶の対称性が高く、重なった回折点を無視しても、等価な強度データが別の回折条件で得ることができる。このため 2.0 Å 分解能の中性子単結晶構造解析に必要な回折データが現実的な測定時間で取得可能であると予想される。

時分割 X 線結晶構造解析による
酸化ヌクレオチド加水分解酵素の反応機構の解明
Reaction mechanism of oxidative nucleotide
hydrolase

平田啓介、中村照也、吉川紘平、池鯉鮒麻美、池水信二、山縣ゆり子
熊本大院薬

生命活動で生じる活性酸素種は DNA、RNA、さらにはその前駆体であるヌクレオチドに酸化損傷を与える。その中でもグアニンの 8 位が酸化を受けた 8-オキソグアニン (8-oxoG) は、生成頻度が高く、シトシンのみならずアデニンとも同程度に塩基対を形成できるため、8-oxo-dGTP が DNA 複製時に新生鎖へ取り込まれると突然変異を誘発する。ヒト由来 MutT ホモログは Mg^{2+} または Mn^{2+} の存在下で 8-oxo-dGTP を 8-oxo-dGMP へ加水分解することで DNA 鎖への取り込みを阻害し、8-oxoG に起因する突然変異の防御系の一つとして機能している。

これまでに我々は、X 線結晶構造解析および時分割 X 線結晶構造解析により MutT ファミリータンパク質の基質認識機構および反応機構の解明を行ってきた。今回、低温トラップ法を用いた時分割 X 線結晶構造解析により、ヒト由来 MutT ホモログの加水分解反応過程を追跡した。8-oxo-dGTP の複合体結晶に Mg^{2+} または Mn^{2+} を含む溶液に浸漬させて結晶内反応を開始させた後、反応時間毎に 100K の N_2 ガスで急速凍結して反応を停止させ、反応開始から終了までのそれぞれの中間体構造の解析を行った。本発表では、反応中間体構造から明らかになったヒト由来 MutT ホモログの加水分解反応機構について報告する。また、これまでに我々が明らかにした大腸菌 MutT の反応機構と比較、検討したので報告する。

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX -現状と最近の解析例- IBARAKI biological crystal diffractometer iBIX -current status and recent results-

日下勝弘¹, 山田太郎¹, 矢野直峰¹, 細谷孝明¹, 大原高志², 片桐政樹¹,
野田幸男³, 田中伊知朗¹

¹茨城大 iFRC、²JAEA J-PARC センター、³東北大多元研

生体高分子の単結晶中性子回折法による構造解析は、一般的に低分解能な X 線データでは観測が困難な水素原子やプロトン化状態について、X 線回折データとの相補的な利用により、精度の高い情報を得ることができる。生体内で約半分を占める水や分子表面の水素原子の詳細な情報は生体高分子の分子認識や化学反応機構解明に対して重要な知見を与えることが期待できる。ハイスループットな中性子構造解析を実現するために、茨城県により J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)に茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)が開発・建設された。iBIX は 2008 年 12 月から茨城大学の運転維持・管理のもとその供用を開始し、2012 年度に検出器の高度化がなされ、タンパク質試料への本格的供用が可能となった。2013 年度からは、加速器出力の 1MW への増強に合わせて、標準試料サイズ 1mm³ の測定が可能となることを目指し、データ精度の向上・ユーザーニーズへの対応を目的とした、ソフトウェアおよび試料周辺環境装置の開発を進めている。

積分強度データの精度を向上するためには、検出器上に観測される Bragg 反射の位置を精密に予測する必要がある。これを実現するために、単結晶の Bragg 反射を測定することによる検出器座標の精密測定を行った。検出器 30 台全ての座標とゴニオメータのオフセット角が求まり、反射位置を予測するために必要な UB 行列の精度が向上し、指数付けの確度や得られる格子定数の精度が向上した。さらに、データ処理ソフトウェアのコンポーネントである積分法について以下の新たな方法を開発した。Bragg 反射の形状を考慮し、積分領域形状を最適化する方法と TOF 方向に対してプロファイルフィッティング法を適応した積分法である。これによりデータ精度、特に等価反射の一致度の向上を図った。ユーザーがより使い易い環境を提供するために測定制御・データ処理ソフトのユーザビリティ向上の改良も進めている。また、多様なユーザーニーズに対応するため、試料の外部条件を変化させる装置として、パルスレーザー照射装置・高温装置・延伸装置・恒温装置の開発を行っている。現在、ユーザー実験に供するべく設置・調整中であり、2016 年度下期のユーザー利用開始を目指している。

本発表では上述した最近の開発状況に加えて、iBIX により中性子構造解析の特徴を生かして得られた解析例についても報告する。

蛋白質脱イミノ化酵素 PAD1 の構造と結晶化条件の改良 Overall structures of PAD1 and improvement of the crystal

永井杏奈^{1,4}、眞下隆太郎^{1,4}、西條慎也²、清水伸隆²、
高原英成^{3,4}、海野昌喜^{1,4}

(1.茨大院理工、2.高エネ研、3.茨大農、4.茨大 iFRC)

蛋白質脱イミノ化酵素 peptidylarginine deiminase (PAD)は、 Ca^{2+} 存在下で、蛋白質中のアルギニン残基をシトルリンに変換する酵素である。哺乳類には PAD1-PAD6 の 5 種類のアイソザイムが存在する。我々は、毛髪内に多量発現する S100A3 タンパク質 (S100A3) がシトルリン化を受けていることを見出したことから、毛髪内で起こるシトルリン化反応に興味を持った。毛髪には PAD1, PAD2, PAD3 の 3 種類が存在している。毛髪キューティクル細胞内に多量に存在する PAD3 は S100A3 の Arg51 を特異的にシトルリン化する。この翻訳後修飾により、ホモ二量体で存在する S100A3 は四量体に構造変化し、 Ca^{2+} , Zn^{2+} との親和性が上がることから、PAD3 による S100A3Arg51 の特異的シトルリン化は、 Ca^{2+} , Zn^{2+} の恒常性維持に関わる重要な反応であることが明らかになってきた。一方、*in vitro* で PAD1, PAD2 は S100A3 の 4 つすべてのアルギニン (Arg3, Arg22, Arg51, Arg77) をシトルリン化し、PAD3 とは異なる基質特異性を持つ。本研究の最終目的は、PAD1, PAD2 と PAD3 の基質認識の相違を構造生物学的に解明することである。

当研究室では、PAD1 の結晶化を Ca^{2+} 存在下で行い、X 線結晶構造回折実験から 3.7 Å の分解能を得られた。PAD1 結晶の構造解析から、非対称単位中に 2 分子存在していること、活性部位に隣の細長い N 末端が入り込む構造であることが明らかになった。しかし、その 2 分子の配置が PAD2 や構造既知である PAD4 二量体構造とは明らかに異なる構造であった。これらの構造が結晶内分子パッキングによる人工的なものである可能性を考慮して、溶液中での構造を決定するために、X 線小角散乱 (SAXS) 実験を行い、溶液中の構造を解析した。X 線小角散乱による溶液構造解析において、PAD1 は、細長い棒状の形状を示し、単量体であることが明らかになったが、基質認識の違いは全体構造のみでは解明できないと判断し、原子レベルの解析が必要となった。

PAD1 の高分解能構造解析を目指し、結晶化条件の改良を行ったところ、PF の AR-NE3A で、3.2 Å の分解能に相当する回折データを得ることに成功した。また、阻害剤を用いて共結晶化を行い、阻害剤結合型の構造の解明を試みている。本シンポジウムでは PAD1 の構造についてと、高分解能化を目指した結晶化条件の検討・改良の状況について議論する。

時間分割結晶構造解析によるニトリルヒドラーゼの 触媒機構解析

Time-resolved crystallography of the reaction mechanism of nitrile hydratase

山中保明¹、尾高雅文^{1,2}、加藤祐一³、橋本浩一¹、野口巧³、野口恵一¹、
養王田正文¹

1 東農工大・院・工、2 秋田大・院・工学資源、3 名古屋大・院・理

結晶構造解析で反応プロセスをモニターすることは構造解析の課題の一つである。我々は、ニトリルヒドラーゼ(NHase)を材料に反応機構の時間分割結晶構造解析に取り組んでいる^{1,2}。NHase はアクリルアミドやニコチンアミドの工業生産に広く利用される産業的に最も成功した酵素である。しかし、二つの酸化修飾を受けたシステイン配位子を含む鉄またはコバルト錯体という極めて特異な活性中心をもつことから、その触媒機構は未だ明らかになっていない。本研究では、鉄型 NHase の時間分割結晶構造解析により、反応中間体の結晶構造を明らかにした³。反応速度を野生型の 0.2%まで低下させた β R56K 変異体をニトロシル化で不活性型にしたものを暗所で結晶化し、基質として pivalonitrile を添加し、種々の時間光照射をして NO を光解離させて酵素反応を行わせたあと、凍結によって反応を停止させ、結晶構造を決定した。その結果、NO の光解離に伴って、基質ポケットに取り込まれていた基質が酵素に結合し、反応時間 50 分間以上の結晶では、基質のニトリル炭素に相当する電子密度にはシステイン酸化修飾の一つ α Cys114-SOH の側鎖酸素原子が共有結合しており、生産物である pivalamide に極めて似た構造を形成していた。すなわち、基質が鉄の第 6 配位座に結合した後、 α Cys114-SOH の側鎖酸素が基質のニトリル炭素に求核攻撃して環状の反応中間体を形成することが示された。そこで、¹⁸O ラベルした水中で触媒反応をさせて FTIR で解析した結果、触媒サイクル中に α Cys114-SOH の O 原子が溶媒の水分子と交換されることを明らかにした。以上の結果から、 α Cys114-SOH が基質を求核攻撃する新規触媒モデルを提唱した。

参考文献

- (1) K. Hashimoto, H. Suzuki, K. Taniguchi, T. Noguchi, M. Yohda, M. Odaka, J. Biol. Chem. 2008, 283, 36617–36623.
- (2) Y. Yamanaka, K. Hashimoto, A. Ohtaki, K. Noguchi, M. Yohda, M. Odaka, J. Biol. Inorg. Chem. 2010, 15, 655–665.
- (3) Y. Yamanaka, Y. Kato, K. Hashimoto, K. Iida, K. Nagasawa, H. Nakayama, N. Dohmae, K. Noguchi, T. Noguchi, M. Yohda, M. Odaka, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 10763–10767.

ブルー銅タンパク質 Met16Gly 変異体の 構造と電子移動反応

Structure and electron transfer reaction of blue copper protein Met16Gly pseudoazurin mutant

玉置彩緒理、大下宏美、山口峻英、海野昌喜、高妻孝光
茨城大院・理工

脱窒菌 *Achromobacter cycloclastes* 由来のシュウドアズリン(PAz)は、脱窒過程において亜硝酸還元酵素(NiR)、亜酸化窒素還元酵素への電子供与体として機能している。第二配位圏には Met16 残基が位置し、活性中心の銅イオンに配位する His81 との相互作用を通して、機能発現と活性中心構造の安定性に寄与していることが知られている[1]。本研究では、Met16 をアミノ酸側鎖が水素原子である Gly に置換した Met16Gly 変異体を作製し、弱い相互作用の変化が構造や電子移動反応に及ぼす効果について検討した。

Met16Gly の電子吸収スペクトルを測定したところ、453 nm と 593 nm に吸収極大を与えた。453 nm と 593 nm の吸光度比は $A_{453} / A_{593} = 0.47$ であり、Wild Type ($A_{454} / A_{594} = 0.46$) とほぼ同じ値であることから、活性中心の構造は Wild Type と同様の構造を有しているものと考えられた。Met16Gly の酸化還元電位は、313 mV vs. NHE であり、Wild Type (260 mV vs. NHE) よりも 53 mV 高い酸化還元電位を有することが明らかとなった。電気化学的に得られた Met16Gly と NiR との電子移動反応速度定数は $5.76 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、Wild Type ($1.42 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) よりも約 25 倍遅くなることが判明した。このことは、Met16Gly の酸化還元電位が 53 mV 高いこと、および、Gly 残基を導入したことによって活性中心近傍での弱い相互作用に変化が生じたことによるものと考えられる。酸化型 Met16Gly (pH 7.5) の結晶について X 線結晶構造解析を行ったところ、活性中心の構造は酸化型 Wild Type (pH 7.5) と同様の構造をとっていたが、Gly に置換した 16 位周辺の構造は、2 分子のうち chain A では Met16 側鎖の位置に水分子と考えられる電子密度が見られ、chain B では Lys10 から Glu19 のループ構造がディスオーダーしている構造をとっていることが明らかとなった。このことから、Gly 残基の導入によりオープンスペースが与えられると、ループ構造が変化しやすくなるが、Met16 側鎖の位置に水分子が存在することで His81 との間で新たな相互作用が生じ、ループ構造が安定化すると示唆された。

- [1] R. F. Abdelhamid, Y. Obara, Y. Uchida, T. Kohzuma, D. M. Dooley, D. E. Brown, H. Hori, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, 12, 165–173.

2 台の二次元検出器を用いた高角回折 X 線データ収集環境 High-angle diffraction data collection environment using two area detectors

松垣直宏¹、山田悠介¹、Dorothee C. Liebschner¹、平木雅彦²、千田美紀¹、
千田俊哉¹

1 KEK-PF 構造生物学研究センター、2 KEK 機械工学センター

低エネルギー X 線を利用した軽原子 SAD (単波長異常分散) 法は、試料中のタンパク質に自然に含まれている軽原子の異常分散シグナルを利用して位相決定を行う結晶構造解析の手法である。試料への重原子導入を省けることによる解析の高速化だけでなく、重原子導入自体が困難なタンパク質の構造解析等が期待される。しかし、イオウやリンなど軽原子からの微弱な異常散乱シグナルを精度よく測定することには多くの困難があり、現在においても一般的な位相決定法として普及していない。

軽原子からより大きな異常分散シグナルを得るには、より低エネルギーの X 線を使用するのが一般的に有利である。しかし回折データ収集においては、試料そのものや大気による X 線の吸収、回折角の増大による検出器側の制約等の問題がよりシビアになり、精度の高いデータ収集を困難にしている。PF-BL1A では、一般的な構造生物学ビームラインがカバーできない 4keV 近傍の X 線を用いると同時に上記問題を克服すべく、データ収集・解析法の開発を進めている。高角の回折 X 線を精度よく測定するため、二台の二次元検出器をヘリウムチャンバー中で V 字状に配置しデータ収集するシステムを開発中である。2015 年 6 月の予備実験では 2θ が 90 度近傍までカバーされた状態でデータ収集を行い、データ統計が妥当なこと、軽原子 SAD 法による位相決定が可能であることが示された。2015 年度冬の停止期間に 2 台の検出器の角度をそれぞれ 0~30 度まで独立に変更できる新型の検出器架台のインストールを行い、通常配置及び V 字状配置でのデータ収集を切り替えて実験ができるシステムを構築予定である。2-3 月のビームタイムでテスト実験を経た後に来年度からのユーザーオープンを目指したい。

MR-SAD を用いた転写因子の結晶構造解析 Structural study of a bacterial transcription factor by MR-SAD

秋山友了¹、山田悠介²、矢嶋俊介¹

¹ 東京農業大学バイオサイエンス学科、² KEK-構造生物科学研究センター

[背景] ヒドラジドは一般式 $R^1C(=O)NR^2NR^3R^4$ で表される化合物である。原料のヒドラジンやカルボン酸は安価で入手が簡単であり、合成も容易であるため、医薬品、農薬、染料、塗料など工業的に広く用いられている。しかし、天然にはわずかにしか知られておらず、その代謝メカニズムについて詳細は不明である。近年、ヒドラジドを単一の炭素源として生育可能な細菌、*Microbacterium* sp.HM58-2 株が土壌から単離され、ヒドラジド分解酵素 hydrazidase が同定された(1)。この酵素遺伝子はグルコースを炭素源とした培地では発現が抑えられるのに対し、ヒドラジドを炭素源とした培地において発現が誘導され、その制御は IclR 型の転写因子によることが予想された。そこで、ヒドラジド代謝機構を明らかにするために、IclR の立体構造解析に着手した。

[方法・結果] IclR は約250残基からなり、すでに大腸菌、*Rhodococcus*, *Thermotoga* 等由来の結晶構造が明らかとなっていた。そこで、常法に従い、*Microbacterium* 由来 IclR (mi-IclR) を大腸菌を用いて大量発現させ、Ni-affinity カラムにより精製を行った。ハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶を得たが、非常にもろく回折データ収集が困難であったため、カウンターディフュージョン法を用いることで、再現性良く良質な結晶を得ることに成功した。PDB 上の IclR は、お互いのアミノ酸配列 identity は 18~21% であるが、基質結合と DNA 結合ドメインが短い α -ヘリックスでつながれた共通構造を取っている。mi-IclR のアミノ酸配列も同様の identity であるため、得られたデータからドメインごとに Molrep, Phaser で分子置換を試みたが解が得られなかった。そこで、MoRDa を使用したところ、非対称単位中に基質結合ドメインが7分子の解が得られ、そのうち2分子が正しい解であると考えられた。BL-1A を利用し波長 2.7 Å で S-SAD 用回折データ(分解能 3Å)を収集した。XDS package により integration, scaling を行い、CCP4 suite の CRANK2 に MoRDa の解を用いて、MR-SAD を行った(2)。その結果、非対称単位中にある4分子(ホモ2量体x2)のモデリングがすべて自動で得られたので報告する。

参考文献

- (1) Oinuma, et al., (2015) J. bacterial. 197, 1115-1124.
- (2) Senda, et al., (2015) 日本結晶学会要旨集, p50.

タンパク質単結晶の高圧凍結法の最適化 Optimization of high pressure freezing method of single crystal of protein

岳 文雪¹、飛田 雅之²、田中 伊知朗^{2,3}

1 茨城大院理工、2 茨城大工、3 茨城大フロンティア

大形生体高分子単結晶凍結は、中性子回折技術において水素検出感度向上を目的とした核偏極中性子回折実験において重要なものである。通常のタンパク質単結晶の凍結は、不凍液を用いて育成した単結晶を短時間で冷却することで、水をアモルファスのまま、氷の結晶を生じさせずに、結晶を壊さないまま低温にする方法である。この方法は、放射光 X 線源で用いる小さい結晶には適しているが、中性子用の比較的大型単結晶には、不向きである。大抵の場合、中性子実験用の大型単結晶は、何個も用意できないことも多く(通常は 1-2 個)、失敗が許されない。なので、大形たんぱく質結晶の凍結法の検討が必要になっている。

2005 年米国コーネル大 Kim らのグループによって開発された約 200MPa まで高圧環境での凍結法が大型単結晶に適用できるのではないかと注目した。大型結晶が凍結できるような圧力管(内径 6.35mm 以上)やピン(約 3mm ループ付)を特別に追加した仕様の高圧凍結装置 HPC-201(米国 ADC Inc)の市販 1 号機を発注し、2014 年 3 月に設置することができた。

高圧凍結の手順は:①結晶をループで挟む、②ループを凍結ピンに乗せる、③凍結ピンを圧力管にセットする、④凍結ピンごとに加圧する(200MPa まで)、⑤常圧に戻る、⑥凍結管を開放する、⑦結晶をループステージに移動する、⑧結晶を液体窒素の中に保存する。

従来の瞬間凍結の手順と違うのは、手順④から手順⑧までの作業について、結晶と結晶を触る設備が全部 100K に保持しなければならない。実際に高圧凍結装置を使って高圧凍結実験を行ったところ、最初は予想外に、凍結がほとんどできませんでした。調べてみると、ループ、凍結ピン、圧力管、開放道具、ループステージについて、それぞれ不具合があった。また、凍結後の結晶の取り出しについても大きなトルクを必要とし、結晶に損傷を与える可能性があることも分かった。それに対して、ループ、凍結ピン、圧力管、開放道具、ループステージの改良をそれぞれ行うことにした。何回も改良したうえ、凍結の成功率が最初の 10% 以下から、ほぼ 100% に上がった。

結果として、抗凍結剤と結晶保護剤を使わず、最大体積が $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \text{ mm}^3$ のリゾチームたんぱく質を凍結した。水をアモルファスのまま、氷の結晶を生じさせずに、凍結できた。以下 X 線のディフракションを見ると、高圧凍結した結晶が瞬間凍結した結晶より、氷のバックグランドが完全に低かった。

**鉄貯蔵タンパク質アポフェリチンへ
Fe²⁺イオンを導入したときの結晶学的研究
Crystallographic studies of iron storage protein
Apoferitin introduction by Fe²⁺ ions**

矢本早紀¹, 田中伊知朗^{1,2}

1 茨城大工, 2 茨城大フロンティアセンター

【緒言】アポフェリチンは空洞を持つ球状の 24 量体の鉄貯蔵タンパク質である。分子の大きさは、外径約 130 Å、内径約 80 Å で、24 量体は F432 という空間群で非常に高い対称性をもって構成されている。空洞内には鉄を ferric hydroxyphosphatemicelles という形で最大 4500 個貯蔵することができ、生体内で鉄の保存・放出に関与している。アポフェリチンの結晶には Cd²⁺イオンが配位していることがわかっている。そこで本研究では、X線回折測定の前直前に Fe²⁺イオンを結晶に導入することで、Fe²⁺イオンの結晶構造への取り込み及び、Cd²⁺イオンに対する影響を調べ、アポフェリチンへの Fe²⁺イオン導入の効果を結晶学的に考察することを目的とした。

【実験】アポフェリチンタンパク質はウマ脾臓由来の Sigma-Aldrich 製(A3641)を購入した。結晶化溶液は、沈殿剤に Ammonium Sulfate、添加剤として Cadmium Sulfate、Sodium Azide を用い、293K の条件下で、ハンギングドロップ法によって結晶化した。X 線回折実験は茨城県つくば市にある KEK-PF BL-5A にて低温 100K で行った。結晶への Fe²⁺イオンの導入は、測定直前に結晶を硫酸鉄(Ⅱ)水溶液にソーキングすることで試みた。抗凍結剤には ethylene glycol を用いた。データ処理は HKL2000、構造解析は Phenix、coot を使用した。

【結果】X 線回折実験の結果、分解能はアポフェリチン結晶で 1.75 Å、鉄導入を試みた結晶は 2.20 Å であった。ソーキングによる結晶の損傷は見られなかった。

分子間結合に関与する Asp80 と Gln82 におけるカドミウムの電子密度分布は楕円体で、異方性温度因子を決定することができた。解析の結果、両構造の比較により、Fe²⁺イオンの導入を試みた結晶ではアポ体のカドミウムに相当する電子密度が少し広がっており、ピーク値が減少した。これは、Cd²⁺イオンが Fe²⁺イオンに置き換わった可能性があると考えられる。詳細な議論は当日ポスター発表で行う。

多数のヨウ素イオンが配位したリゾチームタンパク質の X 線 構造解析

X-ray structure analysis of lysozyme protein coordinated by many iodine ions

小林政義¹・田中伊知朗^{2,3}

1 茨城大院理工、2 茨城大工、3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】ヨウ素が体内に取り込まれると、甲状腺に集まり、甲状腺ホルモンが作られる。一方でヨウ素がタンパク質に多く配位することが結晶学的に知られている。本研究では、リゾチームにNaIを加えることで良質な単結晶を作製し、X線解析を行うことで、ヨウ素のタンパク質中における詳細な配位の様子に関する情報を得ることを目的とした。これにより、ヨウ素の代謝に関するモデル系を構築できる可能性がある。

【実験】リゾチームはSigma-Aldrich社より購入したものを用いた。結晶育成条件は、タンパク質濃度:10-90mg/ml リゾチーム、結晶化濃度:0.5%~5.0% Sodium Iodide(NaI)、緩衝液:0.050M NaOAc(酢酸/酢酸ナトリウム)pH=4.5、温度 293K、結晶化法:ハンギングドロップ法で結晶化実験を行い、約 0.5mm³の結晶が得られ、KEK-PF AR-NW12A および BL-5A において低温 100K にて X 線回折および解析を行った。

【結果・考察】X線回折実験を行った結果、NaI 濃度 0.5%(分解能:1.46 Å、 R_{free} :19.81%)、2.0%(分解能:1.00 Å、 R_{free} :20.52%)、3.0%(分解能:1.20 Å、 R_{free} :20.41%)、4.0%(分解能:1.52 Å、 R_{free} :20.59%)の4条件において解析することが成功し、単斜晶系リゾチームであることが確認できた。ヨウ素が多数配位したデータとしては、非常に高分解能として解析が成功した。これらの結果を、それ自身と、ヨウ素が配位した室温の単斜晶データ[1]および正方晶データ[2]から、ヨウ素が結合する場所と結合様式に関して、測定温度、濃度、晶系、非等方性温度因子の4つの観点からそれぞれの依存性を比較したところ、多くの同一性や相違点を見つけることができた。さらに、ヨウ素の有無による構造の変化、結晶パッキングに関与するヨウ素といった情報を得ることができた。詳細は当日、ポスターにて議論する。

参考文献:

- [1] M. C. Vaney, *et al.*, *Acta Cryst*, **D57**, 2001, 929-940
- [2] K. Takeda, *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **37**, 2004, 925-933

PF-BL5A, PFAR-NE3A, PFAR-NW12A

中性子結晶構造解析に向けたビリン還元酵素 PcyA 変異体 I86D の大型結晶作製条件の探索

Search for the conditions for obtaining the large crystals of a bilin reductase PcyA mutant I86D for the neutron crystal structure analysis

五十嵐啓介¹, 海野昌喜^{2,3}, 杉島正一⁴, 和田啓⁵, 福山恵一⁶

1. 茨城大学工学部, 2. 茨城大学大学院理工学研究科, 3. 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター, 4. 久留米大学医学部, 5. 宮崎大学テニュアトラック推進機構, 6. 大阪大学大学院工学研究科

PcyA はテトラピロールのビリン色素の一つであるビリベルジン IX α (BV) をフェレドキシン依存的に還元し、光合成や光応答で重要な役割を担うフィコシアノビリン(PCB)を合成する。PcyA は BV の D 環ビニル基と A 環ビニル基を部位特異的に順序立てて還元する特徴的な酵素である。本研究では、BV と重要なアミノ酸 Asp105 の近傍に位置する Ile86 をアスパラギン酸に置換した PcyA 変異体 I86D (I86D) の水素化状態を可視化する。I86D と BV の複合体 (I86D-BV) の吸収スペクトルは野生型 PcyA と BV の複合体 (WT-BV) と比較して 730nm 付近の吸光度が大きく増大していた。その吸収は、一段階目の反応で PcyA によって BV にプロトンが付加された BVH⁺ 由来であると推測されている。そこで I86D-BV 複合体結晶の中性子結晶構造解析から得る水素原子の位置情報によって、BVH⁺ の構造とプロトンドナーの解明を目指す。

形質転換した大腸菌で I86D 遺伝子を発現、I86D タンパク質を精製した後、I86D-BV 複合体の結晶化条件を検討、最適化して大型結晶作製を目指している。ハンギングドロップ蒸気拡散法やシッティングドロップ蒸気拡散法、ボタン透析法などの様々な結晶化方法を試みた。また、緩衝液や沈殿剤の濃度や種類、pH などの条件を検討していった。得られた結晶を用いて低温 X 線回折実験、室温 X 線回折実験を行い、温度因子などから結晶性の評価をした。今のところは、最長軸が 1.3mm ほどの I86D-BV 複合体の結晶の作製に成功している。本シンポジウムでは、I86D-BV 複合体の大型結晶化への取り組みと、現在得られている結晶について報告したい。

ブタ肝臓由来シトクロム b_5 可溶性ドメインの 高分解能結晶構造

High-resolution crystal structures of solubilized domain of porcine cytochrome b_5

平野 優¹、木村 成伸²、玉田 太郎¹

1 原子力機構量子ビーム、2 茨城大学工学部

哺乳類のミクロソームに存在するシトクロム b_5 は、様々な電子伝達パートナーとの間で電子伝達反応を行うことが知られている。シトクロム b_5 は、約 134 アミノ酸残基からなるヘム結合タンパク質であり、N 末端側は小胞体膜の細胞質側に存在するヘム結合領域で、C 末端側で小胞体膜に結合している。本研究では、ブタ肝臓由来シトクロム b_5 の N 末端側 94 残基のヘム結合領域について、2 つの結晶化条件で酸化還元状態の計 4 種の結晶を作成し、X 線結晶構造解析を実施した。回折実験は PF BL5A と BL17A において行い、4 種の結晶全てについて 1 Å 分解能を超えるデータセット (0.76–0.95 Å) を取得した。高分解能構造解析の結果、いくつかのアミノ酸残基で水素原子の電子密度を観測することができた。また、高分解能構造を用い酸化還元状態の比較を行ったところ、ヘムの酸化還元状態調節に重要だと考えられる構造の特徴をとらえることができた。まず、原子間結合距離、角度の制約をはずした立体構造精密化を行った結果、ヘムのプロピオン酸基におけるプロトン化状態が、ヘムの酸化還元状態の調節に関わっている可能性が示唆された。また、ヘム鉄配位子の構造については、酸化還元状態間で有意な差を観測することはできなかったため、ヘム鉄配位子の構造変化は大きく制限されていることが明らかとなった。一方、ヘム鉄の軸配位子 His68 の周辺においては、水素結合ネットワークの構造変化が観測された。そのため、His68 周辺の水素結合ネットワークの構造変化がヘムの酸化還元状態調節に関わっていると予想された。

Photoactive Yellow Protein におけるアルギニン 52 の 精密構造解析

Structural Detailed Analysis of Arginine52 in Photoactive Yellow Protein

米澤健人¹、清水伸隆²、山崎洋一¹、片岡幹雄¹、上久保裕生¹

1 奈良先端大・物質、2 KEK-PF

アルギニン残基の pKa は約 13.8 であり、この値はアミノ酸残基の中で最も高い。そのため蛋白質内部のような疎水環境でも、アルギニンが電氣的に中性状態を取ることは難しいと考えられている。我々は X 線・中性子結晶構造解析を用いることで、光受容蛋白質 (Photoactive Yellow Protein, PYP) の暗状態において、蛋白質表面近傍に位置するアルギニンが電氣的な中性状態をとることを示唆してきた。しかしながら、結晶構造解析に一般的に用いられているソフトウェアには電氣的な中性状態のアルギニンのトポロジーやパラメータが提供されていないため、先の構造解析ではプロトン化したアルギニンのトポロジーとパラメータを使用した。プロトン化したグアニジノ基は $C_\xi-N_\epsilon$ 並びに $C_\xi-N_{\eta 1,2}$ の間で共鳴構造をとり、 C_ξ を中心に対称的な結合を有する。一方で、電氣的な中性状態のグアニジノ基では、 $C_\xi-N_\epsilon$ 並びに $C_\xi-N_{\eta 1,2}$ の間で単結合と 2 重結合が明確に区別される構造となる。本研究では、Arg52 の詳細な構造を高分解能 X 線結晶構造解析 (0.84 Å) と中性子結晶構造解析によって決定することを目的とした。高分解能 X 線結晶構造解析の結果から Arg52 のグアニジノ基の電子密度は非対称性を示し、 $C_\xi-N_{\eta 1}$ の π 電子に由来すると考えられる電子密度が観測され、 $C_\xi-N_{\eta 1}$ が 2 重結合性を示すことが明らかとなった。高分解能 X 線結晶構造で決定したグアニジノ基の C, N の位置を元に中性子結晶構造解析を行い、グアニジノ基の水素原子の精密化を行った。その結果、2 重結合を形成している $N_{\eta 1}$ ではプロトン 1 原子のみ核密度が観測された。一方、単結合と考えられる $C_\xi-N_{\eta 1}$ の窒素原子では 2 つのプロトンに由来する各密度が観測されたことに加え、 $N_{\eta 2}$ 周りにおけるプロトンの核密度は、グアニジノ基の平面構造に対して外れた所に位置していることが明らかになった。この結果は、 $N_{\eta 2}$ が sp^3 混成軌道によって説明できることを意味している。以上の結果から、PYP の Arg52 は蛋白質表面近傍に存在しているにもかかわらず電氣的に中性状態をとっていることが明らかとなった。ポスター発表では、赤外吸収分光と DFT 計算の結果も示し、溶液状態でのアルギニンのプロトン化状態についても議論する。

「multi-step soaking 法」による タンパク質結晶の質の改善

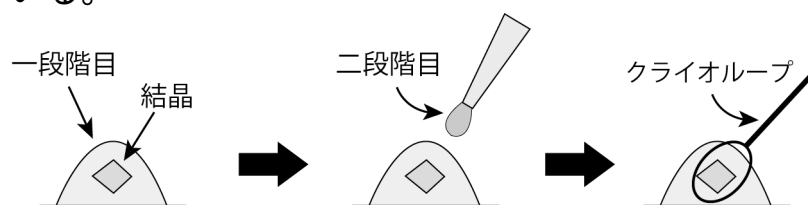
Use of multiple cryoprotectants to improve diffraction quality from protein crystals

千田美紀¹、林剛瑠²、畠山昌則²、竹内恒³、佐々木敦朗⁴、千田俊哉¹

1 KEK-物構研、2 東京大学、3 産総研、4 シンシナティー大学

近年では微小で質の悪い結晶であっても回折データの収集が可能な時代になってきた。しかし、高分解能になる程に結晶構造から得られる情報量が増加するため、質の良い結晶を得るための手法に対する関心は高い。タンパク質の結晶化に関する技術は未成熟であるため試行錯誤に頼ることが多いが、経験に基づいて一定の判断基準を設定することで迅速に結晶の質を改善することが可能になる。我々のグループでは、様々なタンパク質の X 線結晶構造解析を行う中で、独自の結晶化の手法を開発し実践してきた。本発表では、結晶の質を改善するために開発した複数のクライオプロテクタントを多段階で用いる multi-step soaking 法について紹介したい(1)。

ピロリ菌の発がんタンパク質 CagA 結晶の場合、室温で測定した場合や代表的なクライオプロテクタントであるグリセロールを用いた場合には 7 Å 分解能の回折しか生じなかった。しかし、約 20 種類のクライオプロテクタントの中から CagA 結晶に適したクライオプロテクタントを選び出し、多段階で組み合わせ用いた結果、最終的には 3.1 Å 分解能までデータが改善され、SAD 法による構造決定を行うことができた(2)。また、脂質キナーゼの PI5P4K β については、当初 4 Å 分解能のデータしか収集することができなかったが、multi-step soaking 法を適用することにより、最大で 2.1 Å 分解能のデータを収集することができた。その結果、GTP と ATP の結合様式の違いを明確に示すことができ、PI5P4K β が GTP センサーであることを証明するに至った(3)。この方法は他のタンパク質結晶の質を改善するためにも適用できると考えている。



Reference

1. M. Senda *et al.* *Crystal growth & Design* in press.
2. T. Hayashi *et al.* (2012) *Cell Host & Microbe*. 12, 20-33.
3. K. Sumita *et al.* (2016) *Molecular Cell* 61, 1-12.

