PF BL20A

しきい光電子源を用いた N_2O の超低エネルギー電子衝突全断面積の測定

The measurements of the total cross sections for ultra low energy electron scattering from N_2O employing the threshold photoelectron source

佐山 篤[1)]、小林 尚正[1)]、森 湧真[1)]、奥村 拓馬[1)]、北島 昌史[1)]、穂坂 綱一[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

【序論】当研究グループでは放射光を利用した二次ビーム生成手法として、しきい光電子源を開発した。これを利用し、従来のフィラメントからの熱電子では困難な衝突エネルギーが 100 meV を下回るような超低エネルギー領域で電子衝突実験を行ってきた[1,2]。衝突エネルギーが 100 meV を下回るような超低エネルギーでの電子衝突実験は大気科学・星間科学において重要であるほか、量子力学的な効果が顕著になるため基礎的・応用的な研究の両方で興味がある。本研究では代表的な直線三原子分子で、永久双極子モーメントを持つ N_2O を標的として超低エネルギー領域での電子衝突全断面積を測定した。

【実験】実験はしきい光電子源を用いた独自の装置を開発し、KEK-PF BL20A で行った。Ar 原子にその第一イオン化ポテンシャル近傍のエネルギー(15.76 eV、波長換算で 78.67 nm)に単色化した放射光を照射し、生成されたしきい光電子をしみ出し電場を用いて捕集し、超低エネルギー電子ビームを生成した。しみ出し電場法を用いることで全立体角にわたって放出されるしきい光電子を選択的かつ好収率で捕集できる。電子衝突全断面積は標的ガスを充填した衝突セルを透過した電子ビーム強度を標的ガスの数密度の関数として測定し、透過減衰法を用いて算出した。

【結果】過去、低エネルギーでの N_2O の電子衝突全断面積は衝突エネルギー200 meV までしか値が報告されていなかった。本研究では新たに衝突エネルギー33 meV まで全断面積を測定できた。さらに N_2O の対称伸縮振動、非対称伸縮振動のしきいエネルギーはそれぞれ 159.3 meV、275.7 meV であるが、本研究で得られた全断面積曲線上でそれぞれのしきいエネルギー近傍に構造が確認できた。解析の結果、しきいエネルギーと構造が現れる位置が一致した。そのため振動励起に由来する構造が全断面積上で確認できたと考えられる。全断面積上で振動励起に由来する構造が確認できたのは本研究が初めてである。

[1] M. Kurokawa *et al*., *Phys. Rev. A*, **84**, 062717 (2011)
[2] K. Shigemura *et al*., *Phys. Rev. A*, **89**, 0022709 (2014)

PF-BL20A

変角振動励起された CO_2 分子の光電子分光実験

Photoelectron spectroscopy of hot-CO_2

菱山直樹[1]、石塚雅典[1]、小田切丈[1]、足立純一[2]、星野正光[1]
1 上智大理工、2 KEK-PF

代表的な直線三原子分子である CO_2 は、ボルツマン分布において、室温では約 92%が振動基底状態になるのに対し、800 K 程度の高温下では、その割合は約 50%まで減少し、それ以外の大部分が変角振動励起状態となる。この変角振動励起された分子の電子状態は、その対称性が崩れたことによる強い振電相互作用のため変化し、光電子スペクトルにも温度効果として観測されることが期待される。そこで本研究では、真空紫外線領域において、加熱により変角振動励起された CO_2 分子の光電子スペクトルの測定を目的とした。

実験は、フォトンファクトリーBL-20A で行われた。分子の加熱には、当研究室で新たに開発された分子線加熱用ガスセルを用いた。ガスセルの周囲には、シース線ヒーターが密に巻き付けられ、抵抗加熱によりガスセルの温度を制御する。温度は、設置された熱電対により常時測定されている。光電子スペクトルの測定には、高分解能光電子分光器 SCIENTA R4000 を用いた。 入射光子エネルギーは 27-31 eV の範囲で行われ、測定温度は 300-800 K であった。

まず、室温における CO_2 分子の光電子スペクトルを測定し、過去の結果[1]と比較することにより装置の動作確認を行った。次に、ガスセルを加熱し、高温における CO_2 分子の光電子スペクトルを測定した。加熱により変角振動励起された CO_2 分子からの光電子スペクトルは、CO_2^+ イオン基底状態（X 状態）、第一励起状態（A 状態）では温度効果により室温のスペクトルからの差として観測された（図1）。しかし、第三励起状態（C 状態）では高温時のスペクトルと、室温のスペクトルに差が見られなかった。当日は、これらの温度効果について議論する。

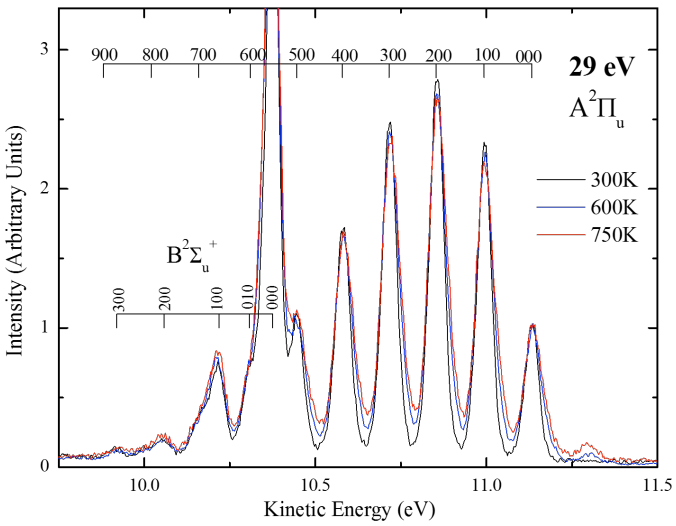


図1　A 状態における CO_2 分子の光電子スペクトル

文献
[1] Lai-Sheng Wang et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **47**, 167 (1988).

PF-BL20A

H_2 の光解離で生成する *2p-3p* 原子ペアの観測

The observation of the pair of H(*2p*) and H(*3p*) atoms produced in the photodissociation of H_2

穂坂綱一 [1], 鳥塚祐太郎 [1], Schmidt Philipp[2], 小田切 丈 [3], Knie Andre[2],
Jänkälä Kari[4], Ehresmann Arno[2], 北島昌史 [1], 河内 宣之 [1]
東工大・理 [1],カッセル大 [2],上智大 [3],オウル大 [4]

励起原子から放出される蛍光光子の観測は、光イオン化の影響を排除し多電子励起分子の中性解離過程のみを抽出する手法である。我々はこの方法を進化させ、水素分子から放出される 2 つの Lyman-α光子(2p→1s)を同時計測することで、密集した多電子励起状態の中から $Q_2{}^1\Pi_u(1)$ 状態のみを抜き出し、その解離ダイナミクス[1,2]や量子もつれを研究してきた[3]。

Lyman-α光子(波長 121.6nm)の選択的検出は、200nm よりも短波長に感度を持つ MCP 検出器と、110nm より長波長光のみを透過させる MgF_2 結晶(1mm 厚で Lyman-α光を 60%透過)の組み合わせにより実現されている。しかし、主量子数 n≧3 の励起水素原子を検出するためには、波長 102.6 nm (Lyman-β, 3p→1s), 及び, より短波長光を透過させるフィルターが必要である。我々は酸化インジウム(InO)薄膜[4]を厚さ 100nm まで薄くすることで、Lyman-β光子に対し透過率 8%程度の薄膜フィルターを得た。

今回、従来型の Lyman-α光子検出器と新たに開発した Lyman-β光子検出器を用いて、検出時間差 T の頻度分布(同時計数時間スペクトル)の測定を試みた。T=0 付近では宇宙線ミューオン[3]に由来する時間幅 500ps 程度の鋭いピークが支配的である。ミューオンの影響を受けない T＞1ns の領域を指数関数でフィットしたところ、統計が十分ではないものの、減衰時定数 8ns 程度の成分を得た。この時定数は H(2p)状態の寿命 1.6ns よりも H(3p)状態の寿命 5.4ns に近く、2p-3p 原子ペア由来の Lyman-α - Lyman-β光子ペアの検出を示唆している。

[1] T. Odagiri, M. Murata, M. Kato, and N. Kouchi, *J. Phys. B* **37**, 3909 (2004).
[2] K. Hosaka et.al., *Phys. Rev. A* **93** 0634231 (2016).
[3] Y. Nakanishi et. al., *Phys. Rev. A* **90** 043405 (2014).
[4] The center for X ray optics (http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html).

PF BL-16A

N_2 分子の 1s 励起に伴う共鳴２重 Auger 過程

Resonant double Auger decay from 1s excited states of N_2 molecule

谷口卓郎 [1], 金安達夫 [2], 小田切丈 [1],
田中宏和 [3], 足立純一 [3], Pascal LABLANQUIE[4], 彦坂泰正 [5]
[1] 上智大理工, [2]SAGA-LS, [3]KEK-PF,
[4]Pierre and Marie Curie University, [5] 富山大

内殻電子の励起に伴う共鳴 Auger 過程では励起電子が緩和過程に参与する参与型と、参与せずに傍観者のように振る舞う傍観型があり、一般に後者の方が起こりやすいことが知られている。しかし、多電子の放出による多重 Auger 過程において、励起電子がどう振る舞うかはまだ十分な知見が得られていない。特に分子では、解離過程も競合し、ダイナミックスはより複雑であると予想される。本研究では、N_2 分子の 1s 励起に伴う共鳴2重 Auger 過程について、ダイナミックスの詳細を明らかにすることを目的に、放出2電子のエネルギー相関を測定した。

実験は、多電子同時計数に対して計数効率の高い磁気ボトル型エネルギー分析器を用いた。このエネルギー分析器は飛行時間により電子のエネルギーを分析する。そのため、PF リングのハイブリッドモード運転における孤立バンチをパルスセレクター[1]により切り出し、励起光として用いた。励起光の繰り返しは 146 kHz である。励起光のエネルギーを N1s→π*励起または Rydberg 励起に合わせ、それぞれの励起に伴う共鳴2重 Auger 過程における2電子のエネルギー相関を測定した。

本研究の結果から、電子的な緩和が完結する前に分子解離し、解離フラグメントとして超励起窒素原子 N**を生成するような段階的2重オージェ過程が起こることが明らかとなった。特に 1s→Rydberg 軌道(3s, 3p)に伴う過程では、N**の自動イオン化により放出される電子のエネルギーとして、2～12 eV が観測され、π*励起の場合よりも高い内部エネルギーの N**が生成していることが明らかになった。

[1]足立純一 他, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, ポスター255U

回転状態を制御した水素分子二電子励起状態の光解離断面積
Photodissociation cross sections of rotationally controlled doubly excited states of H_2

阿部悠太[1], 小田切丈[1], 大類卓[1], 白鳥貴久[1], 海田正司[1], 谷口卓郎[1],
谷内一史[2], 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 東工大院理工

分子多電子励起状態は電子連続状態に埋もれた状態であり、その生成と崩壊のダイナミックスは衝突物理において興味深い研究対象である。最近、水素分子の$Q_2\,^1\Pi_u$二電子励起状態状態の中性解離における非断熱遷移の可能性が指摘された[1,2]。本研究では、この非断熱遷移のより詳細な知見を得ることを目的に、始状態の回転準位をゼロ回転準位(J" = 0)に制御した水素分子に対して、二電子励起状態を経たH(2p)原子生成断面積を測定した。水素分子の始状態回転準位を制御することで、選択則に基づき光励起後の二電子励起状態の電子状態対称性を制限できる。その結果、非断熱遷移に関与する電子状態に変化を与えることができ、断面積に始状態の回転状態依存性が現れる可能性がある。

実験は、KEK-PF の BL-20A で行った。極低温環境と磁性体触媒を利用したオルソ-パラ変換器にノルマル水素ガスを通すことでパラ水素ガスを生成させ、これを液体窒素によりガスセル内で冷却することで、ゼロ回転準位(J" = 0)のみの水素ガスとした。生成した水素ガスに対してイオン収量スペクトルを測定、分析することで、ガス中の水素分子の回転状態の同定を行った(図 1)。ガスセルに導入された水素ガスに BL-20A からの真空紫外光を照射し、生成する Lyman-α 光子を検出した。Lyman-α 光子収量から入射光子エネルギーの関数として、始状態の回転準位J" = 0の水素分子に対する H(2p)原子生成断面積$\sigma_{J"=0}$を求めた。また、ノルマル水素に対する測定を合わせることで、$\sigma_{J"=1}$も求めた。

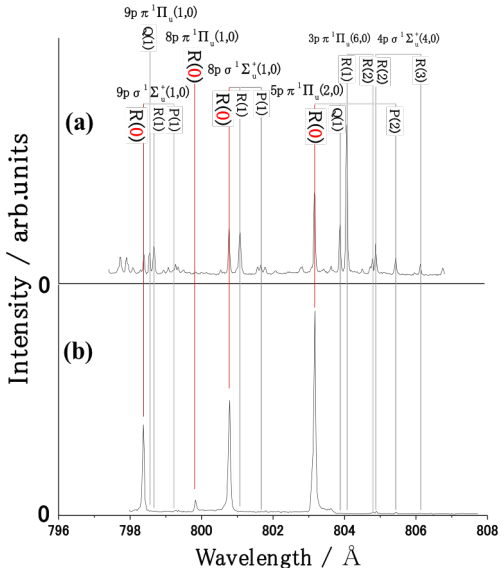


図1.室温のノルマル水素ガス(a)と低温のパラ水素ガス(b)のイオン収量スペクトル

[1] T. Odagiri *et al*., Phys. Rev. A **84**, 053401 (2011)
[2] K. Hosaka *et al*., Phys. Rev. A **93**, 063423 (2016)

PF BL−16A

O_2 内殻イオン化サテライト状態の多重 Auger 崩壊

Single, double and triple Auger decays from 1s shake-up states of O_2 molecule

金安達夫 [1], 小田切丈 [2], 中川心陽 [2], 増子亮平 [3],
田中宏和 [4], 足立純一 [4], 彦坂泰正 [5]
[1]SAGA-LS, [2] 上智大理工, [3] 新潟大院, [4]KEK-PF, [5] 富山大

軽元素からなる原子分子の内殻イオン化状態は主として Auger 電子放出によって脱励起が進行する. Auger 遷移については多重 Auger 過程における電子相関や内殻励起状態における超高速分子解離との競合など原子分子物理的な興味に基づく多くの研究のみならず, 汎用的な元素分析法としての応用も広く知られている. しかしながら簡単な原子や分子についても Auger 電子スペクトルに現れる構造を詳細に理解し, さらには複数電子が放出される過程まで含めて Auger 遷移の全貌を把握することは難しい. これは Auger 遷移の始状態には単純な内殻空孔状態だけでなく, 外殻電子が同時に励起・イオン化(shake-up/off)された多様なサテライト状態が含まれ得ることと, 通常の電子分光法では多重 Auger 過程の寄与は連続的なエネルギー分布として電子スペクトルに重畳されることによる.

我々は簡単な分子の Auger 遷移の全貌を解明することを目的として多電子同時計測を用いた実験研究を進めている. 本発表では O_2 分子の多重 Auger 過程に対する研究を報告する 実験は KEK-PF の軟 X 線ビームライン BL16A で行った. 実験中 PF リングはハイブリッドモードと呼ばれるフィリングパターンで運転されている. 孤立バンチが生成する放射光を回転式のパルスセレクターで選別し, 多電子計測のトリガーとなる繰り返し 146 kHz のパルス光を得た. 多電子同時計測は電子の捕集効率に優れる磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて行った. 今回の測定では始状態を弁別した上で最大三つの Auger 電子が放出される過程までエネルギー情報を抽出することに成功した. N_2 分子に対する測定[1]との比較から, O_2 分子の shake-up 状態からの Auger 遷移の特徴は開殻構造を考慮した簡単なモデルで定性的に説明できることがわかった. また開殻構造の特性は shake-up 電子の励起軌道に応じた Auger 終状態の分布の変化や段階的 Auger 電子放出の強調の要因になることが見出された

[1] T. Kaneyasu et al., J. Phys. B **41** (2008) 135101.

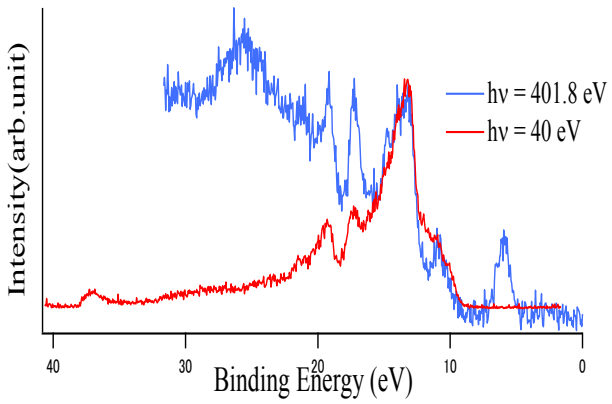
PF BL-7A, BL-19B, BL-20A

放射光分光実験によるイオン液体の電子的構造の研究
Electronic structure of ionic liquid studied by synchrotron radiation spectroscopy

中川 心陽[1]，小田切 丈[1]，長坂 将成[2]，小杉 信博[2]
金井 要[3]，岩橋 崇[4]，大内 幸雄[4]，足立 純一[5]
1 上智大理工、2 自然科学研究機構分子科学研究所
3 東京理科大理工、4 東京工業大学物質理工学院、5 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

イオン液体とはアニオンとカチオンから構成される塩であるのにも拘わらず常温で液体状態の化合物のことで、多くの優れた特性を持っている。これらの特性を活かしたイオン液体の電気化学的な応用を考えると、電子的構造を理解することが必要不可欠である。イオン液体の電子的構造に関する放射光による知見は、吉村らの紫外光電子分光(UPS)による研究[1]などで得られている。しかし、軟 X 線照射後に放出されるオージェ電子に着目した実験の報告例は無い。また、空軌道準位に関する情報が得られる内殻吸収分光によるイオン液体の電子的構造も研究例が少なく理解が浅い現状である。本研究ではイオン液体 1-buthyl-3-methylimidazolium tetrafluoroboronate($bmim^+$ BF_4^-)の内殻電子をイオン化閾値以下の空軌道準位に励起させ、その緩和過程で放出されるオージェ電子に着目して測定を行う共鳴オージェ電子分光と軟 X 線吸収分光を行った。また、内殻吸収スペクトルの解釈には内殻のイオン化ポテンシャルが必要とされるが、過去の研究ではイオン液体の純度などの観点から質の高いスペクトルが得られていなかった。このような背景のもと、本研究では軟 X 線吸収分光に加えて軟 X 線光電子分光も行い $bmim^+$ BF_4^-の内殻イオン化ポテンシャルを決定した。

実験は、共鳴オージェ電子分光と軟 X 線光電子分光を BL-7A にて行い、軟 X 線吸収分光を BL-19B にて行った。共鳴オージェ電子分光の結果を右に示す。入射エネルギー401.8 eV のスペクトルでは入射エネルギー40 eV のスペクトルには見られないピークが BE=7 eV に観測されている。ポスターでは共鳴オージェ電子分光の結果の詳細と軟 X 線吸収分光の結果を報告する。



図：共鳴オージェ電子分光と UPS のスペクトルの比較

[1]. D. Yoshimura et al., J. Electron.Spectrosc. Relat. Phenom. **144-147**, 319 (2005).

PF-BL28B、UVSOR-BL6U

高分解能オージェ電子測定による光電子再捕獲の研究
Recapture of photoelectron studied by high resolution measurements of Auger electrons

小杉　聡[1]、鈴木　紀裕[1]、熊谷　尚樹[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

原子を閾値近くの光で内殻光電離させると、その緩和過程における衝突後相互作用(Post-Collision Interaction : PCI)によって電子スペクトルがエネルギーシフトと変形を起こすことが知られている。さらに閾値にきわめて近い単色光による測定では光電子が原子イオンの軌道に再捕獲されることが認識されている。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ー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]。このようなリュードベリ構造はオージェ過程の寿命幅よりも細かく測定することができるため、寿命を超えた長時間相関について議論できる点も大変興味深い。

KEK-PF の BL-28B 及び UVSOR の BL6U において真空紫外光を用いた気相原子の角度分解オージェ電子分光を行った。具体的には Kr3d 内殻光イオン化を閾値近傍において行い、その際の光電子とオージェ電子の間に生ずる PCI によって起こる光電子再捕獲の精密な観測を高分解能電子アナライザーにより行った。測定されたリュードベリ構造により PCI 過程における光電子とオージェ電子の間の角運動量の交換について新たな知見を得た。

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

MLF-BL01

T’構造銅酸化物 $Pr_{1.4}La_{0.6}CuO_4$ の高エネルギー磁気励起
High energy spin excitations in T’-structured cuprate $Pr_{1.4}La_{0.6}CuO_4$

浅野駿[1]、鈴木謙介[2]、梶本亮一[3]、池内和彦[4]、藤田全基[2]
東北大院理[1]、東北大金研[2]、J-PARC[3]、CROSS[4]

T’構造銅酸化物超伝導体 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ (R = Pr, Nd, Sm, Eu …)はモット絶縁体に、Ce 置換と還元アニールを施すことで超伝導を発現することが知られていた。しかし、薄膜試料や低温合成された粉末試料では、Ce 置換しない母物質で超伝導の発現が報告され[1, 2]、T’構造銅酸化物の基底状態が再考されている。

我々は、磁気相関の観点から T’構造銅酸化物の基底状態を明らかにするため、$Pr_{1.4}La_{0.6}CuO_4$ の as grown 試料(T_N ~ 270 K)と annealed 試料(T_N ~ 180 K)に対する中性子非弾性散乱実験を行った。測定は J-PARC のチョッパー型分光器「四季」で行い、磁気励起スペクトルの温度変化を観測した。

図 1 に示すように as grown 試料と annealed 試料ともに、T_N 以上においても磁気励起を観測した。スペクトルの解析から、強い電子相関に由来した反強磁性相関が観測したすべての温度で磁気励起の性質を支配していることが明らかとなった。この結果は、T’構造銅酸化物がモット絶縁体であることを示唆している。

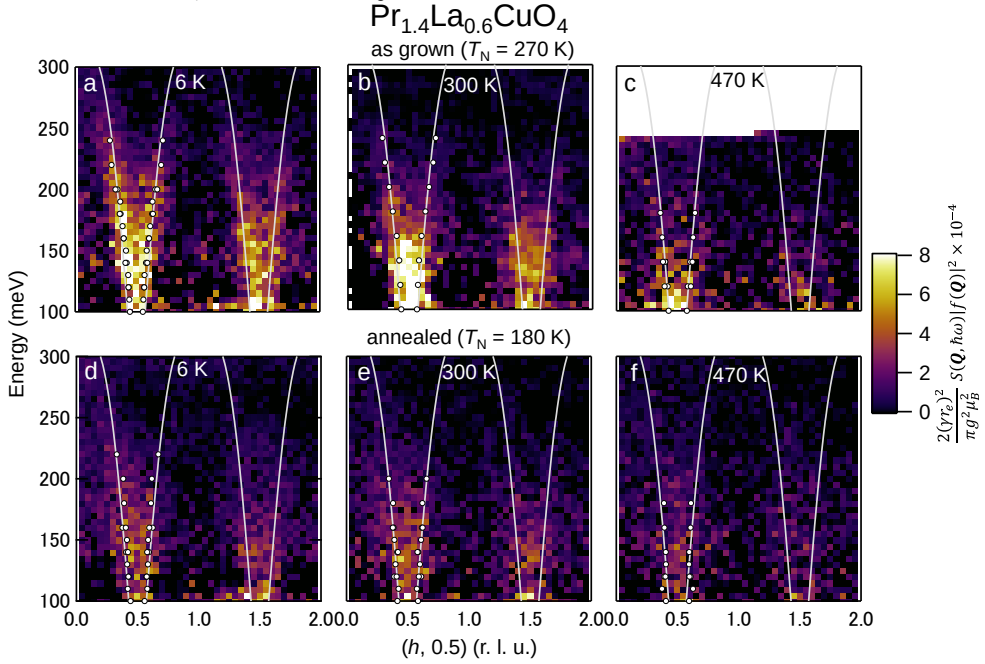


図 1 (a – f) 6, 300, 470 K における $Pr_{1.4}La_{0.6}CuO_4$ の as grown 試料と annealed 試料の磁気励起スペクトル。白点はピーク位置を示し、実線は S = 1/2 の 2 次元 Heisenberg 模型から計算したスピン波(J = 133 meV)を表している。

[1]O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).

[2] T. Takamatu *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012).

LAM-40、WOMBAT

反強磁性スピン 3/2 ダイマー物質 $CrVMoO_7$ の磁性
Magnetism of the antiferromagnetic spin-3/2 dimer compound $CrVMoO_7$

長谷正司[1]、松本正茂[2]、松尾晶[3]、金道浩一[3]、James Hester[4]、佐藤卓[5]
1 NIMS、2 静岡大学、3 東京大学物性研、4 ANSTO、5 東北大学多元研

磁気秩序状態では 2 種類の磁気励起が存在する。磁気モーメントの垂直と平行方向のゆらぎで、それぞれ、横モードと縦モードと呼ばれる。横モードはスピン波励起として観測されている。一方、縦モードの強度は通常は弱いため、観測例は少ない。$TlCuCl_3$ や $KCuCl_3$ の圧力または磁場誘起秩序相での観測が例として挙げられる。理論研究の結果によると、スピンクラスター物質では、大気圧下、ゼロ磁場でも、縦モードが観測できる可能性がある[1]。結晶構造[2,3]から $CrVMoO_7$ のスピン系は、相互作用のある反強磁性ダイマーであると期待されるので、磁性を研究した。

$CrVMoO_7$ 粉末は固相反応法で合成した。磁化、比熱、常磁性共鳴は、それぞれ、MPMS、PPMS、X バンド分光器を用いて測定した。強磁場磁化、中性子非弾性散乱、中性子回折は、それぞれ、東大物性研、高エネ研（LAM-40 分光器）、ANSTO（WOMBAT 回折計）で測定した。

帯磁率の 30 K 以上の温度依存性は、交換相互作用の値 J が 25 K、g 値が 1.92 の反強磁性ダイマーモデルで説明できた。なお、g 値は室温の常磁性共鳴から決めた。比熱から、磁気転移温度を 26.5 K と決めた。1.3 K での磁化は 60 T まで単調に増加する。孤立ダイマーで期待される 1/3 と 2/3 量子磁化プラトーは見られなかった。ダイマー間相互作用を導入することで磁化曲線を説明することができた。中性子非弾性散乱測定では磁気励起を観測した。相互作用のある反強磁性ダイマーモデルで結果を定性的に説明できた。しかしながら、粉末のため、縦モードは観測できなかった。

5 K で測定した中性子粉末回折パターンでは、磁気反射が観測された。5 と 35 K で測定した回折パターンの差について、Rietveld 解析を行い、磁気構造を決めた。磁気モーメントベクトルは $(0.02(2),\ 0.60(1),\ -0.36(2))\mu_B$、大きさは $0.73(2)\ \mu_B$ で、古典値（約 $3\ \mu_B$）よりも小さい。ダイマーという低次元性スピン系だからである。ダイマー内のモーメントは反平行（反強磁性）である。磁気モーメントは a, b, c 方向に対して、それぞれ、反平行、平行、反平行に並ぶ。

[1] M. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79, 084703 (2010).
[2] X. Wang et al., Inorg. Chem. 37, 3252 (1998).
[3] K. Knorr et al., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 35, 161 (1998).

MLF-BL18

S=1/2 一次元フラストレート鎖磁性体 $NaCuMoO_4(OH)$のヘリカル磁気秩序
Helical Magnetic Order for S=1/2 One-Dimensional Frustrated Chain Magnet $NaCuMoO_4(OH)$

浅井晋一郎[1]、尾山拓彌[1]、萩原雅人[1]、左右田稔[1]、中尾朗子[2]、宗像孝司[2]、桑原慶太郎[3]、伊藤晋一[4]、K. Rule[5]、那波和宏[6]、廣井善二[1]、益田隆嗣[1]
1 東大物性研、2 総合科学研究機構、3 茨城大院理工、
4 高エネルギー加速器研究機構、5 ANSTO、6 東北大多元研

最近接の強磁性的相互作用 J_1、次近接の反強磁性的相互作用 J_2 をもつ S=1/2 一次元フラストレート鎖では、J_1 と J_2 の比に依存して様々な量子相が実現する[1]。また、磁場を印加すると飽和磁場近傍では多極子秩序のような新奇な量子相が現れることが理論的に予想されている[2]。一方で、これまでの一次元フラストレート鎖のモデル物質では、飽和磁場が高すぎることや大型単結晶を得ることが困難であることから、中性子散乱実験を用いた実験的検証は行われていない。

最近発見されたモデル物質 $NaCuMoO_4(OH)$は、磁気転移温度が 0.6 K であること、飽和磁場が 26 T であること、及び単結晶が作製可能であることが報告されており[3]、高磁場下で実現する量子相を中性子実験で調べるのに適した物質である。磁化率の解析から見積もられた磁気相互作用の比が $J_1/J_2 = 1.4$ であることから、ゼロ磁場における基底状態として回転角 $\theta = 110.49°$のヘリカル磁気秩序が期待される。今回、我々は $NaCuMoO_4(OH)$のゼロ磁場における磁気構造を決定するため、J-PARC、MLF に設置された SENJU 分光器を利用して単結晶中性子散乱実験を行った。その結果、0.3 K において磁気伝搬ベクトル $\boldsymbol{q} = (0, 0.48, 0)$をもつヘリカル磁気秩序を示唆する 2 つの磁気反射を観測した。これらの磁気反射の強度の比から、スピンの回転面は結晶の $\boldsymbol{b}$ 軸に垂直であることが示唆される。講演では磁気反射強度の計算と合わせてより詳細に議論する。

[1] S. Furukawa *et al*., Phys. Rev. Lett. **105**, 257205 (2010).
[2] T. Hikihara *et al*.: Phys. Rev. B **78**, 144404 (2008).
[3] K. Nawa *et al*.:J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 103702 (2014).

PSI − GPD

μSR 測定から見た $LaFeAsO_{1-x}H_x$ の第 2 磁気秩序相における圧力下磁気基底状態
Magnetic ground state of the second magnetic phase under pressure in $LaFeAsO_{1-x}H_x$ probed by muon spin rotation

平石 雅俊[A], 小嶋 健児[A, B], 岡部 博孝[A, B], 竹下 聡史[A], 幸田 章宏[A, B], 門野 良典[A, B], 飯村 壮史[B], 松石 聡[C], 細野 秀雄[C, D]
KEK 物構研[A], 総研大[B], フロンティア研[C], 東工大元素センター(MCES)[D]

水素置換型鉄系超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}H_x$ (La1111-H) は、酸素サイトを水素アニオンによって置換することで非常に広い範囲での電子ドープを可能にした物質である。本系は超伝導転移点 T_c の水素置換量 x 依存性に 2 つのピーク (SC1、SC2) が現れるという特異な振る舞いを示し[1]、SC1 相の低ドープ側には x = 0 を母相とする反強磁性磁気秩序相 (AF1)、SC2 相よりも高ドープ 側に x~0.5 付近を母相とする磁気秩序相 (AF2) が存在することから、超伝導と磁性の関係について注目を集めている[2]。また、外部圧力によって SC1 と SC2 の T_c ピークが接近しながら上昇し、6 GPa の圧力下ではおよそ 52 K の単一ピークになることが抵抗率測定によって報告されており[3]、超伝導発現機構と結晶構造に大きな相関を有することが示唆されている。x = 0.51 試料では、常圧下では約 95 K で観測される構造相転移が約 1.5 GPa の圧力引加によって消失することが放射光 X 線回折により報告されている[4]。構造と磁性が密接に関連している鉄系超伝導体において、圧力下で La1111-H の AF2 相がどのような変化を示すかは非常に興味深い。そこで我々は圧力下放射光 X 線回折で用いられた x = 0.51 試料の圧力下ミュオンスピン回転実験を PSI 研究所の GPD スペクトロメータにて行い、その磁気的基底状態を調べた。
その結果、圧力の増大により、1) 磁気転移温度が減少すること、2) 最低温 (4 K) の時間スペクトルから回転が失われ、最高圧力の 2.6 GPa では指数関数型の緩和を示すようになることが明らかになった。後者は、常圧下と比べて長距離秩序が失われていることを示唆している。AF1 相が圧力に対して鈍感であることとは対照的である[5]。発表では、実験結果の詳細を報告し、磁気基底状態と構造、及び、超伝導との関係について議論する。

[1] S. Iimura *et al.*, Nat. Commun. **3**, 943 (2012).
[2] M. Hiraishi *et al.*, Nat. Phys. **10**, 303 (2014).
[3] H. Takahashi *et al.*, Sci. Rep. **5**, 7829 (2015).
[4] K. Kobayashi *et al.*, Sci. Rep. **6**, 39646 (2016).
[5] R. De Renzi *et al*, Supercond. Sci. Technol. **25**, 084009 (2012).

PF-BL2A

T’型銅酸化物母物質超伝導体 Pr_2CuO_4 薄膜の角度分解光電子分光
Angle-resolved photoemission spectroscopy of the superconducting parent compound of T’-type cuprates Pr_2CuO_4

堀尾眞史[1]，輿石佳佑[1]，中田勝[1]，萩原健太[1]，小林正起[2]，堀場弘司[2]，
組頭広志[2]，Y. Krockenberger[3]，入江宏[3]，山本秀樹[3]，藤森淳[1]
1 東京大，2 KEK-放射光，3 NTT 基礎研

T’型結晶構造を持つ銅酸化物高温超伝導体の母物質はモット絶縁体であり、Ce 置換により電子をドープすることで超伝導が発現するとされてきた。しかし近年、T’型銅酸化物の薄膜試料では Ce 置換を行わなくても超伝導が発現することが示され注目されている[1]。我々は、T’型銅酸化物母物質超伝導体の電子構造を調べるために角度分解光電子分光（ARPES）測定を行った。

T’型銅酸化物母物質薄膜で超伝導を発現させるためには試料合成後に還元アニールを行い不純物酸素を除去することが必須だが[1]、アニールのために真空槽から試料を取り出すと試料表面が劣化し、表面敏感な ARPES 測定を行うことができない。そこで、試料を還元雰囲気下で合成し不純物酸素の混入を防ぐことで、as-grown で超伝導を示す母物質 Pr_2CuO_4 を合成した[2]。その試料に Se を蒸着して大気中を輸送し、Photon Factory BL2A の真空槽への導入後に加熱で Se キャップを除去してから ARPES 測定を行うことで、図 1(a)に示すように明瞭なフェルミ面を観測することに成功した。フェルミ面の面積から電子量 n_{FS} を見積もると0.17±0.02という値が得られたことから、母物質超伝導体 Pr_2CuO_4 には half-filling（n_{FS} = 0)よりも多くの電子が含まれていると考えられる。

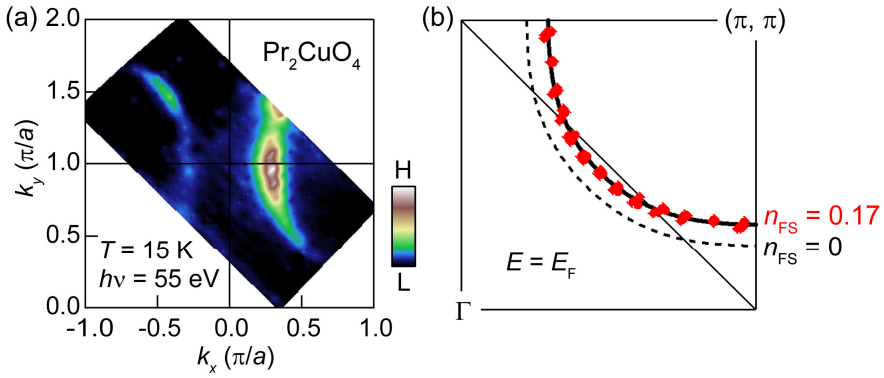


図 1. 超伝導 Pr_2CuO_4 のフェルミ面。(a)フェルミ面マッピング。(b)フェルミ波数（赤点）から求めたフェルミ面（実線）と、化学ポテンシャルのシフトによって再現した n_{FS} = 0 の場合のフェルミ面（破線）。

[1] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 427 (2005).
[2] Y. Krockenberger *et al.*, Appl. Phys. Express **8**, 053101 (2015).

KEK-PF BL-4C & 7C

面方位制御 $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ 薄膜における電荷不均化の膜厚依存性

Thickness dependence of charge disproportionation in orientation-controlled $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ thin films

簑原誠人[1]、北村未歩[1]、和達大樹[2]、中尾裕則[1]、
熊井玲児[1]、村上洋一[1]、組頭広志[1]
[1]KEK-PF、[2]東大物性研

$La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$（LSFO）では、[111]方向に沿って(111)面内で秩序化した Fe^{3+} 層と Fe^{5+} 層が 2:1 の割合で配列する電荷秩序（電荷不均化）が起こることが知られている[1]。そのため、この電荷不均化は、有限の厚さを持つ薄膜では、結晶方位の違いによって異なる膜厚依存性を示すことが期待される。そこで今回我々は、成長方位の異なる LSFO 薄膜における電荷不均化の膜厚依存性について調べたので報告する[2]。

LSFO 薄膜は、LaserMBE 法により $SrTiO_3$ (111)および(001)基板上に作製した。試料の電気抵抗測定は、四端子法で行った。試料の結晶性を評価するため、KEK-PF BL- 4C および BL-7C において、放射光 X 線回折測定を行った。

図1に膜厚（t）を変えた LSFO(111)薄膜における電気抵抗率の温度依存性を示す。t = 44 nm の試料では、190 K 付近に電荷不均化転移に起因する抵抗率の変化が見られる。転移温度は膜厚に対してほとんど変化しない一方で、抵抗率の変化は膜厚の減少とともに不明瞭になり、t < 13 nm の試料ではほぼ消失している。このことは、臨界膜厚 10 数 nm で電荷不均化転移が抑制されていることを示唆している。これらの振る舞いは、(001)基板上に作製した LSFO 薄膜の場合でも同様であった。このことは、電荷秩序した Fe^{3+} と Fe^{5+} の高スピン状態での電子配置に起因した、電荷不均化ドメインの等方的な性質を反映しているものと考えられる。

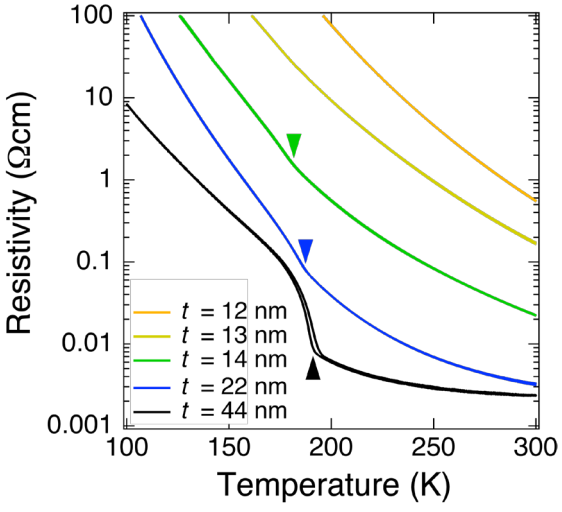


図 1　種々の膜厚の LSFO (111)薄膜における電気抵抗率の温度依存性。

[1] K. Ueno *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 165103 (2006).
[2] M. Minohara *et al.*, J. Appl. Phys. **120**, 025303 (2016).

PF-BL 28A

電子ネマティック状態における銅酸化物高温超伝導体 Bi2212 の角度分解型光電子分光

ARPES of the cuprate superconductor Bi2212 in an electronic nematic state

中田勝 [1], 堀尾眞史 [1], 奥石佳佑 [1], 萩原健太 [1], 組頭広志 [2], 小野寛太 [2],
D. Song[3], 吉田良行 [3], 永崎洋 [3], 藤森淳 [1]
東大理 [1], 高エ研 [2], 産総研 [3]

銅酸化物高温超伝導体においては、擬ギャップや CDW など多様な秩序相と超伝導との共存が観測され、これらの秩序の発現機構と超伝導との関係が長年議論されてきた。近年、擬ギャップの開く温度 T^*以下で CuO_2 面の 4 回転対称性を破る電子状態（電子ネマティック状態）が発達することが報告され[1-3]、擬ギャップ状態が電子ネマティック状態である可能性が指摘されている。

我々は最適ドープ $Bi_{1.7}Pb_{0.5}Sr_{1.9}CaCu_2O_{8+y}$ 試料に対し、Cu-O 結合方向に一軸性応力をかけ、角度分解型光電子分光(ARPES)の測定を行った。図1に ARPES の測定から得られたフェルミ波数（赤丸）、及び強結合近似を用いてフィッテイングした曲線（青線）を示す。フィッテイング曲線の形状から、温度の低下とともに異方性が強まっていることがわかる。

この結果は擬ギャップ状態が電子ネマティック状態であることを示唆するばかりでなく、温度の低下とともに発達した電子ネマティック状態が超伝導状態に於いてより強い異方性を持っていることを示唆している。

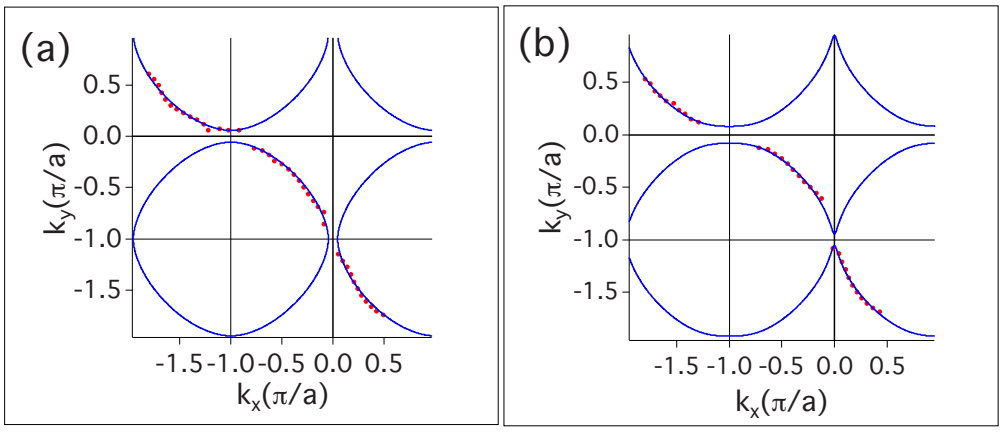


図1:$Bi_{1.7}Pb_{0.5}Sr_{1.9}CaCu_2O_{8+y}$ のフェルミ面。フェルミ波数を赤丸、フィッテイング曲線を青線で示す。 温度は(a)100 K、(b)10 K。

References
[1]R.Daou *et al.*, Nature 463,519 (2010)
[2]石田浩祐 他、日本物理学会第 72 回年次大会(2016)
[3]佐藤雄貴 他、日本物理学会第 72 回年次大会(2016)

MLF／BL21

NOVA を用いた磁気 PDF 解析法の開発
Magnetic pair distribution function (mPDF) analysis at NOVA

樹神克明[1]、池田一貴[2]、社本真一[1]、大友季哉[2]
[1]JAEA、[2]KEK 物構研

原子対相関関数（PDF）を用いた局所構造解析は、長距離秩序をもたない原子配列を調べる上で有効な手段である。同様に磁気対相関関数（磁気 PDF）を用いた局所磁気構造解析が可能になれば、スピングラス、フラストレート磁性体等の長距離秩序をもたない磁気配列を調べる上で有効と考えられる。我々は中性子回折データから磁気 PDF を定量的に導出する方法を確立するために、NOVA を用いて反強磁性体 MnF_2 の中性子回折実験を行った。さらに実験から得られる磁気 PDF との定量的な比較をするために、Frandsen らによって提案された磁気 PDF のシミュレーション式[1]に修正を施した。

図1に 5 K での中性子回折データから導出した MnF_2 の磁気 PDF を示す。磁気 PDF は①中性子回折強度の絶対値を核散乱長および原子核の数密度で規格化、②Rietveld 解析によって見積もられた核散乱成分の除去、③残った磁気散乱成分を磁気モーメント、磁気形状因子、磁気モーメントの数密度で規格化した後にフーリエ変換、のプロセスによって導出した。さらに MnF_2 の反強磁性磁気構造から予想される磁気 PDF を実線で示す。Frandsen らのシミュレーション式[1]は核散乱の PDF とは異なり、彼ら自身も指摘するように磁気モーメントの数密度に比例する距離 r に対して線形な負のベースライン項をもたず、さらに磁気 PDF の絶対値が中性子散乱長（磁気モーメントの大きさ）に依存する。実線はこれらの問題を解決するための修正を取り入れたシミュレーション式で計算されたものである。実験および計算から得られた磁気 PDF は定量的にほぼ一致しており、中性子回折データからの磁気 PDF の導出方法および修正したシミュレーション式が妥当であることを示している。

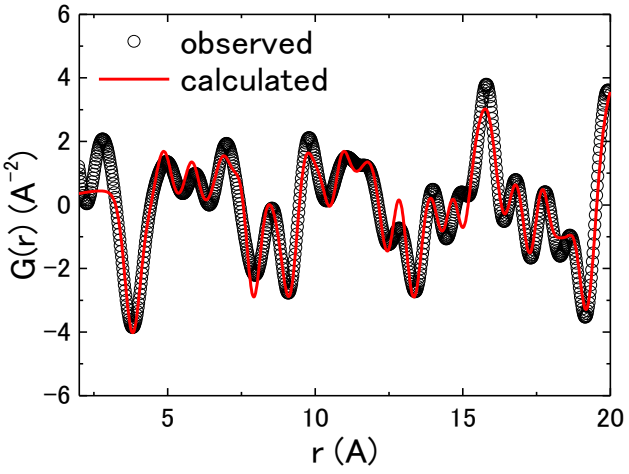


図 1　中性子回折データおよびシミュレーション式から得られた MnF_2 の磁気 PDF

[1] B. A. Frandsen, X. Yang and S. J. L. Billinge, Acta Cryst. A70 (2014) 3.

Origin of enhanced magnetization in Co-substituted $BiFeO_3$ studied by x-ray magnetic circular dichroism

Z. Chi[1], G. Shibata[1], R. Kawabe[2], Y. Takeda[3], S. Sakamoto[1], Y. Nonaka[1], K. Ikeda[1], Y. K. Wakabayashi[4], R. Nakane[4], T. Okane[3], Y. Saitoh[3], H. Yamagami[3], H. Hojo[2], M. Azuma[2], and A. Fujimori[1,3]
[1]Dept. of Phys. UTokyo, Japan [2]Tokyo Tech, Japan [3]JAEA, Japan [4]Dept. of EE. UTokyo, Japan

Bismuth ferrite($BiFeO_3$, BFO) is the only being found room temperature multiferroic material with coexisting antiferromagnetic and ferroelectric orders. For the existance of Dzyloshinskii-Moriya interaction, BFO shows weak ferromagnetic property and may be electrically controlled by magnetoelectric coupling. Co substitution of Fe in BFO shows an enhancement of ferromagnetism at spin collinear phase[1] at room temperature, giving the possible engineering method of electric-control-of-magnetization spintronic devices.

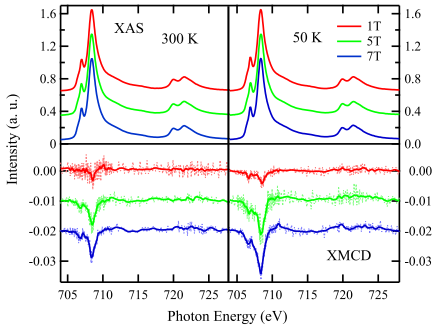


Fig. 1 Fe-edge XMCD results at 300K and 50K under different magnetic field

Co-substituted $BiFeO_3$[$Bi(Fe_{1-x}Co_x)O_3$(x=0.1), BFCO] thin film grown on $SrTiO_3$[111] substrate[1] was measured by element specific x-ray magnetic circular dichroism (XMCD) both at 300K and 50K. Fe $L_{2,3}$-edge results suggest intrinsic Fe ferromagnetism[2, 3] also existing in bulk BFCO. Paramagnetic Co^{2+} and non-magnetic Co^{3+} in the low spin state coexist in the sample and have no contribution to the ferromagnetic property. Low temperature spectra show enhancement of ferromagnetism in BFCO. The origin of enhanced magnetization in BFCO may be attributed to the local existence of non-ferromagnetic $Co^{2+/3+}$ breaking Fe^{3+} long-range cycloidal spin order at room temperature.

Reference

[1] H. Hojo et al. *Adv. Mater.*, 1603131, 2017.
[2] P. Yu et al. *Phys. Rev. Lett.*, 105, 027201, 2010.
[3] D. Yi et al. *Phys. Rev. Lett.*, 111, 127601, 2013.

MLF-BL-01

LSCO 系銅酸化物高温超伝導体における磁気励起の擬ギャップ温度を挟んだ温度依存性

Development of spin-wave-like dispersive excitations below the pseudogap temperature in the high-temperature superconductor $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

松浦直人[1]，川村奨[2]，藤田全基[2]，梶本亮一[3]，山田和芳[4]
[1]CROSS 東海，[2]東北大金研，[3]J-PARC センター，[4]KEK 物構研

銅酸化物高温超伝導体の発生メカニズムを決定する上で、アンダードープ組成の T_c より高温側で現れる擬ギャップの起源が注目されている。我々は、高温超伝導において重要な役割を果たしているスピン揺らぎに対する擬ギャップの影響に着目した。大きな磁気相互作用を持つ超伝導銅酸化物のスピン相関を調べるには、チョッパー型分光器により磁気励起の全体像を調べることが重要である。しかし、これまでの研究は室温以下の測定にとどまり、室温を超えるような擬ギャップ温度前後の磁気励起の系統的な研究は報告されてこなかった。そこで本研究では、高温超伝導銅酸化物 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ のアンダードープ組成（x=0.075、T_c=24K）を用いて、超伝導相の T=5K から擬ギャップ温度（~360K）を超える 500K までの幅広い温度領域の磁気励起を四季を用いて測定した。また、参照物質として母物質の La_2CuO_4 についても同様な広い温度領域 5K～400K で測定した。[1]

その結果、ホールがドープされていない母物質 La_2CuO_4 における反強磁性スピン波は、5K から 400K への温度変化に対して殆ど変化しない分散を観測した。一方、ホールがドープされたアンダードープ組成では、超伝導相 T=5K における砂時計型の分散のうち、擬ギャップ相の 300K では低エネルギー（<35meV）の下向き分散が消失し、擬ギャップ温度より高温の 400K, 500K では高エネルギー（>35meV）のスピン波的な分散のシグナルが磁気ゾーン中心上に集中した。磁気ゾーン中心上に集まるシグナルは遍歴反強磁性体の Cr や $V_{2-y}O_3$ で見られているシグナルと類似しており、高温では遍歴するホールにより磁気励起が強く影響を受けていることが分かった。また、この幅広い温度の測定から、スピン揺らぎにおける擬ギャップの最も顕著な影響は、スピン波的な分散の復活だと明らかになった。この結果は擬ギャップの起源が超伝導の前駆現象よりもモット絶縁体への前駆現象であることを示唆している。[2,3]

References
[1] M. Matsuura et al., Phys. Rev. B 95, 024504 (2017).
[2] S. Badoux et al., Nature (London) 531, 210 (2016).
[3] S. Sakai et al., Phys. Rev. B 82, 134505 (2010).

PF BL-16A2

角度依存 XMCD の精密測定で探る Fe_3O_4 の複素軌道秩序
Search for complex orbital order in magnetite Fe_3O_4 by magnetic-field-direction dependent XMCD precise measurements

野中洋亮 [1], C. F. Chang [2], 芝田悟朗 [1], X. H. Liu [2], 坂本祥哉 [1], 池田啓祐 [1], 池震棟 [1], 田中新 [3], 酒巻真粧子 [4], 雨宮健太 [4], L. H. Tjeng [2], 藤森淳 [1]
1 東大理, 2 マックスプランク固体研, 3 広大院先端物質, 4 KEK-PF

マグネタイト Fe_3O_4 の Verwey 転移の機構は 1939 年の発見以来、長い間議論され続けている。低温相の秩序状態は単純な電荷秩序ではなく、軌道秩序も起こっていることが様々な実験で示されているが[1,2]、具体的にどのような軌道秩序であるのかは未だにわかっていない。軌道秩序の有力なモデルとして、実軌道が整列するモデル[3, 4]と複素軌道が整列するモデル(COO モデル)が提案されている[5]。

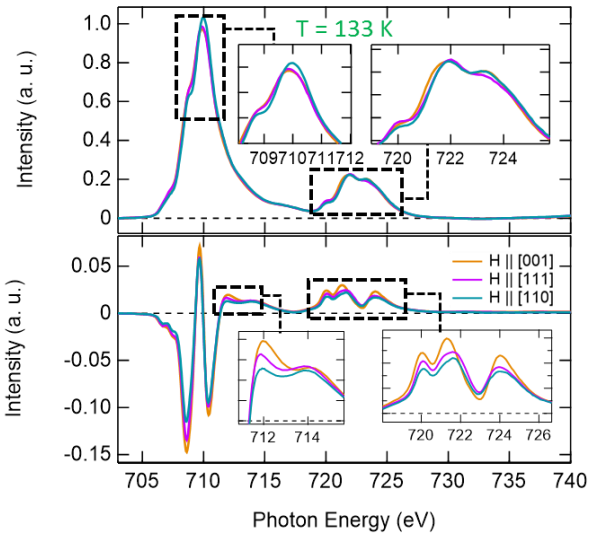


図 1 異なる方向に磁場をかけて測定した XAS, XMCD の異方性

最近我々は、Verwey 転移温度の上下における Fe $L_{2,3}$ 吸収端 X 線吸収スペクトル(XAS)、X 線磁気円二色性(XMCD)の異方性を、MgO ステップ基板上の Fe_3O_4 単結晶薄膜に対し高速偏光スイッチングを利用し、X 線の入射角度を変えずに磁場方向のみを変化させる手法を用いることで精密に測定することに成功した。図 1 に 133K における XAS, XMCD スペクトルを例として示す。挿入図に示す通り、スペクトルの明瞭な異方性が観測された。図 2 に、XMCD 総和則を適用して求めた軌道磁気モーメントの異方性とその温度変化を示す。得られた異方性と温度変化は、COO モデル[5]によって説明することができるものであった。

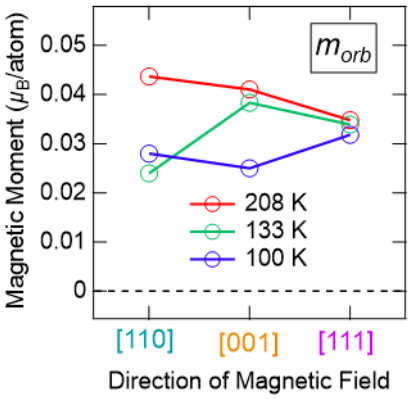


図 2 軌道磁気モーメントの異方性の温度変化

[1] J. Schlappa *et al.,* Phys. Rev. Lett. **100**, 026406 (2008). [2] J. E. Lorenzo *et al.,* Phys. Rev. Lett. **101**, 226401 (2008). [3] I. Leonov *et al.,* Phys.Rev.Lett. **93**, 146404 (2004). [4] H.-T. Jeng *et al.,* Phys.Rev.Lett. **93**, 156403 (2004). [5] H. Uzu and A. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074711 (2008).

PSI GPS

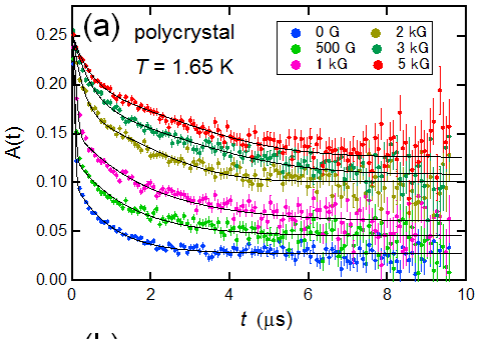
カゴメ格子反強磁性体 $Li_2Cr_3SbO_8$ の磁気状態
Magnetic properties of kagome lattice antiferromagnet $Li_2Cr_3SbO_8$

岡部博孝 [A,B]，竹下聡史 [A]，平石雅俊 [A]，幸田章宏 [A,B]，小嶋健児 [A,B]，
門野良典 [A,B]，石井祐人 [C]，小田研 [C]，吉田紘行 [C]
KEK 物構研 [A]，総研大 [B]，北大理 [C]

完全カゴメ格子反強磁性体 $Li_2Cr_3SbO_8$（S = 3/2）は，高磁場下において，興味深い 1/9 磁化プラトーを示す物質として，近年注目を集めている[1,2]．我々は，ミュオンスピン緩和法（μSR）を用いて，$Li_2Cr_3SbO_8$ の磁気状態を調べた．μSR は原子レベルでの局所磁場観察が可能であり，さらに放射光や中性子散乱法では容易に得られない低周波数のスピン揺らぎに対して高い感度を示すことから，磁気フラストレーション系の研究に適した実験手法である．

Fig.1(a)は最低温度（T = 1.65 K）で測定した $Li_2Cr_3SbO_8$ のタイムスペクトルの縦磁場依存性（H = 0～5 kG）である．縦磁場が増加するにつれて，ミュオンがしだいに内部磁場から切り離されていく様子（デカップリング）が見て取れる．図中の実線は，指数関数，拡張型指数関数および定数の和（$A(t) = A_1\exp(-\lambda_1 t) + A_2\exp[-(\lambda_2 t)^\beta] + A_3$）でフィッティングをした結果であり，スペクトルは良く再現されている．上式で得られたパラメータの磁場依存性を解析した結果，本物質は T = 1.65 K において静的なスピンと動的なスピンが共存した磁気状態を持つことが判明した．

Fig.1(b)は $Li_2Cr_3SbO_8$ 磁気基底状態の予想図である．図中，ピンクの影をつけたクロム（緑の球）は静的なスピン，その周囲のクロムは動的なスピンを持つことを示している．赤および青の円はストッピングサイトを表わしており，この位置に停止したミュオンは，静的もしくは動的な局所磁場を感じる．本研究により導きだされたこの磁気基底状態は，一種のスピン液体状態であり，高磁場下の 1/9 磁化プラトーの出現にも関わっていると予想される．



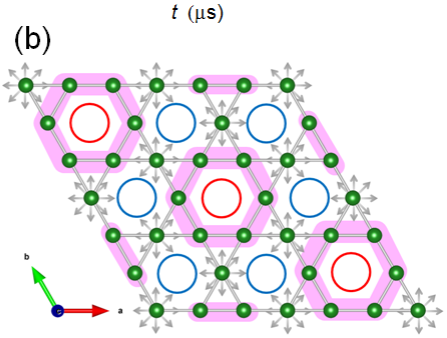


Fig.1(a) $Li_2Cr_3SbO_8$ の縦磁場下におけるμSR タイムスペクトル．(b) $Li_2Cr_3SbO_8$ の磁気基底状態（予想図）．

[1] 石井裕人，他，日本物理学会 2015 年秋季大会（18aCG-7）
[2] 石井裕人，他，日本物理学会 2016 年秋季大会（16aAG-10）

PF-BL2A

光電子分光を用いた鉄系超伝導体類似反強磁性体 $Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$ の電子状態の観測
Photoemission study of the electronic state in antiferromagnetic $Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$

輿石佳佑[1]、小林達也[2]、堀尾眞史[1]、鈴木博人[1]、徐健[1]、芝田悟朗[1]、石上啓介[1]、野中洋亮[1]、立石廉晟[1]、小林正起[3]、堀場弘司[3]、三橋太一[4]、組頭広志[3]、橋本信[5]、D. Lu[5]、Z.-X. Shen[5]、宮坂茂樹[2]、田島節子[2]、藤森淳[1]
１　東大理、２　阪大理、３　高エネ研 PF、４　東北大理、５　スタンフォード大

$BaFe_2As_2$のFeをCo, Niなどで置換すると超伝導が発現するが、$Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$はCrドープ量の増加に伴いストライプ型の反強磁性が抑制され、$x>0.3$でG型反強磁性を発現する [1]。また、Co置換では電子ドープされMn置換ではホールキャリアがドープされないことが知られているが、Cr置換ではホールがドープされると考えられてきた。近年Cr置換量の増加に伴い、x～0.09で面内電気伝導度の異方性の符号が反転することが報告された[2]。$Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$の電子状態を明らかにするために、我々は軟X線を用いた共鳴光電子分光(RPES)および内殻光電子分光、また真空紫外光を用いて角度分解光電子分光（ARPES）の実験を行った。図 1 (a), (b)にCr L_3吸収端近傍でのRPESスペクトルとそれらから得られた部分状態密度を示す。Mnの場合と比較すると、E_F直上に状態が存在しておりCr3*d*電子がより遍歴的であることが分かる。また広いエネルギーで分布しており、Mnの場合[3]と同様に3*d*電子間のオンサイトでのクーロン相互作用とフント結合が重要な役割を果たしていると結論付けた。異なる組成に対するARPESの結果図 1 (c)では、Cr置換量の増加に伴いバンド分散が低束縛エネルギー方向にシフトし、化学ポテンシャルが変化していることが分かった。

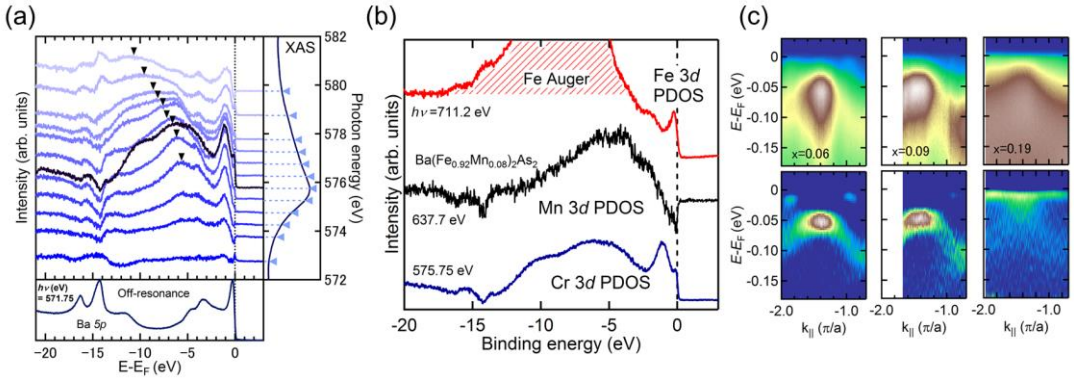


図 1　$Ba(Fe_{1-x}Cr_x)_2As_2$のフェルミエネルギー近傍の電子状態。(a) Cr L_3吸収端近傍でのRPESスペクトルとXASスペクトル。(b) 3*d*電子の部分状態密度。(c) バンド分散の組成依存性。上図がARPESスペクトル、下図がEDC方向の二回微分。

[1] K. Marty *et al.*, Phys. Rev. B, **83**, 060509 (2011).
[2] T. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **84**, 094707 (2015).
[3] H. Suzuki *et al.*, Phys. Rev. B, **88**, 100501(R) (2013).

PF-BL2A, PF-BL28A

強相関金属酸化物 $SrVO_3$ 量子井戸における金属−絶縁体転移近傍のフェルミ液体破綻
Breakdown of Fermi Liquid near Metal-Insulator Transition in Strongly Correlated Oxide $SrVO_3$ Quantum Well

[1]KEK-PF, [2] 東大院理, [3] 東北大院理
小林 正起[1], 吉松 公平[1,2], 三橋 太一[1,3], 北村 未歩[1], 坂井 延寿[1],
湯川 龍[1], 簑原 誠人[1], 藤森 淳[2], 堀場 弘司[1], 組頭広志[1,3]

近年、強相関伝導性酸化物 $SrVO_3$（SVO）を用いた量子井戸（QW）構造が、新たな低次元量子物性研究の舞台として注目されている[1]。この QW 構造においては SVO 伝導層を薄くしていくことで、6 ML 以下の「擬ギャップ」領域を経て、臨界膜厚 2–3 ML でモット絶縁体に転移することが報告されている[2]。これまで我々は、その場角度分解光電子分光（*in situ* ARPES）により、この膜厚依存の金属-絶縁体転移（MIT）近傍で QW 状態の振る舞いがフェルミ流体から非フェルミ流体になる結果について報告してきた。今回は、臨界膜厚近傍における ARPES スペクトルについて詳細な解析を行なったので報告する。

図1は、量子数 $n = 1$ の QW 状態におけるフェルミ波数（k_F）での準粒子ピーク（QP）強度、及びフェルミ準位での運動量分布曲線（MDC）のピーク幅（Δk）の膜厚依存性を示す。QP 強度に注目すると、その強度が擬ギャップ領域において単調に減少していることが分かる。この変化は、MIT 近傍で電子相関が増大していることを示している。一方で、Δk も MIT 近傍でわずかながら増加している。しかしながら、その値は、散乱による局在化が起こるヨッフェ-リーゲル極限よりもかなり小さいことが見てとれる。これらの結果は、SVO QW 構造における MIT が、主に電子相関の増大により引き起こされることを示している。講演では、膜厚を薄くすることによる次元性低下の影響を考慮して、フェルミ液体破綻の起源を議論する。

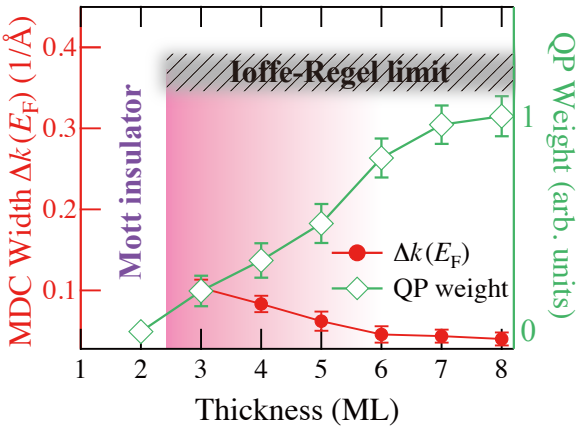


図1. SVO QW 状態（$n = 1$）における QP 強度および Δk の膜厚依存性。斜線部はヨッフェ-リーゲル極限を示す。

[1] K. Yoshimatsu *et al.*, Science **333**, 319 (2011).
[2] K. Yoshimatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 140671 (2010).

TRIUMF／M20

μSR 測定によるマルチフェロイック物質 RMn$_2$O$_5$ の酸素の磁気秩序観測

Observation of oxygen magnetic ordering in multiferroic RMn$_2$O$_5$ (R=Y,Eu) by μSR measurement

石井祐太[1]，木村宏之[1]，佐賀山基[2]，
岡部博孝[2]，竹下聡史[2]，幸田章弘[2]，門野良典[2]
[1]東北大多元研，[2]KEK 物構研

マルチフェロイック物質 RMn$_2$O$_5$(R=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。これまで RMn$_2$O$_5$ 系における強誘電性の起源は、遷移金属元素である Mn の複雑な磁気秩序に由来するものであると考えられてきた。一方で、近年 RMn$_2$O$_5$(R=Y,Er,Tb)に対して軟 X 線共鳴散乱が酸素 K 端において行われ、酸素と Mn の軌道混成から酸素のスピン偏極が誘起されていることが明らかになった。更に、酸素の磁気秩序が強誘電性に寄与している可能性も主張されている[1]。しかしながら、共鳴散乱では磁気構造因子として酸素の磁性を観測しており、酸素の局所磁気モーメントを直接観測しているわけではい。本研究では、希土類元素が非磁性である RMn$_2$O$_5$(R=Y,Eu)に対して、μSR 測定により酸素の局所磁性を直接観測することを試みた。

図 1(a)(b)(c)は、それぞれ YMn$_2$O$_5$ の誘電磁気相図と電気分極、μSR 測定により得られたミュオン歳差周波数の温度依存性を示している。YMn$_2$O$_5$ では、T~44K にて反強磁性相転移が、T~40K と T~18K のそれぞれにおいては強誘電相転移と反強磁性相転移が同時に起こることが知られている。図 1(c)より、T~44K では反強磁性相転移と同時に、f_1(●)と f_2(■)で示した周波数が現れる。更に温度を下げると、CM 相である T~26K から f_3(▼)で示した別の周波数が現れることが判明した。現在、中性子実験により報告されている磁気構造に基づいた第一原理計算を行い、これらの周波数に対応する内部磁場の起源の推定を行っている。講演では、EuMn$_2$O$_5$も含めて詳細な実験結果と第一原理計算を用いた内部磁場解析の結果を報告する。

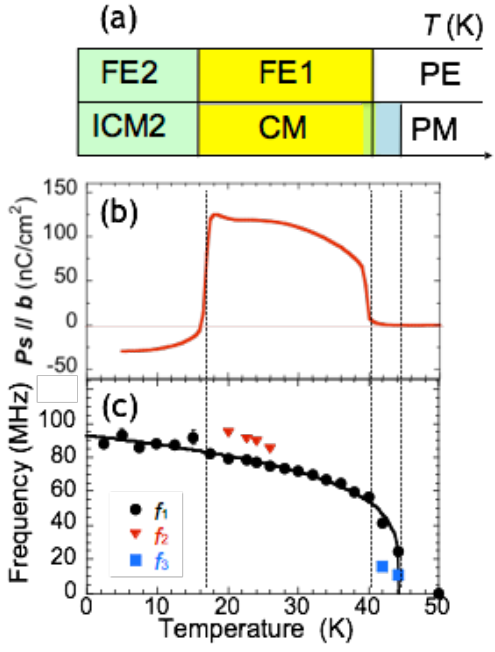


図 1.（a）YMn$_2$O$_5$ の誘電(上段)・磁気(下段)相図、(b)電気分極の温度依存性。(c)ミュオン歳差周波数の温度依存性。

[1] S. Partzsch, et al., Pays. Rev. Lett. 107, 057201 (2011).

[2] H. Kimura, et al., J. Phys. Soc. Jon. 76, 074706 (2007).

PF BL-3A,4C,16A,19B

共鳴 X 線散乱によるマンガン系人工超格子 $(LaMnO_3)_2(SrMnO_3)_2$ の研究

Manganite superlattice $(LaMnO_3)_2(SrMnO_3)_2$ studied by resonant x-ray scattering

中尾裕則、須田山貴亮、山﨑裕一[1,2]、村上洋一、山田浩之[3]、澤彰仁[3]
KEK 物構研、東大工[1]、理研 CEMS[2]、産総研[3]

人工的に任意の物質を積層させた新規物質開発が盛んに行われている。マンガン系人工超格子$(LaMnO_3)_m(SrMnO_3)_{m'}$ (LmSm')は、$LaMnO_3$(LMO, Mn^{3+})と$SrMnO_3$ (SMO, Mn^{4+})の任意の長周期積層構造を作ることで、人工的に Mn の価数状態を制御できる系として注目されている。 例えば、$SrTiO_3$(STO)基板上に作製された LmSm では、積層周期 m に依存せず、強磁性絶縁体(FI)となることが報告されている。[1] ここで LMO, SMO は、ともに単体で反強磁性絶縁体であり、この FI 相の出現は自明ではない。さらに、$(LaAlO_3)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)$ (LSAT)基板を用いた LmSm では、積層周期 m が大きい時に FI 相が出現するものの、小さなmの時に反強磁性絶縁体(AFI)が出現すること、さらに この相が磁場印加により巨大な磁気抵抗効果を示すことが報告された。[2] このように Mn 価数構造や基板による歪みを制御することで、様々な電子秩序相の出現が報告されている。しかしながら、作製された人工超格子の Mn 価数状態やその磁気構造を決定することは一般に難しい。 この解決策として共鳴軟X線散乱が注目されている。軟X線領域では、Mn の $L_{2,3}$-edge での共鳴X線散乱が行え、K-edge では観測の難しい磁気信号を、比較的強い信号として観測出来るだけでなく、Mn の電子状態を感度良く観測することが可能である。[3] そこで、巨大磁気抵抗効果を示すことで注目されている L2S2/LSAT を中心に行った共鳴X線散乱の実験結果を報告する。

[1] T. Koida et al., Phys. Rev. B **66** (2002) 144418;
H. Nakao et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 024602.
[2] H. Yamada et al., Phys. Rev. B **81** (2010) 014410.
[3] M. Kubota et al., Jpn. J. Appl. Phys. **53** (2014) 05FH07.
H. Nakao et al., Phys. Rev. B **92** (2015) 245104.

KEK PF BL-7C

X 線ラマン散乱による $CaCu_3Ti_4O_{12}$ の電子構造の研究 V
Electronic Structure Study of CaCu3Ti4O12 by means of X-ray Raman Scattering.V

[1] 西山賢司郎,[1] 中本星也,[1] 任皓駿,
[1] 渡辺孝夫,[2] 野沢俊介,[3] 中島伸夫,[4] 岩住俊明、[1] 手塚泰久,
[1] 弘前大院理工,[2]KEK-PF,[3] 広島大院理,[4] 大阪府大院工

$CaCu_3Ti_4O_{12}$(以下 CCTO)は、室温で～10^4と巨大な誘電率を示している物質であるが、100K 以下で構造相転移を伴わず誘電率が約 1/100 になることが報告されている[1]。しかし、これらの誘電率異常の本質は未だ明らかになっていない。本研究では、X 線ラマン散乱(XRS)を用いて、CCTO の電子構造の研究を行った。実験は、KEK PF BL-7C に X 線発光分光器(ESCARGOT)を設置し、78K～室温の温度範囲で行った。

Fig.1は、室温(RT)と 78K での共鳴 XRS の結果である。Ti *K* 吸収端の Ti 3*d* 構造直下の励起エネルギー（hν=4965.4eV）で測定した。これまでの XRS 研究結果から、P1-P4 は Ti2*p*→3*d* 励起、P5-P7 は Ti 2*p*→4*p* 励起による散乱であることがわかっている[2]。P1-P4 の 4 つのピークはスピン軌道分裂と配位子場分裂に起因している。RT と 78K の比較から、4*p* 構造が温度変化しない一方で、低温で 3*d* 構造が弱くなる。これらの結果は、低温における Ti 3*d* 状態の変化を示唆している。

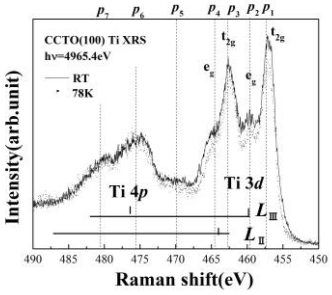


Fig1:Ti K 共鳴 XRS 温度依存

Fig.2 は、電場方向が[100]方向の時を φ=0°とし、方位角 φ を 0°から 45°に変化させたときのピーク強度の変化をプロットしたものである。ここでのラマンスペクトルは非占有状態密度を反映しているので、この結果は Ti 3*d* 状態密度が φ=0°の方が少ないことを示唆している。[100]方向（O 方向）での Ti3*d* 状態密度の減少は Ti-O 間の共有結合性により Ti 3*d* 電子が O 側に移動したものと考える。

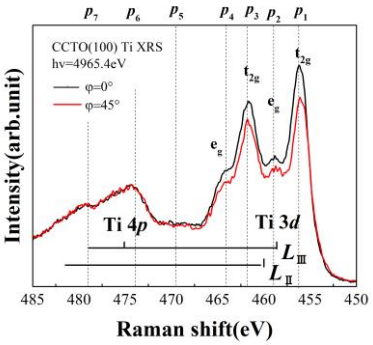


Fig.2：Ti K 共鳴 XRS 方位角依存

本研究で観測された Ti *K* 共鳴スペクトルの温度、角度変化は、低温での異常な誘電率変化と関連しているものと考えられる。

[1] A.P. Ramirez, et al., Solid State Commun., 115, 217 (2000).
[2] Y.Tezuka, et al., J. Phys.Soc. Jpn. 83 (2014) 014707.
[3] 手塚他、第 4 回物構研サイエンスフェスタ 186 (2016)

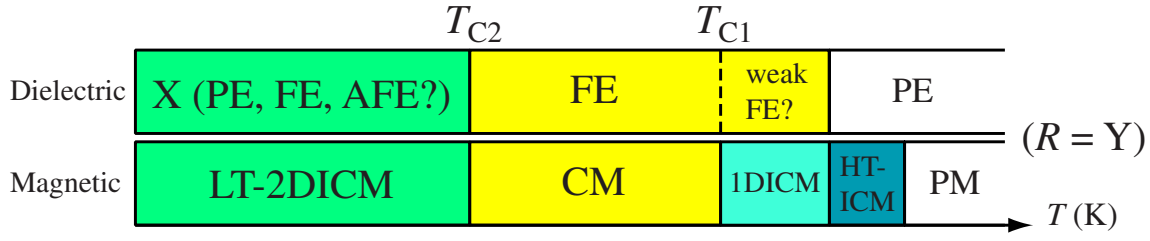
PF-BL4C、JRR3

磁気空間群を用いた RMn_2O_5 の磁気構造解析
Magnetic structure analysis of RMn_2O_5 based on a magnetic space group

野田幸男、木村宏之、鎌田陽一、堀尾哲、藤山聖
東北大多元研

磁気構造解析には秩序変数の磁気伝搬ベクトル $\mathbf{q}_M$ の小群における規約表現から求める方法と磁気空間群から求める方法がある。最近になり、国際結晶学連合(IUCr)から磁気空間群の本が刊行され、磁気空間群の使用が簡便に行えるようになった。そこで、マルチフェロイック物質である RMn_2O_5 の磁気構造を磁気空間群から考え直してみる。現在手がけているのは、YMn_2O_5 と $EuMn_2O_5$ である。結晶に関する対称性は PF-BL4C での測定、磁気反射強度の測定は JRR3 の FONDER と KAERI-HANARO の FCD によるものである。

磁気空間群のテーブルは OG セッティングという物で表記されており、磁気秩序相の結晶空間群に時間反転の対称操作が施されて作られている。そのために、磁気秩序化した温度圧力での化学的単位胞とその空間群の情報が必要になる。YMn_2O_5 では図に示した複雑な磁気転移と誘電転移を行う。ここでは、(FE,CM)とかいた強誘電相(Ps//b)で磁気的な整合相($\mathbf{q}_M$=(1/2,0,1/4))を対象とする。論理的には、磁気秩序変数 Q_M と磁歪の変調秩序変数 u の相互作用で最低限の次数は Q_M^2u なので変調磁歪は $\mathbf{q}_L$=(0, 0, 1/2)となるはずである。PF-BL4C の測定では、$\mathbf{q}_L=2\mathbf{q}_M$ に非常に弱いながら超格子反射が測定され、(FE,CM)相では a_0 x b_0 x $2c_0$ の単位胞となっていた。高温相の空間群 $P2_1/b2_1/a2/m$ で Ps//b とすると a-glide が消滅するので、空間群は a_0 x b_0 x $2c_0$ の単位胞で $Pb2_1m$ となるはずである。これは SPring-8 の BL02B1 で確認されている。これだけの条件が整うと磁気空間群は NO26.8.175 P_Bb2_1m (a_0 x b_0 x $2c_0$) と決まる。 この磁気空間群では、磁気モーメントは a 軸、b 軸共に c 軸方向に進むサイクロイド構造となり、位相の原点も対称性から決まる。また、磁気モーメントにより誘起される電気分極も Ps//b は強的に Ps//a は反強的になる。決めるべき磁気モーメントの成分は 48 個から 12 個になったが R 因子はほとんど同じであった。同様の議論は $EuMn_2O_5$ の $\mathbf{q}_M$=(1/2, 0, 1/3)の相と $\mathbf{q}_M$=(1/2, 0, 1/2)の相でも行うことが出来た。



BL28A

角度分解光電子分光で観測した $PrFeAsO_{1-y}$ の超伝導ギャップ

Superconducting gap of $PrFeAsO_{1-y}$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy

[1] 東大理、[2] 総合科学研究機構、[3] 原子力機構、[4] 産総研
[5] 分子研 UVSOR、[6] 高エ研 PF、[7] 京大人環
萩原健太[1]、堀尾眞史[1]、輿石佳佑[1]、中田勝[1]、石角元志[2,3,4]、
石田茂之[4]、永崎洋[4]、社本真一[3]、出田真一郎[5]、田中清尚[5]、
小野寛太[6]、組頭広志[6]、吉田鉄平[7]、藤森淳[1]

1111 系鉄砒素超伝導体である $PrFeAsO_{1-y}$ は酸素欠陥により電子がドープされ、超伝導が発現することが知られているが、へき開面が極性表面であることから、角度分解光電子分光（ARPES）で観測される表面のドーピング濃度はバルクと大きく異なる。我々はこの表面状態を詳細に調べるため、ARPES 用いて $PrFeAsO_{1-y}$ のフェルミ面マッピングと超伝導ギャップの温度依存測定を行い、。Γ 点を中心とする大きなホール型フェルミ面と、表面で大量のホールがドープされていることが示された。これは過去の 1111 系の ARPES の報告[1,2]と一致する。T_c≈24K の試料での超伝導ギャップの温度依存測定の結果を図 2 に示す。バルクの T_c より高い T≈ 40 K までギャップが開いていることがわかり、表面が近接効果で超伝導となっていてさらに T_c 以上で擬ギャップが開いているか、バルクよりも T_c の高い超伝導転移温度が表面で実現していると考えられる。

[1] I.Nishi *et al.,* Phys. Rev. B **84**, 014504 (2011)
[2] A.Charnukha *et al.,* Sci.Rep. **5**, 103

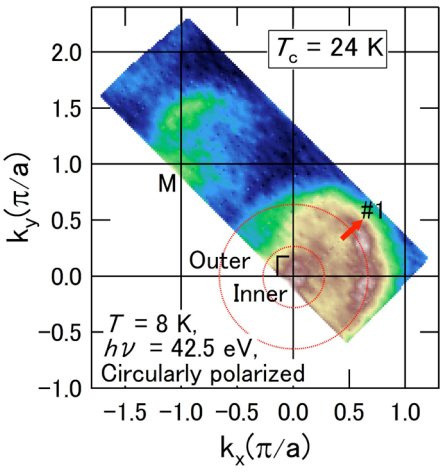


図 1 $PrFeAsO_{1-y}$ のフェルミ面

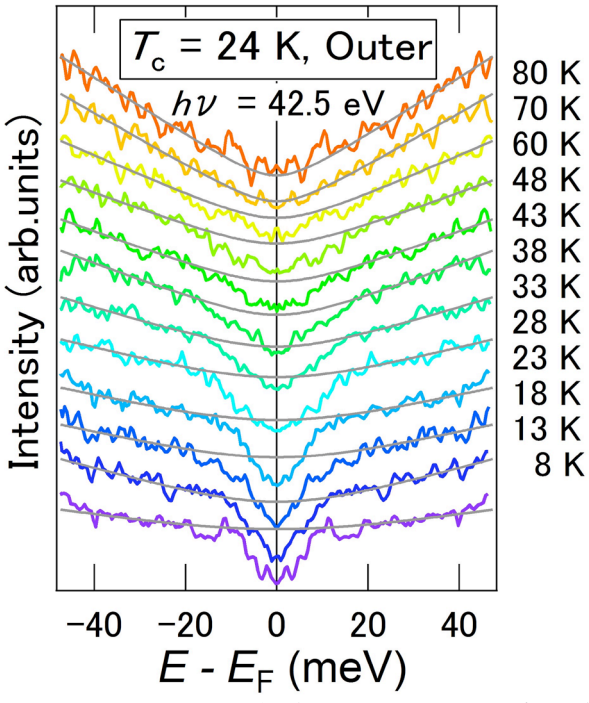


図 2 $PrFeAsO_{1-y}$ の超伝導ギャップの温度依存
図 1 の Cut1 での対称化した EDC

2015MP002, MLF-BL12

鉄の二本脚梯子格子を持つ $BaFe_2Se_3$ に対する非弾性中性子散乱実験
Inelastic neutron scattering measurements for two-leg ladder compound $BaFe_2Se_3$

羽合孝文[A], 南部雄亮[B], 大串研也[C], B. Winn[D], V. O. Garlea[D], M. Graves-Brook[D], I. Zaliznyak[D], 伊藤晋一[A], 横尾哲也[A], 佐藤卓[E]
KEK[A], 東北大金研[B], 東北大理[C], ORNL[D], 東北大多元研[E]

鉄系梯子型化合物 AFe_2X_3 (A = K, Rb, Cs, Ba; X = S, Se)は、頂点共有する FeX_4 (X = S, Se)四面体構造を持ち、鉄原子が擬一次元の二本脚梯子格子を形成する物質である。加えて、この梯子型鉄系化合物は鉄系超伝導体にみられるような磁気構造を取ることが知られており[1,2]、鉄系超伝導体の低次元アナロジーとして近年注目を集めている。その中でも $BaFe_2Se_3$ は鉄系超伝導体の 245 系で確認される$\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 型と呼ばれる、秩序的な Fe 欠損を持つ相に見られるブロック型磁気構造[3]と類似したユニークな反強磁性的磁気構造を持つ。

低次元的な結晶構造においてブロック型磁気構造がどのような起源をもつのかを明らかにするため、今回我々は $BaFe_2Se_3$ の単結晶に対して ORNL SNS の BL-14B HYSPEC 及び J-PARC の BL12 HRC を用いて非弾性中性子散乱を行った。梯子の脚方向の中性子非弾性スペクトルを図 1 に示す。磁気波数(1/2 1/2 1/2)に対応する逆格子点周りに磁気励起が確認された。40 meV を超えるエネルギーまで励起が存在し、鉄系超伝導体に匹敵する強い交換相互作用の存在が示唆される。また、磁気励起の異方性も確認され、磁気的な低次元性も確認できた。詳細については当日報告する。

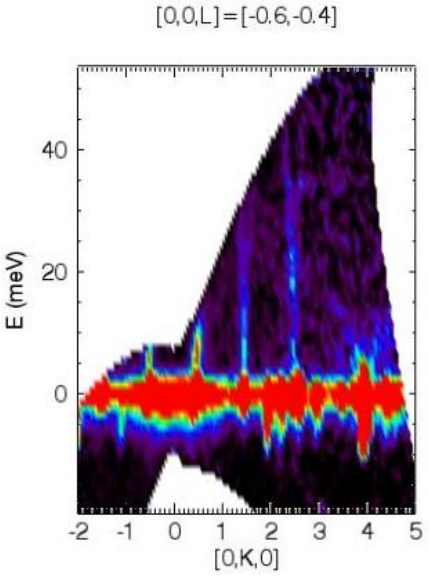


図 1:$BaFe_2Se_3$ の T = 5 K における中性非弾性散乱スペクトル。H は全て、L については 1/2 周りで積分。K = 1/2, 3/2, 5/2 に磁気励起が確認できた。K = 4 付近にはフォノンの励起がみられる。

[1] Y. Nambu, *et al*., Phys. Rev. B, **85** (2012) 64413.
[2] H. Takahashi, *et al*., Nat. Mater. **14** (2015) 1008.
[3] F. Ye, *et al*., Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 137003.

