

光解離で生成する H(2p)原子ペアのもつれ
– 蛍光光子ペア角度相関の全球面計測による検証–

Entangled H(2p) atom-pairs following
photodissociation substantiated with a pair of
Lyman- α photons

鳥塚祐太郎¹, 穂坂綱一¹, Philipp Schmidt², 小田切文³, Andre Knie²,
Arno Ehresmann², 向後陵子¹, 北島昌史¹, 河内宣之¹
1 東工大, 2 カッセル大, 3 上智大

もつれ(エンタングルメント)は、部分系の積で複合系の波動関数を表現できない状態であり、複合系の量子力学の不思議さの根源である。本研究室の Miyagi らは、水素分子の光解離において、前駆分子の対称性($^1\Pi_u$)を反映した、もつれ原子ペア生成を予測した[1]。この予測を検証するため、我々は約 100 μm 離れた 2 個の H(2p)原子から放出される Lyman- α 光子 2 個の放出角度相関を測定した。光子の放出方向分布が励起原子の磁気量子数を反映することを利用し、原子ペアの状態を調べた。

H(2p)原子ペア由来の光子ペアを、方向 ($\hat{r}_c, \hat{r}_d$) に設置した 2 つの光子検出器 c, d で同時計数し、角度相関関数を得た。方向 ($\hat{r}_c, \hat{r}_d$) についての網羅的な測定は現実的でないので、角度相関関数の関数形から、全角度領域にわたる角度相関関数の決定に必要な配置を検討し、効率良く測定した。

このように決定した角度相関関数から、H(2p)原子ペアの状態は、予測[1]に反し、前駆分子の持つ $^1\Pi_u$ 対称性を保持したもつれ状態ではない事が分かった。そこで、水素分子の対称性を再検討し、複数の電子状態が縮退する核間距離が大きい領域では、水素分子の解離過程では通常無視するスピン軌道相互作用を無視できないことを見出した。スピン軌道相互作用を考慮しても、前駆分子の持つ全角運動量の射影 $|J_z|$ は保存する。水素分子のポテンシャルエネルギー曲線[2]により導かれた $|J_z| = 1$ のもつれ原子ペアは、実験結果を再現した。すなわち、分子の持つ $|J_z| = 1$ 対称性に起因した、もつれ原子ペア生成が実証された[3]。

[1] H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40**, 617 (2007).

[2] Y. V. Vanne *et al.*, *Phys. Rev. A* **73**, 062706 (2006).

[3] Y. Torizuka *et al.*, *Phys. Rev. A* **99**, 063426 (2019).

Conjugate shakeup 状態の Auger 崩壊 Auger decay of conjugate shakeup states

小田切丈¹, 鈴木さくら¹, 菅原雄真¹, 金安達夫²,
足立純一³, 田中宏和³, 鈴木功^{1, 3}, 彦坂泰正⁴
¹上智大理工, ²SAGA-LS, ³KEK-IMSS-PF, ⁴富山大

内殻に空孔をもつ分子状態において、弱く束縛された励起電子の存在はその後の Auger 崩壊に大きく影響を及ぼす[1, 2]。本研究では、窒素分子を対象に、内殻イオン化しきい値近傍の光吸収により生成する Conjugate shakeup 状態[3]について、その Auger 崩壊を多電子同時計数測定により詳細に調べた。

実験は磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いて行った。PFリングのハイブリッド運転モードにおいて、光パルスセクター3号機[4]を利用し繰返し周期 229kHz の孤立光パルスを切り出し利用した。N₂分子の内殻イオン化しきい値より約 30eV 高い 440.4eV の入射光子エネルギーにて光電子-Auger 電子同時計数測定を行い、軟X線吸収で生成する(i) $1s^{-1}$ 状態、(ii) $1\sigma_u^{-1}1\pi_u^{-1}1\pi_g^1$ Normal shakeup 状態、および、(iii) Conjugate shakeup 状態のそれぞれについて Auger スペクトルを得た。

上記(i)~(iii)に対する Auger 終状態分布を相互に比較すると、価電子(ov)が2個イオン化した ov^{-2} 状態の生成割合が(i)>(ii)>>(iii)であり、つまり、Conjugate shakeup 状態からの参与型 Auger 崩壊は、Normal shakeup 状態のそれに比べ強く抑制されることが分かった。また、Neeb らの Auger スペクトル測定[3]により、その励起エネルギー依存性から Conjugate shakeup 状態に起因するだろうと結論付けられた 375eV ピークは、本研究の Conjugate shakeup 状態(上記(iii))との同時計数による Auger スペクトル測定からは確認されなかった。代わりに、Normal shakeup 状態(上記(ii))との同時計数による Auger スペクトルの 375eV 付近に強いピークが見られ、そこから、375eV ピークは Normal shakeup 状態からの参与型 Auger 過程に起因するものと結論付けられる。

参考文献

- [1] T. Kaneyasu et al., J. Phys. B 41 (2008) 135101.
- [2] T. Odagiri et al., J. Chem. Phys. 152 (2020) 124301.
- [3] M. Neeb et al., Phys. Rev. A 52 (1995) 1224.
- [4] J. Adachi et al., J. Phys. :Conf. Ser. 1412 (2020) 152092.

真空紫外領域における溶融石英の絶対反射率測定 Absolute reflectivity measurement of fused silica in vacuum ultraviolet region

板倉 隆二¹、穂坂 綱一²、足立 純一³

1 量研関西研、2 東工大理学院、3 KEK 物構研 PF

近赤外波長領域のフェムト秒レーザーを固体表面に集光照射することによって、アブレーション閾値を越えた高密度電子励起状態（以後、プラズマミラーと呼ぶ）を生成し、紫外から真空紫外の極短パルスの反射を用いてその状態をプローブする研究を進めている。これまでに、チタンサファイアレーザーの高次高調波として得られた真空紫外領域の波長（132, 160 nm）をもつ真空紫外パルスをプローブ光として時間分解プラズマミラー反射スペクトルを測定した[1]。この時間分解スペクトルに対して、Least-squares generalized projections algorithm と呼ばれる再構築解析法を施すことによって、真空紫外パルスの位相も含めたパルス波形を求められることを実証してきた [2,3]。この解析手法では、励起前の基板のフレネル反射からプラズマミラー生成により反射率が増大する様子を観測でき、高密度励起の実時間計測法として有望である[3]。励起電子密度の時間変化など定量的な議論を行うためには、反射率の絶対値を知ることが必要である。

試料基板として用いてきた溶融石英は、欠陥や不純物によって励起子構造が大きく変わることから、真空紫外波長領域における光学特性が製造条件等によって異なる。そこでレーザー実験に使用した製品と同じ溶融石英基板の絶対反射率測定を試みた。レーザー実験と同じ入射角 55 度に石英基板を設置し、放射光の進行軸を回転軸として基板を回転できる基板ホルダーを作成した。偏光の主軸と石英表面の相対角度を変えて反射光を検出し、回転角度の関数として反射率を測定した。まず、放射光の直線偏光度を決めるため、反射率の信頼できる文献データのある 210 nm の波長で測定を行い、偏光度を決め、波長を 130 nm 程度まで短くしても、この偏光度は変わらないとして、以後の解析を進めた。その結果、波長 132 nm および 160 nm における絶対反射率を得ることができた。得られた反射率を基に、レーザー実験における時間依存反射率を絶対値へとスケールし、レーザー実験における電子励起密度の変化を定量的に議論する。

- [1] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, *Opt. Express* **23**, 10914 (2015).
- [2] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, H. Akagi, *High Power Laser Sci. Eng.* **4**, e18 (2016).
- [3] R. Itakura, H. Akagi, T. Otobe, *Opt. Lett.* **44**, 2282 (2019).

多電子同時計測による Kr3p 空孔状態からの super Coster-Kronig 過程の研究

Multi-electron coincidence spectroscopy: Super Coster-Kronig decay from the Kr 3p core-hole states

彦坂泰正¹、Pascal Lablanquie²、金安達夫³、足立純一⁴

田中宏和⁴、鈴木功⁴、石川幹生⁵、小田切丈⁵

¹富山大、²Sorbonne Univ.、³SAGA-LS、⁴KEK-IMSS-PF、⁵上智大

オージェ過程は、原子や分子の軟 X 線吸収により生成する内殻空孔状態の主要な崩壊過程である。そこでは、内殻電子のイオン化により生成した空孔が外側の軌道の電子によって埋められ、別の電子がオージェ電子として放出される。オージェ過程の遷移確率は関与する電子軌道の重なり大きさの大きさを反映し、全て同じ殻の電子のみが関与する特殊なオージェ過程 (super Coster-Kronig (SCK) 過程と呼ばれる) では極めて大きな遷移速度が見られる。Kr 3p 空孔状態は、その異なる副準位 ($3p_{3/2}^{-1}$ と $3p_{1/2}^{-1}$) の間で自然幅に 2 割程度もの差異がある。この差異は、SCK 過程の寄与が異なることによるものと考えられる。幾つかの理論計算があるものの、SCK 過程の始状態 ($3p_{3/2,1/2}^{-1}$) と終状態 ($3d^{-2}$) がエネルギー的に近接しているため、SCK 過程の寄与の見積もりには計算精度が大きく影響する。実験的にも、通常のオージェ分光では SCK 過程を見出し、その寄与を把握することは難しい。これは、SCK 過程による構造が期待される低運動エネルギー領域では、3d オージェ過程の構造が支配的であるためである。

本研究では、磁気ボトル型電子分析器を用いた多電子同時計測[1,2]を行い、Kr3p 空孔状態からの SCK 過程を識別した。 $3p_{3/2}^{-1}$ 状態と $3p_{1/2}^{-1}$ 状態の崩壊に占める SCK 過程の割合を同時計測収量から見積もり、その寄与の差がそのまま自然幅の差異となっていることを明らかにした。

参考文献

- [1] T. Kaneyasu et al., J. Chem. Phys. **147** (2017) 104304.
- [2] T. Odagiri et al., J. Chem. Phys. **152** (2020) 124301.

反射型偏光子を用いた 真空紫外ビームライン BL20A の直線偏光度評価の試行 Polarization evaluation in VUV beamline 20A with a reflection polarimeter

穂坂綱一¹、足立純一²

1 東京工業大学、2 KEK-IMSS-PF

透過型の偏光素子が無い真空紫外域では、光自体からの直接的な偏光度評価が困難で、光電子の放出異方性を用いた間接的な評価が一般的である。BL-20A [1]での報告例も、He 光電子を用いた $80 \pm 10\%$ の値 [2]のみであったが、最近の光電子角度分布測定では 90%超の直線偏光度が測定され、その評価の信頼性に疑問が生じていた。本発表では、反射型偏光子を用いた、物質を介さない、放射光偏光度の直接評価の試行について報告する。

今回は BL-20A に設置された 2 枚の回折格子のうち、1200lines/mm の回折格子を用い、波長 $2100 \text{ \AA}$ (5.90 eV) の放射光の偏光度を測定した。放射光の高次波長成分は 1.5mm 厚の MgF_2 結晶を透過させ除去し、反射材には波長 $2100 \text{ \AA}$ での偏光度が既知の溶融石英基板を用いた。p 偏光の偏光度 R_p が、s 偏光の偏光度 R_s よりも十分に小さくなる入射角 55° で、放射光を反射させ、s 偏光成分のみを含む反射光の光量をフォトダイオードで計測した。この反射型偏光子(石英基板とフォトダイオードの組)を放射光軸に対し回転させ、図 1 の角度分布を得た。2 つの山、2 つの谷の高さはどちらも一致しており、十分に良い条件で測定できた。この図から決定した $2100 \text{ \AA}$ における放射光の直線偏光度は $\sim 97\%$ であり、従来の報告値[2]よりも 1 に近い値を得た。

実験と解析の詳細をポスターにて発表する。

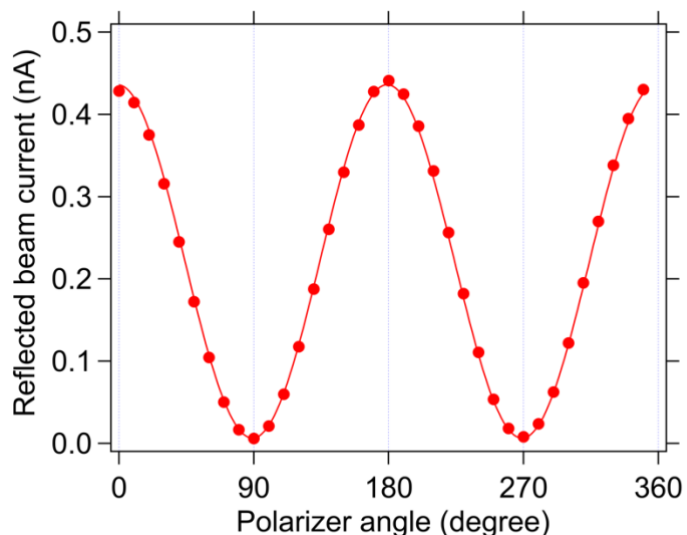


図 1 反射型偏光子を用いた反射光量の角度分布。
横軸は偏光子と水平面のなす角。

[1] K. Ito et al., *Rev. Sci. Instrum.* **66** 2119 (1995).

[2] Y. Hikosaka et al., *J. Phys. B* **36** 1423-1432 (2003).