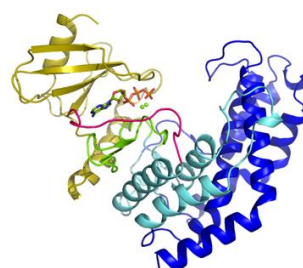
N*-アセチルヘキソサミン 1-キナーゼの*X 線結晶構造解析と機能改変****X-ray crystal structural analysis and changing substrate specificity of *N*-acetylhexosamine 1-kinase**佐藤真与¹、荒川孝俊¹、西本完²、北岡本光²、伏信進矢¹

1 東大院・農、2 農研機構・食総研

ビフィズス菌はヒトの健康に有益な善玉菌として知られ、宿主や他細菌が利用しにくい難消化性の糖質である、ヒトミルクオリゴ糖やヒト消化管粘膜のムチン糖鎖などを利用して生育する。それに対応してビフィズス菌が保持する独特な糖代謝機構の1つがGNB/LNB経路であり、本研究の対象である*N*-アセチルヘキソサミン 1-キナーゼ(NahK)は、この経路中で主に *N*-アセチルグルコサミン(GlcNAc)または *N*-アセチルガラクトサミン(GalNAc)の1位 α -ヒドロキシ基のATPによるリン酸化を触媒する他、基質特異性が広く様々な糖 1-リン酸を生成できる。本研究では NahK を活用したオリゴ糖合成を目指し、X 線結晶構造解析と機能改変を行った。

【NahK の X 線結晶構造解析】

結晶化、Se-SAD 法による位相決定により、基質フリー、ATP、ADP 複合体(open 構造)、GlcNAc、GalNAc 複合体(closed 構造)の5種の立体構造を決定し(図)、基質結合に伴う大きな open-close 構造変化の様子を明らかにした。変異体の詳細な活性測定により、触媒反応に関わる残基を同定し、ATP に結合した2つの Mg^{2+} の重要性を示した。以上から、NahK が既存の糖キナーゼとは性質が異なり、プロテインキナーゼから進化をしてきた酵素であることを見出し、キナーゼの分子進化に関する新たな知見を得た(Sato, et.al., *BBA*, 2015)。



(図)NahK の全体構造

【NahK の機能改変】

NahK により生成する糖 1-リン酸のうち、 α -マンノース 1-リン酸は、 β -マンノシドに作用する反転型ホスホリラーゼ(糖質加水分解酵素ファミリー130)の逆反応により各種 β -マンノオリゴ糖を合成する際の基質となる。しかし NahK の Man に対する活性は本来の基質である GlcNAc の約 1/13 と、実用化には不十分であったため、NahK の基質特異性を GlcNAc から Man へシフトさせるような機能改変を目指した。60 種以上の変異体を作製した結果、Man に対する k_{cat} が上昇し、触媒効率が野生型の約 15 倍上昇した I146K/F149Y と、Man に対する K_m が低下し、触媒効率が約 30 倍上昇した I146Y/F149Y、2 種の実用化の見込まれる改変酵素が得られた。

PF AR NE3A, PF BL17A

Sphingobium sp. SYK-6 株の脱メチル化酵素 LigM の X 線結晶構造解析

Structural analysis of demethylase, LigM from *Sphingobium* sp. SYK-6.

^{1,2} 原田彩佳、³ 上村直史、³ 政井英司、^{1,2} 千田俊哉¹. KEK PF 構造生物 ². 総研大 物質構造科学 ³. 長岡技術科学大学 生物系

Sphingobium sp. SYK-6 という微生物は、パルプ廃液から単離された微生物で、通常の生物とは大きく異なる栄養要求性を持っている。通常の生物が”食べる”ものは食べられず、芳香族化合物である低分子性のリグニンを分解してエネルギーを得ている。SYK-6 株の LigM は低分子性リグニン誘導体であるバニリン酸や 3-O-メチルガラリク酸を基質とする脱メチル化酵素として知られている。LigM は脱メチル化の補酵素としてテトラヒドロ葉酸 (THF) を利用することで $5\text{-CH}_3\text{-THF}$ を生成し、炭素原子1つを C1 代謝経路に供与すると考えられている。しかし SYK-6 株以外の生物の C1 代謝とは基質が全く異なっていることから、SYK-6 は、主要なエネルギー源であるリグニン誘導体化合物を C1 代謝に利用できるように進化したと考えられた。そこで、SYK-6 株の進化の過程を明らかにするために、X 線結晶構造解析法を利用して LigM の結晶構造を決定し、ホモログ酵素の立体構造を比較することで進化的な知見を得る事を計画した。PF AR NE3A 及び PF BL17A を利用し、アポ型、基質結合型、補酵素結合型、基質アナログ+補酵素結合型の結晶構造をそれぞれ 1.85 Å, 1.80 Å, 1.90 Å, 1.95 Å の分解能で決定することができた。それぞれの構造を C α で重ねあわせを結果、基質や補酵素が結合したことによる顕著な全体構造の変化は見られなかった。しかし、ホモログ酵素の構造と比較した結果、GCV-T-C ドメインの部分の構造が大きく異っていた。今回は LigM の結晶構造解析の結果とホモログ酵素との構造の比較結果を発表する。

Sphingobium sp. SYK-6 株由来 Type II エクストラジオール ジオキシゲナーゼ DesZ の X 線結晶構造解析

Purification, crystallization and X-ray structure
determination of a type II extradiol dioxygenase DesZ derived
from *Sphingobium* sp. SYK-6

○松原永季¹、上村直史²、政井英司²、千田俊哉^{1,3}

1 総研大、2 長岡技術科学大学、3 高エネ研・物質構造科学研究所

DesZ は活性中心に二価の非ヘム鉄をもつ typeII エクストラジオールジオキシゲナーゼで、*Sphingobium* sp SYK-6 株の代謝経路において 3-*O*-methylgallate (3MGA)の芳香環開裂反応を触媒する酵素である。SYK-6 株はリグニン由来の低分子芳香族化合物を資化して生育することが可能な菌株で、この代謝経路はこれまでに網羅的に解析されてきた。この経路で鍵となる芳香環の開裂反応を担う酵素は現在までに DesZ・LigAB・DesB の3種類が単離されており、それぞれの異なる基質特異性を利用して複数の経路を持つことによりエネルギー代謝の核となる芳香環開裂反応を相互補償している。我々はこれまでの研究において、LigAB および DesB の結晶構造を決定したが、DesZ については未知であった。本研究では、DesZ の詳細な立体構造を得ることにより、これら3種類の酵素の基質特異性の違いについて新たな知見を得ることを最終的な目的とし、DesZ の発現・精製方法の最適化および結晶化、X 線結晶構造解析を行った。

DesZ は活性中心に二価鉄を必要とするが、この種に属する酵素は酸素による酸化を受けて鉄が遊離することが知られている。そのため今回は DesZ の精製に要する時間を極力減らし、精製後すぐに嫌気条件下に移行して結晶化を行った。得られた結晶は PF-BL1A および BL17A で X 線回折データを測定し、位相決定は PF-BL1A のヘリウムチャンバー内で波長 1.9Å で測定した回折データを用いて Native-SAD 法により行った。また、ここで得られた構造をモデルとした分子置換法により、最終的に 1.85Å 分解能での構造決定に成功した。

DesZ は LigAB・DesB の活性中心を含むドメインとよく似た構造を持っており、その R.M.S.D.はそれぞれ 1.9Å および 2.7Å であった。また、活性中心で金属と配位する残基は His-His-Glu で、アミノ酸配列同様に非常によく保存されていた。しかし活性部位の蓋に相当する部分では DesZ のみに存在する領域が外側に巻き上がり活性部位を開け放つ状態にあった。今後、今回得られなかった基質-複合体構造を決定し、さらなる解析を進めていく予定である。

ユビキチンの高圧結晶構造解析 High-Pressure Protein Crystallography of Ubiquitin

永江峰幸¹, 下赤直人², 渡邊信久^{1, 2}
1名大シンクロトロン, 2名大院工

蛋白質は圧力に対して、解離・会合やコンフォメーション変化といった様々な応答を示す。こういった応答の多くは蛋白質と周囲の水分子との相互作用に起因していると考えられている。X線結晶構造解析法では、蛋白質分子自身の立体構造に加えて、蛋白質分子表面や分子内の水和水の構造も決定することが可能である。そこで我々はダイヤモンドアンビルセル(DAC)と放射光の短波長X線を使用した蛋白質結晶の高圧構造解析を行っている。

本研究では、ヒトユビキチン結晶を用いて、Photon Factoryのタンパク質結晶構造解析用ビームラインPF AR-NW12Aと、あいちシンクロトロン光センターの名古屋大学ビームラインBL2S1で常圧から800 MPa程度までの様々な圧力条件下で回折データを収集し、比較を行った。ヒトユビキチン結晶をDAC試料室にサンプリングし、常圧・室温の条件のもとで、波長0.75 Åの短波長のX線を用いてデータ収集を行い、その後結晶を加圧し、常圧下で照射した箇所と同じ箇所に再度X線を照射しデータ収集を行った。その結果、圧力の増加に伴ってRmergeやI/sigma(I)などの回折データの統計値が顕著に向上することが明らかとなった(図1)。これは主にユビキチン周辺の水分子が加圧によって秩序化されたことによると考えている(図2)。当日は構造を含めて詳細を発表する。

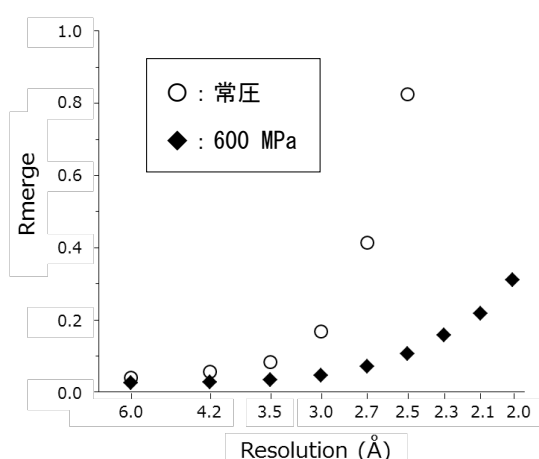


図1. 常圧データと高圧データの比較.
DAC中で常圧下で回折データを収集した後、結晶を加圧して同じ箇所に再度X線を照射した。R値が顕著に向上している。

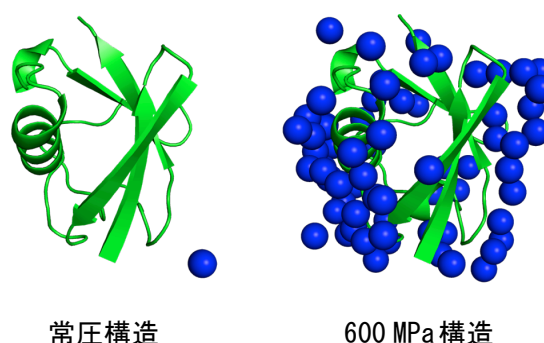


図2. ユビキチンの常圧構造と高圧構造の比較. タンパク質分子はリボンで、水分子は球で表示してある。加圧によって観測可能な水和水の数が増加している。

PF-BL1A, PF-BL17A, PF-BL5A

3メルカプトピルビン酸硫黄転移酵素(3MST) による阻害剤認識の構造基盤

Structural basis for inhibitor recognition by 3MST

諏訪内悠介，藤間 祥子，島本一史，長野哲雄，花岡健二郎，
王超，内山真伸，清水敏之
東大院薬

硫化水素の生理機能についての研究は近年精力的になされている。硫化水素産生経路の一つに、Cys から 3-メルカプトピルビン酸(3MP)を経て硫化水素を産生する経路があり、3MP からの硫化水素の生成には 3-メル

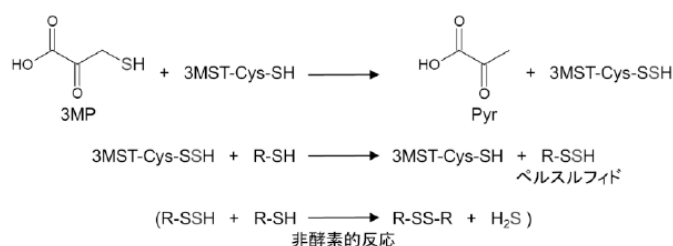


図 1 3MST の関与する硫化水素産生反応

カプトピルビン酸硫黄転移酵素(3MST)が関与している。3MST は 3MP の硫黄をシアニドやチオールに転移させる酵素であり、チオールに転移させる場合、生成したペルスルフィドが他のチオールと非酵素的に反応して硫化水素が産生される(図 1)。3MST の機能解析には選択的な阻害剤の開発がのぞまれているが、これまで 3MP 類似阻害剤(α -ケトグルタル酸 2(AKG)、2-メルカプトプロピオン酸 3(2MPA)と知られている化合物は阻害効果も弱く、選択性も低い。近年、東京大学大学院薬学系研究科薬品代謝化学教室によって、(現)東京大学創薬機構の化合物ライブラリーの中から、3MST に選択的阻害作用を持つ物質 A、B(阻害剤 A、B)が見出された。阻害剤 A、B はともに、芳香環-カルボニル-硫黄-4-ピリミドンの共通骨格を持つ。本研究では、既存の 3MP 類似阻害剤と新規 3MST 阻害剤それぞれの 3MST との複合体の結晶構造を明らかにし、それぞれの阻害剤の阻害機構を解明することを目的とし研究とした。

*m*3MSTを用いて、1~2Åという高分解能で阻害剤との複合体構造を決定した。得られた構造と生化学的解析から、新規阻害剤は3MSTの一段階目の反応生成物に対して特異的に結合することを明らかにした。また分子起動計算を行い、反応中間体である Cys-SS と新規阻害剤が強い安定化エネルギーを持つ相互作用を形成することを明らかにした。得られ知見はより親和性の高い特異的な 3MST 阻害剤の設計に貢献出来ると考えている。

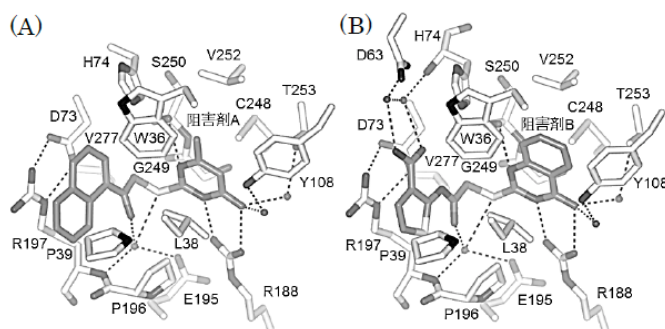


図 2 新規 3MST 阻害に対する認識様式

抗貧血薬候補ウシラクトフェリンの鉄イオン会合機構 Multiferric ion-induced bovine lactoferrin assembly from acidic to neutral pH: A new antianemic material

松村義隆¹、山口智大¹、清野翔平¹、川上浩²、田之倉優³、小島正樹¹

¹ 東京薬科大学、² 共立女子大学、³ 東京大学

We measured bovine lactoferrin (bLf) in the presence of 70 mol ferric ions (70FeLf) at pH 1-6 by small angle X-ray scattering (SAXS). The results indicated that 70FeLf in investigated pH range maintained a globular shape and included many bLf monomers. The number of bLf monomer in 70FeLf showed pH-dependent. These suggest that following: (1) Multiferric-bound-bLf may maintain a stable conformation in both stomach and digestive tract. (2) The number of bLf monomer in multiferric-bound-bLf might be correlated with internal conformational change of bLf or apparent pKa of bicarbonate ion. Multiferric-bound-bLf may be useful for antianemic materials.

食品タンパク質の溶液散乱測定 Solution scattering measurement of a food protein

渡邊 康・農研機構

タンパク質や多糖などの生体高分子の関連する多様な分野において、それらの溶液中の構造特性解析は重要である。そのなかでも、食品に関連する粘性糖タンパク質は高分子量で大量(60-90 wt%)の糖鎖が結合しているため、その結晶化や NMR 解析は難しく溶存状態の知見は十分でない。軟骨プロテオグリカン(軟骨細胞間マトリックスの主要構成成分)であり、イオン成分の膜透過性を調整するなど生理的に重要な機能や構造体構成成分としての物理的な機能を果たしている。本研究では、高分子量糖タンパク質の溶液中の構造物性評価における溶液X線散乱測定の有効性の検証を進行中である。本年は食品関連糖タンパク質であるサメ軟骨およびサケ軟骨プロテオグリカンについて、主として溶液X線散乱法による評価結果について報告する。

水溶液中の分子鎖構造は、放射光小角X線散乱測定により評価した。溶液X線散乱測定装置は、高エネ機構 PFBL10C(検出器:一次元位置敏感比例係数装置、X線波長:0.1488 nm、試料検出器間距離:1.98 m)を主として使用した。一部のデータの再現性の確認においては、SPRING8BL45XU(検出器:2次元検出器 R-Axis4++, X線波長:0.09 nm、試料検出器間距離:3.5 m)を利用した。得られた散乱データは試料直前のイオンチェンバーの出力により入射X線強度の補正をした。また、サメ軟骨プロテオグリカンの水溶液中の分子量はレーザー光散乱測定により評価した。

結果として、サメ軟骨プロテオグリカンは生理的な条件では、わずかな量の超高分子成分と分子量 200 万前後の主要成分から構成される。水溶液中のサメ軟骨およびサケ軟骨試料の主要成分の分子鎖構造は、排除体積を持ったほどけた構造である。高分子鎖の堅さの指標である持続長は、サメ軟骨試料については13-16 nm程度、サケ軟骨試料については約9 nmと評価された。サメ軟骨プロテオグリカンはサケ軟骨プロテオグリカンに比べて水中における分子鎖の柔軟性に欠けることが示唆される。

リン脂質膜の X 線ダメージ —エステル結合とエーテル結合脂質の比較を中心に—

X-ray damage of phospholipid membranes - A Comparison of the ester- and ether-bonded lipids-

高橋 浩
群馬大院理工

施設・光学系の高度化により放射光強度は、大幅に増大した。そのため、有機分子や生体高分子系の試料においては X 線ダメージが顕著になってきている。生体膜の基本骨格であるリン脂質膜も、X 線ダメージを比較的強く受ける。X 線ビームの直接的な効果であるか、X 線照射によって発生したラジカルによる二次的な効果であるかについては、まだ、決着は付いていないが、M. Caffrey らの研究[1]により、リン脂質膜の X 線ダメージは、炭化水素鎖が極性頭部から切り離される切断反応と、重合反応の二種類がメインであることが明らかにされてきている。特に、前者の疎水鎖の切断が、リン脂質膜における X 線ダメージの大部分を占める。

切断された脂肪酸とリゾリン脂質は、それら自身の組み合わせで二重層膜を形成するため、X 線ビームダメージを受けても膜構造は維持される。そのため、タンパク質の場合と異なり、小角領域に観察される膜構造由来の散乱・回折強度が、ダメージ量に従って消滅して行くということ起こらず、注意が必要である。ただ、M. Caffrey ら指摘しているように、ダメージ産物として脂肪酸とリゾリン脂質が存在するようになると、膜の相挙動が異なってくる。本来液晶相である温度に保持していても、X 線ダメージが進行すると、ゲル相を示す反射が広角領域に出現してくるようになる。

主に、この現象を利用して、本研究では、炭化水素鎖が、エーテル型で結合しているリン脂質と、生物界では主流であるエステル型で結合しているリン脂質の二者に関して、X 線に対するダメージの受けやすさを比較検討した。酸やアルカリなどの攻撃には、エステル結合よりも、エーテル結合のリン脂質の方が遙かに耐性を持つが、今回調べた範囲では、エーテル結合脂質の X 線ダメージに対する耐性は、エステル結合脂質よりもやや劣るものであった。一般の化学反応における反応性から推測されるものとは異なる結果で、X 線による直接的な寄与による損傷が大きいのかかもしれない。

[1] V. Cherezov, K. M. Riedl and M. Caffrey. *J. Synchrotron Radiation*. **9** (2002) 333-341.

J-PARC および PSI の μ SR による酵素反応における電子と プロトン移動の可視化の予備的研究

Preliminary visualization study of electron and proton transfer process in an enzyme reaction by μ SR in J-PARC and PSI

小林政義¹・清谷多美子²・田中伊知朗^{3,4}・髭本亘⁵・新村信雄⁴

1 茨城大院理工、2 昭和薬大、3 茨城大工、

4 茨城大フロンティアセンター、5 JAEA

【目的】酵素反応の素過程の一つである電子伝達・プロトン移動の直接観測は反応機構の解明、更には酵素反応制御に大きく寄与する。中性子回折法はプロトン伝達に関与するプロトンの同定は可能であるが、プロトン移動の実態(方向や頻度など)の観測には不得手である。本研究で用いる素粒子の一種であるミュオンはそれ自体がプローブとしての機能を有する。実際には、ミュオンを試料に注入、試料内に停止させ、ミュオンが停止した位置周辺の内部磁場を感じるによりその近傍の情報を得る。即ち、ミュオンは局所構造を観測することが可能であり、酵素反応に関与する電子伝達・プロトン移動のダイナミクスを原子レベルで直接観測が可能な唯一のプローブであると考えられている。本研究では、ミュオンの生命科学への有用性および創薬研究への応用の可能性を探るために、世界に先駆けて、消化酵素の一種であるセリンプロテアーゼとその阻害剤との複合体を用いて、茨城県東海村の J-PARC およびスイスの PSI で実験を行った。

【方法】測定試料は、chymotrypsin と LBTI (lima bean trypsin inhibitor)、純水を混合し、12~24 時間の間、凍結乾燥により脱水後、60-80%の湿度環境下で静置し、重量比で水分含量 20%に調整したものを準備した。実験は、J-PARC/MLF のミュオン科学実験施設の D1 実験装置、および PSI/S μ S の GPD を用いて、ミュオンスピン回転緩和(μ SR)法により、温度と縦磁場(LF)を変化させた試料環境で行い、解析には Risch-Kehr (R-K)関数および久保-鳥谷部関数を用いた。

【結果・考察】J-PARC の実験結果を R-K 関数を用いて解析を行ったところ、2つの緩和定数(Γ)が得られた。PSI の実験結果については久保-鳥谷部関数と指数関数を用いて解析を行い、酵素反応が起こっているサンプルと起こっていないサンプルで差がみられた。しかし、試料として用いたタンパク質は分子量が数万の高分子で複雑な構造を持つこと、更に前例がないことから、電子伝達・プロトン移動が生じている位置の特定については、他の分析機器によるデータや計算科学によるシミュレーションなどとともに、慎重な解析および議論を要する。

SAXS によるウイルス複製タンパク質の構造変化 Conformational changes in virus replication protein by SAXS

加藤悦子¹、清水伸隆²、加藤昌彦³、石橋和大¹、石川雅之¹

¹ 生物研、² 高エネ研、³ シスメックス

ウイルスは自身のゲノムに必要最小限の複製に関わるタンパク質(複製タンパク質)をコードしている。このためウイルスの複製タンパク質は、構造やドメインの空間配置などを巧みに変化させながら複数の機能を獲得していると考えられている。しかし、その詳細には不明な点が多い。ウイルスの複製機構を真に理解し有効な抗ウイルス戦略を立てるためには、複製の各過程における複製タンパク質の機能と構造(変化)を解明することが重要である。

本研究では、プラス鎖ウイルスに属するトマトモザイクウイルス(ToMV)の複製タンパク質(メチルトランスフェラーゼドメインとヘリカーゼドメインを含む130Kとその翻訳リードスルー産物の180K)のうち130Kタンパク質について、ゲル濾過分析およびSAXSによる構造変化を解析した。その結果、130Kは二量体で存在し、ATP存在下で構造が変化し安定化することが分かった。また、130Kは複製に関わるとともに、ウイルス感染に伴う宿主のRNAサイレンシングの抑制にも関与すると考えられている。そこで、130KとsiRNAとの複合体についてもSAXSによる解析を試みた。その結果、130Kは二量体でsiRNAと結合することが分かった。またSAXSの結果から130K/ATP複合体と130K/siRNA複合体の低分解能構造を計算した結果、これら複合体間で130Kの構造は大きく異なることがわかった。これらの結果から、ウイルス複製タンパク質の多機能性の獲得には大きな構造変化が関わっていることが示唆された。

骨格筋を強くする遠心性収縮負荷の筋節内検知センサ Stress sensor of skeletal muscle sarcomere in myogenetic eccentric contraction

中原 直哉¹、平野 和宏¹、山内 秀樹¹、平塚理恵²、竹森 重¹

1) 東京慈恵会医科大学 医学部 分子生理学

2) 東京慈恵会医科大学 自然科学 生物研

【背景・目的】加齢性骨格筋減弱(サルコペニア)による転倒や不活動が問題となる中、骨格筋を強くする処方が熱望される。この中で重い物を支えながら机上にそっと置く、骨格筋の遠心性収縮が注目されている。この遠心性収縮では短縮しようとする筋節が外力によって強制的に引き伸ばされており、筋節構造内の力支持装置に大き目の力学的負荷がかかる。この力学負荷が強すぎれば遅発性筋痛や肉離れなどの筋損傷を惹き起こすが、適当な強度の遠心性収縮は筋力増強・筋肥大という骨格筋を強くする変化を誘導するというのが注目される理由である。ここで適当な強度の遠心性収縮が筋節内力支持装置のどこに作用して骨格筋を増強する変化を誘導するのかを、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線回折で検索するのが研究目的である。

【方法】8週齢 F334 系雄性ラット足底筋の血流を保ったまま支配神経を露出し、この神経を矩形波電気刺激して筋を収縮させた。ラットは収縮能のみ評価した対照群(CON)、刺激頻度 100Hz で筋長一定(等尺性)の負荷収縮をさせた等尺性収縮群(ISO)、負荷収縮に同期して筋長を至適長の 10%分強制伸展した遠心性収縮群(ECC)に分けた。ISO と ECC 群の負荷収縮は一回 300ms を 3 秒間隔で 10 回行わせた。ECC 群は、電気刺激頻度に 50Hz、75Hz、100Hz の 3 段階を設けることで、各々軽度、中等度、強度の遠心性負荷収縮をさせた3亜群とした。負荷収縮後 60 分間の収縮能変化を刺激頻度 200Hz および 250Hz の等尺性収縮で経時評価し、その後光学、電子顕微鏡用標本に調製した。X線回折用標本は 60 分の収縮能評価後、直ちに界面活性剤で細胞膜を除去したスキンド骨格筋標本とし、後日 BL6A での X線回折像取得に用いた。

【結果・考察】中等度・強度 ECC 亜群は刺激後 60 分間の収縮能評価で明らかな収縮張力の低下を示した。強度 ECC 亜群の筋には光学顕微鏡レベルで横紋構造の崩壊、膜の歪みを認め、中等度 ECC 亜群でも電子顕微鏡レベルでは筋節の乱れを認めた。筋節内周期構造の劣化を最も鋭敏に反映して減弱する X線回折像のミオシン層線は、CON 群では強く見られたが、中等度・強度 ECC 亜群ではほとんど認められず、軽度 ECC 亜群と ISO 群でも強度が低下していた。軽度 ECC 亜群と ISO 群でのミオシン層線強度低下について、現段階ではその程度の違いは明らかでないが、この両者の間に明らかな差を認めれば、極めて微妙な筋節周期構造の乱れが収縮負荷に対する骨格筋増強性の適応応答を誘導する可能性が高いと言えよう。

モノアシルグリセロールと脂肪酸の含有割合変化に伴う胆汁酸混合ミセルの形態変化

Morphological changes in bile salt-based micelles with content ratio of monoacylglycerol and fatty acid

相澤秀樹¹、市川創作²、小竹(奈良)英一³、長尾昭彦⁴

1 摂南大薬、2 筑波大生環系、3 農研機構食品総合研究所、4 十文字女大

脂溶性医薬品や食品油脂が摂取されると、十二指腸において胆汁に含まれる胆汁酸およびリン脂質により乳化されると共に、消化酵素により加水分解を受け、胆汁酸を主成分とする混合ミセルを形成後、腸で吸収される。医薬品もしくはサプリメントに含まれる脂溶性有効成分は一般に油脂に溶解した状態で存在しており、油脂とともに乳化された後、胆汁酸混合ミセルに可溶化され、腸で吸収される。このように胆汁酸混合ミセルは、脂溶性有効成分の可溶化と吸収に大きな役割を果たしている。胆汁酸混合ミセルの構造を解析し、胆汁酸混合ミセルの組成とその構造との関係を議論することは、脂溶性有効成分の体内吸収を制御する技術の開発に有用な基礎的知見となる。

胆汁酸混合ミセルは、トリアシルグリセロールの酵素加水分解物であるモノアシルグリセロールと脂肪酸の混合物の周りを胆汁酸が取り囲むように形成されると考えられている。このような構造では、胆汁酸混合ミセルの内部の混合物の割合が増加するにつれて胆汁酸混合ミセルの形態が変化すると推察される。そこで本研究では、胆汁酸混合ミセルの形態に対するモノアシルグリセロールと脂肪酸混合物の含有割合の影響を検討した。

胆汁酸混合ミセルの組成は、ヒト結腸腺癌由来の Caco-2 細胞を用いて β -カロテンの吸収性を評価した研究¹⁾を参考にした。モノオレインに対するオレイン酸のモル比を3:1に保ちながら、その含有割合を段階的に変化させた胆汁酸混合ミセルを調製した。フotonファクトリー BL-6A に設置されている小角X線装置でこれら組成の異なる混合ミセルを測定した。得られた散乱曲線に幾何学構造モデルに基づく理論散乱曲線をフィッティングすることで、各混合ミセルの大きさと形状を求めた。その結果、胆汁酸(BS):モノオレイン(MO):オレイン酸(OA)のモル比が60:0:0と60:3:1の混合ミセルは球状ミセルであり、BS:MO:OAが60:24:8の混合ミセルでは回転楕円体状ミセルに変化した。さらに、BS:MO:OAが60:36:12の混合ミセルでは円柱状ミセルへと変化した。この結果から胆汁酸混合ミセルのモノオレインとオレイン酸の含有割合により混合ミセルの形態が変化することが明らかになった。

[1] T. Sugawara, M. Kushiro, H. Zhang, E. Nara, H. Ono, A. Nagao, *J. Nutr.*, **131** (11), 2921 (2001).

