PF−BL20A

しきい光電子源を用いた 超低エネルギー電子−CH_4, NH_3 衝突全断面積の測定
The Measurements of the Total Cross Sections for Ultra-Low Energy Electron Scattering from CH_4 and NH_3 Employing the Threshold Photoelectron Source

江尻 智一[1]、奥村 拓馬[1]、伊藤 大智[1]、穂坂 綱一[1]、北島 昌史[1]、
小田切 丈[2]、星野 正光[2]
1 東工大院理、2 上智大理工

本研究グループでは、放射光を用いて生成したしきい光電子を電子源とする電子衝突実験装置を開発し、熱フィラメントを電子源とする従来手法では実現困難だった超低エネルギー領域での電子衝突全断面積の測定を行ってきた[1-4]。数百 meV を下回る超低エネルギー領域には、分子の振動励起や回転励起のしきいエネルギーがあり、その近傍での電子衝突断面積の挙動は興味深い。本研究では、高い対称性をもつ多原子分子であるCH_4とNH_3の超低エネルギーでの電子衝突全断面積を測定した。

実験は PF-BL20A で行った。光イオン化セル中の Ar にその第一イオン化ポテンシャルと等しいエネルギーの放射光($h\nu$ = 15.76 eV)を照射し、放出されたしきい光電子を浸み出し電場により捕集する「しきい光電子源」を用いて超低エネルギー電子ビームを生成した。電子ビームを標的ガスで満たした衝突セルに導入し、透過電子ビーム強度を標的数密度の関数として測定し、透過減衰法を用いて電子衝突全断面積を得た。

本研究では衝突エネルギー5 meV から 20 eV の広い範囲に渡りCH_4とNH_3の電子衝突全断面積の測定に成功した。CH_4では 85 meV 以下の全断面積を初めて測定し、衝突エネルギーが小さくなるほど全断面積が増大することを明らかにした。また、振動励起しきい値近傍で全断面積上に構造を見い出し、修正有効距離理論[5]を用いた解析から振動励起断面積を得ることに成功した。NH_3では、衝突エネルギー3 eV を下回る領域では全断面積が増大し続け、衝突エネルギー下限での全断面積はCH_4の約 100 倍になることがわかった。また、衝突エネルギー20~30 meV で全断面積上に構造が現れた。室温での回転分布を考慮した Born 近似により $\Delta J = \pm 1$ の回転励起断面積を計算したところ、全断面積上に現れた構造は回転励起に由来するものと示唆された。

[1] M. Kurokawa *et al.*, *Phys. Rev. A* **84**, 062717 (2011)
[2] K. Shigemura *et al.*, *Phys. Rev. A* **89**, 022709 (2014)
[3] M. Kitajima *et al.*, *Eur. Phys. J. D* **71**,139 (2017)
[4] T. Okumura *et al.*, *J. Phys. B* **52**, 035201 (2019)
[5] T. F. O'Malley *et al.*, *J. Math. Phys.* **2**, 491 (1961)

PF-BL20A

HD 分子 2 電子励起状態の崩壊過程
The decay dynamics of the doubly excited states of HD

穂坂綱一 [1], 鳥塚祐太郎 [1], Philipp Schmidt[2], Andre Knie[2],
Arno Ehresmann[2], 小田切丈 [3], 北島昌史 [1], 河内宣之 [1]
1 東工大, 2 カッセル大, 3 上智大

分子2電子励起状態は、イオン化連続状態と縮重した、共鳴状態である。その理論的取り扱いは、依然として困難で、水素分子についてすら、その2電子励起状態のダイナミクスについては、不明な点が多い[1]。本研究では、水素分子2電子励起状態を経由する光解離過程(1)を取り上げる。

$H_2 + \gamma_{ex} \rightarrow H_2^{**}\ [Q_2\ ^1\Pi_u(1)] \rightarrow H(2p) + H(2p) \rightarrow H(1s) + H(1s) + \gamma_{Ly-\alpha} + \gamma_{Ly-\alpha}$ (1)

ここでγ_{ex}は入射光子を、$\gamma_{Ly-\alpha}$は Lyman-α光子を表す。これまで本研究グループにより、H_2と D_2について、過程(1)の 2p 原子ペア生成断面積が入射光子エネルギーの関数として測定され、前駆2電子励起状態が $Q_2\ ^1\Pi_u(1)$ 状態であることが分かっている[2,3]。本研究では、HD に対しても同様の測定を行い、その 2p 原子ペア生成断面積を同位体間で比較した。励起断面積の形状から、HD の前駆 2 電子励起状態は H_2と D_2同様、$Q_2\ ^1\Pi_u(1)$ 状態であること、また、その振動子強度が、H_2と D_2の振動子強度から予想される値よりも大きいことを見出した[4]。

H_2、D_2と違い HD は空間反転対称性を喪失している。空間反転対称性の喪失に伴い、ungerade 状態から gerade 状態への非断熱遷移が可能になる。H_2とD_2の場合、$Q_2\ ^1\Pi_u(1)$ 状態にある分子が $Q_2\ ^1\Pi_u(2)$ 状態へ非断熱遷移すると 2s+2p ペアへ解離する[3]。空間反転対称性を喪失した HD では、2s+2p ペアへ至る $Q_2\ ^1\Pi_u(2)$ 状態から、2p+2p ペアへ至る gerade 状態への非断熱遷移により、2p+2p ペア生成振動子強度が増大した。

[1] 小田切丈ら, 物理学会誌 **61**, 671 (2006).
[2] T. Odagiri *et al.,* J. Phys. B **37**, 3909 (2004).
[3] K. Hosaka, *et al.,* Phys. Rev. A **93**, 063423 (2016).
[4] K. Hosaka, *et al.,* submitted.

PF BL-16A

N_2 分子内殻共鳴励起状態の競争的崩壊における分岐比
Branching ratio of competing decay channels of core excited resonance states of N_2

小田切丈[1]*, 谷口卓郎[1], 金安達夫[2], 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-IMSS-PF,
[4]Sorbonne Universite, [5]富山大

内殻励起に伴い多電子の放出を伴う共鳴多重 Auger 過程は，電子相関について理解を深める格好の研究の場を提供する．特に分子の場合には，核を含めた多体相互作用が影響するため，そのダイナミクスの理解は原子衝突物理学において重要な研究課題である．このダイナミクスの解明には最終的なイオン生成比だけでなく電子的緩和と分子解離の競争的崩壊についての定量的情報を得ることが重要である．本研究では，多電子同時計数において圧倒的に高効率な磁気ボトル型電子エネルギー分析器[1,2]を用い，N_2 分子の内殻共鳴励起後に放出される全ての電子を検出し，それらのエネルギー相関を測定した．

電子のエネルギー分析は飛行時間測定により行うが，その際，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[3]により切り出し，繰り返し 146 kHz の励起光として用いた．励起光のエネルギーをπ^*励起(N1s→π^*(v=1))または Rydberg 励起(N1s→3sσ, 3pπ)に合わせ，それぞれの共鳴励起後の多重 Auger 過程に伴う放出全電子の運動エネルギー相関を測定した．

電子の運動エネルギー相関から，電子的な緩和が完結する前に分子解離する段階的２重，３重オージェ過程が少なからず起こることを明らかにした．さらに，装置の検出効率を加味した定量的解析を行い，１電子放出，２電子放出，３電子放出の割合を求め，他の研究により得られているイオン生成比と合わせ，可能なすべての崩壊過程についての分岐比を得ることに成功した．

[1] Y.Hikosaka et.al., Phys. Rev. A 93 (2016) 063412
[2] T.Kaneyasu et.al., J. Chem. Phys. 147 (2017) 104304
[3]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

RIKEN-RAL

過剰にホールドープした Bi-2201 系銅酸化物における強磁性ゆらぎに対する不純物置換効果
Impurity-Substitution Effects on Ferromagnetic Fluctuations in Heavily Hole-Doped Bi-2201 Copper Oxides

足立匡[1], 大西柊成[1], 川端公貴[1], 桑原英樹[1], 黒江晴彦[1], 渡邊功雄[2]
倉嶋晃士[3], 川股隆行[3], 小池洋二[3]
1 上智大学理工学部, 2 理研仁科センター, 3 東北大学大学院工学研究科

La 系銅酸化物超伝導体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$（LSCO）の超伝導が消失する超過剰ホールドープ領域におけるミュオンスピン緩和（μSR）や電気抵抗率等の測定から，遍歴電子強磁性ゆらぎが存在すると報告され[1]，過剰ドープ領域での超伝導との関連が注目されている。以前，我々は，Bi-2201 系銅酸化物の過剰ドープ領域と超過剰ドープ領域における電気抵抗率，比熱，磁化，μSR の測定から，2 次元の強磁性ゆらぎが発達することを明らかにした[2]。そこで，強磁性ゆらぎについて更なる知見を得るために，非磁性不純物 Zn と磁性不純物 Fe をそれぞれ置換した Bi-2201 の単結晶試料において，μSR などの測定を行った。

その結果，超過剰ドープ領域において，Zn を置換するとミュオンスピン緩和率が減少することがわかった。これは，Zn によって強磁性ゆらぎが抑制されたためと思われる。一方，Feを置換するとミュオンスピン緩和率は増大した。すなわち，Fe置換によって強磁性ゆらぎが強められたと思われる。また，Feを置換した試料では，6 K 付近で緩和率が極大を示した。磁化率では 6 K 以下でヒステリシスが見られたことから，低温でスピングラスが実現していることがわかった。このスピングラス的振る舞いは，Fe を置換した Bi-2201[3]と LSCO[4]の過剰ドープ領域でも観測されており，RKKY 相互作用による Fe のスピングラス状態が実現していると思われる。すなわち，Fe のスピングラスと強磁性ゆらぎが共存している可能性がある。

[1] J. E. Sonier *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **107**, 17131 (2010).
[2] K. Kurashima *et al.*, Phys. Rev. Lett. **121**, 057002 (2018).
[3] H. Hiraka *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 144501 (2010).
[4] K. M. Suzuki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 124705 (2016).

SPring-8 BL09XU

特異な磁性状態を示す $LaCoO_3$の電子構造の研究
Electronic structure of $LaCoO_3$ showing unique magnetic states

金井大輔 [1]，高柳亮平 [1]，大川万理生 [1]，小林義彦 [2]，保井晃 [3]，
池永英司 [4]，齋藤智彦 [1]
[1] 東理大理，[2] 東医大，[3]JASRI/SPring-8，[4] 名大 IMaSS

ペロブスカイト型 Co 酸化物 $LaCoO_3$ は d^6 電子配置を持ち、Co 3d 準位の結晶場分裂と Hund 則の競合により，~100 K 以下の低スピン状態（LS：$t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^3$）から~500 K 以上の高スピン状態（HS：$t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^1 e_{g\uparrow}^2$）へのスピンクロスオーバーを示す物質として盛んに研究されてきた[1, 2]. しかし，これが LS→HS 転移なのか[1]，中間スピン状態（IS：$t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^2 e_{g\uparrow}^1$）を介して 2 段階で転移するのか[2]等の磁性状態の完全な理解については議論が続いている.

我々は，この特異な磁性の起源を電子構造の観点から明らかにするために，10 -300 K の幅広い温度領域でバルク敏感かつ高分解能である HAXPES を行った. 図 1 に価電子帯光電子分光スペクトルの温度依存性を示す. 基底状態で t_{2g} の Anti-Bonding 軌道を表す構造 A が温度上昇に伴い，シャープな形状からブロードになっていることがわかる. これは，LS 状態から IS あるいは HS 状態への変化に対応すると考えられる. 当日は，Co 2p 等の内殻スペクトルも併せて詳細に報告する.

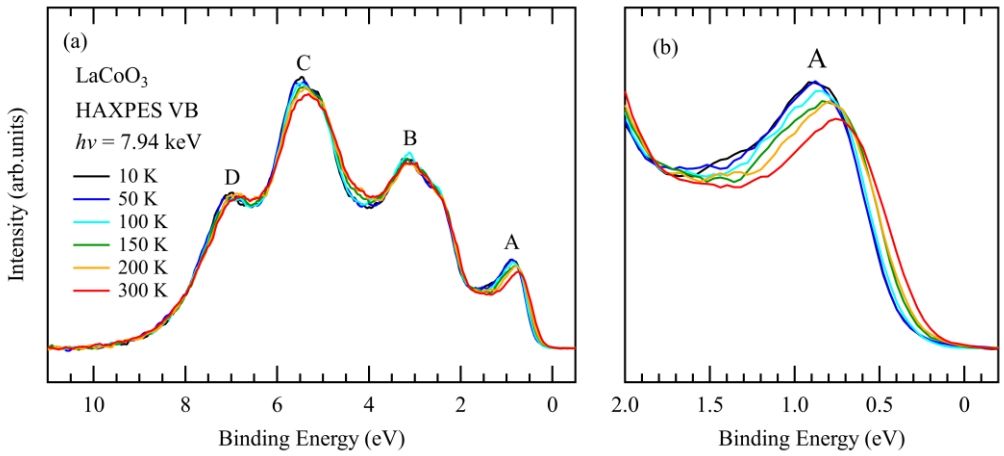


図 1. (a) $LaCoO_3$ における価電子帯スペクトルの温度変化 (b) A の拡大図

References
[1] M. Abbate *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 016124 (1993).
[2] T. Saitoh *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 4257 (1997).

BL-16A

$CrNb_3S_6$ におけるカイラルソリトン格子の共鳴軟 X 線磁気イメージング
Resonant Soft X-ray Imaging of Chiral Soliton Lattice in $CrNb_3S_6$

田端千紘[1]、山崎裕一[2]、横山優一[2]、高木里奈[3]、本田孝志[4]、中尾裕則[5]
京大複合研[1]、NIMS-MaDIS[2]、理研 CEMS[3]、
KEK 物構研 KENS[4]、KEK 物構研 PF[4]

$CrNb_3S_6$ は空間群 $P6_322$（No. 182, D_6^6）に属したカイラルな結晶構造をとり、零磁場では T_N ~ 130 K で約 480 Å という長周期のヘリカル磁気秩序を起こす[1]。スピンのらせん軸に垂直な磁場を印加すると、らせんの一部がほどけてスピンが磁場と平行になった領域が結晶中で周期的に配列したカイラルソリトン格子（Chiral Soliton Lattice: CSL）を形成することが知られている[2-3]。我々は共鳴軟 X 線コヒーレント回折イメージングの手法により、$CrNb_3S_6$ の CSL の微視的な観察を行った。この手法は、コヒーレントな X 線を試料に入射して得られる回折像に対して、反復フーリエ変換による位相回復アルゴリズムを適用することで、実空間イメージングを行うものである。特に、磁性を担う 3*d* 遷移金属の吸収端エネルギーの X 線を用いることで、実空間磁気イメージングが可能であり、ユニークな手法として注目されている。実験は Photon Factory の BL-16A にて、Cr の L_3 吸収端（577 eV）付近の放射光 X 線と電磁石搭載の小角散乱装置を用いて行った。実験の結果、T_N 以下で共鳴磁気散乱による回折像を観測することに成功し、磁場印加に伴い秩序がヘリカル秩序から CSL に変化する振る舞いも明瞭に観測された。講演では、ヘリカル秩序および CSL の実空間イメージの温度・磁場依存性を報告し、本系での CLS 形成過程について議論する。

[1] T. Miyadai *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1394 (1983).
[2] J. Kishine *et al*., Prog. Theor. Phys. Suppl. **159**, 82 (2005).
[3] Y. Togawa *et al*., Phys. Rev. Lett. **108**, 107202 (2012).

MLF-BL02, MLF-BL08

ブリージングパイロクロア格子系 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ の中性子散乱実験
Neutron Scattering Study on Breathing Pyrochlore Lattice $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$

東大物性研、総合科学研究機構 [A]、東大新領域 [B]、高エ研 [C]
菊地　帆高、浅井　晋一郎、松浦　直人 [A]、木村　健太 [B]、浅見　俊夫、
萩原　雅人 [C]、益田　隆嗣

パイロクロア格子において、隣接する正四面体の大きさが交替的となる格子は、ブリージングパイロクロア格子と呼ばれ実験理論両面から注目を集めている。希土類化合物 $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ [1]は、$Yb^{3+}(4f^{13}, J = 7/2)$イオンに有効スピン $S = 1/2$ が局在する歪みのないブリージングパイロクロア反強磁性体である[1]。$T = 1.5$ K の中性子非弾性散乱スペクトルは、XXZ 相互作用と DM 相互作用を有する四面体クラスタモデルで説明された[2]。クラスタモデルの基底状態は二重縮退しているが、極低温までの比熱測定において 63 mK にブロードなピークが観測されたことから、非縮退な基底状態と 10 μeV 程度のエネルギーギャップの存在が明らかとなった。縮退開放機構として、スピンヤーンテラー効果による四面体歪みモデルや、四面体間相互作用による部分二量体化モデル[3]などが提案された。

今回我々は $Ba_3Yb_2Zn_5O_{11}$ の基底状態を明らかにするために、10 μeV 程度のエネルギー分解能を有する J-PARC の DNA 分光器を用いて中性子スペクトル測定を行った。その結果、22 μeV を第一励起エネルギーとする励起状態が観測された。この第一励起状態は 20 K でも観測された。したがって 20 K 以上の高温で発生するスピンヤーンテラー歪みが縮退開放機構と考えられる。スペクトルを再現するために、様々な歪み方をした四面体モデルで中性子散乱プロファイルの計算を試みた。その結果、四面体の力学系の基準振動の一つがソフト化したモデルがもっともよく実験を再現した。

[1] K. Kimura *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 060414(R) (2014).
[2] T. Haku *et al.,* Phys. Rev. B **93**, 220407(R) (2016).
[3] H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **65**, 024415 (2001).

PF/BL-7A

XMCDによるWを挿入したFe/MgO界面の垂直磁気異方性の研究

Perpendicular magnetic anisotropy in tungsten-inserted Fe/MgO heterostructures studied by XMCD

飯田裕希[1,2]、Qingyi Xiang[2]、岡林潤[3]、Thomas Scheike[2]、Xiandong Xu[2]、
宝野和博[1,2]、介川裕章[2]、三谷誠司[1,2]
1. 筑波大学 2. 物質・材料研究機構 3. 東京大学

垂直磁気異方性(Perpendicular magnetic anisotropy : PMA)は磁気トンネル接合の磁化状態の熱安定性を決める重要な特性である。単結晶 Fe/MgO 界面では2 mJ/m^{2}の巨大な界面PMAエネルギーが報告されている [1]。近年では、W や Ir のような重元素を多結晶 Fe/MgO 界面に挿入することで PMA エネルギーがさらに増大することが報告されている[2,3]。WとFeの界面では、近接効果によるWの induced 磁気モーメントが異方性を決定することが知られており[4,5]、W が Fe/MgO の界面で格子定数を合わせて歪んだ場合には 3 mJ/m^{2}を超える巨大な界面 PMA が期待できる[6]。

本研究では、MgO 基板上に Cr(30 nm buffer)/Fe(0.7 nm)/MgO(2 nm cap)の積層構造の Fe/MgO 界面および Fe 層中に膜厚の異なる W を挿入し、界面での格子間隔を歪ませることで大きな PMA を得ることを目標としている。そのため、今回は、Fe $L_{2,3}$ 吸収端の X 線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism : XMCD)測定により、軌道磁気モーメントの異方性が W 挿入でどのように変化するかを調べることを目的とした。

Fe/MgO 界面に W を挿入した場合には PMA が減少する一方で、Fe 中に W をドープした場合には PMA が増大した。また、Fe(0.7 nm)/W(0.15 nm)/MgO(2 nm)多層膜の XMCD 測定では、垂直磁化膜であるにも関わらず、軌道磁気モーメントは垂直方向より面内方向の成分が大きくなった。これらの結果は、Fe により W に誘起された induced 磁気モーメントが PMA に関与していることを示唆している。

本研究の一部は JSPS 科研費(16H06332)および内閣府革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の助成のもとで進められた。

参考文献

1. J. W. Koo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 192401 (2013).
2. T. Nozaki *et al.*, NPG Asia Mater. **9**(12), e451 (2017).
3. T. Nozaki *et al.*, APL Mater. **6**, 026101 (2018).
4. Y. Matsumoto *et al.*, IEEE Trans. Magn. **51**, 2100704 (2015).
5. Y. Matsumoto *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 063005 (2017).
6. K. Masuda and Y. Miura, Phys. Rev. B **98**, 224421 (2018).

TRIUMF/M20

マルチフェロイックスRMn$_2$O$_5$(R = Sm, Y)における酸素磁性のμSR研究

μSR study on magnetic ordering at oxygen sites in multiferroic RMn$_2$O$_5$(R = Sm, Y)

石井祐太[1], 木村宏之[1], 佐賀山基[2], 平石雅俊[2], 岡部博孝[2],
竹下聡史[2], 幸田章宏[2], 小嶋健児[3], 門野良典[2]
[1]東北大多元研, [2]KEK物構研, [3]TRIUMF

反強磁性秩序が強誘電性を誘起するマルチフェロイック物質RMn$_2$O$_5$(R:希土類元素)は、希土類元素により多彩な誘電性や磁性を示すことが知られている。これまで、中性子散乱等によりMnのスピン配列に起因した強誘電性発現機構が提唱されてきた。一方で、電気分極はイオンが変位するイオン分極($\mathbf{P}_{ion}$)と電子雲の偏りに起因する電子分極($\mathbf{P}_{ele}$)の機構が存在するが、マルチフェロイック系においてこれらの微視的機構はほとんど観測されていない。このうち$\mathbf{P}_{ele}$に関しては近年RMn$_2$O$_5$ 系においてMn-O間の共有結合を介した電子移動により、酸素サイトにも磁気モーメントが存在することが確かめられ、これを観測することで$\mathbf{P}_{ele}$の寄与を捉えることが可能になると提唱された [1]。しかしながら、マルチフェロイック系における$\mathbf{P}_{ele}$の詳細を理解するためには、どの酸素サイトが磁気モーメントを有しているのかを観測する必要がある。

そこで、本研究ではμSR測定を用いて酸素磁性の観測を試みた。ミュオンは、水素の同位体でありO-H結合により酸素近傍に捉われることが知られている。この性質を利用して、RMn$_2$O$_5$ (R = Sm, Y)に対してμSR測定を行い、酸素磁性の観測を行った。最近、我々の研究グループは共鳴軟X線散乱により、YMn$_2$O$_5$では観測されたMn-O混成由来の酸素磁性がSmMn$_2$O$_5$では消失していることを明らかにしている[2]。発表では、これらの物質に対するμSR測定の詳細を議論する。

[1] S. Partzsch, et al., Phys. Rev. Lett. 107, 057201 (2011).
[2] Y. Ishii, et al., Phys. Rev. B 98, 174428 (2018).

MLF-BL02, MLF-BL06

$Y_3Fe_5O_{12}$ の超音波印加下での中性子散乱実験
Neutron scattering study on $Y_3Fe_5O_{12}$ under ultrasound irradiation

社本真一 [A], 松浦直人 [B], 赤津光洋 [C], 安井幸夫 [D], 伊藤孝 [A], 家田淳一 [A], 遠藤仁 [E], 小田達郎 [F], リージェン チャン [G], 根本祐一 [H], 柴田薫 [I]
原子力機構先端$[A], CROSS[B], 新潟大理 [C], 明大理工 D, KEK 物構研 [E], 京大複合原子力 [F], 成功大学 [G], 新潟大院自然質 [H], J-PARC セ [I]

$Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)では超音波によるスピンポンピングが知られている[1]。我々はYIG のマグノンへの超音波効果に興味を持ち、エネルギー分解能の高い中性子非弾性散乱装置 DNA や VIN-ROSE を用いて調べたところ、磁気ブラッグピークの増大が観測された。図1のようにその増大率に顕著な温度変化が見つかった。室温では磁気ブラッグ強度の増大はわずかにしか観測できなかったが、低温 8 K では超音波の印加電圧の上昇に伴い磁気ブラッグ強度の大きな増大が観測され、非弾性散乱でも散乱強度の増大が観測されたので報告する。

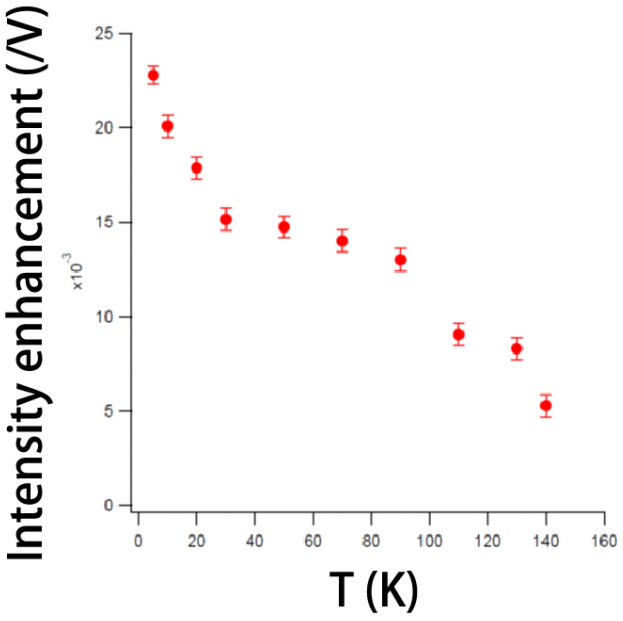


図 1. Magnetic Bragg-peak (220) enhancement
by ultrasound irradiation as a function of temperature.

参考文献
[1] K. Uchida, H. Adachi, T. An, T. Ota, M. Toda, B. Hillebrands, S. Maekawa and E. Saitoh, Nature Mater. 10, 737 (2011).

MLF-D1

ミュオンスピン緩和実験による T*構造 $La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO_4$ の磁性研究

Study of magnetism in T*-$La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO_4$ investigated by muon spin relaxation measurements

浅野駿[1, 2]、鈴木謙介[2]、渡邊功雄[3]、幸田章宏[4]、野地尚[5]、藤田全基[2]
1 東北大院理、2 東北大金研、3 理研仁科セ、4 KEK 物構研、5 東北大工

近年、銅酸化物高温超伝導体の研究において、銅イオンの配位数に依存する物性や超伝導発現機構が注目されている。銅イオンが平面 4 配位を取る T’ 構造銅酸化物では、還元アニールによる局所構造変化と超伝導発現の関係が活発に議論されている。一方、CuO_5 のピラミッド構造を有する T*構造銅酸化物では高酸素圧アニールによる超伝導発現が知られているが、アニールによる局所構造と磁性の変化、及び、これらと超伝導の関係は、これまで系統的に調べられてこなかった。

我々は、T*構造銅酸化物の磁性に対するアニール効果を明らかにするため希土類イオンが磁気モーメントを持たない T*構造 $La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO_4$ ($0.14 \leq x \leq 0.28$)に対するミュオンスピン緩和(μSR)実験を行っている。試料の超伝導化のため、400 atm の高酸素圧下で 500 ℃、60 時間アニールを行った。アニールを施す前の(as-sintered)試料とアニールを施した(annealed)試料を用い、J-PARC の MLF にある D1 とラザフォード・アップルトン研究所にある理研 RAL ミュオン施設で μSR 実験を行った。

$x = 0.14$ の as-sintered 試料では、低温で Cu スピンの短距離磁気秩序の形成を示唆する結果を得たが、$x = 0.14$ の annealed 試料では、磁気秩序の徴候は見られず、アニールによって低温での磁性の発達が抑制されることがわかった。さらに、as-sintered 試料ではホールドープを施してもこの磁性相が強固に存在した。従って、アニールによる磁性の抑制は、ホールドープの効果とは異なっており、頂点酸素欠損の有無が起因となっている可能性が高い。

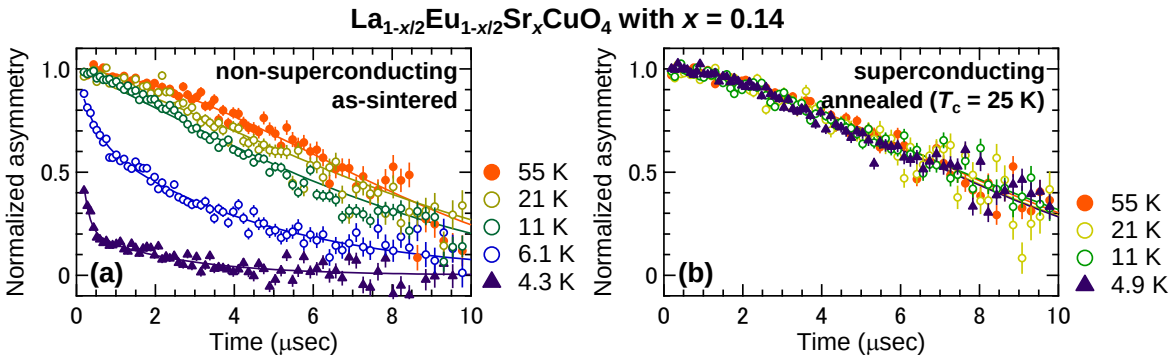


図 1 T*構造 $La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO_4$ ($x = 0.14$) の (a) as-sintered 試料と (b) annealed 試料における零磁場ミュオンスピン緩和時間スペクトル。実線は、$Ae^{-\lambda t}G(\Delta, t) + A_1e^{-\lambda_1 t}$ による fitting 結果である。また、$G(\Delta, t)$は久保—鳥谷部関数である。

MLF-BL14

マグノンモードヘリシティがスピン流に与える影響
Role of magnon mode helicity in the spin current

南部雄亮[1]、川本陽[2]、沖野夕貴[2]、
藤田全基[1]、加倉井和久[3]
1 東北大金研、2 東北大院理、3 CROSS

スピントロニクス研究において、スピンゼーベック効果（SSE）[1]は熱的なスピン流生成の観点から注目を集めている。SSE は、強磁性体およびフェリ磁性体と金属の接合系に温度勾配を印加した際に、誘起されたスピン流が逆スピンホール効果を通して電圧として観測される現象である。熱的にスピン流を制御することは、電流・磁場を使用しない省スペースな磁気源を製造することにつながり得るため、応用面からも研究されている。

磁性絶縁体において、スピン流はスピン波（マグノン）によって運ばれる。SSE は絶縁体の単純な静的磁性ではなく、動的磁性とより関連することが知られている[2]。ガーネットフェリ磁性体 $Y_3Fe_5O_{12}$（YIG）はギルバート減衰定数が既知の磁性体の中で最も小さいことから SSE に頻繁に使用される。スピントロニクス研究の高まりから、YIG の初の中性子実験[3]が行われてから 40 年を経て、再びその磁気励起に注目が集まっている。

そこで我々は、YIG の磁気励起の温度変化を調べるため、オークリッジ国立研究所のチョッパー分光器 HYSPEC を用いて非偏極・偏極中性子非弾性散乱を行った。実験から YIG には主要な音響モード、および光学モードが存在[4]し、それらが反対符号のヘリシティを保持することを明らかにした。YIG における SSE の温度依存性は、低温で活性化される音響モードに加えて、反対のヘリシティを持つギャップで隔てられた光学モードが高温で次第に熱活性化することで説明できる。さらに、二つの磁気励起モードに関する詳細なヘリシティを調べるため、ILL の三軸分光器 IN20 を用いて σ_x 偏極測定を行った。本発表では、SSE 信号の温度変化が二つの磁気励起モードのヘリシティによって説明できることを示す。

本研究は吉川貴史、塩見雄毅、齊藤英治、社本真一、J. Barker、G. E. W. Bauer、森道康、前川禎通、各氏との共同研究に基づく。また、中性子散乱実験は B. Wynn、V. Ovidiu Garlea、M. Graves-Brook、J. M. Tranquada（HYSPEC）、M. Enderle、M. Böhm、T. Weber（ILL）と共同で行った。

[1] K. Uchida et al., Nature **455**, 778 (2008).
[2] K. Uchida et al., Nat. Mat. **9**, 894 (2010).
[3] J.S. Plant, J. Phys. C **10**, 4805 (1977).
[4] J. Barker and G.E.W. Bauer, Phys. Rev. Lett. **117**, 217201 (2016).

MLF-BL01

中性子非弾性散乱実験に向けた $Tb_3Fe_5O_{12}$ の単結晶試料育成
Single crystal growth of $Tb_3Fe_5O_{12}$ for inelastic neutron scattering experiment

川本陽[1], 吉川貴史[2], 藤田全基[3], 南部雄亮[3]
1 東北大院理, 2 東北大材料高等研, 3 東北大金研

近年スピントロニクス分野において、鉄ガーネット系物質のスピンゼーベック効果 (SSE)が大きな注目を集めている。SSE は、温度勾配を付けた強磁性体あるいはフェリ磁性体と金属の接合系に、マグノンスピン流を媒介とした伝導電子スピン流が誘起される現象で、金属中のスピン軌道相互作用を起源とする逆スピンホール効果によって電圧として観測される。先行研究では、$Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG)において SSE 電圧の温度変化が二度の符号反転を示すこと[1]が報告されている。この符号反転は、GdIG の磁気励起の温度変化が起源であると考えられており、これを検証するためには磁気励起の分散関係をマグノンモードのヘリシティも含めて詳細に調べる必要がある。

GdIG の磁気励起の分散関係を調べるには単結晶試料を用いた中性子非弾性散乱を行う必要があるが、Gd は非常に大きい中性子吸収断面積を持つため実験が難しい。他の希土類について系統的に SSE 測定を行ったところ、$Tb_3Fe_5O_{12}$ (TbIG)が GdIG と同様の符号反転を示すことを見出した。そこで、中性子実験がより容易な TbIG の磁気励起を調べ、SSE の符号反転の機構を探ることを目指して、traveling solvent floating zone 法による TbIG 単結晶試料の作成に取り組んだ。

本発表では、作成において生じた、融体の破裂や不純物生成といった問題点とその改善策、および、その結果得られた TbIG 単結晶に対して行う中性子実験(2019 年 1 月末に実施予定)で予想される結果について議論を行う。

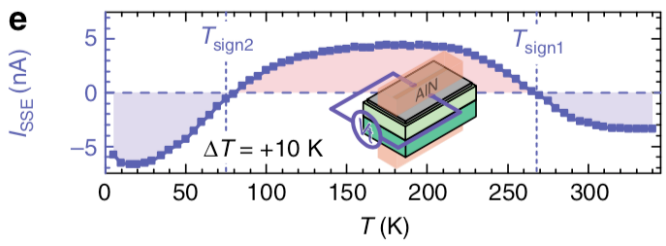


図 1: GdIG の SSE 電圧の符号反転[1]。

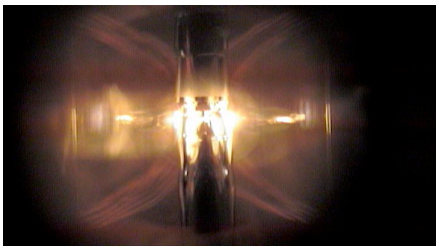


図 2: TbIG の単結晶育成の様子。

[1] S. Geprägs *et al.*, Nat. Commun. **7**, 10452 (2016).

MLF-BL14、PF-BL4C

$R_3T_4Sn_{13}(R = La, Ce; T = Ir, Ru)$の構造相転移と磁性の量子ビーム散乱研究

Quantum-beam scattering studies on structural phase transition and magnetism of $R_3Ir_4Sn_{13}$ (R = La, Ce; T = Ir, Ru)

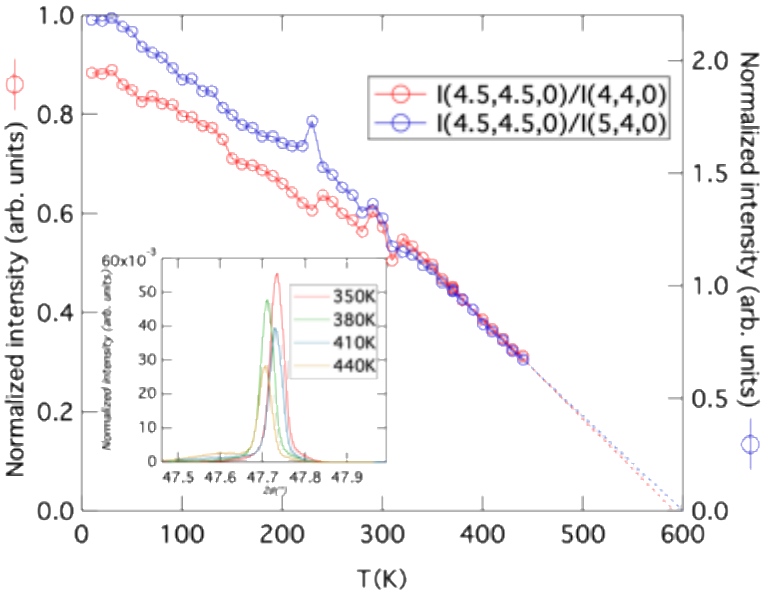
中里晟也，岩佐和晃[A]，狩野遼河[B]，宮川貫伍[B]，塩澤真未[B]，橋本大輔[B]，桑原慶太郎，中尾裕則[C]，河村聖子[D]，中島健次[D]，Jean-Michel;Mignot[E]
茨大院理工，茨大フロンティアセンター[A]，茨大理[B]，KEK[C]，J-PARC センター[D]，LLB[E]

$R_3T_4Sn_{13}$（R= 希土類元素; T=遷移金属元素）のうち、多くの R= La 系は超伝導体であり理、一方で R= Ce 系には半金属的な振る舞いを示す物質が報告されている。本発表では、Sn フラックス法で合成した $R_3T_4Sn_{13}$（R= La, Ce; T = Ru, Ir)の構造相転移と磁性を量子ビームで調べた結果を報告する。

$R_3T_4Sn_{13}$（R = La, Ce)は、T = Co, Rh それぞれ 160, 350 K 以下で波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ = (1/2, 1/2, 0)に X 線超格子反射が現れ、高温相 $Pm\text{-}3n$ から低温相 $I2_13$ のカイラル対称構造に相転移する[1, 2]。今回、$R_3Ir_4Sn_{13}$（R = La, Ce)でも同じ超格子反射を観測した[3]。図に示した R = Ce の放射光 X 線回折ピークの積分強度を基本反射で規格化した温度依存性から、構造相転移温度が 600 K 付近と見積もられ、かなり高温までカイラル対称構造である可能性がある。また $Ce_3Ir_4Sn_{13}$ は 1.9 K まで常磁性磁化率を示し、過去の報告[4]にある 2.1 K での反強磁気転移は本研究では観測されなかった。しかし 1.5 K での中性子非弾性散乱で Q = (1 0 0)付近に 0.2 meV 程度の反強磁気ゆらぎを観測した。

一方、$R_3Ru_4Sn_{13}$（R = La, Ce)には明確な構造相転移は見られず、低温まで $Pm\text{-}3n$ の結晶構造を保つと考えられる[5]。一方、$Ce_3Ru_4Sn_{13}$ の磁化率は約 4 K にピークを示す。中性子非弾性散乱においても 1 meV の磁気励起が観測され、その Q 依存性から 1 次元反強磁性スピン鎖に類似した相関が発達することを見出した。

[1] Y. Otomo et al., PRB 94, 075109 (2016). [2] K. Suyama et al., PRB 97, 235138 (2018). [3] C. Nagoshi et al., Physica B 359-361, 248 (2005). [4] S. Takayanagi et al., Physica B 199&200, 49 (1994). [5] 岩佐和晃ほか，日本物理学会 2018 年秋季大会 11pPSB-19.



MLF BL-14

S=1/2 異方的三角格子反強磁性体 Cs_2CuCl_4 の磁気励起の再検証
Reinvestigation of magnetic excitations in the *S*=1/2 anisotropic triangular lattice antiferromagnet Cs_2CuCl_4

村﨑遼[1]、那波和宏[1]、中島健次[2]、河村聖子[2]、Tao Hong[3]、佐藤卓[1]
1 東北大 多元研、2 J-PARC センター、3 ORNL

幾何学的フラストレート系である三角格子反強磁性体は、興味深い磁気励起の舞台となってきた。特に $S = 1/2$ の等方的三角格子反強磁性体の基底状態である 120 度構造は非共線的な磁気構造であるため、動的スピン構造因子を単純なスピン波描像で評価することは適切ではない。線形スピン波理論を超えた高次の相互作用項によってマグノン間の相互作用まで評価することが必要であり、分散の再規格化やマグノンが有限寿命となることによる動的スピン構造因子のぼやけなどが予測されている[1]。また、低エネルギーの分散を束縛されたスピノン対によるものとして、高エネルギー領域ではスピノンによる連続的散乱が観測されるという理論研究[2]が存在する。

Cs_2CuCl_4 は Cu^{2+}(S=1/2)が異方的三角格子を組む反強磁性体である。本物質は 0.6 K でらせん磁気転移をおこす。先行の非弾性中性子散乱実験[2,3]では、マグノンの分散に加えて連続的な励起スペクトルが観測されている。この連続スペクトルについては、二次元由来の新奇な磁気励起へのクロスオーバーによるものであるとする提案[3, 4]、弱く相互作用する一次元鎖由来のスピノンによるものであるという提案[5]などがされてきた。

本研究では以上の提案を再検証すべく、J-PARC MLF の冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS を用いて磁気励起を測定した。3 個の軸をそろえた単結晶試料に対して a 軸方向から中性子を入射させて測定を行った。図は 0.3 K で測定した非弾性中性子散乱スペクトルである。入射エネルギーは 1.7 meV であり、散乱スペクトルは Q_a 方向に積分している。先行研究と同様に 2 本のマグノンの分散と、連続的散乱スペクトルが観測された。発表では、さらに転移温度以上での測定データを交えて先行研究との相違点を示し、本物質の磁気励起について議論する。

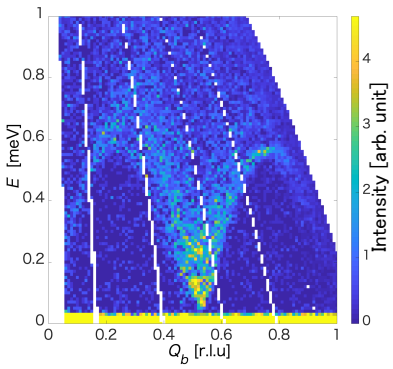


図 Cs_2CuCl_4 の非弾性中性子散乱スペクトル
Q_c=[−0.1, 0.1] r.l.u.

[1] M. Mourigal *et al.*, PRB *88*, 094407 (2013).
[2] E. A. Ghioldi *et al.*, PRB *98*, 184403 (2018)
[3] R. Coldea *et al.*, PRL *86*, 1335 (2001).
[4] R. Coldea *et al.*, PRB *68*, 134424 (2003).
[5] M. Kohno *et al.*, Nat. Phys., *3*, 790 (2007).

MLF 長期課題 2017L0700/BL15(TAIKAN), PF BL-3A

中性子・X 線散乱によるトポロジカル磁気秩序の研究
Neutron and x-ray scattering studies on topological spin orders

中島多朗・理研 創発物性科学研究センター

近年，磁気スキルミオンに代表される非共線・非共面的なスピン配列を持つ秩序状態が注目を集めている．磁気スキルミオンは長周期らせん磁性体等において現れるナノスケールの渦状のスピン構造であり，磁化分布を連続場とみなした際のトポロジカル欠陥と解釈することができる．そのためスキルミオンはトポロジーで特徴付けられる粒子としての性質を持ち，その粒子の配列（スキルミオン結晶）やダイナミクス，電流等の外場に対する応答等が盛んに研究されている [1].

我々はこのようなトポロジカル磁気秩序を対象として中性子散乱を用いた研究を進めている．磁気スキルミオンは典型的には 10～100 nm のスケールであるため，その周期性を探査するためには中性子小角散乱が適している．我々は 2017 年度 B 期より MLF の中性子小角・広角散乱装置「大観(BL15)」を用いてこのテーマについての長期課題研究を行っており，本発表ではそこでこれまでに得られた成果を発表する．また，一部の物質においては PF における放射光 X 線共鳴散乱も相補的に利用して研究を進めている．

(1) MnSi と MnGe の混晶系における多彩な磁気秩序の発現

MnSi は古くから知られるらせん磁性体であり，転移温度近傍の磁場誘起相において，スキルミオン相の存在が報告された最初の物質である．一方 MnGe はスキルミオンとは異なり3次元的にスピンの方向が変調されたヘッジホッグ・反ヘッジホッグ格子を示すことが知られていた．この両者の混晶系試料を作成し，Ge/Si 比を系統的に変えながら大観の小角・広角検出器を相補的に用いた中性子散乱実験を行ったところ，中間組成で新たな磁気相が現れることが明らかになった .

(2) Breathing kagome 磁性体 $Gd_3Ru_4Al_{12}$ におけるスキルミオン相

磁気スキルミオンはその多くが反転対称性を持たないカイラルな結晶構造の物質において発見されている．しかし理論的には磁気的相互作用の競合によってらせん磁性を生じる系においてもスキルミオン相が現れる可能性があることが示唆されていた．我々はその候補物質として反転対称性を持つカゴメ磁性体 $Gd_3Ru_4Al_{12}$ に注目し，Gd 同位体を用いた中性子散乱と放射光 X 線共鳴散乱によりその磁気秩序を探査した[2].

参考文献：[1] S. Muhlbauer et al., Science 323, 915 (2009), N. Nagaosa and Y. Tokura, Nat. Nanotech. 8, 899 (2013). [2] M. Hirschberger, T. Nakajima et al., arXiv:1812.02553.

MLF-S1

μSR から見た Pr_2CuO_4 の磁性に対する還元アニール効果
Reduction anneal effects on magnetism for Pr_2CuO_4 studied by μSR

工藤康太[1], 鈴木謙介[1], 浅野駿[1], 岡部博孝[2], 幸田章宏[2], 門野良典[2], 藤田全基[1]
[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

銅酸化物超伝導体は、反強磁性モット絶縁体にホールまたは電子をドープすることによって超伝導が発現と考えている。しかし、近年、T' 構造銅酸化物超伝導体の母物質 R_2CuO_4（Rは希土類)において、適切な還元アニール処理をすることで超伝導が発現することが薄膜試料で報告された。そこで、磁性に対する還元アニール効果を調べ、、T' 構造母物質の真の基底状態を明らかにするため、希土類がスピンをもたない Eu_2CuO_4 の焼結体試料において、ミュオンスピン回転（μSR）実験を行った。その結果 as-sintered 試料では T_{N1} = 265 K 以下の広い温度範囲で指数関数的な緩和に加えて振幅の小さい振動成分を観測した。振動成分は還元アニールにより消失した。この特異な磁性が T'構造銅酸化物に普遍的かを調べるため、今回、Pr_2CuO_4 で μSR 実験を行った。

図に Eu_2CuO_4 と Pr_2CuO_4 の振動周波数の温度依存性を示す。as-sintered の Pr_2CuO_4 では 70-90 K と 150-160 K で複数成分の振動が現れるなど複雑なスペクトルを示した。また振動が消失する温度範囲がないことも Eu_2CuO_4 とは異なるが、110 K 以下で周波数が増大し始める点に Eu_2CuO_4 と類似性が見られる。一方還元アニールをした Pr_2CuO_4 では 110 K 以上で振動が消失し指数関数的な緩和スペクトルとなった。これは還元アニールした Eu_2CuO_4 と定性的に同じ振る舞いである。この類似性は、還元した試料では Cu^{2+}スピンが共通した性質を持つことを示唆しており、T 構造 La_2CuO_4 と比べて低い温度から周波数が増大することは、T' 構造 R_2CuO_4 の本質である可能性を示している。一方、as-sintered 試料に見られる違いは希土類イオンの磁気モーメントによるものではないかと考えている、発表では R_2CuO_4 における特異な μSR スペクトルの起源についても議論する。

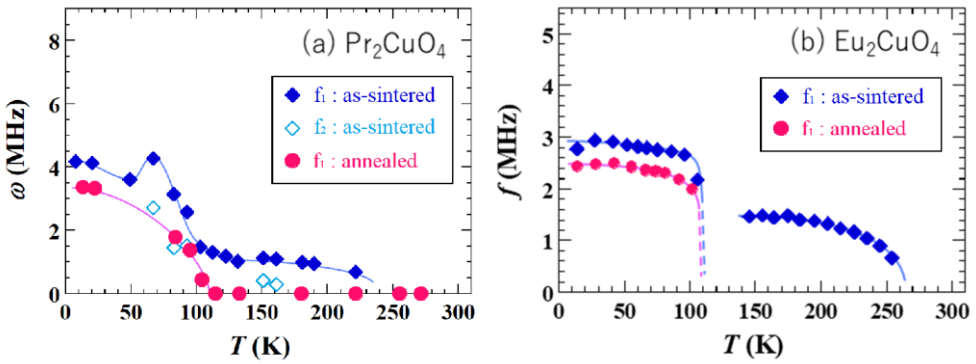


図: (a) Pr_2CuO_4 と(b) Eu_2CuO_4 のゼロ磁場 μSR スペクトルの振動周波数（2 成分ある場合は f_1>f_2）の温度依存性. 実線はガイドライン.

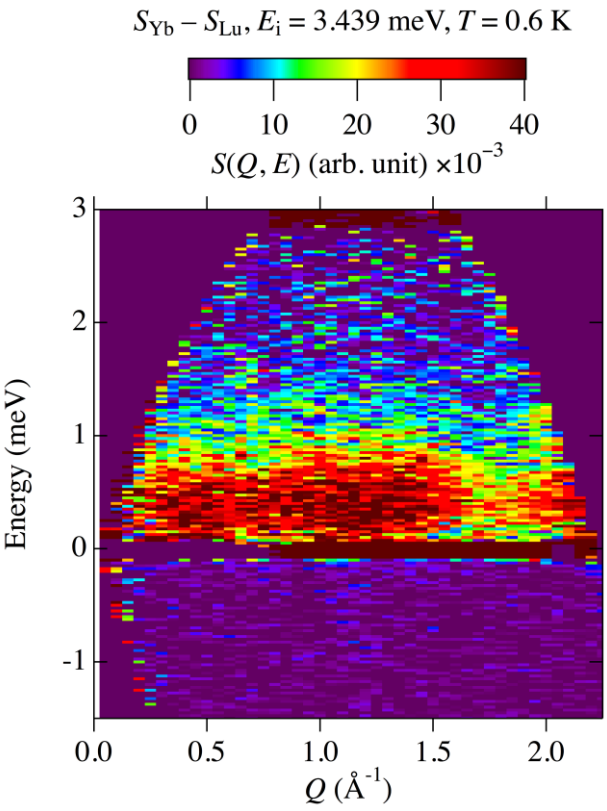
MLF-BL14

少数キャリアー半金属 $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ における磁気ゆらぎ
Magnetic fluctuation in low-carrier density semimetal $Yb_3Ir_4Ge_{13}$

岩佐和晃[1], C.-L. Huang[2], Binod K. Rai[2], E. Morosan[2], 河村聖子[3], 中島健次[3]
1 茨城大フロンティアセンター, 2 Rice University, 3 J-PARC センター

希土類イオン *R* の 4*f* 電子を含む $R_3T_4X_{13}$ (*T*: 遷移金属元素, *X*: Sn, Ge, Pb) において半金属または半導体特性を示す物質が報告されている[1, 2]。$Ce_3T_4Sn_{13}$ (*T*: Co, Rh)では、カイラル対称の低温相(立方晶 $I2_13$)における電気抵抗の温度依存性が小さい。これらは 1 K 未満の極低温まで常磁性状態であるが、15 K 以下での電気抵抗増大をもたらすスピン励起が 1 meV 以下に発達するに発達するという特徴を示す[3-5]。今回、類型物質 $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ (正方晶 $I4_1/amd$)を対象として、電気抵抗が 20 K までプラトーを示したあとに低温で増大する現象[6]の起源を探るために中性子非弾性散乱実験を行った[7]。

自己フラックス法で合成された $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ と $Lu_3Ir_4Ge_{13}$ の中性子非弾性散乱を J-PARC MLF BL14 (AMATERAS)で測定し、両物質の差から磁気励起を抽出した。60 meV までに Yb の結晶場分裂励起ピークはほとんど観測されず、Yb 4*f* 電子は伝導電子と強く混成していると考えられる。一方、図に示したように、20 K 以下で増大する 3 meV 以下の励起スペクトルを見出した。これまでに $Ce_3T_4Sn_{13}$ (*T*: Co, Rh)で観測したスピン励起と電気抵抗増大の相関に類似するが、そのエネルギースケールは $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ の方が大きい。さらにスペクトルの散乱ベクトル依存性から、常磁性ながら動的に反強磁性相関を持つことを見出した。これにより $Yb_3Ir_4Ge_{13}$ は反強磁気転移臨界点に近い常磁性状態にあり、スピンゆらぎが少数キャリアー散乱をもたらす。



[1] A. Ślebarski et al., PRB 88, 155122 (2013). [2] E. L. Thomas et al., J. Solid State Chem. 179, 1642 (2006). [3] Y. Otomo et al., PRB 94, 075109 (2016). [4] K. Suyama et al., PRB 97, 235138 (2018). [5] K. Iwasa et al., PRB 95, 195156 (2017). [6] B. K. Rai et al., arXiv:1805.01918. [7] K. Iwasa et al., arXiv:1810.11238.

MLF-BL12

S=1/2 擬一次元反強磁性体 $BaCu_2Si_2O_7$ の中性子非弾性散乱
Inelastic Neutron scattering in S = 1/2 quasi-one-dimensional antiferromagnet $BaCu_2Si_2O_7$

東大物性研、高エ研[A]
岩崎　友優、浅井　晋一郎、伊藤　晋一[A]、益田　隆嗣

スピン 1/2 ハイゼンベルグ一次元反強磁性鎖の基底状態は、スピン相関がべきで減衰するラッティンジャー液体であり、励起状態はスピノンであることが知られている。$BaCu_2Si_2O_7$ は Cu^{2+}イオンに局在した S=1/2 スピンが c 軸方向に強く相互作用する疑一次元反強磁性体として知られている。磁化率は 150 K にブロードなピークをもち J = 24.1 meV の Bonner-Fisher 曲線により説明された。9.2 K で反強磁性転移を有し[1]、コリニアな反強磁性秩序が基底状態となっている。転移温度以下における、中性子三軸分光器による低エネルギー領域の磁気スペクトル研究では、鎖間相互作用、相互作用の異方性、縦揺らぎ連続励起などが大きく着目されていた。一方、中性子源の性質上高エネルギーの測定は困難あったため、c 軸方向の主要な相互作用は 10 meV までの測定から 19.8 meV と見積もられた。今回我々は J-PARC のチョッパー分光器 HRC を用い、3 K から 100 K までの温度領域において、51 meV までの磁気スペクトルを測定した。

図 1 は転移温度以上の T = 15 K で測定された磁気スペクトルである。$\boldsymbol{q}$ = (0, 0, -1)からスピノン励起が立ち上がっている様子が観測される。スピノン励起の下限曲線は、磁化率から見積もられた J = 24.1 meV とした場合の白実線でよく説明された。一方、三軸分光器の見積られた J = 19.8 meV の曲線は白破線で示されているが、実験データから、ややずれている。今回、高エネルギー領域のスピノン励起を測定することにより、主要な相互作用を中性子非弾性散乱により正しく見積もることができた。

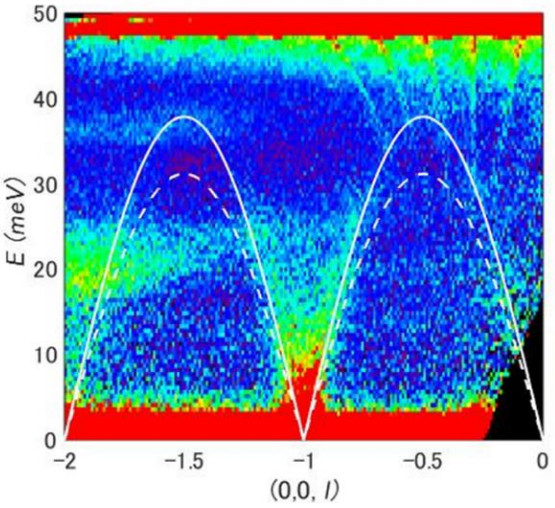


図 1　磁気スペクトル

[1] I.Tsukada *et al.*, Phys. Rev. B **60**, 6601 (1999).

Photon Factory BL-16A, 11B, 3A, 4C

$PrRu_4P_{12}$の秩序相における *p–f* 混成の変調構造の共鳴 X 線散乱による観測

Modulation of *p-f* hybridization in unconventional ordered phase of $PrRu_4P_{12}$ studied by resonant X-ray scattering

中尾 裕則[1], 田端 千紘[2], 岩佐 和晃[3]
KEK 物構研[1], 京大複合研[2], 茨城大フロンティアセンター[3]

充填スクッテルダイト MT_4X_{12}（希土類 M、遷移金属 T、プニクトゲン X）は、重い電子状態、金属・絶縁体（MI）転移、多極子秩序、超伝導といった多彩な物性を示し、多くの研究がなされてきた。結晶構造は X_{12} の 20 面体の中の空間に M が充填されたカゴ状構造をもち、カゴを形成している X の *p* 軌道からなる分子軌道とカゴの中の *f* 電子が強い混成を示すのが特徴である。この *p-f* 混成の強さが1つのパラメータとなり、スクッテルダイトにおける多彩な物性が発現すると考えられている。$PrRu_4P_{12}$ は、T_{MI} ～63 K という比較的高温で MI 転移を示し、相転移の起源として反強多極子秩序、電荷密度波などが提案されている。また、中性子非弾性散乱により強い *p-f* 混成状態が観測されるとともに、$T<T_{MI}$ で非等価となった2つの Pr サイトの結晶場の特異な温度依存性が報告された。[1]この結果は、*p-f* 混成状態が2つの Pr サイトで異なることを示唆しているものの、これまでに *p-f* 混成状態の観測例はない。

共鳴 X 線散乱は、原子の吸収端を利用することで、元素・電子軌道を選択的に観測できる実験手法である。そこで $PrRu_4P_{12}$ の秩序相における *p-f* 混成状態の観測を目指し、Pr や P の吸収端における共鳴 X 線散乱実験を行ってきた。[2] 今回、Pr $M_{4,5}$ 吸収端（～930 eV）で 100 反射における共鳴信号の観測にも成功した。これらの結果をまとめると、Pr $L_{2,3}$ 吸収端（$2p->5d$ 遷移）での共鳴信号と比較して、非常に強い共鳴信号が Pr $M_{4,5}$ 吸収端（$3d->4f$ 遷移）と P *K* 吸収端（1s->3p 遷移）で観測された。この結果は、2つの PrP_{12} サイトで Pr *4f* と P *3p* の電子状態が大きく異なること、つまり *p-f* 混成状態の違いを直接的に観測したものと期待される。このように共鳴 X 線散乱によりスクッテルダイトの物性を担っている *f* 電子と X の *p* 軌道を直接的に観測することが示せ、強相関電子系の混成軌道が支配する様々な物性を理解する上で重要な情報が得られる手法と期待できる。

[1] K. Iwasa et al., Phys. Rev. B **72** (2005) 024414, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1930 (2005).
[2] H. Nakao et al., J. Phys.: Conf. Ser. **969** (2018) 012118.

MLF / BL-02

高エネルギー分解能分光器 DNA で見る $Ba_2MnGe_2O_7$ の磁気励起

Magnetic Excitation in $Ba_2MnGe_2O_7$ by using High Energy Resolution Spectrometer DNA

長谷川舜介 [1]，林田翔平 [1]，浅井晋一郎 [1]，松浦直人 [2]，益田隆嗣 [1]
[1] 東京大学物性研究所，　[2] 総合科学研究機構

$Ba_2MnGe_2O_7$ は軌道角運動量 $L = 0$、スピン $S = 5/2$ を有する Mn^{2+}イオンが *ab* 面内で正方格子を形成する古典ハイゼンベルグ反強磁性体である。4K 以下で反強磁性秩序を示し、*ab* 面を容易面とした collinear な磁気構造をとる[1]。また 4K 以下で[110]方向へ磁場印加した場合に生ずる *c* 軸方向の電気分極はスピン依存 *d-p* 軌道混成機構によって説明される[2]。この機構では局所的に電気分極と磁気モーメントが結びつくために、電場によって局所的な磁気モーメントの制御が可能であり、その制御性は磁気異方性の大きさと関係している[3]。最近、類似物質である $Ba_2CoGe_2O_7$ において磁気異方性の大きさと電場による磁気モーメントの制御性に関する一連の研究が行われた[4, 5]。そこでは *ab* 面内の磁気異方性がスピンネマティック相互作用で説明されること、さらにそれが分極間相互作用と等価であることが明らかにされた。一方で、磁気異方性が大きいため電場により磁気モーメントを十分に制御することが困難であり、異方性の小さい物質での研究が求められていた。

本研究では、異方性が小さい $Ba_2MnGe_2O_7$ において、磁気異方性エネルギーの温度依存性及び *ab* 面内の磁気異方性項を含むスピンハミルトニアンの解明を目的とし非弾性中性子散乱実験を行った。期待される異方性ギャップの大きさは μeV オーダーであるため、背面反射型逆転配置 TOF 分光器 DNA を用いて高エネルギー分解能な実験を行った。その結果、過去の報告と一致するエネルギー幅 0.6meV 程度のスピン波励起を観測した。新たに 0.05 K では $Q = (1, 0, 0.5)$で 36μeV と 112μeV の磁気異方性ギャップを観測した。このギャップエネルギーは温度の上昇とともに小さくなり、$T = 2.5$K では 8μeV と 99μeV にまで減少した。研究会ではこの温度依存性と、スピン波励起を説明するスピンハミルトニアンについて議論する。

[1] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B. **91**, 100402(R) (2010).　[2] H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. B. **85**, 174106 (2012).　[3] J. S. White et al., Phys. Rev. Lett. **113**, 107203 (2014).　[4] M. Soda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 127205 (2014).　[5] M. Soda *et al.*, Phys. Rev. B. **94**, 099418 (2016).

MLF BL-14

異方的三角格子反強磁性体 $Ca_3ReO_5Cl_2$ における連続励起の検証

Interpretation of continuous excitations in the anisotropic triangular lattice antiferromagnet $Ca_3ReO_5Cl_2$

那波和宏[1]、平井大悟郎[2]、古府麻衣子[3]、中島健次[3]、廣井善二[2]、佐藤卓[1]
1 東北大多元研、2 東大物性研、3 J-PARC センター

磁気的なフラストレーションが強く働く系では磁気相関が発達するが磁気秩序は抑制され、分数励起を伴ったスピン液体状態が実現すると期待される。中でも異方的三角格子反強磁性体は、Cs_2CuCl_4 においてスピノンに類した連続的な励起スペクトルが観測された点において注目を集めた[1]。鎖間のフラストレーションによって一次元性が強くなりスピノンの特徴が生き残るという解釈がなされている[2]。しかし磁気励起を検証できる物質が Cs_2CuCl_4 とその類縁物質に限られており、さらなる実験的検証が必要となっている。

$Ca_3ReO_5Cl_2$ は Re^{6+}（S = 1/2）が異方的三角格子を組む反強磁性体である（図 1、[3]）。磁化率の温度変化から J = 41 K、J'/J = 0.32 と見積もられ、連続励起の存在が期待される。これを検証すべく、J-PARC MLF の冷中性子チョッパー型分光器 AMATERAS を用いて磁気励起を調べた。

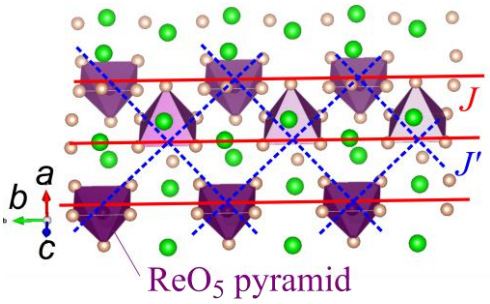


図 1 $Ca_3ReO_5Cl_2$ における異方的三角格子

図 2 に 3 K で測定した非弾性中性子散乱スペクトルを示す。その磁気励起はスピノン励起と同様に連続的である。一方で L（鎖間）方向にわずかに分散を持ち、K（鎖内）方向には 0.5 に関して非対称となる Cs_2CuCl_4 と共通の特徴も示す。講演では 0.3 K（$<T_N$ = 1.1 K）における磁気励起スペクトルを合わせて示し、一次元系を出発点として鎖間の相互作用を RPA により取り扱った近似的なシミュレーションとも比較しながら、スピノン描像の是非を議論する。

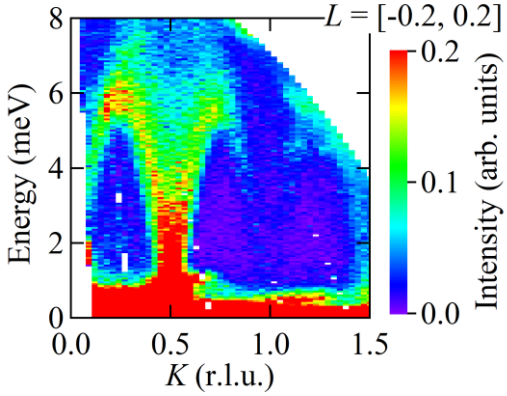


図 2 3 K における非弾性中性子散乱スペクトル。
E_i = 9.705 meV。

[1] R. Coldea et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1335 (2001); Phys. Rev. B **68**, 134424 (2003).
[2] M. Kohno et al., Nat. Phys., **3**, 790 (2007).
[3] D. Hirai et al., J. Am. Chem. Soc., **139**, 10784 (2017); submitted (2018).

MLF-S1，TRIUMF

マルチフェロイック物質 $MnWO_4$ のスピン揺らぎ
Spin fluctuation of the multiferroic material $MnWO_4$

佐賀山基 [A,B]，岡部博孝 [A]，阿部伸行 [C]，有馬孝尚 [C]，平石雅俊 [A]，
幸田章宏 [A,B]，石井祐太 [D]，小嶋健児 [E]，門野良典 [A,B]
KEK 物構研 [A]，総研大 [B]，東大新領域 [C]，東北大多元研 [D]，TRIUMF[E]

マルチフェロイック物質の磁気強誘電転移は，磁気秩序と強誘電秩序のどちらが主体であるのか議論に決着がついておらず，さらなる研究が望まれている．$MnWO_4$ は一種類の磁性イオン（Mn^{2+}）からなる比較的単純な構造であり，マルチフェロイックにおける磁性と強誘電性の結合に関する研究に適した物質である．$MnWO_4$ は温度が下がると，高温の常磁性相から共線的な不整合スピン密度波相（AF3），非共線的な不整合らせん磁気秩序相（AF2），共線的な整合反強磁性相（AF1）へと逐次相転移を示す．このうちで強誘電性を示すのは，AF2 のみである．

$BaTiO_3$ 等の従来型の変位強誘電体では，強誘電転移の前駆現象として，転移温度近傍で逆空間の広い領域にフォノンのソフト化が観測される．ところがマルチフェロイック物質では，磁気強誘電転移の前後でソフト化は観測されず，従来型と異なる振舞いを示す[1]．我々は磁気強誘電転移の前駆現象が，磁気的なスピン揺らぎの変化に現れると予想し，μSR 法により $MnWO_4$ の局所磁気状態を測定した．

図 1 に，AF3 近傍のゼロ磁場スペクトルを拡張型指数関数 [$A(t) = A\exp(-\lambda t)^{\beta}$] で解析した結果を示す．ミュオンスピン緩和率 λ^{β} には，T_N = 13.5 K で常磁性-AF3 の転移を示す鋭いピークが，T_2 = 12.7 K で AF3-AF2 の転移に相当するピークが見える．AF3 における指数のべき β は約 0.5 であり，この緩和が電子スピンの揺らぎによるものである場合，その揺らぎはマルコフ過程に基づく単一の相関時間では表せないことが判明した．当日は縦磁場下の実験結果も併せて，$MnWO_4$ の強誘電転移と Mn 電子スピンの揺らぎの相関について議論する．

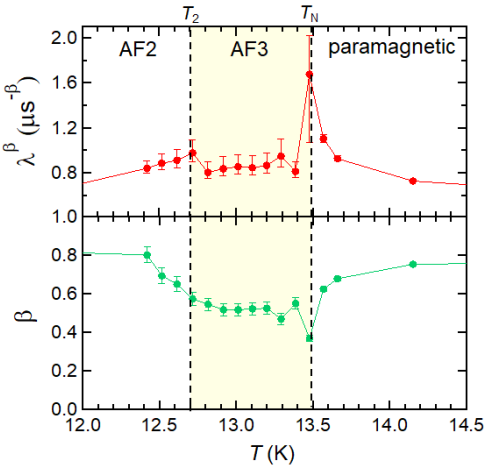


図 1 拡張型指数関数で解析した $MnWO_4$ のゼロ磁場μSR の緩和率 λ^{β} および指数 β の温度依存性．

[1] R. Kajimoto, H. Sagayama et al., PRL 102, 247602 (2009).

MLF-BL15

偏極中性子回折で見るゼオライトA中のカリウムクラスターの強磁性
Polarized Neutron Diffraction Studies on Ferromagnetism of Potassium Clusters in Zeolite A

中野岳仁[1]，大石一城[2]，松浦直人[2]
1 茨大理工，2 CROSS

アルミノ珪酸塩のゼオライトAでは，内径約 11 Å のαケージが単純立方構造で配列している（図1）．単位格子には 8 個のαケージが含まれ，格子定数は約 24.6 Å である．K^+イオンを含むもの（αケージ当たり：$K_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}$）に K 原子を吸蔵させるとαケージ中に K クラスターが形成される．そして，吸蔵原子数 n（= s 電子数）が $2 < n < 7$ の時に自発磁化が発現する．T_C も n に依存し，最高で約 8 K である．本研究では，中性子回折によりこの系の磁気構造やスピン密度の空間分布の情報を直接得ることを目的としている．

n = 4.0 の粉末試料について，偏極中性子を用いたいわゆる flipping ratio 法の実験を MLF の BL15 で行った．図 2 は温度 2.3 K，外部磁場 100 Oe での，（磁化と中性子スピンの向きが）平行・反平行における差分プロファイルである．これらの回折線は長距離秩序した磁気モーメントの強磁性成分に由来する．200 反射と 220 反射で符号が逆転しているのは，この間の q で磁気形状因子の符号が逆転していることに起因する．実空間でのスピン密度の広がりの大きさは 15 Å 程度と見積もられ，ナノクラスターに広がった s 電子スピンに起因する磁気散乱を観測できたと考えられる．さらに 111 反射も有意に観測されている．この結果から強磁性磁気モーメントの大きさが，図1の赤と青の矢印で示したように周期変調していることが直接的に言える．この系では隣接クラスター内のK^+イオン数が異なるという構造的変調（空間群：$F23$）が存在するが，それと磁性との関連が示唆される．

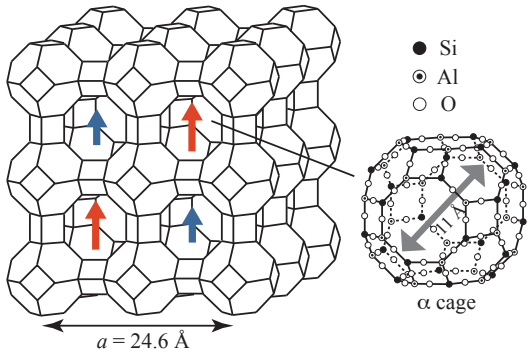


図１：ゼオライト A の結晶構造の模式図．赤と青の矢印は，ordered moment の強磁性成分を模式的に表している．

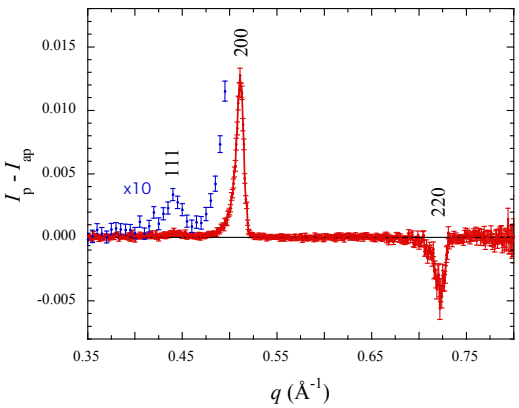


図２：ゼオライト A 中の K クラスターの偏極中性子回折パターンの差分プロファイル．

MLF MuonS1

μSR 法を用いた $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ の磁気相図の決定
Magnetic Phase Diagram of $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ determined by μSR method

町田一樹[1]、堀金和正[2]、藤井政徳[1]、岡部博孝[3]、小林夏野[1,2]、堀江理恵[2]、
石井博文[4]、久保園芳博[1,2]、幸田章宏[3]、門野良典[3]、秋光純[2]
岡山大学自然科学研究科[1]、岡山大学異分野基礎研究所[2]、J-Parc/KEK[3]、
台湾国立放射光科学研究センターNSRRC[4]

Sr_2IrO_4 はスピン S=1/2 を持つ反強磁性体であり，強いスピン軌道相互作用と電子相関によりモット絶縁体で実現する。さらに，理論計算[1]により電子ドープによる超伝導化が期待されている。La をドープすると，T_N(=240K)は減少し，さらに中性子散乱の手法により反強磁性秩序は x=0.08 付近において長距離的から短距離的に変化することが報告された[2]。しかし，Ir は中性子吸収断面積が大きいため中性子散乱の手法を用いて Ir の磁性を議論することは難しい。そこで我々は内部磁場に対して非常に敏感なプローブである μSR の手法を用いることにより La をドープした試料 $Sr_{2-x}La_xIrO_4$(x=0.05, 0.1, 0.15)の磁気的性質の解析を試みた。

図 1 に $Sr_{1.9}La_{0.1}IrO_4$ のゼロ磁場時間スペクトルを示す[3]。電子ドープを施した本系では長距離秩序に伴う回転成分は観測されずスペクトルの強い緩和が観測された。この結果は x=0.1 において長距離秩序が実現していないことを示している。時間スペクトルの大きな緩和を明らかにするため，我々は $\exp(-\lambda t)^{\beta}$ を用いて解析したところ磁気点付近の 180K においてβの減少が観測され 0.5 付近に近づくことが分かった。β=0.5 という値は Griffiths 相と呼ばれる局所的に反強磁性秩序が実現している相であり，このことからも 180K 以下では短距離秩序が実現しているものと思われる。当日は La 置換量を 0.05, 0.15 ドープしたものについても μSR 法により解析し，その結果判明した磁気的性質について報告する。

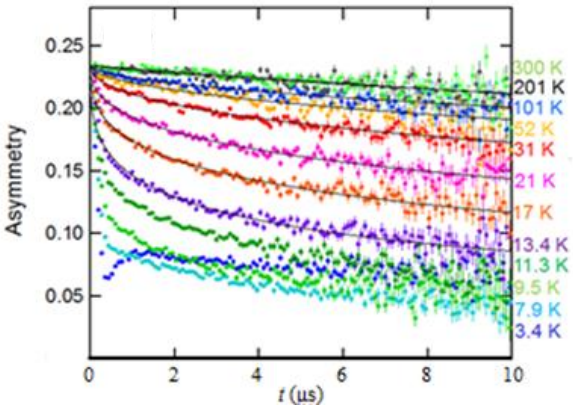


図 1. $Sr_{1.9}La_{0.1}IrO_4$ におけるゼロ磁場 μSR 時間スペクトル

[1] H. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 027002 (2013).
[2] Xiang Chen *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 075125 (2015).
[3]K. Horigane *et al.*, Phys. Rev. B **97** 064425 (2018).

ペロブスカイト $CaMn_{1-x}Sb_xO_3$ の結晶構造と磁気構造
Crystal and magnetic structure of perovskite $CaMn_{1-x}Sb_xO_3$

東北大学多元研、岩手大学理工 [A]、東工大 MSL[B]、KEK 物構研 [C]
関川暁、山本孟、石井祐太、木村宏之、谷口晴香 [A]、松川倫明 [A]、
東正樹 [B]、佐賀山基 [C]、本田孝志 [C]、大友季哉 [C]

ペロブスカイト型マンガン酸化物 $RMnO_3(ABO_3)$は、Mn^{3+}と Mn^{4+}の混合原子価数状態において強磁性金属相や電荷秩序相、絶縁体反強磁性相など多彩な電子相を作ることが知られている。本研究では $CaMn^{4+}O_3$ の B サイトへ Sb^{5+}を置換する($CaMn_{1-x}Sb_xO_3$)ことで電子ドープを行い、結晶構造や磁気構造の変化を調べた。過去の報告より、$x \geq 0.20$ で Mn-O 八面体回転パターンの変化による直方晶(空間群 *Pnma*)から単斜晶(空間群 $P2_1/m$)への構造相転移[1]や、x = 0.05、0.08 での磁場中冷却過程での起源不明の磁化反転を示すことが知られている[2]。

結晶構造の詳細を調べるため、KEK-PF BL-8B において放射光粉末 X 線回折実験を行った。上記の直方晶から単斜晶への転移が Sb 置換量の増加に加えて、温度変化によっても起こることが分かった。この結果から $CaMn_{1-x}Sb_xO_3$ についての温度−組成の詳細な相図が得られた。

J-PARC MLF NOVA において粉末中性子回折実験を行い、x = 0.05、0.10、0.20 の 3 試料の磁気構造について調べた。いずれの試料においても、Nèel 温度以下で *Pnma* や $P2_1/m$ では説明できないピークが観測された（図 1）。現在、これらを磁気反射と考えて、粉末回折データ解析ソフトウェア Z-Code を用いた磁気構造解析を進めており、詳細は当日発表する。

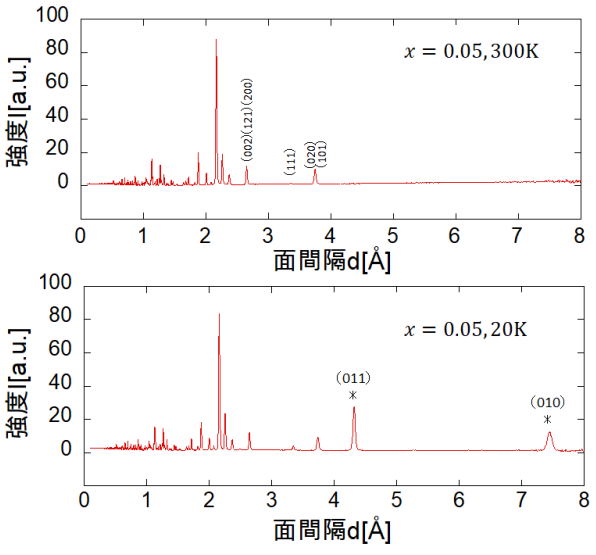


図 1. $CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O_3$ の粉末中性子回折パターン（300 K, 20 K）。＊印は *Pnma* や $P2_1/m$ では説明できないピーク。

[1]V.Poltavets J. Solid State Chem. 177, 1285 (2004).
[2]Y.Murano et al., Phys. Rev. B, 83, 054437 (2011).

MLF／BL-01

ホールドープ系超伝導体 $Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$ における磁気励起
High-energy spin excitations in hole doped $Ca_{1-x}Na_xFe_2As_2$

堀金和正[1]、中野将太郎[2]、木方邦宏[3]、梶本亮一[4]、池内和彦[5]、
秋光純[1]、李哲虎[3]
岡山大基礎研[1]、岡山大自然[2]、AIST[3]、J-PARC[4]、CROSS[5]

鉄系超伝導体において磁性と超伝導の相関関係を明らかにすべく、中性子散乱を用いたスピン揺動の研究が盛んになされている。これまで $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$[1]に代表される Ba122 系において研究が行われてきた。一方、Ca122 系はこれまで研究があまりなされておらずホールドープに対する磁気励起の全体像は未解明であった。そこで本研究では最適ドープ領域に近いホールドープ系超伝導体 $Ca_{0.44}Na_{0.56}Fe_2As_2$($T_c$=34K)の単結晶試料を作成し、J-PARC 中性子実験装置『四季』を用いることにより、これまで明らかにされていなかった高エネルギー領域にわたる磁気励起の全体像を明らかにすることを目的として研究を進めてきた。

図 1 に 4K における各エネルギー領域で(H,K)マップの結果を示す。Q=(0.5,0.5)で観測される磁気シグナルはエネルギーの増加とともにピーク幅が増大し、160meV まで磁気励起スペクトルを観測した。また、Ca122 系特有の 3 次元磁気相関を反映して L 方向は明確な分散関係を持ち(図 2)、少なくとも 20meV まで強い L 依存性を有することも明らかになった。更に T_c 以下で磁気シグナルが顕著に増大するレゾナンスピークを観測し、レゾナンスピークのエネルギー E_{res}=13.3meV と見積もった。過去に報告された ARPES 測定から $2\Delta/k_BT_c$=5.5 と見積もられており[2]2Δ は約 16meV と見積もられるが今回得られた E_{res} はそれよりも小さいことからスピン揺らぎを媒介とした $S_{\pm}$波を支持する結果が得られた。

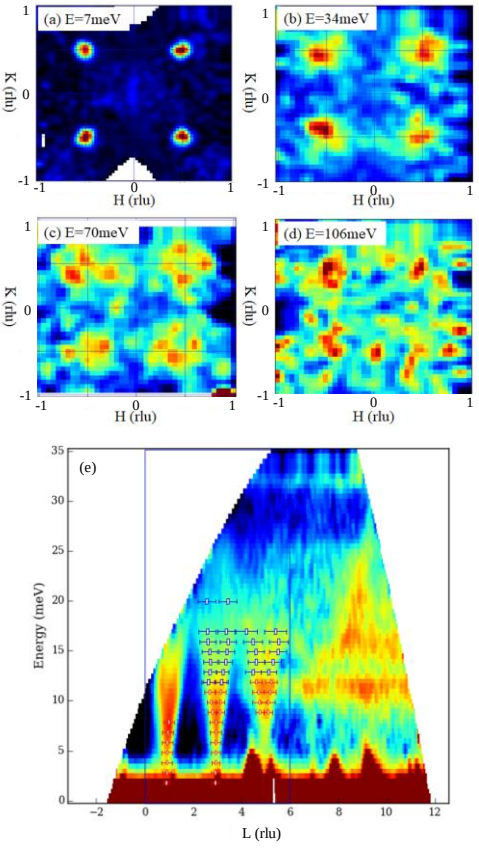


図 1 $Ca_{0.44}Na_{0.56}Fe_2As_2$ における(a-d)各エネルギーにおける(H,K)マップおよび(e)L 方向の分散関係

参考文献
[1] K. Horigane et al., Sci. Rep. **6**, 33303 (2016)
[2] D. V. Evtushinsky et al., Phys. Rev. B **87**, 094501 (2013)

PF-BL14A

単結晶 X 線回折による T'- $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (x = 0.10) の還元アニールによる構造変化の研究

Study of reduction effect on T'-$Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (x = 0.10) via single crystal X-ray structure analysis

御手洗誠[1,2]、坂倉輝俊[2]、木村宏之[2]、浅野駿[1,3]、藤田全基[3]、
洲村拓哉[4]、石本奨[4]、足立匡[4]、小池洋二[5]、岸本俊二[6]
1 東北大院理、2 東北大多元研、3 東北大金研、4 上智大理工、
5 東北大工、6 KEK 物構研

T'型銅酸化物超伝導体は、as-grown 状態では超伝導特性を発現せず、還元雰囲気中でアニールすることではじめて超伝導体になるとされている。しかしながら、還元前後の構造変化は未だ充分に理解されておらず、その解明が重要視されている。先行研究では、主に以下の二点が述べられている。ひとつは、伝導面である CuO_2 面の上下に頂点酸素と呼ばれる過剰酸素が存在し、それが還元によって除去されるというものである[1]。もうひとつは、還元によって母相とは異なる構造を持った第二相 RE_2O_3 が出現し[2]、as-grown 状態で観られた Cu 欠損を補償することで超伝導に最適な CuO_2 面が形成されるというものである[3]。以上を踏まえ、過去に我々は母物質である $Pr_{2-x}La_xCuO_{4+\delta}$ (x = 0, 0.6) (以下 PCO, PLCO) の還元前後における構造変化を単結晶 X 線構造解析により調査し、as-grown では 2 %前後の Cu 欠損が観られ、還元後には第二相 RE_2O_3 (*RE* = Pr, La)の析出と共に補償されていることが確認できた。更にこれらの試料では、as-grown 状態で 2 種類の *RE*O (*RE* = Pr, La) ブロック層が二層共存状態になっていたものが、還元後に単一相になることが新たに分かり、CuO_2 面だけでなく単位胞全体が超伝導に最適な状態になっていることが分かった。

また、不活性ガス中で行われた従来の還元アニール方法とは別に、低酸素分圧中でアニールすることで今まで超伝導特性が発現しなかったノンドープ領域での発現が薄膜試料において確認された[4]。これを踏まえ、同組成粉末で試料を覆い、真空中でアニールするプロテクトアニールという手法を使うことで、単結晶においてもアンダードープ領域での超伝導発現が確認された[5]。またプロテクトアニールのみの場合 T_c = 24.5 K であったが、これに加え低温アニールとダイナミックアニールという手法を用いることで(以下ダイナミックアニール試料)、T_c = 27.2 K に上昇することが確認されている。これらの還元手法の違いによる構造変化と従来の結果とを比較することで、より本質的な構造変化を理解できると考える。

以上を踏まえ、本研究では T' - $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_{4+\delta}$ (x = 0.10) (以下 PLCCO)のダイナミックアニールについて単結晶 X 線構造解析により調べると共に、過去に測定したプロテクトアニール試料や母物質である PCO, PLCO の結果とも比較した。測定は東北大多元研木村研究室と KEK-PF BL-14A にある 4 軸回折計を使用した。

母物質で観られた還元による *RE*O ブロック層の単一相化、as-grown で観られた Cu 欠損の補償と第二相の析出は PLCCO でも観られた。更に還元後でも母相の酸素席占有率は減少していないにも関わらず、BVS 法で見積もった Cu の結合価数はプロテクトアニール、ダイナミックアニールの順で減少しており、電子ドープされていることが示唆された。これには、還元の強さに比例して体積が増加する第二相が関与していると考えられる。詳細に関しては現在解析中である。

[1] P. G. Radaelli *et al.*, Phys. Rev. B **49,** 15322 (1994). [3] H. J. Kang *et al.*, Nature Mat. **6,** 224 (2007).
[2] H. Kimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74,** 2282 (2005). [4] O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469,** 924 (2009).
[5] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82,** 063713 (2013).