Inline Holography による軟 X 線渦波のらせん位相分布の観測

Inline holography measurement for extraction of spiral phase distribution of soft x-ray vortex wave

石井 祐太¹, 若林裕助¹, 山本航平², 横山優一³, 水牧仁一郎³,

中尾裕則⁴, 有馬孝尚⁵, 山崎裕一⁶

¹東北大理, ²分子研, ³JASRI, ⁴KEK, ⁵CEMS, ⁶NIMS

近年、らせん状に回転する波面を持った光渦と呼ばれる光の状態が注目を集めている。この光渦は、軌道角運動量や、位相が定義できない位相特異点を持つ等、平面波には無い、特殊な性質を持つことが知られており、それらを利用して、超解像イメージング等の、様々な分野における応用が期待されている。波長が 1nm 程度である軟 X 線領域の光に関しても、これまでスパイラルゾーンプレート[1]や光学回折素子[2]、ヘリカルアンジュレータ[3]等を用いた光渦生成が報告されてきた。軟 X 線領域の光は、XMCD や共鳴 X 線散乱等、磁性体研究に広く利用されていることから、軟 X 線領域の光渦は磁性体への新たなプローブになり得ると期待される。

一方で、磁性体研究に応用する際に、光のらせん状の位相分布を可視化することは、極めて重要であることが予想される。しかしながら、通常の X 線散乱では、観測される散乱強度には位相情報が失われているため、観測が困難である。そこで、本研究では、干渉効果を利用した Inline Holography の実験により、光学回折素子から生成される軟 X 線渦波の位相分布の観測を行った[4]。

図 1 は、本研究で用いた Inline Holography の実験配置を示している。X 線はまずフレネルゾーンプレート(FZP)により集光される。光は集光点を過ぎると発散していくが、その途中に、光渦を生成するフォーク型回折格子を設置する。この配置では、下流に設置した二次元検出器により、回折格子より生成された光渦波と FZP から試料周りを通り抜けてくる参照波との干渉を観測することができる。この干渉項には、渦波の位相情報が打ち消されずに残っており、これを取り出すことで、渦波のらせん状の位相を観測が可能になる。本発表では、実験結果の詳細と、本手法を用いた磁性体研究への応用についても議論したい。

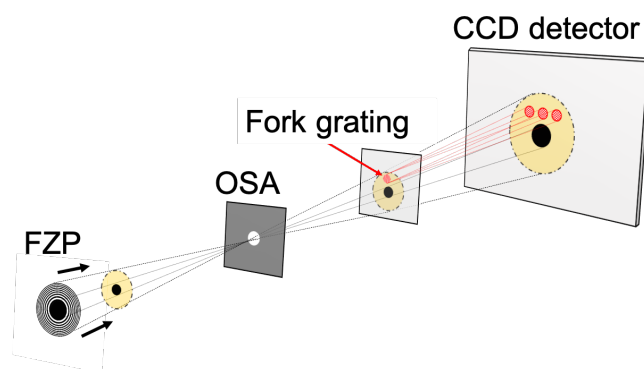


図 1. Inline Holography の実験配置。FZP:フレネルゾーンプレート。OSA:オーダー分離用絞り。

CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O₃ における 温度変化に伴うリバーシブルな自発磁化反転 Reversible thermally-controlled spontaneous magnetization switching in CaMn_{0.95}Sb_{0.05}O₃

山本 孟¹、関川 暁¹、谷口 晴香²、松川 倫明²、重松 圭³、本田 孝志⁴、
山内 邦彦⁵、池田 一貴⁴、大友 季哉⁴、坂倉 輝俊¹、東正 樹³、二森 茂樹⁶、
野田 幸男¹、木村 宏之¹

(¹ 東北大学多元研、² 岩手大学理工、³ 東京工業大学 MSL、
⁴ KEK、⁵ 大阪大産研、⁶ NIMS)

ペロブスカイト型酸化物 CaMn_{1-x}Sb_xO₃ 多結晶において、温度変化によるリバーシブルな自発磁化反転現象(温度変化だけでN極とS極が反転する磁石)を発見した[1](Fig1 左)。この現象は、熱磁気モーターや記憶素子などへの応用が期待される。粉末中性子回折(J-PARC MLF BL21 NOVA)と磁気構造解析、理論計算から、e_g 電子軌道秩序クラスターの成長に起因して物質中に二種類の傾角反強磁性相(G型反強磁性相とA型反強磁性相)が共存し、温度変化によりそれらの分率が変わることがわかった(Fig1 右)。各相の自発磁化は静磁エネルギーを下げるために反対方向を向き、分率の変化に伴って全体の磁化反転が起こったと考えられる。

[1] Hajime Yamamoto *et al.*, *Applied Physics Letters*, 117, 112404, (2020).

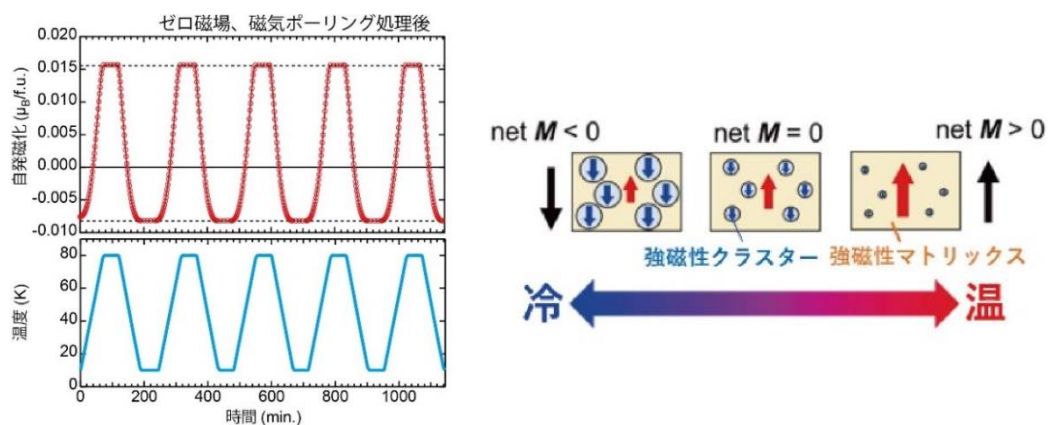


Fig. 1. 温度変化による磁化反転(左)と相分離した磁気相の模式図(右)

中性子非弾性散乱実験による空間反転対称性の破れた CeTSi₃ (T = Rh, Ir)の結晶場準位の研究 Inelastic neutron scattering study of the crystalline electric field level scheme on CeTSi₃ (T = Rh, Ir) with a lack of inversion symmetry

植田大地^{1,2}、小吹智広²、柴田浩貴²、吉田雅洋²、池田陽一³、伊藤晋一¹、
横尾哲也¹、益田隆嗣²、吉澤英樹²

1 KEK 中性子、2 東大物性研、3 東北大金研

空間反転対称性の破れたセリウム系金属間化合物 CeTSi₃ (T = 遷移金属)は、遷移金属元素の違いにより圧力誘起超伝導や多段メタ磁性転移などの興味深い物性の発現が報告されている[1, 2]。空間反転対称性の破れは、反対称スピン軌道相互作用(ASOI)が伝導電子のスピン状態に依存して作用するため、ASOI の効果が物性にどのように影響するのか大きな興味を持たれ盛んに研究されている。我々はこれまでに超伝導の発現は無いが、多段メタ磁性転移を示す CePdSi₃ や CePtSi₃ の単結晶試料を用いて比熱や磁化測定を行うと共に、CePtSi₃ の多結晶試料を用いた中性子非弾性散乱実験を行いこれらの結晶場準位を決定した[2, 3]。改めて圧力誘起超伝導体である CeRhSi₃ や CeIrSi₃ の先行研究で報告されている結晶場準位に注目し、結晶場パラメータや基底状態の波動関数を比較してみると、基底状態の波動関数の違いによって、超伝導発現の有無を区別できる可能性を見出した。しかしながら先行研究で報告されている CeRhSi₃ の結晶場準位の測定は、多結晶試料を用いて三軸分光器により行われた測定であり、非常に限られた運動量空間のウィンドウで観測されているばかりか、フォノンによる強いバックグラウンドと共に観測されたものであり、確実に磁気散乱が分離されているのか再検討の余地を残している。また、CeIrSi₃ に関してはこれまでに中性子実験によって結晶場励起を直接観測した報告は無い。

そこで我々は、J-PARC 内の高分解能チョッパー分光器(HRC, BL-12)を用いて中性子非弾性散乱実験を行い、非磁性参照物質 LaRhSi₃, LaIrSi₃ のフォノンを差し引くことで CeRhSi₃ と CeIrSi₃ の結晶場励起を観測した。発表では中性子実験の結果を示し、この系の結晶場準位についてまとめを行い、物性発現の違いについて議論する。

$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の八面体サイトおよび四面体サイトを占有する Fe^{3+} の少数スピンの電子密度分布

Minority spin density distribution of Fe^{3+} at octahedral and tetrahedral sites in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

坂倉輝俊¹、山本孟¹、岸本俊二²、南部 雄亮³、木村宏之¹

1 東北大多元研、2 KEK-IMSS、3 東北大金研

イットリウム鉄ガーネット $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ は空間群 $Ia-3d$ に属し、 $T_C=560\text{K}$ のフェリ磁性体である。非磁性の Y^{3+} は 24c 席を占め、磁性を担う Fe^{3+} は八面体サイトの 16a 席($\text{Fe}(\text{oct})$)と四面体サイトの 24d 席($\text{Fe}(\text{tet})$)を占有する。96h 席の O^{2-} は 4 配位であり、2 個の Y^{3+} と $\text{Fe}(\text{oct})$ 、および $\text{Fe}(\text{tet})$ が配位する。 $\text{Fe}(\text{oct})$ と $\text{Fe}(\text{tet})$ の磁気モーメントは主としてハイスピン配列の $(3d)^5$ が担うが、超交換相互作用による、 O^{2-} からの逆向きスピンの寄与も僅かに含まれる。ハイスピン配列の $(3d)^5$ は球対称な密度分布を持つことから、 O^{2-} から移動してきた少数スピンは、 $\text{Fe}(\text{oct})$ と $\text{Fe}(\text{tet})$ の両サイトにおいて、電子密度分布の異方性を担う筈である。この考えに基づき、XRD 測定で、各 Fe 席における少数スピンの密度分布の観測を試みた。

計測は PF-BL14A の 4 軸回折計を用い、110K で行った。系統誤差の主要因となる多重回折はこれを回避する事により抑えた。また、高い統計精度を実現するために、APD 検出器を用いた。得られた少数スピンの電子密度を図1に示す。図1は、球対称なイオンモデルで Y^{3+} 、 Fe^{5+} 、および O^{2-} の散乱因子を構築して解析した後の差フーリエ合成図であり、実測と解析モデルとの差分の電子密度に対応する。故に、少数スピンの電子密度が選択的に抽出されている。図1より、少数スピンは、 $\text{Fe}(\text{oct})$ では e_g 軌道を占有し、 $\text{Fe}(\text{tet})$ では t_{2g} を占有している事が確認できる。これらは共に、 O^{2-} とのクーロン相互作用のみを考える場合にはエネルギーの高い軌道であるが、 O^{2-} の作る sp^3 軌道との間の共有結合に由来する電子と考える場合には、寧ろ電荷の移動が許容される対称性を持つ。故に、超交換相互作用を担う電子の密度分布として理に適っていた。

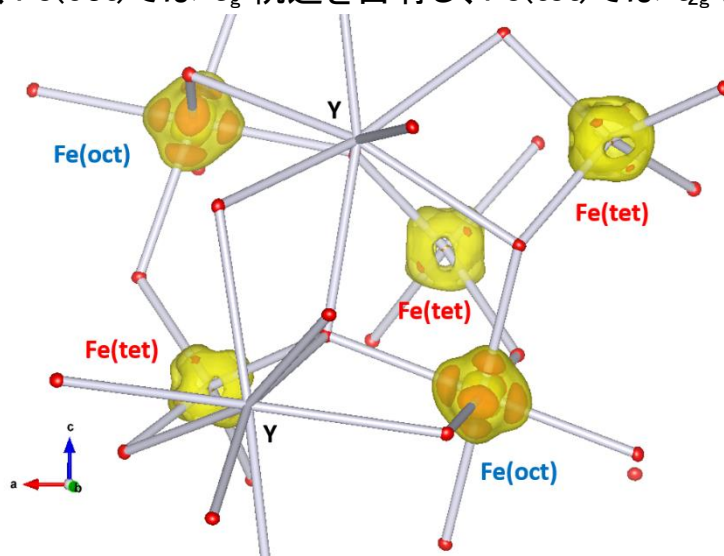


図1 球対称イオンモデルで解析後の残差電子密度
等数値面は $+0.52\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (赤)、および $+0.38\text{e}\text{\AA}^{-3}$ (黄)

反転対称性の破れた $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ の構造相転移と磁性 Structural phase transition and antiferromagnetic ordering in noncentrosymmetric $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$

奥山大輔¹, 牧野晃也¹, 佐賀山基², 佐藤卓¹

1 東北大多元研, 2 高エネ機構

希土類を含む三元合金 $\text{Re}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) は、空間反転対称性の破れた結晶構造が報告されている[1]。我々は空間群が $I2_13$ である $\text{Pr}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ を合成し、 $T_c \sim 4 \text{ K}$ で反強磁性転移を観測した。中性子粉末回折実験により、転移温度以下では Pr イオンの磁気モーメントが Block helical 構造を形成し、更に中性子回折の干渉項を使い helical 磁気構造の helicity は結晶の chirality と結合していることを明らかにした[2, 3]。一方、 Re が Ce である $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ は、室温での空間群は $R3$ であることが報告されているのみである[1]。我々は $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ の結晶構造と、低温で出現が予想される磁性を明らかにすべく研究を行った。