PF-BL3A

円偏光 X 線の電荷・磁気散乱の干渉を用いた $YFeO_3$ における DM ベクトルの符号決定
Determination of the sign of DM vectors in $YFeO_3$ by measuring the interference between charge and magnetic scattering of circularly polarized X-ray

徳村謙祐[1]、松浦慧介[1]、阿部伸行[1]、徳永祐介[1]、有馬孝尚[1]、佐賀山基[2]
1 東大新領域、2 KEK 物構研

$YFeO_3$ は $GdFeO_3$ 型に歪んだ斜方晶ペロブスカイト型構造を持ち、空間群は $Pbnm$ である。Y^{3+} は非磁性イオンであり、$YFeO_3$ の磁性は Fe^{3+} のスピン($S = 5/2$)が担っている。

$YFeO_3$ は T_N ～650 K 以下で図1に示すような $M \parallel c$ の弱強磁性体である[1]。しかし、$M > 0$ の場合に限定したとしてもその磁気構造には二通りの可能性があり(図1)、これらは DM ベクトルの b 軸方向成分の符号に対応している。Dmitrienko ら[2]は、$FeBO_3$ の DM ベクトルの符号決定に共鳴散乱と磁気散乱の干渉を用いた。今回は非共鳴散乱で、電荷散乱と磁気散乱の干渉[3,4]を円偏光 X 線で観察する方法で $YFeO_3$ の DM ベクトルの符号決定を試みた。

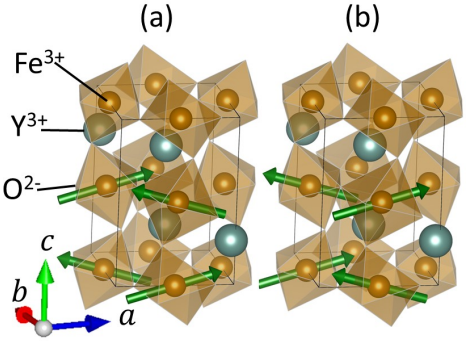


図1 $M > 0$ の時に考えられる二通りの磁気構造

我々は $YFeO_3$ 単結晶を FZ 法により育成し、PF-BL3A にて円偏光 X 線回折実験を行った。磁場を[101]方向に±1 T 印加することによって磁気ドメインを揃え、移相子の散乱角 θ_{PR} を変化させて入射 X 線の偏光状態を操作しながら $(14\bar{1})$ 反射の強度変化を測定した。

図2に $T = 210$ K の実験結果を示す。(b)の θ_{PR}=−11.37°,−11.32°付近のピークで円偏光の入射 X 線が得られている。(b)のように、磁場の正負により反射強度の偏光依存性が反転する結果が得られた。この情報に基づいて、DM ベクトルの符号を決定することが可能である。

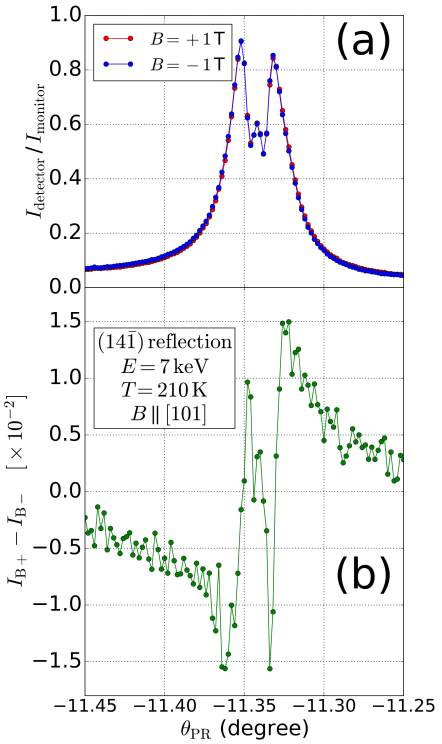


図2 (a)測定された回折光強度と(b)その強度差

[1]R. L. White, J. Appl. Phys. **40**, 3 (1969).
[2]V. E. Dmitrienko, et al., Nat. Phys. **10**, 202–206 (2014).
[3]M. Blume, J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
[4]M. Blume and D. Gibbs, Phys. Rev. B. **37**, 1779 (1988).

J-PARC/MLF BL15(TAIKAN)

磁気スキルミオン物質 Cu_2OSeO_3 の一軸応力下中性子小角散乱
Small-angle neutron scattering under uniaxial stress on a magnetic skyrmion compound Cu_2OSeO_3

中島多朗 [1], Victor Ukleev[1], 大石一城 [2], 関真一郎 [1],
加倉井和久 [1,2], 十倉好紀 [1,3], 有馬孝尚 [1,4]
1 理研 CEMS, 2 CROSS, 3 東大工, 4 東大新領域

磁気スキルミオンは長周期らせん磁性体において現れるナノメートルオーダーの渦状スピン構造である [1]. 図1にその典型的なスピン配列を示す. この渦状構造が持つトポロジーによって一つのスキルミオンが粒子としての安定性を示し, さらにそれが電流や熱勾配などの外部刺激によって制御可能であることから, 基礎研究の観点のみならず, メモリデバイスへの応用も含めて多方面から注目を集めている [2]. 近年我々は、この磁気スキルミオンが電流や磁場だけでなく, 異方的な応力によっても制御可能であることを見いだし, 代表的なスキルミオン物質である金属磁性体 MnSi を用いて J-PARC/MLF の BL15(TAIKAN)で一軸応力下の中性子小角散乱実験を行った. その結果, スキルミオン相に対応する磁気反射の一軸応力変化を直接観測することに成功した [3]. 本研究では、この手法を絶縁体スキルミオン物質 Cu_2OSeO_3 に適用し, TAIKAN において一軸応力下中性子小角散乱実験を行った. その結果、磁場と垂直方向に加えた一軸応力によって磁気スキルミオン相の領域が拡大することを見いだした. また, 磁場と一軸応力を同時に加えて試料を冷却することにより, 準安定スキルミオン状態が実現し, それが転移温度近傍のみで現れる熱平衡スキルミオン相の範囲を大きく超えて低温まで広がっていることを明らかにした.

当日は、これらの実験結果に加え、MLF の横磁場 4T マグネットと組み合わせて使用した自作の一軸応力スティックの設計について, 及びそれを用いた実験の実際についても紹介する予定である.

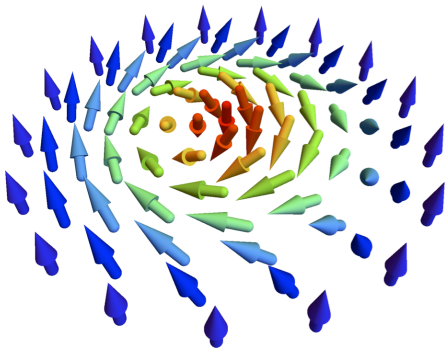


図 1: 典型的なスキルミオンのスピン配列. (Ref. 3 より抜粋)

[1] S. Muhlbauer *et al.* Science **323**, 915 (2009).
[2] N. Nagaosa and Y. Tokura, Nat. Nanotech. **8**, 899 (2013)
[3] Y. Nii and T. Nakajima *et al.* Nat. Commun. **6**, 8539 (2015).

PF BL-3A

CTR 散乱強度データからのペロブスカイト酸化物超薄膜構造モデルの構築手法と解の精度の評価
Construction and evaluation of structural models derived from CTR scattering data

穴田壮人、中西(大野)義典[1]、岡田真人[2]、木村剛、若林裕助
阪大基礎工、東大総合文化[1]、東大新領域[2]

ペロブスカイト型遷移金属酸化物を用いた界面エンジニアリングにより、多機能なデバイス素子の開発が期待されている[1]。ヘテロ界面の構造制御や機能特性の解明には、その界面の詳細な構造情報が欠かせない。CTR 散乱法は、非破壊的に界面の構造情報を得ることのできる手法であるが、構造モデルの自由度の高さにより、モデル構築に多大な労力と時間を要してきた。

以前より我々は、CTR 散乱法による半自動的な解析手法として、リバースモンテカルロ(RMC)法を適用し、直接的な構造モデルの構築を行ってきた。RMC 法を用いて $LaAlO_3/SrTiO_3$ ヘテロ構造から得たデータ[2]の解析を行ったところ、実験データを再現するモデルを迅速に構築することに成功している。

酸化物界面における物性の起源の評価には、10pm の空間分解能が要求される。実験で生じるノイズの下で、RMC 法で得られた解がこれだけの精度を持つか評価するため、事後確率推定法による構造パラメータの確率分布の推定を試みた。ポアソンノイズ、ガウスノイズといった様々な計測モデルを適用した RMC サンプリングを行ったところ、強度に比例する大きさを持つ系統的なガウスノイズを仮定した場合に、0.01Å程度の高い精度の解析が達成されることが判明した。

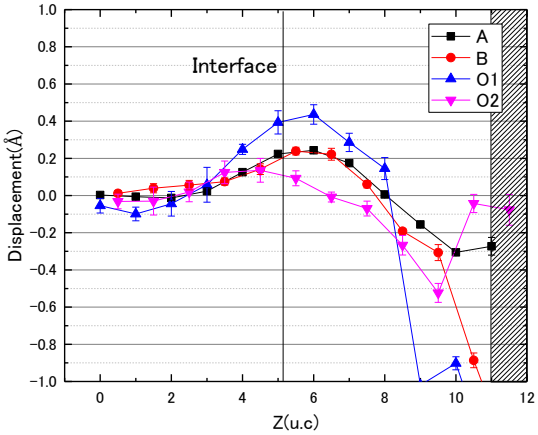


図 基板格子からの原子変位

Reference
[1] K. Yoshimatsu *et al*.,Science **333**, 319 (2011).
[2] R. Yamamoto *et al*., Phys. Rev. Lett **107**, 036104 (2011).

PF-BL14A

$KCuF_3$ における短距離相関と Cu^{2+} のホール軌道の観測
Observation of short range correlation and hole-orbital of Cu^{2+} in $KCuF_3$

坂倉輝俊[1]、佐藤直毅[1]、村越洋介[1]、木村宏之[1]、高橋美和子[2]、岸本俊二[3]
1 東北大多元研、2 筑波大、3 KEK

結晶を構成するモザイク結晶粒や構造乱れの空間的な大きさとX線の干渉領域の大きさの大小により X 線回折で得られる結晶構造の情報は一般には異なる。干渉領域のより大きな新光源では、結晶の単位胞レベルでの対称性や電子密度の情報だけでなく、特定の副格子の構造乱れなど、結晶全体としての対称性や構造の情報も今まで以上に明瞭に観測できると期待される。本講演では $KCuF_3$ の結晶構造のミクロンオーダー以下での乱れを BL14A で観測した結果について報告する。

$KCuF_3$ はペロフスカイト型構造を持ち、協力的ヤーン・テラー効果により CuF_6 八面体が直方歪を有する。この直方歪の伝播した *ab* 面のレイヤーを *c* 軸方向に積層するパターンには 2 種が確認されており、このレイヤーの上下を反転しないものを表、反転したものを裏として定義すると、表と裏を交互に積層したものは a-type（*I4/mcm*）、表ないしは裏だけを積層したものは d-type（*P4/mbm*）と定義されている[1]。我々の試料は格子定数から専ら a-type である事が確認された。しかしながら、*ab* 面内で Cu-F ボンドを作る F を F2 サイト、*c* 軸方向に連なる Cu-F ボンドを形成する F を F1 サイトと定義すると、F2 サイト近傍に（A）d-type の若干の混在、ないしは（B）*c* 軸方向を上下反転した a-type の若干の混在、に由来した電子密度が確認された。また、F2 サイトのみが回折強度に寄与する *l*=2n+1 の反射でのみ、顕著な散漫散乱が観測されると共に、これらの反射は 4 回対称を破る強度ばらつきを示した。その他の計測結果も踏まえた結果、*c* 軸方向への積層不整等により（B）のモデルが実現していると判断された。図 1 には散漫散乱が顕著な(1,2,1)反射のピークプロファイルを示す。また、このような merohedral twin を形成した結晶でのホール軌道の観測にも成功した。

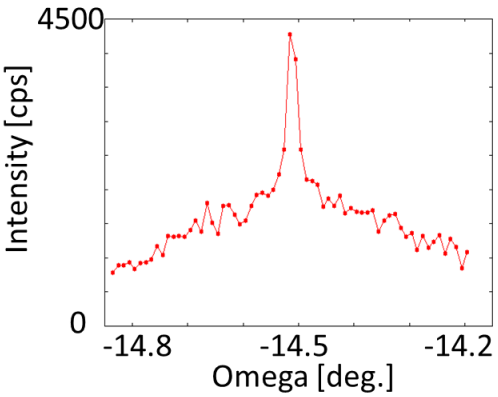


図1 (1,2,1)反射のピークプロファイル

これからの結晶構造解析は、電子密度レベルからモザイク分布等に至るまでの幅広いスケールを統合的に解析する時代を迎える筈である。

[1] A. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **26**(1969), 870; **27** (1969), 518

PF-BL14A

単結晶 X 線回折法による T'型銅酸化物超伝導体母物質 $RE_2CuO_{4+\delta}$ (*RE* = Nd, Pr)の還元アニール効果の研究

Study of reduction effect on the crystal structure of T'- $RE_2CuO_{4+\delta}$ (*RE* = Nd, Pr) by single crystal X-ray diffraction

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 原科研 J-PARC、5 KEK 物構研

T'型銅酸化物超伝導体は、as-grown 試料を還元アニールすることで、はじめて超伝導特性を発現する。しかしながらその還元アニールにおける構造変化は依然として未解明であり、以下のように諸説がある。先ず、還元により Cu 上下に存在する頂点酸素が引き抜かれる[1]というもの。次に、還元により異種の構造 RE_2O_3 が析出する事から[2,3]、これが as-grown 結晶に存在する Cu 欠損を補償するというもの[3]である。このような背景から、我々は単結晶精密 X 線構造解析を用い還元前後での構造変化の解明に取り組んでいる。

我々は、これまでに T'型銅酸化物超伝導体母物質である $Pr_2CuO_{4+\delta}$ (以下 PCO)の還元アニール前後の構造変化を調べており、as-grown 状態には 2 種の PrO ブロック層が共存しているが、還元アニール後には単一相になっていることを明らかにしている。また、これに連動して Pr_2O_3 が析出し、Cu の欠損も補償されることも確認している。しかしながら、このような傾向が PCO にのみ見られる構造変化なのか T'型銅酸化物超伝導体母物質一般に見られる傾向なのかは確認の必要があった。このような背景から、今回は $Nd_2CuO_{4+\delta}$ (以下 NCO)について、同様の調査を行った。

NCO は、アニール温度と構造変化との関係性を調べるため、いくつかの温度(750℃、850℃、900℃)でアニールしたものを用いた。測定には、東北大学多元研の木村研究室と、KEK-PF の BL14A にある 4 軸回折計を用いた。

NCO の as-grown 試料では、PCO に見られたような *RE*O ブロック層の二相共存はほぼ起きておらず、as-grown 状態における単位胞の不均一さは *RE* の種類に依存した特性だと分かった。しかしながら、還元によってより均一になる傾向や、還元前後における *RE* の z 座標変化の傾向は共通しており、還元アニールの本質的な効果であると考えられる。また Nd_2O_3 からのブラッグ反射は、750℃では観測されなかったが 850℃では確認できた。

[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).

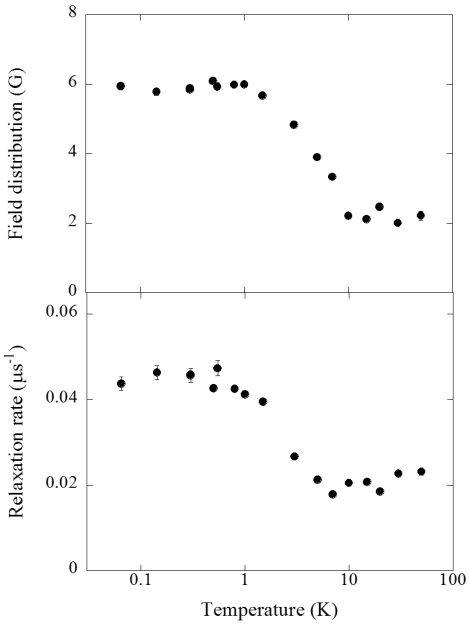
MLF-D1

μSR でみた 1 次元量子スピン系 $Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$ の磁気基底状態とスピンダイナミクス
Magnetic ground state and spin dynamics in one-dimensional quantum spin system $Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$ studied by μSR

[1] 河村聖子、[2] 富安啓輔、[3] 幸田章宏、[4,5]Dita Puspita Sari、[4,5]Retno Asih、
[4,6]Sungwon Yoon、[4] 渡邊功雄、[1] 中島健次
[1]J-PARC MLF、[2] 東北大理、[3]KEK-IMSS、[4] 理研仁科セ、
[5] 阪大理、[6] 韓国カソリック大

量子スピン系 $Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$ 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 [2]。また最近、0.05T 程度の磁場を印加することにより強誘電性が発現することも報告されている[3]。我々は、$Rb_2Cu_2Mo_3O_{12}$ の磁気基底状態とスピンダイナミクスを明らかにするため、μSR 測定を行った。

実験は J-PARC MLF のミュオンビームライン D1 および理研-RAL ミュオン施設の Port-2 を用いて実施し、250K から 0.06K までの測定範囲において磁気秩序を示す時間スペクトルの変化は観測さらなかったことを、前回報告した。その後、さらに詳しい解析を進めたところ、10K 以下でミュオンスピン緩和率と内部磁場分布の両方がわずかにエンハンスされ、その温度依存性は磁場中でみられる電気分極の上昇のふるまいに類似していることがわかった。零磁場下では分極は起こらないが、可能性として、局所的には電荷・スピンの何らかの異常があり、それを微視的プローブにより捉えたことが考えられる。発表では、ダイナミクスの温度変化についても議論する。



図：内部磁場分布及びミュオンスピン緩和率の温度依存性。。

参考文献
[1] M. Hase et al., PRB 70 (2004) 104426.
[2] T. Tonegawa et al., JPSJ 58 (1989) 2902.
[3] Y. Yasui et al., JAP 113 (2013) 17D910.

MLF-D1

過剰に還元された電子ドープ型 T'銅酸化物超伝導体 $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$（$x$ = 0.10）における Cu スピン相関と超伝導

Cu-Spin Correlation and Superconductivity in the Excessively Reduced Electron-Doped High-T_c T'-Cuprate $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (x = 0.10)

足立匡[1]、洲村拓哉[1]、石本奨[1]、桑原英樹[1]、倉嶋晃士[2]、小池洋二[2]
渡邊功雄[3]、宮崎正範[4]、幸田章宏[5]、門野良典[5]
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、4 室蘭工業大学大学院工学研究科
5 KEK 物質構造科学研究所

近年，T'構造を有する電子ドープ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[1,2]。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，適切に還元した T'型の $Pr_{2-x-y}La_yCe_xCuO_{4+\delta}$（$x$ = 0.05 – 0.20, y = 0.7, 1.0）の単結晶を用いて，ホール抵抗率やミュオンスピン緩和（μSR）などの測定から電子状態を議論してきた[3-5]。今回は，より還元した試料の Cu スピン相関について調べるために，様々な還元を行った x = 0.10, y = 0.7 の単結晶を用いて μSR の測定を行った。

x = 0.10, y = 0.7 に対して，単結晶を同組成の粉末で覆って還元するプロテクトアニール[3,4]した試料に，低温アニールとダイナミックアニール[6]を加えると，これまでで最高の T_c ＝ 29 K の試料が得られ，また，さらに還元すると T_c が低下した過剰還元試料を作製することができた。μSR の測定から，より還元すると Cu スピン相関の発達が弱くなるが，T_c が高い試料でも低温で Cu スピン相関がある程度発達することがわかった。このことから，T'型銅酸化物における超伝導の発現には Cu スピン相関が関わっている可能性が高いと言える。これらの結果は，我々が提案している強い電子相関に基づく電子構造モデル[3,4]で説明できる。

[1] O. Matsumoto *et al*., Physica C **469**, 924 (2009).
[2] T. Takamatsu *et al*., Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012).
[3] T. Adachi *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).
[4] T. Adachi *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 114716 (2016).
[5] M. A. Baqiya *et al*., to be submitted.
[6] Y.-L. Wnag *et al*., Phys. Rev. B **80**, 094513 (2009).

RIKEN-RAL

μSR からみたノンドープ銅酸化物超伝導体 T'-$La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_4$ の電子状態

μSR study of the electronic state in the undoped cuprate superconductor T'-$La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_4$

川股隆行 [1], 大橋幸記 [1], 高松智寿 [1], 足立匡 [2], 渡邊功雄 [3], 加藤雅恒 [1], 小池洋二 [1]
1 東北大学大学院工学研究科, 2 上智大学理工学部, 3 理研仁科センター

T'構造を持つ銅酸化物超伝導体 RE_2CuO_4(*RE*:希土類)の薄膜試料において、還元処理により過剰酸素を適切に除去すると、キャリアドープなしでも超伝導が発現することが報告され[1]、現在、そのノンドープ超伝導体の電子状態と超伝導発現機構の解明が望まれている。我々は、ノンドープで超伝導を示す T'-$La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_4$ の粉末バルク試料[2,3]を使って研究を進めている[4,5]。その結果、電荷移動ギャップがつぶれて Cu3$d_{x^2-y^2}$ の上部ハバードバンドと O2*p* バンドがオーバーラップした電子相関が強い電子構造モデル[6]が妥当であり、スピンゆらぎを介した d 波超伝導が発現している可能性が高いことがわかった。今年度は、不純物置換を施した T'-$La_{1.8}Eu_{0.2}Cu_{1-y}M_yO_4$ (M = Ni, Zn; y = 0, 0.005, 0.01)についてミュオンスピン緩和実験を行った。

T'-$La_{1.8}Eu_{0.2}Cu_{1-y}M_yO_4$ における 1.5 K のアシンメトリーから、どの試料においても磁気秩序が発達し、その体積分率がほとんど同じであることがわかった。さらに、スペクトルの緩和の温度変化を見ると、磁性不純物 Ni を 1%置換した試料では非置換試料よりも高温から、非磁性不純物 Zn を 1%置換した試料では非置換試料よりも低温から磁気相関が発達していることがわかった。これらの結果は、過剰酸素周りに発達している磁気秩序の不純物効果を反映しており、この磁気秩序が最隣接の交換相互作用によって発達している局在スピン系の磁気秩序であること、また、1%程度の Ni や Zn 置換は磁気秩序領域の拡大には効かないことを示している。この結果も、電子相関が強い電子構造モデル[6]を支持している。

参考文献

[1] O. Matusmoto *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] K. Ohashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 093703 (2016).
[5] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 114716 (2016).
[6] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).

絶縁体スピントロニクス基盤物質 $Y_3Fe_5O_{12}$ の磁気励起
Magnetic excitations of the ferrimagnetic $Y_3Fe_5O_{12}$ -A fundamental material for insulator spintronics-

沖野友貴[1]、南部雄亮[2]、加倉井和久[3]、John M. Tranquada[4]、Barry Winn[5]、
Melissa Graves-Brook[5]、矢野真一郎[6,7]、Jason Gardner[6,7]、
吉川貴史[1]、塩見雄毅[2,8]、齊藤英治[2,8,9]、藤田全基[2]
1 東北大院理、2 東北大金研、3 CROSS、4 BNL、
5 ORNL、6 ANSTO、7 NSRRC、8 ERATO、9 東北大 WPI

スピンゼーベック効果（Spin Seebeck Effect, 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]。SSE は磁性絶縁体である $Y_3Fe_5O_{12}$（Yttrium Iron Garnet, YIG）を用いても発現することが明らかとなっている[2]。YIG は絶縁体であるため、純粋な SSE の測定が可能であることや、絶縁体を用いた熱電発電技術開発の側面からも注目されている。

SSE は磁化のような静的磁性だけでなく、動的磁性とも関連している。YIG の磁気励起はスピン波でよく記述できることが知られている。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]。また SSE の磁場依存性を測定した結果からは、低エネルギー領域のマグノンは寿命が長く、SSE に強く寄与すると予想されている[4]。今回我々は、磁気励起の全体像と低エネルギー領域における詳細な磁気励起を測定するため、パルス中性子源チョッパー型飛行時間分光器と定常炉中性子源三軸分光器を使用した中性子非弾性散乱実験を行った。実験は、アメリカ合衆国オークリッジ国立研究所の核破砕中性子源、BL-14B HYSPEC 及びオーストラリア原子力科学技術機構の冷中性子三軸分光器 SIKA で行った。更に YIG の磁気励起の特徴である、温度上昇に伴う光学モードソフト化[5]の起源を明らかにするためスピン波計算を行った。実験結果は先行研究[5]とおおよそ整合しており、スピン波計算からは光学モードソフト化を再現することに成功した。本発表では、磁気励起の全体像、マグノンの寿命の解析結果及び、スピン波計算結果について紹介し、YIG の磁気励起と SSE との関係性について議論を試みる。

[1] K. Uchida *et al.*, Nature **455**, 778 (2008).
[2] K. Uchida *et al.*, Phys. Lett. **97**, 172505 (2010).
[3] J. Barker *et al.*, Phys. Rev. Lett **117**, 217201 (2016).
[4] T. Kikkawa *et al.,* Phys. Rev. B **92** 064413 (2015).
[5] J.S. Plant, J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, 4805 (1977).

AR-NW14A

時間分解 X 線回折による $LaCoO_3$ 薄膜の光誘起構造ダイナミクスの観測
Photoinduced structural dynamics in $LaCoO_3$ studied by time-resolved x-ray diffraction

深谷亮[1]、山崎裕一[2,3]、中尾裕則[1]、野澤俊介[1]、一柳光平[1]、藤岡淳[2]、
十倉好紀[2,3]、足立伸一 1
1 KEK 物構研、2 東大工、3 理研 CEMS

物質への光パルス照射で能動的に相転移を引き起こし、物質が潜在的に持ち合わせている未知の「動的機能性」を引き出そうとする研究(いわゆる光誘起相転移)は、基礎物理学的知見から重要であるだけでなく、それを利用した高速光スイッチングや高効率エネルギー変換への応用が有望視されている。ペロブスカイト型コバルト酸化物 $LaCoO_3$ は、スピン状態・スピン・軌道・電荷といった電子といった電子の持つ自由度がすべて含まれている特異的な物質であり、これら電子自由度が協奏し多彩な電子状態や巨大な外場応答性を示すことが知られている。このことから、電子自由度を光パルス照射で高速に制御することにより、特異な光誘起相転移現象が発現する可能性を大いに秘めている。本研究では、光パルス照射によって生じる、スピン状態・スピン・軌道秩序状態と相関した構造の過渡的な変化とそのダイナミクスを、フェムト秒レーザーパルスを励起光としたピコ秒時間分解 X 線回折により調べた。

試料は$(LaAlO_3)_{0.3}(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$(LSAT)(110)基板上に成長させた$LaCoO_3$薄膜を用いた。この試料は、基板からのエピタキシャル歪により、低温にて Co^{3+} イオンのスピン・軌道が秩序化し、94K 以下で自発磁化を伴った構造相転移を示す[1]。光照射 150 ピコ秒後、転移温度以下にて観測される構造相転移を反映した (620)ブラッグピークの分裂が、解消する応答を示した。また Co-3d 軌道の秩序状態を反映した(1/4 -1/4 1/4)散乱ベクトルの超格子反射強度が減少した。これらの結果は、光パルス照射により高速に軌道秩序が融解し、構造変化が過渡的に誘起されていることを示唆している。講演では、フェムト秒時間分解反射分光で得られた電子状態の過渡変化の結果と合わせて、光誘起スピン・軌道・構造ダイナミクスを議論する。

[1] J. Fujioka et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 027206 (2013).

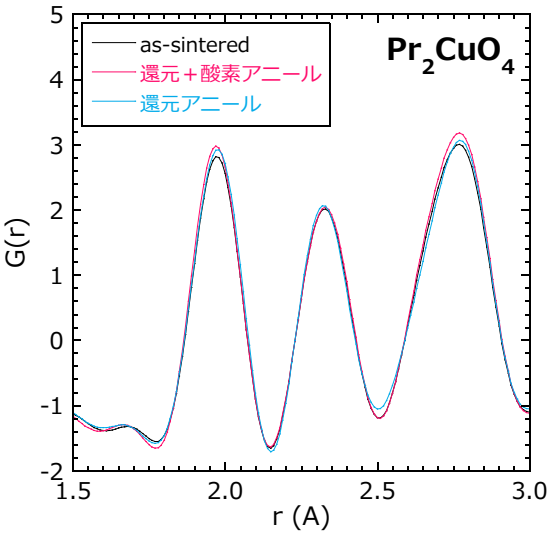
MLF-BL21

T'構造銅酸化物 RE_2CuO_4（RE = Pr, Nd）における還元アニールによる局所構造変化
Reduced-annealing effects on local structure in T'-RE_2CuO_4 (RE = Pr, Nd)

鈴木謙介[1]、池田一貴[2]、大友季哉[2]、藤田全基[1]
1 東北大学 金属材料研究所、2 高エネ研 物質構造科学研究所

銅酸化物高温超伝導は、反強磁性モット絶縁体にホールまたは電子を注入することで磁気秩序が抑制され超伝導が発現するとされてきた。しかし、近年、T'型構造をもつ電子ドープ系銅酸化物超伝導体の母物質 RE_2CuO_4 (RE は希土類）でも還元アニール処理を工夫することで超伝導が発現することが薄膜や粉末試料で報告され[1,2]、電子ドープ系超伝導体における基底状態の見直しと還元アニールの役割について注目が集まっている。還元アニールによって理想的な T'構造を実現することで本質的な超伝導が発現すると議論されている。しかし、還元アニール処理による酸素量変化は多くて 5%程度とわずかである。平均構造をとらえる X 線や中性子回折パターンの Rietveld 解析では妥当な構造変化のモデルの特定には至っていない[3]。そこで平均構造には現れない局所的な構造変化を明らかにすることを目的に、粉末中性子回折パターンの二体分布関数（PDF）解析を行った。測定は J-PARC BL21 の中性子全散乱測定装置 NOVA において Time-of-Flight 法により室温で行った。試料は Pr_2CuO_4 と Nd_2CuO_4 の as-sintered、還元アニール、還元アニールに続けて酸素アニールを施した試料をそれぞれ用いた。

測定結果である回折強度に、バックグラウンドや非干渉性散乱、多重散乱、吸収因子などを考慮した補正を施すことで構造因子 $S(Q)$を得た。$S(Q)$の運動量空間に広く分布した僅かな強度の違いを議論するために PDF 解析を行った。図に Pr_2CuO_4 の二体分布関数 $G(r)$の近距離部分の拡大図を示す。G(r)は動径方向の原子数密度関数 $g(r)$を用いて $G(r) \equiv 4\pi r\rho_0[g(r)-1]$で表され、$g(r)$は $S(Q)$のフーリエ変換である。各試料間の $G(r)$の有意な差はほとんどなく、還元アニールによる構造変化は非常に僅かであることがわかった。Nd_2CuO_4 においてもまた同様であった。微小な違いを定量的に評価するために $S(Q)$を得るための強度補正をより丁寧に行った結果について議論する。



図：Pr_2CuO_4 の各アニール条件における二体分布関数 $G(r)$.

[1] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133**, 27 (2005). [2] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express **5**, 073101 (2012). [3] S. Asano and M. Fujita, unpublished.

MLF-D1

μ^+SR で見るメリライト結晶 $LaSrGa_3O_7$ における酸素イオン拡散

Observation of conduction of oxygen ion in melilite crystal $LaSrGa_3O_7$ by μ^+SR

梅垣 いづみ[1]、野崎 洋[1]、藤田 悟[1]、樋口 雄紀[1]、幸田 章宏[2]、三宅 康博[2]、杉山 純[1]
1 豊田中研、2 KEK 物構研

【背景】

固体酸化物型燃料電池（SOFC）の普及に向けて、作動温度の低温下化が鍵となっている。低温化には、①セルの耐久性向上、②安価な筐体の使用、③起動停止時間短縮、の利点がある。従来の SOFC 用電解質 YSZ(イットリア安定化ジルコニア)は、700℃以上でないと実用に必要な性能（0.01S/cm 以上のイオン伝導度）が達成できない。それに対し、メリライト構造 $(La,Sr)_2Ga_3O_7$ は対称性の低い構造を持ち、低温でもイオン伝導可能な結晶構造を形成し、高い伝導性が期待できる。

【特徴】

酸素伝導度を上げるためには、固体内の酸素の運動を調べる必要がある。しかし NMR 活性な酸素の安定同位体の自然存在比は 0.038%なので、従来は ^{18}O を用いたトレーサー法で酸素イオン（O^{2-}）拡散を測定してきた。このトレーサー法において検出可能な距離を O^{2-}が移動するには、融点に近い極めて高温での測定が必要で、関心の対象となる中温度域は高温のデータを外挿して求める。したがって、作動温度付近の正確な伝導度を調べるのは極めて困難である。

そこで固体中の短距離の拡散も検出可能なμ^+SR に注目した。酸化物中で、ミュオン（μ^+）は O^{2-}近傍に止まり、安定なμ^+–O^{2-}結合を形成する。O^{2-}が拡散する際、μ^+–O^{2-}結合が O^{2-}と同様に拡散すれば、周囲の核磁場の変化を捉えられると考えた。これを確かめるため、メリライト結晶 $LaSrGa_3O_7$ の粉末試料を用いて予備実験を行った。

MLF-D2

ミュオン特性 X 線による電池材料の元素分析
Elemental analysis in battery material by muonic X-ray

樋口雄紀[1]、梅垣いづみ[1]、野崎 洋[1]、二宮和彦[2]、久保謙哉[3]
反保元伸[4]、濱田幸司[4]、三宅康博[4]、杉山 純[1]
1 豊田中研、2 阪大、3 国際基督教大、4 高エネ研

ミュオン特性 X 線によるリチウムイオン電池内部の非破壊元素分布解析をめざし、今回は電池材料の測定を試みた。さらに測定結果の妥当性を示すために、ミュオン特性 X 線スペクトルをシミュレートした。

図 1 に示すようなリチウムイオン電池の正極材料($LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$)を測定セルに封入した試料を作成し、J-PARC MLF D2 ポートで CANBERRA 社製 Ge 検出器 GL0110 によりミュオン特性 X 線測定を行った。ミュオン特性 X 線のシミュレーションには PHITS[1]を使用した。

ミュオン特性 X 線スペクトルとシミュレーション結果を図 2 に示す。ミュオン特性 X 線測定で正極材料に由来するリチウムの K 線（18.7keV）が観測された。主要ピークは正極材料とセルを構成する元素で同定できた。それ以外のピークは、サンプル以外に起因する可能性が考えられた。一方、ピーク強度については両者が一致しなかった。これはシミュレーションにおける各元素の負ミュオン捕獲率などのパラメータが妥当でないためと考えられた。

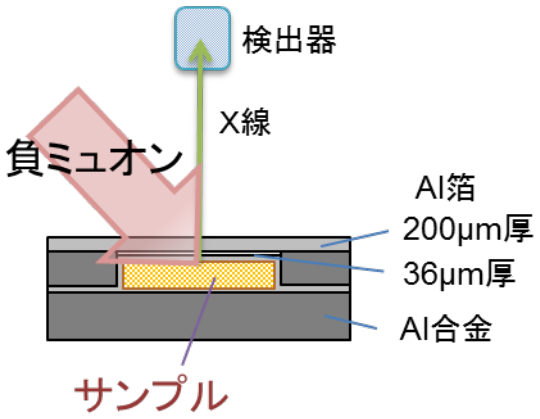


図 1　測定体系の模式図

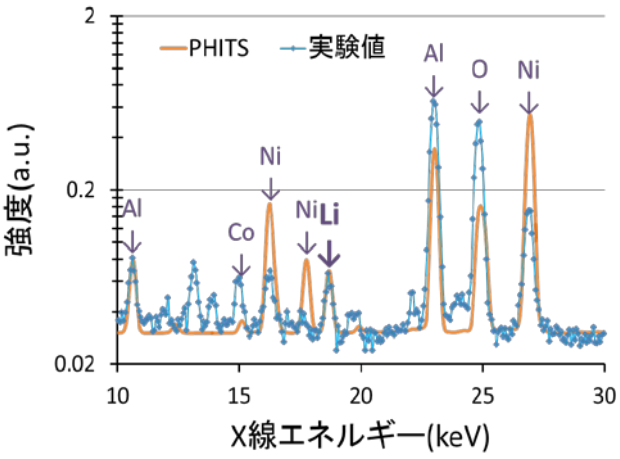


図 2　ミュオン特性 X 線スペクトル
Li のピーク強度で規格化した

【参考文献】[1] T. Sato, et al., J. Nucl. Sci. Technol. 50:9, 913-923 (2013)

PF-BL7C

蛍光 X 線検出高分解能 X 線吸収分光法による二酸化チタンの電子状態と光触媒活性
Electronic States and Photocatalytic Activity of TiO_2: High Energy Resolution Fluorescence Detection X-Ray Absorption Spectroscopy

大城佳祐[1]、○中島伸夫[2]、野地祐磨[1]、手塚泰久[3]、野澤俊介[4]
１ 広島大理、２ 広島大院理、３ 弘前大院理工、４ KEK－PF

二酸化チタン（TiO_2）は光触媒の代表物質である。近年、金担持や窒素ドープによる可視光活性が注目されており[1]、鍵となる電子状態の解明が重要になっている。蛍光X線検出によるエネルギー分解能の高いX線吸収分光法（XAS)を用いてこれを解明することが、本研究の目的である。

活性の異なる TiO_2 ナノ粒子を作製し、Ti *K* 吸収端の共鳴X線発光分光測定を行った。入射X線エネルギーを連続的に変えながら測定した発光スペクトルの二次元強度図の一例を図(a)に示す。*x* 軸に射影して得られる通常の全蛍光収量スペクトル(TFY-XAS)と部分蛍光収量スペクトル(XAS-I, XAS-II)を図(b)に示す。TFY-XAS では、Ti 3*d* 電子状態を反映した4つのピーク[2]が重なって測定されるのに対し、XAS-IとXAS-IIではそれらが分離して観測されている。特に、触媒活性に重要な on-site t_{2g} 軌道の蛍光X線エネルギーが 2.6 eV も低発光エネルギー側にシフトしていることが明らかになった。活性の異なる幾つかの試料に対し、紫外線照射／非照射の条件下で同様の実験を行った結果、この局在的な電子状態が触媒活性の鍵を担っていると推察される。

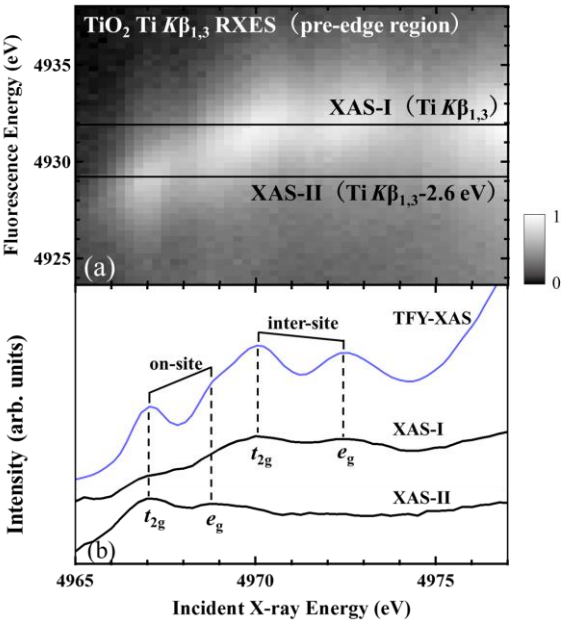


図 (a) TiO_2 ナノ粒子 Ti pre *K*-edge 領域の共鳴 X 線発光分光の二次元強度図。(b) 全蛍光収量スペクトル(TFY-XAS)と部分蛍光収量スペクトル(XAS-I,XAS-II)。

[1] L. Amidani, P. Glatzel *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5413 (2015).
[2] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani *et al.*, Euro. Phys. Lett. **18**, 85 (1992).

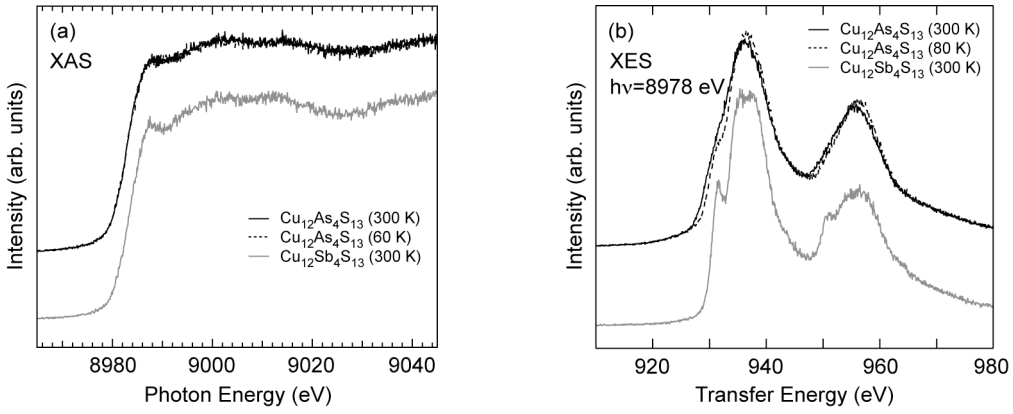
BL7C

硫化銅鉱物 $Cu_{12}Pn_4S_{13}$(Pn=Sb, As)の Cu 2p-1s X 線発光分光
Cu 2p-1s x-ray emission spectroscopy of copper sulfide mineral $Cu_{12}Pn_4S_{13}$ (Pn=Sb,As)

佐藤仁 [1], 長崎俊樹 [2], 手塚泰久 [3], 田中博己 [4], 小坂康文 [4], 末國晃一郎 [5], 高畠敏郎 [4], 生天目博文 [1], 谷口雅樹 [1]
1 広大放射光, 2 広大院理, 3 弘大院理工, 4 広大先端研, 5 九大総理工

硫化銅鉱物 $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ は 85 K において金属-半導体転移を示す[1]. 最近我々はこの系に対して Cu 2p 軟 X 線吸収分光実験を行い, 転移点でスペクトル形状が変化することを見いだした. このことは, 転移点において Cu 3d 非占有状態に変化があることを示している. 一方, Sb を As で置換した系 $Cu_{12}As_4S_{13}$ も金属-半導体転移を示すが, 転移点は 124 K で, 転移の機構は $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ と異なると考えられている[2]. 本研究では $Cu_{12}Pn_4S_{13}$ (Pn=Sb,As)の Cu の電子状態を調べるために, Cu 1s 吸収分光(XAS)および Cu 2p-1s 発光分光(XES)を BL7C で行った. XAS スペクトルは, Cu 2p-1s 蛍光部分収量により得た.

図 1(a)に $Cu_{12}Pn_4S_{13}$ の XAS スペクトルを示す. $Cu_{12}As_4S_{13}$ に関しては, 金属相および半導体相において温度変化を測定した. Pn=Sb,As の間で類似の構造をしているが, 8986 eV のピークが $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ でやや急峻になっている. $Cu_{12}As_4S_{13}$ に, 目立った温度変化は観測されなかった. 図 1(b)は hν=8978 eV で励起した $Cu_{12}Pn_4S_{13}$ の XES スペクトルである. 横軸は移動エネルギーである. Pn=Sb,As の間で形状に違いがみられており, Cu の電子状態が両者で異なる事を示している. また, $Cu_{12}As_4S_{13}$ では温度変化が観測されており, 転移前後で Cu の電子状態に変化があることが分かる.



[1] K. Suekuni et al., Appl. Phys. Express 5, 051201 (2012).
[2] H. I. Tanaka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 014703 (2016).

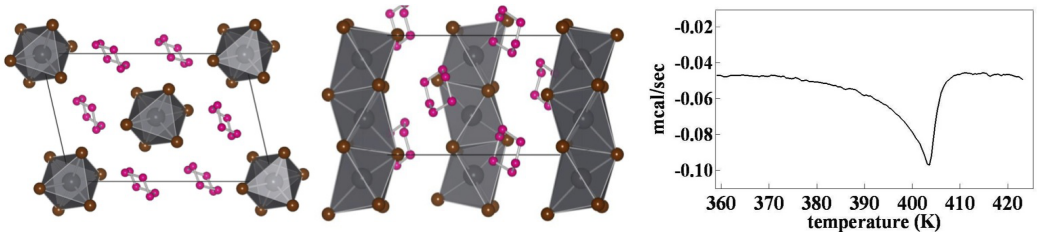
MLF-BL18

1 次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物の構造と相転移

Crystal structures and phase transitions in lead-halide- based one-dimensional crystals

筑波大数理物質 [A]、原研 J-PARC[B]、総合科学研究機構 [C]
高橋美和子 [A]、川崎卓郎 [B]、大原高志 [B]、茂吉武人 [C]、宗像孝司 [C]

1 次元鉛ハロゲン系ペロブスカイト化合物 $C_5H_{10}NH_2$-$PbBr_3$(pp-$PbBr_3$) は Pb と、これを囲む Br のつくる八面体の連結からなる carrier 部と有機化合物の barrier 部からなる半導体であり、次元制御可能な天然の量子半導体である。一連の物質は変換効率が 10%を超える新しいタイプのペロフスカイト型太陽電池材料として注目されている。この物質を含む多くの有機・無機複合化合物は構造不安定性から温度、圧力下で逐次的な構造相転移を起こす場合が多い。pp-$PbBr_3$ については X 線回折と DSC 測定の結果より、403 K で構造相転移を起こし、相転移点を境に高温相 (斜方晶 $C222_1$) と低温相 (単斜晶 $P2_1$) が存在することが示されている [1]。 結晶内における有機部の乱れが結晶構造の安定性、一次元性に大きく影響していると考えられるが、重原子の存在のために有機部分のの詳細な構造は明らかにされていない。今回、その有機部分の構造を明らかにする目的で、J-PARC の MLF に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて中性子単結晶回折測定を行った。発表では構造解析の結果を、有機六員環構造の乱れ、同じハロゲン系鉛一次元結晶である $C_4H_8ONH_2PbBr_3$ や $C_5H_{10}NH_2PbI_3$ との構造の違いに着目して議論を行う予定である。



図： 一次元鎖 b 軸（左）及び a 軸方向（中）に投影した pp-$PbBr_3$ の結晶構造と DSC 曲線（右）。

[1] 高野 幸太：筑波大学大学院数理物質科学研究科修士論文 (2011).

MLF-BL21

La, Mn 置換した $SrTiO_3$ の粉末中性子回折実験
Powder Neutron Diffraction study of La and Mn doped $SrTiO_3$

梶本亮一[1]、中村充孝[1]、社本真一[2]、池田一貴[1,3]、大友季哉[1,3]、
畑　博人[4]、江藤貴弘[4]、奥田哲治[4]
1 J-PARC センター、2 原子力機構先端基礎、
3 KEK 物構研、4 鹿児島大理工

最近、ペロブスカイト Ti 酸化物 $SrTiO_3$ の Sr を La に、Ti を Mn にそれぞれ微量置換すると熱伝導度が大きく抑えられることが見出された[1]。その熱伝導の抑制は結晶構造、特に、局所構造の関係を調べるために、我々は $SrTiO_3$、$SrTi_{0.98}Mn_{0.02}O_3$、$Sr_{0.95}La_{0.05}TiO_3$、 $Sr_{0.95}La_{0.05}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$（組成は仕込み値）に対して粉末中性子回折実験を行った。実験には J-PARC・MLF の中性子回折装置 NOVA を用いた。得られた粉末回折パターンを Rietveld 解析したところ、すべての試料が $SrTiO_3$ と同様の立方晶構造（空間群 *Pm-3m*）で解析でき、平均的な結晶構造には 4 つの試料で違いは見られなかった。一方、粉末回折パターンを対相関関数（PDF）に変換して比較したところ、Ti-O の結合長に相当する r = 1.9 Å のピークに、$Sr_{0.95}La_{0.05}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ のみ r = 2.1 Å 付近にショルダー構造が見られた（図 1）。この r 位置は Jahn-Teller 歪みが生じる $LaMnO_3$ 中の $Mn^{3+}O_6$ 八面体の長い Mn-O 結合長に近い値であり[2]、今回の系でも La と Mn の共置換によって Mn イオン周りに Jahn-Teller 歪みが生じている可能性が考えられる。

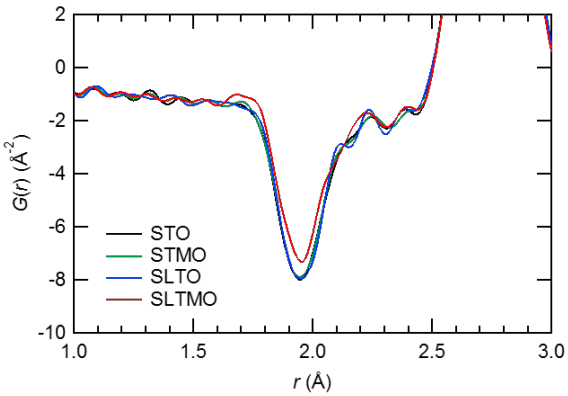


図 1. 4 試料の PDF プロファイル。

[1] T. Okuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094717 (2016).
[2] X. Qiu et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 177203 (2005).

BL-27B

XAFS 測定による $Ru(NO_3)_3$ 溶液乾固物－$NaNO_3$ －ガラス原料の加熱反応観察

Heating reaction observation of dried $Ru(NO_3)_3$ solution—$NaNO_3$—Glass frit by XAFS measurement

永井崇之[1]、小林秀和[1]、岡本芳浩[2]、秋山大輔[3]、佐藤修彰[3]
1 JAEA 核サ研、2 JAEA 原科研、3 東北大多元研

ガラス固化プロセスは、使用済核燃料再処理工程から発生する高レベル放射性廃液とガラス原料を溶融混合してガラス固化体を製造する。廃液に含まれるルテニウム（Ru）等の白金族元素は、溶融ガラス中で RuO_2 等の白金族化合物として析出するため、当該プロセス環境における白金族元素の化学挙動を解明する研究を進めている。これまでに硝酸ルテニウム（$Ru(NO_3)_3$）溶液乾固物、硝酸ナトリウム（$NaNO_3$）及びガラス原料を加熱し、ルテニウム酸ナトリウムを経て、RuO_2 がガラス中に生成析出することを確認している。

本研究は、ルテニウム酸ナトリウムを経て RuO_2 生成に至る各温度の Ru 原子価を、XAFS 測定によりその場観察する目的で実施した。

まず、400℃で調製した Ru 含有 $NaNO_3$、120℃で処理した $Ru(NO_3)_3$ 溶液乾固物及び RuO_2 粉末の Ru-K 吸収端を室温測定した。得られた XANES スペクトルから、Ru 含有 $NaNO_3$ 中の Ru 原子価は $Ru(NO_3)_3$ 溶液乾固物より RuO_2 の4価状態に近く、廃液中の Ru は硝酸溶液の水分蒸発後、硝酸塩の化学形態において4価状態まで酸化されると考えられる。

次に、$Ru(NO_3)_3$ 溶液乾固物、$NaNO_3$ 及びガラス原料の混合粉末に水を滴下したペースト試料を、ホットサーモカップル（HTC）装置の測定子にセットし、500、700、900、1100℃と段階的に昇温し、多素子検出器を用いて蛍光法で測定した。その結果、図1に示すように 500℃から700℃へ昇温すると、高エネルギー側へ吸収端がシフトし、その後 900℃まで変化せず、1100℃でさらに高エネルギー側へシフトすることを確認した。1100℃加熱後は RuO_2 の4価状態となるため、700℃で4価のルテニウム酸ナトリウム（Na_2RuO_3）が生成し、1100℃までの昇温過程で5価状態に近付いたものと推定する。

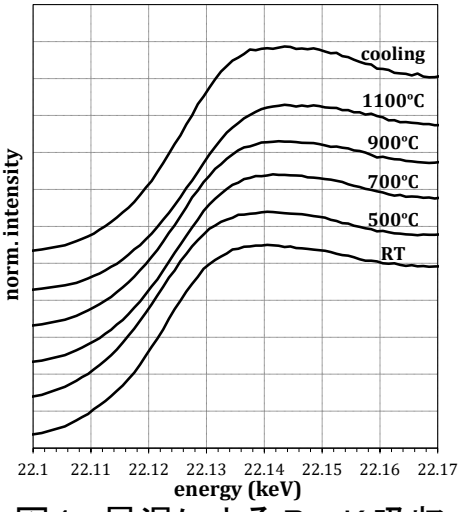


図1　昇温による Ru-K 吸収端の XANES スペクトル

今後、HTC 装置内のガス雰囲気を制御し、Ru 原子価の昇温過程における変化を詳細に評価する予定である。

PF-BL04B2

粉末未知結晶構造解析による医薬品原薬カルバゾクロムスルホン酸ナトリウム塩の脱水・水和転移挙動の解明
Dehydration/Hydration Processes of Carbazochrome Sodium Sulfonate Crystals Investigated by SDPD

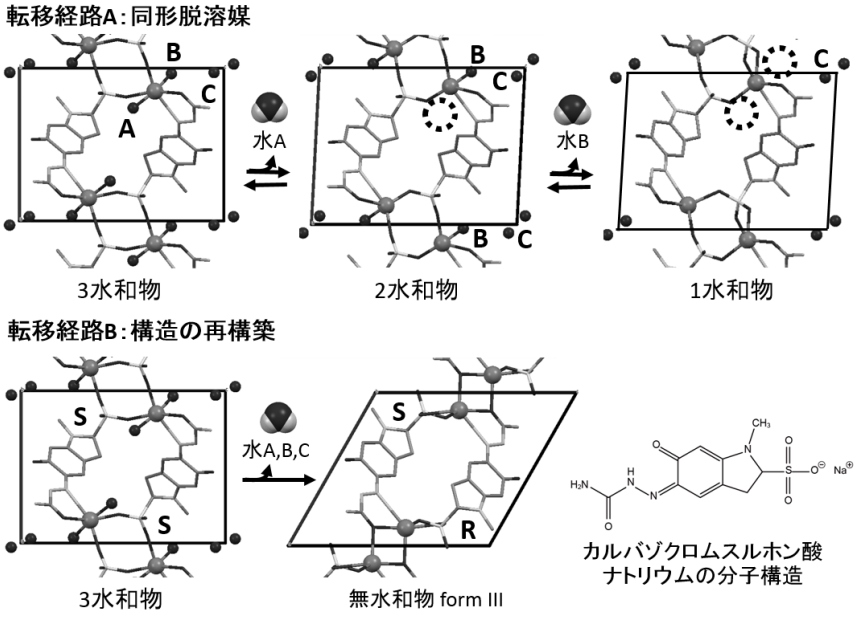
江上晶子、植草秀裕(東工大院理工)

医薬品原薬結晶の脱水転移による結晶構造の変化は、安定性や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が、転移過程で単結晶が崩壊し粉末結晶となるため、粉末未知結晶構造解析法が有力な構造解析手法となる。カルバゾクロムスルホン酸ナトリウム 3 水和物は止血剤として用いられているが、湿度調整と有機蒸気曝露の二種の経路で脱水転移を起こす。これらの結晶構造変化を、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解明した。

3 水和物は相対湿度 3%という低湿度条件で 2.5, 2, 1 水和物、無水和物 form I へと経時的に転移し、これらの相は容易に水和転移を起こす。(転移経路 A)。構造解析の結果、どの構造も分子同士が Na カチオンを通してポリマー状に繋がっており、分子配列が非常に類似している同形脱溶媒を示した。

また、3 水和物はメタノール蒸気に曝露すると無水和物 form III へと転移した(転移経路 B)。構造解析の結果、転移によりキラルな空間群を持つ反転双晶相(空間群 $P2_1$)からラセミ相(空間群 $P\bar{1}$)へと結晶構造の大きな再構築が起こった。無水和物 form III は 3 水和物と結晶構造が大きく異なるため、水和転移が起こりにくく、30℃、RH75%条件で 2 週間安定であった。

以上から、本化合物には 2 種の脱水経路が存在し、構造の類似性が脱水後の相の安定性に関わっているといえる。



MLF-BL-03

橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体における結晶相フォトクロミズム、結晶多形および相転移挙動

Crystalline briggehead disubstituted dibenzobarrelene: polymorphs, phase transition, and photochromism

○青木慶介、細谷孝明
茨城大院理工

ジベンゾバレレン誘導体 **1a**（図１）は固相において淡黄色からピンク色へ、**1a** の橋頭部の Me 基を Ac 基に置換した誘導体では淡黄色から緑色へのフォトクロミズムが報告されている[1]。結晶相では **1a** への紫外光照射により Norrish Type II 反応の中間体ビラジカルと考えられる構造が観察されている[2]。一方で、エチレン架橋部(R_1—C=C—R_1)を PhCO 基から $MeCO_2$ 基に置換した誘導体 **1b** でも同様の結果が観察されている[3]。本研究ではジベンゾバレレンのフォトクロミズム挙動における、エチレン架橋部及び橋頭部置換基の影響を明らかにすることを目的とし、エチレン架橋部を $EtCO_2$ 基とした誘導体 **1c** の結晶相を観察した。

1c の単結晶は、紫外光照射により無色からピンク色への色変化を確認した。また、再結晶溶媒を変えることで二種類の多形結晶を得た。トルエンとジクロロメタンで結晶化した多形 α 体では、-138℃付近で常温相での格子定数と比べ 2 倍の格子(α_2 体)と 3 倍の格子(α_3 体)が現れ、さらに冷却すると α_2 体のみになることがわかった。一方、トルエンのみで結晶化した多形 β 体では、-147℃付近で 3 倍格子(β_3 体)、-151℃付近で β_3 体および 2 倍格子(β_2 体)、それ以下で β_2 体のみとなった。α_2 体と β_2 体の格子定数は同等だが、温度の昇降による α 体と β 体間の行き来は確認できなかった。そこでジベンゾバレレンのエチレン架橋部と橋頭部炭素原子から構成される面（図 1 網掛け）に注目したところ、二つの独立分子同士からなる二面角は α_2 体と β_2 体で 0.5°程度の差で同じ α 体同士では 0.1°程度であり、多形間での差が見られた。この差で低温相では α_2 体と β_2 体を区別できるが大差がなく、急激な温度の昇降や光反応で小さな構造変化を与えることで、行き来の可能性を追及を行う予定。

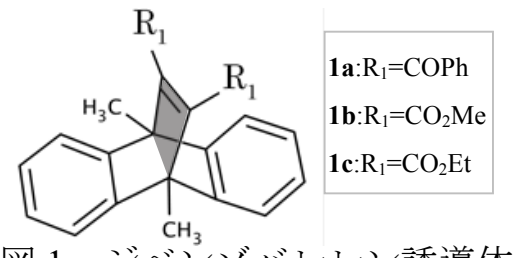


図 1　ジベンゾバレレン誘導体

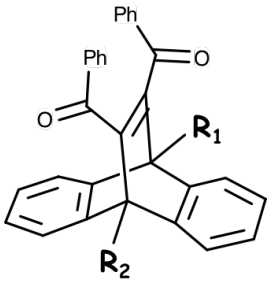
[1] Meledathu C. Sajimon, et al J. Am. Chem. 2007, 129, 9439-9445[2]Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., 8, 031014(2015). [3] private comm.

MLF-BL-03

含フッ素置換基導入によるジベンゾバレレン誘導体の結晶相における光反応の制御の試み
Crystalline state photochromism of dibenzobarrelenes: control of reaction mechanism by introduction of alkyl fluorides

中村裕樹、岡部志帆巳、細谷孝明（茨大院理工）

ジベンゾバレレン誘導体は固体・溶液中でフォトクロミズムを起こし、溶液中で光を照射することでジ－π－メタン転位、トリ－π－メタン転位、[2+2]光環付加反応、Norrish Type II 反応などの様々な反応が同時に起きることが報告されている[1]。これまでの本研究室での先行研究で結晶相反応において橋頭部置換基(R_1,R_2)と反応様式の関連性に注目し、**1a**,**1b**(**図 1**)のフォトクロミズムの X 線回折による直接観察の結果から、どちらも架橋部のベンゾイル基のカルボニル酸素が橋頭部アルキル基の水素を引き抜いて始まる Norrish Type II 反応が示唆されている[2]。さらに、**1a** においてはトリ－π－メタン転位反応中間体も確認され[3]、着色体の化学種の構造が特定できなかった。そこで、ジベンゾバレレンのフォトクロミズムの反応機構、特に色と着色体の構造を明らかにすることを目的とし、Norrish Type II 反応による水素引き抜きが起きえないような置換基を導入した誘導体に対して結晶相において光反応させることを試みた。まず、**1a** では橋頭部のメチル基の水素が架橋部のカルボニル酸素に引き抜かれることで Norrish Type II 反応が起こるため、メチル基を水素原子に置換した **1c** を合成した。**1c** に光照射を行なったところ Norrish Type II 反応は起こらず、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のみ生成することを IR、NMR 及び単結晶 X 線回折測定により確認した。さらに、**1b**,**1c** で架橋部のカルボニル基酸素に引き抜かれそうな橋頭部の水素をフッ素に置換することにより Norrish Type II 反応ではない反応生成物への光異性化を期待し、**1b** のアントラセン部位の 9,10 位のメチル基水素をフッ素に置換した **1d**、さらに **1c** の 9 位のアセチル基水素をフッ素に置換した **1e** の合成をおこない、結晶相フォトクロミズムの X 線回折による直接観察を試みた。本発表では、IR 等の分光法の結果も踏まえて報告する。



	R_1	R_2
1a	CH_3	$COCH_3$
1b	CH_3	CH_3
1c	H	$COCH_3$
1d	CF_3	CF_3
1e	H	$COCF_3$

図 1

[1] Danaboyina Ramaiah *et al.*, Chem. Soc. Rev., **34,** 48-57(2005)
[2] Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., **8**, 031014 (2015).
[3] Hiroki Abe, private comm.

MLF BL03

o-アニスアルデヒド誘導体の結晶相フォトクロミズム：単結晶 X 線回折によるその場観察

Crystalline-state photochromism of *o*-anisaldehyde derivatives: challenge to *in situ* observation by X-rays

安原良輔、細谷孝明
茨城大工

o-アニスアルデヒド誘導体は、固相中で光照射されると、ホルミル酸素によるメチル基の γ 水素引き抜き後に、Norrish Type II 反応中間体として光エノールを生成することで、フォトクロミズムを起こすことが報告されている(1)。オルト位のメチル基側へ酸素原子が向いたホルミル基が光エノール化する際に、ビラジカル中間体になる過程でホルミル基が(*E*)、(*Z*)の異なる配座をとり、(*E*)の配向を示した時に反対側のオルト位のメトキシ基と水素結合した場合に寿命が飛躍的に長くなることが分光学的研究から示唆されている(2)。着色体の構造としてこの *E* 体(メトキシ基と水素結合)が提唱されているが、ホルミル基エノール体の *Z-E* 配座変換は回転を伴うため、空間が制約される固相反応においてどのように起こっているかについては、X 線回折によって光反応による構造変化を三次元的に観察する必要があるが、過去に結晶学的観点からの研究はほとんどなく、着色体の構造を直接観察した例もない。そこで本研究は、単結晶状態を維持させたままフォトクロミズム反応を起こすことで着色体の構造、とくにエノール体とその配座の直接観察を行い、反応機構の解明を目的とした。*o*-アニスアルデヒド誘導体として、5-bromo-3-formyl-2-methoxy-4,6-dimethylpyridine **1** の単結晶を X 線回折計に乗せ、光照射(365nm 付近)前後の結晶構造解析を行った。光照射に伴い、結晶は無色から褐色に色変化を起こし、結晶性の劣化も目立たなかったことから、結晶相でフォトクロミズムを起こすことに成功した。光照射後の構造解析の結果からは、(*E*)-エノール体 **2** の生成を観察することができなかった。また、可視紫外吸収分光法では **1** の結晶は 320nm に極大吸収をもち、光を照射することで 500nm に新しく吸収をもつことがわかった。さらに、赤外分光法を用いて測定したところホルミル酸素におけるカルボニルの伸縮振動(1690cm^{-1} 付近)のピークが減衰していく様子が見えた。一方で、増大すると考えられる OH 基の伸縮振動のピークは確認できなかった。

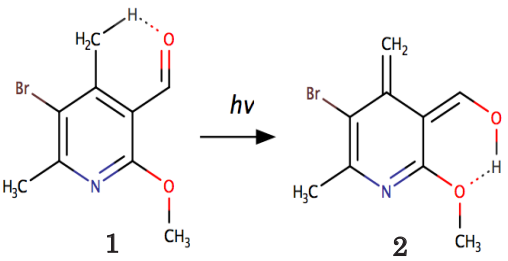


図 1

(1) T. K. Sarkar, *et al., Tetrahedron Lett.* 2000, *41*, 6909.
(2) J. Narasimha Moorthy, *et al., Org. Lett.* 2001, *3,* 1579.

BL-8A

縮小π電子系ドナーの電子状態の解明
Electronic structure of reduced π-electron donors

和知敦史、新崎洋一、西川浩之
茨城大学大学院理工学研究科

分子性導体の主要分子であるテトラチアフルバレン(TTF)誘導体(図 1)は、酸化状態になることで芳香族性を示すことから良い電子供与体(ドナー)として知られている。TTF 誘導体は主に分子平面に垂直なπ軌道の相互作用により積層したカラム構造をとるため、低次元性を示す物質であり、低温で絶縁化する。分子性導体における従来の分子設計指針は、π平面を拡張することで低温での絶縁体転移を抑制し、安定な金属状態を実現させるものであった。しかし、これら拡張π系ドナーからは超伝導が見出されていない。その原因は、π電子系を拡張したことにより、系の電子相関が弱められたためであると考えられる。超伝導を発現する分子設計指針として、当研究室では、ドナー分子のπ電子系を縮小し、系の電子相関を強めた縮小π電子系ドナーの開発とその物性研究を行っている。

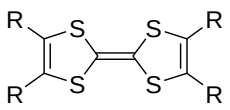
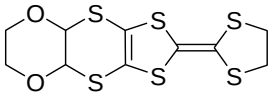


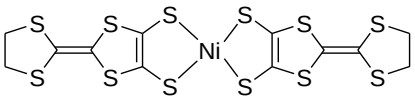
図 1. TTF 誘導体

縮小π電子系ドナーである DODHT(図 2 上)では、八面体型アニオンを用いたラジカル塩を中心に圧力下で超伝導が見出されている。これらのラジカル塩の常圧における絶縁体相がアニオンの大きさにより異なることを放射光を用いた X 線回折実験を行うことにより既に明らかにしている[1]。縮小π電子系ドナーを配位子に持つ Ni 錯体[Ni(dhdt)$_2$](図 2 下)は対アニオンを持たない単一成分伝導体である。単一成分伝導体は、分子内の電荷移動相互作用により電気伝導性が発現する。この Ni 錯体においても、常圧での伝導特性は半導体的挙動を示す。この Ni 錯体は電気的には中性状態で単離されるが、主に電気伝導を担うπ系配位子の酸化状態および中心金属イオンの価数を見積もることができていない。そのため、放射光を用いた酸化数の決定が求められる。

当日は、DODHT のラジカル塩および[Ni(dhdt)$_2$]の電子状態について発表する。



DODHT



[Ni(dhdt)$_2$]

図 2. 縮小π電子系ドナー

[1] 新崎 et al, 第 6 回分子科学討論会, 2P-038

MLF-BL03

ジベンゾバレレン誘導体の結晶相フォトクロミズムの反応様式および着色における橋頭部置換基の影響

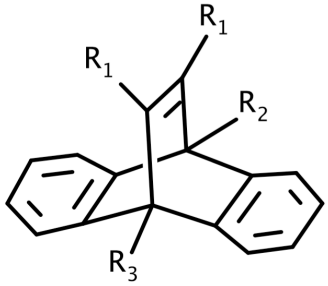
Reaction mechanism & coloration for crystalline-state photochromism of dibenzobarrelenes:effect of the bridgehead substituent groups.

弓野翔瑛,細谷孝明
茨城大工

ジベンゾバレレン誘導体は溶液中でトリ-π-メタン転位反応、ジ-π-メタン転位反応、[2+2]環化付加反応と様々な光反応を起こすことが報告されている[1]。また、結晶相においてもエチレン架橋部や橋頭部の置換基の違いによりトリ-π-メタン転位反応、Norrish TypeⅡ反応、ジ-π-メタン転位反応[2]を起こすことが本研究室のこれまでの研究で分かってきた。例えば、エチレン架橋部/橋頭部が-COPh/-Me,-Ac の 1a、-COPh/-Me,-Me の 1b、-COOMe/-Me,-Me の 1c は結晶相でフォトクロミズムを起こし、1a は暗緑色に着色し、X線構造解析よりトリ-π-メタン転位反応の中間体と思われるビラジカル体が観察され[3]、1b、1c はピンク色、Norrish TypeⅡ反応の中間体と思われるビラジカル体が観察された[4]、[5]。本研究では、-COOMe/-Me,-Ac の 1dを合成し、結晶相フォトクロミズムをX線回折測定により直接観察することで、橋頭部置換基がそのフォトクロミズム様式(着色および反応機構)に及ぼす影響を解明することを目的とした。

Diels-Alder 反応により 1dを合成し、アセトンで再結晶化させた。1d の単結晶に 300～330nm 付近の紫外光を照射することで、結晶性を劣化させずに淡黄色から暗緑色へのフォトクロミズムに成功した。さらに、1d の単結晶をゴニオメーターにマウントさせ、紫外光を照射しながらX線回折測定を行った。構造解析の結果、トリ-π-メタン転位反応中間体と思われるビラジカル体は観察できなかった。

	架橋部	橋頭部	
	R_1	R_2	R_3
1a	COPh	Me	Ac
1b	COPh	Me	Me
1c	COOMe	Me	Me
1d	COOMe	Me	Ac



[1] Danaboyina Ramaiah et al,Chem.Soc.Rev.,2005,34,48-57、[2]中村裕樹 2016 年度結晶学会年会、[3]細谷孝明 2013 年度結晶学会年会、[4]S.Okabe and T.Hosoya,JP Conf. Proc. 8, 031014 (2015) 、[5]金賀麻衣 2015 年度結晶学会年会

MLF-BL03

光増感剤 BODIPY を配位したコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応

Crystalline-state photoisomerization of cobaloxime complex assisted by BODIPY photosensitizer.

榎本隼、細谷孝明、石塚裕太
茨城大工

有機コバルト錯体であるコバロキシムは、その単結晶に可視光を照射することで、結晶状態を保ったままアルキル基が異性化反応を起こす(1)。一方で、近年、蛍光色素である BODIPY を配位させたコバロキシムが水素発生触媒として働くと注目されている(2)。この反応過程で、BODIPY からコバルトに電子が移動することが報告されているが、その反応機構の詳細は解明されていない。本研究では、BODIPY-コバロキシムの光異性化反応において、BODIPY からの電子供与が及ぼす影響を解明することを目的とする。

3-cp-py-コバロキシム **1** を合成、塩基を BODIPY α へ置換することで BODIPY1 -コバロキシム **2** を合成した。IR 測定を用いて **2** への光照射実験を行い、光学フィルターY50 を用いて **2** の結晶に光を照射し、単結晶 X 線構造解析で光照射前後の構造を解析した。

IR による反応の追跡から、光学フィルターY50 と PB0530-040 を用いたとき効率的な異性化を確認した。500nm 付近には BODIPY1 の強い吸収帯があり、この吸収帯が異性化に関与していると考えられる。光照射後の単結晶 X 線構造解析結果から、独立二分子構造のうち、片方の分子のみの異性化が確認でき、この原因は各シアノプロピル基周りの反応空間のうち、片方のみが異性化を許容した形をなしているからであると考えられる。現在は BODIPY1 の 2 位と 8 位の炭素にエチルがついた BODIPY2 の結晶化に成功し、可視紫外分光スペクトル測定により、同様に 500nm 付近に吸収帯を持つことが分かったので、BODIPY2 -コバロキシムのアルキル基が同様の光異性化を起こすかをX線結晶構造解析とIR測定におけるシアノ基の伸縮振動のピークの変化によって観察することを試みている。

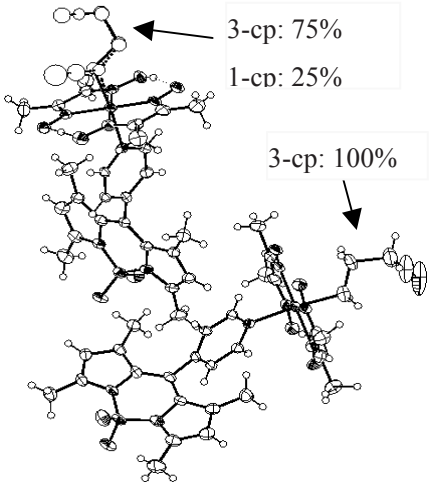


図 1 光照射後の **2** の分子構造。二つの独立分子のうち、左上の分子のみが反応(cp=シアノプロピル基)。

(1) Yuji Ohashi et al., Crystallogr, Rev , 2013,19, 2-146
(2) J. Bartelmess et al., Inorg, Chem.,2014, 53, 4527-4534

MLF−BL08

RP 相 $Sr_3Ti_2O_7$ と $La_2SrAl_2O_7$ における熱膨張の異方性
Anisotropy of the Thermal Expansion of Ruddlesden-Popper Phases, $Sr_3Ti_2O_7$ and $La_2SrAl_2O_7$

(東工大）○永峰翔太、日比野圭佑、川村圭司、藤井孝太郎、丹羽栄貴、八島正知

熱膨張の等方性や異方性についての知見は材料開発にとって重要である。本研究では、Ruddlesden-Popper(RP)相のうち n=2 (一般式 $A_3B_2O_7$)である $Sr_3Ti_2O_7$ と $La_2SrAl_2O_7$ の熱膨張の異方性とその構造的要因を研究した。$Sr_3Ti_2O_7$ と $La_2SrAl_2O_7$ は固相反応法で合成した。高温中性子粉末回折で得られたデータを Rietveld 解析により結晶構造を精密化した (RIETAN-FP)。また、密度汎関数理論 (DFT)に基づいた構造最適化を行い、最適化した構造について電子密度分布を計算した。300～1473 K の温度範囲において $Sr_3Ti_2O_7$ と $La_2SrAl_2O_7$ は正方晶系 $I4/mmm$ の $Sr_3Ti_2O_7$ 型構造に属しており、構造相転移は見られなかった。精密化した格子定数 $a(T)$ と $c(T)$ から計算した熱膨張 $\Delta a/a_0 \equiv (a(T) - a(300)) / a(300)$と $\Delta c/c_0 \equiv (c(T) - c(300)) / c(300)$は絶対温度 T (K)と共に直線的に増加した(Fig.1)。$Sr_3Ti_2O_7$ において c 軸の熱膨張係数(TEC)は a 軸の 1.067(2) 倍であり、$Sr_3Ti_2O_7$ の比較的等方的な熱膨張が明らかとなった(Fig.1a)。一方、$La_2SrAl_2O_7$ における c 軸の TEC は a 軸の 1.470(3) 倍であり異方的な熱膨張を示すことが明らかとなった(Fig.1b)。実験で決定した格子定数に基づき、$Sr_3Ti_2O_7$ と $La_2SrAl_2O_7$ の DFT 計算を行ったところ、B-O 結合の強さにそれぞれ等方性と異方性が見られた。B-O(B=Al,Ti)結合軸上の最小電子密度 (MED)に注目すると、$Sr_3Ti_2O_7$ の場合、a 軸方向の Ti-O 結合(MED = 0.69 Å^{-3})は、c 軸方向の Ti-O 結合(MED = 0.68 Å^{-3})と同程度であった。一方 $La_2SrAl_2O_7$ の場合、a 軸方向の Al-O 結合(MED ＝ 0.48 Å^{-3})は、c 軸方向の Al-O 結合（MED = 0.40 Å^{-3}）より高い MED であった。これは、$La_2SrAl_2O_7$ において、c 軸方向 Al-O 結合が a 軸方向のものより弱く、より熱膨張しやすいことを示している。そのため格子定数の TEC が異方性を示すと考えられる。

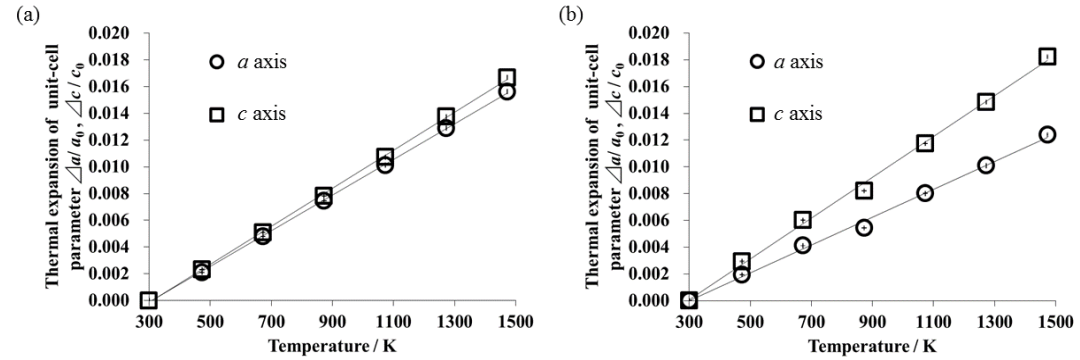


Fig.1. Thermal expansion of unit-cell parameters $\Delta a/a_0$ and $\Delta c/c_0$ of (a) $Sr_3Ti_2O_7$ and (b) $La_2SrAl_2O_7$.

MLF-BL03

光増感剤 BODIPY を配位した 4-シアノブチルコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応

Crystalline-state photoisomerization of 4-cyanobutyl cobaloxime complex with BODIPY photosensitizer

○加藤佑希、細谷孝明
茨城大工

コバルトにジメチルグリオキシム、アルキル基、塩基が配位したコバロキシム錯体の単結晶に 600 nm 以上の光を照射すると、結晶状態を保ってアルキル基が異性化するということが報告されている(1)。一方、近年では蛍光色素の BODIPY(boron dipyrromethene)が配位したコバロキシム錯体が水素発生触媒として注目されている(2)。水素の発生は、光照射により BODIPY からコバルトに電子が移動し、水溶液中のプロトンが水素に還元される機構が提唱されているが、コバルトとプロトンの結合状態を含め、詳しい反応機構は解明されていない。そこで、BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応に対して BODIPY が与える影響を観察することで、BODIPY の電子供与のメカニズムを解明することを目的とした。本研究室におけるこれまでの研究では、アルキル基として 3-シアノプロピル基(3-cp)が配位した BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応の X 線回折による直接観察に成功し、BODIPY による異性化反応の促進を明らかにした。本研究では、BODIPY による光異性化の促進は 3-cp 基に特異的な反応なのか、BODIPY-コバロキシム錯体において一般的なのかを明らかにするため、アルキル基を 4-シアノブチル基(4-cb)に変え、結晶相光異性化を試みた。

4-cb-ピリジンコバロキシム錯体(4-cb-py)の軸配位塩基のピリジンを BODIPY に置換して BODIPY-コバロキシム錯体(4-cb-BODIPY)を合成した。この 4-cb-BODIPY の結晶をX線構造解析すると、4-cb 基がジメチルグリオキシム平面に対し垂直にまっすぐ立っている分子 A、折れ曲がっている分子 B の独立二分子構造であった。それぞれの反応空間を比較すると分子 A では 3-cb 基へと異性化するための空間があるのに対し、分子 B では異性化を許容するための十分な空間がないという違いがあることがわかった。この 4-cb-BODIPY の結晶に、コバロキシムの異性化に作用する 640nm 以上の光、BODIPY に作用する 530nm 付近の光、両方に作用する 500nm 以上の光をそれぞれ照射してX線構造解析した。また並行して、同じように試料＋KBr のディスクに光を照射して、IR 測定による光異性化反応の追跡を行った。本発表では、4-cb-py の光反応の結果も含めて報告を行う。

(1) Yuji Ohashi *et al*., *Crystallography Reviews* , 2013, Vol.19
(2) Juergen Bartelmess *et al*., *Inorganic Chemistry*., 2014, 53, 4527-4534

BL-9C

複合酸化物ナノ粒子の構造と磁気特性
Structural analysis of mixed oxide nanoparticles and their magnetic properties

原田雅史[1]、桑　雅子[1]、中川あすみ[1]、佐藤良太[2]、寺西利治[2]
奈良女子大生活環境[1]、京大化研[2]

【緒言】 酸化物ナノ粒子は、独特の電気的・光学的・磁気的特性からさまざまなデバイスに応用されているが、液相中での酸化物ナノ粒子の形成メカニズムについては未だ不明な点が多い。そこで本研究では、マイクロ波急速加熱によりオレイルアミン(OAm)、オレイン酸(OA)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)に保護された複合酸化物ナノ粒子(フェライトナノ粒子 MFe_2O_4, M = Co, Ni, Mn, Zn, Fe)を合成し、得られたナノ粒子の粒子径や結晶構造ならびに磁気特性について検討した。

【実験】 OAm, OA, TOPO が溶解した 1-ドデカノール溶液に出発原料の金属錯体(アセチルアセトナート塩)を添加後、マイクロ波を 20 分間(あるいは 60 分間)照射して、溶媒の沸点近傍(250℃)で複合酸化物ナノ粒子を合成した。マイクロ波照射は、出力 275W のシングルモードのマイクロ波合成装置を用いて行った。また、粉末 X 線回折(XRD)、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察、電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)測定および EXAFS 測定による構造解析と VSM 測定による磁性の評価を行った。EXAFS 測定は、高エネ研 PF の BL-9C にて室温、透過法で行った。

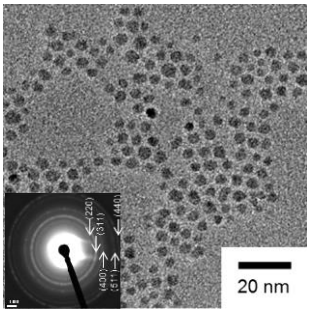


Fig.1. TEM image and electron diffraction pattern of $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared by single-mode MW irradiation.

【結果と考察】 HRTEM 観察から、合成して得られた $CoFe_2O_4$ ナノ粒子は、約 3～4 nm の均一な粒子であった(Fig. 1)。XRD 測定から、立方晶系(Fd-3m)のスピネル構造を有し、結晶子径を算出すると 3.2 nm 程度であった。Fig. 2 は $CoFe_2O_4$ ナノ粒子の Fe-K ならびに Co-K 吸収端でのフーリエ変換後のスペクトルを示す。フェライトナノ粒子(MFe_2O_4)の XAFS スペクトルと磁化曲線の形状から、原子の配置の仕方(反転度)の異なる混合スピネル構造であることが明らかとなった。

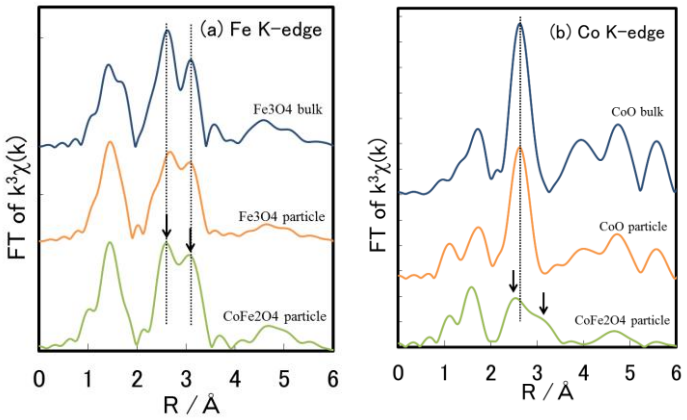


Fig.2. Fourier transforms of (a) Fe K-edge and (b) Co K-edge EXAFS spectra for various references and $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared in 1-dodecanol by single-mode MW irradiation.

061E
(材料科学)

PF BL4B$_2$

α-$SrGa_2O_4$ の結晶構造
Crystal structure of α-$SrGa_2O_4$

齋藤圭汰[1]、藤井孝太郎[2]、丹羽栄貴[2]、八島正知[1,2]
1 東工大院理工、2 東工大理学院

[序論] $SrGa_2O_4$ 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。本研究では、高温放射光 X 線粉末回折実験により α-$SrGa_2O_4$ の結晶構造を初めて明らかにしたので報告する。

[実験] $SrCO_3$ と Ga_2O_3 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 β-$SrGa_2O_4$ を合成した。示差走査型熱量測定(DSC)および熱膨張測定を Thermo plus EVO2(リガク)および TD5020SA(BRUKER AXS)を用いて室温から DSC では 1500 °C まで、熱膨張測定では 1450 °C までの範囲で行った。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-4B$_2$ にて実施した。β-$SrGa_2O_4$ を空気中 1480 °C に加熱し α-$SrGa_2O_4$ 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] DSC により転移開始温度および転移終了温度を 1406 °C および 1428 °C と求め、また、熱膨張測定により 1402 °C および 1437 °C と求めた。このことから、これらの温度にて β-$SrGa_2O_4$ から α-$SrGa_2O_4$ への 1 次相転移の存在が明らかになった。1480 °C で得られた α 相の回折パターンを指数付けおよび Le Bail 解析した結果、1480 °C で α-$SrGa_2O_4$ は六方晶系空間群 $P6_322$ で、a = 5.31149(3) Å、c = 8.69005(4) Å であることが分かった。Rietveld 解析の結果、α-$SrGa_2O_4$ は、GaO_4 四面体がつくるトリジマイト(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 GaO_4 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(UUDUDD)から変化していることが分かった。また、GaO_4 四面体の apical 酸素 O_{apical} が分割して、Ga-O_{apical} 距離がイオン半径から求めた理想値に近いモデルの解析結果が良く、Bond Valence-based Energy 計算の結果もこれを支持している。加えて、GaO_4 四面体の basal 酸素の異方性原子変位パラメーターは、c 軸方向の大きな熱振動を示している。

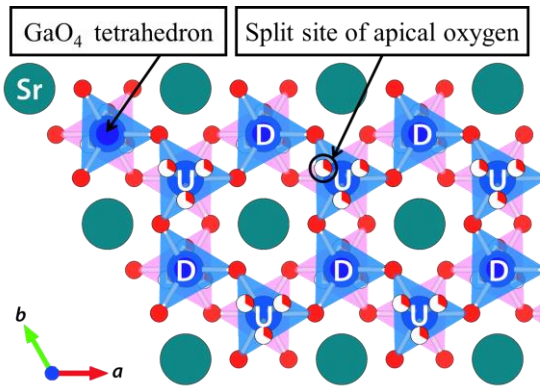


Fig. Refined crystal structure of α-$SrGa_2O_4$ at 1480 °C.