PF-BL8A

$PrTr_2Al_{20}$ (Tr = Ti, V)の精密結晶構造と結晶場の解析

Crystal structural and crystal electric field analyses in $PrTr_2Al_{20}$ (Tr = Ti, V)

奥山大輔[1], 辻本真規[2], 佐賀山基[3], 志村恭通[2,4], 酒井明人[2], 眞方篤史[2], 中辻知[2], 佐藤卓[1]
1 東北大多元研, 2 東大物性研, 3 高エネ機構、物構研, 4 広島大学

$PrTr_2Al_{20}$ (Tr = Ti, V)は基底状態が非磁性Γ_3であると考えられている。PrV_2Al_{20}では、磁化と電気抵抗に 2 チャンネルアンダーソンモデルの予想と同様な$\sqrt{}(T)$の温度依存性が低温で観測されている[1]。比熱測定では 0.6 K 付近で相転移が観測されており、反強的な四極子秩序が考えられている[1,2]。$PrTi_2Al_{20}$では電気抵抗の温度変化は T^2 の振る舞いを示している。また、2 K で強四極子秩序による異常が観測されている[2,3]。$PrTi_2Al_{20}$の結晶場レベルは中性子非弾性散乱よりΓ_3 (基底) -Γ_4 (5.61 meV) -Γ_5 (9.30 meV) -Γ_1 (13.5 meV)と報告されている[3]。一方 PrV_2Al_{20}では、中性子非弾性散乱による結晶場解析は行われておらず、$PrTr_2Al_{20}$ (Tr = Ti, V)の輸送特性の違い議論する情報が不足している。我々は放射光回折実験を行い、得られた精密結晶構造パラメータを用いて PrV_2Al_{20}の結晶場レベルを決定することを試みた。

実験は KEK-PF の単結晶構造解析ライン BL-8A で行った。得られたデータより $PrTi_2Al_{20}$及び PrV_2Al_{20}の室温での結晶構造解析を行った(図 1(a,b))。点電荷モデルで結晶場レベル計算を行い、$PrTi_2Al_{20}$で報告されている中性子非弾性散乱スペクトルを説明する Al の価数を求めた。この Al の価数と PrV_2Al_{20}構造パラメータを使用し結晶場レベル計算を行うと、Γ_3 (基底) -Γ_4 (5.6 meV) -Γ_5 (11.1 meV) -Γ_1 (13.5 meV) となった[4]。

[1] M. Tsujimoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **113**, 267001 (2014). [2] A. Sakai *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 063701 (2011). [3] T. J Sato *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 184419 (2012). [4] D. Okuyama *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 015001 (2019).

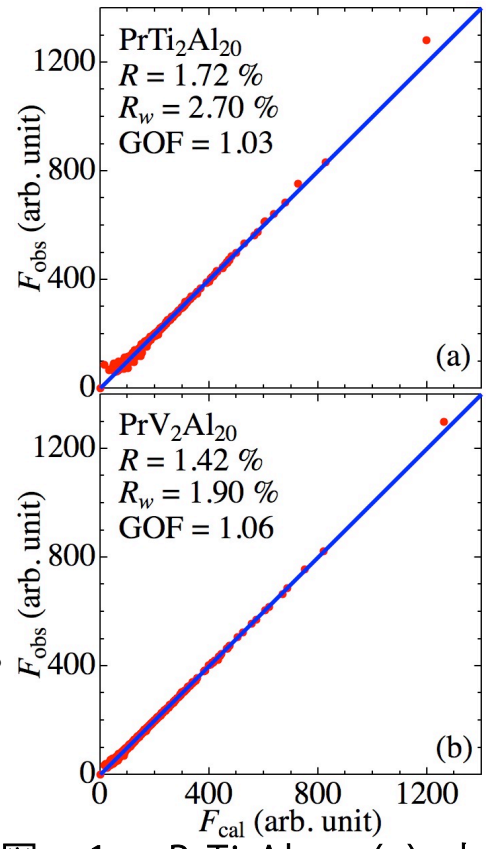


図 1: $PrTi_2Al_{20}$ (a) と PrV_2Al_{20} (b)の観測構造因子と計算構造因子の比較。

BL-18C

金属二重鎖系 $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$ の結晶構造と超伝導への圧力効果

Pressure effect on the crystal structure and superconductivity of the metallic double chain system $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$

谷口晴香[1]，高橋陸[1]，村上真俊[1]，熊谷凌[1]，中山敦子[1]，松川倫明[1]，
中野智志[2]，萩原亮[3]，佐々木孝彦[4]，大野義章[5]，佐野和博[6]
1 岩手大理工, 2 NIMS, 3 京都工芸繊維大工, 4 東北大金研,
5 新潟大理, 6 三重大工

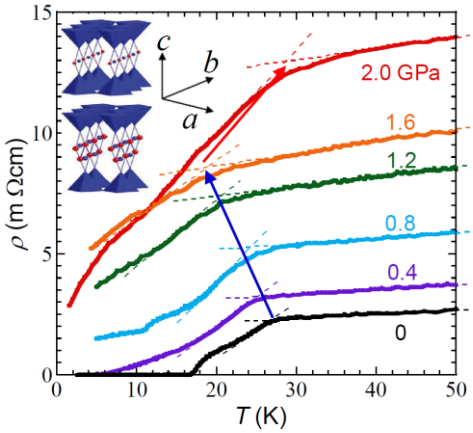


図 1: $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$ の電気抵抗率の温度依存性[2]。圧力媒体はフロリナート。破線の交点は超伝導転移温度のオンセットを示す。

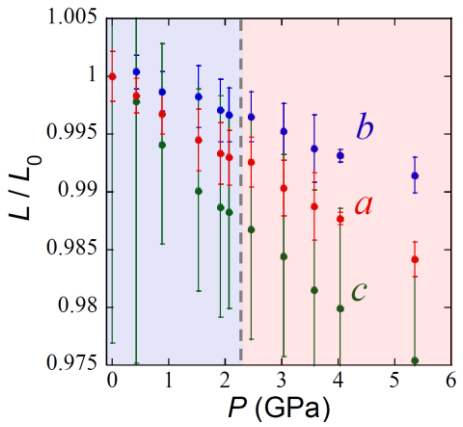


図 2: $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$（斜方晶 *Ammm*）の格子パラメータの圧力依存性。圧力媒体は He ガス。エラーバーはメインピークの反値幅をもとに評価した。低圧と高圧ではデータ点が異なる曲線上に乗って見える。その相境界の目安を破線で示す。

$Pr_2Ba_4Cu_7O_{15-d}$(Pr247)はペロブスカイト結晶構造を有し、真空還元処理によって超伝導を発現する[1]。他の銅酸化物超伝導体とは異なり、Pr247 では CuO_2 面がキャリア層、CuO 二重鎖が伝導層を担う点が特徴である。これまで我々は Pr247 の電気抵抗の圧力依存性を調べ、超伝導オンセット温度 T_c のリエントラント性(図 1)[2]を発見した。一般には、圧力によって鎖方向より鎖間の原子間距離が顕著に縮み、二重鎖モデルの相図[3]において t_{pp}/t_{pd} が上昇して超伝導は抑制されると予測される。しかし、T_c リエントラントはこのシンプルな予想に反するため、起源解明には圧力下の格子パラメータの情報が不可欠である。

そこで本研究では放射光を用いて室温で高圧粉末X線回折実験を行った。メインピークの位置から格子パラメータを見積もったところ(図 2)、*a*, *b*, *c* いずれの圧力依存性も 2.3 GPa 付近にキンクを持つことを見出した。この室温構造解析の結果は、低温での T_c リエントラントとの対応が示唆される。*b*、*c* の顕著な収縮はそれぞれ t_{pp}/t_{pd} の抑制、キャリア数の増大によって T_c を上昇させうる。また、*a* の収縮は次元クロスオーバーによって二重鎖モデルの相図自体を変化させうる。

[1] M. Matsukawa *et al.*, Physica C **411**, 101 (2004).
[2] Y. Nakarokkaku *et al.*, JPS 72nd Annual Meeting, 18aK-PS-48 (2017).
[3] K. Sano *et al.*, JPSJ, **74**, 2885 (2005).

PF-BL2A

軟 X 線 ARPES によるトポロジカル半金属の 3次元バルク電子構造の研究
3 dimensional bulk band structure of topological semimetals by soft-xray ARPES

相馬清吾・東北大学 CSRN/AIMR

トポロジカル絶縁体の存在が実証されて以降、トポロジーによる物質の指数付けは、準粒子の励起スペクトルにエネルギーギャップのある系に集中しており、ここ数年の短い間に、トポロジカル結晶絶縁体やトポロジカル超伝導体などの新物質が報告された。近年、励起スペクトルにギャップのない半金属においてもトポロジカル物質相の存在が予測され、大きく注目されている。トポロジカル半金属は、伝導帯と価電子帯が交差するエネルギー縮退点の電子構造により、3つの物質相「ディラック半金属」「ワイル半金属」「線ノード半金属」に分類される。トポロジカル半金属は、異常ホール伝導、カイラル量子異常など、数々の巨視的量子効果を引き起こす。その一方で、フェルミ準位近傍における線形なバンド分散は、超高キャリア移動度、非飽和巨大磁気抵抗などの特異な物性をもたらす。このような新たな物質相を実現する物質の探索・開発は、世界的に熾烈な競争状態にある。このトポロジカル半金属の物質開発と探索には、3次元運動量空間におけるバルク電子状態のエネルギー縮退の電子構造を精密に決定する必要があり、放射光を駆使した高精度の ARPES が重要な役割を果たしている[1-5]。

例として、図1にミラー対称性により縮退線が保護された CaAgAs のフェルミ面の計算と SX-ARPES の結果を示す。この物質はディラック型の線形バンド分散がフェルミ近位近傍で交差するノードをもち、これがブリルアンゾーン中で1次元のリングを構成する。この物質では、ディラック型のバンド分散の他にフェルミ面を作るバンドがないため、環状の線ノードの物性を、輸送実験などで直接測定できることが期待される。本講演では、幾つかのトポロジカル半金属の候補物質について、放射光施設を用いて行った研究結果について議論する。

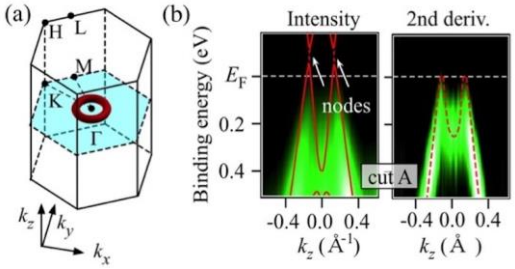


図1 (a)第一原理計算によるCaAgAsのフェルミ面, (c)ARPESスペクトルの強度プロットと二回微分強度プロット[4].

[1] S. Souma *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 161112R (2016). [2] D. Takane *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 121108R (2016). [3] K. Nakayama *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 125204 (2017). [4] D. Takane *et al.*, npj Quantum Materials, **3**, 1 (2018). [5] D. Takane *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 041105R (2018).

使用ステーションなし

軟磁性体薄膜におけるヒステリシス損とマトリクス相交換相互作用

Effects of exchange interaction of matrix phase on hysteresis losses in magnetic thin film

塚原宙、小野寛太
高エネルギー加速器研究機構　物質構造科学研究所

軟磁性体は磁気シールド材料や電磁鋼板に使用されている。これらの磁性材料は交流磁場下で使用さるため着磁および減磁過程を繰り返す。その際エネルギー損失が発生しデバイスの高性能化を妨げる原因となっている。エネルギー損失の一因は保持力による磁化応答速度の外部磁場からの遅延である。よって軟磁性体の高性能化では保持力の減少が求められる。

Herzer によると等方的ナノ結晶磁性体材料では結晶粒間に働く交換相互作用により保持力が減少する。磁壁幅が結晶粒径を超えると各結晶粒の異方性磁場が平均化され結晶磁気異方性が減少する。結晶粒間はアモルファスで構成されるマトリクス相で構成される。よってマトリクス相における交換相互作用は保持力において重要な役割を持つと予想される。

我々はマトリクス相における交換相互作用と軟磁性体におけるエネルギー損失との関係を調べるためマイクロマグネティックシミュレーションを実行し計算結果を解析した。シミュレーションでは粒経が約 80nm と約 580nm の結晶粒から構成される2つのモデルを使用した。結晶粒を構成する物質は鉄を想定した。またマトリクス相における交換相互作用の大きさを変化させ磁化ダイナミクスの変化を調べた。シミュレーションは有限差分法を使用し、磁化ダイナミクスは Landau–Lifshitz–Gilbert 方程式を用いて計算した。

シミュレーション結果から軟磁性体内における磁化ダイナミクスは粒径およびマトリクス相の交換相互作用に大きく依存することが明らかになった。粒径が小さいモデルでは反転核が多数生成し磁化反転した領域が結合することで着磁する。これに対し粒径が大きい結晶粒から構成されるモデルでは反転核の密度が小さく磁壁が結晶粒内を移動する。磁壁の移動速度は外部磁場の変化（100MHz）に比べ遅いため大きな結晶粒を持つモデルのエネルギー損失は大きくなる。本発表では粒径サイズと保持力と関係および磁化ダイナミクスの詳細について発表する。

MLF-BL12

金属反強磁性体 $CeRh_2Si_2$ の磁気励起の観測
Magnetic excitation on metallic antiferromagnet $CeRh_2Si_2$

齋藤 開[1]、横尾哲也[1]、羽合孝文[2]、益田隆嗣[3]、
今布咲子[4]、日髙宏之[4]、網塚浩[4]、伊藤晋一[1]
1 KEK-KENS、2 KEK-PF、3 東大物性研、4 北大理

近年、複数の磁気イオンサイトを一つのクラスターとして考え、それの持つ対称性から特定の多極子秩序とみなせる、とする理論が注目を集めている[1]。私たちはこの理論を基に、候補物質と提案されたUNi_4Bのほか、$CeRh_2Si_2$、$CeRu_2Al_{10}$において電流誘起の磁化現象を発見した[2]。電気磁気効果（ME効果）の発現はこれまで金属系においては報告が殆どない奇パリティ多極子の秩序を期待させる。しかし、$CeRh_2Si_2$、$CeRu_2Al_{10}$については結晶の対称性からME効果が発現しえないはずであることが未解決の課題として残っている。そこで私たちは磁化とは異なるプローブを用いて系の対称性を改めて確認し、それがもたらす物性を観測することを目指している。本講演ではJ-PARC/MLFのBL12HRCで行われた単結晶$CeRh_2Si_2$における非弾性中性子散乱実験について報告する。

速水らの一次元鎖における理論計算[3]によれば、局所的な空間反転対称性の破れに由来して系が交代的なDM相互作用を持つ場合は、反強磁性秩序に伴いマグノンバンドのスピン依存のない非対称なシフトが生じる。本研究の目標はこの磁気励起の変調を観測することである。

$CeRh_2Si_2$の結晶構造は$ThCr_2Si_2$型の正方晶(空間群:I4/mmm, D_{4h}^{17}, No.139)である。この構造では、Ceイオン位置は空間反転中心である。本系はT_{N1} = 36 KとT_{N2} = 25 Kで逐次の反強磁性相転移を示す。各相はそれぞれ、秩序波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ = [1/2,1/2,0]と[1/2,1/2,1/2]+[1/2,1/2,0]で特徴づけられる。どちらの相においても、Ceが磁気モーメントを持ち、c軸を向いて整列している。ME効果はT_{N1}とT_{N2}の間の中間相でのみ観測されている。測定に用いた単結晶試料は、北大網塚研究室においてCzochralski法により作製された。複数試料の軸立て、軸揃えには東大物性研益田研究室の大強度Laue装置を使用した。本講演ではまずT_{N2}以下の低温相におけるデータを紹介し、過去の粉末における先行研究[4]と比較する予定である。

[1] S. Hayami *et al.*, Phys. Rev. B 90 (2014) 024432 など. [2] H. Saito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 87, 033702 (2018). [3] S. Hayami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 053705 (2016). [4] T. Willers *et al.*, and A. Severing, Phys. Rev. B 85, 035117 (2012).

PF-BL8A、BL8B

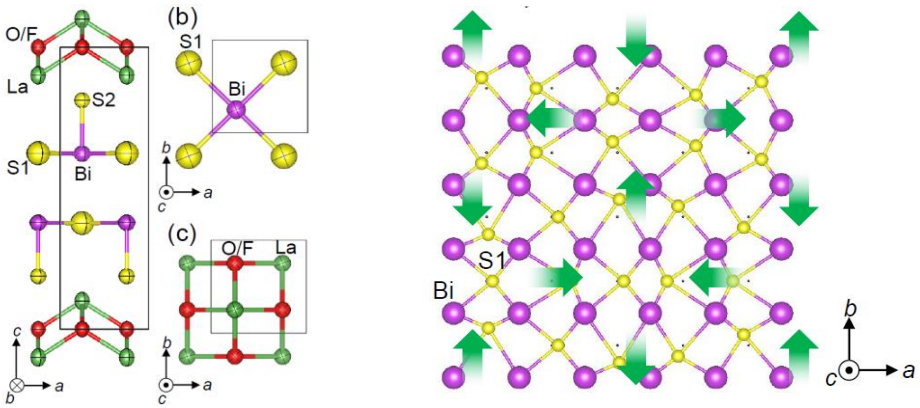
放射光 X 線を用いた $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ の格子変調パターンの決定

Determination of long-period lattice modulation in $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ using synchrotron radiation x-ray

佐賀山遼子[1] 佐賀山基[1]、梶谷丈[2]、
長谷川巧[3]、熊井玲児[1]、 村上洋一[1]、 東中隆二[2]、 松田達磨[2]、 青木勇二[2]
1 高エネ機構物構研、2 首都大院理、3 広大総合科

層状 BiS_2 系超伝導体 $REO_{1-x}F_xBiCh_2$(RE:希土類元素、Ch:カルコゲナイド)はブロック層 $REO_{1-x}F_x$ と伝導層 $BiCh_2$ が c 軸方向に積層した構造を有する[1]。Bi6p 軌道と S3p 軌道が混成して一次元性が強い伝導バンドを形成し、その強いネスティング条件により電荷密度波秩序が期待されている[2]。希土類を変えることより伝導層面内に異方的な化学圧力を印加できるため、超伝導転移温度に大きな影響を与えることが報告されている[3]。我々はこれまでに大きな化学的圧力効果が期待される $LaO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$ の単結晶放射光 X 線回折実験を行い、T* ~ 260K 以下において非整合長周期変調構造($\boldsymbol{q}$ = (z　z　0.5), z ~ 0.207）が現れることを報告した。

本研究ではその変調パターンを決定するために　T*以下において平均構造を決定し、超格子反射の消滅則を調べた。その結果、BiS 面において S が横波型で変調していることが明らかになった。これは予想されていた電荷密度波秩序による変調構造とは対称性が異なる。その発現メカニズムについて議論する。



[1] Y. Mizuguchi, J. Phys. Chem. Solids **84**, 32 (2015).
[2] H. Usui, K. Suzuki, and K. Kuroki, Phys. Rev. B **86**, 220501(R) (2012).
[3] Y. Mizuguchi, *et al.*, Sci. Rep. **5**, 14968 (2015).

PF BL-6C

蛍光 X 線ホログラフィーによる A サイト秩序型ペロブスカイト $CaCu_3Ti_4O_{12}$ の局所構造の研究

Local Structure Study of A-site Ordered Perovskite $CaCu_3Ti_4O_{12}$ by means of X-ray Fluorescence Holography

[1] 上出晴輝、[1] 任皓駿、[1] 渡辺孝夫、[2] 八方直久、[3] 木村耕治、
[3] 林好一、[4] 細川伸也、[1] 手塚泰久
[1] 弘前大院理工、[2] 広島市大情報、[3] 名工大院工、[4] 熊本大院先端

A サイト秩序型ペロブスカイト $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (以下 CCTO)は、100K~600K の温度領域で $\varepsilon \sim 10^4$ と巨大な誘電率を示す一方で、約 100K 以下で構造相転移を伴わず誘電率が急激に減少する誘電異常を示すことが報告されている[1]。しかし、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、蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)を用いて、CCTO の局所結晶構造の研究を行った。実験は、BL-6C で行い、試料は単結晶 CCTO の(100)面を用いた。これまでに行った室温と誘電異常温度以下の 80K での測定に加えて、誘電異常温度直上の 120K で測定を行った。

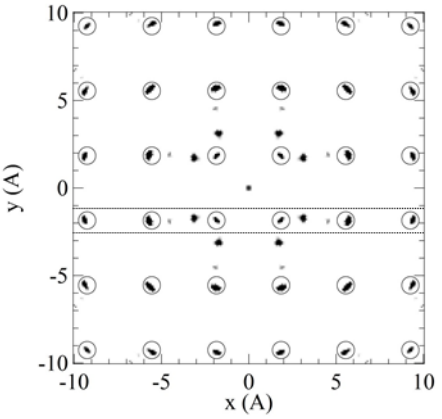


図 1: Cu *Kα* 蛍光 XFH による最近接 Ti の原子像。

図 1 は、Cu *Kα* 蛍光による XFH 測定から求めた最近接 Ti 面の原子像である。X 線回折実験[2]による原子位置を白丸で示してある。XFH は原子位置をほぼ再現しているように見えるが、一部に一致しない像も見られる。これは、XRD では得られなかった局所構造を観測したと考えられる。

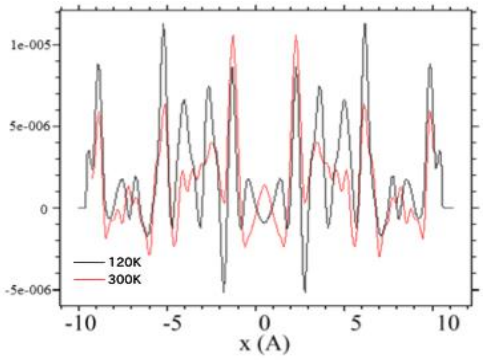


図 2: 図 1 の点線で挟まれた領域(y=1.85Å)の断面図。

図 2 は、図 1 の点線で挟まれた領域(y=1.85Å)の断面図である。黒線が 120K、赤線が 300K の実験データである。温度変化でピーク強度が変化していることが判る。室温では Ti 位置が不安定であるために強度が弱くなっているが、低温で安定化することでピークが明瞭となり強度も増加したと推測される。講演では、80K の結果も含めて、誘電異常温度前後での局所構造の温度依存性を報告する予定である。

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, Solid State Commun., **115**, 217 (2000).
[2] B.Bochu, *et al.*, J.Solid State Chem.**29**,291(1979).

MLF-S1

$InGaZnO_4$ バルク単結晶における格子間水素の電子状態
Electronic structure of interstitial hydrogen in bulk single-crystalline $InGaZnO_4$

KEK 物構研 [1], TRIUMF[2], 総研大 [3], 東理大理 [4]
平石雅俊 [1], 小嶋健児 [2], 岡部博孝 [1], 幸田章宏 [1,3], 門野良典 [1,3],
小林裕樹 [4], 宮川宣明 [4]

In-Ga-Zn-O（通称 IGZO）は高移動度を示すワイドギャップ酸化物半導体であり、アモルファス膜では既に様々な家電製品のディスプレイ駆動用透明半導体として実用化されている。しかしながら、薄膜トランジスタ（TFT）での応用上の問題として、ゲートにマイナスの電圧をかけて光照射を行うと閾値電圧がマイナス側にシフトする現象が知られており、水素がその特性に関して重要な役割を果たしていることが指摘されている [1]。

我々はこれまで、IGZO における水素の電子状態（荷電状態、格子間位置）を調べる目的で、多結晶 IGZO のミュオンスピン回転実験（μSR）を J-PARC MLF の S1 ビームラインにて行なってきた [2]。Mu^+は物質中で水素の軽い同位体として振る舞い、電子や核磁気との超微細相互作用からその局所状態を知ることができる。特に、単結晶試料を用いる場合は、ミュオンがプローブする磁場分布の外部磁場依存性や結晶軸に対する角度依存性の測定などから、より詳細にその電子状態を調べることができる。そこで本研究では、近年合成が可能になった大型のバルク単結晶 IGZO [3] を用いてμSR 実験を行った。

実験の結果、As-Grown 単結晶試料に打ち込まれたミュオンは全て反磁性状態の Mu^+または Mu^-状態（それぞれ H^+、H^-に相当）となっていることが明らかになった。これは、多結晶試料やアモルファス膜でも同様であり [2]、IGZO 中で水素が電気活性を示すことの実験的証拠である。Mu^+の場合は電気陰性度の大きな酸素と O-H 状の結合をしていると考えられ、Mu^-の場合は酸素欠損位置に入っていると推測される。また、観測された内部磁場分布（核磁気モーメントを有する核種である In と Ga からの双極子磁場）の大きさは、多結晶体やアモルファス薄膜での結果とほぼ同程度であることから、ミュオン近傍の局所構造が結晶性に関わらずほぼ不変であることを示唆している。講演では、角度依存性/外部磁場依存性の測定結果や酸素アニール試料の実験結果についても報告し、IGZO 中における希薄水素の電子状態について議論する予定である。

[1] Hongfei Li, *et. al*, Sci. Rep. 7, 16858 (2017)
[2] 小嶋健児, 他, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 19a-F202-10 (2018)
[3] 小林裕樹, 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 20a-PA4-12 (2018)

MLF-S1/TRIUMF

Sr_2IrO_4における誘電特性と電気磁気効果

Dielectric property *and Magnetoresistance* in Sr_2IrO_4

[1]宮崎正範、[1]石原瑞稀、[1]木下拓海、[1]西山勇弥、[1]磯田広史、[2]平石雅俊、[2]岡部博孝、[2]小嶋健児、[2]門野良典、[3]石川喜久、[2]神山崇、[1]戎 修二、
1 室蘭工業大学、2 KEK 物構研、3 CROSS

Ruddlesden-Popper 型単層 Ir 酸化物 Sr_2IrO_4 は、70-90 K 付近で磁化の減少と共に誘電率のピークを示し、さらにピークの低温側では、誘電率が磁場依存性を示すことから電気磁気効果がG. Cao らにより示唆されている[1]。一方で、これらの測定に用いられた試料は flux 法により育成された単結晶であるが、B. J. Kim らのグループによると、綺麗に育成された単結晶試料においては、先に述べたような磁化の減少は観測されないと報告している。さらに、育成条件によって低温から高温の間の中温域において磁化にhump や低温でglass 的な振る舞いを示すようになることから、誘電率の異常は、格子欠陥によるものではないかという疑いが持たれている。また、二層型の $Sr_3Ir_2O_7$ 相が混入してしまうことも知られている[2,3]。

我々は、このような振る舞いが物質本来の性質であるかどうか明らかにするために、まず単相であることが明らかである多結晶試料を用いて、AC 電気抵抗や誘電率などの測定を試みたところ、電気抵抗や誘電率に周波数依存性が観られた。講演では、同じ試料を用いてこれまで測定されたμSR の結果や X 線回折実験の結果と比較しながら、電気磁気効果や電荷秩序の起源について議論を行いたい。

[1] S. Chikara, *et, al*., Phys. Rev. B **80**, 140407 (2009).
[2] N. H. Sung, *et, al*., Phil. Mag. 96, 413-426 (2016).
[3] Y. K. Kim, *et, al*., Nature Phys. 12, 37-41 (2015).
[4] M. Miyazaki, *et, al*., Phys. Rev. B **91**, 155113 (2015).

MLF-S1

ハロゲンの違いが鉛ハライドペロブスカイト結晶の μSR 時間スペクトルに与える影響
Effect of difference of halogen in lead halide perovskites on Muon-spin relaxation spectra

田中仙君 1、幸田章宏 2
1 近畿大 理工、2 KEK 物構研

近年、新しい光機能性材料として、有機無機ハイブリッド鉛ハライドペロブスカイト（Hybrid organic–inorganic lead halide perovskites; HOIPs）材料[1]が注目されている。HOIP 材料は1 μs にもおよぶ非常に長いキャリア寿命を持つことに加えて、低温で結晶成長し、溶液プロセスによる成膜が可能であることから、低コストで作製できる光機能性デバイス材料として太陽電池や LED、フォトディテクター等への展開が期待されており、様々な組成の新規材料探索が進められている。

また、HOIP 材料は応用上の観点からだけではなく、基礎科学の面からも興味深い特性をもつ。例えば、HOIP 材料の中でもっとも広く研究されている材料の一つに $CH_3NH_3PbI_3$（$MAPbI_3$）がある。$MAPbI_3$ 薄膜は 1～10 cm^2/Vs 程度の移動度を持つが、この値と同程度の移動度を持つ他の半導体材料と比較するとかなり長いキャリア寿命を示し、またそれに伴う長いキャリア拡散長（1～10 μm）を持つことが知られている。$MAPbI_3$ におけるこの長い拡散長の起源については、強誘電性ドメインの存在、有機カチオンの運動を伴う巨大なポーラロン形成などが検討されているが、まだ結論に至ってはいない。そこで、μSR 測定を通じて、鉛ハライドペロブスカイトを構成する有機基やハロゲンの種類がキャリアの運動に対して与える影響について検討することを考えている。

本研究では、ハロゲンの異なる三種類の鉛ハライドペロブスカイト $MAPbI_3$、$MAPbBr_3$、$MAPbCl_3$ の単結晶についてμSR 測定を行った。その結果、ハロゲンの違いによるμSR スペクトルへの影響は小さく、ミュオンは有機基の近傍でトラップされている可能性が高いと考えられた。しかし、$MAPbI_3$ 粉末についてのμSR 実験[2]では、有機カチオンがμSR スペクトルに与える影響は小さいとの主張がなされており、引き続き検討が必要である。

[1] T. M. Brenner *et al.*, Nat. Rev. Mater. 1, 15007 (2016).
[2] D. W. Ferdani *et al.*, arXiv:1801.03845 [cond-mat.mtrl-sci]

BL7C

光触媒 Au/TiO_2 の電子状態と触媒活性の相関
Correlation of catalytic activity with electronic states in photocatalytic Au/TiO_2

中島伸夫、大城佳祐・広島大学

金ナノ粒子を担持した TiO_2 は可視光活性を示すため、人工光合成物質への応用が期待されている。金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）が可視光活性の鍵であるが、母体の TiO_2 の電子状態とどのように結びついて活性が現れるのかは解明されていない。本研究の目的は、蛍光 X 線を高いエネルギー分解能で検出することで測定される X 線吸収分光法（HERFD-XAS）を用いて、Au/TiO_2 の電子状態と触媒活性の関係を解明することである。

HERFD-XAS は、入射 X 線エネルギーを連続的に変えながらその都度 Ti *K* 吸収端の共鳴 X 線発光スペクトルを測定して二次元強度図を作成することにより取得した（図 1(a)）。入射 X 線軸に射影して得られる全蛍光収量スペクトル（TFY-XAS）を上に示す。Ti 3*d* 電子状態を反映した 4 つのピークが観測され、二次元強度図でも対応する発光ピークが観測された。注目すべき特徴として、局在 t_{2g} 準位に対応する弱い構造（一点鎖線枠）は発光エネルギー（縦軸）が Ti $Kb_{1,3}$ 線より約 2 eV 低エネルギー側に現れることが挙げられる。局在 t_{2g} ピーク付近（一点鎖線）を入射 X 線軸に射影して得られる HERFD-XAS を図 1(b)に示す。局在 t_{2g} ピークは、紫外光照射によって高エネルギー側へエネルギーシフトすることが明らかになった。可視光領域の反射強度測定と触媒活性測定（図 1(c)）の結果、Au/TiO_2 粉末は LSPR により 525 nm 付近の光を共鳴吸収して可視光活性を発現することが分かった。これらの結果から、金ナノ粒子から TiO_2 に電子が供給され、Ti 局在 3*d*-t_{2g} 準位の局在性が緩和されることで、Au/TiO_2 粉末の可視光触媒活性が向上することが明らかになった。

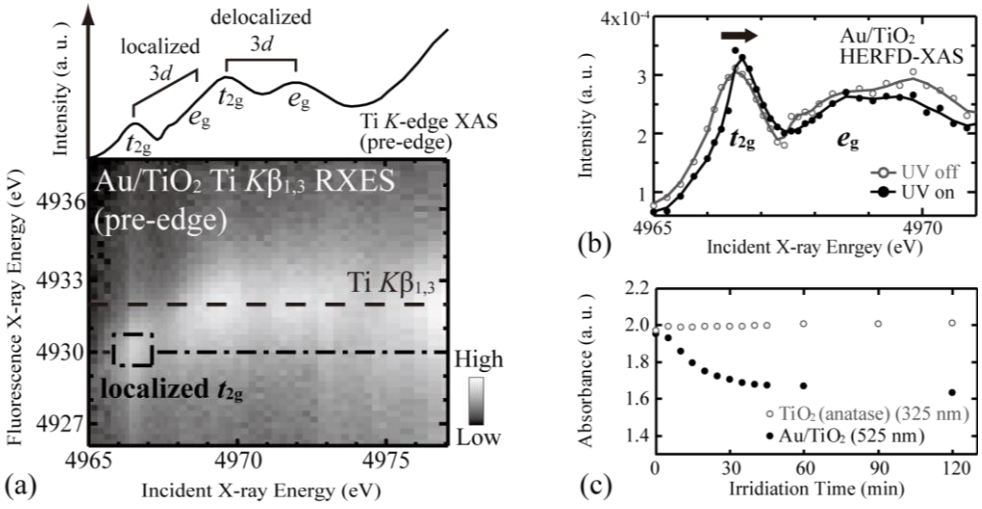


図 1. (a) Au/TiO_2 の Ti pre-*K* 吸収端領域の共鳴 X 線発光の二次元強度図。(b) (a) の局在 t_{2g} ピーク付近を入射 X 線軸に射影して得られた紫外光照射時／非照射時の HERFD-XAS スペクトル。(c) 励起光照射によるメチレンブルー水溶液の 662 nm の吸光度の時間変化。

MLF-BL08

SuperHRPD-JPARC の超高分解能を用いた $SrTi^{18}O_3$ 強誘電相の研究

Super high resolution of SuperHRPD JPARC and Stufy of Ferroelectric Phase on $SrTi^{18}O_3$

[1,2,3] 野田幸男, [3,5] 石川喜久, [3,4] 萩原雅人, [3] 鳥居周輝, [3,4] 神山崇, [2] 鬼柳亮嗣, [6] 伊藤満 ([1] 東北大・[2] 原研 J-PARC・[3] KEK 物構研・[4] 総研大・[5] CROSS・[6] 東工大フロンティア材料研)

酸素を同位元素置換した $SrTi^{18}O_3$ は $SrTi^{16}O_3$ と違って 24K で強誘電相転移することが知られている[1]. しかしながら, その構造は未だ確定していない. 我々は, J-PARC MLF BL08 の SuperHRPD を用いて高分解能粉末回折実験でこの問題の解決を目指してきた. SHRPD の分解能の最終目標は Δd/d=0.03%であり, これが実現できればSTO18の問題は解決するとシミュレーション結果から予想されている. 最近になり, 背面検出器の 175.3° >2θ>174.6° 赤道面近くの特別に高分解能の領域のみを使用した超高分解能解析により, Si 粉末試料でこの目標に達した.

SrTiO3 は 110K で構造相転移を行い cubic から tetragonal に相転移するが, 相転移で分離しない(222)c 反射の幅から STO18 試料での分解能が Δd/d=0.06%で有ることが分かった. 試料の持つ幅が 0.03%程度存在する. (222)c は強誘電相でも幅が変化しなかったので, orthorhombic より対称性が落ちることは無いと思われる. 図 1 は 500kW 運転時で測定された強誘電相(400)c の 12K でのプロファイルである. 図中の実線は 300K での幅を用いたローレンツ関数でのフィットである. 12K のプロファイルをフィットすると 2 本では引残しが生じ, 3 本として良くフィットできた. つまり, cubic の主軸方向を向いた orthorhombic 格子となる. Cubic 換算の格子定数は, 3.8965(2), 3.8975(2), 3.9003(1) A である. 空間群は (2a x 2b x 2c)格子で F2mm, Fm2m, Fmm2 の可能性が高く, 現在様々に条件を変えて構造解析を試行している.

[1] M. Itoh et al., Phys. Rev. Lett. 82, 3540 (1999).

MLF／BL02

近似結晶 Zn_6S 中の正四面体クラスターのダイナミクス
QENS study of tetrahedron dynamics in the Zn6Sc 1/1 approximant to the quasicrystal

柴田　薫[1]・山田　庸公[2]・de Boissieu, M.[3]
（原子力機構 J-PARC MLF[1]・東京理科大[2]・CNRS[3]）

近似結晶 Zn_6Sc における約 Tc = 160K で起こる結晶内も原子クラスターの最も内側の Zn_6 四面体ダイナミクスの秩序 － 無秩序相転移に起因する準弾性中性子散乱（QENS）の詳細な研究結果を報告する.
QENS 測定は, 約 Q = 2.67 [1 / A] （1/2、11/2、2）の超格子反射が出現する Q 付近で, 100K（すなわち、Tc 未満）から 400K の範囲の温度で実施した.
QENS 実験は, J-PARC MLF に設置された BL-02/DNA 飛行時間型 Si アナライザー背面反射型分光器に試験的に設置された Si311 結晶アナライザーを用いて dE = 12 マイクロ eV の装置エネルギー分解能で高エネルギー分解能 dE モードおよび高運動量移動 Q モードで測定した.
測定された QENS スペクトルでは、以前から報告されている FWHM で数百マイクロ eV を特徴とする高速緩和プロセスだけでなく、FWHM で数 10 マイクロ eV を特徴とする遅い緩和プロセスも含んだ 2 つの緩和プロセスを始めて観察した。このことから、Zn_6 四面体ダイナミクスの秩序 － 無秩序相転移を理解するうえで、以前から報告されている[1]、数百マイクロ eV を特徴とする高速プロセス以外の更に遅い緩和過程も検討する必要があることが明らかになった。発表では、関連する本物質の中性子非弾性散乱および X 線非弾性散乱によるフォノン測定結果も合わせて発表する予定である。

[1] H. Euchner, et.al. , J. Phys.: Condens Matter 24, 415403(2012).

PF-BL4B2

粉末未知結晶構造解析によるスコポラミン臭化水素酸塩の脱水・水和挙動の解明
Dehydration/Hydration mechanism of Scopolamine hydrobromide investigated by SDPD

上野拓哉、関根あき子、植草秀裕（東工大理学院）

医薬品水和物結晶の脱水転移による結晶構造変化は、安定性や吸湿性、溶解性などの医薬品としての重要な物性の変化をもたらす。脱水転移の挙動は結晶構造の大きな変化を伴うものや構造を保ちながら起こるもの、アモルファス化をするものと様々であり、大変興味深い現象であるとともにその解明をする上で結晶構造解析が重要である。

抗コリン薬であるスコポラミン臭化水素酸塩では、水和形態の1つとして 1.5 水和物の結晶構造が報告されている。この 1.5 水和物粉末結晶について湿度に対する重量変化を調べた結果、低湿度下で最大1分子の非化学量論的かつ可逆的な脱水和を起こすことが明らかになった（図 1）。本研究では、相対湿度 3%下に置いた 1.5 水和物粉末結晶について PF BL-4B2 の検出器多連装型粉末回折計を用いて高分解能粉末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低水和相である 0.5 水和物の結晶構造を決定した。

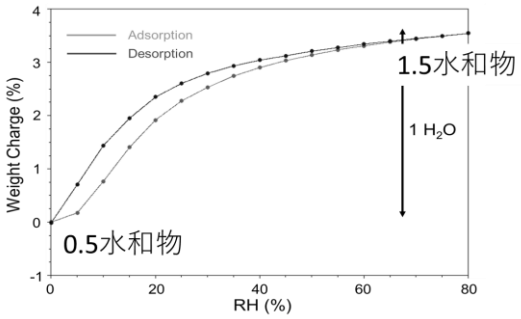
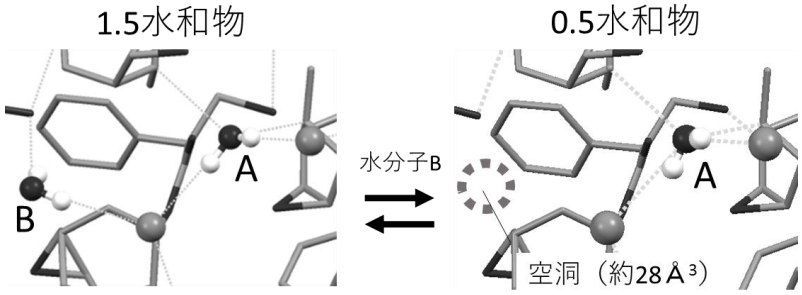


図 1. 1.5 水和物の水蒸気吸着等温線

0.5 水和物結晶の構造解析を行った結果、1.5 水和物の同形脱溶媒和物であった。1.5 水和物には水分子 A（対称軸上・0.5 分子）とB（1分子）が存在していた一方、0.5 水和物では脱水和により水分子Bのみが脱離して空洞を生じていた（図 2）。この選択的な脱離は水分子 B の結晶構造での水素結合本数の少なさや、水素結合距離の長さに起因する。この時、水分子 B が脱離してもスコポラミン分子や Br^-を結ぶ結晶全体の水素結合ネットワークが保たれることから、結晶構造変化を伴わない脱水和および水和が起こったと考えられる。



非化学量論的な水和・脱水和

図 2. 1.5 水和物および 0.5 水和物結晶における水分子

PF-BL27 HiSOR-BL13

Br を含む DNA 関連分子の内殻電子状態の研究

Electronic states of DNA related molecules containing a Br atom

平戸未彩紀[1、2]、横谷明徳[2、3]、馬場祐治[4、]、藤井健太郎[2]
１ 茨城大学・理学部、２ 量研機構、３、茨城大学大学院・理工学研究科 ４、原子力研究開発機構

臭素原子（Br）を取り込ませた DNA を持つ細胞は、放射線照射に対して高い感受性を示すことが、様々な細胞を用いた研究により報告されている。Br を持たない正常な DNA と比較すると、Br が存在することにより DNA の放射線損傷の量や質が異なることが予想されるが、物理・化学的メカニズムは未解明である。Bruracil（BrU）の酸化還元電位が他の塩基と比較して小さいため、通常では DNA 損傷を作らない水和電子と DNA が反応した後に、電荷が BrU に移動し損傷を形成するメカニズムが、モンテカルロシミュレーション研究により提唱されている 1)。そこで私たちは Br 原子が存在することで、DNA 関連分子の電子状態に変化が生じると考えた。本研究の目的は、X 線光電子分光法（XPS）・X 線吸収端微細構造（XANES）解析により Br 関連分子の内殻準位の電子状態の変化を明らかにすることである。試料として、BrU 及び Bromodeoxyuridine monophosphate（BrdUMP）と、Br を含まない Thymidine monophosphate（TMP）を用いた。XPS によりそれぞれの試料の光電子の結合エネルギーを、XANAS 解析により C、N、O の吸収端エネルギーを比較したが、結果から Br の有無では違いがなかった。このことから、Br は内殻レベルの準位に違いを与えないと結論された。一方、価電子状態に変化が生じることが予想されるため、今後は価電子状態について検証を行っていく。

1) Watanabe R, Nikjoo H. Int. J. Radiat. Biol. 78, 953-66 (2002).

SPring-8-BL25SU

光電子ホログラフィーによる $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ の原子サイト解析

Atomic Site Analysis of $Sr_{2-x}La_xIrO_4$ by Photoelectron Holography

角田了[1]、堀江理恵[2]、室隆桂之[3]、松下智裕[3]、深見駿[4]、松田博之[4]、
堀金和正[2]、小林夏野[1,2]、春山雄一[5]、大門寛[4]、秋光純[2]
1 岡山大院自然、2 岡山大基礎研、3 高輝度光科学研究センター、
4 奈良先端大物質、 5 兵庫県立大高度研

イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 は、銅酸化物高温超伝導体の母物質 La_2CuO_4 と類似した結晶構造を有し、Ir の t_{2g} 軌道がスピン軌道相互作用により分裂することで、同じく反強磁性絶縁体状態となる[1]。約 20%の電子ドープにより超伝導の発現が期待されているが、未だ超伝導化には至っていない[2]。そこで、我々は、$Sr_{2-x}La_xIrO_4$ (仕込み比 x = 0.2) 単結晶を育成し、光電子ホログラフィーによる原子サイト解析を行い、超伝導に至らない原因を究明し、超伝導探索の手がかりを得ることを目的とした。

本研究では、SPring-8 BL25SU に設置の新しい高エネルギー分解能・広取り込み立体角の2次元表示型光電子分析器 RFA(Retarding Field Analyzer)[3] により、$Sr_{2-x}La_xIrO_4$ (x = 0.2) 単結晶の光電子ホログラムを測定した。

各構成元素の準位において、光電子ホログラフィー測定に適したものとして、Sr 3d, La 5s, Ir 4f, O KLL を選択して測定を行った。図 1、図 2 で示すように、測定された Sr 3d 光電子ホログラムはシミュレーション結果と合致している。同様に、他の各準位においてもシミュレーション結果と合致する測定結果が得られた。発表では原子サイト解析の結果について、より詳細に議論する。

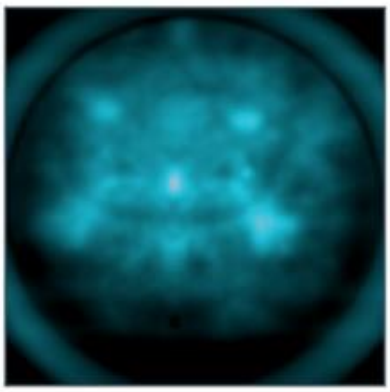


図 1 測定された Sr 3d 光電子ホログラム

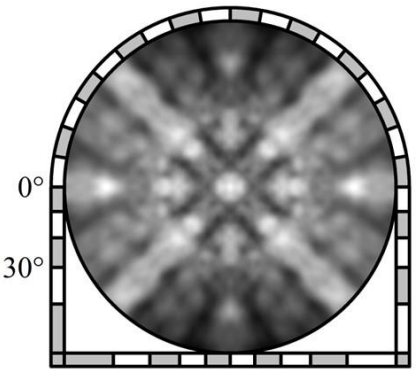


図 2 Sr 3d 光電子ホログラムのシミュレーション

参考文献

[1] B. J. Kim *et al.*, Science **323**, 1329 (2009).
[2] H. Watanabe *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 027002 (2013).
[3] T. Muro *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **88**, 123106 (2017).

MLF-BL09

新構造型プロトン伝導体の発見と構造解析
Discovery and Structure Analysis of a New Structure-Type Proton Conductor

○白岩　大祐・城戸　誉芳・藤井　孝太郎・丹羽　栄貴・八島　正知（東京工業大学）

【緒言】プロトン伝導体はプロトン導電性セラミック燃料電池等への応用が期待されている。高いイオン伝導度は特定の結晶構造において発現するので、新構造型のイオン伝導体の探索は重要な研究課題である。近年報告された新構造型のペロブスカイト関連物質（図1左）はプロトン伝導体 $NdScO_3$ と似た構造であることから新構造型のプロトン伝導体であることが期待される。本研究では新物質とその固溶体が新構造型のプロトン伝導体であること，中性子回折によりプロトンの位置と占有率を決めることを目的としている。

【実験方法】新物質を固相反応法によりを合成した。原料の混合粉末を空気中 1000℃で 12 時間仮焼、1370℃で 24 時間本焼した。実験室系 X 線粉末回折データのルベール解析により，生成相を調べた。J-PARC SPICA で測定した中性子粉末回折データ（課題番号 2017L1300）のリートベルト解析により結晶構造を調べた。得られた構造モデルの妥当性を評価するため、DFT 計算による構造最適化と結合原子価法に基づく水素イオンのエネルギー計算（BVE）を行った。直流四端子法により電気伝導度を測定した。可視・紫外分光法によりバンドギャップを調べた。

【結果・考察】すべての試料は主として直方相からなっていた。全電気伝導率の酸素分圧依存性を調べたところ（図. 2）、酸素分圧 $P(O_2)$ が 10^{-19} atm から 10^{-12} atm の $P(O_2)$ 範囲では、全電気伝導度は $P(O_2)$ に依らず一定であること、光学バンドギャップが広く、乾燥ガス雰囲気より湿潤ガス雰囲気の伝導度が高いことから、プロトンが支配的なキャリアであると考えられる。したがって、新物質が新構造型のプロトン伝導体であることがわかった。中性子回折データの結晶構造解析からドーピングにより酸素空孔の形成およびプロトンの位置と占有率が確認された。DFT と BVE 計算から結晶構造解析により得られた構造モデルの妥当性が支持された。プロトンは Nd 周りの酸素に結合していることが示され（図 1 右）、結晶格子内のプロトンの存在が示された。プロトン伝導度の向上は酸素空孔濃度の増加によりプロトンが入りやすくなりキャリア（プロトン）濃度が高くなったものと考えられる。BVE 計算により *b* 軸に沿った拡散より *a*,*c* 軸の拡散のエネルギー障壁が低いことから、拡散は異方的な二次元拡散（図1右）であることが示唆された。(*a* 軸方向に沿ったプロトンの移動に対するエネルギー障壁：0.43 eV, *b* 軸方向：0.79 eV ， *c* 軸方向：0.43 eV）

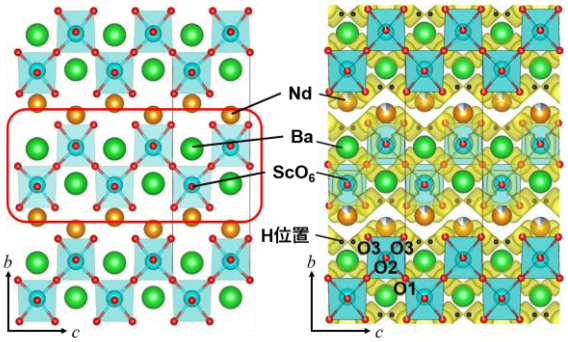


図 1.　新物質のペロブスカイト関連物質(左)と結晶構造解析により精密化した構造モデルと BVE 計算により示唆されたプロトン拡散経路（右）左図の枠で示さた箇所が $NdScO_3$ と似ている

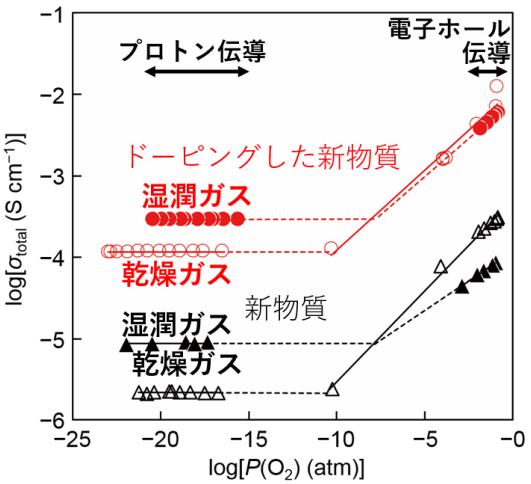


図 2. 全電気伝導度の酸素分圧依存性

SPF－A3

TREPD法を用いたAg(001)上VO極薄膜の構造決定
Structure analysis of VO thin film on Ag(001) by using TREPD

前島　尚行[1]、杉崎　裕一[1]、杉本　吏輝[1]、枝元　一之[1]、望月　出海[2]
[1]立教大学、[2]KEK 物構研

バナジウム低酸化物 V_2O_3、VO_2、V_2O_5 は、薄膜化すると金属絶縁体転移を示すことが知られているが、同じ低酸化物である VO の薄膜に関しては、大気圧下での合成が困難であるため、金属絶縁体転移の研究例が無かった。近年、当研究室では Ag(100)上に酸素雰囲気中で V を蒸着し VO 超薄膜の作製に成功し、V:O=1:1 の組成を持つことを NEXAFS 測定から確かめた[1]。また、この薄膜が(1×1)LEED パターンを示すことと VO のバルク構造が NaCl 型であることから作製した超薄膜も NaCl 型を示すことが予想される。しかし、その詳細な構造は未解明であるため最表面構造に敏感な全反射陽電子回折(TRHEPD)測定を用いて Ag(001)上VO極薄膜の構造決定を行った。

Ag(100)は Ar+スパッタリングと 500℃アニーリングを繰り返し行い表面清浄化した。その後、3.7×10^{-7}Pa の酸素雰囲気下でバナジウムを蒸着し、450℃でアニーリングを行うことにより VO 超薄膜を作成した。TRHEPD 測定は PF の SPF-A3 で行った。垂直方向の原子配列構造に敏感な一波条件と水平方向の原子配列構造にも敏感な多波条件で測定を行った。それぞれの条件での 00 回折スポットのロッキングカーブの測定を行った。Ag(100)上で、VO 薄膜が NaCl 構造を持つモデルで理論計算を行い、測定結果と比較した。

一波条件で得られたロッキングカーブを、VO 薄膜が NaCl 構造を持つモデルで理論計算した結果と比較しものを Fig.1 に示す。ピーク位置が一致しており、形状も似ていることから、VO(100)超薄膜は欠陥を持たず、その平均的な Ag–VO 層間距離は 1.84 Å であることが示唆された。さらに多波条件の結果と併せて解析を行い、構造モデルを提案する。

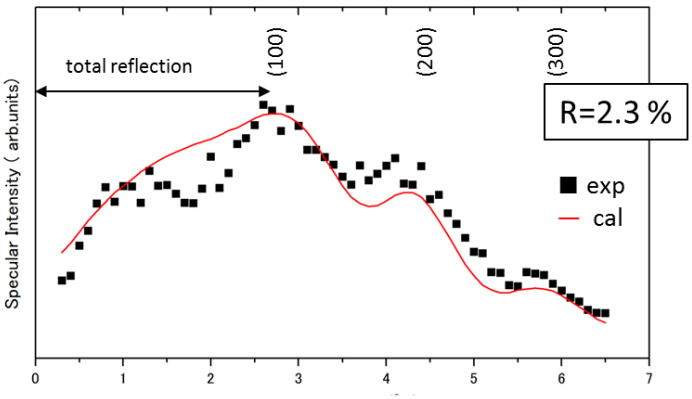


Fig.1 VO/Ag(100)の TREPD 測定の結果とモデル計算との比較

[1] T.Nakamura et al., Jpn. J. Appl. Phys., 55, 075501 (2016).

MLF-BL20（iMATERIA），MLF-BL08（SuperHRPD）

イオン伝導体 $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ の結晶構造
Crystal structure of an ion conductor $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$

日比野圭佑[1]，小堺理史[2]，丹羽栄貴[1]，藤井孝太郎[1]，
石原達己[2]，James R. Hester[3]，八島正知[1]
[1]東京工業大学，[2]九州大学，[3]ANSTO

イオン伝導体はイオンがキャリアとなって電荷を運ぶことのできる物質であり、燃料電池やガスセンサーなどに応用される。イオン伝導体においてイオン伝導度と結晶構造は強い相関があることが知られているため、高イオン伝導体の結晶構造を調べることは重要である。本研究では、アニオンの平均価数を小さくすることで過剰アニオンが導入された高イオン伝導体 $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ について中性子回折を用いて結晶構造の決定を行った。

$La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ は固相反応法により合成した。原料には化学量論比の La_2O_3，LaF_3，$SrCO_3$ を用い、Ar 流通下での仮焼（750 °C，4h）と本焼（1000 °C, 3h）を行った。中性子回折実験は J-PARC MLF の SuperHRPD を用いて、30，100，200，297 K にて行った。さらに、室温での回折実験は J-PARC MLF の iMATERIA (300 K) および ANSTO の Echidna (295 K, $\lambda \fallingdotseq 1.622$ Å) においても行った。結晶構造の精密化には Z-Rietveld および RIETAN-FP を用いた。

30 K の $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ の中性子回折パターンは格子間アニオンのない蛍石型構造では説明できなかったため、6 種類の格子間アニオンを含む構造モデルを検討した。この結果、立方晶系の蛍石型構造（空間群型 *Fm*-3*m*）の 32*f* 位置に格子間アニオンが存在する結晶構造で回折パターンを最もよく説明できた。3 つの装置で測定した室温の回折パターンに関しても同様に 32*f* 位置に格子間アニオンが存在する蛍石型構造で説明でき、$La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ における格子間アニオンの存在が明らかになった。

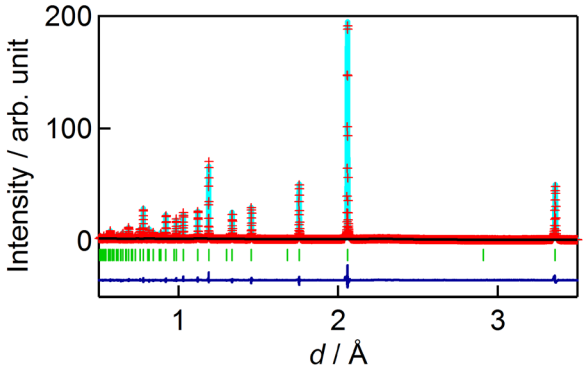


図 1 SuperHRPD により測定した $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ (30 K) の中性子粉末回折データの Rietveld 解析図形

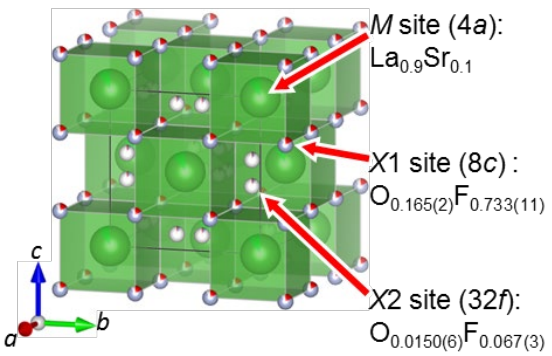


図 2 $La_{0.9}Sr_{0.1}O_{0.45}F_2$ の精密化した結晶構造

MLF-BL18

2-(2’-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール新規多形結晶における温度誘起分子内プロトン移動
Temperature-induced intramolecular proton transfer in a novel polymorph of 2-(2’-hydroxyphenyl)benzimidazole crystal

大原高志[1]、中尾朗子[2]、宗像孝司[2]、茂吉武人[2]、鬼柳亮嗣[1]、
花島隆泰[2]、細谷孝明[3]、原嘉昭[4]
1 原子力機構、2 CROSS、3 茨城大、4 茨城高専

分子内 OH…N 水素結合を持つ 2-(2’-ヒドロキシフェニル)ベンズイミダゾール(HPBI)誘導体は，光照射によって enol 型から keto 型への励起状態プロトン移動(ESIPT)を伴う発光を示す代表的な分子である．一方，結晶状態では 2 種類の多形が確認され，その一方(α型多形)では蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことから，温度変化に誘起される分子内プロトン移動が示唆されてきた [1]．今回，我々はα型多形の再結晶条件で同一バッチ中に析出する HPBI の新規多形結晶(γ型多形)を発見し，α型多型と同様に蛍光励起スペクトルが大きな温度依存性を持つことを見出した．

γ型多形は室温では a=18.30Å, b=4.82Å, c=12.04Å の直方晶系で，薄黄色の板状結晶である．温度変化に伴う分子内プロトン移動の有無を確認するため，J-PARC MLF の単結晶回折計 SENJU を用いて 90K と 298K で単結晶中性子構造解析を行った．その結果，90K では keto 型のプロトン由来の原子核散乱長密度は観測されなかったのに対し，298K では keto 型のプロトン由来と思われる原子核散乱長密度が観測された．一方，α型多形についても 4K と 298K で単結晶中性子構造解析を行ったが，keto 型のプロトン由来の密度は観測されなかった．

α型およびγ型多形のいずれでも，HPBI 分子の OH は隣接する分子の NH と分子間 NH…O 水素結合を形成するが，それらの構造からγ型ではα型に比べてより強い分子間 NH…O 水素結合を形成していると考えられる．この分子間水素結合が enol 型と keto 型の間の障壁低下に寄与することで温度変化によるプロトン移動が可能になったと考えられる．

[1] H. Konoshima, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 16448.

BL−27B

XAFS 測定による模擬廃棄物ガラス中のウラン原子価評価
Evaluation of uranium valence in simulated waste glass samples by using XAFS measurement

永井崇之[1]、岡本芳浩[2]、秋山大輔[3]、佐藤修彰[3]
1 JAEA 核サ研、2 JAEA 物質科学 C、3 東北大多元研

我々は、ガラス固化体の基本組成であるホウケイ酸ガラスを対象に、ガラス組成や溶融条件によるガラス中のウラン化学状態を、放射光 XAFS 測定による評価研究を進めている。これまでにシリカ（SiO_2）と酸化ホウ素（B_2O_3）のモル比を変えたウラン含有ガラスを作製し、ウランが SiO_2/B_2O_3 比に影響されず 6 価であることを確認している。

本研究は、模擬廃棄物ガラスの評価研究において、ガラス中に含まれる鉄が 2 価と 3 価の混在状態を示す点に着目し、鉄を共存させたガラス中のウラン原子価の確認を目的に実施した。

ウラン含有ガラスは、重ウラン酸ナトリウム（$Na_2U_2O_7$）をガラス原料へ添加混合し、アルミナ皿に載せて加熱溶融して作製した。溶融条件は、Ar−10vol.%O_2 又は Ar−10vol.%H_2 混合ガスを掃気しながら、1000℃又は 1150℃で 2 h 保持した。ガラス原料は、3mol%Fe となるよう酸化鉄（Fe_2O_3）をホウケイ酸ガラス原料へ添加し、1150℃大気下で溶融して冷却後に粉砕した粉末を供した。

放射光 XAFS 測定は、作製したウラン含有ガラスを対象に、ウラン L_3 端を透過法、鉄 K 端を蛍光法により実施し、測定した XANES スペクトルからウラン及び鉄の原子価を評価した。

Ar−10%O_2 ガス掃気下で作製したガラス中のウランは 6 価、鉄は 3 価であり、原料組成や溶融温度による違いは見られなかった。一方、Ar−10%H_2 ガス掃気下での作製ガラス中のウランと鉄は、予想通り還元状態を示す XANES スペクトル（図1）の低エネルギー側シフトが見られ、1150℃で作製したガラス中のウランは 4 価状態でガラス相内に存在し、UO_2 と異なる化学状態にあることを確認した。

本研究の結果から、鉄の共存によるガラス中のウラン原子価への影響は小さいことが確認できた。

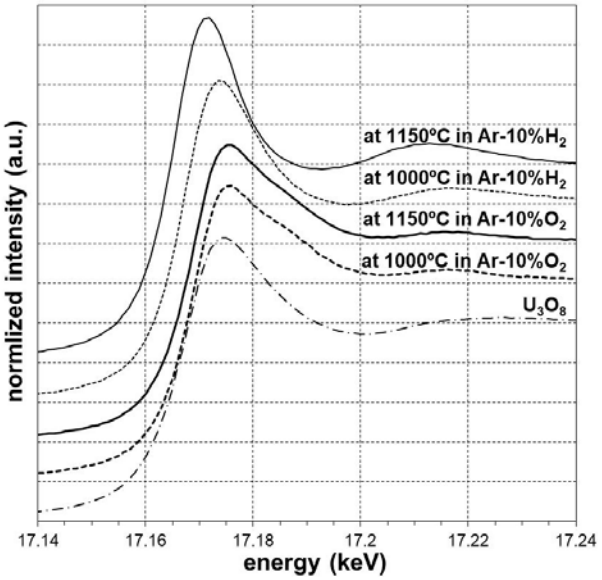


図1 ウラン含有ガラス等のウラン L_3 端規格化 XANES スペクトル

本報は、物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究成果を含む。

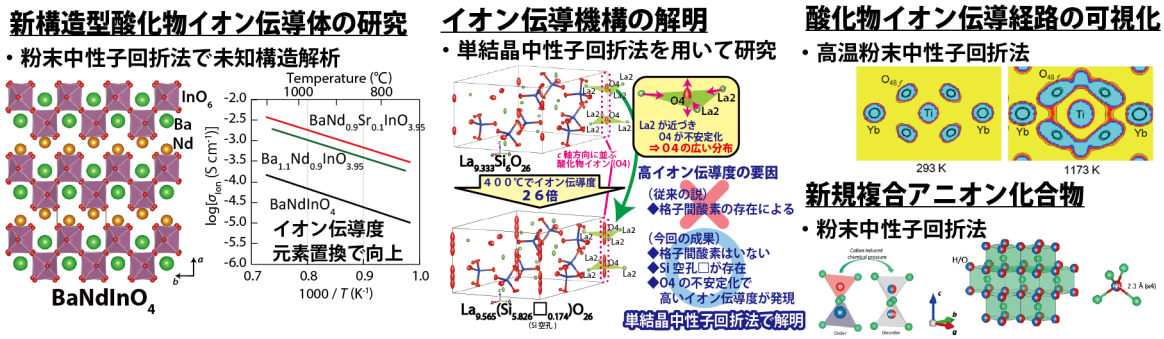
MLF 長期課題 2017L1300

中性子回折を用いた酸化物イオン伝導体および複合アニオン化合物の構造物性

Structure Science of Oxide-ion Conductors and Mixed-Anion Compounds using Neutron Diffraction

八島正知 [1], 藤井孝太郎 [1], 丹羽栄貴 [1], 陰山洋 [2], 鳥居周輝 [3],
米村雅雄 [3], 神山崇 [3], 大原高志 [4]
1 東工大理, 2 京大工, 3 KEK IMSS, 4 JAEA J-PARC センター

セラミック材料は多彩な機能を示すため基礎から応用まで幅広く注目される重要な材料である. その機能の多くは結晶構造と密接な関係があり, その結晶構造を精確に解明することは, その材料が示す機能を理解する上で必要不可欠である. セラミック材料は電子数の多い金属イオンと電子数の少ないアニオン(酸化物イオンなど)から構成されるため, 電子によって散乱する X 線を用いた回折法ではアニオンを含めた構造を明らかにするには不十分である. 一方, 中性子回折はアニオンからの情報を引き出すことができる. 本長期課題では, J-PARC の粉末および単結晶中性子回折計 SuperHRPD, SPICA, SENJU を用い, 酸化物イオン伝導体および複合アニオン化合物の構造解析と, それらが示す機能の構造的要因を明らかにすることを目的としている. 最近の研究成果としては, 新構造型の酸化物イオン伝導体および新規複合アニオン化合物の構造解析[1,2], 単結晶中性子回折を用いたアパタイト型酸化物イオン伝導体の高イオン伝導メカニズムの解明[3], 高温中性子回折を用いたパイロクロア型酸化物イオン伝導体における酸化物イオンの伝導経路の可視化[4]などがある. これらの研究における構造解析やイオン伝導経路を可視化は, 吸収補正等の解析方法の検討によって初めて成功した.



[1] K. Fujii, M. Yashima *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2018, 126(10), 852-859
[2] H. Yamashita, T. Broux, Y. Kobayashi, F. Takeiri, T. Zhu, M. A. Hayward, K. Fujii, M. Yashima, K. Shitara, A. Kuwabara, T. Murakami, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(36), 11170-11173
[3] K. Fujii, M. Yashima, K. Hibino, M. Shiraiwa, K. Fukuda, S. Nakayama, N. Ishizawa, T. Hanashima, T. Ohhara, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6(23), 10835-10846
[4] W. Uno, K. Fujii, E. Niwa, S. Torii, P. Miao, T. Kamiyama, M. Yashima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2018, 126(5), 341-345

MLF-BL08

$Ba_3MoNbO_{8.5}$における酸化物イオン拡散経路の可視化
Visualization of the Oxide ion Diffusion Path of $Ba_3MoNbO_{8.5}$

辻口峰史[1], 藤井孝太郎[1], 丹羽栄貴[1], James R. Hester[2],
鳥居周輝[3], 神山崇[3], 齋藤圭汰[1], 西岡駿太[1], 前田和彦[1], 八島正知[1]
([1]東工大・[2]ANSTO・[3]高エネ研)

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池等への応用が期待されており，イオン伝導度は結晶構造と密接な関係がある。$Ba_3MoNbO_{8.5}$[1]は高い酸化物イオン伝導度を示すがイオン拡散経路の研究は行われていない．本研究では，固相反応法によって合成した $Ba_3MoNbO_{8.5}$ の高温中性子回折測定をSuperHRPD(J-PARC)で行った．Rietveld 法(Z-code)および最大エントロピー法(MEM, Dysnomia)により，結晶構造および中性子散乱長密度分布を調べ，酸化物イオンの拡散経路を可視化した．熱重量測定によって酸素量を見積もったところ，室温 298 K ～ 873 K において重量減少が見られ，酸素空孔量が増加していることが示された．MEM 解析を行った結果，294 K では $Ba_3MoNbO_{8.5}$ における中性子散乱長密度分布は局在しているが，温度の上昇と共に，O2－O3 間の中性子散乱長密度が増加し，高温では O2－O3 間で分布がつながることが分かった(図 1)．したがって，酸化物イオンの拡散経路は－O2－O3－であり，*ab* 面上($z = 0, 1/3, 2/3$)で 2 次元のネットワークを形成することが示された．現在 Ba，Mo，Nb の組成比を変えた酸化物も合成し，結晶構造とイオン伝導を検討中である．

[1] S. Fop, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, *138*, 16764.

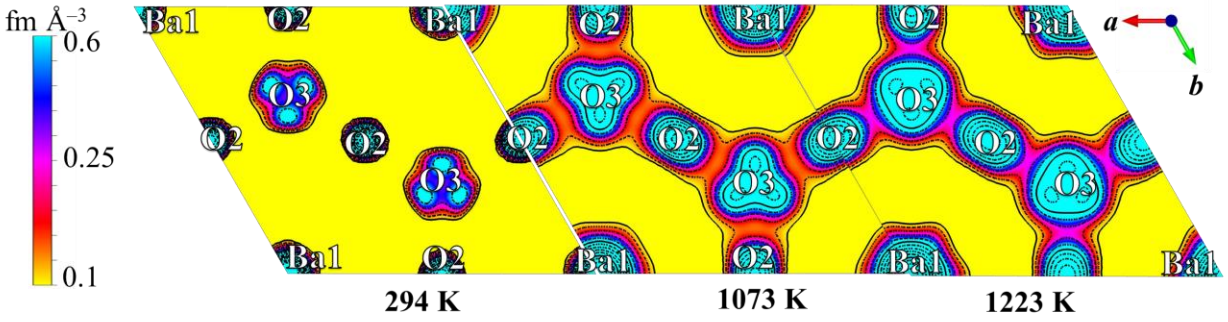


図１．　$Ba_3MoNbO_{8.5}$の(001)面上における中性子散乱長密度分布図
(左 294 K，中央 1073 K，右 1223 K)

KEK-PF／BL-13A

透過法と転換電子収量法の同時計測による鉄鋼材料中炭素の顕微化学状態イメージング
Chemical state imaging of carbon in steel by simultaneous measurement of transmission method and conversion electron yield

原野貴幸[1,2,3], 武市泰男[2,3], 田中智仁[1], 村尾玲子[1], 木村正雄[2,3]
1 新日鐵住金㈱, 2 KEK 物構研 PF, 3 総研大

鉄鋼材料は用途毎に必要な力学特性が異なり、それに応じて、添加元素の種類や量、熱処理プロセスにおける熱履歴を制御している。特に、鉄鋼材料の強度特性制御に最も重要な元素が炭素である。炭素は、鉄鋼材料中において、固溶元素、偏析元素、炭化物として存在する。従来、鉄鋼材料中炭素の観察は、透過型電子顕微鏡（TEM）や 3 次元アトムプローブ（3DAP）でその分布の解析が中心であり、炭素の化学（電子）状態を定量的に観察した例は殆どない。更に TEM では、電子線照射に伴い試料表面に測定チャンバー内の炭化水素系の分子が吸着し、それがコンタミになり試料内部の炭素の定量や状態分析を困難にしている。そこで我々は、コンパクト走査型透過 X 線顕微鏡（cSTXM）[1]を用いて、透過法と転換電子収量法（CEY）により、表面（厚み方向~数 nm）とバルク（厚み方向~約 100 nm）の 2 次元化学状態イメージングの同時計測に新たに取り組んだ。Fe-1.48C 合金において、透過法と CEY で C *K*-edge スペクトルを測定し、その両者で明瞭な差異を確認した。これより、透過法において試料中の炭素に由来するスペクトルが得られていることを確認した。図 1 に試料の TEM 像と 285.4 eV における X 線吸収像を示す。さらに発表では、試料中の粗大 Fe_3C とラメラ状 Fe_3C の C K-edge スペクトルを比較し、組織形態による Fe_3C 中炭素の電子状態の差異についても考察する。

[1] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi, and K. Ono, Review of Scientific Instruments **87**, 013704 (2016)

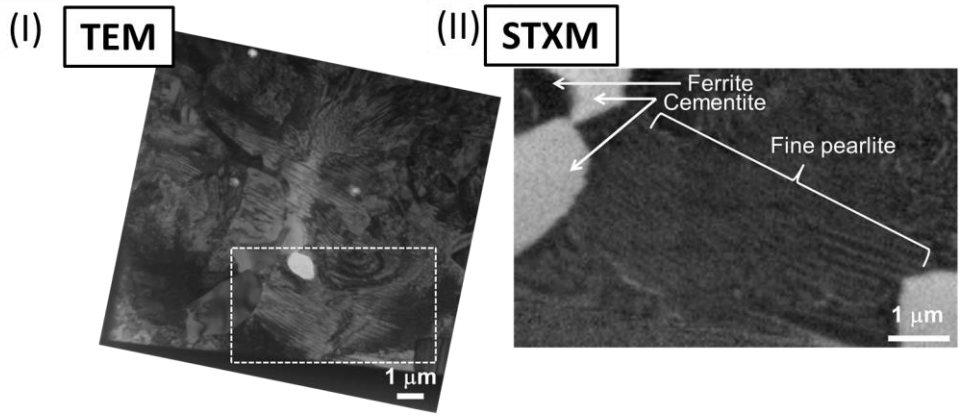


図 1 (I) TEM image and (II) STXM image@285.4 eV (30×30 nm/pixel)

MLF-BL12、MLF-BL21

中性子全散乱・非弾性散乱による V-Ti-Cr 水素化物のサイクル特性評価
Evaluation of V-Ti-Cr Alloy Hydrides Cycle Properties by Neutron Total and Inelastic Scattering

佐次田頌[1]、池田一貴[1,2,3]、大友季哉[1,2,3]、大下英敏[2,3]、
伊藤晋一[2,3]、横尾哲也[2,3]、齋藤開[2,3]、羽合孝文[2,3]、
Kim Hyunjeong[4]、榊浩司[4]、中村優美子[4]、町田晃彦[5]
1 総研大、2 KEK 物構研、3 J-PARC センター、4 産総研、5 量研

バナジウムは室温、大気圧付近において1水素化物と2水素化物間で水素の可逆的な吸蔵放出が可能であるため、水素貯蔵材料としての利用が期待されている。高 V 濃度の BCC 水素吸蔵合金は吸蔵放出反応のサイクル耐久性に優れているがコストが高く、低 V 濃度では水素圧力組成等温線（PCT）のヒステリシスが大きく耐久性が低い。これまでの研究では比較的低 V 濃度の V-Ti-Cr 合金の吸蔵放出サイクルによる劣化機構の解明を目標に、重水素化物の中性子全散乱測定を MLF-BL21 にて行い、水素-金属間の二体相関を調査した。加えて MLF-BL12 にて軽水素化物の非弾性散乱測定により水素の振動モードを調べた。サイクルが増加すると 1 重水素化物では Ti-D 相関が増加し、1 軽水素化物では T サイトの増加が確認された。一方で 2 水素化物では重水素化物、軽水素化物ともに変化は少なく、1 水素化物における水素-金属相関と水素の振動モードの変化が劣化の要因であることが示唆された。本研究では、これまで 10-100 サイクル間で見られた振動モード変化の、より詳細なサイクル依存性を調査するために 25、50 サイクルの V-Ti-Cr 合金軽水素化物の非弾性散乱測定を行った。さらに軽水素化物での局所構造解析を行うために全散乱測定を行った。非弾性散乱より 1 水素化物の水素の振動モードは 50 サイクルまではあまり変わらず、50-100 サイクル間で顕著に変化することが確認された。また全散乱測定の結果、軽水素の補正が必要であるものの 2 水素化物よりも 1 水素化物にサイクル増加による大きな変化が見られ、重水素化物と類似する傾向となった。

本研究の一部は KEK 中性子共同利用実験 S 型課題（2014S06）、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラムのもとに進められた。

BL-6C

放射光 in-plane 回折法による モリブデン系ナノシートのトポタクティック炭化／ 酸化反応挙動の解明
Topotactic Carbonization and Oxidation of Mo-based Nanosheets Revealed by In-plane XRD

福田勝利，豊田智史，
京都大学

低次元ナノ材料の中でも二次元ナノ材料は、バルクとナノの性質を兼ね備えたユニークな材料系である。これらナノシートの多くが層状化合物を単層剥離させることによって得られてきた。しかし、層状化合物が無い系ではナノシートを得ることは困難であるといった課題を抱えており、新規ナノシートのライブラリーは飽和しつつある。一方で、酸化グラフェンをグラフェンへ誘導したように、剥離ナノシートの構造相転移を利用することで、新しい二次元ナノ材料群を開拓する期待が高まっている。しかし、ナノシート自体が薄膜化した際には極低濃度の単分子膜となることや、積層方向への回折周期を失っていることから、反応生成物を含め分析自体が難しく、積極的に剥離ナノシートの構造相転移を利用したナノシート探索までには至っていなかった。

我々は、これまでに剥離ナノシート単分子膜の構造解析法を確立し、各種酸化物ナノシートの加熱相転移挙動を明らかにしてきた。最近、モリブデン系のナノシート（MoS_2 や MoO_2）を出発物質として環境中の酸素やポリマーなどと反応させることで、炭化および酸化反応をトポタクティックに引き起こすことで、新しいナノシート（図1参照：Mo_2C や MoO_3 ナノシートなど）へ誘導することに成功している[1,2]。本研究では、放射光 in-plane 回折法を用いて MoO_2 ナノシートのトポタクチック炭化および酸化反応挙動を解析したので報告する。

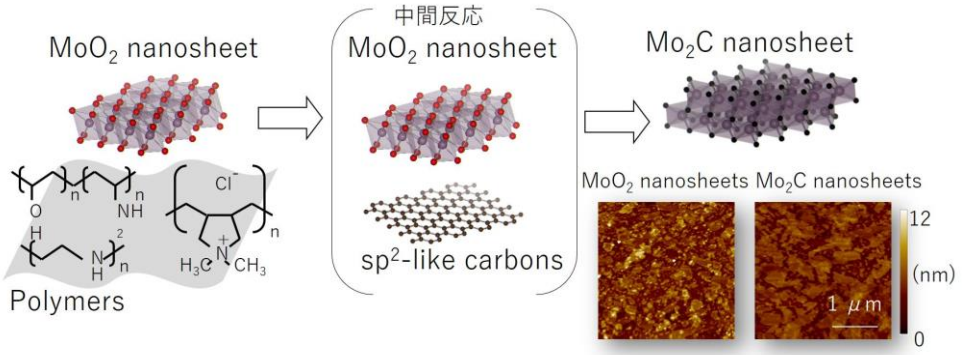


図 1　酸化モリブデンナノシートの炭化反応のモデル図

参考文献
1）K. Fukuda et al. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2015**, *13*, 1-7.
2）K. Fukuda et al. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 8899-8904.

PF-BL4B2

プロトン導電性層状ペロブスカイト $Sr_2Ti_{1-x}M_xO_{4-\delta}$(M=Fe, Al)の結晶構造

Crystal structures of proton conductive layered perovskites $Sr_2Ti_{1-x}M_xO_{4-\delta}$(M=Fe, Al)

八木祐太朗、籠宮功、柿本健一(名古屋工業大学)

次世代のプロトン型固体酸化物燃料電池にとって、100 - 600°C の中温域で高いプロトン導電性を示す化合物が求められている。本研究では、Sr_2TiO_4 系の層状ペロブスカイトを母物質として取り上げ、中温域で利用可能な高プロトン導電性新規セラミックスを創出することを目的とする。一般にプロトン導電性セラミックスのプロトン導電機構は Grotthus モデルで説明されており[1]、酸素空孔が重要となる。今回の報告では Ti サイトに置換するアクセプターとして Al と Fe を選択し、$Sr_2Ti_{0.90}Fe_{0.10}O_{4-\delta}$ (STF10)及び $Sr_2Ti_{0.95}Al_{0.05}O_{4-\delta}$ (STA05)を固相反応法にて作製した。水濃淡電池により測定した起電力(EMF)は STF10 では 600°C まで高い値を示し、STA05 では 450°C まで高い値を示した(Fig. 1)。この差異を検討するため、各試料について PF の BL-4B2 の検出器多連装型粉末回折計により放射光 X 線回折パターンを測定し、リートベルト解析を行った。その結果、どちらの試料においても R_F < 5%となり良好な解析が行えたと判断した(Fig. 2)。この解析から求めた格子体積は STF10 で 190.006(1) Å^3、STA05 で 189.433(3) Å^3 であった。これは Fe^{3+}(0.645 Å), Fe^{4+}(0.585 Å)のイオン半径よりも Al^{3+}(0.535 Å)のイオン半径が小さいことから、Ti^{4+}(0.605 Å)サイトに各元素が置換固溶したことを示唆する。

より詳細な構造とプロトン輸率との関係について当日議論する。

[1] Y. Yamazaki, *Materia Japan* (2015) **54** (5) 242-249.

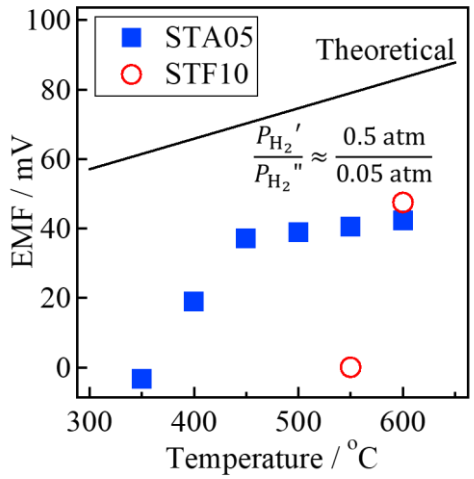


Fig. 1 Electronic motive force (EMF) of hydrogen concentration cells as function of temperatures. The solid line means the theoretical EMF of protonic transportation number t_H = 1.

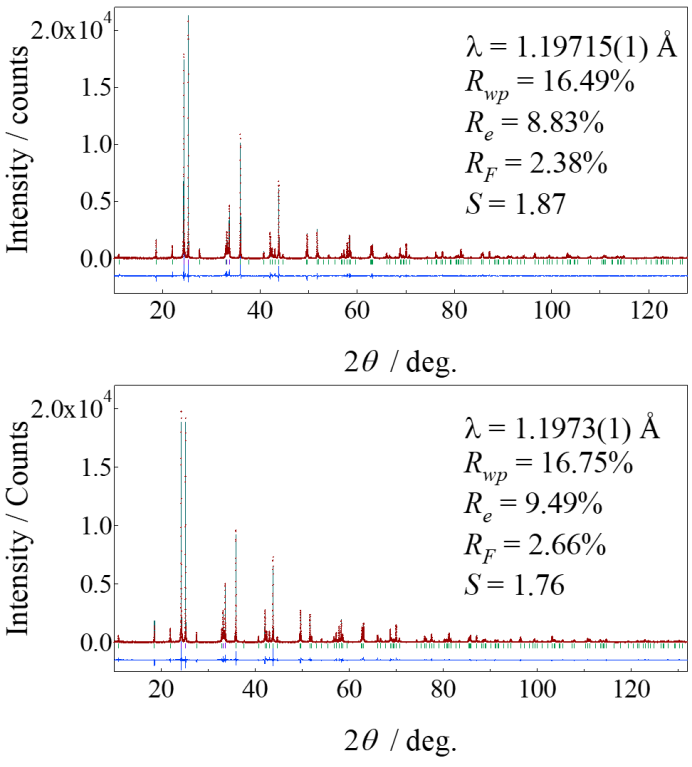


Fig. 2 Rietveld patterns of XRPD data of STA05 (upper) and STF10(bottom) showing the experimental (dots), calculated (line) and difference (bottom line) plots.