粉末放射光回折実験は KEK-PF BL8A で行った。また、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガーネットを断熱消磁して冷却する

Tiny adiabatic-demagnetization refrigerator(T-ADR)を用い[4]、SQUID 磁束計で 1 K 以下の磁化測定を行なった。図 1(a) に $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ の回折線の温度変化を示す。室温より低温では先行研究と同じ空間群 $R3$ で説明できるが、 350 K 付近に構造相転移が観測され、それより高温では $\text{La}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ や $\text{Pr}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ と同じ $I2_13$ 空間群でよく説明できた。また、低温の磁

化測定により、 0.9 K 付近に反強磁性的な変化が観測された。当日はこれらの結果を議論する。

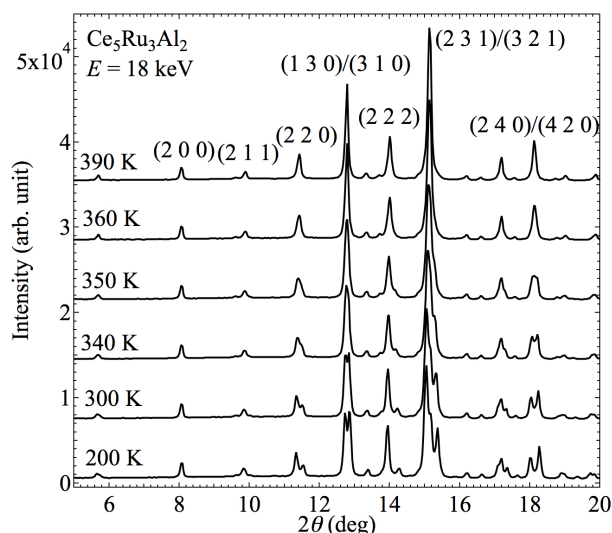


図 1: $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Al}_2$ の粉末回折線の温度変化。括弧内の指数は $I2_13$ で指数付したものを示す。

[1] E. V. Murashova et al., Mater. Res. Bull. 45, 993 (2010). [2] K. Makino, D. Okuyama, M. Avdeev, and T.J. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 073705 (2016). [3] D. Okuyama, K. Makino, M. Avdeev, K. Ohishi, K. Yamauchi, T. Oguchi, and T. J. Sato, Acta Crystallogr. Sect. A 73, C1343 (2017). [4] T. J. Sato, D. Okuyama, and H. Kimura, Rev. Sci. Instrum. 87, 123905 (2016).

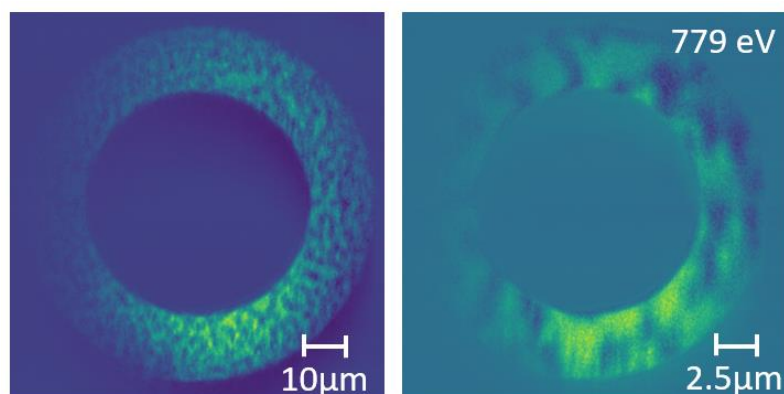
マルチスケール軟 X 線回折顕微鏡による 磁気ドメインの観測 Magnetic domain observed by multi-scale soft x-ray diffraction microscope

中尾裕則¹、石井祐太²、小塚裕介³、山崎裕一³

¹KEK 物構研、²東北大、³NIMS

磁気抵抗効果などの巨大応答現象ではドメイン構造の存在が報告され、単位胞より広がったメゾスコピックな構造の観測の重要性が指摘されてきた。これまでに我々は、軟 X 線領域で X 線のコヒーレンスが PF でも利用できることを見出すとともに、メゾスコピックな磁気テクスチャのコヒーレント X 線回折イメージング(CDI)に成功した [1]。しかしながら、この CDI 法による実空間イメージングは、高空間分解能であるものの観測できる視野には制限があり、様々な空間スケールを持つ構造を捉えることは容易ではない。

最近 我々は、フレネルゾーンプレート(FZP)を利用することで、(1)低空間分解能だが広い視野の実空間イメージが解析なしで取得できること。(2) FZP の焦点・試料位置をパラメータとして視野・拡大率が可変となること。(3)実空間イメージには回折の寄与があるものの解析により CDI 並の空間分解能が得られること。に気が付いた。特に、簡便に実空間情報が取得でき、注目箇所を拡大し撮像できるメリットは特筆すべき点である。そこで本手法に加え、高空間分解能 CDI が測定可能なマルチスケール軟 X 線回折顕微鏡の開発・立上を進めてきた。その結果、試料走査なしに 1 回の撮像で磁気ドメインの実空間イメージが取得できること、簡単に拡大率を変えられることを実証した(図)。本顕微鏡は、様々な空間スケールの構造を簡便に観測でき、外場に対する系の応答であるダイナミクス・カイネティクス観測を通じて、物性の起源となるメゾスコピックな構造を解明する手法として発展することを期待している。



図：磁性薄膜
[Pt(3nm)Co(1nm)Ta(2nm)]₅
の磁気ドメインの2種類の
視野での観測結果。

[1] V. Ukleev et al., Quantum Beam Sci. **2**, 3 (2018); V. Ukleev et al.: Phys. Rev. B **99**, 144408 (2019); C. Tabata et al., JPS Conf. Proc. **30**, 011194 (2020).

**$S = 1/2$ 擬一次元反強磁性体 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の
中性子非弾性散乱**
**Inelastic Neutron scattering in $S = 1/2$
quasi-one-dimensional antiferromagnet $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$**

東大物性研^A、高工研^B

岩崎 友優^A、浅井 晋一郎^A、伊藤 晋一^B、益田 隆嗣^{A,B}

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。 $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 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擬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 $J = 24.1 \text{ meV}$ の Bonner-Fisher 曲線により説明された。また、鎖間相互作用のために、 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であったため、 20 meV 以上のスペクトル研究の報告は存在しない。今回我々は J-PARC のチョッパー分光器 HRC を用い、 3 K と 15 K の温度領域において、 80 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 $T = 15 \text{ K}$ で測定された磁気スペクトルである。 $l = -1$ 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。スピノン励起の上限・下限曲線は、磁化率から見積もられた $J = 24.1 \text{ meV}$ とした場合の白破線でよく説明された。そして、 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ一次元反強磁性鎖の励起状態における近似式であるミュラー仮説との比較を行い、これに従って計算した中性子の動的構造因子は図 1 をよく再現していた^[2]。

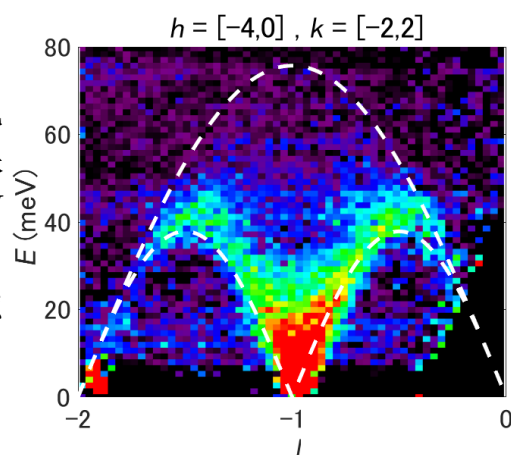


図 1 磁気スペクトル

さらに今回は、 15 K での平衡状態における結果だけでなく、試料の両端に 7.5 K の温度差をつけた熱的な非平衡状態における中性子非弾性散乱の結果もあわせて報告する。

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

[2] G. Müller *et al.*, Phys. Rev. B **24**, 1429 (1981).

マグネタイトの蛍光X線ホログラフィー X-ray fluorescence holography on Magnetite

八方直久¹、細川伸也²、木村耕治³、林好一³
1 広島市大院情報、2 熊本大院先端、3 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、最近は何数選択 XFH が試みられている。昨年度、マグネタイト Fe_3O_4 の何数選択 XFH について紹介した。しかし、1ホログラムからの原子像再生のため、不明瞭な部分が多かった。本講演では、 Fe_3O_4 の通常の XFH の結果について紹介する。

図(a) に回折実験によって得られた Fe_3O_4 の結晶構造を示す。正四面体配置を持つ A サイトには Fe^{2+} のみが、正八面体配置を持つ B サイトには Fe^{2+} と Fe^{3+} の双方が存在すると考えられている。図(b)に 11.5 keV で測定したホログラムを示す。また、図(c)に実験で得られたホログラムより再生した中心原子を含む(001)面の原子像を示す。7.5 keV から 17.5 keV を 0.5 keV 刻みで測定した21枚のホログラムからの再生像のため、虚像の少ない鮮明な原子像が得られた。XFH 実験の原理上、A サイトとB サイトの合成

が観測される。図の◎と○は、それぞれ回折実験から予想される A と B が重なるサイト、B サイトだけの周辺の Fe の位置を示す。図(d)に回折実験の結果より計算した再生像を示す。ほぼ全ての位置に原子像が見られるのに対して、実験では AB が重なる位置にだけ原子像が観測された。詳細は講演で報告する。

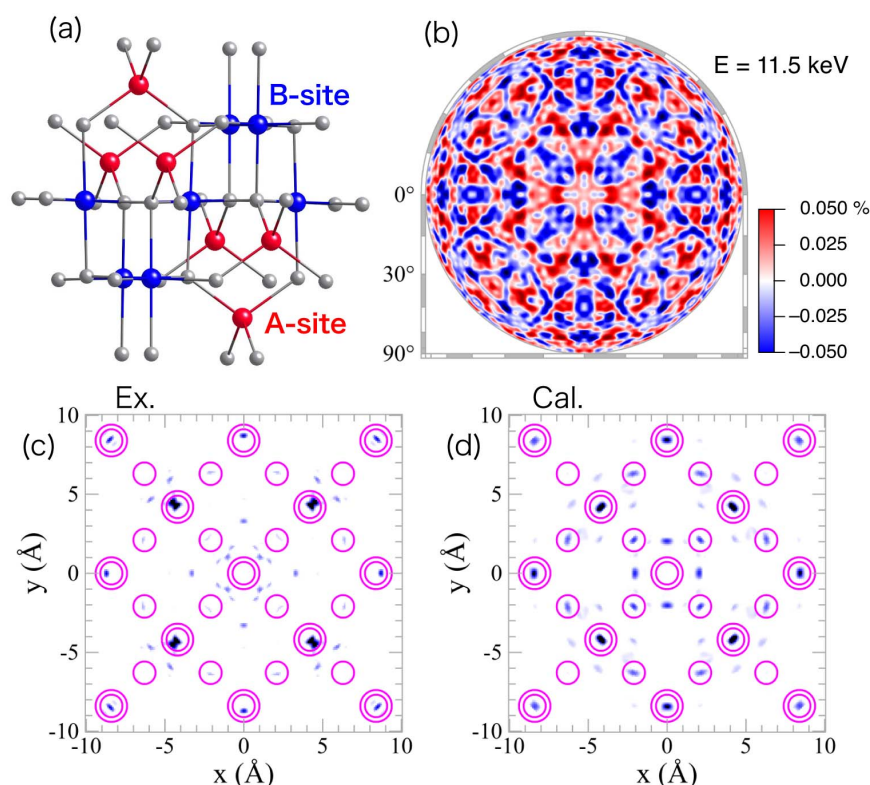


図 Fe_3O_4 の結晶構造(a)、ホログラム(b)、
再生原子像: 実験(c)、計算(d)

クロミック物質 CoMoO_4 の不整合—整合磁気秩序相転移 Incommensurate—Commensurate Magnetic Phase transition in Chromic Material CoMoO_4

岩佐和晃¹、星川晃範¹、松川健¹、石垣徹¹、
浅野貴行²、稲垣祐次³、河江達也³

¹ 茨城大フロンティアセ、² 福井大院工、³ 九大院工

CoMoO_4 は、触媒[1]やキャパシタ電極材料[2]への応用が報告されいるとともに、温度や圧力に依存して色調が変化するクロミック材料としても注目されている[3]。このクロミック現象は、室温をまたぐ大きな温度ヒステリシスを示す一次構造相転移(低温 α 相、高温 β 相)による発光機能の変化とされる。また 6 K と 12 K での磁気相転移が見いだされ、最低温度相での Co の磁気モーメントによる整合反強磁気秩序が報告されていた [4]。しかし中間相の磁気構造、低温相結晶構造との対応、さらに最近に明らかにされた多段磁化過程[5]との関係は不明である。

本研究にて新たに合成された CoMoO_4 粉末試料の中性子回折実験を J-PARC MLF BL20 iMATERIA で行い、図に示す回折パターンの温度依存性を得た。20 K 以下の測定温度領域では α 相が主要であるが、わずかながら β 相も残存しており、一次構造相転移のヒステリシスの低温側が 233 K までとする先行研究[3]の結果よりも低温まで両相が共存している。12 K 以下で α 相での非整合磁気秩序を示す回折ピークが成長し、6 K で整合波数ベクトル(1/2, 0, 1/2)にロックインすることを見出した。また 10 K 以下で β 相での整合磁気秩序(0, 0, 1/2)が観測された。これら整合—非整合磁気相転移を含む逐次相転移は先行研究[4]では報告されておらず、かつそこで提案された最低温度での整合反強磁気構造モデルは実験結果を説明できない。以上の結果をもとに新たな磁気構造のモデルを提案し、多段磁化過程などとの関係を報告する。

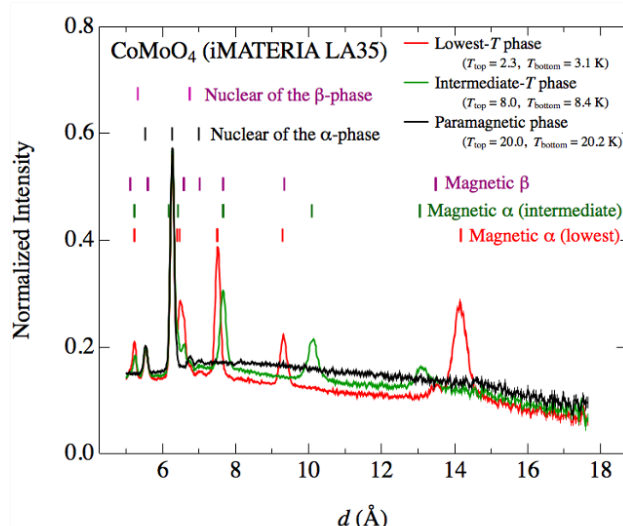
[1] R. A. Ross and M. R. Jeanes, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 13, 102 (1974).