PF-BL6C

蛍光 X 線ホログラフィーによる $Fe_{65}Ni_{35}$ インバー合金のスピン状態選択局所構造の研究
Spin state-selected local structure study of $Fe_{65}Ni_{35}$ Invar alloy by x-ray fluorescence holography

細川伸也、出口雄樹、Jens R. STELLHORN・熊本大、八方直久・広島市大、
木村耕治、林好一・名古屋工大、湯蓋邦夫・東北大

これまでの蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)による $Fe_{65}Ni_{35}$ インバー合金の研究では、室温において、Ni のまわりでは X 線回折の結果と同様に *fcc* 構造を示しているが、Fe のまわりでは局所的に *bcc* 構造の原子イメージが観測できた。しかしながら 100 K まで冷却すると、Fe のまわりでも *fcc* 構造が比較的はっきりと現れた。この結果は、温度上昇に伴って *fcc* 構造の中心の *bcc* サイトに原子が入り、*fcc* サイトの原子位置に大きなゆらぎが生じるためと考えている[1]。

XFH 法は、電子状態の異なった状態での原子配列を選別することが可能である。Fig. 1(a)は Fe の XANES スペクトルを示す。Fe のロースピン(LS)およびハイスピン(HS)状態に対応する肩およびピークが観測できる。(b)および(c)はそれぞれのエネルギーの X 線を入射 X 線に用い、室温での XFH 測定で得られた原子像の(001)面を示したもので、破線は単位格子である。(b)では LS 状態のみの原子配列で、図に〇印で示すように *fcc* 構造であるが、LS、HS 状態の混合した(c)の原子配置は *fcc* 構造から外れている。したがって、この測定から LS および HS 状態でそれぞれ *fcc* および *bcc* 構造と異なった局所構造を好むことを見出した。これまで原子サイズの異なる LS-HS 遷移によってインバー効果は説明されてきた[2]が、今回の XFH の結果は、スピン遷移は局所構造の変化に付随して起こっている可能性を強く示唆している。

[1] 細川ほか、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3 月 19-22 日、東北学院大学泉キャンパス)
[2] R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. London 82, 281 (1963).

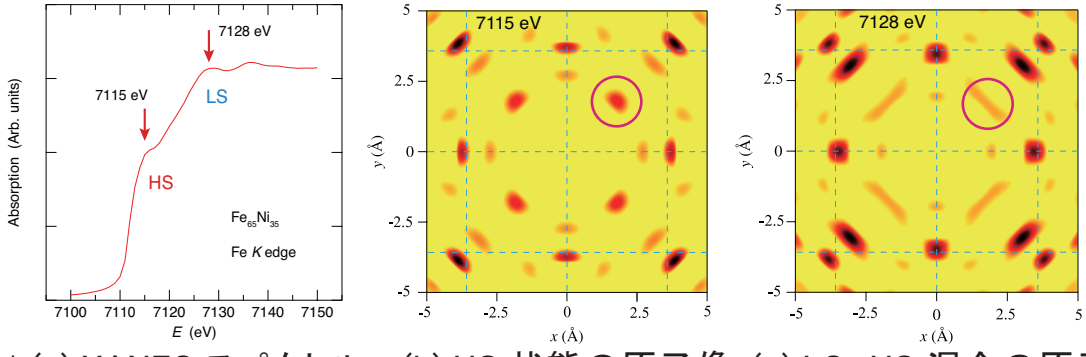


Fig. 1 (a) XANES スペクトル　(b) HS 状態の原子像　(c) LS、HS 混合の原子像

PFBL-6C, BL-7C, BL-9C

X 線異常散乱法を用いた viridine の結晶構造解析
Structural analysis of viridine using X-ray anomalous scattering method

谷 祐樹[1]、有馬 寛[1]、杉山 和正[1]、吉朝 朗[2]
1 東北大学 金属材料研究所、2 熊本大学 大学院自然科学研究科

【緒言】天然鉱物中に含まれる微量元素の存在形態（占有席、酸化状態および化学結合性）は鉱物の着色あるいは蛍光発光に代表される光特性に関与している。viridine は一般式 Al_2SiO_5 で表される andalusite に Mn や Fe が固溶することで特徴的な緑色を示し、発色の起源として viridine 中の Mn や Fe の存在形態について興味が持たれている。通常の X 線構造解析において、X 線の散乱は主として電子により起きるため、原子番号の近接する Mn と Fe の識別は困難である。そこで本研究では、X 線異常散乱法(AXS)を用いて、Mn の X 線吸収端近傍の X 線回折強度と吸収端から十分に離れたエネルギーを用いた X 線回折強度を測定しその強度差を評価することで viridine 中の Mn の存在する占有席の特定を狙い、更に、XAFS を用いて、Mn および Fe 周りの局所構造や価数について調査することで Mn および Fe の存在形態の決定を試みた。
【実験方法】本研究では試料としてスウェーデン Västanåberget 産の viridine を用いた。まず、実験室系の X 線単結解析装置を用いて平均構造解析を行い、その後 KEK-PF のビームライン BL-6C の 4 軸回折計を用いて Mn*K* 吸収端(6.537keV)のごく近傍(Mn*K* 吸収端－25eV)および十分に離れた領域(Mn*K* 吸収端－150eV)の X 線を用いて散乱強度を測定した。また、BL-9C にて、Mn および Fe 吸収端における XAFS を測定し Mn および Fe の価数や局所構造について調査した。
【実験結果】MoK_α線を用いた平均構造解析の結果および EXAFS スペクトルとモデル計算の比較から微量元素 Mn あるいは Fe が置換している配位サイトを特定した。また図 1 に示す viridine と参考試料の Mn および Fe 吸収端における XANES スペクトルから viridine には Mn^{3+} および Fe^{3+}が卓越していると考えられる。Mn-AXS 解析から得られる Mn の分布図や XAFS の局所構造解析を検討することによって、viridine における Mn および Fe の存在形態について最終的な結論が得られると考えている。

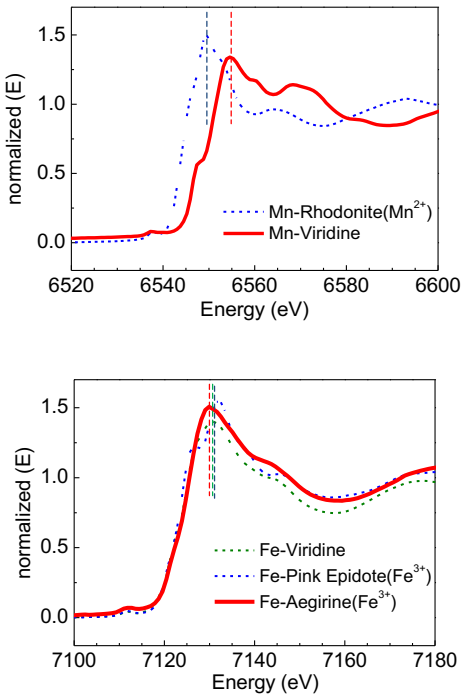


図 1 viridine と参考試料の XANES スペクトル

KEK-PF BL-15A1

硬 X 線セミマイクロビームを用いた XAFS/XRF/XRD マッピング計測
XAFS/XRF/XRD mapping using semi-microfocused hard X-rays

武市泰男, 仁谷浩明, 木村正雄
KEK-PF

我々は, PF のセミマイクロビーム XAFS 実験ステーション BL-15A1 の整備を行ってきた [1, 2]。このビームラインは短周期アンジュレータを光源としており, 2.1～15 keV の領域で 20 μm 程度のビームサイズに光強度 10^{11} phts/sec が得られる。この大強度 X 線を照射して試料位置を走査しながら, 透過 X 線(イオンチャンバ)・蛍光 X 線(SDD)・X 線回折パターン(PILATUS 100k)の測定ができる。これにより, 不均一な材料中の化学状態分布や, 微小領域の結晶構造を分析することができる。本講演では, 最近可能になってきた解析事例について紹介する。

蛍光 X 線は SDD で検出され, 計数を行う DSP は 8ch までの ROI に対応している。1 点の積算時間は, 対象元素の濃度にも依るが 30～200 msec 程度であり, 試料ステージを on-the-fly で走査する。得られた XRF マッピングデータに対し, 複数の ROI イメージに色を割り当てた画像を生成したり, 元素間の相関を解析したり [3] といった解析作業を現場で行うことができる。XANES マッピングデータは, SSRL で開発されたソフトウェア TXM XANES Wizard [4] を用いた解析に対応しており, エッジジャンプ量やエッジエネルギーの抽出, 線形結合フィッティングといった通常の XANES 解析をイメージの全ピクセルに対して行うことができる。

また, PILATUS 100k を用いて対象位置の XRD パターンを測定することができる。1 点の露光時間は 1～10 sec 程度を要する。カメラ長にも依るが, 2θ で 20° 程度の範囲を一度に取得でき, カメラ角を変えて複数のパターンを測定することで擬似的に広角の Debye-Scherrer 回折パターンを得るスティッチング測定にも対応している。また, ラインスキャンや二次元マッピングによる多数のパターンの取得, その統計解析とコンポーネント分布イメージを生成するアルゴリズムの構築を進めている。

[1] N. Igarashi, *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser., **425** (2013), 072016.
[2] N. Igarashi, *et al.*, AIP Conf. Proc. **1741** (2016), 040021.
[3] M. A. Marcus, *et al.*, Geochim. Cosmochim. Acta **68** (2004), 3125.
[4] Y. Liu, *et al.*, J. Synchrotron Rad. **19** (2012), 281.

PF-BL7A、BL-9C

Co 過剰型 Fe-Co 合金の XAFS および XMCD を用いた局所構造と磁気構造解析
Structural and Magnetic analysis of Co-rich Fe-Co alloys by XAFS and XMCD

○佐野世樹[1], 久保田健[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

近年、Co 過剰型(70at%近傍)の Fe-Co 合金多結晶スパッタ薄膜に相構造制御を施すことで 250×10^{-6} を上回る磁歪が得られることが報告されているが、この大磁歪は作製の際に高温から急冷を施した場合のみに得られるものであるので、急冷速度を稼ぐことが出来ない bulk 材では現在までに 140×10^{-6} 程度の磁歪までしか得られていない。[1]

この事から Fe-Co 合金の作製方法による局所構造・磁気特性の違いを解明し、磁歪量の改善が課題となっている。XAFS および XMCD を使い、組成比や ribbon、bulk などといった作製する形状の異なる試料の局所構造と磁気構造の違いを解明することを本研究の目的とする。XAFS 解析の試料には $Fe_{25}Co_{75}$ 合金を急冷した ribbon 試料、ribbon 試料を圧延した rolled ribbon 試料、徐冷した bulk 試料を用意し、比較のため、組成比の異なる $Fe_{29}Co_{71}$ 合金の ribbon 試料を用意した。Fe-Co 合金中の Fe *K*-edge、Co *K*-edge はどちらも透過法で測定し、その際、温度依存性を調べるために 25K～300K の間で測定を行った。XMCD 測定は室温(300K)で上記と同じ試料を電子収量法で測定を行った。

XAFS から Fe-Co 合金中の Fe と Co は bcc 構造をとっていることが確認でき、Fe-bcc をモデルとしフィッティングを行ったところ、合金中の Fe 原子周囲、Co 原子周囲の原子間距離は bcc-Fe より短い結合を持つことが分かった。as-quench 状態の bulk 試料は ribbon や rolled ribbon の試料よりも第二近接距離が長く、Fe-bcc の第二近接原子間距離と近い値を持つことから、急冷されて作製した ribbon 試料の Fe 周囲は合金化しており、徐冷されて作製した bulk 試料の Fe 部分と Co 部分で分離していると考えられる。熱処理温度を 730[℃]から 750[℃]にすることで bulk 試料の Co 原子の第二近接原子間距離は変わらず、Fe 原子の第二近接原子間距離が短くなったことから Fe-Co 合金の Fe 周囲が order な構造へと変化したことが考えられる。XMCD から Fe-Co 合金中の Co 原子の磁気モーメントをみると、熱処理を施すことで m_{orb}/m_{spin} が増えていることが分かり、hcp-Co と比較した Co 原子の m_{orb}/m_{spin} よりも大きいことが分かった。

[1]N.Kimura, T.Kubota, T.Yamamoto, S.Fukuoka and Y.Furuya, J.Japan Inst. Met. Mater, Vol.79, No.9 (2015) pp.441-446

PF-BL3C、PF-BL20B

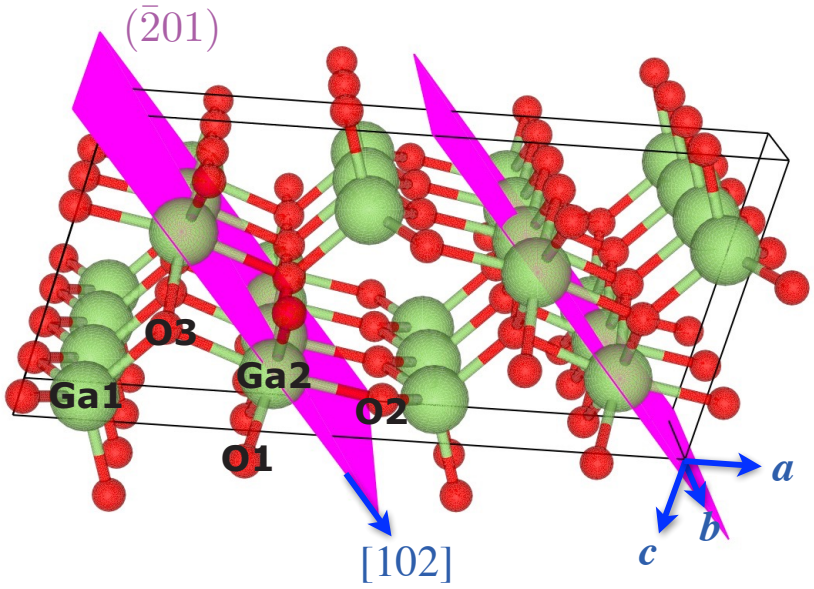
β -Ga_2O_3 のすべり系と転位
Slip System and Dislocations in β -Ga_2O_3

山口博隆[1]、倉又朗人[2]、増井建和[2]
[1]産業技術総合研究所、[2]タムラ製作所

半導体素子の動作において、転位などの欠陥は素子不良の原因になり得るため、その構造や性質を明らかにすることは重要である。ダイヤモンド構造を含む面心立方格子や六方晶系などの代表的な結晶構造をもつ金属や半導体では、結晶欠陥についての多くの研究が蓄積されている。パワーデバイス応用においては、近年 4H-SiC において多くの研究が進められていおり、転位の形態や素子性能への影響が明らかになってきている。しかし β -Ga_2O_3 の欠陥構造については知見がないため、本研究では、転位や積層欠陥の基礎となるすべり系を考察し、これに基づいて X 線トポグラフィによる欠陥観察の解析を試みた。

結晶構造は単斜晶系（空間群 $C2/m$、$a = 1.223$ nm、$b = 0.304$ nm、$c = 0.580$ nm、β=103.7° $\beta = 103.7°$）である[1]。それは GaO_6 八面体と GaO_4 四面体の 2 種類の単位構造から構成されているが、酸素副格子を見ると ABCABC…の積層周期の「歪んだ」最密充填構造となっている。最密面は $\{\bar{2}01\}$、$\{101\}$、$\{\bar{3}10\}$、$\{\bar{3}\bar{1}0\}$からなる四面体を構成するが、これらの面内の並進対称性を考えることにより、本系のすべり系を考察した[2]。

単結晶試料は Edge-defined film-fed growth (EFG)法によって育成された結晶から切り出されたウェーハである。反射配置での X 線トポグラフィーにより観察された転位は、$\boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{b}$解析によって、バーガースベクトルを評価するとともに、対応するすべり面を考察した。また、積層欠陥および空洞欠陥についても知見が得られた。



[1] S. Geller, J. Chem. Phys. 33,676 (1960).
[2] H. Yamaguchi, A. Kuramata and T. Masui, Superlattices and Microstructure Vol. 99, 99 (2016).

PF-BL7C

X 線異常散乱法を用いた Ni-Nb 系非晶質合金の構造解析
Structural Study of Ni-Nb Amorphous Alloys by Anomalous X-ray Scattering

黒田燎[1]、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 東北大学多元物質科学研究所

【諸言】構成元素のランダム配列を基本とする非晶質合金にも短範囲規則性(SRO: Short Range Ordering)が存在する。特に、バルク状での作製が可能な非晶質合金では、三角プリズム型局所構造あるいは正二十面体型局所構造など特殊な SRO が発達していると考えられている。この局所構造の存在を特定し定量的に議論するためにはシンクロトロン放射光を用いた X 線異常散乱(AXS: Anomalous X-Ray Scattering)が有効である。本研究ではバルク非晶質合金の形成が確認されている Ni-Nb 系非晶質合金に注目し、原子レベルの構造解析を通じてバルク構造を安定化させる要因を特定することを目標とした。

【実験方法】液体急冷法を用いて、$Ni_{60}Nb_{40}$ 非晶質合金のリボン材を作製した。リボン材を複数枚重ね回折実験用の試料を準備し、17 keV の入射X線を用いた通常の回折実験および Ni K 吸収端(エネルギー)での異常散乱実験を行った。Nb K 吸収端での異常散乱実験は、ビームタイムの制約のため現在は未完である。

【結果】通常の回折実験および Ni K 吸収端での AXS 実験によって得られた動径分布関数(RDF)を Fig.1 に示す。図中には Goldshmidt 半径(Ni: 1.24 Å、Nb: 1.46 Å)から推測される原子相関の位置を併せて示した。RDF の 2-4 Å 付近に観測されるピークは3つの原子相関(Nb-Nb、Nb-Ni および、Ni-Ni)の重ね合わせであることが分かる。Fig.1 に示された 2 種類の RDF の形状の違いから、AXS 実験により Ni 周りの環境構造の分離に成功したと判断できる。今後は、通常の X 線散乱、Ni の AXS および Nb の AXS の 3 つの構造データを組み込んだ AXS-RMC(reverse Monte Carlo)法を実施することにより、詳細な 3 次元原子構造モデルの作成を目指す。

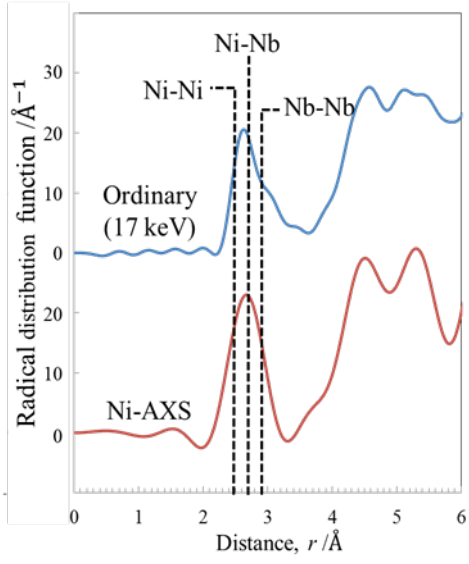


Fig.1 非晶質 $Ni_{60}Nb_{40}$ の RDF

PF BL-11B

軟X線共鳴散乱による有機太陽電池薄膜の構造と電子状態の研究

Domain structure and electronic state in P3HT:PCBM blend thin films by soft X-ray resonant scattering

久保田正人[1], 桜井岳暁[2,3], 宮寺哲彦[3,4], 中尾裕則[5],
杉田武[4], 吉田郵司[4]
1 原子力機構, 2 筑波大, 3 さきがけ, 4 産総研, 5 高エ研

We performed soft X-ray resonant scattering experiments on P3HT:PCBM blend thin films to reveal the domain structure and electronic state, where P3HT and PCBM mean regioregular poly (3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C61-buteric acid methyl ester, respectively. We measured two films, where chloroform (CF sample) and 1,2-dichlorobenzene (DCB sample) are used as solvents in the fabrication process. There is no X-ray incident angle dependence of the X-ray absorption spectra at the S *K*-absorption edge in the CF sample, whereas the DCB sample exhibits clear incident angle dependence. We obtained the wave-number resolved spectra at $\boldsymbol{Q}$ = (1, 0, 0) for P3HT molecules in both samples. The packing growth of P3HT molecules is revealed to be much more developed in the DCB sample than the CF sample. In addition, the electronic structure at local sulfur element sites clearly changes for the both samples.

PF-AR NW2A

マンガン酸リチウム正極面内の不均一反応の動的解析
Dynamic Analysis of Reaction Distribution on Lithium Manganese Oxide Cathode

山岸弘奈、宮原良太、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

リチウムイオン電池の性能向上を目的に、電極反応の空間的不均一性について盛んに研究されている。高速充放電中の反応分布を動的に測定するため、一次元の空間分解能と秒オーダーの時間分解能を併せ持つ鉛直方向波長分散型 XAFS（VDXAFS）法を開発した。本研究では、以前の二次元イメージング XAFS 測定を用いた研究で不均一な反応分布が観測されなかった $LiMn_2O_4$ 正極について、VDXAFS 法を用いて行う高速充放電過程での動的分布解析を目的とした。

VDXAFS 測定用のリチウムイオン電池は $LiMn_2O_4$、導電助剤、結着剤が質量比で 14:3:3 の合剤を Al 箔に塗布した正極と Li 箔負極で構成した。作製した電池の 4.5 V 電圧印加時の Mn K 吸収端における VDXAFS 測定を、高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW2A において行った。

VDXAFS 測定により得られた化学状態マップと電圧印加後の電流値の経時変化を Fig. 1 に示した。4.5 V 印加時刻を 0 秒とし、Mn の化学状態マップは XANES スペクトルのピークトップエネルギーを指標とし、充電前の酸化数の低い状態を青、充電後の酸化数の高い状態を赤としている。化学状態分布の経時変化から、電解液との接触が良いために反応が優先的に進行したと考えられる正極両端に加えて、5.3 mm の位置においても優先的に反応が進行する反応チャンネルが存在することを見出した。$LiMn_2O_4$ 正極面内においても、高速な時間スケールでは電極反応が不均一に進行することを初めて明らかにした。また、反応チャンネルからの反応の伝播は一次の反応速度式と拡散方程式の解から成る式（1）によって実験結果をよく再現することがわかった。

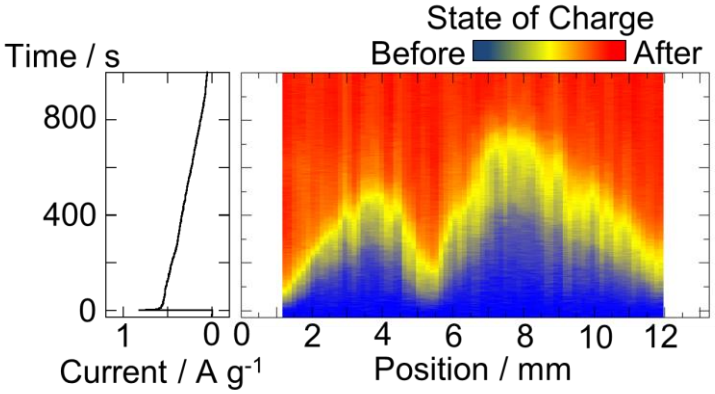


Fig. 1 $LiMn_2O_4$ 正極面内における電流値と化学状態マップの経時変化

$$f(x,t) = \{1 - \exp(-kt)\} \times \left\{1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right)\right\} \qquad (1)$$

BL9C, BL15A1

超高温-XAFS/XRD 同時測定セルの開発

Development of in situ XAFS/XRD measurement cell at high temperature

君島堅一[1], 丹羽尉博[1], 武市泰男[1,2], 木村正雄[1,2]
1 KEK-物構研・PF, 2 総研大

航空機用ガスタービンのブレードなど超高温で使用される構造材料の特性を評価するには、温度によって誘起される構造や化学状態の変化を正確に測定する必要がある。熱履歴の問題を考えると高温で誘起された変化を維持した状態での測定が必要になることから、超高温での in situ 測定技術が求められる。一方、不均一に発生する反応の起点を評価するためには、同一箇所を複数の手法で評価する必要があり、たとえば、回折で得られるような長周期構造とXAFSなどで得られるような短周期構造について、同じ試料位置で複数の情報を得ることで解析の幅が拡がる。以上を踏まえて、我々は、(1)超高温で、(2)試料の同位置を、(3)複数の手法で測定するための技術開発を進めている。これまでに、超高温での分光測定について要素技術を検証するためにプロトタイプ炉を製作して、高温での測定技術の蓄積を進めてきた。今回、その技術を基に分光/回折測定用の実証炉を製作し、超高温環境下で同試料位置の XAFS/XRD 測定を行ったので報告する。

開発中の高温炉は、昇温の方法として試料の熱伝導率などの特性を受けにくい集光形赤外線炉(ゴールドイメージ炉)をベースにした。航空機エンジンの将来的な実動作環境の温度条件を念頭に、常用 1773 K での測定を目標に、試料位置で約 10x10 mm の均熱域を確保した。この大きさは X 線ビーム照射領域 (footprint サイズ)に比べて十分に大きい。分光測定は試料からの蛍光を X 線光軸に対して 90° の方向から SDD で検出、角度分解測定は反射配置で $2\theta = -3$〜$45°$ で測定可能な光学系とした。XAFS/XRD 測定は、セミマイクロビームが利用出来る PF BL-15A1 で、Yb LIII 吸収端(8900 eV)の XAFS および回折 (8046 eV)測定を行なった。加熱は Air の連続流通下で行なった。

昇温試験の結果、1773 K において 30min 間で±3.9 K で安定しており、超高温でのスペクトル測定に問題無いことを確認した。

技術的には、高温での試料の保持や、精密な温度の測定方法について改善すべき課題があることが明らかになった。

当日は、$Yb_2Si_2O_7$ や Ni 超合金について超高温 XAFS/XRD 測定した結果を中心に発表する。また、今後の技術的な検討課題について議論する。

PFBL4B-2

混合導電性(Sm, Ca)FeO_3の結晶構造と酸素透過性
Crystal structure and oxygen permeation properties of mixed conductive(Sm, Ca)FeO_3

籠宮　功、廣田　有貴、恒川　恭介、柿本　健一
名古屋工業大学

酸素透過性(酸化物イオン・電子混合導電性)セラミックスは、水素を簡単に製造できる次世代エネルギー関連材料として期待が高い。ここで注目する酸素透過性は、メタン/大気間などの酸素分圧差圧下の緻密セラミックス間を、互いに逆方向の電子伝導および、酸素欠陥を介した酸化物イオン輸送により、酸素ガスが透過する現象である。このとき、酸素分圧差のみが駆動源であり、その他の外部電力が不要であるため、優れた省エネ効果を発揮する。しかし、熱活性型を特徴とする酸化物イオン輸送が電子伝導に比べ酸素透過過程の律速段階であり、このことから温度の下降とともに酸素透過性能の極端な低下を招く。このことが、800 °C 以下で実用に要求される高い透過性能の実現を困難にしてきた。これらの解決のために、より低温で高い酸化物イオン輸送を有する混合導電性セラミックスの創出が不可欠となる。

本研究では、新たな酸素透過性を有する混合導電性酸化物の探索のため、直方晶ペロブスカイト(Sm,Ca)FeO_3 に注目し、その結晶構造とで酸素透過性、電気伝導性の関係を調べた。

$SmFeO_3$ に Ca をドープすると、酸素透過性が出現した。Ca のドープ量を増加させると、その酸素透過速度 J_{O2} は上昇し、J_{O2} の活性化エネルギーE_Jが低下した。Ca ドープに伴う結晶構造と電気伝導性の変化に基づいて、この酸素透過性が向上した理由について議論する。

BL6A,BL11A

Mg吸収端でのAl-Mg 合金のASAXSの試み
ASAXS measurements of precipitation structure in Al-Mg alloys at K absorption edge of Mg.

奥田浩司 1、浴畑嶺 1、橋本隆弘1、北島義典 2
1．京大工　2．KEKPF

アルミニウム合金の中でも Al-Mg, Al-Mg-Si の合金系はすでに広く使われている軽金属材料であるが、原子番号が近い組み合わせであるためにX線によるコントラストがほとんどつかない。AlZnMg,AlCu 系などのジュラルミン・超々ジュラルミンとことなり、X 線小角散乱による研究は行われていない。 Al－Mg 合金は通常は Mg 組成が比較的低濃度の領域で利用されるが、より高強度である10wt%程度以上の高濃度組成では L12 規則構造を形成することが示唆されている。これは AlLi 合金においてδ‘相が形成されるという現象と同じく、組織形成初期には通常の析出が起こるのか、規則化が先行するのか、といった組織形成についての知見が組織形成過程原理の理解には必要である。しかし相変態初期の組織は Al に対して Al3Mg では完全に相分離した状況でもコントラストが最大1/4電子程度しかないことになる。そのため、AlLi 合金に対して試みられたような X 線小角散乱測定は AlMg 合金では困難である。そこで Mg の吸収端での異常分散効果を利用した異常小角散乱によるコントラスト増強を試みた。

Mg の吸収端は約1．3keV であり、Al 吸収端でのこれまでの小角散乱測定の方法[1]を Mg 吸収端に適用した。BL11A に小角散乱用のチャンバーと CCD を設置し、透過法での測定をおこなった。

標準試料としてMgOによる異常分散効果の確認を行った結果、Mgの吸収端での小角散乱強度変化についても強度の強い散乱体では異常分散効果によるコントラスト変化がほぼ計算による予測に対応する形で現れていることが確認できた。さらにAl－15%Mgなど、従来小角散乱での測定が行われていない試料について、長時間低温熱処理材料に対する測定を試み、測定時間が非常に長く、透過能を最適化した試料調整が困難であるなどの課題はありつつも、相分離組織の異方性をふくめた2次元小角散乱像が得られた。今後相変態初期の解明にどの程度まで利用できるかと言った観点からの検証を進めていく。

参考文献

[1] H.Okuda et al., J.Appl.Cryst. 49(2016)

BL6A

MgYZn・MgGdZn 合金における LPSO 形成初期機構
Early stage of LPSO formation in Mg85Y9Zn6 and Mg85Gd9Zn6 ternary alloys

京大工　奥田浩司、田中浩登、安岡佑樹、熊本大 MRC 山崎倫昭、河村能人

長周期積層秩序構造（LPSO)を形成する Mg 合金はMg（α）+LPSO2相合金の組織をもつ軽量合金材料としての用途が注目されており、その強化相であるLPSOは複雑な構造をもつことで興味がもたれている。その形成過程を調べる目的で我々は液体急冷のアモルファス状態からの結晶化を経た強制固溶体の実現と、LPSO形成にいたる構造変化を小角高角その場同時測定法によって追ってきている。その結果、LPSO形成の典型合金系として知られているMgYZn3元合金にいて18R構造単相(ほぼ）状態が報告されているMg85Y9Zn6組成でのLPSO形成が、クラスター形成とクラスター配列と言う2段階の相転移を示すことが明らかになってきた[1]。LPSO形成の原理的理解として、エネルギー論的な安定性はSaalらや飯久保らの第一原理計算研究者によって進められているが、エネルギー差が少ないこともあって決着がついていないのが、LPSOのSO、すなわち積層秩序を形成させ始めるトリガーとなる駆動力は何か、という点である。実験的観点からはこの議論についての検証を行うひとつのアプローチは相変態過程や相安定性が比較的似ているが、わずかに異なっている合金系についてのキネティクスを比較検討することである。そこで同じ組成でYとGdを置換した合金系についての比較検討をおこなった。 結論としては、実際の組織変化は結晶化に伴う粒界偏析や粒成長、LPSOのホモおよびヘテロ形成などの複雑な因子はあるものの、LPSOにおける構造相変態を決めている主要な因子が温度である可能性を強く示唆する結果が得られている。この点についての検討の現状を報告する。

参考文献

[1] H.Okuda et al., Acta Materialia 118(2016)95.

PF-BL9C

In-situ XAFS 法による形状制御した $Cu_2O/\gamma-Al_2O_3$ 触媒の還元特性の解析

In-situ XAFS Analysis for Reduction Process of Shape Controlled Cu_2O Catalyst Supported on γ-Al_2O_3

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：触媒性能の向上を目指して、活性種粒子の形状制御についての研究が行われている。Cu_2O 粒子は、その形状を八面体と立方体に制御して調製することができ、八面体と立方体に形状制御された Cu_2O 粒子はそれぞれ表面に(111)面と(100)面のみを露出しており、H_2 ガスとの反応性に違いがあることが報告されている[1]。形状制御した Cu_2O 粒子内の化学状態分布に関する知見を得るため、本研究では、転換電子収量（CEY）法と透過法による同時 *in-situ* XAFS 測定を行い、Cu_2O 粒子の還元過程における化学状態変化を粒子表層と粒子全体に分割して解析した。

実験：形状制御して$\gamma-Al_2O_3$ 上に担持した Cu_2O 粒子の希釈 H_2 気流下における昇温還元過程の *in-situ* XAFS 測定を CEY 法と透過法で同時に行った。

結果：八面体と立方体 Cu_2O 粒子の Cu 化学種組成の温度変化を Figure 1 に示す。八面体粒子においては、180 °C から表層の一部が還元した。260 °C 以上の温度では、八面体と立方体の両方において、Cu_2O が粒子の表層部に偏在していることを明らかにした。この温度域では、O^{2-}イオンが拡散して粒子内部の還元が進行していると考えられる。本研究では、酸化物粒子の還元過程における粒子内部での化学状態分布を初めて明らかにした。

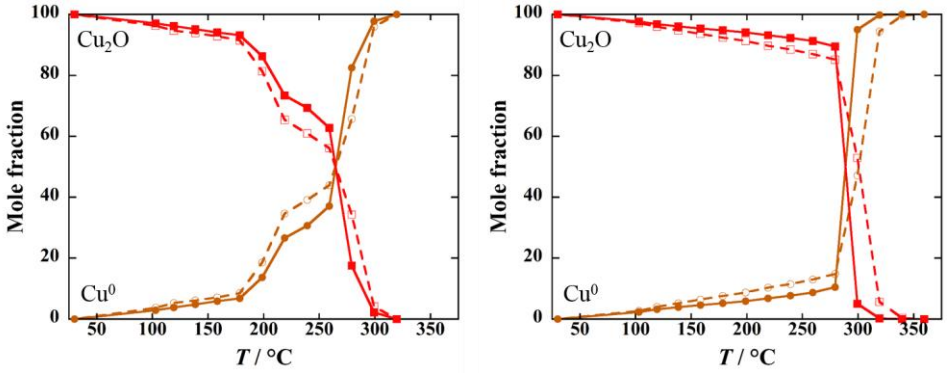


Figure 1 八面体（左）と立方体（右）Cu_2O 粒子の還元反応過程における Cu 化学種組成の温度変化。実線は透過法、破線は CEY 法を示している。

[1] H. Bao *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6676 (2010).

PF-BL9C

金属コロイドを前駆体とした担持 NiO ナノクラスターの局所構造に関する研究
Study on local structure of metal colloid derived supported NiO nanocluster

佐々木拓朗、一國伸之、原孝佳、島津省吾
千葉大院工

資源枯渇やコストの観点から、貴金属代替触媒の開発が求められており、卑金属の一つであるニッケルの触媒利用が期待される。本研究では、バルクには無い特異な触媒作用の発現が期待されるナノクラスター(*NC*)に着目し、ニッケル触媒の *NC* 化に取り組んだ。Al_2O_3 担持 Ni-*NC* [1]や SiO_2 担持 NiO-*NC* [2]の構築に成功し、それぞれ水性ガスシフト反応およびチオフェノールカップリング反応に対するサイズ依存性を報告してきたが、本研究では担持型 NiO-*NC* をターゲットとし、より広範な液相有機合成に有効な触媒開発を目指した。

t-butoxide を保護基に用いて Ni コロイドを調製し、これを担体上へ固定化し酸化させることで担持 NiO-*NC* 触媒とした。PF-BL9C (#2016G069)での透過法 Ni *K*-edge XAFS によりキャラクタリゼーションを行った。

シリカに担持した Ni-*NC* は担持後の洗浄溶媒が水だと室温での酸化が抑えられ、アセトンだと 2 価まで酸化することがわかった(Fig.)。これは、溶媒による保護基の除去能の違いを反映した結果であると考えられる。また、担体上の NiO は熱処理温度によってサイズが変化するが、673 K まで上昇させても 2.5 nm 程度の粒径を維持していた。

バルクの NiO は 1-フェニルエタノール酸化反応に活性を示さなかったが、活性炭上に NiO-*NC* を担持させることで活性が発現し、ナノクラスター化が高機能化に活かされたことが示唆された。

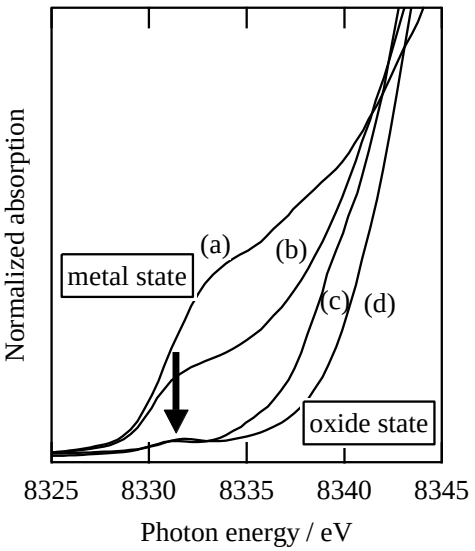


Fig. Pre-edge region of Ni *K*-edge XANES for SiO_2 supported NiO catalysts and reference compounds; (a) Ni foil, (b) NiO catalyst washed with water, (c) bulk NiO and (d) NiO catalyst washed with acetone.

[1] H. Kitagawa *et al.*, *Appl. Catal. A*, **478** (2014) 66-70.
[2] N. Ichikuni *et al.*, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **37** (2012) 177-180.

PF BL-9C

担持金属化学種の化学状態に及ぼす粒子サイズ効果
Particle Size Effect for Chemical State of Supported Metal Species

山本悠策[1]、片桐健貴[1]、堤直紀[1]、中村光希[1]、窪池直人[2]、
岩崎遼[2]、山下翔平[1]、片山真祥[1]、稲田康宏[1]
1 立命館大学大学院生命科学研究科、2 立命館大学生命科学部

[緒言] 酸化性あるいは還元性のガス雰囲気に曝される触媒反応において、担持金属粒子の化学状態変化は触媒としての性能に影響する。一般に担持金属粒子が小さいほど高い触媒活性が期待される。そのため、反応条件下における微小な担持金属粒子の化学状態の理解が重要となる。そこで本研究では、微小な担持金属粒子の酸化還元特性を解析し、担持金属化学種の化学状態変化への粒子サイズ効果を明らかにすることを目的とした。

[実験] シリカに担持した微小な Ni 粒子と Co 粒子は、クエン酸共存下での含浸法により調製した。XAFS 測定は PF の BL-9C において透過法で行った。希釈酸素および希釈水素雰囲気下において 10 °C/min で昇温し、担持金属化学種の化学状態を解析した。

[結果と考察] クエン酸添加により、Ni 粒子の粒子径は 17 nm から 3 nm まで微小化した。同様に、クエン酸を添加した Co 粒子は 4 nm であり、非添加の 18 nm に比べて小さい。昇温還元過程における Ni および Co 化学種の組成の温度変化を Fig. 1 に示す。クエン酸非添加の比較的大きな粒子に比べて、微小な Ni 粒子では還元反応が 200 °C 高温で進行した。同様の還元特性の変化が、NiO と同じ岩塩型構造を持つ CoO から Co(0)への還元においても観測された。金属酸化物から金属への還元温度の高温シフトは、金属酸化物とシリカ担体との親和性の高さに由来すると考えられる。

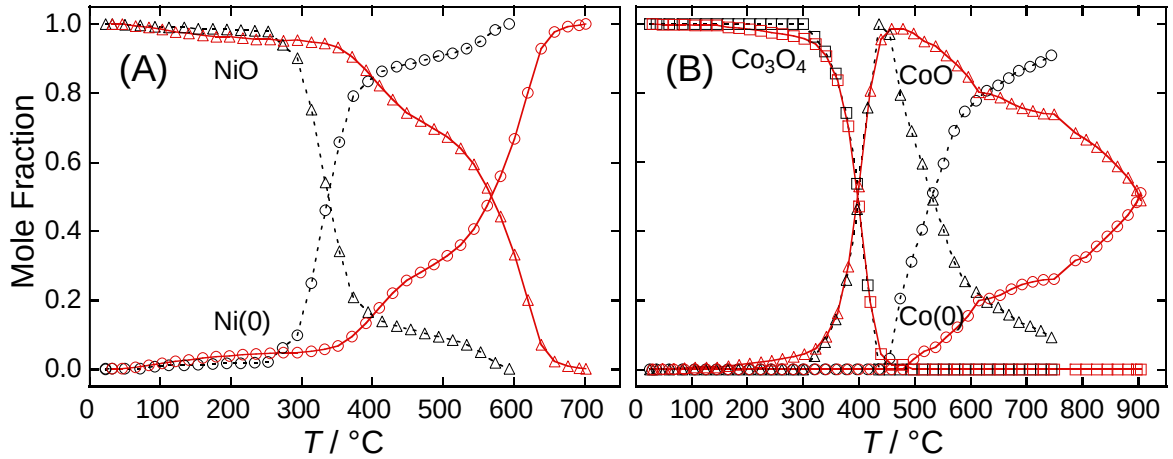


Fig. 1 昇温還元過程における担持 Ni 化学種(A)と担持 Co 化学種(B)の組成の温度変化。実線はクエン酸共存下で調製した試料を、破線はクエン酸非添加で調製した試料の結果をそれぞれ示している。

BL7A、BL9A

X 線と赤外線を用いた酸素生成触媒のオペランド観測
Operando Observation of Oxygen Evolution Catalysts using X-ray and Infrared

吉田真明[1]、黒須洋克[1]、光富耀介[1]、高草木達[2]、朝倉清高[2]、近藤寛[1]
1 慶應義塾大学、 2 北海道大学

[はじめに] 再生可能エネルギーによる水からの水素製造に向けて、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。中でも、リン酸やホウ酸緩衝溶液中で機能するリン酸コバルト(Co-P_i)およびホウ酸コバルト(Co-B_i)触媒が開発され、安価な材料で効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで本研究では、Co-P_iおよび Co-B_i酸素生成触媒のオペランド X 線吸収微細構造(XAFS)測定及び赤外分光測定を行い、触媒内のリン酸基やホウ酸基の役割を調べることを目的として実験を行った。

[実験] 硬 X 線(>5 keV)及び低エネルギーX 線(2 keV ≤ *E* ≤ 5 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL9A、軟 X 線(<1.2 keV)を用いた XAFS 測定は PF の BL7A で行った。低エネルギーX 線の実験は、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、シリコンドリフト検出器を使って蛍光法で行った。全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)測定は、金を蒸着したシリコン基板を作用電極として用いて、基板の背面から入射した赤外光を全反射することで行った。

[結果と考察] まず、Co-K 端(7.7 keV)及び O-K 端(0.53 keV)XAFS 測定を行い、Co-P_i および Co-B_i 触媒内の Co の局所構造は CoOOH ナノクラスターであり、低電位から高電位にすると CoOOH の一部が CoO_2 に酸化されることが分かった。続いて、Co-P_i の P-K 端 XAFS 測定によって P の電子状態を観測すると、CoOOH 周りにリン酸基が吸着しており、電位変化とともに単座配位から二座配位に変化することが示唆された。同様の結果は ATR-IR 測定によるリン酸基の観測でも確かめられた。さらに、Co-B_i 触媒をリン酸溶液に浸すと、CoOOH 周りのホウ酸基がリン酸基に置き換わっていく様子が観測され、酸素生成触媒は溶液の種類や電極電位によって構造や電子状態が変化することが明らかになった。講演では触媒活性との相関を含めた議論を行う。

[謝辞] 本研究は BL7A(2015G629)と BL9A(2016G647)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、酒巻真粧子助教にサポートしていただいた。

PF BL-9C

リチウム空気二次電池のための空気極マンガン触媒の状態解析
Characterization of Manganese Catalyst for Li-air Battery Cathode

細川智広、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: 次世代二次電池の一つとして、リチウム空気二次電池の研究が盛んに行われている。リチウム空気二次電池の性能を向上させるためには、空気極触媒の改良が重要である。マンガン触媒を炭素材料に担持して合成することで、マンガン化学種が均一に高分散され、炭素や電解液との接触面積が増大することにより、高い電池特性の発現が期待される。本研究では、マンガン酸化物を炭素に担持させた空気極触媒材料を合成し、その充放電過程におけるマンガン化学種の状態解析を目的とした。

実験: ケッチェンブラック(KB)に担持したβ-MnO_2(β-MnO_2/KB)は還流法を用いて合成した。β-MnO_2/KB とポリフッ化ビニリデンを質量比 6:4 で混合したスラリーをアルミニウムメッシュ上に塗布し、空気極として用いた。負極には Li 箔を用い、リチウム空気電池を組んだ。この電池を 2.0-4.3 V の範囲で充放電し、種々の充放電状態で停止して解体した正極について Mn の K 吸収端における XAFS 測定を行った。

結果: β-MnO_2/KB 正極を用いた電池の 2 回目の放電までの充放電曲線と吸収端エネルギーを図 1 に示す。放電開始時はβ-MnO_2 と Mn_3O_4 の混合状態であるが、電位プラトー部では Mn_3O_4 の状態を維持し、電位の上昇と共にβ-MnO_2 と Mn_3O_4 の混合状態まで酸化される。放電時には速やかに Mn_3O_4 に還元され、電位が 2 V まで低下すると Mn(II)化学種が支配的になる。XAFS 及び XRD による解析から、充放電のプラトー電位では、マンガン触媒は Mn_3O_4 として存在していることを明らかにした。

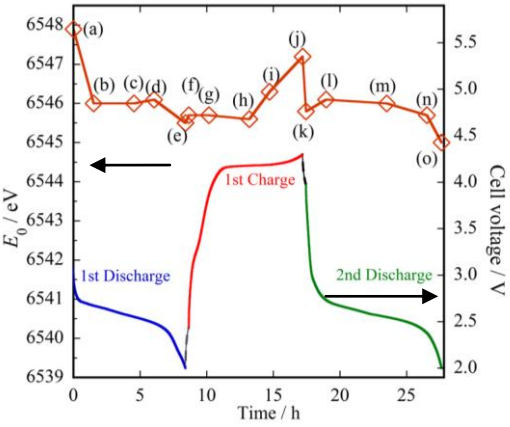


図 1 種々の充放電状態における XAFS スペクトルの吸収端エネルギーと充放電曲線
◇が空気極シートの吸収端位置、青線が 1 回目の放電、赤線が 1 回目の充電、緑線が 2 回目の放電を表している。

NW10A

水素添加反応下での担持金属触媒の in situ XAFS 評価
In situ XAFS analysis of supported catalyst under hydrogenation reaction

国須 正洋[1], 八尋 惇平[1], 藤田 学[1], 辻 淳一[1], 森本 直樹[2], 仁科 勇太[2]
[1](株)東レリサーチセンター [2]岡山大学

有機溶媒中における有機化合物の水素添加反応は、多様な有機化合物を作製可能であり、化学産業の基幹事業となる重要な反応となる。本反応の促進のため、金属元素を含む錯体触媒もしくは担持触媒が利用されている。通常、反応特性は一般的に触媒の種類や合成条件により異なるが、その理由については、推測や経験で議論され十分な説明がなされていないことが多い。本研究では、カルボニル化合物の水素添加反応が高い収率で進行し、また、担体の酸化度により生成物の種類が選択可能であることが見出されている酸化グラフェン担体触媒の系をモデルケースとし、金属触媒の化学状態や担体との相互作用に着目したin situ XAFS評価により、触媒の反応メカニズムや反応特性の差異に関する知見を得ることを目的とした。

酸化グラフェンを触媒担体として、担体酸化度を 50%と 10%とした 2 種類の試料を用いた。パラジウムの担持には酢酸パラジウムを用い、THF(テトラヒドロフラン)を混合して 1wt%担持になるよう調製した。溶媒には、エタノール:水＝1:1の混合溶液を用いた。容器中に溶媒と触媒を混合し、室温でガスを流通させながら測定を行う in situ XAFS 測定を実施した。ガスは、水素(100%)および酸素(20%(窒素バランス))を、窒素パージを挟んで交互に流通させ、パラジウムの化学状態変動を確認した。XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 および高エネ研 PF-AR NW10A にて Pd *K* 吸収端の評価を行った。

実験の結果、グラフェン酸化度が 50%の試料は、初期の水素流通で Pd が金属状態へ還元された後、酸素を流通しても、Pd の化学状態は金属成分が主成分のまま、顕著な変化は認められなかった。一方で、グラフェン酸化度が 10%の試料は、初期の水素流通で Pd が金属状態へ還元された後、酸素流通後、Pd の化学状態は初期状態同様に酸化され、水素を再度流通させると、再度還元状態へ変化した。以上より、酸化度 10%の触媒試料は、流通ガス種に応じて Pd の化学状態が変動する傾向が認められた。これより、グラフェン酸化度が50%の試料では、水素還元により生成したPd金属が、その後の雰囲気にかかわらず安定に存在するのに対し、グラフェン酸化度が 10%の試料ではガス種に依存し、Pd の酸化還元が確認された。以上から、グラフェンの酸化度は触媒活性種であるPdの酸化還元挙動を制御していると考えられ、これらが、溶媒下での水素添加反応の生成物の選択性を制御している要因となっていると考えられた。

PF BL-9C

添加剤共存下で調製した担持 Ni 粒子の酸化還元特性
Redox property of the supported Ni particle prepared under existence of organic additives

窪池直人[1]、山本悠策[2]、山下翔平[2]、片山真祥[2]、稲田康宏[2]
1 立命館大学生命科学部、2 立命館大学大学院生命科学研究科

緒言:触媒反応条件下において、シリカなどに担持された活性金属化学種は反応物や生成物によって化学状態が変化し、触媒としての性能に重大な影響が生じる。そのため、反応条件下における活性金属化学種の化学状態の理解は、高活性な触媒の設計に重要な指針となる。そこで本研究では、基本的な酸化剤と還元剤として酸素と水素を用い、担持ニッケル化学種の酸化還元特性に及ぼす粒子サイズの効果を明らかにすることを目的とした。

実験:シリカ担持ニッケル粒子は含浸法により調製した。ニッケルと当量のマロン酸やクエン酸を添加することで、ニッケル粒子の粒子径を制御した。調製した試料の XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー BL-9C において透過法で行った。希釈酸素および希釈水素雰囲気下において、700 °C まで 10 °C/min で昇温し、ニッケル化学種の化学状態変化を解析した。

結果と考察:TEM 観察から見積もったニッケル粒子の平均粒子径は、大きいものから順に 17 nm、11 nm、6 nm、3 nm であった。昇温酸化および昇温還元過程における、XANES の成分分析から求めたニッケル化学種の組成の温度変化を Fig. 1 に示す。金属 Ni の酸化反応は、ニッケル粒子が小さいほど低温で進行することが明らかとなった。一方で、NiO の還元反応は二段階で進行し、粒子が小さいほど還元温度が高温側にシフトした。一段階目の還元で消費される NiO の量は粒子サイズと相関しており、小さいものほど少ないことから、400~600 °C 域では粒子表層に NiO が残存し、それが二段階目で還元されたと考えられる。二段階目で還元された NiO の割合と粒子径から見積もった NiO 層の厚みは、全ての試料についておよそ 4 Å で一致した。

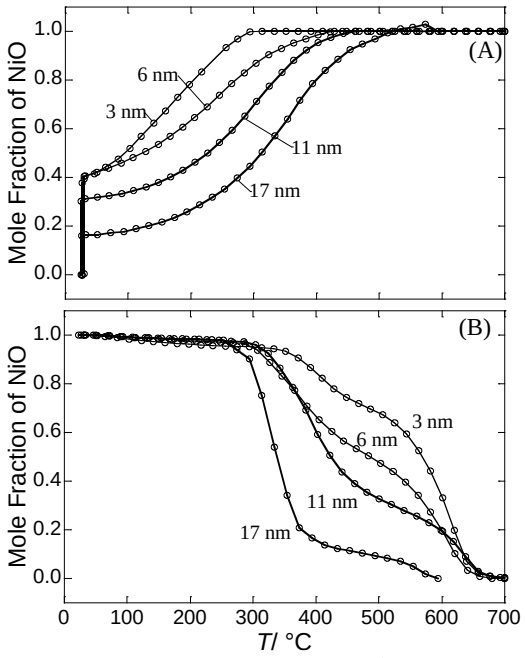


Fig.1 昇温酸化(A)および昇温還元(B)過程におけるニッケル化学種の組成の温度変化。

PF-BL11D

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した Hf シリサイド超薄膜の表面界面を選別した局所価電子状態

Local Valence Electronic States Selected at Surface/Interface of Ultra-Thin Hafnium Silicide Films Grown on Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大[1]、山﨑真寛[1]、長岡伸一[1]、間瀬一彦[2,3]
1 愛媛大学理学部、2 KEK-PF、3 総研大

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、「18ヶ月で電力効率が2倍程度になる」という Koomey の法則を新しい開発指針とし、2次元型から3次元型構造へと移行した素子の高集積化、高速化が進められている。本研究では、表面に原子スケールで凹凸構造を持つ Si(110)-16×2 清浄表面上に、高誘電率材料として注目を集めるハフニウム(Hf)の超薄膜を作製したときの表面界面を選別した局所価電子状態の研究を行った。

図1は、2原子層の Hf/Si(110)超薄膜から得られた Si 2*p* 光電子スペクトル(XPS)とフィットの結果である。図1とバルク敏感な Si 2*p* XPS との比較により、図1中の A は Hf シリサイドの表面成分、B と C は界面成分であることが示唆された。そこで、X(A):表面成分、Y(B、C):界面成分をトリガーシグナルとして表面界面を選別した Si-$L_{23}VV$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-$L_{23}VV$-Si-2*p* APECS)の測定を行った(図2)。特定原子の価電子帯から放出された Si $L_{23}VV$ オージェ電子スペクトル(Si-$L_{23}VV$-Si-2*p* APECS)はその原子近傍の局所価電子状態を反映している。図2の表面界面を選別して測定した Si-$L_{23}VV$-Si-2*p* APECS は、それぞれ異なるエネルギー分布を示していることから、同じ組成にある Hf シリサイドでも表面界面で局所価電子状態が異なり、表面の方が低結合エネルギー側まで分布していることが分かった。

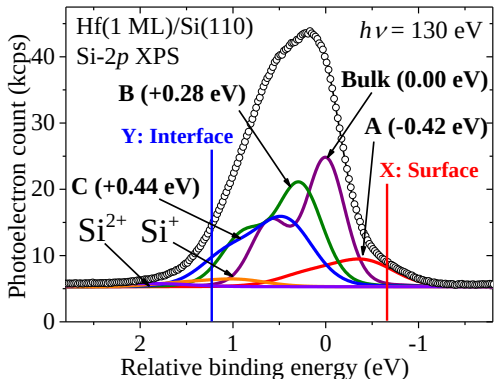


図1. Hf/Si(110)の Si 2*p* 光電子スペクトルとそのフィッティング結果。

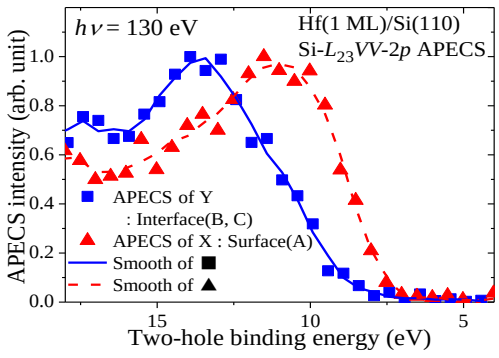


図2. Hf/Si(110)の表面(▲)と界面(■)を選別して測定した Si-L23VV-Si-2p APECS。

BL-13B

CO および O_2 に対する TiO_2 表面の化学活性評価 ー準大気圧 X 線光電子分光ー
Chemical Reactivity of TiO_2 Surfaces towards CO and O_2 —AP-XPS—

飛嶋健祐[1], 宮澤徹也[2], 伊勢川和久[3], 近藤 寛[3], 間瀬一彦[2,4], 加藤博雄[1], 小澤健一[5]
[1]弘前大, [2]総研大, [3]慶應大, [4]KEK 物構研, [5]東工大

TiO_2 は高い光触媒活性を示すが, バルク結晶構造や表面構造(面方位)に依存して光触媒活性は大きく異なる。光吸収効率, 光励起キャリア寿命, キャリアの酸化還元電位, あるいは分子に対する吸着活性などが影響していると考えられており, 様々な切り口から活性を決定づける因子を探る研究が進められている。本研究は, ルチル型 TiO_2 の表面構造と分子吸着活性の関係を明らかにして, 吸着活性が光触媒作用に及ぼす影響を検証することが目的である。

実験では, ルチル型 TiO_2 結晶の 4 つの低指数表面 [(110), (001), (100)および(011)] と O_2 と CO の準大気圧(0.1 Torr = 13 Pa)雰囲気下での反応性を, 光電子分光測定により行った。TiO_2 表面の CO に対する吸着活性は, C 1s 内殻準位ピーク強度から判定した。

CO 雰囲気下では, CO 吸着種と CO 酸化により形成されるカルボキシレート種が TiO_2 表面に存在する。吸着 CO は CO 排気後に消失するため準安定状態であるが, カルボキシレート種は表面に残留するため安定吸着種である。カルボキシレートの吸着量は TiO_2(110)表面で最も多く, (011)表面が最も少なかった。(001)と(100)表面はこの間に入り, の吸着量はほぼ同程度であった。興味深いのは, CO と O_2 の混合ガス雰囲気下では, CO およびカルボキシレート種の吸着量が増大する傾向が認められた点である。(001)表面でこの傾向が顕著であったが, 一方で(110)表面では O_2 の影響はほぼ見られなかった。混合ガス雰囲気下では, カルボキシレート種の吸着量は(001), (110), (100), (011)の順で減少してゆく。

以上のことから, TiO_2 表面に対する CO 吸着とカルボキシレート種生成反応の活性は, (001)と(110)表面が高く, (011)表面が低活性表面であると結論できる。このような表面の化学活性が分かったうえで, 同じ雰囲気下で光触媒反応を検証することで, 光触媒活性に及ぼす表面吸着活性の寄与を見積もることができる。これが今後の課題である。

BL3B/13B

Fe_2P(10−10)の共鳴光電子分光
Resonant Photoemission Spectroscopy Study of Fe_2P(10-10)

枝元一之[1]、本山寛大[1]、杉崎裕一[1]、小澤健一[2]
1 立教大理、2 東工大院理工

Fe_2P(10-10)の電子状態について、共鳴光電子分光による研究を行った。Ar^+イオン衝撃とアニール（600℃）により調製された Fe_2P(10-10)は、シャープな c(2×2)LEED パターンを示す。この表面の構造は不明であるが、加熱温度が 400℃以上で P の表面偏析がおこるとともに c(2×2)スポットが現れるため、c(2×2)周期性は偏析 P 原子の形成する表面構造によるものと考えられる。c(2×2)表面の価電子帯スペクトル（normal-emission スペクトル）の、入射光エネルギー（$h\nu$）依存性を図1に示す。0 – 3 eV に見られる Fe 3d – P 3p 価電子バンド（メインバンド）に加え、4 – 8 eV にサテライトが観測される。前者の強度は $h\nu$ = 53 eV で極小となるのに対し、後者の強度は $h\nu$ = 54 eV で極大となる。これらはいずれも、Fe 3d 電子の直接的な光電子放出過程と、Fe 3p → 3d の光励起とそれに続く super Coster Kronig 遷移による Fe 3d 電子の放出過程が、干渉することにより生じたものである。特に、後者は 3p から 3d に励起された電子がスペクテーターとなる過程に相当すると考えられ、これはサテライトの成因がシェークアップ過程によることを示すものである。スペクトルはフェルミ準位近傍に鋭いピークを持ち、これが共鳴領域で強度が極小となることより、フェルミ準位近傍に Fe 3d 成分が高状態密度で存在することがわかった。これは、フェルミ準位近傍に偽ギャップが存在する Ni_2P(10- 10)の場合と対照をなす[1)]。Fe 2p スペクトルは、高エネルギー側にテールを持つ非対称な線形であるのに対し、P 2p は対称な線形を持ち、これもフェルミ準位近傍が主として Fe 3d よりなることを示している。

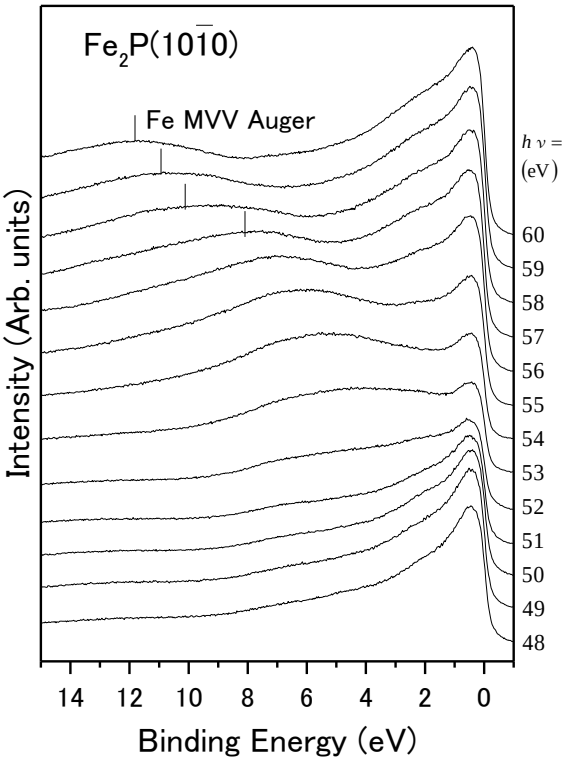


図 1. Fe_2P(10-10)の価電子帯スペクトル。

1)K. Edamoto, Appl. Surf. Sci. **269** (2013) 7.

PF-BL11B

S-K XANES による燃料電池の *operando* 測定と Nafion の化学状態の研究

S-K XANES study on *operando* measurement of fuel cells and chemical states of Nafion

伊勢川和久[1], 金垈賢[1], 吉田真明[1], 近藤寛[1]
1 慶應義塾大学

燃料電池は酸素と水素の燃焼反応の際の電子の移動を電力として取り出して水のみを排出するクリーンな発電方法である. エネファームや燃料電池自動車として販売も始まっている一方で, 高効率化や長寿命化のために様々な観点で活発に研究されている. 例えば, *in situ* 環境での白金触媒については Pt-L EXAFS などによってダイナミックな挙動が報告されている[1]. しかし, 発電状態における高分子電解質 Nafion の持つスルホン酸基の化学状態に着目した研究は発展途上である. そこで, 本研究では S-K XANES を用いて発電中の燃料電池中の Nafion の化学状態の変化を観察することを目的とした.

まず, 両極に水素とヘリウムを流し, 触媒の湿度や電位を変えて Nafion の化学状態を観察した. 起電力や生成する水の影響を排除して電位と湿度のみの影響を観察する目的である. XANES の解析から, 乾燥によるスペクトル形状の可逆的変化と, スルホン酸から白金吸着硫黄への不可逆的分解が明らかになった. DFT 計算によりスペクトルの可逆的変化はスルホン酸へのプロトンの吸着脱離によるものと示唆された. 一方で, 電位により Nafion が白金に吸脱着することが知られていたが, XANES の解析からは検出できなかった. 吸着していないスルホン酸基が多数であり, かつ Pt-O の弱吸着が硫黄の電子状態に大きく影響しないためだと考えられる. [2]

次に, 水素とヘリウム:酸素=4:1のガスを供給して発電実験を行った. 過剰生成した水による X 線吸収と, クロスリークによる触媒の燃焼を避けるため希釈ガスを供給した. *Operando* 測定でも *in situ* 実験と同じような湿度による可逆的な化学状態の変化が観測された. また, 水素極では白金吸着硫黄が生成したが, 酸素極では酸素により順次酸化されるため検出されなかった.

[1] Ishiguro, N. et al., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15874. [2] Isegawa, K. *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 25183.

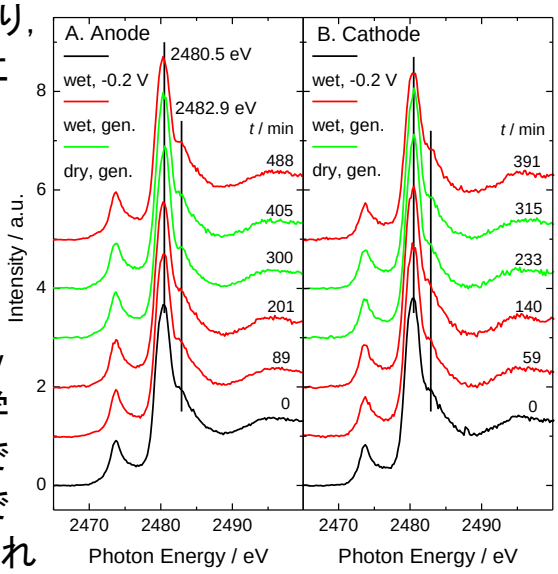


図. 水素極と酸素極から測定した運転中の燃料電池の S-K XANES(黒:発電前の慣らし運転, 赤:発電中(湿潤), 緑:発電中(乾燥)).

BL-27A

放射性核種の原子数に匹敵する超微量 Cs および Sr の吸着状態
Adsorption states of Cs and Sr at ultra-trace level comparable to the radioactive nuclides

馬場祐治、下山　巖
日本原子力研究開発機構

【緒言】福島第一原子力発電所の事故以来、土壌など環境試料中における放射性核種（^{137}Cs, ^{90}Sr, etc.）の吸着状態に関し多くの研究が行われている。しかし ^{137}Cs, ^{90}Sr などの原子数は極めて少ないため、放射性核種の正確な吸着状態を知るためには、これらの核種の原子数に匹敵する超微量元素の測定が必要である。本研究では、全反射 X 線光電子分光法（XPS）および全反射 X 線吸収端近傍構造（XANES）により、土壌中の主な吸着サイトと考えられている雲母に吸着した超微量 Cs, Sr の化学結合状態を調べた。

【実験】試料には人造雲母（phlogopite）を用いた。試料を Cs または Sr 溶液に浸漬したのち、除染を模擬し種々の条件で洗浄した。実験は KEK-PF、BL-27A で行った。XANES は全電子収量法で測定した。

【結果と考察】全反射 XPS の検出限界は、Cs で約 100 pg/cm^2（200 Bq の ^{137}Cs に相当）、Sr で約 150 pg/cm^2 以下（300 Bq の ^{90}Sr に相当）であった。雲母表面に吸着した Sr について、Sr $2p_{3/2}$ の全反射 XPS および Sr L_3-edge 全反射 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。いずれも吸着量の減少とともにピークは低エネルギー側にシフトした。Sr 化合物の内殻軌道エネルギーは、結合の分極が大きくなるほど低エネルギー側にシフトすることが知られており[1]、Sr は微量になるほどイオン結合性が強い状態で吸着すると考えられる。

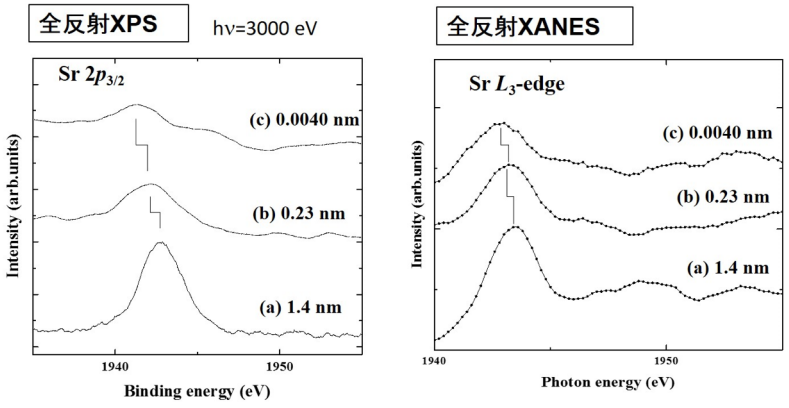


Fig. 1　雲母表面に吸着した Sr の全反射 XPS および全反射 XANES スペクトル

[1] R.P. Vasquez, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 56, 217 (1991).

PF-BL13B

準大気圧条件でのイリジウム単結晶表面上の NO + CO 反応における N_2 生成メカニズムの考察
N_2 formation on NO + CO reaction over Ir single crystal under near ambient pressure conditions

上田昂平[1]、吉田真明[1]、伊勢川和久[1]、白幡尚生[1]、雨宮健太[2]、間瀬一彦[2]、近藤寛[1]
1 慶大理工、2 高エネ研

【緒言】

自動車の排ガスには一酸化炭素や一酸化窒素をはじめとする有害な物質が含まれている。これらを無害化するために白金などの白金族元素と呼ばれる元素が触媒として用いられるが、なかでもイリジウム(Ir)は酸素過剰雰囲気においても高い NO 転換率および N_2 選択性を示すことが報告されている。しかし Ir 触媒における NO 還元反応の詳細についてはまだ未解明な部分が多い。

本研究では、Ir(111)単結晶モデル触媒上における CO による NO 還元反応について、大気圧に近い準大気圧下での X 線光電子分光(XPS)と質量分析(MS)のその場観察により触媒の表面状態と触媒活性を同時に調べた。その結果から N_2 生成メカニズムについて考察した。

【結果と考察】

図 1 (上)より、280 ℃付近および 420 ℃付近の二ヶ所において N_2 および CO_2 の生成速度が増えていることがわかった。同時測定した XPS より見積もった吸着種の被覆率(図 1(下))から、活性化前は atop サイトに吸着した CO(CO_{atop})によって表面が覆われているため不活性であることがわかった。また、一つ目の活性化点では CO_{atop} が、二つ目の活性化点では吸着窒素(N_{ad})が減少していることが分かった。これは、一つ目の活性化点では CO_{atop} が減少したことで NO が吸着できるようになり、N + NO 反応によって N_2 が生成し、二つ目の活性化点では N + N 反応によって N_2 が生成し始め、N の消費速度が上がったことにより、N_{ad} が減少したものと考えられる。

また、低温側の N + NO 反応よりも高温側の N + N 反応による N_2 生成速度の方が大きいため、触媒がより活性化するためには N + N 反応が重要であると考えられる。

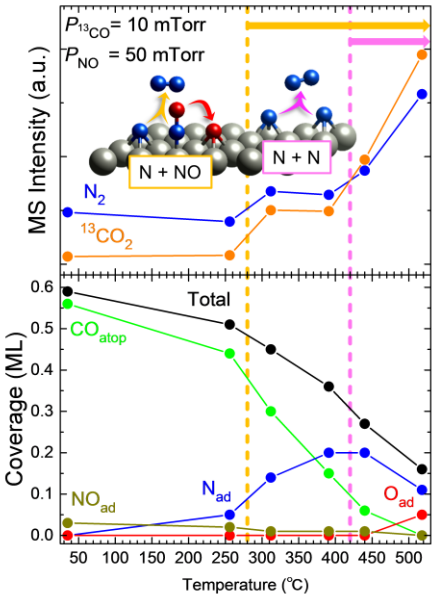


図 1 ^{13}CO: 10 mTorr, NO: 50 mTorr における触媒活性(上)と表面吸着種の被覆率(下)

A-3／SPF

全反射高速陽電子回折(TRHEPD)による チタニア単結晶表面の構造解析

Structural analysis for TiO_2 crystal surfaces using total-reflection high-energy positron diffraction (TRHEPD)

望月出海, 深谷有喜[A], 有賀寛子[B], 湯川龍, 和田健[C], 簑原誠人, 朝倉清高[B], 組頭広志, 一宮彪彦, 兵頭俊夫

物構研PF, 原子力機構先端基礎[A], 北大[B], 量子機構[C]

触媒研究においては、実用状態での機能探索が主に行われているが、その素過程の解明には、単結晶をもちいて表面構造(詳細な原子配置)を明確にしながら機能解明することが重要である。我々は、全反射高速陽電子回折（total-reflection high-energy positron diffraction, TRHEPD）法をもちいて、これまで未解決のTiO_2単結晶表面の構造解明を試みてきており、その成果について発表する。

（1）ルチル型TiO_2(110)(1×2)表面の構造解明

チタニア(TiO_2)は、その結晶形態の1つであるルチル型TiO_2(110)(1×1)表面が最安定として良く知られ、古くからLEED、SXRD、ARPES、STM、AFM、LEISなどの手法で構造解明されてきた[1]。その(1×1)表面を高温処理すると、酸素脱離により、起伏が大きく複雑な(1×2)構造に変化する。その原子配置は、多くの表面・触媒科学者を巻き込み30年以上議論されながら未解決であった。これが注目されていたのは、触媒やセンサー材として重要なRuO_2、SnO_2などの構造研究が、標準物質であるTiO_2の構造理解を元に築かれ、そうした研究への波及効果が大きいためである。最近、我々はTRHEPDをもちいて、この(1×2)表面の構造解明に成功した[2]。この成果は関連分野で反響を呼び、英国化学会（Royal Society of Chemistry）発行のChemistry-world誌News欄にも紹介された[3]。

（2）アナターゼ型TiO_2(001)(4×1)表面の構造解析

結晶形態の異なるアナターゼ型TiO_2(001)表面では、酸素欠陥型のキャリア導入により2次元電子状態が形成[4]され、低次元量子物性の新たな舞台として注目されている。しかし、酸素欠陥は表面構造を破壊し電気伝導を阻害するので、詳細な物性理解に適さない。そこで最近、$SrTiO_3$(001)基板上に欠陥を伴わない高品質なアナターゼTiO_2を合成する手法が開発され、その精緻な物性解明が求められている。我々はTRHEPDをもちいて、高品質な単結晶薄膜アナターゼTiO_2(001)表面において未解決の表面原子配置の解明を試みている。

（3）「TRHEPD方位角プロット」法による新たな構造解析法の開発

TRHEPDは、反射高速電子回折(RHEED)の電子を陽電子に置き換えた新しい手法であり、陽電子が物質表面で全反射する特徴を利用して、最表面に超高感度な構造解析を行うことができる。その従来の解析法は、主に00スポットのロッキング曲線解析というRHEEDから引継いだ伝統的手法が採用されてきた。本研究では、表面構造を最表面から順々に下層まで決定できるというTRHEPDの強みをさらに有効に活かせる「方位角プロット法」という新しい手法を試みており、それについても紹介する。

引用文献

[1] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48, 53 (2003)
[2] I. Mochizuki et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 7085 (2016)
[3] https://www.chemistryworld.com/may-2016/3036.issue?cmd=GoToPage&val=5
[4] A. Thomas et al., Phys. Rev. B 75, 035105 (2007)

PF-BL13B

準大気圧 X 線光電子分光による Rh(111)表面酸化物上の NO 吸着の観測
Observation of NO adsorption on Rh(111) oxidized surface using ambient pressure XPS

○増田志歩[1]、豊島遼[1]、吉田真明[1]、間瀬一彦[2,3]、近藤寛[1]
1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

Rh は、一酸化窒素(NO)をはじめとする窒素酸化物の還元に高活性であることから、自動車の排ガス触媒に利用されている。ところが、触媒作動環境では Rh が酸化されやすく、これにより触媒活性が低下すると言われている。しかし、この詳細なメカニズムは明らかになっていない。本研究では、Rh(111)単結晶に 1 原子層分の酸化物(表面酸化物)を調製し、温度変化に伴う NO 分子の挙動を、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)によってその場観測した。

表面敏感な測定のため、X 線の入射エネルギーは Rh 3d、N 1s、O 1s 内殻軌道に対して、それぞれ 400、500、650 eV に設定した。Rh(111)表面酸化物は AP-XPS 装置内で調製した(O_2 ガス 0.1 Torr 導入下、250℃、20 分)。その場測定は NO ガス 0.1 Torr 雰囲気、室温(R.T.)から 300℃までの温度範囲で行った。

図 1 に、調製した Rh(111)表面酸化物に NO を導入し加熱した際の N 1s XPS スペクトルを示す。各ピークは金属 Rh 上の NO、NO_2 吸着を参考にして、397.6 eV を原子状窒素(N)、400.6 eV を吸着 NO、402.8 eV を吸着 NO_2 と帰属した。DFT 計算での NO 吸着状態の検討により、酸化物の縁の Rh に吸着した NO が、最表面の O と相互作用することで、NO_2 に似た構造をとることが分かった(図 2)。加熱によって NO_2 ピークが消失することから、触媒反応の副生成物である、NO_2 生成への関与が示唆された。また、NO の解離吸着により生じる N は、Rh 金属表面では 300℃で観測されないが、酸化物上では表面に残った。よって、酸化物が N の拡散を阻害し、還元反応が進行しにくくなると考えられる。

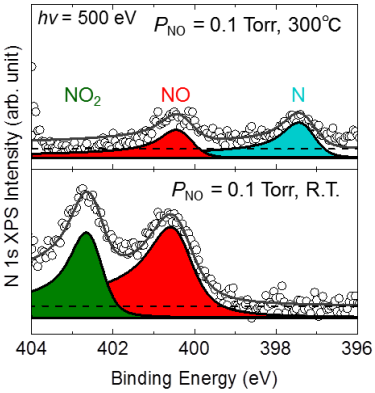


図 1: Rh(111)表面酸化物に NO を導入した際の N 1s XPS スペクトル

以上から、表面酸化物の形成により、NO は 3 種類の化学状態で吸着することが明らかになった。NO_2 は酸化物最表面の O と酸化物に吸着した NO が相互作用したもの、N は露出した金属面に NO が解離吸着し、酸化物によって捕捉されたものであることが示唆された。これにより N の拡散が阻害され、触媒活性が低下すると考えられる。

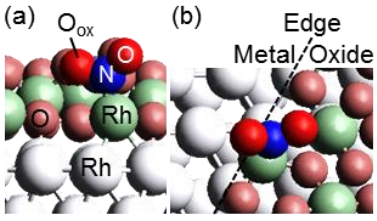


図 2: 表面酸化物上の NO 吸着モデル (a) 側面図 (b) 上面図

PF BL9A/PF-AR NW2A/SP8 BL36XU

BCLA を用いた背面入射蛍光法による希薄試料 XAFS 測定
Back-illuminated XAFS measurement with low concentration by means of BCLA

脇坂祐輝[1]、上原広充[1]、城戸大貴[1]、大場惟史[1]、Qiuyi Yuan[1]、向井慎吾[1]、
岩崎裕也[1]、高草木達[1]、上村洋平[2]、横山利彦[2]、和田敬広[3]、宇尾基弘[3]、
関澤央輝[4]、宇留賀朋哉[4,5]、岩澤康裕[4]、朝倉清高[1]
1 北大触媒研、2 分子研、3 東京医科歯科大、4 電気通信大、5 JASRI

固体高分子形燃料電池は次世代エネルギー源として自動車をはじめとした実用化が進んでいる一方、電極触媒における Pt に関し依然多くの課題を抱える。そこで燃料電池電極触媒である Pt ナノ粒子の挙動をより深く理解するため、我々のグループでは固液界面の Pt ナノ粒子の表面状態や炭素電極との結合状態に着目し、高配向熱分解黒鉛(HOPG)上に極希薄に担持された Pt ナノ粒子の電気化学 X 線吸収微細構造(XAFS)測定に取り組んできた。溶液による減衰・散乱を抑えるため、溶液接触面と反対側の基板側から X 線を試料に入射する背面入射蛍光法とラウエ型湾曲結晶分光器(BCLA)を組み合わせた手法を用いている。同手法によりこれまで Pt L_3 XANES スペクトルの電位依存性・偏光依存性を明らかにしてきたが、今回新たに可能となった高輝度ビームの利用と BCLA の精密位置調整により、EXAFS スペクトルが比較的短時間で得られたのでその内容を紹介する。実験は SPring-8 の BL36XU にて X 線サイズ 38 μm (V) × 377 μm (H)、フラックス 2×10^{13} photon/s で行った。試料を Pt 担持面のみが溶液(0.1 M $HClO_4$)に触れるようセルに取り付け電位制御した(参照極:Ag/AgCl、対極:Pt)。検出器は 25 素子 Ge-SSD、BCLA は市販品 FMB Oxford 製 0095 および自作のものを用いた。図 1 に電位 0.53 V vs Ag/AgCl における Pt L_3 EXAFS スペクトルを示す。測定時間は 2 時間程度であり、1 ML 以下の Pt に対し k = 8 $Å^{-1}$ 程度まで振動が見えていることが分かる。さらなる SN の向上に向け、1 nmrad 以下の高輝度放射光光源の実現が待たれる。

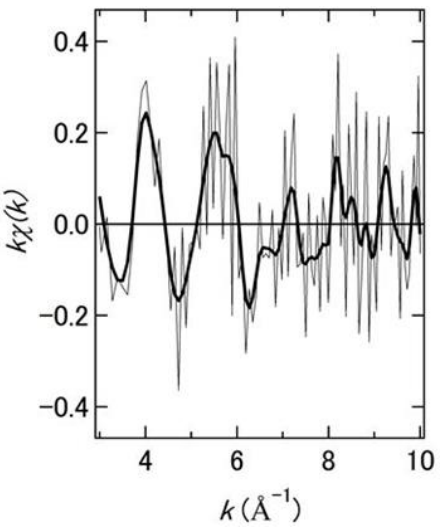


図 1:HOPG 担持 Pt ナノ粒子試料の
電気化学 EXAFS スペクトル

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。

PF-BL3B

Ag(100)上に合成した(1×1)VO 薄膜の電子状態

The electronic structure of a (1×1) VO film on Ag(100)

杉崎裕一，本山寛大，枝元一之
立教大学大学院理学研究科化学専攻

【はじめに】バナジウム酸化物の中でもモノオキサイドである VO は大気中で合成が困難なことから電子状態は不明である。理論では結果が分かれているため、実験的な知見が求められている。本報告では、この VO の電子状態について放射光光電子分光での観測結果について報告する。

【結果と考察】

Fig.1 に室温における Ag(100)清浄面と(1×1)VO/Ag(100)の価電子帯スペクトルを示す。スペクトルは同電位にある Ta ホルダーのフェルミ準位を基準にした。VO 合成後、価電子帯スペクトルはフェルミ準位直下にシャープなカットオフを持つバンドを観測した。このバンドは共鳴光電子分光により V 3d バンドと帰属された。V 3d バンドはフェルミ準位を横切る構造をしていることから、室温において VO は金属であることを明らかにした。

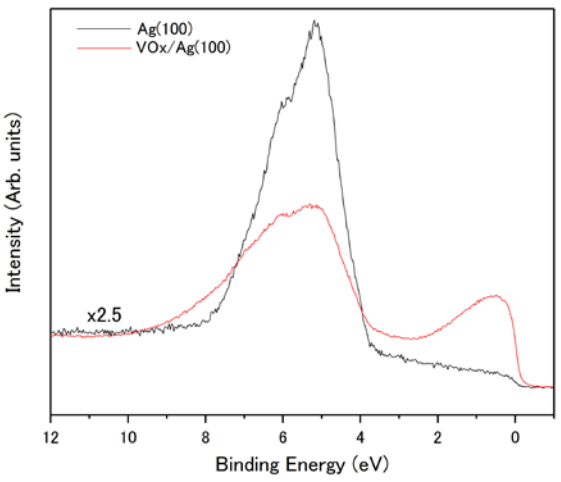


Fig.1 Ag(100)清浄面と(1×1)VO/Ag(100)の価電子帯スペクトル（室温測定）

BL-18B

Protein induced structural modulation in phospholipid model membranes: An x-ray scattering study

R P Giri, Mrinmay K Mukhopadhyay

Surface Physics & Material Science Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata- 700064, India

Peripheral membrane protein like spectrin as well as cholesterol is considered as the integral part of the erythrocyte membrane. As they all are associated with various complex mechanisms, our understanding in their cooperative mechanism in controlling important cellular events is very limited and needs detailed research in this field. Head-group specificity of adsorption of spectrin, a major membrane cytoskeletal protein, to phospholipid monolayer at air-water interface and supported phospholipid bilayer model membranes have been investigated using high energy synchrotron x-ray reflectivity technique. Model bilayers of phosphocholine (PC) and phosphoethanolamine (PE) head-group containing lipids have been prepared on polymer cushion supported silicon substrates and the x-ray reflectivity measurement has been carried out from the bilayers immersed in a water bath using synchrotron x-ray at Photon Factory, KEK, Japan. Our study suggests a favorable adsorption of spectrin chains as a whole to the PC head groups than to PE because of their differences in monovalent salt ion adsorption to the head groups originating from the electrostatic screening effect. Moreover, lateral organization of cholesterol and its effect on regulating the physicochemical properties of zwitterionic phospholipid model membrane has been revealed using Langmuir monolayer isotherm study, atomic force microscopy and x-ray reflectivity (XRR) measurement. In this work we present a systematic experimental study on both Langmuir monolayer and soft polymer cushion supported lipid bilayer model membrane to gain insight into cholesterol interaction with the model membranes. Our study infers that all the existing models appear together with different weightage at different molar percentage of cholesterol that can explain the observed phenomena.

BL-18B

Anomalous X-ray Scattering (AXRS) at Indian Beamline, Photon Factory - investigation of strain, shape and composition of Quantum Dots (QDs)

Arka B. Dey * and Milan K. Sanyal
Surface Physics & Material Science Division, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, India

Availability of high brilliance and energy tunable X-ray and Grazing Incidence Diffraction (GID) setup at Indian Beamline, Photon Factory, made it possible to perform Anomalous X-ray Scattering (AXRS) for measuring strain, shape and composition of Quantum Dots (QDs). Both InAs/GaAs and Si/Ge QDs samples have been used for determination of their structures by this scattering technique. QDs have captured the central theme in nanotechnology for its novel properties. Si-based group IV semiconductor nano-materials have been dominated semiconductor micro-electronics with highly developed and reliable chip fabrication techniques and III-V semiconductor nano-materials have strong Photoluminescence emission with major application as optoelectronic devices. These novel properties can be tuned by their composition, strain, size and shape. In-plane Bragg peaks (400) and off-specular Bragg peaks (220), (111), (113) had been probed for two different X-ray energies, at Ge/Ga K-edge and away from Ge/Ga edge for SiGe and InGaAs QDs respectively. Thus varying the scattering factor for a particular element within QDs at energy near and far from K-edge, one element can be "high-lighted" and related strain and composition can be determined along the direction of measured Bragg peak. Therefore, actual position of atoms and strain can be mapped by measuring intensities around different Bragg peaks.

Acknowledgment: The Indian Beamline project at Photon Factory has been funded by Department of Science and Technology, Government of India with Saha Institute of Nuclear Physics as nodal institute. The authors would like to thank Prof. M. Nomura and other KEK staffs for their support in this development of the beamline.

* Corresponding author.