MLF-BL19

Cu-Pd-Fe 三元合金の規則・不規則相転移
Order-disorder phase transition in Cu-Pd-Fe ternary alloy

高橋美和子[1]・宮崎亮[2]・川崎卓郎[2]・ハルヨ・ステファヌス[2]
筑波大数理物質[1]、原研 J-PARC[2]

Cu-Pd 二元合金は Pd 濃度により Cu_3Au 型構造(13～18at.%)、一次元・二元の長周期構造(18～28at.%)、CsCl 型構造(36～46 at.%)と様々な規則構造を形成するが、高温ではすべての規則構造が fcc 不規則構造へと相転移する特異な相図を示す[1]。特に、CsCl 型構造-fcc 構造の規則・不規則転移は原子配列のみならず、格子の種類も変化する非常に ドラスティックな相転移であるが、そのメカニズムは明瞭ではない。本研究は高温相に fcc 構造、低温相に bcc 構造を有する Fe を添加することで Cu-Pd 二元合金の規則・不規則相転移がどのように変化するかを調べ、その添加効果を通してこれら複雑な相転移現象のメカニズムを理解することを目的とする。これまでの X 線回折測定により Cu-Pd-Fe は固容相を形成し、二元合金と同様に Cu_3Au 型および CsCl 型規則構造を形成することが明らかとなっている[2]。今回、より詳細に相転移現象を調べるために中性子線回折によるバルク状態での高温 in-situ 測定を行った。測定は J-PARC の・MLF の BL19 に設置された工学材料回折装置匠を用いて行った。その結果、CsCl 型規則相の規則・不規則転移温度に顕著な上昇がみられ、Fe 添加による規則相の安定化が示された。一方で、測定を行った試料において CsCl 型規則相は常に fcc 不規則相と共存して観測され、単相としては存在しない。CsCl 型規則相を有する $Cu_{57}Pd_{38}Fe_5$ についての基本格子反射 $(111)_{fcc}$ と規則格子反射 $(110)_{CsCl}$ のプロファイル(図 1)および強度(図 2)の温度変化を示す。転移点は 893℃と見積もられ、これは Cu-Pd 二元合金における転移点の最高値(598℃)に対して 1.5 倍高い温度である。

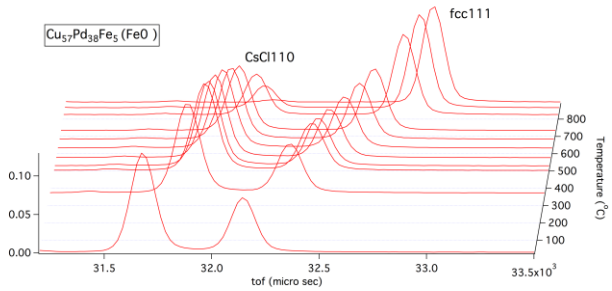


図1. 基本格子反射$(111)_{fcc}$と規則格子反射$(100)_{CsCl}$のプロファイルの温度変化.

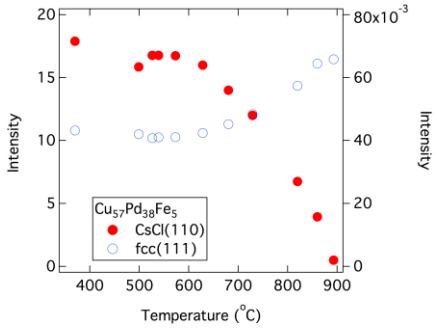


図２. 基本格子反射$(111)_{fcc}$と規則格子反射$(100)_{CsCl}$の強度の温度変化.

[1] P. Huang, S. Menon, and D. de Fontaine ; Journal of Phase Equilibria **12** (1991)3.

[2] N. Ahmad, M. Takahashi, A. B. Ziya and K. Ohshima: JPS Conf. Proc. **1** (2014) 012020.

PF-AR NW2A

XAFS-CT による EBC 材料の三次元ナノスケール顕微分光
3D Spectromicroscopic Observation of Yb-Silicate Ceramics Using XAFS-CT

武市泰男 [1], 渡邊稔樹 [1], 丹羽尉博 [1], 北岡諭 [2], 木村正雄 [1]
[1]KEK-PF, [2]JFCC

Environmental barrier coating (EBC) は、次世代の航空機用エンジンのタービンブレードコーティングとして提案された概念である [1]。動作中のエンジンの EBC は、高温排気ガス中の酸素や水蒸気との化学反応に晒さられる。そのため、EBC 材料中で不均一に起こる化学反応をナノスケールかつ三次元的に捉えることは、エンジンの動作温度を上げ、ひいては効率を向上させるために重要な知見を与える。

イッテルビウムシリケート ($Yb_2Si_2O_7$) セラミクスはこのような EBC の候補材料である。コーティング材としての成膜、および動作の双方の過程で、$Yb_2Si_2O_7$ 中に Yb_2SiO_5 が析出することが報告されている [2]。動作中のエンジンを模した高温・酸素分圧勾配処理を施したイッテルビウムシリケートの化学状態分布を、最近 PF-AR NW2A に導入された XAFS-CT を用いて三次元かつナノスケールで可視化することに成功したので報告する [3]。

XAFS-CT は、FZP を用いて 50 nm 以下の空間分解能で観察が可能である。Yb L_3 吸収端の各エネルギー点で CT 観察をすることで、空間三次元＋XANES のデータセットを得た。投影像のアライメントと CT 再構成には TXM Wizard を用いた [4]。$Yb_2Si_2O_7$ と Yb_2SiO_5 は非常にスペクトル形状が似通っており、単一ボクセルの XANES スペクトル精度はこれらを見分けるのに不十分であった。しかし再構成画像からはこの二相とみられる海島構造がはっきり観察できたため、Fiji ソフトウェアの Morphological Segmentation プラグイン [5] を用いて海領域・島領域・ボイドの 3 つにセグメンテーションを行った。セグメントスペクトルの XANES 解析から、島領域は Yb_2SiO_5、海領域は $Yb_2Si_2O_7$ であることが確かめられた。このことから、XAFS-CT 法でエッジエネルギーや価数の決定といった XANES スペクトルの大きな変化を捉えるだけでなく、ポストエッジ領域の微細な構造を捉えることも可能であることが示された。

本研究の一部は、内閣府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」（管理法人：JST）の支援により実施した。

[1] D. R. Clarke and C. G. Levi, Annu. Rev. Mater. 33, 383 (2003).
[2] M. Wada, et al., Acta Mater. 135, 372 (2017).
[3] Y. Takeichi, et al., Microsc. Microanal. 24 (Suppl 2), 484 (2018).
[4] Y. Liu, et al., J. Synchrotron Rad. 19, 281 (2012).
[5] D. Legland, et al., Bioinfomatics 32, 3532 (2016).

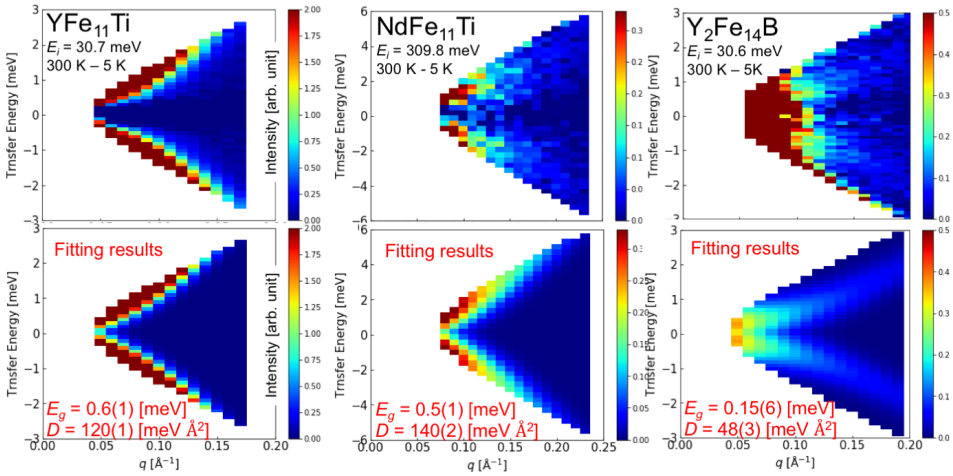
MLF-BL12

スピン波測定による希土類磁石の微視的パラメータの研究
Investigation of intrinsic parameters of rare earth magnets by spin wave measurements

羽合孝文 [1], 矢野正雄 [2], 庄司哲也 [2], 斎藤開 [1,3], 横尾哲也 [1,3],
伊藤晋一 [1,3], 小野寛太 [1]
1 KEK 物構研, 2 トヨタ自動車, 3 J-PARC センター

保磁力や残留磁化といった磁石の extrinsic な特性を向上させるためには、磁気異方性や交換スティフネス定数といった intrinsic なパラメータが重要である。そのため結晶構造や組成などの様々な要因に対する intrinsic なパラメータの変化を調べることが必要とされる。我々は特に結晶構造と希土類元素の種類に着目した。Y は磁性を持たないため Fe 格子の異方性や交換スティフネス定数を求めることができ、Y を Nd に置換することで Fe-Nd 間相互作用の影響を見積もることができる。加えて代表的な 2-14-1 構造及び 1-12 構造を比較することで構造の変化による影響を調べることができる。これらの相互作用や異方性を求める方法として、非弾性中性子散乱実験によるスピン波の測定を行った。スピン波のギャップは Fe の異方性及び Fe-Nd 相互作用を、傾きは Fe の交換スティフネス定数を反映している [1]。

本研究では、MLF-BL12 HRC において $RE_2Fe_{14}B$ 及び $REFe_{11}Ti$ (RE = Y, Nd)に対する非弾性中性子散乱実験を行った。その結果、$Nd_2Fe_{14}B$ [2]ではスピン波のギャップが $Y_2Fe_{14}B$ より大きくなり、強い Fe-Nd 相互作用が確認できた。一方で $NdFe_{11}Ti$ は $YFe_{11}Ti$ と比較してスピン波のギャップは変化せず、Fe-Nd 相互作用が弱いことが示唆される。スピン波の傾きは Nd 置換により大きくなることがわかった。また 1-12 構造は 2-14-1 構造と比較してスピン波の傾きが大きくなることが明らかになった。



図(上段): 非弾性中性子散乱で得られた散乱強度のカラーマップ。(下段): フィッティングにより得られたパラメータにより再現したカラーマップ。

[1] K. Ried *et al.*, PRB, **50**, 10027 (1994). [2] K. Ono *et al.*, J. Appl. Phys. **115,** 17A714 (2014).

MLF-S1

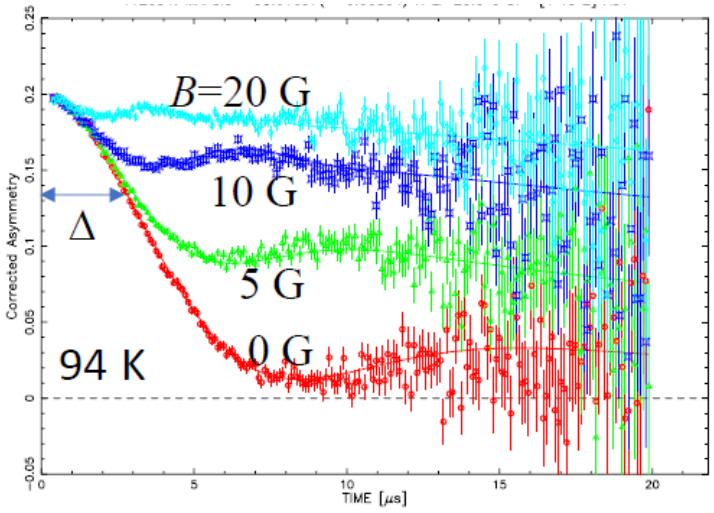
μSR 法で眺める有機無機ハイブリッドペロブスカイト $MAPbI_3$ における MA 分子の動的挙動
Dynamic behavior of MA molecule in the hybrid organic-inorganic perovskite

幸田章宏[1,2], 門野良典[1,2],岡部博孝[1], 平石雅俊[1],

S.H. Lee[3], J.J. Choi[3], K. Dagnall[3]

1 KEK 物構研, 2 総研大, 3 バージニア大

有機無機ハイブリッドペロブスカイト(HOIP)は高い発電効率と低生産コストから有望な太陽電池材料として近年、注目を集めている。高い発電効率の理由とされる励起子の寿命の長さには、有機分子の振動が鍵となっていると考えられている。ミュオンは静止位置で周囲に存在する陽子等の核磁気モーメントからの双極子磁場およびその動的挙動に応じたスピン緩和を示すため、有機分子の振動の様子を調べる有力なツールとして期待されている。
我々は HOIP の中でも特に精力的な研究が行われている $MAPbI_3$(MA: methylammonium CH_3NH_3)粉末試料の μSR 測定を行った。その結果、すでに知られている 160K の構造転移前後において、ミュオンの感じるミュオンスピン緩和率（図中のΔ)、および動的ゆらぎ周波数が顕著に変動する様子を観測した。ミュオンスピン緩和の原因となる分子の回転運動における自由度の変化を捉えていることを示唆している。講演では第一原理計算から推定されるミュオンサイトと、核磁気緩和の大きさとの定量的評価の結果について報告をする。



図： 94K における $MAPbI_3$ 粉末試料のゼロ磁場(ZF)／縦磁場(LF)μSR 時間スペクトル

PF-BL13B

CeO_x 表面に吸着した 2-cyanopyridine の吸着状態の研究
Study on adsorption state of 2-cyanopyridine adsorbed on CeO_x surface

市川理世[1], 伊勢川和久[1], 間瀬一彦[2,3], 冨重圭一[4], 近藤寛[1]
[1] 慶大理工, [2]KEK 物構研, [3] 総研大, [4] 東北大工

液相中の固体触媒上に分子を吸着させて触媒とする方法は様々な活性サイトを生み出す可能性を持ち，触媒の合成戦略として期待されている．このような仕組みで働く触媒として CeO_2+2-cyanopyridine が報告された[1]．この触媒はメタノール中で acrylonitrile を hydromethoxy 化する強塩基触媒である．計算によれば，CeO_2(111)上に吸着した 2-cyanopyridine に強塩基点が生成するとされ，これが活性種として提案されている[2]．本研究では，モデル系である CeO_2(111)上に気相中で 2-cyanopyridine を吸着させ，XPS を用いて測定することにより，その吸着状態を分光学的に明らかにすることを目的とする．

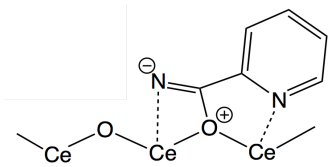


図 1 2-Cyanopyridine の吸着

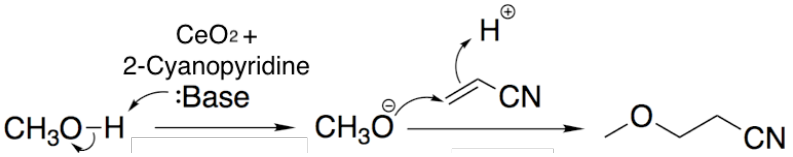


図 2 反応スキーム

測定手法として，比較的高い圧力までガスを導入しながら XPS 測定が可能な準大気圧(NAP)-XPS を用いた．2-cynopyridine を最高で 1×10^{-2} Torr のガスとして導入しながら，室温近傍の CeO_2(111)表面に吸着させ，その XPS スペクトルを得た．

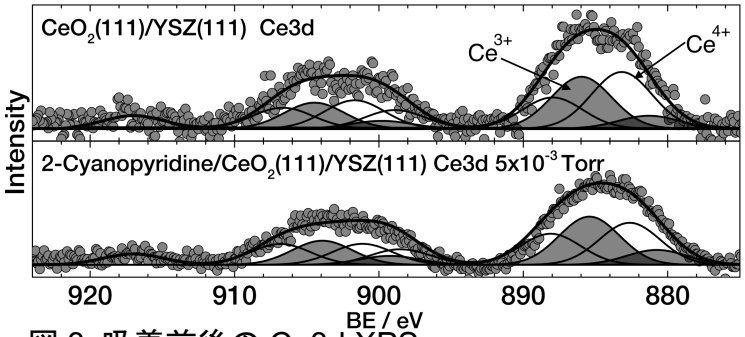


図 3 吸着前後の Ce3d XPS

Ce3d XPS スペクトルは 2-cyanopyridine が吸着した CeO_2 表面では 3 価の Ce が増加し，吸着種から電子を受け取って還元されていることが示唆された．N1s XP スペクトルは少なくとも 2 つの化学状態の N 原子が存在することを示していて 398.5 eV と 400.4 eV の窒素はそれぞれ 2-cyanopyridine に含まれる 2 つの窒素に対応すると考えられる．吸着種の BE を比較して，2 つの窒素の電荷の偏りを見積もった．詳細は当日発表する．

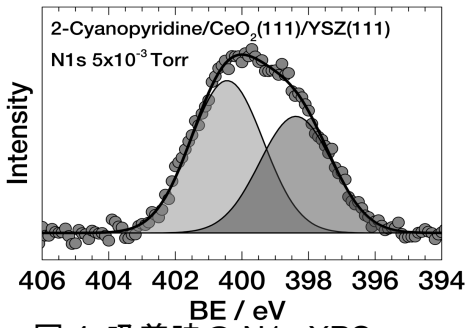


図 4 吸着時の N1s XPS

[1] M. Tamura *et al.*, *Nature Commun.* **6**, 8580 (2015).
[2] M. Tamura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139,** 11857 (2017).

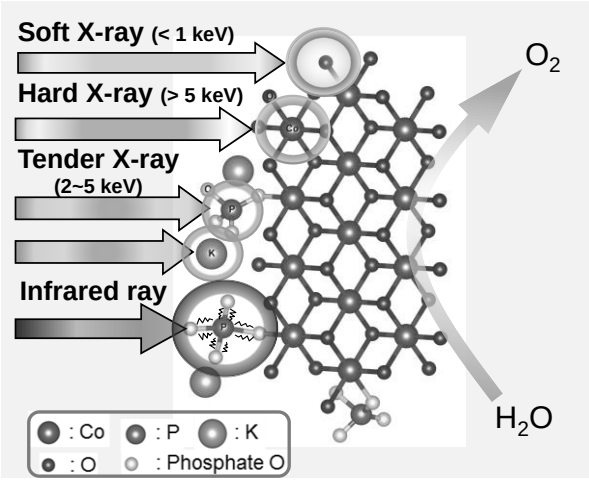
PF-BL7A、PF-BL9A、PF-BL16A

オペランド測定装置の開発と水分解触媒の全元素観測
Development of operando spectroscopic technique and observation of each element in the water splitting electrocatalysts

山田寛太[1]，樋上智貴[2]，近藤寛[2]，酒多喜久[1]，○吉田真明[1,3]
1 山口大学, 2 慶應義塾大学, 3 ブルーエナジーセンター(BEST)

[はじめに] **自然エネルギーを利用した**水の電気分解による水素製造技術の構築に向けて、高効率な酸素生成触媒の研究・開発が進められている。中でも、マンガン・コバルト・ニッケルを用いた材料は効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで我々は、電気化学制御下(オペランド)での、紫外可視吸収分光(UV/vis)、全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)、硬Ｘ線・低エネルギーX 線・軟 X 線を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)測定装置を独自に開発し、触媒内に含まれた全元素の役割を詳細に明らかにすることを目的に実験を行っている。

[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 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL7A 及び BL16A で行った。低エネルギーX 線の実験はヘリウム雰囲気チャンバーを、軟 X 線の実験は真空下チャンバーをビームラインに接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置して蛍光法で測定を行った。



[結果と考察] まず、マンガン・コバルト・ニッケル触媒に対して Mn-K 端・Co-K 端・Ni-K 端 XAFS 測定を行い、金属の酸化状態を見積もったところ、高酸化数の金属元素を含むときに高活性化することが分かった。続いて、Co 触媒を O-K 端 XAFS で分析すると、高酸化数の Co は CoO_2 構造を取っていることが確認できた。さらに、Co-P_i 内のリン酸基の P-K 端 XAFS 測定を行うと、プレエッジピークが観測され、CoO_2 構造にリン酸基が吸着していることが示唆された。発表では、オペランド分光測定装置と様々な触媒に関する分析を紹介する。

[謝辞] 本研究は BL7A・16A(2017G529)と BL9A(2018G589)で実験を行わせていただきました。ビームライン担当者の方々に感謝申し上げます。

PF-BL13B

$CH_3NH_3PbI_3$ 単結晶清浄表面と ホール輸送材料との界面電子構造評価

Interfacial Electronic Structures between a Donor Molecule and the Clean Surface of $CH_3NH_3PbI_3$

○(M1)岩下 政揮[1], 山中 宗一郎[1], 砺波 鴻[1], 吉田 弘毅[1],
間瀬 一彦[2], 中山 泰生[1]
東理大院理工[1], KEK 物構研・総研大[2]

三ヨウ化メチルアンモニウム鉛(II) ($CH_3NH_3PbI_3$)を光吸収層として用いたペロブスカイト太陽電池[1)]は次世代のエネルギー源として注目されている。しかし、例えばデバイス内部における材料間の電荷輸送準位接続が未解明であるなど、界面電子構造について未だ完全な理解には至っていないのが現状である。本研究では、$CH_3NH_3PbI_3$ 単結晶の清浄表面上にホール輸送材料（ドナー分子）である spiro-OMeTAD を積層して形成される界面の電子構造を、X 線光電子分光法(XPS)および紫外光電子分光法(UPS)により検証した。

真空劈開により調製した $CH_3NH_3PbI_3$ 単結晶の清浄表面上に spiro-OMeTAD を積層した際の価電子帯領域および二次電子領域の UPS スペクトル変化を Fig. 1(a), (b)にそれぞれ示す。膜厚 3 nm でみられる spiro-OMeTAD の HOMO に由来するピークが低膜厚領域では明確には観測されず(Fig. 1(a))、また、仕事関数(wf)が大きく低下する(Fig. 1(b))ことは、spiro-OMeTAD から $CH_3NH_3PbI_3$ への電子供与に伴う強い相互作用の存在を示唆している。本講演では、XPS 測定結果から、界面に誘起されるバンドの曲がりについても議論する。

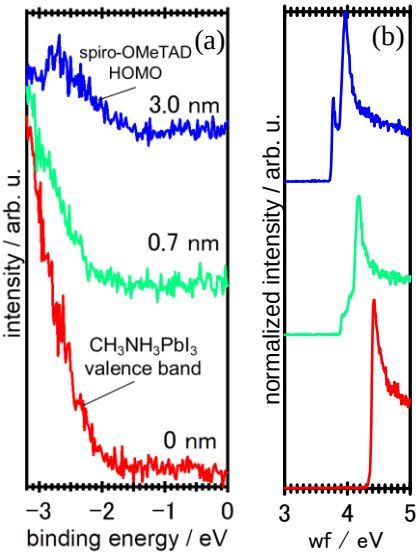


Fig 1: Evolution of UPS spectra in the (a) valence and (b) secondary electron regions depending on thickness of spiro-OMeTAD on the cleaved $CH_3NH_3PbI_3$ surface.

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

PF BL9C

低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の開発
Development of Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS measurement

田　旺帝[1]、仁谷浩明[2]
1 国際基督教大学、2 ・KEK-IMSS-PF

金属－担体相互作用は表面金属種の構造，分布，物性に大きな影響をあたえる重要な設計パラメータの一つである。XAFS は，この基本命題に結合論的な情報を与えると期待されているが、一般的な XAFS 法では 1 次元空間に投影した構造情報しか得られず、金属―担体結合に関する構造情報のみを選択的に取り出すことが難しい。一方、偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS)は、金属種や金属錯体、ナノ粒子などを導入した単結晶などの平滑な表面を用い、基板の向きを変えることで偏光依存測定が可能となり、3 次元的な構造情報が取得できる。また、全反射条件で蛍光 X 線を測定することで，表面敏感性を増した高い S/B での XAFS 測定が可能となり、これまで特定することの難しかった触媒の活性点と担体との相互作用に関する構造情報を与えてきた。

本研究では、こうした PTRF-XAFS のさらなる高度化を目指して、低温 PTRF-XAFS（LT-PTRF-XAFS）装置の開発を進めている。XAFS では低温雰囲気下で測定を行うことで熱的 Debye-Waller 因子による EXAFS 振動の減衰が抑えられ、室温での測定に比べ、EXAFS 振動の S/N が向上し、その結果フーリエ変換後の動径構造関数においても長い結合長側までのピークを取得することが可能になる。したがって、LT-PTR-XAFS により、熱的 DW 因子の影響をうけやすいナノ粒子や活性点と担体との結合教式などを精度よく決定することが期待できる。

本シンポジウムでは、フロー式液体ヘリウムクライオスタットをベースにした極低温(4 K)及び液体窒素を寒剤とする超小型低温 (80 K) LT-PTRF-XAFS 測定装置の開発状況を報告する。

（謝辞）
本研究は JSPS 科研費 JP25410074 の助成を受けたものです。また、本研究では、北海道大学触媒科学研究所（朝倉清高先生）のフロー式液体ヘリウムクライオスタット及び 7 素子シリコンドリフト検出器を利用させて頂いております。この場をお借りして御礼申し上げます。

BL-7A、*BL-9A*、*BL-16A*

オペランド観測によるコバルト触媒上の吸着アニオン挙動と触媒活性との相関

Correlation between the anions adsorbed on the cobalt catalyst and the catalytic activity studied by operando spectroscopy

○山田寛太[1]，樋上智貴[2]，近藤寛[2]，酒多喜久[1]，吉田真明[1,3]
1 山口大学, 2 慶應義塾大学, 3 ブルーエナジーセンター(BEST)

化石燃料に依存しない社会の構築が喫緊の課題となっている。その解決に向け、太陽光・風力・海水濃度差などの再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造法の構築が期待されている。しかし、水電解時に酸素生成極での過電圧が大きいため、反応効率全体を下げていることが問題となっていた。そのような中で近年、リン酸カリウムおよびホウ酸カリウム緩衝溶液中で電析したコバルト酸化物(Co-KP_i および Co-KB_i)が効率の良い酸素生成触媒として機能することが報告された[1-3]。これらの材料は X 線吸収分光法によって金属の構造が詳細に調べられている。しかしながら、これまで触媒の状態や活性に密接に関係している電解質水溶液のアニオンの機構に迫った研究報告はなく、その機能の解明が求められている。

そこで我々は、各種オペランド観測や電気化学測定などを用いて Co 触媒に対して様々な吸着アニオンの影響に迫る実験を行った。その結果、SO_4^{2-}や Cl^-などのアニオンは活性が低いのに対して、CO_3^{2-}・PO_4^{3-}・BO_3^{3-}などのアニオンは高活性な触媒として働くことが確かめられた。続いてこれらの材料を硬 X 線 XAFS によって調べたところ、触媒内の Co の局所構造は CoO_6 構造から成ることが分かった。さらに、テンダーX 線と軟 X 線による XAFS 及び ATR-IR で観測したところ、高活性な触媒では Co にアニオンが吸着し、アニオンの存在が触媒活性と相関を持つことが示唆された(Fig.1)。発表では、吸着種の挙動と触媒活性との相関について詳細に議論を行う予定である。

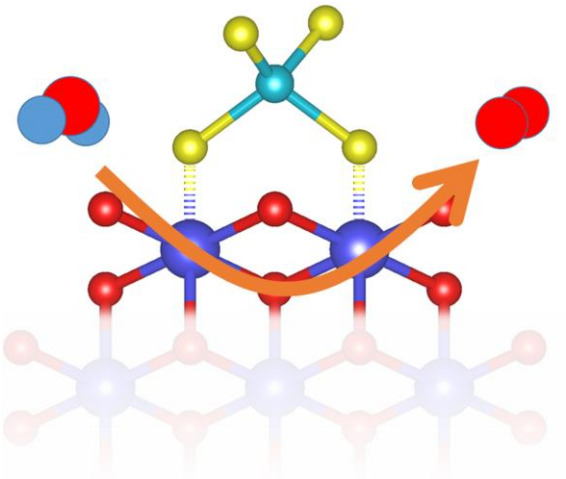


Fig.1 酸素生成触媒と電解質の関係

[1] Nocera et al, *Science*, **2008**, 321, 1072-1075. [2] Nocera et al, *JACS*, **2009**, 131, 2615-2620.
[3] Dau et al, *ChemSusChem* **2012**, 5, 542-549.

PF BL-9C

TREXS と IRRAS の組み合わせによる 複合多面的な表面研究装置の開発 Development of Multi-Modal Surface Observation Equipment by Combining TREXS and IRRAS

阿部仁[1,2]、丹羽尉博[1]、木村正雄[1,2]・[1]KEK 物構研、[2]総研大高エネ研究科

XAFS は、元素の価数や化学状態、局所構造が調べられ、幅広い分野で利用されている。例えば、*in situ* XAFS 測定で化学反応を実時間観測することなどが行われている。しかし、通常、XAFS はバルク敏感であり、表面観察には適して。そこで我々は、表面数 nm 領域の情報が得られる”XAFS”測定法を開発してきた[1]。全反射条件でスペクトルを測定し、反射と吸収を結びつける Kramers-Kronig の関係式を用いることで“吸収”スペクトル、すなわち”XAFS”スペクトルを得る手法で、全反射 X 線分光法(TREXS, Total REflection X-ray Spectroscopy)と名付けた。TREXS の最も簡単で有効な利用法の 1 つが、反射スペクトルの Near Edge 領域を通常の XANES のように利用し、表面反応の実時間観測に適用することである。これまでに、表面~2 nm の感度で NiO が Ni へと還元されていく様子を報告した[2]。

TREXS を IRRAS 等と組み合わせて高度化し、複合多面的な表面研究が可能な装置の開発を進めている(Fig. 1)[3]。TREXS と IRRAS を、ガス雰囲気、温度制御下で同時測定可能な *in situ* Cell を組み込み、テスト実験を行った。今後は本装置を用いて、材料表面の酸化や腐食反応の追跡を行っていく[4]。

XAFS 測定は PF-PAC Nos. 2013G546, 2015G551, 2017G686 のもと行った。本研究は科学研究費補助金若手研究(A)JP16H05992 の助成を受けた。

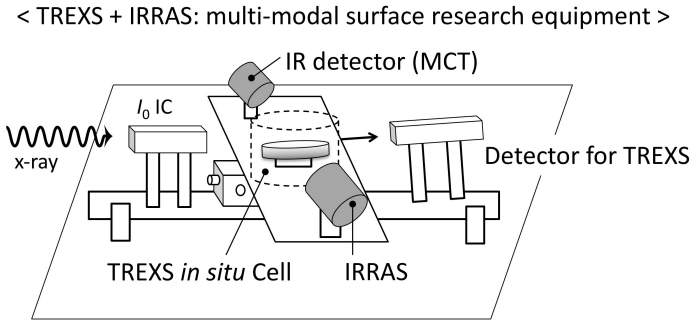


Fig. 1. TREXS と IRRAS を組み合わせた表面研究装置の概念図。

[1] H. Abe, et al., J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012035 (2014).
[2] H. Abe, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 062401 (2016).
[3] H. Abe, et al., AIP Conf. Proc. **2054**, 040016 (2019).
[4] H. Abe, Impact **9**, 59 (2018).

MLF-BL16

シリカ界面におけるバウンドラバーの形成過程評価
Formation Process of Bounded Rubber Layer at Silica Filler and Coupling Agent Interface

堀耕一郎[1]、増井友美[1]、山田悟史[2]、瀬戸秀紀[2]、岸本浩通[1]
1.住友ゴム工業(株)、2.KEK-中性子

日常で用いられている材料の多くは、2 つ以上の異なる材料を一体的に組み合わせたコンポジット材料である。コンポジット材料の力学特性は、一般にマトリックスおよびフィラー自身の力学特性に加えて、フィラー表面に吸着・結合したマトリックスの構造の影響を大きく受ける。そのため、高機能なコンポジット材料を作製するにあたり、(マトリックス/フィラー)界面における構造を理解することは非常に重要である。自動車や飛行機などに用いられるタイヤも例外ではなく、スチレンブタジエンラバー（SBR）やポリブタジエンなどのエラストマーをマトリックスとして、シリカ微粒子やカーボンブラックなどをフィラーとして用いたコンポジット材料である。そのため、タイヤ材のグリップ特性、転がり抵抗、耐摩耗性などの物性を向上させるために、これまでにフィラーの界面改質によるエラストマーの吸着層、いわゆるバウンドラバー層（BRL）の構造制御が行われてきたが、制御自体は経験則に基づくものが多く、BRL の構造形成過程はほとんど理解されていない。本研究では、フィラー界面における BRL の構造を制御する因子を明らかにするため、モデル系として SiO_2-SBR 薄膜を用い、中性子反射率（NR）測定に基づき BRL の構造形成過程を追跡した。

試料として、ランダム共重合体の SBR を、基板には Si ウエハー上に SiO_2 膜を真空蒸着法により製膜したものを用いた。SiO_2 膜の表面改質のために、カップリング剤である Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide 単分子膜をアルゴン雰囲気下にて塗布した。その後、SBR 膜はスピンコート法に基づきトルエン溶液から調製した。得られた試料は室温で 8 h 以上真空にて乾燥した。比較として、SiO_2 膜上に直接 SBR 膜を製膜した試料を調製した。SBR 膜および膜中における BRL の構造形成過程は、NR 測定(MLF-BL16, SOFIA)に基づき評価した。測定は 423 K、真空雰囲気下にて行った。当日は、シリカフィラーおよびカップリング剤界面における BRL の組成プロファイルおよびその時間発展について報告する。

PF-BL11D

HfO_2/Si 超薄膜からのハフニウムジシリサイド形成とその表面局所電子状態

Local valence electronic state of Hf disilicide formed form ultrathin HfO_2 film on Si single crystal

垣内拓大[1]、小山大輔[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次世代材料による素子の高集積化、高速化が進められている。そこで、我々は、ユニークな 1 次元再構成表面を持つ Si(110)清浄表面上に高誘電体ゲート絶縁膜材料であるハフニウム（Hf）超薄膜を作製し、その酸化過程、表面界面にある Si 酸化成分を選別した局所価電子状態を明らかにしてきた [1]。本研究では、Si 清浄表面上の二酸化ハフニウム（HfO_2/Si）超薄膜を直接通電加熱した際の Si および Hf の表面界面での化学状態変化を X 線光電子分光法（XPS）を持ちて追跡した。さらに、Si(110)基板上に異なる膜厚の HfO_2 超薄膜を作製し、これが表面で島構造の $HfSi_2$ を形成したときにの $HfSi_2$ 成分のみを選別した局所価電子状態をオージェ電子−光電子コインシデンス分光法によって観測した。

図1は、HfO_2/Si（膜厚 ： 29.5 ± 1.4 Å、12 層）を 773～1073 K の異なる温度で加熱した後に得られた Si 2*p*, O 1*s*, および Hf 4*f* 光電子スペクトルである。973 K までの加熱では Hf の酸化が進行し、Hf^{n+}（n = 1, 2, 3）低価数成分が HfO_2 へと変化している。一方で、加熱温度の 1073 K で酸素がほぼ完全に脱離し、$HfSi_2$ へと変化した。

また、異なる膜厚の HfO_2 超薄膜（0.5～8 ML）を 1073 K で加熱することで作製した島状 $HfSi_2$ の局所価電子状態は加熱処理による島サイズに依存しない物性を示すことが観測された。

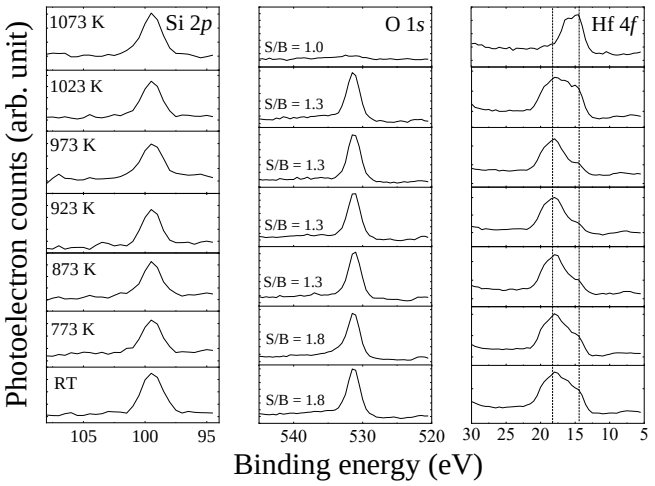


図. 異なる温度で HfO_2/Si を加熱した後に得られた Si 2*p*, O1*s*, Hf 4*f* 光電子スペクトル。

Reference
[1] T. Kakiuchi *et al.*, Surf. Sci. **681**, 9 (2019).

MLF-BL16

水膨潤高分子の一次構造と界面近傍における凝集状態
Aggregation States of Hydrated Polymers near the Water Interface

織田ゆか里[1]、山田悟史[2]、川口大輔[3]、松野寿生[1]、田中敬二[1]
1 九大院工、2 高エネ機構、3 九大分子国際教育セ

水界面における高分子鎖の凝集状態およびダイナミクスは生体関連機能をはじめとする様々な機能に影響を与える。本研究では、薄膜中における親水性高分子の一次構造と、水界面近傍における凝集状態との相関を系統的に解明し、ひいては界面機能発現への影響を議論することを目指した。一次構造の異なる種々の親水性高分子を基板に固定化することで、様々な水和状態における高分子膜を調製した。中性子反射率(NR)測定に基づき、各試料の水中における膜厚方向の密度分布を評価することで、膜内部および界面近傍における分子鎖の凝集状態を検討した。

含水率の高い試料として、開始剤固定基板上に調製した、2-(2-メトキシエトキシエトキシエトキシ)エチルビニルエーテル(MEVE)ー2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート(EA)共重合体[P(MEVE-*co*-EA)]グラフト膜を用いた。P(MEVE-*co*-EA)は 288 K で水に可溶、313 K で不溶となる温度応答性高分子である。図 1 は P(MEVE-*co*-EA) グラフト膜の窒素下および 288 K または 313 K の重中における(a)NR 曲線および(b)モデル散乱長密度(*b*/*V*)プロファイルである。比較のため、石英基板、開始剤固定基板の NR 曲線および(*b*/*V*)プロファイルもあわせて示す。窒素下におけるプロファイルより、開始剤固定基板上には薄いグラフト膜が存在し、その密度は約 0.1 chains·nm^{-2} であることがわかった。この比較的疎なグラフト膜は水中において膨潤し緩やかな界面を形成し、その程度は温度に依存して変化した。薄膜中における高分子の一次構造を変化させた際の、水界面近傍における凝集状態との相関について検討中である。

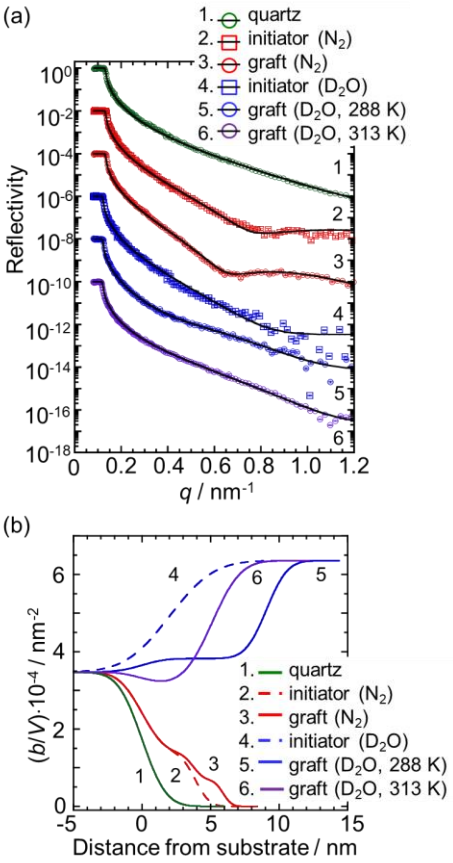


図 1. (a)石英、開始剤固定基板(initiator)および P(MEVE-*co*-EA) グラフト膜(graft)の窒素下および 288 K または 313 K の重水中における NR 曲線。実線は (b)モデル(*b*/*V*)プロファイルに基づくフィッティング曲線。*q*: 散乱ベクトル。

BL−3B

Fe_2P 表面の軟 X 線光電子分光：P 偏析の表面電子状態に与える効果

Soft X-ray photoelectron spectroscopy study of Fe_2P surfaces: The effect of P segregation on the surface electronic structure

枝元一之、杉崎裕一、島戸優輝、吉田智也、前島尚行 （立教大理）

$Fe_2P(10\bar{1}0)$、(0001)表面の電子状態、およびそれに対する P 原子の表面偏析が及ぼす影響について、軟 X 線光電子分光(PES)による研究を行った。$Fe_2P(10\bar{1}0)$に対し Ar^+イオン衝撃（2 kV、10 分）を行うと、P 原子が選択的にスパッタリングされ、表面領域の P 原子数が減少する。この表面を加熱した場合、400℃までは表面領域の P 原子数はさらに減少し、400℃以上の加熱により P 原子数が増加した。P 2p の軟 X 線 PES スペクトルの解析の結果、表面領域の P 原子数の以上のような変化は、以下のような過程が進行するためであることがわかった：1. 加熱温度 300℃以下では、スパッタリングにより形成された表面に弱く吸着した P 原子の脱離が進行、2. 加熱温度 300℃－500℃では、P 原子の脱離とバルクから表面への P 原子の偏析が競合、3. 加熱温度 500℃以上では、P 原子の表面への偏析のみが進行。価電子帯 PES の結果、主として Fe 3d 成分からなるバンドは、表面における P 原子数の増減に関わりなくフェルミ準位近傍にピークを持つ金属的バンドとして観測された（図 1）。これは、P 原子の表面偏析の進行とともに Ni 3d 状態が安定化する Ni_2P 表面の場合と著しい対照をなす[1]。$Fe_2P(0001)$においても、同様の P 原子の脱離・偏析過程が観測され、またそれらの過程の進行に関わりなく主として Fe 3d 成分からなるバンドがフェルミ準位近傍に高い状態密度を持つことがわかった。以上により、Fe_2P が水素化処理反応に対し Ni_2P に比べ著しく低活性である理由は、偏析 P 原子との結合による表面の活性金属サイトの適度な安定化（リガンド効果）が働かないためであることが示唆される。

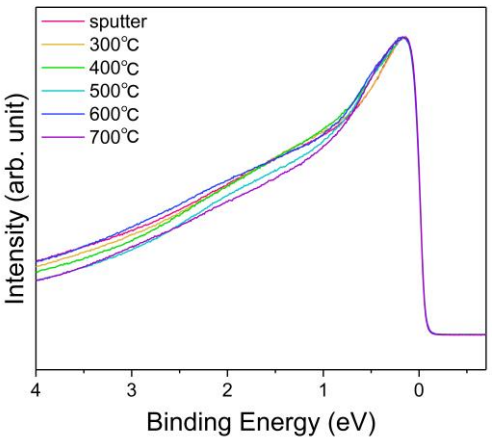


図 1. Ar^+イオン衝撃後加熱した $Fe_2P(10\bar{1}0)$の PES スペクトル。

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

PF-BL7A

金(111)面におけるペリレンへの臭素ドープ効果
The effect of bromine doping on perylene on Au(111)

遠藤理[1]、田旺帝[2]、中村将志[3]、雨宮健太[4]、尾崎弘行[1]
1 東京農工大工、2 ICU、3 千葉大工、4 KEK-PF

[序] 近年有機半導体デバイスの機能向上のためドーピングが再注目されている。結晶格子中にドープ原子が内包される無機半導体におけるドーピングと異なり、分子とドーパントの間での電荷移動が主となる有機半導体におけるドーピングの機構には、準位間で電荷が移動する Integer charge transfer モデルと軌道混成が生じる Charge transfer complex モデルが提案されているが、電極金属との界面におけるドーピング機構については不明な点が多い。本研究では金(111)面でペリレンに臭素をドープした際に起こる電荷移動を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K-NEXAFS)によって解析した。

[実験] C K-NEXAFS 測定は高エ研の BL7A で部分電子収量法によって行った。超高真空中で清浄化した Au(111)面に室温でペリレンを蒸着しその後臭化銀の電解によって発生させ臭素をドープした。

[結果と考察] 図 1 に金(111)面に蒸着したペリレンの C K-NEXAFS スペクトルの臭素ドープによる変化を示す。284-287 eV の吸収バンドは 1s→π*遷移に帰属される。臭素ドープ量の上昇に伴い 283 eV 付近に新たな吸収が現れている。この吸収はペリレンから臭素へ電荷が移動することによって生じた singly unoccupied molecular orbital (SUMO)への遷移に帰属される。図 2 にエネルギーダイアグラムを示す。金(111)面に吸着したペリレンでは 0.65 eV の真空準位シフトによって各準位が相対的に低下し、HOMO レベルは金のフェルミエネルギーよりも 0.85 eV 深い位置にある[1]。一方臭素への電荷移動で生じた空状態が観測されたことから SUMO のレベルが金のフェルミエネルギーよりも上に位置することを示している。このことは臭素とペリレンとの電荷移動ではエネルギー準位が変化していることを示唆している。

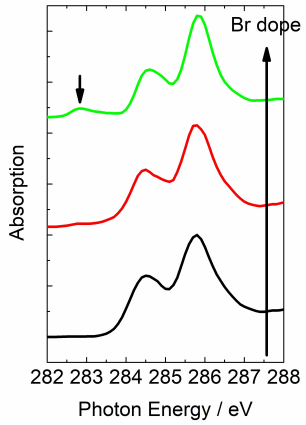


図 1. Br-perylene/Au(111)の斜入射 C K-NEXAFS スペクトル.

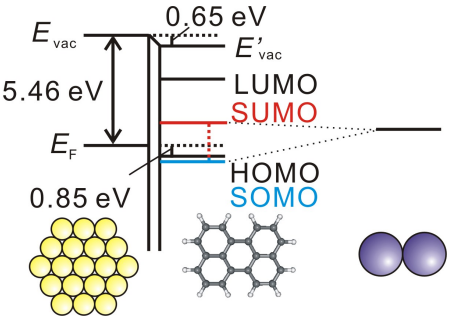


図 2. Br-perylene/Au(111)のエネルギーダイアグラム.

[1] K. Manandhar et al., J. Appl. Phys. 107(2010)063716.

BL-13B

グラフェンに担持した Pt 原子および クラスターの電子状態
Electronic states of Pt atom and cluster supported on graphene

向井孝三[1]、塩澤佑一郎[1]、芳倉佑樹[1]、宮原亮介[1]、吉本真也[1]、
山崎憲慈[2]、前原洋祐[2]、郷原一寿[2]、吉信淳[1]
[1]東大物性研、[2]北大工

Pt は高い触媒活性を持っており、近年グラフェンに Pt 単原子やクラスターを担持した触媒が注目されている [1]。しかし、グラフェン上の Pt の化学状態についてはよく分かっていない。そこで本研究では、プラズマスパッタでグラフェン上に担持した Pt 原子および Pt クラスターの電子状態を放射光を用いた内殻光電子分光法により調べた。

グラフェンの作製およびその表面への Pt スパッタによる担持は、北大・郷原研で行った[2]。Pt 量はスパッタ時間で制御し、Pt 単原子から数原子層の薄膜まで作製することができた。スパッタ後、TEM によりグラフェン上での Pt の量を確認し分散状態を観察した。その後、一旦大気中へ出し、KEK-PF BL-13B に設置された超高真空装置に導入し、放射光を用いた内殻光電子分光測定を行った（2015S2-008）。

図は、入射光 $h\nu$ = 650 eV で測定した Pt 4f 光電子スペクトルの加熱変化を示す。(a)はグラフェン上に Pt 単原子を担持した試料で、(b)は Pt 3D クラスター（約 2 nm）を担持したものである。加熱前は、(a), (b)それぞれ 72.4 eV と 72.8 eV に Pt $4f_{7/2}$ のピークが観察される。(a)では 500℃ 加熱後、72.4 eV のピークが減少し、新たに 72.0 eV のピークが現れた。いずれもバルク Pt $4f_{7/2}$（70.9eV）よりも深い側にある。一方、(b)では 500℃ 加熱後、72.8 eV のピークは消失し、新たにシャープなピークが 70.9 eV に観測される。この値は、バルクの Pt $4f_{7/2}$ に一致する。

講演では、加熱前後の TEM 像と合わせ、グラフェン上の Pt の化学状態について議論する。

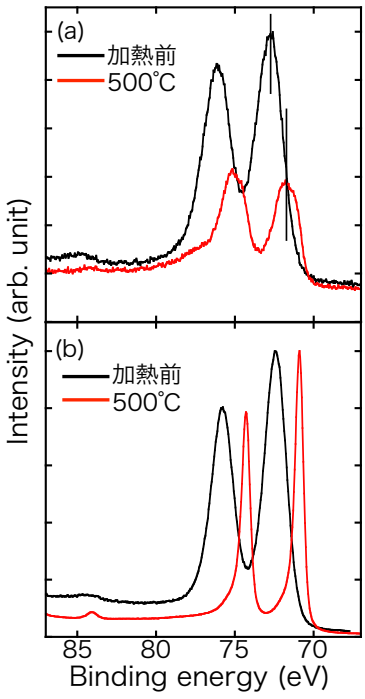


図 hν=650eVでのPt 4f の加熱変化。(a) Pt単原子/Gr, (b) Pt 3D クラスター/Gr。

[1] E. Yoo, *et al.*, Nano lett. 9 (2009) 2255.
[2] K. Ymazaki, *et al.*, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 27292.

PF-BL18C, MLF-BL11

Hydromagnesite に及ぼす温度圧力効果
The effects of Temperature and Pressure on Hydromagnesite

山本弦一郎 [1], 興野純 [1], 阿部淳 [2], 服部高典 [3], 松下能孝 [4]
1 筑波大学, 2 CROSS, 3 JAEA, 4 NIMS

The effect of temperature and pressure on hydromagnesite, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ was investigated by using high-temperature x-ray diffraction, high-pressure x-ray diffraction, and high-pressure and high-temperature neutron diffraction techniques. With increasing temperature, hydromagnesite was decomposed into periclase through the poor crystalline phase, accompanied with dehydration and decarbonation of hydromagnesite. The a and csinβ lattice parameters were monotonously increased as increasing temperature whereas b lattice parameter almost remained unchanged. At just before the dehydration, the unit cell was contracted due to the dehydration. With increasing pressure, hydromagnesite structure was maintained and no phase change occurred up to at least 21.0 GPa. With compression, the unit cell was isotopically contracted. The fit to the Birch-Murnaghan equation of state gives K_0 = 32(2) and V_0 = 658(4) with K' = 4.0 (fixed). Under high-pressure and high-temperature conditions, hydromagnesite broke down into magnesite and brucite at 200 ºC and 1.2 GPa. The unit cell was isotopically expanded up to just before the breakdown. The breakdown of hydromagnesite could be caused by the dissolution by dehydration water, and subsequently magnesite and brucite were hydrothermally grown from the solution at the condition.

PF-BL10A

$MnTe_2$、$MnSe_2$、MnS_2、FeS_2の単結晶精密構造解析と黄鉄鉱型化合物の結晶化学

Crystal chemistry of pyrite-type compounds and single crystal structure analyses of $MnTe_2$, $MnSe_2$, MnS_2, and FeS_2

吉朝　朗[1]、徳田　誠[1]、本宮秀朋[1]、真下　茂[1]、中塚晃彦[2]、
有馬　寛[3]、杉山和正[3]
１ 熊本大-先端、２ 山口大-理工、３ 東北大-金研

黄鉄鉱型をとる化合物は、様々な特性をもつ材料としても活用されている。pyrite（黄鉄鉱 FeS_2）、hauerite（ハウエル鉱 MnS_2）、vaesite（NiS_2）、cattierite（CoS_2）、laurite（RuS_2）、erlichmanite（OsS_2）、sperrylite（$PtAs_2$）、aurostibite（$AuSb_2$）、dzharkenite（$FeSe_2$）、krutaite（$CuSe_2$）、trogtalite（$CoSe_2$）など、遷移金属と15族16族元素で多様な鉱物が産出する。黄鉄鉱は天然に広く産出する代表的な硫化物である。高度6.5で鉄よりも硬いということでも知られている。湿気には弱い。それに対しMnS_2ハウエル鉱は、高度4で脆い。黄鉄鉱型化合物の遷移金属は多くが低スピン状態で、Mn 系の化合物など高スピン状態の例は少なく、エネルギーの高い低スピン状態を多くがとる原因はよくは分かっていない。今回高エネルギー加速器研究機構 PF10A に設置されている四軸回折装置を用いて、$MnTe_2$、$MnSe_2$、MnS_2、FeS_2 の単結晶精密構造解析を行った。$MnTe_2$ [a= 6.9513(1) Å; u= 0.38554(2); space group *Pa3*; Z=4]、$MnSe_2$ [a= 6.4275(2) Å; u= 0.39358(2)]、MnS_2 [a= 6.1013(1) Å; u= 0.40105(4)]、FeS_2 [a= 5.4190(1)Å; u= 0.38484(5)] それぞれ、*R1* 値は、 0.0113, 0.0160, 0.0189、0.0181 であった。MnS_2 では、S の平均二乗振幅（Debye-Waller 因子）U_{11}(0.00896(19) $Å^2$)は、Mn の値 U_{11}(0.0112(2) $Å^2$)より小さい。熱振動特性は FeS_2 と MnS_2 などの Mn 系では大きく異なっている。MnS_2 の S–S 距離（2.0914(8) Å）は、FeS_2 の距離（2.1618(9) Å）よりも有意に短い。 得られたDebye温度は、$MnTe_2$ではΘ_D= 229 K (Mn)と176 K (Te) 、 $MnSe_2$では、Θ_D = 244 K (Mn)と233 K (Se)、MnS_2では、Θ_D = 263 K (Mn) と 384 K (S)であった。16族のS、Se、Teの順に減少している。黄鉄鉱型構造での陰イオン間距離（X-X 距離）は、周期律表の 15 族(pnictogen)と 16 族(chalcogen)元素の同じ周期の元素(S:P、Se:As、Te:Sb)で、ほぼ同じ原子間距離になっている（図１）。陽イオン-陰イオンが伸びた場合、これらX-X距離は短くなる傾向がみられる。

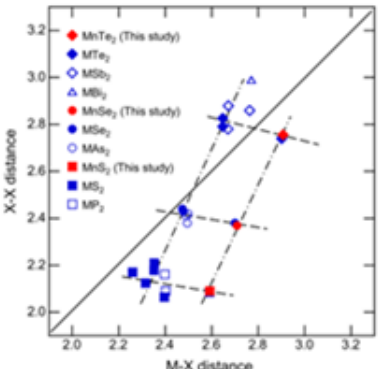


Figure 1. M-X (Å) versus X-X distances (Å) in the MX2 pyrite-type compounds (M: metal ions, X: S, Se, Te, P, As, Sb, Bi).

PF-BL18C

酸素欠陥ペロブスカイト Brownmirellite $Ca_2Fe_2O_5$ の高圧相変化
High pressure phase transition of oxygen defecive perovskite, brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$

桑村　理沙[1], 高木　壮大[1], 興野　純[1]
1　筑波大学生命環境系

1. はじめに

地球内部の下部マントル物質である bridgmanite (Mg,Fe)SiO_3 のペロブスカイト構造中に酸素欠陥が生じると，体積弾性率，圧縮挙動，相転移挙動が変化するため，マントル物性に影響が生じると考えられている．本研究では，酸素欠陥ペロブスカイト構造への圧力効果を調べるため，ペロブスカイト関連構造である brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$ を用いて，高圧ラマン分光分析と放射光粉末 X 線回折（XRD）測定を行った．

2. 実験方法

$Ca_2Fe_2O_5$ 試料は固相反応法により合成した．まず，出発物質である $CaCO_3$ 粉末と Fe_2O_3 粉末を 2:1 の割合で混合し，大気圧下，1000 ℃, 17 時間加熱する工程を 2 回繰り返した．その後，試料をペレット状に押し固め，さらに 1200 ℃, 50 時間加熱し，この工程も 2 回繰り返し行った．高圧ラマン分光分析は，ダイヤモンドアンビルセル（DAC）とレーザラマン分光高度計 NRS-5200 (JASCO) を用いて，最高到達圧力の 23.1 GPa まで約1 GPa ステップで加圧し，その後減圧した．放射光高圧 XRD 測定も，DAC を用いて KEK-PF BL18 で実施した．照射 X 線の波長は 0.6155 (6) Å，露光時間は 30 分間で，最高到達圧力の 18.3 Pa まで約 2 GPa ステップで加圧し，その後減圧した．

3. 結果と考察

高圧ラマン分光分析の結果，brownmillerite のラマン振動モードは圧力によって高波数側にシフトし，0 GPa から 10.9 GPa までほぼ一定の割合で変化した．しかし，10.9 GPa 以上からシフト量に変化が見られた．脱圧後は *Pnma* 相の振動モードと一部未知の振動モードが見られた．また，高圧 XRD 測定の結果から求めた単位格子体積と圧力のデータを，Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットした．その結果，0 GPa から 9.6 GPa までは，Birch-Murnagha 状態方程式にフィットできたが，10.4 GPa 以上からずれ始めた．また，13.1 GPa で新しい回折ピークが出現した．したがって，本研究の結果から，brownmillerite は約 10 GPa で高圧相に相転移することが示唆された．また，高圧相の結晶構造は，これまで知られている brownmillerite の多形とは異なるまったく新しい結晶構造である可能性が示唆された．本研究の結果は，マントル内の不均一性を考える上で，重要な基礎物性データとなり得る．

PF-BL8B, 9C

硫化鉄ナノ粒子から黄鉄鉱への結晶構造変化
Structural evolution from iron sulfide nanoparticle to pyrite

佐野 喜成[1], 興野 純[1], 髙木 壮大[1, 2]
1 筑波大学, 2 KEK-PF

1. はじめに

海底堆積物中の嫌気的な環境に生息する硫酸還元菌は, 海水由来の硫酸イオン (SO_4^{2-}) を硫化水素 (H_2S) に還元することで代謝活動を行っている. そして, この過程で放出される硫化水素は硫黄細菌によって硫黄 (S^0) から硫酸イオンまで段階的に酸化されるが, 一部は Fe^{2+}と反応し硫化鉄のナノ粒子 (FeS) になり, それらが最終的に最も安定な黄鉄鉱 (FeS_2) へ変化する (Wilkin and Barnes, 1996). この硫化鉄ナノ粒子の生成と黄鉄鉱への相変化は, 水圏から地圏への硫黄の固定化を担う重要なイベントであるが, その相変化プロセスと構造変化メカニズムは未解明である. そこで本研究では, 硫化鉄ナノ粒子が黄鉄鉱へ相変化する際の相変化と構造変化のプロセスを明らかにすることを目的に, 放射光粉末X線回折 (XRD) 測定とX線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った.

2. 実験方法

0.2 mol/L の$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$･$6H_2O$ 水溶液 10mL と 0.4 mol/L の Na_2S･$9H_2O$ 水溶液 10 mL を N_2 雰囲気下で混合することで硫化鉄ナノ粒子の黒色懸濁液を合成し, 硫黄粉末 77 mg を加えて 120 °C で 2〜72 時間加熱を行った. 放射光粉末 XRD 測定は KEK-PF BL8B で実施し, 照射 X 線の波長は 0.6868 (5) Å, 露光時間は 30 分間に設定し測定を行った. XAFS 測定は KEK-PF BL9C で実施し, 透過法を用いて Fe-K 吸収端を測定した.

3. 結果と考察

非加熱の硫化鉄ナノ粒子は, マッキナワイト (FeS) に相当するブロードなX線回折ピークを示した. これは, 硫化鉄ナノ粒子がマッキナワイトの特徴を持つナノ粒子であることを示唆する. 加熱 8 時間でグレイガイト (Fe_3S_4) と黄鉄鉱の回折ピークが出現し, 3 相が共存となった. 12 時間でマッキナワイトの回折ピークが消滅し, 24 時間で強い黄鉄鉱の回折ピークと微弱なグレイガイトの回折ピークが観察された. EXAFS の解析からは, 硫化鉄ナノ粒子が長距離秩序を持たない FeS_4 四面体から成る構造であることが示された. 加えて, 硫黄との反応で黄鉄鉱へ相変化する際には, 配位数の増加に伴って Fe-S 結合距離が 2.24 から 2.26 Å へ増加し, S-S 結合によって黄鉄鉱の長距離構造が形成されることも示された.

放射性 Cs の存在様式を考慮した効果的で経済的な除染方法の開発

The development of effective and economical decontamination method considering existence state of radioactive Cesium

佐伯　夢[1]、田中　伊知朗[2]
1 茨城大工　2 茨城大院理工

2011 年 3 月 11 日、東日本大震災によって引き起こされた福島第一原子力発電所の事故は、7 年過ぎた現在でも解決しなければならない課題が多く残されている。特に、放射性 Cs(以下 Cs*)による広範囲に渡る放射性物質による汚染は最優先に解決する必要がある問題であるが、土壌や落ち葉などに含まれている Cs*がどのようにして存在しているか不明であった。

土壌の水溶性実験や走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析などが行われた結果、Cs*の周りを多数の金属元素が取り囲んでいるアモルファス状態の、顆粒状の粒子であることが推定できた[1]。この状態の Cs*は土壌との結合が弱く、物理的外力を掛けることによって分離することで、顆粒状の Cs*を多く含む成分にを分けることが出来れば実質的に除染が可能であることが当研究室坂本らの(2018)の試みから示唆されている[2]。

本研究ではジョークラッシャーやふるい振とう機などの規格に則った装置を使うことでさらに定量的に行い、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィーによる放射能の分布や簡易ベクレル計による放射能濃度の測定に　よって、この存在様式が正しいかの検証及び、最終的に効果的かつ経済的な除染方法の開発に繋げるために実験を行った。

[1] N. Niimura, et al., J. Environ. Radioact. 139 (2015), 234-239.
[2] 坂本玲於奈ら,2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ(2018.3.4),ポスター.

BL-6C

Mn および Fe を含む鉱物の精密構造解析
Structure of Natural Minerals with Mn and Fe

北原大太朗，田中啓大，川又透，杉山和正
東北大学　金属材料研究所

X線回折法は，鉱物の結晶構造を決定できる強力な解析手段のひとつである．しかし通常の解析では，原子散乱能が近接する元素の分布を直接決定することは困難である．我々は，このような鉱物の精密構造解析に際して，たとえ隣り合う元素が共存する場合でも的確に目的元素を識別できるX線異常散乱(AXS)法を用いた構造解析を行っている．

一例として斧石 $X_4Y_2Z_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$ の解析例を紹介する．斧石の場合，サイズの大きなX席にはCa，Y席にはMn^{2+}およびFe^{2+}が分布する．そして，特にAl含有量が少ない場合，Alの酸素六面体Z席にはFe^{3+}が固溶していると考えられている(Andreozzi et al.,2004)．Arizona USA 産の Mn-axinite の構造解析に，Mn-および Fe-AXS 法を適用し Mn および Fe の分布を決定した．図1に，Mn-AXS 実験によって得られた Mn の分布図を示す．予想されたとおり，Mn は酸素六配位 Y 席のみに分布し Al 席（Z 席）には分布しない．また Fe-AXS の結果からは，Fe は Y 席に分布するだけでなく Al 席（Z 席）の一部も置換していることが判明した．このような異常散乱法の解析によって，目的元素の分布を正確かつ直接決定することができる．当日は，Mn および Fe が共存する，紅簾石 $Ca_2MnAl_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$および神津閃石 $Na_2Mn_4(Fe,Al)Si_8O_{22}(OH,F)_2$ の解析結果も紹介する予定である．

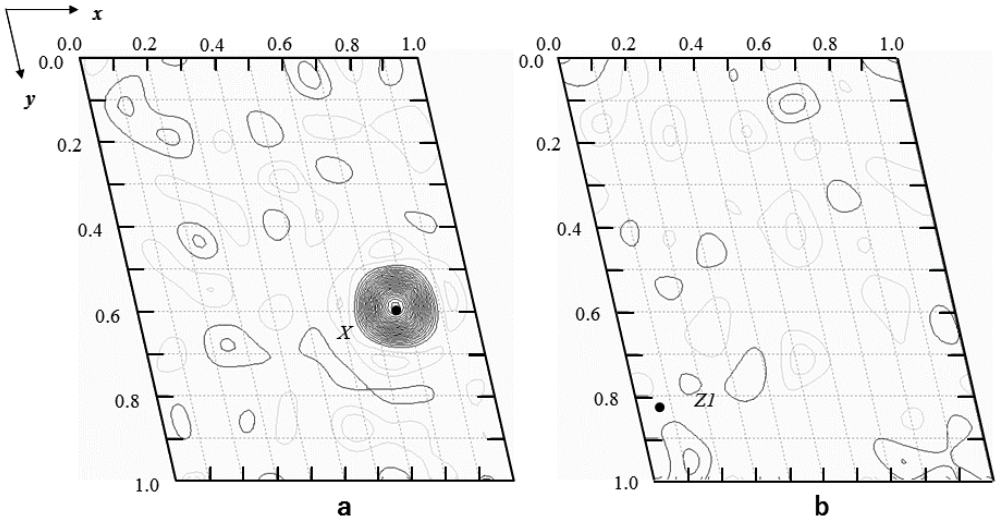


Figure 1. The Mn distribution map at (a) z = 0.111 and (b) z = 0.256 analyzed by the AXS measurement at Mn-K absorption edge. The contours are drawn at an interval of 0.14 e/ Å^3: negative contours are in broken lines, zero contours being omitted.

BL-15A1, BL-7C

希土類含有リン酸塩鉱物結晶のセリウムの存在形態
The local structure of Ce in rare earth phosphates

志村玲子[1]、新山慎太郎[2]、杉山和正[2]、有馬寛[3]、三河内岳[4]
1 東北大学多元物質科学研究所、2 東北大学金属材料研究所、
3 総合科学研究機構 中性子科学センター
4 東京大学総合研究博物館

天然岩石には apatite ($M_5(PO_4)_3X$, M =アルカリ土類金属, X =ハロゲン元素) などのアルカリ土類金属を主成分とするリン酸塩鉱物類が含有されている. そして, これらの鉱物は希土類元素と親和性が高いことが経験則として知られている. これまで我々は, 希土類元素と親和性が高いリン酸塩鉱物群に着目し, 結晶構造の特徴と固溶 Ce 元素の存在形態との関連性を解明し, 蛍光体材料の開発指針を得ることを目標とする研究を推進してきた.

一例として apatite に含まれるハロゲン元素と希土類には構造的な関係があることを示唆する組織構造を紹介しよう. 神奈川県丹沢地方の玄倉鉱山産の apatite には, 透明な中心部と白濁した周辺部というコア・リム構造を示すものが存在する(図1). 同様のコア・リム構造は, 埼玉県秩父地方の渦の沢産の apatite にも観察され, 熱水交代作用をうけた apatite の典型的な組織パターンである. 透明な中心部は, 主として X=Cl の chlorapatite であり, 一方白濁した周辺部の apatite は主として X=F, OH の組成を示す. 周辺部には, monazite などの希土類リン酸塩鉱物が観察できるが, 一方中心部にはそのような希土類鉱物の存在は認められない. この様な組織構造は, 中心部の chlorapatite と周辺部の fluorapatite で希土類元素の固溶メカニズムが異なることを示唆しており, Ce 周囲の環境構造とハロゲン元素との関連性が興味深い. また, apatite および whitlockite を模倣合成した Ce 添加リン酸塩に含まれる Ce の環境構造に関しても研究を進めており, 当日は各種リン酸塩構造と含有される Ce の環境構造に関しての研究成果を報告する予定である.

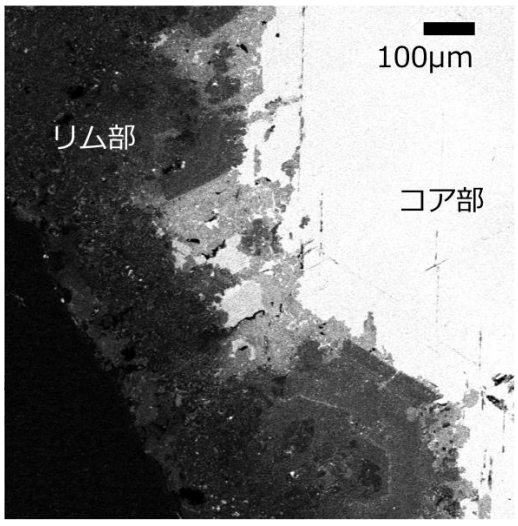


図1　玄倉 apatite の Cl 濃度マッピング
（明度が濃度に対応している）

BL-10A

新鉱物 hitachiite の結晶構造解析
Structure determination of a new mineral, hitachiite

栗林貴弘[1]・長瀬敏郎[2]・野崎達生[3]・石橋純一郎[4]・島田和彦[4]・清水正明[5]・門馬綱一[6]

[1]東北大・院理、[2]東北大・博物館、[3]JAMSTEC、[4]九州大・院理、[5]富山大・都市デザイン学部、[6]国立科学博物館

はじめに　2017 年の日本鉱物科学会年会において、我々は、茨城県日立鉱山の不動滝鉱床産試料中に Pb-Bi-Te-S 系の未知鉱物を報告した。本鉱物は、IMA-CNMNC によって新鉱物として承認(IMA2018-027)され、hitachiite と命名され、茨城県初の新鉱物となった。理想化学組成式の $Pb_5Bi_2Te_2S_6$ から $Pb_{4.5}Bi_{2.5}Te_{2.5}S_6$ 程度までの組成変化が観察されている。得られる結晶サイズは 40-60 μm 程度である。重元素を含有するため X 線に対する吸収の影響は大きく、組成とサイズの点から実験室データによる解析では、十分な結果を得ることができておらず、hitachiite の結晶構造に関する情報は非常に重要な記載事項であるが未解明である。そこで微小結晶に対しても十分な強度を得ることができ、かつ吸収の影響を軽減することができる放射光による単結晶 X 線結晶構造解析を試みた。

実　験　BL-10A 設置の垂直型四軸自動 X 線回折計を用いて、単結晶 X 線回折実験を行なった。使用した波長は $\lambda = 0.70134$ Å である。結晶選択時に撮影した X 線振動写真には c^*軸方向にストリークが観察されており、積層不整が示唆される。実験に耐えうる結晶(50 μm x 20 μm x 20 μm)を選択し、$19^\circ < 2\theta < 36^\circ$ 領域の 80 反射から hitachiite の単位格子を，$a = 4.2200(13)$ Å, $c = 27.02(4)$ Å と決定した。また、回折強度データは $2\theta_{max} = 60°$の逆格子空間のうち$(-h, +k, \pm l)$の領域に対して，ω-スキャン法により収集した。回折強度分布は三方晶系、Laue 群 $\bar{3}m1$ を満たす。消滅則から予測される空間群は $P\bar{3}m1$，$P3m1$ ないし $P321$ であり、それぞれに対して結晶構造解析を行い、$P\bar{3}m1$ モデルが最適と判断した。Charge Flipping 法と直接法により初期構造を決定し、SHELXL97 を用いて精密化した。強度データには XABS2 による吸収補正を適用した。解析精度を表す R 及び w$R2$ 値は、吸収補正なしで 9.1%と 20.33%であり、吸収補正後には 7.9%及び 16.18%に改善され、構造モデルとして妥当である。

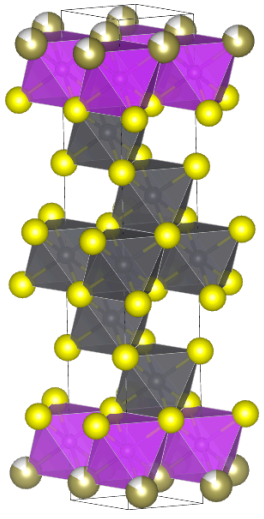


図 1. Hitachiite の構造図

福島第一原子力発電所事故由来の顆粒状放射性 Cs の可溶化について

How does granular radioactive Cs derived from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident become soluble?

山口　淳史[1]、菊地　賢司[2]、佐伯　夢[3]、新村　信雄[2]、田中　伊知朗[1]
１ 茨城大院理工　２ 茨城大フロンティア ３ 茨城大工

東日本大震災に起因する津波によって発生した、東京電力福島第一原子力発電所事故由来の放射性 Cs（^{134}Cs 及び ^{137}Cs、以下 Cs*）が、広範囲に拡散されたことによって福島県を中心とした放射能汚染が発生した。Cs*には半減期が約 30 年の ^{137}Cs が大半を占めるため、帰還困難区域では約８年経過した今も、高い放射能レベルのままである。これらの放射能汚染は最優先に解決する必要がある問題であり、除染を行うためには土壌や落ち葉などに含まれている Cs*の性質等を明らかにする必要がある。

初期段階では、上記の Cs*が土壌に吸着されたと考えられていたが、その後の研究で、ほとんどの Cs*の周りを多数の金属元素が取り囲んでいるアモルファス状態の、顆粒状の粒子であることが示唆された[1]。

本研究では、顆粒状放射性 Cs*の詳細な性質等を明らかにすることを目的として、落ち葉を実験試料として用いて、上記の顆粒状放射性 Cs*がどのように可溶化するのか調査するとともに、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィーによる放射能の分布や簡易ベクレル計による放射能濃度の測定を行い、併せて走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分析により、落ち葉に付着した Cs*を含む顆粒状の粒子における物性等の調査を行い、水への可溶化する割合を定量した。

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

XAFS による magnetite-maghemite-hematite 相転移の研究
XAFS study on the magnetite-maghemite-hematite transformation

杵渕　伊吹, 佐野　喜成, 興野　純
筑波大学生命環境

1. はじめに

地殻中に普遍的に存在する磁鉄鉱(magnetite Fe_3O_4)は Fe^{2+}が Fe^{3+}に酸化することによって赤鉄鉱(hematite α-Fe_2O_3)に変化する. この酸化過程において, 中間相として磁鉄鉱と同形構造であるマグヘマイト(maghemite γ-Fe_2O_3)が形成される. マグヘマイトは磁鉄鉱中の八面体席の一部が空隙になったものである. 磁鉄鉱の酸化メカニズムの解明は, 火成岩や堆積岩の風化における帯磁率変化の解明につながるが, 磁鉄鉱の局所構造の連続的な変化については未解明な部分が多い. そこで本研究では, 磁鉄鉱からマグヘマイトを経て赤鉄鉱までの相転移メカニズムを解明するために, X 線吸収微細構造(XAFS)の ex-situ 測定と高温 in-situ 測定によって, 磁鉄鉱の酸化過程での Fe 周囲の連続的な局所構造変化を調べた.

2. 実験方法

実験は, KEK, PF BL-9C で実施し, 透過法によって Fe-K 吸収端の XAFS 測定を行った. 実験は, まず粒径約 100 nm の磁鉄鉱を昇温速度 2℃/分で加熱し, 250℃, 500℃まで加熱した試料と, 赤鉄鉱試料を ex-situ XAFS 測定した. 次に, 試料を 500℃で保持し, 加熱開始から 5 分間隔で 150 分間高温 in-situ XAFS 測定して, 磁鉄鉱から赤鉄鉱への連続的な変化をその場観察した.

3. 結果と考察

Ex-situ EXAFS の動径構造関数から, 250℃で加熱した試料は, 磁鉄鉱と比較して Fe_{oct}-O, Fe_{oct}-Fe_{oct}, Fe_{tet}-Fe_{oct} のピークが弱いことと, Fe-O の平均結合距離が短い特徴が見られ, マグヘマイトへの相転移が示唆された. また, 500℃まで加熱した試料では, 赤鉄鉱に特徴的なピークが増加していることから, 赤鉄鉱に相転移していることが分かった. 高温 in-situ XANES の結果から, Fe の平均酸化数は, 加熱開始から 80 分まで連続的に増加し, 80 分以降はほぼ一定となった. 高温 in-situ EXAFS の動径構造関数から, 加熱開始から 70 分までは Fe-O, Fe_{oct}-Fe_{oct}, Fe_{tet}-Fe_{oct} のピークが連続的に減少することが認められた. そして, 80 分以降は赤鉄鉱に対応するピークが増加し始めた. これらの結果から, 磁鉄鉱は八面体席の Fe^{2+}が Fe^{3+}に酸化されると同時に八面体から拡散し, 八面体席が一部空隙となってマグヘマイトに相転移し, その後, 空隙となった八面体席が再び Fe の八面体配位を形成することで赤鉄鉱に相転移している.

PF-BL18C

アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} (A = Ca, Sr, Ba, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb)の体積弾性率 II

Bulk moduli of alkaline earth filled skutterudites AT_4X_{12} (A = Ca, Sr, Ba, T = Fe, Ru, Os, X = P, As, Sb) II

川村幸裕，長内俊英，林純一，武田圭生，関根ちひろ，
室蘭工大

立方晶 Im-3 の結晶構造を示す充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} (A = 希土類，アルカリ土類金属，T = 遷移金属, X = プニクトゲン)は，元素の組み合わせにより様々な特異な物性を示す．その中で A サイトが二価を示す，アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12}(A = Ca, Sr, Ba)は，比較的多く発現する超伝導状態に興味がもたれる．さらに，二価で磁性をもつ Eu 系充填スクッテルダイト化合物の参照物質としても重要である．これまで我々はアルカリ土類系において $CaOs_4P_{12}$，$BaOs_4P_{12}$，$SrOs_4As_{12}$ が低温で超伝導状態を示すことを報告してきた[1]．新規に合成されたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の超伝導の発現機構や Eu 系充填スクッテルダイト化合物の磁性を明らかにすることを目的として，本研究では構造物性を明らかにする一環として体積弾性率を調べた．

室温高圧下放射光粉末回折実験はダイヤモンドアンビルセルを使用しておこなった．コリメータ径は Φ0.1 mm で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．

表 1 にこれまで明らかにしたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} の格子定数と体積弾性率 B_0 を示す．Tサイトが異なる系を比較すると，Os, Ru, Fe の順に B_0 が大きい．これは結晶中の電子密度が Os, Ru, Fe の順に高くなっていることに対応している．一方，X サイトが異なる系を比較すると格子定数の小さい P の方が As の体積弾性率より小さくなっており，これは格子の体積 V と B_0 が一般に反比例することに対応する．

	a (Å)	B_0 (GPa)
$CaFe_4As_{12}$	8.328	109
$CaOs_4P_{12}$	8.084	177
$SrOs_4P_{12}$	8.093	160
$SrFe_4As_{12}$	8.351	96
$SrRu_4As_{12}$	8.521	128
$SrOs_4As_{12}$	8.561	135
$BaFe_4As_{12}$	8.396	107
$BaRu_4As_{12}$	8.556	127
$BaOs_4As_{12}$	8.581	150

表 1. AT_4X_{12} の格子定数 a と体積弾性率 B_0

[1] Y. Kawamura, et al., Phys. Rev. **B**, 98, 024513 (2018).; K. Nishine, et al., J. J. Appl. Phys. **56**, 05FB01 (2017).; S. Deminami, et al., J. Phys.: Conf. Ser. **950**, 042032 (2017).

PF-BL18C

圧力誘起長距離秩序を有する反強磁性体 CeCoSi の圧力下 X 線回折実験

X-ray Diffraction Study under Pressure on Antierromagnet CeCoSi with Pressure Induced Long Range Order

川村幸裕[1], 谷田博司[2], 林純一[1], 武田圭生[1], 関根ちひろ[1],
室蘭工大[1], 富山県立大[2]

RTX(*R* = 希土類, *T* = 遷移金属, *X* = p ブロック元素)はその組み合わせにより多様な結晶構造を示すことに特徴のある物質群である[1]。正方晶 P4/nmm の対称性をもつ CeCoSi は反強磁性秩序をネール温度 T_N~9 K 以下で示す物質である. 加圧すると~1 GPa でこの反強磁性秩序は消失するが, その近傍の圧力下で新たな長距離秩序が出現する. 急激な長距離秩序の消滅生成は, 1 GPa 近傍における新たな結晶構造を示す相の出現の可能性を示唆する. この近傍における結晶構造の変化を興味の対象として, 室温における CeCoSi の圧力下放射光粉末 X 線回折実験をおこなった.

圧力下粉末 X 線回折実験は室温においてサイコロ型ダイヤモンドアンビルセルを用いて約 10 GPa までおこなった. アンビル径は 0.6 mm で試料はφ0.2 mm × 40μm 程度, コリメータはφ100μm を用いた. CeCoSi の試料は組成比通りの原料をアーク溶解により合成し 1000℃, 5 日間焼鈍させたものを粉末にして測定した. 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により同定した.

加圧により反強磁性秩序の消失と長距離秩序の出現が一次転移的に現れたため, 1 GPa 近傍に構造の変化の相があることを予想して本実験をおこなったが, 1 GPa 近傍では格子定数は単調に変化し, 一次元化した X 線パターンにピークの生成・消滅など見られなかった. すなわち, 少なくとも CeCoSi の室温において 1 GPa 近傍には結晶構造の観点からは相境界が存在しないことが明らかになった. 一方~5 GPa で新たなピークが生成し, さらに既存のピークもブロードニングやピーク強度の変化がおこった. これは 5 GPa における構造相転移を示している. この構造変化の発現機構への興味がもたれ, 今後 KEK において LaCoSi, PrCoSi などの関連物質の測定により体系的に調べることにより発現機構の解明をおこなう.

[1] S. Gupta and K. G. Suresh, J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).
[2] B. Chevalier and S.F. Matar, Phys. Rev. B **70**, 174408 (2004).

AR-NE1

4d,5d 遷移金属窒化物の結晶構造-体積弾性率相関
Crystal structure – bulk modulus relationship in 4d and 5d transition metal nitrides

遊佐 斉
NIMS

我が国の主要産業における軽量構造材の開発とその需要増加は、被削材の多様化をもたらしており、その精密機械加工の要請から、切削工具等にさらなる技術革新が求められている。そうした背景の中、硬質物質として cBN やダイヤモンドに匹敵する、4d,5d 遷移金属窒化物が近年相次いで報告され、注目を集めている。そこで、様々な 4d,5d 窒化物に対して、結晶構造と硬質物性を代表する体積弾性率の相関を抽出すべく、高圧下Ｘ線その場観察による研究をおこなっている。今回新しく測定した窒化物の結果と、今までの測定データ、ならびに文献報告値を総括して報告する。

今までに測定してきた系は Re-N, Ta-N, W-N 系[1-3]であるが、それらに加え、今回あらたに、Nb-N, Mo-N 等の体積弾性率測定をおこなった。測定は、高圧 X 線角度分散法によりおこない KEK-PF（AR-NE1）をはじめ、SPring-8（BL-04B21, BL15XU）、Aichi SR (BL2S1)でいずれも 10GPa までの完全静水圧下（アルコール混合媒体）でおこなった。

Birch－Murnaghan の状態方程式から計算した体積弾性率は、欠陥 NaCl 型構造も持つ Mo_2N については 299(1) GPa と文献値[4]の 301(7) GPa とほぼ一致をみた。しかしながら、cBN に匹敵するとされた NbN[5]（報告値 348 GPa）は今回の測定の結果 297(1) GPa にとどまることが明らかになった。また、同様に非常に高い体積弾性率が報告されていた[6]WC 型 WN や立方晶 W_3N_4 もともに 15%程度低い値となること確認され[3]、文献値の今までの報告値に対する信頼度が少なからず低下することとなった。

現在までに蓄積した結晶構造と体積弾性率相関を俯瞰すると、構造にプリズム型六配位の連結を有するものに高い体積弾性率を示すものが多いことが理解できる。ただし、立方晶 W_3N_4 もそれらに匹敵する弾性率を有することが確認された。今後、計算科学手法も取り入れることで、硬質構造の特徴をさらに追究していく予定である。

[1]F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, APL 100, 251910 (2012)
[2]H. Yusa et al., JAP 115, 103520 (2014)
[3]F. Kawamura, H. Yusa, T. Taniguchi, JACERS 101, 949 (2018)
[4]E. Soignard et al., PRB 68, 132101 (2003)
[5]X. J. Chen et al., PNAS 102, 3198 (2005)
[6]S. Wang, CM, 2112, 3023 (2012)

AR-NE5C

液体 GeI_4 の圧力誘起構造変化
Pressure-induced structural change in liquid GeI_4

渕崎員弘[1]、西村光仙[1]、長谷貴樹[2]、齋藤寛之[3]
1 愛媛大理、2 アンシス・ジャパン、3 量研機構

液−液転移(LLT)の発現可能性の根拠として融解異常(融解曲線が負勾配[1]あるいは極大を有する[2])が取り上げられる。これらの異常を含めて、一般に融解曲線の勾配の急変が LLT の発現と深く関わっていると考えられる[3]。後者の場合、融解曲線上の勾配急変点(BP)が二液相と固相の三重点となる。1.5 GPa に BP を有する SnI_4[4]はまさにこの場合に相当する[5]。

分子性結晶 GeI_4 も SnI_4 と相似の融解曲線を有する[6]。ただし、SnI_4 より分子が小さいことを反映して BP は約 3 GPa と高圧側にシフトする。GeI_4 においても 3 GPa 付近で LLT の発現が期待される。そこで、この圧力領域で圧力に対する液体 GeI_4 構造変化を AR NE5C に設置されたマルチアンビル型高圧発生装置 MAX80 を用いてその場観察した[7]。なお、本研究に先立ち、1 気圧下の液体構造の精査を行った[8]。

BP 圧力より低圧側と高圧側の液体の構造因子、および還元動径分布関数は、それぞれ SnI_4 液体の低圧相と高圧相の特徴を備えることが分かった。そこで、SnI_4 同様、GeI_4 の低圧液体と高圧液体を、それぞれ Liq-II と Liq-I と呼ぶ。ところが、SnI_4 では BP 圧力を境に加圧による Liq-II→Liq-I の転移が明確に観測されたのに対し、GeI_4 では、この変化が緩慢であった。例えば、SnI_4 の Liq-II →Liq-I 転移は構造因子の 7.5 $Å^{-1}$ 付近のピークの 7 $Å^{-1}$ 付近へのシフトで検出できるが、GeI_4 では Liq-I の後者のピークは明確に観測できるものの Liq-II の 7.5 $Å^{-1}$ 付近のピーク自体が不明瞭である。また、還元動径分布関数からは GeI_4 では分子変形が既に 1 GPa 付近から認められる一方で、BP 圧力付近の広い(約 2 GPa)圧力領域で液体に特有な長距離構造が全く現れない領域があることが判明した。これらの事実から GeI_4 では Liq-II→Liq-I の変化は相転移ではなく、クロスオーバーだと判断した[9]。

[1] O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, Nature **310**, 393 (1984).
[2] E. Rapoport, J. Chem. Phys. **46**, 2891 (1967).
[3] K. Fuchizaki, J. Chem. Phys. **139**, 244503 (2013).
[4] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **120**, 11196 (2004).
[5] K. Fuchizaki *et al.*, J. Chem. Phys. **135**, 091101 (2011).
[6] K. Fuchizaki and N. Hamaya, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074603 (2014).
[7] K. Fuchizaki and N. Hamaya, Phys. Rev. B **84**, 144105 (2011).
[8] K. Fuchizaki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 445101 (2016).
[9] K. Fuchizaki *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 045401 (2018).