ブルー銅タンパク質電子状態のアロステリック制御

Allosteric Regulation of Electronic Structure
in Blue Copper Protein山口峻英¹、Robert K. Szilagyi²、高妻孝光¹¹ 茨城大院理工、² モンタナ州立大学

Pseudoazurin は、脱窒において亜硝酸還元酵素、亜酸化窒素還元酵素に対し、電子供与体として機能している。Cu^{+/2+}にHis40、His81、Cys78、Met86が配位した活性中心は Type 1 銅に分類され、異方性の高い独特の電子状態によって青色を呈している。Pseudoazurin では、Type 1 銅の電子状態に異方性の高い成分(Axial 成分)と低い成分(Rhombic 成分)が見出されている。また、銅の第二配位圏に存在する Met16 は Type 1 銅に弱く相互作用し、電子状態の調節していることがこれまでに報告されてきた。

X 線吸収分光法(XAS)および密度汎関数法によって Pseudoazurin Met16 変異体の Type 1 銅の構造・電子状態を検討した。Cu K 吸収端と S K 吸収端における XAS の測定は SSRL BL 7-3、4-3 において行った。Cu K 吸収端における XANES では立ち上がりエネルギーのシフトから、Axial 成分では Rhombic 成分よりも有効核荷電が減少していることがわかった。EXAFS からは、Cu-N(His)、Cu-S(Cys)の距離が活性中心の電子状態によらず 1.94-1.96 Å、2.15-2.16 Å になった。また Rhombic 成分における Cu-S(Met)の距離は 2.48 Å に決定され、Axial 成分では Cu-S(Met)の結合距離が長くなっているものと考えられた。S K 吸収端で 2469 eV 付近に pre-edge バンドが観測された。pre-edge バンドの強度にもとづき Cu-S(Cys)の共有結合性を推定したところ、Axial 成分では 49 %、Rhombic 成分では 31 %になることが判明した。密度汎関数法による構造・電子状態計算から、タンパク質主鎖が銅に提供するキャビティ(外圏)がフレキシブルな性質を持つことで Type 1 銅(内圏)において Axial/Rhombic の電子状態遷移が起こるものと推察された(図1)。Met16 を変異したことによる弱い相互作用の違いが、主鎖コンフォメーションの変化を誘起し活性中心に伝達されるアロステリックな電子状態の調節メカニズムが存在しているものと考えられる。

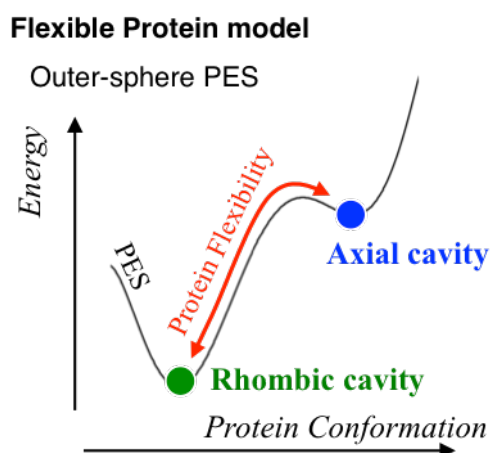


図 1:外圏のフレキシビリティによる電子状態制御の機構

PF-AR NW12A における分光装置の開発 The Development of Spectroscopic System at PF-AR NW12A

引田理英¹、山田悠介¹、富田文菜²、松垣直宏¹、千田俊哉¹

1 KEK-放射光、2 自治医科大学

現在のタンパク質の機能メカニズムの解析研究において、X線結晶構造解析だけではなく、種々の分光法を組み合わせることの重要性が認識されるようになってきている。このことはAPS、NSLS や SPring-8 といった世界中の多くの放射光施設で分光装置が導入されていることから明らかである。タンパク質の機能メカニズム解明のためにはタンパク質を構成する原子の位置とその化学的諸性質を明らかにする必要がある。原子の化学的諸性質は主にその原子の関与する化学結合によって決まる。X線結晶構造解析法は、基本的には、原子の空間的な配置を決定するが、分光学的方法によれば、化学結合を精密に解析することができる。種々の分光法の中でも、振動分光法は原子の化学的諸性質を明らかにするために最も重要な解析法の一つである。しかし、振動分光法により、原子の位置情報を得ることは不可能である。このようなX線結晶構造解析法と振動分光法との相補性を認識し、これらの方法によってタンパク質の機能メカニズム解析が推進された例は非常に少ない。

そこで、「X線結晶構造解析法と振動分光法の相補性」を活用できる研究拠点の形成を目標に、ビームライン PF-AR NW12A において、タンパク質水溶液及び結晶に適用できる分光装置を開発・設置するプロジェクトを開始した。タンパク質水溶液に適用できる分光装置を利用することで、X線結晶構造解析だけでは分かり得なかった動的な情報を得ることができるようになる。さらに結晶に適用できる分光装置を利用することで、X線照射に伴うX線損傷を最小化するためのX線回折実験条件の検討や得られたX線構造が目的の状態であることを検証することができるようになる。本ポスターでは、相補性が活用された研究報告を例に、「X線結晶構造解析法と振動分光法の相補性」の重要性について、より詳細に解説している。またタンパク質水溶液及び結晶に適用できる分光装置の開発・設置の構想についても紹介する。

時分割小角X線散乱測定によるブロック共重合体溶液の
蒸発過程におけるミクロ相分離構造形成過程の解析

奥村真大¹・富田翔伍¹・五十嵐教之²・清水伸隆²・佐々木園¹・〇櫻井伸一¹
¹京工繊大院工 ²高エネ研

【緒言】 ブロック共重合体が形成するミクロ相分離構造の中で、球以外の形態のミクロ相分離構造 (例えばシリンダー)は異方的な形状であるため、流動場や電場等の外場を印加すると配向することが知られている。これに対して球状ミクロ相分離構造の場合は、その等方的形状ゆえ外場に対して配向することはないと考えられる。しかしながら球は、三次元空間では体心立方(BCC)格子を構成することが知られており、BCC 格子は外場に対して配向すると予想される。また、外場だけでなく、試料自身の表面(自由表面)や基板との界面が原因で BCC 格子の配向が誘発されることも予想できる。そこで本研究では、ブロック共重合体溶液のキャスト過程における構造形成・配向の過程をその場観察することを目的に時分割小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。

【実験】 用いた試料は、スチレン-エチレンブチレン-スチレントリブロック共重合体 (SEBS16)である。そのキャラクタリゼーションは数平均分子量(M_n)が 6.6×10^4 、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)が 1.03、ポリスチレン(PS)の体積分率(ϕ_{PS})が 0.16 である。この試料をエチレンブチレンに対して選択的に良溶媒であるヘプタンと共通溶媒である塩化メチレンの混合溶媒に溶解させてポリマー濃度 5wt%の溶液を作製した後、塩化メチレンをすべて蒸発させ、ポリマー濃度 10wt%の溶液を作製した。この溶液を図 1 に示す自作の実験治具のカプトンフィルム上にのせ、さらに重量変化を計測するため図 1 の治具一式を電子秤量計にのせた。これを用いて、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の SAXS ビームライン (BL-10C)にて時分割 2 次元 SAXS(2d-SAXS)測定を室温で行った。なお以下に示す結果は X 線ビームを試料溶液の最表面近傍に入射して測定した結果である。

【結果と考察】 図 1 に示した自作の治具の特徴は X 線をさえぎる容壁がないことである。このような壁のないサンプルホルダーを用いることで、ブロック共重合体溶液のキャスト過程で 2d-SAXS 測定を行うことに初めて成功した。図 2 に 2d-SAXS 測定の結果を示す。図中のスケールバーは散乱ベクトル q に対するものであり、 $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される。ここで、 λ は X 線の波長で $\lambda = 0.1488$ nm、 θ は散乱角である。(a)は蒸発開始後 1 分経過時の結果であり、蒸発過程の早い段階で円環状のピークが現れた。これに対して(d)は約 10 分経過後の結果であり、蒸発が進むにつれて楕円状に変わっていった。これは蒸発方向に垂直な面の間隔が狭まっていることを表すが、その理由として、溶媒蒸発に伴って液面が徐々に下っていったためと考えられる。図 3 の黒丸と白丸はそれぞれのポリマー濃度における、カプトンフィルムに平行ならびに垂直な(110)面の面間隔 d をプロットしたものであり、 d は $d = 2\pi/q^*$ (q^* :一次ピーク位置)で算出した。図 3 が示すようにポリマー濃度が約 40wt%を境にカプトンフィルムに平行な(110)面の面間隔が減少しており、先述の 2d-SAXS パターンの変化が起こりはじめる濃度が約 40wt%であることが定量的に示された。逆に、ポリマー濃度 40wt%まで面間隔がほぼ一定なのは、BCC 格子のひずみを解消できる状態を保てるぐらいに、系はまだ流動的である、すなわち、粘度は高くなく、また PS 球はまだガラス化していないことを示している。

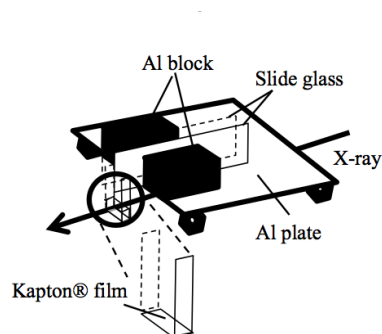


Fig. 1 Wall-free solution container for SAXS measurement.

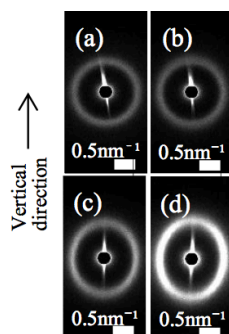


Fig. 2 Change in the 2d-SAXS pattern along with the evaporation. Polymer concentration (a) 12wt%, (b) 42wt%, (c) 65wt%, (d) 96wt%.

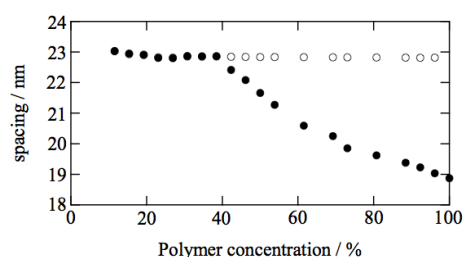


Fig. 3 Plots of spacing vs polymer concentration for the (110) planes parallel (●) and perpendicular (○) to the Kapton film.

Photon Factory における BioSAXS ビームラインの整備状況

Current Status of BioSAXS instruments at Photon Factory

西條慎也¹, 清水伸隆¹, 森丈晴¹, 大田浩正², 永谷康子¹,
谷田部景子¹, 高橋 正剛¹, 高木秀彰¹, 小菅隆¹, 五十嵐教之¹

¹ KEK-PF、² 三菱電機 System & Service

生体高分子の X 線小角散乱(BioSAXS)は、タンパク質や核酸、およびそれらの複合体溶液を試料として分子のサイズや形状、またそれらの動的な変化の情報を得ることが可能な手法である。Photon Factory には、3 本の小角散乱ビームライン(BL-6A, 10C, 15A2)が設置されており、その全てで BioSAXS 実験を実施することができる。本報告では BioSAXS 実験に用いる設備に関する整備・高度化の状況について報告する。

3 ビームラインに共通な設備として、PILUTAS 検出器、R-AXIS 検出器に対応したデータ処理・解析ソフトウェア SAngler のダウンロードによる配布を2015年7月から開始した。また、試料の放射線損傷を回避するため、測定中に試料溶液をシリンジポンプによってフローさせるサンプルフローシステムの利用を開始した。BL-6A では、試料調製に必要な機器の整備(高速冷却遠心機、小型インキュベーター)をおこなった。BL-15A2 ではハイスループット測定のための溶液用サンプルチェンジャー(SSC)の開発を行っている。サンプルロード機能と分注機能がシステムに組み込まれており、試料原液に対して4種類の溶液を混合してサンプルを調製することができ、最大 192 サンプル(96×2plate)の連続測定が可能である。さらに、試料セル位置での紫外可視分光測定が可能となっており、測定データはSAnglerを用いたパイプライン解析システムを利用して自動的に解析される。また、HPLC(Size Exclusion Chromatography)、MALS(多角度静的光散乱)とX線小角散乱測定システムを連結し、分子量・単分散性評価の高精度化、ならびに不安定な試料の測定を可能にするSEC-MALS/SAXS システムを導入し、利用を開始(BL-10C, 15A2)した。

固視微動をする外眼筋の超分子構造と収縮特性

Supramolecular structure and contractile characteristics of extraocular muscle involved in flickering eye movement

栗原 貫, 中原 直哉, 大野 哲生, 山澤 徳志子, 山口 眞紀, 竹森 重
東京慈恵会医科大学分子生理

【背景・目的】: 静止している一点を固視しているときにも眼球は固視微動する。このために眼球運動を行う外眼筋には独特の性質があるはずである。事実外眼筋には独特のミオシンアイソフォームが発現していることが知られている。外眼筋と四肢や体幹の骨格筋との違いは発現アイソフォームの違いだけとは限らないが、違いの検索には外眼筋の生理的な構造と機能を保った筋標本作製することがまず必要である。本研究の目的は生理的な超分子形態をよく保存した外眼筋スキンドファイバーを調製し、その基本収縮特性を検索できるようにすることにある。

【方法】: ウサギ(日本白色種)の固視微動をカメラで記録したところ、平均周期 2.1 秒の大きな後頭部向きの水平眼振様の運動を示していた。このため、その急速相を起こす外側直筋に注目することとした。外側直筋と腸腰筋の筋束を丁寧に摘出し、界面活性剤による除細胞膜処理によりスキンドファイバーとした。この標本の X 線回折像を高エネルギー加速器研究機構の BL6A で記録する一方、筋がたるみ始めるスラック長や収縮特性を調べた。

【結果・考察】: 外側直筋のスラック長は 2.0 から 2.5、腸腰筋の平均スラック長 2.0 ミクロンに比べて長かった。このことは外側直筋のコネクチン/タイチンが腸腰筋とは異なる可能性を示唆する。標本からは良好な二次元 X 線回折像が得られた。このことから今回の実験に用いた標本は生理的な超分子構造をよく保存していることが確認された。 Ca^{2+} 依存性張力変化(Ca^{2+} -張力関係)を測定したところ、最大収縮張力の 50%の張力が出る Ca^{2+} 濃度($\text{pCa}_{50} = -\log[\text{Ca}^{2+}]_{50}$) が腸腰筋では 5.68 ± 0.01 であったのに対して、外側直筋では 5.64 ± 0.07 であった。また Hill 係数は腸腰筋では 5.2 ± 0.8 であったのに対して、外側直筋では 2.8 ± 0.3 であった。腸腰筋と比較して外側直筋は筋線維の Ca^{2+} 感受性が高く、一方で協同性が低いと考えられる。X 線回折像の詳細な検討から、これらの収縮特性の少なくとも一部は、腸腰筋と外側直筋のタンパクのアイソフォームの違いではなく、筋節の超分子構造構築に由来する可能性が示された。

Crowding 環境下におけるタンパク質の熱安定性 Thermal Structural Stability of Protein Under Crowding Environment

味戸聡志¹, 平井光博²

1 群馬大学理工学部, 2 群馬大学理工学府

【研究の背景と目的】

細胞内は生体分子が密に存在しており、タンパク質濃度は 200~400mg/ml、排除体積は 20~40%に達する。一方、溶液におけるタンパク質の構造状態やフォールディングに関する研究は、その多くが希薄溶液中で行われており、より生体内の環境に近い分子混雑下(crowding)や、生理的塩濃度における研究が必要である。

また、クリプトビオシスで知られるクマムシや氷点下で活動する低温耐性生物などは、細胞内に高濃度の糖や糖アルコール、不凍タンパク質を貯蔵することで、凍結によるタンパク質の凝集や低温変性を防いでいるが、その機構は未だ不明瞭である。

そこで本研究は、細胞凍結保存液に含まれる物質や低温耐性生物が産生するトレハロースを crowder 分子とみなし、高温・低温状態でのタンパク質構造への影響を、広角 X 線散乱法を用いて明らかにしようとする目的で行った。モデルタンパク質としてウマ心臓ミオグロビンを用い、緩衝液と塩化ナトリウムによって生理的環境を模した。また、トレハロースとの比較のためにグリセロールも crowder として用いた。

【実験方法】

高エネルギー加速器研究機構 PF の BL10-C を用いて昇温 X 線散乱法、高輝度光科学研究センター Spring-8 の BL40B2 を用いて降温 X 線散乱法を行った。温度変化は 25℃から 85℃への昇温、25℃から -20℃への降温を行い、crowder 濃度は最大で 25wt%とした。

解析法としては、得られた散乱関数の階層別解析、回転半径 R_g の評価、CRY SOL による理論散乱関数との比較、階層構造型領域別解析を行った。

【結論】

昇温条件では Crowding により、pH7 におけるミオグロビンの α - β 転移温度、及び pH3.5 における二次構造の転移中点温度の上昇を確認した。降温条件では、pH3.5 のグリセロール溶液中における二次構造の転移中点温度の上昇を確認した。これより、Crowder は低温に比べて高温におけるタンパク質の変性を抑制する作用が大きく、特に二次構造領域に関して顕著であることが判明した。現在、crowding 環境下に於けるミオグロビンの水和状態を CRY SOL を用いて解析中である。

固体表面に作製した SAM-DNA 二重膜の軟 X 線照射効果

Soft X-ray irradiation effect of SAM-DNA bilayer on solid surface as an irradiation sample

成田あゆみ 1、藤井健太郎 2、横谷明德 2、馬場祐治 2、下山巖 2

1 産総研 省エネルギー 2 原子力機構 量子ビーム

【緒言】シリコン表面の DNA 薄膜に対して軟 X 線を照射すると、DNA 分子中に生じる鎖切断や塩基損傷などの収率が軟 X 線エネルギーに依存して大きく変化することが報告されている[1]。しかし生体内での DNA は有機分子であるヒストンタンパクに巻き付いた複合体として存在しており、物理吸着したシリコン表面との間でイオン化により生じた電荷の移動が起こり得る状況とは大きく異なっていると考えられる。そこで、より生体環境に近い DNA の状態を実現するため、本研究では自己組織化した有機単分子膜(SAM)をヒストンタンパクと見立て、共有結合により SAM に DNA を固定した二重膜試料を作製し、膜としての評価を行うとともに、軟 X 線照射実験を行い SAM 上の DNA の照射効果を観察した。

【実験】サファイア基板の上に、アルキル鎖の両端にチオール基(-SH)とシリコンアルコキシド(-Si(OCH₃)₃)を持つ SAM を作製した。SAM の上に、1 μ M の SH-オリゴヌクレオチド DNA(以下、オリゴ)-TrisHCl 溶液を 100 μ l 滴下し、二重膜を形成した。作成した膜は PF BL27Aにおいて X 線光電子分光(XPS)を用いて、二重膜にオリゴが吸着されているかを評価した。膜厚は基板および吸着分子由来の光電子強度比により算出した。照射実験は N 1s のイオン化エネルギーを超えた 430 eV を試料薄膜に照射し、照射前後の化学状態変化を吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)スペクトルより評価した。

【結果・考察】SAM-DNA 二重膜試料に関して、P 1sXPS スペクトル中にオリゴ中のリン酸基に由来する 2150.0eV のピークが現れたことから、SAM 上にオリゴが吸着していることを確認し、二重膜の膜厚は約 7.7 nm と算出された。二重膜試料の照射前後の N K-edge NEXAFS スペクトルを図1に示す。照射により π^{*1} 、 π^{*2} 双方のピーク強度が減少した。オリゴ分子では塩基部位にのみに N 原子が存在するため、塩基中の不飽和結合が解離したと推測される。以上より、SAM-DNA 二重膜の試料を用いることで照射による DNA の化学状態変化を見出し、照射効果を観察することができた。

[1] K. Fujii et al., J. Phys. Chem. B 113 (2009) 16007.

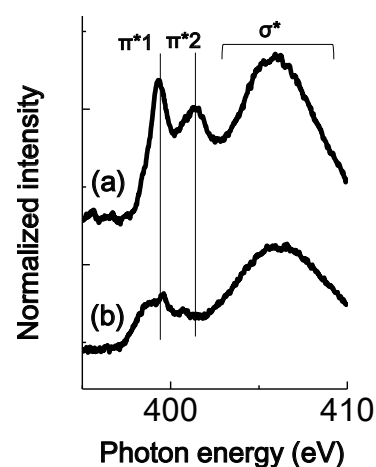


図 1. SAM-DNA 二重膜試料に対する 430 eV での(a)照射前および(b)照射後の N K-edge NEXAFS スペクトル

DDS モデルとしてのタンパク質内包リポソームの研究 Structural study of liposome encapsulating protein as the DDS model

高橋孝輔¹、平井光博¹

¹ 群馬大・工学部

[研究の背景と目的]

生体膜の主要構成成分であるリン脂質は、親水性基と疎水性基をもつ両親媒性分子であり、2つのリン脂質が互いに疎水性基を向け合うことで脂質二重層が形成される。この脂質二重層が単一膜小胞構造をとったものはリポソームと呼ばれ、生体膜の単純なモデルとして幅広く研究されている。さらに近年では、リポソームに低分子の薬剤やタンパク質などの高分子を封入した Drug Delivery System (DDS)の研究が進んでおり、脂質分子の生体適合性、分子認識能力が優秀な薬物キャリアーとして注目を集めている。しかし、DDSリポソームについての構造特性、外的環境変化に対する構造安定性等のナノスケールレベルでの構造学的知見は乏しく、重要な課題が残されている。そこで我々は、小角、広角 X 線散乱実験を用いて、外的環境変化に対する非内包リポソーム及びタンパク質内包リポソームの構造解析を行い、タンパク質内包・非内包リポソームの構造特性やタンパク質内包率などが、小角、広角 X 線散乱法により、解析可能であることを既に報告した(文献 1, 2)。今回、より生理的条件に近い溶媒を用い、分子混雑(crowding)環境下での熱安定性を評価することを目的として、研究を行った。

[実験方法]

測定には、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL10C 分光器ならびに高輝度光科学研究センター SPring-8 BL40B2 分光器を用い、X 線散乱実験を行なった。測定リポソームの調製として、ガングリオシド(GM)、コレステロール(Chol)、ジパルミトイルホスファチジルコリン(DPPC)をモル分率 GM / Chol / DPPC = 0.1/0.1/1 で混合し、超音波処理、凍結融解、押し出し形成器によってリポソームを調製した。内包するタンパク質にはミオグロビン、溶媒には生理的な Hanks 緩衝液、分子混雑(crowding)環境のモデル化のためにグリセロールを用いた。

[実験結果]

リポソームの全階層構造領域(形状、脂質二重層膜構造、アルキル鎖の充填状態)に対応する小角・広角散乱曲線を観測して、階層構造領域別解析によって、タンパク質内包および非内包リポソームの構造安定性を検討した結果、生理的な溶媒を用いた場合、crowding 環境では、41℃付近でまずアルキル鎖の構造変化が起こり、次いで二重膜構造、全体の構造が逐次的に変化することを見出した。

[文献]

1) M. Hirai et al., J. Phys. Chem. B 2015, 119, 3398–3406.

2) M. Hirai et al., J. Synchrotron Rad. (2013). 20, 869–874.

高速重イオン照射による CeO_2 中欠陥構造の SAXS 評価 SAXS Observations of Defect Structure in CeO_2 by Swift Heavy Ions

○吉岡 聡¹, 鶴田幸之介¹, 高木聖也¹, 安田和弘¹, 松村 晶¹,
堀出朋哉², 石川法人³

1 九州大学 工, 2 九州工業大 工, 3 原子力研究機構

高速重イオンをセラミックス材料に照射すると, 材料中に高密度の電子励起が付与されイオントラックと呼ばれるナノメートルサイズの柱状欠陥が形成される. このような微細構造変化は, 例えば原子炉材料の性能劣化を把握するために重要であり, 定量的な評価が求められている. 酸化セリウム(CeO_2)は, 核変換処理材料として期待され, また, 軽水炉燃料の酸化ウランと同一の結晶構造であるため模擬材料としても広く研究されている. 一方, ケイ酸(SiO_2)ガラスは, 非晶質中に生成するイオントラックの構造理解を目的とした数多くの研究がある. 本研究では, SiO_2 ガラス基板上に CeO_2 を成膜した 2 層構造試料に対して高速重イオンを照射し, 各層でのイオントラック構造を小角 X 線散乱(SAXS)法により調べた.

CeO_2 薄膜は, SiO_2 ガラス基板上にパルスレーザー蒸着法を用いて作製した. 高速重イオン照射は日本原子力研究開発機構(JAEA)のタンデム加速器を用い, ビーム方向に対して基板面が垂直となるように試料を配置して実験した. イオン種およびエネルギーは 70 MeV Xe イオンとした. SAXS 測定はカメラ長 1 m, 波長 1.5 Å に設定し, 2 次元検出器(PILATUS 2M)で散乱パターンを観察した.

図 1 に 70 MeV Xe イオンを 3×10^{11} および 1×10^{14} ions/cm² まで照射した試料の SAXS パターンを示す. 両者を比較すると, ピーク位置はほぼ同様であるが, 高照射量の 1×10^{14} ions/cm² の場合に高いピーク強度および広いピーク幅を示している. これらは, 生成しているイオントラックの面密度およびイオントラックの半径の違いに起因している.

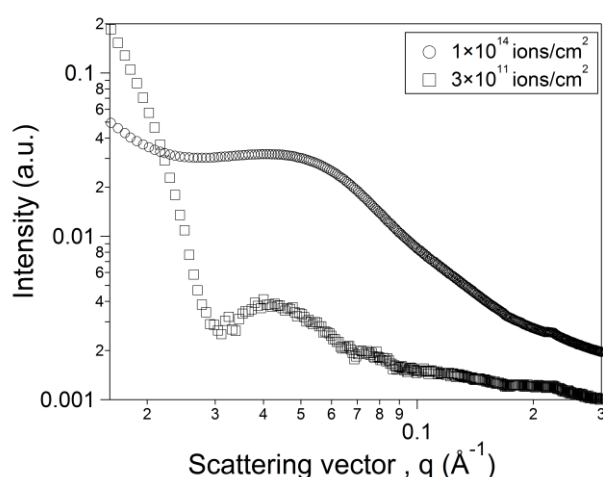


図 1 70 MeV Xe イオンを照射した $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ の SAXS プロファイル

リン脂質とコレステロールからなる 非ラメラ液晶が示す相挙動の小角 X 線散乱分析 Analysis of phase behavior of non-lamellar liquid crystals consisting of phospholipid and cholesterol by small angle X-ray scattering

端山琢人¹、黒岩崇¹、市川創作²、金澤昭彦¹

1 都市大院工、2 筑波大生命環境

リン脂質やコレステロールの混合物は水溶液中で脂質二分子膜を形成し、ベシクルやミエリンなどラメラ液晶相が出現するほか、温度や濃度などの諸条件により非ラメラ相に転移することが知られている。本研究グループでは、リン脂質/コレステロール/水系において、目視可能なミリメートルオーダーの球状および膜状分子集合体を作製する手法を開発し、これらが多形のリオトロピック液晶であることを明らかにしてきた。これまでに、脂質成分および水相成分を変化させることで、ヘキサゴナル相やキュービック相などの非ラメラ液晶相が出現することがわかっている。本研究では、小角 X 線散乱(SAXS)測定を中心として、本液晶性分子集合体に見られる非ラメラ液晶相の出現条件について検討を行った。

卵黄由来ホスファチジルコリン(EPC)、コレステロール(Chol)および種々の添加成分(Add)を EPC:Chol:Add=5:5:1 のモル比で *n*-ヘキサンに溶解し脂質溶液とした。この脂質溶液を NaCl 水溶液または種々の pH に調整した緩衝液上に静かに積層し、約 24 時間静置してヘキサンを蒸発除去することで水相中に巨大分子集合体を得た。

水相に NaCl 水溶液を用いた場合、添加成分として長鎖アルキルアミンを用いて得られた分子集合体は直径数 mm に達する球状になったのに対し、長鎖脂肪酸を用いて得られた分子集合体は膜状になった。SAXS 測定の結果、球状および膜状分子集合体は温度に依存してそれぞれ cubic- lamellar 相転移および hexagonal-lamellar 相転移を起こすことがわかった。さらに、水相の pH を変化させて得られた分子集合体は、添加成分が同じであってもその相挙動は大きく異なることが明らかとなった。

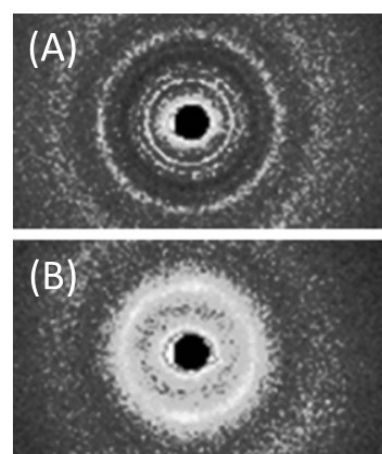


Figure 1. Small angle X-ray scattering patterns for liquid crystalline molecular aggregates consisting of EPC/Chol/SAM at 40°C in (A) acetate buffer of pH 4 (cubic) and (B) borate buffer of pH 10 (hexagonal).

3D imaging of layered thin films by TOF neutron reflectivity

J. Jiang^{1,2}, K. Sakurai^{2,1}, M. Mizusawa^{3,2}, T. Ito³, D. Li^{1,2}, K. Akutsu³, S. Kasai³ and N. Miyata³

1 Univ. of Tsukuba, 2 NIMS, 3 CROSS Tokai

Neutron reflectivity is powerful in studying non-destructively the layered structures of thin films along the depth. So far, it has given average information over quite large area, $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ or even larger. It is extremely important to have some spatial resolution because many realistic samples are not uniform and there have been a lot of unsolved interesting scientific problems in inhomogeneous system. The present work describes how we can realize 3D imaging in neutron reflectivity.

The method employed is tomographic reflection imaging [1-3], which is based on the image reconstruction from a series of experimentally collected reflection projections. To obtain the intensity profile in each reflection projection by the ordinary 0D ^3He detector, the coded mask [4] was scanned, and mathematically decoded after the scan. The sample measured is a gold pattern on a Si substrate ((d) in Fig.1), and all neutron reflection projections were collected at 0.3° grazing incidence. The raw data, shown in Fig.1(a) and (b), are neutron reflection projections at two in-plane rotation angles, while the whole data set for image reconstruction includes 18 such projections. Fig.1(c) shows the reconstructed image by convolution back-projection algorithm from projections set integrating reflection intensities in the range of 10 ms - 20 ms, which corresponds to the Q_z range of $0.0136\text{ \AA}^{-1}$ - $0.0272\text{ \AA}^{-1}$, where the gold part has higher reflectivity than the silicon part. It has been found that the obtained image has some limits caused by the small pixel number, but agrees well with the expectation from the optical image (Fig.1(e)). By reconstructing such images at different Q_z and plot the reflectivity at each area, the local thickness and density could be obtained by ordinary reflectivity analysis, thus 3D imaging of thin films is possible, while spatial resolution is $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ (in plane) $\times 0.1\text{ nm}$ (in depth). To get much higher spatial resolution, further instrumentation is under way.

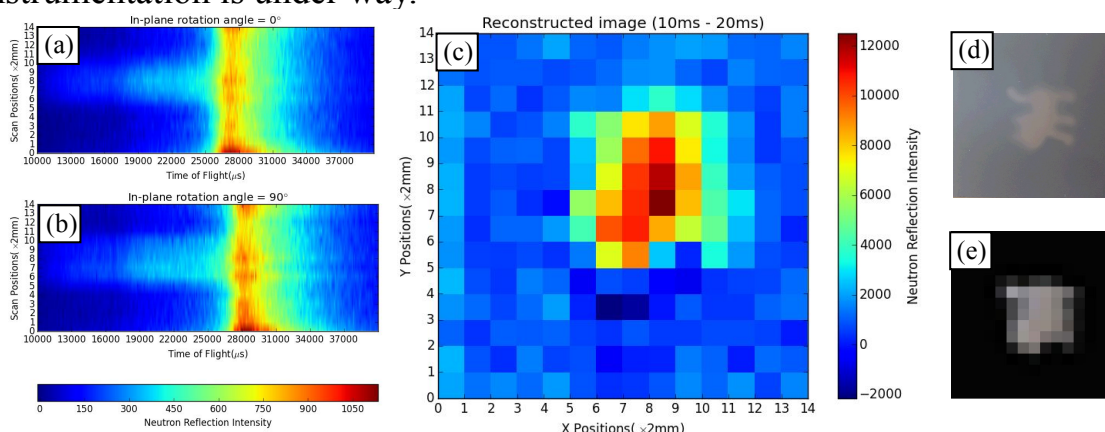


Fig. 1 Time of flight mapping of neutron reflection projection at in-plane angle: (a) 0° and (b) 90° . (c) reconstructed image at Q_z range of $(0.0136 - 0.0272\text{ \AA}^{-1})$. (d) 256×256 and (e) 15×15 are optical images of the sample.

References:

- [1] J. Jiang and K. Sakurai, Japan Society of Synchrotron Radiation (Kashiwa, January 2016).
- [2] J. Jiang and K. Sakurai, X-ray analysis conference (Himeji, October 2015).
- [3] V. A. Innis-Samson, M. Mizusawa, K. Sakurai, Anal. Chem. 83, (2012).
- [4] J. A. Decker and M. O. Harwitt, Appl. Opt. 11(7), (1968).

微細構造を有する有機材料の STXM 評価 STXM analyses of micro-structured organic material

八尋惇平¹, 国須正洋¹, 宮田洋明¹, 辻淳一¹, 増田昭博¹
武市泰男², 間瀬一彦², 木村正雄², 高橋嘉夫³
1 (株)東レリサーチセンター, 2 KEK-PF, 3 東京大学

ポリマー材料は、その軽量性や強度、加工性に優れていることから、土木・建築や電子部品、医療、自動車産業など様々な分野で利用されている。ポリマー材料の合成において、複数のポリマーを混合させるポリマーブレンド法は、それぞれの単一相とは異なる新規特性を発現させる方法として古くから知られている。その合成方法手順により、nm もしくは μm レベルでの海島構造や層状構造など、様々な空間分布を有する材料が得られ、特性を左右することが知られている。ブレンドポリマーにおける各相の空間分布は、電子染色法を併用した透過電子顕微鏡(TEM)評価、もしくはエネルギーフィルターTEM 分析により評価されているが、コントラストがつかない場合もあり、また各相の化学状態評価が十分にできない場合も多い。走査型軟 X 線顕微鏡(STXM)は、数十 nm の空間分解能を有するスキャン像が得られるとともに、各分析点での X 線吸収スペクトルによる局所での状態評価が可能であるため¹⁾、ブレンドポリマーの空間分布や状態評価に適切な分析法と考えられる。

現在、いくつかの有機材料に対し、STXM によりその空間分布や化学状態の評価を進めているが、本発表では、その一例として、様々な分野で広く使用されている ABS 樹脂の評価例を示す。実験は、PF BL13A の STXM 装置にて実施した。

分析の結果、C K 端, N K 端ともに、数十 nm $\sim$ 1 μm 程度の粒子を含むポリマー海島構造が確認された(図1)。発表当日は、各成分の吸収スペクトルから得られた各相の成分評価や耐久劣化試料の結果も併せて示す。

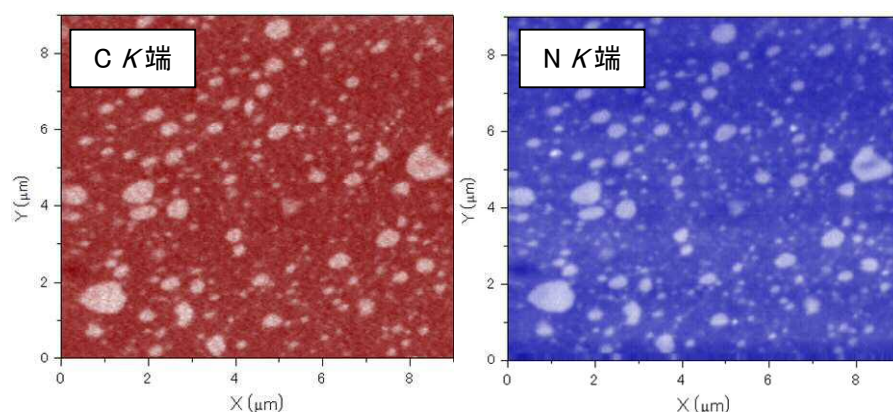


図1 ABS樹脂の
C K 端および N K
端 STXM 像(各吸
収スペクトルの強
度分布)

1) Y. Takeichi, et. al., Rev. Sci. Instrum. 87(2016) 013704.