PF-BL10A

プロトン伝導性鉱物藍鉄鉱と亜砒藍鉄鉱の精密構造解析と鉄イオン酸化に伴う構造変化

Structure refinements and structure changes of natural proton-conductor vivianite and parasymplesite

吉朝　朗[1]、本宮秀朋[1]、杉山和正[2]、奥部真樹[2]、有馬　寛[2]、
中塚晃彦[3]、門馬綱一[4]、宮脇律郎[4]
1 熊本大院先端、2 東北大金研、3山口大院工、4国科博

鉱物の構造決定や機能性材料にみられる物性発現のメカニズムを知るためには、結晶構造（絶対構造解析）と電子状態や熱振動特性、構造ゆらぎなどを定量的に決定することが重要である。精密に構造を決めるには、良質な結晶試料の選択や回折強度を高精度で広い範囲でより多く測定することが必要である。波長の決まったクリーンで高強度のX線を用い、吸収と消衰効果等の補正に加え、熱散漫散乱の補正と多重散乱反射の削除が必要である。これらには、4軸型回折系が最適であり、格子常数の精密決定にも2次元検出器による測定に比べ、欠くことのできない長所を有している。

プロトン導電体である大分県産の鉄砒酸塩鉱物 parasymplesite、$Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$、(a=10.3519(10), b=13.6009(12), c=4.7998(4), β=104.816(6), V=653.32, Z=4、空間群 C2/m) と奈良県産の鉄リン酸塩鉱物 vivianite $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (a=10.1518(6), b=13.4327(7), c=4.7005(3), β=104.692(2), V=620.03, Z=4, 空間群 C2/m)の単結晶構造精密化により、水素移動に伴う構造変化の詳細を明らかにした。これらの鉱物は化学式 $M_3(TO_4)_2 \cdot 8H_2O$ で表される藍鉄鉱グループに属しており、凌共有した八面体 $M_2O_6(H_2O)_4$ 二量体と頂点を共有した単独の $MO_2(H_2O)_4$ 八面体が AsO_4 四面体によって結び付けられている。今回、水素結合、特異な水分子-陽イオン間距離、構造歪等を他の藍鉄鉱グループ間での結晶化学的な比較を行った。この構造グループの独特な水分子-陽イオン結合距離はM席の占有元素で系統的な変化を示す。藍鉄鉱グループは空気中で起こる早い遷移金属Mの酸化反応（瞬く間に色が変化する）は、層間の水素原子よる電荷移動によりM席イオンの酸化反応、$M^{2+} + H_2O \leftrightarrow M^{3+} + (OH)^-$、が起こることによる。この酸化反応は速いプロトン伝導に起因している。プロトン移動を伴う鉄イオンの酸化、層間の水素結合、構造変化の詳細についてについて報告する。

福島原発由来不溶性放射性 Cs の溶解実験
A dissolution experiment of insoluble radioactive Cs from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant

成田純[1]、山口淳史[2]、新村信雄[3]、菊地賢司[3]、小松崎将一[4],田中伊知朗[1.3]
1 茨城大学工、2 茨城大院理工、3 茨城大フロンティアセンター,4 茨城大学農

【緒言】

平成 23 年 3 月 11 日に日本で発生した東日本大震災によって福島第一原発事故が引き起こされた。原発事故により放出された放射性 Cs(Cs*)は非水溶性顆粒として地表に付着した。[1] しかし、僅かであるが、野菜等の農産物中にも Cs*が取り込まれていることも判ってきた。非水溶性顆粒が Cs*農産物が取り込めるようなイオン性 Cs*になっていくプロセスが存在する筈である。福島第一原発事故により放出された不溶性 Cs*の可溶化傾向の解明を目的とした。

【実験】

Cs*を含む試料として平成 23 年 5 月 12 日に福島県二本松市で採取された竹林の落ち葉(リター)を用いた。リターをハサミで細かく切り、全量を簡易ベクレル計で測定した。その後リターを蒸留水に浸しポリ瓶に入れ一定時間振とうした。その溶液を粗いフィルターで濾し、濾過液を MWCO:1000 の透析膜に二重に封入した。24 時間の透析後、外液を簡易ベクレル計で ^{137}Cs に由来する 0.662MeV の γ 線の測定した。外液、フィルターを含む残渣、透析膜内の溶液を全てポリ瓶に戻し再度振とうした。その後は同じ実験手順を、一定時間間隔で繰り返した。

【結果・考察】

透析外液は微量ではあるが Cs*を検出した。後日一定間隔で Cs*を溶かした溶液は時間が経つにつれて Cs*濃度が上がり、ある一定量で飽和する。不溶性顆粒の表面の Cs*が酸化され、可溶化するようになるが、表面の Cs*が酸化可溶化し終えると可溶化は終わると考えている。今後は、残渣の不溶性 Cs*を小さくすることで、可溶化が増すか否かを確認する実験を試みる計画である。Cs*を含む不溶性物質の構造がアモルファス顆粒状で、可溶化の機構を説明することを考えている。

参考文献

[1] N.Niimura, *et al*, *J.Environ. Radioact.*, 139(2015) 234-239

PF-BL4B$_2$

$Mg_2Si_2O_6$-$Fe_2Si_2O_6$ 系 1 気圧の相平衡図

Phase diagram in $Mg_2Si_2O_6$-$Fe_2Si_2O_6$ system at 1 atmospheric pressure

大井修吾*(滋賀大・教育)・伊神洋平・三宅亮(京大・理)

輝石は最も重要な造岩鉱物の一つであり、古くから数多くの研究がされてきた。$Mg_2Si_2O_6$-$CaMgSi_2O_6$ 系において、1400℃付近で安定領域を持つ斜方輝石(Opx)相が 1970 年代から注目され続けており、近年 Ohi et al. (2008)は 1400℃付近で安定領域を持つ Opx は HT-Opx であることを示した。Fe を含まない系における HT-Opx の安定領域は確立されたが、Fe を含む系においてはまだ分かっていない。そこで本研究では、高温その場粉末 X 線回折実験(HT-XRD)及び合成実験により、HT-Opx を考慮に入れた $Mg_2Si_2O_6$-$Fe_2Si_2O_6$ 系の相平衡図を考えることを目的として実験を行った。

HT-XRD は、Fe 含有量による LT-Opx から HT-Opx への相転移温度の変化を調べるために行った。HT-XRD は放射光施設 PF-BL4B2 に雰囲気制御可能な高温試料台(Anton Paar HTK 16N)を設置して実験を行った。また合成実験は、化学組成及び合成温度条件と出現する相の関係を調べるために行った。Mg : Fe = 0.95-0.40 : 0.05-0.60 の範囲の組成を持つ 9 種類のゲルを出発物質に用い、1210-1450℃の温度範囲で、3-14 日間行った。合成は、H_2-CO_2 混合ガスで p(O_2)をバッファーし IW 雰囲気で行った。

HT-XRD の結果、天然試料を出発物質とする実験と合成試料を出発とする実験で異なる結果を示したが、いずれの化学組成の試料でも 1000-1200℃付近で相転移することがわかった。異なる結果を示した要因として天然 Opx に微量に含まれる元素(Al, Ca, Mn 等)等が挙げられる。

合成実験の結果、1200℃付近は Ppx または Cpx(Pig)の安定領域であり Opx の安定領域は存在しないことが分かった。一方、1400℃付近に Opx の安定領域が存在することが分かった。

上記の実験結果から、1400℃付近に安定領域を持つ Opx は高温型であり 1000℃以下に安定領域を持つ低温型 Opx とは異なる相であることが分かった。また 1200℃付近は Ppx または Cpx(Pig)が安定であることが分かった。

これらの結果をもとに、新しい $Mg_2Si_2O_6$-$Fe_2Si_2O_6$ 系の相図を提案することができた。

PF-BL18C

CeT_2Al_{10} (T = Fe, Ru, Os)と RRu_2Al_{10} (R = La, Yb, Lu)の圧力下格子定数

Lattice parameters of CeT_2Al_{10} (T = Fe, Ru, Os) and RRu_2Al_{10} (R = La, Yb, Lu) under pressure.

川村幸裕[1], 林純一[1], 武田圭生[1], 関根ちひろ[1],
谷田博司[2], 世良正文[2], 西岡孝[3]
[1]室蘭工大工, [2]広島大先端, [3]高知大理

斜方晶 *Cmcm* 型の結晶構造を示す $CeRu_2Al_{10}$, $CeOs_2Al_{10}$ はそれぞれ転移温度 T_N~27 K, 29 K で特異な反強磁性転移を示す[1,2]. この T_N は単純な理論予想の 100 倍以上高いことで注目されており, T_N は $CeRu_2Al_{10}$ ではある圧力 P_C~4 GPa で, $CeOs_2Al_{10}$ では P_C~2 GPa で圧力に対して一次転移的に消失する[2]. 一次転移は構造変調を示唆することから P_C 前後で構造相転移や構造変調がある可能性がある. そこで構造相転移や構造変調の有無を確認するため, $CeRu_2Al_{10}$ とその関連物質 CeT_2Al_{10} (T = Fe, Ru, Os)と RRu_2Al_{10} (R = La, Yb, Lu)の圧力下における放射光粉末 X 線回折実験をおこなったのでその結果を報告する.

圧力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. 先端径 Φ0.5 mm のダイヤモンドを使用し, 圧力媒体はメタノール:エタノール＝4:1 の混合液を用い, 圧力はルビー蛍光法で求めた. また Φ100 μm のコリメータを使用した.

CeT_2Al_{10} (T = Fe, Ru, Os)および RRu_2Al_{10} (R = La, Yb, Lu)すべてにおいて 10GPa の圧力まで斜方晶の結晶構造を維持し続けた. またこれらすべての物質で格子定数は圧力に対して単調に変化した. すなわち, 構造相転移や構造変調は本実験の精度内では観測されなかった. さらに格子体積の圧力変化を調べることにより体積弾性率の評価を行った. RT_2Al_{10} 系の体積弾性率の大きさは主に遷移金属に由来することを見出した. また測定したすべての物質においてb軸の方がa軸やc軸より縮みにくく, この違いが *c-f* 混成などの物性によらず結晶構造によることがわかった. $CeRu_2Al_{10}$ の圧力下の格子定数の縮みと $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$ ($0 \le x \le 1$) の x を置換した化学的な圧力変化に対する格子定数の縮みは大きく異なり, $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$ は圧力下の $CeRu_2Al_{10}$ に比べてa軸やc軸方向に縮みやすいことが分かった. 格子の縮みと物性の変化を比較することにより, $CeRu_2Al_{10}$ の圧力下の物性はa軸やc軸方向の縮みに大きく影響されていることが明らかになった.

[1] A. M. Strydom, Physica B **404** 2981 (2009)
[2] T. Nishioka *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **78** 123705 (2009)

AR-NE5C, AR-NE7A

X線吸収法による高圧力下でのメルトの密度測定
Density measurement of melt by X-ray absorption method under high pressure

鈴木昭夫
東北大院理

地球内部の高温高圧力下では岩石が融けてマグマ(珪酸塩メルト)が生ずる. また, 地球深部の外核は鉄を主成分とする金属メルトでできている. 加えて, 地球形成期には原始地球全体が融けたマグマオーシャンの状態になり, そこではマグマと金属メルトが混在していたと考えられている. メルトによって地球内部の分化は促進されるため, 地球の形成・進化を考える上で地球内部の高温高圧力下におけるメルトの物性を知ることは極めて重要である. 我々はこれまで, KEK の放射光施設を利用して様々なメルト物性の研究を進めてきた. メルトの密度を高圧力下で測定するため, 今回はX線吸収法を用いた. 入射するX線と, 試料を透過してきたX線の強度はイオンチェンバーおよび CCD で測定した. 実験は NE5C および NE7A においておこなった. イオンチェンバーを用いた測定は従来よりおこなわれてきた. 一方, CCD を用いる方法は我々が PF-BL14C2 で試みたが(Terasaki et al., 2010), 入射X線の強度測定に問題があった. BL14C2 にあった高圧発生装置は AR-NE7A に移されたため, PF-AR で研究を継続してきた. 本研究では高圧発生装置の上流(光源)側と下流側に CCD を設置して測定を試みたので, 装置改良の経緯を中心にこれまでの研究成果を報告する.

BL-18C, AR-NE1A

NH_3BH_3 高温高圧相の探索と常温常圧への回収

Investigation of high-pressure/high-temperature phases in NH_3BH_3 and its recovery to an ambient condition.

中野智志[1]、藤久裕司[2]、山脇浩[2]、後藤義人[2]、亀卦川卓美[3]
1 物材機構、2 産総研計測フロンティア、3 KEK-放射光

アンモニアボラン(NH_3BH_3)は新規水素貯蔵物質として注目され、種々の触媒を添加した水素吸脱反応の研究は多く行われているが、単体での構造変化や反応は未解明な点が少なくない。本研究では、高温高圧下での相関係や各相の構造について、外熱式ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた高温高圧粉末X線回折で調べてきた。ここでは、30 GPa, 300℃の範囲で修正された高温高圧相図を示すとともに、各相を常温常圧への回収を試みた結果を報告する。

試料であるNH_3BH_3粉末(Sigma-Aldrich, 97%)をDACに導入し、KEK-PF BL-18C (E = 20 keV) および AR-NE1 (E = 30 keV) において、高温高圧および室温高圧条件で in-situ 粉末X線回折実験を行った。回折パターンのリートベルト解析のほか、DFT 計算により最安定と思われる構造を調べた。各高温高圧相は、加熱系を遮断して室温にクエンチした後、除圧して回収を試みた。

室温実験では、約 1.2 GPa で常圧相(AP, *I*4*mm*)から高圧相 HP1(*Cmc*21)と相転移し、約 10 GPa で現れる高圧相 HP2 は $P2_1$(Z=2)構造であることを一昨年に報告した [1]。さらに約 20 GPa, 30 GPa でも新たな相転移が観察されたが、これらの構造は未だ解明には至っていない。

高温高圧実験では、既知の高温高圧相 HPHT(*Pnma*)以外に、新たな高温高圧相 HPHT2(14 GPa, 200℃以上)、HPHT3(8～14 GPa, 200℃以上)を見出した。HPHT2 は室温にクエンチできるものの、除圧過程で複数の相転移を経て常圧相に戻った。一方、HPHT3 は急冷・除圧により変化せず、常温常圧に回収することができた。今後、HPHT3 の詳細な解析を行う予定である。

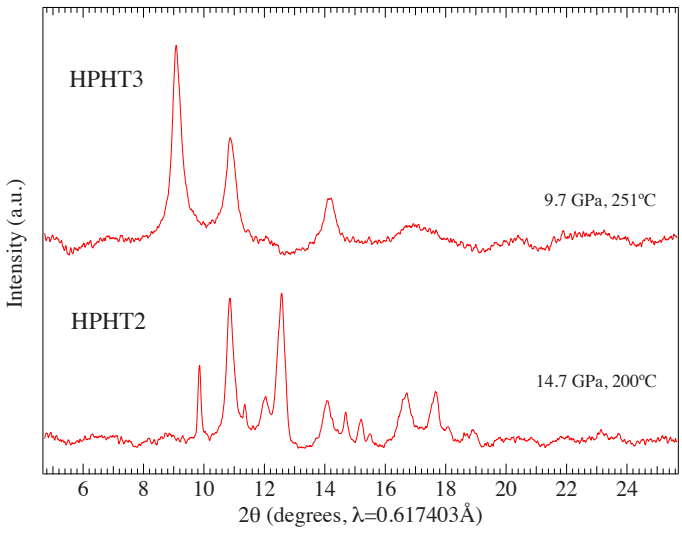


Fig.1. 高温高圧相 HPHT2, HPHT3 の高温高圧X線回折パターン.

[1] 中野ら、第3回物構研サイエンスフェスタ要旨集(2015).

PF-AR-NE5C

イオン液体-ヨウ素の高圧相転移
High pressure phase transition of ionic liquid-iodide

阿部　洋[1]、岸村浩明[1]、浜谷　望[2]、[1]防大材料、[2]お茶女人間

古くからポリヨウ素イオン(I_m^-)の研究は行われている[1, 2]。ポリヨウ素イオンは m が大きくなるにつれて、直鎖から V 字型、Z 字型、分岐型などの多様な形状に変化する。ポリヨウ素イオン内の結合距離は非等価である。色素増感太陽電池に電気化学的に安定なイオン液体と組み合わせたポリヨウ素イオンが使われている[3, 4]。一方、ヨウ素イオンの輸送過程は Grotthuss type exchange mechanism で説明されている[5]。最近、^{127}I-NMR を用いて、イミダゾリウム系イオン液体-ヨウ素混合系の $[C_nmim][I_m]$ (n = 1, 2, 3, 4, 6, and 12) のケミカルシフトが求められた[6]。n は C_nmim^+ カチオンのアルキル鎖の長さである。

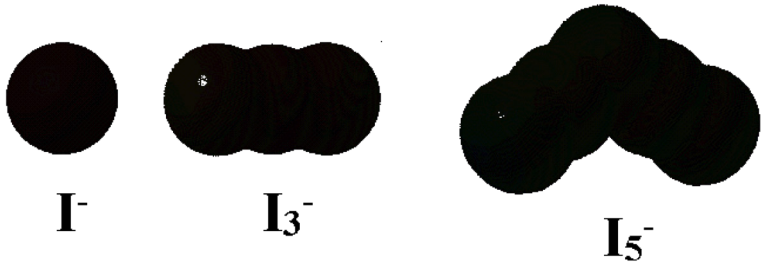


図 1　DFT 計算で求められたポリヨウ素イオン(I_m^-)の静電ポテンシャルマップ。

$[C_nmim][I_m]$の低温の状態図は求められているが、高圧下のイオン液体中のポリヨウ素イオンの挙動は調べられていない。本研究で、PF-AR の NE5C で高圧 X 線回折実験を行った。Stoichiometric $[C_3mim][I_3]$と Non-stoichiometric $[C_3mim][I_{3.7}]$の高圧相転移は異なることが分かった。$[C_3mim][I_3]$は 0.95 GPa で結晶化したが、結晶-結晶相転移や減圧結晶化は見られなかった。一方、$[C_3mim][I_{3.7}]$は非常に複雑な相変化を示した。相転移の試料位置依存性と結晶多形である。試料セルの端の部分では、加圧の結晶多形(α→β)が観測された。α相、β相の結晶構造は$[C_3mim][I_3]$の結晶構造と一致しない。セル中央部では加圧の結晶化が抑制される一方、減圧過程で結晶化が誘起される。この減圧結晶化の結晶構造はこれまでの低温・高圧相で同定されない。

低温の相挙動と比較すると、高圧下ではポリヨウ素イオンは非常に複雑に形状や位置を変化させることが予測される。

[1] P. H. Svensson and L. Kloo, *Chem. Rev*. **103** (2003) 1649.

[2] F. C. Kupper *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **50** (2011) 11598.

[3] R. Kawano and M. Watanabe, *Chem. Commun*. (2003) 330.

[4] M. Wang *et al*., *Nature Chem*. **2** (2010) 385.

[5] D. Hwang *et al*., *Sci. Rep*. **3** (2013) 3520.

[6] H. Abe, M. Aono, T. Kiyotani and S. Tsuzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 32337.

PF-AR／NE5C

6-6 加圧方式用樹脂製アンビルガイドの開発
Development of plastic anvil guide for multi-anvil assembly 6-6

関根ちひろ，出南真吾，中島良介，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結晶構造・元素組成の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 [1, 2]。

その場観察実験は高エネルギー加速器研究機構（KEK） 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設（PF）の実験ステーション AR-NE5C で行っている。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線回折により行う。現在，AR-NE5C では，Nishiyama らが開発した 6-6 加圧方式（MA6-6） [3] が，標準的な加圧方法となっている。MA6-6 は，キュービックアンビル型装置の1段目アンビルの内側に，小型の6つの2段目アンビルと金属製アンビルガイドからなる組立集合体を設置することにより加圧する方法である。この方式を用いることで，アンビルが破損した際の交換や異なる材質のアンビル，先端のサイズが異なるアンビルの交換等は2段目アンビルだけを交換すればよく，取扱いが容易である。しかし，2段目アンビルと金属製のアンビルガイドからなる組立集合体を組み立てるには，ミクロン単位での各パーツの精密加工とそれらの部品の正確な位置への組み立てに繊細な作業を要するため，相当な経験が必要であり，新たに実験を始めようとする研究者にとって障害となっている。そこで，本研究では，MA6-6 の組み立てを容易に行えるようにするため，理想的な形状の樹脂製アンビルガイドを考案し，3D プリンタを用いて製造した。 さらに，製造したアンビルガイドの有効性を確認したので，その結果を報告する。

[1] C. Sekine *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012120.
[2] C. Sekine *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. 502 (2014) 012017.
[3] N. Nishiyama *et al.*, High Pressure Research **28** (2008) 307.

レーザー加熱超高圧実験ステーション／AR-NE1A

リン化ガリウムの構造相転移境界の決定
Determination of Phase Transition Boundary in GaP

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

半導体であるリン化ガリウムは、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、半導体から金属への相転移に注目し、高温高圧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、閃亜鉛型構造(空間群 *F-43m*)を示し、高圧下で構造相転移を起こす。過去には高圧相はβスズ構造を取るのではないかという議論があったが、その後の研究により、高圧相は斜方晶(直方晶)構造(空間群 *Cmcm*)であることが分かった。これまでの多くの研究では、室温条件下での相転移研究が行われてきたが、本研究では、高温条件下で相転移境界を精密に決定することを試みた。

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圧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、リン化ガリウム粉末を用い、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、試料温度が正確に測定することが可能である。

本研究では、加圧、加熱、減圧の行程を何度も繰り返し、閃亜鉛型構造から高圧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をはじめとした高圧実験による研究と大きく矛盾のない 22.2GPa という値を得た[1]。また、相転移境界の勾配は、負の値を示した。本研究で得られた室温条件での相転移圧力は、高温データも組み合わせて決定されているため、非常に信頼性が高いと思われる。半導体から金属への相転移に伴う電気抵抗の変化は非常に大きい。そのため、この相転移圧力は、高圧実験装置の圧力発生の校正に使われてきた。今後は、本研究によって決定された相転移圧力を高圧装置の校正に使用することにより、これまでよりも信頼性の高い発生圧力の見積もりが可能であると考えられる。

References

[1] S. Ono, T. Kikegawa (2017) High Press. Res. DOI: 10.1080/08957959.2016.1269900.

PF-AR NW14A

高強度レーザー衝撃圧縮 ナノ秒時間分解 XRD 測定システムの開発
Development of time-resolved XRD study with high-power laser shock system

○髙木 壮大[1,2], 一柳 光平[2], 深谷 亮[2], 野澤 俊介[2], 川合 伸明[3], 中村 一隆[4], 興野 純[1], 船守 展正[2], 足立 伸一[2]
[1] 筑波大学, [2] KEK PF, [3] 熊本大学, [4] 東京工業大学

1. はじめに

本研究では, 衝撃圧力によって鉱物が構造相転移する過程をナノ秒の時間間隔で観察することを目指し, まず, PF-AR NW14A ビームラインに高強度 Nd:ガラスレーザーシステムを新たに整備し, 次に, 時間分解 XRD 測定により, レーザー衝撃圧縮下での金属の構造変化の観察を行なった.

2. 実験方法

実験は, PF-AR NW14A ステーションで行なった.

衝撃圧力発生のための高強度レーザーシステムは, Q スイッチ Nd:YAG レーザーの発振器部と, ロッド径 9 mm, 16 mm, 25 mm の三段の Nd:ガラスレーザーの増幅部から構成した. レーザーの波長は 1064 nm, パルス幅は 12 ns であり, 約 15 J/pulse の最大出力の発生に成功した. 試料前に設置した集光レンズにより, 試料位置での集光面積が約 500 μm × 500 μm になるように調節して実験を行った.

衝撃圧縮時間分解 XRD 測定のプローブには, PF-AR の放射光 X 線パルスを使用した. X 線のエネルギーは 15.57 keV(ΔE/E=1.53 %), パルス幅は 100 ps, 集光面積は約 250 μm × 450 μm であった. 衝撃圧縮用レーザーパルスと X 線パルスの照射タイミングは, パルス遅延発生器で制御することによりナノ秒の時間分解能を達成した, 衝撃圧縮後 1-14 ns 間において 2-5 ns 間隔ごとの XRD パターンを得た.

測定試料は, 厚さ 100 μm の多結晶アルミニウム箔と, 厚さ 20 μm の多結晶鉄箔を用い, これら金属箔表面には厚さ 25 μm の PET フィルムをエポキシ樹脂で貼り付け, プラズマ閉じ込め型ターゲットとした.

3. 結果

アルミニウムについては, 衝撃圧縮後 14 ns まで連続的な XRD パターン変化が得られ, 10-25 GPa の衝撃圧力を受けて圧縮されていく様子を観察した. 一方で, 鉄については, 衝撃圧縮後 7 ns までの XRD パターン変化が得られ, 5 ns には ε相 (101) のピークが出現し, α- ε相転移が観察された.

AR-NE5C

簡易型 6-6 フレームの試作と評価試験
Evaluation and Testing of a New Frame 6-6 Type Compression in High-Pressure Experiments

渕崎員弘[1], 和田智之[2], 若林大佑[3], 齋藤寛之[4], 亀卦川卓美[3]
1 愛媛大理, 2 新興工機, 3 物構研, 4 量研機構

物性物理学や地球科学における高圧発生法として大型プレスを用いて加圧する手法が確立している。プレス内部にアンビルと呼ばれる超硬合金部品を装着し、試料を六方向から圧縮する形式が多用される。これまでユーザの目標圧力領域に応じて適切な先端サイズをもつアンビルに交換するという方式が二十年以上採用されてきた。この交換と調整には数時間以上を要し、放射光施設での各ユーザのビームタイムを圧迫していた。そこで、最近は、固定された外側アンビルの内側にユーザの目標圧力に応じた内側アンビル一式を挿入する、二段式アンビルによる加圧方式に切り替わってきた。KEK においても 2011 年に、この新加圧方式の研究会[1]が開催され、高圧ビームラインユーザの間に急速に浸透するとともに、KEK-AR に設置された 2 本のビームラインでも 6-6 方式と呼ばれる、この加圧方式がスタンダード化された。我々のグループでも 6-6 方式に移行し、既に成果もあげている[2]。

二段目加圧部分を試料とともにユーザ側で持参する、この新方式は、加圧予定数分を前もって準備したり、加圧中に共同実験者が二段目部分を準備すれば試料交換のための時間を最小限に留めることができ、有効な実験時間が増加するだけでなく、施設側スタッフをアンビル交換と調整作業から解放する。しかし、一見、メリット尽くしの新方式には幾つかの問題点がある。まず、二段目アンビルセットの購入費用はユーザ側負担となる。また、加圧中に二段目を別途準備するには多人数の共同実験者が必要である。即ち、6-6 方式を円滑に運用するには潤沢な実験予算とマンパワーを有することが必須なのである。個人、または少人数で実験を行う場合は 6-6 方式への移行が逆に実験効率を悪くしてしまっている。

そこで、既に標準化されている 6-6 方式のアセンブリを見直し、経済的なコストカットとともに二段目準備のための所要時間を著しくカットできる方式を提案し、実用化することを目指した。試作 6-6 フレームを使用した評価試験結果について報告する。

[1] PF 研究会「放射光高圧研究における実験技術の新展開 II－マルチアンビル型高圧装置を中心に－」2011 年 8 月 2 日－3 日.
[2] K. Fuchizaki and N. Hamaya, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074603 (2014).

PF AR-NE5C

高圧下における液体ヨウ素の XAFS-XRD 複合測定
High-pressure XAFS and XRD measurement on liquid iodine

若林大佑[1]、亀卦川卓美[12]、仁谷浩明[12]、渡邉一樹[3]、丹羽尉博[1]、武市泰男[12]、
阿部仁[12]、木村正雄[12]、船守展正[124]
1 KEK 物構研、2 総研大、3 三菱 SC、4 東大理

典型的な二原子分子であるヨウ素は、圧力誘起分子解離が実験的に確認された最初の物質として知られ[Takemura et al., 1980]、結晶を中心に、これまで多くの研究が行われてきた。液体ヨウ素については、X 線吸収微細構造(XAFS)分光から、4GPa 程度の圧力で完全な分子解離が起きるとされており[Buontempo et al., 1998]、結晶の場合と同様の圧縮挙動を示すと考えられてきた。しかし、分子解離したとされるデータは 1 圧力点のみであり、より高圧領域の圧縮挙動は不明である。また、X 線回折(XRD)による裏付けもなかった。

XAFS は吸収元素の局所構造、XRD は全体の秩序構造を測定するのにそれぞれ適しており、相補的な関係にある。二つの情報から液体ヨウ素の圧縮挙動を明らかにするために、本研究では、AR-NE5C ビームラインを再整備し、大型プレス MAX80 を用いた高圧下その場 XAFS-XRD 複合測定システムを立ち上げた。二結晶分光器の第一結晶を動かすことによって、単色光を用いる XAFS 測定系と白色光を用いる XRD 測定系を容易に切り替えることができる。このシステムを用いることで、液体ヨウ素の 9GPa までの XAFS スペクトルと XRD パターンの測定に成功した[Wakabayashi et al., submitted]。

測定された XAFS スペクトルは、4-5GPa 以上の圧力で振動の顕著な減衰が見られるものの、全ての圧力点で分子結合の存在を示唆する振動が観察され、9GPa まで完全な分子解離が起きていないことが明らかになった。一方で、XRD 測定から得られた液体ヨウ素の二体分布関数には、全ての圧力領域で分子内の原子間距離に相当する位置にピークが観察され、XAFS スペクトルの場合と調和的な結果を示した。最近接原子による効果を解析すると、配位数は、全ての圧力領域でおおよそ 1 であり、原子間距離が圧力に対して単調に増大していることが明らかになった。これに対して、Debye-Waller 因子は、4-5GPa 程度で急激な増大を開始する。これは、圧力の増大と共に分子同士が近づいて相互作用が強まり、分子結合の繋ぎ換えが起き始める(繋ぎ換わりの頻度が急激に増加する)ことによって引き起こされているのかも知れない。先行研究では、Debye-Waller 因子の増大(XAFS スペクトルの顕著な減衰)を完全な分子解離と誤認していた可能性が高い。

PF-BL18C、MLF-BL11

高圧下における α-グリシンの結晶構造
Effect of pressure on crystal structure of α-glycine.

篠崎彩子[1]、小松一生[2]、藤本千賀子[2]、鍵裕之[2]、
服部高典[3]、佐野亜沙美[3]、町田真一[4]
([1]北大、[2]東大、[3]JAEA、[4]CROSS 東海)

アミノ酸はアミノ基とカルボキシ基を持つ化合物の総称であり、代表的な生体構成物質である。固体結晶中でアミノ酸分子は、分子内に正電荷(NH_3^+)と負電荷(COO^-)を持つ双性イオンとして存在し、分子間においては三次元の水素結合ネットワークを形成している。グリシン(H_2NCH_2COOH)は最も単純なアミノ酸であり、複数の多形が報告されている。このうち、α 相は単結晶 X 線回折実験から 6GPa での結晶構造が、ラマンスペクトル測定から 3 GPa 前後での N-H 結合の圧縮挙動の変化が報告されている[1, 2]。本研究ではグリシン α 相の室温高圧下での分子間の水素結合の変化を詳細に調べるため、粉末 X 線、粉末中性子回折測定を用いて高圧下における結晶構造を調べた。

出発物質には重水素化グリシンを用い、重水素化エタノール-メタノール混合液を圧力媒体とした。PF BL18C でのダイヤモンドアンビルセルを用いた 8.7 GPa まで加圧実験および粉末 X 線回折測定、MLF BL11(PLANET)でのパリ—エジンバラプレス(VX4)を用いた 8.0 GPa までの加圧実験および粉末中性子回折測定を行い、リートベルト法による中性子回折パターンの構造解析を行った。

すべての回折パターンは常圧と同じく monoclinic ($P2_1/n$)で指数付けされ、明確な相転移は観察されなかった。a, c 軸に比べて b 軸の大きな圧縮率が見られた。これは b 軸に平行な分子間 D...O 間距離の減少に伴うものである。発表では圧力に伴う分子間相互作用の変化を詳しく議論する予定である。

[1]Dawson et al. *Crystal grows & design* 2005, **5**, 1415-1427
[2] Murli et al. *Physica B*, 2003, **339**, 23-30

AR-NE1

W-N 系における超硬物質探索
Exploration for ultra-hard materials in W-N system

遊佐 斉[1]、川村史朗[1]、谷口尚[1]、亀卦川卓美[2]、平尾直久[3]
1 NIMS , 2 KEK-物構研, 3 JASRI

自動車・航空機産業等で、その需要の増加が著しい難削炭素系複合材料（CFRP）等への機械加工において、高速切削における耐熱性、耐摩耗性の向上などの技術革新が必要とされている。こうした背景から、WC に代わる、より硬質な物質を求めて、遷移金属窒化物の探索研究が近年盛んである。我々は、窒化物合成法の開発による物質探索と高圧下 X 線回折実験による圧縮挙動の解明により、高体積弾性率を有する結晶構造の相関を系統的に明らかにする研究を続けている。今まで、Re-N 系[1]、Ta-N 系[2]について研究をおこなってきたが、今回は W-N 系について報告する。

合成実験は、NIMS のベルト型高圧装置を用いて、WCl_6 および NaN_3 を出発試料とする高圧下複分解反応によりおこなった。圧力・温度条件は 7.7GPa で 1100～1700℃である。WCl_6 と NaN_3 の量比を変えることにより、W:N がほぼ 1:1 の相と 3:4 となる窒素過剰相を合成することが可能となった。合成された二つの相について、常圧下での X 線回折実験、高圧下における圧縮挙動の追跡を KEK-PF (AR-NE1), SPring-8 (BL10XU) において、DAC による高圧下粉末 X 線回折法により 10 GPa までの完全静水圧下でおこなった。なお、各相の W/N 比は燃焼法により決定している。

1:1 の相は既報[3]の WC 型（*P*-6*m*2）で同定されたが、格子体積において、既報値が WC とほぼ同一（1%程度）であることに比べ、今回のものは大きく縮んでいる(7.3%)。他の 4d,5d 窒化物（例えば HfN, ZrN, TaN）は炭化物に比べ、いずれも 7%程度体積収縮していることから、本研究の結果は調和的といえる。また、$W_{2.25}N_3$ 六方晶窒素過剰相（$P6_3/mmc$）については、既報の W_2N_3 組成の層状構造モデル[3]では X 線回折強度を十分再現できないことから、回折強度を反映した新たな構造モデルを提案した。この相における高圧下の圧縮挙動によれば、a, c 軸とも圧縮率に差はなく、提案構造モデルが妥当であると推察される。Birch－Murnaghan の状態方程式から計算した体積弾性率は、WC 型 WN が 342 GPa と窒素過剰相 $W_{2.25}N_3$ の 291 GPa に比べ大きく、WN のほうが超硬質物質の候補として有力であることがわかる。この結果は、TaN においても WC 型が最も大きな体積弾性率を有しているという[2]の研究と一致しており興味深い。

[1] F. Kawamura et al., APL 100, 251910 (2012), [2] H. Yusa et al., JAP 115, 103520 (2014), [3] S. Wang et al., Chem. Mater. 24, 3023 (2012),

PF-BL10A

ローソナイトの常圧及び 1.0 GPa における結晶構造精密化
Structure refinements of lawsonite at room and 1.0 GPa condition

岡本 啓太郎[1]、栗林 貴弘[1]、長瀬敏郎[2]
1 東北大・院理、2 東北大・総学博

ローソナイト $CaAl_2[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ は、高圧変成作用によって生じる含水鉱物で、分解せずに水を地下 200 km まで運べることが、高温高圧相平衡実験から分かっている[1]。この鉱物は高圧下で構造相転移を示すか、議論されてきた。Boffa-Ballaran and Angel (2003) は、消滅則を満たす反射と格子定数の軸圧縮曲線からのずれが 4 GPa 付近で観測されるため、圧力誘起相転移が生じると提唱しているが[2]、具体的な結晶構造の変化やその原因は示されていない。一方低温領域では、H_2O と OH 基を構成する H 席の低対称化に由来する、2 段階の秩序−無秩序型相転移 (図 1) を生じる[3]。4 GPa の相転移に伴って新たに観測される反射は、*C* 格子から *P* 格子への変化に対応し、低温相転移と同様に H 席の非対称化が関与すると考えられる。しかし、格子定数変化の傾向が相転移後で異なり (低温相転移[T_1=273 K]では *a* 軸長の圧縮が膨張に転じるが、高圧相転移[*P*=4 GPa]では *a* 軸長の圧縮が促進される) 、単純に同じ変化が生じているとは言い難い。そのため、高圧下でローソナイトの結晶構造を調べる必要がある。その際、高 S/N 比・高分解能の反射ピークが要求されるため、放射光を線源とする単結晶試料の X 線回折実験が必要である。

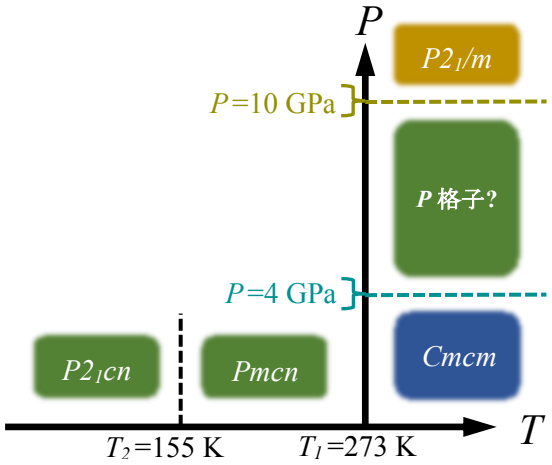


図 1 ローソナイトの相関係と空間群

本実験では、California, Marin Co., Novato 産の単結晶ローソナイト試料を対象に、Merrill-Bassett 型 DAC を用いたその場 X 線回折実験及び結晶構造精密化を行った。反射強度の測定には、PF のビームライン BL10A に設置された垂直型四軸自動回折計を用いた。本報告では、常圧 (DAC 不使用) 及び 1.0(1) GPa での強度測定の結果を紹介する。

参考文献

[1] S. Poli & M. W. Schmidt (2002) *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **30**, 207-235
[2] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246
[3] E. Libowitzly and T. Armbruster (1995) *Am. Mineral.*, **80**, 1277-1285

長いアルキル鎖をもつイオン液体の low-*Q* ピークの圧力変化

Pressure evolution of the low-*Q* peak of imidazolium-based ionic liquids with long alkyl chains

浜谷望[1]、菊地なつみ[1]、山村実早保[1]、若林大佑[2]、船守展正[2]、阿部洋[3]、吉村幸浩[3]
[1] お茶大理, [2] KEK-放射光, [3] 防衛大

室温で液体状態にあるイオン液体(IL)は有機陽イオン分子と無機陰イオン／陰イオン有機分子からなる溶融塩である。高圧合成の溶媒や新機能材料としての利用を考えるうえで高圧力下の性質を知ることは不可欠である。

イミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\mathrm{mim}][X]$ (X=BF_4, PF_6, Tf_2N=$(CF_3SO_2)_2N$)は正電荷をもつイミダゾリウム環に非極性のアルキル鎖（鎖長 *n*）が結合したカチオンとアニオンで構成される。過去の実験や計算機シミュレーションは、$4<n<12$ の ILs は正負の極性部と非極性部が偏析したナノスケールのドメインを形成することを示唆している[1]。Triolo ら[2]は小角 X 線散乱(SAXS)実験から $n>4$ の ILs が波数 $Q = 2 \sim 5\mathrm{nm}^{-1}$ の低波数領域に特徴的なピークがもつことを最初に発見し、これを”low-*Q* ピーク”と呼んだ。Kofu ら[3]はスピンエコー実験からミセルまたはラメラの球状ドメインの形成が low-*Q* ピークの起因と示唆した。その後の多くの研究にもかかわらず、起因についてはいまだ議論が続いている。我々は液体中のナノスケール構造に対する圧力効果を調べる目的で$[C_8\mathrm{mim}][BF_4]$の SAXS 実験を行い、この構造が圧力増加とともに収縮しかつ壊れていくことを示した[4]。本研究では $[C_n\mathrm{mim}][BF_4]$(n=8,9,10)、$[C_8\mathrm{mim}][PF_6]$、$[C_n\mathrm{mim}][Tf_2N]$(n=8,9,10)を DAC に封入し、散乱光をカプトン窓のついた真空容器内においた IP で検出した。Fig.1 に$[C_9\mathrm{mim}][BF_4]$の low-*Q* ピークの圧力変化を示す。n=8,10 も圧縮によって特徴的長さは収縮しつつ構造は壊れてゆく。n=9,10 は常に結晶化するが、n=8 の場合は早い加圧速度でガラス化する。n=8 の PF_6, BF_4, Tf_2N の ILs を比較すると構造の発達度合いはこの順に低下し、Tf_2N では圧力変化もほとんどなく *Q* 値はほぼ一定にとどまる。

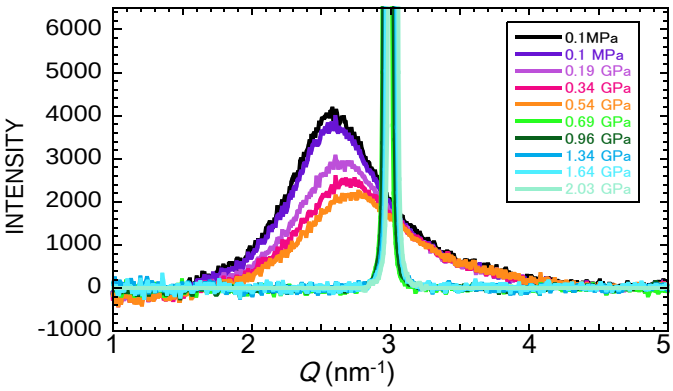


Fig.1. Pressure evolution of the low-*Q* peak in $[C_9\mathrm{mim}][BF_4]$

[1] J.N.A.C. Lopes and A.A. Pádua, J. Phys. Chem. **B110**, 3330(2006).
[2] A. Triolo *et al.*, J. Phys. Chem. B**111**, 4641(2007).
[3] M. Kofu *et al.*, J. Phys. Chem. B**117**, 2773(2013).
[4] Y. Yoshimura *et al.*, J. Phys. Chem. B**119**, 8146(2015).

PF-BL18C

$Pt(CN)_4$分子を含む化合物の圧力誘起構造異常

Pressure-induced structure anomaly of compounds containing $Pt(CN)_4$ molecules

○武田圭生, 秋元大輔, 林純一
室蘭工業大学大学院工学研究科

$Pt(CN)_4$分子は白金イオンを中心として四方をシアノ基で囲んだ平面状の分子構造を持つ. この分子はアルカリ金属やアルカリ土類金属と水を介して水和物を形成する. $Pt(CN)_4$分子は積層しやすく, 白金イオンが直鎖状に並んだ一次元構造を作る. この化合物は紫外線照射により d-p 相互作用に基づいて強い蛍光を示す. このような白金錯体を加圧すると, 積層方向に圧縮されやすいため, d-p 相互作用に大きな影響を与えて, 発光色や発光強度を変化させることができる. $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$ は圧力により青緑→緑→黄→赤へと発光色が滑らかに変化し, 圧力応答は加減圧に対して可逆的である. 一方, $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ の発光色は加圧すると 1GPa 付近で急激に赤色へと変化する. これに対応した減圧過程での変化は大気圧下付近で起こり, 圧力に対して不可逆的に変化する. Ba 化合物の構造は加減圧に対して滑らかに変化するが, K 化合物では 1GPa 付近で構造相転移を示唆する結果を得ている. 今回は $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ をベースとした新しい化合物 $KLn[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$(Ln=La,Pr,Nd,Sm)の結晶構造について詳細に研究した.

$KLa[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ はアセトニトリル水溶液に $K_2Pt(CN)_4 \cdot H_2O$ と硝酸ランタンを化学量論的に混合し合成した. 他の化合物も同様な方法で合成することが出来る. 高圧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. 高圧下粉末 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 La を含む白金錯体は斜方晶系で, 格子定数は a=19.5826Å, b=26.8725Å, c=34.9729Å であり比較的大きな値を持つ. 白金イオンは b 軸に沿って直線的に配列するが, 詳細に見るとジグザグになっている. 加圧すると 1GPa 付近で構造異常を示し, 大気圧下の複雑な回折パターンから, 回折線数が減少し単純な回折パターンへと変化した. このような変化は Pr 化合物でも見出されており, K 化合物をベースとした Ln を含む錯体で共通に起こる構造異常である可能性がある.

PF-BL-18C

高圧下における $KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ の構造異常
Structural anomaly of $KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ under high pressure

秋元大輔, 武田圭生, 林純一
室蘭工大院工

近年, 発光材料の研究は広く行われており, その中の 1 つとしてシアン化白金錯体がある. この錯体は Pt イオンが直鎖状に連なり, 四方をシアノ基が囲む積層構造である. Pt 鎖の間は十分に離れ, その間に金属イオンと H_2O が入っている. この構造から一次元金属と言えるため, 大きな圧力効果があると期待されている. 例えば, $KLa[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ は, 大気圧下で 523nm に蛍光ピークを持ち, 青緑色に発光する. 加圧すると, 蛍光ピークは長波長側へシフトし, 発光色は青緑→黄緑→黄→橙→赤と変化する. 同じ構造を持つ $KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ は大気圧下で 528nm に蛍光ピークを持つ. 加圧すると 1.1GPa 付近で長波長側への急激な蛍光ピークシフト及び発光強度の増加が起こる. 今回は $KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ の高圧下における粉末 X 線回折を行い, その構造について研究した.

$KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ の粉末 X 線回折実験は KEK PF BL-18C で行った. 高圧発生装置としてダイヤモンドアンビルセルを用いた. ステンレス製のガスケットを使用し, 試料室に粉末化した $KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$, 圧力マーカーとしてルビー, 圧力媒体にはダフニーオイルを封入した. 圧力値はルビー蛍光法で決定した. 圧力範囲は大気圧から約 2.2GPa までとし, 加圧・減圧測定を行った.

$KPr[Pt(CN)_4]_2 \cdot 8.75H_2O$ は斜方晶系であり,各軸の格子定数を算出すると a=19.532 Å, b=26.987 Å, c=34.883 Å となり, 文献値[1]とほぼ一致する. 加圧過程において大気圧から 0.84GPa までは加圧に伴い, 回折ピークは高角側へシフトする. 格子定数は, 大気圧下のものと比較すると 0.84GPa で, a 軸が約 0.5%, b 軸が約 3.5%, c 軸が約 0.3%縮んだ. 平面的な $Pt(CN)_4$ 分子が b 軸に沿って積層しているため, b 軸は縮みやすいと考えられている. さらに加圧すると, 1GPa 付近で加圧に伴い, 既存の回折ピークの消失や新たな回折ピークの出現を見出した. これらは構造相転移のような構造異常が起こったことを示している. 長波長側への急激なピーク波長シフト及び発光強度の増加が起こった圧力と構造異常が起こった圧力は, ほぼ一致する.

[1] N.J.Robinson et al. : Inorg.Ghim Acta (2013) 459-465

PF-BL18C

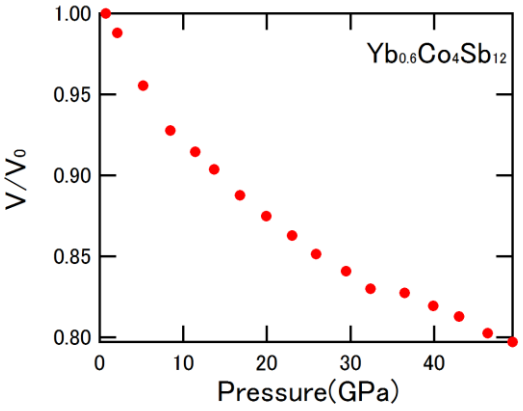
$Yb_xCo_4Sb_{12}$ (x=0.4, 0.6) の圧力誘起構造変化
Pressure induced structual change of $Yb_xCo_4Sb_{12}$ (x=0.4, 0.6)

澤口健文，武田圭生，林純一，関根ちひろ，陳玉奇
室蘭工大院工

スクッテルダイト化合物は2元系の非充填スクッテルダイト化合物（TX_3 または□T_4X_{12}）と3元系の充填スクッテルダイト化合物（RT_4X_{12}）の二つに分類される。R には希土類またはアルカリ土類金属，T には遷移金属，X にはプニクトゲン元素が入り，□は空隙である。スクッテルダイト化合物は体心立方晶系の結晶構造を持ち，その中で X_{12} が二十面体かご型構造を形成している。非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ について，高圧下における結晶構造の不安定性が報告されている[1][2]。またこの構造不安定性に関して，かご内への原子の自己充填により，非充填スクッテルダイト化合物の熱電変換材料としての性能が向上すると考えられている。自己充填反応という現象を理解することにより，スクッテルダイト化合物の熱電特性の向上が期待される。

使用する $Yb_xCo_4Sb_{12}$ は高温高圧合成法により合成した[3]。本研究では，Yb を一部充填したスクッテルダイト化合物 $Yb_xCo_4Sb_{12}$（仕込み値 x＝0.4, 0.6）について，BL-18C にて最大 50GPa までの高圧下粉末 X 線回折実験を行い，高圧下における結晶構造の安定性及び自己充填反応の有無を調べた。

図 1 に加圧時の $Yb_{0.6}Co_4Sb_{12}$ の圧力−体積曲線を示す。体積Vは大気圧における体積 V_0 で規格化している。加圧に伴って体積は単調に減少したが，36.5GPa 以上の圧力で急激な圧縮飽和が見られた。$CoSb_3$ において同様に，31GPa 以上の圧力で圧縮飽和し，自己充填反応がみられることが報告されている[2]。このことからも Yb を充填した $CoSb_3$ について，自己充填反応の可能性が考えられる。



[1]A.C. Kraemer *et al.* Phys. Rev. B **75** (2007) 024105
[2]K. Matsui *et al.* J. Phys. Soc. Jpn **81** (2012) 104604
[3]Y. Chen *et al.* Jpn. J. Appl. Phys **54** (2015) 055501

MLF-BL21

NOVA を利用した金属水素化物の高圧力下中性子非弾性散乱・回折の同時測定

Simultaneous measurements of neutron inelastic scattering and diffraction of metal hydride under high pressure using NOVA

町田晃彦[1]、服部高典[2]、佐野亜沙美[2]、池田一貴[3]、大下英敏[3]、大友季哉[3]
1 量研機構、2 原子力機構 J-PARC、3 KEK-中性子

金属水素化物において高圧力下では格子間サイトに位置している水素状態変化によって構造や物性の変化が起こるが、それらの理解のためには静的構造に加えて格子間水素の動的構造の情報が重要となる。格子間水素の振動励起エネルギーは金属格子のものよりも高いため、金属水素化物においては水素と金属格子の振動励起を分離して観測可能である。また、水素は大きな非干渉性散乱断面積を持つため、高圧セル中の小さな試料でも振動励起スペクトルは有意な強度を持つと期待される。一方、高圧実験では再現性良く圧力を発生することが一般に困難であるため静的構造と動的構造との対応をつけるためには、1 回の加圧で回折と非弾性散乱を一度に測定することが重要である。そこで、非弾性散乱オプションを持つ全散乱装置NOVAを利用して、パリ・エディンバラ高圧プレス装置中の TiH_2 試料に対して高圧装置のセットアップを変えずに連続して回折測定と非弾性散乱測定を実施した。

これまでの回折実験[1]ではパリ・エディンバラプレスは横置きのジオメトリー[2]で使用し 90 度バンク検出器のみで測定をしていたが、広い Q 領域の励起を観測するために縦置きジオメトリーでのセットアップを構築し、小角から背面までの検出器バンクも利用できるようにした。試料には非弾性散乱の標準的な試料である TiH_2 粉末を選択した。TiH_2 は常温常圧では CaF_2 型構造を持つ立方晶であるが、高圧下で一軸方向に縮んだ正方晶になる。TiH_2 を圧力媒体である重水素化メタノール・エタノール混合液とともに封入し、荷重 10tonf と 35tonf で非弾性散乱と回折の測定を行った。非弾性散乱測定時の入射中性子のエネルギーは 216 meV で、格子間水素の第一振動励起(～150 meV)を高分解能に測定した。回折実験によりTiH_2は10tonfの荷重においてわずかに正方晶にひずんでおり、35tonf ではより大きくひずむことが確認された。非弾性散乱スペクトルでは第一励起のピークが高エネルギー側へシフトしたが、ピーク形状には顕著な変化が見られなかった。

[1] A. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108,** 205501 (2012).
[2] T. Hattori *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **215**, 012024 (2010).

PF AR-NE7A

高温高圧下における Fe-S メルトの音速測定
Sound velocity measurements of liquid Fe-S at high pressure and high temperature

西田圭佑[1]、柴崎裕樹[2]、戸邉宙[3]、阿部涼太[3]、若林大佑[4]、船守展正[4]、
寺崎英紀[5]、肥後祐司[6]、鈴木昭夫[3]
1 東大理、2 東北大学際、3 東北大理、4KEK、5 阪大理、6JASRI

地球型惑星の液体核の組成や構造を理解するためには、高温高圧下における鉄合金メルトの物性、特に地震波観測結果と直接比較できる音速を知ることが重要である。しかしながら、超音波法を用いた鉄合金メルトの音速測定は技術的な問題から最大で 8 GPa に限られており(Nishida et al., 2013, 2016; Jing et al., 2014)、水星核(5-30 GPa)や火星核(20-30 GPa)条件で議論するためには圧力が不足しているのが現状である。そこで、我々は、川井型マルチアンビル高圧発生装置、超音波パルスエコーオーバーラップ法と放射光 X 線を組み合わせた手法を用いて、より高圧下での鉄合金メルトの音速測定手法の開発を行ってきた。本発表では、20 GPa までの Fe-S 系メルトの音速測定の結果を報告する。

高温高圧実験は、KEK PF AR-NE7A および SPring-8 BL04B1 ビームラインに設置されている川井型マルチアンビル高圧発生装置を使用して行った。2 段目のアンビルに先端角 5mm の超硬アンビルを使用し、高圧セルには Co-MgO 圧力媒体、TiC+Al_2O_3チューブヒーター、BN カプセル、単結晶サファイアバッファーロッドを用いた。出発試料には $Fe_{80}S_{20}$ 組成の Fe と FeS の混合粉末を用いた。音速測定には、超音波パルスエコーオーバーラップ法を用いた。試料の融解判定は、X 線回折パターンと超音波エコーの変化から行い、急冷回収した試料の組織観察を行って確かめた。圧力と温度は NaCl と MgO の格子体積と報告されている状態方程式を使い、同時に求めた。

本研究で開発した新しい高圧セルは、最も精度の良い測定で誤差 1%、最も高い圧力条件である 20 GPa においても誤差 2.5%で測定することができ、これまでの低圧での測定(誤差 1%程度)と比べて十分な精度のデータが得られた。本研究で得られた $Fe_{80}S_{20}$ メルトの音速は、低圧用のセルで測定した 7 GPa までの結果(Nishida et al. 2016)と調和的であった。圧力の増加に伴い、10 GPa までほぼ線形に $Fe_{80}S_{20}$ メルトの音速は増加するが、10 GPa 以降で速度の増加率は減少していく傾向がみられた。サブソリダス相が変化しない 13 GPa までのデータを使って、3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式でフィットしたところ、測定データをうまく再現した。また、これまでの低圧の結果と同様に $Fe_{80}S_{20}$ メルトの音速の温度依存性は、ほとんどみられなかった。詳細については、当日報告する。

PF-AR／NE5C

スクッテルダイト系熱電材料 $Eu_xCo_4Sb_{12}$ の高圧合成過程その場観察

In situ X-ray observation of synthesizing process for skutterudite type thermoelectric materials $Eu_xCo_4Sb_{12}$

中島良介, シリマート ジラッタガン, 西根康平, 陳玉奇, 林純一, 関根ちひろ
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, 他にも常圧合成で得られる試料サイズよりも大きいものが比較的短時間で得られるという利点もある. しかし純良な試料合成のための最適条件を見出すには, 繰り返し実験を行う必要があり, 多大な時間と労力を必要とする. 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のその場観察を行っている. これにより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することで, 効率的な物質開発を行うことができる. 今回は, 希土類元素を部分充填したスクッテルダイト化合物に関する実験結果を報告する.

スクッテルダイト化合物は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. スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ は優れた熱電性能(高いゼーベック係数, 高いホール移動度)を示すが, 従来の熱電材料に比べ熱伝導率が高いという欠点を持つ. $CoSb_3$ の Sb が作るカゴ内部の空隙に希土類元素を充填することができ, “ラットリング効果”による熱伝導率の低減が期待できる. 本研究では, 理論計算により $CoSb_3$ に対して比較的高い充填率で充填させることが可能であると考えられている Eu に着目した[1]. Eu を部分的に充填したスクッテルダイト化合物 $Eu_xCo_4Sb_{12}$ は熱伝導率の大きな低減が期待できる.

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 $Eu_xCo_4Sb_{12}$ で, 出発物質として各元素粉末を 1: 4: 12 で混合したものを用い, 圧力を 2～4GPa, 温度は室温から約 900℃の範囲で試料の反応過程をその場観察した. 圧力 2～4GPa における最適合成温度は 550℃～700℃であることを見出した.

[1] Z. G. Mei *et al*. Phys. Rev. B **74**, 153202 (2006).

PF-BL18C

2 元系スクッテルダイト化合物 TP_3（T= Co, Rh, Ir）の自己充填型圧力誘起相転移

Self-insertion type pressure-induced phase transition of binary skutterudite compounds TP_3 (T= Co, Rh and Ir)

林純一，赤羽誠，長江栞，中島良介，大石一希，川村幸裕，
武田圭生，関根ちひろ
室蘭工業大学

これまでに 2 元系スクッテルダイト化合物 TX_3（T= Co, Rh, Ir ; X= As, Sb）の圧力誘起構造相転移について研究し，放射光とダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下 X 線回折実験によって非充填型構造が充填型構造に相転移する自己充填反応を報告した[1]．P 系スクッテルダイト化合物も同様な非充填構造をとり，前年のサイエンスフェスタにおいて RhP_3 の自己充填反応を 54GPa で観測したことを報告した．我々は CoP_3 と IrP_3 についても高圧力下 X 線回折実験を行って構造相転移を探索した．

実験には φ0.3mm の先端のダイヤモンドアンビルと Re ガスケットを用いた．圧力媒体にメタノール-エタノール 4:1 混合液を封入し，圧力測定はルビー蛍光法を用いて加圧範囲は 78GPa まで行った．CoP_3 は 66GPa，IrP_3 は 70GPa で低角度側の回折線強度の急減を観測し，圧縮曲線に異常が観測されたことから自己充填反応による構造相転移があることがわかった．図 1 に TP_3（T= Co, Rh, Ir）の 1 気圧での格子定数と転移圧の関係を示す．CoP_3 はこれまで知られているスクッテルダイト化合物で最小の格子定数を持つ．近接する P 原子間距離は 2.2Å程度で共有結合半径の 2 倍に等しい．これは RhP_3 や IrP_3 でも変化はない．T-P 間距離はそれぞれの化合物で格子定数と相関が見られるが転移圧とは相関が無い．この転移圧が低い傾向は $RhAs_3$，$RhSb_3$ も同様である．当日はこれらの化合物の自己充填型相転移について報告する．

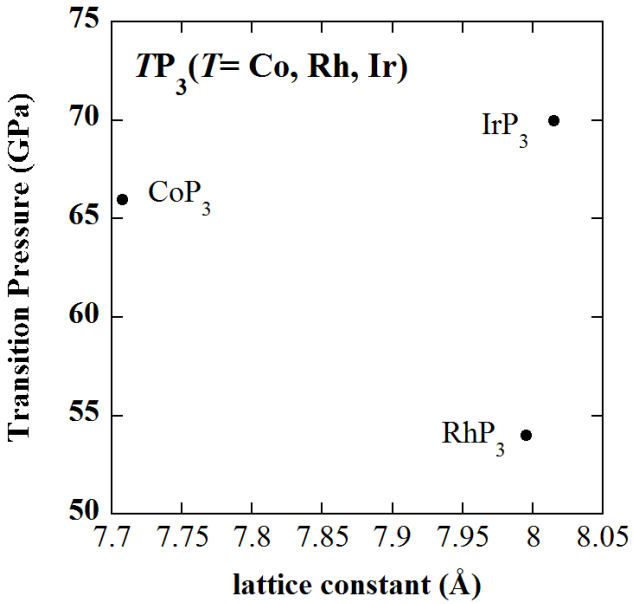


図 1 TP_3（T= Co, Rh, Ir）の 1 気圧での格子定数と転移圧の関係

参考文献

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

BL02

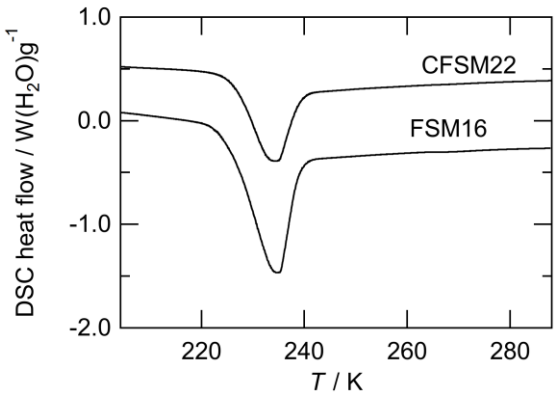
細孔表面の性質が異なるメソポーラスシリカ細孔中の水の中性子準弾性散乱
Study on effects of surface property of mesoporous silicate on dynamics of confined water by QENS

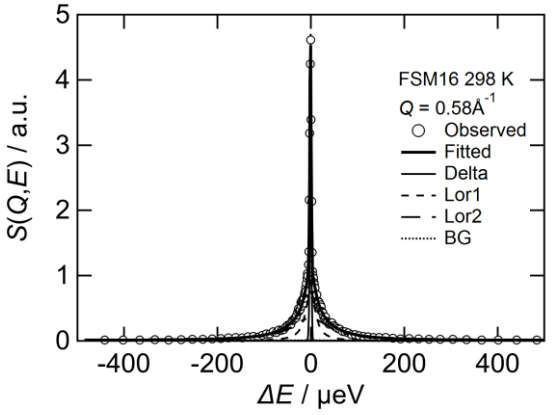
山田 武[1]、千川 康人[2]、京谷 隆[2]、福嶋 喜章[1]
1 CROSS 中性子科学センター、2 東北大多元研

分子をナノメートルスケールの細孔中に閉じ込めると、空間サイズや比表面積の増加による界面との相互作用が増えることで、バルクとは異なる相転移やダイナミクスを示すといわれている。そのため、ナノ空間の影響を理解するには、空間サイズや界面との相互作用を系統的に理解することが重要である。本研究では細孔サイズが同じで、細孔表面の親水性が異なるメソポーラスシリカに吸着させた水のダイナミクスを中性子準弾性によって調べた。

試料は細孔表面が親水性のメソポーラスシリカ(FSM16、細孔径:2.7nm)と細孔表面を炭素被覆し、疎水性のメソポーラスシリカ(CFSM22、細孔径3.0nm)を用いた[Y. Hoshikawa, et. al., *Carbon,* **67**, 156–167 (2014)]。これらの試料に相対湿度 100%にした箱中で水蒸気を吸着させ、吸着量が FSM16 は0.535g/g、CFSM22 は0.499g/gの試料を調整した。中性子準弾性散乱はBL02で 295K～250K の範囲で行った。また、同一試料の DSC 測定も行った。

左図には試料の DSC 昇温曲線の結果を示した。両試料とも 230K 付近で細孔中の水の融解に伴う吸熱ピークが観察された。CFSM22 の融解エンタルピーは FSM16 より小さいことから、CFSM22 の方が結晶化する水の割合が少ないことが示唆された。右図にはFSM16 の 298K での準弾性散乱プロファイルを示した。デルタ関数、2 個のローレンツ関数、定数の和に装置関数を畳み込んだ関数によりよく再現された。当日は各パラメーターの Q 依存性や温度依存性についても発表する。





水素置換ベンゼン液体における回転緩和の構造依存性
Structure-dependency of Rotational Diffusion on Substituted Benzene Liquids

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。

これまでに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).

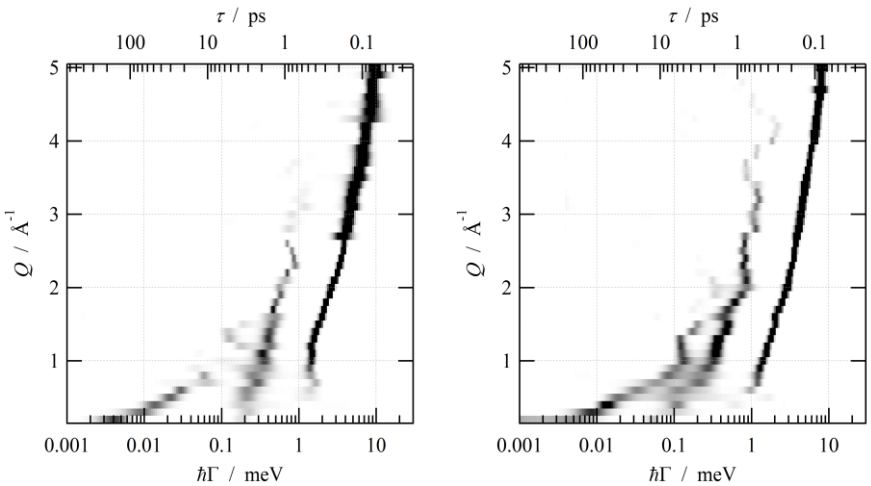


図 ベンゼン 279K（左）とトルエン 270K（右）の緩和モード分布関数

MLF-BL21

スリット型疎水性細孔中における混合溶液の分子間構造の検討
Study of intermolecular structure of binary mixture solution in slit-like hydrophobic pore

吉元 政嗣[1], 飯山 拓[2], 大友 季哉[3]
1. 信州大院総工, 2. 信州大, 3. KEK 物構研

分子混合状態は分子の組み合わせや系内のモル分率を変化させた研究例が数多く報告されている。分子混合状態は系の大きさ自体に強く依存すると考えられるのにも関わらず、系の大きさを変化させた混合状態の研究報告例は数少ない。 制限空間内の分子間構造は分子と表面間に働く相互作用と閉じ込め効果によりバルク状態と異なる。例えば、疎水性細孔内に閉じ込められた水分子は Ice Ic 様の分子間構造を形成していることが報告されている。我々は、疎水性表面を有し官能基量の少ない活性炭素繊維内(細孔容量, v_p = 0.45 cm^3 g^{-1}, 平均細孔幅, w_{ave} = 0.96 nm)に 2 成分の溶媒を導入した。疎水性細孔内とバルク状態における 2 成分混合状態の分子間構造の変化を中性子回折(BL-21, NOVA, ND)および X 線回折実験(Rigaku, Ultima III, XRD)により検討した。 ND 測定には D 溶媒、XRD 測定には H 溶媒を用いた。バルク状態で任意の割合で混合する水・エタノール系と、バルク状態で混合しない水・シクロヘキサン系について測定を行った。

ND, XRD 測定結果から求めた示差動径分布関数を基に解析を行った。水・エタノール混合系は、水とエタノールが混合したことで r = 0.8, 1.2 nm に新たなピークが出現した。さらに興味深いことに、r = 0.28 nm の水素結合に起因するピーク強度が単成分から予測されるよりも強くなっている。この結果は疎水性細孔内において水・エタノール混合状態で系内の水素結合構造の発達を示唆している。しかし、r = 0.45 nm(水分子間), 0.48 nm (エタノール分子間)に、各成分の特徴的なピークが残っていた。この結果は、疎水性細孔内の水・エタノール混合状態はバルク状態に比べ各成分で大きな分子集団を形成していることを示している。

一方、水・シクロヘキサン系は r < 1 nm の領域では、各成分の特徴的なピーク(r = 0.4 nm(水分子間), 0.57 nm(シクロヘキサン間), 0.79 nm(水分子間))が残っている。これは局所的に各成分の分子間構造の特徴が大きく残っていることを示している。単成分時には r = 1.5～2.0 まであった示差動径分布関数の振幅が、混合系では全体的に振幅が小さくなっている。

疎水性細孔内の 2 成分混合状態は、水と混合する系でも混合しない系でも各成分がある程度の大きさの分子集団を形成している。

ミュオンスピン緩和法から見た poly(3-hexylthiophene)の界面ダイナミクス
Interface dynamics of poly(3-hexylthiophene) probed by muon spin relaxation

竹下聡史，平石雅俊，小嶋健児，門野良典，堀耕一郎，瀬戸秀紀，
緒方雄大[A]，川口大輔[B]，田中敬二[A]
KEK 物構研，九大院工[A]，九大分子国際教育セ[B]

Poly(3-hexylthiophene)、(P3HT)はπ共役鎖を介したキャリア伝達、あるいは分子間のキャリアホッピングにより導電性が発言する。近年、光誘起されたキャリアの寿命の温度依存性が 300 K 付近において屈曲を示すことが報告された[1]。この温度はちょうど動的粘弾性測定で観測されるα1 緩和の温度に対応している。NMR 測定から、この温度でチオフェン鎖のツイスト運動が凍結することが示唆されており[2]、キャリア拡散とダイナミクスとが密接に関連している可能性が議論されている。我々はこのようなポリマーのダイナミクスに関する微視的な情報を得るためにμSR 測定を行い、当該温度近傍においてダイナミクス変化に起因すると考えられるμSR 信号減衰率に極大が見られることを観測した[3]。

デバイス応用を考えた際、バルクでなく膜としての物性や基板との界面領域における振る舞いを理解することが重要である。そこで、P3HT の膜試料における基板界面領域における上述の 300K 近傍の振る舞いを理解するために、PSI(スイス)の低エネルギーミュオンを用いて、観測する試料深さを変えながら縦磁場ミュオンスピン緩和(μSR)測定を行った。得られた信号を解析した結果、バルク試料の 300K において観測されていたμSR 信号減衰率の極大は、入射ミュオンエネルギー、すなわち基板界面に近づくほど高温側にシフトすることが明らかとなった(図１)。講演ではこの振る舞いと分子ダイナミクスの関係について議論する。

[1]. Y. Ogata, et al., Sci. Rep. 5 (2015) 8436, doi:10.1038/srep08436.
[2]. K. Yazawa et al., J. Phys. Chem. B 114 (2010) 1241, doi: 10.1021/jp910590d.
[3]. 竹下聡史、他、日本物理学会第 71 回年次大会(19aBF-1)

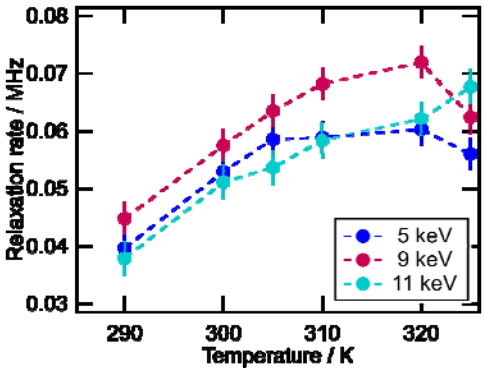


図１．各入射ミュオンエネルギーにおける信号減衰率 λ の温度依存性。エネルギーが高い、すなわち基板界面に近づくほど極大温度が高温側にシフトする。

MLF-BL15

中性子散乱を利用したメソポーラスシリカ細孔内ミオグロビンの会合状態の観察

Aggregation behavior of myoglobin within mesoporous silica as studied by SANS

木島 惇[1] ・ 渋屋 祐太[2] ・ 山口 央[2]
阿久津 和宏[3] ・ 岩瀬 裕希[3] ・ 福嶋 喜章[3] ・ 伊藤 徹二[4]
1 茨城大院理工 ・ 2 茨城大理
3CROSS 東海 ・ 4 産総研化学プロセス

【緒言】メソポーラスシリカ（MPS）の均一メソ細孔空間では、サイズマッチしたタンパク質の機能および安定性の向上が報告されている。しかし、細孔内タンパク質の高次構造を直接観察することは困難であり、構造と機能の相関や安定化機構の詳細は分かってない。小角中性子散乱（SANS）は、水中タンパク質の高次構造観察に利用されているが、細孔内タンパク質への適用例は無い。本研究では，ミオグロビン(Mb)をモデルタンパク質として小角中性子散乱を利用した細孔内タンパク質の会合状態観察を目的として実験を行った。

【実験】MPS 粒子として、BJH 細孔径が 4.0 nm の FSM（4.0）、7.0 nm の SBA(7.0)を合成し、SAXS 測定、窒素吸着測定などから細孔構造を評価した。Mb を吸着させた MPS 粒子の DSC 測定から Mb が細孔内に存在していることを、吸収スペクトル測定から細孔内 Mb が球状を維持していることを確認した。このような Mb 吸着 MPS 粒子をマッチング溶媒（H_2O:D_2O=37.9:62.1）に懸濁させて、J-PARC の物質・生命科学実験施設にある BL15「大観」で SANS 測定を行った。

【結果と考察】Mb 未吸着の FSM（4.0）と SBA(7.0)では、ヘキサゴナル細孔構造に由来するブラッグピークが 100%D_2O 中で観察されたのに対し、マッチング溶媒中では完全に消失していた。マッチング溶媒中に Mb を分散させた系においては、球状構造を反映した SANS プロファイルが得られた。一方、Mb を吸着させた FSM(4.0)および SBA(7.0)の SANS プロファイルにおいては、水溶液中のものとは異なり、球状 Mb が密に配列あるいは凝集したことを示すピークが 0.1 $Å^{-1}$ 近傍に認められた。そこで、球状 Mb の形状因子と構造因子の両者を考慮した解析から、Mb 分子の凝集状態を議論した。

PF-BL6A

球状ミクロ相分離構造を有する種々のトリブロック共重合体フィルムを一軸延伸した時のミクロドメインの変形に関する研究
A Study on Deformation Behavior of Glassy Spherical Microdomains Upon Uniaxial Stretching of Triblock Copolymer Films

富田翔伍[1]・五十嵐教之[2]・清水伸隆[2]・高木秀彰[2]・佐々木園[1]・櫻井伸一[1]
[1]京工繊大院　[2]KEK 物構研

【緒言】ブロック共重合体は温度や組成などに応じて、様々な種類の相分離構造を形成することが知られている。トリブロック共重合体がガラス状高分子とゴム状高分子から成り、ガラス成分が球状のミクロドメインを形成する場合、ミクロドメインがゴム状マトリックスの物理的架橋点として働くため、そのフィルムはエラストマーフィルムとして利用可能である。エラストマーとしての性能が発揮される前提として、ガラス状のドメインは外場によって破壊あるいは変形してはならない。ところが、延伸を固定した状態でミクロ構造の変化を時分割二次元小角Ｘ線散乱(2d-SAXS)測定によって追跡したところ、球状ミクロドメインが時間経過にともない、徐々に変形していくことがわかった。今回はその結果の詳細を報告する。

【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(SEBS-8)である。数平均分子量(M_n)は 6.6×10^4、分子量分布の多分散指数(M_w/M_n)は 1.04、ポリスチレン(PS)の体積分率は 0.084 である。SEBS-8 をトルエンに溶解し、5 wt%の SEBS-8 溶液を得た。この溶液をシャーレに移し完全に溶媒を蒸発させ、膜厚 0.3 mm のフィルムを作製した。このフィルムを熱処理し、長方形状(40 mm × 2.5 mm)に切り取った後、延伸機に取り付け、室温で 5.0 倍まで延伸し固定した状態で、時分割 2d-SAXS 測定を PF-BL6A で行った。

【結果と考察】図 1 は SEBS-8 フィルムを 5 倍延伸したときの、延伸方向に平行な方向と垂直な方向の一次元 SAXS プロフィールである。ここで q は散乱ベクトルの大きさであり $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ で定義される。λ は X 線の波長、θ は散乱角である。図中の矢印はミクロドメインの形態散乱の一次ピークの位置を示している。これらのピークが延伸方向に平行な方向では小角側、垂直な方向では広角側に現れているので、これはガラス状のミクロドメインが延伸方向に平行な方向で大きくなり、垂直な方向で小さくなるように変形したことを示している。

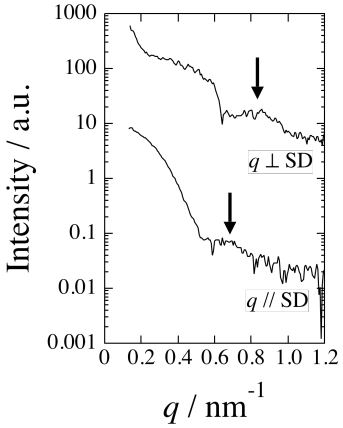


Figure 1 1d-SAXS profiles extracted for directions (solid curve) parallel and perpendicular to the stretching direction of the stretched SEBS-8 film with the strain of 4.

MLF-BL15

SANS による高強度ポリプロピレンゲルの構造解析
Structural Analysis of Mechanically Tough Polypropylene Gel by SANS Measurements

遠藤冬玲，前田知貴，堀田篤
慶應大院理工

【緒言】
ポリマー結晶が架橋点となり形成される物理ゲルは，何度でも再成形できるという利点がある一方で，化学架橋をもつゲルに比べて力学強度に劣る．本研究室では，物理ゲルを形成できる結晶性ポリプロピレン (PP) のゲル形成時の冷却過程に着目してきた．そして液体窒素で PP 溶液を急冷して作製したゲルは，常温で作製したゲルに比べて力学物性が向上することを発見した．本研究では，力学物性向上の要因を探るため，冷却温度を変えて作製した PP ゲルの中性子散乱 (SANS) 測定を実施し，ゲルの内部構造を解析した．

【実験】
150°C に加熱することで PP を重水素化デカリンに溶解させ，PP/デカリン溶液を冷却することで PP ゲルを作製した．ここで，室温で溶液を冷却して作製したゲルを徐冷 PP ゲル，液体窒素で冷却して作製したゲルを急冷 PP ゲルとよぶ．作製したゲルおよびデカリンを厚さ 1 mm の石英セルに封入し，MLF-BL15 で SANS 測定を実施した．

【結果と考察】
図に徐冷 PP ゲルおよび急冷 PP ゲルの SANS プロファイルを示す．$Q < 0.01$ の領域では，徐冷 PP ゲルの散乱強度の減衰に比べ，急冷 PP ゲルの散乱強度の減衰は大きく，ゲル内部のサブミクロンスケールの構造が冷却の方法によって変化したと考えられる．また，急冷 PP ゲルの散乱強度の減衰は $0.01 < Q < 0.035$ の領域では Q^{-1}に従い，$0.035 < Q < 0.1$ の領域では Q^{-4}に従っていた．一方，徐冷 PP ゲルでは Q^{-1}に従う領域は見られなかった．本発表では，さらに詳細な解析結果を示すとともに，PP ゲルの内部構造と力学物性の関係を考察する．

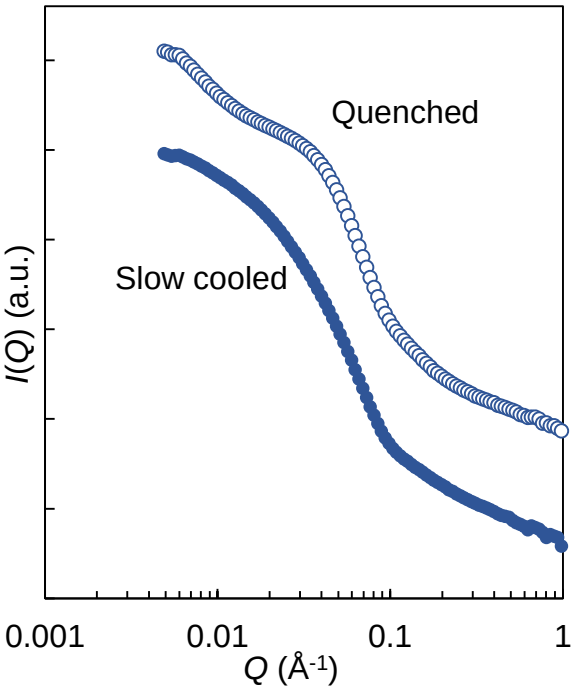


図　徐冷PPゲルおよび急冷PPゲルのSANSプロファイル

MLF-16

液晶・界面活性剤混合溶液と基板界面での中性子反射率測定
Neutron Reflectometry at the Surface of Substrate and Surfactant-Liquid crystal Mixture

根本文也[1]、山田悟史[1]、瀬戸秀紀[1]、日野正裕[2]
1 KEK-中性子、2 京大原子炉

ネマティック液晶分子をディスプレイなどに応用する上で、分子を配向させることは非常に重要である。通常は 2 枚のガラス基板上に高分子薄膜を作製し、液晶分子を挟み込む形で配向させる。近年、液晶分子と混合して挟み込むだけで基板に選択的に吸着し、液晶の分子長軸を基板垂直方向に並べる配向剤が開発されている。その配向剤の自発形成膜の構造は原子間力顕微鏡などにより調べられているが、液晶分子を洗い流した上での観察であり、液晶分子存在下での構造は明らかではない。本研究では基板上での自発形成膜の構造を液晶分子存在下で配向と関連づけて調べるため、偏光顕微鏡観察と中性子反射率測定を行った。中性子には、高い透過率を利用して基板側からビームを入射して自発形成膜の構造を調べられる、軽水素体と重水素化物の中性子散乱長の差を利用し、X 線ではコントラストの低い有機物同士を区別できる、といった利点がある。

実験は 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) の軽水素体と Cetyltrimethylammonium Bromide の軽水素体または重水素化物 (h-CTAB / d-CTAB) の混合試料に対し、5CB がネマティック相をとる室温で行った。偏光顕微鏡観察はガラス基板に軽水素体混合試料を挟み込んで行った。中性子反射率測定は J-PARC MLF の BL16 SOFIA で、シリコン基板を使用し重水素化物混合試料に対し行った。

Fig. 1 のインセットにモル濃度 5e-5 の試料の偏光顕微鏡観察の結果を示す。液晶単体では水平配向となる基板で暗視野が観察され、分子長軸が基板垂直に配向していることが分かる。Fig.1 に基板のみ(空気界面)・液晶単体・混合試料それぞれの中性子反射率の結果を示す。液晶単体の場合は基板のみのパターンとほぼ一致するが、混合試料では Q = 0.7 nm^{-1} 近傍に異なるパターンが見られる。厚み 9 nm 程度の d-CTAB 薄膜が形成され、配向挙動と関連していることを示唆している。

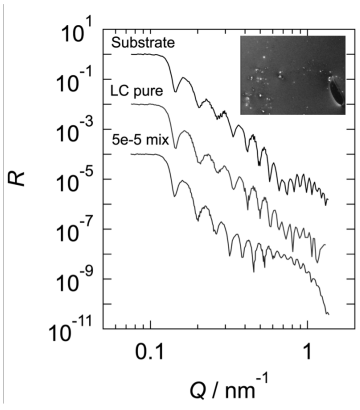


Fig. 1 Reflectivity and photograph

PF-BL10C、MLF-BL02、MLF-BL15

Double Network キセロゲルの階層構造
Multilevel hierarchical structure of DN polymers (xerogel)

富永大輝[1]、山田武[1]、高田慎一[2]

1 CROSS 中性子科学センター　2 J-PARC センター

生体物質は、水を含んだ多階層構造をしていることが知られる。その階層構造のマクロ物性発現のメカニズム、水の作用などについて様々に研究されている。我々はソフトマターの 1 つである高分子を用いて研究を進めている。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-methyl-propanesulfonicacid sadium 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]。この物質は 2 nm から 5 μm までの空間スケールに 3 段階の階層構造を有していることが最近明らかになった[3]。

この物質が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、ナノメートルスケールの階層構造に着目し、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.
[3] T. Tominaga, et al.,: Polymer. 108 **2017** 493

BL−4A

放射光マイクロビームX線回折法による起泡性オルガノゲルの気泡-油相界面の結晶解析

Microbeam X-ray diffraction analysis of the crystals on the air-oil interface in whipped organogel system

三島尚子、鈴木 敦、佐藤清隆、○上野 聡
広島大・院・生物圏科学

気泡を含む食品コロイド分散系、たとえばアイスクリームやホイップクリームなどでは、気泡の表面に油脂結晶が吸着することにより、気泡を安定化していることが確認されている。我々は最近、ベヘン酸を含有した高融点油脂を液状油中で結晶化させた後に攪拌することによって、油中に気泡が抱き込まれることを明らかにした。しかし、この系の形成機構についてはいまだ十分な解明がなされていない。これまでの研究で、この起泡性オルガノゲル中の気泡表面に油脂結晶が吸着することによって、気泡が安定化されていることが示唆された。本研究では、起泡性オルガノゲル中の気泡周辺を放射光マイクロビームX線回折法により観察することによって、気泡表面に吸着した油脂結晶の解析を行うことを目的とする。試料は、高融点油脂として FHR−B（ベヘン酸 47.8%、ステアリン酸 37.3%、融点 65.8℃、ADEKA 製）、液状油として、サラダ油（日清オイリオ製）を用いた。これらを混合し、温度操作を行った後攪拌することにより、起泡性オルガノゲルを作製した。この起泡性オルガノゲル中の気泡表面の油脂結晶の解析を行うため、KEK・PF の BL−4A ステーションにおいて、放射光マイクロビームX線回折測定を行った。この際、気泡を含む範囲を縦横断するように、断面積 5μm 四方のマイクロビームを 5 または 10μm ごとにスキャンし、マッピング測定を行った。放射光マイクロビーム X 線回折測定によって、気泡表面に油脂結晶の存在が確認された。気泡内部には X 線回折パターンは見られず、気泡表面では油脂結晶が気泡-油相界面に対して結晶ラメラ面を平行にして配向している様子が確認された[1)]。また、気泡表面から離れた部分に存在する油脂結晶はランダムに配向している傾向が観察された。このことより、起泡性オルガノゲルの気泡表面に吸着した油脂結晶は、気泡-油相界面に対して結晶ラメラ面を平行にして配向していることが明らかとなった。また、このようにして、油脂結晶が気泡の周囲を取り囲むことにより、起泡性オルガノゲル中で気泡を安定化していることが明らかとなった。

文献

1) S. Mishima, A. Suzuki, K. Sato, S. Ueno, Formation and Microstructures of Whipped Oils Composed of Vegetable Oils and High-Melting Fat Crystals, *JAOCS* **93**, 1453-1466 (2016).

MLF-BL16

カーボン材表面に吸着したエラストマーの密度プロファイル
Density Profile of Adsorbed Elastomer on Carbon Material Surface

堀耕一郎[1]、山田悟史[1]、増井友美[2]、藤井義久[3]、瀬戸秀紀[1]
[1]高エネルギー加速器研究機構、[2]住友ゴム工業、[3]三重大学

【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、カーボンブ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、カーボンブ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 $N \cdot m^{-1}$) 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 $g \cdot cm^{-3}$ 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 $g \cdot cm^{-3}$) より大きく、ガラス状態における PB の密度 (= 0.99–1.00 $g \cdot cm^{-3}$) 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 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。

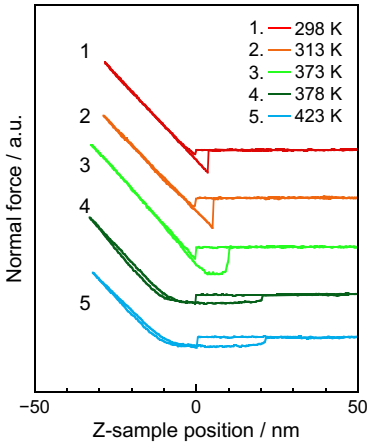


Figure 1. Temperature dependence of force curve for PB bound rubber.