MLF／BL11

ダイヤモンドアンビルセルによる高圧中性子回折実験
High-pressure neutron diffraction experiments with diamond anvil cell

町田真一[1], 服部高典[2], 佐野亜沙美[2], 舟越賢一[1], 阿部淳[1]
1 CROSS、2 J-PARC センター

現在、J-PARC, MLF の高圧ビームライン PLANET において、高圧中性子回折実験を行うため、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）の開発に取り組んでいる。これまでに、キュレット径 1.5 mm の単結晶ダイヤモンドを使用し、体積 0.1 mm^3 程度の試料に対して、45 GPa までの圧力発生に成功した。また、この DAC を用いて、氷（D_2O）の中性子回折パターンを得ることに成功している[1]。

以上のように従来の DAC 実験と比べ、体積の大きな試料に対する高圧中性子回折実験を行うことは可能となったが、粉末構造解析を行うためには、得られた中性子回折パターンを正しく強度補正することが、次の課題となる。単結晶ダイヤモンドに中性子ビームが入射すると、ダイヤモンドの Bragg 反射によって特定の波長の入射中性子が見かけ上吸収され（ダイヤモンドディップ[2]）、試料に到達しないことが知られており、またその程度は圧力により大きく変化することが明らかとなっている[3]。これはダイヤモンドの歪みが高圧下で大きくなることが原因である。そのため、構造解析を行うためには、この入射アンビルの透過率を明らかにして回折データの強度補正を行う必要がある。本実験において、高圧下試料の中性子回折データとともに、アンビルの透過強度を測定し、回折強度の補正を試みた。

D_2O を試料とした中性子実験の結果、ダイヤモンドアンビルを透過した中性子強度には、特定の波長（飛行時間）において大きな透過率の減少が観察された。得られた透過率を用いることで、氷の回折パターンの強度補正を行った結果、補正後の回折パターンでは、ダイヤモンドディップの減少の影響は見られず、構造解析を行うのに十分なレベルの補正強度が得られたと考えられる。

本発表では、開発を行った DAC について、その仕様の詳細を紹介し、また、高圧中性子回折実験の実験結果の例を紹介する。

[1] 町田真一: New Diamond, 34, No1, 38 (2018).
[2] Loveday et al.: J. Appl. Cryst., 23, 392 (1990.
[3] M. Guthrie et al.: J. Appl. Cryst., 50, 76 (2017).

PF-BL-18C

イオン液体の結晶多形と多経路性：低温・高圧下の非平衡度とカチオンのコンフォメーション

Crystal polymorphs and multiple pathways of ionic liquids: low-temperature and high-pressure nonequilibrium states and conformations

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

イオン液体の種類によって低温・高圧の相挙動が大きく異なる。一般に非平衡度は自由エネルギーランドスケープで記述できる[1)]。イオン液体の場合、カチオンのコンフォメーション自由度によって局所的なポテンシャルの谷が変化する。非平衡科学の立場でイオン液体の低温・高圧の相挙動を眺めると、イオン液体固有の振舞いが明らかになる。

X 線回折実験によって、プロトン性イオン液体(EAN[2)], PAN[3)])と非プロトン性イオン液体($[C_2mim][NO_3]$[4)], $[C_4mim][PF_6]$[5)], $[C_{10}mim][Cl]$[6)])の低温・高圧の結晶構造相転移を決めた。$[C_2mim][NO_3]$は低温で単純な結晶化を示すのに対し、高圧下では非常に複雑な相変化が生じることが分かった(図 1)。C_2mim^+ カチオンのコンフォメーションは NP (non-planar), P (planar)と高圧下だけに現れる P' (planar') がある。

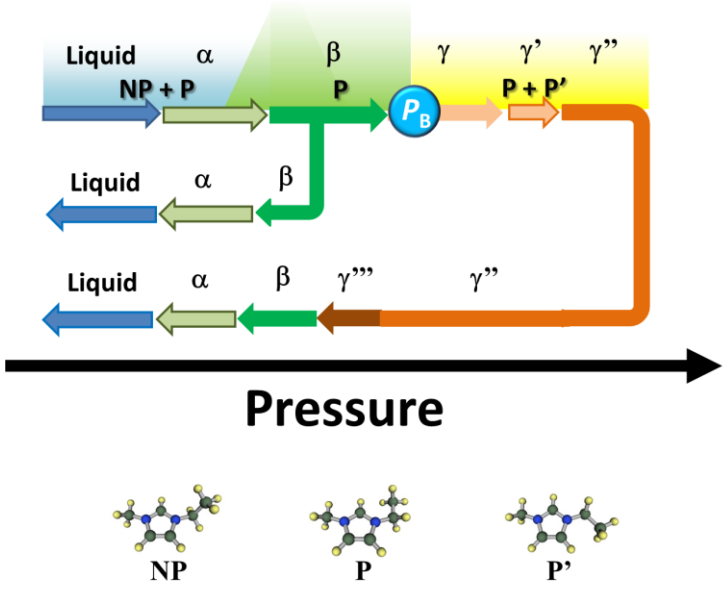


図 1　$[C_2mim][NO_3]$の高圧下の結晶多形と多経路性。C_2mim^+カチオンは 3 つのコンフォメーションがある。

1) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 259.

2) Abe, H.; Aono, M.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *241*, 301.

3) Abe, H.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A.; Ozawa, S. *J. Mol. Liq.* **2018**, *269*, 733.

4) Abe, H.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y.; Hamaya, N.; Ozawa, S. *Aust. J. Chem.* **2018**, *in press*.

5) Abe, H.; Takekiyo, T.; Hatano, N.; Shigemi, M.; Hamaya *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1138.

6) Abe, H.; Hamaya, N.; Koyama, Y.; Kishimura, H. *et al.*, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 1441.

7) Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Hamaya, N. *J. Mol. Liq.* **2015**, *206*, 89.

高温高圧実験ステーション／AR-NE7A

ビスマスの構造相転移境界の決定
Determination of Phase Transition Boundary in Bi

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

高圧条件下でのビスマスの相転移については、高圧発生装置の圧力校正の観点から、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、第３相（Bi-III）から第５相（Bi-V）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、A7型の構造を持つ第１相（Bi-I）が安定に存在し、圧力の上昇とともに Cubic 構造が少し歪んだ第２相（Bi-II）へ相転移し、さらにホスト・ゲスト構造を持つ第３相（Bi-III）へ相転移を起こす。そして BCC 構造を持つ第５相（Bi-V）へ相転移した後は、この第５相が少なくとも 200GPa まで安定に存在すると報告されている。本研究では、第３相と第５相との間の相転移境界を高温条件下で精密に決定することを試みた。

実験は、AR-NE7A で行い、ハッチ内に設置されているマルチアンビル型高圧発生装置を用い、高温高圧条件での X 線その場測定を試みた。実験試料はビスマスの試薬用い、粉末状態の試料を試料容器中の発生圧力を見積もるための塩化ナトリウムの粉末と混合した。測定した塩化ナトリウムの体積と、熱電対で測定した試料温度を、塩化ナトリウム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った。実験手順においては、加圧→加熱→減圧 or 加圧のサイクルを複数回で行い、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、過去の高圧実験による研究と大きく矛盾のない 7.6GPa 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。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。これまで校正圧力に使われてきた値は、7.7GPa であり、これまでのスタンダート値より、本研究で得られた値は若干低い値である。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 (2018) High Press. Res., 38, 414-421.

MLF-BL11

反強磁性 MnD_x の高圧下における磁気構造と磁気転移
Magnetic Structure and transition of antiferromagnetic-MnD_x at high pressure

町田晃彦[1]、青木勝敏[2]、齋藤寛之[1,3]、服部高典[4]、佐野亜沙美[4]、小松一生[2]、
町田真一[5]、谷上真惟[1,3]、福山鴻[2]、舟越賢一[5]
1 QST 量子ビーム、2 東大理、3 兵庫県立大物質理、
4 JAEA J-PARC センター、5 CROSS

高温高水素圧下で形成される MnH_x は温度・圧力によって fcc および hcp、dhcp 金属格子構造を取ることが知られている[1,2]。fcc および hcp-MnD_x は高温高圧下で合成した回収試料の常圧における中性子回折実験から反強磁性構造であることが報告されている[2]。しかしながら高圧下での結晶・磁気構造と磁気転移についてはこれまで報告されていない。我々はこれまでに高温高重水素圧力下その場中性子回折実験用の高圧セルを開発し、J-PARC MLF の BL11 PLANET に設置されている 6 軸型マルチアンビル高圧発生装置「圧姫」[3]を利用して fcc-FeD_x の形成過程と重水素占有サイト、組成を明らかにした[4]。本研究では、Mn-D 系において PLANET の圧姫を利用した高温高圧下その場中性子回折実験と、オフラインで合成した回収試料の低温高圧プレス「MITO システム」[5]を利用した低温高圧下中性子回折実験を実施し、fcc および hcp-MnD_x の重水素組成 x と磁気反射ピーク強度の温度変化を測定した。その結果、fcc-MnD_x ではネール温度 T_N～530 K (<1 GPa)、hcp-MnD_x では T_N～300 K (<1 GPa)と決定された。また、Z-Rietveld[6]を使用した磁気構造解析の結果、fcc および hcp-MnD_x の磁気モーメントはそれぞれ～1.9μ_B および～0.8μ_B であり、回収実験結果[2]と良い一致を示した。

[1] Y. Fukai *et al*, Scripta Materialia **46** (2002) 679-684.
[2] V.E. Antonov *et al*., J. Alloys Compd. **330-332** (2002) 110-116.
[3] T. Hattori *et al*., Nuclear Instruments and Methods A**780** (2015) 55-67.
[4] A. Machida *et al*., Nat. Commun.**5** (2014) 5063.
[5] K. Komatsu *et al*., High Press. Res. **33** (2013) 208-213.
[6] R. Oishi *et al*., Nuclear Instruments and Methods A**600** (2009) 94-96.

MLF BL11

MLF BL11 における高温高圧中性子ラジオグラフィの開発
High Pressure Neutron Radiography at MLF BL11

有馬寛 1 服部高典 2, 佐野亜沙美 2, 町田真一 1, 阿部淳 1, 舟越賢一 1
1CROSS, 2 原子力機構 J-PARC

J-PARC MLF の BL11 PLANET では高温高圧下における試料のマクロ情報を得ることを目的として高圧下中性子ラジオグラフィの開発を進めている。小型の中性子カメラ(ADVACAM 社 MiniPIX)を用いた撮影試験と高温高圧ラジオグラフィ測定について報告する。

(1)BL11 におけるラジオグラフィの性能試験

インジケータを撮影することで、BL11 のビーム輸送部に設置されている 3 台のスリットの開口サイズを変えた場合の空間分解能と階調分解能を評価し、必要な測定時間を見積もった。インジケータ撮影結果から、6 軸プレスを用いた場合にスリット条件により最高空間分解能 130 μm で撮影可能であることがわかった。また、空間分解能 200 μm かつ階調分解能 5%程度の画像が約 10 分(500 kW 運転時)で取得できることがわかった。

(2)高温高圧ラジオグラフィ試験

6 軸プレスを用いた高温高圧下測定を行い、$Mg(OH)_2$ と $Mg(OD)_2$ を用いた高温高圧下での水素の相互拡散の観察を試みた。粉末試料をペレット(直径 5.5 mm、高さ 4.5 mm)に粉末成形し、高圧セルに封入した。5 GPa, 1100 K の条件で、約 36 時間の撮影を行った。解析においてはカウント統計を改善するため、10 分間分の画像について積算を行った。アンビルの隙間を通してセルの中心部の高さ 8 mm 幅 1.4 mm の像が得られた。$Mg(OH)_2$ と $Mg(OD)_2$ では水素と重水素の吸収断面積の差が透過率の違いとしてラジオグラフィで測定できる。約 1100K で約 36 時間保持することにより、2 相の境界がぼやけ、相互拡散が進んでいることが分かった。試料境界付近の吸収プロファイルを評価することにより、相互拡散の進展を反映して、境界領域がより広がっていることが分かった。水素濃度や拡散係数の定量的な評価を行うことで高温高圧での拡散現象のその場観察が可能となる。

PF BL18C

半導体ナノ粒子 $CuInS_2$ の高圧下 X 線回折 II
X-ray diffraction study of $CuInS_2$ nanoparticles under high pressure II

武田 圭生[1], 澤口 健文[1], 仲条 一輝[1], 林 純一[1], 葛谷 俊博[1],
関根 ちひろ[1], 濱中 泰[2], 若林 大佑[3], 佐藤 友子[4], 船守 展正[3]
[1]室蘭工大、[2]名工大院物質工学、[3]KEK PF IMSS、[4]広大院理

半導体ナノ粒子は量子閉じ込め効果により発光特性などの物性を制御することができる。これらを利用した太陽電池などの新機能材料が盛んに研究されている。$CuInS_2$ ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、CdS 系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。粒子の表面が有機配位子で修飾された $CuInS_2$ ナノ粒子は、凝集させると有機配位子がスペーサーとして働き、ナノ粒子間の距離を一定に保つことによりナノ粒子間に働く相互作用を制御している。これらに圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることが期待できる。ナノ粒子間距離の精密制御による粒子間相互作用を明らかにするため、高圧下における $CuInS_2$ ナノ粒子の構造を研究した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。圧力媒体はメタノール・エタノール 4:1 の混合液を使用し、凝集した状態の測定を行った。粉末 X 線回折及び小角散乱測定は KEK PFBL18C において、放射光 X 線を入射光として用いた。XRD と SAXS で用いた波長はそれぞれ 0.6200 Å 及び 0.7992 Å である。作成した $CuInS_2$ ナノ粒子径は透過電子顕微鏡による観察及び粉末 X 線回折線幅から 230℃と 250℃で作成したサンプルでそれぞれ 2.3nm、3.2nm 程度の大きさであった。ナノ粒子を構成する $CuInS_2$ は Fig.1 に示したカルコパイライト構造を持つと考えられる。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるが、それらの回折指数から正方晶系で図 1 の構造であった。$CuInS_2$ についての SAXS を測定すると 230℃と 250℃で作成したサンプルで、それぞれ約 30 Å、約 40 Å 付近に大きなピークが現れる。凝集したナノ粒子は周期的に配列しており、ピーク位置は粒子間距離に相当するものと考えられる。加圧すると減少し、大気圧下での 30 Å から 8GPa で約 28 Å となった。

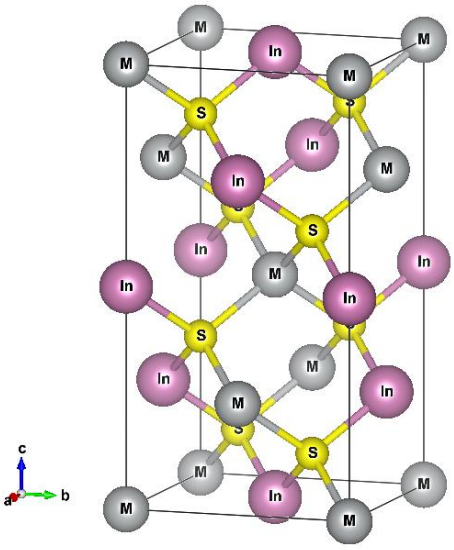


図 1 $CuInS_2$ の結晶構造

PF-BL10A

2 GPa 付近における天然・合成ローソン石の結晶構造解析
Crystal structure analyses of natural and synthetic lawsonites around 2 GPa

岡本 啓太郎[1]、柿澤 翔[2]、井上 徹[3,4,2]、栗林 貴弘[1]、長瀬 敏郎[5]、
1 東北大・院理、2 愛媛大・GRC、3 広島大・院理、
4 広島大・HiPeR、5 東北大・総学博

ローソン石 $CaAl_2[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ は地表から地下 200 km に相当する安定領域を持つことから、水をマントルに輸送可能な鉱物相の一つとして考えられている[1]。天然ローソン石の単結晶 X 線回折実験では、*C* 底心直方格子の消滅則を破る 017 反射が、4 GPa 以上の圧力で観測された[2]。一方、我々は放射光単結晶 X 線回折実験では、約 2 GPa を境に空間群 *Cmcm* の消滅則を破る反射を観測し、更に高圧相の空間群を *Pmcn* あるいは $P2_1cn$ に制約した[3]。ローソン石の単純直方格子への相転移境界が天然試料と合成試料とで異なる原因を調べるため、両方の試料に対して、2 GPa 付近における単結晶 X 線回折実験および構造解析を行なった。

天然試料には California, Reed Valley 産のものを(Al 席に 3%の Fe を含む[4])、合成試料には愛媛大学 GRC で合成した単結晶を用いた。振動写真から強度測定に適した単結晶を選別し、測圧用のルビーと共に Merrill-Bassett 型 DAC に封入した。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その場 X 線回折実験によって回折強度データを収集し、水素席以外の結晶構造を解析した。

回折実験の結果、天然試料においても 017 反射が約 2 GPa で観測された。相転移後の合成試料(2.5 GPa)と天然試料(2.2 GPa)に対する構造解析の *R* 値は、空間群 *Pmcn* でそれぞれ 5.71, 9.49%である。この相転移では、*c* 軸に直交する鏡面(Fig. 1 緑色)が失われる。

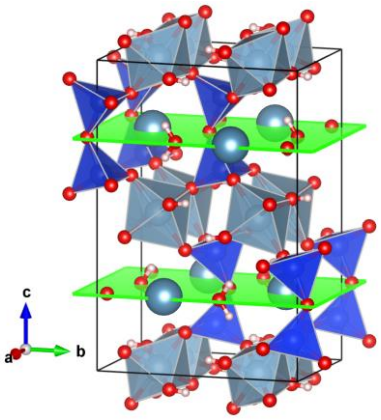


Fig. 1 ローソン石の結晶構造

参考文献
[1] S. Poli, and M. W. Schmidt (2002) *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.*, **30**(1), 207-235.
[2] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246
[3] K. Okamoto, S. Kakizawa, T. Inoue, T. Kuribayashi and T. Nagase (2018) Photon Factory Activity Report, **35**, 293.
[4] J. M. Martín-Olalla, S. A. Hayward, H. W. Meyer, S. Ramos, J. D. Cerro and M. A. Carpenter (2001) *Eur. J. Mineral.*, **13**(1), 5-14.

PF／BL-18C

希土類元素を部分充填した$RhSb_3$系スクッテルダイト化合物の高圧下における構造安定性
Structural stability of partially filled skutterudite compound $RhSb_3$ system under high pressure

林純一，越田訓平，古宇田真，仲条一輝，川村幸裕，武田圭生，関根ちひろ
室蘭工業大学

これまで非充填スクッテルダイト化合物の高圧下で起きる自己充填反応による不可逆な同型構造変化ついて報告してきた．その中でも転移圧の最も低い $RhSb_3$ は 20GPa で構造変化し，40GPa 以上の圧力で非晶質化の兆候を示す。$RhSb_3$ には高温高圧合成法を用いることで Sb 原子が作る 20 面体のカゴ中心の自己充填サイトに希土類元素を部分充填することが可能で，熱電変換材料としての研究が注目されている．我々は希土類元素が 30%程度部分充填されたスクッテルダイト化合物において非充填スクッテルダイト化合物の様な不可逆な自己充填反応が起きるか研究するために放射光を用いて 0-50GPa までの圧力下で X 線回折実験を行った．

$Ln_xRu_4Sb_{12}$(Ln= $La_{0.3}$, $Yb_{0.2}$)の粉末試料と圧力測定用の ruby 結晶と圧力媒体のメタノール-エタノール 4:1 混合液をダイヤモンドアンビルセル内の試料室に封入し，室温で加圧を行い 2-3GPa ステップで構造変化を探索した．表 1 に $Ln_xRu_4Sb_{12}$(Ln= $La_{0.3}$, $Yb_{0.2}$)と比較物質として $RhSb_3$ と $LaRu_4Sb_{12}$ の常圧および高圧下における構造安定性を示す．$La_{0.3}Ru_4Sb_{12}$ は 50GPa まで非晶質化する兆候は現れず，$Yb_{0.2}Ru_4Sb_{12}$ は $RhSb_3$ と同様な回折パターンがブロードになる非晶質化が見出されたが，どちらも加圧減圧曲線には異常は現れなかった．減圧後の単位胞体積も増加は見られなかったので自己充填型の構造変化は起きないと思われる．

表 1　$Ln_xRu_4Sb_{12}$(Ln= $La_{0.3}$, $Yb_{0.2}$)と$RhSb_3$と$LaRu_4Sb_{12}$の常圧および高圧下における構造安定性

	$RhSb_3$	$LaRu_4Sb_{12}$	$La_xRh_4Sb_{12}$	$Yb_xRh_4Sb_{12}$
R原子 filled ratio x	非充填	充填 ≒1.00	部分充填 x=0.3	部分充填 x=0.2
格子定数a(Å)	9.227	9.2737	9.29	9.2862
単位胞体積V(Å^3)	785.6	797.6	801.8	800.8
単位胞体積増加率$RhSb_3$比（%）	-	1.5	2.1	1.9
相転移後の体積増加率	2.2	相転移なし	相転移なし	相転移なし
非晶質化傾向	40GPa~ あり	~40GPa なし	~50GPa なし	40GPa~ あり

PF-BL6A

Si 基板上の Te ナノ粒子の GISAXS 解析
GISAXS analysis of Te nanoparticles on Si substrate

中村将崇[1]、池本弘之[1]、南村亜登夢[1]、奥田浩司[2]
[1]富山大学・理学部、[2]京都大学・工学部

【目的】 トリゴナル Te(t-Te)では、2 配位共有結合でできた Te 鎖が基本構造であり、Te 鎖が鎖間相互作用により平行に配置している。t-Te に比べると Te ナノ粒子では、鎖間相互作用が弱くなるのに対し、鎖内共有結合が強くなる[1]。本研究の目的は、階層性を持つ Te がナノ粒子化した際の、ナノ粒子の形状、サイズ分布などを評価することである。GISAXS 解析から得られた Te ナノ粒子の外形・サイズについて報告する。

【実験】 Te ナノ粒子は、光学研磨した Si 基板上に Te を薄く蒸着して作製した。ナノ粒子の粒径サイズは、Te 層の平均膜厚により制御している。GISAXS 測定は、PF-BL6A にて波長 1.5 Å、カメラ長 2m で行った。

【結果】 Te 層の平均膜厚 3nm 試料(Te3nm)の GISAXS パターン(入射角 0.2°)を、強度の対数表示で図 1(a)に示す。全体的に円弧状のパターンを示し、q_y 方向への翼状の振動ピークや、q_z 方向への縦長の振動が特徴的である。

GISAXS パターンは、散乱体の形状によって大きく変化する。そこで、まず種々のナノ粒子の形状を仮定したシミュレーションを行った。その結果、Te ナノ粒子の形状を図 1(c)のような Truncated Spheroid であると決定した。その後、図 1(a)に示す赤線に沿った GISAXS プロファイルに対して、非線形最小二乗法によるフィッティングを行ない粒子の直径・高さなどのパラメーターを求めた。Te3nm では、R_H が 9.2nm、R_V が 8.1nm、高さ H が 11.8nm である。サイズ分布は、Decoupling Approximation(DA)と仮定した。

得られた構造モデル・パラメーターで GISAXS パターンをシミュレーションした結果を、図 1(b)に示す。q_y 方向への翼状の振動ピークや q_z 方向の振動など、Te ナノ粒子の GISAXS パターンを再現している。

[1]H.Ikemoto,A.Goyo,T.Miyanaga, J.Phys.Chem.C115(2011) 2931-2937

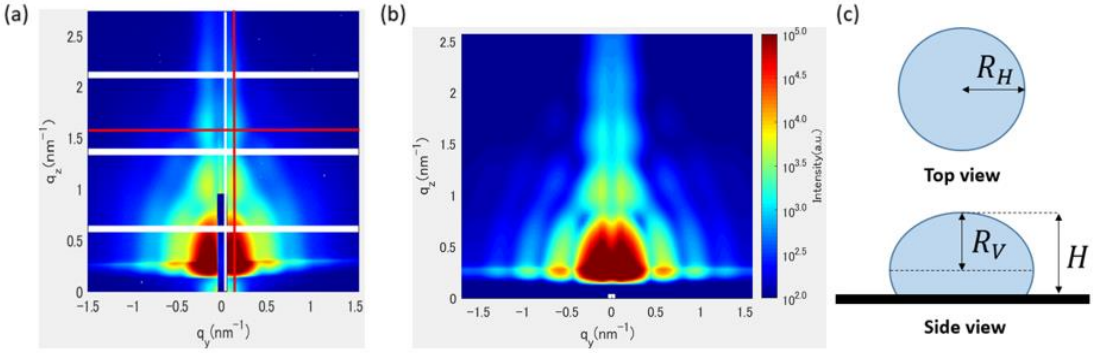


図 1 (a):Si 基板上の Te 層平均膜厚 3nm の Te ナノ粒子の実験結果 (b):シミュレーション
(c):Truncated Spheroid 模式図

MLF-BL11

高温高圧下条件における塩化カリウム水溶液の構造
Structure of potassium chloride aqueous solution under high temperature and high pressure condition

曽我良枝[1]、吉田亨次[1]、山口敏男[1]、服部高典[2]
1 福岡大理、2 JAEA J-PARC Center

水は常温常圧では高い比誘電率(78.54)をもつために、電解質は水溶液中では陽イオンと陰イオンに解離して水和イオンとして存在する。水和アルカリ金属イオンはイオン半径が増加するにつれて、その性質を構造形成イオン(Li^+, Na^+)から構造破壊イオン(Rb^+, Cs^+)に変えるが、中間に位置する水和 K^+イオンの構造や性質はまだ統一的な結論は得られていない。電解質溶液を高温高圧状態にして水和イオンや溶媒水の構造変化を観察することにより水和イオンの性質を明らかにできる[1]。

本研究では、3 mol/kg KCl 重水溶液について J-PARC MLF の BL-11 PLANET にて 0.1 MPa,25℃,1 GPa,25℃, 1 GPa,250℃, 4 GPa,250℃の熱力学条件で中性子回折測定を行った。得られた構造因子について二体ポテンシャル[2]を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)モデリングを行い、水和イオンと溶媒水の二体分布関数、配位数分布、空間密度関数(3D 構造)の温度・圧力変化を考察した。

K-O 二体分布関数から、25℃,1 GPa では K^+の第一及び第二水和殻に顕著な変化は見られないが、250℃,1 GPa で第二水和殻がほとんど消失した。これは、構造形成イオン Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}の構造とは異なる。また、K^+の水和数も 0.1 MPa,25℃で 6.1±1.1、1GPa,25℃で 8.0±1.1、1GPa,250℃で 8.0±1.1 と圧力変化に伴い増加した。Cl-O 二体分布関数から、構造破壊イオンである Cl^-イオンの水和数は 0.1MPa,25℃で 6.7±1.2、1 GPa,25℃で 13.7±1.4, 1 GPa,250℃で 12.9±1.4 と変化した。O-O 二体分布関数から、溶媒水の構造は 0.1 MPa,25℃では四面体状氷構造であるが、1 GPa では 3, 6, 9 Å にピークが出現し、細密充填構造をとることがわかる。しかしながら、1 GPa でも O-D 二体分布関数の 1.8 Å にピークが存在することから水素結合は切断されずに大きく歪んでいることが明らかになった。

[1] 西野雅晃, 修士論文「1 GPa 下における塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム各水溶液の中性子回折と EPSR モデリング」、福岡大学、2018年 3 月.
[2] R. Mancinelli, et al. *J. Phys. Chem. B*, 111, 13570−13577 (2007).

BL-7C

非晶質金属 M90Zr10(M=Fe,Co,Ni)の構造解析

Structural analysis of amorphous alloys with composition dominated by single element

大志田達郎[1]，川又透[1]，杉山和正[1]
1 東北大学 金属材料研究所

[緒言]

非晶質合金における非晶質構造と材料特性の関係性は未だ不明瞭な点が多く，安定性や機械的特性に影響を及ぼすと予想される中距離秩序，ナノスケールの密度および組成揺らぎを定量的に解析した研究例は少ない．本研究では，AXS(Anomalous X-ray Scattering)と RMC(Reverse Monte-Carlo Simulation)により一成分の割合が高い非晶質合金の構造解析を行う．

[実験]

$Fe_{90}Zr_{10}$および$Co_{90}Zr_{10}$薄帯状非晶質合金は、単ロール液体急冷法を用いて作製した．Fe, Co および Zr 元素の K 吸収端を対象としたAXS 測定を，高エネルギー加速器研究機構の実験ステーション BL-7C で実施した．実験から得られた環境干渉関数をもとに RMC シミュレーションを実施し，非晶質構造の三次元構造モデルを作成し解析に供した．

[結果および考察]

Fig. 1 に $Fe_{90}Zr_{10}$ 非晶質合金における RMC シミュレーションの結果を示す．計算から得られた RMC モデルは、DRP(剛体球充填)モデルでは説明できない各干渉関数の細部を十分に再現できており，各元素周囲の情報を議論することが可能な非晶質構造モデルを得ることができた．RMC モデルにおける特徴的な構造として、最近接領域における Zr-Zr 相関の明瞭な短距離化が観察された．Fig. 2 に示すように DRP モデルにおいて Zr-Zr 相関の部分二体相関の第一ピークはゴールドシュミット半径和(図中矢印)付近に観察されるが，RMC モデルにおける平均原子相関距離は 0.01nm 程度近距離側に観察される．このような同種元素間の原子間距離変化は，従来の非晶質金属に見られない特徴である．

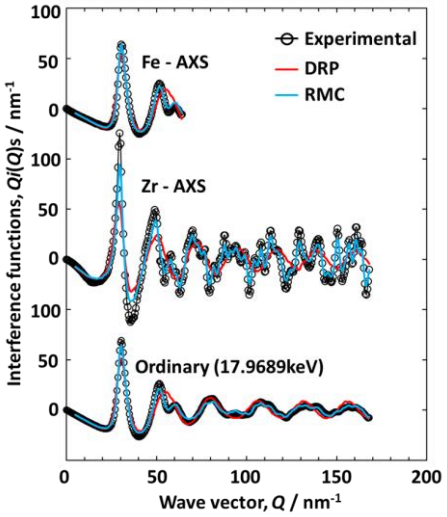


Fig. 1 $Fe_{90}Zr_{10}$ 非晶質合金の平均および環境干渉関数．

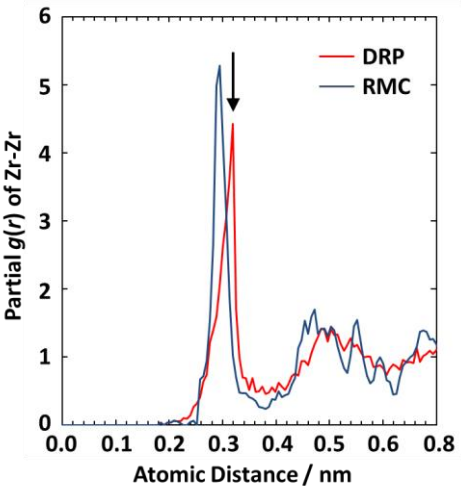


Fig. 2 $Fe_{90}Zr_{10}$ 非晶質合金の DRP および RMC モデルにおける Zr-Zr 部分二体分布関数．

ナノ粒子を分散した液体の集団ダイナミクスの一般化ランジュバン解析
Generalized Langevin analysis for collective dynamics of nanoparticle-dispersed liquids

○吉田亨次[1]、山口敏男[1]
1 福岡大理

金属や金属酸化物などのナノ粒子を均一に分散した液体はナノ流体と呼ばれ、熱伝導率や粘性が向上することが知られている。しかし、Maxwell-Garnett式等で予測される値よりも実測値が大きくなることが報告されており、溶媒分子の運動がナノ流体の物性に影響を与えていると考えられる。

これまでにX線非弾性散乱測定により、液体ベンゼンのフォノン測定を行い、一般化ランジュバン解析により液体の構造緩和等に関する情報を得た[1]。本研究では、銅ナノ粒子を分散させたエチレングリコールの動的構造因子に対して一般化ランジュバン解析を行った[2] 。本研究で使用された銅ナノ粒子の平均直径は 60 nm で、濃度は 1.35 vol%である。

Fig.1 に示されるように、銅ナノ流体の干渉性散乱の動的構造因子は熱緩和(th)、速い緩和(μ)および構造緩和(α)から構成される。熱緩和の成分は比較的小さく、分子間振動に起因する速い緩和が非弾性散乱ピークの主成分であることが明らかになった。また、ω = 0 付近の準弾性散乱ピークは構造緩和が支配的である。ナノ粒子の添加により、熱拡散係数は増加し、速い緩和時間および構造緩和時間は減少した。longitudinal current-current correlation function から集団ダイナミクスの励起エネルギーを求め、その Q 依存性から高周波音速を求めると、ナノ流体の値は純液体よりも大きく、先に行われた damped harmonic oscillator モデル[3]の解析結果と一致した。ナノ粒子の添加により、溶媒のダイナミクスが変化することが示された。

[1] K. Yoshida et al., Chem. Phys. Lett. 680 (2017) 1-5. [2] K. Yoshida et al., Chem. Phys. Lett. in press. [3] K. Yano et al., J. Mol. Liquids 248 (2017) 468-472.

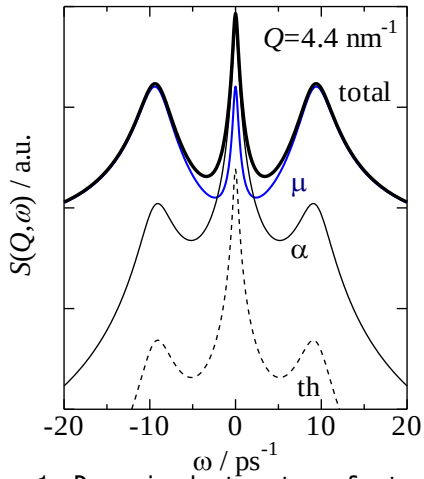


Fig. 1. Dynamical structure factor of Cu nanoparticle-dispersed ethylene glycol. The three thin lines indicate the spectra of the thermal(th), the fast(μ), and the structural(α) relaxations.

PF-BL6A/MLF-BL15

分子量が異なる固体高分子形燃料電池膜の含水時におけるクラスター構造の時間発展
Time evolution of various molecular weight PEPC membranes

宇津木茂樹，松葉　豪
山形大工

[緒言]

燃料電池は、発電効率の高い次世代の発電装置として実用化されており、とりわけ、高分子電解質膜を用いる固体高分子形燃料電池(PEFC)は、出力密度が高く、室温付近の比較的低温から発電できるなどの特徴を有している。また、小角 X 線散乱（SAXS）測定の結果から、主鎖由来の長周期構造と側鎖由来のイオン会合体が観測されている。イオン会合体は、極性基である側鎖が水を束縛し、内包することによって形成される。本イオン会合体の構造がイオン伝導性を担うため、その燃料電池膜の性能を左右する。今回、分子量依存性の観点から、含水時におけるイオン会合体の構造の大きさの時間発展を追い、特に長時間吸水プロセスを考察した。

[実験条件・方法]

試料は AGC（株）製フッ素系イオン交換膜を用いた。分子量の異なるものを Sample1(低分子量)、Sample2(中分子量)、Sample3(高分子量)とし、それぞれ異なった時間で吸水させ、SAXS、U-SAXS 測定に供した。SAXS は SPring-8 BL05XU、並びに Rigaku 社製 Nanoviwer、KEK の PF-BL6A を、USAXS は SPring-8 BL19B2 を用いて評価した。

[結果・考察]

Fig.1 に各サンプルのイオン会合体の相関長の吸水時間依存性を両対数グラフとして示す。Sample1(低分子量)、Sample2(中分子量)は、長時間スケールにおいてべき乗的な関係が見られることから、イオン会合体の相関長が吸水時間に対してスケーリング則的な関係にあると考えられる。一方、Sample3(高分子量)のイオン会合体の相関長は、吸水時間に対して、スケーリング則的な関係が見られなかった。

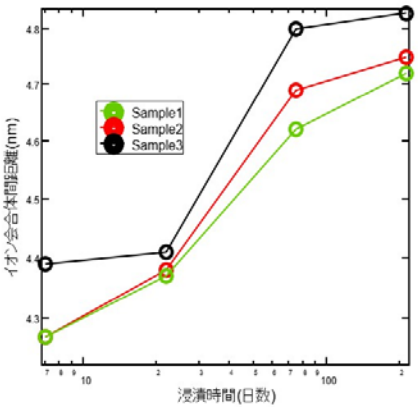


Fig.1　各サンプルのイオン会合体間の相関長の吸水時間依存性

これは、下記のようなプロセスから起こっていると考察した。Sample1,Sample2 においては、燃料電池膜内の分子鎖の絡み合いが少なく、イオン会合体形成の阻害が小さい。一方、sample3 含水に伴うイオン会合体の構造変化に対して分子鎖の絡み合いが強く影響し、イオン会合体の形成を阻害すると推察する。したがって、分子量が比較的低いサンプルにおいての長時間吸水プロセスは、水分子の拡散に強く依存し、高分子量においては、水分子の拡散だけでなく、分子鎖同士の絡み合いにも依存していると考えられる。

PF-BL6A・J-PARC-BL15

高分子の一軸および二軸延伸時における構造形成
Structural Formation of Polymers during Uni-axial and Bi-axial Drawing Processes

李　クン，外山佳祐，松葉　豪
山形大学大学院有機材料システム研究科

結晶性高分子は製品として加工される過程において流動・延伸・温度変化などの多くの外場の影響を受ける．外場の影響によって，様々な結晶・非晶からなる高次構造を形成する．当然のことながら外場は成形品の物性や特性に対して大きな影響を与える．そこで，本研究では，高分子フィルムの延伸プロセス，特に二軸延伸プロセスに注目した．二軸延伸プロセスは，同時二軸延伸と呼ばれる二方向へと同時に同じ倍率へと延伸する方法と、逐次二軸延伸と呼ばれる先に一方向（MD）に延伸し後から垂直なもう一方向（TD）へと延伸する方法がある．本研究発表においては，それぞれの延伸プロセスにおける結晶モルフォロジーの変化，特にラメラ構造の変形プロセスを広角／小角 X 線散乱・小角中性子散乱から評価した．

試料には重水素化ポリエチレン（d-PE）（Mw = 600,000）とそれより分子量が十分に高い軽水素ポリエチレン（h-PE）（M_w = 2,000,000）と，d-PE とそれよりも十分に分子量が低い h-PE（M_w = 58,000）をそれぞれ重量比 97:3 でブレンドさせて試料として用いた．試料を厚さ 0.5 mm のフィルムに成形し，温度条件 125℃，延伸速度 30 mm/min で同時および逐次 2 軸延伸を行った．

同時二軸延伸で得られる２×２延伸フィルムでは，広角Ｘ線散乱測定において，低分子量成分では，（200）の反射のピークが消失しており，結晶が面内に配向していた．また，分子量が高い成分では（200）のピークが完全に消失しておらず，配向の阻害が起こっていることを示した．小角 X 線散乱測定よりラメラ構造を評価から，未延伸フィルムでは，37 nm の長周期を持っていたが，高分子量成分が含まれるフィルムにおいては，長周期は 31.9 nm となり，分子量 5.8 万の試料では 33.0 nm となった．一方，小角中性子散乱より長周期の大きさを評価すると，分子量が高い成分が 31.1 nm，分子量が低い成分が 32.5 nm となり，ほぼ傾向は一致した．すなわち，低分子量成分は長周期が大きくなる傾向があった．

一方，逐次二軸延伸においては，より複雑な挙動が見られた．MD 方向に 3 倍の延伸を行った後、その垂直な方向（TD 方向）に対して延伸させ，逐次２軸延伸フィルムを作製し，その構造の変化を調べた．一軸延伸時（3×1）においては，延伸に伴う配向ラメラ構造といわゆる「シシ構造」に類似したミクロフィブリルが観測された．しかしながら，ごくわずか TD 方向に伸ばすことで消失することがわかった．

PF-BL10C, BL-6A

シリカ粒子の凝集における副イオン価数依存性
Co-ion valence dependence of coagulation of silica particles

松原太一、菱田真史、山村泰久、齋藤一弥
筑波大数物

荷電性コロイドの分散液に塩を加えていくと凝集を起こすことが知られている。これまでこの凝集は DLVO 理論によって説明されてきた。この理論では van der Waals 引力と、Poisson-Boltzmann 方程式を解くことで導かれる電気二重層斥力のたし合わせによってコロイド間の相互作用ポテンシャルを記述する。電気二重層斥力は溶液中のイオン強度のみに依存して決まるので、イオン強度が等しければ平衡コロイド間距離は等しくなる。

最近，菱田らは X 線小角散乱によって電解質水溶液中のアニオン性リン脂質膜の平衡膜間距離を測定し、イオン強度が同じであっても副イオンの価数によって膜間距離が異なることを発見した[1]。この副イオン価数依存性は当然 DLVO 理論に合わない。そこで、かれらはその原因が膜間とバルクでのイオンの不均一分布にあるとして電気二重層相互作用に関する新規なモデルを提唱した。しかし、このような DLVO 理論に不整合な結果が他のコロイド凝集系でも観測されるのかどうかや、新規モデルの適用限界などは分かっていない。これらを検証するために球状コロイドを用いた実験を行った。

負電荷を持つ球状シリカコロイド（対イオン：Na^+）を NaCl および Na_2SO_4 の水溶液中に分散させ、小角 X 線散乱測定を行った。測定で得られる散乱強度を球の形状因子で割って構造因子を決定した。構造因子の一次ピークから求めたコロイド間距離をイオン強度に対してプロットしたところ（図 1）、副イオンの価数が小さいほうがコロイド間距離は小さかった。この結果は，上述のアニオン性リン脂質膜の平衡膜間距離[1]と同様の傾向である。

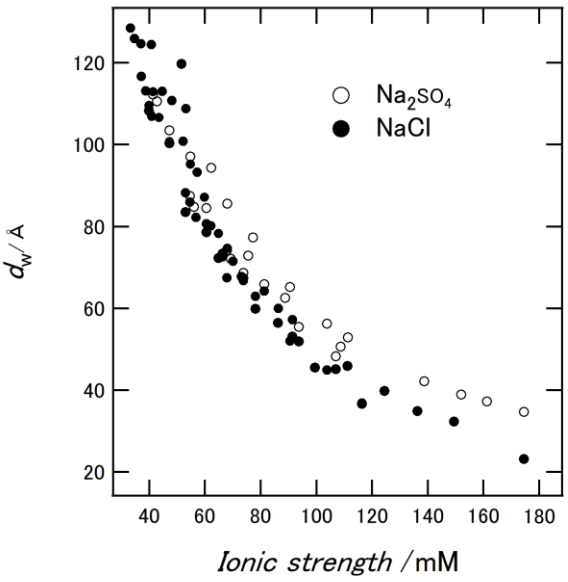


図 1： NaCl および Na_2SO_4 溶液中のイオン強度に対するシリカコロイド間距離

[1] M. Hishida, Y. Nomura, Y. Yamamura, K. Saito, *Phys. Rev. E* **96**, 040601 (2017).

BL-6A

EPE/PEP 油脂二成分混合系の相挙動の解明
Clarifying the phase behavior of the double component mixture of fats: EPE/PEP

○上野 聡[1]、魏 国任[1]、張 露[2]
1 広島大・院・生物圏科学, 2 鄭州軽工業学院食品生物工程

一般に天然油脂は、多成分油脂分子の混合系である。これら天然油脂から食品・医薬品・化粧品などの加工油脂用に特定の一成分または成分群のみを取り出す（抽出する）場合、果たして抽出が可能かどうかをあらかじめ知っておくことは作業の効率化にとって極めて重要である。特定の成分の分離が可能かどうかを知るための最良の方法は、構成油脂分子の二成分混合系の相図や動的相図の作成であり、さらに相図作成を三成分系・四成分系・・・と多成分系に拡張することである。これまでに、ココアバター（カカオ脂）やパーム油を中心とする構成油脂分子の二成分・三成分系の相挙動が調べられてきた。その結果、油脂分子の組み合わせにより、混晶系・共晶系および分子間化合物形成であることが示され、相挙動の異なることが明らかにされている。しかし、これら相挙動の相違の要因は、分子構造の組み合わせの安定性により解釈されている。すなわち、油脂分子のうち、(i)グリセロール骨格基部分の構造の類似性、(ii)分子を構成する脂肪酸鎖の類似性、(iii)脂肪酸鎖のメチル基末端部分の整合性、以上三つの要素の安定性が影響するというモデルが提唱されているが未だに明らかにされていない。

本研究では、油脂分子 1,3-dielaidoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol(EPE)および1,3-dipalmitoyl-2-elaidoyl-sn-glycerol(PEP)の二成分混合挙動をDSC・X線回折法および放射光時分割 X 線回折測定にて調べ、相図および動的相図を作成することを目的とした。得られた結果を過去の知見と比較し、これまでに提唱されているモデルの信ぴょう性を調べた。

その結果、EPE/PEP 二成分混合系は、EPE/EPE=50/50 で分子間化合物（molecular compound）を形成するという分子間化合物相挙動を取ることが明らかになった。この結果は、OPO/POP 二成分混合系の結果と類似していた（OPO:1,3-dioleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol, POP : 1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol）。言い換えれば、上記のモデルのうち、(ii)分子を構成する脂肪酸鎖の類似性に関しては、構造の大きく異なるトランス型とシス型の二重結合部位を有するエライジン酸鎖とオレイン酸鎖であっても類似の相挙動を示すことが明らかになった。このことから、構成油脂分子中の不飽和脂肪酸鎖がトランス型のエライジン酸（E 鎖）かシス型のオレイン酸鎖（O 鎖）か、という相違にはあまり影響されない結果となり、上記の分子構造の組み合わせの安定性に関しては、再考しなければいけない。

PF-BL6A, PF-BL10C

テトラデカン誘導体の添加に伴うカチオン性界面活性剤の膜構造間転移：誘導体の置換基依存性
Membrane structure transition of cationic surfactant by added tetradecane derivatives: Dependence on substituent groups of the derivatives

○田口俊・菱田真史・山村泰久・齋藤一弥
筑波大数物

両親媒性分子が水中で形成する凝集構造は，環境の変化によって容易に変化することがある．なかでも最近，DODAC と呼ばれるカチオン性界面活性剤とテトラデカンを混合して水中に分散させると，低温のゲル相領域において，テトラデカンの濃度に依存して膜が指組膜から二重膜へと転移することが発見された[1]．この転移のメカニズムは明らかになっていないが，水−テトラデカン間の界面張力が関わっている可能性がある．これを確認するために本研究では，水との界面張力が異なると期待されるテトラデカン誘導体（末端が−COOH, −OH, −SH, −Cl, −Br に置換された分子）を DODAC と混合し，界面張力と膜構造間転移の関係を，小角/広角 X 線回折(SWAXD)と示差走査熱量測定(DSC)を用いて検討した．

置換基が−OH，−SH，および−Br の場合に SAXD を行い，観測された膜の積層構造由来のピーク位置から膜厚を算出すると，いずれもテトラデカンを添加した場合と同様に，濃度に依存して膜構造が転移していることが確認できた（図 1）．WAXD で観測される膜内のアルキル鎖の格子構造由来の回折ピーク位置は相転移とともに変化したが，いずれの場合も二つの相の共存領域が広く転移濃度が決定できなかった．そのため，界面張力の変化と膜構造間転移の関係はいまだ不明確である．

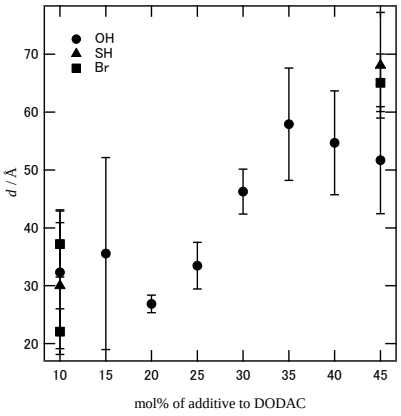


図 1. 各添加物濃度における膜厚

一方で，二重膜を形成したときの膜内でのアルキル鎖のパッキングは，誘導体の置換基の極性が高くなるほど密になることが分かった．これを反映し，膜内のアルキル鎖の融解の温度も極性の順に高くなっていることが確認された．置換基の違いによって，膜面内において DODAC のもつ電荷を遮蔽する程度が異なり，それにより膜内の分子パッキングが異なったのだと予想される．

[1]大久保友貴　筑波大学修士論文（2018）

PF-BL15A2

BL-15A2 に設置されたテンダーX 線専用 小角散乱回折計の高度化と今後の改造プラン
Upgrade and future plan of the diffractometer for small angle X-ray scattering utilizing tender X-rays at BL-15A2

高木　秀彰[1]、五十嵐　教之[1]、大田　浩正[2]、永谷　康子[1]、
山本　勝宏[3]、清水　伸隆[1]
1 高エネ機構・物構研、2 三菱電機システムサービス、3 名工大院工

2014 年の秋から利用が開始された BL-15A2 には世界的にもめずらしいテンダーX 線専用の小角散乱(SAXS)回折計が設置されている[1]。今日までの 4 年間の運用では大きなトラブルはなく順調にビームは利用できているが、ユーザー利用時にいくつかの問題点が見つかっている。例えば、従来使用してきた試料部のチャンバーは、試料交換時にチャンバー内全体を真空リークしていた。そのため試料交換後に真空に引くのに約 30 分程度かかり、時間のロスが多かった。また試料部とピンホール間の距離が長いためスリットから発生した寄生散乱を完全に除去することができず寄生散乱が残った状態で実験を行っていた。

これらの問題点を改良するために試料部チャンバーを新たに作り直した。新チャンバーには軟 X 線ビームラインで使用されている試料交換用副室を設置し、試料交換時には試料をこの部屋に移動させ、副室のみをリーク・真空引きすることで試料交換時間を大幅に短縮することができた。また試料部直前に四象限スリットを設置し寄生散乱の除去を目指した。さらにテンダーX 線の特徴を最大限に活かすために、蛍光X線測定用のシリコンドリフト検出器を試料部上部に設置した。テンダーX 線領域に X 線吸収端を持つ原子は、ソフトマターでは材料機能を直接司るものが多く、蛍光 X 線分析や XAFS 測定と同時測定することでナノスケールの構造と化学状態を同時に知ることが可能となる。

今後の高度化プランとしてテンダーX 線 SAXS 回折計と、下流側に設置されている汎用 SAXS 回折計を連結させ、カメラ長の 7m 化を予定している。カメラ長 7m では硬 X 線では極小角散乱(USAXS)測定とは言えないが、テンダーX 線を利用すれば小角分解能は計算上 2μm 程度になり、十分に USAXS と言うことができる。現在、連結部の製造を行っており、来年度の秋ごろにコミッショニングを行う予定である。

1. H. Takagi, et al., J. Appl. Phys., 120, 142119 (2016).

MLF-BL12

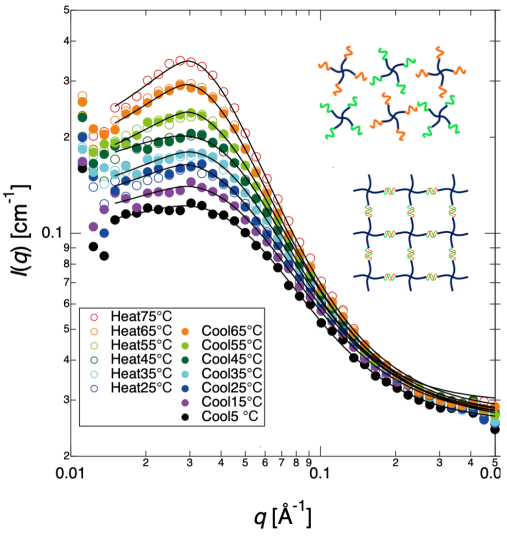
DNA の二重螺旋構造から架橋される均一物理ゲルの構造解析
Structure analysis of homogeneous physical gel crosslinked by double-helix of DNA

Li Xiang[1], 大平 征史[1], 内藤 瑞[2], 柴山 充弘[1]
１ 東大物性研、２ 東大院工

高分子物理ゲルはゼラチン、寒天などの自然界によく見られる物質であり、また生体組織の大半も様々な物理ゲルから構成されている。この物理ゲルは水素結合、クーロン力、疎水性相互作用などの比較的に弱い物理的引力相互作用により高分子鎖同士が架橋されているので、化学架橋ゲルとは異なり周囲の温度や pH などに敏感に影響され可逆的なゾル・ゲル転移（液体・固体転移）を示すなど、特異的な物性を示す。

しかしながら、自然界で存在する物理ゲルは網目構造が乱雑で、制御性が悪く、機械強度も弱いなどの問題点を有する。そこで、我々はより均一な網目構造を目指し、末端にオリゴ DNA を持つ 4 分岐高分子からなる新たな物理ゲルを合成した。この物理ゲルは 4 分岐高分子の末端にある DNA 同士が二重螺旋構造を形成することによって架橋されるため、乱雑な架橋点形成が抑制され、既存の物理ゲルと比較して不均一性が大きく低減することが期待される。これまでの研究ですでに、このゲルが室温で理想的な弾性率を示し、また高温で繰り返しゾル・ゲル転移することを確認している。

本発表では、当該ゲルに対して様々な温度下で行なった小角中性子散乱(SANS)の結果を報告する。Figure に MLF BL15 TAIKAN で測定した散乱プロファイルを示している。繰り返し温度を変化させても、同じ温度では厳密に散乱プロファイルが重なることが確認できた。これは架橋構造の再現性が良いことを示唆している。また、ゾル（データはここには示していない）とゲルで全く同じ散乱プロファイルが得られたことから、均一性の高い網目構造が形成されていると言える。さらに、全ての温度でのプロファイルは 3 成分系の乱雑位相近似によりよく再現でき、高分子と DNA、溶媒間の親和性パラメーター（X パラメーター）によって統一的に議論することに成功した。詳細は当日発表する。



MLF-BL15

多鎖型界面活性剤の紐状ミセル形成機構：塩濃度/ずり速度依存性
Formation mechanism of wormlike micelles formed by polymeric cationic surfactants: salt-concentration and shear-rate dependences

岩瀬 裕希[1]、河合 里紗[2]、吉村 倫一[2]
[1]CROSS、[2]奈良女子大学

カチオン性界面活性剤は臨界ミセル濃度（CMC）以上では球状ミセルを形成するが、サルチル酸ナトリウム(NaSal)などの塩を加えると紐状ミセルを形成し、添加する塩濃度の量を増加すると紐状ミセルは伸長する。この紐状ミセル溶液は特異的なレオロジー挙動を示し、摩擦抵抗低減剤やコンクリート増粘剤などに実用されている。

紐状ミセルの形成はミセルの表面電荷量に依存する。塩の添加により界面活性剤の親水性頭部の電荷が弱められ、分子内の曲率が大きくなるので、紐状ミセルを形成する。また、ミセル末端（エンドキャップ）の自由エネルギーの大きさにも依存することが報告されている。このエンドキャップエネルギーは2つの単鎖型界面活性剤を結合鎖で連結することで制御できる。ここで2つの単鎖型分子を結合鎖で連結した分子を多鎖型分子と呼ぶ。実際、炭化水素鎖数 12 の二鎖型(12-2-12)、および星型三鎖型（$3C_{12}$trisQ）では、塩を加えなくても、試料濃度の増加により球状から棒（紐）状ミセルに転移し、さらに試料濃度の増加に伴い紐状ミセルは伸長する。紐状ミセルの形成は表面電荷とエンドキャップエネルギーに支配されることが、両者の紐状ミセルの形成に与える影響力については定量化されていない。本研究では、その定量的に評価するためために、単鎖型（DTAB）、12-2-12、および $3C_{12}$trisQ が形成するミセル構造の塩濃度依存性を、中性子小角散乱（SANS）、および粘度測定により調べた。

測定の結果、エンドキャップエネルギーに支配される塩濃度範囲と、表面電荷の状況に支配される塩濃度のクロスオーバー点が明確にあり、そのクロスオーバー点が、$3C_{12}$trisQ と 12-2-12 で大きく異なることがわかった。また、高塩濃度領域では、多鎖型の場合マルチラメラベシクル（MLV）を形成することはすでに見出していたが、その MLV 構造も $3C_{12}$trisQ と 12-2-12 で大きく異なることも明らかとなった。さらに、発表では、これまでに $3C_{12}$trisQ と 12-2-12 ではずり流動の印加による紐状ミセル形成が大きく異なることを確認しているが、この相違についても考察する。

MLF BL14 AMATERAS

中性子準弾性散乱の緩和モード分布解析による純ゴムの詳細ダイナミクスの解明
Dynamics of Neat Polymer by Mode Distribution Analysis on QENS

菊地龍弥 [1,2], 増井 友美 [2], 岸本 浩通 [2]
1 J-PARC センター, 2 住友ゴム工業(株)

本グループでは、放射光や中性子ビームを広く活用し、タイヤを初めとしたゴム製品における材料研究や配合・プロセスの研究などを行っている。特に中性子散乱では、局所ダイナミクスとゴム性能の関係を明らかにすることで、積極的な材料設計・配合設計に生かしている[1]。本研究ではゴムの基本材料であるポリマーに着目して行った。今回は主にアカデミックな観点からの研究になるが、将来的にはポリマー構造設計につながる研究として位置付けられる。

実験は、MLF の BL14 AMATERAS を用い、ポリブタジエンとスチレンブタジエンゴム(SBR)の中性子準弾性散乱(QENS)を測定した。解析には、緩和モード分布解析(MDA)[2]を使用した。この解析法を用いることで、多くのモードが存在する場合でも、個別のモデルを仮定せずにモードを分離・解析することができる。これは、従来手法では難しいため、MDA を用いる利点である。ポリブタジエンの MDA の解析結果例を図に示す。この図のように多くの緩和モードの存在が示された。本研究では試料間比較や温度変化を測定することで、それらのモードの同定を進めている。本発表では、MDA による解析の結果と各モード同定に関する最新の結果を報告する。

[1] 新材料開発技術「ADVANCED アドバンスド 4D フォーディー NANO ナノ DESIGN デザイン」を完成(プレス発表)
[2] T. Kikuchi, et al., Phys. Rev. E 87, 062314 (2013).

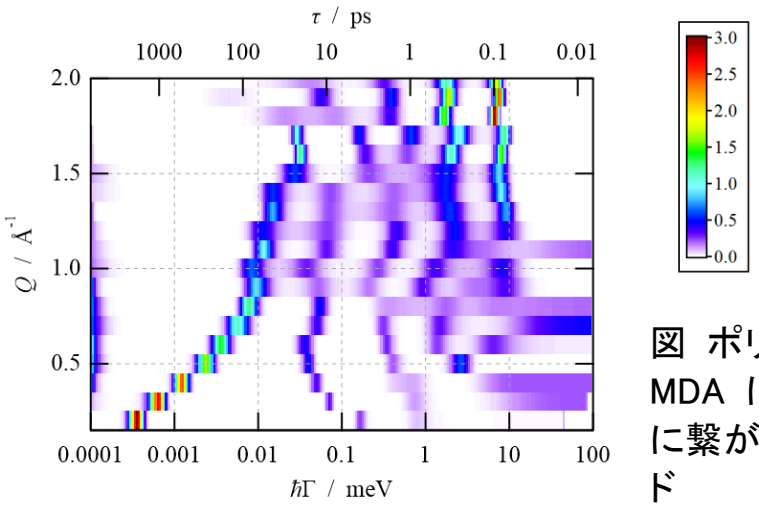


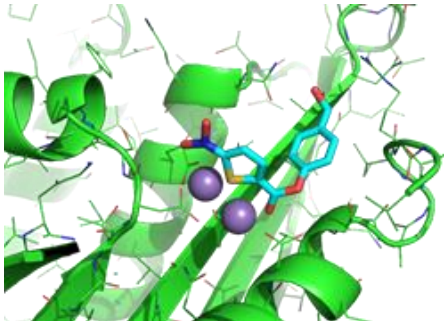
図 ポリブタジエンゴム(273 K)の MDA による解析結果。上下方向に繋がったがそれぞれ1つのモード

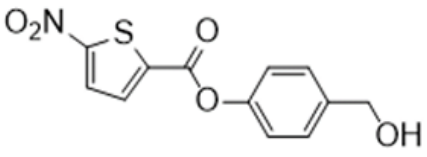
PF-BL5A, AR-NW12A

HIV-1 逆転写酵素阻害剤の結合構造解析
Bonding structure analysis of HIV-1 reverse transcriptase inhibitors

宇佐美琴[1]、瞿良[1]、額賀路嘉[2]、星野忠次[1]
1 千葉大院薬、2 城西国際大薬

【目的】近年 HIV に対する化学療法において、多剤耐性ウイルスの出現が危惧されており、既存の薬剤と異なる作用点を持つ新たな抗ウイルス剤の開発が強く求められている。本研究では、HIV-1 逆転写酵素に内在する RNase H 活性を標的とする新規抗 HIV 薬の開発を進めている。
【方法】これまでの研究において、RNase H に対する阻害活性を有する数種類の化合物を合成した。HIV-1 逆転写酵素の RNase Hドメインは、その分子量より p15 と称される。p15 を部分タンパク質として発現した場合、RNase H 酵素活性は示さない。HIV-1 の p15 と類似のアミノ酸配列を持つ大腸菌 RNase H のヘリックスの 1 つを HIV-1 の p15 に組み込んだ p15Ec 組換えタンパク質は、RNase H 酵素活性を示すことが知られている。本研究では、p15Ec を改変した p15Ec ΔADKK というベクターを作成し、組換えタンパク質の発現、精製、結晶化を行った。タンパク質結晶に対し合成した化合物をソーキングの技法により導入し、共結晶を作出して、X 線回折データを取得し、結合構造の解析を行った。
【結果・考察】フラン環やチオフェン環を有し阻害活性を示す数種類の化合物との結合構造の解析を行った結果、p15Ec の酵素活性中心における2つの Mn^{2+}と各化合物におけるフラン環（O）、チオフェン環（S）、加えてニトロ基やカルボニル基等が引き付け合うことで、阻害薬物と標的タンパク質との間に結合が形成されていた（右図）。





幾つかの化合物において阻害活性と結合構造の解析を進めた結果、チオフェン環を持つ化合物が、フラン環を持つ化合物に比べ、より強く HIV-1 RNase H 活性を阻害する傾向が見られた。さらに、チオフェン環にニトロ基を持つ化合物が、他の官能基を持つ化合物に比べ、より強く HIV-1 RNase H 活性を阻害する傾向が見られた。上記の結果をもとに更なる構造改変、構造解析を進めている。

PF-BL17A、AR-NM12A

ヒト TRPV1 アンキリンリピートドメインの精製と結晶化
Purification and crystallization of human TRPV1 Ankyrin Repeat Domain

田中美葵[1]、早川香織[1]、小川臨[2]、黒川竜紀[2]、松井敏高[3]、森泰生[2]、海野昌喜[1,4]
1 茨城大院理工、2 京都大院工、3 東北大多元研、4 茨城大 iFRC

TRP（Transient Receptor Potential）チャネルは、刺激受容のセンサーとして多様な生体機能に関わっている陽イオンチャネルである。その中の１つである TRPV1 は、唐辛子の主成分であるカプサイシン、42℃以上の熱や酸性刺激によって活性化し、痛みや熱さの感知に密接に関わっている。そのため、TRPV1 は疼痛や痛覚過敏の治療ターゲットとして注目を集められている。

TRPV1 は N 末端に ARD（Ankyrin Repeat Domain）と呼ばれる非常に特徴的な構造を持つ。近年の研究で、TRPV1 は N 末端 ARD と C 末端部位との間で、サブユニット間ジスルフィド結合（Cys258－Cys742）を形成し、その構造がチャネルの開口に関わっていることが示唆された。また、ヒト TRPV1（hTRPV1）とラット TRPV1（rTRPV1）との間に異なる特徴があることも示唆されている[1]。しかし、この報告は質量分析法に基づくものであり、原子レベルの立体構造情報とそれに基づく知見がない。これまでに低温電子顕微鏡による rTRPV1 の構造が報告されているが、低分解能であるうえ試料調製が還元状態で行われているため、ジスルフィド結合の有無を確認できない。そのため本研究では、hTRPV1 の Cys258 を含む N 末端 ARD と Cys742 を含む C 末端部位について、酸化条件下で共結晶化・X 線結晶構造解析を行い、ジスルフィド結合の結合様式を原子レベルで解明することを目的としている。

これまで hTRPV1-ARD 単独での発現・精製・結晶化・X 線回折実験を行ってきた。pGEX 4T-3 ベクターを用いて GST-tag が付加した発現系を構築し、GST アフィニティークロマトグラフィーと Thrombin による tag の切断を行い、1 L 培地から約 6 mg の収量で目的タンパクを得る条件を確立することができた。精製で得られたサンプルついて ESI-MS の測定を行い、目的タンパクであるかの同定と純度を確認した結果、高純度で目的タンパクを得られていることを確認した。また、rTRPV1-ARD の条件[2]を参考に、結晶化を行ったところ、再現性良く結晶の生成を確認することができ、得られた結晶を用いて X 線回折実験を行った。その結果、目視分解能が 6Å 程度であり、解析に適したデータを得ることができなかったため、現在は結晶化条件の最適化を行っている。

本シンポジウムでは、発現から X 線回折実験の初期的な結果について報告する。

[1]Nozomi Ogawa, et al., *JBC*, **291** (2016) 4197-4210.
[2]Polina V. Lishko, et al., *Cell Neuron*, **54** (2007) 905-918.

PF-AR NW-12A, NE3A, BL-5A

セリンプロテアーゼの反応速度制御と阻害剤複合体の中性子用大型結晶化
Control of reaction rate of serine protease and Large crystallization of neutron for inhibitor complex

杉山玲[1]，田中伊知朗[1,2]
1 茨城大院理工，2 茨城大フロンティアセンター

【緒言】 酵素としてのタンパク質は、水素原子等のやり取りや様々な構造の変化で、生体内の化学反応を触媒している。しかし詳細なメカニズムについては、はっきりしていないものが多い。その大きな理由の一つは、反応速度が速いため、実際の系による高分解能結晶構造解析ができず、阻害剤等を用いた複合体による疑似的な「反応中間体」を結晶構造解析しているものが多いからである。また、その構造解析は通常、抗凍結剤を用いた低温 X 線測定を行っているので、水素原子の位置情報も入手困難であり、抗凍結剤自体の影響も無視できない。そこで、抗凍結剤フリーかつ実際の系で、高圧凍結により酵素反応を様々な段階でトラップした大型良質結晶を作製し、中性子結晶構造解析を行うことが出来れば、抗凍結剤の影響なく、水素原子の位置情報まで含めた詳細な反応機構解明が期待できる。そのためにまず、酵素反応を遅くする必要があり、溶液状態で条件探索を行った。また、中性子解析用の Trypsin－阻害剤複合体の結晶化も、結晶の大型化を目指して行った。
【反応速度実験】 反応生成物 p-nitrophenol を波長 400nm で定量した。セルに Buffer(pH7.0)1000μL を入れ、吸光度を 0 に補正。測定時間を 600 秒に設定後、基質溶液（50mM p-nitrophenyl acetate）20μL を加えて測定を開始し、最初の 2 分間は基質の非酵素的分解反応を測定。15mg/mL 酵素溶液（Chymotrypsin）8μL を加えて混合した後、残りの時間約 8 分間測定。加える酵素溶液量を 16μL、24μL、32μL、緩衝液の pH を 6.5、8.0 と変えて各種測定し、それぞれの条件での初期バースト量（μM）と定常状態速度（μM/min）を計算。
【結晶解析実験】[1][2]タンパク質は Trypsin 単独と、阻害剤 Benzamidine との複合体の結晶を過去の文献を参考に作成し、PF での回折実験、解析を行った。
【結果】 pH7.0 では定常状態速度 3.734μM/min、初期バースト量 14.363μM、pH6.5 では 1.571μM/min、13.640μM、pH8.0 では 9.877μM/min、16.709μM となった。この結果から、pH を酸性にすることで反応速度を遅らせることができたと言える。また、Trypsin-Benzamidine 複合体の結晶化に成功し、X 線回折実験を行うことができた。比較的高分解能を得ることができ、解析の結果良質なデータが得られた。そして、1 mm^3 以上の大きな結晶も 2 つ得ることができた。
【参考文献】 [1] Max H. Nanao, et al., Acta Crystallographica, D61 (2005) 1227-1237 [2] G. Klebe, et al., Nature Communications, (2018) 9:3559

PF-BL5A

大型タンパク質単結晶高圧凍結法の最適化
Optimization of high-pressure cooling method for protein large single crystals

青木晃次[1]・杉山玲[1]・新井隆介[1]・加藤康平[1]・田中伊知朗[1,2]
茨城大院理工[1]・茨城大フロンティアセンター[2]

一般にX線と異なりエネルギーの低い中性子では、試料を低温にする必要はない。しかし、反応中間体の観測や結晶損傷防止、動的核偏極を用いた水素検出感度向上の目的で低温にする必要がある[1]。凍結する際に重要となるのは水をアモルファス状に凍らせ、氷晶からの散乱を防ぐことである。その際に必要な要件は小型結晶、瞬間凍結、溶液の粘度が高いことである。通常クライオプロテクタントを用いて常圧下で瞬間凍結を行うが、中性子の場合大型結晶が必要で、この場合一様に瞬間凍結するのが難しい。またクライオプロテクタントの添加によって結晶性が損なわれてしまうことや、クライオプロテクタント自身が基質と競合する場合もあり[2]、適当なクライオプロテクタントの探索は時間と労力を要する。そこで本研究では水の粘度が最大になる 200MPa での高圧凍結をすることで、クライオプロテクタントフリーでの瞬間凍結を試行している[3]。この手法の最適化としてはクライオループやクライオピン、ステージへの固定法を改良した。改良の結果、高圧凍結実験の成功率が上がり、一辺が 1mm 程度の比較的大きな Lysozyme と Glucose isomerase 結晶を高圧凍結し、X線回折実験まで成功することができた。今後、X線回折測定したタンパク質の構造解析をし、常圧凍結との構造比較をしていく予定である。

[1] I. Tanaka., et al., Ed by M. Suzuki, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2018) 124
[2] 東浦彰史ら　日本結晶学会平成 30 年度年会ポスター(2018)
[3] I. Tanaka., et al., Acta Cryst. D 74 (2018) 787

PF-AR NW12A,BL5A MLF-BL3

リゾチーム-糖複合体の中性子構造解析に向けた大型良質結晶育成

Large scale high quality crystal growth for neutron structure analysis of lysozyme-sugar complex

後藤亮祐[1],田中伊知朗[2,3]
1 茨城大院理工，2 茨城大フロンティアセンター，3 茨城大工

【緒言】
リソ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。しかし、50 年以上前からリゾチームの触媒機構は提案されているが、いまだに様々な反応機構が提唱されている[1]。代表的な反応として、共有結合中間体を作成し反応が進む Koshland 機構という反応があるが、これはリゾチームと共有結合を作りやすいリガンドで行った不自然な条件下での結果によるものである。そこで本研究では、リゾチームの反応が生体内で進む際、より自然な系で観察するため、N-アセチルグルコサミンの 4 量体($(NAG)_4$)と 3 量体((NAG_3))を基質に用いた条件で、酵素反応に関係する水和水の位置情報や触媒基のプロトネーションの有無を確認するために中性子回折実験を計画した。まずはその準備のために、中性子回折を用いたテスト測定にて結晶性の確認、中性子構造解析に向けた大型結晶の作成、軽水を用いて作成した大型結晶の重水ソーキング条件の検討を行った。
【実験】
実験に用いたリゾチームは SIGMA-ALDRICH 社のニワトリ卵白リゾチームを使用し、糖は$(NAG)_4$、$(NAG)_3$ であり、Dextra Laboratories 社より購入した。X線回折実験は、PF-AR NW12A にて行い、温度は 100K で測定した。BL-03(iBIX)にて中性子回折を用いたテスト測定を行った。
【結果と考察】
中性子回折実験のテスト測定では$(NAG)_4$目視による分解能 2.42 Å、$(NAG)_3$では 1.89 Åの反射を確認できた。今回、$(NAG)_4$ 実験に用いた結晶は $0.123mm^3$ と小さい結晶であったが結晶性は良いものだと判断できた。テスト測定後、中性子構造解析に向けた大型結晶の作成にとりかかり、滅菌フィルターを用いた結晶化により、1 辺 1mm を超える結晶を得ることが出来た。重水ソーキング条件の検討実験の結果、安定して比較的高分解能回折像が得られることに成功している。さらに結晶性を良好にするソーキングの条件を検討中である。

参考文献[1] D. J. Vocadlo *et al.*, Nature 412 (2001) 835

PF AR-NW12A、BL5A

DAPK タンパク質-ATP アナログ複合体の活性部位の X 線構造解析とキナーゼ活性測定
X-ray structure analysis and kinase activity measurement of active site of DAPK protein - ATP analog complex

加藤康平[1]・松尾悠平[2]・田中伊知朗[1,3]
1 茨城大院理工, 2 秋田大医, 3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】

DAPK は Ca^{2+}/CaM 依存性プロテインキナーゼサブファミリーに属する Ser/Thr キナーゼであり、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。またこのキナーゼは、急性虚血性心疾患、および子宮内膜線癌の治療標的である。これまでの研究において、DAPK キナーゼドメインに含まれる ATP 結合部位の立体構造が X 線結晶解析によって明らかにされている。我々のグループではこれまでに、ATP 結合部位が ATP アナログとの結合時、結合部位に多数の水分子が保存されること、金属イオンが 1 つのみ配位すること、さらには、分解能 1.57～2.26 Å の新規構造 3 つを含む全 8 構造を得ている。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、リン酸鎖が直線状の時に転移が起こると考察できた。しかし、この相互作用様式により、実際に基質に対してリン酸転移反応が行われるかどうかはわかっていない。そこで、結晶化条件下で基質を用いて DAPK 活性測定を行い、これより DAPK-ATP アナログ複合体結晶構造と DAPK 活性との関係を考察することにした。

【実験方法】

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 $(NH_4)_2SO_4$、ATP 類似体に、Sigma Aldrich 社の AMP-PnP（ANP）、ATP-γS（AGS）、AMP-PCP（ACP）、ATP、ADP を用いた。金属に $MgCl_2$ を用い、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 ATP アナログと金属を加え、それをタンパク質溶液とした。X 線回折実験は 100K で低温測定し、Phenix と coot を使用してデータ解析を行った。キナーゼ活性測定には Invitrogen 社の Z'-LYTE™ Kinase Assay Kit - Ser/Thr 13 Peptide、コロナ電気社のマルチグレーティングマイクロプレートリーダ SH-9000Lab を用いた。

【結果】

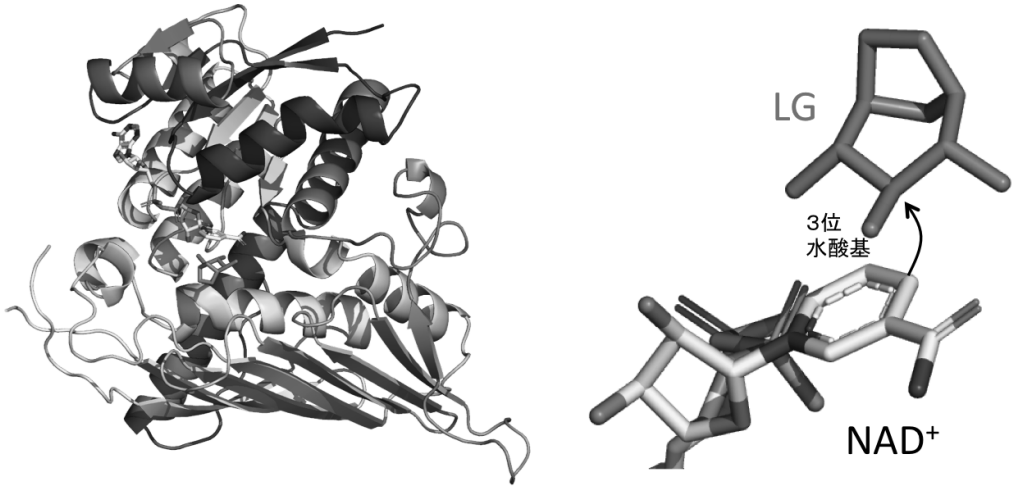
実験より、精製した DAPK のキナーゼ活性が確認された。今後は DAPK のキナーゼ活性が pH、ATP 濃度に依存するかを検証していきたい。

PF-BL1A, BL5A, BL17A; PF-AR-NE3A, NW12A

レボグルコサン脱水素酵素の結晶構造解析
Crystallography of levoglucosan dehydrogenase

伏信進矢[1,2]、杉浦正幸[1]、中原萌[1]、山田千早[1,2]、荒川孝俊[1,2]、北岡本光[3]
1 東京大学大学院農学生命科学研究科、2 東京大学微生物科学イノベーション連携研究機構、3 農研機構・食品研究部門

レボグルコサン(LG)はグルコースの脱水物質（アンヒドロ糖）であり、セルロースや澱粉などのグルコースポリマーの熱分解によって発生する。LG は森林火災由来の PM2.5 等に含まれているために環境汚染の指標物質として利用されているだけでなく、近年は微生物変換による有用物質生産の原料として注目されている。LG を代謝する細菌はレボグルコサン脱水素酵素(LGDH)を用いているがその詳細については分かっていなかった。我々は土壌細菌 *Pseudarthrobacter phenanthrenivorans* より LGDH の遺伝子を同定して、その酵素的性質を明らかにした。さらに、PF および PF-AR の構造生物学ビームラインを利用して、LGDH の結晶構造をアポ体、NADH 複合体、LG＋NADH 複合体、L-ソルボース＋NADH 複合体の4状態において分解能 1.8～2.4 Å で決定した。LGDH は典型的な Gfo/Idh/MocA ファミリーのフォールドをとっており、活性部位での補酵素と基質の相互作用が明らかになった（図参照）。その結果、LG では 3 位の水酸基が、L-ソルボースでは 4 位の水酸基が酸化される反応機構が推定された。本研究により LG が細菌により代謝される機構の一端が明らかになったことから、豊富なバイオマス材料から有用物質への生物変換システムの構築や、LG の鋭敏かつ簡便な検出システムの開発による環境問題解決への貢献などの応用が期待される。



図：LGDH モノマーの全体構造（左）と活性部位（右）

文献： M. Sugiura, M. Nakahara, C. Yamada, T. Arakawa, M. Kitaoka, and S. Fushinobu. Identification, functional characterization, and crystal structure determination of bacterial levoglucosan dehydrogenase. *J. Biol. Chem.* **293**, 17375-17386, 2018

PF BL-17A ,AR-NW12A、

中性子回折に向けたX線PF-BL17Aマイクロビームによる大型タンパク質単結晶の結晶品質評価

Crystal quality evaluation of large protein single crystals by PF-BL17A X-ray microbeam for neutron diffraction

新井隆介[1]、田中伊知朗[1,2]
1 茨城大院理工、2 茨城大フロンティア

【緒言】
タンパク質単結晶構造解析のために収集したX線と中性子の回折データを比較すると、中性子で得られる分解能等のデータ品質が一般的に悪くなることが知られている。その原因は中性子ビームの強度が低いためと考えられるが、測定に使用する結晶の品質、大きさや照射体積にも大きな違いがあり、ビーム品質のみが問題ではない可能性がある。X 線のビームの径は最大でも0.2mm 程度であり、結晶の大きさも通常、それに合わせるため、試料結晶の体積も0.01mm^{3}程度以下である。これに対して中性子では、ビーム強度を補うために大形の結晶が必要で、使用する中性子ビームの径は 5mm 程度で、試料結晶を完浴させる。そのため結晶全体の品質が平均化して、回折能が決まってくることが予想される。そこで、本研究では大形結晶に対して、径の小さいマイクロビームを用い、結晶品質の場所依存性が、タンパク質の種類、結晶化条件の違い等で生じるかどうか、生じるとしたらどの程度の差かを確認することを目的とする。

【実験】
本実験にはLysozymeとGlucose Isomeraseを用いた。結晶内の照射位置による結晶品質を比較するために測定条件に依存しない Wilson plot による Wilson B を用いた。実験は室温測定を基本とし、KEK の PF BL-17 及びAR-NW12Aを使用しキャピラリーに封入したタンパク質単結晶に1つに対し複数個所X線を当て測定、比較を行った。

【結果・考察】
結晶内での場所による品質の差が確認できたが、Wilson B に注目すると誤差を考慮した場合、結晶品質に大きな差はないと言えた。また両結晶とも Wilson B と分解能に大まかな相関関係がみられた。今後は比較を行う結晶の種類を増やすと共にビームの照射時間、ビーム径の変化を行いWilson Bと他のパラメーターとの関連性をより詳細に観察していく予定である。

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

ジペプチジルアミノペプチダーゼ 4 ファミリーの立体構造比較研究
Structure comparisons of dipeptidyl aminopeptidase IV family

六本木沙織[1]、鈴木義之[3]、館岡千佳[1]、藤本真友[1]、森澤さおり[1]、飯塚一平[1]、中村彰宏[3]、本間宣行[3]、伊藤康広[3]、志田洋介[3]、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（Dipeptidyl aminopeptidase; DPP）は、主に基質であるオリゴペプチドの N 末端から 2 番目のアミノ酸残基を認識し、ジペプチドを産生する酵素である。DPP には、認識する基質アミノ酸残基の違いによっていくつかの種類が存在する。本研究では、プロリン認識にかかわる DPP4 ファミリーに着目した。

DPP4 ファミリーには、哺乳類 DPP4、微生物 DPP4、哺乳類 DPP8/9 などが属する。DPP4 ファミリーの中でも、ヒト DPP4 は、インスリン分泌を促進するインクレチンを不活性化し、血糖調節の役割を担うことでよく知られている。2 型糖尿病治療薬には、このヒト由来 DPP4 を阻害することで、インスリン分泌を高め血糖値をコントロールする薬がある。しかしながら、ヒト DPP4 を阻害する薬は、ヒト DPP4 のオフターゲットであるヒト DPP8/9 も阻害してしまうことで、副作用を引き起こすという懸念点もある。また、同じく DPP4 ファミリーに属する微生物 DPP4 は、タンパク質やペプチドを栄養源とする糖非発酵グラム陰性細菌に存在する。微生物 DPP4 により産生されたジペプチドは、栄養として細菌内に取り込まれる。

本研究では、DPP4 ファミリーの中でも、微生物 DPP4 として *Pseudoxanthomonas mexicana* WO24 由来 DPP4 の立体構造を、X 線結晶構造解析により明らかにした。その結果、Arg106 が、基質の N 末端を認識する Glu208 と塩橋を形成し、間接的に基質の N 末端認識に関与していることなどが明らかになった。また、*Pseudoxanthomonas mexicana* WO24 由来 DPP4 の立体構造と、構造既知のヒト DPP4、DPP8/9 の立体構造の比較を行った。さらに、微生物 DPP4 の Arg106 を含む二次構造を指標にし他の DPP と比較したところ、本研究対象である *Pseudoxanthomonas mexicana* WO24 由来の DPP4 は、ヒト DPP4 よりも、ヒト DPP8/9 に類似していることが明らかになった。

本研究は、微生物 DPP4 を選択的に阻害する抗菌薬、そしてヒト DPP8/9 を阻害せずヒト DPP4 を選択的に阻害する副作用の少ない糖尿病治療薬の開発への貢献が期待される。

PF BL-1A、BL-5A、BL-17A、AR-NE3A、AR-NW12A

細胞内 GTP センサーの進化的解析に向けた ナメクジウオ PI5P4K の X 線結晶構造解析
Crystal structural analysis of *Branchiostoma floridae* PI5P4K for investigation of evolution of GTP sensor

降旗　大岳[1,2]、原田　彩佳[2]、中川　草[3]、竹内　恒[4]、
佐々木　敦朗[5]、千田　俊哉[1,2]、加藤　龍一[1,2]

1. 総研大 物構専攻、2. KEK-PF, SBRC、3. 東海大 医学部、
4. 産総研、5. シンシナティ大

脂質キナーゼ PI5P4Kβ (Phosphatidylinositol 5-phosphate 4-kinase β) が、GTP の細胞内濃度を検知し、細胞機能を制御する GTP センサーであることを我々は見出した（Sumita *et al.*, (2016) *Mol Cell* 61, 187-198）。PI5P4K は菌類には存在せず、動物の祖先種と菌類が分岐した後に新たに獲得されたと考えられている。さらに脊椎動物においては PI5P4K が少なくとも 3 種類以上のサブタイプに分岐し、その中でサブタイプ β が GTP センサー機能を有していることが示された。また、サメ、シーラカンスの PI5P4Kβ はヒトの PI5P4Kβ よりも弱い GTP 応答性を示すことから、進化の過程で GTP 検知能の変化が起こったと考えられる。そこで、菌類との分岐後から脊椎動物に至るまでで、「いつ、どのように PI5P4K が GTP 検知能を獲得したか」についてを明らかにしようと考えた。具体的には、現存する進化的に古い生物由来の PI5P4K の立体構造を明らかにし、ヒトなどの高等脊椎動物との比較を行うことで、構造と活性がどのように変化して来たのか、その相関を明らかにすることを試みた。本研究では脊椎動物の起源種の一つであるナメクジウオを選び、ヒトとの比較を行った。

ヒトの PI5P4Kβ との相同性解析で得られた、ナメクジウオの PI5P4K の遺伝子を大腸菌に導入し、発現条件の検討、精製、結晶化を行った。既に結晶構造が得られているサメ由来の結晶化条件を参考にすることで、80×250 μm の大きさの結晶を得る事ができた。この結晶を用いて、Photon Factory BL-1A にて 1.1 Å の波長で X 線回折実験を行い、分解能が 2.46 Å のデータセットを得た。ヒトの PI5P4Kβ (PDB: 3WZZ) をモデル分子とした分子置換法での位相決定に成功し、構造精密化を行った。本発表では、構造精密化後のナメクジウオ PI5P4K の結晶構造について報告すると共に、それとヒト由来のものとの比較を行い、GTP センサー機能の進化に伴う構造的変化についての考察を行う。

熱安定性による中性子回折用タンパク質良質大型結晶育成条件の探索

Screening the best condition of large and good quality protein single crystal growth for neutron diffraction by its thermal stability

西野宮　良太[1]、田中　伊知朗[2, 3]
1 茨城大工、2 茨城大院理工、3 茨城大フロンティア

中性子回折は X 線ではみること見ることが困難な水素やプロトンを観測することができる。しかしながら、その強度が次世代中性子源の J-PARC を用いても十分でないので、良質な単結晶で、かつその体積を大きくしなければ、十分な統計を持つ分解能データが取得できす、PDB 登録数がX線に比較すると 1/1000 程度となっている。良質大形結晶を得るためには、大量のタンパク質と多くの条件での試行錯誤による結晶化スクリーニングを行うのが通常のアプローチであり、これには多大の労力と時間、予算を要する。このうち、実際の結晶化を行わずに、タンパク質によらず、非常に短時間(2 時間以内)で、多くの条件探索を可能にするタンパク質溶液での熱安定性の確認により、結晶化条件を絞りこむ手法が確立してきた[1]。本研究では Lysozyme などの標準タンパク質を用いて、これまで結晶化されてきた条件以外にも安定な条件が無いか探索し、その条件で良質大型結晶育成を試みることにした。

使用した装置は、Thermo Fisher Scientific 社リアルタイム PCR (StepOne) を用い、熱変性を蛍光として観測するための試薬は Protein Thermal Shift Starter Kit,ソフトウエアは Protein Thermal Shift、試料容器は 48 穴プレートを用いた。タンパク質は、Lysozyme などの標準タンパク質を用いたほか、Thaumatin, Glucose isomerase も使用して比較する予定である。ポスターでは、これらの結果、判明した安定条件における結晶育成を行い、結晶の品質や大きさを、従来条件と比較する予定である。

【参考文献】

[1] K. Koruza, et al., Arch. Biochem. Biophys. 645 (2018), 26-33.