[2] Y. Chen et al., Nanoscale 7, 15159 (2015).

[3] L. C. Robertson et al., Inorg. Chem. 50, 2878 (2011).

[4] H. Ehrenberg et al., J. Magn. Magn. Mater. 135, 335 (1994).

[5] 浅野貴行ほか, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 10aPSA-19.



μ^+ SR で見る BaVSe₃ の強磁性構造

μ^+ SR study on ferromagnetic BaVSe₃

杉山 純¹、太田寛人²、中村裕之²、髭本 亘³、Daniel Andreica⁴,
Ola K. Forslund⁵, Elisabetta Nocerino⁵, Martin Mansson⁵, Yasmine Sassa⁶,
Rustem Khasanov⁷
CROSS¹、京都大学²、原研先端研³、Babes-Bolyai Univ.⁴, KTH⁵,
Chalmers Univ.⁶, PSI⁷

【目的】BaVSe₃ は BaVS₃ と同じ結晶構造で $S=1/2$ の 2 次元 3 角格子を組む
遍歴電子磁性体である。常圧下では 43 K ($=T_C$) で強磁性相に転移する。抵抗
率測定により高圧下の T_C が調べられたが、顕著な圧力依存性は見出されて
いない。そこで、局所内部磁場に敏感な正ミュオンスピン回転緩和(μ^+ SR)測定
で、常圧と高圧下の磁性を調べる。

【実験】固相反応法で合成した BaVSe₃ 粉末を測定に用いた。常圧と高圧
 μ^+ SR スペクトルを PSI(スイス)で測定した。測定温度範囲は 1.6–70 K、圧力範
囲は 0.1 MPa–2.3 GPa だった。

【結果】図 1 に常圧・1.6 K で測定した零磁場
 μ^+ SR スペクトルを示す。強磁性磁気秩序の形
成に伴う明瞭な歳差回転信号が観測された。
周波数スペクトルの解析から、格子内に磁気
的に非等価な 2 つのミュオン位置が存在する
ことが明らかとなった。DFT 計算により予測
したミュオン位置とミュオン位置での局所ス
ピン密度を用いて内部磁場を解析した結果、強
磁性相の V モーメントは c 軸方向に強磁性、
 a 軸方向に反強磁性配列し、1.6 K での V モー
メントは、 $(0.28, 0, 0.87) \mu_B$ と見積もられた。
高圧下の弱横磁場 μ^+ SR 測定で決めた T_C は、
圧力とともに僅かに減少し、1.6 GPa 以上では
上昇した。1 次元強磁性相互作用と 2 次元反
強磁性相互作用の競合の結果と考えられる。
これは同一結晶構造の BaVS₃ が、常圧下で
は低温で格子非整合の反強磁性相に、高圧
下では低温まで常磁性金属状態を維持する
状況とは大きく異なった。

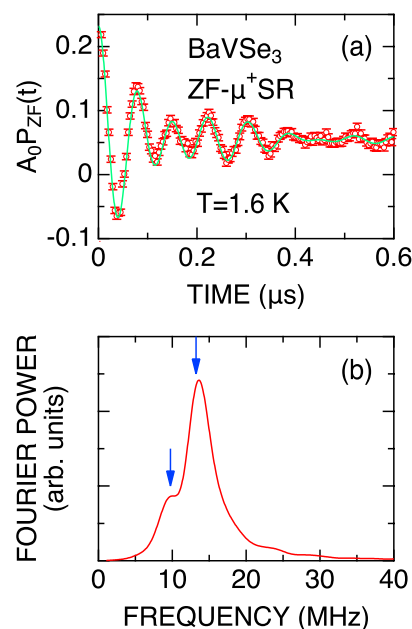


図 1 (a)常圧 1.6 K で測定し
た BaVSe₃ の零磁場 μ^+ SR ス
ペクトルと(b)そのフーリエ変
換スペクトル。

量子臨界点近傍の三角格子反強磁性体
RbFeCl₃ における混成マグノンの観測
Observation of Hybridized Magnon on Triangular
Lattice Antiferromagnet RbFeCl₃

長谷川舜介¹、浅井晋一郎¹、松本正茂²、伊藤晋一³、益田隆嗣^{1,3}

1 東大物性研、2 静岡大理、3 KEK

量子臨界点近傍における磁性体では、準粒子励起として秩序変数の位相の揺らぎとともに、強い量子揺らぎにより秩序変数の振幅の揺らぎも観測される。結晶場とスピン軌道相互作用により擬スピン $S = 1$ で記述される磁性体 $A\text{FeCl}_3$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) の軌道状態は、容易面型の磁気異方性により一重項状態と二重項状態に分裂する。また ab 面内で形成される三角格子には幾何学的フラストレーションが存在する。イオン半径の大きい $A = \text{Cs}$ の場合は相互作用が小さいため、基底状態は非磁性な一重項状態であり、圧力を 0.9 GPa 程度以上印加するとスピンの ab 面内を向いた 120 度構造に量子相転移する[1]。さらに、この非共線的な磁気構造に由来した位相揺らぎと振幅揺らぎの混成モードの存在が CsFeCl_3 の圧力下非弾性中性子散乱実験にて報告された[2]。一方、 Cs をよりイオン半径の小さい Rb に置換することで化学的圧力を加えた RbFeCl_3 では常圧、1.8 K 以下で 120 度構造を示す[3]。そのため、 RbFeCl_3 は量子臨界点近傍の磁気秩序相側に位置する物質といえる。よって、 RbFeCl_3 でも CsFeCl_3 と同様に混成モードの観測が予想される。

我々は 120 度構造での RbFeCl_3 の中性子スペクトルを J-PARC MLF の BL-12/HRC にて測定した。その結果、 CsFeCl_3 同様、ギャップレスな励起とギャップを持つ励起が 2 meV 以下に観測された。拡張スピン波理論によりこれらはスピンの位相揺らぎと振幅揺らぎが混成したモードであることがわかった。ポスターでは観測された磁気励起及び、解析の詳細について発表する。

[1] S. Hayashida *et al.*, Phys. Rev. B **97**, 140405 (2018).

[2] S. Hayashida *et al.*, Sci. Adv. **5**, eaaw5639 (2019).

[3] H. Yoshizawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **49**, 144 (1980).

**μ SR で見る $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の磁気秩序と
スピンダイナミクス**
**Magnetic Ordering and Spin Dynamic of $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$
Investigated by μ SR**

Utami Widyaiswari^{1,2}, Hideaki Sakai³, Noriaki Hanasaki³, Budhy Kurniawan²,
Isao Watanabe^{1,2}

1 理研仁科センター, 2 Universitas Indonesia, 3 Osaka University

Pyrochlore systems have the general formula $A_2B_2O_7$, with A and B are trivalent rare-earth metal and tetravalent transition metal ions, respectively. The pyrochlore structure is formed by two corner-sharing tetrahedra lattices of A and B sites that interpenetrate each other. The tetrahedra lattice generates the magnetic frustration that can lead to various novel properties, such as spin-ice, spin-glass, and spin liquid. The ruthenium pyrochlores, $A_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, have been studied extensively over the last few decades. Early studies of ruthenium pyrochlores showed that there was the λ -type jump in the specific heat indicating the second-order magnetic transition of Ru spins. The increase in the ionic radius of A increases the magnetic transition temperature from 80 K ($A = \text{Yb}$) to 160 K ($A = \text{Pr}$). In $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, Nd moments are expected to order at lower temperatures as observed in $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ which show the ordering of Nd moments below 10 K. In preceding studies on $\text{Nd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, three anomalies of the magnetic susceptibility were observed around 146 K, 21 K, and 1.8 K. The origin of 146 K and 1.8 K anomalies were suggested to be due to the Ru and Nd orderings, respectively, while the anomaly at 21 K is still debatable. Accordingly, we investigated those anomalies by using the muon spin relaxation (μ SR). We observed a sharp decrease in the initial asymmetry at 145 K of the zero-field μ SR time spectra accompanied by the critical slowing down behavior of the spin fluctuation indicating the appearance of a magnetic ordering of Ru moments. Furthermore, we also observed an unusual partial recovery of the initial asymmetry around 30 K accompanied by the slowing down behavior of the spin fluctuations. The dynamic property of the Nd moments is expected to exhibit anomalous behavior in the magnetically ordered state.

中性子非弾性散乱による $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の磁気励起測定とマグノン極性

Magnetic excitations measured by inelastic neutron scattering and magnon polarizations in $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

川本 陽¹, 蒲沢和也², 池内和彦², 吉川 貴史³

齊藤英治^{3,4}, 藤田 全基⁵, 加倉井和久², 南部 雄亮⁵

1 東北大院理, 2 CROSS, 3 東大物工, 4 原研先端研 5 東北大金研

スピントロニクス分野において、スピン流生成の代表的な手段の一つとしてスピンゼーベック効果 (SSE) が利用されている。温度勾配を印加した強磁性やフェリ磁性の絶縁体内部ではマグノンスピン流が誘起され、常磁性金属との界面で伝導電子スピン流に変換される。この伝導電子スピン流が、金属内におけるスピン軌道相互作用を起源とする逆スピンホール効果を経て SSE 信号として電氣的に検出される。

本研究では、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (GdIG)におけるSSE信号の温度変化が示す二度の符号反転に着目した。高温側の符号反転は磁気補償温度点を境とした各副格子磁化の再配列によって理解できるものの、低温側の符号反転は磁気構造だけでは説明できず、磁化の歳差運動の回転方向(マグノン極性[2])を含めたマグノンの機構が寄与していると考えられる[1]。実際、スピン流デバイスの基盤物質である $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)においては、偏極中性子非弾性散乱によって音響モードと光学モードのマグノン極性が逆符号であることが示された。この結果から、YIGにおいてキュリー点より遥か低温から生じるSSE信号の抑制は、音響モードと逆方向のスピン流を輸送する光学モードの熱活性によって説明できる事がわかった[2]。

GdIG におけるマグノンの振る舞いを極性も含めて実験的に明らかにするためには、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。そこで本研究では、SSE 信号同様に二度の符号反転を示す $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TbIG)を代替物質として、マグノンの研究を進めてきた。

本研究はこれまで中性子非弾性散乱の測定により得られたマグノンの分散関係を基に、線形スピン波計算によるフィッティングから各磁性サイト間の交換相互作用を解析的に求めた。本発表では、上記解析の結果得られた各モードのマグノン極性の計算結果を示し、光学モードの温度依存性と合わせて SSE 信号の振る舞いを議論する。

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

[2] Y. Nambu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 027201 (2020).