ブロック共重合体からなる球状ミセルが配列して作る格子構造
Lattice structure of spherical morphology in block copolymer / homopolymer blends

高木秀彰[1]、山本勝宏[2]
1 KEK-放射光、2 名工大院工

種類の異なる高分子鎖の末端同士が連結した化合物をブロック共重合体と呼び、ナノメートルオーダーのミクロ相分離構造を形成する。ブロック共重合体の組成の非対称性が大きくなると球状のミセルを形成する。ミセルの濃度が高くなると、球状ミセルは配列して格子を形成する。ブロック共重合体の球状ミセルが形成する格子は数年前まではほとんどの場合体心立方格子(BCC)で、様々な条件下で最密充填型格子である面心立方格子(FCC)や六方最密充填型格子(HCP)を形成すると考えられていた。マルチブロック共重合体を用いた最近の研究から、球状ミセルは従来知られていた格子以外にも非常に多彩で複雑な格子を組むことが報告されている[1]。例えばpolystyrene-polyisoprene-polystyrene-poly(ethylene oxide)テトラブロック共重合体ではミセルは FCC、HCP 以外にも単純六方格子や Frank-Kasper の σ相や A15、Dodecagonal Quasicrystal を形成することが報告された。また理論的な研究も活発に行われており、Frank-Kasper の σ相が出現する鍵はコンフォーメーションの非対称性であると報告されている[2]。

我々の研究グループはブロック共重合体にホモポリマーをブレンドした系に着目して研究を行ってきた。ブレンド系でも BCC、FCC や HCP 以外にも Frank-Kasper の σ相[3]や Dodecagonal Quasicrystal[4]を形成することが分かった。本発表では分子量などを変化させて相図を作製し比較することで、どのような条件で複雑な格子が出現するのか調査した結果を報告する。

1. S. Chanpuriya, et al., *ACS Nano*, 2016 **10**, 4961.
2. N. Xie, et al., *ACS Macro Lett.*, 2014, **3**, 906.
3. H. Takagi, *J. Phys.: Condens. Matter*, submitted
4. H. Takagi, et al., *第 30 回日本放射光学会年会*, 2017, 6C004.

MLF-BL14

中性子非弾性散乱によるポリロタキサンガラスのダイナミクス解析

Dynamics of Polyrotaxane Glass Investigated by Inelastic Neutron Scattering

眞弓皓一[1]、谷口正幸[1]、加藤和明[1]、横山英明[1]、菊池龍弥[2]、古府麻衣子[2]、中島健次[2]、金谷利治[2]、伊藤耕三[1]

1 東大院新領域、2 J-PARC MLF

ポリロタキサンは軸高分子が環状分子を貫通したネックレス状の超分子複合体であり、軸高分子と環状分子がトポロジカルに結合しながらも、スライドおよび回転といった相対運動が可能であるなど、内部運動自由度を有している。この高い内部運動自由度に着目し、ポリロタキサンを固体材料に用いることで衝撃・力学強度を向上させる試みが進められている。シクロデキストリンを環状成分に有するポリロタキサンの、シクロデキストリン間の相互作用を調整することで得られるポリロタキサンガラス（Fig. 1）は、既存のポリマーガラスにはない粘弾性挙動を示す[1]。このポリロタキサンのガラス転移はほぼアレニウス型の温度依存性を示し、ガラス転移点近傍まで協同運動性がほとんど変化しないストロングな物質である。またガラス転移点以下の低温域において、大きな副緩和を示し、ポリロタキサンによる高分子材料の高強度化の可能性を示している。本研究では、ポリロタキサンガラス特有の粘弾性挙動の微視的起源を調べるために、中性子非弾性散乱法によるダイナミクス解析を行った。ガラス状のシクロデキストリンおよびポリロタキサンガラスについて、ガラス転移温度付近を含めた広い温度範囲において動的構造因子 $S(Q,\omega)$の測定を行った。Fig.2 にポリロタキサンガラスの 73 K における $S(Q, \omega)$を示すが、ガラス状物質一般に観察されるボゾンピークが検出された。発表当日は、シクロデキストリンとポリロタキサンの比較や粘弾性挙動との相関について議論する。

[1] Kato, K. et al., J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 4043.

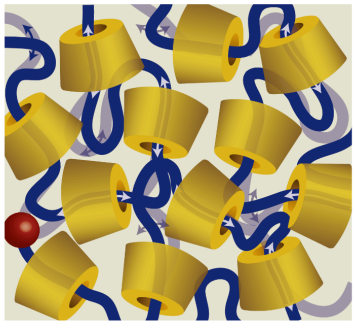


Fig.1 ポリロタキサンガラスの模式図

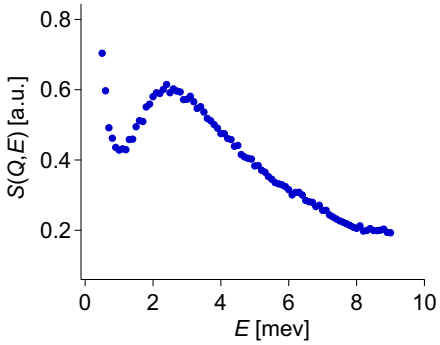


Fig.2 ポリロタキサンガラスの $S(Q,\omega)$

MLF-BL15

中性子小角・広角散乱装置「大観」における Rheo-SANS 測定の整備
Development of Rheo-SANS measurement on the TAIKAN instrument

岩瀬裕希[1]、高田慎一[2]、森川利明[1]、福嶋喜章[1]
1 CROSS、2 J-PARC Center

レオロジー特性は物質の変形や流動を示す性質で、例えば食品の食感、化粧品や塗料の塗りやすさなどが相当する。食品、化粧品、塗料、医薬、土木などの様々な業種の製品開発において、レオロジー測定は必須となっている。この測定で得られる物性値とナノ構造の相関性を明らかにするためには、レオロジーと中性子小角散乱（SANS）の同時測定、いわゆる“Rheo-SANS”が極めて有効である。Rheo-SANS 測定により、レオロジー特性と構造を直接比較することができるので、流動下において特異的なレオロジー挙動の起源を構造解析の観点で解明することが可能となる。

これまでRheo-SANS測定はJRR-3に設置されているSANS-U、ILL、NIST、ISIS、およびFRM-IIなどの主要なSANS装置で実現されてきたが、大観においても 2016 年度より本格的な整備を開始した。図１は大観におけるRheo-SANS実験のセットアップの様子である。本発表では、他のSANS装置と比較して、大観で Rheo-SANS 測定を行うことの利点、装置整備における最終目標などの概要の詳細に加え、実際の Rhe-SANS 測定結果についても紹介する。

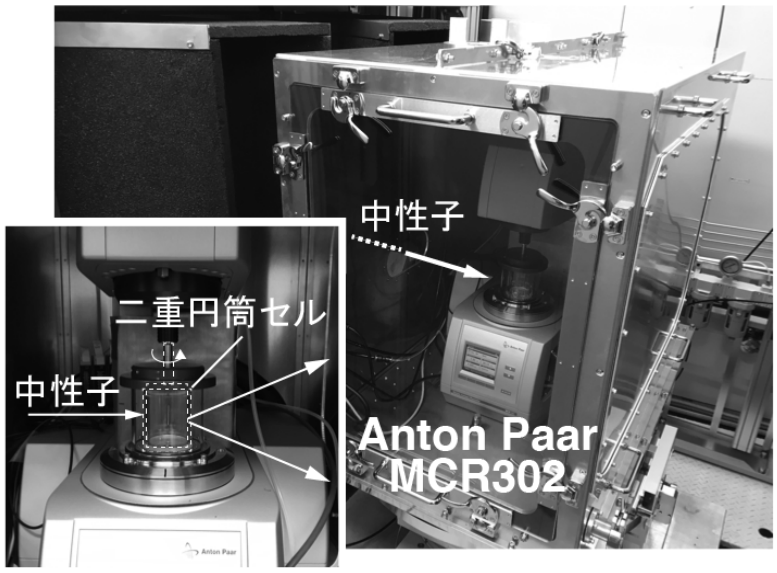


Fig. 1 Photographs of rheometer (Anton Paar MCR302) installed on sample table at the TAIKAN (Rheo-SANS setup).

PF BL-6A, BL-10C, BL-15A2

PF 小角散乱ビームラインの現状
Current Status of SAXS beamlines at the PF

清水伸隆[1]、高木秀彰[1]、西條慎也[1]、永谷康子[1]、森丈晴[1]、米澤健人[1]、
大田浩正[2]、谷田部景子[1]、高橋正剛[1]、小菅隆[1]、五十嵐教之[1]
1 KEK-PF、2 三菱電機 SC

Photon Factory には現在、3 本の小角散乱ビームライン（BL-6A, 10C, 15A2）が稼働している。BL-6A は、偏向電磁石光源のビームラインであり、測定 X 線エネルギーは 8.27keV（1.5Å） 固定でカメラ長は 0.25～2.5m の範囲で変更可能である。BL-10C は、偏向電磁石光源のビームラインであり、測定 X 線エネルギーは 6～14keV（0.9～1.9Å）と可変で、カメラ長も 0.25～3m の範囲で変更可能である。BL-15A2 は短周期アンジュレータを光源とするビームラインで 2.1～15keV の光を利用できるが、汎用 X 線エネルギー（5.7～15keV（0.83～2.18Å））の SAXS/GISAXS-WAXD を実施する最長 3.5m の実験定盤と Tender 領域の X 線エネルギー（2.1～5.4keV（2.3～5.9Å））における GISAXS 専用装置を直列に設置している。2016 年度においてもビームラインのハード・ソフトウェアの高度化、開発を実施したので以下に報告する。

以前より要望の高かった試料の冷却と加熱を行なうための試料ホルダーとして 10002L（Linkam Scientific）と HSC302-LN190（Instec）を導入した。前者は -190～600℃の範囲に対応しており、後者も-190～400℃の範囲に対応している。特徴として、HSC302 は、温度範囲は狭いが標準の溶液試料セル等を抜き差しして使用することが可能であり、試料の位置決めが容易で、散乱強度のバックグラウンドを引く場合に有利である。フォトダイオードを仕込んだビームストッパーに関しては、Al-Si（1%）製の 25 μm のワイヤーを導線として使用し、散乱強度データに全く信号線の影が写らないタイプを導入した。回転サンプルチェンジャー（RSC）では、試料円盤の穴の数を 24 から 36 に増やし、最大 36 個の試料を装填できるようになった。検出器 PILATUS の画像データには格子状のギャップ領域があるため、検出器を 3 つのポジションでデータを測定し、開発済のソフトウェア Synthesizer で 3 枚の画像を合成すれば、ギャップ領域を補完した 1 枚の画像データを作成できる。RSC での試料を切替える動き、GISAXS 測定時に入射角を変動させるような動き、試料面内のマッピングを行なうためのグリッドスキャンでの動き等とこのような検出器の動きを全て全自動で制御して測定するためのアルゴリズムも導入している。小角散乱データの解析用にソフトウェア SAngler を開発済だが、高角散乱用データの解析のため新たにソフトウェア WAngler を開発した。BioSAXS においては、BL-10C 用に新たなオンライン HPLC を導入し SEC-SAXS 測定に活発に利用されている。

MLF-BL15

剪断流動場での結晶/非晶高分子混合系の配向構造
Anisotropic Scattering Pattern Observed on Crystalline/Amorphous Polymer Blend under Shear

山口大輔[1]、武野宏之[2]、橋本竹治[3]、高田慎一[4]
1 JAEA 物質科学研セ、2 群馬大学、3 京都大学、4 J-PARC センター

超高分子量(M_w～120 万)結晶性(アイソタクチック)ポリプロピレン(以下、iPP)を非晶性(アタクチック)ポリプロピレン(aPP)(M_w～2 万)を分散媒として 3:7 の重量比で混合した系に対し、結晶化温度(T_c)以上の 190℃でのメルト相溶状態を初期状態とし、定常剪断流動の下で T_c 以下(135～155℃)に急冷した場合の異方的な結晶生成に伴う構造形成を中性子(SANS)・光・放射光等のプローブを用いた散乱法および光学顕微鏡(OM)による実空間観察と相互に比較し調べた。OM 観察で評価される T_c は 155℃であり、図 1 に示すように 135℃では剪断流動の印加の有無に係らず 30 分以内にマクロレベルの結晶生長が完了するがその形状は $\dot{\gamma}$=0.2 の剪断速度をかけることで流動方向に大きく伸張したものとなる。その挙動は光散乱とは一致する傾向にあり 135℃への急冷後 4 ~ 4.5min.には流動と直交する方向に延びたパターンを観測した。

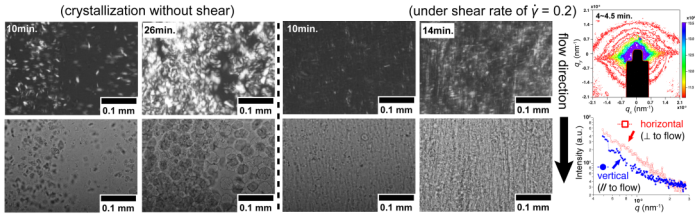


Fig.1 (left, center) image of OM observation at 408K, and (right) light scattering data under shear flow

一方、同様の *in-situ* SANS 測定を BL-15 で実施した結果、OM、光散乱と同条件の $\dot{\gamma}$=0.2, 135℃では図 2 に示すように、詳細に観察すれば僅かにその兆候があるものの異方性が目立たないパターンを得た。但し、同時間帯の散乱強度の比較において顕著なように、流動の効果は結晶成長の速度に明瞭に現れる。他の条件で調査を行った結果、より T_c 近傍の 145℃, $\dot{\gamma}$=0.6 の高剪断速度領域で図に示すような異方性が明瞭な散乱パターンを確認したが、その傾向は光散乱とは異なり、流動方向に高い強度分布を示した。これらの結果をもとに起こりうる結晶生長機構を現在考察中である。

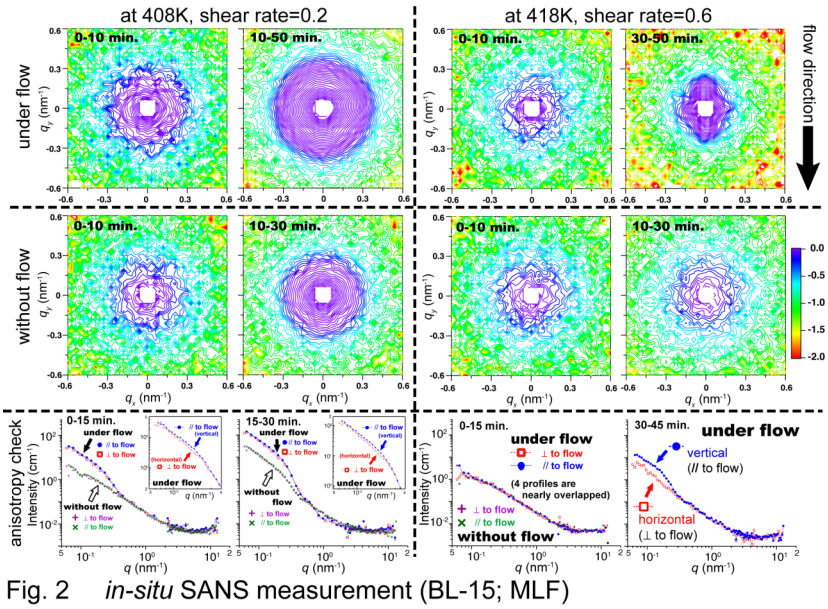


Fig. 2 *in-situ* SANS measurement (BL-15; MLF)

PF-BL10C、MLF-BL20

力学的にタフなクレイー高分子ブレンドハイドロゲルの構造
Structures of Mechanically Tough Clay/Polymer Blend Hydrogels

武野宏之[1]、能田洋平[2]、泉妻英樹[3]、小泉智[2]
1 群大院理工、2 茨城大工、3 日立電機工業

[緒言] 通常の合成高分子ハイドロゲルは力学的に脆弱で、伸長、圧縮、ひねりなどの力学変形に対して容易に破断する。近年、このような力学的脆弱性を克服した力学的にタフなハイドロゲルの研究が進められてきた。その中の成功例の一つであるクレイー高分子ナノコンポジットゲルは、クレイの存在下でアクリルアミド系のモノマーを重合することにより調製される[1]。このゲルは1500%以上の伸長性を有し、ひねりなどの力学変形に対しても破断しない。このクレイー高分子ナノコンポジットゲルに対するコントラスト変調中性子散乱法を用いたゲルの局所構造解析において、クレイ粒子周りに高分子吸着層が存在することが確認されている[2]。一方、我々はクレイの分散剤を用いることにより、クレイ粒子と超高分子量アニオン性高分子の単純混合によって、力学的にタフなハイドロゲル（クレイー高分子ブレンドハイドロゲル）を作製することに成功した[3]。本研究では、小角中性子散乱(SANS)と放射光小角X線散乱(SAXS)を組み合わせたコントラスト変調法を用いることにより、クレイー高分子ブレンドハイドロゲルの構造を調査した。

[実験] クレイには、RockWood 社製のラポナイト XLG[$Na_{0.7}[(Si_8\ Mg_{5.5}\ Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]$]、高分子には WAKO 社製のポリアクリル酸ナトリウム(重量平均分子量 3.5×10^6)を用いた。J-PARC にある茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）を用いて重水(D_2O)/軽水(H_2O)混合溶媒の比率を変えて調製したハイドロゲル試料に対して、コントラスト変調 SANS 測定を行った。放射光 SAXS 測定は高エネルギー加速器研究機構のビームライン(BL-10C)にて行われた。

[結果] D_2O/H_2O 混合溶媒の比を変えることにより、散乱強度および形の異なる SANS プロフィールが得られた。これらのデータと放射光 SAXS データを組み合わせて部分散乱関数分解解析を行うことにより、各成分の部分散乱関数を求めた結果について報告する。

[参考文献]

1. Haraguchi, K. et al. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3482.
2. Miyazaki, S.et al. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4287.
3. Takeno, H; Nakamura,W. *Colloid Polym. Sci.***2013**, 291, 1393.

PF-BL6A、PF-BL10C

12-ヒドロキシステアリン酸ゲルの自己集合構造における多形効果
Polymorphic Effects on Self-Assembling Structure of 12-Hydroxystearic Acid Gels

武野宏之、小塚舞
群大院理工

[緒言]有機溶媒中に少量の物質を加えると、ゲル化を引き起こす物質が知られており、低分子ゲル化剤と呼ばれている。そのようなゲルでは、ゲル化剤同士が自己集合し、三次元的にネットワーク形成をすることによりゲル化する。通常、この自己集合構造は水素結合、イオン相互作用、ファンデア・ワールス力などの非共有性相互作用によって形成される。12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)は長鎖脂肪酸から成る低分子ゲル化剤であり、廃油固化剤などに利用されている。このゲルでは結晶性のファイバーが三次元ネットワークを形成することによりゲル化することが知られている。最近では、溶媒や温度の変化によって多形の存在が示唆されているが、多形と自己集合構造の関係性は現時点で明らかではない。 本研究では、種々の溶媒を用いて、様々な温度履歴によって作製される 12-HSA ゲルの自己集合構造を調査した。
[実験] 12-HSA を種々の溶媒に加えて、ゾルーゲル転移温度以上の高温で加熱溶解させた後、室温に静置することによりゲルを作製した。種々の降温速度、温度ジャンプによって作製した 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。なお、測定は高エネルギー加速器研究機構のビームライン BL-10C および BL-6A にて行われた。
[結果]0.4℃/min の降温過程における 3wt% 12-HSA/フェニルメチルシリコーン(F5)ゲル, 12-HSA/ドデカンゲルの小角 X 線散乱プロフィールを Fig. 1 に示す。前者では、3 つの異なる位置に(001)ピーク(q=0.135, 0.147, 0.159 Å^{-1})が観測され、後者では 0.129 Å^{-1} にピークが観測された。

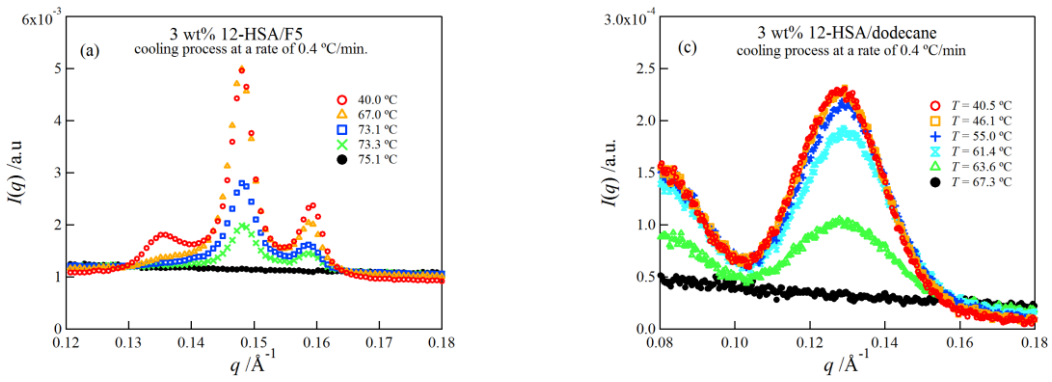


Fig. 1 SAXS profiles for 3 wt% 12-HSA/phenylmethyl silicone gel (a) and for 3 wt% 12-HSA/dodecane gel (b) at a cooling rate of 0.4 °C/min.

PF-BL17A, PF-BL1A, AR-NE3A, SPring-8 BL41XU, BL44XU

糖非発酵グラム陰性細菌由来 ジペプチジルアミノペプチダーゼ 4 の結晶構造解析

Crystal structure analysis of Dipeptidyl aminopeptidase IV from Non-Fermenting Gram-Negative Rods

◯六本木 沙織[1]、館岡 千佳[1]、鈴木 義之[3]、伊藤 康広[3]、藤本 真友[1]、森澤 さおり[1]、飯塚 一平[1]、 小笠原 渉[3]、田中 信忠[2]、阪本 泰光[1]、野中 孝昌[1]
([1]岩手医大薬、[2]昭和大薬、[3]長岡技大生物)

ジペプチジルアミノペプチダーゼ(DPP)は、基質ペプチドの N 末端から 2 番目のアミノ酸を認識してジペプチドを産生する酵素である。糖非発酵グラム陰性細菌(Non-Fermenting Gram-Negative Rods: NFGNR)由来 DPP4 は、アラニン、プロリン、ヒドロキシプロリンに特異性があり、プロリンやヒドロキシプロリンを含むコラーゲンを主な栄養源とする NFGNR の生育に非常に重要である。

我々は、NFGNR である *Pseudoxanthomonas mexicana* WO24 由来 DPP4 (PmDAP IV)のアポ体、ペプチドや化合物との複合体の結晶化を行い、モデル分子として多剤耐性菌 *Stenotrophomonas maltophilia* 由来 DPP4(PDB ID: 2ECF)を用いた分子置換法により PmDAP IV の立体構造を決定した。

我々は、PmDAP IV のアポ体、DPP4 阻害剤複合体、ジペプチド複合体の立体構造をそれぞれ 1.75 Å、2.06 Å、1.79 Å で決定した。また、結晶化条件は同様であるものの、これまで得られた結晶の空間群とは異なる PmDAP IV-ジペプチド複合体について 2.40 Å での立体構造決定に成功した。

本研究により得られた PmDAP IV の立体構造と既知のヒト DPP4 の立体構造比較において、(1)基質ペプチドのプロリンと相互作用するアミノ酸残基が一部異なり、その違いが NFGNR 由来 DPP4 とヒト DPP4 の基質特異性の違いに関与すること、(2)NFGNR 由来 DPP4 は基質結合時にヒト DPP4 では見られない構造変化を起こすこと、(3) 基質ペプチド N 末端の認識に重要なアルギニン残基が、NFGNR 由来 DPP4 とヒト DPP4 で立体構造上ほぼ等価な位置に保存されているものの、そのアルギニン残基を含む二次構造は NFGNR 由来 DPP4 では α ヘリックス、ヒト DPP4 ではループ構造であることが明らかとなった。

これらの知見に基づいて、NFGNR 由来 DPP4 に特異的な阻害剤の探索や設計を進めている。

[1] Ogasawara, W., Tanaka, C. *et al.* (2005). *Protein Expr. Purif.* 41, 241-251.
[2] Ogasawara, W., Ogawa, Y. *et al.* (1996). Biosci. Biotech. Biochem., 60, 2032-2037.

PF-BL-1A

低エネルギータンパク質構造解析用ビームライン BL-1A の現状

Current status of the low-energy MX beamline BL-1A

松垣直宏[1]、山田悠介[1]、原田彩佳[1]、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

Native SAD (Single Anomalous Dispersion) 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、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。我々は高輝度の低エネルギーX 線 (3.7 – 4.6 keV) が利用できる KEK-PF BL-1A ビームラインにおいて、検出器までのビーム経路の空気を完全にヘリウムに置換することで、軽原子からの異常分散シグナルを精度よく測定できるシステムを構築した。

4 keV 以下の低エネルギーX 線を利用する場合、試料結晶からの回折角の増大に伴い高分解能データの取得が困難になる。そこで二台の二次元検出器 (Eiger X4M、Dectris Ltd.) をヘリウム環境下で V 字状に配置して測定できるシステムを導入した。12keV 近傍の通常実験と両立できるよう検出器の配置は容易に切り替え可能である。通常配置と V 字状配置で収集した回折データを比較した結果、V 字状配置では高分解能データが観測可能というだけでなく、より高い精度で測定できることが分かった。データの完全性が高分解能側で不足する問題は、ミニカッパ—ゴニオメータと組み合わせることで回避できる。その他、サンプルチェンジャーのバーコード対応、アニーリングスクリーンの導入などビームラインのアップデートについても合わせて報告する。

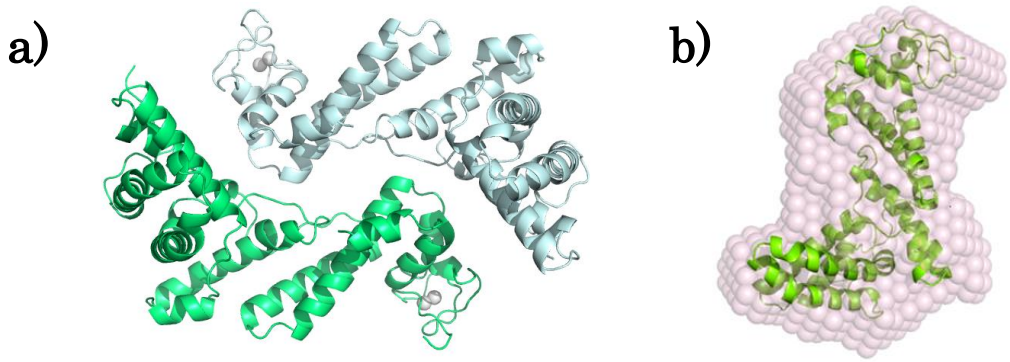
PF-BL1A、PF-BL10C、PF-AR NE3A

*m*GCN5 PCAF-HD の X 線結晶構造解析
Crystal structure of *m*GCN5 PCAF-HD

○　日比亮太[1], 藤間祥子[1],酒井真志人[2],西條慎也[3], 清水伸隆[3],
松本道宏[4],清水敏之[1]
[1]東京大学大学院薬学系研究科・[2]核内代謝情報研究室・[3]KEK-PF
[4]国立国際医療研究センター研究所

近年、2 型糖尿病の原因としてグルカゴンの異常分泌が報告されている。分泌されたグルカゴンは細胞内の転写共役因子 PGC-1αを活性化し、糖新生系酵素遺伝子の発現を誘導する。 ヒストンアセチル化酵素として知られる GCN5 は PGC-1 αをアセチル化することで活性を制御している。我々は GCN5 が 2 型糖尿病を対象とした有望な創薬標的となりうると考え、GCN5 による PGC-1 α活性制御機構に注目し、GCN5 の構造機能解明の研究に取り組んでいる。

GCN5 はアミノ酸数 837 からなり、PCAF-HD ドメイン、AT ドメイン、ブロモドメインを有する。我々は構造未解明であった PCAF-HD に注目し、結晶構造を 1.8 Å の分解能で決定した。GCN5 PCAF-HD は結晶中の非対称単位に 2 分子存在していた。(図 a)ゲル濾過クロマトグラフィーと多角度光散乱検出器、X 線小角散乱を融合した SEC-MALS、SEC-SAXS を用いることで、GCN5 PCAF-HD が溶液中でモノマーとして存在することを見出した。(図 b)また、アミノ酸配列から予測されなかった Zn フィンガー構造が PCAF-HD に存在することを明らかにした。興味深いことに、本研究で見いだされた Zn フィンガーは過去にあまり例を見ない配位様式をしており、特異な機能があるのではないかと推察される。



図(a)結晶構造解析で得られた *m*GCN5 PCAF-HD。非対称単位内の分子を表示。
(b)SEC-SAXS で決定したダミーアトムモデル。モノマーとの重ね合わせ図

AR-NW12A

Aspergillus kawachii 由来 β -フルクトフラノシダーゼの結晶化と構造解析

Crystallization and structure determination of a β-fructofuranosidase from *Aspergillus kawachii*

長屋美香 [1]、木村美代子 [1]、郷津佳史 [1]、平野勝紹 [2]、栃尾巧 [2]、
西河淳 [1]、殿塚隆史 [1]
[1] 東京農工大院農応用生命化学専攻、[2] 物産フードサイエンス

[緒言] 糖質加水分解酵素ファミリーGH32 に分類される酵素は、β -フルクトフラノシダーゼをはじめ、イヌリナーゼ、レバナーゼなど、構成糖がフルクトースである糖を加水分解する酵素が分類されている。これらの酵素の中には、加水分解活性のみならず、高い糖転移活性を有する酵素が存在し、その構造機能相関に興味が持たれる。私達のグループは、*Aspergillus kawachii* 由来の高い糖転移活性を有するβ -フルクトフラノシダーゼ(以下 *Ak*FFase)に着目し、立体構造解析を行ったので報告する。

[方法] *Ak*FFase の cDNA を pET32a に組み込むことでプラスミドを構築し、大腸菌 BL21(DE3)株を用いて N 末端側にチオレドキシンタグおよび His タグを融合させた酵素として *Ak*FFase を発現させた。Ni-NTA アガロースによるアフィニティークロマトグラフィーにより精製を行い、SDS-PAGE で単一バンドまで精製されたことを確認した。精製酵素は限外濃縮を行い、ハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化を行った。回折データの収集は、AR-NW12A ビームラインにて行った。

[結果と考察] ギ酸を沈殿剤とした条件で結晶が得られ、空間群は $P3_121$ で、結晶学的非対称単位中に 1 分子の *Ak*FFase が存在した。X線結晶構造解析の結果、N 末端側に融合タンパク質として付加させたチオレドキシンタグおよび His タグは、結晶中に存在せず欠失していることが判明した。これは、結晶化に至る過程において大腸菌由来のプロテアーゼで切断されたものと考えられた。*Ak*FFase の全体構造は、N 末端側の 5 枚のβシートから成るβプロペラドメイン、C 末端側のβサンドイッチ、および、これらのドメインをつなぐαヘリックスから成るリンカーより構成されていた。活性中心であるβプロペラドメインの中心付近に、抗凍結剤として用いたグリセリンが存在することが分かった。

PF BL-5A

Ⅲ型チオエステラーゼ SAV606 の構造機能解析
Structural analysis of type III thioesterase SAV606

千菅太一 [1]、宮永顕正 [1]、工藤史貴 [1]、江口正 [1]
1 東工大理

【目的】

Streptomyces avermitilis 由来のⅢ型チオエステラーゼ SAV606 は α,β-不飽和脂肪酸チオエステルであるクロトノイルチオエステル（1）に対し、グリシンのマイケル付加反応とチオエステルの加水分解反応を触媒するユニークな酵素である（図 1)。この二段階反応機構の解明を目的として SAV606 の X 線結晶構造解析を試みた。

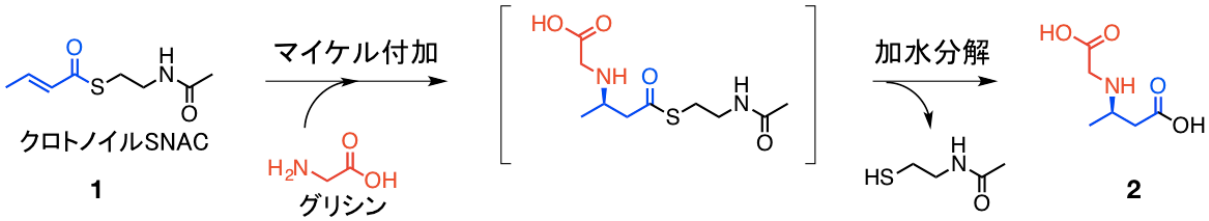


図 1. SAV606 の反応

【方法および結果】

SAV606 の組み換えタンパク質は大腸菌にて発現させ、精製酵素を結晶化に用いた。まず、apo 型の結晶構造を分子置換法を用いて分解能 2.4 Å で決定することに成功した。次に、反応機構に関する知見を得るため、基質などとの共結晶化を検討したところ、生成物（2)との複合体結晶構造を分解能 2.0 Å で決定することに成功した。SAV606 は hotdog fold のモノマーが二量体を形成した double hotdog fold をとっており、生成物は二量体界面に結合していた（図 2)。現在、活性中心のアミノ酸の部位特異変異体解析を進めている。本発表では、この結果をもとに考察したⅢ型チオエステラーゼ SAV606 の反応機構について発表する

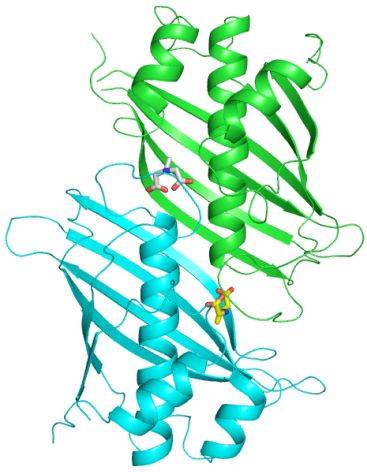


図 2. SAV606 の結晶構造

BL-1A, BL-5A, BL-17A, AR-NW12A, AR-NE3A

タンパク質 X 線結晶構造解析ビームラインにおける全自動測定

Fully automated data collection on macromolecular crystallography beamlines

山田悠介[1,2]、篠田晃[1]、平木雅彦[2,3]、引田理英[1,2]、松垣直宏[1,2]、千田俊哉[1,2]
[1]高エネ機構 物構研 フォトンファクトリー
[2]総研大 高エネルギー加速器研究科
[3]高エネ機構 共通 機械工学センター

タンパク質 X 線結晶構造解析ビームラインでは回折データ測定の全自動化を進めている。これまで、試料の素性が実験前から良く分かっている創薬研究をターゲットとした全自動測定システムを開発し、主に多量のサンプルからの回折データ収集を必要とする製薬企業を中心に利用されてきた。しかしながら、一般的なデータ測定には不十分な部分が多く、ビームラインでの回折データ測定の全自動化を目指すには多くの改良が必要である。とくに結晶試料を X 線照射位置に位置合わせを行うセンタリングの過程において既存の全自動システムではループ形状のみを認識するループセンタリングと、200μm角程度の比較的大きなサイズのビームとを組み合わせることで実現させてきたが、本来は結晶そのものを認識しセンタリングする必要がある。特に結晶に比べて小さなサイズのビームを利用する場合には、このような結晶のセンタリングが必須である。そこで筆者らはループの 3 次元形状認識と X 線センタリングを導入した新たな全自動測定システム（SIROCC）を開発した。

SIROCC ではループの 3 次元形状認識をすることで、市販されている多種多様の形状をしたループのほとんどでループを認識することが可能である。そして、その認識されたループ領域全体を X 線でスキャンして、回折点を多く生じる部分を特定することで結晶位置を特定することが可能である。

SIROCC は現在も開発が続けられている一方で 2016 年秋より一部ユーザーの協力を得てコミッショニングを開始し、2017 年秋を目標に一般ユーザーの実験にも適応する予定である。

PF-BL1A、PF-BL17A

染色体分配に関与する好熱性真菌 *Chaetomium thermophilum* 由来 Separase の構造解析

Structural analysis of *Chaetomium thermophilum* Separase involved in chromosome segregation

池田 聡人、西野 達哉
東京理科大学大学院 基礎工学研究科 生物工学専攻

正確な染色体の分配は真核生物の生存に必要不可欠である。染色体の誤分配や異性化は遺伝的不安定性につながり、がんや遺伝病、不妊や流産など細胞や個体の生存に重大な悪影響をもたらす。Separase は姉妹染色分体を接着するコヒーシン複合体を切断するプロテアーゼで、細胞周期中期から後期への移行過程で決定的な役割を担う。Separase の発現や機能の異常は疾患と関連していることから、医学的にも重要である。Separase の活性は Securin と呼ばれる阻害タンパク質の結合、酵素や基質のリン酸化による翻訳後修飾によっても調整されている。現在のところ、Separase の制御機構や反応機構に関する統一的な見解はなく、生化学的な研究・議論が続いている。そこで、構造生物学的な観点から Separase の制御及び反応機構を探るため、Separase の X 線結晶構造解析に向けた研究を行った。Separase はすべての真核生物に保存されており、タンパク質の安定性がより高い好熱性真菌 *Chaetomium thermophilum* 由来の Separase (*ct*Separase)を用いて構造解析を目指した。

*ct*Separase は全長で約 240kDa の巨大分子である。N 末端側の約 1600 アミノ酸には armadillo repeat domain、C 末端側の約 600 アミノ酸は separase protease domain(SPD) が存在する。まず *ct*Separase の触媒活性を担う SPD の発現コンストラクトの作製とタンパク質の発現条件を検証した。その結果、大腸菌を用いた組換えタンパク質発現系により生化学的解析や X 線結晶構造解析に十分なタンパク質量を得ることに成功した。精製タンパク質を用いて結晶化条件を検証したところ、結晶を得ることに成功した。今後は、結晶化条件を改善し、PF の BL を利用して X 線結晶構造解析に臨む。

PF-BL5A

GH31 に属する *Flavobacterium johnsoniae* 由来デキストラナーゼの結晶化と構造解析
Crystallization and structure derermination of a GH31 dextranase from *Flavobacterium johnsoniae*

郷津佳史、石川涼一、西河淳、殿塚隆史
東京農工大院応用生命化学専攻

[緒言] 糖質に作用する酵素を一次構造の相同性に基づいて分類する CAZy データベース上において、糖質加水分解酵素ファミリー（GH） 31 には、主にα-グルコシダーゼが分類されている。しかしながら、近年、α-グルコシダーゼ以外にもキシロシダーゼやα-グルカンリアーゼなどの酵素が発見されると共に、高い糖転移活性を有する酵素も多く発見され、それらの構造には興味が持たれる。私達のグループは細菌 *Flavobacterium johnsoniae* 由来の GH31 に属するデキストラナーゼ（以下 FjDex31A）の研究を行っており、本酵素は加水分解活性に加え、高い糖転移活性を有することを明らかにしている。今回は FjDex31A の立体構造解析を行ったので報告する。

[方法] FjDex31A の cDNA を pET28a に組み込むことでプラスミドを構築し、大腸菌 BL21(DE3)株を用いて N 末端側に His タグを融合させた酵素として FjDex31A を発現させた。Ni-NTA アガロースによるアフィニティークロマトグラフィーにより精製を行い、SDS-PAGE で単一バンドまで精製されたことを確認した。精製酵素は濃縮後、ハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化を行った。回折データの収集は、PF-BL5A ビームラインにて行った。

[結果と考察] MPD とPEGを沈殿剤とした条件で結晶が得られ、空間群は *P*1 で、結晶学的非対称単位中に 4 分子の FjDex31A が存在した。X 線結晶構造解析の結果、FjDex31A の全体構造は、N 末端ドメイン、$(\beta/\alpha)_8$ バレルから成る触媒ドメイン、2 つの C 末端ドメインの 4 つのドメインにより構成されていた。また、触媒ドメインを構成する$(\beta/\alpha)_8$ バレルの 3 番目のβ-ストランドと 4 番目のβ-ストランドの後にそれぞれインサートが見られた。

また、他の GH31 α-グルコシダーゼと基質特異性が大きく異なるにも関わらず、活性中心付近のアミノ酸残基の多くは保存されていた。

PF-BL17A

紫外線高感受性症候群責任因子 UVSSA VHSドメインの構造解析

Crystal structure of VHS domain of UV-sensitive syndrome protein UVSSA

橋本優子[1], 松尾和香[1], 原幸大[1], 菱木麻美[1], 石川吉伸[1], 郭朝万[2], 中沢由華[2], 唐田清伸[2], 荻朋男[2], 橋本博[1]
1 静岡県大薬・2 名大環医研

【目的】 UVSSA は紫外線高感受性症候群(UV^{S}S)の責任遺伝子であり、光DNA 損傷に対する転写共役ヌクレオチド除去修復機構(TC-NER)に必須なタンパク質である。UV^{S}S は軽微な日光過敏を伴う常染色体劣性の遺伝性皮膚疾患である。日本人の症例から、UVSSA の N 末端に存在する VHSドメイン内の C32R 変異が UV^{S}S の原因であることがわかっているが、そのメカニズムは明らかになっていない。本研究ではUVSSA の立体構造からUV^{S}S の病因を解明することを目指し、UVSSA VHSドメインの調製、結晶化及び X 線結晶構造解析を行った。

【方法】 N 末端側に His タグを付加させた UVSSA VHSドメインを、大腸菌を用いて大量発現させ、超音波破砕後、Ni アフィニティー、陽イオン交換、ゲル濾過カラムクロマトグラフィーを用いて精製した。精製タンパク質を濃縮し、シッティングドロップ蒸気拡散法にて 20 ℃で結晶化を行った。また、単波長異常散乱法(SAD 法)による構造解析のため、水銀誘導体結晶を調製した。得られた結晶の回折実験は放射光施設 Photon Factory BL-17A で行った。

【結果及び考察】 結晶化に適した高純度の最終精製品が得られ、X 線結晶構造解析に適した UVSSA VHSドメインの結晶および重原子誘導体結晶を得ることに成功した。X 線回折実験の結果、ネイティブ結晶で 2.00 Å分解能、重原子誘導体結晶で 2.11 Å分解能の回折データを収集し、SAD 法により立体構造を決定した。UVSSA VHSドメインは、8 本のα-ヘリックスからなる典型的な VHSドメインのフォールドを形成していた。発表では、得られた構造の詳細について議論する。

PF-BL1A, 5A

遊離セリンをリン酸化する酵素 SerK における反応機構
Reaction mechanism of a free serine kinase

藤橋雅宏 [1]、永田隆平 [1]、川村弘樹 [2]、佐藤喬章 [2]、藤田嵩之 [2]、
跡見晴幸 [2]、三木邦夫 [1]
1 京大院理、2 京大院工

遊離セリンリン酸化酵素(SerK)は、超好熱性アーキアである *Thermococcus kodakarensis* におけるシステイン生合成に関わる。この酵素は、ADP を利用して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。タンパク質中のセリン残基をリン酸化する酵素はよく知られているが、遊離のセリンをリン酸化する酵素が同定されたのはこれが初めてである。また、SerK は既知のリン酸化酵素とのアミノ酸配列の類似性が低いため、その反応機構は既知のものと異なることが期待される。

我々は、SerK の反応機構を明らかにすることを目指し、野生型と変異型酵素の結晶構造を決定した。SerK の全体構造は 2 つのドメインに分かれており、ドメイン間のくぼみにはセリン結合部位が見つかった(図左)。決定した構造のうち、AMP または ADP との複合体構造はくぼみが開いた構造になっていた。一方、酵素と生成物(ホスフォセリンと AMP)との三者複合体は閉じた構造になっており、基質との三者複合体も閉じた構造をとると予想される。ドメイン間のくぼみには、触媒残基と考えられる E30 が存在している。この残基をアラニンに置換した変異体では、酵素活性が野生型と比べて大きく減少した。グルタミンに置換した変異体(E30Q)と生成物との三者複合体構造では、Q30 がホスフォセリンの Oγ 原子と相互作用していた(図右)。また、E30Q の開いた構造と閉じた構造の比較から、Q30 は構造が閉じることでホスフォセリンへ近づくことが分かった。これらの結果から、E30 が構造変化に伴ってセリンへ近づいてヒドロキシル基の脱プロトン化を行い、リン酸化反応が始まると予想される。

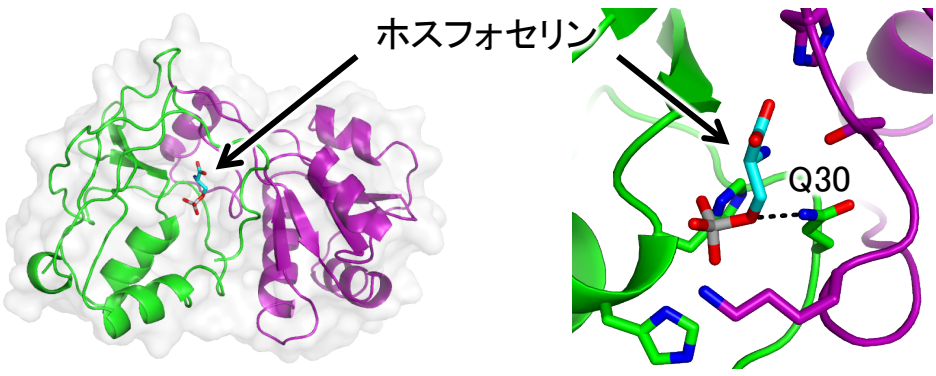


図. SerK 変異体 E30Q の全体構造(左)とホスフォセリン結合部位の構造(右)

PF-BL17A

オリゴペプチド結合タンパク質の X 線結晶構造解析
X ray Crystallographic analysis of the oligopeptide binding protein

亀井七海[1], 横山英志[2], 小西佳史郎[1], 原幸大[1], 石川吉伸[1], 松井郁夫[3], Patrick Forterre[4], 橋本博[1]
1 静岡県大薬・2 東京理大薬・3 産総研バイオメディカル・4 IGM Univ Paris-Sud

【目的】 ペプチド輸送タンパク質(Opp)は細菌の生体膜に存在する ABC トランスポーターの一種で、そのサブユニットの一つである OppA はペプチドの細胞外受容体として機能する。真正細菌において、OppA はペプチドをシグナル分子としたクオラムセンシングへの関与が示唆されている。近年、複数の古細菌でウイルス状の膜小胞を形成する現象が報告され、OppA が膜小胞の主要なタンパク質であることが分かった。本研究では、未だ解明されていない古細菌 OppA の構造と機能を明らかにするために、OppA-ペプチド複合体の X 線結晶構造解析を行った。

【方法】 C 末端側に His タグを付加させた OppA(30-753 残基)に 4 箇所の Met 変異を導入し、大腸菌で Se-Met 置換組換えタンパク質を発現させた。菌体を超音波破砕後、85℃の加熱処理、Ni アフィニティー、陰イオン交換、ゲル濾過カラムクロマトグラフィーを用いて精製した。また、塩酸グアニジンを用いて非特異的に結合した内在性ペプチドを除去した。OppA とモデルペプチドであるブラジキニンをモル比 1:5 で混合し、シッティングドロップ蒸気拡散法にて 20℃で結晶化を行った。得られた結晶で X 線回折実験を行い、2.4 Å 分解能の回折データを収集し、Se 原子の異常散乱を利用して構造解析を行うことに成功した。

【結果および考察】 OppA の全体構造は、“おにぎり”の様な三角形をしており、25 本のα ヘリックスと 24 本のβ ストランドで構成されていた。OppA は、2 つのドメインから成り、それらによって構成される分子中央部のポケットにペプチドの電子密度が確認出来たが、その形状からブラジキニンとは異なるペプチドが OppA に結合していると考えられた。本発表では、OppA による多様なペプチド認識に関する討論を行う。

PF-BL17A

コンデンシンの制御サブユニットの結晶学的研究
Interaction analysis of ZRANB3 in complex with PCNA in template switching pathway

清水研一郎 [1], 原幸大 [1], 右田智子 [1], 鈴木秀造 [1], 平野達也 [2], 橋本博 [1]
1 静岡県大薬・2 理研

【目的】 染色体の凝縮は、生物が正常な細胞分裂を行う上で重要な生命現象であり、その異常は細胞のがん化や小頭症などの重篤な遺伝性疾患との関連性が示唆される [1)]。コンデンシンⅠは、分裂期の染色体を構築する主要なタンパク質複合体であり、染色体凝縮において重要な役割を果たす。コンデンシンⅠは SMC サブユニット(SMC2、SMC4)と制御サブユニット(CAP-H、CAP-G、CAP-D2)からなるリング状構造を有するタンパク質複合体であり、姉妹染色分体を取り囲むように結合することで、コンパクトな棒状の高次構造である染色体を形成(凝縮)し、核内に収容する役割を持つ [2,3)]。本研究では、コンデンシンと染色体の解離を促進することで、誤った染色体凝縮を防ぐ役割を持つ制御サブユニットに着目し、X線結晶構造解析を目指した試料調製を行った。

【方法】 ヒト由来組換えタンパク質を大腸菌を用いて大量発現させた。その後、超音波破砕し、アフィニティーカラム、イオン交換カラム、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーを使用して高純度に精製した。精製タンパク質を用い、シッティングドロップ蒸気拡散法にて 20℃で結晶化条件の探索を行った。

【結果と考察】 結晶化スクリーニングにより、いくつかの条件で結晶が得られたので、X 線回折実験を行った。タンパク質結晶であることは確認できたが、X線結晶構造解析に適した分解能は得られなかった。今後は、構造解析に適した結晶を得るために最適化を行う。

参考文献
1) Martin et al. ***Genes Dev***, 2016
2) Piazza et al. ***Nature Struct Mol Biol***, 2014
3) Kinoshita et al. ***Dev Cell***, 2015

PF-BL17A

心不全に関わる転写因子 GATA4 C-terminal Zinc Finger の結晶構造解析
Crystal Structure of GATA4 C-terminal Zinc Finger, transcription factor related to heart failure

清水聡史[1]、原幸大[1]、依光奈津美[1]、砂川陽一[1,2,3]、刀坂泰史[1,2,3]、和田啓道[2]、長谷川浩二[2]、橋本博[1]、森本達也[1,2,3]
1 静岡県立大学大学院　薬食生命科学総合学府
2 京都医療センター　臨床研究センター　展開医療研究部
3 静岡県立総合病院　臨床研究部

[目的]心筋細胞肥大や心不全の発症・進展には心臓特異的転写因子 GATA binding protein 4 (GATA4)が重要な役割を担っている。GATA4 は二つの Zinc Fingerドメイン(ZF)をもち DNA 上の GATA 配列を特異的に認識する。これまでの研究により、GATA4 のホモ二量体を形成することが転写活性化に重要なプロセスであることを見出した。しかしながら GATA4 の二量体形成メカニズムや DNA 認識機構は不明である。そのため GATA4 の二量体形成と DNA 認識機構を解明し、その部位をターゲットとした創薬を目指し、本研究では GATA4 の二量体形成部位を同定し、すでに報告されている DNA 結合に必要な部位の両方を含む部位の X 線回折実験を行った。
[方法]大腸菌にて発現させた GATA4 全長並びにドメイン欠失変異体を用い、GST Pull-down 法及びグルタルアルデヒド化学架橋法を行い、二量体形成部位を同定した。同定した二量体形成部位と DNA 結合部位を含む C 末端側の ZF(C-ZF)に GST タグを付加させたタンパク質を大腸菌にて大量発現させた。得られた菌を溶菌後、GS4B にて Affinity 精製を行い、HRV3C を用い GST タグの切断を行った。その後、陽イオン交換カラム、ゲル濾過カラムを用いて精製を行った。その精製したタンパク質を濃縮し、GATA 配列を含む DNA との混合後 4℃で一晩静置した。この溶液を用いて結晶化スクリーニング、結晶化条件の最適化を行った。得られた結晶を用いて、Photon Factory BL17A にて X 線回折実験を行い、回折データを取得した。
[結果と考察]GATA4 は C-ZF の 308-326 部位で二量体形成していることがわかった。また結晶化に適した高純度の最終精製品が得られた。さらに結晶化スクリーニングと結晶化条件の最適化をしたところ X 線回折実験に適した結晶を得ることに成功し、X 線回折実験の結果タンパク結晶特有の回折像を得ることができた。今後、データの解析により二量体形成、DNA 認識メカニズムを解明し、その部位をターゲットとした新規心不全治療薬の開発につながると期待される。

PF-BL17A

染色体分配に関わる Mad2L2-CAMP 複合体の X 線結晶構造解析
Crystal structure of Mad2L2 in complex with CAMP involved in chromosome segregation

田原迫奨大[1], 原幸大[1], 菱木麻美[1], 石川吉伸[1], 菅野新一郎[2], 田中耕三[2], 橋本博[1]
1 静岡県大薬・2 東北大加齢研

【目的】 Mad2L2 は、様々なタンパク質と複合体を形成することで DNA 修復や転写、細胞周期など重要な細胞機能に関与している。Mad2L2 と結合するタンパク質として CAMP が同定された。CAMP ノックダウン細胞では、分裂期での染色体の紡錘体中央への整列に異常が見られ、CAMP が微小管と動原体の結合の維持に必要であることは明らかになった[1)]。しかし、その詳細なメカニズムや構造基盤は明らかになっていない。本研究では、Mad2L2-CAMP 複合体の相互作用メカニズムを構造生物学的に解明することを目指し、Mad2L2-CAMP 複合体の試料調製、結晶化、X 線結晶構造解析を行った。
【方法】 N 末端側に His タグを付加させた Mad2L2 と CAMP の共発現系を構築し、大腸菌を用いて過剰発現させた。大腸菌破砕液を Ni アフィニティー、陰イオン交換、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーを用いて精製した。精製タンパク質を濃縮し、シッティングドロップ蒸気拡散法にて 20 ℃で結晶化スクリーニングを行った。得られた結晶を用いて Photon Factory BL17-A にて X 線回折実験を行った。その後、Mad2L2 をサーチモデルとしてプログラム *PHASER* を用いた分子置換法により構造解析を行った。
【結果と考察】 結晶化に適した高純度の最終精製品が得られ、結晶化スクリーニングと結晶化条件の最適化によって、X 線結晶構造解析に適した Mad2L2-CAMP 複合体の結晶を得ることに成功した。得られた結晶の空間群は、*I*422、格子定数は a = 106.49、b = 106.49、c = 127.43 Å であった。X 線回折実験の結果、分解能 2.2 Å の回折データが得られ、分子置換法による構造解析に成功した。得られた構造から、CAMP は Mad2L2 の“シートベルト”領域に包まれるように結合していることが明らかとなった。発表では、得られた構造の詳細について議論する。

参考文献
1) Itoh *et al.* & Tanaka, *EMBO J.* (2011)

PF-BL5A

セルロース合成酵素 C サブユニットの柔軟なドメインの構造解析
The structure analysis of flexible domain of CeSC

野島慎五[1]、藤島あゆみ[1]、加藤公児[1,3]、田島健次[2]、姚閔[1,3]
1 北海道大学生命科学院 X 線構造生物学研究室、2 北海道大学工学研究院高分子化学研究室、3 北海道大学理学部高分子

セルロースは地球上に最も多く存在する多糖であり，高等植物だけでなく藻類・バクテリアの一部・ホヤ類など多種多様な生物種で合成されている．特に，酢酸菌を代表とするバクテリアが生産するセルロース（バクテリアセルロース，BC）は高強度・高純度・高保水性といった性質を有しており，材料工学の分野で注目を浴びている物質である．BC の合成・排出を担っているセルロース合成酵素複合体 TC（Terminal complex）は，細菌の内膜から外膜に渡って存在する膜タンパク質複合体であり，その構造を解明し，合成・排出の分子メカニズムに関する知見を得ることは BC 生合成の生産性向上に繋がることが期待される．TC の主要構成成分には，BC の合成・制御に関わる CesA，CesB，排出に関係するとされている CesD，CesC がある（図 A）．この内，CesC の構造および機能は解明されていない．CeSC は1次配列から膜貫通ドメインと，34 残基のモチーフ構造が繰り返されたテトラトリコペプチドリピート（TPR）ドメインの2つのドメインから構成されていると予測されている．本研究は CeSC の糖鎖排出に関わるメカニズムの解明のために TPR ドメインの構造解析を行った．TPR ドメインは精製後も経時的に分解する性質があるため，トリプシン限定分解により安定的な N 末断片（TPR-NTD）を同定し，この断片の結晶から PF-BL5A にて 3.3 Å の回折データが得られた．さらに，Se-SAD 法で TPR-NTD の構造を決定することに成功した．得られた TPR-NTD の構造では，TPR モチーフの繰り返しの間に，TPR モチーフに属さない領域が挿入されていた．また非対称単位中に 5 分子の TPR-NTD が含まれており，それらは 3 種類のコンフォメーションをとっていた．これらの構造を比べることで，非 TPR 領域にある 108 番目のロイシンの周辺で構造変化が起きていることが判明した（図 B）．この TPR ドメインの柔軟性は糖鎖排出に関わる挙動に関わると考えられる．

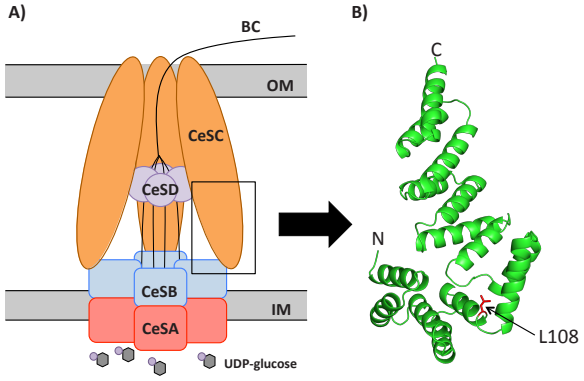


図 A) TC モデル B) TPR ドメイン N 末端の構造

PF-BL17A

テンプレートスイッチに関わるZRANB3とPCNAの相互作用解析

Interaction analysis of ZRANB3 in complex with PCNA in template switching pathway

内田雅之[1], 原幸大[1], 田形梨紗[1], 菱木麻美[1], 石川吉伸[1], 横山英志[1,2], 橋本博[1]
1 静岡県大薬・2 東北大加齢研

【目的】 テンプレートスイッチ(TS)は複製中のDNA損傷による複製阻害を回避する細胞機能であり、無傷の新生鎖を鋳型としたDNA合成である。
ZRANB3はTSにおける鋳型鎖の切り換えに関わるマルチドメインタンパク質であり、PCNA相互作用領域を介して、PCNAと結合することで損傷部位にリクルートされる[1-3]。しかし、その詳細なメカニズムは明らかになっていない。本研究では、ZRANB3とPCNAとの相互作用を明らかにするために、PCNA-ZRANB3ペプチド複合体のX線結晶構造解析と構造に基づく相互作用解析を行った。

【方法】 大腸菌を用いてPCNAを過剰発現させ、陰イオン交換カラム、硫安分画、疎水カラム、ゲル濾過カラムを用いてPCNAを精製した。精製したPCNAとZRANB3 ペプチドを混合し、シッティングドロップ蒸気拡散法で共結晶化を行った。得られた結晶のX線回折強度データは、つくば放射光施設Photon FactoryのビームラインBL-17Aで収集し、分子置換法を用いPCNA-ZRANB3ペプチド複合体のX線結晶構造解析を行った。さらに、PCNA相互作用領域に変異を導入したGST融合ZRANB3を大腸菌を用いて過剰発現させ、GS4Bアフィニティー精製を行った。精製したGST融合ZRANB3を用いて、プルダウンアッセイを行い、PCNAとZRANB3との相互作用を解析した。

【結果及び考察】 X線結晶構造解析に適したPCNA-ZRANB3複合体の共結晶を得ることに成功した。分子置換法を用いた構造精密化を行い、複合体の立体構造を決定することに成功した。また、ZRANB3変異体を用いたプルダウンアッセイによって、相互作用に重要なアミノ酸残基を同定し、PCNA相互作用領域を介したZRANB3とPCNAとの相互作用メカニズムを明らかにした。

参考文献

1) Ciccia *et al.*, & Elledge, *Mol. Cell*, **47**, 396-409 (2012)
2) Yuan, Ghosal & Chen, *Mol. Cell*, **47**, 410-421 (2012)
3) Weston, Peeters & Ahel, *Genes Dev.*, **26**, 1558-1572 (2012)

BL-5A/ BL-17A /AR-NE3A

ビタミンD受容体共有結合型リガンドの創製と結合様式解明
Discovery of ligand covalently binding to vitamin D receptor and analysis of the binding mode

吉澤麻美[1]、堀竜也[1]、伊藤俊将[1]、山本恵子[1]
1 昭和薬大

【目的】共有結合型医薬品には、アスピリン、オメプラゾールなどがあり、薬理活性の持続が特徴である。しかしオフターゲットの問題から、共有結合能を有する化合物は医薬品候補としては避けられる傾向にあり、共有結合型リガンドに関する情報は乏しい。創薬ターゲットである核内受容体については、少ないながら共有結合型リガンドが報告されている。それらはいずれもシステインと共有結合している。我々はビタミンD受容体(VDR)リガンド開発の一環として、求核性をもつヒスチジンと共有結合するリガンドの創製を行い、それらの結合様式解明を目的とした。

【方法】ヒスチジンとの共役付加反応を期待し、求電子基としてエノンを有する化合物を設計・合成した。VDR との共有結合形成の有無をエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)にて測定し、X線結晶構造解析より結合様式の解明を行った。

【結果・考察】ESI-MS の結果、時間依存的に VDR とリガンド間に共有結合が形成されることが示された。またリガンドの側鎖構造の違いにより、結合の速さに差が観測された。さらに VDR-LBD とリガンド複合体のX線結晶構造解析から、リガンドは His301 と 1,4-共役付加により共有結合を形成していた。また結晶構造中には非共有結合型のリガンドも存在した。非共有結合型リガンドのエノン部分の配座は安定な *s-cis* 配座であった。結晶構造から共有結合形成には *s-trans* 配座へ変換が必要となり、その駆動力はアミノ酸残基との立体反発であることが示唆された。

PF-AR NW12A, PF-AR NE3A

ヘムタンパク質シトクローム c' のスピン転移機構
Spin Transition Mechanism of a Heme Protein, Cytochrome *c'*

高妻孝光、高階明子、山口峻英、海野昌喜・茨城大院理工

シトクローム *c'* (Cyt *c'*)は脱窒菌や好色光合成細菌などのペリプラズムに見出される c 型ヘムタンパク質である。Cyt *c'* のヘム鉄は、異常な電子状態を示し、中性 pH 条件下においては中間スピン状態(S = 3/2)と高スピン状態(S = 5/2)の量子力学的混合状態となっている[1]。吉村らは、脱窒菌 *Alcaligenes xylosoxidans* 由来の Cyt *c'* (AxCyt *c'*)の EPR スペクトルより高スピン状態の寄与は、中性条件下においておよそ 89 %であり、pH に依存して、その寄与が変化する事が報告されている[2]。pH 12 以下のアルカリ性 pH 条件下においては、中性条件下から pH が高くなるに連れて高スピンの寄与が高くなる一方で、pH 13 においては S = 1/2 の低スピン状態をとる。本研究では、AxCyt *c'* の pH に依存したスピン転移機構の検討を、X 線結晶構造解析、MCD スペクトル、CD スペクトル、ESI-MS スペクトルによって行った。

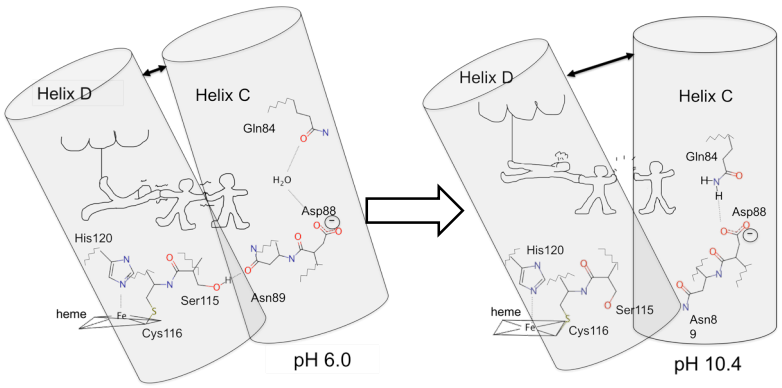


Figure 1. X 線結晶構造解析より明らかになった AxCyt *c'*のアルカリ性構造転移

pH 6.0(1.1 Å分解能)と 10.4(1.48 Å分解能)における X 線結晶構造解析を行ったところ、HelixC と HelixD の間には、Ser115 と Asn89 間の水素結合がある。また、HelixC には、Asp88 と Gln84 間に H_2O が架橋水素結合を形成している。これらの水素結合ネットワークがヘムに結合している HelixD 上の Cys116 にテンションをかけ、ヘムが歪んでいるために、(3/2, 5/2)の Quantum Mechanical Admixture となっていると説明される。アルカリ性になると、Asp88 は Gln84 とが直接水素結合を形成していることが明らかとなったが、これは、Asp88 と Gln84 間を架橋していた H_2O は、負電荷を有する OH^-となり、Ap88 のカルボキシル基の負電荷と反発したことに起因する。この結果、Ser115 と Asn89 間の水素結合が切れ、ヘムのテンションが解消され、5/2 の高スピン状態のみになったと解釈できる[3, 4]。

References.
1. R. Weiss, A. Gold, J. Terner, *Chem Rev,* (2006), **106**, 2550.
2. T. Yoshimura, S. Suzuki, H. Iwasaki, M. Masuko, T. Matsubara, *Biochem. Biophys. Acta*. (1985), **831**, 267.
3. A. Takashina, M. Unno, T. Kohzuma, *Chem. Lett*., (2015), **44**, 268.
4. A. Takashina, M. T. Tiedemann, M. Unno, T. Yamaguchi, M. J. Stillman, T. Kohzuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., (2017), **90**, 169. (Selected Paper)

使用ステーション／BL-5

ヒト HP1 の構造機能解析
Structural and functional analysis of human HP1

佐久間　佳織[1]、迫　洸佑[2]　広田　亨[2]、西野　達哉[1]
1 東京理科大学大学院　基礎工学研究科　生物工学専攻、
2 がん研究所　実験病理部門

HP1(ヘテロクロマチンプロテイン 1)は真核生物で高度に保存されたタンパク質で、細胞核の様々な重要な機能を担う。一例としてヘテロクロマチン形成による遺伝子抑制や転写の活性化、染色体セントロメア領域へのコヒーシン複合体の局在や核膜近辺への染色体の隔離などが挙げられる。HP1 は染色体や他のタンパク質と相互作用し、機能するがその詳細は不明な部分が多い。HP1 ファミリータンパク質は N 末端にクロモドメイン、C 末端にクロモシャドードメインが存在し、二つのドメインはヒンジ領域で連結されている。ヒトは α 、β 、γ という 3 つの HP1 パラログが存在し、HP1α はがんとの関係が明らかにされつつある。HP1 結合タンパク質としては INCENP や Sgo1 のような染色体分配関連因子タンパク質が知られており、それらの基質タンパク質には PxVxL/I モチーフが存在する。このモチーフは CSD と主に相互作用するが、CSD 以外の領域による結合や調節機構も提唱されている。

本研究では HP1 と基質タンパク質、特に INCENP や Sgo1 との結合様式を生化学的、構造生物学的に明らかにすることを目的としている。これまでに大腸菌を使った組換えタンパク質発現系を構築し、それぞれのタンパク質を大量に調整することに成功した。ゲルろ過や ITC(恒温滴定型カロリメトリー)を使った解析により HP1 と INCENP 及び Sgo1 との相互作用が確認できた。今後は HP1 と INCENP の複合体結晶化を目指すべく、PxVxL/I モチーフを含む HP1 結合領域を特定する。

PF-BL17A

染色体接着を阻害するPCNA変異体の構造解析
Structural analysis of PCNA mutant that inhibits the sisiter chromatid cohesion

鈴木麻里子[1], 原幸大[1], 東寅彦[2], 升方久夫[2], 高橋達郎[3], 橋本博[1]
1 静岡県大薬・2 大阪大理・3 九州大理

【目的】 PCNA(Proliferating Cell Nuclear Antigen)は、ホモ三量体リングを形成するタンパク質であり、DNA 複製や修復、姉妹染色分体の接着などに関与する様々なタンパク質と相互作用することで、これらのタンパク質を DNA 鎖につなぎとめる役割を持つ。本研究では、姉妹染色分体の接着に必須の sororin タンパク質の DNA 鎖へのリクルート阻害を起こすことで、染色体接着を阻害する PCNA(P129E)変異体($PCNA^{P129E}$)の X 線結晶構造解析を行った。

【方法】 アフリカツメガエル由来 $PCNA^{P129E}$($xPCNA^{P129E}$)組換えタンパク質を用いて、シッティングドロップ蒸気拡散法により結晶化条件の探索を行った。スクリーニングで得られた結晶を用いてつくば高エネルギー加速器研究機構放射光施設 Photon Factory ビームライン BL-17A にて X 線回折実験を行った。得られた回折データを用い、ヒト由来 PCNA(hPCNA)の既知構造をサーチモデルとし、分子置換法により $xPCNA^{P129E}$ の構造解析を行った。

【結果および考察】 構造解析の結果、$xPCNA^{P129E}$ は野生型同様、三量体リング構造をとっていた。そこで、$xPCNA^{P129E}$ の各サブユニット間、または hPCNA と $xPCNA^{P129E}$ とを Cα 原子を用いた構造の重ね合わせを行ったところ、構造のずれを示す Root mean square deviation は 1.0 Å 以下となり、変異体と野生型との間で、全体構造に大きな違いは見られなかった。以上の結果から、P129E 変異は PCNA の全体構造には影響を与えないが、129 番目の Proline が sororin をリクルートするうえで重要な足場となる可能性が考えられる。

PF-5A

ブルー銅タンパク質シュウドアズリンの電子移動経路
Electron Transfer Pathway of a Blue Copper Protein, Pseudoazurin

酒井千尋、菊池茉衣、玉置彩緒理、山口峻英、高妻孝光
茨城大院理工　量子線科学専攻

シュウドアズリンは、脱窒菌において亜硝酸還元酵素と亜酸化窒素還元酵素への電子伝達体として機能している。活性中心に存在する Cu(Ⅱ)イオンには Cys78、Met86、His40、His81 が配位し、歪んだ四面体型構造をとっており、近年、Axial/Rhombic の構造二重性を有することが明らかとなった。His81 残基近傍には、配位に関与しない Met16 残基が存在し、弱い相互作用を通して活性中心の電子状態を制御している。Met16 を他のアミノ酸に置換することにより Axial/Rhombic 成分の割合が変化する[1]。Met16 を脂肪族アミノ酸である Ile、Val に置換すると、Axial/Rhombic 成分は、ほぼ 100%Rhombic 型へと転移する[2]。

本研究では、活性中心近傍の Met16 残基を脂肪族アミノ酸である Ile、Leu、Val に置換した Met16Ali 変異体を作成し、電気化学的性質と電子移動反応経路に関する研究を行った。

Met16Ali 変異体と亜硝酸還元酵素との電子移動反応速度は、野生型で 2.4×10^5 $M^{-1}s^{-1}$ であったのに対し、Met16Val PAz 、Met16Ile PAz 、Met16Leu PAz では 1.3×10^5 $M^{-1}s^{-1}$、7.8×10^4 $M^{-1}s^{-1}$、7.5×10^4 $M^{-1}s^{-1}$ であった。X 線結晶構造解析を行なったところ、His81 と 16 番目のアミノ酸間の平均距離は、野生型と Met16Ile 変異体では、それぞれ 3.87 Å と 4.32 Å であり、16位アミノ酸の側鎖と活性中心の　銅原子間の距離が長くなると、電子移動反応速度が小さくなることが考えら、16位アミノ酸の側鎖が電子移動経路形成に重要な役割を果たしているものと考えられる。

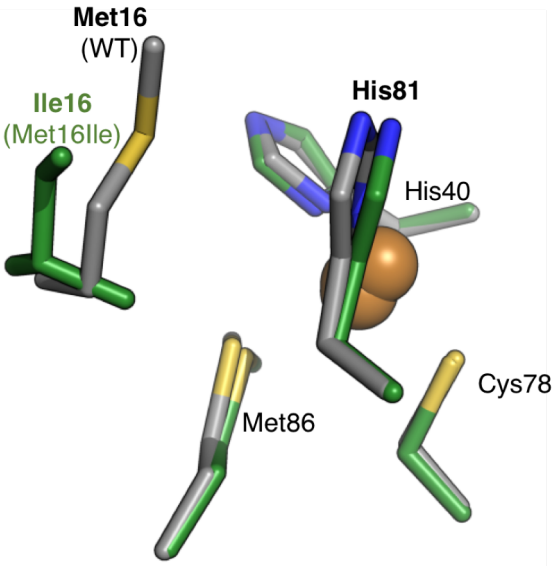


図 1. 野生型と Met16Ile 変異体の活性中心および第二配位圏の構造

参考文献

1. Fitzpatrick, M. B. *et al.* J. Inorg. Biochem.(2010),104,250-260.
2. Abdelhamid, R. F. *et al. J. Biol. Inorg. Chem.*,12,165-173 (2007).

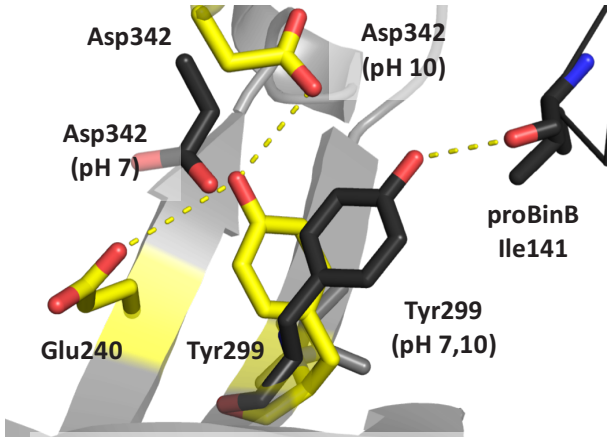
PF-BL5A

リジニバチルス菌由来毒素タンパク質 Bin toxin の構造解析
Structural analysis of Bin toxin from *Lysinibacillus sphaericus*

松本勇 [1], 加藤公児 [1,2], Panadda Boonserm[3], 田中良和 [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院,
3 Mahidol University, Thailand

真正細菌の一種であるリジニバチルス菌は，毒素タンパク質である Bin toxin を産生する． Bin toxin は，マラリアやジカ熱を媒介する蚊の幼虫に対してのみ毒性を発揮することから，蚊を抑制する生物殺虫剤としての利用が期待されている．Bin toxin は 前駆体の proBinA と proBinB からなる二成分性の毒素であり，細菌の体内中に結晶として産生される．細菌から放出された結晶は，幼虫の中腸に達すると，その塩基性条件下において溶解される．続いて，前駆体は宿主酵素による部分切断を受けて，活性型の Bin toxin となる．そして，活性型の BinB が宿主受容体へと結合することによって細胞内へと移行し，最終的に，BinA が中心となり細胞傷害活性を与える．既に，Bin toxin は，細胞膜を破壊する膜孔形成毒素の一種であると考えられているが，細胞傷害活性に関する分子機構の解明には至っていない．

本研究では，proBinA の単量体構造を分解能 2.7 Å で明らかにした．得られた構造を，既知の pH 依存的な proBinA·proBinB のヘテロ二量体構造と比較した．その結果，proBinA の膜孔形成への構造変化に重要だと考えられている Asp342 の側鎖は，pH 7 の配置とは異なり，pH 10 の配置と同様に反対方向に配置されていた（図）．また興味深いことに，Tyr299 の側鎖の向きに有意な違いが見られた．ヘテロ二量体構造では，Tyr299 は，proBinB の Ile141 の主鎖と水素結合を形成していたが，本研究の構造では，Glu240 と Asp342 の間に入り込んで弱い水素結合を形成していた．この proBinA の Tyr299 は，ヘテロ二量体ではプロトマー間で水素結合を形成して結晶を安定化させ，また結晶の pH 上昇に伴う溶解の後には，Glu240 と Asp342 の配置を維持することで，膜孔形成への構造変化に影響していることが示唆された．



図．構造比較

PF-BL-5A, BL-1A

昆虫グルタチオン S-転移酵素 Noppera-bo と阻害化合物の構造生物学的解析

Biostructure analysis of insect glutathione S-transferase Noppera-bo with inhibitor compounds

○稲葉和恵[1]・小祝孝太郎[2]・諸橋香奈[1]・塩谷天[1]・小島宏建[3]・岡部隆義[3]・長野哲雄[3]・井上英史[4]・藤川雄太[4]・湯本史明[2]・千田俊哉[2]・丹羽隆介[1]
(筑波大・生命環境[1]・高エネ研・物構研・構造生物[2]・東大・創薬機構[3]・東京薬大・生命科学[4])

昆虫ステロイドホルモンであるエクジステロイドは、脱皮と変態の誘導に重要である。エクジステロイドは脊椎動物や植物のステロイドホルモンと異なる構造を示すため、エクジステロイドの生合成を阻害する薬剤は環境に優しい農薬となり得る。

エクジステロイドは食餌由来のコレステロールを出発点として、複数の酵素により生合成される。エクジステロイド生合成を担う酵素の 1 つである Noppera-bo(Nobo)は、コレステロールの挙動を調節するグルタチオン S-転移酵素(GST)である。一般の GST 同様に、Nobo タンパク質は大腸菌を用いた発現系とアフィニティーカラムを用いた精製システムによって容易に大量精製できる。また、Nobo の酵素活性の検出のために、すでに我々は高感度 GST 酵素活性蛍光プローブ 3,4-DNADCF を用いた試験管内アッセイシステムを構築している。そこで我々は、組換え Nobo タンパク質と 3,4-DNADCF を用いて、大規模化合物ライブラリーの中から Nobo 阻害剤を探索し、新規農薬の候補となる化合物を探索した。

我々は、東大創薬機構のコア化合物ライブラリーに含まれる 9,600 種類の低分子化合物を対象に阻害剤探索を行った。その結果、キイロショウジョウバエ、ハマダラカ、コナガおよびネッタイシマカに由来する 4 種の Nobo のいずれをも阻害する十数種の化合物を得た。

次に、Nobo と阻害剤の作用機序を解明するため、Nobo タンパク質の X 線結晶構造解析を行った。その結果、キイロショウジョウバエおよびネッタイシマカ由来の Nobo タンパクの結晶化に成功し、立体構造を明らかにした。Nobo は一般的な GST と同様に二量体構造を示し、GSH 結合サイトおよび基質結合サイトが確認された。さらに、Nobo と阻害剤との複合体の結果より、阻害剤の1つである β エストラジオールは、Nobo の基質結合部位に結合することが分かった。同様に、ほとんどの阻害剤が基質結合サイトに結合することが確認された。現在、ネッタイシマカ由来の Nobo と阻害剤候補化合物の複合体の構造解析および異種間での Nobo での GSH 結合サイトと基質結合サイトの周辺アミノ酸残基の比較を試みている。

PF-BL5A

DAPK キナーゼタンパク質と ATP 類似体複合体における結合様式の構造学的研究

Structural study of binding mode in kinase protein DAPK and ATP analog complexes

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 Ca^{2+}/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。これまでの研究で X 線構造解析により、DAPK のキナーゼドメインに含まれる ATP 結合部位の立体構造が明らかにされている。DAPK の特徴として、ATP 結合部位には多数の水分子が存在しており、ATP 類似体結合後も半数以上の水分子がそのまま結合部位に保存されているということと、金属イオンが 1 つしか配位しないことが分かっている(1)。そのため、もう 1 つの金属イオンの代わりに、水分子や DAPK の残基が ATP のリン酸基を安定化させ、リン酸転移をサポートすると考えられる。そこで、DAPK と ATP および様々な ATP 類似体との複合体の X 線構造解析により、ATP のリン酸転移機構の考察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$(NH_4)_2SO_4$、ATP 類似体には、Sigma Aldrich 製の AMP-PNP(ANP)と ATP-γS(AGS)および AMP-PCP(ACP)、その他にも ATP と ADP を用いた。金属には $MgCl_2$ を用いて、pH は 6.5 と 8.0、温度は 293K の条件でハンギングドロップ法により結晶化した。また、モル比が DAPK:ATP 類似体: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 BL5A で 100K の低温で行い、Phenix と coot を使用してデータ解析を行った。

【結果】

分解能 1.57～2.26 Å の新規構造 3 つを含む全 8 構造を得ることが出来た。それぞれの構造における DAPK と ATP 類似体との結合様式の比較により、ATP 類似体の 2 つの結合様式と重要な水の保存が確認され、α、β、γリン酸が直線状の時に転移が起こると考察できた。また、DAPK-ATP-Mg 構造により、リン酸転移直前の構造の相互作用様式を考察することが出来た。

【参考文献】

(1) A.Yamaguchi *et al.*, JPS Conf.Proc. **8**, 033008(1-6) (2015).