PF BL-1A

蛋白質結晶中の巨大な空隙へのタンパク質の包摂
Encapsulation of biomacromolecules into wide space in protein crystals

橋本翼[1]，松井崇[1]，小川智久[1]，田中良和[1,4]
[1] 東北大院・生命研，[4]JST さきがけ

X 線結晶構造解析は，分子の立体構造を精密に決定できる優れた手法である．しかし，X 線結晶構造解析を行うためには，構造を解析したい分子の良質な結晶を得る必要があり，この過程が結晶構造解析の大きなボトルネックとなっている．近年，結晶化を必要としない新たな X 線結晶構造解析手法である「結晶スポンジ法」が開発された．この手法では，あらかじめ多孔質結晶のフレームワーク（以下ホスト結晶と呼ぶ）を作成しておき，そこに構造を解析したい任意の分子（以下ゲスト分子と呼ぶ）を包摂して X 線を照射することで，包摂したゲスト分子ごと構造を決定することが可能である．故に，少量の試料で迅速かつ簡便に目的分子の構造を決定できる革新的な手法と言える．しかし，現行の結晶スポンジ法では，ホスト結晶の孔径が小さく，蛋白質のような大きな分子には適用できていない．そこで本研究では，スルメイカ血リンパ由来の巨大蛋白質ヘモシアニンの結晶を結晶スポンジ法に応用し，大きな分子にも適用可能な「蛋白質結晶スポンジ法」の実現を目指した．

ヘモシアニンは，内部に直径約 110 Å の空隙が存在する円筒状の構造を有している．更に，結晶中ではこれらが縦に積み重なったストロー状の構造となる．このヘモシアニン結晶をホスト結晶として利用するため，3 つの包摂手法を開発し，いくつかの蛍光蛋白質をゲスト分子として包摂した．その結果，ヘモシアニン結晶中には，250 kDa までの蛋白質が包摂可能であること，包摂された蛋白質は短期間では大きく移動しないこと，負に荷電したゲスト分子の方が包摂されやすいことなど，様々な特性が明らかとなった．次に，今回開発した手法を用いて緑色蛍光蛋白質(GFP)を包摂した複数のヘモシアニン結晶から，分解能 6 Å 程度の X 線回折データを収集した（Photon Factory BL-1A）．得られた複数の回折データはプログラム Kamo を用いてマージし，構造精密化に用いた．ヘモシアニンの５回対称性を利用した NCS アベレージングにより電子密度の改良を行ったが，内部空間に GFP 由来の明瞭な電子密度を確認することはできなかった．これは，結晶中へのゲスト分子の包摂率が低い事，ヘモシアニンの結晶性が悪く，高い分解能を持つ良質な結晶が得られなかったことが原因だと考えられる．今後，これらの課題解決に取り組み，蛋白質結晶スポンジ法の実現を目指す．

AR-NE3A, BL-5A

球状蛋白質のドメインスワッピングを実現するループのリデザイン
Loop redesign for domain swapping of a globular protein

○志賀翔多[1], 山中優[2], 廣田俊[2], 真壁幸樹[1]
1 山形大・院理工・バイオ化学, 2 奈良先端大・物質

ドメインスワッピングは蛋白質分子が分子間で構造領域を交換し多量体化する機構である。天然でドメインスワッピングしている蛋白質が多く確認されているが、溶液中で単量体として存在している蛋白質に変異導入し、ドメインスワッピング多量体をデザインした例もいくつか報告されている。特に、ヒンジループの長さや組成を変化させる変異導入が有効であることが分かっている。しかし、ヒンジループの長さや組成がドメインスワッピングの可否をどのように決定づけているかは明らかになっておらず、ドメインスワッピング多量体の合理的なデザインは困難である。それにも関わらず、ヒンジループのデザインの詳細な検討はほとんど行われていない。本研究では、溶液中で単量体として存在する Outer surface protein A (OspA) をモデル蛋白質として、球状蛋白質のドメインスワッピングを実現するためのデザインを詳細に検討した。デザインの結果、C 末端側の球状ドメイン中のヒンジループ上のアミノ酸 6 残基の欠失とその欠失部位に対する 1 から 7 個の連続した Pro (プロリン)の挿入により OspA の二量体化に成功した。挿入する Pro の個数によって生じる二量体と単量体の割合が変化することを見出した。Pro を 3、5、6、7 個挿入した変異体 (HinΔ6Pro3、5、6、7) において二量体が優勢に存在しており、特に HinΔ6Pro6 において最も顕著な二量体化が見られた。二量体が優勢に存在した変異体の二量体の X 線結晶構造解析を試みた所、HinΔ6Pro3、5、6 の二量体の結晶構造をおのおの分解能 3.0 Å、2.4 Å、2.0 Å で構造解析することに成功した。得られた構造から、二量体はドメインスワッピングしていることが明らかになった。さらに、これらの二量体のポリプロリン部分がポリプロリン II ヘリックス (PPII) を形成していることが明らかになった。PPII は、トランス型の Pro が形成する 3 残基で 1 回転の剛直なヘリックス構造である。この特徴に従って、HinΔ6Pro3、6 はおのおの 1、 2 回転の PPII を形成していたのに対し、HinΔ6Pro5 は 1 と 2/3 回転の PPII を形成していた。これにより、HinΔ6Pro5 のスワッピングする構造領域が約 120° 回転し、HinΔ6Pro3、6 とは大きく形状の異なった二量体を形成していた。これは、PPII を構成する Pro の個数を変化させることで、約 120° 単位でドメインスワッピング二量体の配向を制御出来る可能性を示唆している。以上の結果から、ヒンジループの PPII へのリデザインがドメインスワッピング多量体のデザインに有用であることが推察された。

PF-BL5A, NE3A, NW12A

タマネギ由来催涙因子合成酵素の構造･機能解析
Structural and Functional Analysis of Lachrymatory Factor Synthase from Onion

佐藤優太[1]、荒川孝俊[1,2]、高辺潤平[1]、正村典也[3]、加藤雅博[3]、青柳守紘[3]、鴨井享宏[3]、柘植信昭[3]、今井真介[3]、伏信進矢[1,2]
1 東大院･農･応生工、2 東大微生物連携機構、3 ハウス食品･中央研究所

【背景】催涙因子合成酵素 LFS は、タマネギの催涙因子 *syn*-プロパンチアール *S*-オキサイド(PTSO)を合成する反応を触媒する。PTSO は基質である 1-プロペンスルフェン酸(PSA)とともに珍しい含硫官能基をもち、LFS はこれらの化合物が関わる反応を触媒する興味深い酵素である。本研究では LFS の触媒機構を明らかにするため、結晶構造解析と構造情報を元にした機能解析を行い、LFS の触媒機構の提唱を目指した。

【方法・結果】大腸菌で異種発現したタマネギ LFS を Ni アフィニティおよびゲル濾過カラムクロマトグラフィによって精製した。PSA アナログを含む複数の条件で精製 LFS を結晶化した。LFS 結晶を用いて X 線回折実験を行い、フリー構造および PSA アナログ分子との複合体構造を 1.7-2.0 Å の分解能で決定した。LFS 分子中央にあるポケット内に、PTSO に似た配向をとった PSA アナログ分子の電子密度が観測された。PSA アナログ分子の認識に関わっていた残基について変異体を作製し、PTSO 合成活性を測定することで、各残基の役割を推定し LFS の触媒機構を提唱した。

AR-NW12A

Aspergillus niger 由来の糖転移活性を有する新規α-グルコシダーゼの結晶化
Crystallization of a novel α-glucosidase having glucosyltranslation activity from *Aspergillus niger*

堤賢太[1]、石川涼一[1]、西河淳[1]、松本雄治[2]、安武望[2]、殿塚隆史[1]
1 東京農工大学大学院農学府応用生命化学専攻、
2 昭和産業㈱基盤技術研究所

オリゴ糖は整腸作用や免疫力向上など様々な機能が報告されており、人の健康の維持・増進に有用であることから、新規なオリゴ糖製造酵素の取得が嘱望されている。私達のグループでは、糖質加水分解酵素ファミリー31（GH31）に属するα-グルコシダーゼの糖転移活性に着目し、糖転移によって機能性オリゴ糖を生成する酵素の構造と機能の研究を行っている。本研究では、GH31 に属する *Aspergillus niger* 由来のα-グルコシダーゼに着目した。本酵素はα-1,4-結合を持つ糖質に対して活性を持ち、maltose を基質としたときα-1,2-結合やα-1,3-結合を主体とする生成物を生産することが明らかになっている。本研究は、このように特徴的な糖転移活性を有する本酵素の立体構造を解析することにより、その構造と機能との相関を得ることを目的としている。

本酵素は、*A.nidulans*を宿主とした発現系にてHis-tag融合タンパク質として発現させ、アフィニティークロマトグラフィーによる精製を行い、SDS-PAGE によって確認した。

結晶化はハンギングドロップ蒸気拡散法によってクエン酸三ナトリウム緩衝液、PEG300、PEG5000MMe、酢酸アンモニウムをリザーバーとした条件において行った。PF-AR NW12A においてX線回折強度測定を行い、3.2 Å 分解能のデータを収集した。現在、重原子を含む結晶の作製を行っている。

PF-BL1A、PF-BL5A、PF-AR-NW12A

鉄硫黄クラスターが関与するtRNAチオ化修飾酵素の詳細な反応機構解明を目指した研究

Studies for Detailed Reaction Mechanism of tRNA Thiolation Enzymes Involved in Iron-Sulfur Cluster

石坂優人[1]、陳明皓[1]、奈良井峻[1]、堀谷正樹[2]、田中良和[1、3、4]、姚閔[1]
１ 北大院生命、２ 佐賀大農、３ 東北大生命、４ JST さきがけ

運搬リボ核酸(tRNA)は翻訳に関わる重要な分子だが、デオキシリボ核酸(DNA)から転写された直後の未成熟 tRNA はその機能を持たない。そのため塩基修飾など一連の転写後修飾によって成熟化される。チオ化は塩基修飾の一種であり、ヒト tRNA34(Wobble 位)がチオ化されなければ、MERRF や MELAS など難病のミトコンドリア病を発症することが知られている[1]。この tRNA チオ化は酸素感受性補因子である鉄硫黄クラスターを持つ酵素 Ncs6 と硫黄ドナータンパク質 Urm1 が担うことが知られている[2]。しかしながら、その詳細な反応機構は未だ明らかになってはいない。

2-チオウリジン合成酵素 A(TtuA)は真正細菌における Ncs6 ホモログであり、立体構造が解明された唯一の鉄硫黄クラスター型 tRNA チオ化酵素である[3]。TtuA と Ncs6 のアミノ酸配列の類似性は 56%であり、どちらも TtuA/Ncs6 スーパーファミリーに属する。さらに、TtuA とともに働く硫黄ドナータンパク質 TtuB は Urm1 と同様にユビキチンに酷似しており、TtuB と Urm1 の配列類似性は 52%である。したがって本研究では、既に結晶化条件が確立している TtuA に焦点を当てることにより、鉄硫黄クラスターが関与する tRNA チオ化の詳細な反応機構解明を目指す。

これまでに、TtuA は硫黄ドナータンパク質 TtuB から硫黄を受け取ることが知られていたが、TtuA に結合している鉄硫黄クラスターへと硫黄がどのように転移するのかはまだ明らかになっていなかった[4]。そこで、鉄硫黄クラスターの電荷変化に伴う TtuA の構造変化や TtuA 活性に重要な残基を明らかにするために、X 線結晶構造解析と変異体実験を行った。今回はこれらの結果を基に得られた TtuA の詳細な反応機構を報告し、Ncs6 の反応機構を議論する。

参考文献
1 T. Yasukawa, et al. *EMBO J.*, 2001, **20**, 4794-4802
2 S. Leidel, et al. *Nature*, 2009, **458**, 228-233
3 M. Chen, et al. *PNAS,* 2017, **114**, 4954-4959
4 N. Shigi. *Front. Microbiol.*, 2018, **9**, 1-9

PF-17A

ハイグロマイシン B リン酸化酵素の基質認識機構の解明
Structural basis for the substrate recognition of hygromycin B kinase from *Streptomyces hygroscopicus*

竹野谷美穂子[1]、山中隆司[2]、 足立祐也[2]、伊藤晋作[1]、佐々木康幸[1]、
中村顕[3]、矢嶋俊介[1]
1 東農大生命バイオ、2 東農大院バイオ、3 筑波大生命環境

【背景･目的】 ハイグロマイシン B (hygB) は、アミノグリコシド系抗生物質の1つであり、分子生物学実験試薬として広く用いられている。hygB は、4 位または7”位の水酸基がリン酸化されることで薬剤活性が失われる。これまでに4位の水酸基をリン酸化する酵素である *Escherichia coli* 由来ハイグロマイシン B 4-*O*-リン酸化酵素 (HPH)/Aminoglycoside 4-phosphotransferase-Ia (APH(4)-Ia) について、ATP アナログである 5’-adenylyl-imidodiphosphate (AMP-PNP) と hygB との三者複合体結晶構造を我々は報告している。今回、7”位に対するリン酸基転移酵素である *Streptomyces hygroscopicus* 由来ハイグロマイシン B 7”-*O*-リン酸化酵素 (HYG)/APH(7”)-Ia の結晶構造解析を行うことで、HPH との基質認識機構の差異を比較することを目指した。

【方法･結果】 HYG と HPH はどちらも hygB を基質とするものの、アミノ酸配列の相同性は低く、分子置換法により解を得ることができなかった。そこで、セレノメチオニン置換を行った HYG を用い AMP-PNP、hygB との三者複合体結晶を得た。Se-SAD 法により位相決定を行い分解能 2.6 Å にて結晶構造を解くことに成功した。HYG の全体構造は HPH を含む APH ファミリー酵素と同様の N-lobe と C-lobe の2つのドメインからなる構造であった。また HYG と HPH を含む APH ファミリーや真核生物の蛋白質リン酸化酵素でも保存されている Brenner motif (HxDxxxxN) で HYG と HPH の立体構造重ね合わせると、全体的によく重なった。このとき hygB のリン酸基転移部位である 7”位または 4 位の水酸基は、それぞれ HYG または HPH の Brenner motif 中に保存されている触媒残基のアスパラギン酸の近傍に位置した。一方で hygB 分子の配置は、C-lobe 上においてアスパラギン酸残基から HYG と HPH では反対方向に伸びていた。

PF-AR NE3A, PF BL5A, SPring-8 BL41XU, SPring-8 BL32XU

TLR7 のリガンド認識機構の構造基盤
Structural basis of TLR7 ligand recognition mechanism

張志寛1、大戸梅治1、清水敏之1
1 東京大学大学院薬学系研究科

Toll-like receptor (TLR) は病原体の分子を認識し、自然免疫を活性化させる一回膜貫通タンパク質である。TLR7 はウイルス ssRNA の受容体として同定され、様々なウイルス感染症や自己免疫疾患と関連付けられている。TLR7 は 2 つのリガンド結合部位を有し、それぞれ低分子リガンドと ssRNA を認識する。我々は先行研究において、TLR7 の guanosine-polyU 結合型および合成低分子リガンド R848 結合型の結晶構造を報告し、これらの立体構造により、TLR7 が強力な合成リガンドによって、または guanosine および ssRNA のシナジー効果によって活性化される分子機構を解明した(1)。

しかし、TLR7 について未解明の課題が多く残されている。例えば、ssRNA 配列特異性や、新規ファーマコフォアの認識や、真の内因性リガンドなどについて様々な議論がある。本研究では、Photon Factory および SPring-8 の強力な放射光 X 線を使用し、計 22 個の TLR7 とリガンドとの複合体構造を解明した(2)。この一連の複合体構造により、詳細な ssRNA 配列特異性、典型的な合成リガンドや新規合成リガンドの結合様式が明らかになった。また、2',3'-cGMP が TLR7 の新規内因性リガンドとして作用することを見出した。これらの結果は、TLR7 をターゲットする創薬研究の構造基盤となるものである。

1) Zhang *et al.*, *Immunity*, **45**, 737-748 (2016)
2) Zhang *et al.*, *Cell Reports*, **25**, 3371-3381 (2018)

使用ステーション／BL1A, BL17A

Streptomyces sp. Sp080513GE-23における非リボソームペプチド合成酵素FmoA3のX線結晶構造解析

X-ray crystal structure analysis of non-Ribosomal peptide synthase FmoA3 from *S.* Sp080513GE-23

原田　彩佳[1]、曽根　薫[2]、勝山　陽平[2,3]、大西　康夫[2,3]、千田俊哉[1,4]
1. KEK-PF, SBRC、2. 東大院　農学生命、3. 東大・微生物イノベ連携機構、
4. 総研大 物構専攻

非リボソームペプチド(NRP)は、生体内でリボソームを経由せずに合成されるペプチドの総称であり、主に細菌や真菌により生産される。細胞内でのNRPの合成を担うのが、非リボソームペプチド合成酵素(NRPS)である。NRPSは機能の異なる複数のドメインにより構成されるが、NRPの合成に必須なドメインは アデニル化(A)、ペプチジルキャリアタンパク質(PCP)、縮合(C)、チオエステラーゼ (TE)の４種類である。JBIR-34, -35は放線菌 *Streptomyces* sp. Sp080513GE-23が生産するNRPであり、天然では珍しい4-メチルオキサゾリン環を有する。これまで多くのNRPSの構造解析がなされ、それらの基質認識や触媒作用の仕組みが調べられてきたが、α,α-二置換アミノ酸を基質とするNRPSの構造および基質認識の仕組みは未解明であった。JBIR-34, -35 の生合成遺伝子クラスターにコードされている5つのNRPSのうち、FmoA3は、α,α-二置換アミノ酸であるα-methyl-L-serine を基質とする。そこでFmoA3に着目し、FmoA3 の構造解析によって NRPS がα,α-二置換アミノ酸を認識する普遍的な仕組みを分子レベルで解明することを目指した。

結晶化条件のスクリーニングの結果、Index#59 (0.02 M MgCl2, 0.1M HEPES pH 7.5, 22% (w/v) Polyacrylic acid sodium salt 5100 (以下PAA))で0.2 mm程度の板状の結晶が得られた。Index#59の条件をもとに結晶化条件の検討をおこなったところ、0.1M $MgCl_2$, 0.1M HEPES pH 7.5, 30% (w/v) PAAにおいて、0.3 × 0.3 × 0.01 mm^3の板状結晶を得ることができた。PF BL1A及びPF BL17Aを利用し、アポ型、α-methyl-L-serine-AMP結合型の結晶構造をそれぞれ2.48 Å, 3.25 Åの分解能で決定することができた。他の既知タンパク質との相同性が30%以下であったが、分子置換法における位相決定を試みたところ、モデル分子の工夫を行うことで位相決定に成功した。今回はその工夫や結果について発表する予定である。

PF-BL5A, MLF-BL03

PcyA D105N-BV 中性子結晶構造解析
PcyA D105N-BV Neutron Crystal Structure Analysis

（茨城大・院理工[1]，久留米大・医[2]，久留米高専・生命[3]，宮崎大・医[4]，大阪大・工[5]，茨城大・フロンティア[6]）
○堀江和輝[1]，五十嵐啓介[1]，杉島正一[2]，萩原義徳[3]，和田啓[4]，福山恵一[5]，矢野直峰[6]，山田太郎[6]，日下勝弘[6]，海野昌喜[1,6]

フェレドキシン依存性ビリン還元酵素 PcyA はビリベルジン(BV)を出発物質としてフィコシアノビリン(PCB)生合成反応を触媒する[1]。この反応の特徴は、PcyA が BV の異なる2か所を一定の順序で特異的に還元することである[2, 3]。このメカニズムを解明するために、先行研究において WT-BV の中性子結晶構造解析が進められ、結晶構造において Asp105 がプロトン化＆脱プロトン化のダブルコンホメーションを持ち、BV とプロトン化した BVH^+が混在していると考えられた[4]。これは、以前から提唱されている吸収スペクトルと BV のプロトン化状態の相関[5]を反映している。また、Asp105Asn(D105N)変異体は可視光領域において WT とは異なる吸収スペクトルを持っている。本研究では D105N-BV 複合体の中性子結晶構造解析を行い、Asn105 と BV の状態を調べることで PCB 生合成における特異的な反応機構解明とスペクトルと BV のプロトン化状態の相関解明を目指した。MLF-BL03 の iBIX 装置を用いて D105N の大型結晶の中性子回折実験を行い STARGazer によって処理した。また、同一結晶を用いて PF-BL5A において常温で X 線回折実験を行い、HKL2000 によってデータ処理を行った。X 線と中性子線回折データを用いて Joint Refinement を行い、構造精密化を進めた。D105N 結晶構造の Asn105 のコンホメーションや、BV のプロトン化状態を occupancy と B-factor を用いて解析することで D105N の吸収スペクトルと中性子構造の相関を調べた。

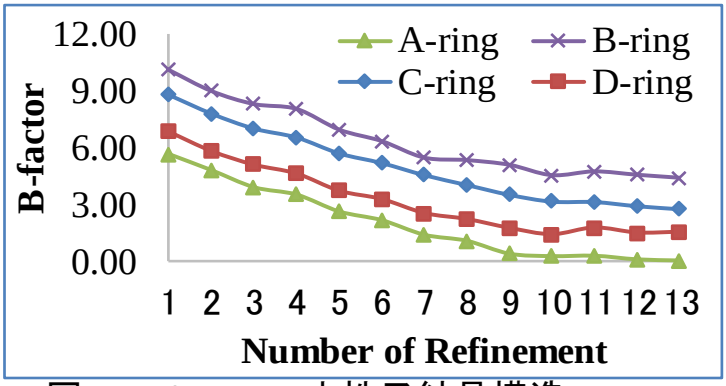


図 1.D105N-BV 中性子結晶構造

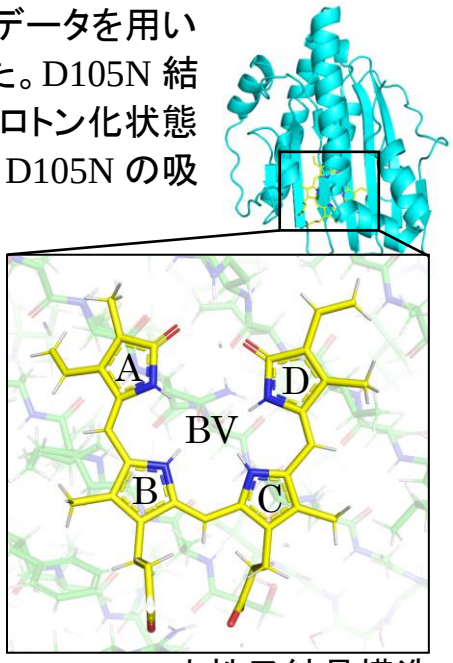


図 2.D105N-BV 中性子結晶構造

[1]Schlucther, W. M *et al.*,(1997)*J.Biol.Chem.*,**272**,13562
[2]Stubbe ,J., *et al.*,(1998)*Chem.Rev.*,**98**,705 [3]Nakamura, Y., *et al.*,(1998)*Nucleic Acids Res.*,**26**,6
[4]Unno, M., *et al.*, (2015)*J.A.C.S.*, **137**, 5455-5458 [5]Hagiwara, Y., *et al.*,(2016)*FEBS Lett.*, **590**, 3425-3434

PF-BL1A

ヒト由来 tRNA^{His} guanylyltransferase の立体構造解析
Crystal structure of human tRNA^{His} guanylyltransferase

中村彰良
産業技術総合研究所　生物プロセス研究部門

tRNA^{His} guanylyltransferase (Thg1)は、真核生物に共通して存在し、細胞質 tRNA^{His} 前駆体の 5′ 末端に GTP を基質としてグアニン塩基(G-1)を付加する酵素として同定された。この G-1 は、ヒスチジル tRNA 合成酵素による認識に必須であり、翻訳に欠かせない。近年、哺乳類ミトコンドリア tRNA の解析が進み、ミトコンドリア tRNA^{His} (mtRNA^{His}) も転写後に G-1 が付加されることが明らかになった。加えて、Human Thg1 (hThg1)は細胞質とミトコンドリアへ両局在することが報告されている。これらの知見から、hThg1 の mtRNA^{His} 成熟への関与が予想されるが、その詳細は明らかになっていなかった。そこで、本研究ではこれまでに mtRNA^{His} に対する hThg1 の反応機構解析を行い、hThg1 が mtRNA^{His} に G-1 を付加することを報告した[(1), (2)]。さらに興味深いことに、これまで真核生物の Thg1 は全て共通だと考えられてきたが、細胞質のみで機能する真菌由来 Thg1 と、細胞質とミトコンドリア両方で機能する hThg1 では tRNA および GTP 認識機構が大きく異なることが示唆された。

我々は hThg1 の mtRNA^{His} の認識機構を解明すべく、hThg1–mtRNA^{His} 複合体の結晶化を試みたが、結果として hThg1 単体の立体構造を 4.5 Å 分解能で決定することに成功した。得られた hThg1 単体の立体構造はこれまでに報告されている hThg1 とは全く異なる空間群 *P*3(1)21 に属し、4 量体を形成していた。さらに、既知構造の hThg1 ではディスオーダーしていた領域が、本構造では長いβシートを形成していた。このβシート領域は古細菌由来 Thg1 ホモログタンパク質では tRNA の認識部位として機能していることから、hThg1 においても mtRNA^{His} 認識に関与する可能性が示唆された。

(1) Nakamura A., Wang D., Komatsu Y., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (2018) **503** 2015
(2) Nakamura A., Wang D., Komatsu Y., *RNA* (2018) **24** 1583

PF-BL17A/BL-1A

細胞周期チェックポイントに関わる 9-1-1 と RHINO の複合体の結晶化
Crystallization of 9-1-1 in complex with RHINO involved in DNA-damage checkpoint

飯田奈央[1]、原幸大[1]、櫻井ひとみ[1]、菱木麻美[1]、石川吉伸[1]、橋本博[1]
1 静岡県立大学薬学部

【目的】
ゲノム DNA は様々な要因により絶えず損傷を受けている。細胞周期チェックポイントは細胞周期の進行を監視し、DNA 損傷などの異常を感知すると細胞周期の進行を停止あるいは遅延させ、DNA を修復するための時間を稼ぐ。9-1-1 は RAD9、HUS1、RAD1 で構成されるリング状のヘテロ三量体である。RHINO は 9-1-1 と相互作用し、チェックポイント機構の活性化を促進させる重要なアダプタータンパク質である。本研究では、未だ解明されていない 9-1-1 と RHINO のタンパク質間相互作用を明らかにするために、9-1-1 と RHINO ペプチドの複合体の調製と X 線結晶構造解析を行った。
【方法】
N 末端側に His タグを付加した HUS1、C 末端領域を欠失させた RAD9、RAD1 を大腸菌内で共発現させた。菌体を超音波破砕後、破砕液の遠心上清をヘパリンカラム、陰イオン交換カラム、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーに供し 9-1-1 を精製した。得られた組換えタンパク質と RHINO ペプチドをモル比 1:10 で混合し、ハンギングドロップ蒸気拡散法にて 20℃で共結晶化条件の探索と結晶化条件の最適化を行った。得られた結晶を用いて X 線回折実験を行い、回折データを収集した。プログラム *XDS* により回折データの指数付けと積分処理を行い、空間群と格子定数を決定した。その後、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。
【結果および考察】
9-1-1 と RHINO の複合体の共結晶化条件の探索の結果、ポリエチレングリコールを沈殿剤とした複数の条件で微結晶が得られた。X 線回折実験に適した結晶を得るために、結晶化条件の最適化を行ったところ、ジチオトレイトール（DTT）を添加した条件でサイズの大きい良好な単結晶が得られた。X 線回折実験を行った結果、2.4 Å 分解能の回折データを収集した。空間群（$P2_12_12_1$）と格子定数（a=52 Å、b=136 Å、c=154 Å）を決定した。分子置換法により構造解析を行った結果、サーチモデルとして使用した 9-1-1 とは異なる電子密度を 9-1-1 の 3 つのサブユニットのうち、1 つのサブユニットで確認できた。現在、RHINO ペプチドのモデル構築と構造精密化を進めている。

BL-5A, 17A, NE3, NW12

高度好熱菌 *Thermus thermophilus* 由来グルタミン酸脱水素酵素のアロステリック調節機構の解析
Allosteric regulation of glutamate dehydrogenase from *Thermus thermophilus*

富田武郎[1,2]、西山真[1,2]
１ 東京大学生物生産工学研究センター、２ 東京大学微生物科学イノベーション連携研究機構

Thermus thermophilus 由来のグルタミン酸脱水素酵素 TtGDH は互いに 46%の相同性を持つ２つのサブユニット GdhA と GdhB からなるヘテロ６量体である。TtGDH においてGdhBが触媒サブユニットとして働くのに対し、GdhA は酵素活性を持たず、ロイシンによるアロステリック活性化を仲介する調節因子として働く。最近我々はアデニンホスホリボシルトランスフェラーゼホモログ APRTh が TtGDH と複合体形成することを見出し、TtGDH/APRTh複合体はロイシンだけでなくAMPによっても活性化を受けることを発見した。哺乳類由来の GDH も ADP や GTP, ロイシン等様々な代謝化合物を感知することで複雑なアロステリック調節を受けており、このことが様々なレベルでの生体の恒常性維持に重要であると考えられている。これまで哺乳類由来の GDH のみが複雑な調節を受けると考えられてきたが、バクテリア由来の TtGDH/APRT においても一部それと類似した調節機構が存在することが明らかになった。

SPring-8／BL26B2, SACLA BL2

SACLA を利用した PcyA-BV 複合体の X 線と中性子構造の矛盾点の解決に向けた研究

Research for solving the contradiction between X-ray and neutron structures of PcyA-BV complex using SACLA

池田篤史[1]、堀江和輝[1]、杉島正一[2]、萩原義徳[3]、和田啓[4]、福山恵一[5]、平田邦生[6]、山下恵太郎[7]、吾郷日出夫[6]、海野昌喜[1]

1 茨城大学、2 久留米大学、3 久留米高専、4 宮崎大学、5 大阪大学、6 理化学研究所、7 東京大学

ビリン色素の一つであるフィコシアノビリン（PCB）は、ヘム分解産物であるビリベルジン（BV）から酵素 PcyA によって生合成される。PcyA は BV の異なる二つの部位を一定の順序で部位特異的に還元するという特徴を持つ。我々は常温の PcyA-BV 複合体の中性子結晶構造を解明し、BV や二重コンホメーションをもつ Asp105 のプロトン化状態を明らかにした[1]。しかし、この中性子構造解析では、第一プロトンドナーと考えられていた Glu76 のプロトンが観られなかったことや、X 線構造解析では観られなかった axial water が観られたことなど、今までの研究と矛盾する点があった。本シンポジウムでは、そのような矛盾点を解決すべく行った実験と結果について報告する。

上記 2 つの矛盾が生じた原因として、X 線照射還元や温度の違い、可視光の照射の影響が考えられた。まず X 線照射の影響の有無を検討するため、SPring-8 BL26B2 を用いて X 線照射量（dose）を変化させた低温下での回折データから電子密度を求めた。その結果、axial water の電子密度は X 線の照射量に応じて小さくなっていくことが確認できた。また、SACLA で実験を行うことで、X 線照射還元の影響を排除し、可視光照射の影響を探った。その結果、可視光照射の影響で、低温でも Glu76 のコンホメーションが変化することが示唆された。

この結果は、axial water の存在を確かなものにした。また、試料調製や回折実験時の光の照射を可能な限り抑え、低温で中性子結晶構造解析を行うことができれば Glu76 上のプロトンが可視化できる可能性を示している。

[1] Unno, M. et al., (2015) *J.A.C.S.*, **137**, 5452-5460

PF-BL1A, PF-BL17A

HBV 型に改変した HIV-1 逆転写酵素の構造と抗 HBV 薬結合機構の解析
Structures of HBV-mimicking HIV-1 reverse transcriptase provides the basis of anti-HBV drug binding

安武義晃[1]・服部真一朗[2]・田村範子[1]・松田幸樹[2]・向後悟[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）は抗ウイルス薬が作用する重要な標的タンパク質である。そのため、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、RT の立体構造情報は重要な役割を担う。B 型肝炎ウイルス（HBV）は世界で2億人以上に持続感染し、年間約 100 万人が死亡している。現在治療に使用されている抗 HBV 薬は全て RT をターゲットとした核酸アナログ製剤であるが、HBV RT は著しい不溶性の性質を持つ酵素として知られ、その立体構造解析は遅々として進んでいない。一方、ヒト免疫不全ウイルス（HIV-1）RT は安定な酵素として知られ、結晶解析により酵素薬剤間相互作用の詳細を調べるために現実的な材料である。そこで私たちは HBV RT と HIV-1 RT の配列を比較し、HIV-1 RT の活性部位（薬剤結合部位）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た。その結果、抗 HBV 薬であるエンテカビルやラミブジン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。またこれら変異体のいくつかを用いて、テンプレートプライマーDNA およびエンテカビル三リン酸との3者複合体結晶解析を行った。この構造解析により、エンテカビルの結合機構および酵素がエンテカビル耐性に変化する仕組みが明らかになった。また、近年注目されている4位修飾核酸アナログをこの構造に対してモデリングしたところ、HIV/HBV の4位修飾核酸アナログに対する感受性の違いを明瞭に説明することができた。これらのことから、私たちが設計した改変 HIV RT の活性部位構造は、HBV RT のそれをよく再現していると考えられる。これら変異体構造は、種々の核酸アナログのインシリコンモデリングを行うための新たな基準であり、新規抗 HBV 薬設計のために重要な構造情報を提供することが期待される。

PF-BL1A

Microbacterium sp. 由来 ABC トランスポーター基質結合サブユニットの基質認識機構

Structural basis of substrate recognition mechanism of ABC transporter substrate binding subunit from *Microbacterium sp.*

島村香穂[1]、秋山友了[1]、竹野谷美穂子[2]、伊藤晋作[2]、
佐々木康幸[2]、矢嶋俊介[2]
1 東農大院バイオ、2 東農大生命バイオ

【背景･目的】ヒドラジド化合物は天然にはほとんど存在しないため、多くの生物は代謝する機構を持たないと考えられている。ゆえに生体内での代謝、生合成機構等は未解明な部分が多い。近年、ヒドラジド化合物を代謝可能な *Microbacterium hydrocarbonoxydans* が単離され、それに対する分解活性を有する hydrazidase が同定された。Hydrazidase 遺伝子の前後には、センサー型転写因子と ABC トランスポーターがコードされていた。その構成因子の 1 つである基質結合サブユニット(Substrate Binding Subunit: SBS)はトランスポーターの基質特異性を決めるという重要な役割を担っている。そこで、SBS の基質認機構の解明を目的として、ヒドラジド化合物との複合体の立体構造解析を行った。

【方法】*M. hydrocarbonoxydans* 由来 SBS（Mi-SBS : 515 アミノ酸）のうちシグナル配列を除き、N 末端に His-tag をつけた遺伝子を大腸菌 B834(DE3)に導入した株を用いた。精製タンパク質を濃縮し、ハンギングドロップ蒸気拡散法により 20 ゜C で結晶化を行った。約 5 日ほどで、1.0 mm 長の棒状結晶が得られた。X 線照射実験は Photon Factory の BL1A にて行った。また、ヒドラジド化合物との複合体の取得は、ソーキングより行った。我々はすでに基質非結合型 SBS の立体構造を得ているが、その構造をもとにした分子置換法では解が得られなかったため、Se-Met 置換結晶を用い、SAD 法により位相決定を行った。位相決定、自動モデリングは CRANK2、ARP/wARP を用い、最終的に 2.2 Å 分解能で構造を得ることに成功した。

【結果】得られた構造は基質非結合型の構造と比べ、リガンドと結合するための広いキャビティが閉じていることが観察された。これは、配列の相同性からも予測された構造既知のオリゴペプチドトランスポーターの SBS（OppA）と同様のコンフォーメーション変化であった。しかし、リガンドとの結合様式を比べてみると Mi-SBS と OppA では違いが観察された。

BL-1A, BL-5A など

グルタミンアミドトランスフェラーゼ CAB 複合体の X 線・中性子線結晶構造解析
X-ray and neutron crystal structure analysis of glutamine amidotransferase GatCAB

尾瀬農之[1]，　李龍[1]，安達基泰[2]，姚閔[1]
1 北大院生命，2 量研機構

古細菌と多くの真正細菌ではグルタミンとそれに対応する tRNA（$tRNA^{Gln}$）を結び付けるグルタミニル tRNA 合成酵素（GlnRS）が存在しない。これらの生物では，GluRS が，$tRNA^{Glu}$，$tRNA^{Gln}$ の両方を認識して，両方の tRNA にグルタミン酸を結合する。引き続き，ミスチャージとして結合した Glu-$tRNA^{Gln}$ は，アミドトランスフェラーゼ（Glu-AdT）の働きにより，正常な Gln-$tRNA^{Gln}$ へと変換される。真正細菌の Glu-AdT は GatC，GatA，GatB の 3 つのサブユニットからなり（GatCAB），古細菌では GatD，GatE の 2 つのサブユニットからなる（GatDE）。私達は GatCAB によるグルタミン加水分解とそれに続くアンモニア輸送，およびアミド基転移反応に興味を持ち，X 線および中性子回折による研究を進めている。

分子内トンネルを使用したアンモニアの輸送機構は古細菌，真正細菌，真核生物に普遍的に見られる現象であるが，分子メカニズムの詳細は謎のままである。とりわけ，輸送に必要な水との協調作用を知る上では水分子と明確に区別する必要がある。通常の到達分解能において，X 線結晶解析や電子顕微鏡解析にによりで水分子とアンモニア分子を見分けることは困難である。そのため，トンネル内には多くの球状電子密度が見られるが，どれがアンモニア分子であるのか，アンモニアはイオン化しているのかどうか，また，トンネル内水分子との相互作用を論じるには，これらを区別することができる中性子線結晶構造解析が欠かせない。すでに GatCAB，および基質 Gln との複合体の結晶巨大化（3 – 5 mm^3）に成功しており，中性子回折データおよびX線回折データを使用したjoint refinement からアンモニア（或いはアンモニウムイオン）候補の核密度が得られている。反応中間体の構造などから，新たに得られた知見を議論したい。

PF-BL17A

L-glucose を基質とする *scyllo*-inositol dehydrogenase の基質特異性に関する解析

Substrate specificity analysis of *scyllo*-inositol dehydrogenase catalyzing L-glucose

鈴木麻佑[1]、深野和紘[1]，小澤国生[1]、國分将矢[2]、竹野谷美穂子[2]、伊藤晋作[2]、佐々木康幸[2]、中村顕[3]、矢嶋俊介[2]
1 東農大院・バイオ、2 東農大・生命・バイオ、3 筑波大・生命環境

【背景･目的】L-グルコースは生命の主要なエネルギー源である D-グルコースの鏡像異性体である。L-グルコースは D-グルコースとは対照的に天然にはほとんど存在しないため、それを資化する生物はいないと考えられていた。しかし近年、L-グルコースを資化可能な微生物が複数単離され、その中の一つである *Paracoccus laeviglucosivorans* から、NAD^+依存的に L-グルコースを酸化する活性を有する *scyllo*-inositol dehydrogenase (Pl-sIDH)が単離された。生物が栄養源とすることが無いとされていた L-グルコースと反応することから、その反応の仕組みを解明することで、糖と酵素の反応における新たな知見が得られると考えられた。我々は既に、野生型 Pl-sIDH の NAD^+が結合していない apo 型および補酵素と基質が結合した 3 者複合体の立体構造を報告している。その結果から、活性部位の入り口付近にある 178 番目のアルギニン残基が基質結合に重要な役割を果たしていることが予想された。そこで今回、そのアルギニン残基の役割を明らかにすることを目的とし、アラニン置換変異体を作成し、立体構造解析を行った。また基質となることが既に明らかとなっている *scyllo*/*myo*-inostol、L-glucose などの糖との活性測定を試み、比較を行った。

【方法】ハンギング･ドロップ蒸気拡散法により 20 °C で結晶を得、最終的に 1.7 Å 分解能で構造を得ることに成功した。酵素活性測定は、生成する NADH の量の変化を波長 340 nm にて吸光度を計測することによって行った。

【結果】得られた構造は、非対称単位に 4 つのサブユニットが含まれており、R178A 変異体と野生型との間で大きな構造の変化は見られなかった。蓋のようにして働いていたアルギニン残基がなくなり基質結合部位に広がりが見られ、これが野生型と R178A 変異体との間で酵素活性測定の結果の違いを引き起こしていると考えられた。

BL5A/NW12A

メタロβ-ラクタマーゼ阻害剤の結合安定性の解析
Analysis of the binding stability of inhibitors for metallo-β-lactamase

黒田圭一[1]、加茂大知[1]、額賀路嘉[2]、星野忠次[1]
１　千葉大薬、２　城西国際大薬

β-ラクタム剤を分解するβ-ラクタマーゼは A,B,C,D の４つのクラスに分類される。その中でもクラス B のメタロβ-ラクタマーゼはほとんどすべての種類のβ-ラクタム剤を分解するため、薬剤耐性の点から危険視されている。我々はこれまでにメタロβ-ラクタマーゼの酵素活性を阻害する化合物を同定した。今回、同定した化合物とメタロβ-ラクタマーゼの共結晶構造解析を行い、結合構造の安定性を分子動力学シミュレーションで調べた。

β-ラクタマーゼの１種である IMP-1 に対し、同定した化合物との X 線結晶構造解析を行ったところ、同定した化合物構造(化合物**1**)とラクタム環が開裂した構造(化合物**2**)の２種類の結合構造が観測された。そこで、それぞれの結合構造に対し、２００ナノ秒間の分子動力学シミュレーションを行い、分子の構造の安定性を解析した。

シミュレーション中における初期構造からのずれ(RMSD)を求めると、化合物**2**の方が変動の度合いが小さかった。また、メタロβ-ラクタマーゼの活性中心に存在する亜鉛原子と化合物の距離を測定したところ、シミュレーションの進行とともに、化合物**1**は結晶構造の結合位置より大きく変化し、酵素の活性ポケットから遠ざかった。それに対して化合物2は、亜鉛原子との距離にほとんど変化が見られなかった。以上の結果より、ラクタム環の開裂した化合物**2**の結合構造は、より阻害活性の高い化合物を作り出すための有効な指針になると期待される。

PF-BL17A/BL1A

染色体凝縮を担うヒト由来コンデンシンⅠの CAP-G-H 制御サブユニットの構造基盤
Structural basis of human condensin I CAP-G-H subcomplex responsible for the chromosome condensation

石口晃平[1]、原幸大[1]、木下和久[2]、右田智子[1]、村上慧[1]、
清水研一郎[1]、竹内康造[2]、平野達也[2]、橋本博[1]
1 静岡県立大学・薬学部、2 理化学研究所・平野染色体ダイナミクス研究室

【目的】
ヒトの遺伝情報を担うゲノム DNA は、細胞周期の分裂期に凝縮され、染色体と呼ばれる高次構造を形成する。この過程を染色体凝縮と呼ぶ。染色体凝縮の機構に異常が生じると、娘細胞への DNA の均等な分配が行えず、細胞のがん化や小頭症などの遺伝性疾患を引き起こす。染色体凝縮において重要な役割を担うものの 1 つがコンデンシン I という分子量約 700 kDa のリング状のタンパク質複合体である。コンデンシン Ⅰ は SMC2、SMC4、CAP-D2、CAP-G、CAP-H の 5 つのサブユニットで構成される。これらのサブユニットのうち、CAP-D2、CAP-G、CAP-H は制御サブユニットと呼ばれ、正常な染色体軸構造の形成に必須である。本研究では、CAP-G-H 制御サブユニットに注目し、X 線結晶構造解析とサブユニット間の相互作用解析を行った。
【方法】
重原子同型置換結晶を用いた単波長異常散乱法により、ヒト由来 CAP-G-H 複合体の立体構造を決定した。その後、酵母ホモログとの構造やサブユニット間の相互作用について比較を行った。複合体形成に重要なアミノ酸残基をアラニンなどに置換した変異体や、相互作用領域を欠損させた変異体を調製した。これらの変異体を用いてプルダウンアッセイを行い、サブユニット間相互作用について、野生型との比較を行った。昆虫細胞を用いて再構成したコンデンシンIをアフリカツメガエルの卵抽出液に導入し、野生型とCAP-G-H 相互作用を欠損させた変異型の染色体凝縮能を比較した。
【結果および考察】
ヒト由来 CAP-G-H 複合体と酵母ホモログの構造を比較した結果、ヒトホモログは“開いた”構造を形成しているのに対して、酵母ホモログでは“閉じた”構造を形成していた。2 つの保存された芳香族アミノ酸残基がホックのように機能することで、開閉を制御することを明らかにした。また、3 つの保存された芳香族アミノ酸残基が複合体形成に必須であることをプルダウンアッセイにより示した。再構成コンデンシン Ⅰ を用いたアッセイ系により、CAP-G-H 相互作用が染色体凝縮に必要不可欠であることを示した。

MLF-BL03, PF-AR-NW12A

Bacillus thermoproteolyticus フェレドキシンの結晶大型化と中性子構造解析

Crystal growth and neutron structure analysis of *Bacillus thermoproteolyticus* ferredoxin

小林賢二[1]、和田啓[2]、福山恵一[3]、矢野直峰[1]、日下勝弘[1]、海野昌喜[1]
1 茨城大学、2 宮崎大学、3 大阪大学

フェレドキシンは生物に普遍的に存在する電子伝達タンパク質であり、よく研究されているにも関わらず、その酸化還元電位の制御機構は完全には理解されていない。*Bacillus thermoproteolyticus* 由来 4Fe-4S 型フェレドキシン（BtFd）はクラスターとタンパク質主鎖の間に特徴的なループ構造（Cys-X-X-Cys-X-X-Cys）を持つ。このタンパク質の酸化還元電位の制御機構として鉄硫黄クラスター周辺の水和構造・水素結合が関わっているという説がある[1]。構造中の水素原子の位置情報獲得は重要であるが、高分解能の X 線構造解析でも水分子の水素原子可視化は容易ではない。このため、中性子構造解析を行う。

また、BtFd は、同様に 4Fe-4S をもつ高電位鉄硫黄タンパク質（HiPIP）とよく比較されてきた[2]。この二つのタンパク質は酸化還元電位が大きく異なり、酸化型 HiPIP の構造との比較のため、還元型 BtFd の構造を得る必要がある。

本シンポジウムでは、中性子構造解析を目指した大型結晶成長と中性子構造解析の結果について報告する。

BtFd の結晶化にはボタン透析法を用いた。再現性は悪いが、ボタン透析法で 2 mm^3 を超える良質な結晶を得ることができた。結晶作製後、還元型のデータ収集を見据えて、J-PARC MLF の iBIX で低温での中性子回折実験を行った。しかし、大型結晶の凍結条件を確立することができず、回折像は得られなかった。そこで、常温での回折実験も行った。常温では目視で 1.2 Å 分解能程度の非常に綺麗な回折像を得ることに成功した。テスト測定から本測定までの期間が空いたことで結晶が劣化し、分解能が落ちてしまったが、最終的に 1.6 Å の高分解能中性子回折データを得ることができた。構造解析の結果、タンパク質中に Tyr や Ser、Thr 由来の OH との水素結合をいくつか確認することができた。このうち鉄硫黄クラスターとバルク水をつなぐような核密度を確認できた。また、鉄硫黄クラスターとループ構造を形成する Cys の主鎖アミドの水素原子に残余中性子散乱長密度を確認できた。

[1] Dey A., et al., *Science*, (2007). **318**, 1464-1468
[2] Langen R., et al., *J Biol Bhem*, (1992). **267**, 25625-25627

使用ステーション／PF-AR-NE3A

植物ホルモン・ブラシノステロイド情報伝達における マスター転写因子の X 線結晶構造解析
Crystal structural analysis of the master transcription factor of brassinosteroid signalling

野﨑翔平[1]、宮川拓也[1]、徐玉群[1]、中村顕[1]、平林佳[1]、
浅見忠男[1]、中野雄司[2]、田之倉優[1]
1 東大院農、2 理研 CSRS

ブラシノステロイド（BR）は生長・発達および環境シグナル応答を制御する植物ホルモンである。BRの情報はマスター転写因子BIL1/BZR1に伝達され、活性化したBIL1/BZR1は数千のBR応答遺伝子を直接制御する。BIL1/BZR1はbasic helix-loop-helix（bHLH）転写因子様のDNA結合ドメインをもち、植物特異的なBZR転写因子群に分類される。BZR転写因子は典型的なbHLH転写因子と同様に、ゲノム上に点在するG-box配列（CACGTG）を認識するが、C_1A_2塩基に対する認識の厳密さが緩いという点でbHLH転写因子とは異なる塩基配列認識の特異性をもつ。しかし、BZR転写因子とbHLH転写因子の特異性の違いを説明する理由はこれまで不明であった。そこで本研究では、BZR 転写因子に特徴的な塩基認識の仕組みを明らかにするため、モデル植物・シロイヌナズナ由来BIL1/BZR1のDNA結合ドメインとG-box配列を含むDNAとの複合体のX線結晶構造解析を試みた。
結晶化においては、結晶化促進タグとしてマルトース結合タンパク質（MBP）をBIL1/BZR1に融合させたキメラタンパク質を利用した。MBPとBIL1/BZR1を繋ぐリンカーの長さ、および標的 DNA の長さ・形状・塩基配列・対称性を検討することで、高分解の X 線回折データを与える結晶の作製に成功した。構造既知の MBP を鋳型にした分子置換法により位相を決定し構造解析を行うことで、分解能 2.17 Å の MBP 融合 BIL1/BZR1 および標的 DNA との複合体の立体構造の決定に至った。BIL1/BZR1 の DNA 結合ドメインの C 末端領域は既知の bHLH 転写因子とは異なる構造をとることで、これまでに例のない二量体構造が形成されていることがわかった。興味深いことに、この二量体形成様式の違いに伴い、DNAに対するBIL1/BZR1の塩基認識残基を含むαヘリックスの配向が既知の bHLH 転写因子の配向と比べて大きく傾いていた。さらに、このαヘリックスの配向変化に伴うDNAの構造制限とBIL1/BZR1-DNA複合体内で形成される特徴的な塩橋・水素結合ネットワークによって、C_1A_2 塩基認識に係わる残基の配向が微調整され、C_1A_2塩基の認識を緩めていることがわかった。

PF-BL1A、PF-BL5A、SLS-X06SA

PAD3-BAEE 複合体構造: 基質認識機構の解明に向けて
PAD3-BAEE Complex Structure: Toward Elucidation of Substrate Recognition Mechanism

永井杏奈[1,4], 舟橋一真[1], 眞下隆太朗[1,4], 秋元恵[1,4], 北西健一[1],
高原英成[3,4], 木澤謙司[5], 海野昌喜[1,4]
([1]茨大院理工・[2]高エネ研・[3]茨大農・[4]茨大 iFRC・[5]花王)

タンパク質脱イミノ化酵素 peptidylarginine deiminase(PAD)は、Ca^{2+}存在下でタンパク質中のアルギニン残基をシトルリンに変換する翻訳後修飾酵素である。ヒトには5つのPADアイソザイム(PAD1-4、PAD6)が存在しており、関節リウマチや皮膚病、UHS(uncombable hair syndrome)、多発性硬化症などの様々な疾患に関連している。毛包内には、主要な PAD3 と、X線結晶構造はすでに報告されている PAD1[1]および PAD2[2]が存在している。PAD1, PAD2 は毛上皮細胞内に局在する S100A3 蛋白質の 4 つのアルギニンすべてをシトルリン化するのに対し、PAD3 は Arg51 のみを選択的にシトルリン化できる高い基質特異性を有する。この特異的シトルリン化は、ホモ二量体で存在する S100A3 がホモ四量体に構造変化を起こすと同時に、Ca^{2+}, Zn^{2+}の親和性が協同的に上昇することから、毛組織形成における Ca^{2+}, Zn^{2+}の恒常性維持に関わる重要な反応であると考えられる。本研究の最終目的は、PAD3 と PAD1/PAD2 の基質認識の相違を構造生物学的に解明することである。そのために、まず、シトルリン化活性を示さない PAD3 の不活性型部位特異的変異体 C646A を用いた基質複合体の構造解析を試みた。

PAD3C646A の結晶は、[0.1-0.2 M HEPES, 0.1-0.2 M KCl, 35-45% 5/4 PO/OH (Pentaerythritol propoxylate)]条件下で得られた。ソーキングは人工基質 BAEE (N_α-Benzoyl-*L*-arginine ethyl ester) を用いて、濃度を段階的に上げながら行った。その結果、2.54 Å の分解能で PAD3-BAEE 複合体構造を得ることに成功し、BAEE に相当する電子密度を確認することができた。PAD3-BAEE 結晶構造は、セル定数 $a=b=115.711$, $c=330.207$ Å を有し、空間群 *R*32(または *R*3)に属していた。

本シンポジウムでは、PAD3-BAEE 複合体構造の詳細について議論する。

参考文献

[1]S. Saijo, A. Nagai, S. Kinjo, K. Kizawa, M. Unno, *et al.*, *J. Mol. Biol.*, 428 (2016), pp. 3058-3073

[2]D. J. Slade., P. Fang, C. J. Dreyton, Y. Zhang, J. Fuhrmann, *et al.*, *ACS Chem. Biol.,*10 (2015), pp. 1043-1053.

PF-BL5A、AR-NW12A、AR-NE3A

カルバゾール 1,9a-ジオキシゲナーゼにおける核間二水酸化反応の構造基盤

Structural insight into the mechanism of angular dioxygenation in carbazole 1,9a-dioxygenase

Yixia Wang[1], Jun Matsuzawa[1], Joydeep Chakraborty[1], Zui Fujimoto[2], Chiho Suzuki-Minakuchi[1,3], Kazunori Okada[1], Hideaki Nojiri[1,3]
1 BRC, UTokyo, 2 AAC, NARO, 3 CRIIM, UTokyo

[Objective] Rieske non-heme iron oxygenases (ROs) catalyze the incorporation of one (monooxygenation) or both (dioxygenation) atoms of O_2 into an aromatic ring, thus playing a crucial role in the biodegradation of various recalcitrant aromatic pollutants in nature. Carbazole 1,9a-dioxygenase (designated as CARDO), a three-component RO consisting of ferredoxin reductase, ferredoxin (Fd) and homo-trimeric terminal oxygenase (Oxy), initiates the degradation of carbazole (CAR) by angular dioxygenation to yield 2'-aminobiphenyl-2,3-diol (ABP-diol). To illustrate the mechanism of angular dioxygenation in CARDO, catalytic cycle of CARDO has been proposed by our lab based on the determined structures of CARDO and other ROs. The objective of this work is to determine the structures of substrate binding, product formation and release in the proposed catalytic cycle of CARDO by X-ray diffraction. **[Results]** Structures of CARDO with substrate, oxygen, intermediate and product have been solved at resolutions of 1.9-2.3 Å, revealing the conformational changes in the catalytic cycle of CARDO. Substrate binds at the active site in such a conformation that the carbon atoms at the angular (C9a) and its adjacent (C1) are exposed to attack by O_2. Binding of CAR at the active site results in closure of the catalytic pocket by the movement of residues L202-T214 and D229-V238 (especially F204 and I231). O_2 binds side-on or skewed side-on to the non-heme iron, causing little conformational changes. To get structure of product formation, crystals of CAR-bound reduced Oxy were incubated with pure O_2. The obtained structure shows that a presumed tricyclic alkylperoxo intermediate binds to the non-heme iron in one of the subunits, while in the other two, the bicyclic product (ABP-diol) binds at the active sites with both oxygen atoms coordinated to the iron. Formation of alkylperoxo intermediate initiates the opening of the previously closed catalytic pocket caused by substrate binding. Furthermore, generation of ABP-diol results in wide re-opening of the catalytic pocket by movement of residues L202-T214 and D229-V238 (especially F204 and I231) back to the initial positions. Structures with biphenyl-2,2',3-triol (ABP-diol analogue) indicate high flexibility of protonated product after reduction of the non-heme iron. Product release causes a shift of residues A259-I262 inwards, leading to slight contraction of the entrance of the catalytic pocket. The resultant resting Oxy initiates the next turnover.

DNA 修復にかかわる FANCM-CENP-SX 複合体の構造解析に向けた コンストラクト作製

東京理科大学基礎工学部生物工学科
博士 1 年　伊藤　翔

1.　目的

FANCM は FA(Fanconi Anemia)原因遺伝子のひとつで FA 経路と呼ばれる DNA 修復経路活性化において重要な役割を果たしている。FANCM は N 末端側に Helicase Domain, C 末端側に Nuclease-like Domain をもち，その間に長い天然変性領域が存在する。FANCM が損傷を受けた DNA に局在し、FA 経路を活性化するには Helicase Domain が大きくかかわっているが、その詳しいメカニズムは解明されていない。Helicase Domain の直後にはキネトコア構成タンパク質でもある CENP-SX が結合することから，両者は損傷 DNA 認識において協調的に作用すると考えられるが、その詳細は不明である。本研究では Helicase Domain と CENP-SX および DNA との複合体の立体構造を明らかにすることで FA 経路活性化メカニズムへの新たな知見獲得を目指す。

2.　実験方法

コンストラクト構築は PCR を使った平滑末端クローニングにより遺伝子挿入や, 載せ替えを行なった。FANCM(以下 Fm), CENP-S, CENP-X を単一プラスミド(pMal-c2x もしくは pRSFduet)上にコードし、発現プロモーターは tac や T7 などを試した。これらのプラスミドを大腸菌に導入し、IPTG によるタンパク質の発現誘導を行なった。得られた大腸菌の抽出液を SDS-PAGE にかけ、ベクターやプロモーターの違い，遺伝子の配置順の違いで発現量や可溶性，精製の可否について検討した。

3.　結果

タンパク質の発現量において pMal と pRSF の間で大きな違いはなかった。一方、三つの遺伝子の挿入方向は発現量に影響した。Fm Helicase domain のコンストラクトでは天然変性領域を除くと可溶性が向上した。一方、CENP-S の天然変性領域が Fm の可溶性向上に寄与していることが分かった。Amp 耐性の大腸菌培養においては本培養, プレ培養ともに OD=1.0 を超える場合には Amp を添加することで目的プラスミドを持たない大腸菌の増殖が抑えられ目的タンパク質の回収量が向上した。タグ切断後は陽イオン交換カラムに通すことで目的タンパク質を高純度で回収することができた。

4.　考察、今後の展開

安定的に発現するベクターを構築できたので今後は得られたタンパク質の結晶化を進める。さらに DNA との相互作用を調べるためにゲルシフトアッセイや DNA との共結晶化も進めていく。Fm と CENP-SX の複合体では Fm の天然変性領域が切断されることが多いので完全長での回収のために精製ステップの見直しを行なっている。

Vasohibin/SVBP の構造機能解析

東京理科大学基礎工学部生物工学科

博士 2 年　池田　聡人

1. 目的

Vasohibin は Small vasohibin-binding protein(SVBP) と結合し、細胞外に分泌されて血管新生を抑制する。(H. Sonoda et al., 2006) がん細胞では Vasohibin の発現が正常細胞に比べて低下しており、新生血管が生じやすい状況になっているが、Vasohibin の一過性発現により血管新生抑制及びがん細胞の増殖低下が見られる。細胞質内では神経細胞の分化に重要な微小管伸長の抑制(Aillaud et al., 2017)ならびに、細胞の酸化ストレス耐性の獲得にも関与している(Miyashita et al., 2012)。Vasohibin はカルボキシペプチダーゼ活性を有すが、現時点で基質として知られているのは微小管(α-tubulin)のみで、血管新生時の基質や作用機序は不明である。本研究では Vasohibin/SVBP 複合体の構造生物学的な解析を行い、機構解明を目指した。

2. 実験方法

共同研究者より供与された vasohibin/SVBP 遺伝子より複数の発現コンストラクトを作製した。Vasohibin/SVBP は大腸菌を用いた MBP 融合組み換えタンパク質として発現させた。プロテインインヒビター存在下で大腸菌を超音波破砕し、His タグを用いたアフィニティー精製を行なった。TEV protease を用いて MBP 精製タグを切断した後、陽イオン交換カラムを用いて精製を行なった。最後にゲル濾過カラムを用いて精製し、結晶化を行なった。

3. 結果

二次構造予測を元に天然変性領域を除いた複数の発現コンストラクトを作製し、有力なコンストラクトの発現精製条件を確立した。タンパク質の発現は温度や継代の影響を受けやすく、発現状態の安定化が重要であった。濃縮したタンパク質溶液を用いて結晶化スクリーニングを行った結果、多くの条件で相分離がみられた。今後はさらなる結晶化条件の検討を行う。

4. 考察、今後の展開

大腸菌における組み換え vasohibin 単独での発現は不溶性画分として得られ、SVBP と融合することで可溶性画分を得られた。このことは vasohibin と SVBP が細胞中で相互作用し、複合体を形成することと一致する。同条件により vasohibin パラログの発現精製も可能であることから、パラログの精製を行い、結晶構造解析を目指す。また現在知られている vasohibin の基質である α-tubulin の配列を使用して切断活性を測定するとともに基質ペプチドとの共結晶も試みる。

BL−1A、BL−17A

脂質抗原提示分子 CD1d の結晶構造解析
Crystal structure analysis of lipid presenting molecule CD1d

喜多 俊介[1)]、日下 裕規[1)]、Md. Imran Hossain[2)]、花島 慎弥[2)]、井貫 晋輔[3)]、田所 高志[1)]、新山 真由美[2)]、杉山 成[4)]、相羽 俊彦[2,3)]、尾瀬 農之[1)]、黒木 喜美子[1)]、深瀬 浩一[2)]、藤本 ゆかり[3)]、村田 道雄[2)]、前仲 勝実[1)]

1 北海道大学・薬学研究院、2 大阪大学・理学研究科化学専攻、3 慶應義塾大学・理工学部化学科、4 高知大学・理工学部

本文

CD1d は非古典的主要組織適合遺伝子複合体クラス I の仲間であり、内在性及び外来性の脂質を提示する。CD1d−抗原複合体はナチュラルキラーT(NKT)細胞を活性化し、Th1、Th2 および Th17 サイトカインの産生を誘導する。NKT 細胞のサイトカイン産生は CD1d によって提示される抗原の種類に依存しているが、抗原の化学構造と産生されるサイトカインの選択性との関係は十分に明らかとなっていない。多型を持たない CD1d が多様な抗原を認識し、異なる免疫応答を引き起こす分子機構を解明するため、我々は CD1d と抗原複合体の立体構造解析を進めている。本発表では、CD1d の調製方法やリガンド複合体の形成方法、さらに解析した結晶構造について報告する。

ヒト CD1d およびマウスホモログの CD1d1 は、カイコ-バキュロウイルス発現系を用いて調製した。カイコ体液より精製した CD1d はカイコの内在性脂質を結合していたため、化学合成したリガンドと置換する条件を検討し、酸性条件下でリガンドの置換が促進されることを見出した。CD1d とリガンドの複合体には、CD1d の代表的な抗原として知られる糖脂質 α-Galactosylceramide（α-GalCer）のアシル鎖にアミド基を導入した誘導体 α-GalCer amide を用いた. アミド基を導入した α-GalCer 誘導体は、サイトカイン産生能が α-GalCer より高くなることが知られている。ヒト CD1d、マウス CD1d1 の両方について α-GalCer C20amide、α-GalCer C26amide との複合体をそれぞれ作製し、X 線結晶構造を行った。本発表では、ヒトとマウスの構造の違い、α-GalCer 複合体構造と α-GalCer amide 複合体構造の違いについて詳細に議論したい。

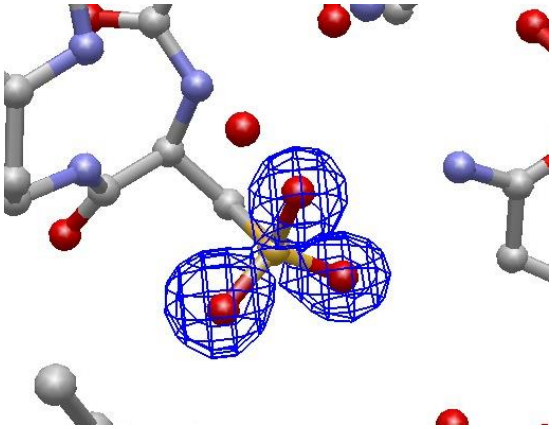
PF-BL1A、PF-BL5A

メチル化 DNA 修復酵素の活性部位における構造化学的研究
Structural analysis on active site of methylated DNA repair enzyme

菊池槙子[1]、飯塚康人[2]、山内崇浩[3]、馬籠将[3]、
金成麗奈[3]、長谷川さとみ[3]、角田大[1,3]
（1 いわき明星大院理工、2 福島労災病院、3 いわき明星大薬）

メチル化されたグアニンは DNA の複製において癌や突然変異の原因になると考えられ、生物はメチルグアニンを修復するメチル化 DNA 修復酵素（以下 MGMT）を持っている。メチルグアニンのメチル基を酵素の Cys 残基の SH 基に転移させ、グアニン 6 位の酸素原子の二重結合をもとに戻すことで DNA のメチル化されたグアニン塩基を修復する。過去の研究から好熱性古細菌 *Sulfolobus tokodaii* 由来 MGMT では、メチルグアニン 3 位の窒素原子と Tyr91 の OH 基との間の水素結合が形成されており、他の生物種でも Tyr91 は保存されている。そこで Tyr91 は基質特異性に関与しているのでないかと考え、Tyr91 の役割を検討した。

野生型および Tyr91 を Phe に変異させた *St*MGMT Y91F、Y91F の変異に加えてメチル基が転移される Cys120 を Ser に変異させた *St*MGMT Y91F/C120S の結晶化をハンギングドロップ蒸気拡散法で行った。得られた結晶を基質溶液に浸すソーキング法で *O*^{6}-methylguanosine と反応させ、X 線回折実験を行った。野生型ではメチル基の転移が観察されたが、活性部位に基質の電子密度は観察できなかった。*St*MGMT Y91F/C120S ではメチル基の転移は見られず、*O*^{6}-methylguanosine が活性部位に入り込んでいる様子が観察できた。*St*MGMT Y91F では活性部位に基質の電子密度は観察できなかった。またメチル基の転移が起こらないだけでなく、Cys120 の SH 基が SO_3H 基に酸化されていた。Cys120 の酸化は *St*MGMT Y91F 単体の結晶構造からも観察された。*St*MGMT Y91F/C120S の活性部位に *O*^{6}-methylguanosine が観察されたことから、Tyr91 の基質特異性への関与は低いと考えられる。*St*MGMT Y91F の Cys120 の酸化は酵素単体の構造でも観察されたことから、Tyr91 には何らかの酸化剤から Cys120 の SH 基を保護する役割があることが示唆された。



*St*MGMT Y91F の Cys120 に結合している酸素原子

PF-BL5A、PF-BL17A、PF-AR-NW12A

根寄生植物ストライガ由来 HTL タンパク質群のリガンド認識選択性の構造基盤
Structural basis for ligand specificity of HTL proteins from parasitic weed Striga

徐玉群、宮川拓也、野崎翔平、中村顕、呂瑩、中村英光、浅見忠男、田之倉優

東大院農

ストライガは、サハラ以南のアフリカに広く生息しており、重要な穀物に寄生し、甚大な被害を及ぼす根寄生植物である。ストライガ種子は、宿主植物の根から分泌されたシグナル物質であるストリゴラクトン（SL）を感受して発芽する。ストライガを防除するために、根寄生植物の SL 受容機構の解明が重要である。ストライガの種子発芽で機能する SL の受容体は ShHTL と考えられており、11 個の ShHTL をコードする遺伝子が存在している。この重複した ShHTL は機能とアミノ酸配列から、3 つのクレード（保存型クレード、中間型クレード、多様型クレード）に分類されている。これらの ShHTL は高い配列相同性をもつにも関わらず、SL とカリキン（KAR）に対して異なる応答性を示すが、実際に ShHTL がどのようなリガンド特異性をもつかは不明であった。本研究では、ストライガ ShHTL の 3 種類のクレードとそのパラログである ShD14 のリガンド特異性及び立体構造を解析し、リガンド特異性の構造基盤について比較解析を行った。

まず、KAR 結合能と SL 加水分解活性を解析し、3 つのクレードにまたがる ShHTL と ShD14 のリガンド特異性をタンパク質レベルで初めて明らかにした。次に、ShHTL と ShD14 の立体構造を X 線結晶構造解析により決定し、全体構造が類似していることが明らかになった。しかしながら、基質結合ポケットの入口を構成するαD1 ヘリックスとαD2 ヘリックスの配向に明確な違いが見られ、これにより多様型クレード ShHTL ではポケットの入口が大きく開口していた。さらにポケット内部を構成するアミノ酸残基を比較したところ、シロイヌナズナの HTL、ストライガ ShHTL の保存型クレード及び中間型クレードでは嵩高い残基をもち、多様型クレードでは側鎖が比較的小さな残基をもつことがわかった。以上のような各クレードに特徴的なアミノ酸残基の違いにより、KAR のような小さな分子を特異的に認識する ShHTL ではポケットが小さく、多様な SL を認識できる ShHTL 及び D14 ではポケットが大きくなっていた。

こうした詳細な構造比較により見出された構造基盤は、αD1 ヘリックスの配向とポケット内部の残基の嵩高さにより規定されるポケットの大きさがリガンド特異性と密接に関連していることを強く示唆している。解明したリガンド選択性の構造基盤は根寄生植物の発芽を制御する化合物の設計等に役立つと期待される。

ヒト DNA 酸化損傷塩基除去修復酵素 hOGG1 の X 線結晶構造解析
X-ray crystal structure analysis of human 8-oxoguanine glycosylase 1

小室智稀[1],服部良一[2], 田中好幸[2], 海野昌喜[1, 3]
([1]茨城大学院理工学研究科,[2]徳島文理大学薬学部,[3]茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター)

ヒト 8-oxoguanine glycosylase 1（hOGG1）は酸化損傷塩基である 8-oxoguanine（8oxoG）を除去修復する酵素である。hOGG1 は 8oxoG の脱塩基反応（グリコシラーゼ反応）に続き、脱塩基部位の DNA 鎖切断反応（βリアーゼ反応）の2つの反応を触媒する。これまでに、hOGG1 の触媒残基として Lys249 と Asp268 が同定されている。Lys249 は基質との共有結合中間体の観測から、βリアーゼ反応の触媒残基であることが示されている（Verdine et al., ***Nat. Struct. Biol.*** **2003**, 10, 204）。近年、Asp268 がグリコシラーゼ反応の触媒残基であることを見出したが（***Nucleic Acids Res.*** **2017**, 45, 5231）、Asp268 の触媒機構における役割は未知であり、hOGG1 の触媒機構の理解には反応中間体や変異体構造解析が必須である。そこで本研究では、グリコシラーゼ反応の中間体を結晶学的に直接観測し、Asp268 の触媒機構上の役割を解明することを目的とする。

反応中間体観測のために Lys249Tyr 変異体（K249Y）と Lys249Cys/Cys253Lys 変異体（KCCK）を選択した。K249Y は不活性型変異体であることが確認されている。KCCK においては、グリコシラーゼ活性のみを有し、βリアーゼ活性を失った単機能化された変異体であることが報告されている（Bjørn Dalhus et al.,***Structure*****. 2011**, 19, 117）。しかし、活性測定条件によっては野生型より活性は低いが、βリアーゼ活性も有するという結果も得られている。

中間体の観測に先立ち、K249Y および KCCK の精製および結晶化を行い基質フリーでの結晶を得た。得られた結晶で X 線回折実験を行い（Photon Factory BL-1A, BL-17A, AR-NW12A）、K249Y と KCCK の回折データを得た。 本シンポジウムでは、今回決定された hOGG1 変異体の基質フリーにおける結晶構造について議論する。

タンパク質中性子結晶解析に向けた核偏極用ドープ剤の影響
Effect of doping agents of nuclear polarization for analyzing protein neutron crystal

小澤夏子[1]，田中伊知朗[2,3]
茨城大工[1]，茨城大院理工[2]，茨城大フロンティア[3]

タンパク質の結晶構造解析にはX線回折と中性子回折がある。X線は電子によって散乱され、中性子は原子核によって散乱されるという特徴があり、中性子回折はX線ではみることのできない水素やプロトンを観測することができる。中性子回折を行うにあたり、軽水素原子からの強いバックグラウンドを防ぐために重水素置換をする必要がある。しかし重水素によって同位体効果が起こり化学反応速度が低下してしまうため、高等生物は重水中では生存できない。そこで重水素を用いずバックグラウンドを防ぎ、かつ水素に対する感度を上昇させる方法として、水素原子の核偏極がある。

水素原子の核偏極を行うための現状で最も現実的な方法が動的核偏極(DNP)である。DNPを行うには1K以下の極低温と3T以上の高磁場、かつラジカル分子(ドープ剤)の導入が必要となる。またラジカルの導入ではタンパク質の構造を壊さずに行う必要がある。本実験ではラジカル導入のためのドープ剤として TEMPOL を用いて、ドープ剤の濃度がタンパク質構造に及ぼす影響について調べた。

ドープ剤濃度がある程度高くなるとタンパク質の主鎖構造にずれがみられた。[1]水素の検出感度が向上してもタンパク質構造が変化してしまっては構造解析の意味がない。上記の先行研究では側鎖での構造比較は行っていないため、ポスターでは構造に大きくずれが発生しない濃度範囲の特定、また各濃度における主鎖と側鎖へのドープ剤の影響について報告する。

[1]小松崎等，第34回PFシンポジウムポスター(2017)

BL-5A, 17A, NE3A, NW12A

シアノバクテリアのビオチン生合成経路に見出された新規脱水素酵素の機能と構造に関する研究
Structural and functional analyses of a novel dehydrogenase involved in biotin biosynthesis of cyanobacteria

榊 渓[1]、大石恵太[1]、清水哲[1]、小林一幾[3]、富田武郎[1,2]、田中寛[3]、葛山智久[1,2]、西山真[1,2]
1 東大･生物生産工学研究センター、2 東大･CRIIM、3 東工大･化生研

ビオチンは水溶性ビタミンであり、糖や脂肪酸代謝に関与する複数のカルボキシラーゼの補酵素として機能し、全ての生物が利用している。ビオチンの生合成では出発物質が異なる 3 種類の経路が知られているが、経路の後半部は共通の酵素群 (BioF, BioA, BioD, BioB)が反応を触媒し、ビオチンを生合成する。我々は、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 のゲノム中に *bioF*, *bioD*, *bioB* は含まれるものの *bioA* が存在しないことを見出し、*bioA* の機能を代替するものとして *bioU* と名付けた新規遺伝子を同定した。BioA はビオチン生合成の後半部における 7-keto-8-aminopelargonic acid (KAPA) から 7,8-diaminopelargonic acid (DAPA) への変換を触媒する PLP 依存型アミノ基転移酵素であり、その次の反応を担う BioD は DAPA から反応中間体 DAPA-carbamic acid を経由してビオチン前駆体 dethiobiotin を生成する。我々は、BioU が BioA のようなアミノ基転移反応を触媒するのではなく、NADH 存在下で Lys124 残基を介し KAPA と共有結合し BioU-DAPA 共有結合体を形成することを明らかにした。BioU-DAPA 共有結合体は炭酸付加の後、NAD^+の作用によって DAPA-carbamic acid を生合成中間体として生成することも明らかとなった。さらに、BioU と BioD のカップリング反応において外因性のアミノ基供与体の非存在下で dethiobiotin が生成したことから、BioU の Lys124 残基の ε-アミノ基が生合成中間体へと供与され、その過程で自身はセミアルデヒド化することが示唆された。MS 分析の結果、Lys124 残基を含むペプチドフラグメントにおいてセミアルデヒド化に相当する質量減少が検出されたことから、BioU は Lys124 残基の ε-アミノ基が生合成中間体への内因性のアミノ基供与体として機能する自殺酵素であることが判明した。本研究では、結晶構造解析により BioU-DAPA 共有結合体の形成を視覚的に証明し、さらに生合成中間体 DAPA-carbamic acid のアナログ分子と BioU (K124A)変異体の複合体結晶構造解析及び変異体解析により、His233-Asp235 catalytic dyad が BioU-DAPA 共有結合体からの生合成中間体 DAPA-carbamic acid の生成に重要であることを明らかにした。以上のように、BioU は NAD(H)依存酵素でありながらも、既知の脱水素酵素とは全く異なる反応を触媒する新規の酵素であることが明らかとなった。

PF-BL1A、PF-BL5A、PF-BL17A、PFAR-NW12A、PFAR-NE3A

結晶化に向けたピロリ菌 CagA タンパク質-細胞内標的分子複合体の安定性解析

Stability analysis of *Helicobacter pylori* CagA -intracellular target complex for crystallization

長瀬里沙、千田美紀、千田俊哉
高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター

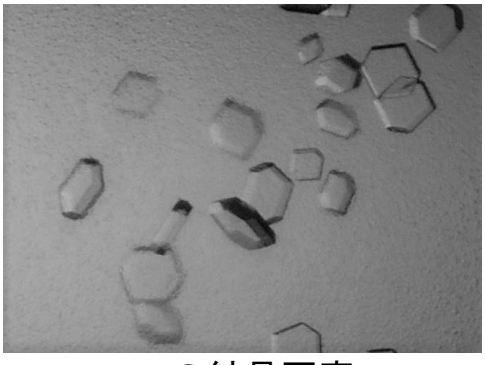
ヘリコバクター・ピロリ（ピロリ菌）は世界人口の約半数が感染していると推定されるグラム陰性螺旋状桿菌で、胃がんを含む種々の胃粘膜病変を引き起こす。特に、ピロリ菌が産生する CagA タンパク質は胃がんの発症に重要な役割を果たすと考えられている。CagA は胃上皮細胞内に侵入後、Src ファミリーキナーゼによりチロシンリン酸化される。CagA はリン酸化依存的にがんタンパク質として知られる SHP2 チロシンホスファターゼと特異的に結合し、SHP2 を異常に活性化する。一方で、CagA はリン酸化非依存的に細胞極性の主要制御因子である PAR1 キナーゼと特異的に結合して酵素活性を抑制する。その結果、タイトジャンクションが破壊され、上皮細胞極性が失われる。このようにして CagA は細胞内シグナルを撹乱することにより、胃上皮細胞をがん化すると考えられている。そこで本研究では、X 線結晶構造解析により CagA-SHP2-PAR1 からなるシグナル撹乱複合体の立体構造を解析することで、CagA による発がんメカニズムを明らかにすることを目的とした。まず、CagA の SHP2 結合部位および PAR1 結合部位を模したペプチド（CagA ペプチド）と SHP2 の CagA 結合部位である N-SH2 ドメインならびに PAR1 の CagA 結合部位である触媒ドメイン（PAR1KD）を用いて、結晶化条件の探索を行った。いくつかの条件で結晶が得られたため、X 線回折実験を行なった。データを解析した結果、これらの結晶は N-SH2 ドメイン単独あるいは PAR1KD 単独の結晶であることが確認された。この結果から、結晶化に用いた条件下においては CagA ペプチド-N-SH2-PAR1KD 複合体は安定性が低いために、結晶化の間に複合体が解離してしまう可能性が考えられた。そこで、この複合体がより安定化する条件を検討した。まず、緩衝液の種類、pH、NaCl 濃度を変化させて、示差走査蛍光定量法（DSF）により CagA ペプチド-N-SH2-PAR1KD 複合体の熱安定性を解析した。その結果、リン酸緩衝液、pH7.0-8.5 において安定性が高くなる傾向があった。次に、緩衝液の種類、pH、NaCl 濃度、複合体を形成させてからの時間および温度を変化させてゲル濾過クロマトグラフィーを行うことで、複合体がより安定化する条件を検討する。

PF-BL1A、PF-BL5A、PF-BL17A、PF-AR NW12A、PF-AR NE3A

好熱性古細菌由来 PCNA2 の結晶構造解析
Crystal structure analysis of PCNA2 from thermophilic archaea

山内 崇浩[1]、菊池 槙子[2]、石川 暁志[1]、角田 大[1, 2]
1 いわき明星大薬、2 いわき明星大院理工

【背景】DNA の複製に関与するスライディングクランプと呼ばれる増殖細胞核抗原（PCNA）はリング状の三量体を形成し、複製に関与する種々の因子の DNA 上への固定を助ける。本研究では好熱古細菌 *Aeropyrum pernix* 由来の PCNA(*Ap*PCNA)の立体構造をX線解析で明らかにし、その複雑な動きを可能にする分子装置の全貌を解明することを目的とする。一部の古細菌はヘテロな三量体を形成することが知られている。これまでの研究でゲノム上に存在が確認されている３種の *Ap*PCNA(*Ap*PCNA1,2,3)のうち *Ap*PCNA1 の結晶構造解析を行った。
【目的】*Ap*PCNA ヘテロ三量体の立体構造を解析し、DNA や複製関連因子との相互作用について検討することを目的とする。
【方法】*Aeropyrum pernix* のゲノムより *Ap*PCNA2 をコードする遺伝子を PCR 法で増幅し、プラスミドベクターにサブクローニングした。これを用いて大腸菌を形質転換し、目的タンパク質の大量発現系を構築した。熱処理、硫安分画、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、目的タンパク質の純度を高めた。得られたタンパク質で蒸気拡散法により結晶化を行った。
【結果】目的タンパク質を電気泳動的に均一に精製することができた。結晶化条件検索により0.3mm 程度の大きさの単結晶を得ることに成功した。X線回折実験の結果、空間群 $C222_1$、格子定数 a =119.5Å、b =172.6Å、c =172.1Å、最大分解能 2.0Åのデータが得られた。
【考察】非対称単位内のモノマー数が多く、分子置換法では解を得ることはできなかった。結晶化に用いたタンパク質溶液の紫外吸光スペクトルには 260nm の吸収ピークが存在した。観測された 260nm の吸収が核酸のものであることを疑い SEM に付属している EDS を用いて元素分析を行った結果、リンが検出された。含量を精査したところ、核酸が混入している可能性が高いことが示唆された。今後は三量体の構造解析と並行し、さらに良質なモノマーの結晶を得るために精製プロトコルを見直す予定である。また、現在 *Ap*PCNA3 の発現系構築に取り組んでいる。



*Ap*PCNA2 の結晶写真

PF-BL1A、PF-BL5A、PF-BL17A、PFAR-NW12A、PFAR-NE3A

良質なタンパク質結晶と回折データを効率的に得るための戦略

A comprehensive strategy to obtain high quality crystals & diffraction data

千田美紀、千田俊哉
高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター

結晶化の初期スクリーニングで得られた結晶をそのまま用いても目標をクリアーする回折データが得られるとは限らない。そのため、得られた結晶の性質を効率良く改善する技術が必要とされている。我々は、共同研究を通じて多くのタンパク質の結晶構造を決定する過程で、各々の結晶の回折能を最大限に引き出すための試みを行い、結晶改善についての経験を蓄積してきた。クライオプロテクタントの最適化や化合物へのソーキング実験の際には多くの結晶が必要となるため、まずは結晶化条件の最適化を行い、再現性良く結晶を得ることが必須である。また、最も一般的なクライオプロテクタントであるグリセロールを用いて目標とする分解能までの回折が得られない場合には 10 種類程度のクライオプロテクタントから各々のタンパク質結晶に最適なものを探索することが有効である。特に創薬のターゲットとなるタンパク質の研究では、膨大な種類の化合物へのソーキング実験を行い多くの回折データを収集しなければならないため、効率的な回折データ収集のためには、初めに結晶化条件やクライオ条件を最適化しておくことが重要である。本発表では、クライオプロテクタントへのソーキング条件を最適化することで結晶の質を大きく改善し結晶構造解析に成功した例のほか、化合物へのソーキング実験の実例についても紹介したい。

References

1. M. Senda & T. Senda (2016) Screening of cryoprotectants and the multistep soaking method. ***Advanced methods in Structural Biology.*** *Springer*, pp.139–152.
2. M. Senda *et al.*, Use of multiple cryoprotectants to improve diffraction quality for protein crystals. (2016) ***Crystal growth & Design*** 16, 1565–1571.
3. K. Sumita *et al*. The Lipid Kinase PI5P4Kβ is an Intracellular GTP Sensor for Metabolism and Tumorigenesis. (2016) ***Molecular Cell*** 61, 1–12.
4. Hayashi, T. *et al.* (2012). Tertiary structure and functional analysis of the *Helicobacter pylori* CagA oncoprotein. ***Cell Host and Microbe.*** 12, 20-33.