ハニカム量子磁性体 α -RuCl₃ の低エネルギー磁気励起の 精密測定

Detailed Measurement on Low-Energy Magnetic Excitations in Honeycomb-Lattice Quantum Magnet α -RuCl₃

中島健次¹、児島佑樹²、田中秀数²

1 J-PARCセンター、2 東京工業大学

2次元ハニカム格子上に配置された $S=1/2$ の量子スピンの3つの非等価なイジング型相互作用によって結ばれるキタエフ模型[1]は、基底状態が量子スピン液体となりなおかつ厳密解を持つ唯一の模型である。スピン軌道相互作用が強い d 電子系でこのキタエフ模型を実現する可能性があることが示されたことから[2]、理論、実験共に多くの研究がなされてきた。中でもハニカム格子量子磁性体 α -RuCl₃ は、中性子散乱実験による磁気励起の観測とキタエフ模型を元にした理論との比較が多くなされいる物質である[3]。一方で、 α -RuCl₃ によるキタエフ模型の検証には、いくつかの議論があった。一つは、 d 電子系における強いスピン軌道相互作用で実現したキタエフ物質では、キタエフ型のイジング相互作用の他、ハイゼンベルグ型の相互作用が混在し、両者の分離が難しい。また、試料についても、質の良い大型単結晶試料を育成することが難しく、試料とその取り扱いによって2次元面の積層のスタッキングフォールトが起こる。これらがデータの質を低下させ、この系における議論を困難にさせてきた。今回、我々は、 α -RuCl₃ の単結晶試料において、スタッキングフォールトのない純良な単結晶試料(270mg)を得て、J-PARCの中性子分光器の大強度、高分解能を活かし、磁気秩序状態における磁気励起の特に低エネルギー領域における精密測定を行うことを試みた。これまで十分な観測が行われていない基底状態におけるスピン波を精度良く観測することで、系の相互作用、特にハイゼンベルグ項のパラメーターを明らかにし、それによってこの系全体のキタエフ系としての議論を進めることを目指した。実験では、スピン波の詳細な様相をある程度精密に捉えることに成功した。詳細は、当日発表する。

参考文献

- [1] A. Kitaev, Ann. Phys. **321**, 2 (2006)
- [2] G. Jackeli & G. Khaliullin, PRL **102**, 017205 (2009)
- [3] 例えば A. Banerjee *et al.*, Nature Materials **15**, 733 (2016), K. Ran *et al.*, PRL **118**, 107203 (2017), A. Banerjee *et al.*, Science **356**, 1055 (2017), S.-H. Do *et al.*, Nature Phys. **13**, 1079 (2017), A. Banerjee *et al.*, npj Quantum Materials **8**, 3 (2018) など

ミュオンナイトシフトによる $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ のミュオンサイトの研究 Study for the muon site of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ by muon Knight shift

宮崎正範、川股隆行¹、足立匡²、小池洋二¹、平石雅俊³、岡部博孝^{3,4}、
幸田章宏^{3,4}、小嶋健児⁵、門野良典^{3,4}、戎修二
室工大、東北大院工¹、上智大理工²、KEK 物構研³、総研大⁴、TRIUMF⁵

μSR おいて、ミュオンサイトが問題となることがあるが $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ はその典型例の1つである。本物質では、これまで多くの μSR 実験から様々なミュオンサイトが提唱されてきた。また、DFT 計算などを用いた理論計算からも提唱されている[1-3]。しかし、数年前に高統計による μSR 実験からこれまで見逃されてきた大きな内部磁場成分が観測された[3,4]が、今のところ、これを説明するミュオンサイトを実験的手法から決定するまでには至っていない。そこで、いくつかの方位で観測したミュオンナイトシフトおよび、ミュオン準位交差共鳴法 ($\mu\text{-LCR}$) から実験的にミュオンサイトを決定することを試みた。

ミュオンナイトシフトの実験は、TRIUMF 研究所の Nu-Time 分光器で行なった。磁化測定での反強磁性転移温度 $T_N \sim 274$ K の試料を用いて、300 K ($> T_N$) の常磁性状態、6 T の磁場条件下で、[100] (//a 軸)、[010] (//b 軸)、[001] (//c 軸)、[011] および [101] (//c 軸から a 軸、b 軸方向にそれぞれ 45°) に、それぞれ磁場を印加しミュオンナイトシフト測定を行なった。[100] (//a 軸)、[010] (//b 軸)、[001] (//c 軸) の測定では、2 つのピークが観測された。これは、ユニットセル内に結晶学的に異なる 2 つのミュオンサイトが存在する可能性が考えられるが、ゼロ磁場 μSR の温度依存性実験から ~ 230 K- T_N の間では、100% の成分が 1 つの周波数成分しか示していないことからこの可能性は否定される[4]。その他の可能性として、低温において一部の酸素サイト (~ 2 割程度) で磁気モーメントの発生が示唆されているため、その酸素スピン (常磁性) による寄与が考えられる。この場合、結晶学的ミュオンサイトは 1 つであるが、磁氣的に 2 つの異なる内部磁場 (ナイトシフト) を観測するサイトがあるということになる。講演では、ミュオンナイトシフトの結果を中心にミュオンサイトの検討をおこなっていきたいと考えている。

[1] B. Adiperdona *et. al.*, AIP Conf. Proc. **1554** (2013) 214.

[2] M. R. Ramadhan *et. al.*, Key. Eng. Mat. **860**, 154 (2020).

[3] B. Adiperdona *et. al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. **47**, 248 (2014).

[4] M. Miyazaki, *et. al.*, KEK-MSL Report 2017 (2018) 101-102.

ブリージングパイロクロア格子系 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ の ミュオンスピン緩和実験

Muon spin relaxation on Breathing Pyrochlore Lattice $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$

東大物性研^A、高工研^B、東大新領域^C

菊地 帆高^A、浅井 晋一郎^A、幸田 章宏^B、木村 健太^C、益田 隆嗣^{A,B}

フラストレーション系において、隣接する正四面体が交替的なブリージングパイロクロア格子は実験理論両面から注目を集めている。希土類化合物 $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ [1]は、 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13}, J = 7/2)$ 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として報告された[1]。中性子非弾性散乱研究から本物質が $S = 1/2$ 正四面体クラスターモデル物質であること、大きな DM 相互作用を有することが明らかとなった[2]。さらに最新の報告では、回折実験では検出困難な微小な四面体歪みによる基底二重項の分裂と、微小な四面体間相互作用の存在による励起線幅の広がりが確認された[3]。DM 相互作用が存在するブリージングパイロクロア反強磁性体では、低温で部分ダイマー秩序やカイラル秩序の存在が理論的に予想されており[4]、詳細な実験研究が待たれている。

今回我々は、低温磁気相の知見を得るために希釈冷凍機温度における $\text{Ba}_3\text{Yb}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ のミュオンスピン緩和実験を行った。その結果、88 mK においてアシンメトリーの振動は観測されなかった。このことは、極低温において磁気秩序が存在しないことを意味する。アシンメトリーは 2 種類の指数関数の和でよくフィッティングされた。ここから、成分比、緩和時間、内部磁場の磁場・温度依存性の見積もりを行った。詳細は当日議論する。

[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. Kikuchi *et al.*, 日本物理学会 2019 年春の年会, 16pF304-4.

[4] H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **65**, 024415 (2001), V. N. Kotov *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 014421 (2005).

ソーダライト中のアルカリ金属クラスターの ミュオンナイトシフト Muon Knight shift study of alkali-metal clusters in sodalite

馬場洋行¹、中野岳仁¹、大石一城²、Yipeng Cai^{3,4}、
Sungwon Yoon^{3,5}、小嶋健児^{3,4}

¹茨大理工、²CROSS、³TRIUMF-CMMS、

⁴ブリティッシュコロンビア大、⁵チュンアン大

ゼオライトの一種であるソーダライトは内径 7 Å の β ケージを持ち体心立方構造で配列している(図 1(a))。ソーダライト結晶にアルカリ金属を吸蔵させることによりナノクラスターを周期配列させることができ、反強磁性および絶縁体金属転移が起こる。これらの現象は配列ナノ空間に閉じ込められた s 電子に起因する[1]。単一の不対電子を持つアルカリ金属クラスター(図 1(b))が全てにケージに形成されると反強磁性モット絶縁体となる。ネール温度は Na クラスター、K クラスター、K-Rb 合金クラスターの順に 50 K から 90 K まで系統的に上昇する。ネール温度以下での均一な局所磁場の存在がゼロ磁場 μ SR において観測され、重いアルカリ金属クラスターほどその値は高い[2]。電子スピンの数密度は各試料中で一定であることから、この系統的な内部磁場の上昇はミュオン-s 電子間のフェルミ接触相互作用の上昇に由来すると考えられてきた[2]。

TRIUMF の NuTime スペクトロメータを用いて 6 T での横磁場 μ SR 実験を行い、常磁性温度域のミュオンナイトシフトを調べた。シフトは顕著な温度依存性を示し、 $K\chi$ プロットから超微細結合定数が正であり、重いアルカリ金属クラスターほど大きな値を持つことが明らかになった。これはフェルミ接触相互作用の系統的な上昇を裏付ける結果である。現在第一原理計算からミュオンの静止位置およびミュオンを含めた電子状態の調査を行なっている。これらの結果とともに、s 電子波動関数の空間的広がりや反強磁性相互作用の増強機構について議論を行う。

現在第一原理計算からミュオンの静止位置およびミュオンを含めた電子状態の調査を行なっている。これらの結果とともに、s 電子波動関数の空間的広がりや反強磁性相互作用の増強機構について議論を行う。

[1] T. Nakano and Y. Nozue, Adv. Phys.: X **2**, 254 (2017).

[2] T. Nakano et al., J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 073707 (2010).

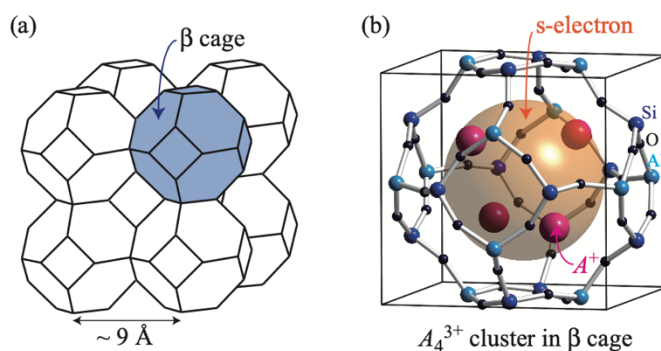


図1 (a) ソーダライトの結晶構造と (b) β ケージ中のアルカリ金属クラスター A_4^{3+} の模式図。

Vortex-induced phase transition in the two-dimensional triangular antiferromagnet: FeGa₂S₄

**Y. Tang¹, M. Kawamata¹, Y. Kawamoto¹, K. Nakajima², M. Fujita³,
and Y. Nambu³**

1 Graduate School of Science, Tohoku University,

2 J-PARC Center, JAEA,

3 Institute for Materials Research, Tohoku University.

It is believed that novel noncolinear magnetic states can appear in geometrically frustrated systems where conventional magnetic long-range orders are suppressed. As the easiest model of such systems, two-dimensional (2D) Heisenberg triangular antiferromagnets (HTAF) is predicted to host thermal fluctuated vortex configuration, Z_2 vortex [1]. Theoretical study reveals a transition induced by the pair annihilation of Z_2 vortices will happen at a finite temperature and yield finite dynamical susceptibility in the elastic channel at the wave-vector slightly displaced from the magnetic wave-vector position [2]. In this research, we focus on a model compound, FeGa₂S₄ ($S = 2$), with an anomaly at $T^* \approx 16$ K [3] possibly accounted for by the Z_2 vortex-induced transition.

Here we show our recent results of neutron scattering on low-temperature magnetism of FeGa₂S₄. FeGa₂S₄ single crystals are grown by the chemical vapor transport method and purified by sulfur-bath annealing to compensate for possible sulfur deficiency. Intensity maps on the horizontal [HK0] scattering plane are obtained from an inelastic neutron scattering experiment on BL14 AMATERAS in J-PARC. As a result, magnetic signals accounted for by a single incommensurate magnetic wave-vector, $\mathbf{q}_{\text{mag}} = (0.186(1), 0.186(1), 0)$ r.l.u. are explained by J_1 - J_2 - J_3 model. Temperature-dependence of the integrated intensity at a slightly off position from $\mathbf{q}_{\text{mag}}$ shows a small hump above T^* in the quasi-elastic channel. Such tendency is consistent with the Z_2 theory.

[1] H. Kawamura and S. Miyashita, J. Phys. Soc. Jpn., **53**, 4138 (1984).

[2] T. Okubo *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 084706 (2010).

[3] S. Zhao *et al*, Phys. Rev. B., **86**, 064435 (2012).

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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の局所構造の研究

Local Structure Study of A-site Ordered Perovskite

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by means of X-ray Fluorescence Holography

浅利真人¹、加藤梨紗¹、高橋瑞樹¹、上出晴輝¹、任皓駿¹、渡辺孝夫¹、
八方直久²、木村耕治³、林好一³、細川伸也⁴、手塚泰久^{*1}

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 サイト秩序ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)は、100~600K の広い温度範囲で $\epsilon \sim 10^4$ 以上の極めて高い誘電率を示し、約 90K 以下で構造相転移を伴わずに誘電率が急激に減少する誘電異常を示す[1]。我々は、これらの誘電異常を理解するために電子構造の研究が重要であると考え、これまで Ti K および Cu K 共鳴X線ラマン散乱 (XRS) とそれらの温度依存性や方位角依存性、Ti 2*p*, Cu 2*p*, O 1*s* 共鳴 XRS の測定を報告してきた[2, 3]。それらの結果は、誘電異常の温度において、O 2*p* から Ti 3*d* 及び Cu 3*d* へ電荷の移動があることを示唆している。測定は KEK・PF の BL-6C で行い、試料は単結晶の(100)面を用いた。XFH 実験は Inverse mode で行い、Ca 及び Cu、Ti それぞれの *Kα* 蛍光線を用いた測定で、室温及び誘電異常温度前後の 120K と 80K で行った。

図 1 は、Cu *Kα* 蛍光を用いた XFH 測定から求めた、Cu 最近接の Ti 面の原子像である。白丸は X 線回折実験[4]による原子位置を示しているが、XFH が原子位置を一部再現している一方で、それ以外の像も観測されている。室温では Ti 位置の多重化が観測されているが、低温では消失しており、誘電異常との相関が示唆される。講演では、Ti 位置のシミュレーション結果も併せて報告する予定である。

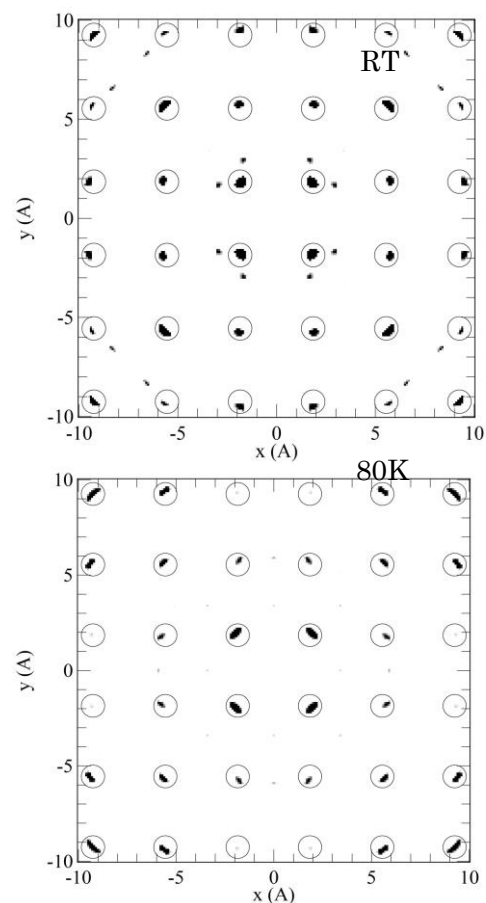


図 1: Cu *Kα* 蛍光 XFH による最近接 Ti の原子像。上: 室温、下: 80K。白丸は XRD から求めた原子位置。

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

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

[3] Y. Tezuka, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 114-117 (2017).