蛍光 X 線ホログラフィーによる タンパク質の金属サイト可視化へ向けた取り組み An attempt to visualize metal sites in proteins by X-ray fluorescence holography

木村耕治¹、佐藤文菜²、林好一¹、柴山修哉²、八方直久³、岡部隆宏²、
佐々木祐次⁴、朴三用⁵、細川伸也⁶

1 名工大院工、2 自治医大、3 広島市大院情報、
4 東大新領域、5 横浜市立大、6 熊大院自然

生体分子系の機能発現には、金属元素が重要な役割を果たしている。よく知られているように、血液中のヘモグロビンでは Fe 原子が酸素の運搬を行っている。植物の光合成においては、タンパク質中に含まれる Mn 原子が、水の分解反応を担っている。このような機能の発現機構を解明する上で金属元素周辺に狙いを絞った局所構造解析は、有用かつ基礎的な情報を与える。

蛍光 X 線ホログラフィーは、特定元素周辺の 3 次元原子像を可視化できる手法である。周期構造解析に特化した X 線回折法や、2-3 原子先までの 1 次元局所構造を与える X 線吸収微細構造法とは異なり、蛍光 X 線ホログラフィーは半径約 2nm までの 3 次元原子像を再生することができる。本手法により、3 次元の局所的中距離構造という独自の情報を提供することができる[1]。

本実験では、長期間育成したヘモグロビンの巨大結晶(直径 3 - 8 mm)を対象に、蛍光 X 線ホログラフィー測定を実施した。図1に実験装置の写真を示す。入射 X 線のエネルギーは、Fe の K-吸収端(7.1 keV)より上の 7.25 - 10.75 keV の範囲で 0.5 keV 刻みで変化させた。グラファイト結晶分光器を用いて蛍光 X 線を分光し、SDD 検出器によって Fe の K- α 線を検出した。温度は窒素を吹き付けることで 100 K に保持した。測定の前後には、イメージングプレート(IP)を用いて X 線回折を観測し、結晶へのダメージが小さいことを確認した。また、従来のセットアップでは、試料を透過した X 線が、後方の障害物に当たり、大きなバックグラウンドが検出されていたが、本測定では、新たに χ サークルを導入し、後方の障害物を取り除いた。これにより、ノイズの少ない良好なホログラムを得ることに成功した。発表では、測定系の紹介を行うとともに、現在進めている解析についても報告する。

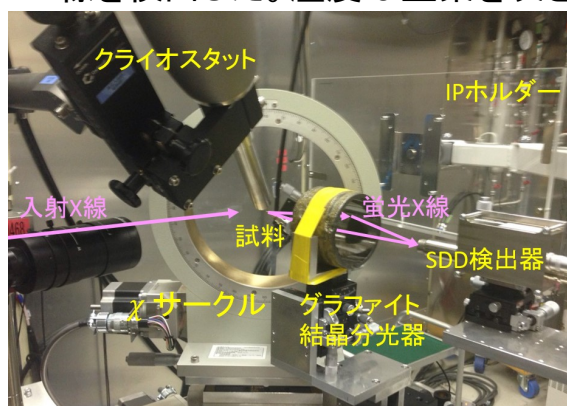


図1 蛍光 X 線ホログラフィー測定
のセットアップ。BL6C で実施。

[1] K. Hayashi, et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).

単スリットを用いたX線屈折コントラスト法 X-ray refraction contrast imaging method using a single slit

岡本博之¹、高野駿太郎²、藤森茜³、森川公彦⁴、水野薫⁴

1 金沢大医薬保健、2 金沢大自然科学、3 つくば国際大、4 島根大理工

X線により物体内部を観察するには、吸収を利用する方法と、位相変化を利用する方法とがある。後者は屈折率変化を観察するため、現在普及している吸収差を利用する方法が不得意な、軽元素からなる物体でも検出可能である。この手法には、DEI 法や、タルボ・ロー干渉計を用いた方法があり、X線の位相変化(屈折)を検出する能力も高く、実用化を目指し研究が進められている。一方でこれらの手法は、高品質な Si 結晶や精密加工された干渉計などが必要なこと、装置の設置や調整に「職人的な技術」が必要なこと等の問題もある。そのため、誰にでも簡単に使用できる手法とは言い難い。そこで我々は、これらの方法ほど洗練されていなくても、また分解能を多少は犠牲にしても、単純な光学系で屈折像を取得できる方法の開発を試みた。そして、そのために光学系に最低限必要な物は、単スリットと CCD カメラのみであると考えた。

実験は KEK-PF の BL-14B、BL-20B で行い、15keV の X 線を用いた。試料は、3 φ のテフロン球と 5 φ のアクリル丸棒を使用した。モノクロメータからの X 線を 10 μm のスリットで線状に加工し、直下の試料に照射する。ただし、スリットを通過した X 線は、回折や焦点の広がり等により、1m 程離れた CCD カメラ上では、スリット幅よりも広がりを持った線状の像となる。また、試料全体を撮影するため、0.05mm ずつスキャンを行った。観察された線状の像で、試料による吸収は強度の変化として、屈折は強度分布位置の移動量として観測できる。しかし、この移動量は CCD カメラのピクセルに換算して高々数個であり、単純に強度のピーク位置変化からもとめることは難しい。そこで、ビームの広がりを利用し、統計的な処理を行なうことで、僅かな移動量を検出し、画像化した。

今回開発した手法では、上記のように屈折像と吸収像が同時に得られる。そこで、アクリル丸棒で得られた屈折像を図 1(a)に、吸収像を図 2(a)に示す。また、それぞれのシミュレーション結果を、各図の(b)に示す。屈折と吸収についてそれぞれ(a)、(b)を比較したところ、ともに良く一致していた。

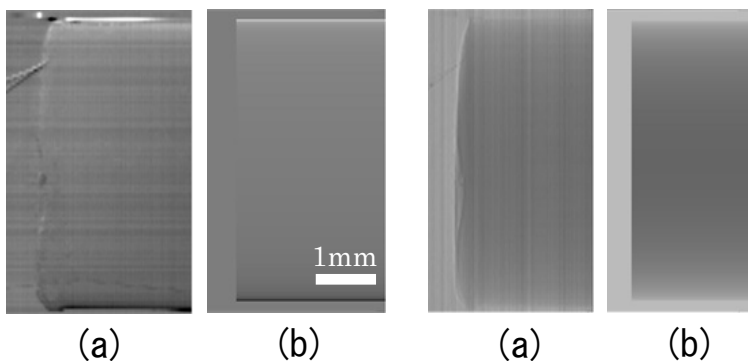


図 1

図 2

蛍光 X 線ホログラフィーによる インバー合金 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ の局所構造の研究 A study of local structure of Fe-Ni Invar alloy by x-ray fluorescence holography

出口雄樹¹、上村健二¹、細川伸也¹、八方直久²、
木村耕治³、林好一³、湯蓋邦夫⁴

1 熊大院自然、2 広島市大院情報、3 名工大院工、4 東北大金研

我々はこれまでに、熱膨張が極めて小さいインバー合金である $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 単結晶について、室温における蛍光 X 線ホログラフィー法[1]によりその局所構造を研究してきた。その結果、Ni 原子周りでは X 線回折から求められた構造と同じ fcc 構造を示したが、Fe 原子周りでは X 線回折とは異なる局所的な bcc 構造の原子像を得ることができた[2]。

さらに詳細な局所構造の温度変化を調べるため、同試料に対し 100 K での蛍光 X 線ホログラフィー法を行い、室温での測定から得られた原子像との比較をした。図は 100 K での Ni 原子(図 1)および Fe 原子(図 2)周辺の(001)面上の原子像である。破線は立方格子を示す。300 K ではほとんど見えなかった正方形の中心の原子像が、100 K では比較的是っきりと観測できる。現在、これらの解析結果に、同試料についての XAFS の結果も合わせ、精密な解析を行っている。

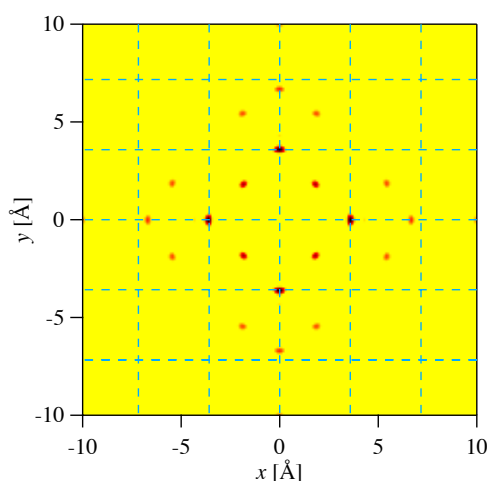


図 1. Ni 原子周りの局所構造

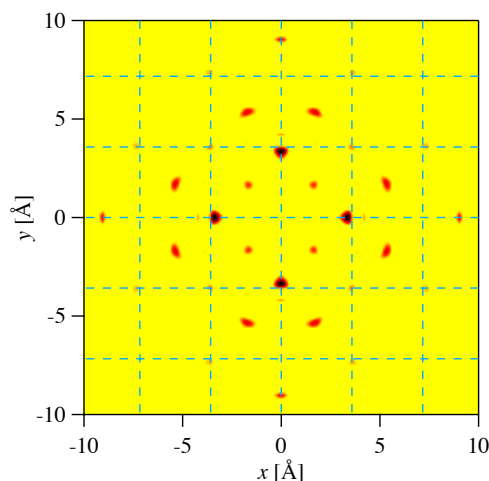


図 2. Fe 原子周りの局所構造

[1] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter 24, 093201 (2012).

[2] 出口雄樹ほか、日本物理学会 2015 年秋季大会 19aPS-108.

塩化ナトリウムを含有するメタンハイドレートペレットの 位相 X 線 CT による分解進行の観測

Observations of dissociation progress inside methane hydrate pellets with sodium chloride by phase-contrast X-ray CT

三町博子¹、米山明男²、竹谷敏³、兵藤一行⁴、武田徹⁵

1 三井造船(株)、2 (株)日立製作所、3 産業技術総合研究所、
4 高エネルギー加速器研究機構、5 北里大

メタンハイドレートは、水とメタンガスからなる包接水和物であり、地球上では海底面下や永久凍土層などの低温、高圧条件下に存在している。メタンハイドレートはそれ自身の体積の約170倍ものガスを包接することから、メタンを主成分とする天然ガス資源として、また、天然ガスの貯蔵媒体としての利活用が期待されている。熱力学的な平衡からは、メタンハイドレートは大気圧では193 Kの低温で安定となるが、氷点直下30 K程度の範囲では大気圧であっても、メタンハイドレートの分解が抑制される自己保存現象が発現する。この現象によって、メタンハイドレートは、液化天然ガスのような特別な設備がなくとも天然ガスの貯蔵が可能となる。

自己保存状態にあるメタンハイドレートの表面には、自身の分解で生じた氷が膜状に存在し、その内部は分解せず、氷膜を介して表面からのみ分解進行するモデルが一般的によく知られている。今回、このモデルにおいて、氷膜内部の分解を抑制する因子の検討を行った。

0.5 wt%、2.7 wt%の塩化ナトリウム(以下、NaCl)を含むメタンハイドレートペレットを製造し、これらをメタンハイドレートの自己保存が確認されている253 K、大気圧の下で貯蔵を行った。同条件では、NaCl添加による凝固点降下によってメタンハイドレートペレット内部にNaCl水溶液が共存し、メタンハイドレート(固相)-氷(固相)の一般的なモデルで見られた自己保存現象が、メタンハイドレート(固相)-水溶液(液相)の場合にも発現するか検証可能である。貯蔵中のメタンハイドレートペレットの分解量は、分解ガス量の重量計測により行い、分解の進行状況はメタンハイドレートと氷の識別が可能な位相 X 線 CT で画像化した。

その結果、メタンハイドレート(固相)と水溶液(液相)が共存する場合には、ペレットの内部からも分解が進行し、既往のメタンハイドレート(固相)と氷(固相)の自己保存モデルとは異なることが明らかになった。すなわち、メタンハイドレートに液相(流体)が隣接する場合には、メタンハイドレート中のメタンが流体中に拡散し、分解が促進する新たなモデルが示唆された。

単色X線を用いた骨密度検査のDIP法に関する基礎実験 Basic experiment about DIP method of examination for bone density using monochromatic X-ray

木村 千里¹⁾, 山内 俊明²⁾, 西郷 洋子³⁾, 兵藤 一行⁴⁾

1) 帝京大学 医療技術学部 診療放射線学科

2) 神奈川工科大学 情報学部 情報メディア学科

3) 帝京大学医学部附属病院 中央放射線部

4) 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設

【背景・目的】

骨密度検査(骨塩定量)は、骨粗鬆症の診断・予防に必要不可欠な検査であり、現在、X線を利用した方法が主体で、特にDIP(Digital Image Processing)法は比較的簡便な方法なため、臨床で広く普及されている。

DIP法は診断用平面検出器(以下、FPD)を使用して、被検体(中手骨)と基準物質(アルミニウムステップまたはアルミニウムスロープ)を同時にX線撮影し、被検体・基準物質のX線吸収度を比較することで、骨密度判定を行う。したがって、被検体と基準物質それぞれのX線吸収度の正確さが要求される。

そこで、本実験はDIP法の精度向上を目的に、FPDによるDIP法に関する基礎実験を単色X線により行うことにした。

【方法】

《試料画像の作成》

FPDに人骨ファントム(左手部)を密着させ、単色X線(PF BL-14C 33keV)を左中手骨の中央付近に向けて1秒間照射した(4画像)。

《試料画像のピクセル値測定》

Image J を用いて左中手骨の中央付近(測定範囲:骨幅方向8mm・骨長軸方向7mm)のピクセル値を測定した(4画像)。そして、4画像のピクセル値の平均を試料画像のピクセル値とした。

《試料画像のピクセル値とアルミステップの関係》

試料画像のピクセル値に相当するアルミステップの厚さを読み取った。

【結果・考察】

- ① 試料画像のピクセル値に相当するアルミステップの厚さは、7mm 程度と読み取ることができた。つまり、骨のX線吸収度がアルミニウム厚7mm 程度と同等になることが言える。このことは、骨の実効原子番号:約 13 とアルミニウムの原子番号:13 がほぼ同じであることから、中手骨の太さとアルミニウムの厚さが一致しているとも言える。
- ② 骨の状況により、骨の太さとアルミニウム厚の関係が異なることも起こり得るため、さらに多様な骨のモデル実験を進める必要があると考える。

走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)による 炭素繊維強化プラスチックの樹脂・繊維界面観察 Scanning Transmission X-ray Microscopy Study of Interface between Resin and Carbon Fiber

原野貴幸¹、村尾玲子¹、武市泰男²、木村正雄²、高橋嘉夫³

1 新日鐵住金(株)、2 KEK 物構研 PF、3 東大院理

複合材料の特性発現のメカニズム解明には、異種材料の接合界面の化学状態(原子価数、官能基構造、電子軌道の配向等)解析が重要である。従来、これらの化学状態は、XPS、XAFS、赤外線吸収分光(IR)等で調べられているが、界面情報を解析するためには、nm オーダーの空間分解能での測定が必要であり、放射光ナノビームの利用が欠かせない。PF BL-13A に設置した走査型透過 X 線顕微鏡(cSTXM [1])は、ビームサイズ 40 nm 程度での C K-edge XANES イメージングが可能であり、界面観察に適している。

本発表では、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の①炭素繊維(CF)・樹脂界面(Fig. 中の(i))と②CF の軸垂直断面内部(Fig. 中の(ii))の STXM による観察結果を報告する。

[1] Y. Takeichi *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 87, 013704 (2016)

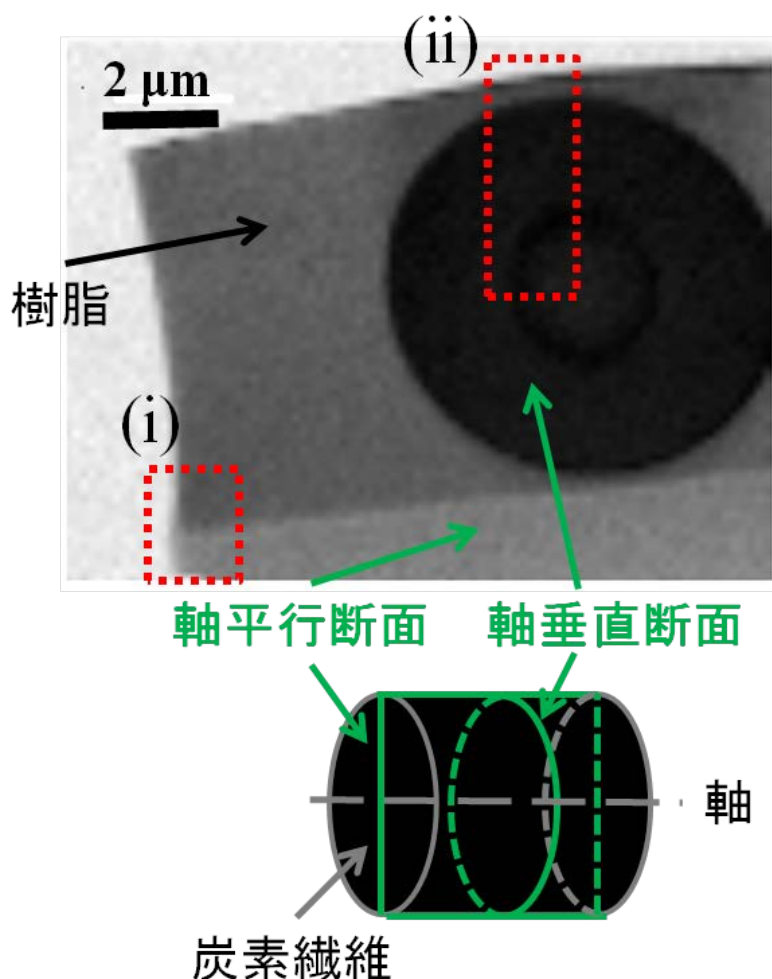


Fig. $E=283.9$ eV における X 線吸収コントラストイメージ

X線マイクロビームによる電極断面のリチウム反応分布の オペランド計測

Operand Measurement of Lithium Reaction Distribution in Cross Sectional Electrode Using X-ray Microbeam

平野辰巳、高松大郊
(株)日立製作所

リチウムイオン電池(LIB)においてはリチウムイオン(Li^+)が正極－負極間を移動することで機能するため、1)電解液中の Li^+ 移動、2)電解液と正極活物質界面での Li^+ 移動、3)正負極活物質内での Li^+ 移動など、多くの反応経路が存在し、反応律速による不均一な反応分布が生じると予想される。この反応分布の状態で充放電を繰り返すと、1)局所的な過充電による安全性の低下、2)劣化促進による寿命低下、3)高抵抗化による出力低下などの問題が発生する。この解決のため、充放電できる電池セルにおいて Li^+ の反応分布を評価する技術が要望されていた。そこで、電極断面の Li^+ 反応分布を電池動作下で評価するオペランド計測を検討した。

光学顕微鏡でLIB断面の負極を観察する断面観察用セルを改造した。石英窓材をポリイミドフィルムに変更し、正極($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)、セパレータ、負極(黒鉛)の断面を切り出し、SUS板で挟み込む構造である。正極の電極膜厚は70 μm である。PFのBL15A1で断面観察用セルからの回折X線を測定した。BL15は高輝度なアンジュレータ光源で、A1ハッチ内にマイクロビームによるX線回折-XAS装置が新設され、'14年下期よりユーザ利用が開始された。Kirkpatrick-Baez型集光鏡によりX線は、水平:20 μm 、垂直:20 μm に集光される。焦点位置からの回折X線を二次元検出器のPILATUS(100k)で、蛍光X線をSDDで測定した。X線エネルギー:10 keV、X線強度: 1×10^{11} 個/秒、PILATUSの2 θ 設置角度:50.85度、断面観察セルへのX線入射角度:8度、カメラ長:430.65 mm、露光時間:1秒の条件で測定した。断面観察セルはx、y、z方向に50 μm (x方向)ピッチで駆動、セルを充放電しながら測定した。また、X線照射位置は蛍光X線により特定した。測定した二次元回折像は回折角(2 θ)の直交方向に積分して一次元化して、正極からの回折線を解析した。

正極からの[113]回折線は、充電(放電)により高角度側(低角度側)にシフトすることから、充放電による正極活物質への Li^+ 挿入・脱離を面間隔の変化として捉える事ができている。更に、[113]回折角は、Al集電体側に比べてセパレータ側で大きく変化することから、セパレータ側で Li^+ 移動の反応がAl集電体側に比べて優先的に進行していることを確認した。即ち、電極断面における Li^+ 移動の反応分布を電池動作下のオペランドで計測できた。

PF の産業利用(イメージング)の現状 Current Status of Industrial Application Program of Photon Factory (Imaging)

高橋由美子, 平野馨一, 兵藤一行, 古室昌徳, 木村 正雄
KEK-放射光

PF では文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」の一環として放射光の産業利用を目的としたトライアルユース(TU)を進めてきた¹⁾. ここで提供する研究手法の一つに各種イメージング実験による材料の評価・解析があり, トポグラフィーと吸収・位相コントラストイメージング・CT を中心として利用が進んでいる. その中でトポグラフィーはイメージング関連 TU 課題数の約40%を占め, 常に一定数の課題が進行しているなど産業利用のニーズが大きい手法である.

また, トポグラフィーは X 線の回折現象を利用して非破壊で単結晶内部の欠陥・転位・格子歪やその分布状態を見る方法として広く普及しているが, 高精度の測定を行うためには放射光の特性である高輝度・高平行性・波長可変性などが不可欠である. 最近の TU ではこれら放射光の特徴を生かした応用測定によって結晶欠陥の発生メカニズム解明等に効果を発揮し, パワーデバイス材料やX線光学素子材の開発・品質改善に活用されている.

そこで今回は斜入射トポグラフィーで X 線波長と照射角を適切に選択することにより X 線侵入深さを制御して欠陥状態の識別を試みた SiC の転位観察, 一連のトポグラフから抽出した局所ロッキングカーブによるダイヤモンドの結晶性評価など, これまで TU で用いられてきた応用測定方法とその成果を中心に報告する.

1) <http://pfwww.kek.jp/innovationPF/index.html>

PF の産業利用(硬 X 線 XAFS)の現状 Industrial application program of PF (HX-XAFS)

君島堅一¹, 丹羽尉博¹, 仁谷浩明^{1,2}, 武市泰男^{1,2}, 阿部仁^{1,2}, 木村正雄^{1,2}

1 KEK-物構研・PF, 2 総研大

[産業利用課題の実施状況]

PF では、大学共同利用機関として大学等を対象とした「共同利用」制度と平行して、産業界を対象とした有償利用の制度を設けており、「共同研究」と「施設利用」の二つの制度で産業界の放射光実験を受入れている。2015 年度は、硬 X 線 XAFS ビームライン(PF BL-9A, BL-9C, BL-12C, BL-15A1, PF AR-NW2A, NW10A)で、のべ 14 社(共同研究 7社、施設利用 7社)が有償利用実験を実施した。産業利用の割合は、ビームタイムベースで 15.8 %であった(2015 年度平均)。これらの有償利用を促進するために、成果公表などの条件のもとに無償利用可能な「トライアルユース」制度が運用されてきた。この制度を入口として、有償利用制度への移行によるユーザー拡大に一定の成果を残してきた。しかしながら、トライアルユース制度は、文部科学省「先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業」による外部資金で賄われており、今年度で終了する。現在、PF ではこれに代わる産業利用促進のための新たな制度の検討を進めており、2016 年度からの実施をめざしている。

[ビームライン整備状況]

硬 X 線 XAFS 用ビームラインでは、産業利用でも実験希望が多い in situ 実験(ガス雰囲気制御下での加熱実験など)を簡便にかつ安全に実施出来るような環境整備を進めてきた。PF BL-9C に設置したガス供給自動化システムでは、特殊ガスボンベを保管するキャビネットやガス除害装置、リモートでのバルブ開閉の集中制御等により特殊ガスを用いる実験が効率的かつより安全に行なえるようになった。利便性の点では、ビームタイム毎の配管の設置・点検の必要がなくなり、ユーザーは、最低限ガスの配管とセルを接続すれば、加熱/雰囲気制御 in situ 実験を行なうことが可能になった。これらの一連の整備により、これまで in situ 実験に積極的でなかったユーザーの利用につながった。一方、ユーザー持ち込みの特殊ガスへの対応や、高温での蛍光測定の要望など、ビームライン環境の整備、機器の開発、また制度の整備などが新たな課題として上がっており引き続きこれらを進めていく。

発表では、トライアルユースおよび共同研究制度で実施された研究および、新たな産業利用の制度について紹介する。

152 正規ミュオニウムの生成 True Muonium Formation

板橋隆久、阪大理

正規ミュオニウムの創成によって、その量子分光計測への道筋をつけることにあり、4段階に分けられる。(i)低速高輝度の正・負ミュオンビームの同時生成のために「制動力を利用したビーム冷却技術」の原理実証実験を遂行、(ii)「制動力を利用したビーム冷却技術の確立」によって得られた手法についてその性能評価、(iii) 正・負ミュオンビームの生成から同時低速化までの効率の向上によって (iv)正規ミュオニウム創成を計画している。

(i) 低速高輝度の正・負ミュオンビームの同時生成のために、陽子ビームを利用して「制動力を利用したビーム冷却技術の確立」の実験を遂行する。

(ii) 「制動力を利用したビーム冷却技術の確立」によって得られた手法についてその性能の実証実験を行う。

(iii) 正・負ミュオンビームの生成から同時低速化までの効率の向上を図る。

ミュオン $g-2$ /EDM 精密測定を実現する RFQ を用いた ミュオン RF 加速試験の準備状況

Current preparation status of the muon RF acceleration test with the RFQ for the precision measurement of the muon $g-2$ /EDM

北村遼^{1,2}、大谷将士³、深尾祥紀³、石田勝彦²、長谷川和男⁴、半澤光平⁵、
河村成肇⁶、BongHo Kim⁷、近藤恭弘⁴、三部勉³、齊藤直人³、下村浩一郎⁶
for the J-PARC muon $g-2$ /EDM collaboration (E34)

1 東大、2 理研、3 KEK IPNS、4 JAEA、5 総研大、6 KEK IMSS、
7 Seoul National University

陽子ビームから2次粒子として生成されるミュオンビームを冷却後、線形加速器によって再加速、先鋭化することで、指向性の極めて高い極冷ミュオンビームを作ることができる。これにより先行実験とは全く異なるアプローチによるミュオン異常磁気モーメント($g-2$)の精密測定及びミュオン電気双極子モーメントの探索が可能になる。特に RF によるミュオン加速は世界初の試みであり、ミュオン加速技術はミュオンコライダーやミュオン顕微鏡、ミュオントモグラフィーなど様々な分野での活用が期待される。

ミュオン加速試験の第一段階として、金属薄膜標的により減速したミュオン(数 keV)を RFQ により 340 keV まで加速する実験を計画している。

加速器の加速効率及びビームエミッタンスを測定するためには標的から生成した低速ミュオン及び加速後のミュオンを直接検出する必要があるが、低エネルギー故に通常のプラスチックシンチレータなどでは十分な検出感度が得られない。そこで低エネルギー粒子に感度がある MCP と、MPPC を利用した大立体角をカバーできる崩壊陽電子カウンターを組み合わせ、低速ミュオン専用の検出器系を構築した。またかつて超低速ミュオン実験で使用実績のある SOA レンズや静電偏向器等によりエネルギー選別を行うことで低バックグラウンド環境での測定を実現する。

金属薄膜標的より得られる低速ミュオンの強度測定実験は 2 月下旬に実施予定である。本ポスターでは、ビーム試験の結果及び RFQ 加速試験の準備状況と展望を報告する。

参考文献

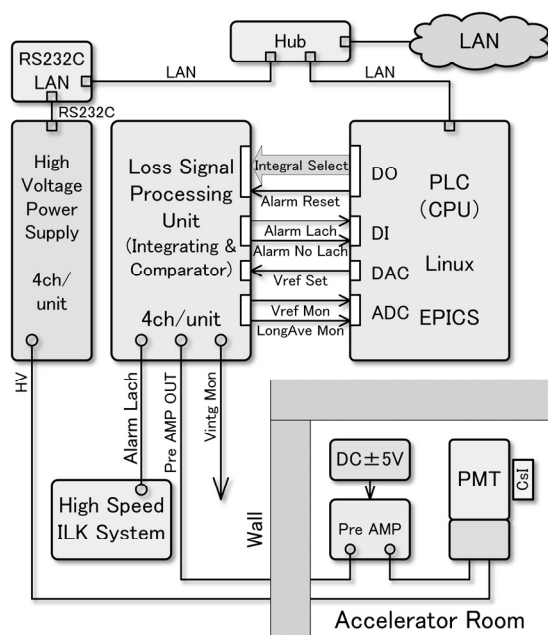
- [1] The E34 collaboration, J-PARC muon $g-2$ /EDM collaboration, a conceptual design report (2011).
- [2] Y. Kuang *et.al.*, Phys. Rev. A 35, 3172 (1987).

cERL インターロック用高速ロスモニタシステムの開発 Development of the high-speed loss monitor system for interlocks at cERL

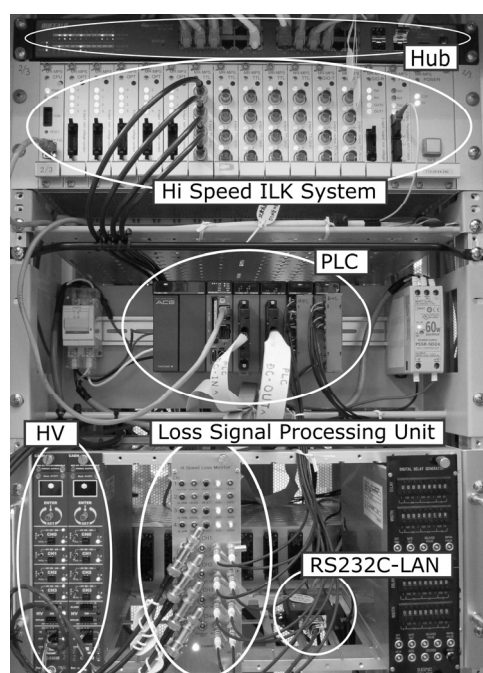
下ヶ橋秀典¹、帯名崇¹、多田野幹人¹

¹ KEK-加速器第七研究系

高エネルギー加速器研究機構(KEK)では、次世代の放射光光源である ERL (Energy Recovery Linac) の研究を行っている。現在、KEK では ERL の技術検証のために建設されたコンパクト ERL (cERL) で、様々な研究および技術開発が行われている。その中で機器保護用インターロックの1つとして、インターロック用高速ロスモニタの開発を行っている。このロスモニタは高強度(高電流)ビーム運転下で、多量のビームロス発生時に高速でビームを停止させるためのものである。今回は、センサ、シンチレータを実際の cERL 加速器室内に入れてテストを行い、高速ロスモニタとしての実現性を検討した。この結果を踏まえ、1 μ s 程度の動作速度を目指して本システムの開発を行った。本システムは、シンチレータと光電子増倍管(PMT)を遮光ケースに納めたセンサ部、センサ出力増幅用プリアンプ部、ロス信号処理部、各種設定モニタ用 PLC 部、高圧電源部で構成されている。なお、警報出力信号は既存の高速インターロックシステムを経由して各装置に配分される。また、PLC の OS には Linux が搭載されており、システムの各種設定モニタは EPICS・CSS により操作可能となっている。本発表ではシステムを構成する各要素の説明と試験運用の結果報告を行う。



システム図



計測ラック

赤外自由電子レーザーによるアト秒・zepto秒 X 線発生 Generation of atto- and zepto-second X-ray pulses from Infrared Free Electron Lasers

羽島良一^{1,2}

1 JAEA, 2 KEK

GeV 級の電子ビームに基づく X 線自由電子レーザー(XFEL)は、フェムト秒の硬 X 線をユーザに供給し、多くの成果を上げつつあり、XFEL の光パルスをアト秒領域に短縮するためのアイデアが議論されている[1]。一方で、超短パルスレーザーをガス中に集光することで発生する高次高調波 (High Harmonics Generation; HHG) は、VUV から軟 X 線領域における超短パルス発生技術として研究が進んでおり、すでに、アト秒パルスの生成が実現している。HHG の効率的な発生には、ターゲットガス中における入射レーザーと高調波の位相速度を合わせることが必要であるが、高調波の次数が大きくなるにつれて、位相整合が難しくなることが、HHG の短波長化の限界となっている[2]。位相整合条件で決まる HHG 短波長化の限界は、入射レーザー波長の 1.7 乗に比例することがわかっており、もし、波長 12 μm で数サイクルのレーザーが実現すれば、HHG により 10 keV の硬 X 線の発生が可能となり、X 線パルスはzepto秒の領域となる。

本発表では、10 keV の HHG を発生するための FEL として、波長 12 μm 、パルスエネルギー 1mJ、サイクル数 1.6 を実現する装置の設計例を示し、これを実現するための加速器の構成、FEL 光パルスのシミュレーション結果を紹介する。

[1] T. Tanaka, PRL 114, 044801 (2015)

[2] T. Popmintchev et al., Science 336, 1287 (2012)

[3] R. Hajima and R. Nagai, PRL 91, 024801 (2003)

**共振器型 X 線自由電子レーザーによる
狭帯域 GeV 光子の発生
Narrow-band GeV photons generated
from an x-ray free electron laser oscillator**

羽島良一¹, 藤原守^{1,2}

1 JAEA, 2 大阪大学

UV 領域で動作する共振器型自由電子レーザー(FEL Oscillator; FELO)では、電子ビームと FEL パルス共振器内で衝突させることで、レーザーコンプトン散乱による MeV 領域のガンマ線ビームを発生できる。米国 Duke 大学では、1.2-GeV 電子蓄積リングに組み込まれた UV-FELO から 1-100 MeV のガンマ線を発生し、このガンマ線ビームを原子核物理などの実験に供している。

完全結晶のダイヤモンド、サファイアなどは、直入射に近い角度で入射する硬 X 線に対して高い反射率を示す。このような結晶 (Bragg mirror) で共振器を構成することで、硬 X 線領域の自由電子レーザーを発振させるアイデアが提案されている[1]。

本発表では、UV-FELO からの MeV ガンマ線の発生と同様に、電子ビームと FEL パルスのコンプトン散乱によって、XFEL から GeV ガンマ線が発生できることを示す。XFEL におけるコンプトン散乱では、電子の静止系におけるレーザー光子のエネルギーが電子の静止質量よりもはるかに大きくなる。このため、散乱光子のエネルギーは電子のエネルギーと等しくなり、エネルギースペクトルは狭帯域 (~0.1% FWHM) となる。このようなガンマ線ビームはハドロン物理の研究に有用なプローブとなる[2]。

[1] K-J. Kim et al. Phys. Rev. Lett. 100, 244802 (2008).