153L ＜生物物理，生物化学（結晶構造解析）＞

好熱性細菌 TT_C1864 のタンパク質発現精製と結晶構造解析

東京理科大学基礎工学部生物工学科

学部 4 年　鈴木　浩斗

1. 目的

TT_C1864 は高度好熱菌 Thermus thermophilus HB27 由来の dCTP deaminase をコードしている遺伝子である。dCTP deaminase は核酸の生合成経路の下流で働く酵素であり、dCTP を加水分解することによって脱アミノ化し dUTP を産生する。本研究では Thermus thermophilus HB27 由来 dCTP deaminase(Tth-DCD)の構造機能解析を行い、基質である dCTP の認識機構について X 線構造解析を用いて明らかにし、変異体解析を通じて反応機構を解明する。

2. 実験方法

Thermus thermophilus HB27 由来 TT_C1864 遺伝子を Tth ゲノムより PCR 法により増幅し、遺伝子を pMalht3 ベクターに挿入した。タンパク質発現用大腸菌 BLSS(BLStar(DE3)pRARE2LysS)にて組み換えタンパク質を発現し、His＆MBP 混合カラムを用いて精製した。精製したタンパク質溶液に基質として dCTP/dUTP と補欠分子として $MgCl_2$ を加え、1 : 1 の割合で沈殿剤(0.2M Lithium sulfate, 0.1M CHES pH 9.5, 1.0M Sodium/Potassium tartrate)を混合し、結晶化させた。得られた結晶に KEK の放射光施設で X 線を照射し、回折データを取得した。回折データは HKL2000, Phenix, Coot を用いて解析した。

3. 結果

Tth-DCD を大腸菌の組み換えタンパク質発現系で大量発現精製することができた。精製途中でタンパク質が一部分解する傾向が観察され、トリプシンの限定分解でも同様であった。タンパク質の二次構造予測より、C 末端領域に天然変性領域が存在し、この部分が精製途中で切断されていると考えている。Tth-DCD の結晶の分解能は現時点では 1.6 Åである。HKL2000 および XDS による処理の結果、空間群は H32 であると考えられ，２分子の TthDCD が非対称単位中に存在した。立体構造が既知で Tth-DCD に配列相同性が約 60%ある *Burkholderia thailandensis* の dCTP deaminase(PDB:4dhk)を用いて分子置換を行ったところ R-free は 20.5%まで減少した。しかし，TthDCD の活性部位に dCTP(基質) や dUTP(阻害剤)の電子密度を確認できていないのが現状である。

4. 考察、今後の展開

TthDCD 単体での構造を解くことはできたが，基質結合状態の構造を見ることはできなかった。その要因としては，以下の 3 つが考えられる。

1. 酵素の活性部位に沈殿剤として用いた酒石酸が入り込んで邪魔をしている。
2. 構造決定に用いた TthDCD の C 末端が切れてうまく基質をトラップしきれていない。
3. そもそも TthDCD に dCTP deaminase 活性がない。

そのため，今後はそれぞれの可能性を遺伝学的，生化学的，物理化学的アッセイを用いて厳密に議論していきたい。

PF-BL5, AR-NW12, NE-3

イネ蛋白質酸化還元酵素の立体構造解析
Structural Analysis of Rice Protein Disulfide Isomerase

藤本 瑞、岸根 尚美、桜井 睦、門間 充、山崎 俊正、川越 靖
農研機構・解析セ/生物研

蛋白質酸化還元酵素である PDI は、リボソームで合成されたタンパク質のジスルフィド結合形成や、ミスフォールドしたタンパク質の巻き戻しを担う分子シャペロンの役割を有する。PDI は一般的に分子内に複数のチオレドキシン(Trx)ドメインを有しており、活性中心は Trx ドメイン内の自信のジスルフィド結合である。

植物にも PDI は存在し、その１つであるイネ PDIL2-3 は、胚乳ではプロテインボディ PB-I の表面に局在しプロラミンなどイネ胚乳の貯蔵タンパク質の集積を促進する。米の貯蔵タンパク質含有量は、米の味や米粉などを利用した食品の食感に関わり、PDIL2-3 も貯蔵タンパク質の集積を通して米の品質に影響を及ぼす一因であることが明らかになってきた。そこで、PDIL2-3 の機能や、基質、酸化酵素との相互作用機構を詳細に明らかにすることを目的に、まず、X 線結晶解析法による PDIL2-3 の立体構造解析に取り掛かることにした。

PDIL2-3 は分子内に3つのチオレドキシン(Trx)様ドメイン（N 末から a, a', b）を有している。活性を担うジスルフィド結合はドメイン a とドメイン a' にのみ存在する。大腸菌で発現させた PDIL2-3 全長の結晶化を試みたが、結晶を得ることができなかった。そこで、PDIL2-3 をドメイン a とドメイン a'-b ドメインに分割し、それぞれを大腸菌で発現させ、結晶化を行ったところ、どちらも結晶を得ることができた。高エネルギー加速器研究機構放射光施設（PF、PF-AR）においてX線回折データを取得し、ヒト由来の PDI の立体構造を鋳型とした分子置換法により立体構造を決定した。

イネ PDIL2-3 のドメイン a は、1つの Trx ドメイン構造、a'-b は2つの Trx 様ドメインがタンデムに続いた構造を持ち、どちらも2量体として存在していた。2量体のインターフェースは活性部位である分子内ジスルフィド結合の近傍に存在した。PDIL2-3 は全長では、2量体または4量体を形成するが、2つの立体構造から、PDIL2-3 は複数の Trx ドメインが長く伸びた多量体構造をとることが推定された。

PF／BL-5A,BL-1A

昆虫ステロイドホルモン生合成制御因子 Noppera-bo の機能に重要なアミノ酸残基の同定

Pharmacological and crystallographic approaches reveal a crucial amino acid residue for *in vivo* function of the insect steroidogeninc regulator Noppera-bo

稲葉和恵[1]・小祝孝太郎[2]・諸橋香奈[1]・塩谷天[1]・荒井怜奈[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]
中村輝[5]・湯本史明[2]・千田俊哉[2]・丹羽隆介[1]
1 筑波大・生命環境　2 高エネ研・物構研・構造生物
3 東大・創薬機構　4 東京薬大・生命科学 5 熊本大・発生医学研

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必須である。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酵素の 1 つが、グルタチオン *S*-転移酵素の Noppera-bo (Nobo) である。*nobo* 機能欠損ショウジョウバエは、エクジステロイド不全となり、成虫になれずに致死となることが報告されている(Enya et al. *Sci. Rep.* 2014)。しかし、Nobo の内在性基質はこれまでのところ明らかになっていない。そこで本研究では、Nobo と結合する化合物をモデル化合物として、結合様式の解明および相互作用に重要なアミノ酸残基の解析を試みた。今回は、Nobo の酵素活性を阻害する化合物の 1 つとして、所属研究室の先行研究において得られた β-エストラジオールをモデル化合物として実験を行なった。まず、β-エストラジオールとの結合様式を解明するため、キイロショウジョウバエ由来の Nobo タンパク質の X 線結晶構造解析を実施し、Nobo とβ-エストラジオールの複合体構造を追究した。その結果、Nobo の 113 番目のアスパラギン酸残基(D113)はβ-エストラジオールと水素結合していることが明らかになった。次に、この水素結合の重要性を調べるために、D113 をアラニン残基に置換した変異 Nobo タンパク質(D113A)を作製して生化学的実験を行った。その結果、β-エストラジオールは D113A 変異タンパク質に対して阻害活性を失うことが明らかになった。また、SPR 法を用いて Nobo に対するβ-エストラジオールの解離定数を算出したところ、Nobo 野生型では 0.50 μM であったのに対し、D113A 変異型は算出できない程度まで高濃度となった。さらに、ショウジョウバエを用いた実験から、D113A 変異型 *nobo* ノックイン個体は致死になることが明らかになった。一連の研究から、Nobo は D113 との水素結合を介して化合物と結合すること、さらに D113 が生体内の機能においても重要であることが明らかになった。今回得られた知見を基に、今後は Nobo の D113 と相互作用する化合物の探索を行い、内在性基質の同定を目指す。

マイクロチップを用いた良質大型タンパク質結晶育成

High-quality protein crystal growth in microtip

佐藤 允則[1]、田中 伊知朗[2]、新村 信雄[2]
[1]茨城大工　[2]茨城大学院理工

【序論】タンパク質とは生体を構成する重要な成分の一つであり、近年、タンパク質の生体内での働きを解明するためにタンパク質の立体構造解析が急速に進んでいる。構造解析法の一つである中性子回折はまずタンパク質の構造を解析する前にタンパク質を結晶化させる必要があるが未だ結晶化制御は確立されていない。このような背景からタンパク質結晶の結晶育成を確立することはタンパク質の構造解析の効率を向上させるうえで重要であり、延いては人類の創薬を新たに開発する可能性を秘めている。北海道大学の真栄城らが微小液滴内で少数のタンパク質結晶の核の生成を制御することに成功した[1]。それを受け今回、微小液滴という0次元ではないマイクロ流路という一次元でタンパク質結晶の育成を試み、微小空間パラメータと結晶化との関係を調べることにした。
【実験操作】流路幅200μlと75μlの異なる二つのマイクロプレートを用意した。リゾチームタンパク質溶液をマイクロプレートに通す前に、流路に実際に通るか結晶化剤溶液を用いて確かめた。さらに予めリゾチームをハンギングドロップで結晶化し、結晶化しうる最適なタンパク質溶液濃度と結晶化剤濃度を探索した。
【結果・考察】流速が0.3μl/minのとき溶液を押し出すマイクロシリンジから漏れ出すことなく、200,75μlどちらのマイクロチップの流路内にも結晶化剤溶液を通すことができた。ハンギングドロップについてはタンパク質溶液濃度は25~35mg/ml,結晶化剤溶液濃度0.6~0.8mmolの時に比較的数の少ない結晶が生成した。今後、この範囲の濃度でマイクロチップを用いた結晶化実験を行っていく予定である。また今回の実験ではマイクロプレートはガラス製を用いたが、タンパク質結晶の付着の少ないPDMSの材質のマイクロプレートを採用する予定である。

[1] M. Maeki *et al.*, *Chem. Lett.*, **40**, 825 (2011).

MLF-BL03、PF-BL5A

Ni 置換型ルブレドキシンの X 線・中性子結晶構造解析
X-ray and neutron crystal structure analysis of Ni-substituted rubredoxin

横山優花[1]、庄村康人[1]
1 茨城大学 大学院理工学研究科

[目的]

ルブレドキシンは多くの細菌で見出されており、生体内では電子伝達に関与するタンパク質である。このタンパク質は本来酸化還元中心に Fe を 1 つ持っている（FeRd）が、これを人工的に Ni に置換した Ni 置換型ルブレドキシン（NiRd）は水素合成反応を触媒する機能を持つことが分かっている[1]。しかしその反応機構の詳細はまだ報告されておらず、解明することでより効率的な水素合成法の開発に繋がると期待されている。

本研究では、X 線および中性子を用いた結晶構造解析によって酸化型・還元型・反応中間体についての構造情報を得ることで、NiRd の水素合成触媒機構の解明を目指している。本発表では酸化型 NiRd の X 線・中性子結晶構造解析の結果について報告する。

[方法・結果]

好熱菌 *Caldanaerobacter subterraneus* 由来の FeRd を大腸菌発現系を用いて大量発現させ、その後アフィニティークロマトグラフィーによって精製した。得られた FeRd に対し Ni 置換を行った後、陰イオン交換クロマトグラフィーを行い NiRd を精製した。その後シッティングドロップ蒸気拡散法を用いて結晶化を行い、体積が 0.8 mm^3 程度の大型の酸化型 NiRd 結晶を作製した。結晶を重水および重水素化硫酸アンモニウムで置換した後、J-PARC の MLF-BL03 および Photon Factory の BL-5A で回折実験を行い、それぞれ分解能 1.3 Å、0.8 Å 程度の中性子および X 線高分解能回折データを得ることができた。現在、これらのデータを基に X 線・中性子結晶構造解析を進めている。構造精密化の初期段階では良好な結果を示しており、X 線では観測できなかった、水和水やアミノ酸残基の水素（または重水素）原子とみられる散乱長密度マップが確認されている。酸化還元中心付近にもいくつかの水素原子が確認されており、これらは反応に関わっている可能性がありその位置情報は反応機構解明において重要であると考えられる。今後は還元型 NiRd 結晶の調製方法を検討し、最終的に酸化型との構造比較を行うことで、反応機構の解明に繋げていきたいと考えている。

Reference

[1] Pascal Saint-Martin et al. PNAS. 1988, 85, pp. 9378-9380

BL1A, 5A, 17A, NE3A

クラス IB テルペン合成酵素の基質認識機構の解析
Analysis of ligand-recognition mechanism of class IB terpene synthase

稲木隼人[1]・佐藤努[2]・保野陽子[3]・品田哲郎[3]・三木邦夫[1]・藤橋雅宏[1]
[1]京大院理・[2]新潟大農・[3]阪市大理

テルペンは自然界で数万種が知られている大きな化合物群であり、その生体内での役割は多岐にわたる。このテルペンの炭素骨格を組み替える酵素はクラス I とクラス II の 2 種類のファミリーが知られており、それぞれに保存モチーフ配列が存在する。

これまでの研究で、我々は *Bacillus subtilis* から 2 種どちらのファミリーのモチーフ配列も持たない新型テルペン合成酵素 (TS) を発見し [1)]、このファミリーに属する *Bacillus alcalophilus* 由来の TS (BalTS) の結晶構造を 1.64 Å 分解能で決定した [2)]。決定した構造から、TS には既知の 2 種類のファミリーとは異なるアスパラギン酸に富むモチーフ配列が存在することや、TS がテルペン合成酵素の新しいサブクラスであるクラス IB に属する事が示された。しかし、基質複合体の構造が得られていないため、クラス IB に属する酵素と基質との詳細な結合様式についてはほとんど不明である。

本研究では BalTS と基質の複合体の結晶構造解析に取り組んだ。はじめに基質複合体の結晶化条件をスクリーニングによって決定した。続いて 2 種類の基質アナログを用いて基質複合体結晶を作製し、X 線結晶構造解析によって基質結合型構造を 1.9 ~ 2.0 Å 分解能で決定した。精密化した構造から、BalTS のアスパラギン酸に富むモチーフ配列と基質が、マグネシウムイオンを介して相互作用していることが明らかになった。さらにクラス IB 酵素で保存されている残基で構成されているクレフトが基質の炭素鎖部位を認識していたことから、Class IB 酵素に特徴的な炭素数 25 を超える大型のテルペン認識に重要なクレフトの構造上の特徴が示された。

発表ではクラス IB 酵素における基質結合様式の詳細を報告し、クラス IB 酵素の基質認識機構と反応機構について議論する。

文献

1) Sato, T. *et al.* (2011) *J. Am. Chem. Soc*., **133**, 9734-7
2) Fujihashi, M. *et al.* (2018) *Chem. Sci.*, **9**, 3754-8

MLF BL03/PF BL17A

格子長 135 Åマンガンカタラーゼの中性子結晶構造解析
A neutron protein crystallographic analysis of manganese catalase with 133 Å unit cell axes using iBIX

山田太郎、矢野直峰、日下勝弘
茨城大学

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX はタンパク質等の生体高分子や有機小分子の結晶構造を明らかにするために J-PARC MLF BL03 に設置された TOF 中性子単結晶回折計である。iBIX は格子長 a = 135 Å の立方晶系結晶の回折データの取得が可能となるように設計されている。この格子体積はこれまでに報告されている中性子結晶構造解析例の最大のものの2倍超とかなり大きい。現在タンパク質結晶構造データベース PDB に登録されている X 線結晶構造解析の少なくとも 6 割がこの格子長の範囲に入る。しかし格子が大きくなると回折強度が小さくなるだけでなく、回折点同士の重なりのために構造解析に必要なデータが得られなくなる可能性がある。本研究では iBIX の目標性能を証明するために高度好熱菌 *T. thermophilus* 由来マンガンカタラーゼの中性子回折実験を行い、X 線と中性子回折データを併用した結晶構造解析を行った。回折強度の見積もりを行う際に、回折点を取り囲む直方体状の積分領域の大きさを TOF プロファイルフィッティングから得られるピーク幅と I/sigma(I)最大法を組み合わせることにより最適化した。さらに近傍の積分領域が侵入する体積の割合を計算した。今回、d_{min} = 2.4 Å である回折データセットを得た。このうち 13%の回折点の積分領域がなんらかの重なりを持っていた。しかし、直方体積分領域は実際の回折点より大きいこと、異なる回折条件で等価反射の測定が可能であることなどから、軽度の重なりを無視したり、重なりが大きい回折点の強度データを棄却したりすることで、重水素等が観測できる中性子回折データを得ることができた。中性子回折データの平均回折強度は小さいものの、諸統計値はデータ精度に大きな問題がないことを示していた。またこのマンガンカタラーゼ結晶は非対称単位に独立な二分子が存在するが、XN 結合精密化により得られた中性子散乱長密度はほぼ再現されており、得られた中性子回折データが構造解析により水素原子を観測するのに十分に使用可能であることがわかった。

AR-NW12A

PF AR-NW12A におけるオフライン分光装置開発の現状と今後の高度化について
The Development of Offline Spectroscopic System at PF-AR NW12A

引田理英[1,2]、山田悠介[1,2]、松垣直宏[1,2]、平木雅彦[2,3]、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

タンパク質の機能メカニズム解析研究において、タンパク質の分子・原子レベルでの立体構造は不可欠であり、高輝度放射光源を利用した X 線結晶構造解析法は、タンパク質の立体構造を原子レベルで解明するための強力なツールである。一方、振動分光学的方法によれば、タンパク質を構成する原子の化学的諸性質を決定する化学結合を精密に解析することができる。近年では。X 線結晶構造解析法と振動分光法を組み合わせ、これら 2 つの相補性を利用した研究が展開されるようになってきている。そこでKEK-PF のタンパク質結晶構造解析用ビームラインである AR-NW12A では、これまでに行っていたタンパク質結晶の X 線回折実験と併せて、レーザー光や白色光を光源としたタンパク質結晶の分光実験が可能な装置開発及び環境整備を行っている。これまでに、AR-NW12A のコントロールキャビンに分光実験専用のレーザーブースが建設され、レーザーや分光器が導入されている。オフライン紫外可視吸収測定装置については開発が終了し、ユーザー利用が始まっている。本装置では、結晶に照射する白色光は 100μm 程度まで集光できており、室温・低温どちらでも測定が可能となっている。現在は結晶のラマン分光測定が可能な装置の開発を進めている。本ポスターでは、オフライン顕微分光装置の現状と今後の高度化予定について紹介する。

PF BL-17A, PF-AR NE3A

ホスホリパーゼ A2 アナログの立体構造解析と SDS による多量体化

Structure analysis of phospholipase A_2 analogue and its SDS-induced oligomerization

松井　崇[1], 鎌田しずか[1], 石井健太郎[2], 丸野孝浩[3], ガーネム ノーラン[1], 内山 進[2,3], 加藤晃一[2,4,5], 鈴木淳巨[6], 上田直子[7], 小川智久[1], 田中良和[1,8]
[1] 東北大院・生命研, [2] 自然科学研究機構・生命創成探究セ, [3] 大阪大院・工, [4] 名古屋市大院・薬, [5] 自然科学研究機構・分子研, [6] 名古屋大院・工, [7] 崇城大・薬, [8]JST さきがけ

ホスホリパーゼ活性に重要な Ca^{2+}結合部位 Asp49 が Lys へと置換したホスホリパーゼ A_2 (PLA2)アナログは，安定な2量体を形成する．特に強力な変性剤である SDS により自発的に多量体化が起こり，加熱や 6 M 尿素変性剤存在下でも安定な構造をとることが判明した．今回，この PLA2 の安定な多量体構造の謎を明らかにするため， Lys49PLA2 の X 線結晶構造，Native MS および超遠心分析法など生物物理学的手法により解析した．

精製した Lys49PLA2 を 0.1 M 酢酸ナトリウム pH 4.2, 0.5 M 硫酸アンモニウム, 32.5%(w/v) PEG4000 条件で結晶化した．結晶構造は Photon Factory BL-17A にて，分解能 2.57 Å でデータセットを取得し，分子置換法により決定した．その結果，Lys49PLA2 は非対称単位中に 4 分子存在していたが（図），隣接分子間はカチオンに富んだ領域同士で接しており，分子間を強固に繋ぐような構造は存在しなかったため，単量体として存在すると結論した．

さらに，Native MS および超遠心分析法での解析により，SDS 非存在下では X 線結晶構造と同様単量体で存在することが判明した． しかし，SDS-PAGE では2量体を形成し，さらに 1%SDS 存在下での精密超遠心分析法から，Lys49PLA2 は，SDS が 42 分子結合した2量体および 63 分子結合した3量体（それぞれ 33.1 kDa および 48.3 kDa）で存在することが判明した．Lys49PLA2 が SDS により自発的に多量体化するという興味深い特性が確認された．

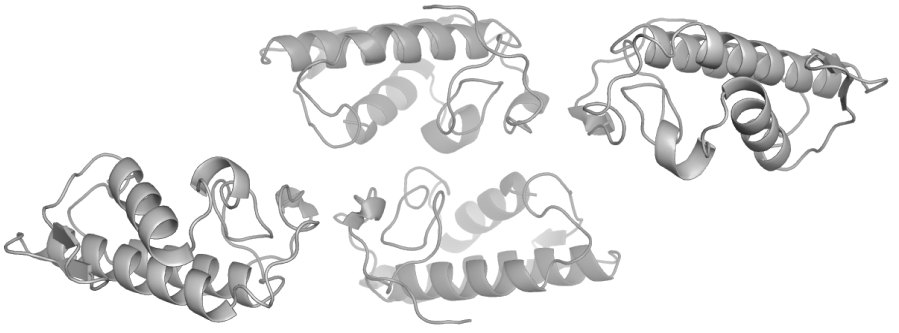


図　Lys49PLA2 の非対称単位の 4 分子の単量体構造．

BL-1A, BL-17A

X 線結晶構造解析を利用した GTP センサーPI5P4K の分子進化の解明に向けて

Toward for molecular evolution of GTP sensor, PI5P4K using X-ray crystal structure analysis

此下亜椰[1,2]、原田彩佳[2]、中川草[3]、竹内恒[4]、佐々木敦朗[5]、千田俊哉[1,2]
1 総研大 物構専攻、 2 KEK-PF SBRC、3 東海大 医学部、4 産総研、5 シンシナティ大

我々はヒトがもつ脂質キナーゼの一種 PI5P4Kβ が、代謝やがんの増殖を司る GTP センサーであることを見出した。これまでの研究から、ヒト PI5P4Kβ と相同性の高い遺伝子は菌類には存在しないことが明らかになっており、PI5P4K は進化の過程において菌類と多細胞動物が分岐したあとに獲得された可能性が高いと考えられている。また、NMR 法を用いた加水分解活性測定によりサメ、シーラカンスの PI5P4Kβ はヒト PI5P4Kβ よりも弱い GTP 応答性を示すことが明らかとなっていることから、進化の過程で GTP 検知能の変化が起こっていると考えられる。進化系統樹において、多細胞生物として最も初期に分岐したと考えられているセンモウヒラムシ（*Trichoplax adhaerens*)も PI5P4K 遺伝子を持つことから、センモウヒラムシ PI5P4K の X 線結晶構造解析を行うことで、菌類との分岐後から脊椎動物に至るまで、いつどのようにヒト PI5P4Kβ が GTP センサーとしての機能を獲得したのかについて知見を得ることにした。

センモウヒラムシ PI5P4K の遺伝子を大腸菌に導入し、発現条件の検討、精製結晶化スクリーニング、結晶化条件の最適化を行ったところ、還元剤 5 mM 2-mercapto ethanol を使用した条件において結晶は得られなかったが、還元剤 2 mM DTT を用いた条件のみでセンモウヒラムシ PI5P4K の結晶が得られた。この結晶を用いて、Photon Factory BL-1A, BL-17A および SLSX06-SA において回折強度データを収集し、分解能 3.7 Å のデータセットを得た。ヒト PI5P4Kβ を初期モデルとして分子置換法での位相決定に成功した。

本発表ではセンモウヒラムシ PI5P4K の大量発現から結晶化、位相決定までの実験方法と平板動物特有の電子密度が観測されたことについて報告する予定である。

HiSOR BL12

VUV-CD を用いたリン酸化 XRCC4 の構造変化解析
structural analysis of phosphorylated XRCC4 with VUV-CD

西久保開[1,2]、長谷川真保[2,3]、泉雄大[4]、藤井健太郎[2]、
松尾光一[4]、松本義久[5]、横谷明徳[2,1]

1)茨城大学大学院理工学研究科、2)量子科学技術研究開発機構（QST）
3)茨城大学理学部、4)広島大学放射光科学研究センター
5)東京工業大学科学技術創成研究院

アミノ酸残基のリン酸化などエピジェネティックな化学修飾によって、生体内のタンパク質はその活性が制御されていることが最近明らかになりつつある。DNA 二本鎖切断（DSB）の非相同末端結合（NHEJ）修復における XRCC4 もまた、DNA-PK によりリン酸化を受けることで、DNA リガーゼの LigIV の機能をサポートし、DNA 修復を促進させる役割を持つと考えられている。リン酸化によりアミノ酸残基の電荷が変わることで、XRCC4 は活性化構造へと変化すると推測される。私たちはこの仮説を実証するために、リン酸化を受けた XRCC4 の構造と活性の変化の相関を明らかにすることを目指している。本研究では、円二色性（CD）分光により水溶液中における完全長の XRCC4 の二次構造構成比を解析した。解析結果から、C 末端側は b-strand 構造をほとんど持たず、turn 構造を多く保持していることが分かった。C 末端側のセリンのうちの一つだけを負電荷をもつアスパラギン酸で置換し、疑似的なリン酸化状態にした場合には、strand 構造の総量が減少することを確認した。本来 C 末端にはほとんど含まれていない b-strand 構造が減少したため、C 末端側のアスパラギン酸置換により、活性中心を持つ N 末端を含めたタンパク質全体の構造が変化したことが推測された。このことから、XRCC4 は、C 末端側のリン酸化により、活性中心の構造を変化させ、活性効率を変化させていることが示唆された。

BL6A

角層細胞間脂質の微細構造と水素結合の関連
Relationship between microstructure of stratum corneum intercellular lipids and hydrogen bonding

早坂和磨[1]、表萌々[1]、新井裕子[1]、清水伸隆[2]、高橋浩[3]、小幡誉子[1]
1　星薬科大、2　KEK-PF、3　群馬大

【目的】皮膚は生体と外界の境界に位置し、脱水や異物侵入から生体を保護する働きをもつ。この防御機構は、最外層に位置する角層の細胞間脂質が形成するラメラ構造を中心として機能する。これまで多くの研究から、皮膚のバリア機能と角層細胞間脂質の規則的な配列の関連が推察されてきた。しかし、角層を使用した実験では、測定で得られるデータが不明瞭な場合も少なくない。そこで、代表的な脂質を組み合わせて脂質モデルを調製し、角層細胞間脂質の挙動を詳細に検討した。
【方法】セラミド[NDS](CER[NDS])、セラミド[NP](CER[NP])、コレステロール、パルミチン酸をクロロホルム・メタノール混液に溶解し、有機溶媒を留去して脂質薄膜を調製した。これに精製水を加え、超音波照射をした後、凍結乾燥を行った。得られた脂質モデルを用いて放射光 X 線回折測定、顕微赤外分光測定、示差走査熱量測定を行った。
【結果】CER[NP]は CER[NDS]と比べ、スフィンゴイド塩基に結合する水酸基が一つ多い構造をもつ。CER[NDS]、コレステロール、パルミチン酸の等モルの脂質モデルでは、50℃付近で直方晶が液晶化する相転移が認められた。一方、CER[NP]を用いたモデルでは、同様の相転移が 55℃付近で生じた。これより、CER[NP]モデルでは、より安定した直方晶を形成する可能性が示唆された。また、小角領域では、CER[NP]モデルにおいて 50℃付近に特徴的なピークが認められた。この温度で形成される構造は、皮膚表面付近温度で形成されているラメラ構造から、融点の低いパルミチン酸が脱離した構造と推察した。これに対して、2 種類のセラミドを等量混合した共晶モデルでは、ヒト角層の熱挙動と類似した挙動が得られた。この結果から、スフィンゴイド塩基水酸基は、水素結合を介して皮膚のバリア機能と密接な関係がある可能性が示唆された。また、CER[NP]および CER[NDS]を配合した共晶モデルでは、実際の角層細胞間脂質の熱特性と類似した不明瞭な熱挙動が得られたことから、複雑な微細構造により細胞間脂質が生体を保護する機構が示された。

PF-BL10C

S100A3 蛋白質 R51Q 変異体の Ca^{2+}/Zn^{2+}結合による構造変化
Structural change duo to Ca^{2+}/Zn^{2+}-binding of S100A3 protein R51Q mutant

井手賢司[1,2]、米澤健人[3]、木澤謙司[4]、北西健一[1,2]、清水伸隆[3]、海野昌喜[1,2]
1 茨城大院理工、2 茨城大 iFRC 、3 KEK 物構研、4（株）花王

【緒言】S100A3 は毛髪キューティクル細胞に特異的に存在し、共発現している脱イミノ化酵素 peptidylarginine deiminase のⅢ型アイソザイム PAD3 により、51 番目のアルギニン（Arg）残基が選択的にシトルリン化される。このシトルリン化に伴い、EF ハンドモチーフを有する S100A3 の Ca^{2+}と Zn^{2+}への結合親和性が協同的に上昇し、金属イオン依存的に二量体から四量体に構造変化する [1]。S100A3 のシトルリン化と毛髪の耐性には相関があり、シトルリン化に伴う構造変化が、毛髪の成熟化過程に重要な役割を担っていることが示唆されている [2]。この特異な構造変換機構を構造生物学的手法により解明することを考えたが、シトルリン化した S100A3 は調製が困難であった。そこで、本研究グループは Arg51 をグルタミンに置換させた R51Q 変異体をシトルリン化 S100A3 モデルとして作製し、その構造と物性を解析している。溶液中の apo 体と holo 体の構造変化を、動的光散乱（DLS）、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）、X 線小角散乱（SAXS）により分析した。

【結果と考察】DLS の結果から、apo 体では約 40 Å の粒径であり、Ca^{2+}と Zn^{2+}の片方だけの存在下では、粒径に変化はなかった。それに対し、Ca^{2+}/Zn^{2+}の存在下では約 60 Å に粒径が増していることを確認した。SEC 分析では、Ca^{2+}のみが存在している条件よりも、Ca^{2+}と Zn^{2+}の両方が存在している条件の方が、四量体と推定される成分が多く溶出してきた（図 1）。これらの結果より、R51Q の効率的な分子集合には Ca^{2+}と Zn^{2+}の両方が必要であることがわかった。SEC 分析の結果から、holo 体の試料が四量体と二量体が混ざった状態であることが示唆されたため、単一成分として解析を行える SEC-SAXS を行なった。本シンポジウムでは現在解析中の結果を発表する。

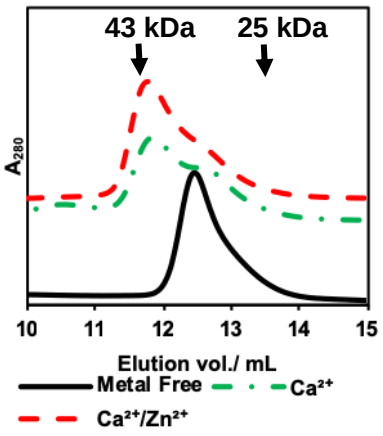


図 1. SEC 分析の結果

【参考文献】

[1] K. Kizawa, et al, *J. Biol. Chem*, **283** (2008) 5004-5013.
[2] Takahashi, T., et al., *J Cosmet. Dermmatol*, **15** (2015), 211-218.

PF BL-10C, MLF BL-15

トレハロースによるタンパク質水和殻保護作用および アミロイド様凝集からの回復作用

Protective action of protein hydration shell by trehalose and recovery action from amyloid-like aggregation

味戸聡志[1]、平井光博[1]
1 群馬大・院理工

糖は生物のエネルギー源としてだけでなく、様々な環境ストレス（高温、低温、乾燥等）に対する生体保護物質として自然界で広く利用されている。特に非還元二糖のトレハロースは、昆虫や微生物における anhydrobiosis（乾燥による完全無代謝状態からの再生現象）に関与することから盛んに研究が行われ、タンパク質の変性凝集を抑制することが明らかとされた。この糖によるタンパク質安定化作用についてはその機構に未だ不明瞭な点が多く、さらなる研究が必要とされている。また、トレハロースは生体試料の保存剤として応用されており、これらの研究は新たな保存剤の開発に寄与するものと考えられる。

我々は糖によるタンパク質水和殻への作用を検討するため、糖溶液中におけるミオグロビンの X 線広角散乱(WAXS)と中性子小角散乱(SANS)を測定し、実験値と理論散乱曲線との定量的な比較から、糖分子はタンパク質表面の水和領域から排除される傾向があり、その結果として選択的水和が生じ水和殻が保護されることを構造学的に明らかとした[1,2]。単糖(グルコース、フルクトース)では 20% w/w より高濃度になると水和殻への部分的な浸透が生じたが、二糖(トレハロース、スクロース)では 30% w/w まで選択的排除が保たれ、二糖の持つ高い安定化作用の一因であると考えられる。

また、WAXS を用いて pH 4.0～3.0 の酸変性条件下でのトレハロースによるタンパク質保護作用を検討した。ミオグロビンは変性によりα-ヘリックスからβ-シートへの構造転移が部分的に生じ、β-シートを介したスタッキングによりアミロイド様の線維凝集を生じることが知られている。凝集体形成が十分に進行した pH 3.5 のミオグロビン溶液にトレハロース 30% w/w を添加し撹拌したところ、凝集体由来の小角の立ち上がりと cross-β由来の高角のピークが消失した。本結果はトレハロースにより凝集体が解離し、ミオグロビンの変性構造が天然構造へ回復されたことを示す[3]。現在、ミオグロビン回復作用の時間依存性と、ヒト Aβ-42 のアミロイド線維形成に対するトレハロースによる抑制作用について検討中であり、それらの結果も合わせて発表する予定である。

[1] S. Ajito, M. Hirai *et al.*, *Physica B.* **551**, 249–255 (2018).
[2] S. Ajito, H. Iwase, S. Takata, M. Hirai, *J. Phys. Chem. B.* **122**, 8685–8697 (2018).
[3] M. Hirai, S. Ajito *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **122**, 11962–11968 (2018).

HiSOR-BL12、PF-BL6A

DNA 修復タンパク質のリン酸化構造の SAXS 解析
SAXS analysis of a phosphorylated DNA repair protein

長谷川真保[1,2]、西久保開[3,2]、松尾龍人[2]、藤原悟[2]、横谷明徳[2,3]
1 茨城大学理、2 量研機構、3 茨城大学大学院理工

放射線照射により誘発されたゲノム DNA 上の二本鎖切断(DSB)の多くは、XRCC4 や LigⅣなど様々な修復タンパク質が関与する非相同末端結合修復(NHEJ)で効率よく修復される。DNA-PK によってリン酸化を受け活性化した XRCC4 は切断端再結合反応の足場として XLF と複合体を形成し、これらがさらに多量体化したフィラメント構造を形成することで、不安定な DSB 末端をサポートするモデルが提唱されている[1]。このような複雑な DSB 修復装置(machinery)の熱力学的な自己組織化プロセス（ダイナミクス）を知ることは、DSB 修復メカニズムを理解する上で重要である。この高次構造形成には、タンパク質のリン酸化による構造変化が重要な役割を果たしていると推測される。そこで私たちは野生型及び特定のアミノ酸残基をアスパラギン酸置換することで疑似リン酸化した XRCC4 変異体に対して X 線小角散乱(SAXS)を行った。その結果、XRCC4 は疑似リン酸化により何らかの構造変化を起こし、慣性半径や外形の長さが増加している可能性が示唆された。しかし、今回得られた散乱曲線はサンプル濃度が低く十分な S/N が得られていないため、両者の定量的な比較はまだ難しい。また、サンプルの調整から測定までの間にタンパク質の会合状態が変化している可能性も考えられる。今後は、これらの課題を検証し再度 SAXS 測定を行う必要がある。

[1] Williams, G.J. et al. *DNA Repair* **17**, 110-120 (2014).

PF-BL27B

放射光X線マイクロビーム細胞照射装置の線量率向上の試み
Improvement in dose rate of synchrotron X-ray microbeam irradiation system for radiobiology

宇佐美 徳子, 大原 麻希, 小林 克己
KEK-IMSS-PF

放射線による細胞応答には，細胞間コミュニケーションが重要な役割を果たしている．細胞間コミュニケーションを担うエクソソームには，内包物としてマイクロ RNA やシグナルペプチド等の機能性分子が存在しているが，放射線応答に関する役割についてはほとんど明らかにされていない．

我々の開発した放射光X線マイクロビーム細胞照射装置は，高精度のスリットによりビームサイズを最小 5μm から簡単に変更でき，さらに細胞核程度の大きさのX線マスクにより中心部が遮蔽された「細胞質照射」ビームも作ることができる．これまでに細胞内の照射部位によって異なる細胞応答を示す知見を得ているが，現在の装置の性能では，タンパク質発現の定量的な解析や，エクソソームの内容物解析等に必要な照射細胞数を得ることが難しく，メカニズム解明には至っていない．

この装置では，放射光単色X線を試料の直下に置いた Si(311)結晶によって真上に跳ね上げているため，X線のエネルギーは 5.35keV に固定されており，強度も犠牲になっている．そこで，放射光のビーム方向を水平のまま利用することにより線量率の増加を図った．X線強度を測定したところ，5.35keV において毎秒 200 R（1.7Gy/sec に相当）と，これまでより1桁高い線量率を得た．細胞やビームの位置再現性を確認したところ，1μm 程度のずれに収まっており，通常の細胞照射実験には問題ないことがわかった．

がん細胞では細胞膜表面に PD-L1，CD47 といった免疫チェックポイントタンパク質を発現することにより免疫細胞の排除機能を阻害することが知られ，がんの悪性度に深く関わる．がん免疫療法の標的でもある PD-L1 は，DNA 損傷修復と共通のシグナル伝達機構によって制御されていることが最近明らかにされた．現在，X線照射による免疫チェックポイントタンパク質の発現変化を調べており，3Gy 程度の比較的低線量で発現が変化するタンパク質があることを確認した．今回評価した水平ビームでマイクロビームを細胞あたり 3Gy 相当照射する場合，1時間で約 2000 細胞が照射可能である．今後はエクソソーム内包物であるシグナルペプチドの影響や，マイクロビーム照射による DNA 損傷応答シグナリングの制御による発現変化などを調べることを計画している．

謝辞：本研究は JST, CREST, JPMJCR17H3 の支援を受けて実施しました．

PF-AR NW14A

Natural Killer 細胞を用いたX線 1 分子動態観察
X-ray Single Molecule Observations of Natural Killer Cell

張宰源[1,2]、Y. Baek[3], 倉持昌弘[1,2]、関口博史[4]、一柳光平[5]、池崎圭吾[6]、李仁志[3]、佐々木裕次[1,2]

1 東大新領域、2 産総研－東大 OIL、3 CHA Biotech、4 JASRI、5 KEK 物構研　6 東大理学系

近年、がん細胞を攻撃できる Natural Killer cell （NK 細胞）が発見され、その細胞を用いた免疫療法が精力的に研究されている。多くの免疫療法研究から、Interleukin-2 （IL-2）投与によりNK細胞を活性化させる方法が有力視されている。Interleukin-15 （IL-15）もまた、NK 細胞活性に寄与し、IL-2 より高い機能をもつが、自己免疫疾患や多くの感染症を引き起こしてしまうことが報告されている。IL-2とIL-15 はそれぞれ、IL-2 受容体βIL-2 受容体γに結合し、セカンドメッセンジャー産出を誘起する。しかしながら、IL-2 と IL-15 は共通受容体を持つにも関わらず、異なる活性化プロセスを誘発するメカニズムについては不明な点が多い。これら共通分子による IL-2/IL-2R、IL-15/IL-2R を介した NK 細胞活性化メカニズムを明らかにするため、膜内ドメインのシグナル伝達系を区別できる物性評価システムの発見が期待されるようになった。

2000 年代から佐々木らは、X 線をプローブとする Diffracted X-ray Tracking （DXT）という 1 分子計測法を開発し、様々な生体分子のダイナミクスを高精度かつ高時間分解能の実測・可視化して来た。DXT では、水中の実測対象分子に修飾した金結晶（ϕ20 - 40 nm）の X 線回折を追跡する。DXT は、水中対象分子のブラウン運動に沿った金結晶の回折を広い角度範囲で追跡するため、高輝度の白色光（白色放射光）を利用する。一方、生きた生物内での測定となると測定途中のダメージを考慮しなければならない。最近、DXT のダメージ問題を軽減するため、Diffracted X-ray Blinking （DXB）が開発された。DXB では、相対的に強度が弱い X 線を発する実験室 X 線がプローブとして用いられる。本研究ではまず、S/N が良い放射光（KEK PF-AR、NW14A、単色光＝1 Å）で DXB 測定を行い、実験室内 X 線源（Cu-Kα、1.54 Å、FR-D、Rigaku 社製）でも同様な測定を行った。放射光と実験室 X 線源両方の DXB 測定結果が再現され、構造のホモロジーが非常に高い IL-2/IL-2R と IL-15/IL-2R の分子内部運動を高精度で計測した。

本研究では、NK細胞上の IL-2/IL-2R、および IL-15/IL-2R における分子内部運動ダイナミクスの違いと、それら生化学機能との相関関係について新たな洞察を提供する。

PF-BL6A、PF-BL-10C

バイオベース系添加剤を用いたポリＬ乳酸の結晶化促進
Improvement of Crystallizability of Poly(L-Lactic Acid) Using Biobased Additives

Amit Kumar Pandey[1]、Pham Thi Ngoc Diep[1]、高木秀彰[2]、五十嵐教之[2]、清水伸隆[2]、櫻井伸一[1]
1 京都工芸繊維大学 バイオベースマテリアル学専攻
2 KEK-放射光

ポリ乳酸は、バイオベースポリマーの代表選手であり、現在、実用化が最も進んでいる。しかしながら、強度や耐熱性が不十分である。また、結晶化が終了するまで時間がかかり、溶融紡糸した繊維を巻き取った状態で保存している間にゆっくりと結晶化が進行してしまう結果、体積収縮を引き起こし、巻き取った糸がきつく引き締まって取れなくなってしまうという、「巻締まり」と呼ばれる問題が発生することが知られている。一方、耐熱性が不十分であることも融点が低い（170℃程度）ことに起因している。ポリ乳酸繊維を衣服にした場合、アイロンの温度（180～210℃）に耐えることができず破れてしまう。これらの課題を解決するための方策として、添加剤を混合して結晶化を促進させる方法がとられている。本発表では、バイオベース材料を用いたポリ乳酸の結晶化促進について、2つの具体例を紹介し、放射光を用いた小角・広角 X 線同時測定を行い、結晶化性能が向上した結果を報告する。まず最初の例は、産業廃棄物としてのシルクや繭の有功利用を想定した、シルクナノクリスタル（SNC）を結晶化促進剤として利用する研究である[1]。この研究では、インドアッサム州で飼育されるカイコ（ムガ蚕）の繭を濃硫酸で処理して加水分解することによって、フィブロインのβシート構造のみからなる円形ディスク状のナノ粒子を抽出し、これが結晶化促進剤として利用できるかどうかが検討された。2 つ目の事例は、100%植物由来のチラバゾール®（ポリグリセリン脂肪酸エステル；分子量500、融点70℃）添加による結晶化促進効果である[2]。これは、太陽化学（株）で開発された 100%植物由来の材料（チラバゾール®）である。通常、結晶化促進剤は固体状態で機能するので、液体状態で促進効果があるという結果はこれまでに報告されたことがなく、全く新規な現象である。それは全く異なるメカニズムに基づくと考えられるため、これまでの常識を覆すコンセプトを考える必要がある。本発表では、そのメカニズムについても解説する。

1. R. Patwa, A. Kumar, V. Katiyar, J. Appl. Polym. Sci., 135, 46590 (2018).
2. P. T. N. Diep, M. Mochizuki, M. Doi, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, S. Sasaki, S. Sakurai, Polymer J., 51, 283–294 (2019).

PF-AR NW14A

生きた細胞上の GPCR1 分子動態計測
Single molecular measurements of GPCRs in living cells

石原正輝[1,2]、藤村章子[2]、一柳光平[3,4]、野澤俊介[3]、足立伸一[3]
深谷亮[3]、倉持昌弘[1,2]、三尾和弘[2]、佐々木裕次[1,2]
１ 東大院新領域、２ 東大―産総研 OIL、３ KEK PF-AR、４ 自治医大

膜タンパク質の一種である GPCR（G タンパク質共役受容体）には、細胞外の神経伝達物質やホルモンと結合し、G タンパク質を介してシグナルを細胞内に伝えるという機能があり、細胞の興奮状態や生理機能の調整を行っている。そのため、創薬の約半数は、直接的もしくは間接的に GPCR をターゲットとしており、生命にとって非常に重要なタンパク質分子群と言える。しかし、GPCR の活性や構造の研究は、世界中で盛んに行われている一方で、シグナル伝達時の分子内部動態については全く研究が進んでいない。

本研究では、細胞上にある GPCR1 分子の運動を、DXB（Diffracted X-ray Blinking）という手法を用いて計測した。DXB とは、金ナノ結晶を結合させたタンパク質分子に単色 X 線を照射し、金ナノ結晶からの回折点の輝度の揺らぎから分子内部運動を評価する 1 分子計測法である。測定には PF-AR NW14A および実験室 X 線光源（Rigaku FR-D)を利用した。また測定対象には、セロトニン受容体（GPCR）を発現させた HEK293F 細胞を用い、金ナノ結晶は細胞膜全体にランダムに、またはセロトニン受容体に挿入したタグに特異的に結合させた。その結果、回折点の 100 ミリ秒域における強度揺らぎから導出される各ピクセルの自己相関関数の減衰係数や、検出強度のポアソン分布を比較すると、セロトニン（リガンド）10 μM 存在下では、減衰係数が大きくなっていることが確認された。これらの結果は、セロトニン受容体の運動において、リガンド結合により細胞膜全体の揺らぎ運動、さらには受容体 1 分子の分子内部運動が激しくなっていることを示している。また、回折スポットの MSD カーブより、GPCR の二量体化運動を示唆する結果も確認された。

本研究では世界で初めて生きた細胞上の GPCR1 分子の動態情報の取得に成功した。現在は、金ナノ結晶の細胞上への結合位置を制御することで、GPCR 内部の色々な部位ごとの動態評価に取り組んでいる。多点部位におけるリガンドある/なしでの動態計測によって、細胞膜上 GPCR の動態挙動がどのように変化するかを明確に検出することができる。

KEK クライオ電顕の立ち上げと単粒子解析
Installation of cryo-electron microscopy in KEK and single particle analysis of protein complexes

安達成彦[1]、川崎政人[1]、守屋俊夫[1]、小祝孝太郎[1]、湯本史明[1]、
山田悠介[1]、篠田晃[1]、千田俊哉[1]
1 KEK−物構研−構造生物

生命はタンパク質・核酸・糖・脂質などから構成されるが、なかでもタンパク質は生体内における様々な反応の実行部隊として重要な役割を担っている。タンパク質の働きを理解する上で、その形を知ることは極めて重要であり、現代の生命科学では、タンパク質の立体構造の解明が必要不可欠な位置を占めている。X 線結晶解析はタンパク質の立体構造情報を原子分解能で与えてくれるが、タンパク質を結晶化させることが必須である。しかし、多くのタンパク質は生体内で複合体を形成して働いており、複合体の結晶化は一般的に困難であることから、生体内の機能単位である複合体の立体構造解析には、異なるアプローチを組み合わせることが必要である。近年、クライオ電子顕微鏡の分野において、検出器や解析ソフトウェアの革命的な進歩があり、結晶化することなく、近原子分解能でタンパク質複合体の立体構造を解析することが可能となった。そのため放射光施設において、X 線結晶解析や X 線小角散乱と、クライオ電子顕微鏡による立体構造解析を複合的に進められる環境整備が待望されていた。

このような状況を踏まえて、2018 年 3 月、KEK に 200kV の加速電圧を有するクライオ電子顕微鏡（Thermo Fisher Scientific 社、Talos Arctica）が導入された。検出器として Falcon III を備え、画像コントラスト増強用の位相板を有している。4 月より KEK スタッフが Thermo Fisher Scientific の初期トレーニングを受講し、その内容をテキストとしてまとめることで、KEK スタッフのみで運用可能となった。6 月よりユーザー向けの初期トレーニングを開始し、10 月より共同利用を開始している。アカデミアユーザーは BINDS 経由で利用可能であり、申請件数は既に 20 件に達している。企業ユーザーは 12 社が試験的な利用を済ませており、うち 3 社は来年度の継続的な利用を確定している。来年度以降、年間稼働日数は、メンテナンスおよび留保を除いた 200 日を予定しており、140 日はアカデミア、60 日は企業に配分される予定である。さらに、単粒子解析に必要な解析環境も整備を進めており、モデルタンパク質を除けば、最高で 2.85Å 分解能の立体構造解析に成功している。その他、5Å 以上の解析については既に 6 件の解析に成功している。今後とも、ユーザーの方々と一緒に、KEK のクライオ電子顕微鏡を発展させていきたい。

BL-6A

細胞膜破壊が脊椎動物平滑筋 X 線回折像に与える影響

Effects of cell membrane permeabilization on X-ray diffraction patterns of vertebrate smooth muscle

渡辺賢[1]、中原直哉[2]、石田行知[1]
1 首都大学東京、2 東京慈恵会科大学

脊椎動物平滑筋の収縮フィラメント構造は、デンスボディを介して細胞膜と連結していると考えられている。細胞膜破壊（スキンド）処理を行うことにより、デンスボディの破壊等が起こり、フィラメント格子が攪乱される可能性がある。そこでサポニンエステルの一種βエスシンによってモルモット盲腸紐平滑筋処理をスキンド処理前後の収縮フィラメント規則配列に由来するＸ線赤道反射及び子後反射を比較検討した。赤道反射、子午反射のいずれもスキンド処理後に反射強度の減弱が起こった。一方で、相対強度の変化は殆ど観察されなかった。従って、βエスシン処理によっても、盲腸紐収縮フィラメント規則配列には大きな影響がみられないことが示唆された。更に詳細に解析を行った結果、スキンド処理後に子午反射の位置は変化しないが、赤道反射を構成する 3 つの収縮フィラメント由来格子間隔が広がることを見出した。骨格筋でもスキンド処理後にフィラメント格子間隔が拡大する（Matsubara & Elliott, 1972)が、メカニズムが同様かは現在のところ不明である。

PF-BL10C

Photon Factoryにおける連続滴定X線溶液散乱測定を用いた蛋白質複合体の測定・解析環境の構築

Construction of measurement and analysis environment of protein complex using continuous titration SAXS measurement at Photon Factory

米澤健人[1]、清水伸隆[1]、上久保裕生[2]
1 KEK 物構研、2 NAIST 先端

近年の蛋白質におけるX線溶液散乱(BioSAXS)は解析ソフトウェアであるATSAS[1]の高度化によって、蛋白質複合体におけるドメイン構造の配置等の複雑な溶液構造解析も可能になってきた。蛋白質複合体の複雑な溶液構造解析を精度よく実現するためには単分散状態の溶液散乱曲線を得ることが要求されており、蛋白質群の混在した状態から標的とする複合体のみの成分を抽出することが必要となる。

複合体を対象とした標準的な測定手法となりつつあるゲル濾過クロマトグラフィーとSAXSを組み合わせたSEC-SAXSはゲルろ過によって複合体のみを単離した上でSAXS測定が可能となる。しかしながら、単離できる蛋白質複合体は蛋白質同士が強く結合している場合のみであり、弱く結合する場合は結合に関与する蛋白質群と形成された複合体とのクロマトグラフィー上での分離が困難となる。一方でSEC-SAXSに対して、弱く結合する複合体の散乱成分を抽出する手段として、連続滴定X線溶液散乱測定法(Tit-SAXS)が近年開発されてきた。この手法は滴定によって、複合体を構成する蛋白質成分の濃度を変化させ、複合体形成の平衡反応から解析的に複合体のみに由来する散乱曲線を抽出できる手法である。この測定を行うためには濃度を厳密に制御するための高精度な実験と、結合する蛋白質濃度の希釈率を変えた多点測定が必要となる。この濃度変調を高精度で行うことのできるμ流路型自動サンプリングシステムは少量の蛋白質量で濃度の多点測定を実現することができる[2]。この装置はシリンジポンプによって3つの溶液の流速を制御しており、滴定で1つの溶液の濃度を変える際には、3液の流速比を層流の幅の比へと変換させることによって変調させることができる。本研究では、このμ流路型自動サンプリングシステムをPhoton Factory(PF)に導入し、SEC-SAXSでは測定できない蛋白質複合体の系を対象としたTit-SAXSの測定・解析基盤の構築を目指す。本発表ではμ流路型自動サンプリングシステムを用いたtit-SAXSの測定・解析環境のPFへの導入状況について発表する。

[1] D. Franke. *et al.* (2017). *J. Appl. Cryst.* **50**, 1212-1225.
[1] H. Kamikubo. (2018). *J. Comput. Chem. Japan.* **17**,57-64.

KEK・COI 棟／クライオ電顕室

KEK-PF におけるクライオ電子顕微鏡施設の開設と共同利用

Current Status and User-Operation of Cryo-EM Facility in the KEK-PF

湯本史明 1，安達成彦 1，川崎政人 1，守屋俊夫 1，
小祝孝太郎 1，篠田晃 1，山田悠介 1，千田俊哉 1
1 高エネルギー加速器研究機構/KEK
物質構造科学研究所・構造生物学研究センター

放射光X線を利用した生体高分子の立体構造解析は生命科学研究や創薬プロセスにおいて有用な技術として活用されてきた。ところが、近年クライオ電子顕微鏡（クライオ電顕）による単粒子解析技術の飛躍的な発展により、これまで結晶化が困難であったタンパク質やその複合体の立体構造が近原子分解能で解明されるようになってきた。このように、現在、構造生物学を取り巻く環境は急激に変化している状況にある。そして、世界的な動きを受けて、日本においても日本医療研究開発機構（AMED）による創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業（BINDS）を通じ、最高峰のクライオ電子顕微鏡装置の導入が進められてきた。KEK 物構研・構造生物学研究センターは平成 29 年度に共同利用のためのクライオ電顕施設（200 kV の電顕 Talos Arctica（Thermo Fisher Scientific）を保有）を設立し、平成 30 年 10 月から共同利用を開始し、現在、アカデミアおよび製薬企業等の多くの研究者が利用されてきている。

本発表では、電顕装置をはじめ、測定や解析のために構築してきた環境について紹介すると共に、BINDS クライオ電顕ネットワークを通じた共同利用や企業による施設利用方法について紹介する。また、クライオ電顕による構造解析の最新情報を共有する場として立ち上げた「SBRC 国際クライオ電顕セミナー」や「PF 研究会（X 線とクライオ電子顕微鏡で挑む生命の機能とかたち）」の様子、今後の予定について報告したい。

PF-BL10C

糖タンパク質軟骨プロテオグリカンの溶存状態
Solution properties of a glycoprotein proteoglycan

渡邊　康・(国研)農研機構

食品に関連する粘性糖タンパク質は高分子量で大量(60-90 wt%)の糖鎖が結合しているため、その結晶化や NMR 解析は難しく溶存状態の知見は十分でない。我々は高分子量糖タンパク質の溶液中の構造物性評価における溶液散乱測定の有効性を検証してきた。本年は食品関連巨大糖タンパク質としてサケ軟骨プロテオグリカンについて、溶液散乱法による分子量と分子サイズの評価について報告する。

溶液X線散乱測定装置は、高エネ機構 PFBL10C(X線波長:0.1488 nm、試料検出器間距離:1.98 m)を利用した。得られた散乱データは、試料直前のイオンチェンバーの出力により入射X線強度の補正をした。鶏の腱から取り出したコラーゲン繊維束を標準物質として、検出器の単位チャネルを散乱ベクトル $q(=(4\pi/\lambda)\sin\theta$, λ はX線波長, 2θ は散乱角)に変換した。分子量評価は、試料溶液をゲル濾過クロマトグラフィーカラムに供し、その溶出液を検出器として低角レーザー光散乱検出器、示差屈折計を接続した測定システムで解析した。また、溶液中の分子サイズは動的光散乱測定により評価した。

溶液X線散乱測定より、水溶液中のサケ軟骨プロテオグリカンの主要成分は、排除体積を持ったほどけた構造で、高分子鎖の堅さの指標である持続長は約 9 nm であることが示唆された。分子量評価についての予備的な結果として、サケ軟骨プロテオグリカンは生理的な条件では、重量平均分子量は約 40 万と評価された。さらに、ゲル濾過クロマトグラフィー分離により、分子量は約 100 万から数万の分布があり主要成分の分子量は 27 万前後であった。動的光散乱測定による分子サイズ評価の結果、生理的な条件では平均粒子径は 1～3 μm と評価され、多分散系であることが示唆された。今後、溶液散乱測定データの精査をさらに進める予定である。

BL-6A, 10C, 15A2

PF SAXS ビームライン
SAXS bemalines at the Photon Factory

清水伸隆[1]、高木秀彰[1]、永谷康子[1]、米澤健人[1]、大田浩正[2]、森丈晴[1]、
谷田部景子[1]、高橋正剛[1]、西條慎也[3]、鈴木文俊[3]、及川哲郎[3]、五十嵐教之[1]
1 KEK-IMSS、2 三菱電機 SC、3 日本アクシス

PF では、BL-6A、10C、15A2 という 3 本の小角散乱ビームラインが稼働している。BL-6A、10C は偏向電磁石光源で、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ある。ただし、BL-15A は XAFS 分野（BL-15A1）との相乗りになっているため、利用時間は全体の半分となっている。3 本のビームライン共に基本的に共通の制御系が導入されており、ユーザーはどこでも同じ操作系で実験を行なうことが可能だが、測定エネルギー固定（8.3keV）の BL-6A と異なり BL-10C（6.5-14keV）や 15A2（2.1-15keV）では、エネルギー変更やそれに伴う GAP 連動機能などが実装されている。現在、幾つか測定及び解析ソフトウェアの開発や高度化を進めており、さらには装置の導入なども行なったので報告する。 PF では SAXS データの初期解析用ソフトウェア SAngler(1 を公開しているが、水や Glassy Carbon での絶対強度補正、吸収補正に基づくバックグラウンドの差し引き機能、SEC-SAXS などの連続測定データの自動モニタリング機能などを実装した Ver. 2 を公開した。また、SEC-SAXS データの全自動解析を行なう Serial Analyzer(2 を開発公開した。測定制御では、これまで進めていた全自動測定をさらに推し進めて、試料の多次元自動マッピングスキャン（SAXS-CT 測定）を実現するために、各軸をステップワイズに動かしながら連続測定できるだけでは無く、軸の動作と検出器測定を連動させて、シャッターレスでラスタースキャン測定を可能とするシステムを開発した。その結果、同じ測定では、ラスタースキャンの方がステップワイズより 3 倍の速度で測定出来ることが実証された。現状は 2 軸動作にしか対応出来ていないが、今後さらに多次元の動きが可能になる様に開発を進める予定である。これに関連して、ダイレクトビーム位置に対してラジアル方向の散乱強度プロファイルを求め、さらにその強度を積分して散乱方向（360 度）に対してプロットするソフトウェア Radial Integrated Intensities Profiler（RIIP（リープ））を現在開発中である。RIIP は、マルチコア/マルチスレッド環境に対応しており、試料のマッピングスキャンを行う様な高速連続測定に対応している。一方、装置に関しては小型引張試験機（アイエス技研製）を導入し、試料を引張ながら多軸スキャンを連続的に自動測定するシステムを導入した。発表では、上記を含めた最新の開発・整備状況に関して発表する。

1）http://pfwww.kek.jp/saxs/SAngler.html
2）http://pfwww.kek.jp/saxs/SerialAnalyzer.html

PF-BL27B

X線照射による免疫チェックポイント応答変化
Influence on immune checkpoint response induced by X-rays

大原　麻希[1]、宇佐美　徳子[1]、小林菜穂子[2,3]、吉田徹彦[2,3]
1 KEK-IMSS-PF, 2 慶応義塾大　医学　遺伝子医学,
3 東亞合成　先端科学研

体内の免疫機構は外部から侵入した病原体だけでなく、内部に発生したがん細胞に対しても機能している。免疫には自然免疫と獲得免疫が存在し、自然免疫では好中球やマクロファージなどの食細胞が、獲得免疫では T 細胞や B 細胞などのリンパ球が、病原体やがん細胞を排除する。しかし、がん細胞では細胞膜表面に PD-L1、CTLA-4、CD47 といった免疫チェックポイントタンパク質を発現することにより免疫細胞の排除機能を阻害する。近年、免疫チェックポイントタンパク質とリガンドとの結合を抗体で抑制する免疫チェックポイント阻害剤によるがん治療が注目されている。がん細胞において X 線照射により生じる DNA 損傷を修復するシグナル伝達経路が一部の免疫チェックポイントタンパク質の発現調節に関与することが報告されているが、放射線による免疫チェックポイント応答への作用は不明である。本研究ではがん細胞への X 線による免疫チェックポイント応答への影響を解析するため、悪性黒色腫（A2058）、肺がん（HCC827）、大腸がん（SW480）の性質の異なる 3 種類のがん細胞を用いて X 線照射後の免疫チェックポイント関連タンパク質の局在と発現量の変化を調べた。
PD-L1 は HCC827 で高発現しており、SW480 では発現していなかった。X 線照射による PD-L1 発現の増減はなかった。PD-L1 タンパク質の安定化を行う CMTM6 は全てのがん細胞で X 線照射により発現が増加した。CD47 は A2058 で高発現しており、1Gy の低線量 X 線でも発現の増加が見られた。今後はこれらの発現への変化が DNA 損傷応答と関連するのかを検討するため、放射光 X 線マイクロビーム照射装置を用いて核のみ、細胞質のみに照射した場合の発現変化を解析する予定である。

謝辞：本研究は JST, CREST, JPMJCR17H3 の支援を受けて実施しました

BL-6A

リン脂質が水中で形成する巨大分子集合体の形状と微細構造に及ぼす添加成分の影響
Effect of additives on the morphology and microstructure of giant lipid aggregates formed in aqueous media

家才子翔平[1]、黒岩崇[1]、市川創作[2]、金澤昭彦[1]
東京都市大学大学院工学研究科

生体膜の構成成分であるリン脂質は、溶液中で濃度や温度、圧力などの条件によって様々な分子集合体を形成する。本研究室では、独自の作製法によりリン脂質に種々の添加成分を加えた脂質混合物が水溶液中で直径数ミリメートルにも及ぶ巨大な分子集合体を形成することを見出し、その構造や特性について研究を行っている。

本研究では、リン脂質を主成分とする巨大分子集合体の形状および相構造に影響を及ぼす因子として、コレステロール、長鎖アルキルアミンおよび長鎖脂肪酸など、異なる親水基・疎水基を有する脂溶性成分の添加効果に着目した。これらの添加成分の分子構造と、得られる巨大分子集合体の巨視的な形状と微視的な分子の会合構造との関係を詳細に調べることで、本巨大分子集合体の形成メカニズムを明らかにすることを目的としている。種々の添加成分を様々な組成比で混合し、巨大分子集合体の形状、および安定性に与える影響について調査した。

卵黄由来ホスファチジルコリン(PC)に、コレステロールおよび長鎖アルキルアミンまたは長鎖脂肪酸を種々のモル比で n-ヘキサンに溶解し混合脂質溶液とした。この混合脂質溶液を種々の pH に調整した水溶液上に静かに積層し、25℃以上の温度で約 24 時間静置してヘキサンを蒸発除去後、水相中で得られた巨大分子集合体を試料とした。作製した試料に対し、KEK-PF BL-6A ステーションにて SAXS および WAXS 測定を行った。X 線の波長は 1.5 Å とした。各試料に対し、試料温度を変えながら、SAXS および WAXS 測定を行い、得られた 2 次元散乱データを用いて微細構造を解析した。

PC のみを使用した場合、上記の作製法により不定形かつ非常に脆い白濁した凝集物が得られた。これに対し、PC にコレステロールおよび長鎖アルキルアミンまたは長鎖脂肪酸を種々のモル比で添加することで、膜状または球状の透明な巨大分子集合体が得られた。SAXS および WAXS 測定の結果、膜状の集合体ではヘキサゴナル液晶相、球状の集合体ではキュービック液晶相が発現し、いずれも温度を下げるとラメラ液晶相に転移することがわかった。集合体の形状や相構造は、脂質組成、pH、添加成分のアルキル鎖長や不飽和結合の有無などによっても大きく変化することを明らかにした。

KEK-PF BL14C

X線ストロボ位相 CT による動的観察
Dynamical observation using X-ray stroboscopic phase CT

呉彦霖、高野秀和、百生敦 （東北大多元研）

広いX線エネルギーバンド幅でも機能するX線 Talbot 干渉計による位相イメージングは、白色放射光においても適用可能であり、高速X線 CMOS カメラによる高速撮影と組み合わせることで、動的な 4D 位相 CT に展開されている[1, 2]。さらに、Talbot 干渉計にストロボ法導入することで、周期的な動きを持つ試料についてマイクロ秒の高い時間分解能で動的撮影ができることも実証した[3]。

本研究では、白色放射光を用いた Talbot 干渉計を用いた4D 位相 CT をさらに高度化し、連続縞走査計測法とストロボ計測法を組み合わせることにより、マイクロ秒オーダーの繰り返し現象を高速で3次元計測する手法の開発を目的とした。

実験は KEK-PF BL-14C において行った。ウィグラーからの白色光を使用し、白色放射光からの熱負荷を低減するため高速回転シャッターを導入した。周期 5.3 μm の位相回折格子と振幅格子で、干渉に寄与する中心エネルギー28 keV に合わせて Talbot 干渉計を構築した。24 Hz の高速伸縮させるともに水平軸を回転軸とし、53 秒に試料を3回転させ、その間に格子を一周期並進することで連続縞走査法を行った。高速 CMOS カメラに回転シャッターと伸縮モーションを同期し、露光時間 200 マイクロ秒で撮影を行った。繰り返し応力下にあるゴム試料の圧縮伸長する繰り返し現象や、それによる構造変化及び変形過程を高空間分解能・高速で捉えることに成功した。

謝辞

本研究は JST-ERATO 百生量子位相イメージングプロジェクト（JPMJER1403）の支援を受けたものである。

参考文献

[1]. A. Momose et al., Opt. EXpress 17, 12540 (2009).
[2]. A. Momose et al., Opt. EXpress 19, 8423 (2011).
[3]. M. Olbinado et al., APEX 6, 096601 (2013).

PF BL-14C

放射光位相コントラスト CT を用いた嚥下食の構造解析
Structural analysis of dysphagia diet with synchrotron radiation X-ray phase contrast CT

三木宏美[1,2], 亀沢知夏[1,2], 米山明男[3], 山田重人[4], 高桑徹也[4], 兵藤一行[1,2]
1 総研大高エネ物構, 2 KEK IMSS・PF, 3 佐賀 LS, 4 京都大

X線の吸収コントラストを利用したイメージング法はこれまで様々な分野で利用されており、医学分野における画像診断の中でも広く用いられている画像検出法である。しかしながらX線の吸収コントラストを使用するイメージング法は、硬組織や金属の検出には優れているものの、軟組織の検出に対する感度は高くない。そのため、軟組織に対する画像検出法として位相コントラストを使用したX線イメージング法が導入されてきている。この方法は、X線が試料を通過した際に生じる位相シフトを用いた画像検出法であり、生体組織のみならず、炭素や酸素など軽元素からなる試料に広く応用できるという利点を有する。

生命維持に大きく関与する生体の機能の一つに、摂食・嚥下機能が挙げられる。摂食・嚥下機能の低下は、主に脳血管障害や神経・筋疾患、加齢による筋力の低下により生じ、本邦の死因の第 7 位(35740 名)をしめる誤嚥性肺炎[1]の直接の原因である。また、低栄養状態では認知症リスクも増加する。そこで今回、摂食・嚥下機能との関連から、食品自体の構造に着目した。硬さや食感、粘度といった食品の性状は摂食・嚥下機能の発現に大きく関与している。食品のテクスチャー評価には、硬さや粘度、弾力性などの指標が用いられるが、測定時に構造の破壊は避けられない。そのため、構造の変形を引き起こさず内部構造を評価するために、放射光位相コントラスト CT を用いることとした。試料として、本邦において食品の中でも特に摂取頻度が高く、また摂食・嚥下困難者向けの食品としても選択されることの多い米飯を選択した。PF BL-14C(縦偏光放射光利用実験ステーション)に設置された結晶分離型X線干渉計を用いた位相コントラストCTによる粥の成分の混合性および内部構造の解析(X線エネルギー:17.8keV、照射面積:約20mm角、 空間分解能:約15ー20μm)を行った結果を報告する。

[1]厚生労働省, 平成 29 年(2017)人口動態統計月報年計(概数)の概況

PF BL14C

X 線干渉法を用いた 3 次元 X 線サーモグラフィーの開発
Three-dimensional X-ray thermography using X-ray interferometry

米山明男[1,2]、兵藤一行[3]
[1]九州シンクロトロン光研究センター、
[2](株)日立製作所研究開発グループ、[3]KEK PF

持続可能な低炭素社会の実現には、熱の効率的な制御(サーマルマネージメント)が不可欠である。本研究では、同制御の開発に不可欠な非破壊で熱の分布を三次元的に可視化する「X 線サーモグラフィー」の開発を行っている。本法は物質に対する X 線の高い透過能と、位相イメージング法の高い感度特性を組み合わせ、熱膨張に伴う電子密度の変化から温度の変化を非破壊で検出する全く新しいサーモグラフィーである。これまでに、加熱した水の経時的な温度変化の可視化など原理的な観察を行い、サーモグラフィーとして機能することを確認している。今回、CT と組合せることで三次元的な温度分布の取得に初めて成功した [1]。

試用観察は PF BL14C に常設された X 線干渉計を用いた撮像システム[2]で行った。水で満たしたチューブ(直径 10 mm)の上端にヒータを取り付け、ヒータで常温に保ちながらヒートシンクにより定温に保たれている外セル内で回転して3次元像を取得した。露光時間は 1 秒、縞走査数は 3, 投影数は 250/180 度で測定に要した時間は 40 分である。図1に水の三次元的な温度分布像を観察した結果を示す。ヒータに近いほど温度が高く、離れるにしたがって温度が低下すること、動径方向には温度差が小さいことなどがわかる。

[1] A. Yoneyama, et al., Sci. Rep., 2018 8:1 (2018) 8(1) 12674.
[2] A. Yoneyama, et al., Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A, 523,217 (2004).

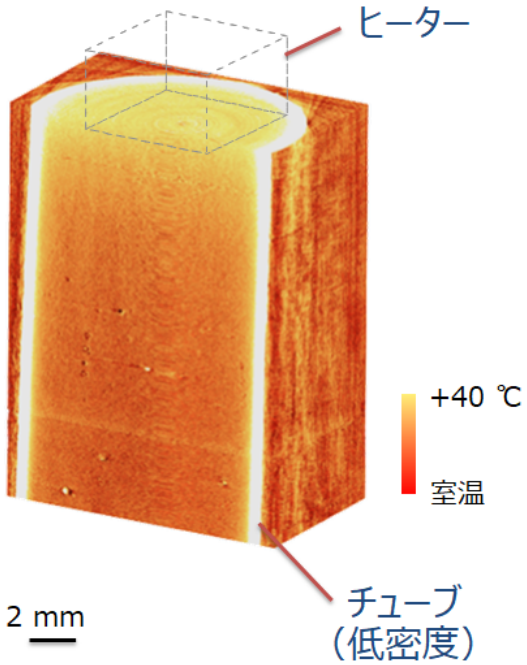


図 1 加熱したチューブ内の水の 3 次元熱分布

PF-BL14B, BL3C

Al イオン注入 SiC 基板の角度分解トポグラフィーと逆格子空間マッピング
Angle-resolved X-ray topography and reciprocal space mapping of Al ion-implanted silicon carbide crystals

高橋由美子[1], 平野馨一[2], 志村考功[3], 長町信治[4]
[1] 日大量科研, [2] KEK-PF, [3] 大阪大院工, [4] (株)長町サイエンスラボ

炭化ケイ素(SiC)はパワーデバイス用ワイドギャップ半導体として注目されている材料の 1 つであるが、不純物の拡散係数が小さいためエピタキシャル層にイオン注入を行ってコンタクト層を形成する必要がある。このイオン注入が材料に与える影響の詳細を把握することはプロセス技術の確立・改善において重要である。そこで各種条件でアルミニウム(Al)イオン注入を行った SiC 基板の斜入射角度分解トポグラフィーと逆格子空間マップを測定し、イオン注入が材料に与える影響を評価した。

試料は 4H-SiC(0001)基板で、膜厚 5μm のエピタキシャル層に基板温度 RT～500℃、Al イオン濃度 1×10^{19}～1×10^{21} ions /cm^3 で注入後、1600～1800℃で 5 分間アニールした。比較のためイオン注入を行っていない試料も測定した。

図 1 に X 線エネルギー11keV で撮影した 11-28 反射の斜入射 X 線トポグラフ(a),(b)と X 線エネルギー8keV での 0008 反射近傍の逆格子空間マップ(c),(d)を示す。イオン注入無しの試料(a),(c)と比べるとイオン注入量 1×10^{21} ions /cm^3 の試料では表面近傍に広域の歪場が観察され(b)、逆格子空間マップ(d)ではさらに[-1-120]方向にシフトした弱い散乱が生じていて CTR 散乱もブラッグ反射に対し非対称になっていることからイオン注入層の結晶性が劣化しているものと考えられる。この試料ではイオン注入によってエピタキシャル層の表面近傍に生じたダメージがその後のアニーリング処理によっても完全に取り去られていないことが分かった。

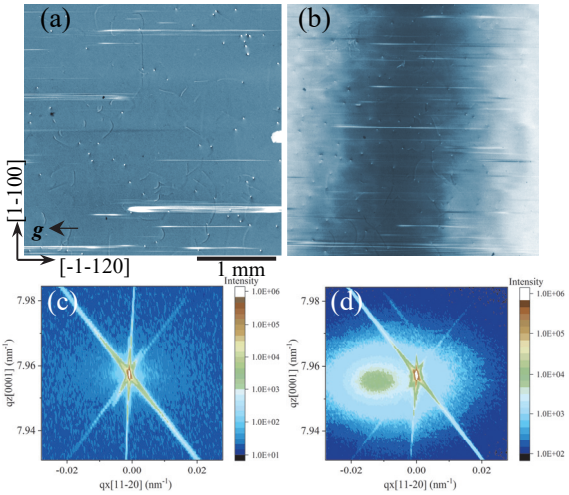


図 1　Al イオン注入 4H-SiC の斜入射トポグラフ(a),(b)と逆格子空間マップ(c),(d)
イオン注入無しの場合(a),(c)と高濃度で注入を行った場合(b),(d)

PF-AR NW2A

高分解能 CT による CFRP のき裂進展観察
Observation of the crack propagation of CFRP using high spatial resolution CT

渡邊稔樹[1]・武市泰男[1,2]・丹羽尉博[1]・木村正雄[1,2]
1 KEK-PF、2 総研大

我々は航空機用構造材料の特性向上のためのヘテロ構造因子の解明に取り組んでいる。炭素繊維強化樹脂（CFRP）は軽量かつ高い強度を持つため、航空機への利用など広く産業分野への応用が行われている材料である。このような構造材料の機械的性質及び耐久性の向上には、破壊現象の起点となるき裂の発生と進展をマルチスケールで理解することが重要である。CFRP は使用環境下において、様々な応力を受け材料内部にき裂が生じる。最終的に、そのき裂が許容サイズ以上に進展し材料の寿命を迎え交換・補修が必要となる。CFRP のき裂進展メカニズムは非常に複雑であり、そのメカニズムは十分に理解されていない。高空間分解能で 3D 観察が可能な放射光を用いた CT 法は、CFRP 内のき裂観察に対して非常に強力な手法であり、これから得られた情報はき裂の進展メカニズム解明のための重要な知見となる。

我々は NW2A に導入された CT 装置と荷重試験ステージを用いて CFRP 内部のき裂を材料に負荷が掛かった状態での Zernike 位相コントラスト法による in situ CT 観察を行う手法を確立した[1]。その手法を用いて、き裂に対する応力の掛かり方が単純な開口型及びせん断型の応力下における CFRP 内部のき裂進展についての in situ 観察を行った。

開口型応力を変化させてき裂の進展過程の 3D 観察を行ったところ、き裂が進展する繊維間の樹脂の厚さによって、き裂進展の形状とその進展の速さが異なることが明らかになった。また、せん断型応力下においても、樹脂層の薄い部分では、繊維に沿って直線的なき裂が発生したが、樹脂層の厚い部分では、複数の斜めに入ったき裂が観察された。繊維間の樹脂の厚さは、すなわち繊維の配置の不均一さである。CFRP 内の繊維配置の不均一性がき裂進展に大きな影響を与えることが分かった。この知見は、CFRP の長寿命化・高機能化に対する重要な情報となる。

本研究は内閣府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。

[1] T. Watanabe, *et al.*, *Microsc. Microanal.*, **24 (Suppl 2)**, 432 (2018).

PF／ビームライン 10C

小角 X 線散乱と Cryo-TEM を用いた物性測定と非経験的粗視化シミュレーションによる脂質膜構成メカニズムの解明

○新庄 永治[1]、 奥脇 弘次[2]、 土居 英男[2]、 望月 祐志[2,3]、 古石 誉之[1]、 福澤 薫[1,3]、 米持 悦生[1]

[1]星薬大薬、[2]立教大理、[3]東大生研

【背景・目的】 ドラッグ・デリバリー・システムにおけるナノ微粒子設計の効率化のために、分子シミュレーションによる物性予測や原子レベルでのメカニズム解明が望まれている。本研究では、散逸粒子動力学 (DPD) シミュレーションによって、小角X線散乱 (SAXS)および透過型電子顕微鏡 (Cryo-TEM)の実験結果を再現し、シミュレーション結果の可視化により詳細な脂質膜微細構造の解明を目的とした。
【方法】 モデル脂質としてリン脂質の DPPC 及び DOPC、正電荷脂質の DOTAP を用いた。また、薄膜法により組成比が DOTAP/(DPPC+DOTAP) (%) = 0 から 100%となるようにベシクルを調製した。DPD シミュレーションに用いる相互作用パラメータは、フラグメント分子軌道 (FMO) 法 を用いて高精度に算定した（FMO-DPD 法）
【結果】最初に FMO-DPD シミュレーションによって脂質単成分の膜面積を算出したところ、DPPC では 67.8 Å^2、DOPC では 69.5 Å^2 であり、文献値から得られた実験値と同様の傾向であった。次に Cryo-TEM 及び SAXS によるベシクル形状の評価を行った。 Cryo-TEM の結果から DPPC のベシクルは球状、DOTAP のベシクルは扁平球状であることが分かった。また、SAXS 測定より、混合脂質組成中の DOTAP の比率が増加するにつれて、ベシクルの形状は球状から扁平球状に変化しており、FMO-DPD シミュレーションでも同様の傾向を示した。また、ベシクル中の親水基頭部間の距離を SAXS によって評価した。組成比 DOTAP/(DPPC+DPPC)=50%のベシクルでは親水基頭部間距離由来のピークが単峰ではなく、DOTAP 由来のピークと DPPC 由来のピーク、二峰性のピークに分かれており、ベシクル中では DOTAP と DPPC 分子が相分離していることが示唆された。次に混合二重膜及びベシクルのシミュレーション結果の可視化を行ったところ、それぞれの分子種はクラスターを形成していた。さらに、脂質二重膜の表面形状の評価をした結果、DPPC の単成分の二重膜では表面の高さが揃っていたのに対して、DOTAP/(DPPC+DOTAP) = 50% では二重膜の中心に対して外側に DPPC 分子、内側に DOTAP 分子が配列していることが分かった。以上のように FMO-DPD 法によるベシクル形成シミュレーションによって、実験結果を定性的に再現しつつ、シミュレーション結果を可視化することでベシクルの詳細な構造解析が可能となった。

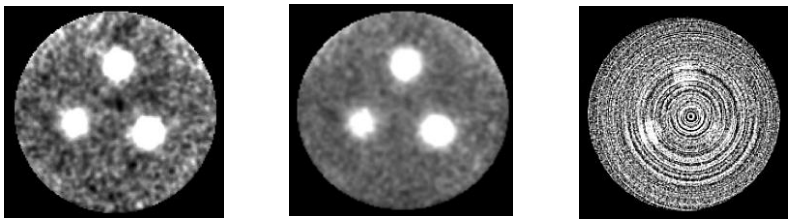
AR-NE7A

マルチピンホール蛍光 X 線 CT における画質改善
Improvement of image quality by multi-pinhole fluorescent x-ray computed tomography

○荒木啓史[1]、加藤晃輝[1]、大内剛[1]、笹谷典太[1]
砂口尚輝[2]、銭谷勉[3]、兵藤一行[4]、湯浅哲也[1]

1 山形大学、2 名古屋大学、3 弘前大学、4 KEK

本研究グループでは、^{127}I などの非放射性造影剤を用いるピンホール蛍光 X 線 CT（FXCT: Fluorescent X-ray CT）を、治療や創薬の前臨床的研究のための小動物 in vivo イメージングへ応用することを目指している。本手法の最大の利点としては、放射性の造影剤を用いる必要がないことが挙げられる。放射性同位元素を利用する必要がないことにより、利用環境の制約が格段に緩和される。これまでに、物理ファントムや生体試料の計測を通して、サブミリメートルの空間分解能や生体に集積する造影剤濃度を計測できるに十分な濃度分解能を有することを実証してきた。現在、検出光子数を増やすため、複数のピンホールを使用するマルチピンホール型 FXCT について開発を行っている。マルチピンホール FXCT は従来のシングルピンホールに比べてより多くの光子数を検出することが可能だが、複数の投影像を用いて画像再構成を行うため、ボクセル、ピンホール、検出器画素の 3 つの位置関係を、正確に係数行列に反映させ把握しなければ、再構成画像の画質は大幅に劣化する。そこで本研究では、検出器の傾き等を考慮したキャリブレーション法を提案した。図 1 に直径 25mm の円筒アクリルファントムの再構成結果を示す。ファントムは濃度の異なるヨウ素溶液を満たした 3 つの穴を有している。(a)および(b)はそれぞれ、シングルピンホールおよび 3 ピンホールによる FXCT であり、(c)は透過 CT（TXCT: Transmission X-ray CT)である。ヨウ素濃度 0.2 mg/ml 領域での CNR を比較したところ、TXCT よりもシングルピンホールは約 18 倍、マルチピンホールは約 49 倍であった。また、生体試料を用いた撮像実験でも、TXCT では撮像できなかった 0.2 mg/ml のヨウ素濃度領域を FXCT により 3 次元的に描出することができ、本手法の有効性を実験的に確認した。



(a) FXCT (single)　(b) FXCT (multi)　(c) TXCT

図 1:アクリルファントム(ヨウ素濃度 0.4,0.3,0.2 mg/ml)の再構成画像

BL−14C、NE7A

X線イメージング法の医学応用について
X-ray imaging for medical applications at BL-14C and NE7A

兵藤一行[1,2]、亀沢知夏[2,1,3]、三木宏美[2,1]、米山明男[4]、松下昌之助[5]
1 KEK・IMSS・PF、2 総研大、3 東北大、4 佐賀 LS、5 筑波技術大

現在まで、非対称反射光学素子（シリコン結晶）を用いて、得られる放射光単色X線ビームの一軸方向を幾何学的に拡大して二次元照射面を形成し、二次元X線検出器（CCD、CMOS、HARP、FPD、PILATUS）を利用して二次元動画像を得ることができる医学X線イメージングシステムの開発と応用研究をBL−14C、NE7A で推進してきた。

BL−14C では、主に Diffraction enhanced imaging (DEI)、Dark field imaging (DFI)、DEI−CT、DFI−CT、干渉計によるイメージングなどの位相コントラストイメージング法を用いた研究、NE7A では、主に微小血管造影法などの吸収コントラストイメージング法、蛍光X線イメージング法を用いた研究が実施されている。BL−14C は、ビームライン光学系として大型の分離型結晶干渉計の製作を考慮して、Si(220)の二結晶分光器により、15−50 keV 程度のエネルギーの単色X線を利用した医学X線イメージング応用研究が実施されている。図1に平面図を示す。実験ハッチの下流側には分離型結晶干渉計が常設されている。BL−14 は、縦偏光、縦長ビームであることが特徴であり、このことにより世界最大の分離型結晶干渉計を重力に対して安定に設置できている。NE7A は、表面を SiC（砥粒 2000 番）で研磨した Si(111)の二結晶分光器により、30−50 keV 程度のエネルギーの単色X線を利用した医学X線イメージング応用研究が実施されている。表面を研磨した光学素子を利用することで、分光結晶からの単色X線積分反射強度を数倍程度向上させることが実現できている。両実験ステーションで実施されている高エネルギーX線による数 cm 程度の大きさの試料を対象としたX線イメージング法の医学応用に関して現状を報告する。

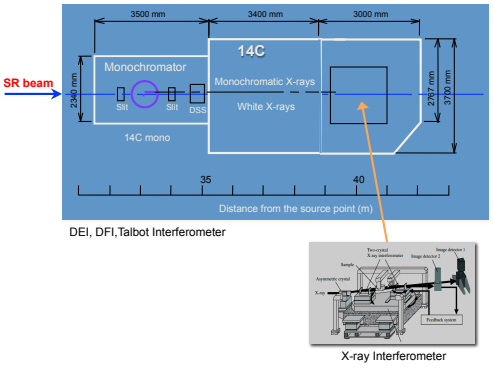


図1. BL−14C 平面図

PF-BL14B

屈折コントラスト CT を用いた 非浸潤性乳管癌篩状構造の観察

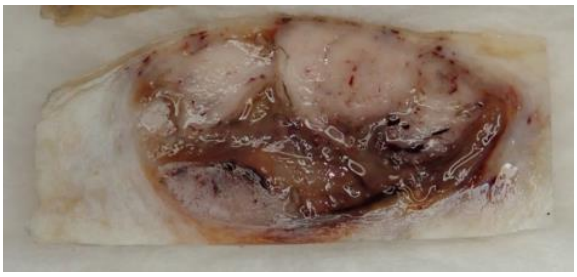
3-D Visualization of cribriform pattern in ductal carcinoma in situ using refraction-contrast computed tomography

砂口尚輝・名古屋大学, 黄 卓然・名古屋大学, 島雄大介・北海道科学大学, 市原周・名古屋医療センター, 西村理恵子・名古屋医療センター, 湯浅哲也・山形大学, 安藤正海・総合科学研究機構

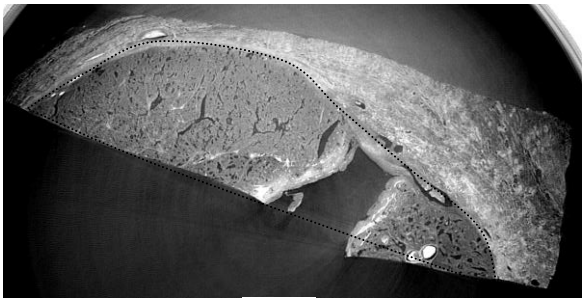
病理形態学の源泉は, ミクロトームにより数ミクロンに薄切された人体組織の平面像である. これまで 2 次元組織像で得られてきた膨大な形態学情報により, 今日の病理診断における正常組織, 良性腫瘍, 悪性腫瘍の鑑別が行なわれる. 一方で, 乳腺非浸潤癌における篩状構造や微小乳頭状構造など平面では見分けがつきにくい構造も多数あり, 近年では 3 次元的な観察の重要性が指摘されている. しかし, 現在, 病理組織レベルの 3 次元像を再構築するための体系的方法が確立されておらず, 3 次元組織像に関する情報は 2 次元組織像に比べて極端に乏しい.