PF-BL1A、PF-BL17A、PF-BL5A

ニワトリ FANCM-CENP-SX 複合体の X 線結晶構造解析

X-ray structural analysis of chicken FANCM-CENP-SX complex

伊藤　翔、西野　達哉
東京理科大学大学院　基礎工学研究科　生物工学専攻

真核生物が生命活動を維持するためには、細胞分裂時に染色体が正確に分配されることが極めて重要である。染色体上のセントロメア領域に形成されるキネトコアは染色体と微小管を接着し、正確な染色体分配に必須な役割を果たす。キネトコア形成不全は細胞死や遺伝病を招くことが知られているが、キネトコアの形成機構はいまだ不明な点が多い。キネトコアは層状の巨大タンパク複合体で、外層は分裂期での微小管との結合、内層はセントロメア領域との結合を担っている。CCAN(構成的セントロメア結合ネットワーク)は内層を構成するキネトコア構成タンパク複合体でこれまでに 16 の因子が同定され細胞周期を通してセントロメアに局在する。CCAN に属する因子のうち CENP-SX と CENP-TW はヒストンフォールドを有しており CENP-TWSX 複合体を形成する。CENP-TWSX 複合体は外層のキネトコア構成因子と相互作用しキネトコア構築に重要な役割を果たすことが示唆されている。一方で、CENP-SX は DNA 二重鎖修復にかかわる FANCM と複合体を形成することも知られている。CENP-SX の2つの作用経路がどのように制御されているかを解明することはキネトコアの形成機構に関する新たな知見につながると考えられる。そこで2つの経路における CENP-SX の DNA 認識機構や構造の違いをみるために、まずは FANCM-CENP-SX の X 線結晶構造解析を行うこととした。

CENP-S の天然変性領域を除いた FANCM-CENP-SX を精製し、結晶化したところ、異なる条件から複数の結晶を得ることができた。PF にて X 線回折データを測定し CENP-SX を探索モデルとして分子置換法を行ったところ FANCM-CENP-SX 複合体および CENP-SX 複合体の立体構造を決定することができた。続いて全長 CENP-S を含む FANCM-CENP-SX 複合体を精製し DNA と混合して結晶化を試みた結果、六面体の結晶が得られた。PF にて X 線回折データを測定したところ分解能は 5 Å であった。先ほどと同様に分子置換法による立体構造解析を試みたが位相決定に至らなかった。今後はセレノメチオニン置換体を作成して移送決定を行うとともに結晶化条件の最適化を進め立体構造決定を目指す。

PF-NW12A, NE3A, BL17A

漢方生薬ゴシュユ由来Ⅲ型ポリケタイド合成酵素のX線結晶構造解析

Crystal structure analyses of plant type III polyketide synthases cloned from *Evodia rutaecarpa*

松井崇[1]、児玉猛[1]、只腰哲弘[1]、森貴裕[2]、
野口博司[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

冷え症などで処方される温経湯や当帰四逆加呉茱萸生姜湯に含まれる漢方生薬ゴシュユの基原植物 *Evodia rutaecarpa* からは、漢方の効能を示す化合物以外にも抗菌作用を示す 2-アルキルキノロン類が多数単離されている。これらの化合物が持つキノロン骨格は抗生物質等の医薬品や医薬品リード化合物として有用な骨格である。そこで、2-アルキルキノロンの生合成酵素を構造情報をもとに改変し、生理活性を持つ非天然型キノロン化合物を創出する目的で、はじめに *Evodia rutaecarpa* の 2-アルキルキノロン生合成に関与すると予想されたⅢポリケタイド合成酵素(PKS)の構造・機能解析を実施した。

Evodia rutaecarpa より得られた 2 つの新規Ⅲ型 PKS であるアルキルジケチド CoA 合成酵素(ADS)と 2-アルキルキノロン合成酵素(AQS)について、ADS は C_8 から C_{12} の脂肪酸 CoA とマロニル CoA を縮合させアルキルジケチド CoA を生成した。また、AQS は非酵素的に加水分解されたアルキルジケチド酸と *N*-メチルアントラニロイル CoA の反応を触媒して 2-アルキルキノロンを合成することがわかった(図 1)。一方、ADS は他の炭素鎖長の脂肪酸 CoA ではジケチド CoA を生産できなかった。また、AQS は *N*-メチルアントラニロイル CoA とマロニル CoA が縮合したキノリノンを合成できなかった。ADS と ADS 変異体の構造比較から、ADS は活性中心キャビティに特徴的に存在する W332 により活性部位の容積と形状が制限され、C_8-C_{12} 脂肪酸 CoA のみジケチド CoA へ変換できる事がわかった。一方、AQS と AQS Y215V 変異体の構造比較から、Y215 が形成する細い CoA-binding channel のために、AQS は CoA エステルではなくジケチド酸を基質とし、ADS と AQS の共同的な生合成により 2-アルキルキノロンを生産することが明らかとなった。

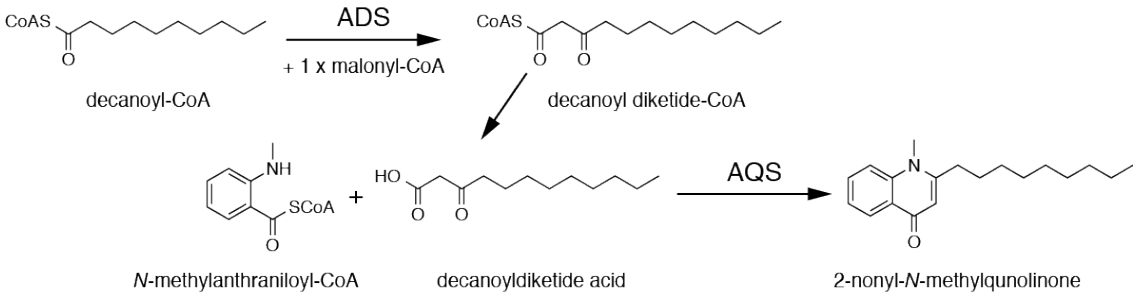


図 1. ADS と AQS による 2-アルキルキノロンの生合成

PF-NW12A

ブルー銅タンパク質シュウドアズリンにおける芳香環—水分子間相互作用の効果
The Effect of Aromatic Ring-Water Interaction in Blue Copper Protein, Pseudoazurin

赤尾康平、玉置彩緒理、大下宏美、山口峻英、高妻孝光
茨城大院理工　量子線科学専攻

脱窒菌 *Achromobacter cycloclastes* 由来のシュウドアズリンは、脱窒過程において電子供与体として機能している。活性中心の第二配位圏には 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。本研究では、Met16 を側鎖のない Gly に置換した Met16Gly 変異体を作製し、構造や電子移動反応に及ぼす効果について検討した。

酸化型 Met16Gly 変異体(pH 7.5)の結晶の晶系は斜方晶系であり、空間群は $P2_12_12$、分解能1.8 Åであった。Glyに置換した16位周辺構造は、Met16Glyの結晶は単位胞中に2分子存在しており、Chain A では Met16 側鎖のあった位置に水分子と考えられる電子密度が見出された。見出された水分子は、His81 から約 3 Å 離れた位置に存在しており His81 のイミダゾール環と弱く相互作用していると考えられる。Chain B では Asp9 から Met16 に至るループ(サイドループ)が活性中心に覆いかぶさるような構造となっていた。

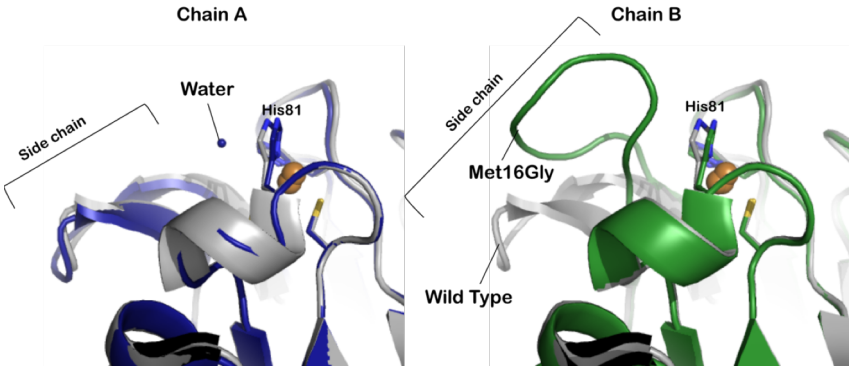


図 1 WT および Met16Gly 変異体の活性中心周辺構造

Met16Gly 変異体と亜硝酸還元酵素との電子移動反応速度定数は 1.73×10^3 M^{-1} s^{-1} であり、野生型(1.42×10^5 M^{-1} s^{-1})よりも遅くなっていることが判明した。Met16Gly 変異体と亜硝酸還元酵素間の電子移動反応が遅くなったのは、Met16Gly 変異体の酸化還元電位が 50 mV 高くなったこと、また、活性中心に覆いかぶさってきたサイドループが有効な電子移動パスウェイをブロックしたことによるものと考えられる。これらのことから、Met16 は His81 との弱い相互作用を通じてサイドループを安定化させ、有効な電子移動反応経路の形成に寄与しているものと考えられる。

PF-BL1A, PF-BL17A, PFAR-NE3A

糖転移酵素 POMGnT1 の機能同定と糖鎖認識機構解析

A novel carbohydrate binding domain of POMGnT1 stem region modulates *O*-mannosylation sites of α-dystroglycan

桑原直之[1], 萬谷 博[2], 山田 健之[2], 舘野 浩章[3], 金川 基[4], 小林 千浩[4], 赤阪-萬谷 啓子[2], 弘瀬 友理子[5], 水野 真盛[5], 池口 満徳[6], 戸田 達史[4], 平林 淳[3], 千田 俊哉[1], 遠藤 玉夫[2], 加藤 龍一[1]

[1]高エネ研・物構研・構造生物, [2]都健康長寿医療センター研, [3]産総研・創薬基盤, [4]神戸大院・医, [5]野口研, [6]横市大・生命医

ジストロフィン糖タンパク質複合体は、細胞膜と基底膜を結合させる働きによって筋肉の維持など様々な生命現象において重要な働きしている。この細胞膜と基底膜の結合には、α-ジストログリカン(α-DG)と呼ばれる細胞膜表面に局在するサブユニットの *O*-マンノース型糖鎖とラミニンとの結合が重要であることがわかっている。実際に α-DG に修飾された *O*-マンノース型糖鎖の一種であるキシロース(Xyl)-グルクロン酸(GlcA)の繰り返し構造がラミニンとの直接相互作用することがわかっている。さらに Xyl-GlcA 繰り返し構造およびその足場となる糖鎖構造形成に関わる酵素の遺伝子群が先天性筋ジストロフィーの原因遺伝子と同定されており、本研究ではその原因遺伝子の一つである POMGnT1 (protein *O*-mannose β-1,2-*N*-acetylglycosaminyltransferase)に注目した。これまで POMGnT1 は GlcNAc-β1,2-Man-*O*-構造形成に関わる糖修飾酵素であるため、POMGnT1 の機能と疾患との関連は不明であった。結晶構造から POMGnT1 には二つのドメイン(ステムドメイン、触媒ドメイン)を持つことを明らかにした。Man-*O*-ペプチド複合体との構造から、触媒ドメインは特定のアミノ酸配列を認識することはなく、ペプチドの疎水性を認識し、GlcNAc-β1,2 を修飾することが明らかになった。さらに結晶構造解析およびその構造に基づく機能解析を行った結果、ステムドメインが糖鎖を認識できることを明らかにした。ステムドメインは β 結合した GlcNAc に特異性を持ち、細胞内では POMGnT1 の酵素生成物である GlcNAc-β1,2-Man-*O*-および Xyl-GlcA 繰り返し構造の足場構造(GalNAc-β1,3-GlcNAc-β1,4-Man(-6-phospho)- *O*-)を結合できることを示した。この発見から α-DG における GlcNAc-β1,2-Man-*O*-サイトのクラスタリング機構、さらに POMGnT1 による疾患発症機構を提唱した。 (N. Kuwabara et al., *PNAS* **113** 9280-5 (2016))

PF-BL5A、MLF-BL3

Glucose isomerase の反応機構解明に向けた中性子結晶構造解析
Neutron crystal structure analysis for elucidation of the reaction mechanism of glucose isomerase

矢本早紀[1], 小松崎直也[1], 日下勝弘[2], 矢野直峰[2]
奥田夏樹[3], 佐々木昭雄[3], 田中伊知朗[2,4]
1 茨城大院理工, 2 茨城大フロンティアセンター, 3 (株)V.I.C., 4 茨城大工

Glucose isomerase は、glucose と fructose の互変異性を触媒する金属酵素タンパク質である。TIM バレル構造を持つホモ 4 量体で、バレルの中心に活性部位がある。糖の互変異性は、開環、異性化、閉環の3段階反応からなる。この反応のうち、異性化反応において glucose の C2 から C1 への水素移動反応が伴うと考えられているが、その詳細な水素移動反応機構は明らかになっていない。そこで今回は、重水バッファーを用いて重水素交換をした glucose isomerase、金属、glucose の 3 成分複合体結晶を共結晶化し、X 線・中性子結晶構造解析によって反応機構を解明することを目的とした。

Glucose isomerase タンパク質は Hampton Research の HR7-102 (*Streptomyces rubiginosus* 由来) を購入した。結晶化剤に硫酸アンモニウムを用いて、279K で結晶化した。金属 Mg とリガンドとなる glucose はソーキングによって結晶へ導入し、3成分複合体結晶を準備した。なお、結晶化からソーキングはすべて重水下で行った。室温中性子回折データと室温 X 線回折データはそれぞれ J-PARC MLF BL-03 (iBIX) 、PF-BL5A で測定した。中性子回折測定のデータ処理は STARGazer、X 線回折測定のデータ処理は HKL2000 を使用した。

Glucose isomerase、金属 Mg、糖 glucose の 3 成分複合体結晶(1.1mm^3)が得られた。測定の結果、X線・中性子とも空間群は *I* 222、*a* = 97.09 Å、*b* = 99.69 Å、*c* = 102.92 Åで、分解能はそれぞれ 1.39 Å、2.0 Åでデータセットを得た。PHENIX を用いた X 線・中性子同時精密化による結晶構造解析を行った。基質の glucoseと2つのMg原子が活性部位に結合しているのが確認できており、詳細は解析中である。

PFAR-NW12A

シュウドアズリンにおける Asn9 の外圏効果
Outer-sphere Effect of Asn9 in Pseudoazurin

舟久保　暖、山口峻英、高妻孝光
茨城大院理工　量子線科学専攻

シュウドアズリンは、脱窒過程において亜硝酸還元酵素への電子供与体として機能しているが、シュウドアズリンのような電子伝達タンパク質を中心として、タンパク質の構造と機能との相関を考えるために、活性中心近傍での水素結合ネットワークについての検討が行われつつある。近年、ハイブリッド密度汎関数法によってシュウドアズリンの活性中心構造と電子状態について検討したところ、X 線吸収分光法によって得られた活性中心構造および電子状態を計算機科学的に再現するためには、銅に直接配位するアミノ酸残基（His40, Cys78, His81, Met86）以外に、外圏に存在する Asn9 を含めて計算することが重要であることが判明した[1]。このように分光学的知見および計算機科学的知見から、シュウドアズリンの外圏に存在する Asn9 残基の活性中心構造と電子状態の調節機構のメカニズムを知ることにより、タンパク質における外圏構造が機能や物性発現にどのように寄与していることを知ることにつながる。

1.1 Å 分解能で解析した野生型シュウドアズリンの X 線結晶構造では、Asn9 は銅の配位に関与する His40 と水素結合を有し、近傍の Lys38 とも水分子を介して水素結合を形成していることが示されている(図１)[2]。本研究では Asn9 を側鎖の位置で水素結合を形成しないフェニルアラニン（Phe）に置換した Asn9Phe 変異体を作成し、シュウドアズリンにおける Asn9 の役割について検討を行った。

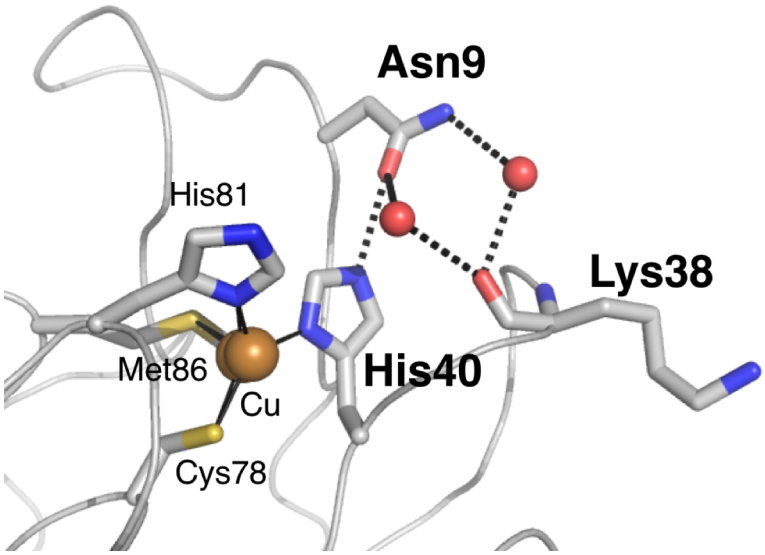


図 1. シュウドアズリンの活性中心および Asn9 周辺の構造

【参考文献】

[1] T. Yamaguchi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **2015**, 88, 1642-1652.
[2] T. Yamaguchi, et al., *RSC Adv.,* **2016**, *6,* 88358-88365.

PF-BL5A、MLF-BL3

リゾチームー糖複合体の中性子構造解析に向けて
Preparation of sugar-Lysozyme complexes for neutron structure analysis

後藤亮祐[1]、日下勝弘[2],矢野直峰[2],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】
リゾチームは細菌の細胞壁ペプチドグリカンの N-アセチルムラミン酸と N-アセチルグルコサミンの間のグリコシド結合を切断する酵素である。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、リゾチームの触媒機構は解明されていない部分が多く、様々な反応機構が提唱されている。本研究では、中性子構造解析によって同定が期待される、プロトネーションの有無や水素原子ドナー相手を直接確認できる方向性が決定された水和水の位置情報用いて、反応機構解明に役立たせることを目的とする。まずはその準備のために、X 線解析による複合体の概要および近く予定されている中性子テスト実験により、結晶品質や回折能の確認を行う。

【実験】
今回実験に用いたリゾチームは SIGMA-ALDRICH 社の HEWL(ニワトリ卵白リゾチーム)を使用し、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。リゾチーム-($(NAG)_4$),($(NAG)_3$)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 30mg/mL、NaCl 結晶化剤濃度は 0.6M、緩衝溶液(酢酸ナトリウム):0.050 M pH 4.5、温度 293 K にて結晶育成を行った。X 線回折データは低温(100K)で PF-BL5A で測定した。また、中性子回折データは、pD 4.1 の重水置換結晶を室温にて J-PARC MLF BL-03 (iBIX)で測定する予定である。

【結果】
X 線構造解析によってリゾチーム-($(NAG)_4$),($(NAG)_3$)の複合体の活性部位に糖が見えていることを確認することができた。続けて、中性子テスト測定に向け重水バッファを用いて結晶化を行ったところ、一辺約1mmに達する大型の結晶を作成することができた。この結晶を用いて、間もなく中性子テスト測定を行うので、ポスター発表ではその結果の評価とともに、高分解能 X 線解析の結果についても発表したいと思う。

PF BL5A

タンパク質における構造と物性の加成性
Additivity of the Structure and Properties in Protein Molecule

山口峻英、小野　新、高妻孝光
茨城大院理工　量子線科学専攻

タンパク質の構造と物性は、ペプチド結合、水素結合、非共有結合性相互作用が組み合わさり発現されている。脱窒系電子伝達タンパク質シュウドアズリンにおいて、活性中心近傍での非共有性の弱い相互作用の重要性について研究が行われてきた[1]。シュウドアズリンは、Cys78 から Met86 に至るフロントループに Cys78、His81、Met86 の Cu 原子への配位アミノ酸を有し、Thr36 から His40 までのバックループ上にも Cu 原子に配位する His40 残基を有している。これまでに、フロントループ上の His81 近傍に存在する Met16 が、シュウドアズリンの電子状態を制御し、シュウドアズリンの Axial/Rhombic の二重構造性は、16 位のアミノ酸の側鎖によって系統的に変化することが明らかとなってきた[2]。Met16 を芳香環を有するアミノ酸に置換すると、活性中心の構造は Axial 側へと転移する。また、バックループ上の Thr36 は、シュウドアズリンの酸化還元に伴うプロトンの出し入れに関与している His6 残基と水素結合を形成しているが、His6 がプロトン化した状態と同様の効果を与える Thr36Lys も、Axial 側へと転移する[3]。複次的な構造形成の機構をしることは、有用なタンパク質を創成することに寄与すると考えられ、シュウドアズリンで見出された独立した構造転移因子の加成性について、本研究では、Met16Phe/Thr36Lys 二重変異体を作成し、構造と分光学的性質を検討した。

EPR から、野生型では Axial 型成分が 34 %であるのに対し、Met16Phe、Thr36Lys では、Axial 型成分は、それぞれ 55 %と 50 %であったのに対し、Met16Phe/Thr36Lys では 64 %となった。このことより、2つの相互作用様式は、加成的にシュウドアズリンの物性を変化させることが判明した。X 線結晶構造解析から、Met16Phe/Thr36Lys における $Cu-S_{Met86}$ の距離は、2.76 Å であり、EXAFS によって得られた 2.48 Å[4]よりも顕著に長くなっていることが判明した。このように、2つの独立した構造転移因子には、加成性があることが初めて見出された。現在、この加成性の機構について検討を行っている。

参考文献

1. M. B. Fitzpatrick et al., *J. Inorg. Biochem.,* **2010,** *104,* 250–260.
2. R. F. Abdelhamid et al. *J. Biol. Inorg. Chem.,* **2007,** *12,* 165–173.
3. P. Gast et al., *J. Inorg. Biochem.* **2014,** *137,* 57–63.
4. T. Yamaguchi et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **2015,** *88,* 1642–1652.

PF BL-5A

タンパク質の高圧凍結法の汎用化
Generalization of high-pressure freezing method of proteins

杉山玲[1], 小松崎直也[2], 後藤亮祐[1], 田中伊知朗[1,3]
1 茨城大工, 2 茨城大院理工, 3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】 タンパク質結晶を X 線で測定する際、放射線損傷軽減のために、結晶を凍結する必要がある。また、タンパク質結晶を凍結すると結晶内部や外側に含まれる水分子が氷の結晶となり膨張し、結晶が壊れてしまう。そのため、抗凍結剤を結晶化母液と混合してタンパク質結晶を浸すことで、水分子をアモルファス状に凍結することができる。

しかし、抗凍結剤を使用するとタンパク質に影響を及ぼすことがあるので、最適な種類や濃度等にしてやる必要がある。また、中性子回折実験用の大型結晶を凍結する際、結晶内部と外部の大きな温度差から、瞬間凍結することが難しい。そこで、これらの問題を解決するために、高圧条件下(200 MPa)で結晶を凍結する方法(高圧凍結法)に注目した。

【実験】 タンパク質結晶を高圧凍結するために、いばらき量子ビーム研究センター(IQBRC)に設置された米国 ADC 社製の高圧凍結装置 HPC-201 を用いて実験を行った。この装置はヘリウムガスによって、200M Pa まで昇圧してから凍結することが可能である。まず、ループで母液から結晶を取り出し、凍結ピンに入れた。凍結ピンの下部には鉄が埋め込まれているため、事前に磁石を圧力管にセットしておくことで、凍結ピンを圧力管に入れた際に、ピンが磁石の位置で留まる。次に、圧力管を高圧凍結装置にセットし、200 MPa まで加圧した。磁石を外すと凍結ピンが圧力管下部に落ちる。常圧に戻し、開放装置を使って、圧力管下部のネジを開放する。凍結した結晶を液体窒素中から取り出し、少し温度の高い約-180℃の窒素気相中で操作可能なライカ製 EM-CPC に移動させ、ループをキャップに立ててから専用容器に入れ、液体窒素中に保存するという手順を取った。

【結果】 結晶の落下等の問題を防ぐためにループや凍結ピンの改良を行い、凍結の成功率を上げた結果、6㎜φの内径の大型結晶用の圧力管も用いて、抗凍結剤を使わずに、Lysozyme、Lysozyme-NAG4 複合体、TEMPOL を含む Lysozyme、Ferritin、Thaumatin、DAPK の単結晶の高圧凍結に成功した。また、いくつかの結晶では、X 線回折実験まで成功させることができた。

【謝辞】 実験に協力してくれた茨城大院理工の松尾悠平、矢本早紀、茨城大工の白川寛悟、茨城大フロンティアの日下勝弘、二宮聖治、廣木淳一の各氏に感謝する。

PF-BL5A、PF AR-NW12

PPARα とγに対する 17-oxoDHA の共有結合形成

17-oxoDHA forms a covalent bond with PPARα and γ

○伊藤 俊将[1], 江川 大地[1], 山本 恵子[1]
1 昭和薬科大学

リピッドセンサーとして考えられている PPARs は核内受容体の一員であり、α,γ,δの 3 種のサブタイプがある。そのうち PPARα はフィブラートに代表される高脂血症治療薬の標的分子であり、PPARγ は TZD と呼ばれる 2 型糖尿病治療薬の標的分子である。

一方、生体内のリガンドは脂肪酸あるいは脂質と考えられており、PPARγ や PPARα を活性化する様々な脂肪酸が報告されている。以前、我々は 4-oxoDHA をはじめとする電子吸引性基を有する高度不飽和脂肪酸が PPARγ を活性化し、さらに共有結合を形成することを報告している。

今回我々は、4-oxoDHA とその異性体、17-oxoDHA に関して、oxo 基の位置の違いによる影響を検討する目的で、PPARα,γ,δ のサブタイプの遺伝子転写活性化能と共有結合形成能を比較した。

4-oxoDHA は PPARγ サブタイプのみ活性化したが、17-oxoDHA は PPARα およびγを活性化するデュアルアゴニストであることが明らかになった。また、17-oxoDHA は PPARα に対して強い活性化能を示したが PPARγ に対してはパーシャルアゴニスト活性を示した。

ESI-質量分析を行った結果、4-oxoDHA は PPARγ と共有結合したが PPARα とは共有結合を形成しなかった。しかし、17-oxoDHA は PPARα およびγの両サブタイプと共有結合することが判明した。

活性化機構を解明するため、17-oxoDHA/PPARγ 複合体と 17-oxoDHA/PPARα 複合体の X-線結晶構造解析を行った。

これまでに脂肪酸/PPARα の共結晶化の例がなく、既知の結晶化条件では 17-oxoDHA/PPARα の共結晶は得られなかった。しかし、co-activator を添加することで、共結晶化に成功した。これにより、初めて脂肪酸/PPARα の複合体の結晶構造を明らかにすることができた。

PPARγ においては 17-oxoDHA は 4-oxoDHA の結合部位である Cys285 と共有結合を形成していたが、脂肪酸の配向が一般的なものと反対であったため活性化に重要なヘリックス 12－カルボン酸間の水素結合が欠如していた。しかしヘリックス 12 は脂肪酸の末端と疎水性相互作用による中程度の安定化を受けていた。そのため、パーシャルアゴニスト活性を示したと考えられる。

一方、PPARα では、17-oxoDHA の共有結合部位はγには保存されていない Cys であり、カルボン酸は、ヘリックス 12 と水素結合を形成していた。共有結合する Cys の位置の違いにより、脂肪酸の配向が異なったため、サブタイプ間でアゴニスト活性に違いが現れたと説明できる。

好熱性真菌 HP1 タンパク質の構造機能解析
Structural and biochemical analysis of *Chaetomium thermophilum* HP1

杉田　紗織、西野達哉
東京理科大学大学院　基礎工学研究科　生物工学専攻

真核生物において、高度に凝集したヘテロクロマチンは、遺伝子発現を制御のみならず染色体の様々な機能に重要な役割を果たしている。ヘテロクロマチン結合タンパク質 1（HP1）はヘテロクロマチン領域に結合し、染色体の構造と機能に重要な働きを示すが、その詳細は不明な部分が多い。HP1 には保存されたクロモドメイン(CD)と呼ばれるメチル化したヒストン H3 を認識して結合する領域、クロモシャドードメイン(CSD)と呼ばれる二量体形成及び基質タンパク質が結合する領域が存在し、両者はヒンジ領域で連結されている。私たちは HP1 による染色体構造の制御機構および機能を解明するため、安定性のより高い好熱性真菌 *Chaetomium thermophilum* 由来の HP1 の構造機能解析を行っている。

全長 HP1(CthHP1)、CD(CthHP1CD)や CSD(CthHP1CSD)を発現する大腸菌組換えベクターを構築した。その結果、CthHP1、 CthHP1CD、CthHP1CSD を大量に得ることに成功した。それぞれ結晶化を行ったところ。CthHP1CD より放射状結晶を得ることができた。残念ながら単結晶ではないため、回折データを得ることはできなかったが、今後結晶化条件を改善し、構造決定可能な結晶を作成する予定である。また、ヒストンや基質タンパク質との相互作用解析を行い、その結合の詳細を立体構造解析する予定である。

PF BL-1A、PF BL-17A

ファミリー4 ウラシル DNA グリコシラーゼ-DNA 複合体の立体構造に基づく酵素反応機構の解明
The catalytic mechanism and structure 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[3]、宮本秀一[1]
1　崇城大学薬学部、2　熊本大学大学院先導機構、
3　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。また、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。そのため、円滑に DNA 複製を実施するには、DNA 中からウラシルやヒポキサンチンが滞りなく除去される必要がある。そこで我々は、DNA 中のウラシルの除去に重要なウラシル DNA グリコシラーゼ(UDG)に注目し、好熱性古細菌 *Sulfolobus tokodaii* 由来ファミリー4 UDG(*sto*UDG)について研究を進めている。X 線結晶構造解析法を用いたこれまでの研究で *sto*UDG 単体およびウラシル複合体の立体構造を 1.7 Å 分解能で解明した[1]。その結果、*sto*UDG の全体構造は他の UDG と同様にα/β/αサンドイッチ構造を形成し、ウラシルの認識様式も類似していることが明らかになった。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、*sto*UDG 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、DNA との結合時には構造変化することが推察された。しかし、*sto*UDG の leucine intercalation loop のループ構造は 3 アミノ酸残基と短く、その両端にはαヘリックスがつながっていて、現状ではその構造変化について予想することが難しい状況だった。そこで、詳細な *sto*UDG による DNA の認識様式を明らかにするため、*sto*UDG-DNA 複合体の共結晶化に取り組み、X 線回折実験を実施した。その結果、昨年度の段階で 2.6 Å 分解能で複合体構造を決定することに成功していたが、本年度さらに結晶化条件の最適化を進めたことで 2.1 Å 分解能まで向上させることに成功した。そこで、本発表では決定した *sto*UDG-DNA 複合体の立体構造の詳細と *sto*UDG の酵素反応について報告したい。

[1] Kawai A. *et al.*, *FEBS lett.*, **589**, 2675-2682, 2015

NW12A

高硫化水素産生口腔細菌由来 cysteine (hydroxyl) lyase の立体構造と反応機構
Structure and reaction mechanism of a cysteine (hydroxyl) lyase from a high H_2S-producing oral pathogen

○毛塚雄一郎[1]、石田哲夫[2]、吉田康夫[3]、野中孝昌[1]
1 岩手医大・薬、2 琉球大・理、3 愛知学院大・歯

硫化水素は口臭の主要な原因物質であり、低濃度においても強い細胞毒性を示すため、歯周病を進行させる一因と考えられている。*Fusobacterium nucleatum* は、口腔細菌の中でも特に高い硫化水素産生能を有しており、他菌には見られない特有の硫化水素産生酵素(Cysteine (hydroxyl) lyase)を発現する。この酵素は、ピリドキサール 5'-リン酸(PLP)を補因子として持ち、L-システインの β-置換反応によって硫化水素と L-セリンを生成する(Yoshida *et al.*, *Microbiology*, 2011)。この置換反応では、基質である L-システインの SH 基が脱離して生じる α-アミノアクリル酸中間体に対して、水分子が付加する過程が必要となるが、水分子の求核性の程度を考慮すれば、この付加反応は通常起こりにくいと考えられる。したがって、この酵素は、水分子を活性化させる仕組みを備えていると推察される。

Cysteine (hydroxyl) lyase 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、PLP はこれらにより形成されるチャネルの底部で Lys46 とシッフ塩基を形成していた。PLP の近傍には、fold-type II の PLP 依存性酵素群で保存されているアミノ酸残基が見られたことに加え、チャネルの側面には、この酵素に特有の Asp232 が見出された。この残基に対する変異酵素 D232N は、L-システインの β-置換反応に対する活性を消失し、L-システイン存在下での構造解析によって α-アミノアクリル酸中間体の電子密度を与えた(図 1)。さらに、ラピッドスキャン分光法により得た酵素反応溶液の吸収スペクトル変化を解析することによって、Asp232 は β-置換反応に必須であり、水分子からプロトンを引き抜く塩基の役割を果たすことが明らかとなった。

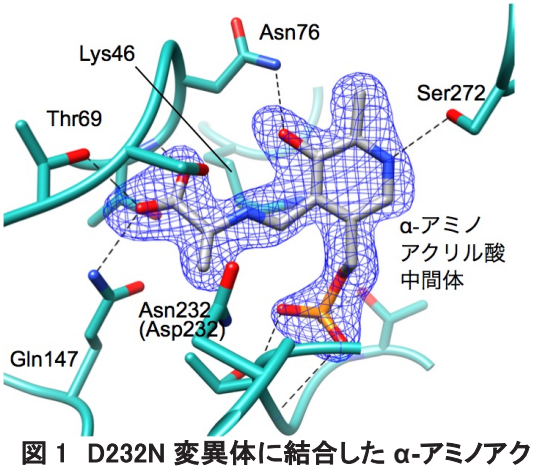


図 1 D232N 変異体に結合した α-アミノアクリル酸中間体
チャネルの外部から内部方向に投影

PF-BL-5A BL-1A, BL-17A, NE3A,

X 線結晶構造解析を用いた創薬スクリーニングのための自動精密化および評価プログラムの開発

○小祝 孝太郎 1・山田 悠介 1・諸橋 香奈 2・稲葉 和恵 2・湯本 史明 1・丹羽 隆介 2・千田 俊哉 1
(1 高エネ機構物構研 PF・2 筑波大生命環境)

近年, 立体構造情報に基づいた薬剤開発における X 線結晶構造解析の需要がますます高まっている。X 線回折データの測定とその解析は, 標的タンパク質に対する低分子化合物の結合を探るスクリーニングとして用いられるため, 新規タンパク質の結晶構造解析とは異なる新たな解析技術が必要となる。そのため多くの放射光施設では, 標的タンパク質と低分子化合物との複合体の結晶構造解析のために, 自動測定・解析システムを構築し, ハイスループットで複合体の結晶構造を解析する技術開発が試みられている。

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory では, 自動結晶交換システム Photon Factory Automated Mounting System (PAM)と, 回折実験データベース PF Remote Monitoring System (PReMo) による自動測定・自動データ解析システムが運用されており, 創薬のため X 線回折実験基盤を整備している。現行の PReMo は, ビームラインにおいて測定された X 線回折データを XDS と CCP4 package の pointless および aimless を使って自動処理し, 得られた反射強度ファイルをユーザーに提供できる。しかしながら, 上記のような創薬スクリーニングにおいては, 同一の鋳型構造モデルを用いた分子置換法による位相決定, 構造精密化, および電子密度図の目視による低分子化合物結合の有無の判定は必ず行われる工程であり, その一連のパイプライン化はスクリーニングを大規模に展開する場合には必須である。

今回我々は PReMo によって提供された反射強度ファイルから, ctruncate を経て molrep による分子置換, refmac5 による自動精密化, coot による予想結合領域周辺の電子密度画像の取得を行い, 結晶学的統計値と構造精密化の統計値とともに HTML 形式で提供するプログラムを構築した。これにより, 全自動データ収集された多数のデータセットの中から, ヒットに該当する化合物の種類と実験条件を効率的に同定することが可能になった。

本プログラムを用いて、これまでに、ケーススタディとして用いたタンパク質では、20 種類の低分子との複合体構造を決定するだけでなく、ヒットに該当しない条件も同様のクライテリアで判定することで新規低分子の合成展開への展望が見出された。本発表では、その成果を発表するとともに、今後改良すべき点についても議論したい.

PF-BL17A, PF-AR-NE3A, PF-AR-NW12A

改変 HIV-1 逆転写酵素と DNA アプタマー複合体の結晶解析

Crystal structures of HIV-1 reverse transcriptase mutants complexed with DNA aptamer

安武義晃[1]・田村範子[1]・服部真一朗[2]・林宏典[2]・松田幸樹[2]・前田賢次[2]・満屋裕明[2,3]

1 産総研・生物プロセス、2 国立国際医療研究センター・研究所、3 National Cancer Institute, National Institutes of Health

逆転写酵素(RT)は抗ウイルス薬開発において重要な標的タンパク質であり、薬剤結合機構、薬剤耐性機構を詳細に理解するため、また新規薬剤設計を行うために、本酵素の原子分解能での立体構造情報が求められている。

B 型肝炎ウイルス(HBV)は世界全人口の 6%に相当する約 4 億人に持続感染していると推定されており、慢性肝炎から肝硬変、肝細胞癌、肝不全を発症し、年間 100 万人以上が死亡している。新たな抗 HBV 薬の探索を行うため、これまでに HBV RT の大量発現取得が広く試みられてきたが、著しい不溶性の性質のため、決定的な成果は得られていない。一方、RT の結晶学的研究はヒト免疫不全ウイルス(HIV-1)の RT で広く行われており、また HBV RT と HIV-1 RT の活性部位(薬剤結合部位)はアミノ酸の保存性が見られることから、ポケットの構造は互いに類似していることが推測される。私たちは、HIV-1 RT の活性部位を形成するアミノ酸を HBV RT のアミノ酸に置換した様々な変異体を作成し、その中に抗 HBV 薬であるエンテカビルに対して薬剤感受性を示す HIV-1 RT 変異体を見出すことに成功した。そこで、抗 HBV 薬との複合体立体構造を解析するため、まず RT 変異体と鋳型 RNA/プライマーDNA 鎖を模して設計された修飾 DNA アプタマーと HIV-1 RT 変異体との複合体結晶化を行った。最初に得られた結晶は、分解能 5.4 Å程度に留まったが、p51 サブユニットの N 末端配列を最適化することで、最大 2.6 Å分解能程度の回折データ取得に成功した。分子置換法による解析の結果、DNA アプタマーに相当する明瞭な電子密度が観察され、DNA の 3' 末端が RT 分子の活性部位(薬剤結合部位)に位置するように、確からしい方位で結合していることが確認された。

MLF-BL03

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX —開発現状、成果及び今後の展望— Current status, results and future prospects of IBARAKI Biological Crystal Diffractometer iBIX

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], 田中伊知朗 [1], 片桐政樹 [1]
1 茨大 iFRC・2JAEA J-PARC センター

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)に生命物質構造解析装置 iBIX が開発・建設された(2008 年)。この際、パルス中性子源に対応した波長シフトファイバー型シンチレーター2 次元検出器を開発することに成功した。2012 年度に検出器の高度化がなされ、検出効率が 58%と飛躍的に改善され、タンパク質の構造解析の精度が上がり、本格的な供用実験が開始された。

中性子構造解析は、水素原子が低分解能(2 Å 前後)でも観測しやすく、X 線解析では困難なプロトンの観測が可能であるが、タンパク質に対する特徴としては以下のものが挙げられる。

1. 互変異性を見つけ出す手段となる。
2. 水素結合があるかを見つけ出す手段となる。
3. Ala、Ser を代表とする残基の側鎖の水素原子の位置の決定ができる。
4. 放射線ダメージを与えない測定が可能である。

2015 年の初めには、これらの特徴を生かした研究で2件のプレス発表が行われた。それは、互変異性の観測として、触媒活性アスパラギンのイミド酸型の観測、長年の未解決であったラクタム型かラクチム型かに対して、水素原子が存在しないことによるラクタム型の決定、更には、ケト型−エノール型互変異性を含むカチカチ玉型反応機構の提唱がある。また、Ala、Ser を代表とするアミノ酸残基の側鎖の水素原子の位置(向き)の決定等もなされている。

本発表では、iBIX 開発の現状、測定精度向上への取り組み、多様なユーザーニーズに対応した試料周辺環境装置の開発、中性子の特徴を生かして得られた最近の成果について報告する。また、当初の目標を達成した iBIX を用い、2018 年度以降の 10 年間にどのような課題に取り組む予定かを示し、それが多くの方の興味へ繋がることを期待したい。

また、今後の目標としては加速器出力が 1MW 達成時に、標準試料サイズ 1mm^3 の測定が可能となるよう更なる精度の向上を目指す。

MLF／BL03

飛行時間法により収集されたタンパク質中性子回折データに対するプロファイルフィッティング法の適用

Application of profile fitting method to neutron time-of-flight protein single crystal diffraction data

矢野直峰[1]、山田太郎[1]、細谷孝明[1,2]、大原高志[3]、田中伊知郎[1,2]、日下勝弘[1]
1 茨大フロンティア、2 茨大・工、3 原研・J-PARC センター

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX は飛行時間法(TOF)により単結晶の中性子回折データを測定する装置である。回折能の低い蛋白質単結晶の中性子回折データから水素原子やプロトンの構造情報を最大限に引き出すためには、弱い反射の積分強度を高精度に抽出する必要がある。そこで、プロファイルフィッティング法を用いた積分強度抽出法の開発を行なった。

iBIX はビーム強度を優先し結合型減速材のビームラインに設置されており、得られた中性子回折データの TOF 方向の強度分布は非対称となる。そこで、iBIX で測定された中性子回折データに対して、既存の非対称な TOF プロファイル関数を複数検索した結果、粉末結晶用データ処理プログラム GSAS で用いられている指数関数と gauss 関数を畳込んだ関数は強度分布との一致が良く、パラメータ数が５個と少ないため、最も適した関数であると判断した。弱い反射の積分強度をプロファイルフィッティング法により求めるアルゴリズムを考え、プログラムを試作した。蛋白質試料のフルセット回折データに対して、プロファイルフィッティング法を適用した。summation 法と強度データの R_{merge}, R_{pim}、構造精密化後の R, R_{free} を比較したところ、高分解能領域で改善が見られた。標準的な試料であるリボヌクレアーゼ A（リボ核酸を分解する酵素の一種）を例とした場合、R_{merge} が最も強度の弱い回折斑点群で 0.375 から 0.280 へと絶対値で 9.5%低下した。

開発した方法は回折データ処理ソフト STARGazer に実装され、iBIX のユーザーが容易に利用出来るようにした。現在、ソフトはマニュアルと共にユーザーに対して配布している。

PF BL-5A

水素高感度検出に向けたタンパク質単結晶の動的核偏極と高圧凍結
Dynamic nuclear polarization and high-pressure freezing of protein single crystals for high sensitivity hydrogen detection

小松崎直也[1]・ 田中伊知朗[2,3]・ 岩田高広[4]・ 宮地義之[4]・ 茶竹俊行[5]・
日下勝弘[3]・ 新村信雄[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,
4 山形大理, 5 京大原子炉

【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、水素からの中性子散乱長が最大で従来の約 8 倍となるという利点がある。この技術の実現には試料結晶中にラジカルを導入し、高磁場(約 3 T)かつ極低温(約 1 K)の条件が必要である。本研究ではラジカル TEMPOL をリゾチーム結晶に高濃度で導入し、DNP 実験を行い偏極率の測定を行った。また、中性子実験に向けて、大型結晶の凍結が必要となるので、抗凍結剤を用いずに大型結晶を凍結できる高圧凍結を行った。

【実験】
DNP では、ニワトリ卵白リゾチームとラジカル TEMPOL を結晶化ドロップ内 TEMPOL が 50 mM になるようバッチ法にて共結晶化し、300 mg の結晶を集めて 2.5 T、0.5 K の条件で DNP 実験を行った。高圧凍結ではニワトリ卵白リゾチームを TEMPOL50 mM、0 mM でシッティングドロップ法にて共結晶化し、一辺が 1.0 mm 以上の大型の結晶を内径 6 mmΦの圧力管を用いて 200 MPa で抗凍結剤無しで高圧凍結し、PF BL-5A およびあいち SR BL21S にて約 100 K の低温で X 線回折および解析を行った。

【結果】
DNP 実験の結果、リゾチーム結晶の偏極に成功し、約 90 分で最大偏極率は約 22.3%を達成した。今後は条件を変えて、より大きな偏極率を得られる条件を調査する。高圧凍結実験の結果、約 80%の確率で凍結に成功した。また、X 線回折実験では約 1.4 Å の分解能のデータが得られた。ただし、ループをキャップにうまく固定できないために X 線測定時にループが外れる等、安定な測定ができないものが多かった。今後は成功率 100%を目指して総合的な改良に努め、より確実に大型結晶を凍結できる方法を確立する。

Glucose isomerase 中性子座標データ 10 個を用いたヒスチジンのプロトネーション解析
Protonation analysis of histidine using 10 Glucose isomerase neutron coordinate data

君山真陸 [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】
タンパク質の反応機構を理解するために、水素原子や水素結合の情報を知ることは重要である。また、HIS のプロトン化状態を観測することは、酵素の反応機構を解明するうえで重要である。複数のプロトン化状態のパターンを持つ HIS が、どのような条件で、どのプロトン化状態をとるのか、その傾向や理由を解析するため、今回は HIS を有するタンパク質のうち、最も中性子座標データ数が多かった Glucose isomerase 分子中の HIS 残基に焦点を当て、プロトネーション状態の解析を行った。

【解析方法】
PDB にある 10 個の Glucose isomerase の中性子座標データを用いて、計 100 個の HIS 残基のプロトネーション状態、占有率、温度因子についてのデータを調査した。次に COOT を用いて、各 HIS 残基側鎖の N が関与する水素結合の強さ、周辺残基の様子を調査した。その後、CCP4 の AREAIMOL(ASA 計算ルーチン)および PROPKA を用いて、各 HIS 残基の溶媒接触面積や pK 値の計算をそれぞれ行った。これらの情報を用いて Glucose isomerase 中の HIS 残基のプロトネーション状態について統計的な解析および考察を行った。

【結果・考察】
本解析において、結晶化条件 pH から予想されるプロトネーション状態とは異なる状態の HIS 残基が 60 個見つかった。これは、各 HIS 残基の局所的な pH が周囲の分子環境によって変動したためと考察した。実際に HIS54 では、10 個のどのデータでも側鎖の $N_{\delta 1}$、$N_{\varepsilon 2}$ の両方ともプロトン化することが分かった。$N_{\delta 1}$ では ASP57 の O と $N_{\varepsilon 2}$ では基質・阻害剤・D_2O 分子の O と ND…O 水素結合をしていた。計 100 個の HIS 残基を解析した結果、HIS 側鎖の N は周辺に D_2O の O などの負電荷が近接している場合にプロトン化し、D_2O の D や OH 基の H などの正電荷が近接している場合は脱プロトン化するという傾向があることが分かった。

【謝辞】 茨城大フロンティアセンターの新村信雄氏には、中性子データにおけるプロトネーション解析でアドバイスを受けた。

PF-BL5A、PF-NE3A、PF-BL17A、PF-NW12A など

CK2α 2 の結晶多形とその構造解析
Crystal structures of CK2α 2 in new crystal forms

露口正人[1]、仲庭哲津子[2]、仲西功[3]、木下誉富[1]
1 大阪府大院理、2 大阪大蛋白研、3 近畿大薬

Casein Kinase 2(CK2)は、数多く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 の活性サブタイプとして CK2α 1、CK2α 2 の 2 つのサブタイプが存在する。CK2α 1 は全身で発現しており、異常によってがんをはじめとした様々な疾病の原因となるため、がんなどの疾患の創薬ターゲットである。一方、CK2α 2 は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る。我々はこれまでに CK2α 1 について平均 1.5 Å 分解能で Apo 体及び複合体について多数の結晶構造解析に成功しており、最高分解能 1.06 Å の構造を報告している。しかしながら、CK2α 2 については、3 Å 程度の分解能の結晶構造しか得られていない。この結晶は針状結晶であり、成長性が悪いことが分解能向上の障害であると考えた。そこで、本研究では、高選択性阻害剤創出を促進する目的で、新規結晶形の探索を行った。

Apo 体について検討したところ、リザーバーに Polyethylene glycol 4000 (PEG4K) と Lithium Sulfate を含む結晶化条件下で複数の結晶を得た。PEG4K の濃度と Lithium Sulfate の濃度の変化に応じて粒状結晶、板状結晶、および針状結晶が得られることがわかった。また、同様の結晶化条件下、同じドロップ内でも外見が似ているが空間群が異なる結晶 ($P2_12_12$, $P2_1$, $P2_12_12_1$) が存在することが分かった。当発表においては、空間群が異なる 3 つの結晶から得られた、1.89 ～ 2.24 Å分解能での結晶構造について報告する。

PF BL-5A

ソーマチンの中性子結晶構造解析を目指した重水置換体のX線解析

X-ray analysis of Thaumatin crystals grown in heavy water buffer for the neutron crystal structure analysis

白川寛悟[1]、田中伊知朗[1,2]
1 茨城大学工、2 茨城大学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に見出されたタンパク質であり、極めて強い甘味を有し、ショ糖の 10 万倍の甘味を呈する。この強い甘味の発現機構を解明するために、ソーマチン分子が受容体と相互作用すると思われる表面のアミノ酸のプロトン化状態や水和の様子を中性子解析で調べることを目標としているが、この実験では水素原子は、中性子と強く相互作用してしまい、バックグラウンドとなる。そこで非干渉性散乱断面積が水素原子に比べ約 1/40 の重水素に置換することができればデータの質は大きく向上する。そこで本実験では重水置換の有無、異なる測定温度、pH の各条件で、ソーマチン結晶の X 線解析データを比較して、中性子実験の基礎データを得ることを目的とした。
【実験】
ソーマチンは Wako 社より購入したものをそのまま用いた。室温測定の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、MES-NaOH pH6.5 で室温、ハンギングドロップ法で行った。低温測定(100K)は結晶化剤として酒石酸ナトリウムカリウムを用いて、HEPES pH7.0 で室温、ハンギングドロップ法で行った。凍結直前にそれぞれ pD6.6, pH3.5, pD3.1, pH3.0, pD2.6 の緩衝液と抗凍結剤で順にソーキングを行った。室温測定、低温測定ともに KEK-PF BL-5A で X 線回折を行った。
【結果・予定】
X 線回折の結果、室温条件の結晶、低温条件の pH7.0, pD6.6, pH3.5, pD3.1, pD2.6 の結晶について回折データがとれた。室温条件の結晶については分解能 1.68 Å のデータがとれたので解析を進め低温条件のものと比較していきたい。低温条件の結晶についてはそれぞれ対応する軽水条件、重水条件での比較と中性、酸性条件での違いを確かめる予定である。

NW-12A, BL-5A

大腸菌酸素センサータンパク質 YddV のリガンド認識機構
Structural basis of globin domain of a heme-based oxygen sensor enzyme, YddV from *Escherichia coli*

五十嵐城太郎、松岡有樹
福島医大・医

グロビン結合型センサー (GCS) は、ヘムを含むグロビンドメインと酵素ドメインなどが融合したタンパク質である。YddV は大腸菌に由来する GCS の 1 つであり、N 末端のグロビンドメインと C 末端のジグアニル酸シクラーゼが融合している。YddV はヘム鉄が 2 価の状態やヘム鉄 2 価に酸素が結合した状態において、2 分子の GTP から c-di-GMP の合成を触媒する。一方、ヘム鉄 3 価にシアン結合した際にも活性が上昇した。

本研究では、YddV のグロビンドメインのみ (YddV-heme) を大量発現、精製し、結晶構造解析を行った。ミクロシーディングによって得られた結晶は、空間群 $P2_12_12_1$ (a = 51.6 Å, b = 66.1 Å, c = 83.2 Å) に属した。YddV-heme の構造は分解能 1.37 Å でヘム鉄を利用した多波長異常分散法 (MAD) によって解かれ、非対称単位に 2 分子の YddV-heme が存在した。また、YddV-heme にシアンが結合した YddV-heme の構造も分解能 1.60 Å で決定した。

YddV-heme の構造は N 末端の Z ヘリックスに加えて 7 つのヘリックス (A〜H、D ヘリックスは欠損) から形成されていた (図 1)。シアンの結合によって C ヘリックスと E ヘリックス間のループ領域に違いが見られた。また、変異体解析より重要性が示唆されていた Tyr43 はシアン結合に伴い、水素結合ができる位置へと移動していた (図 2)。このことから、YddV の酵素活性は Tyr43 と水素結合できるリガンドが結合することで調節されることが示唆された。

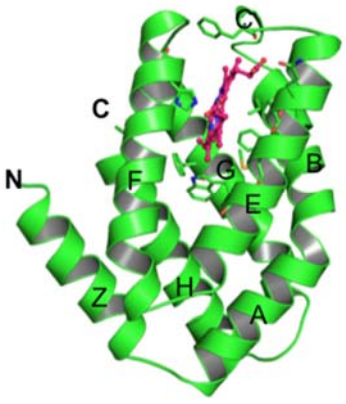


図 1 : YddV-heme の全体構造

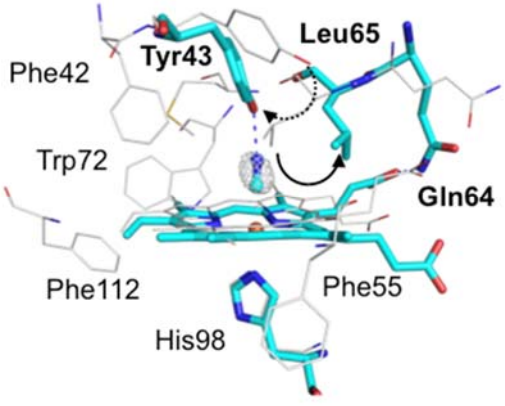


図 2: シアン結合型のヘム近傍構造

BL−5A, NW−12

イネ顆粒結合型デンプン合成酵素の糖鎖複合体構造解析
Structure analysis of the sugar-complex of rice granule-bound starch synthase I

藤本瑞、岸根尚美、門間充
農研機構・解析セ

顆粒結合型デンプン合成酵素 (GBSS)は、ADP−グルコースのグルコースをアミロースの非還元末端側にα−1,4 グルコシド結合により付加することにより、デンプンの伸長を司る酵素である。育種学的には、GBSS の欠損による waxy (ワキシー) と呼ばれる劣性変異遺伝子の表現型がモチ米である。また、GBSS に欠損ではない変異の入った品種であるミルキークイーンなどの低アミロース米は、ウルチ米よりも粘り強く食味が良いため近年人気品種になっており、GBSS は穀物品種育種上の重要なターゲットとなっている。そこで、イネ GBSS のデンプン合成機構を詳細に明らかにすることを目指し、構造機能解析に取り組んでいる。

大腸菌で発現させたイネ GBSS−I の結晶を作製し、高エネルギー加速器研究機構放射光施設(PF)においてX線回折データを取得した。糖転移酵素ファミリー5 に属する微生物由来のグリコーゲン合成酵素(EcGS)の構造を鋳型として用い、分子置換法により立体構造を決定した。さらに、合成反応機構を解明するため、酵素の基質となる ADP−グルコース、受容体であるマルトオリゴ糖との複合体の構造解析に取り組んでいる。

イネ GBSS−I の全体構造は EcGS と非常に類似し、N 末、C 末に2つのロスマンフォールドからなる2ドメイン構造を有していた。ADP−グルコースの複合体構造解析の結果、活性中心は、2つのドメインの間の溝にあることが明らかとなった。一方で活性中心付近には、フレキシブルで観察できないループ領域があり、この領域がマルトオリゴ糖の結合部位であることが示唆された。また、他の酵素にはこれまで見られていない新規なジスルフィド結合が2つのドメイン間に存在することが明らかとなった。

MLF-BL03, PF-BL5A

iBIX によるマンガンカタラーゼの中性子回折実験
Neutron Single Crystal Diffraction Experiments of Manganese Catalase using iBIX

山田太郎、矢野直峰、日下勝弘
茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX はタンパク質および低分子単結晶用の飛行時間型中性子回折装置である. iBIX の装置性能目標の一つは三軸が 135 Åを超える単結晶の回折データを取得することである. 大きな格子長を持つ結晶の場合, 回折斑点が重なることが予想され, ピーク分離技術の開発が必要である. 高度好熱菌由来のマンガンカタラーゼの結晶(立方晶系 a = 133 Å)の場合, 予備回折実験に基づく検討により, 飛行時間型中性子回折法の利点と高い結晶対称性を活かして, 積分領域が 10%重なっている反射を無視しても, 2.0 Å分解能の回折強度データの取得が可能であることがわかっている. 今回, 中性子構造解析を行うことを目標として, 重水溶液中 pD9.6 にて重水素化硫安を結晶化剤として大型結晶を育成した. iBIX を使用して約 2.4 Å分解能で全方位の回折データを取得した. これまでの予備実験でも 2Θが 90° 以下の領域にある検出器で回折斑点が重なることが予想されていたが, 実際に強度を持つ重なった回折斑点を取得することができた. これにより今後ピーク分離技術開発に必要な実データが得られたことになる. 現在, このデータセットについて回折強度積分を行っており, その結果を報告する.

マンガンカタラーゼは活性部位に酸素架橋二核マンガン錯体を有しており, 反応状態や酸化状態により架橋酸素のプロトン化状態が異なることが示唆されている. この金属イオン近傍の酸素原子のプロトン化状態を中性子単結晶構造解析で決定することが目標である. 酸性度 pD6.4 及び pD9.6 における X 線結晶構造解析を行ったところ, これまでに報告されている結晶構造と架橋酸素の状態が異なるものが得られた. pD6.4 結晶では架橋酸素の一つが硫酸イオンに置換されており, 提唱されている反応機構の一つの状態と類似していた. 一方, pD9.6 結晶では架橋酸素原子が乱れた構造をとっているが, 今後, 中性子結晶構造解析を行うことにより, 新たな構造情報が得られるものと期待する.

PF-BL10C

アリの感覚子に発現する「化学感覚タンパク質」のリガンド結合に伴う構造変化

The structural changes induced by ligand binding of the chemosensory protein found in the sensillum of *Camponotus japonicus*.

温　都日格[1]・李　興[1]・平井　光博[2]・北條　賢[3]・尾崎　まみこ[3]・岩佐　達郎[1,4]
([1]室蘭工大・工学専攻、[2]群馬大学・理工学府、[3]神戸大学理学研究科生物学専攻, [4]室蘭工大環境科学・防災研究センター)

【研究目的】オオクロアリ（*Camponotus japonicus*）の感覚子に発現する「化学感覚タンパク質」（chemosensory protein; CSP）は多くの昆虫種の化学感覚器に存在する親油性物質結合タンパク質の一種類であり、化学分子を受容体まで輸送していると考えられている。CjapCSPs は水溶性低分子蛋白質で、4 個のシステイン残基を一定の位置に持ち、4-5 本の α ヘリックスで構成されている。疎水性の炭化水素と結合でき、親水的環境に炭化水素を溶かし込むことができる。オオクロアリで網羅的発現解析の結果 12 種類の CjapCSPs が見出された。最初に感覚子で見つかった CjapCSP1 はアリの巣仲間と敵との区別に関係するフェロモン分子を運ぶと考えられている。この作用機構を、CjapCSP1 のリガンド結合に伴う構造変化の視点から解明することを目的として研究を行っている。
【試料調製】CjapCSP1 の遺伝子を発現ベクターに導入し、大腸菌 BL21(DE3)で大量発現、精製した。散乱測定前に，紫外吸収、蛍光測定（Trp 残基近傍の情報）、CD 測定（タンパク質の二次構造情報）を行った。
【散乱測定・結果】SAXS、WAXS 測定には BL10C を利用した。カメラ長と波長を変えて測定を行った（1.35 Å, 28.9 cm；1.7Å, 203.7 cm）。溶媒の pH を変化させ，リガンドとの結合・非結合状態での構造変化を検討した。また，研究対象である CjapCSP1 の立体構造は決定されていないため，フォールド推定ソフト Phyre2 を使用し，溶液散乱シュミレーションソフト CRYSOL により実験散乱データとの比較を行った。

PF-小角散乱ビームライン/ PF-BL-6A

胆汁酸混合ミセルの形態変化におけるコレステロールの影響
Effect of cholesterol on morphologic change in bile salt based mixed micelles

相澤秀樹[1]、小竹(奈良)英一[2]、市川創作[3]
1 摂南大薬、2 農研機構食品研究部門、3 筑波大生環系

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、胆汁酸によって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明らかにし、胆汁酸混合ミセルの組成、構造、腸への脂溶性有効成分の吸収性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。

我々は、緑黄色野菜に多く含まれるβ-カロテンは、脂溶性の食品機能成分であり、ヒト腸管モデルである Caco-2 細胞を用いてβ-カロテンの腸への吸収性とそのミセル構造を明らかにした。混合ミセルは胆汁酸、モノオレイン、オレイン酸を一定の割合で混合し、さらに 1-パルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(MPPC)、あるいは 1-パルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(POPC)のどちらかを異なった割合で加えて調製した。このような混合ミセルでは、MPPC あるいは POPC の割合によりβ-カロテンの Caco-2 細胞への取り込み量が異なっており、またMPPCの割合により球形ミセルから楕円体ミセルへ変化していき、POPCの割合により球形ミセルから楕円体ミセル、そして円柱ミセルへと変化していったことを明らかにした[1-2]。本研究では、本来の胆汁酸混合ミセルの成分の一つであるコレステロールを、これら組成の異なる混合ミセルに添加し、フォトンファクトリー BL-6A に設置されている小角 X 線装置を用いて測定し散乱曲線を得た。その散乱曲線に幾何学構造モデルに基づく理論散乱曲線をあわせることで、これら組成の異なる混合ミセルの大きさと形状を求めた。その結果、コレステロールの有無にかかわらず、混合ミセル中の MPPC の割合により球形ミセルから楕円体ミセルへ変化していき、POPC の割合により球形ミセルから楕円体ミセル、そして円柱ミセルへと変化していった。コレステロールは、ミセルの変化過程には影響を与えなかったが、ミセルの大きさに若干の影響を与えた。

[1] T. Sugawara, M. Kushiro, H. Zhang, E. Nara, H. Ono, A. Nagao, *J. Nutr.*, **131** (11), 2921 (2001).

[2] H. Aizawa, S. Ichikawa, A. Nagao, *Photon Factory Activity Report 2013* #31(2014) B

PF-BL10C

糖によるタンパク質安定化作用の構造学的研究

Structural study of the stabilization of protein by sugars

味戸聡志[1], 平井光博[1]
1 群馬大・院理工

【研究の背景と目的】

極限環境で活動可能な生物は, 外部から熱や低温, 乾燥等の強いストレスを受けると, 抗ストレス物質を生産し, 細胞内に含蓄することが知られている. 抗ストレス物質には, 糖を始めとした osmolyte やストレスタンパク質がある. 熱ショックタンパク質に代表されるストレスタンパク質の作用機構は明らかにされつつあるが, osmolyte が生体分子に作用する機構は未だに明らかではない.

以上を踏まえ, 放射光 X 線溶液小角広角散乱法(SR-SWAXS)を用いて, タンパク質に対する osmolyte(主として糖)の安定化作用を構造学的に検討した. 様々なストレスに対して糖が生産されることを考慮して, 糖濃度依存性だけでなく, pH, 変性剤濃度, 温度等, 様々な条件で実験を行った.

【試料】

測定試料にはモデルタンパク質としてウマ Myoglobin(1WLA)を用いた. osmolyte には特異的な生体保護作用を有するとされる Trehalose を主とし, 比較対象として Sucrose や Glucose, Glycerol も用いた.

【実験方法】

高エネルギー加速器研究機構 PF の BL10-C と, 高輝度光科学研究センターSpring-8 の BL40B2 を用いて SR-SWAXS を行った. Myoglobin 濃度は 1~2 wt%, 糖濃度は 2.5~30 wt%とした. 緩衝剤として中性条件には HEPES と塩化ナトリウムを, 酸性条件にはクエン酸ナトリウムを用いた. 変性剤としては GdnHCl を最大で 2.0 M 使用した. 温度変化は 25℃から 85℃への昇温, 25℃から-20℃への降温を行った. 解析法として, 得られた散乱関数の階層別解析, 回転半径 Rg の評価, CRYSOL による理論散乱関数との比較, 階層構造性領域別解析を行った。

【実験結果】

糖の添加によって, 熱, 低温, 酸性条件, 変性剤による Myoglobin 構造の変化が抑制されることが確認された. しかし, 一部の条件では糖によって構造変化が促進された. 総じて, Trehalose が突出した安定化作用を及ぼすことは確認されなかったが, GdnHCl による変性実験では, Sucrose に比べて大きな安定化作用を示した. また, CRYSOL との比較により, タンパク質の水和シェルから糖分子が排除されることが示唆された. これは熱力学シミュレーションや MD シミュレーションによって示されている結果と符合するものであった.

BL10C, BL15A2

ピロリ菌 CagA EPIYA セグメントと複合体を形成した SHP2 の SAXS 解析

SAXS analysis of SHP2 in complex with the EPIYA segment of *Helicobacter pylori* CagA

鈴木喜大[1]、林剛瑠[2]、千田美紀[1]、長瀬里沙[1]、畠山昌則[2]、千田俊哉[1]
[1]高エネ機構・物構研、[2]東大・院医

ピロリ菌が産生する CagA は胃潰瘍や胃がんなど胃粘膜疾患発症に関与することが知られている。CagA はピロリ菌の IV 型分泌機構を介して胃上皮細胞内に移行し、様々な細胞内標的分子と複合体を形成する。その結果、脱制御された細胞内シグナルが胃がんなどの疾病を引き起こす。CagA は分子量約 130 kDa で N 末端部分の構造領域と C 末端部分の天然変性領域で構成されている。この天然変性領域に細胞内標的分子との相互作用部位が集まっており、SH2ドメインと相互作用する EPIYA（Glu-Pro-Ile-Tyr-Ala）配列や PAR1b のキナーゼドメインと相互作用する CM モチーフが存在する。CagA の代表的な標的分子であるチロシンホスファターゼ SHP2 はがんタンパク質として知られ、自身の SH2 ドメインがホスファターゼドメインを覆う自己活性阻害機構を有する。細胞内に侵入した CagA は、EPIYA 配列内のチロシン残基の Src ファミリーキナーゼによるリン酸化を受け、SHP2 の SH2 ドメインに結合する。これにより SHP2 の高次構造が変化し、ホスファターゼドメインが解放された活性型になると考えられている。SHP2 の脱制御は、異常な細胞増殖シグナルを誘導し発がんに深く関与することが知られる。本研究で我々は、CagA による SHP2 脱制御の分子基盤を理解するため、SHP2 とリン酸化 EPIYA モチーフ含有ペプチドとの複合体の溶液構造を X 線小角散乱法で解析した。さらに、得られた複合体の SAXS データと既知の不活性型 SHP2 の結晶構造と組み合わせて活性化型の溶液構造を解析し、リン酸化 EPIYA モチーフの SH2 ドメインへの結合による SHP2 の構造変化を明らかにした。

BL-6A/10C

高濃度コレステロールは薬剤クロルゾキサゾンのリン脂質膜への結合を阻害する

High concentration cholesterol's inhibition of the binding of chlorzoxazone to phospholipid bilayers

山田安由美[1]、清水伸隆[2]、引間孝明[3]、高田昌樹[3,4]、小林俊秀[5]、高橋　浩[1,3,5]
1　群馬大、2　KEK-PF、3　理研播磨、4　東北大、5　理研和光

筋弛緩作用を持つ薬剤クロルゾキサゾン（CZX）を、はじめとして多くの薬剤は、小胞体膜に存在する膜タンパク質シトクロム P450(CYP)で酸化され親水性が高まることで、尿とともに体外に排出されるようになる。

この CYP による薬剤代謝プロセスに関して、分子動力学的研究［1］なされている。その研究では、部分構造しか解かれていないが、CYP の結晶構造解析の原子座標データを基礎にし、リン脂質膜に CYP を埋め込み、水相にイブプロフェン等の薬剤を入れた系での各分子の動きをシミュレーションしている。結論として、次の描像が提案された。(1)薬剤は、まずリン脂質膜に結合し膜の疎水性内部に入り込み、その後、(2)リン脂質膜の疎水性内部に口が開いている CYP のチャンネルを介して、薬剤は CYP の疎水性領域の内側にある触媒部位へ運ばれ、(3)酸化作用を受けた後、先とは別のチャンネルを通って薬剤は細胞質側に放出される。

この研究を受けて、我々は、CZX のリン脂質膜へ結合および侵入が、コレステロール(Chol)を添加することで、どう変化するかを実験的に調べることを行った。その動機は主に2つあって、上記の研究ではコレステロールの存在が無視されていることと、CYP が主に存在する小胞体膜は、他の細胞内小器官と比較すると、Chol 含有量が少ないという特徴を持つことに興味があるからである。実験手法としては、熱測定、分光法、および、放射光 X 線回折を使用した。リン脂質としては、代表的なホスファイジルコリン(PC)を使用した。

結果、分子動力学計算が示唆したように、CZX は確かに PC 膜の内部に侵入した。しかし、Chol 濃度の増減に応じて、その結合・侵入の度合いは 2 相的に変化した。小胞体膜程度の 10mol%の低濃度で、リン脂質膜の CZX の取り込み量は最大に達し、その後は、Chol 量が増加するにしたがって減少した。形質膜程度の 30-50mol%の高濃度では、Chol は CZX のリン脂質膜への結合を阻害した。この結果から、Chol 濃度に応じて、CZX の生体膜への侵入が制御され、それが効率良く CYP が存在する小胞体へ薬剤を導くことに役立っているとの仮説を提唱した [2]。

[1] K. Berka *et al., J. Phys. Chem. A,* **115** (2011)11248–11255.
[2] A. Yamada *et al., Biochemistry*, **55** (2016) 3888–3898.

BL6A

低強度の遠心性収縮は反復しても サルコメア構造に分子レベルでほとんど影響を与えない

Repetitive low-intensity eccentric contraction has little effect on sarcomere structure at a molecular level.

平野和宏[1]、中原直哉[1]、山内秀樹[1]、平塚理恵[2]、山口眞紀[1]、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

【目的】遠心性収縮(ECC)は、収縮する骨格筋が外力に負けて伸長される収縮様式である。興味深いことに ECC は高強度で筋を損傷し、低～中強度で筋を強化・肥大させるという。 我々は X 線回折法を用い、中等度強度(75Hz の電気刺激で収縮を誘発)の ECC がミオシン層線強度を顕著に低下させ、筋の結晶構造(サルコメア)の分子レベルでの明らかな劣化を起こすことを報告した。本研究では、低強度 ECC が筋の結晶構造に与える効果を評価した。

【方法】麻酔下にて 8 週齢の F344 雄ラットに血流供給下で神経を介して足底筋を電気刺激した。300ミリ秒の持続的収縮を、以下の条件で3秒に1回の間隔で 10 回誘発した;100Hz 等尺性収縮(ISO)、50Hz ECC、75Hz ECC。また、総収縮負荷の影響を評価するために、50Hz ECC を 30 回連続で誘発(50Hz ECC×30)する条件を設けた。

【結果】力−時間積分(N・s/cm^2)として評価された全体の収縮負荷は、50Hz ECC <ISO = 75Hz ECC <50Hz ECC×30 であった。収縮負荷の 1 時間後に評価された等尺性最大張力は、ISO = 50Hz ECC <50Hz ECC×30 <75Hz ECC であった。ミオシン層線強度は、75Hz ECC では殆ど観察されなかったが、ISO、50Hz ECC、および 50Hz ECC×30 では収縮負荷を与えない対照群と同等の強度であった。

【結論】ミオシン層線によって表されるサルコメアの劣化は、発生する力の大きさに大きく依存し、総収縮負荷にはよらない。したがって、リハビリテーションにおいては、反復性の低強度運動をさせることが、サルコメアを劣化させることなく筋力を増強する上で適していることが示唆された。

【COI】申告すべきものなし。

PF-BL10C

抗貧血薬候補鉄配位ウシラクトフェリンの pH 依存による会合機構

pH-dependent assembly mechanism of multiferric ion-bovine lactoferrin: 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

Previously, we prepared soluble bovine lactoferrin (bLf) in the presence of 70 mol ferric ions (70FeLf). In the present study, we have measured the 70FeLf at pH 1-6 by small angle X-ray scattering (SAXS). The results indicated that 70FeLf takes a globular shape. Besides, it is indicated that 70FeLf has many bLf monomers at investigated pH range. The number of bLf monomer in 70FeLf showed pH-dependent. These results suggest that following: (1) Multiferric-bound-bLf may maintain physicochemically 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 pK_a of bicarbonate ion. Multiferric-bound-bLf may be useful for antianemic materials.

BL-10C

Breast tumor kinase 活性化機構の解明
Insight into the activation mechanism of Brk

松尾友樹 [1], 神田諒 [1], 西條慎也 [2], 清水伸隆 [2], 前仲勝実 [1], 尾瀬農之 [1]
1 北大院薬, 2 KEK-物構研

Brk (Breast tumor kinase) は細胞内に存在する非受容体型チロシンキナーゼである。Brk は多くの乳がん細胞や卵巣がん細胞に発現が見られ, 浸潤性乳管がん細胞においては 86%の割合で過剰発現しているという報告もある。ヒト Brk を人為的に導入したトランスジェニックマウス乳がんモデルでは, Brk の効果により STAT3 経路の活性化がみられる。対照的に正常な細胞にはほとんど, あるいは全く発現していないことから, 乳がん治療薬の標的分子としての可能性も指摘されてきた。Brk は Src ファミリーに類似したドメイン構造をもっており, N 末端から SH3, SH2, kinase ドメインが並ぶが, Src とは異なり N 末端側にパルミトイル化修飾配列をもたない。一方, signal-transducing adaptor protein (STAP) -2 は多機能のアダプタータンパク質であり, その機能の一つは Brk の活性化であることが発見された。ヒト乳がん培養細胞において STAP-2 と Brk が共存すると, STAT3 や STAT5b は活性化され, 細胞増殖の亢進との相関が見られる。したがって STAP-2 と Brk との間の相互作用はがんの発生等に直接関与することが予測され, 分子レベルでの緻密な解析が必要である。

Brk の活性化機構を理解するため, BL-10C を使用して溶液散乱測定をおこなった。用意した試料は, 非リン酸化状態での Brk およびリン酸化 Brk,, また, リン酸化部位を制限するための変異体であり, ゲル濾過クロマトグラフィの下流に SAXS 測定用の flow cell を配置した SEC-SAXS での測定を行った。Src と同様にリン酸化によって open/close 構造が変化しているのではないかという予測に反し, 全てのデータからは, 慣性半径, 分子内最大長, P(r)関数の形状には大きな差はみられず, 今回のリン酸化部位におけるリン酸化の有無は, 全体のコンフォメーション変化に大きな影響を与えていないと考えられた。

PF-BL6A、PF-BL10C、PF-BL15A2

BioSAXS における連続データ解析用ソフトウェアの開発
The Software Development for Serial BioSAXS data analysis

米澤健人[1]、高橋正剛[1]、谷田部景子[1]、西條慎也[1]、清水伸隆[1]
1 KEK—放射光

X線小角散乱(SAXS)はナノからサブミクロンスケールの構造情報得るための有力な測定手法である。SAXS は幅広い分野に用いられており、特に生体高分子の溶液試料を測定する BioSAXS は、蛋白質(複合体)の溶液中での性状や構造を解析するために活用されている。フォトンファクトリーでは SAXS データの測定・解析を初心者でも容易に、また有効に行えるようにソフトウェア SAngler を開発しリリースしている[1]。SAngler は複数の 2 次元画像データを 1 次元データへと変換し、データファイルに対してバックグラウンドを一度に差し引くことができる。さらに、BioSAXS データの解析では必須の Guinier 解析に関しては、読み込んだ多数のデータに対して一度に自動で実行することも可能である。自動 Guinier 解析のアルゴリズムは独自に開発したものだけではなく、プログラムパッケージ ATSAS[2]をインストールしていれば同様のプログラム autorg をリンクして実行することも可能である。

ゲルろ過クロマトグラフィーを用いたSAXS測定(SEC-SAXS)では、一度に数百枚のデータを連続的に測定するため、SAngler を有効に活用することができる。しかしながら、SEC-SAXS での連続データは、基本的に様々な試料濃度における散乱強度データとなっているため、各散乱強度に粒子間干渉効果が観測される場合は濃度ゼロに外挿した散乱強度データを求める必要がある。さらに、SEC-SAXS の溶液試料はカラムを通ることによって希釈されるため、測定データの S/N が減少する問題もある。そこで我々は、SEC-SAXS の連続データからゼロ濃度外挿データを高精度に導出するために、ユーザーフレンドリーなインターフェースを持つ新たな連続データ自動解析ソフトウェアを開発した。ポスターセッションでは、本ソフトウェアの機能や評価方法、出力される結果の精度について発表する。

[1] N. Shimizu *et al. AIP Conf. Proc.* **1741**, 050017 (2016).
[2] M. V. Petoukhov *et al. J. Appl. Cryst.* **45**, 342-350 (2012).

BL-6A

超好熱アーキア *Sulfolobus tokodaii* 由来アルコール脱水素酵素の熱活性化に伴う構造変化の解明

Elucidation of the structural changes in heat activation of alcohol dehydrogenase from a hyperthermophilic archaeon *Sulfolobus tokodaii*

郷田秀一郎　梶山晃成　永野結花　内田拓郎　海野英昭　畠山智充
長崎大学大学院・工学研究科

超好熱アーキア *Sulfolobus tokodaii* 由来アルコール脱水素(StADH)は、大腸菌を宿主に用いて生産されると活性が低い状態で得られ、加熱によって活性が上昇する。StADH の酵素活性測定を、基質に ethanol、補酵素に NAD を用いて行ったところ、比活性は加熱することによって 0.28 U/mg から 1.31 U/mg へと約 5 倍上昇した。また、ミカエリス定数(*K*m)を算出すると、基質に対する *K*m 値に大きな違いは見られなかったものの、補酵素に対する *K*m 値は加熱によって減少が見られ、補酵素と酵素の親和性が高くなると考えられた。大腸菌で生産された低活性 StADH を 90℃で加熱し、構造及び酵素活性の経時変化を測定した。構造の変化は X 線小角散乱測定で行い、その結果、分子の回転半径であるギニエ半径は 15 秒加熱することによって活性型ほどのサイズに変化したが、酵素活性は 45 秒ほど加熱することによって最大値を示した。このことから StADH の熱活性化は、分子全体の構造が変化した後で、微細な構造変化が起こることによって完全な酵素活性を示すと考えられた。非加熱状態の StADH の原子レベルでの構造解析を目指して結晶化を行い、いくつかの条件で結晶化に成功し、構造を解析した。その結果、酵素活性には亜鉛が必要であり、他の菌由来ではタンパク質 1 分子あたり 2 分子の亜鉛が見られているが、不活性型酵素ではそのうちの一つがマグネシウムとなっていた。マグネシウムは補酵素の近傍に位置しており、このことが酵素活性に影響を与えたと考えられた。

PF-BL10C

ポリエチレングリコール存在下におけるタンパク質安定化作用の構造学的研究

Structural study of protein stabilizing action in the presence of polyethylene glycol

前澤侑吾[1],平井光博[2]
1 群馬大・理工
2 群馬大・院理工

[実験の背景と目的]

生体高分子は細胞内で他の様々な生体高分子が存在する中で, それぞれの機能を失うことなく安定に存在している。こうした生体高分子の細胞内の総濃度は 20%から 30%程度に及んでいる。このような混雑した媒体は各生体高分子間の相互作用や平衡に大きな影響を及ぼすことが既に示されている。しかし, 多くの生体高分子の研究は細胞外かつ, 非混雑下における知見にとどまっており, 混雑下における知見は非混雑下に比べ少ない。

そこで本研究では, X 線溶液散乱を用い, 擬似的な細胞内環境を模倣した中のタンパク質の安定性について, タンパク質の階層構造を反映した散乱パターンを測定, 解析を行い評価した。今回の実験では crowding 環境を再現するために水に可溶で, 重合度によって物理学的な性質が変化するポリエチレングリコール (PEG)を用いた。生体内に多く存在する myoglobin をモデルとして, PEG の分子量, 濃度, 温度に関してタンパク質の安定性についてどのような効果があるのかを検討した。

[実験方法]

測定は, 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 分光器を用いて X 線散乱実験を行った。測定試料として, 0-30%の PEG 溶液内に 2% myoglobin を含ませた溶液を用いた。使用した PEG の分子量は 200, 400, 600, 1000 の 4 種類を用いた。

[実験結果]

PEG は myoglobin の安定化作用に対して影響を及ぼしていることが示唆された。昇温を行った場合, 重合度が低いものは熱に対して不安定化させ, 全体構造及び, 二次構造の転移(α-β 転移)の転移温度が低くなり, 高い重合度のものは転移が抑制されることが示唆された。領域別解析を行いその構造転移の協同性に関して議論を行う。

BL10C

高速重イオン照射による SiO_2 ガラス中欠陥構造の SAXS 評価
SAXS Observations of Defect Structure in SiO_2 glass by Swift Heavy Ions

○吉岡　聰[1]，鶴田幸之介[1]，安田和弘[1]，松村　晶[1]，石川法人[2]
1 九州大学 工，2 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．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 ガラス基板に対して高速重イオンを照射し，イオントラック構造を小角 X 線散乱（SAXS）法により調べた．

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試料を配置して実験した．イオン種およびエネルギーは 200 MeV Xe，100 MeV Kr イオンとした．SAXS 測定はカメラ長 2 m，波長 1.5 Å に設定し，2 次元検出器（PILATUS 300K-W）で散乱パターンを観察した．

図 1 に 200 MeV Xe イオンを 3×10^{11} まで照射した試料の 2D イメージを示す．イオン照射の方向と平行に X 線を入射した場合の散乱像が(a)であり，試料基板面をＸ線ビーム方向に対して 1，2，4，6，10°傾斜したそれぞれの場合の散乱像を(b)～(f)に示している．（a）では、同心円状の散乱パターンが得られ，イオントラック径のサイズを反映している．一方，(b)～(f)では，イオントラックの長さと径のアスペクト比が大きいことに起因して，細いストリークが出現し，傾斜角の増加に伴ってその変化は顕著である．

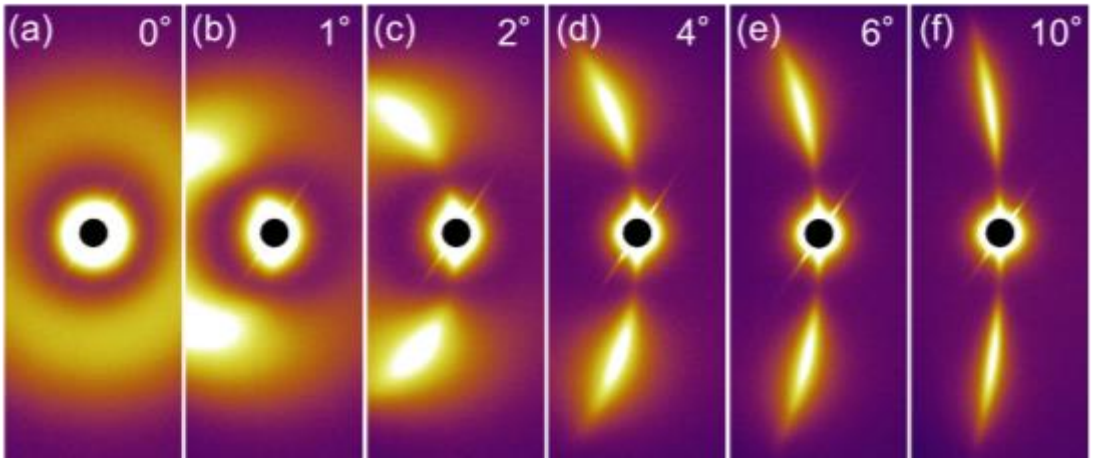


図 1. イオン照射した SiO_2 試料を傾斜した場合の 2 次元検出器上の小角散乱パターン。

PF-BL10C

脂質の種類を変えたタンパク質内包リポソームの構造学的研究

Structural study of liposomes encapsulating proteins depending on lipid species

髙橋孝輔[1],平井光博[1]

1 群馬大院・理工

[研究の背景と目的]

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ナノスケールレベルでの構造学的知見は乏しい。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, リン脂質の種類を変える事によって, リポソーム構造の熱安定性を検討した。

[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),リン脂質(PC)をモル分率 GM / Chol / PC =0.1/0.1/1 で混合し, リン脂質(PC)には DPPC, DMPC, POPC, DOPE の 4 種類を用いた。混合後は, 超音波処理, 凍結融解, 押し出し形成器によって約 100nm の LUV を調製した。タンパク質にはミオグロビンを用いた。

[実験結果]

LUV 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, タンパク質を内包させたそれぞれのリン脂質からなる LUV はいずれも, タンパク質を内包させない LUV よりも熱安定性の向上を示唆する結果が得られた。また, 距離分布関数を算出することによって, DMPC,POPC,DOPE それぞれのタンパク質内包 LUV は内包させない LUV よりも昇温に伴う平均半径, 最大長の増加が抑制された。さらに, DMPC および DPPC からなる LUV について, タンパク質を内包させると, 昇温に伴うアルキル鎖のゆらぎが抑制されるという結果が得られた。

[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.

BL−6A

リン脂質/コレステロール/水系で得られる巨大分子集合体の相構造に及ぼす長鎖アルキルアミンおよび長鎖脂肪酸添加の影響

Effect of addition of long-chain alkylamines and fatty acids on the phase structure of giant lipid assemblies formed in phospholipid/cholesterol/water systems

黒岩崇[1]、家才子翔平[1]、端山琢人[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をはじめとする生体脂質は、水溶液中で様々な分子集合体を形成することが知られている。本研究グループでは、リン脂質とコレステロールを主成分とする脂質混合物が水溶液中で大きさが数 mm に達する巨大な分子集合体を形成することを見出している。これまでの研究で、温度、pH、脂質混合物の組成などの様々な条件により、巨大分子集合体の形状が著しく変化することがわかっている。この形状の変化は、分子集合体内部の脂質分子の配向状態の変化を反映していると考えられる。本研究では、少量の長鎖アルキルアミンおよび脂肪酸類の添加が、この巨大分子集合体の相構造にどのような影響を及ぼすかについて、小角/広角 X 線散乱測定(SAXS/WAXS)により検討した。

卵黄由来ホスファチジルコリン(EPC)、コレステロール(Chol)に種々の長鎖アルキルアミンまたは脂肪酸を加えた脂質混合物を *n*-ヘキサンに溶解し、脂質溶液を作製した。この脂質溶液を NaCl 水溶液または pH 4〜11 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球状または膜状の巨大分子集合体を得た。

EPC、Chol およびステアリルアミンからなる脂質混合物を用いた場合、弱酸性〜中性付近の pH では球状、アルカリ性(pH>10)では膜状の巨大分子集合体が得られた。これに対し、EPC、Chol およびステアリン酸かならる脂質混合物を用いた場合、弱酸性〜中性付近の pH で膜状、弱アルカリ性〜アルカリ性の pH で球状の巨大分子集合体が得られた。SAXS 測定の結果、ステアリルアミンおよびステアリン酸のいずれを添加した場合においても、球状の分子集合体は温度に依存してそれぞれ cubic-lamellar 相転移を示し、膜状の分子集合体は hexagonal-lamellar 相転移を示すことがわかった。これらの結果は、pH により添加成分の親水基サイズが変化することで、脂質分子の充填状態に影響を及ぼしたものと考察した。

PF BL14C

位相イメージング法を用いたX線サーモグラフィーの検討
Feasibility study of X-ray thermography using phase-contrast X-ray imaging

米山明男 1、兵藤一行 2
1(株)日立製作所研究開発グループ、2KEK PF

低炭素社会の実現には，熱の制御（サーマルマネージメント）が不可欠である。しかし、現在普及しているサーモグラフィーでは物体内部を観察できないという制約があり、効率的な制御開発におけるネックとなっている。そこで、本研究ではX線の高い透過能と位相イメージング法の高感度特性に着目し、電子密度と温度が比例することを利用して、物体内部の温度を非破壊で計測できる新しい「X線サーモグラフィー」の開発を試みた。

位相イメージングには BL14C 常設の結晶X線干渉計を採用した撮像システム[1]を用いた。水で満たしたセルを干渉計の物体波光路内に設置し、セル側面に設けたヒーターで水を加熱しながら観察を行った（図 1）。像検出にはファイバーカップリング型画像検出器観察を用い、各像の露光時間を 0.2 秒、縞走査法における走査数を 3 とした（時間分解能は 0.6 秒）。図 2 に経時的な観察結果を示す。ヒーター加熱を開始すると同時に周辺の温度が上昇し、次第に上部に広がり、上端に達した後は横方向に広がる様子を電子密度の変化から初めて可視化することに成功した。なお、ヒーター近傍における温度上昇は＋32 度であり、同時に測定したサーモグラフィーの結果とほぼ一致した。

[1] A. Yoneyama, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 523,217 (2004).

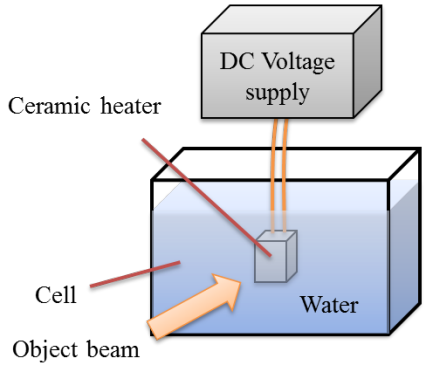


図1　サンプルの模式図

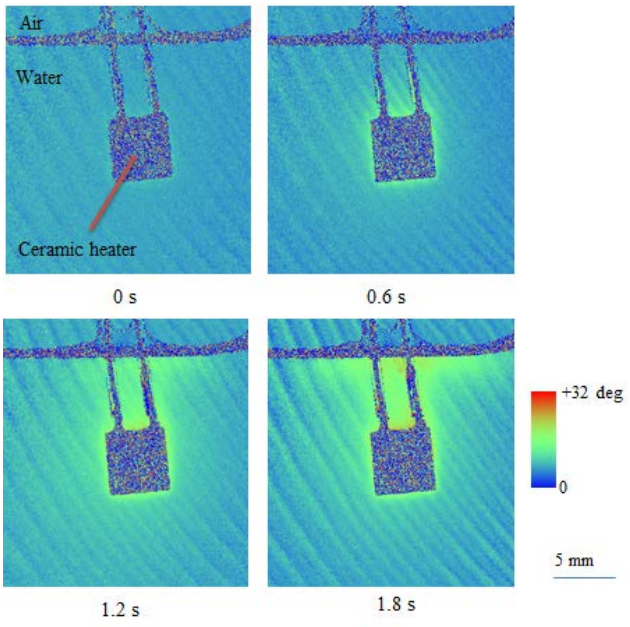


図 2　加熱時の経時的な温度変化

MLF-BL22

螺鈿における中性子イメージング研究の現状
Present Status of Neutron Imaging at RADEN

松本吉弘[1]、ジョセフ･ドン･パーカー[1]、林田洋寿[1]、廣井孝介[2]、蘇玉華[2]、
瀬川麻里子[2]、中谷健[2]、及川健一[2]、甲斐哲也[2]、篠原武尚[2]、鬼柳善明[3]
１ 総合科学研究機構、２ 原子力機構、３ 名大

J-PARC MLF の BL22 に設置された世界初のパルス中性子イメージング専用装置「螺鈿[1]」は、2015 年度に共用を開始し、国内外のユーザーに広く利用されている。螺鈿では、観察対象の結晶組織情報を取得する「ブラッグエッジ法[2]」、元素・温度情報を取得する「共鳴吸収法[3]」、磁場情報を取得する「偏極中性子法[4]」などの、パルス中性子の特徴を活かしたエネルギー分析型イメージング手法の開発が行われている。さらに、これらのイメージング手法を用いた成果創出に不可欠な、最新の計数型検出器[5-7]の整備と高度化も継続的に進められている。発表では、実製品について行った研究例を交えながら、螺鈿におけるエネルギー分析型イメージング手法と計数型検出器の現状、及び今後の開発目標について紹介する。

また、螺鈿では白色中性子とカメラ型検出器を用いたコンベンショナルな中性子イメージング（ラジオグラフィ/トモグラフィ）手法の高度化も並行して進められている。今年度は空間分解能の向上を目標に、従来品よりも厚さの薄いシンチレータを新規導入し、合わせてカメラ型検出器の撮像系の構造を改良した。その結果、二次元空間分解能を約 50μm まで向上させることに成功した。詳細については、実製品について行った中性子ラジオグラフィ/トモグラフィの研究例を交えながら発表にて紹介する。

[1] T. Shinohara et al., J. Physics: Conf. Series 746 (2016) 012007.
[2] H. Sato et al., J. Physics: Conf. Series 251 (2010) 012070.
[3] H. Sato et al., Nucl. Instr. and Meth. A 605 (2009) 36.
[4] T. Shinohara et al., Nucl. Instr. and Meth. A 651 (2011) 121.
[5] J.D. Parker et al., Nucl. Instr. and Meth. A 726 (2013) 155.
[6] S. Uno et al., Phys. Proc. 37 (2012) 600.
[7] S. Sato, JPS Conf. Proc. 8 (2015) 051001.