[2] R. Hajima and M. Fujiwara, Phys. Rev. Accel. Beams (accepted)

産総研の低速陽電子ビーム施設による材料評価 Materials characterization at the AIST slow positron beam facility

オローク ブライアン、小林慶規、大島永康、鈴木良一
産業技術総合研究所

At AIST the high-intensity, slow-positron facility is an electron accelerator based facility for measurement of positron lifetimes with intense, energy-variable, slow-positron beams. There are two main beamlines, each of which has a capability to perform positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) with a standard large diameter (~ 10 mm) beam, or with a focused microbeam. The microbeam device is called ‘positron probe micro-analyzer’ (PPMA) and has a lateral resolution of around $50\text{ }\mu\text{m}$. For both PALS and PPMA the energy of the positron beam can be varied from around $0.5 - 30\text{ keV}$, corresponding to typical implantation depths of several nm to several μm .

Positrons injected into conducting materials such as metals and semiconductors thermalize rapidly ($\sim 1\text{ps}$) and then diffuse through the lattice before annihilating with an electron. If a positron finds a defect during this diffusion it may be trapped and the lifetime before annihilation is increased. In insulating materials such as polymers, ortho-positronium (a bound electron-positron state with both spins parallel) may be formed, which, if found in a free volume (inter-molecular space) region, has a lifetime component which is related to the size of the free volume. Therefore PALS is a sensitive measure of the lattice defects in metals and semi-conductors and free volume in polymers.

At AIST we are using PALS with slow positron beams to characterize defects and free volume in a range of functional and structural materials. The AIST facility is open to external users through the “Nanotechnology Platform Japan” program [1,2]. In the present contribution we will give an overview of the AIST slow positron facility and give some examples of typical measurements.

[1] <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/>

[2] <http://nanonet.mext.go.jp/>

ミュオン線型加速器 APF IH-DTL のシミュレーションデザイン Simulation Design of an APF IH-DTL for Muon linac

大谷将士 for the J-PARC E34 collaboration, KEK IPNS

ミュオン異常磁気能率($g-2$)において素粒子標準理論(SM)による予言値と実験による測定値(精度 0.54ppm)の間に約 3 標準偏差の乖離があり[1], 更なる高精度測定と独立検証によって beyond SM を切り拓くことが切望されている。J-PARC E34 実験[2]では超低エミッタンスミュオンビームによる新測定手法によって世界最高精度 0.1ppm で $g-2$ の測定を目指している。ここで, ミュオンビームの超低エミッタンス化には世界初となるミュオン線型加速器[3]の実現が必要不可欠となる。

ミュオン線型加速器では RFQ による初期加速とバンチングの後 IH-DTL によって 0.34MeV から 4MeV まで加速し, 続いて DAW, disk loaded による加速で最終的に 212MeV まで加速する。 $\beta\lambda/2$ 加速構造である IH-DTL を採用することで短距離加速を実現できる一方で, IH-DTL では空洞全体の構造が RF 加速電場及び共振周波数に影響するために詳細な空洞設計が不可欠となる。さらに我々は近年医療用イオン線型加速器で可能になった Alternative Phase Focusing(APF)方式を採用して横方向収束のための四重極磁石を取り除き費用対効果も最大化することを目指している。APF 方式では横方向収束を可能にするための自由度として各セルでの同期位相が増えるが, 空洞設計との両立には高度な設計技術が必要となる。

本ポスターでは 3 次元電磁界解析ソフト CST MW Studio や 5 次ルンゲ=クッタ法による粒子軌道計算ソフト GPT などによるシミュレーションを用いた APF IH-DTL の設計について報告する。

[1] G.W. Bennett, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 161802 (2004)

[2] J-PARC E34 conceptual design report (2011)

[3] M. Otani et al., PASJ2015 WEOM02

ミュオン線型加速器二重周期構造 DAW の設計 Design of a bi-periodic DAW for Muon linac

大谷将士 for the J-PARC E34 collaboration, KEK IPNS

ミュオン異常磁気能率($g-2$)において素粒子標準理論(SM)による予言値と実験による測定値(精度 0.54ppm)の間に約 3 標準偏差の乖離があり[1], 更なる高精度測定と独立検証によって beyond SM を切り拓くことが切望されている。J-PARC E34 実験[2]では超低エミッタンスミュオンビームによる新測定手法によって世界最高精度 0.1ppm で $g-2$ の測定を目指している。ここで, ミュオンビームの超低エミッタンス化には世界初となるミュオン線型加速器[3]の実現が必要不可欠となる。

ミュオン線型加速器では RFQ 及び IH-DTL によって 4MeV まで加速し, 続いて Disk And Washer(DAW)と disk loaded による加速で最終的に 212MeV まで加速する。DAW は結合型加速空洞の一種で特に高 β 領域で高いシャントインピーダンスを持つため高効率加速に適している。一方でミュオン加速は世界初の試みであり, また, 比較的低い $\beta E=4\text{MeV}$, $\beta \sim 0.3$ で用いられた前例がないため, 信頼度の高い空洞設計が必要不可欠となる。

本ポスターでは 3 次元電磁界解析ソフト CST MW Studio などのシミュレーションによる DAW 空洞設計とプロトタイプ製作, さらに Parmila などを用いたビーム力学設計について報告する。

[1] G.W. Bennett, et al., Phys. Rev. Lett. 92, 161802 (2004)

[2] J-PARC E34 conceptual design report (2011)

[3] M. Otani et al., PASJ2015 WEOM02

St707[®]NEG ピル縦積層型 NEG ポンプの 開発と排気速度測定 Development and Pumping Speed Measurements of a NEG Pump Using Vertically Aligned St707[®] Pills

菊地貴司¹、田中正人²、小玉 開³、間瀬一彦^{1,4}

1 KEK 物構研、2 千葉大院融合、3 横国大院工、4 総研大

非蒸発型ゲッター (non-evaporable getter, NEG) ポンプは、油をまったく使用しない、 10^{-10} Pa 台まで排気できる、無振動無騒音、磁場を伴わない、小型軽量、蒸発・スパッターを伴わない、低コストで初心者でも製作できることから、ビームラインやエンドステーションの超高真空ポンプとして最適である。我々は St707[®]合金ピル 60 個を実効的な表面積が最大になるに配置した低コスト高性能ピル縦積層型 ICF70 NEG ポンプ (図 1) を開発し、オリフィス法に基づく排気速度測定装置 (図 2) を用いて排気速度測定を行なった。400°C、30 分加熱で活性化を行なった場合の H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 に対する排気速度はそれぞれ、130-110、35-15、170-120、200-80 L/s であった。既存の NEG ポンプと比べても十分競争力のある性能が得られたので、本ポンプの製品化を進めている。

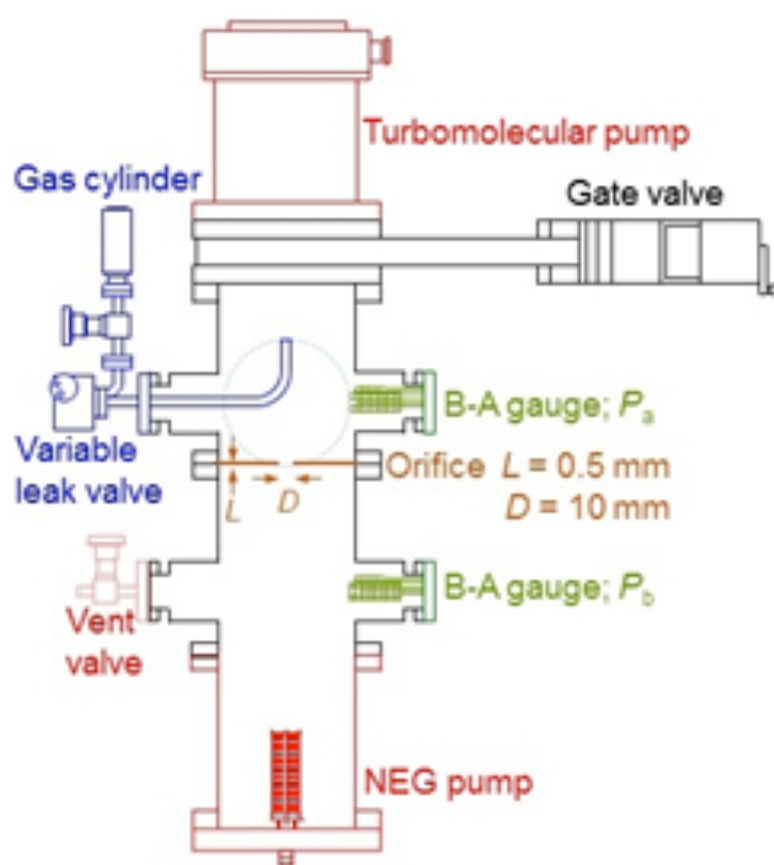


図 1. ICF70 NEG ポンプ。 図 2. オリフィス法に基づく排気速度測定装置。

セミマイクロ XAFS ビームライン BL-15A1 の整備状況 BL-15A1:Semi-micro beamline for XAFS

仁谷浩明^{1,2}, 武市泰男^{1,2}, 木村正雄^{1,2}

松岡亜衣¹, 小山篤¹, 清水伸隆^{1,2}, 五十嵐教之^{1,2}

¹)KEK-IMSS/PF, ²)総研大高エネルギー加速器科学研究科

1. 概要

PF BL-15A1 実験ステーションは PF 最後の短直線部を利用した XAFS 実験ステーションである。短周期アンジュレーターを光源とし、十分な強度と使い勝手のよさを念頭においた設計となっており、昨年度より段階的にユーザー実験を開始している。本発表ではビームラインの構成やエンドステーションに導入されている XAFS・XRF・XRD 複合分析システムを中心に紹介する。

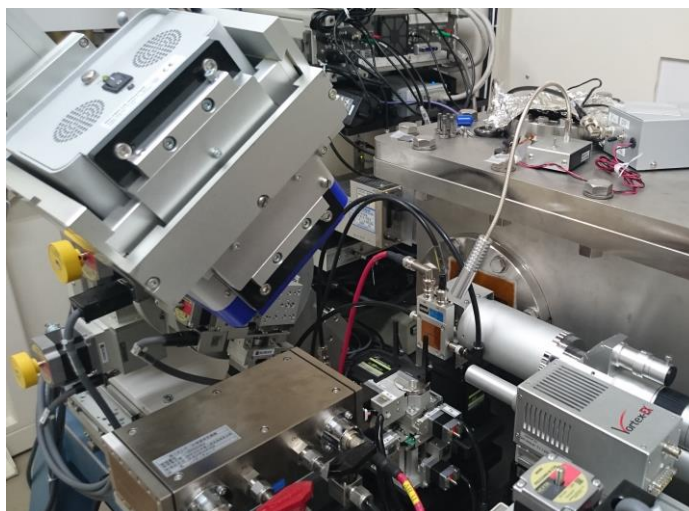
2. 光学系

BL-15A1 は短周期アンジュレーター(SGU#15)を光源とし、液体窒素冷却計算駆動方式の Si(111)二結晶分光器と組み合わせることで 2.1~15 keV のビームが利用出来る。X 線経路から Be 窓を排除することで低エネルギー域でのロスを抑え、利用可能な全領域で 10^{11} 後半~phs/sec の光子束が得られる。また、アンジュレーターと分光器が協調駆動するシステムを構築中である。

集光光学系には水平方向の集光に 16 素子の圧電素子を備えたバイモルフミラーを使用し、試料位置でのビームサイズで 10 ミクロン台を達成している。また、光学素子の安定性向上のため、実験ホールの床改修工事やリアルタイムビームポジションモニタを整備中である。

3. 測定系

試料位置でのビームの照射位置を正確に把握するため、X 線同軸顕微鏡を備えており、容易に狙った位置に X 線を照射することが可能である。検出器には通常の電離箱の他に SDD と PILATUS100K を装備している。SDD は蛍光 X 線測定用、PILATUS100K は回折実験となっている。これらの検出器は同時に使用することができ、サンプルのスキャン機能と組み合わせることにより、化学状態と相状態をズレなくマップすることができる。また、低エネルギーの出射が可能な分光器の特徴に合わせ、低エネルギー実験用の試料マウントシステムを作成中である。



硬 X 線 XAFS ビームラインの近況

Hard X-ray XAFS beamlines

仁谷浩明^{1,2}, 丹羽尉博¹, 武市泰男^{1,2}, 阿部仁^{1,2}, 木村正雄^{1,2}

¹)KEK-IMSS/PF, ²)総研大高エネルギー加速器科学研究科

PF 物質化学グループでは、硬 X 線 XAFS 実験ステーションを運用しており、現在 PF および PF-AR において 6 つの専用ステーションを有している。XAFS 実験は、年間約 200 件の課題が実施されているが、XAFS はあくまで分析手法であるため、分析対象は触媒から構造材料、岩石、細胞など、あらゆる分野に利用されている。このように多岐にわたる XAFS 実験をスムーズに行えるように、既存の実験ステーションをある程度“特化”させて、似通った実験をまとめることで、効率的なビームタイム運用を目指している。具体的には次のような振り分けとなっている。

- BL-9A: 高強度・軟 X 線ステーション
2.1keV から利用出来る高強度 X 線を生かして、低濃度試料や表面分析をターゲットにしている。19 素子 Ge 半導体検出器が利用可能。
- BL-9C: その場観察実験ステーション
触媒や電池材料など、主にガスフローを伴う化学実験のその場(in situ)観察実験をターゲットにしている。コンピュータによりプログラミング可能なマスフローガス混合システムとそれと同期制御された昇温炉が使用可能。
- BL-12C: ハイスループットステーション
産業利用など、ルーチンワーク的に大量の試料を測定する実験をターゲットにしている。100 連装ロボットアーム型自動試料交換装置や、自動電離箱ガス切り替え装置等が使用可能。
- BL-15A1: セミマイクロビームステーション
アンジュレータからの高輝度ビームを利用して、試料位置において 20 ミクロン角のビームが利用可能。9A に匹敵する強度もあるため、高速試料スキャンによるマッピング実験も短時間で可能。
- AR-NW2A: 時間分解および高強度単色 X 線ステーション
白色 X 線と湾曲分光結晶を利用した DXAFS 実験をターゲットにしている。レーザーを利用したポンププローブ実験など AR リングの特徴である単バンチ運転を生かした実験が可能。
- AR-NW10A: 高エネルギー X 線ステーション
6.5GeV の AR リングを光源とし、最大 42keV までの単色 X 線が利用可能。PF では届かないエネルギー域であるため、半導体検出器やその場観察実験設備など多くの実験に対応が可能。

参考: PF-XAFS Web サイト <http://pfxafs.kek.jp/>

KEK-PF における STARS をベースとしたビームライン制御システムおよびソフトウェアの現状

Present status of the STARS-based beamline control system and softwares at the Photon Factory

永谷康子、小菅隆、渡邊一樹、仁谷浩明

KEK-PF

KEK-PF では、KEK-PF で開発された標準制御ソフトウェア STARS (Simple Transmission and Retrieval System) をベースとした放射光ビームライン制御システムの整備とソフトウェアの開発を行っている。

放射光ビームライン制御システムは、主にビームラインにある分光器やミラー、スリットなど光学系機器の制御を対象としており、ビームラインの放射光の位置や強さを調べるための調整ツールなどを提供している。さらに一部のビームラインにおいて STARS をベースとした計測系システムの提供も行っている。

2015 年度は、NE5C 高圧ビームラインに、XAFS ビームライングループの協力を得て STARS ベースの XAFS 実験システムが新たに設置された。

また、BL-2 及び BL-13 の斜入射分光器を対象とした分光器制御プログラムの更新を行った。

そして、BL-15A2 ではサンプルチェンジャーの制御と組み合わせた連続測定システムの試験運用が進行中である。

ここでは、KEK-PF における STARS をベースとしたビームライン制御システムの導入および制御ソフトウェアの開発の現状について報告する。

表 STARS で制御をおこなっているビームライン一覧

カテゴリー	ビームライン名
2.5 GeV Ring X-ray	BL-1A, BL-3A, BL-3B, BL-4B2, BL-4C, BL-5A, BL-6A, BL-6C, BL-7C, BL-8A, BL-8B, BL-9A, BL-9C, BL-10C, BL-12C, BL-14A, BL-15A1, BL-15A2, BL-17A, BL-18B, BL-18C
PF-2.5 GeV Ring VUV and Soft X-ray	BL-2, BL-11A, BL-11B, BL-11D, BL-13A/B, BL-16A, BL-19, BL-20A, BL-28
PF-AR	NE1A, NE3A, NE5C, NE7A, NW2A, NW10A, NW12A, NW14A
その他	Slow Positron Facility

J-PARC ミュオン施設の新規ビームライン:Hライン A new beam line in J-PARC Muon Facility: H line

河村 成肇

KEK 物構研ミュオン・J-PARC ミュオンセクション

J-PARC ミュオン実験施設 (MUSE) は平成 21 年末に 1.8×10^5 個/パルス @120kW の強度を観測し、パルスビームとして世界一の強度となった。強度の増加は、従来では不可能と思われていた高統計、即ち多くのミュオンを必要とする実験を現実のものへと変える。

ニュートリノ振動の観測などで既に矛盾が生じている標準理論は、それを超える理論の構築を目指し多くの研究がなされてきた。第 2 世代レプトンとして不安定でありながら、比較的容易に大量生成できるミュオンは、強度フロティアでの実験に最適な素粒子である。

MUSE で得られる大強度ミュオンビームは、従来のものを超える高統計の実験を実現することが可能である。一方、既設のビームラインは、汎用性を目指して設計されたビーム強度が中庸なもの (D、S ライン)、または大強度だが取り出せるミュオンの運動量が固定のもの (U ライン) である。また、既設ビームラインでは多くのユーザーが、短期間 (数日程度) で入れ替わりながら実験を行う。このことは 1 年程度を単位とする高統計実験の実施を現実的に難しくしている。そこで、MUSE では基礎物理分野の高統計実験 [1-3]、透過型ミュオン顕微鏡の実現などに供する新規ビームライン (H ライン) の設計・設計が進められている。平成 24 年、26 年夏期に放射化の著しいビームライン先頭部が下流に先行して完成し、陽子ビームライントンネル内での作業はほぼ終了した。

本講演では、来年度以降で設置を予定するビームライン下流側の電磁石、遮蔽等の設計の進捗、及び今後の予定に関して報告する。

参考文献：

- [1] N. Saito, NuFact11 proceedings.
- [2] S. Mihara, *ibid.*
- [3] K. Shimomura, *ibid.*

Offline SEOP 方式偏極ヘリウム 3 ガス中性子スピ ンフィルター用の磁場環境の設計

Design of Magnetic Cavities for Offline SEOP Based Polarized ^3He Neutron Spin Filters.

吉良弘¹、林田洋寿¹、奥隆之²、酒井健二²、廣井孝介²、猪野隆³、
大河原学⁴、大山研司⁵、大石一城¹、岩瀬裕希¹、鈴木淳市¹、高田慎一²、
加倉井和久²

1 総合科学研究機構、2 原子力機構、3 高エネ機構、4 東北大金研、
5 茨城大院理工

原子核スピが偏極したヘリウム 3 は、原子核スピと反対向きのスピを持つ中性子に対して非常に大きい吸収断面積を持つこと、散乱断面積が非常に小さいことから、J-PARC MLF のパルス中性子の効果的な偏極・検極手段として利用可能である。我々は、BL15 でのアナライザーとしての利用を念頭に、Offline SEOP 方式の偏極ヘリウム 3 ガス中性子スピフィルター(^3He NSF)の開発を進めてきた。今回は、この結果を受け開発を進めてきた Offline SEOP 方式 ^3He NSF 用磁場環境のデザイン(図 1)について報告する。Offline SEOP 方式の採用によりシステム全体の簡略化を図り、また試料をセル直前に設置可能なので検極可能な立体角を大きく取ることができ小角バンク全体のスピ分析が可能となる計画である。また、 ^3He ガスセルの偏極は MLF 第一実験ホールに設置予定の偏極ステーションで行う予定である。

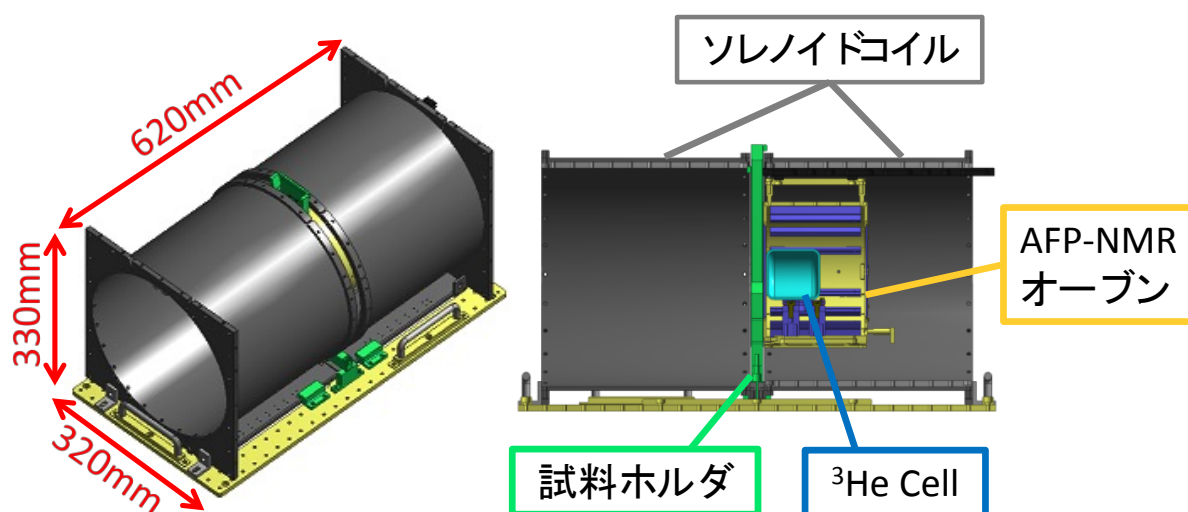


図 1 設計した Offline SEOP 方式 ^3He NSF アナライザーの模式図

U-Line コミッショニングの最新状況

The latest status of the U-Line commissioning

足立泰平¹、池戸豊¹、アンバダットパント¹、山内口宏¹、大石裕¹、中村惇平¹、
ストラッサーパトリック¹、伊藤孝²、髭本亘²、牧村俊助¹、河村成肇¹、
下村浩口郎¹、門野良典¹、三宅康博¹、鳥養映口³
1 KEK物構研、2 原研先端研、3 山梨口医学口学

超低速ミュオンは、表面や界面の物性を始めとし、多様な物理・化学・生命現象を探るプローブとなるものと期待されており、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学研究施設(MLF)に超低速ミュオンビームライン(U-Line)[1]が建設された。U-Line の構成要素は、約 4MeV の表面ミュオンを輸送するソレノイド、ミュオンを一旦止めてミュオニウムとして再放出するタングステン標的、ミュオニウムをイオン化する為のレーザー、ミュオニウムがイオン化してできた超低速ミュオンを輸送する為の静電オプティクスなどからなる。それぞれの構成要素は、超低速ミュオンを生成する前に、熱イオン化したりチウムの輸送実験や、水素をレーザーイオン化して輸送する試験などにより、チューニングを行ってきた[3,4]。また、ソレノイドについては、表面ミュオンの輸送効率や運動量の最適化などを行ってきた。

発表では、これら試験の最新の結果について報告する。また、MLF でのビーム運転が2月中旬に再開される予定であり、超低速ミュオンビームの生成実験などの結果についても報告する予定である。

本研究は文科省科研費 23108002 の助成を受けている。

- [1]. K. Shimomura et al., AIP Conf. Proc. 721, 346–349 (2004).
- [2]. T. Nagatomo et al., JPS Conf. Proc. 2, 010102 (2014).
- [3]. T. Adachi, et. al., JPS Conf. Proc. 8, 036017 (2015).
- [4]. T. Adachi, et. al., PoS NuFACT2014 097, (2015).

Transportation of ultra slow muon in U-line: measurement and simulation

A.D. Pant¹, T. Adachi¹, Y. Ikedo¹, K. Shimomura¹, J. Nakamura¹,
Y. Oishi¹, P. Strasser¹, W. Higemoto², R. Kadono¹, Y. Miyake¹ and
E. Torikai³

¹*Muon Science Laboratory, High Energy Accelerator Research
Organization (KEK),* ²*Advanced Science Research Center, Japan
Atomic Energy Agency, Tokai,* ³*Interdisciplinary Graduate School,
University of Yamanashi, Japan*

In order to transport ultra slow muons generated by laser resonant ionization of muonium [1] at Mu production chamber to experimental ports - U1A (ultra slow muon beam for surface and interface study with nm depth resolution) and U1B (muon micro beam for 3D imaging inside material with μm spatial resolution) in U-line, MLF, J-PARC [2], we use electrostatic SOA lens for acceleration and focus of beam, a magnetic bend for mass separation to remove background positrons, electric bends and electric quadrupoles for focusing and transportation of the beam. In the U1A line, high deceleration voltage (upto $\sim 30\text{kV}$) and Enzil lens are used to get the ultra slow muon beam ($20\text{ eV} \sim 20\text{ keV}$) of size $\sim\text{mm}$ at μSR spectrometer. In U1B line, there is re-acceleration of beam to several hundreds keV to get micro muon beam of size $\sim\mu\text{m}$.

Since the simulation study helps to tune the beam for its transportation by providing optimized values of magnetic and electric components, here, a simulation study of the transportation and tuning of ultra slow muon beam to U1A is presented by using Monte Carlo simulation based code – musrSim [3] and, hopefully, its comparison to measurement. For the transportation of muons using musrSim code, the laser ionized slow muons are transported to experimental port U1A by tuning the components - SOA lens, a magnetic bend, 12 electric quadrupoles, 3 electric bends and an electric deflector. Three-dimensional static electric and magnetic field maps used in musrSim are calculated using (OPERA-3D) [4]. The comparative study between measurement and simulation of beam profile at different focusing points in the beam line and finally at μSR spectrometer in U1A area will be presented.

[1] K. Nagamine et al., Phys. Rev. Lett. **74**,4811 (1995)

[2] Y. Miyake et al., JPS Conf. Proc. **2**, 010101 (2014)

[3] K. Sedlak, et al., Manual of musrSim, <http://lmu.web.psi.ch/simulation/index.html>

[4] T. Nagatomo et al., JPS Conf. Proc. **2**, 010102 (2014)

高輝度真空紫外軟 X 線ビームライン PF BL-13 の現状 Present Status of High-Brilliance Vacuum Ultraviolet and Soft-X-Ray Beamline PF BL-13

○豊島章雄¹、田中宏和¹、菊地貴司¹、武市泰男¹、雨宮健太^{1,2}、間瀬一彦^{1,2}

¹KEK-PF、²総研大物質構造科学専攻

PF の高輝度真空紫外軟 X 線ビームライン BL-13A は、2009 年に建設され [1]、共同利用と並行して光学素子の炭素汚染除去[2]、および光エネルギー分解能と光量の改善を行ってきた。さらに、2013 年春に光電子分光用光学系 (BL-13B) を建設して、分岐に Cr コート、Ni コート、Au コートの 3 種のミラーを設置することにより、BL-13B の高次光を効率的に除去した (図) [3]。2015 年 2 月には挿入光源を APPLE-II 型可変偏光アンジュレーターに更新し、48 ~ 1,600 eV の水平直線偏光、102 ~ 1,600 eV の垂直直線偏光、74 ~ 700 eV の左右円偏光、59 ~ 1,600 eV の左右楕

円偏光を利用できるようにした。本発表では、BL-13B で導入した高次光除去ミラーの性能評価、炭素汚染除去、可変偏光アンジュレーター導入後の BL-13A/B の性能評価結果について報告する。

参考文献

- [1] A. Toyoshima *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **54**, 580 (2011).
- [2] A. Toyoshima *et al.*, J. Synchrotron Rad. **19**, 722 (2012).
- [3] A. Toyoshima *et al.*, J. Synchrotron Rad. **22**, 1359 (2015).

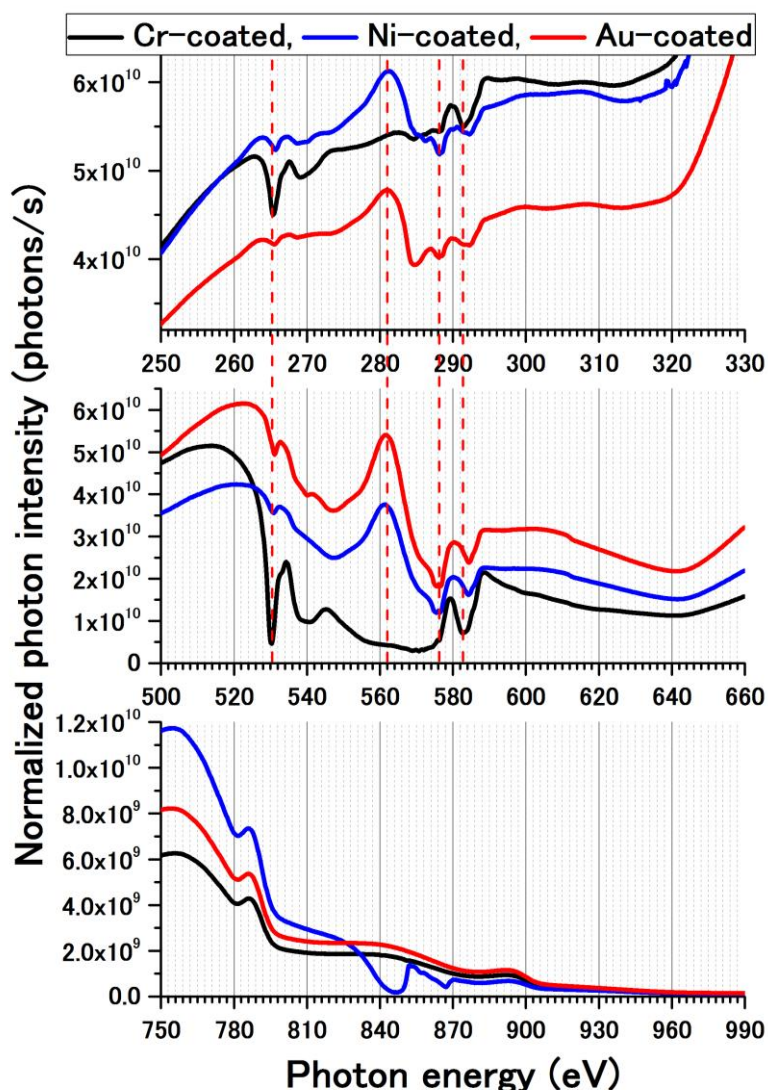


図. BL-13B の光量スペクトル[3]。Cr ミラーを用いると炭素 K 吸収端で高次光を除去できる。

STARS と様々なシステムへの応用例 STARS and Its Various Applications

小菅隆¹、仁谷浩明¹、渡邊一樹²

1 Photon Factory、2 三菱電機システムサービス

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (以下 KEK-PF) では多くのビームラインにビームライン制御や計測のためのシステムとして STARS(Simple Transmission and Retrieval System)が導入されている。

STARSはTCP/IP Socketとテキストベースのメッセージ送受を行う大変シンプルなシステムであるとともに大きな拡張性も備えている。STARS のサーバはWindows や Macintosh、Linux といった様々なOS上で動作可能であるため、様々なシステムへの応用が可能である。また、プログラム自体も小さく、組み込み用の Linux などが動作するワンボードマイコンなどでも十分なパフォーマンスを得る事ができる。

以上のようなことから、STARS はビームライン制御以外にも様々なシステムに有効であり、実際に我々は「ビームラインインターロック集中管理システム」、「ビームラインインターロックシステム」(図1)、「入室管理システム」、「キー管理システム」等へ応用してきた。ここでは STARS の概要及び新タイプのビームラインインターロックシステムをはじめとする STARS 応用例を紹介する。

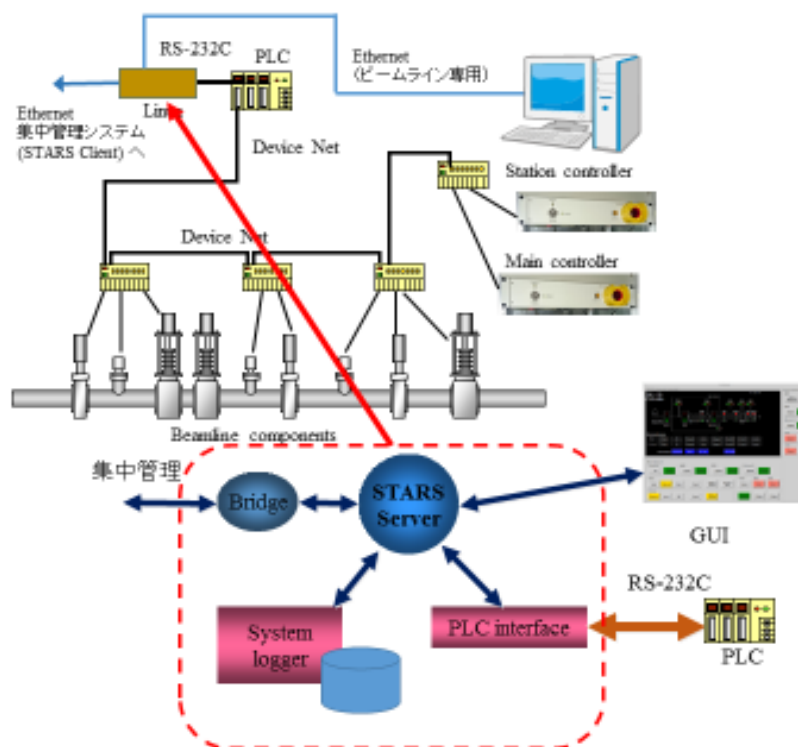


図 1. ビームラインインターロックシステムへの応用例

超伝導検出器を用いたX線吸収分光装置の高度化 Development of fluorescence yield X-ray absorption spectroscopy utilizing superconducting detector

志岐成友¹, 藤井剛¹, 浮辺雅宏¹, 北島義典², 大久保雅隆¹ (1.産総研, 2.KEK)

我々は、微量軽元素の局所構造解析を実現することを目的として、超伝導検出器を用いた蛍光収量法によるX線吸収分光装置を開発し、既に運用を開始している。上記分光装置で使用する100素子超伝導トンネル接合アレイ検出器では、有感面積 1mm^2 、エネルギー分解能 $12\text{ eV FWHM @ } 392\text{ eV}$ 、計数率 $500\text{ kcps @ 分解能 } 20\text{ eV}$ を実現している[1]。また、利用可能なビームラインは BL-11A, 11B, 13A, 16A である。これまでに、微量成分の吸収スペクトル測定としては、SiC 中の窒素ドーパント (300ppm) の分析を実施した [2]。

本年度は、次の3つのテーマ (1) 検出器のエネルギー分解能評価、(2) 微量軽元素を含む複数の試料の蛍光収量XAFS測定、(3) 素子面積を4倍とした検出素子の評価、を行った。ポスターでは主に(2)、(3)について報告する。

検出器のエネルギー分解能評価は、超伝導検出器に放射光を直接照射して実施した[3]。エネルギー分解能は 400 eV のエックス線に対し最良の検出素子で 6 eV FWHM である。アレイ全体で分解能の分布は $6.7 \pm 1.0\text{ eV FWHM}$ である。これまでエネルギー分解能は 12 eV FWHM と報告してきたが、これは、使用した特性X線の線幅の広がりによる影響と考えられる。

微量軽元素を含む試料のX線吸収分光実験は、産業利用課題で、GaN 中の Mg ドーパントの XANES 測定を実現し、さらに耐熱鋼中の微量窒素 (80-300ppm)、微量ホウ素 (140ppm) の吸収スペクトル測定にも成功した。

素子面積を4倍とした検出器は、素子作製は産総研 CRAVITY (Clean Room for Analog & digital superconductiVITY) に於いて実施した。1素子サイズを200ミクロン角で、従来の100ミクロン角に比べ4倍とした。検出器評価は、PF 準備棟で実施した。歩留まりはおおよそ半分、エネルギー分解能は C-K 線に対して $15\text{--}20\text{ eV FWHM}$ であった。エネルギー分解能は100ミクロン角の素子と比べてやや悪いが、半導体検出器と比べ十分高い。今後、製造歩留まりの改善、及び素子数増大により、100ppm 以下の微量系元素の分析を実現する。

[1] S. Shiki et. al, J. Low Temp. Phys. 167, pp 748-753 (2012)

[2] M. Ohkubo et. al, Scientific reports 2, 831 (2012)

[3] G. Fujii et. al., "X-ray energy resolution improvement of superconducting tunnel junctions by new layer structures", Journal of Low Temperature Physics, accepted.