我々のグループでは, 高感度・高空間分解能を特徴とする X 線暗視野法に基づく屈折コントラスト CT を用いて, 様々な生体組織を撮像し, 3 次元組織像に関する形態学的情報を収集している. その中でも, 本研究では, 非浸潤性乳管癌(DCIS)の篩状構造に着目し, 癌組織に存在する腺腔の 3 次元構造を可視化し解析する.

図 1 は, PF-BL14B で撮影された非浸潤性乳管癌試料(a)およびその屈折コントラスト CT の 1 断面である. 図1(b)状の破線は乳管を表しており, その内部の濃いグレーの領域は乳管内に増殖した乳癌組織である. その内部存在する黒い孔が腺腔である. この腺腔を 3 次的に観察したところ, それぞれの腺腔は互いに繋がっておらず独立であった. DCIS で生じる腺腔は, 3 次元的に見ると互いに独立という報告があり, それを世界で初めて CT を用いて確認できた.



(a)



(b)

図1 (a)非浸潤性乳管癌試料, (b)屈折コントラスト CT

PF-BL6A&10C, SPring-8-BL43IR

粘着性ゲル中のセラミド集合体の構造とセラミド含有粘着性ゲルを培養皮膚へ付着した際のセラミドの放出
Structure of ceramide molecular assembly in adhesive gel and release of ceramide from the gel containing ceramide

高橋　浩[1]、渡邊亮太[2]、西村謙一[2]、森脇太郎[3]
1群馬大、2　アルケア(株)、3　JASRI/SPring-8

傷の保護や医療用具の固定のために使用される医療用シートは、繰り返し使用の刺激で皮膚炎を引き起こす可能性がある。これは剥離の際に、皮膚のバリア機能の要である角質層を痛めるためである。特に、これは、皮膚機能が、未発達な幼児や、皮膚機能が低下してきている高齢者にとっては、深刻な問題である。細胞間脂質セラミドを中心にして形成される角質層のラメラ構造が、皮膚バリア機能の担い手であると考えられている。そこで、粘着剤部分に、セラミドを添加すれば、皮膚に優しい医療用シートが作れると考え、モデルシートを作成し、沼田らはパッチテストで、その効果を調べ、セラミド添加モデルシートは、皮膚機能維持に効果があることを報告した[1]。

まず、小角広角X線回折同時測定の手法を使い、光硬化アクリル樹脂粘着剤中のセラミドの分子集合体の構造と温度履歴の関係を調べた。実験は、高エネ研 PFBL6A と 10C のビームラインで実施した。モデルシート製作時に、温度 60℃での養生処理を行うことで、添加したセラミドを、実際の皮膚角層内のラメラ構造に近い分子配列に集合させることができた[2]。これにより、沼田らが示した効果は、粘着剤中のセラミドのラメラ構造が、一種の人工的な皮膚バリア機能として働くことによるとも考えられる。

ただし、粘着剤からセラミドが、皮膚角層へ移行し、弱った皮膚のバリア機能を回復することに貢献したとも考えられる。この粘着剤から、皮膚へのセラミドの移行を確かめるために、セラミド含有粘着剤を、培養皮膚に貼付し、粘着剤中のセラミド濃度が、セラミドの皮膚への移動で、減少するかを、放射光顕微赤外分光法で調べた。実験は、SPring-8 の BL43IR で実施した。培養皮膚接触面の近傍で、セラミド濃度の減少が確認され、セラミドの皮膚への移行が示唆された[3]。

沼田らの結果[1]は、どちらが主因かは、現時点では不明であるが、ラメラ構造の形成と、セラミドの移行の両方が寄与して皮膚保護効果が発揮されたものと推定される。

[1] 沼田悟、神原紀之、岩嵜徹治、日本ストーマ・排泄学会誌、23 (2), 9 (2007).
[2] H. Takahashi, K. Takada, K. Nishimura, R. Watanabe, *J. Oleo Sci.* 67, 905 (2018)
[3] H. Takahashi, R. Watanabe, K. Nishimura, T. Moriwaki, *J. Oleo Sci.* (in press)

MLF-D2

MLF におけるミュオン特性 X 線に対する 化学効果を利用したリチウムイオン電池の解析 Analysis on Li-ion battery using Chemical Effect in elemental analysis with muonic x-ray at MLF

梅垣いづみ[A]、近藤康仁[A]、樋口雄紀[A]、二宮和彦[B]、久保謙哉[C]、竹下聡史[D]、反保元伸[D]、土居内翔伍[D]、橋本亜紀子[D]、三宅康博[D]
[A]豊田中研、[B]大阪大学、[C]国際基督教大、[D]高エネ研物構研

ミュオン特性 X 線のエネルギーが、通常の蛍光 X 線に比べて約 200 倍高くなることを利用して、ミュオン特性 X 線を用いた元素分析を軽元素の非破壊測定に応用することができる。このミュオン特性 X 線を用いた元素分析は 30 年以上前から知られていたが[1]、J-PARC で大強度の負ミュオンビームが得られるようになったことで、再び脚光を浴びている[2-5]。この手法はその高い透過性により試料内部の情報を（表面情報を引きずらずに）得られる、非破壊測定が可能である。さらに、深さ分解測定が可能という特徴も有する。打ち込む負ミュオンの運動量で試料内部の到達位置が決まるため、試料内部をビーム方向に分割して測定できる。

そこで、この手法をリチウムイオン電池内部の非破壊元素分析として技術の確立に向けて取り組んでいる[6]。特に、ミュオン特性 X 線の信号強度が化学効果[7,8]により異なることを利用して、同一元素の電子状態や価数を判別する可能性を検証した。

—参考文献—

[1] H. Daniel et al., Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 65.

[2] M. K. Kubo, K. Ninomiya et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. **278** (2008) 777.

[3] K. Ninomiya et al., J. Phys. Conf. Ser. **225** (2010) 012040.

[4] K. Ninomiya et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. **85** (2012) 22.

[5] K. Terada et al., Sci. Rep. **4** (2014) 5072.

[6] I. Umegaki et al., J. Phys. Conf. Ser. **21** (2018) 011041.

[7] H. Schneuwly, et. al., Nucl. Phys. A **312**, (1978) 419.

[8] T. von. Egidy et al., Phys. Rev. A **23**, (1981) 427.

PF-BL7A

ホウ素系添加剤配合 CVTF により 金属表面に形成させた潤滑膜の B K 吸収端 XANES 分析

B K-edge XANES analysis of tribofilm formed on metal surface by CVTF containing boron additive

岩波睦修[1]、鈴木昭雄[1]、大沼田靖之[1]、長谷川慎治[1]、雨宮健太[2]
1 JXTG エネルギー株式会社、2 高エネルギー加速器研究機構

近年、自動車の省燃費性能へのニーズの高まりから無段変速機（Continuously Variable Transmission：CVT）搭載車が増加している。CVT の高効率化の手段の一つとして、CVT を構成している、エンジンから動力を伝達するプーリーと金属ベルトの接触面の高摩擦係数化がある。これまでに CVT 用潤滑油（CVTF）へホウ素系添加剤を配合すると、摩擦係数が向上することがわかっているが、摩擦係数向上の機構は十分に解明されていない。そこで本研究では、摩擦係数向上機構解明の一環として、潤滑性能を支配している金属表面に形成させた潤滑膜について B K 吸収端 XANES 測定（FY 法）を行い、潤滑膜中ホウ素の配位構造を推定し、摩擦係数との関係把握を試みた。

ホウ素系添加剤を配合した潤滑油 A～D を用いて摩擦試験を行い、金属表面に潤滑膜 A～D を形成させた。摩擦係数の序列は表 1 に示す通りであった。図 1 に示したこれら潤滑膜の B K 吸収端 XANES スペクトルにおいて 3 配位ホウ素に由来するピークが約 194eV および約 203eV に、4 配位ホウ素に由来するピークが約 198eV にそれぞれ認められ、潤滑膜中に 3 配位構造と 4 配位構造のホウ素が混在していると推定された。さらに、4 配位ホウ素由来ピークに着目すると、ピーク強度の序列は表 1 に示す通りであった。このことから、摩擦係数が高いほど 4 配位ホウ素由来ピークの強度が低い、すなわち潤滑膜中に 4 配位ホウ素の比率が低い（3 配位ホウ素の比率が高い）ことがわかった。

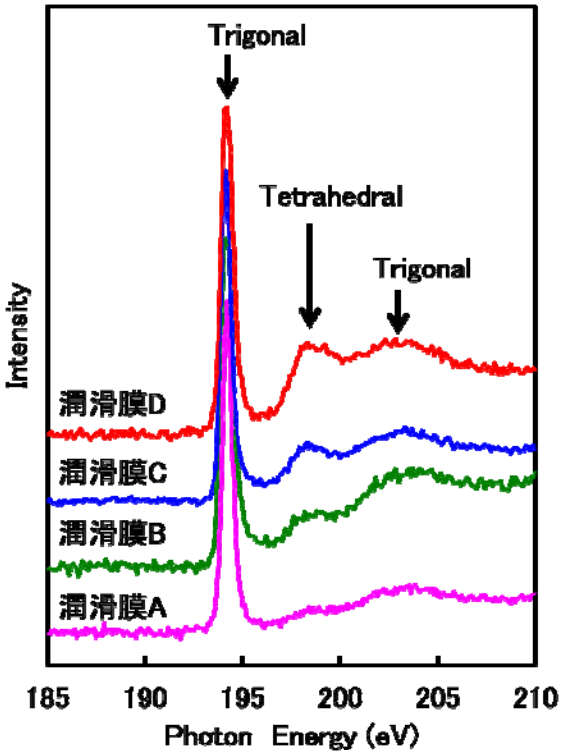


図 1 B K 吸収端 XANES スペクトル
（約 194eV のピーク強度で規格化）

表 1 摩擦係数、ピーク強度の序列

摩擦係数	潤滑膜 D＜ 潤滑膜 C＜ 潤滑膜 B＜ 潤滑膜 A
4 配位ホウ素由来ピーク強度	潤滑膜 A＜ 潤滑膜 B＜ 潤滑膜 C＜ 潤滑膜 D

負ミュオン捕獲X線によるリチウム電池の非破壊分析
Non-Destructive Analysis of Li-Battery with Negative Muon Beam

反保 元伸, 濱田 幸司,土居内 翔悟,
梅垣 いずみ[A]三宅 康博

高エネ研 物質構造科学研究所 ミュオン科学研究系,
A 豊田中央研究所

負の電荷をもつミュオンは、物質中に打ち込まれ減速すると急速に原子核に捕われ、「負ミュオン原子」が形成される。負ミュオン原子からは元素に固有な特性 X 線を放出する。この特性 X 線（負ミュオン捕獲 X 線）エネルギーは、電子特性 X 線エネルギーに比べ 200 倍高い。さらに負ミュオン原子形成する深さ方向における空間分布を数 10 μm オーダの幅に「局在」させることができる。このことを応用すれば、電子特性 X 線が試料の外部まで放出できない厚みを持ち、かつ深さ方向に元素の濃度分布が変化するような試料に対して、試料内ミュオン停止深さを変化させて、試料外部に放出する負ミュオン捕獲 X 線のエネルギースペクトルを計測すれば、試料内部における元素濃度分布が非破壊で分析できる。

本研究では、実用リチウム電池内部で充電・放電により正極—負極間を移動するリチウムの空間分布について負ミュオンを用いた非破壊分析を行った。厚み約 100 μm 厚をもつ正極中を約 20 μm 厚毎に、負ミュオンを打ち込み、各停止層から放出する負ミュオン捕獲 X 線を計測した。その結果リチウムは電極に近いほど多く分布し、かつ充放電によりリチウムの増減を示唆するデータを確認できた。

PF-BL15A1

セミμビーム XAS/XRD による Zn 系表面処理鋼板上の腐食生成物の状態解析

Chemical state analysis of corrosion products on Zn-alloy coating steel sheet by semi-μ beam XAS/XRD

村尾玲子[1]、西原克浩[1]、武市泰男[2]、木村正雄[2]
1 新日鐵住金(株)・先端技術研究所、2 KEK-PF

1. はじめに

一般に，Zn 系表面処理鋼板の腐食反応においては，Zn の腐食生成物がめっきを保護する作用を有しており，皮膜構造，電気伝導性，熱力学安定性，緻密性や皮膜均一性などが，カソード反応あるいはアノード反応に影響を与えていると考えられている。亜鉛合金表面処理鋼板上に生成する腐食生成物は非晶質の炭化物、水酸化物が入り混じっており、反応解析を行うにはmmオーダーの広範囲の化学状態の分布を調べる必要がある。

2. XAS/XRD 測定実験

溶融 Zn-0.2%Al めっき鋼板のめっき層を一部除去して鋼板を部分的に露出し，切断端面を模擬した試験片を作製した[1)]。そして，5%NaCl 水溶液を用いた塩水噴霧（SST，35℃，22 h）と乾燥（60℃，25%，2 h）を 25 サイクル繰り返す腐食試験を行った[2)]。 腐食試験後の試験片をエポキシ樹脂に 5° 傾斜させて包埋した後，平行鏡面研磨によって，模擬端面近傍に生成された腐食生成物の深さ方向解析用試験片を作製した。 XAS 測定実験は PF BL15A1 で行った。X 線ビームサイズは 20μm×20μm で、ライトル検出器(電離箱)を用いた Zn *K* および Fe *K* 端 XAS 測定および PILATUS 検出器を用いた XRD 測定を行い、めっき-鋼板界面の腐食生成物の定性分析を行った。

3. 結果

Zn *K* 端 XANES を測定し、種々の Zn 化合物と比較した結果、生成物は Zn 上は塩基性塩化亜鉛＋塩基性炭酸亜鉛、Zn/Fe 界面は金属 Zn（斜め研磨によって、下地 Zn めっきが露出）、Fe 上は Zn めっきが溶出し Zn イオンが沈殿し生成した塩基性塩化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、ZnO の混合物というように、めっき/鋼板海面からの距離により化学状態や結晶構造が変化することを確認した。この分布は、顕微 FT-IR で測定した結果[2)]とよく一致した。当日は Fe K 端 XANES および XRD についても報告する。

参考文献

1) M. Matsumoto, et al., Zairyo-to-Kankyo, **59**, 468 (2010).
2)西原克浩ら，第 59 回材料と環境討論会，東京，腐食防食協会，2012, p.199.

PF BL12C、PF-AR NW10A

酸化物蛍光体材料における耐久処理前後の構造および状態評価
XAFS analysis of Local Structure and Chemical State for Oxide Phosphor Materials

国須正洋、尾﨑孝一、中川武志、沢井隆利、三好理子、井上敬子
(株)東レリサーチセンター

YAG（Yttrium Alminium Garnet: $Y_3Al_5O_{12}$）に Ce^{3+}をドープした YAG:Ce^{3+}蛍光体は、白色 LED 用途の蛍光体として利用されている。YAG にドープされた Ce^{3+}は、蛍光体特性を左右するため、その化学状態や配位環境を調べることは重要である。YAG はガーネット構造の結晶構造を持ち、1 つの Y サイトと、2 つの Al サイトを有する。YAG 中の Ce は Y サイトに存在すると言われているが、Ce のサイト位置を詳細に調べる上で、XAFS 分析は有効な手法となる。また、劣化した YAG 蛍光体の Ce の化学状態や配位環境を調べることは、劣化によって引き起こされる蛍光特性変化の要因を理解する上で重要な知見となる。

今回、YAG:Ce^{3+}蛍光体に対し、XAFS 分析を用いて化学状態や配位環境の評価を行った。さらに、耐久処理を行った YAG:Ce^{3+}蛍光体の XAFS 分析も行い、Ce の化学状態や配位環境の変化について議論を行った。

実験では、YAG:Ce 蛍光体の粉末試料を用いた。YAG:Ce 蛍光体に対して、劣化の進行をモデル化するため、1000℃ O_2+H_2O/N_2 フロー加熱によって耐久処理を実施した。XRD や ^{27}Al-NMR の分析結果から、耐久処理前後で YAG 母材の結晶構造に変化が認められないことを確認した。未処理品（耐久処理前）および、耐久処理後の YAG:Ce 蛍光体は、Ce *K* 端および L_3 端の XAFS 測定を行い、化学状態や配位環境について評価を行った。

図 1 には、耐久処理前後における、YAG:Ce 蛍光体の Ce L_3 端 XANES スペクトルを示す。未処理品の YAG:Ce 蛍光体は、Ce^{3+}が主成分であった。耐久処理後は、Ce^{3+}成分に加えて Ce^{4+}成分が混在することを確認した。耐久処理によって、YAG の結晶構造は変化せず、Ce の価数に変化が現れる事が示唆された。発表では、FT-EXAFS 解析から、Ce の配位環境を議論した結果も報告する。

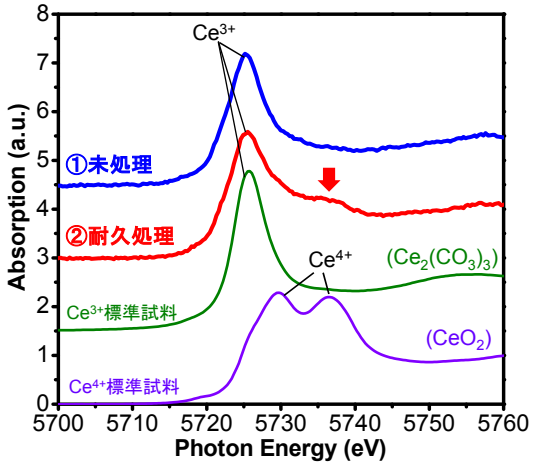


図 1.　耐久処理前後の YAG:Ce^{3+}蛍光体 Ce L_3 端 XANES スペクトル

MLF-BL19、MLF-BL22

鉄筋コンクリート造の長期耐久性に関する構造力学研究
Structural Engineering Study on Long-Term Durability of Reinforced Concrete Structure

鈴木裕士[1]、向井智久[2]、兼松学[3]
1 JAEA、2 建築研究所、3 東京理科大学

現在社会問題となっている橋梁やトンネルなどの鉄筋コンクリート（RC）インフラ構造物の老朽化問題、また、マンションなどの RC 建築物の供給過多による建築ストックの増大と老朽化問題において、それらRC 建造物の長期利活用の観点から、定期的な点検・調査と、適切な手段による補修、増改築は、今後の持続可能社会の実現に重要である。本研究では、J-PARC の長期課題制度を活用し、RC 建造物の長期利活用に重要な技術として注目されている、防食鉄筋の利用や接着系あと施工アンカー技術について、それらの付着性能とその長期耐久性に関する研究を進めている。

（1）接着系あと施工アンカー 従来研究では、あと施工アンカーに用いる接着剤の種類によって付着応力度分布が異なること、また、連続巨大地震を模擬した繰り返し載荷によって付着応力度分布が変化することを明らかにしてきた。本長期課題では、あと施工アンカーのクリープ性能評価に着目し、有機系および無機系接着剤を使用して製作したあと施工アンカー試験体について、付着破壊試験、短期クリープ試験、長期クリープ試験を行う前後で、中性子 CT（BL22）による接着剤の充填状況および破壊性状の観察、中性子回折（BL19）による付着応力度分布の測定を行う。これまでに、試験体形状および測定条件の最適化を終え、クリープ試験前の付着応力度分布と接着剤充填状況の確認を完了した。今後は、クリープ試験後の付着応力度分布と接着剤の状態を評価し、クリープが付着特性に及ぼす影響を明らかにする。

（2）溶融亜鉛メッキ鉄筋 従来研究では、電蝕による鉄筋腐食を対象に、鉄筋腐食に伴う付着応力度分布の変化と、ひび割れ補修による付着性能の回復を確認した。本長期課題では、普通鉄筋と溶融亜鉛メッキ鉄筋を使用して製作したRC 引張試験体を対象に、腐食環境中の長期腐食に伴う付着応力度分布の変化を中性子回折により測定する。これまでに、鉄筋腐食前のひび割れ近傍の付着応力度分布の測定を完了した。今後は、付着応力度測定を完了した試験体を腐食環境に暴露した後に、改めて付着応力度分布の変化を測定し、溶融亜鉛メッキ鉄筋の耐食性と付着耐久性を評価する。

本発表では、従来研究の成果に加えて、長期課題において得られたこれまでの成果と今後の計画について報告する。

197P **＜産業応用＞**

紙・木質をそのまま生かした撥水性超越ガラスコーティング

岩宮　陽子、　　川合 將義
超越ガラス化研（株）　　高エネルギー加速器研究機構

超越ガラスコート技術は、紙や木などの基材に塗ったアルコキシシラン溶液と有機金属化合物触媒を IPA にて希釈した液が、基材や空気中に含まれる水分によってゾルーゲル反応し、溶媒の蒸散等に伴って被膜形成と同時に被膜と基材のシロキサン結合してコートが完結する技術である。特に加熱処理することで反応を促進できる。その結果、基材はガラス質の持つ撥水性、耐油性、耐摩耗性、引っ張り強さ、光透過性、難燃性等、さまざまな特性を得る。溶液の浸透性は高く、繊維等の一本一本にまで被膜ができるため、木質など素材の風合いを保つ事もできる。また、分子に自由度を持つ２、３官能の液剤では、柔らかいガラスも形成できる。被膜には、微孔があり、撥水性の一方通気性を持たすことも可能である。上記特性を活かし、また機能材料と組み合わせるなどして、工芸品、建具、ランプシェード、漆塗り、放射線防護布、樹木保護など多くの利用が考案されている。

電子銃ビームラインにおける Q-Scan 法を用いたビームエミッタンス測定及びビーム制御精度の向上

Beam emittance measurement using Q-Scan method and improvement of beam control at electron beamline

楊井京輔[1]、杉田萌[1]、大金千織[1]、齋藤真慶[1]、飯沼裕美[2]、
三部勉[3]、大沢哲[4]、古川和朗[4]、中山久義[4]、M. A. Rehman[5]
1 茨城大学理学部、2 茨城大学理工学研究科、
3 KEK 素核研、4 KEK 加速器研究施設、5 総研大

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(g-2/EDM 実験)[1]において、医療用 MRI ソレノイド磁石技術を応用した直径 0.66m の小型蓄積リングに、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前例のない手法[2]が計画されている。 この3次元らせん入射を実証すべく、電子銃とオリジナルより約 1/3 のサイズに縮小された蓄積ソレノイド磁石からなる、全長 1m 弱、80keV、0.1mA の小規模なテストビームラインを設置し入射実験を行っている。

本ポスター発表では、上記のビームラインにおいて収束電磁石走査（Q-Scan）法[3]という手法によって、四重極極磁石 1 台を用いてビームエミッタンス測定を試みた結果と、並びに自身でコイル巻きを行った新規偏向磁石をビームラインに導入し、蓄積磁石入射後のビーム制御の精度向上に取り組んだ結果を報告する。

加えて、入射後 3 次元らせん軌道を描くビームを蓄積領域内に保持するため弱収束磁場による制御装置とキッカー装置について、これら装置による磁場を評価するためのピックアップコイルの信号の調整を行い、キッカーコイルが作る磁場の空間分布の評価を行った結果も合わせて示す。

[1] M. Abe et al., arXiv:1901.03047 (2019).
[2] H. Iinuma et al., Nucl. Instrum. Meth. A832 (2016)51-62.
[3] 阪井寛志,「ビーム計測 II」. 高エネルギー加速器セミナーOHO’02, (2002).

ソレノイド磁石内設置のための磁場のキャンセル機能付き空芯コイルの設計
Design of the air-core coli with function to cancel magnetic field to set in the solenoid magnet

大金千織 [1]、齋藤真慶 [1]、杉田萌 [1]、楊井京輔 [1]、飯沼裕美 [2]、阿部充志 [3]
１　茨城大学理学部、２　茨城大学理工学研究科、３　KEK 素粒子原子核研究所

J-PARC で計画が進められている、ミューオン g-2/EDM 実験において、加速した後のミューオンビームを蓄積させるために、直径 0.66m の、医療用 MRI 磁石の技術が使われた、超高精度ソレノイド磁石を用いる。この磁石を用いることにより、磁場の制御精度は1ppm[1]に達することが可能である。また、このコンパクトな蓄積リングにビームを入射するには、従来の入射方法を用いることができないため、世界初の試みとして、3 次元螺旋軌道[2]による入射、及び蓄積を行う。

本ポスター発表において、ソレノイド磁石内のミューオンビームの入射領域に設置する、ミューオンビームの軌跡に沿った、ビーム制御のための空芯コイルの設計について議論する。ミューオンビームの蓄積領域内の磁場に影響を及ぼさないための磁場のキャンセル機能について、及び試作機の作成に向けての計算手法について説明する。

[1] M. Abe, et al., Nucl. Instrum. Meth. A890(2018) 51-63
[2] H. Iinuma, et al., Nucl. Instrum. Meth. A832 (2016)51-62

SPF-B1

ポジトロニウムのレーザー冷却に向けた陽電子ビームの空間及び時間性能の向上
Improvement of spatial and time profiles of positron beam for laser cooling of positronium

山田恭平[1]、周健治[1]、橋立佳央理[1]、石田明[1]、難波俊雄[1]、浅井祥二[1]、
田島陽平[2]、蔡恩美[2]、吉岡孝高[2]、大島永康[3]、オロークブライアン[3]、
満汐孝治[3]、伊藤賢志[3]、兵頭俊夫[4]、望月出海[4]、和田健[5]
1 東大-理・素セ、2 東大-工、3 産総研、4 KEK-放射光、5 量研

ポジトロニウム(Ps)は電子とその反粒子である陽電子の束縛系でシンプルな系のため、基礎物理学の検証に有用である。低温 Ps の生成は、Ps のエネルギー準位の超精密測定による量子電磁力の精密検証や、反物質を含む系で世界初となる Ps のボース・アインシュタイン凝縮の実現に必須である。Ps は崩壊寿命が 142 ns と短いため、低温 Ps の実現には従来にない高速冷却が必要である。われわれは低温多孔質シリカと Ps の衝突、及びレーザー冷却を組み合わせる新手法を提案し、KEK 物構研低速陽電子ビームライン SPF-B1 にて反物質を含む系で世界初のレーザー冷却となる Ps レーザー冷却を 2019 年度中に実現すべく実験を行っている（課題番号 2018G100）。

これまでに陽電子ビームの空間及び時間性能の向上を行い、レーザー冷却に適したビームの準備に取り組んだ（図１）。空間性能については対物集束磁気レンズを導入し、φ6 mm のビームをφ2 mm まで集束することに成功した。今後、レンズを最適化することでレーザー冷却に必要なφ1 mm までの集束に取り組む。時間性能については、SPF-B1 のビームは 16 ns の短パルスピークの後に 200 ns 程度の時定数を持つテール成分が僅かにあることがわかっていた。このテール成分は o-Ps の自己崩壊ガンマ線と区別しづらいバックグラウンドになるため、低速陽電子(1-5keV)に対して+5.3 kV の高電圧チョッパーを導入し、テール成分を大きく低減することに成功した(図 2)。

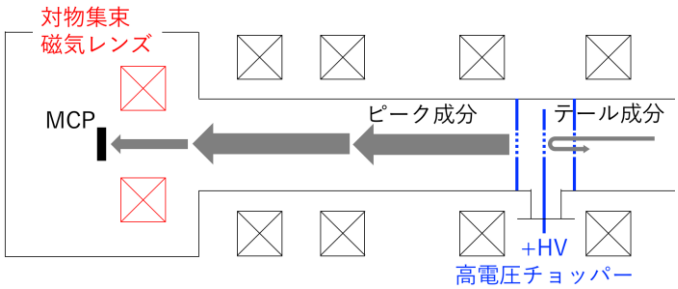


図 1 実験のレイアウト。既存ビームラインに対物集束磁気レンズと+HV チョッパーを追加し、陽電子ビームの性能向上を行った。

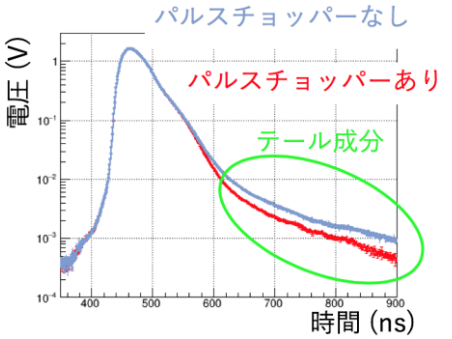


図 2 陽電子消滅ガンマ線検出器の平均波形。パルスチョッパーによってテール成分が大きく減少した。

ビーム蓄積用超伝導磁石において 超高均一磁場を得るためのシミング手法の開発
Development of shimming method to acquire super flat magnetic field in beam storage magnet

齋藤真慶[1]、阿部充志[2]、飯沼裕美[1]、大金千織[1]、
佐々木憲一[2]、杉田萌[1]、楊井京輔[1]、山口博史[2]
1 茨城大、2 KEK

J-PARC E34 実験[1]では加速したミューオンビームをほぼ一様な平行磁場内で周回運動させ、崩壊時に放出される陽電子の偏りの向きから異常磁気能率(g-2)と電気双極子モーメント(EDM)を測定する。この陽電子の偏りはミューオンが磁場を受けたことによるスピン歳差運動が原因で、精密な測定を行うには磁場自体の均一度も重要である。E34 実験ではソレノイド形の超伝導磁石を用いてミューオン蓄積部に 3T、均一度 0.1ppm 以下の磁場を実現する計画である。このように磁場に対して高い均一度が要求される場合、シミング(Shimming)と呼ばれる手法を用いる。シミングには鉄片を配置することで磁場を補正する受動(Passive)シミングと、電流の配分を変えることによる能動(Active)シミングがある。E34 実験では定常的な磁場誤差の補正に受動シミングを、熱による膨張や磁化率の変化など時間変動する磁場誤差の補正に能動シミングを用いる。

本研究では受動シミングによって実現可能な磁場均一度の向上を目的として、鉄以外の材料をシミングに利用できないかを検討する。受動シミングで達成可能な均一度を向上させるには配置する鉄の最小量をより小さくすれば良いが、小さくしすぎると寸法誤差などの影響を受ける。そこで鉄より飽和磁化が小さいニッケルや磁性流体を試料として MRI 用超伝導磁石内の均一磁場内に置き、試料が作る磁場の強度を測定する。また実際にシミングに用いる場合の形状に加工し、寸法誤差とそれに伴う磁場の変動を計測する。これらの結果から鉄以外の材料ではどの程度の磁場均一度が見込めるかを評価する。

[1]M. Abe et al. , arXiv:1901.03047 (2019)

Q. 基礎物理（素粒子・原子核）

J-PARC ミューオン g-2/EDM 実験のビーム輸送ライン設計
Beam transport line for J-PARC muon g-2/EDM experiment

飯沼裕美[1]、中山久義[2]、佐々木憲一[3]、阿部充[4]、三部勉[4]
1 茨城大学理工学研究科、2 KEK-加速器、3・KEK-低温センター、4 KEK 素核研

ミューオン異常磁気モーメント(g-2)と電気磁気双極子モーメント(EDM)の超精密測定のため、LINAC で再加速したミューオンビームを、MRI 技術を応用した直径 66cm の小型ソレノイド磁石に蓄積するビームラインを設計している。1990 年代～2000 年に行われた BNL-E821 実験[1]やその実験手法を踏襲した FNAL-E989[2](2017 年から実験開始)とは異なり、本実験ではミューオニウムをレーザー乖離して得たほぼ静止状態のミューオンビームを線形加速器により相対論的エネルギーまで再加速し、サブメートルの小型リングへの入射する手法をとる。これは、前例がない世界初の試みである。更に、ソレノイド磁場は軸対称な磁場であるため、ビーム運動の水平方向・垂直方向成分が高度に結合(X-Y 結合)した特殊なビーム位相空間を制御せねばならない[3]。本ポスター発表では、ミューオン LINAC 出口から蓄積ソレノイド磁石までの輸送ライン設計について議論する。特に、高度な X-Y 結合を実現するために複数個の回転 4 極磁石の配置と、ビームモニター手法について議論する。

[1] G.W.Bennett, et al., Phys. Rev. D 73 (2006), 072003
[2] http://muon-g-2.fnal.gov
[3] H. Iinuma, et al., Nucl. Instrum. Meth. A832 (2016)51-62

SPF-B1

ポジトロニウムレーザー冷却のための新しいシリカキャビティとガンマ線検出手法の試験
Test of new silica cavity and gamma-ray detection method for positronium laser cooling

周健治[1]、石田明[1]、村吉諄之[1]、難波俊雄[1]、浅井祥仁[1]、蔡恩美[2]、吉岡孝高[2]、
大島永康[3]、オロークブライアン[3]、満汐孝治[3]、伊藤賢志[3]、熊谷和博[3]、
藤野茂[4]、兵頭俊夫[5]、望月出海[5]、和田健[6]、川合健太郎[7]
1 東大-理・素セ、2 東大-工、3 産総研、4 九大-GIC、
5 KEK-物構研、6 量研、7 阪大-工

電子とその反粒子である陽電子の束縛系：ポジトロニウム（Ps）は基礎物理学の検証に有用である。Ps を低温にすることで、物質・反物質対称性の超精密検証や反物質を含む系で初となるボース・アインシュタイン凝縮が実現する。冷却が難しいのは、長寿命のオルソ-Ps（o-Ps）でも 142 ns という短い寿命でガンマ線へ崩壊してしまうからである。われわれは、Ps・低温シリカ間衝突とレーザー冷却とを併用する新手法により Ps 冷却を高速化するスキームを提案し、反物質を含む系で初めてのレーザー冷却実現に向け、KEK 物構研低速陽電子ビームライン SPF-B1 にて研究を進めている。

Ps 冷却に先立ち、SPF-B1 にて Ps 崩壊ガンマ線検出手法の試験を行い、試作した Ps 冷却用新規シリカガラス材料の有用性も調べた（課題番号 2017P009）。パルス低速陽電子を用いるため短時間に多くの Ps 崩壊ガンマ線が発生し検出時にパイルアップする。この状況でも崩壊ガンマ線の量とタイミングを正しく測定する手法として、$LaBr_3$(Ce)シンチレータと PMT を用いてシングルショット法と呼ばれる方法を試験した。新規シリカガラス及び性質が既知のシリカエアロゲルへ陽電子を入射し、生成した Ps の寿命を測定した。図 1 にシリカエアロゲルで取得した PMT 出力波形平均を示す。o-Ps 成分の寿命が 141.5 ns と求められ、シングルショット法が期待通り働いていることが分かった。また Ps 生成率が最も高かったことから、レーザー冷却には薄くしたシリカエアロゲルを用いることに決定した。今後は Ps 温度測定実験により Ps 冷却を定量的に評価する手法を確立した上で Ps レーザー冷却に取り組む。

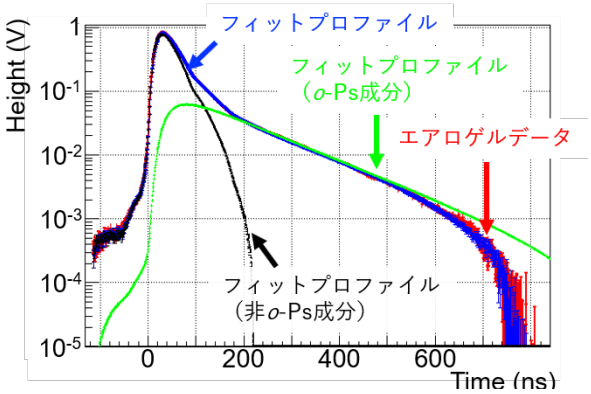


図 1 シリカエアロゲルに陽電子を入射し得られた PMT 出力波形平均。崩壊様式毎に波形プロファイルを生成し、データにフィッティングすることで o-Ps 崩壊寿命 141.5 ns が得られた。この値は既存手法と無矛盾である。

BL04

複合核共鳴から原子核低励起状態への即発ガンマ線の強度比計測　（MLF長期課題2017L2000）

Branching ratio measurement of prompt gamma-rays from the compound resonances to the low lying states.

広田克也[1]、石崎貢平[2]、猪野隆[3]、遠藤駿典[2]、奥平琢也[4]、奥隆之[4]、木村敦[4]、北口雅暁[2]、古賀淳[5]、酒井健二[3]、佐藤匠[4]、嶋達志[1]、清水裕彦[4]、高田秀佐、谷結以花[6]、藤岡宏之[6]、牧瀬壮、山本知樹[4]、吉岡瑞樹[5]、吉川大幹[1]、他 NOPTREX Collaboration

[1]大阪大、[2]名古屋大、[3]KEK、[4]JAEA、[5]九州大、[6]東工大

核子間相互作用におけるパリティ反転対象性の破れは、中性子複合核共鳴を経由した場合に増大することが知られており、これまでの研究で p 波共鳴と s 波共鳴の干渉によりこの増幅効果が大きくなると説明されている。このパリティ破れの増幅効果は時間反転対象性の破れに拡張することができ[1]、両者を結ぶ関係式におけるスピン結合の組替係数 k(J)を求めることが、時間反転対称性の破れ探索実験における測定可能性を見積もるために重要な要素となる。この k(J)は p 波共鳴時に中性子が持ち込む全角運動量 j の比に依存する量となっており、計算で求めることができず、(n,γ)反応実験の角度分布測定から決められる。

我々は ^{139}La に対してこの k(J)を求めることができ[2]、引き続きその他の元素に関しても k(J)の決定作業を進めている。この k(J)を求める計測においては p 波共鳴から残留核の低励起状態への直接遷移のガンマ線計測が必要であるが、通常のデータベースに掲載されている熱中性子入射によるガンマ線とはスピン角運動量が異なるため、遷移強度が異なって観測される。そこで本長期課題において様々な原子核のガンマ線強度を計測することで、k(J)解析に使えそうな各種の候補を探す研究を進めている。

本発表においてはこれまでの計測結果に関して報告をする。

[1]V.P. Gudkov, Phys. Rep. 212 (1992) 77-105
[2]T. Okudaira, et.al., Phys. Rev C97 (2018) 034622

MLF-BL10

偏極Xe標的を用いた中性子−原子核スピン相関項の研究
Study of neutron-nuclear spin correlation term with a polarized xenon target

酒井健二[1]、奥隆之[1]、奥平琢也[1]、甲斐哲也[1]、原田正英[1]、廣井孝介[1]、
林田洋寿[2]、清水裕彦[3]、山本知樹[3]、猪野隆[4]、広田克也[5]
1JAEA MLF、2 CROSS、3 名古屋大 理、4 KEK KENS、5 大阪大 RCNP

中性子基礎物理学において、弱い相互作用の増幅効果が期待できる中性子共鳴ピーク付近での時間反転非保存（TRNC）項の検証は重要な研究テーマである。パリティ非保存（PNC）項の増大が測定され、スピン交換光ポンピング(SEOP) 法による高偏極が期待できるキセノン（Xe）は、TRNC 項検証の有力な標的核候補であるものの、TRNC 項と干渉する中性子スピン $\boldsymbol{s}$ と Xe 核スピン $\boldsymbol{I}$ の相関項 $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{I}$ に関する測定データは殆ど報告されていない。我々は MLF の狭いビームラインに設置可能な小型 SEOP システムを用いた偏極 Xe 標的を開発し、核破砕中性子源で得られる大強度の熱外中性子ビームを利用した $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{I}$ 項の研究を計画している。

その第一段階として、我々は ^{129}Xe の 9.6eV 共鳴ピーク付近での Xe 偏極時と非偏極時の中性子透過率比の変化 ΔR_{P} を捕らえることで、$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{I}$ 項の虚数部に起因する中性子偏極能力の測定を MLF BL10 で実施した。予想される ΔR_{P} が～10^{-2} と小さいため、測定には高い計数能力（>1Mcps）が期待できる Li ガラスとマルチアノード光電子増倍管を組み合わせた中性子位置敏感型検出器を使用した。実験では、本測定系がドップラーブロードニングの影響（ΔR_{DB}～10^{-2}）を検知できることを示した上で、初期結果として有意な ΔR_{P} の値を得ている。現在は ΔR_{P} をより定量的に評価するための中性子ビームによる追実験や、核磁気・電子スピン共鳴法による Xe 偏極度の導出を進めている。今後は ^{129}Xe の ΔR_{P} を基準にして、^{131}Xe の 14.4eV 共鳴ピーク付近での ΔR_{P} 測定を計画している。

次世代中性子源・ミュオン源としての等軸微細粒タングステン合金の開発

Development of equiaxial nano-structured tungsten alloy for next-generation neutron and muon source

牧村俊助[1]、栗下裕明[1]、新倉高一[2]、鄭憲採[2]、尾ノ井正裕[2]、長澤豊[2]

1　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
2　金属技研株式会社

J-PARC 物質生命科学実験施設（MLF）では、2008 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、1 MW の安定運転や更なる大強度化に向けた、より高性能なミュオン生成標的材料の開発を行っている。

MLF 第二ターゲットステーションの標的材料候補としてタングステン材料の採用を検討している。タングステンは欧州 ESS 研究所や米国 SNS 施設においても回転タングステン標的が検討されており、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、高温環境では構造材料としては採用できない欠点がある。脆化の問題を解決するため、タングステン中に 1.1wt%の炭化チタンを分散・偏析させた等軸微細粒タングステン合金開発を開始し、試作品の製造・評価を開始した。再結晶状態でありながら室温で延性を示す材料の試作に成功した。

本発表では次世代ミュオン標的材料としての等軸微細粒タングステン合金の開発の現状を報告する。

本研究は KEK 共同研究（金属技研株式会社）による支援を受けております。

g - 2 / EDM 実験のためのミューオニウムターゲット形状設計研究

Muonium Target Geometry Design Study for g-2/EDM Experiment

張 策[1], 三部 勉[2], 大谷 将士[2]
1 北京大学理学院、2 高エネルギー加速器研究機構

The g-2 experiment at Japan Proton Accelerator Complex (J-PARC) aims to study the anomalous magnetic moment of the muon at an unprecedented precision. The experiment utilized a low emittance muon beam which helps measure the anomalous magnetic moment of muon ('g-2') at a higher precision than previous experiment.

One of the important part in the experiment is the production of muonium (Mu), followed by ionization process to produce thermal muon. The thermalization process is the key to cool down the muon beam and obtain the required low-emittance thermal muon beam for further acceleration. It includes muonium production, the thermal emission into a vacuum and the ionization process with the laser.

Currently, with laser-ablated aerogel, Mu emission efficiency at g-2/EDM experiment is about 0.38%, which is consistent with phase 1 goals (0.46 ppm sensitivity). However, higher Mu yield to reach the final goal 0.1 ppm is needed. Thus some possible new Mu target geometry design might be helpful.

In this poster, several Mu target designs were studied. The results of current design were reproduced and simulation's validation was checked, where we followed three main steps: the beam structure, the diffusion model of stopping muon simulation and the extraction simulation. 7.12 thickness aerogel with optimized 475 um degrader were used as the surface muon target. The Geant-4 beamline simulation of H-line was used for optimizing the number of surface muons. The energy degradation and stopping of the muons in the target were calculated by a separate G4 simulation.

Based on these steps, Several new target design geometries were tested with some preliminary results, hopefully to enhance the Mu yield efficiency. One of the new design would probably bring about an order of increment in the yield number.

2018 年度の MLF 放射線安全チームの活動
Activity of the MLF radiation safety team in FY2018

原田 正英[1]、川上 一弘[3]、相澤 一也[1]、曽山 和彦[1]、
石角 元志[2]、平松 英之[2]
橋本 典道[3]、細谷 倫紀[3]、市村 勝浩[3]
[1]物質生命科学ディビジョン J-PARC センター JAEA
[2]総合科学研究機構
[3]日本アドバンストテクノロジー株式会社

J-PARC の物質・生命科学実験施設（MLF）の放射線安全チームは、実験課題申請における放射線安全審査を担い、放射線安全セクションと協力しながら、MLF 実験ホールで実施されるユーザー実験やメンテナンス作業における放射線安全に尽力している。

2016 年 11 月より運用を開始した MLF 実験ホールの第１種管理区域表面汚染低減区域は、ユーザーの利便性を担保しつつ、管理区域出口で汚染検査を行うことで非管理区域への汚染拡大の防止ができ、気体や液体を使用する実験の制約を緩和できるなど、有益であることを確認している。そして、管理区域の全て出入り口への小型物品搬出モニターの設置、汚染検査室への大型物品搬出モニターの設置、定期的なユーザー用ロッカーの残留物の確認を行うことにより、ユーザーの利便性を向上できた。夏期メンテナンス期間には、第２種管理区域へ一時的に区分変更を行うことで、メンテナンス作業においても利便性の向上が図れた。その他、運転終了後の各 BL の分光器室内の汚染サーベイ、放射化した器材や試料の核種分析などにより、放射線安全の向上に寄与している。今後、放射化した試料の受け入れについて検討を進め、さらなるユーザー実験の利便性拡大を図る。

当日ポスターでは、2018 年度の放射線安全チームの活動報告を行うとともに、詳しい運用や設備の現状と今後の予定を報告し、ユーザーからの相談を受け付ける。

MLF 気体廃棄物処理設備の現状
The current state of off-gas processing system at MLF

増田 志歩、甲斐 哲也、原田 正英、木下 秀孝、関 正和、高木 素則、
春日井 好己、羽賀 勝洋
日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

J−PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の核破砕中性子源では、大強度の陽子ビーム照射に伴う発熱の除去性能を確保するため、液体金属である水銀をターゲット材料として使用している。水銀の核破砕生成物のうち、気体状の核種(トリチウム、希ガス、水銀蒸気)の大部分は、水銀循環系内のサージタンクのカバーガス(ヘリウム)に蓄積すると想定し、その処理のため気体廃棄物処理設備を設置した。毎年実施している水銀ターゲット容器交換作業では、カバーガスを気体廃棄物処理設備で受入れ、水銀をドレンしてから水銀ターゲット容器を取り外す手順となる。これまでの運転経験から、一定量のトリチウムや希ガスがカバーガスに蓄積せずに水銀循環系の内壁に付着したままであるため、交換作業においては、これらの核種が系外へ放出されることを抑制する必要があることが明らかとなった。

そこで交換作業に先立ち、カバーガスの受入れに加えて、水銀循環系内をヘリウムパージし、系内の内壁から脱離した核種を含んだヘリウムガスを気体廃棄物処理設備に受け入れる作業を複数回行い、水銀循環系内の放射能濃度の低減を図った。その結果、希ガスの低減については十分な効果が得られることを確認した。一方で、トリチウムに関しては上記の過程で十分な低減効果が得られなかった。このため水銀ターゲット容器の交換の際には、真空ポンプを使い、水銀循環系を経由して空気を気体廃棄物処理設備へ引き込むことにより、開放部で空気が内部に向かう流れを形成(気流制御)し、水銀循環系からの系外へのトリチウム放出の抑制を図ることとした。

本報告では、水銀ターゲット交換における気体廃棄物処理設備の役割を紹介するとともに、希ガスやトリチウム放出抑制の効果や、今後の高度化の展望について述べる。

KEK-PF

極短周期アンジュレータの開発と光源性能評価
Development of very short period undulators and test experiments on light generation

山本　樹 [1,2]、益田伸一 [1]
1 KEK-PF、2 総研大物質構造科学

我々は、通常数 10mm であるアンジュレータの周期長を約 1/10 に“極短周期化”することを目標にした研究開発を行って来た。これまで、周期長 4mm の極短周期アンジュレータの製作を目標とし、高精度・高強度のアンジュレータ磁場を生成する方式の開発を行ってきた。幅 20mm × 厚さ 2mm × 長さ 100mm の板状の磁石素材に、周期的交番磁気回路を書き込む多極着磁法式を開発し、高精度アンジュレータ磁場を生成することができるようになった。また、上記の板状磁石を適切に連結して極短周期磁場を長尺化するための着磁方法の確立にも成功した。一方では、長さ200mm、500mm、および 1000mm の磁石を装着できる精密ギャップ駆動機構を開発し、0.1 ミクロン以上のギャップ分解能を達成した。

上記によって完成した極短周期アンジュレータ装置を、東北大・電子光理学研究センター S-Band Linac ビームラインに設置し放射光評価試験を行っている。極短周期アンジュレータ放射光の分光計測を行い、計測結果から光束密度の算出を試みた。この放射光評価試験について、分光解析を中心に最新の成果を報告する。

さらに、Spring-8 旧 SCSS 収納部に建設されたレーザー航跡場加速試験施設にも極短周期アンジュレータ装置を設置し精密アライメントを完了しており、レーザー航跡場加速によって発生する電子ビームを用いた極短周期アンジュレータ放射評価実験のための準備を進めている。レーザー航跡場加速と組み合わせた放射光生成の原理実証実験について最新の成果を報告する。

欠陥・空隙評価のための産総研低速陽電子ビーム施設
AIST slow positron beam facility for characterization of defects and free-volumes

満汐 孝治、小林 慶規、オローク ブライアン、鈴木 良一、大島 永康
産業技術総合研究所 分析計測標準研究部門

陽電子寿命測定法は、電子の反粒子である陽電子を材料中に入射し、その寿命を測定することで、材料中に含まれるサブナノからナノメータースケールの欠陥や微小空隙(自由体積)等のサイズやその分布を評価する手法である[1]。産業技術総合研究所の低速陽電子ビーム施設では、電子線形加速器（エネルギー：40 MeV、電力：数百 W）で発生させた陽電子ビームを利用して、陽電子寿命測定による欠陥・空隙評価技術の開発を行っている。当施設では、次の 2 つの欠陥・空隙評価装置を開発し、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム事業」の中で、共用設備として公開している[2]。

(1)垂直型陽電子寿命測定装置[3]

陽電子ビームを鉛直方向から試料へ入射する装置配置となっており、バルクや薄膜の固体試料だけでなく、粉末体や液体などの流動性を有する試料の測定にも対応可能である。陽電子のビーム径は 10mm 程度である。陽電子の入射エネルギーは 1 keV から 30 keV まで可変であり、陽電子の打ち込み深さを表面数 10 nm から数μm まで調整可能である[4,5]。

(2)陽電子プローブマイクロアナライザー[6]

電磁界レンズによって陽電子ビームを数 10 μm にまで収束して試料に入射し、陽電子寿命を測定する装置である。微小サイズ試料の測定や、試料を駆動ステージで走査することにより、深さと平面方向を空間分解した局所陽電子寿命マッピング測定に対応できる。また、収束陽電子ビームを SiN 薄膜に通して大気圧雰囲気に取り出し、湿度制御下で測定を行う環境制御型陽電子プローブマイクロアナライザーの開発も進んでいる[7,8]。

本発表では、当施設の現状と陽電子ビームを用いた欠陥・空隙評価技術の研究開発について報告する。

[1]産総研 Today Vol. 14-9 (2014)
[2] http://unit.aist.go.jp/rima/nanotech
[3] B. E. O'Rourke et al., JJAP. Conf. Proc. 2, 011304 (2014).
[4] T. Fujioka et al., J. Memb. Sci. 554, 301 (2018).
[5] K. Yamada et al., Philos. Mag. 98, 107 (2018).
[6] N. Oshima et al., Appl. Phys. Lett. 94, 194104 (2009).
[7] N. Oshima et al., Appl. Phys. Exp. 4, 066701 (2011).
[8] K. Ito et al., Appl. Phys. Lett. 112, 083701 (2018).

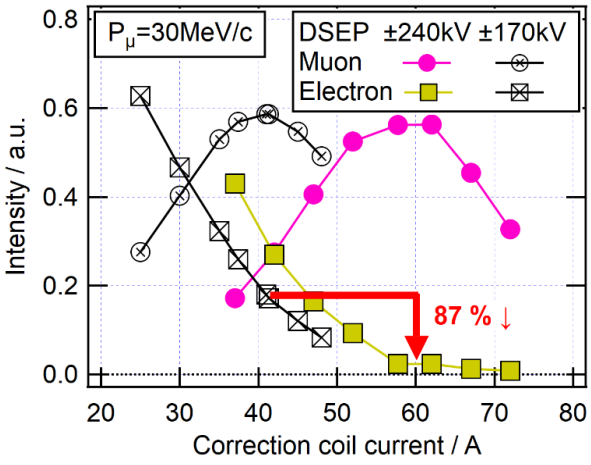
MLF MUSE D ラインの状況
Status of D-line MUSE MLF

竹下聡史，Patrick Strasser，池戸豊，土居内翔伍，橋本亜希子，
梅垣いづみ[A]，反保元伸，下村浩一郎，三宅康博
KEK 物構研，豊田中研[A]

電磁石をビーム輸送に用いたミュオンビームラインでは、下流側に導いているミュオンと同一の運動量を有する電子/陽電子が、ミュオンビームと同じ軌道を通ることとなる。このため、ミュオンビーム中に電子/陽電子が混ざってしまい、測定の S/N を悪化させるなどの影響が出てしまう。J-PARC MUSE D-line では、この電子/陽電子をフィルタするために、電場と磁場を組み合わせた「電子/陽電子セパレータ」（所謂ウィーンフィルタ）と言われるコンポーネントがビームラインに導入されている。

電場電極の印加電圧が高いほど電子/陽電子のフィルタ効果は高くなるが、D-line のセパレータにおいては放電が生じやすい状況となっており、印加電圧を±170kV に制限せざるを得ない状況であった。放電は電極とケーブルの接続部が原因であることがわかったため、同 U-line や S-line で実績のある絶縁保護対策が為されたケーブル・電源への交換を行った。これにより、印加電圧の昇圧が可能となり、現在 250kV までの電圧印加に成功した。

印加電圧昇圧により、どの程度電子/陽電子が落とされているかを調べるため、セパレータの直下流に設置されている 4 象限スリットにより、スリットスキャンを行い、ビームプロファイルやビーム強度等の測定を行った。この結果、電子は、交換前の 13%まで低減された（図１）。



右図．新しくインストールされたセパレータ電源による、ビーム中の電子除去効果。

ミューオン線形加速器 APF 方式 IH-DTL の開発
Development of Inter-digital H-mode drift-tube linac prototype with alternative phase focusing for muon linac

中沢雄河[1]、飯沼裕美[1]、岩下芳久[2]、岩田佳之[3]、大谷将士[4]、河村成肇[4]、
北村遼[5]、近藤恭弘[5]、齊藤直人[6]、須江祐貴[7]、長谷川和男[5]、林崎規託[8]、
三部勉[4]、森下卓俊[5]、安田浩昌[9]、山崎高幸[4]、吉田光宏[4]、
１ 茨大理工、２ 京大、３ NIRS、４ KEK、５ JAEA、６ J-PARC center、
７ 名大理、８ 東工大、９ 東大理、

1999-2001 年に実施された米国ブルックヘブン国立研究所の E821 実験[1]において、0.54 ppm という高精度で測定されたミューオンの異常磁気能率(g-2)が素粒子標準模型の予想値から 3.7σ の乖離が報告されており[2]、標準理論を 超えた物理の存在が期待されている。

先行実験では、エミッタンスの大きいミューオンビームを蓄積するために収束電場を必要としたが、J-PARC E34 実験[3]では全く異なる手法での測定を計画している。E34 実験では超低速ミューオンの再加速により、低エミッタンスのミューオンビームを生成し、ビーム蓄積に収束電場を必要としない手法をとることで、先行実験における系統誤差を削減し、高精度な測定を目指す。

本研究では、E34 実験におけるミューオン線形加速器”IH-DTL(Inter-digital H-mode Drift-Tube-Linac)[4]”の開発を進めている。IH-DTL では高周波電場のみでビーム収束をする APF 方式を採用しているため、ビーム入射には位相空間分布での適切なマッチングが必要となる。そこで、前段の加速器 RFQ とのビームマッチングの確認及び空洞の性能評価のための IH-DTL プロトタイプを製作した。本ポスターでは、空洞の性能評価と RF 伝送路としてのカプラー及びチューナーの設計における解析の結果を報告する。

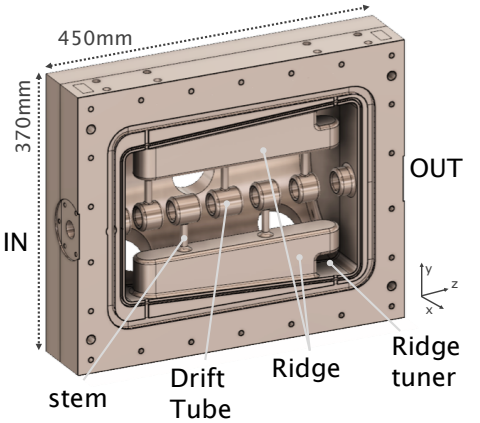


Fig. 1: Sectional view of IH-DTL prototype.

[1] G. W. Bennett *et al.*, Phys. Rev. D73, 072003 (2006)
[2] A. Keshavarzi *et al.*, Phys. Rev. D 97, 114025 (2018)
[3] M. Abe *et al.*, arXiv:1901.03047 (2019)
[4] M. Otani *et al.*, Phys. Rev. Accel. Beams. 19, 040101 (2016)

PF

無酸素 Pd/Ti コーティングの開発と放射光光源、ビームライン、エンドステーションへの応用の展望

Development of oxygen-free Pd/Ti non evaporating getter coating and Prospects for application to SR ring, beamlines, and endstations

○間瀬一彦 1,2，宮澤徹也 2，菊地貴司 1
KEK 物構研 1，総研大高エネ 2

次世代放射光施設では、1）ビームタイム期間中の振動と騒音の発生防止、2）建設、運転、メンテナンスのコストとマンパワーの大幅削減、が求められる。我々はこうした要求に応えられる新しい真空技術として、無酸素 Pd/Ti コーティングを開発した。無酸素 Pd/Ti をコートした真空容器は、133～150℃で 3～12 時間ベーキングしたあと室温に戻すと H_2 と CO を排気する、大気曝露と活性化を繰り返しても H_2 と CO に対する排気速度が低下しない、1×10^{-4} Pa 程度の酸素を導入しながらベーキングすると H_2、H_2O、CO、CH_4 などの脱ガスを低減できるといった特長を持つ。また、放射光源、ビームライン、エンドステーションの真空チェンバーに応用すれば、既存のイオンポンプ、ZrVFe を利用した NEG ポンプ、ゲートバルブ、ターボ分子ポンプの台数を減らせるので、建設と運転のコストとマンパワーを大幅に削減できる。また、短時間ベーキングで炭化水素の少ない超高真空を実現できるので、光学素子の炭素汚染を防止でき、メンテナンスに要するコストとマンパワーを大幅に削減できる。

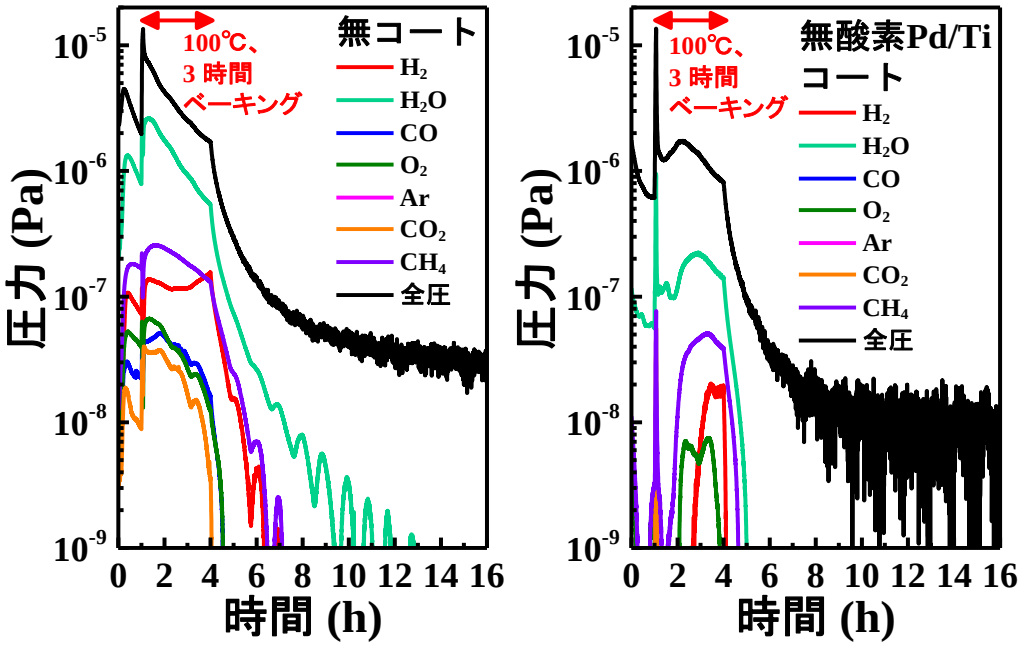


図. 無酸素 Pd/Ti を成膜していない SUS304 製真空容器と無酸素 Pd/Ti 成膜した SUS304 製真空容器の真空排気中の分圧曲線の比較。

MLF-D2

J-PARC ミューオン g-2/EDM 実験：縦方向ビームプロファイルモニターによるミューオンバンチ構造測定
J-PARC E34 muon g-2/EDM experiment: A bunch structure measurement of muons by a longitudinal beam profile monitor

中沢雄河[1]、須江祐貴[2]、飯嶋徹[2,3]、飯沼裕美[1]、石田勝彦[4]、居波賢二[2]、牛澤昂大[5]、大谷将士[6]、河村成肇[6]、北村遼[7]、近藤恭弘[7]、齊藤直人[8]、下村浩一郎[6]、竹内佑甫[9]、長谷川和男[7]、二ツ川健太[6]、三宅康博[6]、三部勉[6]、森下卓俊[7]、安田浩昌[10]、山崎高幸[6]、四塚麻衣[2]、
１ 茨大理工、２ 名大理、３ 名大 KMI、４ 理研、５ 総研大、６ KEK、
７ JAEA、８ J-PARC center、９ 京大理、９ 東大理、

ミューオンの異常磁気能率(g-2)は素粒子標準理論における基本的な物理量である。先行実験[1]での測定値は予測値から3.7σの乖離を示しており[2]、このズレが標準理論の破れを示唆する新しい物理現象に起因していると考えられている。

J-PARC ミューオン g-2/EDM 実験[3]では、ミューオン g-2 のズレを先行実験とは異なる手法で高精度測定することを目標にしている。実験技術要素の一つとして、この実験では熱エネルギー（25meV）程度の超低速のミューオンを、線形加速器で212MeV まで加速することで、指向性の良い低エミッタンスのミューオンビームを生成する。

ミューオン線形加速器の開発において、2017年には初段加速器であるRFQを用いた世界初のミューオンRF加速を実証、さらに横方向のビームプロファイル測定を実施した。次の段階としてRFQ後段の加速器での加速試験を計画しているが、後段加速器への円滑なビーム入射のためには、RFQによって324MHzで加速されたミューオンのバンチ構造を測定する必要がある。そこで、MCP検出器を用いた高時間分解能（30-40psec）縦方向ビームプロファイルモニターを開発し、2018年11月にはMLF-D2にて、このモニターを用いて加速ミューオンバンチ構造を測定した。

本ポスターでは最新の実験結果および解析について報告する。

[1] G. W. Bennett *et al.*, Phys. Rev. D73, 072003 (2006)
[2] A. Keshavarzi *et al.*, Phys. Rev. D 97, 114025 (2018)
[3] M. Abe *et al.*, arXiv:1901.03047 (2019)

PF-BL11D

酸化物膜付加ボロン K 発光(183 eV)対応 軟 X 線ラミナー型回折格子の回折効率評価

Evaluation of diffraction efficiency of soft X-ray laminar-type diffraction gratings for boron K emission (183 eV) by overcoating oxide layers

小池雅人[1]、羽多野忠[2]、ピロジコフ アレキサンダー[1]、寺内正己[2]、
浮田龍一[3]、西原弘晃[3]、笹井浩行[3]、長野哲也[3]
1 量研量子ビーム、2 東北大多元研、３島津デバイス

表面物質が Ni の軟 X 線ラミナー型回折格子（刻線密度：1200 本/mm、溝深さ：14 nm、ディユーテー比: 0.4）上に TiO_2 又は CeO_2 膜を堆積し B-K 発光(183eV)において 1 次光の回折効率が極大となる膜厚と入射角を数値計算により探索し、それぞれ最適膜厚が 25.8 nm と 31.5 nm 及び最適入射角が 84.360°と 82.840°の値を得た。この結果に基づき回折格子に上記の酸化物膜を付加した。TiO_2 と CeO_2 の膜厚の実測値はそれぞれ 22.0 nm と 30.2 nm であった。放射光(PF-11D)を用いてそれぞれの回折格子の回折効率の入射角依存性を測定した結果、183 eV において従来の Ni 回折格子を入射角 87.07°で用いる場合に対して、回折効率と受光立体角の増加により最大で分光された光量が 2.4 倍(TiO_2、入射角：85.262°)、3.8 倍(CeO_2、入射角：84.492°)に増加する結果を得た。

本研究の一部は東北大学多元物質研究所先端計測開発センター平成 28～29 年度 CAMS プロジェクト基金から助成（研究題目名「極端紫外線回折格子の高回折効率コーティング法の開発」）を受け実施した。また、本研究の回折効率測定は高エネルギー加速器研究機構物質科学研究所放射光科学実験施設 BL-11D において放射光共同利用実験課題番号 2016G144, 課題名「極端紫外線領域の低入射角高効率回折格子の開発」(2016 年 4 月～2018 年 3 月）の一部として実施した。

BL-18B

Indian Beamline at Photon Factory- a Multipurpose hard x-ray Station

G. Das[1], A. Bhattacharyya[1], M. K. Mukhopadhyay[2], C. Narayana[1] and M. K. Sanyal[2]

[1]Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bengaluru, Karnataka-560064, India

[2]Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, West Bengal-700064, India

The Indian beamline (BL-18B) has been constructed at photon factory synchrotron radiation facility with an experimental emphasis on various x-ray spectroscopic probes for material science applications. The beamline is installed on a bending magnet source with a working x-ray energy range of 7-20 keV. The optics of the beamline comprises of a double-crystal monochromator with Si (111) symmetric and asymmetric crystals. BL-18B equipped with a four circle goniometer and an eight circle goniometer. The beamline offers a combination of different x-ray spectroscopic probes, e.g. x-ray diffraction, x-ray reflectivity, diffuse scattering, small angle x-ray scattering and etc. We describe various salient features of the BL-18B experimental station and the detailed description of its capabilities through the measured results, obtained for various materials.

Acknowledgment: The Indian Beamline project at Photon Factory has been funded by Department of Science and Technology, Government of India with Jawaharlal Nehru Centre for Scientific Advanced Research as nodal institute. The authors would like to thank Prof. R. Kumai and other KEK staffs for their support in this development of the beamline.

PF

無酸素 Pd/Ti を用いた非蒸発型ゲッターポンプの開発
Development of non evaporating getter pump using oxygen-free Pd / Ti.

○菊地貴司 1，宮澤徹也 2，西口宏 3，間瀬一彦 1,2
KEK 物構研 1，総研大高エネ 2，（有）バロックインターナショナル 3

非蒸発型ゲッター（NEG）ポンプはオイルフリー、振動フリー、省エネルギーといった特徴があり、放射光源、ビームラインなどの超高真空の維持に広く使われている。最近我々は新しい NEG である無酸素 Pd/Ti を開発し、H2 と CO を排気できることを確認した（図1）。さらにICF203フランジ、パイプ、底板、9 枚の仕切板、支板から構成される真空容器（図2）の内面に無酸素 Pd/Ti を成膜して、新しい NEG ポンプを開発した。本 NEG ポンプは 150℃で 12 時間ベークすることにより活性化でき、汚れに強く、ダストを生じない。オリフィス法で初期排気速度を測定したところ、H2 に対しては約 680 L/s、CO に対すては約 900 L/s であった。また、大気導入と活性化を 9 回繰り返しても排気速度が低下しなかった。本NEGポンプは、電流導入と専用電源が必要なく、ベーキングの際に活性化でき、寿命が長い。放射光光源やビームラインに利用すればコストを大幅に削減できる。

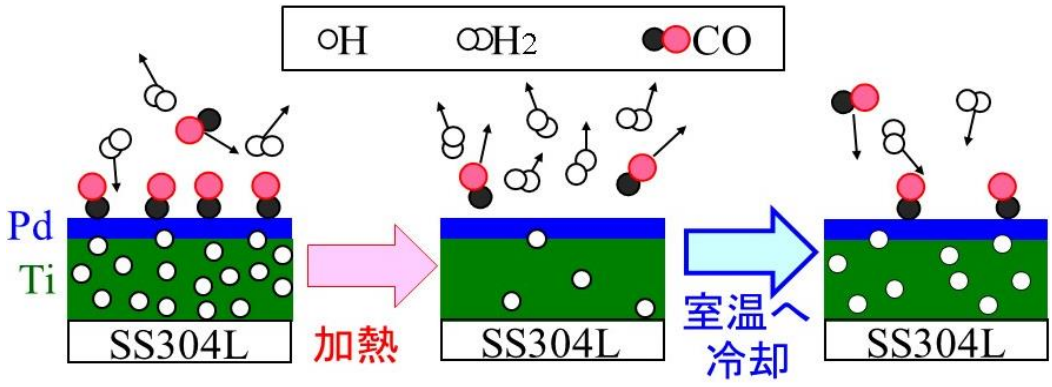


図１． 無酸素 Pd/Ti 薄膜の H2、CO 排気メカニズム

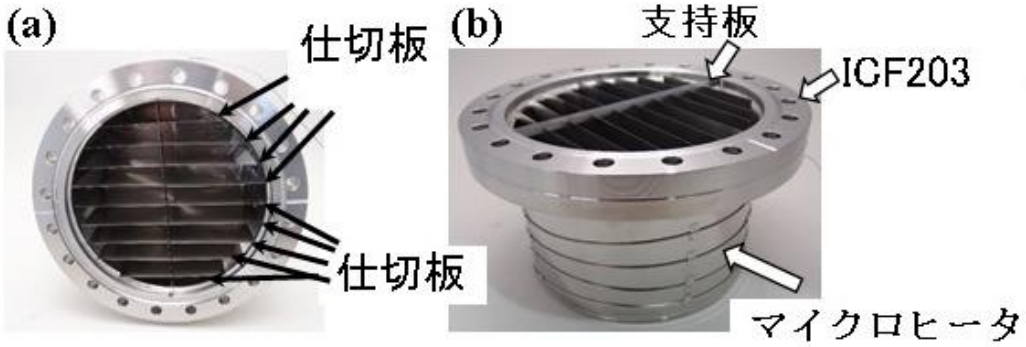


図２． NEG ポンプ用真空容器の写真

中性子反射率計 SOFIA における集光ミラー・検出器開発 4
Development of Focusing Mirror and Detector for Neutron Reflectometer SOFIA (4)

山田悟史[1], 細畠拓也[2], 日野正裕[3], 藤原健[4],
堀耕一郎[1], 根本文也[1], 佐藤節夫[1], 山形豊[2]
[1]KEK, [2]理研, [3]京大, [4]産総研

中性子反射率法は物質の界面で反射された中性子を計測し、その干渉から数 nm～数百 nm スケールにおける深さ方向に対する散乱振幅密度の分布を観察する手法である。中性子は物質透過性が高く、物質に内在する「埋もれた界面」を容易に評価することが可能な上、重水素化ラベル法を用いることによって特定の部位にコントラストを付けて観測できるというメリットがある。

J-PARC MLF の BL16 に設置された試料水平型中性子反射率計 SOFIA は大強度パルス中性子ビームを生かした短時間測定と低いバックグラウンドを特徴とする装置である。また、2 次元検出器を利用した入射角分布の補正や非鏡面反射測定やダブルフレームモードを利用した時分割測定における wide-Q 領域測定、測定プログラムにおける入射ビーム強度に対する最適化や試料アライメントの自動化などを実装しており、高いスループットと利便性を兼ね備えている。一方、光学系や検出器についてはそれぞれダブルスリットコリメーションと ^{6}LiF/ZnS シンチレーターを採用したコンサバティブなもので、改良の余地が残されている。これに対し、我々は現在集光ミラーによる光学系、および ^{10}B コンバーターと GEM を組み合わせた検出器の開発を行っている。

集光ミラーによる光学系は一次元楕円ミラーを用いて試料集光を行うことにより、小さな面積の試料に対して大きな発散のビームを利用することを目的とする。これは、ビームサイズと同時にビーム発散も同時に小さくする必要があるダブルスリットコリメーションに対する大きなアドバンテージで、固液界面など試料の一部にしかビームを照射できないような測定において測定効率の向上が期待できる。我々は、集光ミラーの素材として NiP めっきを施したアルミ材を採用し、半値全幅 0.17 mm のビームサイズを達成することに成功している。検出器については ^{10}B が中性子をキャプチャーする際に生じる荷電粒子を GEM で検出する、ピクセル読み出し型の 1 次元検出器を開発中である。この際、中性子の吸収率を上げるためにコンバーターの厚みを増やしすぎると、荷電粒子が自己吸収されてしまうという問題が生じる。これに対し我々は、ピュアな B 薄膜に Ti をコートしたコンバーターに中性子を斜入射することで B 密度と実効的な厚みを増やし、検出効率を向上させることに成功した。

当日の講演では、最新版の集光ミラー、および検出器の開発状況と実験結果について発表する予定である。

KEK-PF 真空ゲージシステムの現状
Current status of KEK-PF vacuum gauge system

石井晴乃[1]、小菅隆[1]、仁谷浩明[1]
1 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物質構造科学研究所では放射光実験施設としてフォトンファクトリー(PF)と PF-AR の 2 つの電子蓄積リングと 30 本のビームラインを運用している。各ビームラインは放射光を実験試料へ導くための配管や光学機器等で構成されている他、安全かつ正常に実験を行うためのインターロックシステムが設けられており、インターロックシステムはシャッターやハッチの扉などの開閉状態などを感知するセンサー等とプログラマブロジックルコントローラ(PLC)で構築されている。インターロックシステムに取り込まれるステータスの一つとしてビームラインの真空度があり、ビームラインの真空を保つことは放射光を使った実験を行うためには非常に重要である。インターロックシステムに取り込まれる真空度のステータスは真空計測機器の異常や真空度が著しく低下した際に変化し、真空を保護するようにインターロックが働く仕組みになっている。また、KEK-PF ではビームラインの真空度をビームラインにつき数台から十数台のセンサーとそれにつながる真空ゲージコントローラを用いて計測しているが計測した結果を記録するような機能はないため、真空悪化が起こった際にそれが起こった原因の解明するための情報が非常に少なかった。我々は真空度を記録することは原因の早急な解明と解決に非常に役立つと考え真空ゲージコントローラをモニタリング、制御するシステムを構築した。本システムは制御ソフトウェア Simple Transmission and Retrieval System(STARS)を利用し、ネットワーク経由でゲージコントローラを制御するシステムで、システムを経由して得た真空度や通信の履歴は制御ソフトウェアが構築されている制御 PC に蓄積される。また、蓄積されたデータを利用しビームラインの真空度等を簡単に確認できるよう GUI も作成した。
現在、本システムは PF と PF-AR の半分以上のビームラインに導入されており、早期なトラブルシューティングを実現するなど実績も上げている。

PF、BL-20

BL-20 ビームラインインターロックシステムの更新
Replacement of BL-20 Beamline Interlock System

小菅隆[1]、石井晴乃[1]、斉藤裕樹[1]、仁谷浩明[1,2]
[1]高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
[2]総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科

Photon Factory（以下 PF）では、ビームライン毎に「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」を目的としたビームラインインターロックシステム（BLIS）が設置されている。現在、PF には 30 のビームラインがあり、BLIS の導入時期もさまざまである。BLIS の安定な動作のためには随時保守を行うこと不可欠であるが、BLIS の老朽化を見越した定期的な更新作業も必要である。BLIS の更新は計画的に進められているが、その際の労力を含むコストの削減は非常に重要である。

これまで、我々は BLIS 設計の自動化や BLIS を制御する Programmable Logic Controller（PLC）のプログラム作成の自動化などを行ってきた。これら自動化については大きな成果を上げており、システム設計に約一ヶ月かかっていたのを約一週間に、PLC プログラム作成に数ヶ月かかっていたのを数日程度に短縮する事に成功した。また、経費面でも最新の BLIS では従来のものに比べて約半分となっている。

今回我々は PF-2.5GeV リングに設置されたビームライン BL-20 の BLIS 老朽化に対応するため、更新作業（図 1）を行った。ここでは、BLIS 設計の自動化や PLC プログラム自動作成の詳細と、実際の BL-20 BLIS 更新作業について報告する。

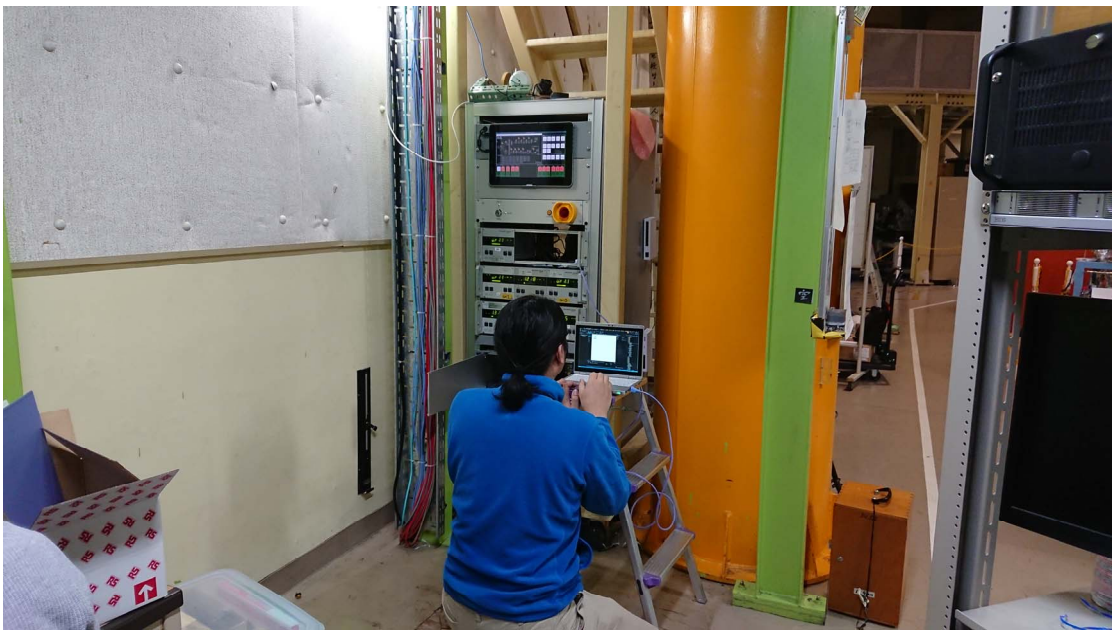


図 1. BL-20 ビームラインインターロックシステム更新作業の様子

MLF 先進計算環境整備 2018
MLF advanced computational environment in 2018

中谷健[1]、稲村泰弘[1]、伊藤崇芳[2]、岡崎伸生[2]、森山健太郎[2]、笠井聡[2]、
瀬谷智洋[3]、安芳次[3]、大下英敏[3]、大友季哉[3]
1. J-PARC センター、 2. CROSS 中性子科学センター、 3. KEK

J-PARC 物質・生命科学実験施設（MLF）では、昨年度に引き続き MLF の各ビームラインのデータ収集システム（DAQ システム）により取得される実験データを J-PARC 研究棟サーバー室の共通ストレージへ高速に転送・記録する MLF 先進計算環境（図 1）を整備中である。今年度の整備項目は以下の 3 点である。

(1) ビームラインネットワーク
(2) ファイル共有システム
(3) 監視システム

(1)は、昨年度整備した建屋間高速ネットワークを各ビームラインキャビンまで延伸する。各キャビンへ 10Gbps の光ファイバーを敷設し、末端に専用ネットワークスイッチを整備して、各ビームラインの DAQ システムと共通ストレージを高速に接続する。(2)は、共通ストレージをファイバーチャンネル化し、共通ストレージに対して高速でかつ並行ファイルアクセスを実現する。ファイル共有システムにより、各ビームラインの計算機は、ローカルディスクと同等に共通ストレージを取り扱うことが可能となる。(3)は、MLF 先進計算環境構成機器のトラフィックを可視化し、ビームライン毎の通信独立性を保ち、情報セキュリティ監視を行うため、リアルタイムでシステム内の通信状況を把握し、可視化する。また、セキュリティインシデントへの対応としてセキュリティアラート等を保存及び表示する仕組みを備える。

本発表では今年度整備詳細と来年度以降の展開予定について報告する。

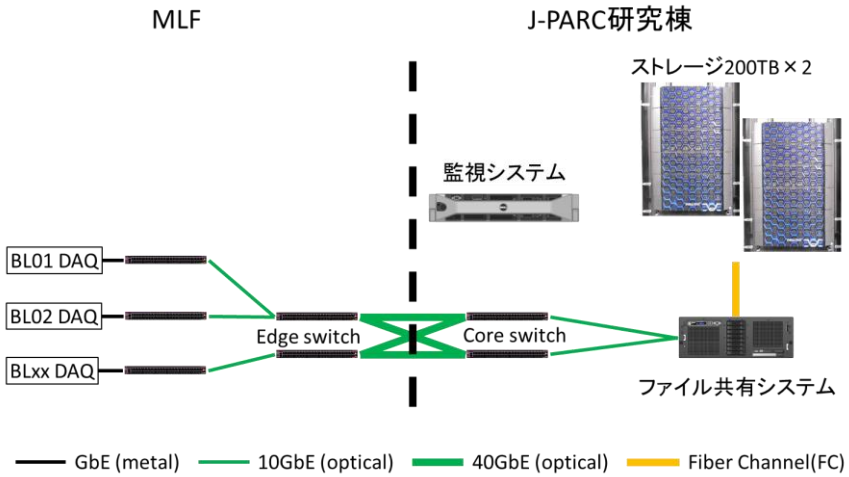


図1　MLF 先進計算環境構成

MLF-BL21

高強度全散乱装置(NOVA)のための ラジアルコリメーターの性能実証
Performance demonstration of a radial collimator for high intensity total diffractometer, NOVA

角田茉優[1]・大友季哉[1,2,3,4]・本田孝志[2,3,4]・池田一貴[2,3,4]・
大下英敏[2,4]・神原理[4]・馬場充[1]
(茨城大大学院理工学研究科[1]・KEK 物構研[2]・
総研大[3]・J-PARC センター[4])

J-PARC MLF で稼働している高強度全散乱装置（NOVA）は、様々な試料環境を用いた実験を行なっている。高強度であることを活かした短時間測定も可能となっているが、試料環境によっては輻射熱シールドや真空容器などからのバックグラウンドが高くなり、高強度を活かしきれなくなる。バックグラウンド低下のための効果的なデバイスとして、遮蔽材として 50 μm 厚さのカドミウムを用いたラジアルコリメーターを 90 度検出器バンクに限定して導入し、その遮蔽性能の実証試験を行なった。その結果、バナジウム高温炉では若干バックグラウンドが残存するものの妥当な静的構造因子と 2 体分布関数が得られることを確認した。2K 冷凍機では、アルミニウム真空窓からの Bragg ピークが 90 度検出器バンクの散乱角 83°～103°以外の低角側と高角側で除去できないことがわかった。これは、低角側と高角側散乱に対して透過する遮蔽プレートの枚数が少なく、遮蔽能力が不十分であるためと考えられる。バナジウム高温炉、2K 冷凍機とも、絶対値としては、多重散乱補正などの追加的補正を検討する必要があるものの、ラジアルコリメーターが全散乱測定に利用可能で実証することができた。講演では、ラジアルコリメーターによるバナジウム高温炉および 2K 冷凍機のバックグラウンド低減効果、静的構造因子 S(Q)導出へのラジアルコリメーターの影響について報告する。

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 of BL15(TAIKAN)

森川利明[1]、高田慎一[2]、廣井孝介[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、4 T 超伝導マグネット用の ^{3}He 冷凍機を導入した。これにより、これまでの最低温度であった 1.6 K を下回る 0.3 K での測定が可能となった。また、高精度ガス/蒸気吸着量測定装置(MicrotracBEL 社製 BELSORP-max)のビームラインでのコミッショニングを行い、今後のユーザー利用に向けた整備を行った。
既存の試料環境機器に関しても、レオメータ(粘弾性測定装置、Anton-Paar 社製 MCR302)用のセル開発（小型セル（微量試料測定用）、Ti 製ボブ（high-q 対応用））、引張試験機の調温調湿環境での測定対応、試料交換機の高温・低温環境での測定対応など、高度化を進めた。
BL15 で保有する試料環境機器以外でも、高温温調用セルを用いた FT-IR/SANS 同時測定など、ユーザーの要望、持込機器に合わせた実験サポートも行った。

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、2018 年度は小角、中角、高角、背面の 4 つの検出器バンクの内、小角バンクの検出器の増設を行った。小角バンクの検出器充填率は 100%に到達し、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。

MLF-D2

ミューオン g-2/EDM 実験における新解析手法に向けたスピン反転装置の開発
Development of muon spin rotator for a new analysis method of the muon g-2/EDM experiment

安田浩昌 [1], 飯沼裕美 [2], 大谷将士 [3], 河村成肇 [3], 北村遼 [4], 近藤泰弘 [4], 齊藤直人 [3], 須江祐貴 [5], 中沢雄河 [2], 三部勉 [3], 山崎高幸 [3]
1 東大理、2 茨大理工、3 高エ研、4 原研、5 名大理

ブルックヘブン国立研究所で行われた先行実験[1]より、ミューオンの異常磁気モーメント（g−2）の実験値と標準模型による計算値との間に3σ を超える乖離の存在が指摘されている[2]。この乖離は標準模型を超えた物理の存在を示唆しており、その検証のため、より高精度な測定が求められている。

J-PARC muon g−2/EDM 実験では、室温ミューオンを加速した低エミッタンスミューオンビームを用いた先行実験とは全く異なる手法による測定を行う[3]。本実験では加速初期段階においてミューオンスピンを反転することが可能である。このスピン反転したデータから、図１のように先行実験とは異なる解析手法を取ることが可能になり、時間依存する系統誤差を抑制できる。

本実験で要求されるスピン反転装置は低エミッタンスを保ったままスピン反転する必要がある。現在、スピン反転装置として図2で示した Wien-filter 型を検討している。Wien-filter は 電極と磁石の二つの要素で構成されており、電場と磁場をそれぞれビームの横方向にかけることでビーム軌道を維持したまま粒子のスピンを回転することができる。しかし、電場と磁場分布の差が大きいとエミッタンス増大が大きくなるため、これを少なくするように設計をする必要がある。

本講演ではミューオンスピン反転装置の設計及びミューオンビームを使ったエミッタンス増大の小さいスピン反転の原理実証の計画について報告する。

$$N(t) = N_0 e^{t/\gamma\tau}[1 - PA\cos(\omega_a t + \phi)] \quad A(t) = \frac{N^o(t) - N^p(t)}{N^0(t) + N^p(t)} = -PA\cos(\omega_a t + \phi)$$

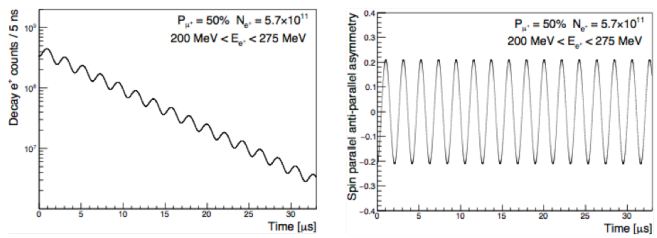


図1 従来の解析手法（左）とスピン反転法による解析（右）

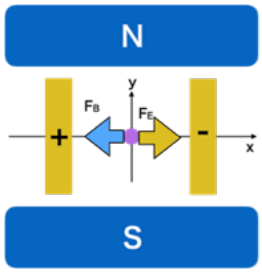


図2 Wien-filter の概要図

[1] G.W.Bennett *et al.*, Phys. Rev. D73, 072003(2006)
[2] A. Keshavarzi *et al.*, Phys. Rev. D97, 114025(2018)
[3] M. Abe *et al.*, arXiv:1901.03047 (2019)

MLF-BL17

J-PARC MLF 偏極中性子反射率計「写楽」の現状
New Equipment of the Polarized Neutron Reflectometer “SHARAKU” at the J-PARC MLF

笠井 聡[1]、曽山 和彦[2]、青木 裕之[2,3]、山崎 大[2]、宮田 登[1]、阿久津 和宏[1]、花島 隆泰[1]
１ CROSS 中性子科学センター、２ 原子力機構 J-PARC センター、3 高エネ機構物構研

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。2018 年度、我々は写楽の付帯装置に関して、実験の利便性向上を目指し、主に2点の開発を行った。

１点目の装置開発として、より長波長側の測定を行う為に、MLF タイミング信号と中性子チョッパーより、ダブルフレーム用タイミング信号を発生させる回路を製作した。また、タイミング信号を利用し、高速アライメントを行えるオートスキャン機能を開発した。従来は、ビームスキャン時にビーム停止が発生すると、スキャンが失敗していたが、この開発により自動化への道筋が開けた。

２点目の装置開発として、IROHA フレームワークへシリアルポート用の汎用デバイスを追加し、様々な機器へ対応出来る仕組みを構築した。この仕組みにより、直進ステージによる自動の試料交換が可能となり、前出のスキャン機能との組み合わせで、BL17 における自動実験可能な範囲を大きく広げられた。また、シリアルポートで制御可能な持ち込み機器も、制御の自動化が可能となり、より柔軟な試料環境となった。

発表では、上記2点の装置開発と共に、2018 年度から実験にて利用している、データ収集ソフトウェア DAQ(Data AcQuisition)と、リアルタイムで実験データへアクセスできる Redis (Remote Directory Server)データベースを使用した、オンラインモニタなどのソフトウェア開発の現状について説明する。

計算機実験

回折パターンデータベースの構築と機械学習による結晶構造予測
Development of Diffraction Patterns Database and Crystal Structure Prediction by Machine Learning

鈴木雄太[1,2]，日野英逸[3]，小嗣真人[1]，小野寛太[2]
1.理科大、 2.高エネ研、 3.統数研

結晶構造は物質の最も基本的な特性であり、この同定のため粉末 X 線回折（XRD）や粉末中性子回折（ND）が広く用いられている。測定の自動化・効率化が進む一方で、測定データの解析は熟練者による試行錯誤によってなされるため、測定データから効率的に知識を抽出する手法の開発が課題となってきた。

本研究では、熟練した研究者が回折パターンから直観的におおよその結晶構造を推定できることに着目し、大量の回折パターンから機械学習モデルを訓練することで XRD・ND パターンから直接結晶構造を高速に予測することを試みた（図 1）。このために無機結晶構造データベース（ICSD）から XRD・ND パターンを計算するためのソフトウェアを材料解析用ソフトウェア pymatgen の拡張として開発し、これを用いて約 20 万物質について回折パターンの網羅的計算を行い、XRD・ND データベースを構築した。これを学習用データセットとして、結晶構造（結晶系・空間群・格子定数）を予測する機械学習モデルを Random Forest により構築した。回折パターンを表現する特徴量として、0˚-90˚の2θ領域におけるピーク本数および、低角側から順に 10 本のピーク位置を用いた。

構築した機械学習モデルによる XRD パターンからの結晶系（7 クラス）・空間群（230 クラス）の予測精度（正答率）は、それぞれ 93.34 %, 84.03 %であり、非常に高い性能を示した。これらの予測は一般的 PC を用いて回折パターン 1 本あたり 1 ms 以下で実行することができる。今後は、シミュレーション・ハイスループット実験・機械学習を組み合わせ、物質からの知識発見を目指した研究に取り組んでいく。

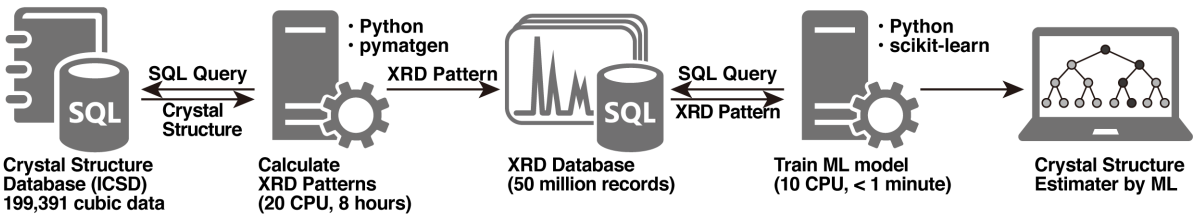


図 1　本研究で提案するデータ解析ワークフローの概念図

PF-BL-1A, BL-17A, NE3A,

Photon Factory における 包括的 MR-nativeSAD パイプライン COMPASS の開発

○小祝 孝太郎[1]・山田 悠介[1]・千田 俊哉[1]
（1 高エネ機構物構研 PF）

近年タンパク質 X 線結晶構造解析は、スクリーニング用途としても利用されており、 その自動化の需要が一層高まっている。そのため多くの放射光施設では、自動測定・解析システムを構築し、ハイスループットで結晶構造を解析する技術開発が行われている。

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 線回折データを自動で処理し、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、その後の解析工程である、位相決定、モデル構築、精密化は膨大な時間と労力を要する工程であり, その一連のパイプライン化は構造解析をスクリーニングとして大規模に展開する場合には必須である.