BL-27B

イメージング XAFS による異種元素間の化学的相関解析
Chemical correlation analysis between different elements probed by imaging XAFS technique

岡本芳浩[1]、永井崇之[2]、小林博美[3]、畠山清司[3]、塩飽秀啓[1]
[1]JAEA 原科研、[2]JAEA 核サ研、[3]㈱E&E テクノサービス

我々は、イメージング XAFS 分析の拡張版である、異種元素間の化学的相関解析を、様々な物質を対象に適用している。これは、通常は1種類の元素に適用するイメージング XAFS 測定を、同一試料の同一視野において、2つの元素を対象に行うことで、存在量や化学状態の空間的な分布の違いを数値化する。これにより、2元素間の空間的な分布の違いがどのような理由で生じたのか、一方の元素の化学形の特徴がもう一方の元素の存在によって特徴付けられているなどの、化学的な相関関係を導出することができる。これまでに、土壌中の鉄とセシウム、吸着材中のチタンとストロンチウム、ガラス固化試料中のルテニウムとロジウムなどにおいて、2元素間の相関関係の導出に成功している。

ここでは、ホウケイ酸ガラスに高レベル放射性廃液の模擬廃液を混合したガラス試料に、化学的相関解析を適用した結果を報告する。測定では、同じ試料の同じ位置に対して、ルテニウムとロジウムの K 吸収端を対象に、イメージング XAFS を実施した。次に、画像中の各ピクセルについて、2元素の XAFS スペクトルを導出し、その吸収端ジャンプ量を求めた。ルテニウムとロジウムのジャンプ量を X-Y プロットした2例を、図1に示す。図1(a)では、右上がりの傾向があり、ルテニウムとロジウムの間に比例関係の相関が認められる。一方、図 1(b)では、そのような相関は認められない。プロット中の各点は、イメージング画像中のピクセルに対応し、さらに XAFS スペクトルが得られているので、化学状態の識別(金属か酸化物か等)が可能である。これらの手法を用いて、ルテニウムとロジウムの間の化学的な相関関係について解析した例を報告する。

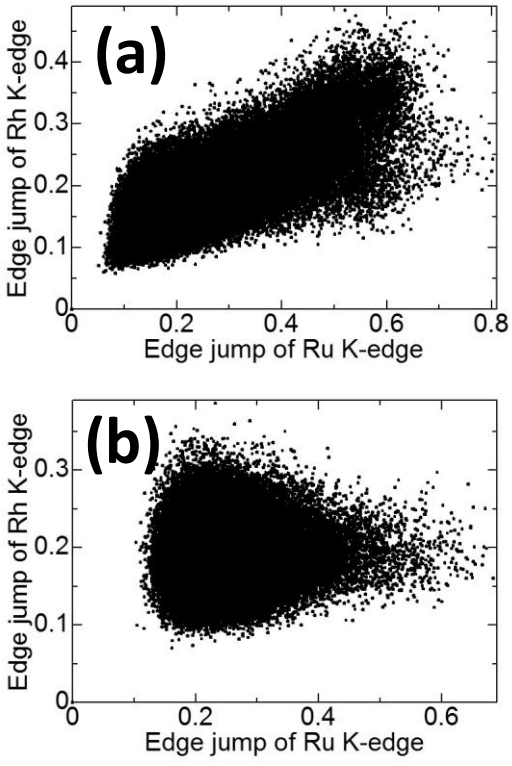


Fig.1　ガラス固化試料中のルテニウムとロジウムのイメージング XAFS による吸収端ジャンプ量

MLF-BL22

螺鈿における偏極中性子イメージングの開発とその応用
Development of polarized neutron imaging at RADEN and its applications

廣井孝介[1]、篠原武尚[1]、林田洋寿[2]、ジョセフ・ドン・パーカー[2]、蘇玉華[1]、
及川健一[1]、甲斐哲也[1]、鬼柳善明[3]
1 原子力機構 J-PARC センター、 2 総合科学研究機構、3 名古屋大学

物質・生命科学実験施設(MLF)の BL22 に設置されたエネルギー分析型中性子イメージング装置「螺鈿」では、偏極パルス中性子を利用した磁気イメージング手法の開発が行われている。本手法は磁場中での中性子スピンの歳差回転により起こる中性子偏極度変化を位置依存で取得し、そのエネルギー（波長）依存性を解析することで中性子の飛行経路中の磁場を定量評価するものである。それにより、中性子の高い物質透過能を活かした物質内部の磁気情報が取得可能であるとともに、一度に観察可能な視野範囲が数 cm 四方と比較的広いことから、他の磁気イメージング手法では困難であった稼動状態のモーターやトランス等の磁気製品内部の磁場評価への応用が期待されている。我々は本手法の実用化に向けて、交流磁場解析技術の開発や小型モーターを対象とした磁気イメージング試験を実施してきた。本発表では我々が開発している偏極パルス中性子を用いた磁気イメージング手法と、螺鈿にて行われているその応用研究の最近の結果を紹介する。

我々は稼動状態の磁気製品観察に向けた試験として、約 50Hz の交流磁場により駆動させた小型モーターに対する磁気イメージング試験を実施した。先行研究の結果から、測定により得られる偏極度分布はモーター周辺の磁場の方向情報に対応することが分かっており、偏極中性子の量子化軸方向を変化させて測定することにより、モーターを駆動させている磁場の方向分布を観察することができる。また、直流磁場によりモーターを静止させた状態と、交流磁場により駆動させた状態では、偏極度分布に差異が生じることが分かった。これは駆動時と静止時における磁場分布の変化に起因しているものと考えられ、渦電流損失等のモーターの損失原因の理解に繋がる情報である。現在この違いが生じる原因に関して、モーター内部の磁場分布を再現したシミュレーションデータとの比較を用いながら、詳細な解析を進めている。

当日はこれらの結果に加え、トランスに用いられる方向性電磁鋼板の磁区観察やトランス試験機の漏洩磁場観察の結果に関しても紹介する。

本研究は文部科学省 光・量子融合連携研究開発プログラムの支援により実施された。

PF-BL14B

X 線位相ラミノグラフィーの開発
Development of X-ray Phase-Contrast Laminography

KEK-PF 平野馨一、高橋由美子、兵藤一行、木村正雄

X線イメージングでは、通常、試料像の三次元再構成はコンピュータ断層撮影(computed tomography、略称 CT)によって行われる。しかし、従来の CT には、幾つかの問題があった。第一の問題は、試料のサイズが検出器の視野やビームのサイズ(通常の放射光実験では数 cm 角程度)よりも小さくなければならないことである。この制約のせいで、SR-CT では大きな試料の観察がこれまで困難だった。第二の問題は、十分なX線透過強度を確保して解析精度を向上させるために、試料の厚さを十分に薄くしなければならないことである。このような諸問題を解決するために、最近、トモシンセシスの発展形であるコンピュータラミノグラフィー(computed laminography、略称 CL)が開発され、放射光実験に利用されるようになりつつある[1]。CT の場合、試料の回転軸を光軸に対して直交するように配置する必要があるが、CL の場合、このような制約はなく、回転軸を光軸に対して任意の角度で傾けることができる。このことから、理論的には CL は CT の拡張・一般化と見なすことができる。この一般化のおかげで、CL では上記の制約が緩和され、CT では観察が困難だった試料についても観察することができる。例えば、CL は面内に広がった試料の関心領域を観察するのに特に有効である。

SR-CL はこれまで、伝搬法や回折格子干渉計によるX線位相イメージングに応用されてきた[2, 3]。ところが、最近、アナライザー結晶によるX線位相イメージングの方がこれらの手法よりも高い感度を持つことが理論的・実験的に示された[4]。そこで、本研究では SR-CL をアナライザー結晶によるX線位相イメージングに応用することを試みたので、その成果について報告する[5]。

本研究の一部は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(ユニット D66)(管理法人:JST)の支援により実施した。

参考文献

[1] L. Helfen, T. Baumbach, P. Mikulik, D. Kiel, P. Pernot, P. Cloetens and J. Baruchel: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 071915.
[2] L. Helfen, T. Baumbach, P. Cloetens and J. Baruchel: *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 104103.
[3] S. Harasse, N. Hirayama, W. Yashiro and A. Momose: *Proc. SPIE* **7804** (2010) 780411.
[4] P. C. Diemoz, A. Bravin, M. Langer and P. Coan: *Opt. Express* **20** (2012) 27670.
[5] K. Hirano, Y. Takahashi, K. Hyodo and M. Kimura: *J. Synchrotron Rad.* **23** (2016) 1484.

PF-BL14B

日本刀断面の DEI 法による観察
Observation of cross-section of Japanese sword by DEI method

水野　薫[1], 森川公彦[1], ファム ホアン アン[1], 森戸茂一[1], 大庭卓也[1], 岡本博之[2]
1 島根大院理工, 2 金沢大医薬保健

たたら製鉄により得られた玉鋼(和鋼)から作製された日本刀は, 高い硬度と靱性の両立などいくつかの興味ある特性を持っている。そのため数多くの研究が昔から行われてきたが, その性質が完全に解明されたとは言い難い状況である。特にX線イメージング法による研究では吸収法による透過写真の撮影が行われている程度である。日本刀は炭素量が少なく柔らかい心鉄を, 炭素量が多く硬い皮鉄で包んでいる。そのため断面を吸収法で観察しても吸収差はほとんど存在しないため, 一様な像しか観察されない。しかし, 屈折コントラスト法ではわずかな屈折率の差をもつ物体や領域の像が強調されて可視化できる可能性があるため, 断面の観察を行った。

試料は約 600 年前に製作された日本刀“沖光”より切り出した厚さ 0.2mm の断面である。観察は Diffraction-Enhanced X-ray Imaging 法(DEI 法)を用いた。実験は KEK-PF の精密 X 線光学実験ステーション(BL-14B)で行なった。34.5keV の X 線を断面に垂直に照射して, 屈折像を CCD カメラで観察した。

図1にロッキングカーブの高角側の半値位置で撮影したX線屈折コントラスト写真を示す。図2(a)は図 1 の点線で囲まれた部分を拡大した写真, (b)は(a)と同じ場所を低角側の半値位置で撮影した写真である。図2(a)と(b)を比較すると同じ場所に斑点が観察できる。しかし, 斑点の像のコントラストが(a)と(b)とで反転しており, この像が屈折に起因していることが確認できた。図3に同じ場所の光学顕微鏡写真を示す。図2に見られる斑点が図3には見られない。つまり, 試料内部の原因により, 屈折像が得られていることが確認できた。

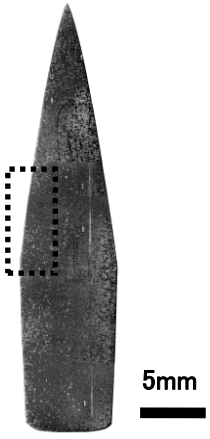


図1

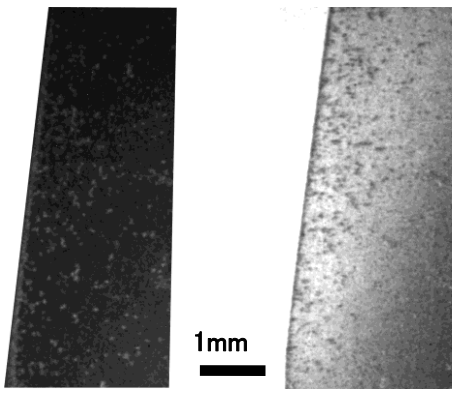


図2



図3

PF-BL14C

X 線 Talbot-Lau 干渉計を用いた *in-situ* 位相 CT によるポリマーブレンド相分離構造の観察

Observation of phase separation of polymer blend with *in-situ* X-ray phase tomography using Talbot-Lau interferometer

○呉　彦霖[1,2]、高野　秀和[1,2]、村上　岳[3]、百生　敦[1,2]

(1.東北大多元研、2.JST-ERATO、3.東北大院工)

近年、高感度 X 線撮像技術として注目されている X 線位相イメージング法において、従来の静的撮影を主としていた利用形態から脱却した動的撮影への応用が進められている。我々はこれまでに、白色放射光で機能する X 線 Talbot(-Lau)干渉計と高速 X 線検出器による高速撮影で、試料構造の時間変化を捉える4DCT 法の開発を行ってきた[1,2]。本研究では X 線 Talbot-Lau 干渉計を用いた *in-situ* 位相 CT 計測により、加熱環境中のポリマーブレンドの相分離構造の経時変化を高感度で観察することを目的とした。

高輝度の白色放射光を利用することで、フレームレート 1000Hz の高速度撮影を行った。CMOS カメラを用いた画像検出器を用いることで 1rps の回転速度で位相 CT 測定を行った。X 線 Talbot-Lau 干渉計は 30 μm 周期の光源格子 G0、4.5μm 周期の位相格子 G1 と 5.3μm 周期の吸収格子 G2 の 3 枚の透過型回折格子から構成され、試料の回転と並行する連続縞走査を用いる位相 CT 測定法により撮影した[3]。実験で用いたポリマーブレンド試料はポリスチレン(PS)とポリメチルメタクリレート(PMMA)を二軸押出混練機によって機械的に混合することで作製し、Al 製チューブ中に入れて撮影した。

試料温度は所望のシーケンスで保持できるようになっており、同一試料の加熱による構造の変化を追跡した結果、時間の経過に伴って相分離構造が拡大していることが観察できた。図 1 は約 3 時間経過した状態での測定により得られた位相断層像ある。PS 相と PMMA 相を明瞭に識別できるコントラストが得られている。

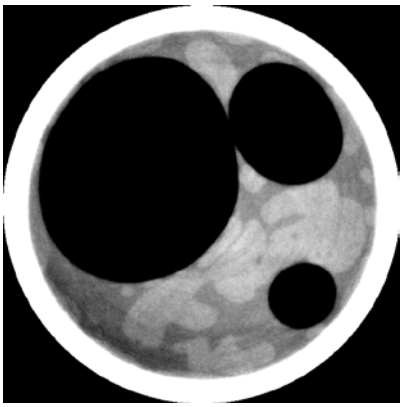


図 1 . ポリマーブレンド位相 CT

参考文献

[1] A. Momose et *al.* Opt. Exp. **17**, (2009) 12540.

[2] A. Momose et *al.* Opt. Exp. **17**, (2011) 8423.

[3] S. Kibayashi et *al.* AIP Proc. **1446**, (2012) 261.

PF-BL14B, BL14C

放射光 X 線 CT による構造材料の内部構造観察
Observation of internal structure of structure materials using synchrotron X-ray CT

高橋由美子, 平野馨一, 兵藤一行, 木村　正雄
KEK-放射光

内閣府戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」の先端計測ユニットでは各種分析技術を駆使してマルチスケールで航空機用構造材料の劣化、亀裂や破壊にいたる現象を解明し、耐熱性・耐環境性に優れた航空機材料のデザインを可能にするための研究を行っている。

その一環として放射光 X 線 CT を用い、ジェットタービンなどへの適用素材である炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastics; CFRP）の内部構造を観察する方法を検討している。試料は引っ張り試験後の CFRP 試験片で、亀裂発生直後の初期状態から亀裂が 3 次元空間中を異方的に伸展する過程を非破壊で観察することが目的である。

実験は BL-14B、 BL-14C で行った。X 線エネルギーは 20 keV で、試料下流に非対称結晶（Si(220)、非対称因子 0.2）を配して水平方向に約 4.5 倍画像を拡大し、空間分解能を 3 μm 程度に向上させた。

吸収コントラスト法で CT を測定したところ CFRP の繊維束が明瞭に識別された。引っ張り試験による亀裂の初期状態では繊維束の乱れのようにしか見えないが、繊維軸と垂直な方向に亀裂が大きく進展した状態では繊維束が破断している様子が確認できた。さらに、引っ張り試験で破断した試料では内部層がブロック状に分断され繊維方向が回転しているものも見られた。

今後さらに詳細な検討を行っていく予定である。

本研究の一部は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「革新的構造材料」（ユニット D66）（管理法人：JST）の支援により実施した。

PF-BL14C1

X 線タルボ干渉計を用いたストロボスコピック CT 法の開発
Development of Stroboscopic CT Using X-Ray Talbot Interferometer

高野秀和[1,2]、Margie P. Orbinado[1]、呉彦霖[1,2]、矢代航[1,2]、百生敦[1,2]
1 東北大学多元研、2 JST-ERATO

X 線回折格子を利用したタルボ干渉計は、位相計測のみならず局所的な散乱能を可視化できるマルチモーダルなイメージング法として応用されている。また、設計波長に対して干渉に寄与し得る帯域が広いため、白色放射光においても機能する。この特徴により、分光器を通さない大強度 X 線を用いることができるため、トモグラフィを高速で取得することで3次元構造の時間変化を得る 4DCT 法へ応用されている[1]。その時間分解能はサブ秒～秒オーダーであり、それより早い試料変化を捉える事は難しいが、構造変化のない繰り返し現象の場合、現象のフェーズと同期した投影像を取得することにより、瞬間的な3次元構造が得られる。このようなストロボスコピック CT について、白色放射光を利用した測定を試みた。

実験は BL-14C1 にて縦型ウィグラーからの白色光を用いて行った。熱負荷を低減させるフィルターの効果により、中心エネルギーは 28.8 keV であり、対応する位相回折格子、吸収回折格子を用いたタルボ干渉計を構築した。各格子を面内方向に回転をずらすことによりモアレ縞を生成させ、一枚の撮影で画像を得ることができるフーリエ変換法を用いた。残光特性の良い P46 蛍光体を用いた可視光変換型 X 線画像検出器を使用し、最後段の高速度カメラによりフレームレート 1500 Hz で高速撮影を行った。試料は振動子に接続したスポンジを用い、固定壁を配置することで 45.45Hz の繰り返し変形を加えた。振動子と試料を回転させることにより、CT 測定を行った。試料に半回転で 250 回の繰り返し変形を与えた測定を行い、フーリエ変換法により求めた散乱像を用いて CT 再構成を行った。結果、1 回の繰り返し現象を 1500Hz で分割した3次元像が得られ、サブミリ秒でのストロボスコピック CT 測定に成功した。

参考文献

[1] A. Momose *et al*., *Opt. Express* **19,** 8423 (2011).

PF-BL6C

蛍光 X 線ホログラフィーによる Ta ドープ Fe_2VAl ホイスラー型熱電材料の局所構造解析
Local structural analysis of Ta-doped Fe_2VAl Heusler type thermoelectric material using X-ray fluorescence holography

木村耕治[1]、林好一[1]、山本健太[1]、J. R. Stellhorn[2]、戎佳宏[3]、八方直久[4]、
田尻寛男[5]、尾崎徹[3]、細川伸也[2]、宮崎秀俊[1]、西野洋一[1]
1 名工大院工、2 熊大院先端、3 広島工大院工、
4 広島市大院情報、5 JASRI/SPring-8

熱電発電は材料の両端に与えた温度差を電気エネルギーに直接変換する技術であり、環境問題解決に向けてその重要性が高まっている。Fe_2VAl 系熱電材料[1]は、安全性、資源性、機械強度の点で既存材料よりも優れており、幅広い普及が期待されている。一方で、熱伝導率が実用材料と比較して約一桁高く、温度差を効果的に保つことができない点で改善が求められている。これまで、第四元素ドープによる熱伝導率の低減が報告されている[2]。この要因として、ドーパントと母材原子との質量差およびドーパントまわりの格子の著しい変調が熱伝導を担うフォノンを散乱する効果が考えられている[2]。しかし、元素添加に伴う局所的な格子の変調を直接観測した例はないため、現象論的な議論に留まっているのが現状である。この効果の詳細な理解は、ドープ条件を最適化する上で有用な指針を提供する可能性を秘めている。

蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)は、特定元素周辺の原子配列を3次元可視化する手法である[3]。特に、XFH は原子位置の揺らぎを敏感に検出するため、添加元素まわりの格子歪みを精度よく評価できる。

本研究では、Ta ドープ Fe_2VAl ($Fe_2V_{0.95}Ta_{0.05}Al$) 単結晶を対象に XFH 実験を実施し、Ta の $L\alpha$ 線および置換元である V の $K\alpha$ 線を記録した。測定は、SPring-8 の BL13XU およびフォトンファクトリーの BL6C で実施した。図 1 に Ta の $L\alpha$ 線のホログラムを示す。定在波線が明瞭に観測されており、良好なデータが得られたことが分かる。発表では、再生した原子像の強度に着目し、Ta および V まわりの再生像の違いについて議論する。

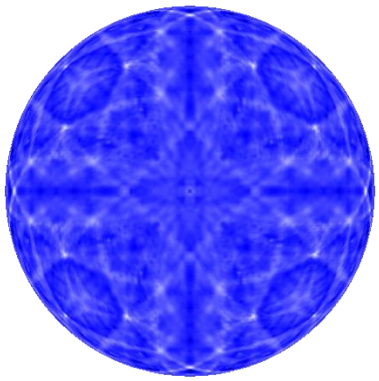


図 1 $Ta_{0.05}Fe_2V_{0.95}Al$ 単結晶のホログラム。Ta の $L\alpha$ 線を記録。

[1] Y. Nishino et al., J. Appl. Phys. 115, 123707 (2014).
[2] M. Mikami et al., J. Appl. Phys. 111, 093710 (2012).
[3] K. Hayashi, et al., J. Phys. : Condens. Matter 24, 093201 (2012).

PF-BL14B

単スリット法における散乱像の分解能評価
Evaluation of resolution of scattering image obtained by single slit method

藤森　茜[1]、森川公彦[2]、岡本博之[3]、水野　薫[2]
１ つくば国際大医療保健、２ 島根大学総合理工、３ 金沢大医薬保健

X 線により物体内部を観察するには、吸収と位相変化を利用する方法とがある。後者は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有り、X線の位相変化情報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、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有る。そこで我々は、これらの方法に比べ、単純な原理に加え、簡単な光学系で位相情報（屈折、散乱）を画像化する方法を開発した。今回は特に、この手法で得た散乱像に関する分解能評価を行った。

今回使用した装置は、上流から順に、単スリット、試料、CCD カメラを直列に配置した光学系である。単スリットにより線状に整形された X 線が試料を通過すると、①試料の吸収による積分強度の減少、②屈折による強度分布位置の移動、③散乱による強度分布（標準偏差）の広がりに起因した変化が生じる。本手法では、CCD カメラ上で観測された強度分布に生じたこれらの変化に対し、統計的な処理を行った上で画像化を行う。実験は KEK-PF、BL14B で行い、20.7keV の X 線を用いた。試料として、発泡性樹脂（タフウォーター）とメラミンスポンジを用いた。両者とも位置によって厚みが変化する「くさび型」に加工した上で撮影を行った。

撮影結果から、試料が無いときの強度分布の標準偏差 S_0 と試料が存在するときの標準偏差 S をもとめ、その比 S/S_0 を画像化し散乱像とした。タフウォーターとメラミンスポンジについて得られた像を図1(a)、(b)に示す。まず、両試料ともに、S/S_0 の値は、試料の厚み d とともに、$exp(\mu_S \cdot d)$のような指数関数的変化をすることが分かった。μ_S の値はタフウォーターとメラミンスポンジについてそれぞれ、0.024、0.0089[mm^{-1}]であった。この結果から、これらの材質においては内部で均質な散乱が生じると考え、どの程度の S/S_0 まで観察が可能か分解能を調べた。すると、両者においておよそ S/S_0=1.01 より大きければ観察可能であることが分かった。このことから、今回使用した光学系において、散乱像の S/S_0 についての分解能は 1.012 であることが分かった。

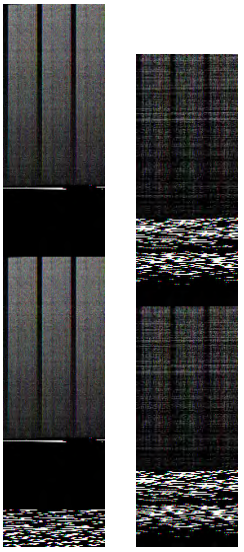


図 1

PF-BL20B

回折条件を制御した三次元トポグラフィによるダイヤモンド結晶中の面欠陥の観察
Observation of plane defects in diamond crystals by three-dimensional topography controlled diffraction conditions

森川公彦[1], 高野駿太朗[2], 中野智志[3], 岡本博之[4], 水野 薫[1]
1 島根大総合理工, 2 金沢大自然科学, 3 物質・材料機構, 4 金沢大医薬保健

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を使った高圧実験においては, ダイヤモンド結晶が目標圧力まで破壊しないことが求められる. そのため, 結晶の事前評価が要望されている. しかし, ダイヤモンドの格子欠陥の研究は金属や半導体材料などに比べて大きく遅れている. 特にダイヤモンドの破壊や塑性実験については硬度が高く手軽に行えないため, 報告された研究例はほとんどない. そこで DAC に使用されるダイヤモンド結晶を用いて, 高圧力をかける前後での欠陥の変化を調べるため, 三次元X線トポグラフィによる観察を行った. さらに我々はこの手法に改良を加え, より詳細な歪情報を得ることができる, ロッキングカーブを参考にした三次元トポグラフィを考案した.

実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK-PF)の高速トポグラフィックステーション(BL-20B)で行った. 高圧実験用ダイヤモンドアンビルに使用した結晶を試料とした. スリット幅は 10 μm とし, 回折面は(333)で, 波長 0.521 Å の単色 X 線を使用した. 試料を鉛直に 5 μm ずつ移動させつつ, 断層トポグラフを約 500 枚撮影した. その後, 画像処理ソフト ImageJ を用いて三次元化した. 同様に, 結晶を微小回転させ回折条件を変化しつつ, いくつかの回折角で断層トポグラフを撮影した. そして, 画像のピクセル毎の回折強度曲線をもとめ, それを元に積分強度像, 期待値像, 強度分布広がり像のトポグラフを作成した.

図1に 100GPa を印加した後の(111)断層像を示す. (a)積分強度像と(c)強度分布広がり像では明瞭に観察できる三角形の面欠陥が, (b)期待値像では不明瞭である. これらより, (111)断層像で観察される面欠陥は歪場が小さい欠陥であろうと考えられる. 今後この手法の応用によって, より詳細な欠陥の分布や種類の同定などが可能になると思われる.

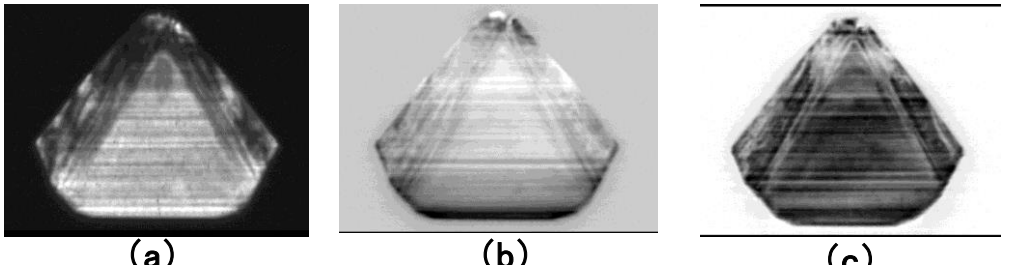


図 1:作成した3種類のトポグラフ像

MLF−BL10、MLF−BL17

Neutron reflectivity imaging of interfaces in thin films

J. Jiang[1,2], K. Sakurai[2,1], M. Mizusawa[3,2], T. Ito[3], S. Kasai[3], K. Akutsu[3], N. Miyata[3], J. D. Parker[3], M. Harada[4] and K. Oikawa[4]
1 Univ. of Tsukuba, 2 NIMS, 3 CROSS Tokai, 4 JAEA

Exotic functions of thin films are quite often connected to the unique atomic and molecular features of buried layers and interfaces. 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 cm × 3 cm or even larger. It is extremely important to have imaging capability because many realistic samples are far from uniform and it is difficult to see such inhomogeneity. The present poster describes the details of an original neutron reflectivity imaging method dedicated to visualization of interfaces in thin films.

The method employed is based on the image reconstruction from a series of experimentally collected reflection projections, which is similar to computed tomography[1]. We have already successfully developed original X-ray reflectivity imaging by employing the same approach[2–5], while neutron reflectivity imaging is even more promising since neutrons possess larger penetration depth and different scattering cross-sections compared with X-rays. To obtain the intensity profile in each neutron reflection projection, either a coded mask scan[6] with an 0D ^{3}He detector or a 2D μPIC detecor[7] was applied. The experiments were done by measuring time-of-flight neutron reflectivity spectra at BL17 and BL10 in MLF, J-PARC. By reconstructing images at different time-of-flights 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 the present achieved best spatial resolution is sub millimeter (in plane) and nanometer (in depth) scale.

References:

[1] G.T. Herman, *Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections*, 2nd ed. (Springer, London, 2009).
[2] J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Phys. **120**, 115301 (2016).
[3] J. Jiang, K. Hirano, and K. Sakurai, J. Appl. Crystallogr. (2017) [Submitted].
[4] J. Jiang and K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum. **87**, 93709 (2016).
[5] V.A. Innis-Samson, M. Mizusawa, and K. Sakurai, Anal. Chem. **83**, 7600 (2011).
[6] J.A. Decker and M.O. Harwitt, Appl. Opt. **7**, 2205 (1968).
[7] J.D. Parker, K. Hattori, H. Fujioka, M. Harada, S. Iwaki, S. Kabuki, Y. Kishimoto, H. Kubo, S. Kurosawa, K. Miuchi, T. Nagae, H. Nishimura, T. Oku, T. Sawano, T. Shinohara, J. Suzuki, A. Takada, T. Tanimori, and K. Ueno, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. **697**, 23 (2013).

MLF-BL22

J-PARC RADEN における パルス中性子位相イメージングの展開
Pulsed Neutron Phase Imaging at RADEN in J-PARC

関 義親[1、4]、篠原 武尚[1、4]、上野 若菜[1、4]、Maryam Sedeghilaridjani[2、4]、
加藤 秀実[2]、佐本 哲雄[3、4]、矢代 航[3、4]、百生 敦[3、4]
1 JAEA J-PARC センター、2 東北大金研、3 東北大多元研、
4 JST ERATO 百生量子ビーム位相イメージングプロジェクト

従来の中性子ラジオグラフィー(吸収コントラストイメージング)では、サンプルの複素屈折率の虚部部分の 2 次元分布情報が得られるのに対して、位相イメージングでは実部部分に関する情報を抽出することができる。多くの物質では、中性子波の強度変化よりも位相変化を引き起こす相互作用の方が強いため、吸収コントラスト像では識別できなかった構造も位相イメージングでは明瞭に観察し得る。中性子位相イメージング法のうち、近年注目を集めているのが 3 枚の格子からなる Talbot-Lau 干渉計(図 1)を用いた方法である。この干渉計では、サンプルによって引き起こされる波動の微小な変化を回折格子によって生成されるモアレ縞から読み解く。とくにモアレ縞のシフトからは、サンプルの微分位相情報が得られ、物質や密度の境界面をエンハンスして可視化することができる。われわれは J-PARC 物質・生命科学実験施に設置されたエネルギー分析型イメージング装置 RADEN において Talbot-Lau 干渉計を利用したパルス中性子位相イメージング法の開発を進めている。パルスビームで波長分解測定を行うと、サンプルでの色収差に起因する位相誤差を回避しつつ積分強度が使用できるので、連続ビームの場合と比較して位相決定精度の向上が図れる。また、偏極ビームを適用すると、磁場有感型の Talbot-Lau 干渉イメージングも可能になる。これまでに視野 2 cm 角の干渉計を開発し、金属ロッド等をテストサンプルとしてこれらの新手法のデモンストレーション実験を行った(図 2)。本講演では、実験結果について報告し、今後の開発計画と応用研究への展開を述べたい。(本研究は、JST、ERATO の支援を受けたものである。)

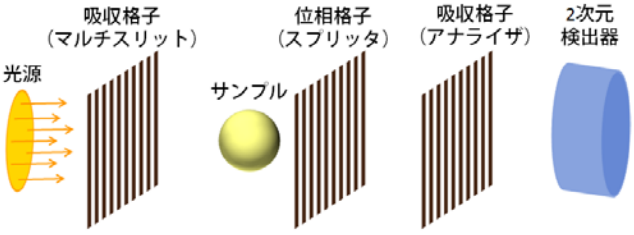


図 1 : Talbot-Lau 干渉計の模式図

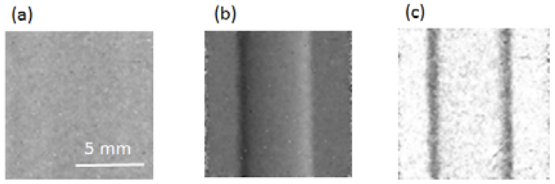


図2: Talbot-Lau 干渉計で得られたアルミニウムロッドのイメージ
(a) 吸収像、(b)微分位相像、(c)ビジビリティ像

215P
(医学応用)

NOBORU or ANNRI 予定

シルクガラス技術で作った放射線遮蔽布

Radiation-Shielding Cloth Made with a Silk Glass Technique

川合 將義[1]、岩宮 陽子[2]、原田 幸明[3]
1 KEK、2 超越ガラス化研(株)、3 サステナブル設計機構

シルクガラス技術は、ゾル-ゲル法に基づくガラス液剤を利用した技術である。ガラス液剤は有機物と無機物の双方に結合して薄膜を形成するので、遮蔽機能を有する無機物を含むガラス液剤を布などに塗り温度処理する事で安定材料ができる。今回開発したタングステン付加超越遮蔽布は、ポリエステルの布地を基としており、普通の布のように折り曲げたり、切ったり、縫製して衣服等に仕上げることが可能である。但し、フラット材は、やや可動性が乏しいため、日本の伝統的な縮緬加工を施すことで、スカートのようにあらゆる方向に動き易くなった。

都立産業技術センターでタングステン付加超越遮蔽布の遮蔽性能を測定した。セシウム 137 線源のガンマ線の遮蔽率を遮蔽体の重さ当たりで比較すると、縮緬加工材はフラット材より約 50%良く鉛相当であった。一方、フラット材の 100keV の X 線の一桁減衰厚として 1.46mm が得られた。その重量は同じ減衰能の鉛板に比べて約 10%重いだけであり、縮緬加工することで、鉛より数 10%高い遮蔽率が期待できる。

今、医療現場を見ると放射線被ばく防護には、鉛ベースのやや固めの服が使われていて、身体への密着性に欠ける。今回開発した布は、スカートのように軟らかいため、身体に密着して遮蔽でき、しかも軽いため、医療従事者ならびに患者の被ばく低減に役立とう。特に患者においては、放射線を当てる局所以外を布地で効果的に覆うことができる。

写真は、試作した放射線防護服である。適当な厚みの標準服に加えて、遮蔽布で作ったタオルや襟巻きで覆う事も可能である。



図１　試作した放射線防護布の例

PF-BL7A

製油所の水素化脱硫装置で使用されたCoMo系触媒に堆積したコークのＣＫ吸収端XANES分析
C K-edge XANES analysis of coke on CoMo catalysts used in oil refinery's hydrodesulfurization unit

岩波睦修[1]、木村信治[1]、小出隆太郎[1]、雨宮健太[2]
１ JXエネルギー株式会社、２ 高エネルギー加速器研究機構

重油原料の一部を軽油へ転換するため重油原料LCO(light cycle oil)を軽油原料LGO(light gas oil)に混合して水素化脱硫(HDS)処理し軽油を製造すると、使用されている触媒は活性が急速に低下する。一方、別の重油原料RDS-GO(residue desulfurization gas oil)を混合して処理すると、活性は緩やかに低下する。そこで、触媒活性低下の差異の原因を把握するため、種々の時間でHDS処理した触媒に堆積したコーク(炭化物)のＣＫ吸収端XANES分析(@BL-7A)を行った。C K吸収端XANESスペクトルにおいて芳香族化合物のsp^2炭素原子の 1s → π*遷移に帰属されるピーク(285eV)および 1s → σ*遷移に帰属されるピーク(292eV付近)が観測された(図1)。1s → σ*遷移ピークに対する 1s → π*遷移ピークの高さの比(π*/σ*)をコーク中の芳香族化合物の多環化程度の尺度とした。π*/σ*が大きい程、芳香族化合物の多環化の程度が大きいと考えられる。LCOを混合した時は処理時間が増加すると、π*/σ*が大きくなり、コーク中の芳香族化合物の多環化が進行すると推定された(図2)。一方、RDS-GOを混合した時は処理時間が増加してもπ*/σ*があまり大きくならず、芳香族化合物の多環化が進行しないと推定された。以上の結果から、重油原料を軽油原料に混合して HDS 処理した際、重油原料の種類により触媒堆積コーク中の芳香族化合物の多環化の程度が異なり、これが活性低下挙動に影響を与えると推定された。なお、本研究は経済産業省の補助金によりJPECが実施する技術開発事業の一環として行われた。

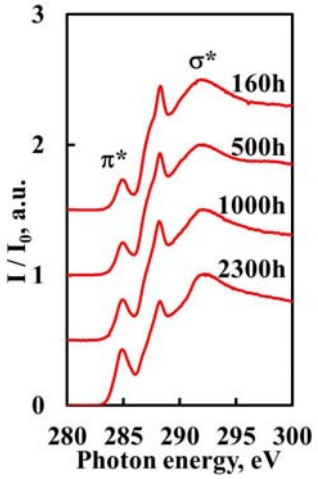


図１ ＣＫ吸収端XANESスペクトル(LCO混合)

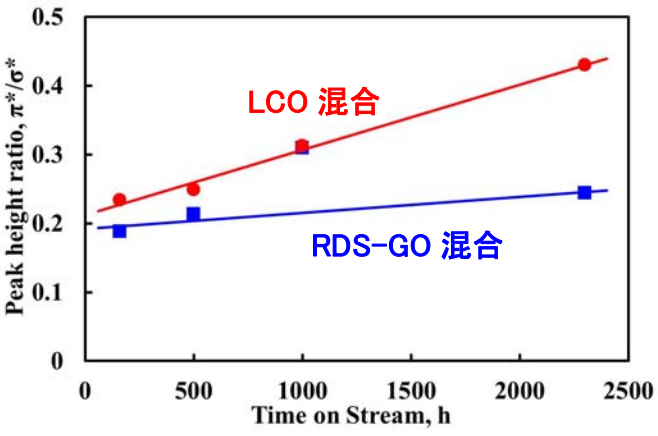


図２ HDS処理時間とπ*/σ*の関係

BL-6A/10C

光硬化樹脂ゲル中のおけるセラミド分子集合体構造の熱履歴依存性

Thermal history dependence of the structure of ceramide molecular assembly in UV-curable resin gel

渡邊亮太[1]、西村謙一[1]、久保貴史[1]、高橋　浩[2]
１アルケア（株）、２　群馬大

最も普及している人工臓器は人工肛門（ストーマ）で、日本でも20万人程度の利用者がいる。それを取り付けるためのストーマ装具の接着面は、皮膚に直接接し、かつ、交換のために着脱を繰り返す必要がある。その刺激より、皮膚が炎症を起こすという問題がある。そこで、接着面のゲル自体の皮膚保護機能を持たすことを目指して、皮膚角質層の代表的細胞間脂質で皮膚のバリア機能の要と言われるセラミド[1]を、その接着面ゲルに配合する処方を、我々は検討して来ている。

アルケアで開発を進めているセラミド入りストーマ装具の接着面ゲルには、プレポリマー材料を加熱融解した後、紫外線（UV）光照射によって重合・硬化するゲルの使用を考えている。この製造過程においては、添加したセラミドも融解することになる。セラミドは、溶融状態から温度を下げるとき冷却速度に依存して、安定相ではなく、準安定相に落ち、安定相の構造と異なる構造を取ることが知られている[2]。またセラミドが皮膚角質層に存在するときは、他の細胞間脂質成分とともにラメラ構造（二分子層構造）を取ることが知られている[1]。この構造を取ることが、皮膚のバリア機能には重要であるとの指摘もある。

そこで、本研究では、UV 硬化ゲル中に 10%程度セラミドを添加して、モデル接着面ゲルシートを作製して、熱履歴に応じて、ゲルシート内のセラミド分子集合体がどのような構造をとるかを、放射光 X 線回折実験で調べた。回折実験は、KEK-PF の BL6A と 10C で行った。

加熱（約 120℃）後すぐに室温に戻した試料では、小角・広角ともかなり幅広な回折ピークのみしか得られず、乱れた状況になっていることが分かった。また、その回折パターンは、セラミド単体のものとは異なっていて、ゲルの存在による何らかの影響が認められた。加熱後、一度 60℃の温度に数日間保った後に、室温に戻してから測定した試料では、鋭い回折ピークが小角・広角ともに得られた。明確にラメラ構造であった。他の熱履歴条件での結果、さらに 熱測定の結果についても併せて報告する予定である。

[1] B. Forslind, M. Lindberg, “*Skin, Hair, and Nails*”, Marcel Dekker, New York, (2004).
[2] H.Takahashi *et al*., *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* (2015) **40**(1) 73-76.

使用ステーション／ビームライン(12 ポイント・右寄せ)

J-PARC　ミューオン g-2/EDM 実験のための 3次元らせん入射手法の実証実験
Test experiment of 3-D spiral beam injection for muon g-2/EDM experiment at J-PARC

飯沼裕美・茨城大学理工学研究科量子線科学専攻

J-PARC で計画されているミューオン異常磁気モーメント(g-2)と電気双極子モーメント(EDM)の精密測定実験(新 g-2/EDM 実験)のためのビーム入射・蓄積ビーム軌道の制御手法の確立、および蓄積ビームのモニター手法の開発の現状報告をする。

ミューオン EDM の存在は CP 対称性の破れの証拠となるので、これの存在を確認すれば直ちに未知の新物理の証拠発見になる。磁場中のミューオンスピン歳差運動の周期を精密測定して EDM の有無、存在する場合はその大きさを実験的に決定する。これを実現するために、ビーム中心軌道が乗る平面の安定度 0.01mrad 以内を目指し、低エミッタンスビーム、高精度磁場の蓄積リングに加え、高精度なビームの軌道制御技術が求められる。

我々は直径 0.66m という他に例を見ない小型蓄積リングに、蓄積磁場を乱さずにビームを 3 次元らせん軌道で入射するというユニークな手法を考案し[1]、高エネ研つくばキャンパスに於いてテストベンチにおける原理実証実験を行っている。オリジナルより 1/3 サイズダウンした蓄積磁石にミューオンビームの代わりに電子銃からの電子ビームを入射し、3 次元らせん入射をおこない、入射軌道の安定化および、入射後のビームのモニター装置の開発と蓄積領域内でのビーム軌道を高精度に制御する手法の開発に取り組んでいる。

[1] “Tree-dimensional spiral injection scheme for the g-2/EDM experiment at J-PARC” H. Iinuma, H. Nakayama, M. Abe, K. Oide, K. Sasaki, N. Saito, T. Mibe. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 832 (2016) 51-62.

MLF-D2

J-PARC におけるミューオニウム超微細構造精密測定実験のための中性子バックグラウンド測定器の開発

Development of the neutron detector for the measurement of muonium hyperfine splitting at J-PARC

東京大学大学院総合文化研究科　八木大介 for MuSEUM Collaboration

ミューオニウムは正ミューオンと電子というレプトンのみからなる束縛状態である。ミューオニウム超微細構造（MuHFS）の精密測定により、束縛系QEDの厳密な検証が可能である。MuSEUM(Muonium Spectroscopy Experiment Using Microwave)グループはJ-PARC MLFの大強度パルスミューオンビームを用いてMuHFSを精密測定している。先行実験[1]で得られた測定精度は12 ppbであり、不確かさの大部分は統計誤差である。世界最高強度のパルスミューオンビームを用いることで、MuSEUMでは更に10倍以上の精度向上を目指している。ミューオン生成時に中性子やガンマ線も生成され、これらは測定における背景事象となる。中性子の時間構造・エネルギー分布はMuSEUMにおけるミューオンスピン分光器であるプラスチックシンチレータを用いた陽電子検出器では測定が難しいため、独立した中性子検出器を用いる恩恵が大きい。そこで、中性子に対して、高検出効率が見込める液体シンチレータを用いた中性子検出器を開発している。信号は光電子増倍管によって読み出され、高速の波形デジタイザによって処理される。シンチレーション光には即発成分と遅発成分があり、中性子のイベントの信号はγ線のイベントのそれに比べて遅発成分が多い。この遅発成分による波形の違いを利用して、波形の全積分電荷とtail部分の積分電荷との比を入射粒子ごとに比較することで粒子弁別を行う。検出器の基礎的な性能を実験室において複数の放射線源を用いて評価した。図1に^{252}Cf線源を用いたセットアップを、図2に粒子弁別試験結果を示す。



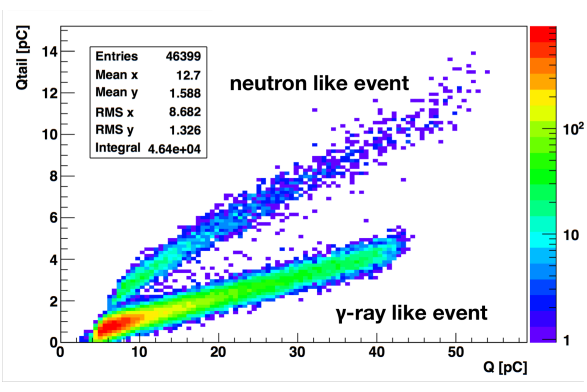


図1線源試験のセットアップ

図2 粒子弁別結果

[1] W. Liu et al., PRL, 82, 711 (1999).

J-PARC-BL05

Neutron lifetime measurement at BL05 MLF J-PARC

Katsuya Hirota[1], Sei Ieki[2], Takashi Ino[3], Yoshihisa Iwashita[4], Masaaki Kitaguchi[5], Ryunosuke Kitahara[6], Kenji Mishima[3], Aya Morishita[7], Naoki Nagakura[2], Hideyuki Oide[8], Hidetoshi Otono[9], Yoshichika Seki[10], Tatsushi Shima[11], Hirohiko M. Shimizu[1], Naoyuki Sumi[7], Hirochika Sumino[12], Kaoru Taketani[3], Tatsuhiko Tomita[7], Takahito Yamada[2], Satoru Yamashita[13], Mami Yokohashi[4], Tamaki Yoshioka[9]

1 Department of Physics, Graduate School of Science, 2 Department of Physics, Graduate School of Science, 3 KEK, High Energy Accelerator Research Organization, 4 Institute for Chemical Research,
5 Kobayashi-Maskawa Institute for the Origin of Particles and the Universe (KMI), 6 Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University, 7 Department of Physics, Graduate School of Science, Kyushu University, 8 Istituto Nazionale di Fisica Nucleare,
9 Research Center for Advanced Particle Physics (RCAPP), Kyushu University, 10 Neutron Science Section, Materials and Life Science Division, J-PARC Center, Japan Atomic Energy Agency, 11 Research Center for Nuclear Physics (RCNP), Osaka University, 12 Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, 13 International Center for the Elementary Particle Physics (ICEPP), The University of Tokyo

The neutron decay lifetime (τ_n ~ 880 sec) is the most crucial parameter for the Big Bang Nucleosynthesis, which predicts light element synthesis in the early universe. However, recently reported values for the neutron lifetime deviate significantly from the systematic uncertainties. The discrepancy of 8.4 sec (3.8σ) in the measured value of τ_n , depending on which of the two current methods is used. One is to measure the number of protons produced in the neutron beta decay using the Penning trap method. The other is to store ultra-cold neutrons in a chamber and count the number of remaining neutrons after a certain period. To resolve this problem, we conduct a new experiment to measure τ_n using a different method, which is carried out at the polarized beam branch of BL05, MLF, J-PARC. In this method, both the total neutron flux and the number of electrons produced in the beta decay are measured in a time projection

chamber (TPC). Here, the total neutron flux is evaluated using the number of $^{3}He(n,p)^{3}H$ reactions in the TPC. Since our method has different types of systematic uncertainties with respect to the previous two methods, the result will be a powerful approach in resolving the current discrepancy. The first set of data, acquired in April of 2016, yields a statistical uncertainty of O(10) sec on τ_n. We will present the analysis results of the acquired data.

MLF／BL04 ANNRI

複合核状態における時間反転対称性の破れ探索実験
Search for **T-violation effect in compound neutron resonance at J-PARC**

奥平琢也、清水裕彦、北口雅暁[1]、広田克也、岡田晏珠、伊藤維久弥、山本知樹、高田秀佐[2]、古賀淳[2]、吉岡瑞樹[3]、猪野隆[4]、旭耕一郎[5]、百瀬孝昌[6]、岩田高広[7]、酒井健二[8]、木村敦[8]、日野正裕[9]、嶋達志[10]、山形豊[10]
名大理, 名大KMI[A], 九大理[B], 九大RCAPP[C], KEK[D], 東工大理[E], Univ. British Columbia[F], 山形大理[G], JAEA[H], 京大炉[I], 阪大 RCNP[H], 理研[K]

中性子が原子核に吸収され、複合核共鳴となるときに空間反転対称性の破れが陽子陽子散乱の最大約10^6倍まで増幅されるという現象が2000年以前の偏極中性子を用いた実験によって報告されている。これは複合核の部分波であるp波とs波の干渉によるものとして理解されている。CP対称性の破れに対しても同様の増幅効果が理論的に予測されており、講演者らは複合核共鳴を通した感度の良いCP対称性の破れの探索を計画している。

CP対称性の破れ探索実験では原子核標的を偏極し、入射中性子のスピン偏極に対する吸収断面積の非対称度を測定する。候補となる標的原子核はLa,Xe,Br,Inなどであり、利用する共鳴のエネルギーは熱外中性子の領域である。3He スピンフィルタによる熱外中性子の偏極 、動的核偏極レ ーザーを用いた核偏極など、現有の技術と、J-PARC の大強度パルス中性子ビームの利用 によって、この実験が現実的に可能である。

現在は主にBL04のGe検出器を使用し、標的原子核選定のための(n,γ)反応の測定を行なっている。また3He スピンフィルタや中性子検出器の開発も同時に進めており、本発表ではこれらの実験の結果、開発の状況について報告する。

MLF-BL17、MLF-BL21

中性子 EDM 測定のための $Bi_{12}GeO_{20}$ 結晶の内部電場の測定

Measurement of Electric field in $Bi_{12}GeO_{20}$ Crystal to search for nEDM

伊藤茂康、中路雅也、北口雅暁、清水裕彦
名古屋大学理学研究科

固有の中性子電気双極子モーメント（EDM）の存在は T 対称性（即ち CP 対称性）を破る。現在の超冷中性子（UCN）を用いた上限値は 3.0×10^{-26} e・cm と与えられており、標準模型を超える新物理、例えば超対称性理論、が予測する値にあと一歩まで迫っている。我々は、$Bi_{12}GeO_{20}$ 単結晶による回折を利用した新しい中性子 EDM 探索実験に取り組んでいる。この方法はある種の非対称性結晶の内部に存在する強力な電場を用いて EDM との相互作用をスピン回転で測定しようとするもので、UCN 蓄積法と同等の感度を持つ可能性がある。また、異なる系統誤差をもつ方法としても重要である。現在、第一ステップとして結晶内電場の測定に取り組んでおり、その現状と今後の EDM 探索に向けた取り組みについて報告する。

MLF-BL05

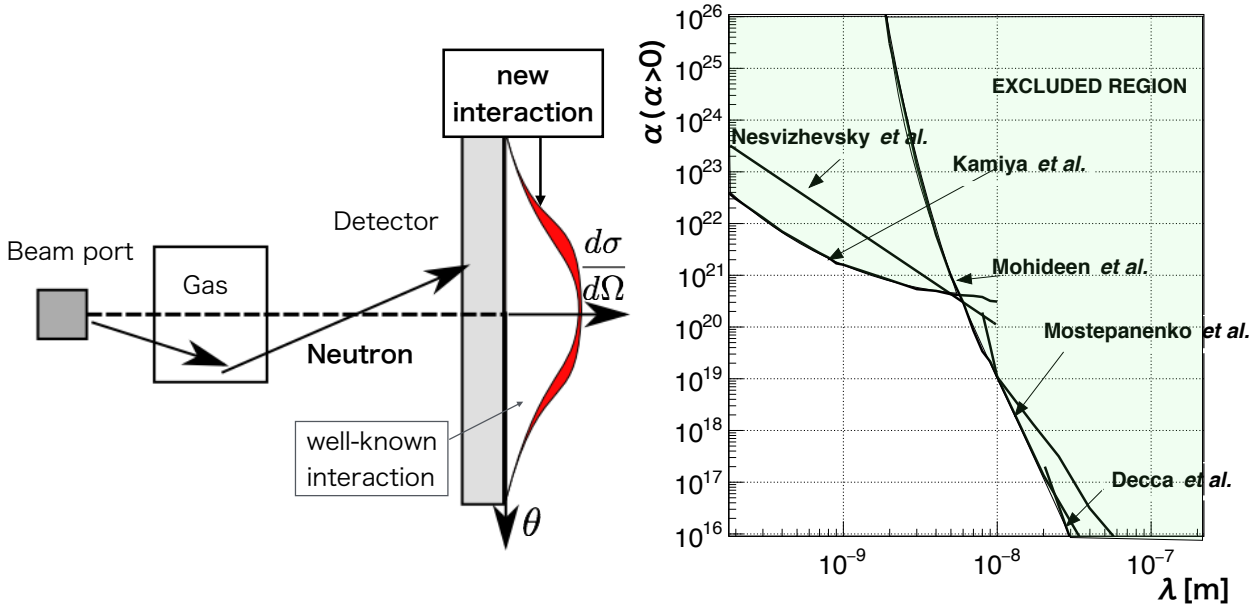
中性子-希ガス散乱による未知相互作用の探索

Measurement of neutron scattering from noble gas to search for a short-range unknown force

我々は大強度陽子加速器施設(J-PARC/MLF)において冷中性子と希ガスの散乱を用いた質量と結びつく未知相互作用の探索を行っている。

中性子は電荷がなく原子間力を抑えられる粒子である。このため中性子散乱を精密に測定することで小さな相互作用まで検出することができる。また散乱標的に結晶構造や分子構造のない希ガスを用いて、中性子散乱を測定することでナノメートルスケールの未知相互作用を探索することができる。

本研究では 2016 年 6 月に実験をし、さらに 2016 年 11 月から 2017 年 1 月にかけて高統計の実験を行った。取得できた実験データの現在の解析状況・結果を報告する。



MLF−中性子源

J−PARC における反射体・減速材予備機用の Au−In−Cd 合金デカップラーの開発状況
Development status of Au-In-Cd alloy decoupler for spare reflector and moderators in J-PARC

大井　元貴、勅使河原　誠、原田　正英、高田　弘
JAEA

大強度陽子加速器施設（J-PARC）の核破砕中性子源では、3GeV 陽子ビームを水銀ターゲットに入射して発生させた中性子を液体水素減速材で減速し、実験装置にパルス状の中性子ビームとして供給している。現在使用している反射体および減速材は、2008 年 5 月の運転開始から積算ビーム出力が 4,000MWh に達した。反射体と減速材の設計寿命は 30,000MWh（1MW で 6 年）であるため予備機の製作を進めている。使用中の 1 号機では、供給する中性子パルスの時間幅を短くするために Ag-In-Cd 合金デカップラーを使用していたが、残留放射能の低減のために予備機では Au-In-Cd 合金デカップラーを採用した。Au-In-Cd 合金は反射体・減速材予備機のために独自に開発したものであり、合金の製造・加工方法、アルミ合金 A5083 との HIP 接合に関する R&D を行っている。反射体には合金を 3 ㎜及び 2 ㎜の平板に加工し、減速材容器には減速材形状に合わせた湾曲形状への加工をそれぞれ鋳造によって行った。HIP 接合においては、温度、時間、表面状態等をパラメータとして接合試験によって最適な条件を決定し、実機製造に反映した。

反射体予備機は平成 27 年度末に納入され、現在は Au-In-Cd 合金を内蔵した非結合型減速材およびポイズン型減速材の製作を進めている。

本発表では、反射体と減速材予備機の製作に伴う Au-In-Cd 合金デカップラーの開発状況について報告する。

MLF-Neutron Source

MLF 中性子源の水素モデレータ用ヘリウム冷凍機の性能回復
Recovery of Helium Refrigerator Performance for Hydrogen Moderator of Spallation Neutron Source at MLF

麻生智一[1]、勅使河原誠[1]、長谷川勝一[1]、
武藤秀生[1]、青柳克弘[1]、野村一隆[1]、高田弘[1]
1 JAEA-J-PARC センター

物質・生命科学実験施設(MLF)の核破砕中性子源では、水銀ターゲットで発生した高速中性子を冷中性子に冷却する水素モデレータを、水素循環系を通してヘリウム冷凍機で冷却している。ヘリウム冷凍機は、中性子利用実験のためにこれまで約2〜3ヶ月の連続運転を行ってきたが、2015年から冷凍機内の熱交換器と内部吸着器(ADS)で運転中に圧力損失が増加し、冷凍機の冷却性能が低下したため、長期間の安定運転に支障を来す状態となった。ヘリウム系を精製した後の運転再開時には圧力損失は解消されることから、水分や窒素などの不純物が原因と考え、不純物が溜まる活性炭吸着器の活性炭の交換や熱交換器及びADSの加温窒素ガスパージによる再生などの対策を施したが、状況は改善されなかった。このとき、四重極型質量分析計(QMASS)を新たに導入し、熱交換器や内部吸着器の残留成分として水分や窒素が除去され、他の不純物も検出下限以下であること測定した。一方、コールドボックス入口フィルタなどで紫外光による油の反応があったため、また、油の蒸気圧は低いので QMASS では検出できないことが判明したため、圧縮機からの油の蓄積が原因となり得ると判断した。2016 年夏季保守期間に、熱交換器をフロン洗浄し、ADSを新品に交換した。その結果、11月からの運転では、約 7 週間冷凍機を稼働しても、圧力損失は増加せず、冷却性能が回復したことを確認できた。ヘリウム冷凍機の不具合事象の原因調査、性能回復のための対応について報告する。

ユーザー発表／S

MLF 第二ターゲットステーションに向けたタングステン標的の設計検討
Design study for tungsten target at MLF second target station

牧村俊助
高エネルギー加速器研究機構　物質構造科学研究所
J-PARC センター　MLF ディビジョン　ミュオンセクション

本文

J-PARC 物質生命科学実験施設（MLF）では、2009 年の陽子ビーム運転開始より中性子・ミュオンを利用した物理実験を展開してきた。これまでのビーム運転の経験を生かし、より高性能な中性子・ミュオンを発生させる MLF 第二ターゲットステーション（TS）の検討が行われている。従来の MLF 施設には水銀材を循環させる中性子標的とその上流に串刺し状に黒鉛製ミュオン標的が設置されてきた。しかし、この場合、ミュオン標的上でのビームロスは最大10%以下としなくてはならず、同時にミュオン標的と中性子標的間のビームラインも高度に放射化する。そのため MLF 第二 TS では、中性子とミュオンは共通の標的において生成される。更に標的材料の最適化、モデレータ配置、中性子輸送効率の向上、大立体角でのミュオン捕獲ソレノイドの配置などによって 10 倍以上の中性子・ミュオン強度を達成する事を目指している。

MLF 第二 TS の標的候補としては、現在稼働中の MLF 標的を踏襲した水銀標的、核変換実験施設において開発が行われている鉛ビスマス標的が挙げられているが、タングステンを採用した標的に関しても検討を開始した。タングステンは欧州 ESS 研究所におけるヘリウム冷却回転タングステン標的、米国 SNS 施設における水冷回転タングステン標的が検討されている。タングステンは融点も高く（3420℃）、熱伝導率も高く有望な標的材料であるが、再結晶脆化、照射脆化によって延性を失い、構造材料としては採用できない欠点がある。

MLF 第二 TS として輻射冷却タングステン標的を設計検討すると同時に再結晶温度を超え、陽子ビームに照射されても延性を失わない高靭性タングステンの開発を計画している。本発表では MLF 第二 TS におけるタングステン標的の検討状況を報告する。

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
国立研究開発法人　産業技術総合研究所、計量標準総合センター

産総研では直線電子加速器により高強度低速陽電子ビーム施設を構築し、エネルギー可変、パルス化、低速陽電子ビームを用いて陽電子寿命測定（Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS）を行ってきました。現在、低速陽電子ビームラインは 2 本設置されていて、それぞれのビームラインで、通常 PALS（ビーム径：～10 mm）とマイクロビームによる収束ビーム PALS（ビーム径：＞50 μm）が可能です。マイクロビーム装置は Positron Probe Micro-analyzer (PPMA)と呼ばれています。低速陽電子の入射エネルギーは 0.5 から 30 keV まで制御ができ、分析対象試料への陽電子の打ち込み深さを表面付近（~nm）から数μm まで変更することが可能です。産総研の低速陽電子ビーム施設では、様々な機能材料や構造材料の欠陥分布の評価が行われています。当施設は文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業の公開施設となっていて、外部ユーザーの利用が可能です[1,2]。発表では産総研の低速陽電子ビーム施設の概要と測定例を紹介します。

[1] https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/
[2] http://nanonet.mext.go.jp/

名古屋大学加速器駆動中性子源 NUANS の建設
Construction of the Nagoya University Accelerator-driven Neutron Source (NUANS)

土川 雄介[1]、阿保 圭祐[2]、市川 豪[1]、伊藤 維久弥[1]、今城 想平[1]、
岩下 芳久[3]、瓜谷 章[2]、北口 雅暁[1]、鬼柳 善明[2]、佐藤 和也[2]
清水 裕彦[1]、竹下 隼人[1]、土田 一輝[2]、釣田 幸雄[2]、広田 克也[1]、
古澤 大貴[2]、三和田 靖彦[4]、校條 洋輔[2]、山形 豊[4]、山崎 淳[2]、
吉橋 幸子[2]、渡辺 賢一[2]
1 名古屋大学理学研究科、2 名古屋大学工学研究科、
3 京都大学化学研究所、4 理化学研究所

中性子は X 線や電子線と異なり軽い元素に感度を持つ等、特徴的で強力なプローブであるが、これまでその利用は大型原子炉や大型加速器施設に限られていた。近年、加速器駆動による小型中性子源の開発とその利用がサイエンスのみならず産業・医療分野においても注目されている。

名古屋大学では、現在小型中性子源 NUANS を建設している。NUANS は、ダイナミトロン静電加速器によって 2.8 MeV に加速した陽子ビームを、Li 及び Be 標的に照射することで核反応により中性子を生成する加速器駆動型の中性子源である。NUANS は、1) ホウ素中性子捕捉療法 (BNCT) の装置開発や、2) 中性子検出器等のデバイス開発及び中性子イメージングを目的とした2つの中性子源を持つ。本発表では、特に後者のビームラインに焦点を当てた現在の建設状況を報告する。

MLF-BL23

偏極中性子散乱装置 POLANO での磁場デバイス準備状況
Present status of magnetic fields device for polarized neutron spectrometer POLANO

大山研司[1]、大河原学[2]、横尾哲也[3,4]、南部雄亮[2]、池田陽一[2]、
坂口将尊[3,4]、金子直勝[3,4]、伊藤晋一[3,4]、猪野隆[3,4]、藤田全基[2]
1 茨城大院理工学、2 東北大金研、3KEK-物構研、4J-PARC センター

MLF の BL23 に設置された偏極中性子散乱装置 POLANO は、偏極度解析分光を第１の目的とした磁性研究用のチョッパー分光器で、最終的には 100meV 領域までの偏極度解析実験をめざしている。このため広いエネルギー領域で偏極率を維持する必要があり、ビームパス上の磁場接続デバイスが技術的には重要となる。本発表では、その準備状況を報告する。

パルス源装置では、原子炉装置と異なり偏極ビームを用いながらの磁場の最適化は困難であることから、オフラインでの評価が重要となる。そこで我々は、有限要素法でシミュレーションによる磁場接続評価、テストベンチでの実測との比較などを行い、磁気デバイスの準備を進めている。図１は最適化したデバイス配置に基づき作成したガイドマグネットで、右図が SEOP 偏極子-試料間に設置するガイド磁場（縦磁場）を組み込んだ B_4C 遮蔽体、左図が試料-アナライザー間に設置する扇形縦磁場マグネットである。また、試料位置での磁場の三次元的な制御が可能なコイルを導入するが、真空中に設置して稼働させるため、熱計算をすすめ、安全な使用が可能なコイルシステムを作成中である。ポスター発表では、 これら BL23 での磁場デバイスの現状を報告する

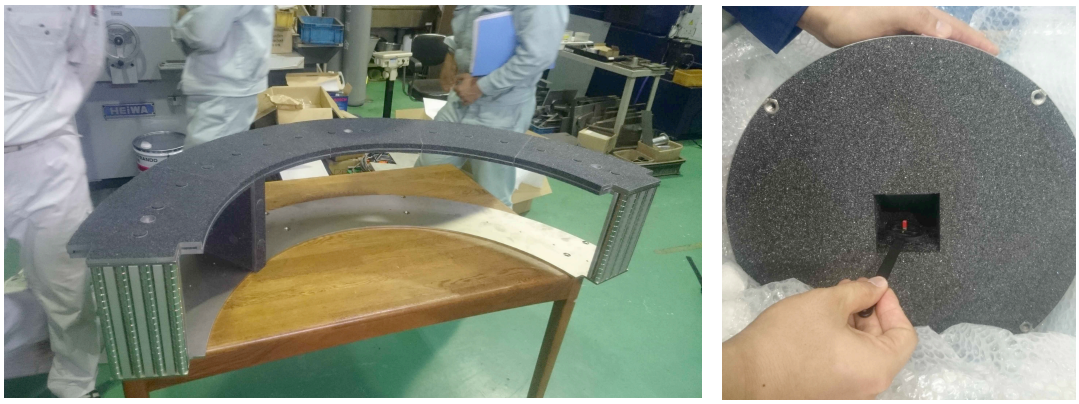


図１　（左）　試料-アナライザー間の扇形ガイド磁場。（右）試料上流に設置する縦磁場ガイドマグネット入り B_4C 遮蔽体。差し込んでいるのは小型磁石で、縦磁場がかかっていることを確認した。

硬 X 線 XAFS 実験ステーションの近況
Hard X-ray XAFS stations

仁谷浩明
KEK-PF、総研大高エネルギー加速器科学研究科

PF の物質化学グループでは硬 X 線 XAFS 実験専用ステーションを運用しており、現在 PF、PF-AR あわせて 6 つのステーションが稼働している。これらのステーションでは年間約 200 件の課題が実施されており、多岐にわたる分野での利用がなされている。BL-15A1 においては、試料位置での高精度ビームポジションモニタを利用したビーム位置フィードバック補正システムが導入されたことにより、これまでよりも安定したビームが利用可能となった。また、AR-NW2A においては、X 線顕微鏡導入のためのハッチ拡張工事が完了し、ユーザー運転が再開となる。現在運用中のステーション一覧は次の通り。

・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。
・ 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。
・ 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。
・ 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。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の実験に対応が可能。

参考：PF-XAFS Web サイト http://pfxafs.kek.jp/

PF-BL15A

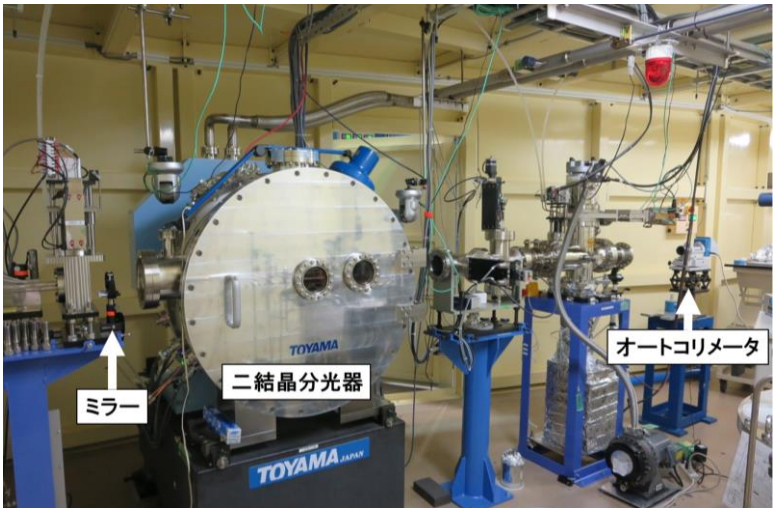
オートコリメータを用いた実環境における分光器平行度測定
In situ measurement of the parallelism of a double crystal monochromator by an autocollimator

松岡亜衣、仁谷浩明、五十嵐教之
KEK-PF

マイクロビームを扱う BL-15A では分光器における突発的なビーム位置変動が観測されており、その原因を解明することが急務となっている。本来、二結晶分光器内の結晶が平行に配置され、その位置が精密に制御されていれば、分光された放射光は結晶が回転したとしても定位置に出射される。分光結晶の平行度ずれはビームの安定性を確保する上で重要な要素である。

我々は分光器のビーム出射位置変動の要因を解明する方法の一つとして、実際の使用時と同環境での分光器平行度測定法を考案し実施した。測定では BL-15A の二結晶分光器をオフラインにし、その上下流にオートコリメータ（エルコマット 2000）とミラーを設置した。オートコリメータから出射されたレーザーは二結晶を経てミラーにより反射され、再び分光器内を通過してオートコリメータへと戻る。この方法によれば分光器内を真空状態に保ち、実際に使用している結晶を用いて平行度を測定することができる。また、分光結晶の角度を変更しながら測定することも可能であり、エネルギー掃引時のビーム出射位置の変動を推測できる。さらに、液体窒素循環による冷却に伴う分光器内の温度変化とビーム安定性の関連を確認することができる。測定時には結晶近くに振動計を設置し、振動と平行度の関連も観測した。

現在計画が進められている新光源「KEK 放射光」では、ナノ集光ビーム（空間分解能 10nm）を用いたサイエンスが期待され、これまで以上にビームの安定性が求められている。本発表では、次世代光源へ向けた技術開発の一端として考案した分光器平行度測定の方法とその結果について報告する。



BL-15A メインハッチ内　平行度測定中の様子

PF

新しい非蒸発ゲッター（NEG）コーティングの開発
Development of new non-evaporable getter (NEG) coating

宮澤徹也[1]，間瀬一彦[1,2]，飛嶋健佑[3]，栗原真志[4]，菊地貴司[2]
1 総研大，2 KEK 物構研，3 弘前大，4 横国大

加速器、真空紫外軟Ｘ線ビームライン、光電子分光装置では 10^{-8} Pa 程度の超高真空が必要である。超高真空では残留気体を、活性化した非蒸発ゲッター（NEG）表面（Ti、Zr、Ti–Zr–V など）に化学吸着させることによって排気する NEG ポンプが有用である。このため、加速器分野では真空容器の内壁に NEG コーティングする手法が開発されている[C. Benvenuti *et al.*, Vacuum 60 (2001) 57.]。しかし従来の NEG コーティング法には活性化温度が比較的高い（Ti–Zr–V で 180℃以上 24 時間）、活性化と大気ベントを繰り返すと NEG が酸化され排気性能が低下する、実施に CERN のライセンスが必要、大掛かりな設備が必要といった問題がある。そこで我々は真空容器の内面に 10^{-6} Pa 台の真空中での Ti 昇華により厚さ 1 μm の Ti 薄膜を成膜し、さらに 10^{-4} Pa 台の真空中での Pd 昇華により厚さ 1 nm の Pd を成膜する NEG コーティング法を開発したので報告する。

Pd/Ti 成膜する前と Pd/Ti 成膜した後の真空槽の、乾燥窒素大気圧状態からの排気曲線を図 1 に示す。Pd/Ti 成膜後はベーク開始から 4 時間までは圧力が高いが、ベーク後は急速に圧力が低下した。排気開始から 20 時間後に真空バルブを閉じて真空容器を排気ポンプから切り離したときの圧力の変化を図 2 に示す。Pd/Ti 成膜した場合、真空バルブを閉じても、10^{-6}～10^{-7} Pa を維持できた。また、大気圧ベントと排気、ベークを 6 回繰り返しても排気性能（NEG 性能）を維持することを確認した。

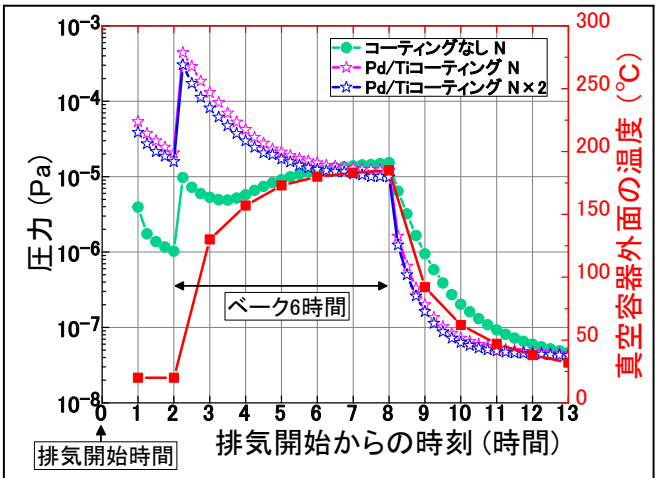


図 1：真空容器の排気曲線

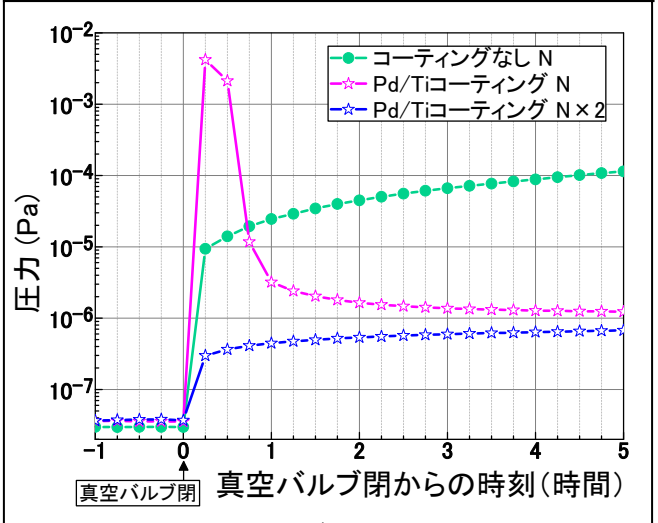


図 2：真空バルブ閉後の圧力変化

ビームライン及び施設全般

ビームラインインターロックシステム導入の省力化
Labor-saving Installation of the Beamline Interlock System

小菅隆、斉藤裕樹、石井晴乃、仁谷浩明
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory（以下 KEK-PF）では、ビームライン毎にビームラインインターロックシステムが設置されており、「放射線安全」、「ビームライン真空の保持」、「ビームラインコンポーネントの保護」を目的に動作している。KEK-PF ではビームラインの性能向上のためのビームライン再構築などが随時行われており、その都度ビームラインインターロックシステムも置き換えられる。また、ビームラインインターロックシステム自体も老朽化した場合には、最新のシステムへの置き換えが必要となる。

現在、KEK 放射光も見据えた STARS をインターフェースのベースとする新しいビームラインインターロックの開発及び導入が進進行中であるが、導入時の省力化は大きなテーマのひとつである。これまで、我々はビームラインインターロックシステムを制御するための PLC(Programmable Logic Controller)用ソフトウエアの自動生成などのシステム導入の省力化を行ってきたが、今回ビームラインインターロックシステムの設計も含めた省力化のための統合ソフトウエア「BLIS Designer」を開発した。本ソフトウエアを使用すると、あらかじめビームラインインターロックシステムの大まかな定義を行うと、自動的に配線表などを出力(図 1)する事や、PLC ソフトウエアの自動生成(図 2)、STARS を使用したインターフェース用の定義ファイル出力などを行う事が出来る。ここでは「BLIS Designer」の詳細について報告する。

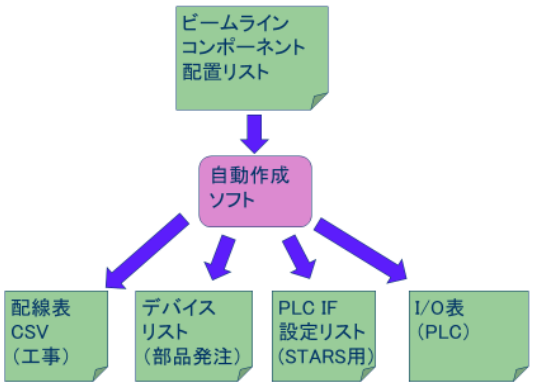


図 1. 配線表等の自動作成

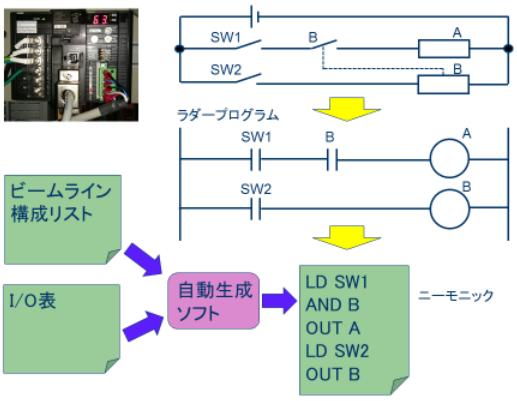


図 2. PLC プログラムの自動生成

PF／PF-AR

KEK-PF ビームライン制御標準ソフトウェア STARS の紹介
Introduction of the software “STARS” focusing on the beamline control system and the softwares at the KEK Photon Factory

永谷康子[1]、小菅隆[1]、仁谷浩明[1]、石井晴乃[1]、渡邉一樹[2]
1 KEK-放射光、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 放射光科学研究施設(KEK-PF)で開発された STARS(Simple Transmission and Retrieval System)は、TCP/IP Socket を用いたテキストベースのメッセージの送受を基本としたソフトウェアで様々な OS での動作が可能であり、KEK 放射光のビームライン制御やビームライン・インターロックシステム等で使用されている。

ビームラインで使用されているパルスモータコントローラやカウンタ等様々な機器を操作するためのデバイス用クライアントプログラムや、STARS のクライアントプログラム開発を支援するツールとして様々なプログラム言語に対応した STARS インターフェイスやウィザード等の開発を行っており、これらは WEB からのダウンロードが可能となっている。(http://stars.kek.jp)

ビームライン制御システムでは、分光器やミラー、スリットといった光学系機器や計測用機器の制御の整備や、ビームライン放射光の位置や強さを調べるための調整ツール等を提供しており、各ビームラインでは、STARS をベースとした計測系システムの整備を進めたり、また利用形態に応じてビームラインの挿入光源のパラメータや分光器の光エネルギーの値を操作するための STARS コマンドを公開してユーザ実験用プログラムへの組み込みを可能としている。

今回のポスター発表では、KEK 放射光のビームライン制御を中心に、制御ソフトウェア STARS の現状について紹介する。

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
PF-2.5 GeV Ring X-ray	BL-1A、BL-3A、BL-3C、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、(BL-20B 計画中)
PF-2.5 GeV Ring VUV and Soft X-ray	BL-2A/B、BL-3B、BL-11A、BL-11B、BL-11D、BL-13A/B、BL-16A、BL-19B、BL-20A、BL-28A/B
PF-AR	NE1A、NE3A、NE5C、NE7A、NW2A、NW10A、NW12A、NW14A
その他	Slow Positron Facility

MLF-U1

超低速ミュオン生成用コヒーレントライマンα光の強度測定の現状
Intensity-measurement of coherent Lyman-α radiation for generating Ultra Slow Muon

中村惇平[1], 大石裕[1], 斎藤徳人[2], 宮崎洸治[2], 岡村幸太郎[2], 足立泰平[1], パントアンバダット[1], 池戸豊[1], 牧村俊助[1], ストラッサーパトリック[1], 友野大[3], 髭本亘[4], 河村成肇[1], 下村浩一郎[1,3], 幸田章宏[1], 小嶋健児[1], 伊藤孝[4], 藤森寛[1], 和田智之[1,2], 門野良典[1], 三宅康博[1]
1 KEK 物構研, 2 理研光量子工学, 3 阪大 RCNP, 4 JAEA 先端研,

波長 200 nm 以下の真空紫外領域では、非線形光学効果による波長変換により、波長可変のコヒーレント光が生成される。中でも我々は、クリプトン準位を用いた二光子共鳴四波混合により、122.09 nm または 121.57 nm のコヒーレントライマンα光を生成している[1]。このライマンα光源は、ミュオニウム(Mu, μ^+e^-)または水素原子(H)を 1S→2P と励起する目的で J-PARC ミュオン施設の U line に設置された。励起された Mu, H は 355 nm 光によりイオン化された。イオン化水素の輸送でビームラインの調整が行われ、2016 年 2 月 21 日には J-PARC で初めて Mu の共鳴イオン化・超低速ミュオン(USM)生成が行われた[2]。現在ビームコミッショニングが行われている[3]。

ライマンα光はこれまでになく高い変換効率 (1.7×10^{-3}) で生成され、Mu 生成標的近くで 3.7 μJ/pulse が達成された[1]。このような強度増加に伴い、VUV 光の強度測定は行いにくくなる。これは素子感受率や窓材透過率が変化しやすかったり、基本波が大強度の背景光となったりするためである。これに対し我々は、サリチル酸ナトリウムの蛍光板・一酸化窒素のガスセル・シリコンフォトダイオード(Si-PD)を用意した。ステアリングチェンバー[4]は背景光を低減し、その内部には Si-PD と蛍光板が設置された(図 1)。また、感受率評価用チェンバーにより NIST 校正済み Si-PD と他の素子との感受率比較も行われた。発表ではこれらの現状と、より大強度のライマンα光に対応するための改良予定について報告する。

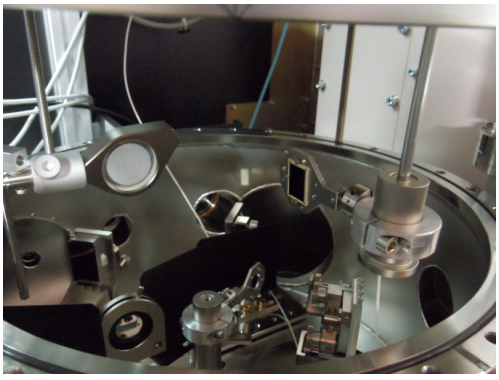


図 1: Si-PD と蛍光板は超高真空内で移動できるように設置されている

[1] N. Saito et al, Opt. Express 24 7 (2016) 007566
[2] Y. Miyake et. al., NIM Phys. Res., Sect. B : 95 265-275 (1995)
[3] A.D. Pant et. al. this meeting.
[4] J. Nakamura et. al. JPS Conf. Proc. 2 010108 (2014)

深部磁気モーメント可視化の為のウォルタースーパーミラー中性子顕微鏡の開発

Develpment of Neutron Microscope using Wolter Type I Supermirror for Observation of Deeply Buried Magnetic Moment

曽山和彦[1]、林田洋寿[2]、丸山龍治[1]、山崎大[1]
山村和也[3]、後藤惟樹[3]、小林勇輝[3]
1 原子力機構 J-PARC センター、 2 CROSS 中性子科学センター、
3 大阪大学超精密科学研究センター

磁気デバイス中の磁気構造を理解しその性能を向上させるためには、材料中の磁気構造をイメージングする技術が非常に重要であり、近年、磁気 Kerr 効果装置、スピン偏極走査電子顕微鏡、X線磁気円二色性測定装置などが開発・適用されている。しかし、これらの測定手法によって得られる磁気構造情報は、材料表面付近に限られるため、深部磁気構造を可視化できる測定手法が求められている。

中性子は、スピンに起因する磁気モーメントと高い透過性を有することから、前述の電子線や X 線と相補的に磁気デバイス等の深部磁気構造を観察する最適なマイクロプローブとなり得る。本研究では、現状において十分な中性子強度を得られないという中性子顕微鏡の欠点を克服するため、

ⅰ)高精度回転非球面多層膜スーパーミラーを用いたウォルター Ⅰ 型拡大結像光学系の開発

ⅱ)マイクロメートルオーダーの高効率・空間分解能を有する中性子ズーミング 2 次元検出器の開発

を融合することで、物質中の磁気構造をイメージする中性子顕微鏡の開発を目指している。

本報告では、ウォルター Ⅰ 型スーパーミラーに基づく中性子拡大/縮小結像光学系のオプティクス、レプリカ法による回転非球面スーパーミラーの製作及び中性子ズーミング 2 次元検出器について報告するとともに、以上から構成される中性子顕微鏡の設計について報告する。

MLF／BL10, 15, 17, 18, 22, 23

^{3}He 中性子スピンフィルター開発の現状
Current Status 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 Lee[6]、T.X. Tong[7]

1 原子力機構、2CROSS 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の大型化、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。

U-line, MLF

Commissioning of Ultra Slow Muon in U-line, MLF

A.D. Pant[1], T. Adachi[1], Y. Ikedo[1], K. Shimomura[1], J. Nakamura[1], Y. Oishi[1], P. Strasser[1], W. Higemoto[2], R. Kadono[1], Y. Miyake[1] and E. Torikai[2,3]

[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*

To transport ultra slow muon generated by laser resonant ionization of muonium [1] evaporated from the surface of hot tungsten (2000 K) 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) on U-line, MLF, J-PARC [2], we use electrostatic lenses, electric quadrupoles, bends, and deflector; and magnetic bend. In the U1A area, high deceleration voltage (upto ~30kV) and Enzil lens are used to get the ultra slow muon beam (20 eV ~ 20 keV) of size ~mm at μSR spectrometer (F6A), while in U1B, there is re-acceleration of beam to several hundreds keV to get micro muon beam of size of μm order.
During commissioning, we have already transported ultra slow muon to F6A of U1A and focusing point (F5B) in U1B [Fig. 1]. To tune the beam and increase its intensity, we have been optimizing all electric and magnetic components as well as updating laser system [3]. The simulation using Monte Carlo based code – musrSim[4] have been performing to support the transportation of beam. In this presentation, status of commissioning will be presented.