J-PARC/MLF BL06 “VIN ROSE” における TOF-MIEZE 型 スピンエコー分光法の諸特性の実証実験 Experimental Study on Characteristics of TOF-MIEZE type Spin Echo Spectroscopy

小田達郎¹、日野正裕²、遠藤仁³、山田悟史³、川端祐司²、瀬戸秀紀³

1 京大工、2 京大原子炉、3 KEK-物構研

J-PARC/MLF BL06 中性子共鳴スピンエコー分光器群 “VIN ROSE” (Village of neutron spin echo spectrometers) は NRSE (Neutron resonance spin echo) および MIEZE (Modulated intensity by zero effort) と呼ばれる 2 種類の共鳴型中性子スピンエコー分光器からなる。そのうち MIEZE 型スピンエコー装置では、スピン解析や試料環境の自由度を活かした、これまでになかったスピンエコー法による非弾性散乱測定の実現が期待されている。

パルス源においては飛行時間 (TOF) 法によって、定常源からの準単色ビームを用いたスピンエコー装置よりはるかに高い波長分解能でデータが得られる。このため飛行時間法と組み合わせた MIEZE 型スピンエコー法 (TOF-MIEZE 法) のエコーシグナルのコントラストは、機器配置に起因するエコー条件 (MIEZE 条件) のずれに対してロバストとなる。そして MIEZE 法のエコーシグナルは時間に対して振動するため、同じく時間を変数として波長弁別する TOF 法と組み合わせたとき、MIEZE 条件のずれの影響はシグナルの実効振動数のシフトとして現れる。これらの事実は装置調整上非常に便利であるだけでなく、長期の本格的な物性測定においても利点となり得る TOF-MIEZE 分光法の特徴である。今回 MLF BL06 の MIEZE ポートにおいてこれらの特徴を定量的に検証する実験を行ったので、その結果を紹介する。

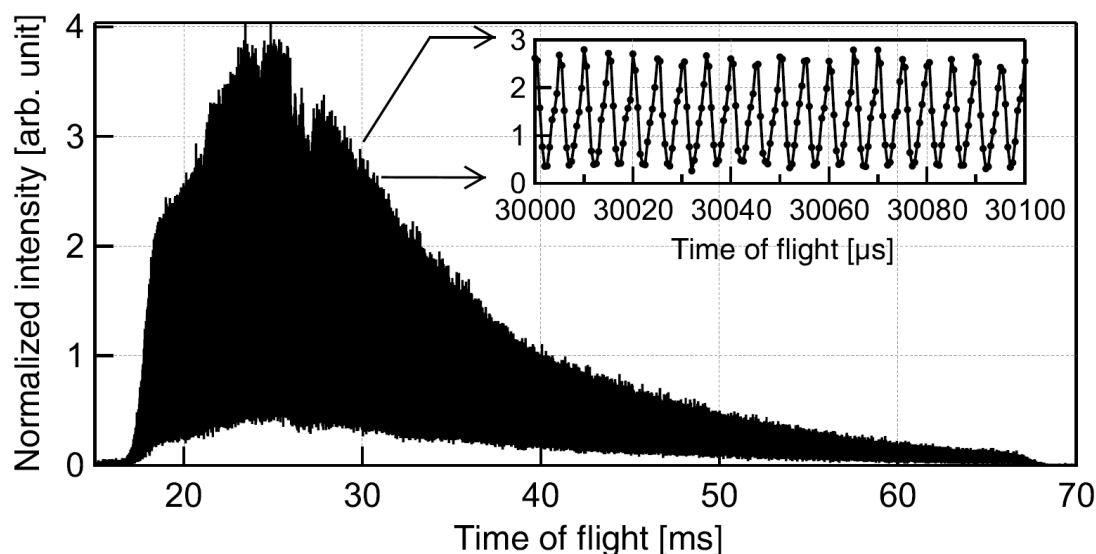


Fig 1: 実効振動数 200 kHz の TOF-MIEZE シグナル全体と一部の拡大図

偏極中性子散乱装置 POLANO の建設状況 その3

Recent Progress on Polarized Neutron Spectrometer POLANO 3

横尾哲也^{1,2}、南部雄亮³、伊藤晋一^{1,2}、藤田全基³、金子直勝^{1,2}、菅井征二^{1,2}、
大河原学³

1KEK-物構研、2J-PARC センター、3 東北大-金研

KEK と東北大との大学連携の枠組みを最大限活用し推進している POLANO プロジェクトは J-PARC の大強度パルス中性子源に、偏極中性子散乱研究に特化した非弾性散乱装置を建設し、偏極度解析を利用した物性研究を行うことを目的としている。H24 年度より開始された建設は H26 年度に入って本格化し、今年度の工事で主要部分の製作・設置工事は終了した。今後、初ビーム受け入れを目指し残工事を完了させ、コミッショニングを経て学術研究に向けたビーム利用を進めてゆく。一方で、パルス(TOF)における偏極中性子技術は世界的に見ても現在発展途上にあり、多くの重要な技術開発が必要である。我々はそれら技術開発にも注力し、特にチョッパ技術、SEOP や DNP といったスピン偏極技術、スピントリッパなど磁場環境技術を中心に開発を推進し、国際競争に対抗できる装置を目指している。講演ではビーム受け入れを目前に控えて、これまでの建設状況や機器・技術開発の現状と進捗状況を報告し、これからの予定と目指すサイエンスについて議論する。

波動関数二乗測定のための技術開発 Technical study for observing squared wave function

坂倉輝俊¹、木村宏之¹、野田幸男^{1,4}、田中清明²、竹中康之³、岸本俊二⁴

1 東北大多元研、2 名産研、3 北教大函館、4 KEK

X線回折法は電子の存在確率、即ち波動関数二乗の空間分布を捉える測定技術である。しかしながら、X線回折法がこの目的のために利用される事は殆どない。これは測定及び解析の両面において厳密な理論を利用していない事による精度不足が原因である。光源、検出器、更には煩雑な理論を扱うための計算機とプログラミング言語が発達した今日、波動関数二乗の実測法確立の研究開発を行う下地は整っている。故に、我々はX線回折技術の本質的な底上げに取り組んでいる。

取り組んでいる課題は二つである。一つは旧来の回折技術では主要なコンタミの原因であった多重散乱を考慮に入れた測定技術の開発であり、もう一つは旧来の解析ソフトウェアが採用する粗い疑原子モデル近似を見直し、波動関数を用いたモデリングを実現した解析ソフトウェアを開発である。図1に前者の取り組みとして、Avalanche Photodiode 検出器を搭載した PF-BL14A の4軸回折計を用いて、 YTiO_3 の $\text{Ti-}3d^1$ の軌道秩序観測を行った結果を示す。(a)は多重散乱回避測定法、(b)は従来の測定法、(c)は比較のための理論モデルである。多重散乱回避を行わない場合はノイズレベルが高く、軌道秩序観測に失敗している。図

2には後者の取り組みとして、 $(t_2)^2$ の電子配置を取る d 軌道の O_h 場における基底関数系の電子密度を示す。図は開発中の解析ソフトウェアで計算した軌道乱因子をフーリエ逆変換して描いたもので、多電子系においても軌道散乱因子を正しく計算できている。講演では PF-BL14A の特性を活かした、波動関数二乗測定技術開発について紹介する。

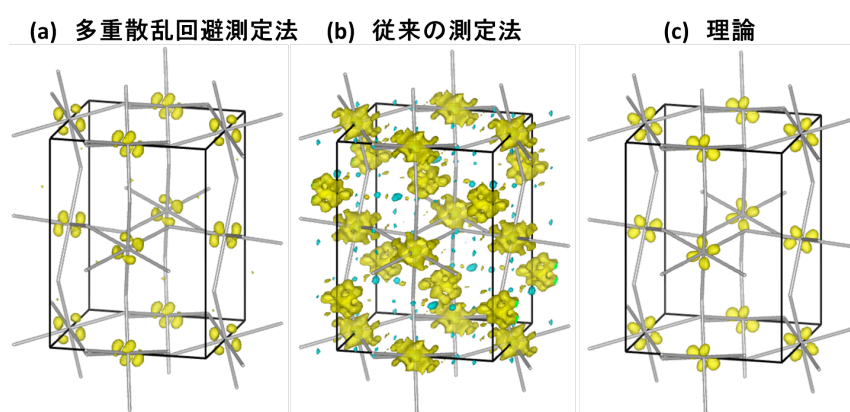


図1: 多重散乱回避の有無による YTiO_3 の $\text{Ti-}3d^1$ の軌道秩序観測結果

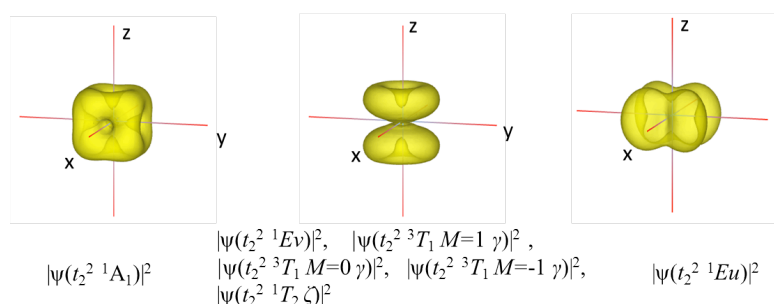


図2: O_h 場に置かれた $(t_2)^2$ の d 軌道基底関数系の電子密度

J-PARC/MLF 広帯域 μeV 分解能 TOF 型 Si 結晶アナライザー-Backscattering 分光器 DNA の性能向上

Performance improvements of the broadband μeV high energy resolution F type Si crystal analyzer backscattering spectrometer at J-PARC MLF

柴田 薫¹, 高橋伸明², 川北至信¹, 松浦直人³, 富永大輝³, 山田 武³, 神原理¹, 稲村泰弘¹, 中谷 健¹, 小林 誠³, 笠井 聡³

¹原子力機構 J-PARC, ²京大化研,

³総合科学研究機構 CROSS 東海

J-PARC センター, 物質・生命科学実験施設に設置され $1.6\mu\text{eV}$ 以下の高エネルギー分解能を実現した Si 結晶アナライザー背面反射 TOF 型高エネルギー分解能分光器 DNA は以下の 2 点について開発を行い他施設の同型の分光器にない性能を発揮して新たな研究成果を上げている。

第 1 番目として, 広帯域に亘る μeV 分解の非弾性散乱測定のためパルス整形チョッパーの複数スリットを利用した同時多重入射バンドを用いる測定方法の開発を行った。結合型線源から DNA 分光器へ中性子を輸送するビームラインの最上流部に設置されている No.1 パルス整形チョッパーで入射パルス幅を狭くすること ($210\mu\text{sec} \rightarrow 12\mu\text{sec}$) で高エネルギー分解能を達成している。一方, 一回のパルス整形により入射するエネルギー幅は限定される。そのため No.1 チョッパーのスリット開口時間のタイミングを調整して複数回の測定により入射エネルギー幅を広げることで広帯域エネルギースペクトル測定が可能になる。複数回の測定結果を 1 つの広帯域に亘るスペクトルに取りまとめる解析ソフトを開発してコミッショニング測定および共用実験で使用されている。

第 2 番目として, 現在 Si111 反射結晶アナライザー結晶を設置して共用実験 ($Q_{\text{max}} \sim 1.93 [\text{\AA}^{-1}]$) に供されているが更に高い運動量移行量 $Q_{\text{max}} \sim 3.8 [\text{\AA}^{-1}]$ まで μeV 分解能で測定を可能にするため, Si311 反射結晶アナライザーの開発・テスト・増設作業を実施している。DNA 分光器内部の Si アナライザーの配置は, Si111 アナライザーは設置予定散乱角 $\Phi = +150^\circ \sim -30^\circ$ をすべてカバーして運動量移行量 $Q = 0.08 \sim 1.93 [\text{\AA}^{-1}]$ の実験に供されている。一方, Si311 アナライザーは現在散乱角 $\Phi = -90^\circ \sim -78^\circ$ の $\Delta\Phi = 12^\circ$ をカバーしてテスト実験を実施している。テスト実験から当初の計画通りエネルギー分解能 $\Delta E = 12\mu\text{eV}$, 測定範囲: $-150\mu\text{eV} < E < +300\mu\text{eV}$ の高エネルギー分解能, 広帯域エネルギースペクトル測定が実現していることが明らかになった。現在 Si311 アナライザーを増設中で今年 H28 年度秋には散乱角 $\Phi = -114^\circ \sim -66^\circ$ の $\Delta\Phi = 48^\circ$ をカバーする予定である。更に次年度以降も増設を計画している。

F 中性子小角・広角散乱装置 実験環境整備

大観 の

Development of the experimental environment for the small and wide angle neutron scattering instrument A A

森川利明¹、高田慎一²、大石一城¹、岩瀬裕希¹、河村幸彦¹、
佐原雅恵¹、鈴木淳市¹

¹ CROSS 東海、² J-PARC Center

J-PARC/MLF の中性子小角・広角散乱装置 BL15(大観)は、広い q 領域を測定できることから、ナノからミクロンスケールの特徴的な構造を持つ金属、磁性体、超伝導体、ソフトマター、生体高分子等の様々な試料の測定に利用されており、そのためユーザーが要望する実験環境も多岐に渡っている。BL15 では、その要望に応えるべく実験環境の整備を行ってきている。

(1) 試料環境機器の拡充

BL15 では、金属、磁性体、超伝導体等のハードマター試料用に 0.2 T 空芯マグネット、10 T 超伝導マグネットを有しており、また、他 BL と共用の 1 T マグネット、7 T 超伝導マグネットも使用できる。更にこれらのマグネットは、BL15 の 4 K 冷凍機やレーザー加熱装置と組み合わせることにより、低温、もしくは高温での磁場中測定にも使用できる。現在、4 T 横磁場超伝導マグネットも導入し、立上げ・整備中である。

また、ソフトマター、生体高分子試料用に、試料交換機、引張試験機を有するが、今後、レオメーター、高精度ガス/蒸気吸着量測定装置の導入も計画しており、更なる試料環境機器の拡充を行う予定である。

(2) ビーム光学機器の整備

集光ビームを用いたより小さい q 領域での測定に向け、中性子ビームの偏極・集光用に四極磁石と六極磁石をビームライン上流に導入した。現在、これらの磁石と一緒に使用するガイドコイル、スピンプリッパーの調整、整備を進めている。

(3) 検出器の増設

BL15 には、³He 検出器を備えた小角、中角、高角、背面の 4 つの検出器バンクがあるが、これらの検出器バンクへの検出器の増設を継続して行っている。小角バンクへの検出器の増設はほぼ完了したので、今後は中角バンクの検出器の増設を行っていく。また、超小角検出器(2 次元ホトマルとシンチレーターで構成)を導入し、検出特性の評価実験も行っている。

X線磁気回折実験への 二次元多素子検出器 PILATUS の応用 Application of a two-dimensional multi-element detector PILATUS to X-ray Magnetic Diffraction Experiments

加藤康平¹、高嶋雅仁¹、大沢冬樹子¹、下山秀文¹、
平野馨一²、永谷康子²、小菅隆²、
亀沢知夏³、Wolfgang Voegeli³、荒川悦雄³、
鈴木宏輔¹、桜井浩¹、伊藤正久¹

1:群馬大大学院理工学府、2:物質構造科学研究所、3:東京学芸大学

当グループは強磁性体を対象とするX線磁気回折(XMD)実験を行なっている。従来はX線検出に Ge 半導体検出器を用いていたが、今回、多層膜への適用を目指し、より検出面積の広い二次元多素子検出器 PILATUS を用いた XMD 実験を行なえるようにすることを目的とした。

XMD 実験を行うためには、回折計、電磁石電源、検出器の三要素を制御する必要がある。コンピュータから機器を制御するにあたり、「STARS インターフェース」を採用した。これにより TCP/IP 経由で機器を制御できるようになった。なおプログラムは C++ 言語で作成した。

PILATUS からは、測定結果を二次元の数値データ(TIFF 画像)として得られる。サイズは 487×195 ピクセル(375KB)であり、従来の Ge 半導体検出器(1024ch、14KB)と比較してそのデータ量は膨大である。1 回のビームタイムで得られる画像ファイルは数千～数万となり、Excel 等の汎用プログラムでの解析は極めて困難であることから、専用の解析プログラムも併せて作成した。

新しい XMD 実験システムを用いて先ず鉄単結晶試料にて実験を行なった。試料位置を電子軌道面上下の $\pm 0.8\text{mm}$ の範囲で変えながら、磁場反転に伴う 220 回折強度の相対変化(flipping ratio)を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。軌道面上下で flipping ratio の符号の反転が確認でき、PILATUS を用いる XMD 実験が可能となったことが示された。

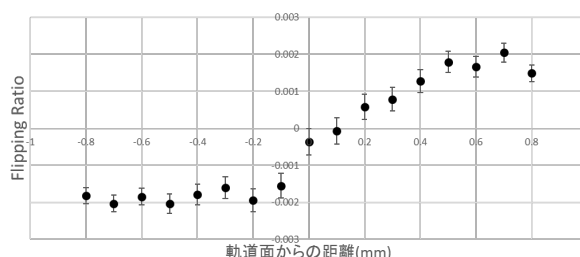


Fig. 1 Fe220 回折強度の Flipping Ratio の測定結果

偏極中性子散乱装置 POLANO における SEOP 型 ^3He 核偏極中性子フィルターの開発 Development of SEOP type polarized ^3He filter for the polarized neutron spectrometer POLANO

大河原学¹、猪野隆²、南部雄亮¹、横尾哲也²、藤田全基¹、伊藤晋一²、
大山研司³、吉良弘⁴、林田洋寿⁴、奥隆之⁵、酒井健二⁵、加倉井和久⁵

1 東北大学金属材料研究所、2 高エネルギー加速器研究機構、
3 茨城大学、4 総合科学研究機構、5 日本原子力研究開発機構

J-PARC、物質生命科学実験施設(MLF)の BL23 で建設が進められている偏極中性子散乱装置 POLANO では、入射部の偏極子に Spin Exchange Optical Pumping (SEOP) 型の ^3He 核偏極中性子フィルターが採用されている。これは他の偏極デバイスと比較して、発散角の大きなビームに対応可能であり、広いエネルギー範囲の中性子の偏極が可能であることが理由である。

この SEOP 型中性子偏極スピンフィルターは、 ^3He とアルカリ金属が封入されたガラスセル、セル内の ^3He の核スピンの偏極に用いられる高出力のレーザー、レーザーの成形に用いられるレンズ等の光学系、セルの温度制御に用いられるオーブンとヒーター、セル内の磁場を均一に保つためのコイルと磁気シールドで構成されている。

POLANO では小型化、高性能化を目的に装置を構成する各コンポーネントの開発を行ってきた。特にフィルター用のガラスセルについては、 ^3He 、Rb、K を封入したハイブリットセルについて開発を行っている。SEOP ではレーザー照射によりセル内のアルカリ金属の電子スピンを偏極し、そのスピンの ^3He の核スピンの移行することで ^3He の偏極を行う。従来の ^3He 、Rb を封入したセルの場合、Rb-Rb 散乱による偏極ロスが大きいため、レーザーパワーのほとんどは Rb の偏極を補うために費やされているが、K を加えたハイブリッドセルでは K-K 散乱による偏極ロスは Rb に比べ極めて小さいため、偏極効率が飛躍的に向上する。現在ハイブリットセルの試作品を複数作製し(図1 ハイブリットセル試作品)、性能の評価を進めている段階で、今後は POLANO への最適化を行い、実機への導入を目指している。

発表ではこれらの技術開発を含めた POLANO における SEOP 型偏極中性子フィルターの開発状況について報告を行う。



図1 ハイブリットセル試作品

^3He 中性子スピンフィルター開発の現状と今後の計画

Current status and future plan of a ^3He spin filter development

奥隆之¹、酒井健二¹、廣井孝介¹、渡辺真朗¹、篠原武尚¹、相澤一也¹、加倉井和久¹、吉良弘²、林田洋寿²、桐山孝治²、鈴木淳市²、猪野隆³、大河原学⁴、能田洋平⁵、大山研司⁵、奥平琢也⁶、岡田晏珠⁶、北口雅暁⁶、清水裕彦⁶、
W.T. Hal Lee⁶、T.X. Tong⁷

1 原子力機構、2 CROSS 東海、3 高エネ研、4 東北大、5 茨城大、6 名大、
7 ANSTO、8 ORNL

我々はパルス中性子散乱実験への応用を目的として、 ^3He 中性子偏極フィルターの実用化研究を行っている。 ^3He 中性子偏極フィルターは、広いエネルギー範囲の中性子に有効である他、発散度の大きな中性子ビームの偏極も可能であるなど、優れた特徴を兼ね備えている。これまでに我々は、Volume Holographic Grating (VHG) 素子を用いて、スピン交換光ポンピング (SEOP) 用の小型レーザー光学系を開発し、シンプルで使い易いオンビーム SEOP 型 ^3He 偏極フィルターシステムを構築した。そして、そのシステムを用いて、J-PARC のパルス中性子ビームを用いて、小角散乱装置や反射率計における偏極度解析実験、偏極中性子イメージング試験などを行ってきた。現在、このシステムの適用範囲を拡張するため、 ^3He フィルターセルの短波長中性子対応やセルサイズ的大型化、レーザー光学系他周辺技術の改良、施設整備などを進めている。学会では、開発の現状と今後の開発・整備計画について発表する予定である。

単結晶中性子回折計 SENJU における in situ 光照射冷凍機 の開発

Development of a Cryostat for in situ Photo Crystallography on a Single Crystal Diffractometer SENJU

大原高志¹、花島隆泰²、宗像孝司²、茂吉武人²、鬼柳亮嗣¹、
中尾朗子²、黒田哲也²

1 原子力機構 J-PARC センター、2 総合科学研究機構

光照射によって誘起される発光や磁化といった固体物性は、様々な光学デバイスの開発に直結することから、これまで数多くの研究が行われてきた。近年、光機能性有機材料開発の進展に伴い、より複雑な構造を持つ物質の光誘起現象が研究対象となりつつある。このような光誘起現象に対し、試料に in situ で光照射を行いながらの単結晶中性子構造解析が実現できれば、分子中の水素原子の観察による光誘起化学種の特定や結晶中の磁気秩序の観察による光磁気現象の解明が可能となる。従来の中性子施設では必要となる試料結晶のサイズが大きく、試料内部まで光が届かないため、このような光誘起化学種の単結晶中性子構造解析はほとんど不可能であったが、J-PARC・MLF の BL18 に設置された単結晶中性子回折計 SENJU では 0.1mm³ 以下の試料結晶での構造解析が可能なることから、in situ 光照射を用いた構造解析の実用化が期待される。

そこで本研究では、SENJU において in situ 光照射下での構造解析を低温環境下で実現するためのクローズドサイクル冷凍機の開発を行った。この冷凍機ではキセノン光源(朝日分光製 MAX-303)からの光は真空フィードスルー付きライトガイドを通して真空槽内の試料に照射される。試料はピエゾ回転子によって 2 軸で回転できるため、構造解析に必要な回折点のほとんどを測定することが可能である。また、試料近傍のライトガイド先端部はスーパーインシュレーターで断熱し、ライトガイドを介した熱の流入を抑えた。試料位置の温度は光源 OFF で 8K なのに対し、400nm のバンドパスフィルター付きでの光照射で 11K、420nm のロングカットフィルター付きで 18K、フィルターなしでの光照射で 66K となった。本冷凍機を用いることで、光照射によるプロトン移動で生じた準安定化学種のクライオトラップによる構造解析や、低温下で起こる光誘起スピン転移に伴う磁気構造の変化の追跡が可能になると期待される。

J-PARC MLF におけるパルス強磁場システムの開発

Development of Pulse Magnet System in J-PARC

MLF

渡辺真朗¹、野尻浩之²

1 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター、2 東北大学金属材料研究所

近年、中性子や放射光をプローブとした数 10T 以上の強磁場下で行う実験・研究への要望が増えてきている。強磁場装置を用いた中性子散乱実験は、例えば、磁場誘起超伝導体などにおける強磁場中磁気相関の研究やマルチフェロイック物質などの新しい凝縮系の研究などが挙げられる。

J-PARC MLF において、強磁場を利用した中性子実験を行うユーザーの要望に応えるために、強磁場パルスマグネットシステムの開発をおこなっている。17テスラ以下程度では超伝導装置があるため、本装置は 30 テスラを目標としている。一方で、一般的に数 10 テスラ以上の強磁場装置は規模が大きいイメージがあるが、本装置は MLF の既存のビームラインに対して設置可能な小型な装置でなければならない。そこで数ミリ秒程度磁場を発生させるパルスマグネットシステムとすることとした。パルス磁場にすることで、強磁場を達成しつつエネルギー・パワーを抑えることで装置の小型化が可能である。

30 テスラを発生可能なパルスマグネットシステムを実現するためには、高電圧・大電流パルス電源および、強磁場に耐えられるコイルと試料スティックが必要である。本発表では、開発したコイルおよび小型・可搬型電源(2kV、8kA、パルス幅数ミリ秒)の通電試験結果と試料スティックの製作等について報告する。

J-PARC チョッパ一分光器四季におけるフェルミチョッパの高度化

Upgraded Fermi Chopper of the chopper spectrometer 4SEASONS at J-PAR

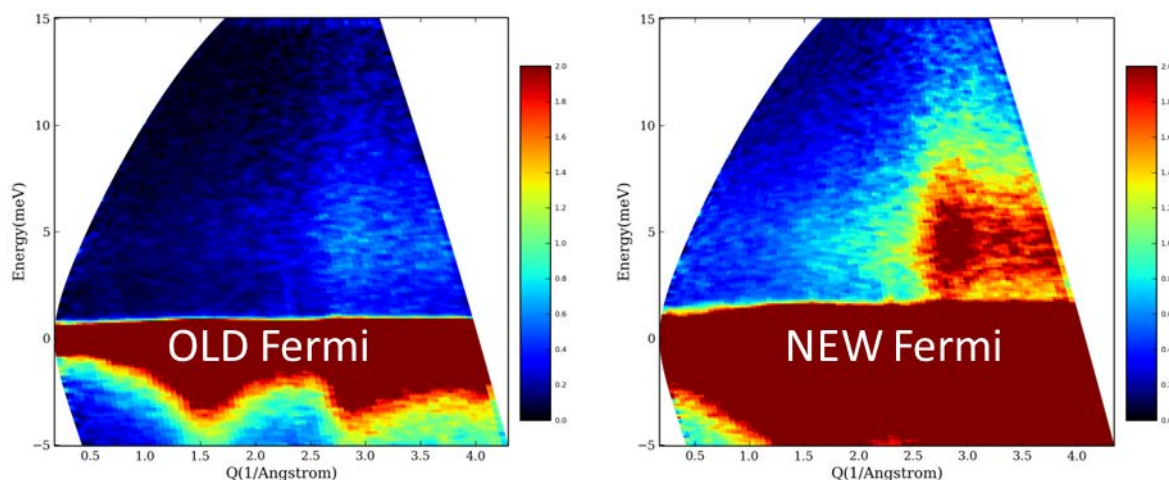
中村充孝¹、梶本亮一¹、稲村泰弘¹、青山和弘¹、神原理¹、川上一弘¹、
久保直也¹、蒲沢和也²、池内和彦²、飯田一樹²、石角元志²

1 JAEA J-PARC センター、2 CROSS

J-PARC 物質・生命科学実験施設では、複数台のチョッパ一分光器がユーザー実験に供されており、多岐に亘る研究分野において中性子非弾性散乱実験が行われている。なかでも、BL01 四季は大強度型の減速材(カップルドモデレータ)を見込み、ビームの単色化にフェルミチョッパを採用した分光器であり、熱中性子領域における性能を最大化するように設計されている[1]。

四季では 2008 年から 2014 年まで米国 SNS から借用したフェルミチョッパを使用していたが、このたび、スリット部の設計を見直した新しいフェルミチョッパを製作し、2015 年 3 月から運用を開始した。同一条件下で旧型のフェルミチョッパと強度を比較すると、低エネルギー領域において数十倍にも及ぶ強度ゲインを達成することに成功した。本発表では、新型フェルミチョッパの仕様や設計に関する詳細や測定例について報告する。

[1] R. Kajimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80, SB028 (2011).