[4] B. Bochu, *et al.*, J. Solid State Chem. **29**, 291 (1979).

ワイドギャップ半導体 β -Ga₂O₃における水素の電子状態 Local electronic structure of hydrogen in wide-gap semi-conductor β -Ga₂O₃

平石雅俊¹, 岡部博孝¹, 幸田章宏^{1,2}, 門野良典^{1,2}, 井手啓介³, 神谷利夫^{3,4},
細野秀雄^{3,4}

1 KEK 物構研, 2 総研大, 3 東工大フロンティア研, 4 東工大元素センター

β -Ga₂O₃ はおよそ 4.9 eV の大きなバンドギャップを示すため、高耐压のパワーデバイス用半導体として注目されている。Si や Sn をドーピングすることで n 型の電気伝導を示すことがよく知られているが、近年の理論計算からは格子間水素もまた n 型ドーピングの起源となり得ることが指摘されている [1,2]。そこで我々は、希薄極限にある水素の電子状態を調べる目的で、MLF の S1 ビームラインにて β -Ga₂O₃ のミュオンスピン回転・緩和実験 (μ SR) を行い、擬似水素としてのミュオンの電子状態を調べた。

単結晶を用いて行った室温での μ SR スペクトルを図 1 に示す。ミュオン近傍の Ga 原子核スピンからの双極子磁場に由来する Gauss 関数型で緩和する成分 (Mu_1) と、緩和をほとんど示さない成分 (Mu_2) の 2 成分の信号が観測された。 Mu_1 成分の詳細を調べるため、第一原理計算によって希薄水素のシミュレーション (構造緩和計算) を行い、得られた構造での水素位置における μ SR スペクトルの緩和率 (図 1 中の Δ) を求め、実験値との比較を行った。室温における Δ の実験値 [$0.134(1) \mu\text{s}^{-1}$] は、理論研究 [2] によって報告されている、水素が 3 配位の酸素と OH 結合した場合のシミュレーション値 [$\Delta_{\text{sim}} = 0.137 \mu\text{s}^{-1}$] とよく一致することがわかった。講演では、昇温脱離ガス分析 (TDS) で求めた不純物水素の濃度についても報告し、キャリア密度との関係などから、水素の電子状態について議論する。

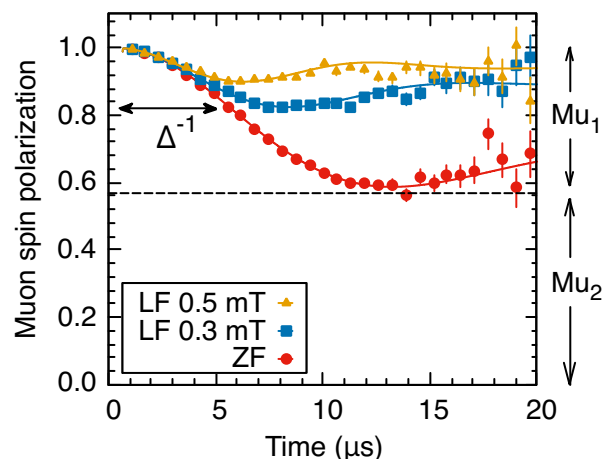


図 1: 室温での単結晶 β -Ga₂O₃ の零磁場 (ZF)、縦磁場(LF) 下での μ SR スペクトル。

参考文献

- [1] M. Orita, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 4166 (2000)
- [2] J. B. Varley, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 142106 (2010)

X 線吸収分光法によるチタン酸ストロンチウム薄膜の 歪み誘起強誘電性の研究

Strain-induced ferroelectricity studied by X-ray absorption spectroscopy

中島伸夫¹、熊谷学人¹、安井伸太郎^{2,3}

¹ 広島大院先進理工、² 東工大フロンティア、³ 東工大先端原研

チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)は、極低温でも零点振動による原子の揺らぎによって双極子相互作用が抑制され、全温度領域で安定な常誘電体(量子常誘電体)である。2004 年に、J. H. Haeni らは面内歪みの符号が異なる二種類の SrTiO_3 薄膜を用いて、基板との格子不整合に起因した強誘電相が出現すると報告している^[1](図1の実線部分)。

本研究では、強誘電性を担う電子状態の起源解明を目的として、面内歪み(ε_s)の符号が異なる二つの SrTiO_3 薄膜に対して、偏光 X 線を用いた X 線吸収分光測定(XAS)を行った。パルスレーザー堆積法によって LSAT(100)基板($\varepsilon_s < 0$)と DyScO_3 (110)基板($\varepsilon_s > 0$)上に SrTiO_3 (001)薄膜(20 nm)を製膜した。図2に、Ti K 端 XAS の前吸収端構造の X 線入射角度依存性(10 K)を示す。入射角に依存して e_g ピーク強度が変化し、(a) $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ では 0° 入射で、(b) $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ では 80° 入射で、それぞれピーク強度が増大することが分かった。 e_g ピーク強度は単位格子内の双極子モーメントの増大を反映するため、 $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ では面直に、 $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ では面内にそれぞれ自発分極をもつことが分かった。さらに、室温の実験結果から $\varepsilon_s < 0$ の $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ でも、Haeni らの予想に反して室温でも強誘電性を示すことを見出した。この違いは、XAS が局所敏感な測定手法であることで説明できる。近年、分極がゆっくりと時間緩和するリラクサー的な振る舞いも見出されており、筆者らは新たな強誘電相(図1破線)を新たに見出したと結論できる。

[1] J. H. Haeni *et al.*, Nature **430**, 758 (2004).

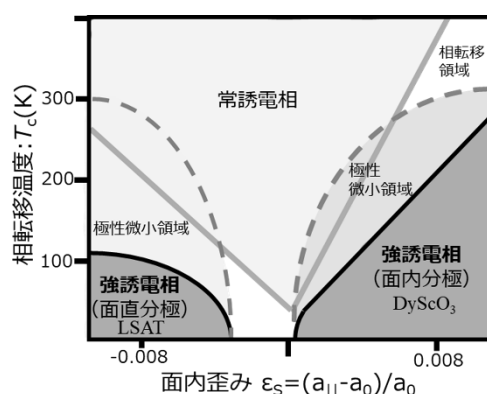


図1 SrTiO_3 の歪み転移温度相図

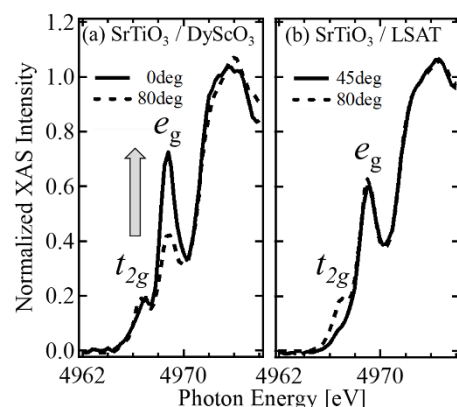


図2 (a) $\text{SrTiO}_3/\text{DyScO}_3$ と (b) $\text{SrTiO}_3/\text{LSAT}$ の Ti K 端 XAS の入射角依存性

共鳴 X 線ラマン散乱による遷移金属酸化物の 非占有電子構造の研究 Unoccupied Electronic Structure of Transition Metal Oxides by means of Resonant X-ray Raman Scattering.

加藤梨紗、高橋瑞樹、浅利真人、野澤俊介¹、中島伸夫²、岩住俊明³、手塚泰久
弘前大院理工、¹物構研 PF、²広島大院理、³大阪府大院工

内殻からの素励起による X 線ラマン散乱 (XRS) は、非占有準位の電子状態を反映する。これまでも、様々な Ti 化合物における測定結果を報告してきた[1, 2]。Ti K 吸収端においては、Ti $2p3d$ 及び $2p4p$ 励起（下線は内殻正孔の意）の測定によって、非占有 $3d$ や $4p$ 状態の測定が可能である。本研究では、 $3d$ 状態の方位角依存性の詳細測定を行った。測定は KEK・PF の BL-7C で行った。

図 1 は、STO(100) の Ti K 吸収スペクトルの方位角依存性である。約 4980 eV 以上の主構造は Ti $4p$ 構造であり、吸収端構造は Ti $3d$ に起因している。吸収スペクトルの方位角による違いはほとんど観測されていない。本研究では、吸収端における電子四重極遷移 (EQ) による Ti $3d$ ピークのエネルギーで、共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性の測定を行った。

図 2 は、Ti K 共鳴 XRS スペクトルの方位角依存性である。発光スペクトルを励起エネルギーからのエネルギーロス (Raman Shift) で表示してある。吸収端における Ti $3d(t_{2g})$ への励起下の共鳴 XRS であるので、スペクトルは Ti $3d(t_{2g})$ 状態を反映している。ここでは、Ti $2p$ 内殻のスピ軌道分裂を反映して 2 本のピークが観測されている。スペクトルは顕著な方位角依存性を示しており、非占有 Ti $3d(t_{2g})$ 状態の異方性を示唆している。本研究では、他に BaTiO₃ や CaCu₃TiO₄ などの測定も行ったので、併せて報告する。

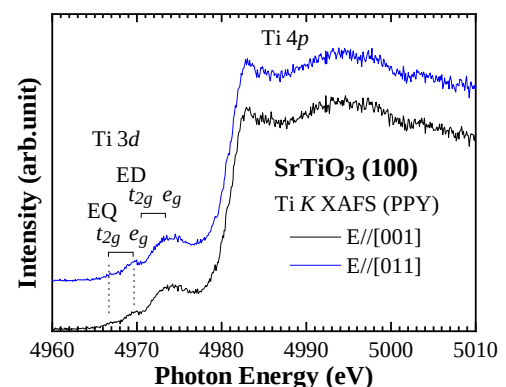


図1 SrTiO₃(100)の Ti K 吸収スペクトルの方位角依存性。

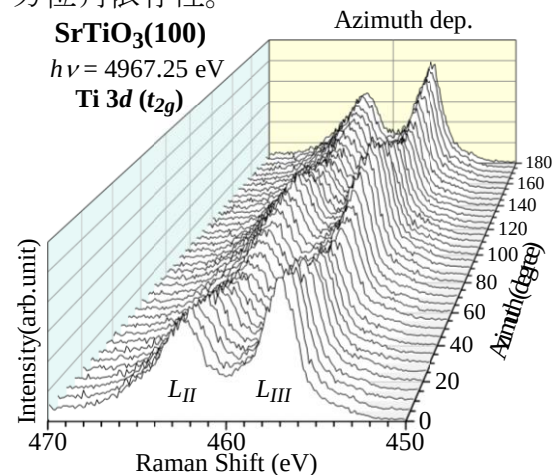


図2 SrTiO₃(100)の Ti K 共鳴 XRS の方位角依存性。

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

[2] Y. Tezuka, *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 114-117 (2017).