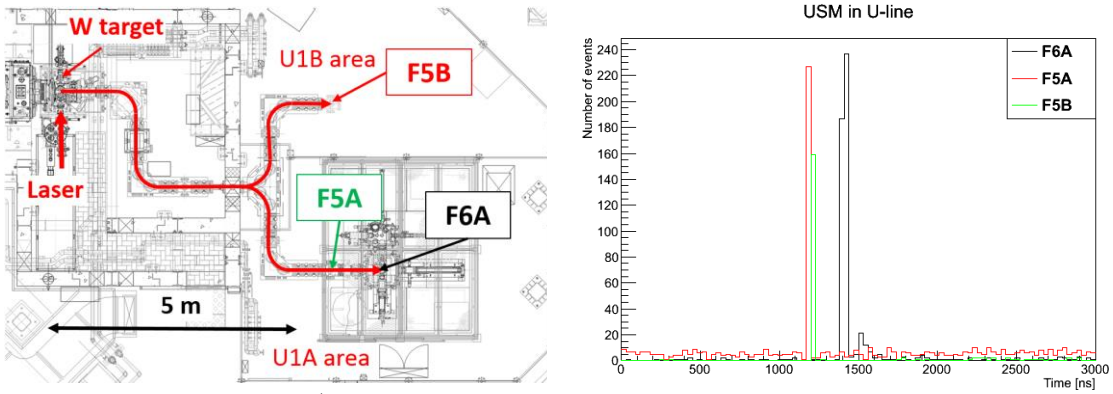


Fig. 1 USM observation (Left: drawing, right: time histogram, 0 ns at laser ionization)

[1] K. Nagamine et al., Phys. Rev. Lett. **74**, (1995) 4811
[2] Y. Miyake et al., JPS Conf. Proc. **2** (2014) 010101
[3] N. Saito et al., Opt. Express **24** 7 (2016) 007566
[4] K. Sedlak, et al., Manual of musrSim, http://lmu.web.psi.ch/simulation/index.html

MLF-BL23

偏極中性子散乱装置 POLANO
Polarized Neutron Spectrometer POLANO

横尾哲也[1,2]、藤田全基[3]、伊藤晋一[1,2]、金子直勝[1,2]、池田陽一[3]、大河原学[3]、
菅井征二[1,2]、坂口将尊[1,2]、大山研司[4]、猪野隆[1,2]
1KEK-物構研、2J-PARC センター、3 東北大-金研、4 茨大-大学院

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。H26 年度に入って本格化した建設も、今年 H28 年度の工事で主要部分の製作・設置工事を終了した。また、放射線変更申請を受審、合格しいよいよ中性子ビーム受け入れの準備が整った。現在、ビームコンポーネント機器の最終調整を行っている。

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、特にチョッパー技術、SEOP や DNP といったスピン偏極技術、スピンフリッパーなど磁場環境技術を中心にして開発を推進し、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。

アルミニウム製薄肉円筒強度の実験的検証
Strength evaluation of aluminum thin-walled cylinder

桐山幸治
総合科学研究機構

中性子実験で利用されるアルミニウム製の試料セルは、実験上の要求により1mm 以下の薄肉で製作されることが多いが、薄肉化することで変形しやすくなり、場合によっては破損することも考えられる。そのため、最適な設計を行うにあたっては、計算上の強度の見積りに加えて、寸法効果や加工方法の影響の有無や程度を考慮できることが望ましい。

そこで、実験的検証として、これまでに行われた円筒試験片の疑似膨張試験となる専用治具を用いた単軸の引張試験によるアルミニウム製薄肉円筒（内径 14mm；厚さ0.2～1.0mm；A1050、A2017）の強度評価試験[1]に続いて、今回、円筒内径と厚さの異なる 2 種類のアルミニウム（A1070、A2017）の薄肉円筒試験片の強度評価試験を行った。本発表では、系統的に調査した結果に基づいて、円筒の各条件と引張強さの変化や円筒としての限界内圧の関係等について報告する予定である。

[1] 桐山幸治、柴野純一、CROSS T&T （2015）

MLF／BL12

HRC におけるソフトウェア環境の開発とその現状
Development of Control and Visualization Programs for HRC

川名大地[1]、左右田稔[1]、吉田雅洋[1]、池田陽一[1,3]、浅見俊夫[1]、杉浦良介[1]、吉沢英樹[1]、益田隆嗣[1]、羽合孝文[2]、井深壮史[2]、横尾哲也[2]、伊藤晋一[2]
1 東大物性研、 2 KEK 物構研、 3 東北大金研

我々は、J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)の BL12 に設置される高分解能チョッパー分光器 HRC において、ソフトウェア環境として、DAQ ミドルウェアによる測定や周辺機器の制御を行う YUI、ならびにイベントデータのヒストグラム化による可視化表示や解析前処理を行う HANA といった 2 種類のアプリケーションプログラムを導入し、ユーザー実験を通して整備を続けている。これらのソフトウェア環境のユーザー視点での基本的な構成について示すとともに、特徴的な機能やここ最近の整備内容について紹介したい。

今年度は、YUI の改造と新しい機能の追加を中心に進めた。主な改造項目として、使用する試料環境(SE)機器に応じて、「SE モード」を選択できるようにした。従来は、GM 冷凍機 1 種類のみを想定した作り込みであったため、SE 機器が変わった場合に温度調整器との通信がうまくいかず、復帰に複雑な手順を要していた。そこで、SE モードを導入し、この不具合を解消できるようにした。また、昨年度に実用段階に入ったオシレーティングコリメーターを制御する機能を追加した。

HANA では、2 次元グラフの表示の際に、単結晶でも粉末（多結晶）でもバナジウムデータによる検出効率の補正が可能である。さらに、ユーザーが退所後でもオフラインで解析作業が可能になるように、配布版の開発を行った。

MLF／BL12

J-PARC MLF におけるパルス強磁場システムの開発
Development of Pulsed Magnet System in J-PARC MLF

渡辺真朗[1]、野尻浩之[2]、伊藤晋一[3]、河村聖子[1]、木原工[2]、佐原拓郎[2]、
左右田稔[4]、高橋竜太[1]、益田隆嗣[4]
1 JAEA-JPARC センター、2 東北大学-金属材料研究所、
3 KEK-物構研、4 東京大学-物性研

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、パルス強磁場システムの開発を進めている。本システムは、高電圧・大電流パルス電源、強磁場に耐えられるコイル（図1）および試料スティック（図2）からなる。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、MLF の既存の各ビームラインに対して使用できる汎用性の高い小型・可搬型のパルス電源を製作した。また、磁場強度は、従来17テスラ以下程度では超伝導装置が利用されているため、最大30テスラを発生させるコイルを製作した。試料スティックは中性子利用実験で標準的に使用されるオレンジクライオスタットに適合するよう設計・製作した。本発表では、パルス強磁場システムの特性・動作試験や高分解能チョッパー分光器（HRC）での動作状況などについて報告する。

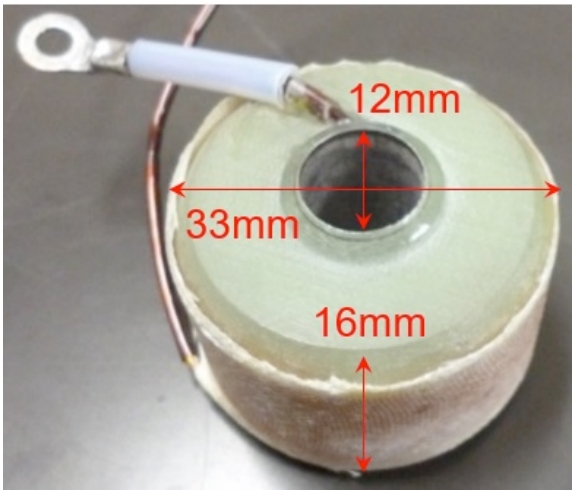


図1：コイル外観写真

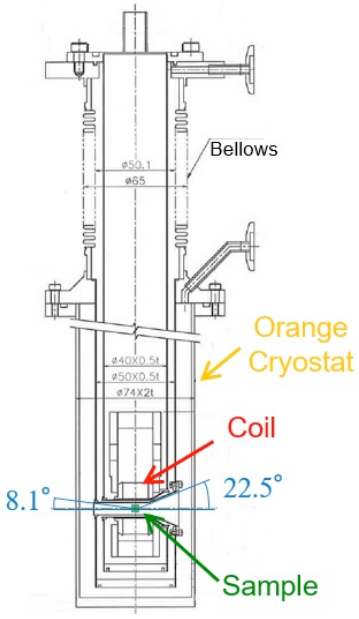


図2：試料スティック断面

243U
(装置開発，新技術，ソフトウェア)

MLF-BL23

偏極中性子散乱装置 POLANO における SEOP 型 ^{3}He 核偏極中性子フィルターの開発(2)

Development of SEOP type Polarized ^{3}He Filter for the Polarized Neutron Spectrometer POLANO (2)

大河原学[1]、猪野隆[2]、池田陽一[1]、横尾哲也[2]、藤田全基[1]、伊藤晋一[2]、
吉良弘[3]、林田洋寿[3]、加倉井和久[3]、奥隆之[4]、酒井健二[4]、大山研司[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 総合科学研究機構、4 日本原子力研究開発機構、5 茨城大学

J-PARC・物質生命科学実験施設(MLF)の BL23 に設置されている偏極中性子散乱装置 POLANO では、入射部の偏極子にオンビーム Spin Exchange Optical Pumping（SEOP）型の ^{3}He 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や、長時間の実験においても中性子偏極率が減衰しない特徴を持つ事が理由である。

SEOP 型中性子偏極スピンフィルターは、^{3}He とアルカリ金属が封入されたガラスセル、セル内の ^{3}He 核スピンの偏極に用いる高出力のレーザー、レーザー成形用レンズ等の光学系、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、及び、磁気シールドで構成されている。

POLANO では、高い中性子偏極率を保持しつつ、可能な限り小型の SEOP 型スピンフィルターの設計と開発を進めてきた。フィルター用のガラスセルについては、偏極率を飛躍的に向上させる為に、従来の ^{3}He と Rb を封入したセルに、Kを加えたハイブリットセル試作し、偏極率等の性能の評価を進めている。また、セル内の磁場を均一に保つためのコイルに関しては、有限要素法による磁場解析ソフト Femtet（ムラタソフトウェア）を用いて、巻き数等を最適化した。この他、コイルの磁場を乱さないセル昇温用の電熱線ヒーターの設計等も行った。

発表ではこれまで開発を進めてきた各部品と、それらを組み立て作製した POLANO へ導入予定の実機（図1）について報告する。

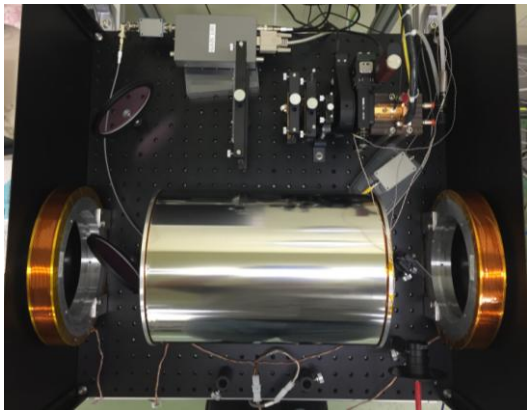


図 1　POLANO に導入予定の実機の写真。

中性子粉末回折装置 HERMES の現状 —研究用原子炉 JRR-3 の再稼働に向けて

Current status of the powder diffractometer HERMES -toward reoperation of the research reactor JRR-3

南部雄亮[1]、大河原学[1]、池田陽一[1]、鈴木謙介[1]、藤田全基[1]
1 東北大金研

中性子散乱は物性研究に欠かすことのできない微視的測定手段である。物性研究においては、その新奇物性、機能発現の機構解明に際して、結晶構造及び磁気構造の同定が研究の第一義として重要である。通常、強相関電子系などの固体物質の結晶構造・磁気構造は多結晶試料であれば粉末回折計を、単結晶試料であれば四軸回折計を用いて行われる。

東海村にある研究用原子炉 JRR-3 ガイドホールには中性子粉末回折装置 T1-3 HERMES が設置されており、東北大学金属材料研究所が保守・管理を行っている。最近、日本原子力研究開発機構から、2010 年より稼働を停止していた研究用原子炉 JRR-3 の再稼働を平成 30 年 2 月に予定しているとの公式発表があった [1]。我々は、JRR-3 の再稼働後速やかに中性子実験が行えるよう HERMES の健全性の維持に努めている。これまで、電気系統各種の状況確認と装置の制御 PC の OS や制御ソフトウェアの更新を行い、ダミー測定を含めた駆動試験や冷凍機の試運転を進めている。JRR-3 停止期間中に東日本大震災を経ているが、装置の電気系統には不具合はなく、軽微な通信エラーとエアパッド用ホースの劣化と、ポンプの動作に不具合が見られた。これらも順次解決してきており、再稼働に向けての体制を着々と整えつつある。JRR-3 の再稼働後に中性子ビームを受け入れ次第、波長較正および検出器較正を行い、全国共同利用に供する予定である。

本発表では、JRR-3 の再稼働に向けた粉末回折装置 HERMES の取り組みの現状を概観する。また、中性子粉末回折を用いた結晶構造の Rietveld 解析、群論的考察に基づいた磁気構造解析の具体的な研究事例について紹介したい。さらには、HERMES の下流側に現在建設している新たな回折計 HERMES-E について、現在までの準備状況と期待される使用法について議論する。

[1] http://jrr3uo.jaea.go.jp/pdf/topics/20160613.pdf

MLF-BL15

中性子小角･広角散乱装置 BL15(大観)の活動報告
Activity report on the small and wide angle neutron scattering instrument BL15 (TAIKAN)

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、[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。
そうしたユーザーからの要望に応えるべく、BL15 では実験環境の整備、高度化を行ってきている。

BL15 の試料環境機器に関しては、新規に導入した 4T 超伝導マグネット（無冷媒、横磁場、開口角：90° （両側）、トップロード）及びレオメーター（粘弾性測定装置、Anton-Paar 社製 MCR302、二重円筒型石英セル（ギャップ：1mm））のユーザー実験での利用が始まり、成果を出しつつある。また、高精度ガス／蒸気吸着量測定装置（MicrotracBEL 社製 BELSORP-max、吸着質：N_2, H_2O, H_2D_2 etc.）もビームラインでの利用に向けた準備が進められている。

BL15 の検出器に関しては、^{3}He 検出器の増設を継続して行ってきているが、2016 年度は小角、中角、高角、背面の 4 つの検出器バンクの内、中角バンクの検出器の増設を行った。その結果、これまでよりも更に信頼性の高いデータが高効率に得られるようになった。また、2015 年度に導入した超小角検出器（2 次元ホトマルとシンチレーターで構成）では検出特性の評価が完了し、超小角領域（$q_{min}=5\times10^{-4}A^{-1}$）のユーザー実験での利用に向けて制御ソフトの整備などが進められている。

MLF-BL15

中性子小角・広角散乱装置 BL15(大観) High-*q* 解析機能の現状
The current capability of the small and wide angle neutron scattering instrument BL15 (TAIKAN) for high-*q* analysis

河村幸彦[1]、森川利明[1]、高田慎一[2]、大石一城[1]、岩瀬裕希[1]、
佐原雅恵[1]、鈴木淳市[1]
[1] CROSS、[2] J-PARC Center

J-PARC MLF の中性子小角・広角散乱装置 BL15（大観）は、^{3}He-PSD 検出器を備えた小角、中角、高角、背面の 4 つの検出器バンクと超小角検出器（シンチレーション検出器）を有し、広い q 領域で散乱実験を行うことができる。さらに、非偏極ビームと偏極ビームを選んで実験を行える特徴もある。そのため BL15 は多岐の分野のユーザーに利用されている。我々はこれらのユーザーの要望に応えられるように様々な実験環境の整備を行っている。

BL15 では、小角散乱測定を目的とした実験が多いが、背面バンクを用いると粉末（磁気）構造解析用のデータの測定もできる。Fig.1 は CeO_2 の解析パターンである。BL15 では収集データを空蝉で処理し、横軸を一定の q の幅で分割した一次元データを作成する。その後、横軸を d に変換すれば Z-Rietveld で構造解析を行うことができる。幾つかの標準試料（NIST 674b）で解析を行い、プロファイル関数は Type0m が適していることを確認できた。背面バンクを用いる散乱実験では、様々な試料環境機器が小角散乱実験と同時利用できるだけでなく、偏極中性子実験も可能である。そのため、BL15 は単一サイズの（磁気）構造の解析にのみならず、異なるサイズの（磁気）構造の同時解析のポテンシャルを有する。

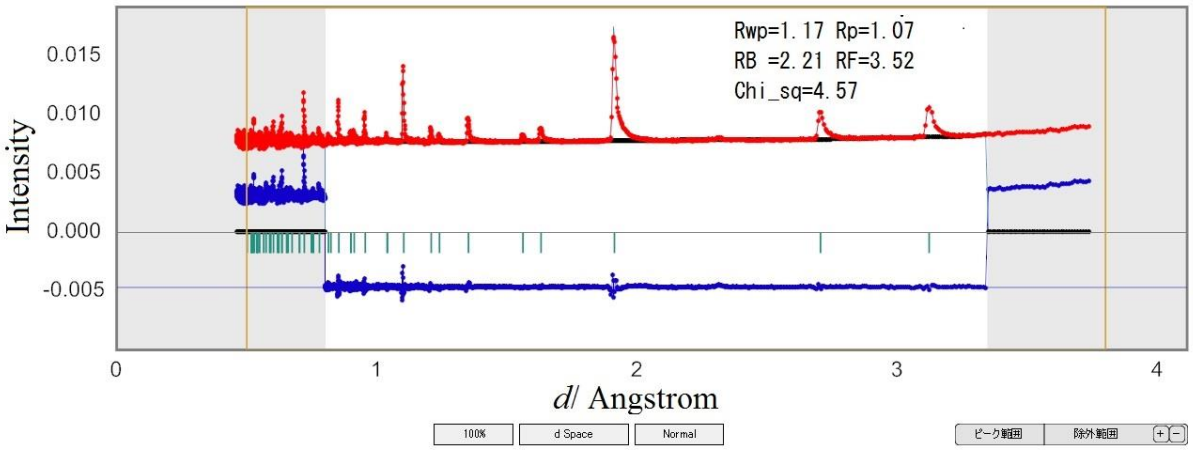


Fig.1 BL15 の背面バンクで測定した CeO_2 の粉末パターンを Z-Rietveld でパターンフィッティングした結果。

MLF-BL02

J-PARC MLF 広帯域μeV 高エネルギー分解能 TOF 型 Si 結晶アナライザーBackscattering 分光器 DNA の現状と成果
Status and output of the broadband μeV high energy resolution TOF type Si crystal analyzer backscattering spectrometer DNA 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・生命科学実験施設の中性子源の内，結合型モデレターを臨んでいる BL02 に設置されている，広エネルギー帯域を 1.6μeV 以下の高エネルギー分解能で測定することを実現した 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 の今年度の現状と成果は以下の通りである。併せて新たな研究成果を報告書する.

現在 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Φ =+150° ～-30° の$\Delta\Phi$ =180° をすべてカバーして運動量移行量 Q=0.08~1.93[Å^{-1}]の実験に供されている．更に高い運動量移行量 Qmax~3.8[Å^{-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．Si311 アナライザーは現在散乱角Φ =-90° ～-78° の$\Delta\Phi$ =12° 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 ΔE=12μeV ， 測定範囲 : -150μeV< E<+300μeV 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．現在増設分の Si311 アナライザーを製作中で来年度 H29 年度秋には散乱角Φ=-150° ～-30° の$\Delta\Phi$ =120° をカバーする予定である.

現在ターゲットのトラブルにより，年度初めから入射陽子線出力 200kW ～150kW で共用実験が行われている．生体物質、電池材料などの機能性材料中のプロトンの運動等を中心に観測し研究成果を上げている.

MLF-BL06,BL16

高位置分解能中性子位置 2 次元検出器(FRP)システムの開発

Development of a 2-Dimensional Neutron Detector (FRP) System with Fine Resolution

佐藤節夫
KEK-中性子

中性子散乱実験に於いて、簡易に高位置分解能が得られる位置 2 次元検出器として、RPMT システムが多くの場合に使用されてきている。しかし、2016 年 3 月で浜松ホトニクスが販売していた RPMT 検出器用光電子増倍管が製造中止になったので、代替検出器として FRP 検出器を開発した。4 個の光電子増倍管(PMT)の FRP4 検出器(浜松ホトニクス社 H13974MOD)と、1 個の FRP1 検出器(H12700 使用の KEK 製)の試験結果を報告する。

FRP4 検出器の検出領域は 7.5cm×7.5cm で、10mm 間隔に約 0.5mm 径の中性子ビームを照射していった時の直線性誤差は 2mm 程度で、位置分解能は X 軸で 1.26mm、Y 軸で 1.61mm であった。Fig.1 (a)にカドミュウムで作った文字を照射したデータを示す。X 軸と Y 軸それぞれで、つなぎ目で PMT の外皮で 4mm も離れるので、またぎ方で特性が大きく変わる。FRP1 検出器の検出領域は 3.5cm×3.5cm で、5mm 間隔に約 0.5mm 径の中性子ビームを照射していった時の直線性誤差は 0.4mm 程度で、位置分解能は X 軸で 0.83mm、Y 軸で 0.89mm であった。つなぎ目がないので良い特性である。Fig.1(b) にカドミュウムで作った文字を照射したデータを示す。

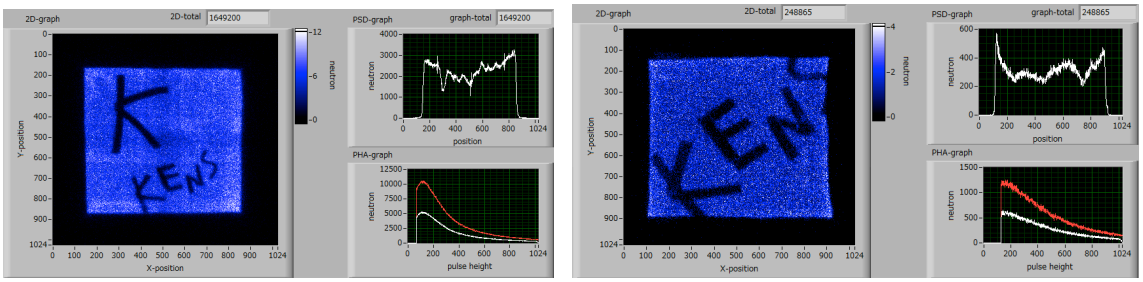


Fig. 1. (a) FRP4 検出器の 2 次元データ　(b) FRP1 検出器の 2 次元データ

MLF-BL06

J-PARC MLF BL06 MIEZE 型スピンエコー分光器でのダイナミクス測定に向けたコミッショニング
Commissioning for the measurement of dynamics at the MIEZE-type spin echo spectrometer at J-PARC MLF BL06

小田達郎[1]，日野正裕[1]，遠藤仁[2]，山田悟史[2]，川端祐司[1]，瀬戸秀紀[2]
1 京大原子炉，2 KEK-物構研

J-PARC MLF の中性子ビームライン BL06 には Neutron resonance spin echo (NRSE) と Modulation of intensity with zero effort (MIEZE) と呼ばれる 2 種類の中性子共鳴スピンエコー分光器が建設されている．NRSE 分光器では，従来の中性子スピンエコー法が得意とするソフトマターなどの遅いダイナミクス測定を目指して，2 次元回転楕円形ミラー集光による高分解能化の研究開発が進められている．MIEZE 分光器では，MIEZE 法の原理からくる試料環境の自由度や偏極解析を利用した，特徴的なダイナミクス測定を目指したコミッショニングが進められている．

中性子スピンエコー法は，中性子のスピン固有状態間の位相差を利用して，試料で散乱された中性子の速度変化を検出する分光法である．MIEZE 型スピンエコー法では，共鳴スピンフリッパーによって生じたエネルギー差に起因する位相差を利用して，時間に対して振動するスピンエコーシグナルを得る．試料からの散乱のシグナルコントラスト減少から，試料の中間散乱関数の情報を引き出すことができる．MIEZE 法では中性子の検出時間のばらつきがシグナルのコントラストを減少させる一因となるため，試料—検出器間の距離のばらつきを抑える必要がある．このため，高振動数の場合，測定できる試料形状・サイズが制限されるが，反射率測定や小角散乱の体系ではこの制限は緩和される．そこで，BL06 の MIEZE 分光器では，まず反射率計体系としての整備を行い，いくつかの試料測定を始めている．

発表では，これまでの MIEZE 分光器の整備状況やテスト測定の結果について紹介する．

250U
(装置開発, 新技術, ソフトウェア)

MLF-BL01

MLF 四季における高温用試料スティックの開発・整備状況
Development of high-temperature sample stick at BL01 4SEASONS in MLF/J-PARC

石角元志[1]、吉良弘[1]、中村充孝[2]、蒲沢和也[1]、池内和彦[1]、
飯田一樹[1]、梶本亮一[2]、稲村泰弘[2]、高橋竜太[2]
1 CROSS 東海、2 J-PARC センター

J-PARC・MLF、チョッパー分光器「四季」は MLF における非弾性中性子散乱装置の 1 台として稼働している。四季は高強度・高効率という特徴を利用して、スピンや格子のダイナミクスを運動量-エネルギー(Q-E)の 4 次元空間にわたって観測することにより酸化物高温超伝導体やその関連物質、磁性体、誘電体など幅広い物質群での実験が行われている。四季での測定時における試料環境としては主に温度を変えた実験が行われることが多い。温度変化の実験では、GM 冷凍機に取り付けるインサートとして低温用試料スティック(4～300K)、高温用試料スティック(4～600K)、ゴニオ付き試料スティック(4～300K)を整備している。高温用試料スティックではスティック先端に取り付けたヒータで室温付近から 600K までの温度制御を可能にしているが、実際にはサンプル缶底の試料位置では 550K 程度までしか昇温できておらずこれまでは問題点であった。この温度差を改善する為に、我々は新たにサンプル缶の底蓋にヒータを追加した。講演では、ヒータ追加前までの状況とヒータ追加前に行った温度計算(シミュレーション)の結果、また安全対策後(安全審査の指摘を受けて行った)に行った昇温試験の詳細について報告する。

MLF-BL21

MLF NOVA におけるオンラインデータ処理システムの現状
Status report of online data processing system for NOVA at MLF

大下英敏[1]、大友季哉[1]、池田一貴[1]、本田孝志[1]、金子直勝[1]、瀬谷智洋[1]、
鈴谷賢太郎[2]、安芳次[3]、森山健太郎[4]、稲村泰弘[2]
1KEK 物構研、2 原研 J-PARC センター、3KEK 素核研、4CROSS 東海

J-PARC MLF の高強度中性子全散乱装置 NOVA では実験状況の把握やデータの統計量を評価するために、オンラインデータ処理システムを整備している。我々の開発したオンラインデータ処理システムは技術要素として、分散メッセージングを用いている。分散メッセージングとは識別子とデータから構成される単純なデータ構造を計算機メモリ上で取り扱うソフトウェアを用いて、複数のプロセス間で処理を分散させることである。図 1 に我々が開発した Redis（レディス）[1]を用いたオンラインモニターの概念図を示す。あるプロセスが計算機メモリ上の Queue（キュー）サーバーに測定データを小サイズのデータとして保存し、別プロセスが Queue サーバーから小サイズのデータを取り出しオンラインモニターを実現している。これら 2 つのプロセスは独立性が高いので、互いのプロセスを阻害することなく、安定したデータ収集とヒストグラムのオンライン表示を可能としている。Queue サーバーには例えば試料環境装置から出力された温度データなどを保存することもできるので、検出器データと装置データの相関をオンライン的に示すことも容易である。本講演においては、MLF NOVA におけるオンラインデータ処理システムの現状について説明するとともに、今後の高度化計画についても述べる。

[1] Web site of Redis, http://redis.io.

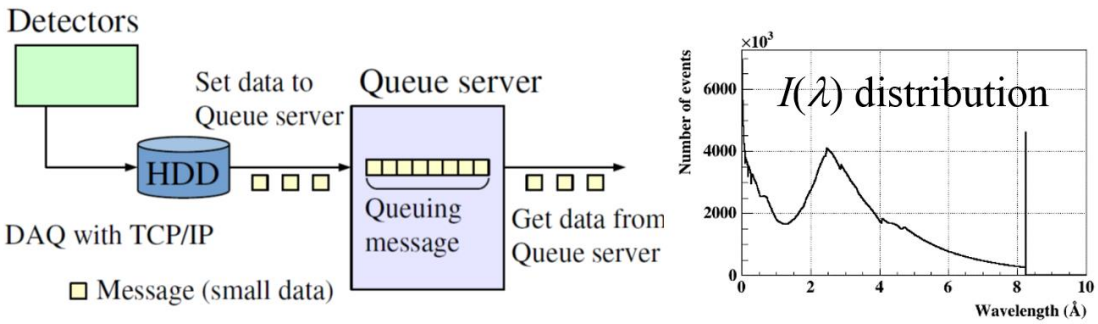


図 1 開発したオンラインモニターの概念図

開発したシステムは HDD に保存されたデータをオンライン的に処理している。検出器において生成されたデータは既存のデータ収集ソフトウェアを用いて HDD に保存されている。

252U
(装置開発，新技術，ソフトウェア)

MLF-BL17

J-PARC MLF 偏極中性子反射率計「写楽」のソフトウエアの現状

Analysis and control software of the Polarized Neutron Reflectometer “SHARAKU” at the J-PARC MLF

笠井 聡[1]、曽山 和彦[2]、青木 裕之[2]、宮田 登[1]、阿久津 和宏[1]、花島 隆泰[1]、鈴木 淳市[1]

1 CROSS 中性子科学センター、2 原子力機構 J-PARC センター

J-PARC の物質・生命科学実験施設（MLF）にある共用ビームラインの偏極中性子反射率計「写楽」（BL17）は、2012 年の初ビーム受け入れ以来、装置整備・高度化が進められ、着実に性能を向上させるとともに、利用者数を増やしている。2016 年度、我々は、写楽の大きな特徴である偏極中性子反射率計測の制御方式と解析機能に関して主に2点の開発を行った。

１点目の制御方式の開発として、偏極関係の制御方式を、従来の IROHA フレームワークを利用したソフトウエア制御から、単独でも動作可能な PLC 制御へ移行させた。従来の IROHA フレームワークによる偏極機構に対する極性の制御と切り替えは、デバイス制御のインターフェースの一つである GP-IB にて行っていたが、この制御方式は、数秒の時間間隔で切り替えをする制御には、時間間隔の変動が大きく十分な精度が得られない。これに対し、2015 年度以降、電磁石制御等の他デバイスを含め、PLC 制御に順次切り替えを進め、デバイス制御の精度を向上させている。

２点目の解析機能の開発として、２次元検出器（MWPC : Multi Wire Proportional Counter）のコミッショニングに合せて、各種の解析ソフトの機能充実を図った。従来、写楽で利用していた解析ソフトは、0次元検出器を中心としたスタンドアロンで動くものであったが、既存の解析ライブラリィも活用できるように、MLF で多く用いられている Manyo-lib/空蝉のフレームワークを用いた偏極反射率解析ソフトを新規開発した。さらに、MWPC 用のディテクターマップ、ヒストグラム、および２次元偏極反射率解析ソフトを開発した。また、MWPC を用いた非鏡面反射率解析機能等の開発も継続して行っている。次年度以降も各機器のコミッショニングと並行しながら、解析機能の充実を図る予定である。

発表では、上記２点の性能向上とソフトウエア開発の現状について説明する。また、次年度以降の高度化計画についても触れる。

MLF

MLF 共通試料環境機器の IROHA2 デバイスモジュール
IROHA2 Device Module for Common Sample Environment Device in MLF

中谷健[1]、高橋竜太[1]、森山健太郎[2]
1 JAEA-J-PARC センター、2 CROSS-中性子科学センター

J-PARC・MLF では装置制御ソフトウェアフレームワーク IROHA2 を用いて実験制御を行っている。今年度、我々は MLF の実験装置で共通に利用されている 7T マグネットおよび高温炉を IROHA2 で制御可能にする開発を行った。

MLF 共通試料環境機器の一つである 7T マグネットは超伝導電磁石を用いて試料に強磁場を印可する機器である。7T マグネットは下図に示す電磁石に電流を印可する電源、マグネットを冷却する温度制御器、試料を冷却する温度制御器(ニードルバルブ制御を兼ねる)、ヘリウムの液面を監視する液面計および試料回転機構から構成されている。

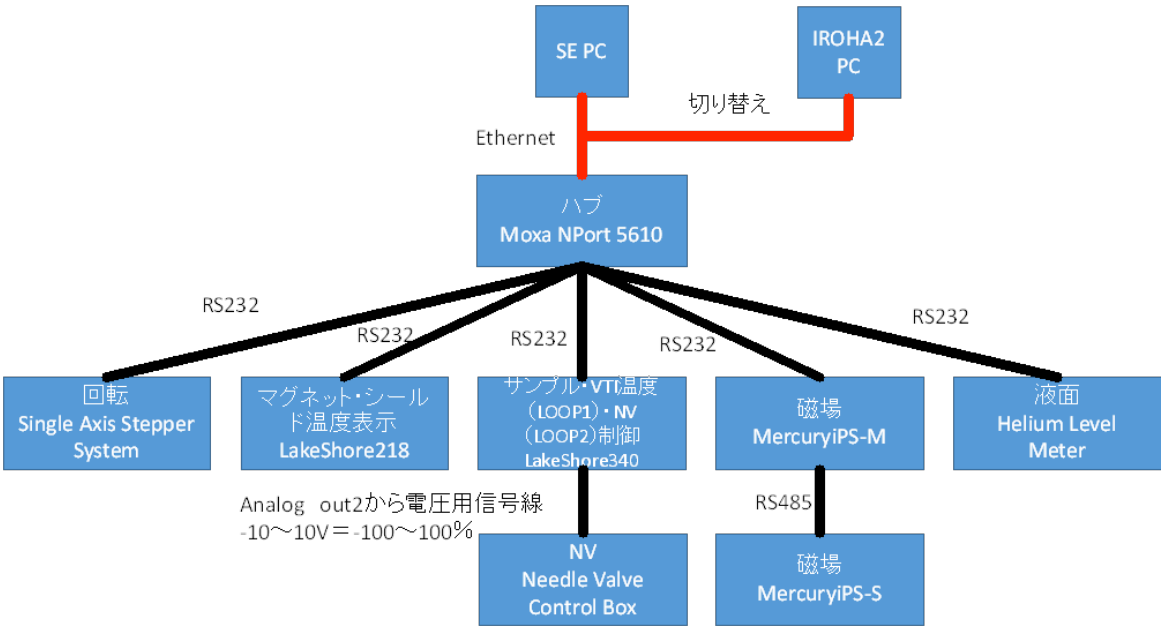


図 7T マグネット機器構成

MLF 試料環境の高温炉は試料を電熱により加熱する機器である。高温炉の監視はプログラマブルロジックコントローラー(キーエンス製 KV-5000)およびレコーダー(チノー製 KR2160MN2A)からステータス情報を読み出すことにより行う。我々は、これらの機器を IROHA2 デバイス制御サーバーにより制御可能にするデバイスモジュールの開発を行った。

本開発により、IROHA2 を使用している実験装置では、7T マグネットおよび高温炉を実験装置制御系に簡便に組み込み、測定に使用することが可能になった。

MLF-BL01

「空蝉」における単結晶試料の非弾性散乱連続回転測定

“Utsusemi” and the inelastic neutron scattering measurement of a single crystal sample under the continuous rotation

稲村泰弘 [1]，中谷健 [1]，伊藤崇芳 [2]，梶本亮一 [1]，中村充孝 [1]，鈴木次郎 [3]
1. J-PARC センター, 2. CROSS 中性子科学センター, 3. KEK

単結晶試料の 3 次元逆格子空間（運動量空間）上のエネルギー励起現象は 4 次元空間の強度として測定されるが、その際に測定できる領域は装置の検出器配置と入射エネルギー、および試料の方位によって制限を受ける。よって、より広い 4 次元空間を観測する場合、試料の方位を変化させて多数の測定を行い、それらを一つのデータに統合させるという手法が用いられる。この手法は近年非弾性散乱実験における一つのトレンドとして MLF の非弾性散乱装置でも実施される比重が高くなっている。しかし従来の手法では、試料の方位ごとに測定を行うため測定数やデータ数も非常に多く、目的とする領域を正しく測定できているかの判断はある程度測定を進めてから解析しないと難しいため、測定の即応性や柔軟性に欠ける状態であった。

これら測定解析手法の構造的欠陥を克服するためには、試料を連続的に回転させ中性子データをイベントデータで測定し、そのデータをほぼリアルタイムに解析し可視化する必要がある。「空蝉」ではこの測定・可視化を実現するための高度化を進めてきた。定期的にイベントデータファイルをスキャンしイベントデータの差分のみを解析可視化する、いわゆる擬似的オンラインモニター機能を高度化し、解析段階で角度情報により中性子分別（フィルタリング）と非弾性散乱解析を行えるようにした。結果として定期的（30 秒に 1 回程度）な差分解析により、連続回転測定中のデータの解析・可視化がほぼリアルタイムに可能となった（図 1）。BL01 ではすでにユーザーへの提供を開始している。

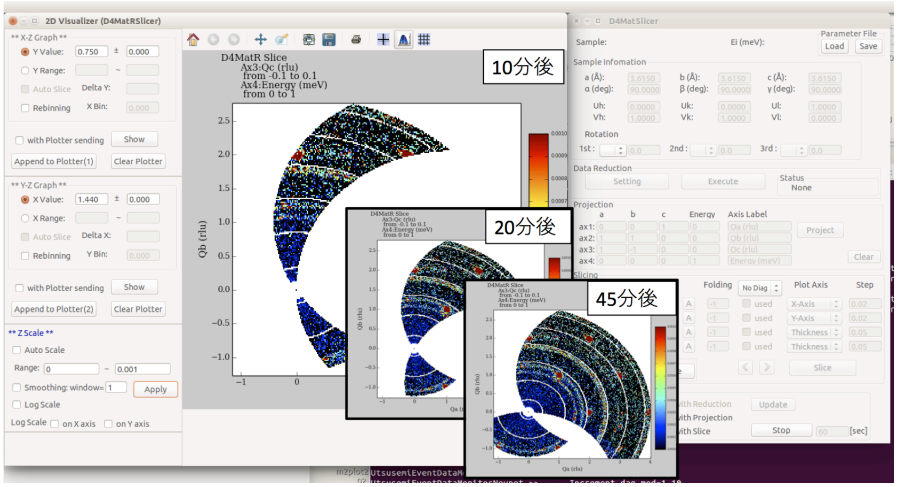


図1　連続回転測定のリアルタイム可視化ソフトウェアインターフェース

255U
(装置開発, 新技術, ソフトウェア)

MLF-BL18

単結晶中性子回折計 SENJU における計算環境整備
Development of the computing environment for the Single Crystal Diffractometer SENJU

森山健太郎[1]、中谷健[2]、中尾朗子[1]、宗像孝司[1]、茂吉武人[1]、大原高志[2]、鬼柳亮嗣[2]

1 総合科学研究機構 中性子科学センター

2 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

我々は J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)の BL18(SENJU)において、単結晶中性子回折実験の円滑な遂行と実験データの効率的な管理を目的とした計算環境の整備を進めている。今年度は、実験データベース及び統合監視システムの導入を行った。

(1) 実験データベースの導入

実験データベースは、MLF 計算環境が整備を進めているデータ管理及びデータアクセスのサービス提供を目的とした統合的なデータ管理システムである。本システムは装置制御ソフトウェアフレームワーク IROHA2 が生成した測定ログを収集し、実験データをカタログ化する。また、データ収集システム(DAQ)が生成した測定 RAW データを MLF 共通ストレージに転送し一元的に管理する。実験ユーザーは本システムが提供する Web インタフェースを利用して実験データの検索・ダウンロード、測定ログの閲覧等が可能である。BL18 では現在、実験データベース用いて実験データのカタログ化と測定 RAW データの一元管理を進めている。

(2) 統合監視システムの導入

多数の計算機システムで構成される実験環境では、システム障害が発生すると実験遂行が困難になり貴重なマシンタイムが失われることになる。したがってシステムの障害を未然に防止し、障害が発生した場合には迅速な発見と対応が求められる。そこで BL18 では、MLF 計算環境が整備を進めている統合監視システムを導入した。本システムは各種計算機システムの稼働状況を自動で監視し、障害発生時にはアラートを生成する。これによりシステム障害の早期発見・早期対応が可能となった。

本発表では、BL18(SENJU)における実験データベース及び総合監視システムの現状と今後の整備計画について報告する。

256U
(装置開発, 新技術, ソフトウェア)

MLF-BL14

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS の 2016 年度
A Cold-Neutron Disk-Chopper Spectrometer AMATERA in JFY2016

中島健次、河村聖子、菊地龍弥、古府麻衣子、稲村泰弘、川北至信、
青山和弘、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。2016 年度においては装置課題の他、2017 年 2 月現在、一般課題 20 件、JAEA プロジェクト課題 4 件、元素戦略課題 2 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、2016 年には、4 件の学術論文、2 件の学位論文、関連する成果を元にした 1 件の受賞、その他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、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。装置は、建設から 7 年以上を経過し、真空槽真空系、高速ディスクチョッパー等々で故障も目立ち始めそれらに対する対応も行っている。

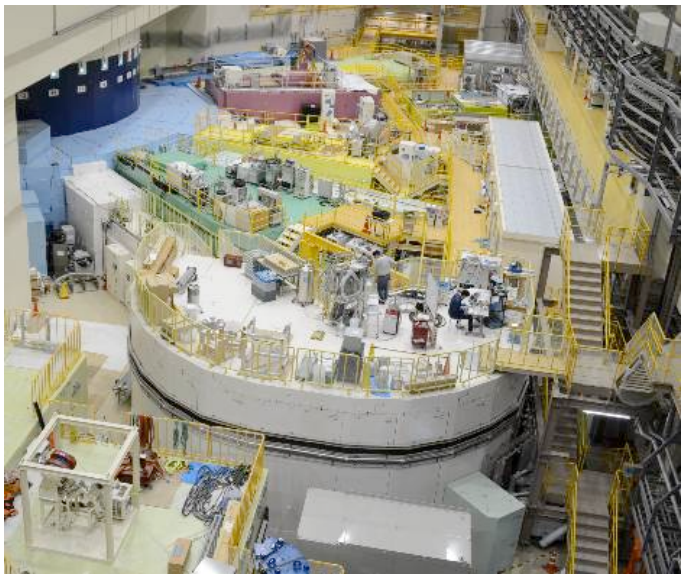


図 1 AMATERAS

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

MLF-BL17

J-PARC/MLF 偏極中性子反射率計「写楽」の現状

Current Status of Polarized Neutron Reflectometer "SHARAKU" at J-PARC/MLF

青木裕之[1]、曽山和彦[1]、山崎大[1]、宮田登[2]、阿久津和宏[2]、
花島隆泰[2]、笠井聡[2]、鈴木淳一[2]

1 原子力機構 J-PARC センター、 2 CROSS 中性子科学センター

J-PARC 物質生命科学実験施設(MLF)に設置された反射率ビームライン「写楽」は、2012 年のビーム受入から装置開発を進め、着実にユーザーを増やしている。中性子の高い透過性を利用した反射スペクトル測定により、物体内部に"埋もれた"界面の構造を評価することが可能であり、液中の高分子表面の状態解析や、Li イオン電池の電極評価に利用が広がっている。また写楽はスピンの方向を制御した偏極中性子をプローブとして利用可能であることを最大の特徴としており、試料の磁気散乱長に依存した反射スペクトルを得ることで、スピントロニクス材料などの磁性薄膜中における磁気構造の評価に大きな威力を発揮する。写楽は、共用開始以来、様々な高性能化・ユーザビリティーの向上に向けた取り組みを行ってきた。本発表では、近年における整備状況を紹介する。

1) 実験機器の PLC 制御化

写楽においては中性子分光器や試料ステージを始めとして、1T マグネット、冷凍機など様々な実験機器の制御を行っている。本年度においては、これらの機器制御の PLC(Programmable Logic Controller)化を進めた。これにより、偏極制御の高速化を実現し、より効率的な偏極中性子反射率測定が可能となった。

2) 二次元中性子検出器の整備

オフスペキュラー反射率測定や斜入射小角散乱測定を実現するための二次元検出器 MWPC のコミッショニングを進めている。MWPC は 256 x 256 のピクセル間で 11%の検出感度の不均一性が見られた。一方、波長特性については均一であり、全ピクセルで同じスペクトルが得られた。検出感度ムラについてはピクセル毎の補正ファクターを算出することで、感度較正を行った。

3) 試料環境機器の整備

溶液セル・ガス置換セルの開発によって、液中及び制御雰囲気下での反射率測定を実現した。また空芯電磁石によって、試料に対して中性子光軸方向への磁場印加も可能とした。

MLF BL03

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX における実験情報データベースの開発
Development of database manager for information of experiments using iBIX.

細谷孝明、日下勝弘、矢野直峰 （茨城大学）

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX は、有機低分子から生体高分子までを対象とした飛行時間型単結晶中性子回折装置で、本装置での実験は数十の測定（一測定が数時間～半日）から構成される。これらの「測定」データは Run 番号や周辺機器情報などと結びつけられているものの、ユーザーの実験に対応する測定範囲等の「実験」情報は BL03 の測定キャビン内に常備してあるログノートに記載されるのみであり、ユーザーが過去の実験を参照するときや、データ処理を行う際に必要な測定データを参照するときは、ログノートを逐一参照する必要があった。また、1つの設定の測定が加速器／装置トラブルにより複数測定に分断してしまうことがしばしばある。この場合も、どの測定が同一の設定で測定されたものなのかを手動で判断して、データ処理時に手動でデータをマージする必要があり、、極めて煩雑な手順を踏む必要があった。そこで、iBIX の測定情報を全てバックグラウンドで自動的に集約し、過去の測定情報の検索／閲覧、実験情報の編集（実験とは複数の測定からなるものを言う）を行う実験情報データベースソフトウェアの開発を行った。本実験情報データベースは、①Run 番号、開始日付、データ収集モジュールの計測開始・更新時刻、現在の T0 カウント数を管理して出力する DAQ ミドルウェア RunInfo コンポーネント、②IROHA を通じて周辺機器情報を集約・管理するサービスプログラム、③データベース（RDB）への登録をバックグラウンドで行う自動登録プログラム、④データベース本体（RDB）、⑤Web ブラウザ上から実験情報を閲覧・編集するためのクライアントアプリケーション、からなる。実験情報の管理閲覧は、ユーザー区分によって制限され、測定を実験単位でまとめ、ユーザーアカウントに割り当てることが出来るのは管理者のみとなっている。一般ユーザーはアカウントに割り当てられた実験情報を閲覧、編集することがでる。また、現状で実験情報付きの生データをダウンロードすることが出来るが、それをデータ処理ソフトウェア STARGazer でスムーズに処理するためのインターフェイスは開発中である。このソフトウェアにより、遠方にいても過去の測定状況を瞬時に参照できるようになり、また、データ処理ソフトウェア STARGazer に引き渡すデータの前準備が Web アプリケーション上で自動で行われるようになったため、手動準備の手間（MLF への移動時間＋作業時間）の節約、使用するデータの取り違いなどの人的ミスの減少、などユーザビリティの向上を果たした。

MLF-計算環境、MLF-BL11

クラウドサービスを用いたMLF計算環境の改良
Improvement of MLF Computational Environment with Cloud Services

岡崎伸生[1]、稲村泰弘[2]、伊藤崇芳[1]、中谷健[2]、
鈴木次郎[3]、森山健太郎[1]、大友季哉[4]
[1]CROSS、[2]JAEA J-PARC センター、[3]KEK 計算科学センター、[4]KEK 物構研

近年、Amazon、Googleをはじめとする企業によるクラウドサービスの進歩や使い勝手の向上が著しい。IT企業やエンタープライズ以外のソフトウェア開発者にとってもクラウドサービスを念頭に置いた開発が非常に身近になり、また本格的に取り組むべき技術のひとつになっている。さらに、ハードウェアライフサイクルの短縮化や機器の複雑化(加えて保守スタッフ不足)、ネットワーク性能の向上といった要因もあり、我々J-PARC MLFにおいても、開発対象によってはハードウェア等を自組織で保有、保守するよりも様々な点でメリットが大きい場面が増えてきている。

検討中の現時点では施設側のメリットが目に付くが、当然のことながらユーザーへのメリットもある。ユーザーから通信する際にクラウドサービスのネットワークに到達しさえすれば、開発したサービスを利用することができる。また、クラウドサービスの通信網は世界的に拡がっているため、自組織で運営、公開するよりも通信速度の向上が期待できる。

そのような状況を鑑みて、MLF計算環境チームでも必要に応じてクラウドサービスを開発手段の一つとして積極的に取り組む動きを始めている。本報告では、具体例として、開発中のリモートデータ解析システムとクラウドサービスとを組み合わせる計画および検証状況、および、クラウドストレージサービスをデータバックアップ先と使用した場合の実際の結果をはじめとして、現在検討中の状況を紹介する。併せて最近開発した種々の内部向けサービスについても紹介する。

260U
(装置開発，新技術，ソフトウェア)

中性子ピクセル検出器（Mpix）の開発
Development of neutron pixel detector

瀬谷智洋
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所　中性子科学研究系

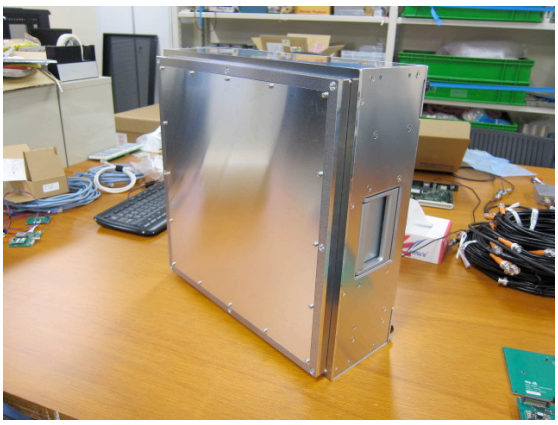
J-PARC MLF BL06 用に、マルチピクセル検出器を開発している。BL06 は、中性子スピンエコー法を用いて、入射中性子のエネルギー分解能によって測定可能なエネルギー分解能が制限されることなく、高エネルギー分解能かつ、高中性子強度を実現している。

この BL06 で使用する検出器は、MIEZE シグナル（時間に対して中性子強度が振動するエコーシグナル）を測定するため、高い時間分解能が要求される。合わせて測定を効率的に行うため、大面積の検出領域も要求されている。そのそのため、ガス検出器に比べ時間分解の高いシンチレータ検出器で、かつ比較的安価で大面積化可能な MPPC を用いたマルチピクセル検出器を開発した。

開発中の Mpix は、MPPC を 320mm × 320mm の領域に 10mm 間隔で配置し、全部で 1024 個の MPPC を実装している。これらの信号は FPGA で瞬時にデジタル化され、TCP/IP で測定用の PC に転送される。

MPPC は、一般に製造時の歩留まりが悪く、1 つ 1 つのゲインにバラツキがある。この特性を改善するため、Mpix では各 MPPC に DAC を配置し、個別に電圧調整することで、改善を図っている。

発表では、BL06 で行った動作試験の結果と、今後の課題、展望につてふれたい。


Mpix の外観（正面）


Mpix の外観（背面）

MLF-BL01 チョッパー分光器「四季」
Status Report of the Chopper Spectrometer 4SEASONS in MLF

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]、村井直樹[1]、中谷健[1]、久保直也[1]、神原理[1]
1 J-PARC センター、2 CROSS 東海

本発表では、J-PARC・MLF に設置されているチョッパー型非弾性散乱装置「四季」[1]の最近の装置整備状況、利用状況、研究成果について報告する。四季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}~10^{2} meV, 10^{-1}~10^{1} Å^{-1} であり、MLF 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]。現在も性能および操作性・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おり、最近では特に試料環境やデータ解析環境の高度化が図られた。一方、利用状況を見ると、2016 年度は MLF の運転日数の制約から競争率が上昇したものの、その時期を除くと、ここ数年一般課題の競争率は 2 倍前後となっている。特に最近は海外からの申請が占める割合が高くなっている。課題の多くは強相関・磁性分野であり、2016 年には鉄系超伝導等の研究成果が生まれた[3-8]。

[1] R. Kajimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB028 (2011).
[2] H. Seto et al., Biochimica et Biophysica Acta **1861**, 3651 (2017).
[3] M. Ruminy et al., Phys. Rev. B **93**, 214308 (2016).
[4] Q. Wang et al., Nat. Commun. **7**, 12182 (2016).
[5] M. Ruminy et al., Phys. Rev. B **94**, 024430 (2016).
[6] T. Okuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094717 (2016).
[7] D. Hu et al., Phys. Rev. B **94**, 094504 (2016).
[8] K. Horigane et al., Sci. Rep. **6**, 33303 (2016).

MLF-BL01、MLF-BL02、MLF-BL06、MLF-BL12、MLF-BL14、MLF-BL23

MLF における中性子分光器
The Neutron Spectrometers in MLF

梶本亮一[1,2]、横尾哲也[1,3]、中村充孝[1,2]、柴田薫[1,2]、川北至信[1,2]、松浦直人[4]、
遠藤　仁[1,3]、瀬戸秀紀[1,3]、伊藤晋一[1,3]、中島健次[1,2]、河村聖子[1,2]
1 J-PARC、2 JAEA、3 KEK、4 CROSS

J-PARC・MLF では現在 21 台の中性子実験装置が稼働または整備中であるが、そのうち 6 台が非弾性・準弾性散乱装置で占められている。すなわち、直接配置チョッパー型分光器の BL01 四季、BL12　HRC、BL14　アマテラス、および、逆転配置背面反射型分光器の BL02 DNA が稼働中であり、すでに多くの研究成果が生まれている。さらにスピンエコー分光器 BL06　VIN　ROSE がコミッショニング中、偏極チョッパー分光器　BL23　POLANO　が整備中である[1]。これら特徴の異なる装置の組み合わせによって、MLF　では固体物理、非晶質、液体、ソフトマター、生体物質から工業材料まで幅広いダイナミクス研究が可能になる（図 1）。本発表ではこれら MLF の中性子分光器群の特徴と目指すサイエンスを概説する。

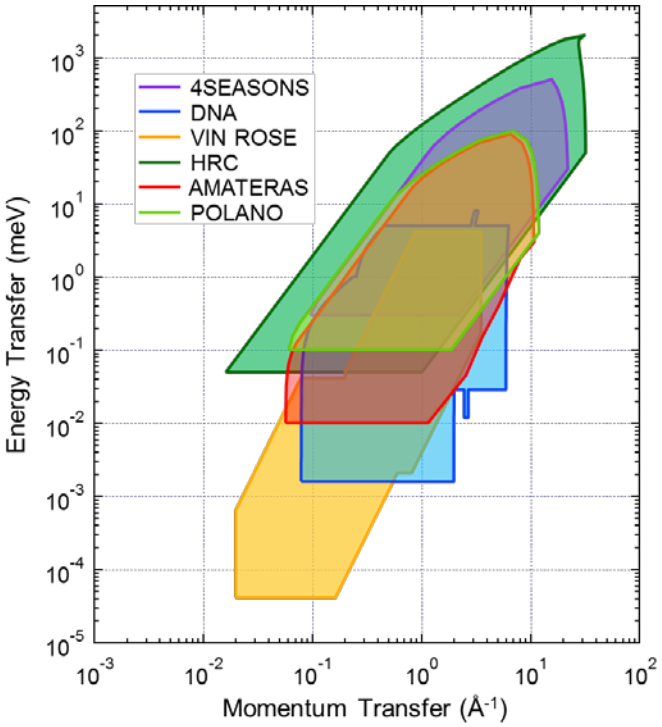


図 1. MLF の中性子分光器によって測定可能な運動量-エネルギー領域　[1]。

[1] H. Seto et al., Biochimica et Biophysica Acta **1861**, 3651 (2017).

PF リング / PF-AR

超高速ダイナミクスワーキンググループ 2016 年度活動報告
Ultrafast dynamics WG 2016Fy

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（WG）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標としている。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。現在 WG として、レーザーpump – 放射光 probe 実験のための基盤整備、パルスセレクター開発、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。

これまで取り組んできた時間分解計測実験において、2 つの実験でデータが得られ始めたことを紹介する。1 つは、PF スタッフ R&D ビームライン BL-19B において取り組んできたレーザーpump – 放射光 probe による時間分解軟 X 線共鳴散乱実験であり、もう 1 つは、広島大中島准教授に協力して行った BL-9A での電場印加下誘電体の時間分解 X 線吸収分光実験である。また、PF リングハイブリッドモード運転用のパルスセレクターの運用および開発状況について報告する。

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｛ 軟 X 線パルスセレクター・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 ｝について仕様も紹介する。実現可能な実験について議論し、WG との共同研究も検討いただきたい。

BL-16/BL-19 など

KEK-PF ハイブリット運転用の光パルスセレクターの開発 5
Development of pulse selector for Hybrid mode of KEK-PF 5

田中宏和、小菅隆、足立純一
KEK PF

以前より開発している動的実験用の KEK-PF ハイブリット運転用の光パルスセレクターについて、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ド運転(HB モード)が行われている。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。

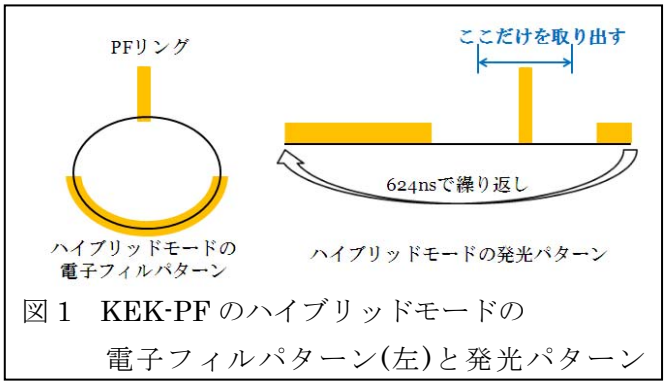


図 1　KEK-PF のハイブリッドモードの電子フィルパターン(左)と発光パターン

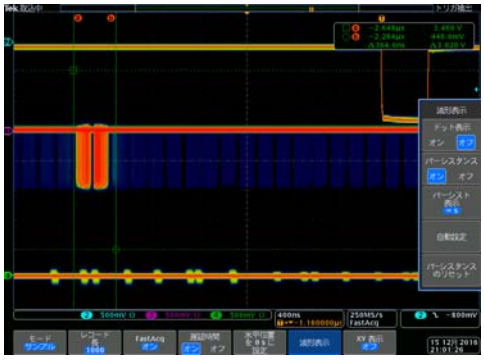


図 2 MB 運転時の光透過。開口時間はほぼ 360ns である

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。パルスセレクターは、機械的に光を選択する装置である。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、真空中に完全に浮いているため理想的な真空断熱になり温度上昇により材料強度が低下して破損した。その対策を行い性能評価を行いつつある。その状況を発表する。

U217

光電子増倍管を用いた微弱光の絶対応答度評価法の開発
Development of absolute optical responsivity evaluation method of the extremely low power light with photomultiplier tube

田辺稔[1]、丹羽一樹[1]、木下健一[1]
1 国立研究開発法人産業技術総合研究所

光電子増倍管(Photomultiplier tube : PMT)は、熱型や他の光電型の光検出器と比較して単一光子レベルまで低ノイズに検出可能、高速動作可能な点で優れており、高エネルギー物理学や宇宙天文学などの研究分野、分光分析や環境測定などの民生機器など幅広く使用されている。ところが、PMT は、応答が直線的な範囲で使用されるか、直線であるという仮定の元で使用されている。そのような場合では、PMT に入射させる光パワーの領域が限定されることや直線からのずれによる高精度計測が不可能といった問題が発生する。PMT を用いた広い光パワーでの微弱光測定は、高エネルギー物理学などの分野では重要な基盤技術である。そこで、本研究では、PMT の応答非直線性の高精度測定し、その結果を用いてフォトンカウンティングレベルの光パワーからピコワットの光パワーに対する絶対応答度評価技術の開発を実施し、PMT の絶対応答度を数パーセントの高精度で導出する手法を確立したので報告する。

PF-BL20A

大学院生のための新しい実習(BL20A):2016 年度の成果
Training of synchrotron radiation science for graduate students at BL20A: Achievement in FY 2016

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]
東京工業大学理学院[1]、KEK-PF[2]

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、さらに 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。放射光科学実習・計測機器演習第一は 2015 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。2016 年度は、東京工業大学の教育改革に伴い、新たに理学院化学系・化学コースおよびエネルギーコースの共通化学科目として、「**放射光科学実習**」を開講した。

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)を用いて、希ガス原子の励起状態や H_2 の光解離による H(2p)原子を生成させ、放射光パルスと同期させて励起原子からの蛍光を時間分解計数した。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、さらに解析から励起原子の寿命を求めることを主な課題とした。

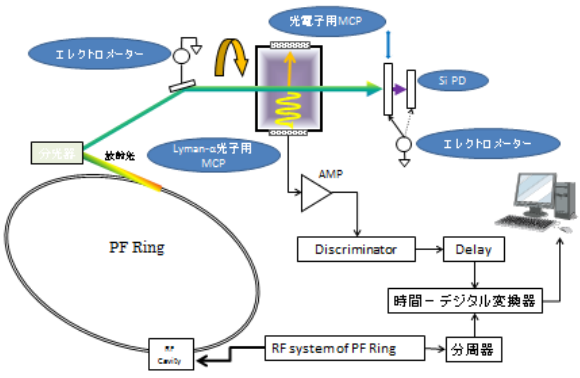


図 1 実習装置の概略

2016 年度は過去最多の 24 名の参加者生数であった。実習において得られる時間スペクトルからは、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。**

MLF 論文の統計データ
A Statistics of MLF Publications

伊藤崇芳[1]、岡崎伸生[1]、宮崎司[1]、山田悟史[2]
1　CROSS 中性子科学センター、2　KEK J-PARC センター

より良い、また、より多くの成果がMLFから創出されるようにMLF運営戦略を策定するためには、MLF として成果の現状を的確に把握する必要がある。その情報を提供するために我々は成果の一つの表れであり、数値として処理しやすい論文数、被引用数などの統計データをまとめた。

以下の手順で情報の収集、集約を行った。

1. MLF 論文の収集

MLF を利用した論文、MLF 職員の論文を J-PARC 成果管理システムや装置担当者からの情報により収集、リスト化した。

2. 論文情報（掲載誌分野、被引用数など）の収集

1. の論文リストについて、Web of Science などを使用して分野、被引用数などの論文情報を収集、データベース化した。

3. 論文情報の集約

2. のデータベースを元に論文数、トップ 10%論文率などを分野ごと、BL ごと、年次推移などとして集約した。

また、MLFと同様の核破砕型中性子、ミュオン施設である英国ISIS、米国SNSについての情報の集約も比較対象として行った。図は結果の一例である。この図は各施設からの論文の分野割合を示しており、MLF から創出された論文の割合は他施設に比べて、PHYSICS が多く、CHEMISTRY が少ないことがわかる。このような論文統計データとその比較について報告する。

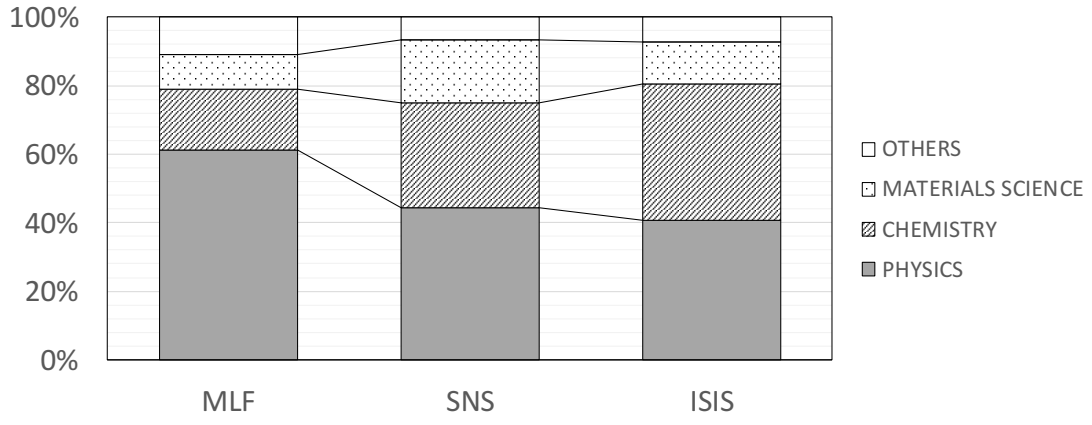


図.　MLF, SNS, ISIS の論文の分野割合

水銀ターゲット容器構造材のギガサイクル疲労強度評価
Gigacycle fatigue behavior of structural material for the mercury target vessel

直江崇[1]、熊志紅[2]、二川正敏[1]
1 JAEA-MLF、2 中国-中山大学

大強度核破砕中性子源として水銀ターゲットを使用する物質・生命科学実験施設では、ターゲット材を内包するターゲット容器構造材として、SUS316Lを用いている。ターゲット容器は、陽子及び中性子照射による損傷を受けると同時に、水銀中に発生する陽子線励起圧力波により繰返し応力が負荷される。ターゲット容器は1MW で 2500 時間という設計寿命中に 2 億回を越える繰返し負荷を受ける。

近年、繰返し数が1千万回を上限とした疲労試験により疲労破壊が生じないとされる疲労限度以下の荷重でも、材料内部の介在物等を起点とした内部破壊によりギガサイクル領域で疲労破壊が生じることが報告されており、原子力機器等に用いられる SUS316L のギガサイクル領域の疲労データの整備が必要とされている。本発表では、超音波共振を利用して短時間に高サイクルの疲労試験が可能である超音波疲労試験法を用いて、容器構造材であるSUS316L 及びその溶接材に対して 10^9 回までの疲労試験を実施した結果を報告する。

SUS316L 材では、10^7 回以上の領域では、通常の疲労限度以下の荷重でも試験片表面からのき裂伝ぱによる疲労破壊が生じ、10^9 回までの試験では明確な疲労限度が現れないこと確認した。一方、溶接材では、溶接ビードを除去した平滑材では母材以上の疲労強度が得られたが、溶接ビードを残した試料では、止端部での応力集中により疲労強度が母材以下に低下することを確認したが、内部欠陥を有する場合の評価は今後の課題である。

疲労試験中にき裂が発生し、試験片の共振周波数が変化する直前に表面温度が急激に増加する現象を観測した。この温度上昇現象のメカニズムを知るために、サーモグラフィを用いた試験片表面の温度分布を計測した結果、温度上昇はき裂先端周囲の局所的な領域で生じ、最高温度点がき裂の進展と共に移動することを確認した。さらに LS-DYNA により非線形構造解析を実施し、要素のひずみエネルギーと摩擦エネルギーから温度上昇を導出した結果、き裂の摩擦による温度上昇よりもき裂先端の塑性変形による温度上昇が支配的であることを明らかにした。疲労損傷の蓄積による微小き裂の発生、伝ぱと、温度上昇との相関に着目した温度分布の計測について、非破壊損傷診断技術としての適用を今後検討していく。

金研三軸型中性子分光器 AKANE の現状と、JRR-3 再稼働に向けての取り組み
Current status of the Advanced KINKEN Triple-Axis Neutron Spectrometer AKANE

池田陽一[1]、南部雄亮[1]、鈴木謙介[1]、藤田全基[1]、大河原学[1]
1 東北大金研

原研 2 号炉時代から稼働してきた東北大学金属材料研究所(東北大金研)・単結晶中性子(二軸)回折計 KSD(KINKEN Single Crystal Diffracto-meter)は、老朽化のため 2005 年頃に大幅改修され、三軸型中性子分光器 AKAEN(Advanced KINKEN Triple-Axis Neutron Spectrometer)へと改造された。これにより、エネルギー分析機構が備わり、物質中の素励起を直接観測することが可能となっている[1]。AKANE の特徴は、熱中性子ガイド管 T1 の第二ビーム孔から得られる高性能中性子ビームを、PG 結晶よりもモザイク幅の小さい Ge 結晶モノクロメータ(η ～15')により単色化して、高い分解能で、弾性、及び、非弾性中性子散乱実験を行える点にある[2]。また、Ge(311)反射で単色化した場合、(622)反射が禁制の為、原理的に高調波の混入がなく、フィルターを使わずに、任意の入射エネルギーの中性子線を取り出すことが可能である。現在は、下流への影響を考慮して、入射エネルギーを E_i～20meV (k_i ～3.14 Å^{-1})に固定して使用している。この時の特徴的なエネルギー分解能は、$\hbar\omega$ ＜～5 meV では 1～2 meV、$\hbar\omega$ ＞5 meV では 1meV 以下となっている[2]。

われわれのグループでは、平成 30 年春に見込まれている JRR-3 の再稼働に向けて、東大物性研等と協調して、昨年 12 月頃から、本格的に東北大金研管理装置の保守点検を推し進めている。発表では、これまでの取り組みや、現在の分光器の状態について報告する。また、AKANE と他の三軸分光器の特徴を比較しながら、再稼働後の AKANE の位置づけや効果的な運用方法について議論する。

[1] H. Hiraka et al., Activity Report on Neutron Scattering Research, NSL-ISSP University of Tokyo, **12**, 14 (2005); H. Hiraka et al., poster presentation in the International Conference on Magnetism, Kyoto, 2006.
[2] 平賀晴弘ら, 日本中性子科学会誌 波紋 16, 214 (2006).

大強度利用へ向けたMLF実験ホールにおける管理区域区分変更

Change of radiation control area classification at the MLF experimental halls toward high power application

原田 正英[1]、川上 一弘[1]、相澤 一也[1]、曽山 和彦[1]、
佐藤 浩一[2]、増山 康一[2]、春日井 好己[2]
[1]物質生命科学ディビジョン、[2]安全ディビジョン J-PARC センター、JAEA

J-PARC の物質・生命科学実験施設では、2008 年度から運転を開始し、2015 年度には、500kW 共用運転を実施するまでに至った。1MW 共用運転が視野に入ってきたため、大強度の中性子照射による試料の高度の放射化や不純物や付着物による放射能汚染など、放射線安全の観点から取扱いに関する管理の強化が必要となった。また、気体状や液体状の試料の使用や試料周辺雰囲気としての特殊ガスの使用においても、その使用制限を緩やかにして、より良い実験環境を提供するとともに、それらを利用する実験を促進することも重要となってきた。これらを踏まえ、利用者の安全性を確保しつつ、利便性を考慮した検討・準備を進め、2016 年 11 月より、MLF 実験ホールを第2種管理区域から第1種管理区域表面汚染低減区域に区分を変更した。表面汚染低減区域では、基準以下の表面汚染状態に管理することで、防護衣の着用を省略できる。区分の変更にあたり、入退設備の整備、各 BL への線量率計・表面汚染計の整備、入退域方法の変更、専用RI靴への履き替え、廃棄物の管理方法の変更、搬出物品に対する汚染検査の適用などを実施した。なお、夏期メンテナンス期間には、第2種管理区域へ区分変更を行うことを予定している。

当日ポスターでは整備や変更の状態を報告するとともに、現在の運用方法について報告する。

272W
(施設・将来計画)

MLF 機器安全チームの活動
Activities of MLF Equipment Safety Team

坂口佳史[1]、神原理[2]、久保直也[2]、平松英之[1]、大内啓一[1]、河村成肇[3]、
藤森寛[3]、幸田章宏[3]、奥隆之[2]、桐山幸治[1]、鈴木沙弥香[1]、山口恭弘[1]、
鈴谷賢太郎[2]、相澤一也[2]、曽山和彦[2]・1 CROSS、2 JAEA、3 KEK

J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)では国内外の様々な研究者、開発者が訪れ、日々、中性子、ミュオンを用いたビーム実験を行っている。世界最先端の成果創出を目指すユーザーの行う研究内容は多岐にわたっており、そのため、独自の試料環境機器や検出器システムを持ち込んでの実験が計画されることは多い。一方で、施設の安全管理運営は、安定したビーム運転の前提条件となるものであり、このため、こうしたユーザー持ち込み機器に対する安全の確認も、施設側には求められている。このような背景の中、2013年 12 月に MLF 機器安全チームは発足し、現在、主にユーザー持ち込み機器の安全審査を中心とした活動を行っている。途中ビーム停止期間があったものの、平均すると 1 年あたり 80 件程度の安全審査を行ってきた。電気保安上の修正のお願いや、火気や爆発等のリスクを未然に防ぐといった視点で追加の措置をお願いすること等があるが、ユーザーのご協力のもと、これまで円滑な安全審査が進められている。これもユーザーの皆様のご理解の賜であり、この場をもって感謝申し上げたい。

安全審査以外にも、実験を安全にかつ成功裡に遂行させるため、機器持ち込みの計画の段階からの相談にも応じている。また、一度安全審査を受けてパスしたものについては、有効期限を設けて、次回持込時には安全審査が免除されるようにする等、無理・無駄を省くためのシステム作りも並行して進めている。この数年で、持ち込み申請から安全審査、報告書の作成にいたるまでの一連の流れと書類管理体制が確立してきたが、今後、これをもとにしたより円滑な運用を目指して、MLF 計算環境グループの多大なる協力を得て、機器管理シールを使った機器管理システムの運用を準備している。さらには、ユーザーが疑問に感じる安全審査の指針や鍵となる点について、これをまとめたウェブサイトの作成を行っている。

(https://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/us/kikianzen/equipment.html)
最近、更新を行い、その内容を充実させたので、機器持ち込みがある場合は、これを参照し、実験準備にご活用いただきたい。

当日のポスター発表では、このような MLF 機器安全チームの活動を報告し、その内容を MLF ユーザー、他の施設関係者に知っていただく機会としたい。これを通じて、今後とも MLF を安全に世界最先端の成果を創出できる施設としていくための、忌憚のない意見交換ができればと考える。

273W
（施設・将来計画）

東北大学金属材料研究所 中性子物質材料研究センターの活動

Activity of Center of Neutron Science for Advanced Materials, IMR, Tohoku University

藤田全基[1]、青木大[1]、淡路智[1]、折茂慎一[1]、南部雄亮[1]
1 東北大学金属材料研究所

東北大学は、KEKとの連係によりJ-PARC/MLFに、最新鋭の偏極度解析中性子分光器POLANOの建設を進めている。また、日本原子力研究機構の研究用原子炉JRR-3に3台の中性子散乱装置を設置し、全国共同利用の枠組みの下に管理・運営を行っている。これらインフラ面での強みを最大限に活かし、材料研究での先端的中性子利用を推進するため、金属材料研究所の中性子物質材料研究センター（金研中性子センター）では、現在、中性子プラットフォームの構築に向けた取り組みを行っている。さらに、このプラットフォームをもとにユーザー同士をつなぎ、そこから新しい研究コミュニティーを創出することを目指して、学内外の研究グループ、および、大型施設との連係も進めている。一方、本センターは大学に属するセンターとして、中性子科学を軸とする若手教育と人材輩出に対する支援も進めている。金研中性子センターのこれら取り組みと今後の活動について、量子ビームサイエンスフェスタで紹介する。

274Y
(施設からのポスター)

J-PARC：大強度陽子加速器施設
J-PARC/Japan Proton Accelerator Research Complex

山田悟史，大原高志
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)。



275Y
(施設からのポスター)

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, 大原高志
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 2017 年 1 月現在で 21 台の中性子実験装置と 4 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 4 月には出力 500 kW のビームを受けることに成功したが、その後水銀ターゲットの故障により現在は 150 kW での運転を行っている。出力は低下したものの運転は順調で、2017 年度は新たな設計のターゲットを導入することによって再び出力上昇へと転じる見込みである。



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

MLF

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、８台の装置を軸として大学共同利用を展開している（下表）。

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	高分解能チョッパー分光器（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、様々な物質構造を解析
BL09 SPICA	特殊環境粉末回折装置	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）/コミッショニング中	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 S1 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、稼働中の装置については、一般課題も実施されている。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を、JAEA、CROSS および外部研究機関とともに進めている。

ポスターでは、装置の高度化や技術開発についての最新の成果を紹介する。

279Y
(施設からのポスター)

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：65keV-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、$10^{6-7}\mu^{\pm}$/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 $10^{6-7}\mu^{+}$/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 の比較的エネルギーが低く、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 $10^{6-7}\mu^{+}$/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、2017 年からは、本格的な共同利用実験が開始される。

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φ0.5-1mm 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。2016 年 2 月のユーザー運転開始直後、超低速ミュオンの発生に成功することができ、コミッショニングが継続中である。

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。

281Y
（施設からのポスター）

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 からも、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約 900 件、産業利用も含めると約 1000 件の課題が実施され、毎年 3000 名を超えるユーザーに利用されている。

2016 年 2 月から 6 月までの SuperKEKB の立ち上げ・調整運転、さらには 10 月以降の入射器のコミッショニングのため、PF リングは原則として１日３回入射の蓄積モードでの運転が行われている（ハイブリッドモードは常時トップアップで運転し、それ以外でもコミッショニングの状況が許す限りトップアップ運転を実施）。PF-ARは、入射器からの 6.5GeV 直接入射を実現するための入射路の建設と PF-AR への繋ぎ込み工事のため、2016 年度第２期は運転停止、第３期は加速器の調整や放射線変更申請のための立ち上げ運転を行っている。ユーザー運転の再開は 2017 年 4 月の予定である。2017 年度には SuperKEKB 第２期運転のための入射器の大規模な工事が予定されており、5 月中旬から約5ヶ月間、PF と PF-AR の運転が停止になる予定で、残りの7ヶ月間で年間運転時間を確保する。

AR-NW2A では、2016 年 4 月より SIP 国プロ（KEK 代表：木村正雄教授）による放射光X線顕微鏡導入のため、PF-AR北実験棟の壁の撤去・補強を含めた実験ハッチ改造工事が実施され、2017 年 4 月から運用再開の予定である。

KEK の研究推進の指針である「KEK ロードマップ 2013」で挙げられた研究計画を具体的に進めるために、予算確保の枠組みと優先順位を明確にした研究実施計画「KEK-PIP（Project Implementation Plan）」が策定され、KEK における放射光将来計画は、ERL から 3GeV 蓄積リング型高輝度光源に大きく舵が切られた。この「KEK 放射光計画」の実現に向けて検討を重ね、PF-UA の多大な協力も得て、10 月に Conceptual Design Report（CDR）ver.1 をまとめることができた。現在、改訂版に向けて、ver.1 へのご意見・ご質問や KEK 放射光で展開する研究・実験への提案を広く募集している。今後も、現行の PF、PF-AR を整備、安定に運転することを最優先としつつ、KEK 放射光の実現に向けて最大限の努力を行う。

CMRC

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

「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横断組織として発足し構造物性研究センターの活動は、2015年度から新体制とともに第二期に入り、5つの新たな提案型研究プロジェクトも開始2年目を迎えて研究が本格化している。また、継続する3つの受託型プロジェクトのうち、元素戦略関係の2プロジェクト(村上 P、小野 P)についてはちょうど中間地点である5年目となり、これまでの研究成果の振り返り、および残り5年の目標設定を行う時期となっている。さらに、光量子連携融合研究(瀬戸 P)については4年目を迎え、いよいよ最終年へ向けた成果の収穫時期となっている。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-dε/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

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、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。

287Y
(施設からのポスター)

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 の主な利用者は大学等の研究者であるが、施設は産業界にも広く開かれており、最近では毎年 50 社ほどの企業にご利用頂いている。制度としては共同研究、有償・成果専有の施設利用、共同利用、優先利用が利用可能であり(表 1)、企業利用者に対して丁寧な共用サービスの提供を心がけている。

PF の産業利用を利用分野別で俯瞰す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、定着している感がある。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とハイスループット技術の開拓が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、分析手法研究、構造材料、触媒などを対象に、イメージング、X 線小角、X 線吸収分光(XAFS)、X 線回折等の手法が利用されている。

このような様々な分野における専門的な放射光実験に際して、利用者の多様なご要望に対応できるように、昨年 12 月に利用要項を改訂し、支援活動(測定解析補助・指導及びコンサルティング)の制度を新設して、制度が整備された手法(BL)から漸次実施を開始した。この支援サービスは有料であるが、同時に試行利用制度も制定して、初めて PF を利用される場合には低費用で実験を行える制度を策定した。

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いる。今年度から 2 期目となり、5 年間の事業計画のもと、ラウンドロビン実験を通した標準化、複数施設の活用の支援、人材育成などの取組を開始した。

表 1 企業が利用できるフォトンファクトリーの利用制度(2017 年 1 月現在)

制度	利用料	有効期間	応募／年	成果の取扱	備考
共同研究	有償	半年～複数年	随時	公開	有償
施設利用	有償	—	随時	成果占有・非公開	標準性能 BL: 27,300 円/時 高性能 BL: 53,550 円/時
共同利用*1	無償	2 年(基本)	2 回	公開	応募資格に制限有り
優先利用*2	有償	年度内	随時	公開	標準性能 BL: 12,600 円/時 高性能 BL: 25,200 円/時

*1 科研費の申請資格があり、学術目的の研究課題である場合のみ申請可

*2 国又は国が所管する独立行政法人その他これに準ずる機関が推進するプロジェクトにより採択された研究課題の実施の場合

289Y
(施設からのポスター)

物構研・計測システム開発室の活動(2016年度)
Activity of the IMSS Instrument R&D team in FY2016

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。2016 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 μSR 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が進行している。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 へのアップグレードも進められている。ミュオン Kalliope 用 ASIC の一つ(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、10^7cps/チャンネルの高計数率実験に向けテストが行われた。中性子施設では、MPPC を使った 32x32 チャンネル(32x32cm)中性子用 2 次元検出器やフラットパネル型 PMT・抵抗アレイによる位置検出を使用する検出器を開発中である。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 および 128 チャンネル時系列計数に成功し時間分解能(FWHM):0.5ns を得て応用実験のテストが行われた。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・中国・高能研との共同研究、積分型検出器(理研が開発した 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の開発を進める。

SPF-A3, SPF-B1, SPF-B2

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]、斉藤裕樹[1]、濁川和幸[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[6]、河裾厚男[6]、長嶋泰之[7]、満汐孝治[7]、藤浪真紀[8]、白澤哲郎[9]、高橋敏男[10]
1 KEK-物構研、2 KEK-入射器、3 KEK-先端加速器、4 KEK-放射線、5 原子力機構、
6 量研機構、7 東京理科大学、8 千葉大学、9 産総研、10 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。

2016 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行っている。

2016 年度の共同利用実施課題数は 13 課題、共同利用実人数は 36 名、ユーザー実験の配分時間は 3016 時間、調整は 120 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様々な表面物質の解析を進めている。本年度は、スピントロニクス材料応用が期待されている Mn/Si (001)表面や、触媒担体材料として重要なアナターゼ型 TiO_2 (001)表面、他にも Ag (100)上のバナジウム酸化物超薄膜や、2層グラフェン層間化合物などの測定を行った。

学術誌への成果発表は、Ps^-ステーションで行った Ps^-の光脱離過程における形状共鳴の実証[1]、Ps-TOF 測定ステーションで行った W 表面へのアルカリ金属蒸着による Ps 生成量の飛躍的増大及びエネルギー損失の測定結果[2]、TRHEPD ステーションで行った Cu (111)表面および 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[3]、Al (111)表面上のゲルマネンの構造の非対称性の発見[4]、及び 30 年間論争が続いていた TiO_2 (110) (1×2)表面の原子配置の決定[5]などである。

[1] K. Michishio, T. Kanai, S. Kuma, et al., *Nature Commun.* 7, 11060 (2016).
[2] S. Iida, K Wada, I Mochizuki, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 475002 (2016).
[3] Y. Fukaya, S. Entani, S. Sakai, et al., *Carbon* 103, 1 (2016).
[4] Y. Fukaya, I. Matsuda, B. Feng, et al., *2D Materials* 3, 035019 (2016).
[5] I. Mochizuki, H. Ariga, Y. Fukaya, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 7085 (2016)

293Y
(施設からのポスター)

MLF

総合科学研究機構　中性子科学センターの活動

Activity of CROSS Tokai in 2016

(一財)総合科学研究機構　中性子科学センター　利用推進部

J-PARC の特定中性子線施設の登録施設利用促進機関である総合科学研究機構（CROSS)は、2016 年 4 月より登録施設利用促進機関として第 2 期の利用促進活動を開始した。同時に「東海事業センター」から「中性子科学センター」に名称を変更した。

新利用者支援事業(New User Promoption:NUP)[1)]

CROSS は利用促進業務の一環として中性子利用の新規利用者の支援活動を行っている。

2012 年度から 2015 年度まで実施してきたトライアルユースでは、幅広い科学・技術分野から新規利用を促進する目的で、パルス中性子線施設利用未経験者に施設利用の機会を提供し、その際に活用できる実験事例や装置性能情報の公開を行った。本事業で実施した実験課題の成果報告書は CROSS ウェブページで公開されている[2)]。

新利用者支援事業(NUP)はトライアルユースの継続事業として 2016 年度から開始された。NUP では、MLF の利用未経験者を優先する。申請するビームラインの使用経験がないことが応募資格となっている。トライアルユース事業と同様、J-PARC の課題公募に際して MLF スタッフが実験課題申請書作成から実験方法やデータ処理、実験終了報告の作成まで相談に応じ、実験ではビームラインスタッフがサポートする。対象となる装置は共用ビームラインの 7 つである。また、本事業に充てられるビームタイムは各ビームラインの総運転時間の5%を上限としている。

相談・申込みは随時受け付けているので、是非活用されたい。

NUP の対象のビームライン
（共用ビームライン）

BL01、BL02	中性子非弾性散乱
BL11、BL18	中性子回折
BL15	中性子小角散乱
BL17	中性子反射率
BL22	中性子イメージング

NUPと一般課題の比較

区分	NUP	一般課題
応募期間	随時受付	前期と後期の2回/年（前期：5月頃、後期：10月頃）
応募資格	J-PARC　MLF中性子利用の未経験者を優先	大学、民間企業及び公的研究機関等に属する者
応募方法	NUP課題申請書による申請（日本語*）	一般課題申請書による申請（英語**）

＊ 英語可

** 産業利用課題は日本語可

1) http://www.cross-tokai.jp/ja/users/trial_use/

2) http://www.cross-tokai.jp/ja/users/conducted/tu_implementation.shtml

295Y
(施設からのポスター)

MLF-BL03,20

茨城県中性子ビームライン
Ibaraki Neutron Beam Line

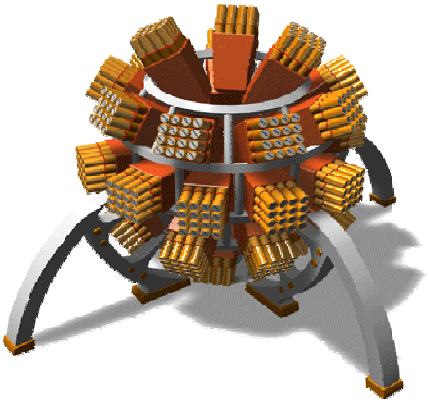
茨城県企画部

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。

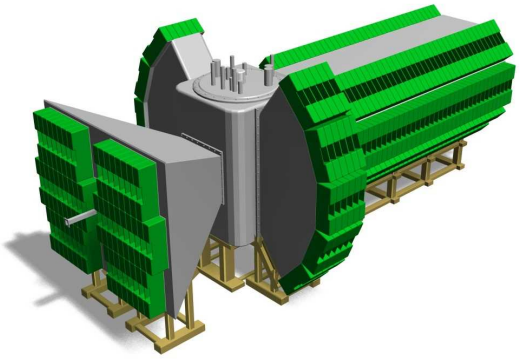
中性子を産業界が利用しやすいものとするため，専門の産業利用コーディネーターを2名配置し，中性子ビームの活用方法，具体的な測定方法及び申請書類の記載内容，実験終了後の解析の支援など，企業や大学からの様々な利用相談・技術相談に対応しています。また，関係機関と協力しながら，研究会や成果報告会，解析技術講習会の開催あるいは関係学協会でのブース展示など，中性子利用技術の啓発やPRに取り組んでいます。

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した。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）