図：四季で測定された石英ガラスの動的構造因子スペクトル。両者の測定条件は同一である。

偏極中性子散乱装置 POLANO での磁場接続評価 Estimations of magnetic fields for polarized neutron spectrometer POLANO

大山研司¹、坂口将尊^{2,3}、横尾哲也^{2,3}、南部雄亮⁴、伊藤晋一^{2,3}、
猪野隆^{2,3}、大河原学⁴、藤田全基⁴

1 茨城大院理工学、2KEK-物構研、3J-PARC センター、4 東北大金研

現在建設中の偏極中性子散乱装置 POLANO は、将来的には 100meV 程度までの広いエネルギー領域での偏極度解析を目指す分光器である。そのため、広いエネルギー領域で偏極を維持する磁場環境が必須である。三軸分光器とは異なり、実験中に磁場を最適化することが困難であることから、我々は計算による磁場分布評価と、テストベンチでの磁場測定を進めている。

POLANO は、磁場デバイスとして SEOP 型 ³He スピン偏極子用ソレノイドコイル、縦磁場ガイドマグネット、ヘルムホルツコイル、試料下流の扇形ガイドマグネット、偏極スーパーミラーアナライザー用のマグネットハウジングを配置する。有限要素法ソフト ANSYS でのシミュレーションにより、100meV 以下の領域でアナライザー入口で計算上 99%程度の偏極率を維持できるデバイス配置を見いだしている。ただし偏極子で 100%偏極していると仮定している。今回、その磁場計算の信頼性を評価するため、縦磁場ガイドマグネット、ヘルムホルツコイル、試料下流の扇形ガイドマグネットを計算で得た最適位置に配置したテストベンチを構築し、3D ガウスメーターを用いて磁場測定を行った。図 1 は測定した各点の磁場の大きさ（青）である。赤線は同じ配置での計算結果で、おおよそ一致している。下流側で大きくずれるのは、テストベンチではアナライザーハウジング（中心磁場：約 400 G）を配置していないためである。また、多くのシミュレーション結果から、この POLANO の配置では、磁場の大きさが 20G 程度あれば 100meV までは depolarization を押さえられることがわかっているが、図 1 で各部での実測値が 20G を下回らないことから、このデバイス配置でビーム中心で 99%程度の偏極率を維持すると期待できる。

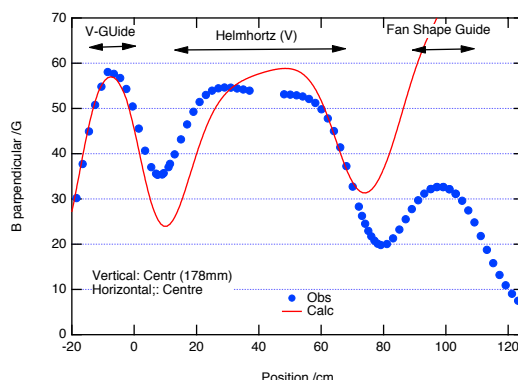


図 1 テストベンチでの磁場分布計測結果（青点）と有限要素法での計算結果（赤線）。ビームは左から右二征、計算ではアナライザーも含まれているため、下流側で計算値が大きくなっている。

特殊環境中性子単結晶構造解析装置 SENJU の性能 Performance of single-crystal neutron diffractometer, SENJU, at J-PARC

鬼柳亮嗣¹、大原高志¹、中尾朗子²、花島隆泰²、宗像孝司²、茂吉武人²、
黒田哲也²、田村格良¹、及川健一¹、金子耕士¹、川崎卓郎¹

1 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

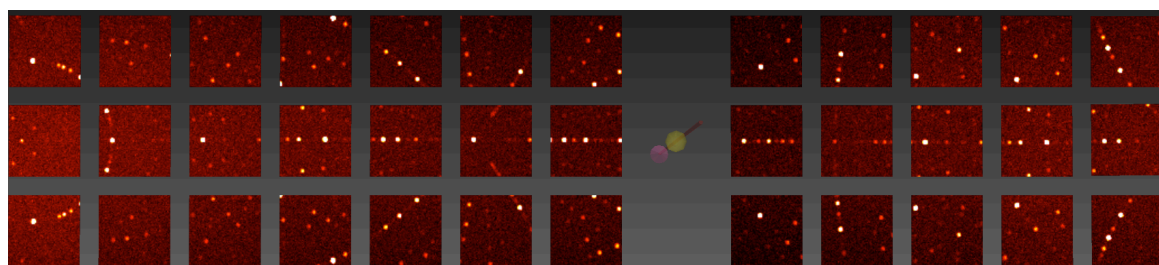
2 総合科学研究機構(CROSS 東海)

J-PARC・MLF の BL18 に設置された TOF-Laue 型単結晶中性子回折装置 SENJU は、2012 年にビームを受け入れ始め、現在共用装置としてユーザー実験が行なわれている。本装置は、無機物や低分子性物質、磁性体等を主な対象とし、特殊環境下(低温、磁場、圧力等)での精密な構造解析(結晶・磁気)を目的として開発された。特に、MLF の特徴である大強度の中性子を利用した微小単結晶(0.1mm^3)での測定や(1MW 時)、白色中性子と多数の2次元検出器を活かした、広い逆空間の効率的な測定を行うことが可能である。

主要な試料環境装置である4K 冷凍機は、コールドヘッド下部に低温で駆動可能な2軸ゴニオメータを持っており、冷凍機本体を動かすことなく、また試料を取り出すことなく、低温下で試料を回転し方位を変更することができる。最大7T の磁場を発生することのできる超電導マグネットでは、磁気散乱の測定に重要となる低波数領域(長波長領域: $4.6\text{\AA}\sim 8.8\text{\AA}$)にマグネット由来となるブラッグ反射が存在せず、また希釈冷凍機との組み合わせにより約40mK までの冷却も可能である。

測定されたデータに対しては、独自に開発された解析ソフトウェア STARGazer を用いて可視化(実空間、逆空間)、方位決定、積分強度計算を行い、得られる指数と構造因子から外部ソフトを用いて構造解析を行っている。

発表では、現在開発やコミッショニングを行っているその他の試料環境装置や実際のデータを用いて解析の現状を紹介する。



SENJU で観測される単結晶 TOF-Laue パターン(試料: $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)

チョッパ型中性子非弾性散乱装置「四季」の現状について Current status of the chopper-type neutron spectrometer 4SEASONS

梶本亮一¹、中村充孝¹、稲村泰弘¹、蒲沢和也²、池内和彦²、飯田一樹²、
石角元志²、中島健次¹、河村聖子¹、中谷健¹、神原理¹、久保直也¹、
青山和弘¹、川上一弘¹、山内康弘¹、細谷倫紀¹、相澤一也¹、桐山幸治²
1 J-PARC センター、2 CROSS 東海

四季は J-PARC・MLF に設置されている 4 台のチョッパ分光器の 1 つである[1]。そのカバーするエネルギー領域と運動領域はそれぞれおよそ $10^{-1} \sim 10^2$ meV, $10^{-1} \sim 10^1$ Å⁻¹ であり MLF の非弾性中性子散乱装置がカバーするエネルギー・運動量領域の中でも中程の領域を占める[2]。共用ビームラインの 1 台としてユーザー利用に供され、超伝導体、磁性体、誘電体、触媒、熱電材料等さまざまな物質の研究に用いられているが、性能および操作性・安全性のさらなる向上を目指して装置の高度化が続けられている。本発表では、新しい単色化チョッパの導入、検出器増設、データ収集・解析環境の更新、分解能計算の試み等、最近四季で行われたアップデートの状況について報告する。

[1] R. Kajimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB028 (2011).

[2] H. Seto et al., BBA – General Subjects, submitted.

MLF の中性子データ処理環境「空蟬」の高度化と現状

The current status of the data reduction software 'Utsusemi' in MLF, J-PARC

稲村泰弘¹, 伊藤崇芳², 中谷健¹, 鈴木次郎³

1. J-PARC センター, 2. CROSS 東海, 3. KEK

「空蟬」とは、J-PARC, MLF における非弾性散乱装置の装置制御・および解析環境として整備が始まったソフトウェアである。データ処理機能の面では、MLF が採用したデータ収集方式であるイベント記録方式をいち早く実用化し、非弾性散乱装置の解析環境として成果を上げてきた。例えば今や世界のスタンダードな測定として広まった Multi-Ei 手法の実現や、単結晶試料の多次元データ測定・可視化手法の実現などに貢献してきた。

一方、MLF におけるイベント記録方式のシステムは多くの装置で共通化されているものの、装置ごとに様々な検出器が使用され、生み出されるデータも細部で異なっている。現在、「空蟬」のイベントデータ処理機能をそれぞれの検出器に合わせて拡張し、多くの装置への導入を進めている。「空蟬」から装置制御ソフトウェアを分離しデータ処理環境として独立させたこともあって、結果として MLF の解析環境の基盤としての役割も持つようになっている。

しかしビームラインでの動作には問題が少ないものの、ユーザーの環境で動作させる場合の対応環境の少なさや、定期的なアップデートの配布手段やドキュメントが少ないなどいくつも問題を抱えているのも事実である。そこで本発表では、現在進めている「空蟬」のビームラインへの導入状況、Windows や MacOS 版の開発(Fig.1)や、新たな可視化など、高度化の状況と問題点を報告し、今後の展開について示す予定である。

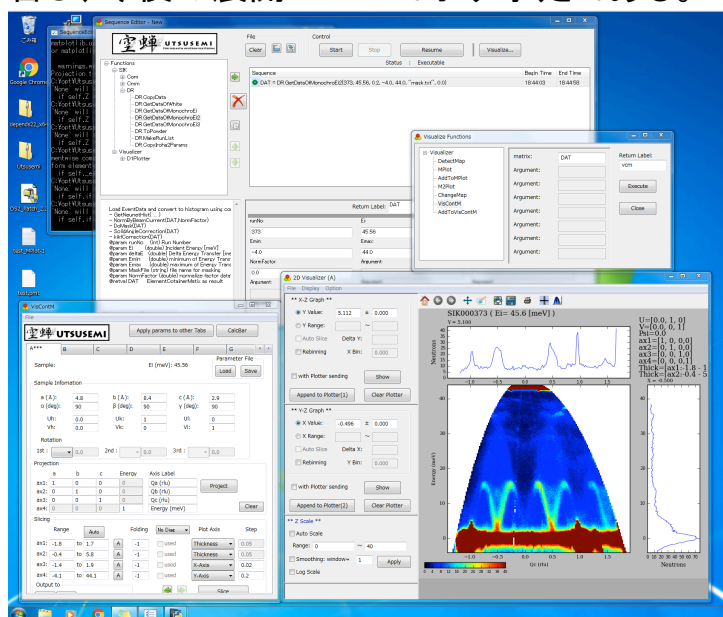


Fig.1 Windows 版空蟬のスクリーンショット

軽元素の蛍光X線ホログラフィー X-ray fluorescence holography for Light elements

八方直久¹、波田拓馬¹、戎佳宏²、細川伸也³、木村耕治⁴、林好一⁴

1 広島市大院情報、2 広島工大院工、3 熊本大院自然、4 名工大院工

蛍光X線ホログラフィー(XFH)では、特定元素からの蛍光X線強度の放出角度分布を測定する [1]。その特定の蛍光X線を分光するために、通常の測定ではグラファイト結晶分光器を用いている。集光の機能を持つ円筒型(曲率半径 25 mm)を用いた場合、試料一分光器間(分光器一検出器間)の距離を変えることで任意の蛍光を分光して計測できる。軽元素を測る場合、試料一分光器間距離が極めて短くなり(例えば Ca-K α では 43 mm)、分光器の筐体が入射X線に対する影となる。そこで本研究では軽元素の XFH 測定を目的として、入射X線を通すための「C字型」の新型結晶分光器を設計・製作し、試験測定を行った。

作製したC字型分光器を図1に示す。曲率半径 20 mm のグラファイト結晶を使用しており、切り欠きの部分に入射X線を通すことができるようになっている。この分光器を使って測定した Ca-K α ホログラムを図2に示す。試料は CaF₂ (001)単結晶で、入射X線のエネルギーは 9.0 keV で、検出器にはアバランシェフォトダイオード(APD)を使用した。大気吸収による減衰などの影響で蛍光X線強度は弱かったものの、定在波線が見られるホログラムを得ることができた。講演では、検出器にシリコンドリフト検出器(SDD)を使用した場合との比較などについても報告する。

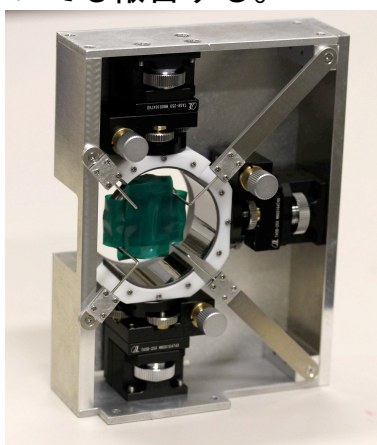


図1 C字型結晶分光器

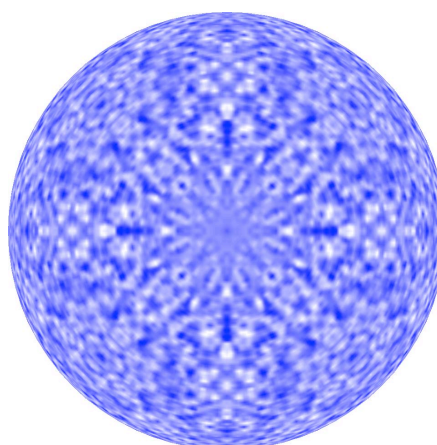


図2 入射X線エネルギー9.0 keV で測定した CaF₂ の Ca-K α ホログラム

[1] K.Hayashi, *et al.*, J.Phys.:Condens.Matter, 24, 093201 (2012).

MLF の装置制御ソフトウェアフレームワーク IROHA2 の 現状

The present status of the instrument control software framework 'IROHA2' in MLF, J-PARC

中谷健¹、稲村泰弘¹、森山健太郎¹

¹ J-PARC センター

J-PARC, MLF の標準実験装置制御ソフトウェアフレームワーク(IROHA2)は以下に示す機能ごとに分かれた複数のソフトウェアコンポーネントから構成されている。

- ・ デバイス制御サーバー 機器を個別制御、監視
- ・ 装置管理サーバー 測定・装置構成の管理、認証
- ・ シーケンス管理サーバー 自動測定
- ・ 統合制御サーバー 装置を統括、監視

IROHA2 は今年度表 1 に示す装置に導入され、実際の装置での運用が開始されている。装置への導入にあたって新しいデバイス制御モジュールの開発も進み、50 種類近いデバイスへの対応を実現しようとしている。また、今年度は高度化によりユーザーインターフェースの改良や外部システム(MLF 統合認証システム、MLF 連携データベース)との情報連携も開始される予定である。

本報告では IROHA2 の現状と高度化の状況について示す。

BL	装置名	導入状況
01	四季	デバイス制御、装置管理、シーケンス管理、統合制御
02	DNA	準備中
09	SPICA	デバイス制御
12	HRC	デバイス制御
14	AMATERAS	デバイス制御、装置管理、シーケンス管理、統合制御
18	千手	デバイス制御、装置管理、シーケンス管理、統合制御
19	匠	デバイス制御、装置管理
21	NOVA	作成中
22	螺鈿	作成中
D1		デバイス制御

表 1 MLF における IROHA2 導入状況

KEK-PF ハイブリット運転用の光パルスセクターの開発 4

Development of pulse selector for Hybrid mode of KEK-PF 4

田中宏和、小菅隆、足立純一
KEK PF

以前より開発している動の実験用の KEK-PF ハイブリット運転用の光パルスセクターについて、安定に運用を続けている 1 号機、2 号機に加え、課題である広開口、高真空をめざした磁気軸受型の 3 号機を開発している。KEK-PF では、時分割実験に適

したパルス特性を有したまま、時間平均光量を増やすハイブリット運転(HB モード)が試行されてきている。HB モードは、PF リングのフィリングパターンを 50mA の孤立バンチと比較的高密度なバンチトレインとで合計 450mA のリングカレントとするものである(図 1)。孤立バンチ部ではシングルバンチと同じパルス幅約 100ps の光が得られる。

この運転モードでは時分割実験を行うためには、孤立バンチによる事象のみを取り出す必要がある。TOF 実験などでは、高速な信号処理系による事象の弁別は原理的に難しい。機械的に光を選択するパルスセクターは、そのよう

な実験に汎用的に使える。

1 号機 2 号機で採用されている精密空気軸受と比較して、3 号機で採用した磁気軸受は、負荷容量は大きいが剛性が小さいことや真空中に完全に浮いていることなど、いくつか違いがあり、それによる問題点を解決すべく開発を続けており、その経過について報告する。

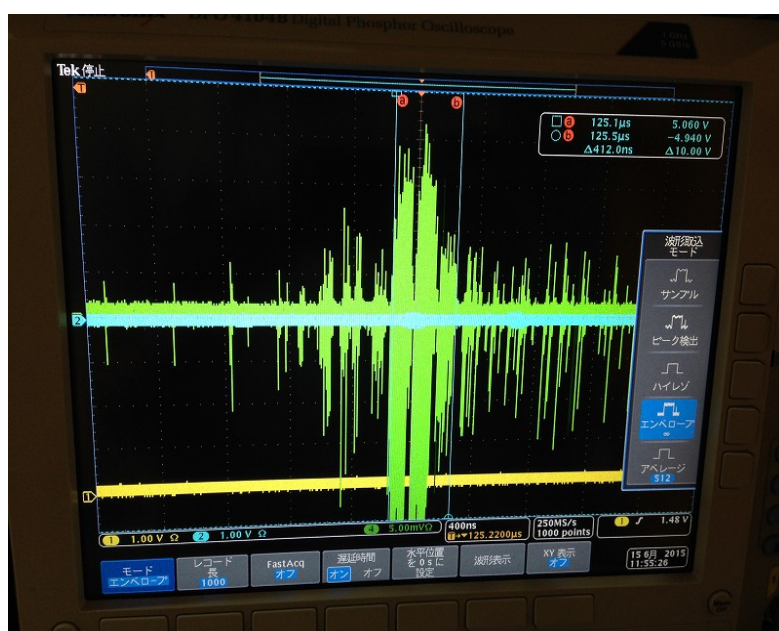
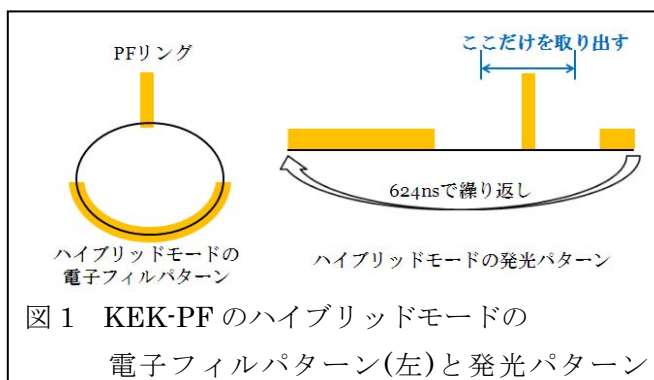


図 2 調整中の 3 号機の光の選択

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS の 2015 年度

A Cold-Neutron Disk-Chopper Spectrometer AMATERA in JFY2015

中島健次、河村聖子、菊地龍弥、稲村泰弘、川北至信、梶本亮一、中村充孝、
青山和弘、岩橋孝明、神原理、山内康弘、久保直也、若井大介
J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン

J-PARC 物質・生命科学実験施設に設置された冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS(図 1)は、パルス整形チョッパーと J-PARC の結合型減速材の高ピーク強度の組み合わせにより、大強度、高分解能を両立する非弾性・準弾性散乱装置であり¹⁾、2009 年の稼働開始以来これまで、装置の高度化を進めながら、磁性や液体、非晶質、生体物質内のダイナミクスから産業

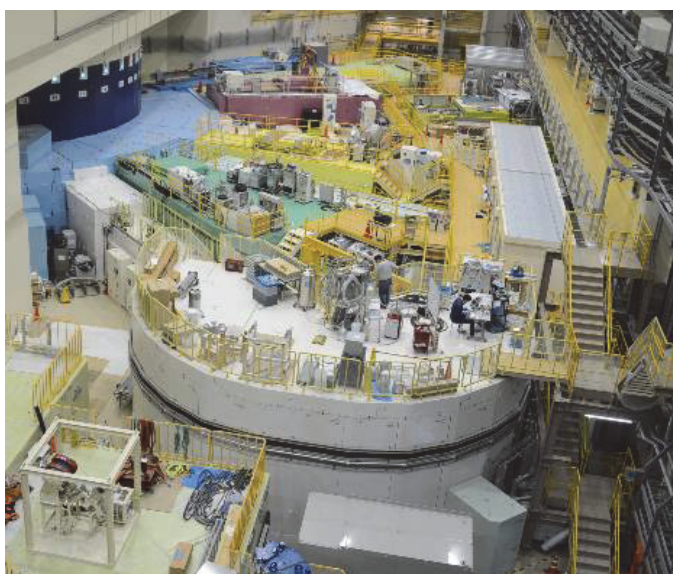


図 1 AMATERAS

利用に至るまで広い研究分野での利用に供されてきている。2015 年度においては装置課題の他、2016 年 2 月現在、2014B、2015A 期の一般課題 6 件、JAEA プロジェクト課題 2 件、元素戦略課題 1 件を実施している。また、これまで行われてきた AMATERAS の利用の成果として、2015 年には、1 件のプレス発表、7 件の学術論文、多数の学術的会合での発表等がなされている。一方で、装置の整備としては、検出器バンク間の仕切り(ベーン)の不具合の改修、様々な試料環境装置の利用の利便性を上げるための冷却水等ユーティリティ設備の拡張、実験データの質を向上させるためのバックグラウンド低減の作業等を進めてきている。

当日は、最近の成果例と合わせて、これら AMATERAS の近況を報告する。

Reference

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) SB028

偏極中性子散乱装置 POLANO における偏極 *Polarization in* the polarized neutron spectrometer POLANO

南部雄亮¹、横尾哲也^{2,3}、藤田全基¹、伊藤晋一^{2,3}、
猪野隆^{2,3}、大河原学¹、大山研司⁴

1 東北大金研、2 KEK-物構研、3 J-PARC センター、4 茨城大院理工学

偏極中性子を用いた非弾性散乱実験に特化した装置として、東北大学と高エネルギー加速器研究機構の共同でBL23 POLANOを建設している。2012年度より開始された建設工事は大詰めを迎えており、今年度は夏季停止期間に各種大型工事を行い、中性子ビームライン上の様々な機器の設置、配線・配管、調整を完了した。加えて、POLANOでの偏極中性子散乱に必要な磁場環境試験を行うためモックアップ装置を整備し、spin exchange optical pumping (SEOP) 型偏極中性子フィルターなどの開発を進めている。今後、J-PARCの放射線変更申請を経て、2016年度に初ビームの受け入れを目指している。

偏極中性子生成技術に目を向けると、定常炉での偏極技術は確立されているものの、核破碎中性子源における偏極技術はいまだ発展途上であり、多くの困難が伴っている。我々は、装置本体の建設と並行して、SEOP、Dynamic Nuclear Polarization (DNP) の偏極フィルター、スーパーミラーアナライザー、スピントリッパーなど各種偏極中性子生成に必要な技術の開発にも尽力している。本講演ではPOLANOにおける上述の中性子偏極デバイスを概観し、これからの偏極中性子生成方法の可能性、目指すサイエンスなどについて議論する。

超高速ダイナミクスワーキンググループ 2015 年度活動報告 Ultrafast dynamics WG 2015Fy

足立純一・山本樹・足立伸一・雨宮健太・岸本俊二・中尾裕則・野澤俊介・
小菅隆・豊島章雄・菊地貴司・丹羽尉博・田中宏和・
一柳光平・深谷亮・春木理恵・福本恵紀
KEK PF

超高速ダイナミクスワーキンググループは、次世代光源で実現されるフェムト秒領域での超高速ダイナミクス実験のための技術基盤を整備することを目指している。そして、超高速実験に要求される技術要素の開発途上の過程で、PF リングおよび PF-AR において、放射光のパルス性を活用した実証実験を推進している。

具体的には、ワーキンググループにて、レーザー-pump - 放射光 probe 実験のための基盤整備、パルスセクター開発、極短周期アンジュレータ開発、ハイブリッドモード運転活用のための検出システム開発に取り組んでいる。今年度の基盤整備の進捗状況と PF での時間分解実験の取り組みについて報告する。特に、BL-19B において取り組んでいる時間分解実験について紹介する。また、運用を開始した PF リングハイブリッドモード運転用のパルスセクター 1, 2 号機について、現状での詳細な仕様と利用例を示す。

WG では時間分解実験を活用していただくため、他大学・他機関との共同研究を積極的に進める方針である。ポスターでは、時間分解実験で準備している装置 { ピコ秒 Nd:YAG レーザー・時間ゲート機能付き軟 X 線 SDD・高繰返し高電圧パルス電源 } について仕様を紹介する。実現可能な実験について議論し、WG との共同研究を検討いただきたい。

AMATERAS のバックグラウンドの現状と対策 Current Status and Reduction Measures of Background on AMATERAS

菊地龍弥, 中島健次, 河村聖子, 川北至信, 稲村泰弘, 沢辺正樹, 若井大介
J-PARC センター

AMATERAS は MLF の BL14 に設置された低エネルギーチョッパ型分光器である。我々は装置グループとして、AMATERAS の高度化に取り組んでいる。チョッパ型分光器で測定する中性子非弾性散乱は、シグナルが非常に弱いためバックグラウンドとの S/N が非常に重要である。バックグラウンドの低減は装置の性能に係わる重要な課題である。AMATERAS は、これまでに行った種々の対策によりバックグラウンドレベルの低い装置として高い評価を受けている。その中でさらなる低減を目指して、これまでの対策から逃れたバックグラウンドについて、その原因を特定し対策を行っている。本発表では、試料環境装置由来を除いたバックグラウンドについて報告を行う。具体的には、ビームに依存しないバックグラウンドおよびビーム輸送系由来のバックグラウンドについて取り上げ、現状と対策および一部について対策の結果を報告する。

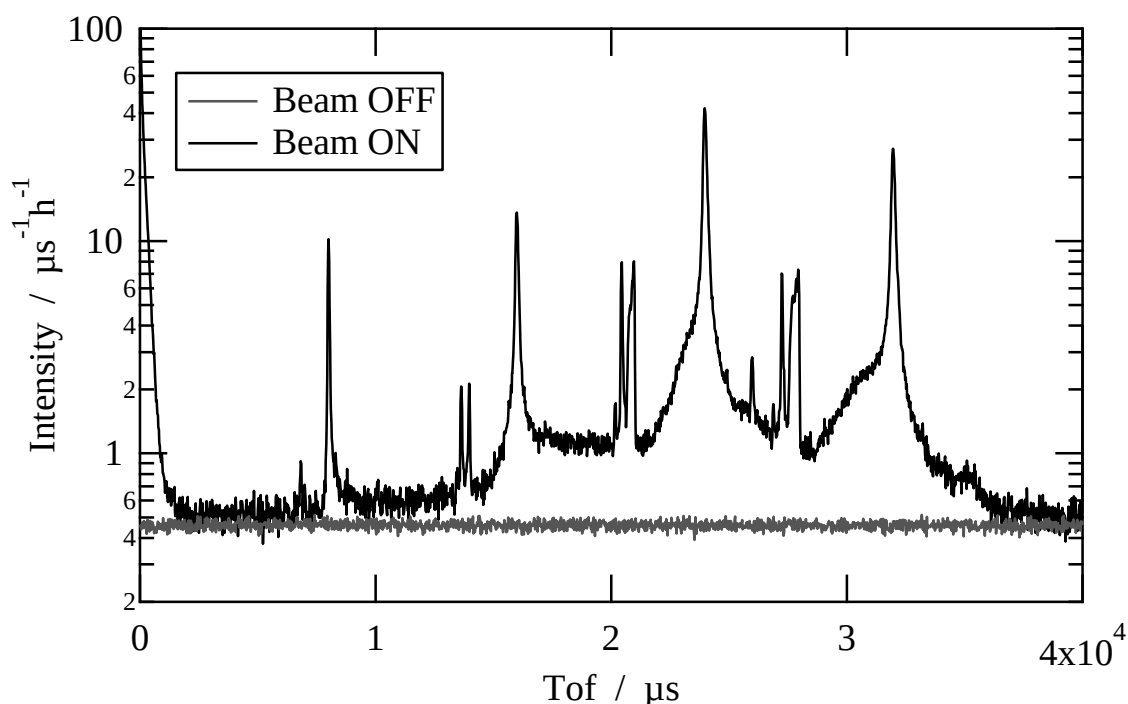


図 バックグラウンドの Tof シグナル。試料からの強度はピークトップで3桁以上大きい。

高強度中性子全散乱装置 NOVA における その場測定環境 In situ Environment at High Intensity Neutron Total Diffractometer NOVA

池田一貴¹、大友季哉^{1,2}、大下英敏¹、金子直勝¹、瀬谷智洋¹、
鈴谷賢太郎³、藤崎布美佳²

1 KEK 中性子、2 総研大 高エネ、3 JAEA J-PARC センター

J-PARC MLF BL21 高強度中性子全散乱装置 NOVA は結晶の構造解析に十分適用できる分解能($\Delta Q/Q \sim 0.35\%$)と広い Q 測定領域($Q = 0.01 \sim 100 \text{ \AA}^{-1}$)を有しており、結晶、アモルファス、液体など多様な物質の構造を解析できるため、水素貯蔵材料関連物質の平均・局所構造が調べられてきた[1-4]。また、バックグラウンドを低減して NOVA の高強度を活かすことにより、短時間(40 msec)や少量試料(1.4 mg)の測定にも挑戦してきた[5]。一方、NOVAでは最高圧力10 MPaの(重)水素ガス環境下によるその場中性子散乱測定が可能であり、単結晶サファイア製耐圧容器により Pd 粉末の重水素吸蔵過程などを調べてきた。さらに、その場測定の時間および構造解析に関する精度を向上させるため、V 製耐圧試料容器に封入した $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 粉末の室温における水素吸蔵過程の中性子散乱曲線を測定して、10 sec 程度の時間間隔における $S(Q)$ および $G(r)$ から準安定相の生成を調べた。また、V 製耐圧試料容器の径と肉厚を調整して二重構造容器を設計することにより、試料の水素吸蔵反応における最大数 10 %の体積膨張による容器内部応力を緩和するとともに、水素透過性が低い酸化物を容器表面に修飾することにより安定なその場測定環境を整備した。その他、5 ~ 700 K 程度の温度を制御するその場測定環境についても報告する。

[1] Ikeda et al. *Mater. Trans.*, 52, 598–601 (2011).

[2] Machida et al., *Phys. Rev. Lett.*, 108, 205501 (1)–(5) (2012).

[3] Ikeda et al., *Mater. Trans.*, 55, 1129–1133 (2014).

[4] Takagi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 5650–5653 (2015).

[5] 池田ら, 波紋, 25, 161–165 (2015).