こうした現状において、native SAD による構造解析は重原子誘導体を作成せずに位相を決定することができ、また、MR-native SAD は、実験によって得られた位相と分子置換法 (MR) によって得られた位相を組み合わせることで、native SAD のみによる位相決定よりも少ないデータで、モデルバイアスがない電子密度図を計算することが可能である。

今回我々は、単一もしくは複数の XDS_ASCII.HKL、MR 法に用いるモデル、標的タンパク質配列ファイルを入力することで、自動で XSCALE と XDSCONV によるデータ処理、MOLREP と REFMAC5 による部分構造の決定、MR-native SAD 構造解析を行う包括的なパイプライン COMPASS を構築した。

COMPASS には、ピークサーチプログラム PEAKMAX、自動精密化プログラムに REFMAC5、Density modification プログラム PARROT、自動モデル構築プログラム BUCCANEER、phenix.autobuild からなる独自開発中の MR-native SAD 構造解析パイプラインを組み込むことで、現在公開されている MR-SAD パイプライン phaser-EP と CRANK2 と比較して、より精度の良いモデルを安定して出力することに成功した。

本発表では、ケーススタディを用いた COMPASS の実行結果からその有用性を紹介するとともに、今後の Photon Factory に於ける X 線結晶構造解析の自動化に向けての議論を行う。

MLF-BL09

BL09 の DAQ システム更新
Update of BL09 DAQ system

瀬谷智洋 [1], 大下英敏 [1], 安芳次 [1], 米村雅雄 [1],
塩家正広 [2], 六本木達矢 [2], 南波薫 [3]
1 KEK 物構研, 2 Bee Beans Technologies, 3 WDB 株式会社

運用開始から 8 年が経過した MLF BL09 の計算機システムの更新を行った。今まで DAQ（Data AcQuisition）用計算機として 16 台のサーバーと、GPFS（General Parallel File System）を中心とするストレージシステムを使用してきたが、新しい DAQ のシステムでは、調達コスト、運用コスト削減のためサーバーの数を半分に減らした。また GPFS から NAS（Network Attached Storage）に置き換える事により、ストレージシステムの大幅なコスト削減を行った。

更に、KVM（Kernel-based Virtual Machine）を使用した仮想化環境を本格的に導入し、インストール作業やソフトウエアのバージョンアップについて、大幅な簡素化を行った。

OS には CentOS7.4 を使用し、全てのサーバーで KVM の仮想環境としてシステムを構築している。

DAQ-Middleware は 1.5.0 を使用し、測定データの書き出し先は、NFS（Network File System）マウントした NAS に対して行っている。

また、オンライン解析を実現するため、Redis の pub/sub 機能を利用した。DAQ-Middleware の PublisherMlf0 コンポーネントを使用し Redis に対し Publish している。Subscriber を使用し、Redis からデータを受け取り、実験中でもリアルタイムに解析が行える環境を整えた。

発表では、新しい DAQ システムの概要と、旧システムとの比較、試験結果などについて述べる。

BL-11A

200素子超伝導検出器を用いた軟X線蛍光収量XAFS装置の開発

Development of 200-pixel superconducting detector array for fluorescence yield XAFS apparatus

志岐成友[1]、藤井剛[1]、浮辺雅宏[1]、藤澤優一[2]、田井野徹[2]、北島義典[3]
産総研[1]、埼玉大[2]、高エネ研[3]

我々は、微量軽元素の局所構造解析の実現を目的として、超伝導検出器を用いた蛍光収量法によるX線吸収分光装置を開発し、産総研微細構造解析プラットフォームの分析装置の一つとして公開・運用している。前記分析装置では分光検出器として100素子超伝導トンネル接合アレイ検出器を用い、有感面積 1mm^2、エネルギー分解能 12 eV FWHM @ 392 eV、計数率 500 kcps @分解能20eVを実現している。利用可能なビームラインはBL-11A, 11B, 13A, 16Aである。これまでに、微量成分の吸収スペクトル測定としては、SiC 中の窒素ドーパント（300ppm）の分析を実施したが、更に低濃度の微量成分分析や、高濃度（1000ppm 以上）試料の高スループット分析を実現し、本分析装置の適用範囲を拡張するため、素子数増大（2倍）、および、単一素子面積拡大による分析装置の感度向上に取り組んだ。

素子数向上に関しては、具体的には、クライオスタット内の配線数を従来の倍の 200 ペアとし、プリアンプ・デジタイザを従来の 100 チャンネルから 160ch に増やした。BL-11A で動作検証を行い、115ch が X 線検出器として正常に動作し、XAFS 測定に利用できることを確認した。動作しなかった 45ch のうち、30ch はプリアンプの発振が原因である。残りの 15ch は配線不良、および、検出器のショートが原因である。今後これらへの対策を行い、また、プリアンプ・デジタイザを更に拡充して、動作する素子数を 160 以上とする。

また、素子面積向上に関しては、1検出素子のサイズを、従来100ミクロン角であったものを 160 ミクロン角とした 100 素子アレイを試作し、評価を行った。エネルギー分解能は Al-K 線(1487eV)に対して 27.5 ± 3.8 eV で、歩留まりは 84%である。同じ条件で試作した 100 ミクロン角の検出器と比べ、エネルギー分解能の劣化は 4 eV 、歩留まりは同じである。

この二つの取り組みを組み合わせることにより、4 倍の感度向上が期待される。

JAEA における 3He 中性子スピンフィルターの開発
Current status of the 3He spin filter in JAEA

奥平琢也[1]・奥隆之[1]・酒井健二[1]・猪野隆[2]・林田洋寿[3]・廣井孝介[1]・
篠原武尚[1]・加倉井和久[3]・相澤一也[1]
(JAEA[1]・KEK[2]・CROSS[3])

偏極 3He 中性子スピンフィルターは 3He ガスとアルカリ金属をガラスセルに封入した中性子偏極デバイスである。3He 原子核の中性子吸収断面積は大きなスピン依存性をもち、偏極した 3He ガスに中性子を透過させることにより、広いエネルギー範囲の中性子ビームを偏極させることが可能である。ガラスセルに円偏光レーザーを照射することによりスピン交換法(Spin Exchange Optical Pumping : SEOP)を用いて 3He 原子核を偏極させる。
現在 JAEA では J-PARC MLF で使用するための 3He 中性子スピンフィルターの開発を進めている。最近では、Frequency Sweep AFP-NMR を用いた高速、かつ、ロスの少ない 3He スピン反転技術や電子スピン共鳴法を用いた中性子ビームを使わない 3He 偏極率の評価システムなどを導入した。また、3He 中性子スピンフィルターを作成するための 3He ガス封入システムの開発も行い、JAEA において初めての 3He 中性子スピンフィルターの作成に成功した。現在では熱外中性子偏極のための大型 3He 中性子スピンフィルターの作成にも取り組んでいる。本発表では JAEA における現在の開発の現状について報告する。

PF BL-9A, 9C, 12C, 15A1, AR-NW2A, AR-NW10A

PF 硬 X 線 XAFS ビームラインにおける データベースシステムの構築
Development of the XAFS database system in PF

仁谷浩明
KEK-物質構造科学研究所・PF
総研大・高エネルギー加速器科学研究科

機械学習による自動解析などを効率よく進めるためには、ある程度の大きさで自由に利用できるデータソースがあることが理想である。XAFS 分野においては、スペクトルデータのデータベース化が他分野に比べて遅れており、現状ではデータを供給するためのインフラが整っていない。国内統一の XAFS データベース構築の議論も始まりつつあるが、テストケースとして PF 独自の自動データ蓄積・公開システムを開発し、試験運用している。このシステムは議論の進んでいる統一データベースとの結合にも柔軟に対応できるようになっており、ファイルベースのスペクトルデータベースと雑多なロギングを行うためのロギングデータベースの 2 種類を同時運用することで実現している。スペクトルデータベースに関しては XAFS 測定ソフトウェアからデータベースにデータファイルがダイレクトに転送されるシステムで、登録の際に XAFS 測定ソフトウェアが持っている情報をメタデータとして記録している。データベースには MariaDB を採用し、データの表示には Apache と PHP による Web インターフェースを備える。このスペクトルデータベースは 2 系統用意しており、1 つはデータ保全用の非公開データベースで、もう1つは一般利用者がアクセス可能な公開データベースである。ユーザーが公開を許可したデータは自動的にこちらにコピーが送られ、インターネット経由でのアクセスが可能である。一方で非公開データベースの方にはすべてのデータがユニーク ID とともに記録されているため、ユーザーがデータを破損した際のバックアップや、データが改ざんされていないことの証明などに利用が可能である。ロギングデータベースに関してはビームラインの計測機器の動作ログなどを時系列データベースとして記録している。こちらのデータベースにはビームラインの真空値やホール内気温などの日常的なデータも記録されている。データベースエンジンには InfluxDB を採用しており、データの可視化には Grafana を採用して Web ブラウザで簡単にデータを可視化できるように整備している。現在および過去のデータを簡便に閲覧することが可能なうえ、アラーム処理により異常値などを視覚的に判断できるようなシステム構成となっている。

PF BL-19A/B

PF BL-19 ビームラインの建設
Construction of PF BL-19 beam line

山下翔平、若林大佑、田中宏和、豊島章雄、武市泰男、
小野寛太、木村正雄、雨宮健太
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

フォトンファクトリーでは、軟 X 線領域の新しいビームライン BL-19 の建設を進めている。BL-19 では、APPLE-II 型アンジュレータ[1]を光源とし、可変偏角不等刻線間隔平面回折格子分光器[2]によって分光された 90-2000 eV 程度の高輝度軟 X 線を利用した実験を可能とする。コンパクト走査型透過 X 線顕微鏡（cSTXM）[3]を常設したＡブランチとフリーポートとなるＢブランチの二つで構成され、振り分けミラーによって容易に両者を切り替え可能である。Ｂブランチでは、STXM の標準スペクトル測定用に全電子収量法、蛍光収量法、透過法に対応した軟 X 線 XAFS 測定装置が利用可能であるほか、ユーザーによって持ち込まれた装置にも対応する。

2017 年度末に、物性研究所のビームラインとして長年利用されてきた旧ビームラインの解体を終え、2018 年度から本格的な建設作業を開始している。夏の長期停止期間中に挿入光源および光学素子の設置作業を進め、秋の運転期間では光導入試験を実施し、ビームラインに放射光を導入した。その後は光学系の焼き出しを継続しつつ調整を進め、19A/B ブランチ共に分光光の導入を行い、ガスの吸収分光による評価実験にまで至った。引き続き、調整を進め 2019 年度からの運用開始を目指す。

本発表では、夏の更新作業と秋の運転期間を利用したビームラインコミッショニングの結果を含めて、BL-19 建設の現状と今後について報告する。本建設は、国際競争力強化事業および新学術領域研究「水惑星学の創成」の支援を受けており、STXM を活用した研究は、産業界におけるイノベーション創出や、環境・地球科学分野での展開が計画されている。

[1] S. Sasaki et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, A **331**, 763 (1993).
[2] K. Amemiya and T. Ohta, *J. Synchrotron Rad.*, **11**, 171 (2004).
[3] Y. Takeichi et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 013704 (2016).

MLF-BL02

中性子背面反射型分光器 DNA の現状と近未来計画
Current status and upgrade plan of neutron backscattering spectrometer DNA

川北至信[1], 松浦直人[2], 富永大輝[2]、山田武[2]、小林誠[2]、中川洋[1,3]
1 J-PARC センター, 2 CROSS, 3 JAEA

DNA 分光器は、生体物質や高分子等のソフトマターの機能解明，電池材料，触媒材料等の機能性材料の開発研究，磁性物質の研究など広い分野で、ピコ秒からナノ秒に亘る原子や分子、スピンなどのダイナミクスの測定に利用されている[1]。

本発表では、DNA の現状と現在進めているアップグレードの計画について報告する。2018 年年末には、新型のパルス整形チョッパーへの更新により、これまで 225Hz に抑えざるを得なかった最大回転数を 300Hz へと上げ、設計エネルギー分解能が実現する予定であり、本発表においてエネルギー分解能の更新を報告できると期待している。

また来夏にはいよいよ Si311 アナライザーミラーをフルインストールする。それらの分光器そのもののアップグレードの他、ユーティリティー配管ステーションや分電盤の本体遮蔽体上への設置、3つの試料を自動交換できる試料スティック、高温対応 電流印加スティックの開発など、利便性を向上させる取り組みも進めている。それらの開発計画や整備状況を報告する。

References

[1] K. Shibata, N. Takahashi, Y. Kawakita, M. Matsuura, T. Yamada, T. Tominaga, W. Kambara, M. Kobayashi, Y. Inamura, T. Nakatani, K. Nakajima, and M. Arai, JPS Conf. Proc. 8 (2015), 036022.

高計数率な 3He-PSD システムの開発
Development of a High Counting Rate 3He Position Sensitive Detector System

佐藤節夫[1]、大川清文[2]、疋田憲之[2]、石澤和哉[2]、山口明則[3]、松浦貢[3]
（高エネ研[1]・東芝電子管デバイス[2]・クリアパルス[3]）

中性子検出器に於いて、3He ガスを使用した位置敏感型検出器（PSD）は、高信頼性で使い易く、欠かすことのできない検出器である。しかし、計数率が低く、大強度化していく中性子源に採用できない場合が多くなってきている。そこで、計数率を上げる研究開発を行い、3 割程度の損失で最高計数率535kcps が得られた。使用範囲を 200kcps までとしても、従来の PSD は 20kcps程度なので、10 倍程度の高計数率な PSD システムが完成できた。

PSD 内の電荷流動時間が短くなる方策と高速に計測できる処理回路の開発ができたことにより、高計数率が達成できた。図 1 に 40MHz サンプリングの波形データを示す。(a)のように、従来の PSD は遅い動作なので、帯域フィルタ ー時定数 0.5us のチャージアンプを使用していた。(b)のように、高速 PSD では時定数 0.05us を使用し、鋭いパルス幅が得られている。このパルス幅の狭さで高計数率化できた。

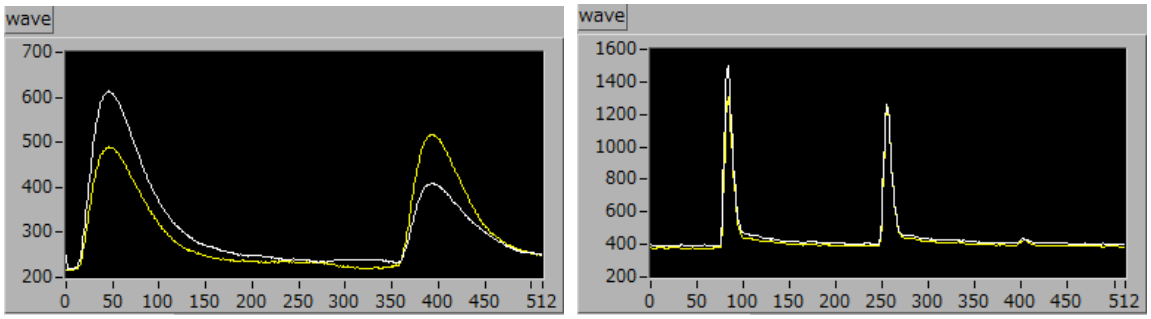


Fig. 1. (a) Old PSD pulse (b) New PSD pulse

MLF-BL06

J-PARC MLF BL06 における集光 TOF-MIEZE 分光装置の試行

Trial of the TOF-MIEZE spectrometer with focusing mirrors at BL06 at J-PARC MLF

船間史晃[1]、日野正裕[2]、小田達郎[2]、遠藤仁[3]、田崎誠司[1]
1 京大院工、 2 京大複合研、 3 KEK

中性子共鳴スピンエコー分光法は、中性子非弾性散乱法の 1 つであり、試料で起こる準弾性散乱に起因する中性子スピンの位相差を散乱強度の変化として測定し、試料の中間散乱関数を測定する分光法である。その一つである MIEZE（Modulated IntEnsity by Zero Effort）分光法は試料位置下流でスピン位相制御デバイスを必要としない。MIEZE 分光法は、小角散乱法や反射率法などの配置で中間散乱関数が測定可能なだけでなく、偏極解析も可能な特長を持つ。しかし定常中性子源での利用は中性子経路に大変過敏であるためその利用が制限されてきた。我々は、J-PARC のようなショートパルス中性子源で TOF 法を用いればその影響は大幅に軽減されることを実証した[1]。また最近実現した回転楕円集光ミラーを用いることで、試料集光による実効中性子強度の増加と中性子経路の精密評価の両方が可能となるため、集光 TOF-MIEZE 分光装置の開発を行っている。

Fig.1に集光 TOF-MIEZE 分光装置の概念図を示す。回転楕円集光ミラーをビーム進行方向(z軸)に垂直の鉛直方向(y軸)の上下に設置する。また試料後に散乱中性子を受けるための上下集光ミラーのセットを x-z 平面内に複数並べる。散乱方向(x軸)は集光ミラー幅で積分し、鉛直(y軸)方向に関しては入射、散乱中性子を共に集光することで、微小試料に対して高 S/N 比の実験が可能となる。また、散乱中性子の光路が集光ミラーにより決まるので、偏極解析も比較的容易に行える。本発表では、装置のコンセプトを示すと共に、J-PARC MLF BL06 VIN ROSE で行った予備実験の結果を報告する。

[1] T.Oda, et al., Review of Scientific Instruments 87(2016) 105124.

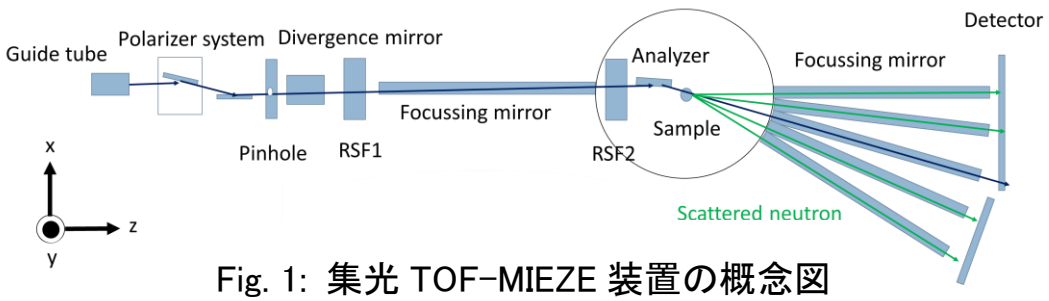


Fig. 1: 集光 TOF-MIEZE 装置の概念図

MLF-BL06

MLF BL06 VIN ROSE の MIEZE スピンエコー分光器
The MIEZE spin echo spectrometer at MLF BL06 VIN ROSE

小田達郎[1], 日野正裕[1], 遠藤仁[2], 大下英敏[2], 瀬谷智洋[2], 安芳次[2],
船間史晃[3], 川端祐司[1], 瀬戸秀紀[2]
1 京大複合研, 2 KEK 物構研, 3 京大院工

J-PARC MLF BL06 には，2 つの共鳴型中性子スピンエコー分光器があり，Neutron resonance spin echo (NRSE) と Modulation of intensity by zero effort (MIEZE) [1] と呼ばれている．MIEZE 型スピンエコー分光器では，RF 磁場を利用した共鳴スピンフリップによって，同一スピン固有状態にあってエネルギーの異なる中性子の重ね合わせ状態をつくる．これを観測すると得られる中性子強度の時間振動が，MIEZE 法のスピンエコーシグナルである．試料で起こる準弾性散乱によるシグナルのコントラスト低下から，試料のダイナミクスに関する情報（中間散乱関数 $I(Q, t)$）を得ることができる．

MIEZE 法では，試料に入射するビームは同一スピン状態にあるため，磁場的な外乱や試料でのスピンフリップがあってもエコーシグナルが失われず，強磁場等の様々な試料環境を導入することが容易になる．BL06 の MIEZE 分光器では，この特長を活かして磁性体のスピンダイナミクスなど，他のスピンエコー法では困難な測定対象に対してスローダイナミクス研究を展開していくことを目指している．

MIEZE 法で得られる高周波の時間振動を見るためには，検出器の高い時間分解能と細かい時間ビン幅（＜μs）でのデータの取り扱いが必要になる．パルス中性子源での MIEZE 法 （TOF-MIEZE） のための効率的なデータ解析方法の開発と検証を行っている．現状では MIEZE シグナルの解析については一連の測定後にオフラインで行っているが，EPICS システムを用いたデバイス制御とそれに連動したリアルタイムデータ可視化・解析のための計算機環境の整備を行っている．

発表では， これらの分光器整備の状況とこれまでに行った小角散乱体系での MIEZE スピンエコー測定の結果，今後の利用展開について述べる．

MLF-BL03

飛行時間法により収集された中性子回折データ処理ソフト STARGazer の現状

Status of the neutron time-of-flight single-crystal diffraction data-processing software *STARGazer*

矢野直峰[1]、山田太郎[1]、細谷孝明[1,2]、大原高志[3]、田中伊知朗[1,2]、日下勝弘[1]
1 茨大フロンティア・2 茨大工学部・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。主にタンパク質中の水素原子やプロトンの位置を決定し、反応機構を解明するために利用される。我々は中性子回折データ処理ソフト STARGazer をより使いやすくするとともに積分強度の精度を向上させるために開発を進めてきた。STARGazer は仮想化ソフト VirtualBox を用いることで、Window, Linux, Mac で使用することが出来る。インストールに必要なファイルとマニュアルはユーザーに配布している。STARGazer はデータ処理パートとデータ可視化パートに分かれている。データ処理パートでは GUI を用いて入出力ファイル名やフォルダ名を指定し、計算を実行出来る。データ可視化パートでは回折データ、ピークサーチの結果、UB 行列から予想したピーク位置を表示出来ると共に積分範囲の決定に用いる。

中性子測定に用いる単結晶は事前に X 線で格子定数と空間群が決定されていることがほとんどである。そこで、最近 FFT index 法を用いた格子定数既知の UB 行列決定法を実装した。これまで、複合格子の場合、ユーザーは単純格子とみなした時の格子定数を計算する必要があったが、その手間を減らすことが出来るようになった。また、統計値計算では分解能シェル毎の CC1/2 を出力できるようにした。

ヒストグラム化から強度データ出力までの手順をまとめたマニュアルを作成し、ソフトと共にユーザーへ配布している。ポスターでは STARGazer の現状について報告する。

参考文献

Yano *et al*. *Acta Cryst*. (2018). **D74**, 1041-52

MLF-BL02

中性子準弾性散乱用アルミニウムセルの腐食試験
Corrosion behavior of Aluminum cell for BL02

佐原雅恵[1], 富永大輝[1]
1 CROSS

中性子準弾性散乱、非弾性散乱では、アルミニウムが試料セルとしてしばしば用いられる。これは、アルミニウムが持つ長所である、非干渉性散乱が小さい、薄肉にしても割れない、比較的安価であるなどに起因する。MLF の BL02 は中性子背面反射型分光器である。この装置が持つ世界一の S/N 比などの優れた仕様により、近年、低濃度水溶液系のダイナミクス測定が盛んに行われている。

アルミニウムの水との相互作用について文献を調査すると、アルミニウムが必ずしも水に対して弱い訳でも強い訳でもないことが判る。アルミニウムは、通常 1-2 nm 程度の酸化膜（不動態膜）で覆われており、大気雰囲気下では、腐食などに強く安定である。一方、高温の水中下では、表面は厚い酸化アルミニウムが形成され、実験者が期待しない試料濃度変化を生じる。pH に対しては $4<pH<8$ 程度の非ハロゲン下では比較的安定である。従い、強酸、強アルカリ雰囲気下では、アルミニウム製のセルの溶解や腐食、また水素発生によるセルの暴発が起こりうる。

本発表では、はじめにアルミニウム/アルミニウム合金材の機械強度、腐食に対する基礎情報をまとめる。次に、中性子準弾性散乱・非弾性散乱でしばしば行われる温度依存性を中心に紹介する。特に、最近新たに判明した低温時における腐食について報告する。ユーザーフレンドリーなセルとして、”安価”に”簡便”に用いることができる試料セルの可能性、また様々な検討の結果判明したより良いアルミセルの洗浄方法についても併せて紹介する。

MLF-BL23

偏極中性子散乱装置 POLANO における 磁場環境機器の整備状況
Development status of magnetic field environment devices in Polarized neutron spectrometer POLANO

大河原学[1]、池田陽一[1]、横尾哲也[2,3]、金子直勝[2,3]、
菅井征二[2,3]、藤田全基[1]、伊藤晋一[2,3]
1 東北大-金研、2KEK-物構研、3 J-PARC センター

MLF－BL23 でコミッショニング中の偏極中性子散乱装置 POLANO における、磁場環境機器の整備状況について報告する。磁場環境機器は偏極中性子のスピンの向きを保持するための機器であり、POLANO では偏極子用のソレノイドコイル、磁場接続に用いられる縦磁場ガイドマグネット、試料位置に磁場を印加するヘルムホルツコイル(HC)、検極子用のマグネットハウジングが使用される。

これらの磁場環境機器の内、縦磁場ガイドマグネットと検極子用マグネットハウジングは真空槽内に設置が完了している。HC も真空槽内に設置される機器であるが、コイルに通電する際の発熱が大きな問題となる。そこで我々は HC を真空槽内に固定するフランジ自身を冷却し、フランジからの熱伝導により HC 本体も冷却するシステムを考案し、製作を行った。製作後の冷却性能試験の結果も問題なかったことから、現在は MLF 施設設置するための安全審査を進めている。ソレノイドコイルを含む偏極子も同様に安全審査を進めている段階である。

また、HC は縦磁場用の 1 組のコイルと横磁場用の 3 つのコイルで構成されており、それら 4 系統のコイルより発生する磁場をそれぞれ制御することで試料位置に任意方向の磁場を印加する機器である。しかし、実際の実験で使用する際は周囲の磁場環境機器による磁場の影響も考慮する必要がある。そのため、実機を用いたテストベンチで各コイルに流す電流値と発生する磁場の向きについて測定することで、HC の磁場校正を行った。さらに磁場条件毎の磁場接続についても確認を進めている。

当日は、磁場環境機器の現状の他、テストベンチを用いて行った磁場計測の結果についても報告を行う。

MLF-BL01

MLF 非弾性中性子散乱装置「四季」
Status of the Neutron Spectrometer 4SEASONS in MLF

梶本亮一[1]、中村充孝[1]、蒲沢和也[2]、稲村泰弘[1]、池内和彦[2]、
飯田一樹[2]、石角元志[2]、村井直樹[1]
1 JAEA J-PARC センター、2 CROSS 中性子科学センター

四季は数 meV～数 100 meV のエネルギー領域を最高約 5%のエネルギー分解能でカバーする非弾性中性子散乱装置である[1]。共用装置のひとつとして国内外のユーザーにビームタイムを提供し、2018 年にはスピントロニクス材料、鉄系超伝導体、熱電物質、*f* 電子系、トポロジカル物質等の分野の研究成果が生まれた[2–10]。

四季では低散乱角領域（<~30°）に上下左右に検出器が配置されていて磁気励起の測定に有利であることもあり、その利用は磁性・強相関系の研究が大半を占めていた。しかし、近年盛んとなってきた熱電物質や超伝導体のフォノン等の格子系の測定へも対応するべく、高散乱角領域への検出器の増設を進めている。一方、試料環境は標準環境の 4K 冷凍機に加えて ^{3}He 冷凍機等の MLF 共通試料環境の利用も増えつつあるが、さらに、最近 MLF 共通超伝導マグネットも利用できるように整備を行った[11]。今回の発表ではこうした最近の装置の利用状況や装置の高度化の状況等について紹介する。

[1] R. Kajimoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB025 (2011); H. Seto et al., Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj. **1861**, 3651 (2017); R. Kajimoto et al., Physica B, to be published.
[2] S. Shamoto et al., Phys. Rev. B **97**, 054429 (2018).
[3] T. Kim et al., Phys. Rev. B **97**, 201113(R) (2018).
[4] N. Murai et al., Phys. Rev. B **97**, 241112(R) (2018).
[5] R. Kajimoto et al., Sci. Rep. **8**, 9651 (2018).
[6] T. Xie et al., Phys. Rev. Lett. **120**, 267003 (2018).
[7] N. Metoki et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 084708 (2018).
[8] W. Yao et al., Nat. Phys. **14**, 1011 (2018).
[9] M. Ishikado et al., Sci. Rep. **8**, 16343 (2018).
[10] H. Tamatsukuri et al., Phys. Rev. B **98**, 174415 (2018).
[11] R. Kajimoto et al., Physica B, doi: 10.1016/j.physb.2018.11.065.

PF-AR

新しい PF-AR 基幹部コントローラの設計
Design of new PF-AR front end controller

○斉藤裕樹[1]、小菅隆[1]、石井晴乃[1]、仁谷浩明[1,2]
[1]高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所
[2]総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科

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では、2.5GeV の PF リング及び 6.5GeV の PF-AR リングで発生するシンクロトロン放射光と呼ばれる X 線、軟 X 線、真空紫外線を用いた様々な実験が行われている。実験ステーションへの放射光の導入及び遮断は、最上流にあるメイン ・ビーム・シャッター（MBS）や下流のシャッターの開け閉めによって行われ、それらのシャッターはビームライン・インターロックシステム（BLIS）によってコントロールされている。PF-AR では、基幹部と呼ばれる複数のシャッター、バルブ、真空計、各種センサー（PF で言うMBS の部分）もBLIS で管理している。PF で使われているBLIS と互換性を保つため、2001 年に小型プログラマブル・ロジック・コントローラ（PLC）とステータス表示/操作用に PLC 用タッチパネルを使用した、コンパクトなPF-AR 基幹部コントローラの作成を行った。その後も I/O の増設、筐体の改良やタッチパネルの大型化等、改修を行いながら計 8 台を作成して運用している。しかし老朽化が進み、PLC やタッチパネルの互換性の高い後継機は無く、タッチパネル用ソフトウェアも Windows7 までしか対応しない事が分かった。そこで、これを機に新設計の基幹部コントローラを Windows7 サポート終了時期 2020 年までに作成し、導入する事となった。現在は設計段階だが従来の基幹部コントローラとの大きな違いとして、ステータス表示/操作をタッチパネルではなく、放射光科学研究施設のビームライン制御で広く使用されているソフトウェア STARS（Simple Transmission and Retrieval System）を使用して、ネットワーク経由で一元管理を行う事である。

MLF-BL01,BL02,BL11,BL14,BL15,BL19,BL21

MLF 中性子データ処理環境「空蝉」最新トピック 2019
The latest topics of 'Utsusemi', data reduction software at MLF, J-PARC in 2019

稲村泰弘[1]、中谷健[1]、伊藤崇芳[2]、安芳次[3]、大下英敏[3]
1. J-PARC センター、 2. CROSS 中性子科学センター、 3. KEK

「空蝉」は、J-PARC, MLF における中性子散乱用データ処理・解析可視化環境の一つであり、多くのビームラインで導入されているソフトウェア群である。特にデータ処理機能の面では、MLF が採用したデータ収集方式であるイベント記録方式の活用をいち早く成功させてきた。例えば今や世界のスタンダードな測定として広まった非弾性散乱 Multi-Ei 手法や単結晶試料の多次元データ測定・可視化手法を実現させ、また最近ではリアルタイムデータ処理(Live Data Reduction)の開発などを行っている。

その一方で空蝉自身のコードは、遡れば MLF にて中性子初ビームが生成される以前から継続的に開発され、かつユーザーに使用されてきたため、特にユーザーに対するインターフェースのベースとなっているスクリプト言語（Python）のバージョンが古くなっている。 最新の計算機の環境、特に OS（Linux や Windows, MacOS）などの環境にそぐわなくなってきた。そこでこの数年ほどかけて Python の新しいバージョン（Python 3）で動作するように対応させてきた（「空蝉 4」）。特に汎用データプロッタの部分を分離し「夕顔」と呼ばれる汎用データプロッタソフトウェア群（MLF で開発）に含めて役割分担を明確にすることで、空蝉の構造がよりシンプルとなり、開発のみならずユーザーから見た使い勝手の向上を狙っている（図1）。

本発表ではその開発の進捗と方向性、最近のトピック Live Data Reduction の空蝉における対応の現状と展開などについて示す予定である。

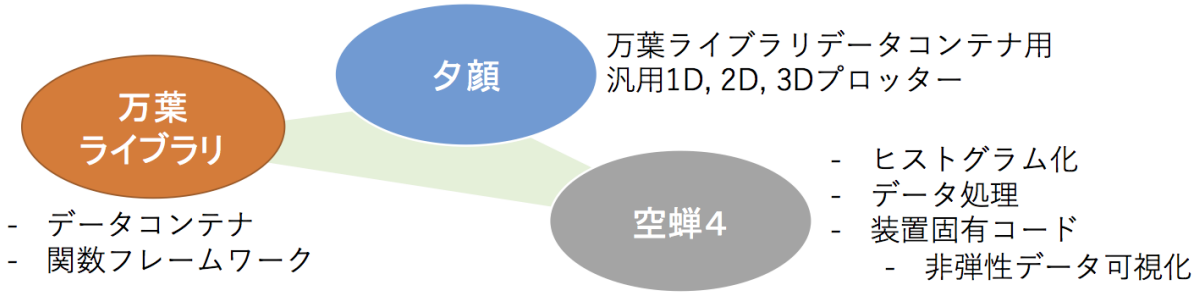


図1 新しい空蝉（空蝉 4）の役割分担

MLF-BL18

特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 SENJU の性能と最新状況

Ability and latest status of extreme environment single crystal neutron diffractometer SENJU

鬼柳亮嗣[1]、大原高志[1]、中尾朗子[2]、宗像孝司[2]、森山健太郎[2]、石川喜久[2]、田村格良[1]、金子耕士[1]、茂吉武人[2]
[1]日本原子力研究開発機構、[2]総合科学研究機構

J-PARC MLF の BL18 に設置されている特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置 SENJU は、様々な特殊環境下における物質の結晶構造や磁気構造を解析するための装置である。2012 年の稼働開始以来、J-PARC の大強度白色中性子と SENJU の広い検出領域という特徴を活かし、1mm 以下の試料の測定など多くの実験を行なっている。現在も、SENJU での実験の幅を広げ、より安定で高精度な測定を実現するため、様々な改良を行っている。

SENJU では低温、高温、磁場など利用可能な試料環境が多岐にわたるが、試料環境機器によっては機器によって散乱される中性子がバックグラウンドとなってデータの質を悪化させることがあった。そこで我々は SENJU の真空試料槽内に設置可能な振動コリメータを製作した。コリメータのブレードとしては酸化ガドリニウムを塗布したアルミニウムマイラを使用し、2θ で-22.5° ～ 67.5° までの全検出器をカバーするように配置した。この振動コリメータにより、試料環境機器のニオブ炉や 2K 冷凍機を用いた時のバックグラウンドを劇的に軽減させることに成功した。

SENJU におけるデータ収集の中核である DAQ および IROHA2 の計算機システムにおいて、計算機リソースの最適化と耐障害性の向上を目的としたシステムの仮想化を行った。これは、これまで計算機 1 台ごとに割り当てていたサーバとしての機能を仮想環境に収めるもので、MLF の中性子実験装置では初の試みである。

本発表では、上記のような最近の装置の開発状況とともに、SENJU の基本的な性能を紹介する。

PF-BL6C

極低温（7 K 以下）蛍光X線ホログラフィー実験装置の整備
Cryogenic measurement system improvement of X-ray fluorescence holography

八方直久[1]、窪田昌史[1]、松下智裕[2]、細川伸也[3]、木村耕治[4]、林好一[4]
1 広島市大院情報、2 JASRI、3 熊本大院先端、4 名工大院工

蛍光X線ホログラフィー（XFH）は、物質中、特定元素周辺の局所原子配列を、EXAFS（広域X線吸収微細構造法）よりも広範囲に3次元で見ることができる結晶構造解析手法である。様々な機能性材料の活性サイトを探ることにより、機能発現のメカニズム解明が期待される。低温において機能が発現する材料に対して、80 K 以上については、液体窒素吹きつけによる冷却で行ってきた。しかし、超伝導材料など、更に低温を必要とする魅力的な試料も多数存在する。液体ヘリウム吹きつけを行えば、10 K 程度に冷却することが可能であるが、その実験コストは高価であり、クライオスタットの適用が望まれる。我々のグループでは、数年前より、BL6C にクライオスタットを導入し、装置整備を進めてきた。今回は、その整備状況について報告する。XFH 実験では、試料を2軸で回転させて測定する。旧岩谷（現アルバッククライオ）社製のクライオスタットに、attocube systems 社製のピエゾモーター駆動回転ステージが組み込まれており、これが ϕ 軸として機能する。このクライオを KOHZU 社の θ 軸回転ステージに載せて装置を組み上げている。装置の写真を Fig.1 に示す。7 K で測定した価数転移物質 $YbInCu_4$ の Yb-$L\alpha$ 蛍光X線ホログラム（入射X線のエネルギー= 8.947 keV）が得られた。そのホログラムを Fig.2 に示す。きれいな定在波線が観測されており、原子像再生に十分な品質であると考えられる。

この極低温測定装置により、今後、超伝導材料などの機能発現メカニズム解明が期待される。

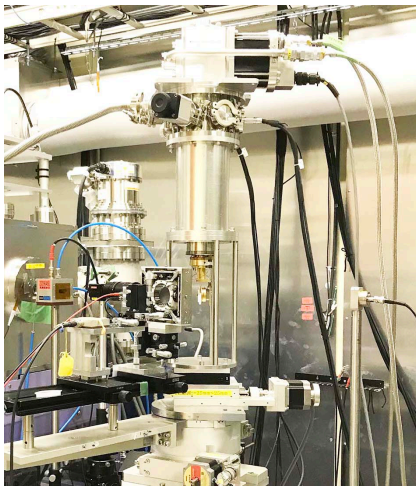


Fig. 1 極低温 XFH 測定装置

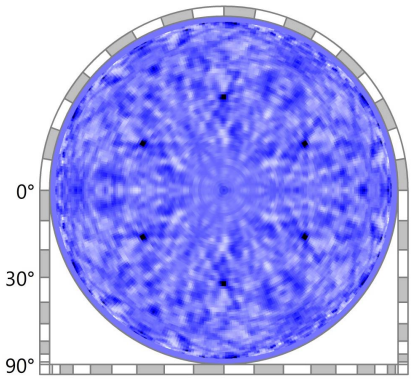


Fig. 2 極低（7 K）で測定した価数転移物質 $YbInCu_4$ の Yb-$L\alpha$蛍光X

MLF／BL06

J-PARC MLF BL06 VIN ROSE における NRSE 開発状況
Commissioning status of NRSE spectrometer on BL06 VIN ROSE at J-PARC MLF

遠藤仁[1,2]、日野正裕[3]、小田達郎[3]、細畠拓也[4]
1 KEK 物構研、2 J-PARC センター、3 京大複合原子力科学研究所、
4 理研光量子工学研究センター

中性子スピンエコー（NSE）法は、中性子スピンという自由度を用いることで、散乱前後の非弾性散乱過程による中性子のエネルギー変化の精密評価が可能であり、中性子非弾性散乱測定法において最高のエネルギー分解能での測定が可能である。京都大学と KEK は、連携して J-PARC MLF の BL06 に中性子共鳴スピンエコー分光器群 “VIN ROSE”を開発している。BL06 では、共鳴スピンフリッパーを用いて NRSE（Neutron Resonance Spin Echo）と MIEZE（Modulated Intensity by Zero Effort）という 2 台の中性子スピンエコー分光器を設置しており、2014 年 4 月に中性子ビームを受け入れて以降、それぞれコミッショニングを進めている。

本発表では、NRSE 分光器の開発状況に関して発表する。NRSE において高いエネルギー分解能を実現するためには、二次元回転楕円体スーパーミラーの開発が不可欠である。今回、5Qc スーパーミラーを成膜した長さ 90cm、焦点間距離 2.5m のミラーを開発し、NRSE 信号の検出実験を行ったので、その成果（図1）を中心に発表する。

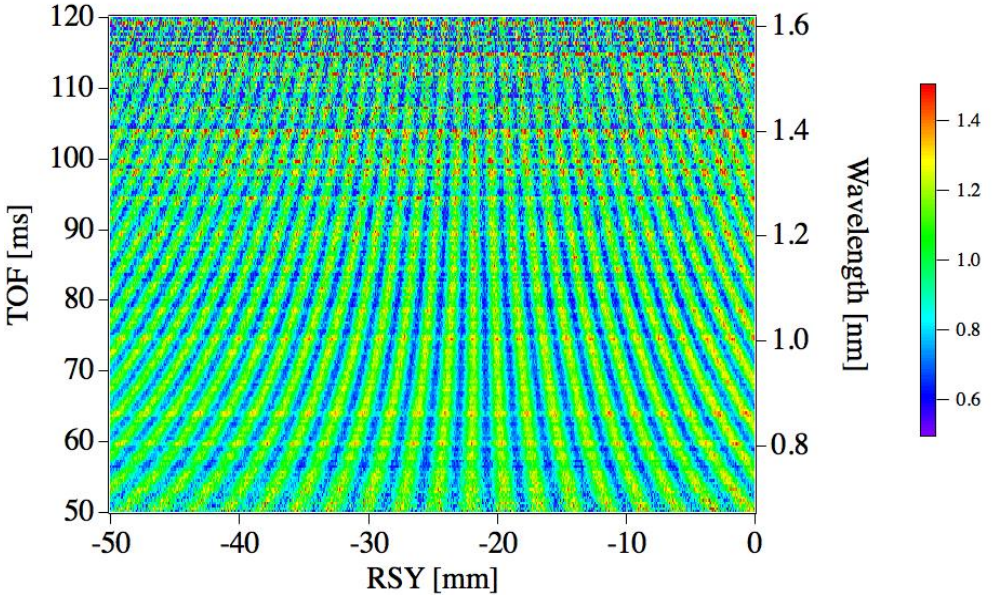


図1：NRSE 分光器で観測された NSE シグナル.

PF-BL14A

非球形結晶の吸収補正ソフトウェアの開発
Development of Absorption Correction Software for Aspherical Crystals

坂倉輝俊[1]、木村宏之[1]、岸本俊二[2]
1 東北大学多元研、2 KEKー物構研

X 線の透過度の低い試料で高確度なデータを得るには、試料による X 線の吸収の効果を精度よく補正する事が重要である。BL-14A はミラー集光を利用できる条件では、18.3keV 以下の X 線を用いざるを得ない。従って、希土類を含む無機結晶をこのエネルギー領域で計測すると、線吸収係数が 250cm^{-1} を超える事もあり、高精度かつ高確度な吸収補正が重要となる。我々のグループでは、基本的には試料をほぼ完全な真球に整形する事で、吸収補正の質の低下を防ぐ計測法を採用している。しかしながら、試料を直径 50μm 以下の球に整形する場合には、技術的な問題から真球度が低下するのを避けられない事もある。吸収係数の大きな物質では、試料サイズを小さくする事で、試料全体としての X 線の透過度を上げる事が高精度なデータ計測に繋がる。しかしながら、試料を小さくすると、真球度が低下するという技術的課題が付いて回っている訳である。吸収係数の大きな試料程、試料外形の正確な計測とその正確な外形の情報を用いた正確な吸収補正が不可欠である。このような背景から、今回、試料の外形を考慮した吸収補正を行うソフトウェアを開発した。

試料の外形を考慮した吸収補正ソフトウェアは頒布されている物がない訳ではないが、以下のような発展を視野に入れて、独自に開発を行った。先ず、その場観察法やマルチドメイン結晶では、回折を起こす結晶の前後に X 線の吸収体が存在し、試料と共にそれらが回転する事がしばしばである。このような条件への将来的な対応を視野に入れた。また、今日の回折法で補正されずに残っている最も主要な系統誤差は多重回折であるが、その補正ソフトウェアを開発するには、結晶内の任意の点での X 線の振幅を把握している必要がある。このような設計への対応も視野に入れた。本概要執筆時点では結晶外形の情報を CCD カメラの映像から取得する等の機能は備えていないが、今後、整備を進めていく計画である。

BL20A

大学院生のための新しい実習(BL20A):2018 年度の成果

Training of synchrotron radiation science for graduate students at BL20A: Achievement in FY 2018

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」を発足させた。2014 年度からは、選択必修科目とすることでより多くの学生を対象とした、「計測機器演習第一」に衣替えし、さらに 2016 年度からは、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。これまでに、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。

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根幹に置いた実習を BL20A で行っている。装置の概略を図 1 に示す。PF リングからのパルス放射光(幅～100 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する。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が主な課題である。

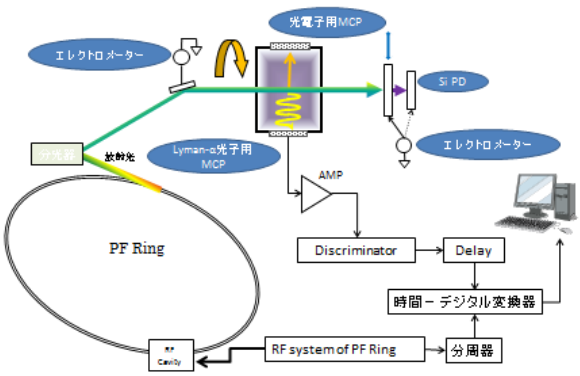


図 1 実習装置の概略

2018 年度は PF リングのハイブリッド運転時に実習を行ったため、放射光パルスの繰り返し周期やフィルパターンの特徴が、時間スペクトル上に明瞭に現れ、**光源加速器の存在を意識できる実習が実現した。**

放射光施設における放射線管理
On the radiation control of experimental halls

野村 昌治
KEK

日本では放射光施設の実験ホールが放射線管理区域であり、放射光利用実験者が放射線業務従事者であることが常識となっている。一方、海外では、実験ホールは一般区域であり、施設の定めた規則を遵守することは求められるが、利用者は放射線業務従事者となることは求められていない施設が大勢を占めている。放射線管理に関する考え方に相違等があるか調査し、日本の法令に照らして同様の取扱が可能か検討した。

各国の放射線管理は、ICRP（国際放射線防護委員会）の Publication 60 (1990 年勧告)に記されている公衆被曝の線量限度の勧告値である 1 mSv/y を基準として、年間 2000 時間実験ホールに滞在しても、この基準を超えないように対応している。ESRF 建設時の”Red Book”では”The shielding must permit unrestricted access to the experimental hall”と書かれており、世界の第三世代放射光施設の殆どはこの考えに基づいて建設されているようである。

日本では、「外部放射線による実効線量と空気中の放射性物質による実効線量との合計が 3 月間につき 1.3 mSv を超えるおそれのある区域」を「管理区域」としており、ICRP 勧告より緩い規制となっている。例外的に、「放射線の照射中に労働者の身体の全部又は一部がその内部に入ることのないように遮蔽された構造の放射線装置等を使用する場合であって、放射線装置等の外側のいずれの箇所においても、実効線量が 3 ヶ月につき 1.3 mSv を超えないものについては、当該装置の外側には管理区域が存在しないものとして取り扱って差し支えないこと。」とされており、放射光施設の実験ホールについても、同様の考え方をとれる可能性はある。

多くの研究分野に放射光利用が広まり、利用者数も増えており、日本でも他国同様の考え方を採る努力をすべき時期にきている。特に、新しい施設は建設時点から、これを意識した設計、運営をすることが望まれる。

3NBT

1 MWビーム試験および第二ターゲットステーション(TS2)に向けた技術開発

Demonstration of 1 MW beam operation and R&D for beam transport to 2nd target station (TS2)

明午　伸一郎[1]、大井　元貴[1]、藤森　寛[2]
1 J-PARC/JAEA、 2 J-PARC/KEK

3 GeV 陽子シンクロトロン(RCS)から MLF の水銀ターゲットまでビーム輸送をするビーム輸送施設(3NBT)では、2018 年 6 月に四極電磁石(QC12)のコイルの層間短絡が生じた。コイルの交換には長期間のビーム停止期間が必要となったため、QC12を用いないビーム光学を検討した。この結果、ビーム損失なく輸送可能なビーム光学の解を導出できたため、500 kW の利用運転をほぼ停止させることなく継続できた。水銀ターゲットのピッティング損傷の緩和のため、3NBT では八極電磁石による非線形ビーム収束を用いたビーム平坦化技術を開発してきたが、QC12 を用いることが必要条件となるため、2018 年 7 月に計画された 1 MW の運転試験では線形光学を用いた。

以上のような問題を解決により、同年 7 月 3 日の 1 MWビーム試験では、約 1 時間安定したビームを供給することができた。試験により、RCS やミュオン生成標的周辺の真空悪化や真空悪化に伴うビームロスの発生等の課題を見出すことができた。更に 3NBT では第二ターゲットステーション(TS2)に向けたビーム光学の設計を行っている。TS2 へ輸送可能なビーム光学解の一つを導出でき、ビームを用いた試験を行った。

当時の発表では、1 MW 運転や TS2 において今後発生すると予測される課題とその解決方法に関し議論する。

PF 高度化計画のためのインフラ設備改善策の検討
Study of infrastructure improvements for the PF upgrade plan

中村典雄[1]、多田野幹人[1]、野上隆史[1]、芳賀開一[1]
1 KEK-加速器第七研究系

PF 高度化計画（図1）では、リングのノーマルセル部を改造してエミッタンスを現在の約 1/4 にして放射光輝度を高めることができる（原田氏の発表参照）。一方、PF 高度化計画後は、現在よりもリングの放射光による熱負荷が 30%近く増えることになる（表1）。また、ビームサイズが 1/2 程度（垂直方向最小ビームサイズ 5μm）になるために、ビーム位置モニタ(BPM)を床から 1.2m の高さで支える架台と電磁石（熱膨張率～10^{-5} /K）による垂直方向熱伸縮（14μm/℃）の影響が無視できなくなる可能性もある。その結果、リングのインフラ設備（空調、冷却水系）の冷却能力とリングトンネル内の温度安定化の向上がより求められることになる。我々は、KEK-LS 計画のために 2017 年度から開始したリングトンネル内の温度測定を PF 高度化計画に目的を変更して 2018 年度夏・秋も継続して行ってきた。その温度測定結果を元にして既存インフラ設備のいくつかの問題点を明らかにし、PF 高度化計画に向けたインフラ設備改善策の検討を施設部の協力の下で行った。本発表では、上述した PF リングトンネル内の温度測定結果およびインフラ設備改善策の検討結果について報告する。

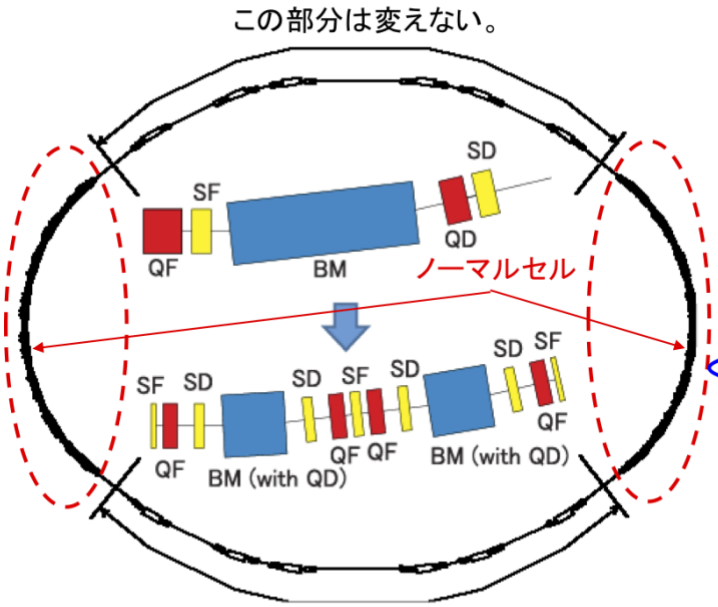


図1：PF高度化前後のノーマルセル電磁石

表1：PF高度化前後のパラメータ

		present	new
Energy	E [GeV]	2.5	
Circumference	C [m]	187.0	
Emittance	ε_0 [nmrad]	35.370	8.073
Normal cell emittance	ε_{NC} [nmrad]	40.722	4.561
Energy spread	σ_E/E	7.29E-04	1.64E-03
Momentum compaction	α	6.56E-03	4.39E-03
Betatron tune			
Horizontal	ν_x	9.60	12.1
Vertical	ν_y	5.28	6.2
Chromaticity			
Horizontal	ξ_x	-13.432	-17.573
Vertical	ξ_y	-17.314	-25.117
Energy loss	U_0 [MeV/rev.]	0.399	0.513
Damping time			
Horizontal	τ_x [msec]	7.777	3.040
Vertical	τ_y [msec]	7.815	6.109
Longitudinal	τ_z [msec]	3.918	6.171
Revolution freq.	f_{rev} [MHz]	1.60253	
RF frequency	f_{RF} [MHz]	500.100	
Harmonic number	h	312	
RF voltage	V_{RF} [MV]	1.70	
Synchrotron tune	ν_s	-0.015	-0.009
Bunch length	σ_z [mm]	9.700	10.475
Bucket height	$\Delta(E/E)_{RF}$	0.012	0.017

熱負荷は大きくなる。

（施設）

J-PARC MLF 機器安全チーム　活動報告
Activities of MLF Equipment Safety Team

大内啓一[1]、神原理[2]、田中浩道[2]、相澤一也[2]、桐山幸治[1]、平松英之[1]、
幸田章宏[3]、藤森寛[3]、河村成肇[3]、坂口佳史[1]、鈴木沙弥香[1]、山口恭弘[1]、
鈴谷賢太郎[2]、奥隆之[2]、曽山和彦[2]
[1] 総合科学研究機構　中性子科学センター
[2] J-PARC センター（JAEA）
[3] J-PARC センター（KEK）

J-PARC, MLF では利用者に安全に実験を実施し、成果を創出してもらうため、MLF 機器安全チームが、利用者が MLF へ持ち込む機器の安全確認や機器の安全設計等に関する仕様相談対応等の安全支援を行っている。MLF 機器安全チームは JAEA、KEK、CROSS メンバーで構成されているが、今年度の活動実績としては、MLF で定める「実験機器持ち込み・使用届」が提出された 92 件の実験課題に対して、現品又は書類による安全審査を合計 64 件実施している。なお、安全審査合格後、1 年を経ていない機器の持ち込みは（審査を必要としない持ち込み）28 件あった（2018 年 12 月現在）。

MLF での実験における安全のポイントは J-PARC の Web サイト[1]で公開されているが、本報告では機器安全に関して、高温実験において機器に装備することが望まれる安全機能の具体例を説明する。また、持込機器の安全確認の合理化のために、これまで安全確認報告書の作成や安全確認済みの持込機器の有効期限の設定、Web による情報発信等を進めてきているが、新たに 2018 年より MLF 持込機器の内部管理番号の発行及び 2019 年より機器管理シールの発行を開始したので、その詳細を紹介する。

[1] MLF 利用安全 Web サイト;
https://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/us/mlf/mlf.html

（施設）

CROSS ユーザー実験準備室で電気災害を防ぐ ～電気保安のポイント～ Electric safety for CROSS Laboratories

平松英之、大内啓一、桐山幸治
総合科学研究機構　中性子科学センター

総合科学研究機構中性子科学センターでは、大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）で中性子実験を行う利用者の予備実験や実験準備のため、いばらき量子ビーム研究センター内にユーザー実験準備室（以下、実験室という）を用意している。実験室には多数の実験機器が設置され、また、利用者（海外を含む）により外部から実験機器が持ち込まれて利用されることもある。これらの実験機器を電気的に不適切な状態（電源プラグの接地端子の不養生や電源プラグの差し込み不足など）で利用してしまうと短絡や地絡、発熱といった事象が容易に発生し、最悪の場合には感電や火災等の重大な災害が発生する。

こういった事象を防ぐには、電気関係の法令（電気用品保安法、電気工事士法、電気設備技術基準、労働安全衛生法等）や規格（日本工業規格や内線規程等）を理解することは勿論のこと、過去事例や想定される不安全な状況を予測し、対策することが重要である。

本報告では、不注意や不十分な知識が原因で起こり易いと予想される電気保安上気を付けるべき 10 のポイントを報告する。これらのポイントを実験室の利用者や管理者が意識して作業準備や機器整備をすれば、感電や火災のリスクを十分に抑えることができると考える。

参考文献：平松英之、大内啓一、桐山幸治、CROSS T&T 61 号（2019）.

J-PARC：大強度陽子加速器施設
J-PARC/Japan Proton Accelerator Research Complex

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)。



255Y ＜施設ポスター＞

J-PARC/物質・生命科学実験施設(MLF)
J-PARC/Materials and Life Science Experimental Facility (MLF)

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 2019 年 1 月現在で 22 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。現在は 500kW での運転を行っており、今後は 1MW を目標として段階的に出力を上げていく予定である。



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

256Y ＜施設ポスター＞

物構研・計測システム開発室の活動（2018年度）
Activity of the IMSS Instrument R&D team in FY2018

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では、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各施設で検出器開発を進めてきた。2018 年度は予算の見直しなどがあり、施設を超えた取組みは一層困難となっている。施設ごとの R&D を進行させながら、それらの情報を交換し、できる限り共通の課題としていく努力を行う。以下のように進めている。

1）PF では、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や 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）を進めてきた。Si-APD リニアアレイ検出器システムの開発ではこれまでの 3 倍の厚みを持つ素子を使ったシステムのテストを行った。新学術研究では後継プロジェクトの申請を行い計数型ピクセルのテスト用チップ評価や積分型検出器（理研 SOPHIAS）の放射光実験への応用実験は引き続き進めていくつもりである。さらに今後の新光源計画に対応した軟 X 線 APD アレイ検出器などの R&D を開始している
2） 2 月 27 日には研究会「量子ビームによる物質・生命科学研究のための検出器開発」の第 2 回を開催し、各施設での実験で必要とされる高速シンチレータの開発の現状について講演を受ける。

今後も、物構研・計測システム開発室として行ってきた物構研での検出器システム開発を中心とした情報共有・「共同プロジェクト」立ち上げの試み、人材育成を進めたい。また、KEK 内外の組織との連携を継続・発展させたいと考えている。

MLF-BL03,20

茨城県中性子ビームライン
Ibaraki Neutron Beam Line

茨城県産業戦略部

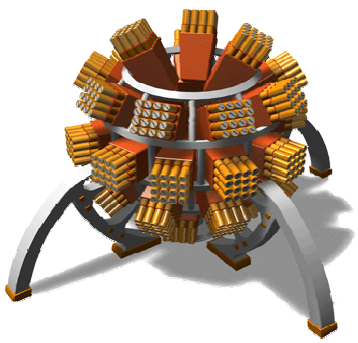
茨城県では，大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）に2本の中性子ビームライン（「BL03：茨城県生命物質構造解析装置（iBIX）」及び「BL20：茨城県材料構造解析装置（iMATERIA）」）を設置しています。平成 20 年 12 月の J-PARC の稼働開始と同時に供用を始め，運転維持管理や利用者支援を委託している茨城大学など関係機関とともに，中性子の産業利用に積極的に取り組んでいます。

今後は，これまでの装置の高度化から，産業利用を牽引する「先導研究」に重点を置くとともに，ユーザーがより利用しやすい環境整備に努め，今まで以上に産業及び学術界へ貢献していきます。

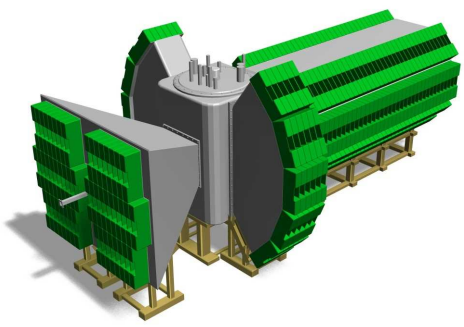
中性子を産業界が利用しやすいものとするため，専門の産業利用コーディネーターを2名配置し，中性子ビームの活用方法，具体的な測定方法及び申請書類の記載内容，実験終了後の解析の支援など，企業や大学からの様々な利用相談・技術相談に対応しています。また，関係機関と協力しながら，研究会や成果報告会，解析技術講習会の開催あるいは関係学協会でのブース展示など，中性子利用技術の啓発やPRに取り組んでいます。

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）も実施しています。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）

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（NEDO）	蓄電池材料の構造をオペランド観測することに特化した粉末回折
BL06 VIN-ROSE	スピンエコー装置（京大連携）	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）	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いる。2019A より、全ての装置において一般課題が実施される（BL06 と BL23 については限定的利用）。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、KENS 装置の状況や基盤技術開発についてのサマリーを紹介する。

260Y, 261Y **＜施設ポスター＞**

J-PARC ミュオン科学施設(MUSE)
J-PARC Muon Facility(MUSE)

ミュオン科学施設（MUSE）では、中性子源に至る陽子ビームライン上に 20㎜ 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、ユーザー実験に供される。

1)**D ライン**：57keV-50MeV 崩壊ミュオン（$\mu^{\pm}$）と表面ミュオン（μ^{+}）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 $\mu^{\pm}$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、実験に供されている。

2) **S ライン**：上記に述べた、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、S1 エリアにおいて、本格的な共同利用実験が開始された。

3) **U ライン**：大立体角表面ミュオン捕獲軸収束電磁石、超伝導湾曲ソレノイド磁石等により、D ラインを 20 倍以上上回る大強度表面ミュオンが引き出される。得られた世界最高強度表面ミュオンとパルス状レーザーを組み合わせる事によって高輝度の超低速 μ^{+}ビームが得られる。**パルス幅 0.5-1ns、サイズφ0.5-1㎜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、透過型ミュオン顕微鏡が計画されている。

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

CMRC では、物構研が持つ複数の量子ビームを相補的・協奏的に使う先端的なプロジェクト研究が行われている。２０１５年度から始まった第２期６年の活動も３年の折り返し点を過ぎ、提案型の５つのプロジェクトも徐々に成果が上がり始めている。また、受託研究型プロジェクトである元素戦略関係の2プロジェクト（村上 P、小野 P）については、残すところ 2019 年度からの３年となり、最後の収穫時期となっている。本ポスター講演では、これら 7 プロジェクトの研究ハイライトと今後の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

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を推進しています。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。

当センターは PF と PF-AR において 5 本の生体高分子の結晶構造解析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、独自の生命科学研究を推進し、エピジェネティック情報伝達機構の解明、転写制御機構の解明、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、生物学的に重要な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研究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す。そのため、クライオ電子顕微鏡については 2018 年 3 月に導入、同年 10 月より共同利用を開始し、NMR については外部との共同研究を推し進めています。さらに、国立研究開発法人日本医療研究開発機構（AMED）が推し進める創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業（BINDS）に代表機関として参画し、構造解析ユニットの構造解析領域・タンパク質生産領域において主要な役割を担っています。

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タンパク質や高難度のヒト由来タンパク質などの結晶構造解析など、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 15 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薬剤標的タンパク質と化合物との複合体の結晶構造解析等が行われています。この目的のため、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、BINDS の支援を受けて、溶液散乱用ビームライン（BioSAXS：BL-10C, 15A）の高度化を積極的に推進しています。

PF

施設紹介：フォトンファクトリーにおける産学連携

Industrial Use of Synchrotron Light at the Photon Factory

君島堅一、伴弘司、木村正雄
KEK・物質構造科学研究所・PF 産業利用促進 Gr

KEK は大学共同利用機関であり、放射光施設(PF)の主たる利用者は大学・国研等の研究者・大学院生である。その一方、運転開始初期から種々の利用制度を設けて産業界の利用を推進してきた。民間企業の様々な利用形態に対応して、現在、(1)「共同研究」制度、(2) 一般施設利用(有償・成果専有)、(3) 優先施設利用、(4) 共同利用等の利用制度を用意している。特に、「(民間)共同研究」制度は、企業研究者と PF 職員とによる問題解決形の利用制度であり、通年での研究計画が立案可能である等、他の放射光施設と異なるアプローチで企業利用を推進する制度である。制度全体での最近の産業利用の件数は、ここ数年は40社前後で推移しており、一般施設利用の比率が高い。PF の産業利用を分野(手法)別で分類すると、最も利用が活発なのは創薬のためのタンパク質の結晶構造解析である。国プロや産学官の共同研究等を通じて、ビームラインの各種高度化、利用支援の整備を進め、産官学全体で創薬ビームライン(群)のハイスループット化を達成している。その他では、X 線吸収分光(XAFS)、イメージング、X 線小角散乱、X 線粉末回折等の手法が多用されており、手法横断的かつ他の放射光施設・中性子施設を並行して利用されることが多い。

PF では、利用者の多様な要望に柔軟に対応するため、利用制度の改革を進めている。(1) 研究支援制度：実験・測定解析補助・指導及びコンサルティング等の支援を有償で行う制度である。2017 年度から実稼働しており、既にいくつかの利用実績ある。(2) 試行利用制度(L 課題)：初めて PF で実験を行なう際の利用料を低減し、初利用のハードルを下げることを目的としている制度である。2017 年度は 3 社、18 年度はこれまでに 7 社の利用実績があり、その後の一般施設利用への移行につながっている。

2018-I 期に企業利用の拡大を目的として、産業利用振興運転日を実施した。本制度は、施設利用料収入の一部を活用して PF の運転時間を追加延長する試みである。今年度は、試験的に運転期間を延長して制度の検討を行なった。その結果、施設料収入による運転の延長が可能であり、企業等による有償施設利用の時間の確保が可能であると共に、最終的に企業の PF 利用によって大学共同利用への還元につなげられることを示した。本制度は、2019 年度も実施する予定である。

また、PF は光ビームプラットフォームの代表機関放射光施設と大型レーザー施設のネットワークであるとして、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、施設間連携、人材育成などを進めている。

SPF-A3, SPF-A4, SPF-B1, SPF-B2

低速陽電子実験施設報告

Activity Report of the KEK Slow Positron Facility

永井康介[1,2]、望月出海[1]、兵頭俊夫[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[3]、池田光男[3]、白川明広[3]、古川和朗[3]、本間博幸[3]、設楽哲夫[4]、岩瀬 広[5]、
深谷有喜[6] 和田 健[7]、前川雅樹[7]、河裾厚男[7]、藤浪真紀[8]、白澤哲郎[9]、高橋敏男[10]、石田 明[11]、
満汐孝治[9]、星 健夫[12]、長嶋泰之[13]

1 KEK 物構研、2 東北大金研、3 KEK 入射器、4 KEK 先端加速器、5 KEK 放射線、6 原子力機構、
7 量研、8 千葉大、9 産総研、10 東京学芸大 11 東京大、12 鳥取大、13 東京理科大

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。

2018 年度は、地階テストホールにあるビームライン分岐 SPF-A3 の全反射高速陽電子回折(TRHEPD)ステーション、同じく分岐 SPF-A4 の低速陽電子回折(LEPD)ステーション、1 階クライストロンギャラリー実験室にある分岐 SPF-B1 の汎用ステーション、同じく分岐 SPF-B2 のポジトロニウム飛行時間(Ps-TOF)ステーションで共同利用実験を行った。

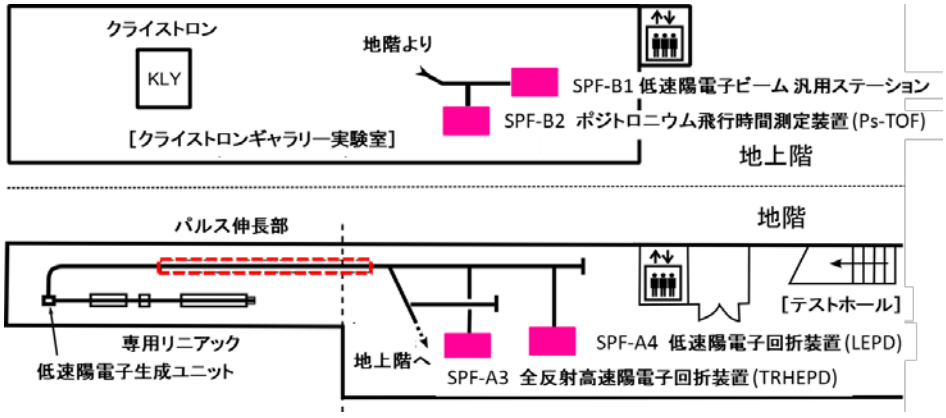
2018 年度の共同利用実施課題数は 15 課題、共同利用実人数は 38 名、ユーザー実験の配分時間は 2976 時間、うち調整は 96 時間であった。

TRHEPD ステーションでは、様々な表面物質の原子配列の解析を進めている。本年度は、新奇な 2 次元電子状態や超伝導を発現する2層グラフェン層間化合物などの測定を行った。また、計算科学を利用したロッキング曲線解析の開発を開始した。

LEPD ステーションでは立ち上げが終了し、Ge(001)-c(4×2)表面のLEPDパターンの入射エネルギー依存性の測定を行った。さらに、消滅 γ 線の影響を低減するため、全長が 2.5 倍長い静電レンズを開発・導入した。また、新たな位置敏感検出器を組み込んだ装置を設計し、その作製を行なっている。

汎用ステーションでは、ポジトロニウム(Ps)のレーザー冷却のための新たなチェンバーを導入した。

Ps-TOF ステーションでは、SiとGeについて、ドープ型の違いによるポジトロニウム放出の温度依存性の測定を開始した。



269Y, 270Y **＜施設ポスター＞**

J-PARC MLF

総合科学研究機構　中性子科学センターの活動
Activity of CROSS in 2018

総合科学研究機構(CROSS) 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 CROSS 中性子科学センターは、J-PARC センターと連携し、中性子線共用施設（共用BL）の課題公募と選定、施設利用者に対する情報提供・相談・実験支援等を行っている。

〇2018年度の申請課題数は全ビームラインで 545 件あり、共用ビームラインには 271 件の応募があった。採択課題数は全ビームラインで 378 件、共用ビームラインでは 177 件であった。新利用者支援事業（New User Promotion : NUP）[1] には 10 件の申請があり、すべて採択された。

〇J-PARC MLF では重水素標識化合物 [2]を用いた中性子科学を推進するため、海外施設と連携して人事交流を行っている。今年度は、国際ワークショップを含む 3 回の研究会を J-PARC センターと CROSS 中性子科学センターとで共催した。

〇共用ビームライン利用促進のための会合を催した。BL02 の研究コミュニティを形成する目的でユーザーグループミーティングを共催した。パルス中性子イメージング研究会では、ユーザー利用の拡大や BL22 における研究展開が議論された。

〇第 3 回中性子・ミュオンスクールを J-PARC センター等と共催した。日本中間子科学会の杉山純会長が校長を務め、中性子・ミュオンの専門家の指導の下、大学院生及び若手研究者が実験・解析技術を学んだ。

〇2018年の茨城県 BL を除く産業利用課題の申請は 43 件で、そのうち 31 件が採択された。それらの成果の一部が J-PARC MLF 産業利用報告会で発表された。

〇日本中性子科学会「波紋 President Choice」賞を2件受賞した。1件は桐山幸治と伊藤 崇芳 [3]、もう1件は松本 吉弘 [4]の論文である。

1) http://www.cross-tokai.jp/ja/users/trial_use/

2) 重水素（D）は水素の安定な同位体で、中性子実験ではその置換えにより生体や構成成分の構造解析や反応メカニズムなどたんぱく質や高分子の特定の部位の役割の解明に利用できるため有効な手法です。

3) 「中性子実験用アルミニウム製試料セル設計のためのアルミニウム薄肉円筒の強度試験」桐山 幸治、伊藤 崇芳、 Vol. 27, No. 4, p. 148, 2017.

4) 「中性子イメージングを活用した蒸発器内における冷媒沸騰挙動の解明」布施卓哉、岡村徹、井上誠司、松野孝充、岩田隆一、山内崇史、志満津孝、松本吉弘、篠原武尚、甲斐哲也、上田健、村尾浩二、Vol. 28, No. 2, p 94, 2018.

PF

フォトンファクトリー
Photon Factory

放射光科学研究施設

[共同利用・運転の状況] ここ数年は、年間の有効課題数は約800件、共同利用者数は約 3000 名を推移している。今年度は、第1期（5～7月）の運転の最後の6日間を「産業利用促進運転日」とし、施設利用収入で運転経費を賄う試行運転を行った。この期間は有償利用が優先されるが、有償利用の希望がなかったビームラインでは共同利用課題にビームタイムが配分された。来年以降の実施については、今回得られた知見やいただいたご意見などを元に検討を進めている。夏の約4ヶ月のシャットダウン中の入射器の改造作業により、11 月からは PF のトップアップ運転が再開されるとともに、PF-AR でもトップアップ運転が開始された。PF-AR では、電子エネルギーを従来の 6.5GeV から 5GeV に下げる「5GeV 運転」の可能性を検討しており、3 月には各ビームラインでスタディが行われる。高エネルギー領域のビーム強度が犠牲になるが、消費電力の大幅な抑制が期待できる。今後の運転は、スタディの結果を元に 6.5GeV 運転とのバランスを取りながら検討していく。

[BL の整備状況] BL-19 では、大学共同利用機関法人に係る重点支援「放射光施設ビームラインを活用した産業界等におけるイノベーション創出の推進」および新学術領域「水惑星学の創成」の予算により、軟X線領域の可変偏光アンジュレーターを光源としたビームラインの建設が進められている。新 BL-19 は、走査型透過 X 線顕微鏡（STXM）常設の A ブランチとフリーポートの B ブランチから構成される。4月までに旧 BL-19 の解体が完了し、夏のシャットダウン中には、アンジュレーターの更新、およびビームラインの建設が行われた。11 月の運転からはビームを用いた立ち上げ調整を行なっている。2019 年度から部分的ではあるが共同利用に公開する予定である。

[クライオ電顕の整備] 日本医療研究開発機構（AMED）の支援を得て、創薬等先端技術基盤プラットフォーム事業（BINDS）の一環として 200kV のクライオ電子顕微鏡を構造生物学研究センターに導入した。放射光による構造解析と並び、生体高分子の近原子分解能構造解析を強力に推進する。10 月には、BINDS プロジェクトを通じて一般ユーザーの利用が開始している。

[フォトンファクトリーの組織としての再定義] これまでは、物質構造科学研究所の2つの研究系（放射光科学第一、第二研究系）が放射光と低速陽電子の実験施設の運営に関わってきたが、研究系と並列に実験施設を置くことが承認された。2019 年度より、放射光実験施設・フォトンファクトリーが正式な組織として位置付けられることとなる。