自己参照型格子比較器による単結晶シリコンの 格子定数の均一性評価と結晶間超精密比較 Homogeneity characterization of lattice spacing and lattice comparison for silicon crystals by the Self- Referenced Lattice Comparator

早稲田篤¹、張小威²

1 産総研計量標準総合センター、2 中国科学院高能物理研究所

産総研計量標準総合センターでは、基礎物理定数によるキログラムの再定義のためのアボガドロ国際プロジェクト(IAC)に参加し、同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶を用いた X 線結晶密度(XRCD)法により、アボガドロ定数決定を行ってきた。さらに 2019 年 5 月 20 日の再定義後は、XRCD 法によるキログラムの実現を行っている。これらの中で、キログラム実現に欠かせない絶対測定の一つである格子定数に関しは、放射光(KEK-PF)を利用した自己参照型格子比較器(SRLC)により、用いる同位体濃縮 ^{28}Si 単結晶の格子定数一様性評価を行っている。最近ではドイツ PTB が新たに作製した同位体濃縮結晶について、産総研もキログラム実現のための研究協力を行っている。新たに作製された 2 つのインゴットについて、SRLC を用いた評価を行い、格子定数が一様であることを確認した。

また、これまでの測定では、測定試料内の格子定数の一様性(分布)評価を行っていたが、結晶間の格子定数の比較測定についても取り組んでいる。格子定数が絶対測定された参照結晶と対象結晶との二結晶間格子比較を行うことにより、対象結晶の格子定数を決定することが可能となる。二結晶間の格子定数比較においては、測定対象である二つの結晶のアライメントと共に、X 線ビームの安定性、X 線の単色化を行うモノクロメータ(MDCM)のアライメントが、測定に及ぼす影響について評価を行っている。

無機材料における水素敏感物性の微視的学理構築 Microscopic mechanism of hydrogen-sensitive properties in inorganic materials

門野良典^{1,2}, 幸田章宏^{1,2}, 平石雅俊¹, 岡部博孝¹, 中村惇平¹, 小嶋健児³,
平松秀典⁴, 松石聡⁵, 神谷利夫^{4,5}, 細野秀雄^{4,5}, 大澤健男⁶, 大橋直樹⁶

1 KEK 物構研/CIQuS, 2 総研大, 3 TRIUMF, 4 東工大フロンティア研,
5 東工大元素センター, 6 物材機構

水素は物質・材料中に普遍的に存在する不純物であり、半導体・誘電体等の無機材料が示す予想外のバルクな電氣的性質の主要な原因の一つと推定されている。元素戦略・電子材料領域研究においても、ディスプレイ用やパワーデバイス用の酸化物半導体等において、微量の水素が電氣的な特性を大きく左右することが注目を集めている。これらの材料中で水素の局所電子状態とバルク物性をつなぐ微視的機構を理解することは学術的に重要であるだけでなく、材料の物性制御に大きなインパクトをもたらす可能性がある。

材料中の水素を調べる実験的手法は種々あるが、その電子状態について分光学的情報を得る従来の手段は EPR/ENDOR など非常に限られている。一方、ミュオンは水素の軽い放射性同位体であり、材料中に注入・停止させてミュオンスピン回転(μ SR)実験を行うことで、擬水素としてのミュオンの電子状態に関する分光学的情報を得ることができる[1]。そこで、我々は主に酸化物半導体について、

- 1) ミュオンを注入・観測することで得られる、擬水素としてのミュオンの局所電子状態の**分光学的情報**、
 - 2) 超高感度($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)昇温脱離水素分析法による不純物水素の**有無・濃度の情報**、
 - 3) 抵抗率、ホール係数等、バルク測定による**電気活性評価の情報**、
- の3者を組み合わせることで、対象物質が示す電気活性の起源としての水素同定法を確立するとともに、近年発展している**第一原理計算(密度汎関数法)**による**水素の局所電子状態評価**を組み合わせ、水素敏感物性の基礎的な学理を構築することをめざしている[物構研ミュオン S2 型課題:2019MS02]。

本発表では、代表的な機能性酸化物の一つであるルチル型酸化物(MO_2 、 $\text{M}=\text{Ti}$, V , Mn , Sn , etc)について、これらの物質中で見られる電気活性(n 型導電性)と水素の関係を上記3つの実験情報および第一原理計算から検証した最近の結果(予備的なものも含む)について報告する。

参考文献

[1] K. M. Kojima, M. Hiraishi, H. Okabe, A. Koda, R. Kadono, K. Ide, S. Matsuishi, H. Kumomi, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **115**, 122104 (2019).

鉛フリーペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の構造と相転移 Structure and Phase Transitions in Pb-free Organometal Halide Perovskites MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$)

藤久結衣^A、高橋美和子^A、大原高志^B、神山 崇^C、萩原 雅人^C、
鳥居 周輝^C、片岡邦光^D、藤久裕司^D、野田幸男^{B,E}
筑波大応用理工^A、JAEA J-PARC^B、KEK 物構研^C、産総研^D、
東北大多元研^E

クリーンで高効率な太陽電池材料として期待されている鉛フリーペロブスカイト型化合物 MASnX_3 ($\text{MA} : \text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{X} : \text{ハロゲン}$) の $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ についての構造研究中性子回折測定の結果を中心に報告する。この物質は重原子と有機分子の双方が含まれるため、特に有機部分についてその詳細な構造を X 線回折のみで決定することは困難である。これまでに有機分子の配向や有機部-無機部間の水素結合の有無などについては多くの報告がなされてきているものの [1]~[3]、未だ不明瞭な点が多い。今回、J-PARC・MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて行った測定結果について、MA 分子の形状を幾何学的に制約した条件下で構造解析を行って室温相 (α 相) $Pm\bar{3}m$ における有機部の配向を再考し、DFT 計算により推定される構造と比較した (図 1)。 α 相における MA 分子の配向は無秩序状態とされているが、今回の構造解析の結果には選択的な回転軸まわりでの回転運動の存在が示唆されている。また、温度変化による逐次構造相転移について、SENJU および BL08 に設置された超高分解能粉末回折装置 SuperHRPD を用いて室温以下 10K までの温度変化測定を行い、その構造変化を調べた。図 2 に MASnBr_3 について得られた α 相 ~ γ 相の 5 相の粉末回折パターンを示す。発表では相転移における有機部分の構造変化についても報告する予定である。

図 1: MASnX_3 ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) の有機部分の構造を C (茶色) と N (水色) について示す。黄色部分は MEM により得られた正の核密度分布を示す (3 fmA^{-3})。 (a) 構造解析結果。 (b) DFT 計算により推定される構造。

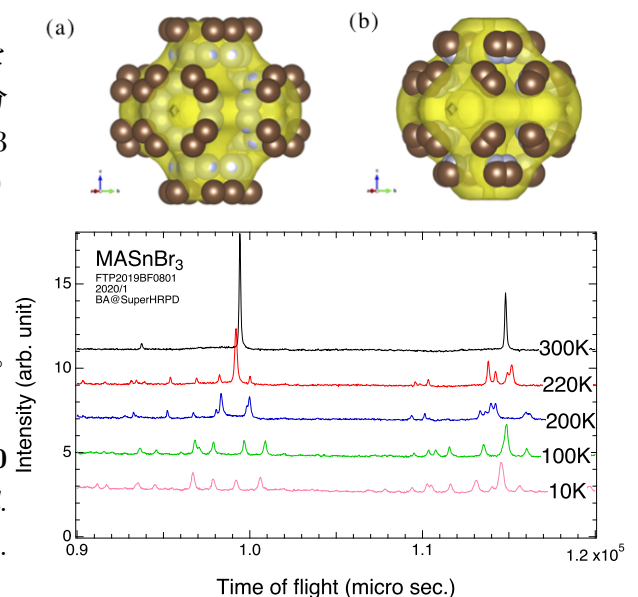


図 2: MASnBr_3 の粉末回折パターンの温度変化。

- [1] Y. Takahashi *et al.* : Dalton Trans. **40** (2011) 5563. [2] C. C. Stoumpos, *et al.* : Inorg. Chem. **52** (2013) 9019. [3] I. Swainson *et al* Acta Cryst. **B66** (2010) 422.

固体高分子結晶性電解質内部のオペランド分子動態計測 Operand-Measurement of molecular dynamics inside Solid Polymer Crystalline Electrolytes

佐々木大輔^{1,2}、橘川莉子³、中山美沙恵³、倉持昌弘^{1,2}、一柳光平⁴、
深谷亮⁴、関口博史⁵、佐藤文菜⁶、野澤俊介⁴、足立伸一⁴、三尾和弘²、
田所誠³、佐々木裕次^{1,2}

1 東大院新領域、2 産総研-東大 OIL、3 理科大院理学、4 KEK、
5 JASRI、6 自治医大医学

固体電解質を用いた全固体電池の利用の普及は、効率的なエネルギー利用を実現し SDGs の実現に大きく貢献するため、多くの研究機関や企業で実用可能な性能の固体電解質の研究が盛んに行われている。しかし、電流が流れる際の固体電解質内部の電荷の移動現象はほとんど知見がなく、その計測技術は確立していない。この計測技術の確立と移動現象の解明が新たな固体高分子電解質開発の鍵である。

本研究では、単色および準白色の X 線を用いた X 線回折明滅法 (Diffracted X-ray Blinking; DXB) の計測手法を使用し、1.0V の交流電流 (100Hz) を固体高分子電解質に流した際の結晶面の動態の計測を行った。DXB は X 線をサンプルに照射し、生じた回折輝点を時分割で撮影し、回折輝点の強度の揺らぎに対し自己相関関数を用いて解析することで動体の速さの評価を行う。時間軸はそれぞれ 1.25 ms/frame、15 ms/frame、50 ms/frame で計測を行った。また、サンプルから生じた回折輝点に対し面方位の決定を行い、結晶内のどの面の運動を計測しているかを明らかにした。計測したサンプルは $[[\text{PEG}(\#600)\text{Rb}_2][\text{Ni}(\text{Hbim})_3]_2 \cdot 3\text{MeOH}]_n$ であり、一方向に伸びた細孔構造内に、PEG 分子が配位した Rb イオンを内包している。Rb イオンは PEG のセグメント運動により移動すると考えられる。誘電率の計測結果から、イオン伝導度はすでに明らかになっており、イオン伝導度が $2.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示す 273K において DXB 計測を行った。

DXB 計測より、1.25 ms/frame の時間軸の計測では電流を流した際の運動の差は検出されなかった。一方、15 ms/frame の時間軸と 50 ms/frame の時間軸では電流を流した際の結晶面の動態が速くなった。また、解析した回折輝点の面方位について、電荷が動く方向と平行な面を反映する輝点が 49.7% (71/143pixels) を占めていた。したがって、電解質内部の電荷の移動に平行な結晶面の動態は数十 ms の時間軸のものが支配的であると考察した。

白金薄膜センサの *In Situ* XAFS 分析 *In Situ* XAFS Analysis of a Platinum Thin Film Sensor

長谷川暁士¹、豊島遼¹、田中貴久²、阿部仁³、内田建²、近藤寛¹

1 慶大理工、2 東大院工、3 KEK-放射光

水素検出センサは、呼吸による健康管理、環境の常時測定など様々な用途が期待されている。ガスの検出方法は様々あるが、水素検出では水素の吸脱着による酸化/還元反応に伴って生じる電気抵抗の変化が利用される。近年、従来より低温から動作する高感度な水素検出センサが開発された[1]。水素検出の核となるのはナノメートルオーダーで基板上に蒸着された白金薄膜である。しかし、このセンサの水素検出原理は未解明な部分が多く、白金薄膜の構造と化学状態がセンサ特性(抵抗変化)に与える影響の評価が必要である。本研究では、水素吸着に伴う抵抗変化の原理を理解するために、センサ動作中を *in situ* XAFS 測定をすることで、「白金薄膜の構造と化学状態」と「抵抗変化」の相関解明を目指した。実験は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory BL-9C で実施した。試料としてシリコン基板上に厚さ 5 nm に蒸着した白金薄膜を用いた。図 1 は白金薄膜に水素を曝露した際の抵抗変化を示す。室温にて窒素ガス中 1%の水素曝露により、約 0.4%抵抗値が下がったことから、センサ動作を確認した。図 2 にその場測定で得られた XAFS スペクトルとそれを標準試料の Pt 金属と PtO₂を用いてフィッティング解析した結果を示す。水素曝露により PtO₂ 成分の割合が減少し、反対に Pt 金属成分の割合が増加した。また、EXAFS 解析から、水素曝露前の白金薄膜は fcc 金属構造に近いことがわかった。以上より、白金薄膜センサは主に金属状態で、薄膜のごく一部の酸化物がセンサ動作に寄与することがわかった。

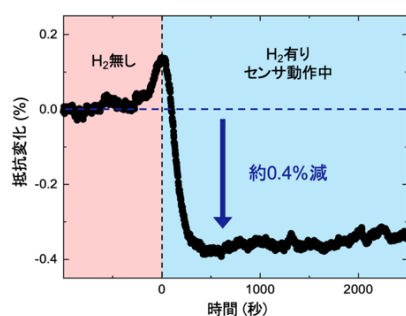


図1 水素導入による抵抗変化

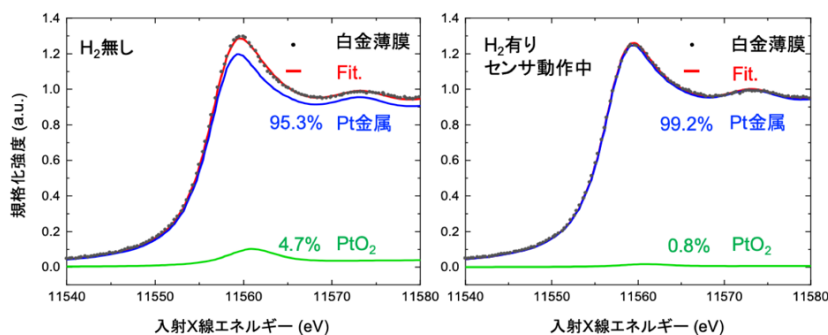


図2 白金薄膜のXAFSスペクトルとフィッティング

参考文献

[1] T. Tanaka et al., *Sensors and Actuators B*, 2018, 258, 913–919.