福島県中通り地方の放射線ひばくの安全性評価

¹川合 将義, ²下 道國, ³諸葛 宗男

¹KEK, ²藤田衛生保健大学, ³(特定非営利活動法人)パブリックアウトリーチ

東京電力福島第一原発事故後約5年、年間追加被ばく50ミリシーベルト(mSv)以下の地域の除染進捗率は、計画の約70%、福島県中通りの生活環境の空間線量率は(年間追加被ばく1mSvを与える)0.23マイクロシーベルト(μ Sv)/時間を超えるところのごくわずかになった。しかし、除染後も避難した人たちの帰還が遅れている。その理由は、生活環境周辺の林野の空間線量率が、除染基準の0.23 μ Sv/時間の未達成による不安である。その状況に対して、2013年秋に来日したIAEA調査団は、「除染において1 mSv/yに拘らず」で象徴される助言を行った。しかし、その言葉が住民の理解を得たと思われえないし、一部の自治体の首長からも、1mSv/yが帰還の条件だという発言が出ている。

今回、福島の実況の安全性について評価したので、その結果を報告する。まず、放射線被ばく影響としてICRPが出している100 mSv当りのがん死亡増加0.5%に基づき、1 mSv/yのリスク係数が、 4.5×10^{-7} であり、交通事故死に比べて2桁低いことが分かった。また、UNSCEAR2000に基づいて、自然放射線による国別平均の年間被ばく線量率を評価し、福島における放射線被ばく量と比較した。その結果、ヨーロッパにおける自然放射線に被ばく量が、福島市や郡山市などの中通りの主要都市のセシウム放射線も含む被ばくより高いか、同程度であることが分かった。今後、この結果は、福島の風評を除くため、放射線のリスクコミュニケーションに活用できるものと考ええる。

大学一年生教養基礎科学実験と量子ビーム Introduction to Quantum Beams for the First Grade University Students at the Experimental Lessons

大橋 一隆¹ 1 電気通信大学・大学教育センター 非常勤講師

概要 大学学部1年生に、放射光等の量子ビームを周知することは、研究者・技術者育成の基盤になると考えられる。量子ビーム施設のような大型実験装置の財源の多くは血税(税金)であり、納税者である国民の同意獲得の契機拡大になることも考えられる。さらに、量子ビーム分野のみならず、科学全般の拡大に繋がることも期待している。筆者は、学部1年生化学実験授業で、放射光関連のトピックスを導入していたが^{(1),(2)}、量子ビーム全般の紹介についても検討中である。本発表では、電通大での基礎科学実験授業における放射光の紹介例すなわち授業実践を報告すると共に、今後の課題として、放射光のみならず、量子ビーム全般を扱う教材開発についても言及する予定である。

放射光関連のトピックスと授業効果、アンケートの結果等 大学一年生教養基礎科学実験の例としては、電通大・全学必修科目の学部1年生化学実験、科目名「基礎科学実験 B」⁽³⁾が相当している。全12の実験テーマのうち、「MO」(紫外可視吸収スペクトル測定と分子軌道法)の実験開始前に、教員による説明講義60分程度のうちの数分で、放射光に関するトピックスについて、アトラクションの形式で導入した。トピックスとして、「はやぶさ」の微粒子の分析、KEK・PF はやぶさ微粒子分析プロジェクトや、放射光に関する参考文献⁽²⁾を紹介した。授業内容を考慮して、「X線領域でのスペクトル測定」を強調した。2011年度からのアンケートを総括すると、概ね好評であった。本発表は、既発表⁽²⁾同様、放射光利用⁽⁴⁾や文化財分析⁽⁵⁾の経験を教育に生かす試みである。
今後の課題 放射光を含めた量子ビーム全般を扱う教材開発について、量子ビームによる各種試料の分析法などを紹介することを検討中である。

(1)教育現場における最高の実りを求めて(シリーズ発表、全4回) 大橋一隆
第2回～第5回 智のシンポジウム 論文集、東京大学、2009～2012

(2)学部学生化学実験授業における放射光トピックス 1～4(全4回)

大橋一隆 第39回 PFシンポジウム OU-1 2012

KEK・IMSS サイエンスフェスタ(第1回 280X 2013、第2回 260W 2014、
第3回 294W 2015)

(3)平成27年度 基礎科学実験 B(化学実験) 電通大編 共立出版 2015

(4)博士論文書籍化 ISBN:978-4-903732-01-05(PDF), ISBN:978-4-903732-02-2(冊子体)

(5)グロー放電質量分析法などを用いた犬釘資料の自然科学的研究 大橋一隆・齋藤努・
岩崎廉・高塚秀治 国立歴史民俗博物館研究報告 第72集 81頁 1997

MLF 中性子利用制度・支援体制に関する産業界の要望 Industry's Demands for Activation of Neutron Utilization at J-PARC/MLF

森井幸生、石井慶信
(一財)放射線利用振興協会

一般財団法人放射線利用振興協会が一般財団法人新技術振興渡辺記念会から平成 26 年度科学技術調査研究助成(下期)を受けて、平成 26 年 11 月から平成 27 年 10 月までの 1 年の期間内に産業界を中心とした中性子ビーム利用者で今後の利用を予定している 51 名(検討中 3 名を含む)と面談し、中性子ビーム利用施設 J-PARC/MLF や JRR-3 が備えるべき利用制度と支援体制についてアンケートを採ると共に関連意見を尋ねたので、その結果を報告する。この調査結果を基礎として当協会が纏めた J-PARC/MLF への提言についても説明する。

MLF における中性子利用において産業界が最も必要と考えているのは、企業の研究開発スピードに合う課題採択システムを構築して関連する全てのビームライン(BL)に適用して産業利用を活性化して欲しいということである。具体的には、回答者の 9 割が年 2 回の定期公募ではなく、申し込みから利用までの期間が 30~40 日となる随時公募を希望している。つまり、年間 7~9 回の随時公募にして欲しいと望んでいる。また、75%の回答者が試料だけを施設へ送り込むメールインサービスや実験、解析、報告を代行してくれるサービスを希望している。さらに、回答者の 62%が高度なデータ解析支援を希望しており、装置グループ、解析専門機関、大学研究室などとの連携斡旋の希望が大きい。これらの要望のいくつかは、BL20 において先行的に実現しているが、他の BL ではまったく実現していない現状にある。

J-PARC において学术界利用と産業界利用の両立を目指すという設立目的を果たすためには、施設を定常的に運転すると共に、上記の産業界の要望を是非とも実現すべきである。そのためには、MLF の BL において夫々の事情にあった随時利用ビームタイム枠を設けて産業利用を迅速に実施する制度設計と支援体制の構築が必要である。

J-PARC: 大強度陽子加速器施設 J-PARC/Japan Proton Accelerator Research Complex

山田 悟史

J-PARC センター MLF 広報チーム

Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) は、素粒子物理、原子核物理、物質科学、生命科学、原子力など幅広い分野の最先端研究を行うための陽子加速器群および実験施設群の呼称である。高エネルギー加速器研究機構(KEK)と日本原子力研究開発機構(JAEA)の共同事業として茨城県東海村に建設され、世界に開かれた多目的利用施設として 2008 年より運用が開始された。

J-PARC の最大の特徴は、世界最高クラスである 1MW の陽子ビームで生成する中性子、ミュオン、K 中間子、ニュートリノなどの多彩な 2 次粒子ビーム利用にある。J-PARC の陽子加速器群は 400MeV リニアック、3GeV Rapid Cycling Synchrotron (RCS)、50GeV Main Ring (MR)から構成され、世界最高クラスの大強度陽子ビーム生成を目指している。RCS からの陽子の 90%以上は、物質・生命科学実験施設(MLF)に導かれ、パルス中性子およびパルスミュオンの生成に利用される。残りの陽子はMRに導かれて更に加速され、2 箇所の実験施設で利用される。このうちハドロン実験施設には遅い取出しでビームを導き、K 中間子を用いた素粒子・原子核実験が行われる。これに対し、早い取出しで MR より蹴り出された陽子ビームはニュートリノ実験施設に導かれ、ここでパイ中間子を経由して得られたニュートリノが岐阜県のスーパーカミオカンデに発射される(T2K 実験)。



J-PARC/物質・生命科学実験施設(MLF) J-PARC/Materials and Life Science Experimental Facility (MLF)

山田悟史

J-PARC センター MLF 広報チーム

J-PARC は世界最高レベルの陽子加速器群および 2 次粒子を利用する実験施設群であり、世界に開かれた多目的利用施設である。その中で物質・生命科学実験施設(MLF)は、出力 1MW のプロトンビームから生み出される世界最強のパルス中性子およびミュオンを用いることで、最先端の科学研究を推進することを目的としている。MLF は原子力機構および KEK が共同で管理運営しており、加えて総合科学研究機構が登録機関としてユーザー支援等に参画することで、ユーザー実験に対する手厚いサポートの実現を目指している。

MLF では 2015 年 2 月現在で 20 台の中性子実験装置と 3 台のミュオン実験装置が稼働(コミッショニング含む)しており、加えて低温や高温、磁場、高圧といった様々な試料環境デバイスが整備されている。これらの実験装置では毎年 2 回(5 月、10 月)の一般課題公募が行われる。MLF で行われる研究分野は物理学、化学、生物学、物質科学、地球科学、材料工学等と幅広く、基礎研究だけでなく産業応用研究も数多く行われている。2008 年の運転開始以来国内外の大学や研究機関、更には企業に所属する数多くの研究者が実験に訪れてきた。2015 年度は新たな装置の共用開始や加速器の出力上昇も予定されており、今後更なる利用者の増加が期待される。

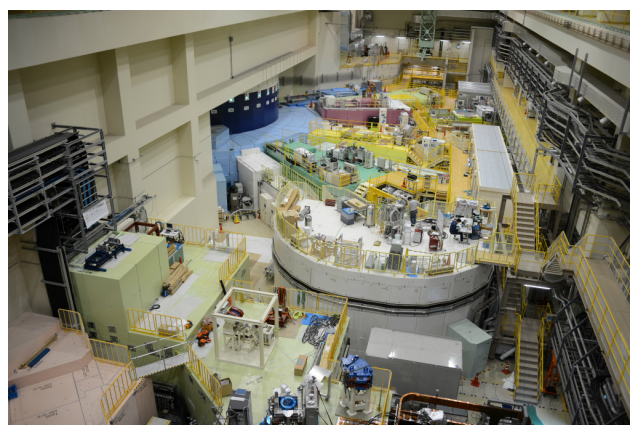
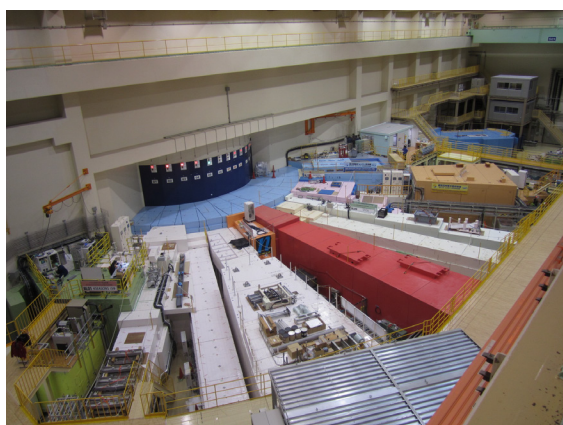


図 MLF 実験ホール内の様子(左)第 1 実験ホール(右)第 2 実験ホール

J-PARC/MLF における KENS 実験装置 KENS instruments at J-PARC/MLF

大友季哉

KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系

物質構造科学研究所・中性子科学研究系(KENS)では、J-PARC 物質・生命科学実験施設において、5台の中性子実験装置を稼働させ、大学共同利用を展開している(下表)。加えて、2台が建設中であり、BL06 VIN-ROSE は、2014 年 4 月より中性子ビームを使ったコミッショニングを開始しており、BL23 POLANO は、2015 年秋より中性子ビームを使ったコミッショニングを開始すべく建設を進めている。

BL	装置名	特徴
BL05 NOP	基礎物理実験装置	基礎物理、中性子光学研究
BL08 SuperHRPD	超高分解能粉末回折装置	高分解能で粉末結晶中のわずかな構造変化を観測
BL12 HRC	高分解能チョッパ分光器 (東大物性研との共同運営)	磁気励起や格子振動などの素励起を高分解能中性子非弾性散乱により観測
BL16 SOFIA	水平型反射率計	多様な環境下における物質界面の構造を短時間で観測
BL21 NOVA	高強度全散乱装置	水素化物の規則・不規則構造解析を中心に、磁性体、ガラス、液体等の様々な物質構造を解析
BL09 SPICA	特殊環境粉末回折装置 (NEDO RISING プロジェクト)	蓄電池材料の構造をその場観測することに特化した粉末回折装置
BL06 VIN-ROSE	スピンエコー装置 (京大連携)/建設中	物質中のスローダイナミクスを観測
BL23 POLANO	偏極中性子回折装置 (東北大連携)/建設中	偏極中性子を用いて磁気励起と格子振動を分離して観測

各装置においては、他大学・他機関の研究者とともに S 型課題申請によるプロジェクト型研究が展開されており、また稼働中の装置については、一般課題公募(年2回、<http://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/applying/koubo.html> 参照)が行われている。

また、より高度な中性子実験を実現するため、中性子検出器開発、データ集積システム、偏極中性子デバイス等の基盤技術開発も、KEK 素核研や JAEA とともに進めている。

ポスターでは、最新の成果について紹介する。

J-PARC ミュオン科学施設(MUSE) J-PARC Muon Facility(MUSE)

ミュオン科学施設では、中性子源に至る陽子ビームライン上に 20mm 厚のグラファイト第 1 標的、付随するスクレーパ（テーパー状にビームの通り道に穴が開いているコリメータ）群を設置し、パイオン、ミュオンを発生させている。第 1 標的からは、下流 60 度の取り出し角度で、2 本のミュオンライン（D ライン、H ライン）、上流方向には 135 度の取り出し角度で 2 本の表面ミュオンビームライン（U ライン、S ライン）、合計 4 本の 2 次ビームラインが引き出され、実験に供される。

1) D ライン：5-50MeV 崩壊ミュオンと表面ミュオンが得られる汎用ビームラインであり、広く、共同利用実験に供されている。崩壊ミュオン正・負ビームは、ミュオン標的で生まれたパイオンを取り込み、長尺の超伝導ソレノイド中に閉じこめながら飛行させ、ミュオンに崩壊させる事で得られる。現在、 $10^{6-7}\mu^\pm/\text{秒}$ の崩壊ミュオンが D1、D2 実験エリアに導かれ実験に用いられている。一方、表面ミュオンビームは、ミュオン標的内で発生した正パイオンが標的中で崩壊して飛び出してくる正ミュオンで、エネルギーは、4MeV 程度である。ビーム時間構造に合わせた正確なパルス形状のキッカー電磁石により $10^{6-7}\mu^+/\text{秒}$ の世界最高強度のパルス状表面ミュオンビームが D1、D2 実験エリアへ輸送されている。

2) S ライン：上記に述べた 4MeV の比較的能量が低く、主として物性研究に多用されている表面ミュオンビームが得られる。ビーム時間構造に合わせた正確なパルス形状の静電キッカー装置、ビームスライサーにより $10^{6-7}\mu^+/\text{秒}$ の強度のビームが 4 つの実験エリア（MLF 第 1 実験室）へ輸送される。2014 年 11 月に施設検査を合格し、2015 年秋にファーストビームが得られた。

3) U ライン：大立体角表面ミュオン捕獲軸収束電磁石、超伝導湾曲ソレノイド磁石等により、D ラインを 20 倍以上上回る大強度表面ミュオンが引き出される。得られた世界最高強度表面ミュオンとパルス状レーザーを組み合わせる事によって高輝度の超低速 μ^+ ビームが得られる。パルス幅 0.5-1ns、サイズ $\phi 0.5-1\text{mm}$ の微小ビームが実現され、これまで不可能とされた高時間分解能で、微小な単結晶・薄膜試料をも対象とする事ができる。現在、コミッショニング中である。

4) H ライン：ミュオニウムの超微細構造の精密測定や第 2 世代のレプトンであるミュオンから第 1 世代の電子への変換現象を精密に測定する実験、更に加速して、ミュオン異常磁気能率の精密測定（g-2）や EDM 等の比較的長期間にわたる基礎物理実験が計画されている。

フォトンファクトリー Photon Factory

放射光科学研究施設

フォトンファクトリー (PF) は、1982 年に放射光発生に成功してから、加速器・装置の性能向上、設備の充実を図ることにより、全国の大学・研究機関等の研究者による放射光利用研究を推進している。また、1987 年に放射光利用実験が開始され、1997 年からは放射光専用リングとなった PF-AR から、特色ある研究成果が生み出されている。PF, PF-AR を合わせて現在の有効課題数は 800 件を超え、毎年約 3500 名のユーザーに利用されている。

2014 年度は運転経費の大幅削減と電気代の高騰により、PF では 2328 時間、PF-AR では 1992 時間の運転となり、1～3 月のユーザー実験が実施できなかった。この事態を受けて、PF-UA が中心となり、PF のビームタイム確保に関する要望書を文部科学大臣宛に提出していただくなど、多くのユーザーからのサポートの結果、2015 年度は PF が 3048 時間、PF-AR は 2784 時間と、2014 年度に比べて長い運転時間を確保できる見込みである。改めてユーザーの皆様のご協力に感謝いたします。

また、2016 年 2 月より始まった superKEKB の立ち上げ・調整運転に伴い、2016 年 2 月から 6 月までは、PF リングの連続入射およびハイブリッドモードでの運転は行なわれない。

真空紫外・軟X線領域では、中・長直線部を利用した挿入光源ビームラインを中心に整備を行なっている。2015 年 2 月に、BL-13 および BL-28 のアンジュレーター更新が行なわれた。両ビームラインともに、利用できる偏光の種類が増えるとともに、輝度の向上が図られている。BL-2 は、2 台のアンジュレーターをタンデム配置し、30eV～4keV 程度の広いエネルギー範囲の光が利用できるビームラインとして整備を進めてきたが、2015 年秋から一部の実験について共同利用に公開を始めた。

タンパク質結晶構造解析ステーション BL-17A では、試料位置直前に集光光学系を追加することでビームの微小化を実現した。また、大面積のピクセルアレイ型検出器 PILATUS3 S6M を導入した。この結果 10～20 μm の微小ビームが利用できるようになり、ビーム強度も 10～30 倍に向上している。また、10 月から結晶化プレートに直接X線を照射して回折データを得るモードが公開された。高温高压X線実験ステーション AR-NE5C では、分光器および測定システムの整備を行い、XAFS 実験が可能になった。今後は高压X線回折・吸収分光複合実験システムを整備し、ユーザーに公開する予定である。

構造物性研究センター活動報告 Activity Report on the Condensed Matter Research Center (CMRC)

門野良典^{1,2}

1 KEK 物構研、2 J-PARC MLF

構造物性研究センターは、「マルチプローブの有効活用による先端的物質科学」を推進するための研究系を横断する組織として2009年度に設立され、最初の6年間(中期計画期間)においては強相関電子系の物性を中心に多くの成果を挙げてきた[1]。この度、2015年度からを第二期として新体制で研究に臨むことになり、これに伴って下記のように新たに5つの提案型研究プロジェクトを公募・選定し、継続する3つの受託型プロジェクトとともに昨年10月から再スタートを切った。本ポスター講演では、これら8プロジェクトの現状と展望について紹介する。

1)提案型プロジェクト

量子ビームを用いた多自由度強相関物質における動的交差

相関物性の解明

佐賀山基

分子システムにおける物性制御

熊井玲児

強相関酸化物超構造を用いた新奇量子状態の観測と制御

組頭広志

強相関電子系における局所構造変調が誘起する創発現象

藤田全基

$P-V-T-d\epsilon/dt$ 構造物性

船守展正

2)受託研究型プロジェクト

量子ビームを用いた元素戦略・電子材料の研究

村上洋一

高性能磁性材料開発のための量子ビーム解析

小野寛太

中性子とミュオンの連携による「『摩擦』と『潤滑』の本質的理解」

瀬戸秀紀

[1] CMRC Annual Report, 2010-2014

構造生物学研究センター Structural Biology Research Center

構造生物学研究センター(SBRC)は、物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(PF)内の組織として 2000 年 5 月に発足し、2013 年1月より千田俊哉センター長を中心とした体制で研究活動に邁進しています。

当センターは PF と PF-AR において 5 本の生体高分子用ビームラインの研究開発を行い、外部ユーザーの共同利用に供しています。ビームラインに関する最先端の研究としては、タンパク質に含まれる天然の硫黄原子を利用した位相決定法の開発(S-SAD)や、理化学研究所(SACLA)と共同で X 線自由電子レーザーによる立体構造決定法の開発を行っています。また同時に、独自の構造生物学的研究を行い、エピジェネティック情報伝達機構の解明、真核細胞生物の転写反応制御機構の解明、ピロリ菌感染機構の解明、難分解性物質分解酵素の反応機構の解明、膜輸送・翻訳後修飾機構の解明など、生命現象の背後にある分子機構を立体構造情報に基づいて解明するといった、生物学的に重要なテーマに取り組んでいます。これらの研究には様々な階層での立体構造情報を取得することが必須であり、放射光における立体構造解析と電子顕微鏡や NMR による立体構造解析を組み合わせることが不可欠であるため、現在は電子顕微鏡・NMR による解析を外部との共同研究により推し進めています。さらに、文部科学省・創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業(PDIS)に拠点代表機関として参画し、解析領域・生産領域において主要な役割を担っています。現在、当センターには約 50 名のメンバーが所属し、約半数がビームラインの研究開発とユーザーサポートに従事し、約半数が構造生物学的研究に従事しています。

結晶用ビームライン(PX:BL-1A, 5A, 17A, NW12A, NE3A)は、主に外部のアカデミックユーザーの共同利用に供され、放射光共同利用実験審査委員会(PF-PAC)の審査を経て、各ユーザーにビームタイムが配分されています。申請数は年々増加傾向にあり、生命活動において根源的な反応を担う因子の結晶構造解析・高難度結晶の構造解析など、科学的に重要性の高い課題へビームタイムが配分される傾向があります。ビームタイムの一部は企業利用に割り当てられ、現在は国内 16 社に利用していただいております。主に創薬の基盤情報となりうる結晶構造解析が行われています。この目的で、2009 年にアステラス製薬株式会社に御協賛いただき、ハイスループットのタンパク質結晶用ビームライン AR-NE3A を建設しました。また、PDIS の支援を受けて、溶液散乱用ビームライン(BioSAXS:BL-6A, 10C, 15A)の高度化を積極的に推進しています。

ERL 計画推進室報告 Present Status of the ERL Project

河田 洋、KEK・ERL 計画推進室

この 1 年間の ERL 計画推進室の状況を報告する。坂中氏の口頭発表要旨もあり、詳細はそちらを参照頂きたい。

2015 年度は正に cERL のビーム開発に関して着実な進展が行われた。平均電流値に関して 2014 年 3 月の 0.01mA から 0.1mA への増強運転を確立し、現在 1mA への電流増強に向けて調整運転を行っている。また、その増強した電子ビームを利用する応用として、JAEA の核セキュリティのプロジェクトと光量子のプロジェクトと協力して、レーザー逆コンプトン散乱 X 線の発生に成功している。一方、ビーム開発では 0.5pC/バンチの運転で、0.3~0.4mm・mrad の規格化エミッタンスを達成し、更なる高バンチチャージでのビーム開発を継続して進めている。

ハードウェアの増強(改造)に関しては、11 月末にアーク部に 6 極電磁石を追加し、100 フェムト秒のバンチ圧縮の開発研究を 2016 年度に精力的に行うことが出来る基盤が出来上がり、電子銃も 390kV から 490kV まで安定に高圧印加できるように改造を行い、その結果、空間電荷効果の低減から更なる高輝度電子ビーム開発を開始できる改造を行っている。また、超伝導空洞の劣化(フィールドエミッション発生)に関して、パルスエージングを行う事により、性能を回復できることを確立したことも、重要が開発結果である。

一方、ERL 技術の他の応用として、半導体の微細加工(10nm 以下)を目指した大強度の EUV 光源(10kW 以上)が 800MeV の ERL の中に FEL を導入することによって実現できる可能性の設計研究を開始し、その検討を国内の関連メーカーからなる「EUV 光源産業化研究会」を立ち上げて、その実現に向けての検討を開始している。この検討は、一見、放射光利用から離れているように思われるかも知れないが、LCLSII のような CW-FEL の更なる上を目指すもので、逆にこの検討を進めることで CW-FEL の技術構築に直結するものと理解している。

施設紹介: フォトンファクトリーにおける産業利用 Industrial Use of Synchrotron Light at the Photon Factory

KEK・物質構造科学研究所・PF 産業利用促進 Gr

KEK は大学共同利用が主務であるために、PF の利用者は大学等の研究者が主であるが、施設は企業ユーザーにも広く開かれており、最近では毎年 50～60 社にご利用頂いている。制度としては共同研究、有償・成果専有可の施設利用、共同利用などを揃え(表 1)、企業ユーザーに対してきめ細かな共用サービスの提供を心がけている。また、必要に応じて大学等の研究者との橋渡しも行い、今後も積極的に産業利用を進める方針としている。

PF の産業利用を分野別で見ると最も利用度が高いのが薬剤やタンパク質の結晶構造解析であり、この分野の放射光利用は定着している感がある(図 1)。特に、創薬等支援技術基盤プラットフォームや産学官の共同研究等によるタンパク質構造解析の方法論や最新のハイスループット技術の開拓が産業利用の好循環を生み出している。その他ではナノ材料、電池・エネルギー、半導体・電子材料、技術研究、構造材料、触媒などが挙げられる。利用事例としては、リチウムイオン電池正極材料の *in situ* XAFS、半導体ウエハの不純物元素マッピング、SiC 単結晶の転位の解析、CVD ダイヤモンドのトポグラフィ観察、ガスハイドレートの水膜の研究、排ガス浄化触媒の構造解析、人工バリア材の構造解析、鋼のさびの研究、等々を挙げることができる。

また、PF は文科省事業のもとで放射光施設と大型レーザー施設のネットワークである光ビームプラットフォームの代表機関としても活動しており、共用の促進とイノベーションへの貢献を目標として産業利用の拡大に取り組んでいる。

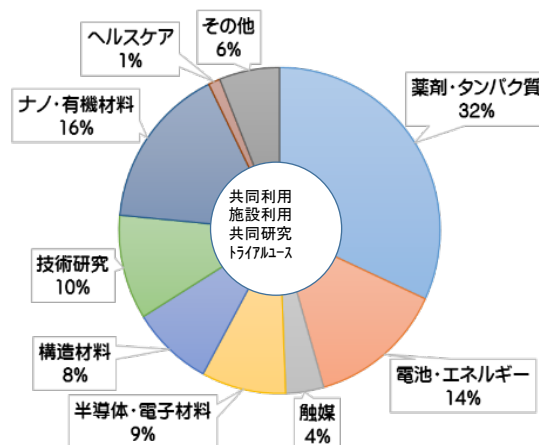


図 1 実験時間数で評価した産業利用の分野別利用度 (2013 年度)

表 1 フォトンファクトリーにおける産業利用の形態 (2016 年 1 月現在)

制度	利用料	有効期間	応募／年	成果の取扱	備考
共同利用	無償	2 年(基本)	2 回	公開	応募資格に制限有り
施設利用	有償	—	随時	成果占有 非公開可	標準性能 BL: 27,300 円/時 高性能 BL: 53,550 円/時
共同研究	有償	半年～複数年	随時	公開	有償
トライアルユース*	無償	最長 1 年	3 回	公開	公開延期制度有り

*文部科学省先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業による

物構研・計測システム開発室の活動(2015年度) Activity of the IMSS Instrument R&D team in FY2015

岸本俊二 物構研・計測システム開発室

物構研・計測システム開発室は、物質・生命科学のための装置技術、とくに検出器の R&D を進めることを目的としている。各施設で検出器開発を進めている。2015 年度の進展は以下のとおりである。

J-PARC MLF では、高強度実験のためのミュオン μ SR 分光器用陽電子検出器 Kalliope が D1, S1, U1A, 5Tesla ラインに設置され、ガイガー・モードで作動するアバランシェ・フォトダイオード・ピクセルデバイスである MPPC (Multi-Pixel Photon Counter) を受光素子として採用したシンチレーション検出器システムの整備・改良が引き続き進行している。素核研エレクトロニクスシステムグループとの共同開発によるフロントエンドボード用高速アンプ & ディスクリ ASIC: VOLUME2014 動作試験も進められている。このシリーズの ASIC (VOLUME2012) は PF プロジェクト: 深さ分解 X 線磁気円二色性実験のための 30 チャンネル・マルチアノード MCP システムにも取り入れられており、挿入光源ビームライン BL-16A での円偏光高速スイッチング(10Hz)と同期したデータ収集、 10^7 cps/チャンネルの高計数率実験に向けテストが行われデータ取得に成功した。中性子施設では、MPPC を使った 32x32 チャンネル(32x32cm) 中性子用 2 次元検出器が MLF BL06 実験のために開発中である。PF では、上記の他、比例モードで作動するアバランシェ・フォトダイオード(Si-APD)リニアアレイ検出器システムの開発が進められ、0.5ns ごとの 64 チャンネル時系列計数に成功し時間分解能(FWHM): 0.5ns を得た。2 次元 X 線イメージングのための SOI(Silicon-on-Insulator) 検出器開発プロジェクト(科研費・新学術領域研究(代表: 素核研・新井康夫教授・H25-29、計画研究 D01)では、計数型ピクセルのテスト用チップ評価・積分型検出器(理研 SOPHIAS)の放射光実験への応用実験を実施している。

今後も物構研での情報共有・「共同プロジェクト」立ち上げ、人材育成を軸としながら KEK 測定器開発室プロジェクト(高速シンチレータ開発”FSCI”)も含め、KEK 内外の組織との連携により先端検出器システムの開発を進める。PF では新光源計画に対応した計測技術開発の具体化を進めたい。

低速陽電子実験施設報告

Activity Report of the KEK Slow Positron Facility

兵頭俊夫¹、和田健¹、望月出海¹、一宮彪彦¹、小菅隆¹、齊藤裕樹¹、濁川和幸¹、柳下明¹、
峠暢一²、大沢哲²、池田光男²、白川明広²、古川和朗²、本間博幸²、設楽哲夫³、岩瀬広⁴、
深谷有喜⁵、前川雅樹⁵、河裾厚男⁵、長嶋泰之⁶、満汐孝治⁶、藤浪真紀⁷、白澤哲郎⁸、高橋敏男⁹

1 KEK-物構研、2 KEK-入射器、3 KEK-先端加速器、4 KEK-放射線、5 日本原子力機構、

6 東京理科大学、7 千葉大学、8 東京大学、9 東京学芸大学

本施設では専用リニアック(50 MeV, 600 W)で加速された電子ビームで生成した、世界最高クラスの高強度低速陽電子ビームを共同利用に供している。

2015 年度は、地階テストホールのビームライン分岐 SPF-A3 で全反射高速陽電子回折(TRHEPD)、1階クライストロンギャラリー実験室の分岐 SPF-B1 でポジトロニウム負イオン(Ps^-)実験、同じく SPF-B2 でポジトロニウム飛行時間(Ps -TOF)測定の共同利用実験を行った。また、地階テストホールの分岐 SPF-A4 で低速陽電子回折(LEPD)実験ステーションの立ち上げを開始した。

その他、ビームのパルス幅をストレッチするために建設したセクションの最終調整・実地試験を行い、確かに最大 10^4 倍まで任意にストレッチできることを確認した。LEPD ステーションでは、回折パターン取得のために遅延アノード位置敏感検出器を用いるので、パイルアップによる位置情報判定ミスを防ぐためにこのストレッチしたビームを用いる。

2015 年度の共同利用実施課題数は 11 課題、共同利用実人数は 21 名、ユーザー実験の配分時間は 2,346 時間、調整は 104 時間であった。

TRHEPD ステーションでは、応用上重要であるにもかかわらず構造が確定していない $\text{Si}(110)$ - 2×16 超構造および $\text{Ge}(110)$ - 2×16 超構造の測定を行った。また、アナターゼ型 TiO_2 表面の測定を行い、ARPES との協奏的研究で金属絶縁体転移について解明を進めている。

成果発表状況は、 Ps -TOF 測定ステーションで行った W 表面への Na 蒸着による Ps 生成量の飛躍的増大の測定結果が出版[1]され、 Ps 負イオンステーションで行った Ps 負イオンの脱離過程における形状共鳴の測定結果[2]、TRHEPD ステーションで行った $\text{Cu}(111)$ 表面および $\text{Co}(0001)$ 表面上のグラフェンのバックリングの有無と表面からの距離の違いの測定の結果[3]と 30 年間論争が続いていた $\text{TiO}_2(110)$ -(1×2) 表面の原子配置の決定[4]が学術誌に掲載可となっている。

1) H. Terabe et al., Surf. Sci., 641, 68 (2015).

2) K. Michishio et al., to be published in Nature Communications (2016).

3) Y. Fukaya et al., to be published in Carbon (2016).

4) I. Mochizuki, et al., to be published in Physical Chemistry Chemical Physics (2016), DOI: 10.1039/c5cp07892j.

MLF 中性子ビームラインの利用状況 Usage of the neutron beamlines at MLF, J-PARC

(財)総合科学研究機構 東海事業センター 利用推進部

ビームライン利用状況

J-PARC・MLF の中性子ビームラインにおける利用は、2008 年のビーム受け入れ以降、利用可能なビームライン数の増加に伴って増えてきている。2014A 期以降では約 300 件の全申請課題数に対して約 170 件の採択課題数、57%程度の採択率となっており、申請元の内訳は大学・研究機関が 75% (JAEA、KEK を含む)、産業界が 25%程度であった。また、2011 年から始まった共用ビームラインの利用も着実に増加しており、2016A 期では採択課題数における共用ビームライン(BL01、BL02、BL11、BL15、BL17、BL18、BL22)の占める割合は約 52%にのぼっている。

トライアルユース事業

CROSS では共用ビームラインにおいて、(1) 新規利用者に対する継続的相談・支援体制の整備、(2) 新規利用者拡大、(3) 新規利用者が参照可能な具体的活用例集・装置性能情報の公開・出版・配布、を目的とするトライアルユース事業を実施した(2012 年～2015 年)。

(1) 新規利用者に対する継続的相談・支援体制の整備

利用相談あるいは課題申請については、CROSS のサイエンスコーディネーターが集約してビームライン担当者と共同で課題申請書作成を支援し、採択後は実験準備から本実験、解析までを行う支援体制を整備した。

(2) 新規利用者拡大

全体で 48 件のトライアルユース申請に対して、37 件の課題(23 件:産業界、14 件:大学等の学术界)が採択され、そのうち 22 件の課題が 2015 年 4 月までに実施された。さらに 22 件のうち 19 件(うち 1 件は成果専有課題)が 2015A 期までの一般課題申請、あるいは申請準備に繋がった。また、実施後の利用者アンケートでは、継続利用を希望する回答が多かった。

(3) 新規利用者が参照可能な具体的活用例集・装置性能情報の公開・出版・配布

現状 3 報の論文発表があった。以上の結果から、トライアルユース事業が有効に機能し、当初の目標を達成できたといえる。

2015 年度で終了するトライアルユース事業評価として、専門委員会が開催された(2015 年 7 月 7 日、8 月 5 日)。この結果、トライアルユース事業が新規利用者拡大に着実な実績を上げ、当初の目標を十分に達成したと評価された。CROSS ではこの提言を受け、トライアルユース後継事業として 2016A 期から新利用者支援事業(New User Promotion)を開始する。

茨城県中性子ビームライン Ibaraki Neutron Beam Line

茨城県企画部科学技術振興課

茨城県では、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)に2本の中性子ビームライン(「BL03:茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)」及び「BL20:茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)」)を設置しています。平成20年12月のJ-PARCの稼働開始と同時に供用を始め、運転維持管理や利用者支援を委託している茨城大学など関係機関とともに、中性子の産業利用に積極的に取り組んでいます。

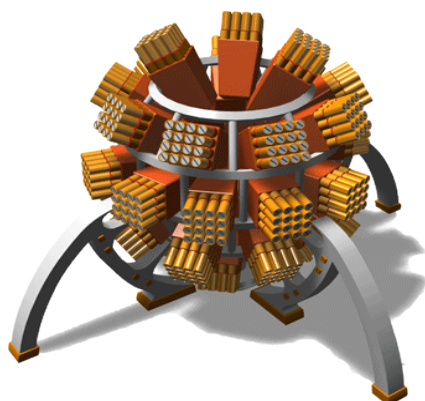
中性子を産業界が利用しやすいものとするため、専門の産業利用コーディネーターを2名配置し、中性子ビームの活用方法、具体的な測定方法及び申請書類の記載内容、実験終了後の解析の支援など、企業や大学からの様々な利用相談・技術相談に対応しています。また、関係機関と協力しながら、研究会や成果報告会、解析技術講習会の開催あるいは関係学協会でのブース展示など、中性子利用技術の啓発やPRに取り組んでいます。

産業利用課題の募集においては、平成28年度から、随時課題公募を拡充し、年間を通した応募受付制度を開始します。さらに、iMATERIAでは、研究者がJ-PARCに来ることなく測定データを取得できるメールインサービス(測定代行)の対象を拡充しました。粉末構造解析に加え、集合組織測定などが可能です。メールインサービスは、実験に伴う事前手続きが大幅に軽減されることなどから、大変ご好評をいただいております。是非、ご活用ください。

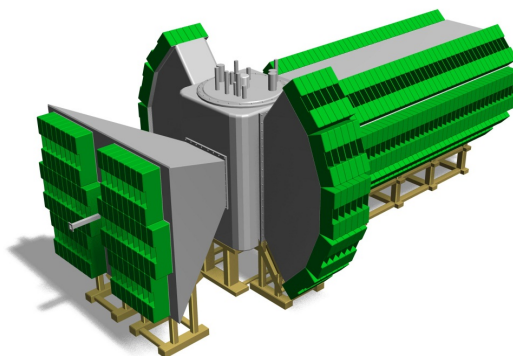
【相談窓口・問合せ先】 いばらき量子ビーム研究センター 茨城県事務室

TEL:029-352-3301 E-mail:info-neutron@pref.ibaraki.lg.jp

<http://www.pref.ibaraki.jp/kikaku/kagaku/j-parc/sangyou.html>



BL03:茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)



BL20:茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)