高レベル放射性廃液中の不溶解残渣(白金族合金)の 局所構造解析 EXAFS analysis of insoluble residue (platinum group metals) in high-level radioactive liquid waste

坂下航輝¹、服部亮平¹、佐藤 勇¹、松浦 治明¹、多田 晴香²

1 東京都市大学、2 株式会社 IHI

ガラス固化時において白金族元素は合金の形態で不溶解残渣廃液及び高レベル廃液中に含まれており、この合金はガラスへの溶解度が低い。このため、本研究では白金族元素の合金を作製し、その合金の模擬性、化学形態及び構造に関する情報を得るため、EXAFS 測定を用いて Mo、Ru 原子周辺の原子の局所構造を評価した。

各種合金試料の EXAFS 構造関数を Fig.1(a,b)に示す。Mo 周りの構造 Fig.1(a)を見ると、Mo 金属単体との比較によりその第一近傍の Mo-Mo 相関を示す 2.5Å 辺りのピークが認められた。しかし、Mo の割合が多いピークの大きさが他のピークより小さくなり、これは六方最密構造である合金が Mo の割合が大きくなることによって歪み、ピークが小さくブロードになったと考えられる。Ru 周りの構造関数、Fig.1(b)に着目すると、Ru 金属単体との比較によりその第一近傍の Ru-Ru 相関を示す 2.5Å 辺りのピーク位置が少し長距離側にシフトしたが、合金試料同士のピークの違いはあまり確認できなかった。よって、Ru 周りの構造関数は組成により変化がないと考えられる。今後は、EXAFS 測定による Mo の割合が小さい Mo-Ru2 元系合金を作製し、白金族元素の触媒影響の検討をする予定である。

参考文献

[1] 服部 亮平 他 日本原子力学会「2020 年秋の大会」2B16

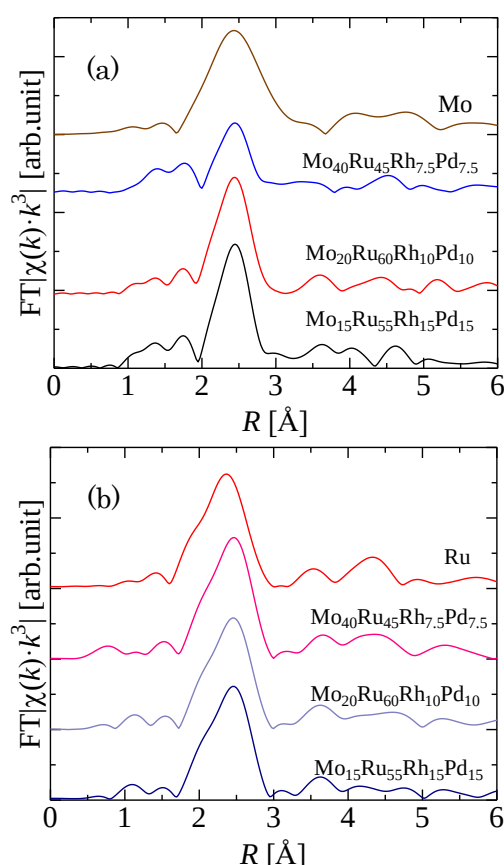


Fig.1 各種合金の(a)Mo(b)Ru 周りの EXAFS 構造関数

原子炉建屋構造材に付着したストロンチウムの 化学状態解析

Chemical State Analysis of Strontium Attached to Structural Materials of Reactor Building

木本裕子¹、佐藤勇¹、松浦治明¹、鈴木恵理子²、三輪周平²
1 東京都市大学、2 日本原子力研究開発機構

東京電力福島第一原子力発電所の廃炉においては、それに伴う解体廃棄物を安全かつ合理的に管理することが必要である^[1]。Cs に関してはその浸透挙動に関する情報が比較的多く取得されつつあるが、Sr に対するデータはいまだ少ない。原子炉建屋等において、大量に存在するコンクリート構造材への Sr の放射性物質の付着・浸透メカニズムを把握することは、その性状に応じた適切な処理・処分を施す上で重要な情報である。本実験では、陰イオンの異なる水溶液、 SrCl_2 及び $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 水溶液を用いた Sr のコンクリートに対する浸漬試験及び浸漬後コンクリートの EXAFS 分析と蛍光 X 線分析を実施した。

Fig.1(a)に示すようにコンクリート中では Sr が $\text{Sr}-\text{Cl}$ ではなく $\text{Sr}-\text{O}$ 構造の最近傍に近い距離に存在することから、浸透時コンクリート由来の酸素に配位した構造を取っていることが確認できた。バルク状のコンクリート浸漬試験片を用いた SrCl_2 水溶液浸透試験結果(Fig.1(b))においても $\text{Sr}-\text{Cl}$ 構造と異なる構造を取っており、その第一近傍距離に変化がみられたことから、コンクリート内の酸素との配位が浸透挙動へ影響を及ぼす一つの原因と推察される。今後は粉末で吸着させた場合と浸透させた場合との比較を行う予定である。

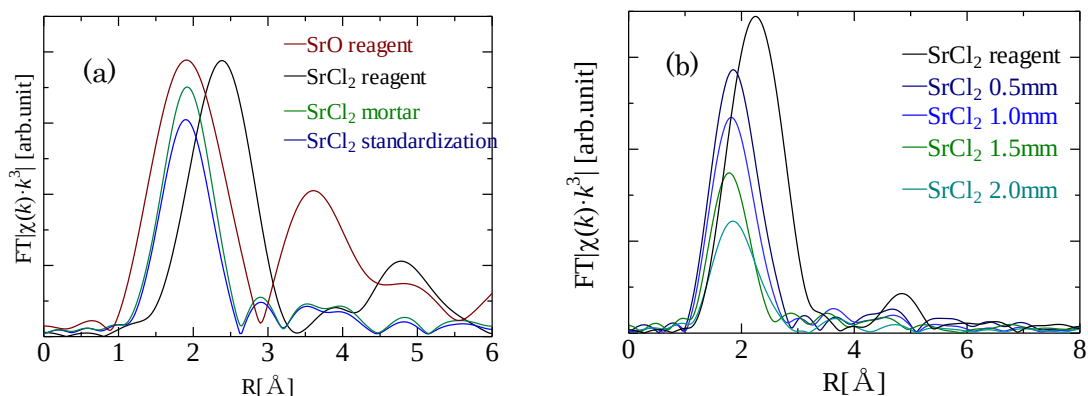


Fig.1 吸着(a)および浸透(b)試験によるストロンチウム含有コンクリート試料の EXAFS 構造関数

参考文献

[1] 小崎等、2018 3L01 日本原子力学会春の年会、コンクリート廃棄物管理シナリオ解析

沈殿法と蒸留法により処理後の塩化物混在 Ce の化学形態 Chemical state of Ce in alkali chloride baths by precipitation and distillation techniques

伊部淳哉¹、高畠容子²、渡部創²、松浦治明¹
1 東京都市大学、2 日本原子力研究開発機構

乾式再処理試験開発により生じた、核燃料物質を含む塩化物(LiCl-KCl 共晶、NaCl-2CsCl)の廃棄体化の前処理として、沈殿剤の添加により核燃料物質を沈殿分離後、減圧蒸留にて浴構成元素を蒸発分離する 2 段階のプロセスを検討している。本実験では核物質の模擬として CeCl_3 、沈殿剤として Li_2O を用い、Ce の沈殿生成試験及び蒸留試験^[1]を行った。沈殿試験時に生成される沈殿物及び蒸留試験時の残留物の化学状態を検討するため Ce-L_{III} 吸収端に着目した XAFS 測定を行った。

Ce を対象とした沈殿物(Na-Cs C200、Li-K C200)、残留物(Na-Cs RB150, RB200、Li-K RB150②)及び、比較対照試料(CeCl_3 、 CeO_2 、 CeOCl)の EXAFS 構造関数を Fig.1 に示す。沈殿物は CeCl_3 とは異なった構造を示しており、 CeOCl と類似したピークを確認したことから、沈殿は CeOCl が主成分で、その際の反応式は以下の通りであると推察した。



残留物は蒸留による塩の回収量が増加するほど、LiCl-KCl 浴では CeO_2 が主成分になり、今後の処理プロセスにおいて処理しやすい化学状態であることが分かった。NaCl-2CsCl 浴では塩の回収率が増加しても、 CeOCl 及び CeO_2 が混在していると思われた。今後これらの比を求め、塩化物の存在量や、蒸留時の反応機構について検討や、浴によって残留物の化学状態が異なる要因の検討を行う予定である。

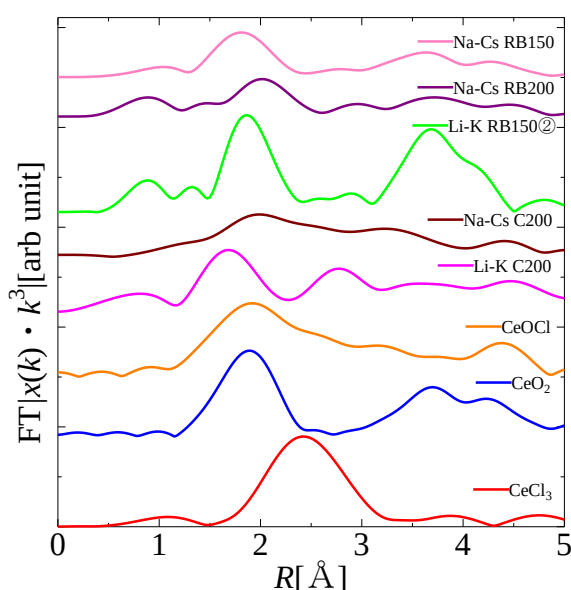


Fig.1 EXAFS structural functions of precipitates generated, residue and comparative chemical compounds

参考文献

[1] 伊部淳哉他, 第 52 回溶融塩化学討論会 1B01, オンライン, (2020)

ジベンゾバレレン誘導体のフォトクロミズム：単結晶中性子 構造解析に向けた巨大結晶への光照射最適化

Crystalline-state photochromism of dibenzobarrelene: Photo irradiation to large single crystals for neutron diffraction

原田亘、細谷孝明 茨城大学

【緒言】橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体 **1a** ($R^1=Bz$ $R^2=Me$ $R^3=Ac$) は溶液中および結晶相で紫外光照射により淡黄色から緑色への可逆的色変化を起こすことがわかっている。また、**1e** (橋頭部 R^2, R^3 : 水素・アセチル基、架橋部 R^1 : ベンゾイル基) において無色から黄色の変化を起こすジ- π -メタン転位反応、**1h** ($R^1=OEt$ $R^2=H$ $R^3=Ac$) において無色から青・緑色へのフォトクロミズムが報告されている。本研究

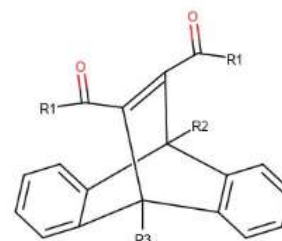


図1 ジベンゾバレレン誘導体
室において、**1a** 結晶の着色(緑色)状態で X 線回折測定を行ったところ、トリ- π -メタン転位反応の中間体であるビスベンジリックビラジカルの構造を 9%程度直接観察した。一方で、未帰属の電子密度ピークの存在が、副反応を示唆していた。このピークが Norrish Type II 反応の中間体ビラジカル由来である場合、水素原子として帰属すべきだが、結合距離など不自然な点が多く、着色状態がどの構造に由来するかが曖昧なままであった。そこで、本研究では **1a** の着色状態の単結晶を中性子回折測定によって、水素原子の詳細な観察を目的とし、そのための巨大な結晶相における光照射条件の最適化を行った。

【実験方法】Friedel-Crafts 反応および Diels-Alder 反応によって **1a** の合成を行った。単結晶 X 線構造解析によって結晶構造を観察し、可視紫外スペクトルから照射波長の最適化を行った。さらに、照射後の結晶を単結晶 X 線回折測定で観察した。

【結果と考察】**1a** では、370nm の波長の光を照射することで、結晶に損傷を起こさずに十分な色変化をさせることに成功した。可視紫外分光測定の結果から、**1e**、**1h** に対して光照射を行ったときの **2e** の黄色及び **2h** の青色に相当するピークが見られ、それぞれのピークの要所が **1a** のピークにも見られたことから緑の着色が見られたと考えられる。しかし、単結晶 X 線回折測定では過去の例とは異なり中間体であるビスベンジリックビラジカルの構造が見られなかった。そのため、370nm 以外の波長を吸収することで異性化反応が起きていることが考えられる。上記を確認するためにも、今後はより巨大結晶に対して十分な光反応進行を実現させ、中性子回折を行う予定である。

ジベンゾバレレン誘導体の 結晶相フォトクロミズムのその場観察 Photochromism of dibenzobarrelene derivatives in situ observation

橋場大弥, 細谷孝明 茨城大学

ジベンゾバレレン誘導体(DBB,図1参照)は、固相、溶液中でフォトクロミズムをおこすことが知られており、溶液中で光を照射することにより、ジ- π -メタン転位、トリ- π -メタン転位、[2+2]光環付加反応、Norrish Type II 反応など様々な反応が同時に起こることが報告されている^[1]。我々は、結晶相反応における架橋部置換基(R_1)と橋頭部置換基(R_2, R_3)の反応様式の関連性に注目し、多様な DBB の単結晶と X 線回折によるフォトクロミズムをはじめとする光反応のその場観察を行っている。

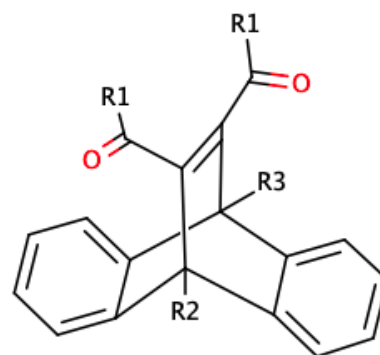


図1.ジベンゾバレレン誘導体の構造

ベンゼン溶液中でジ- π -メタン転位反応がおけると報告^[2]されている誘導体(R_1 =Ph, R_2 =CHO, R_3 =H, 以下 DBB1)の結晶相での光反応の観察を試みた。DBB1の単結晶に対して超高圧水銀灯による光照射を行い、その前後をすりつぶして可視紫外拡散反射スペクトルを測定したところ、数分程度の照射で緑色と黄色の着色を示す波長域である 600~700nm と 400~470nm の吸収増大が確認できた。また、着色体を室温・暗所で放置したところ、600~700nm の吸収は減衰し、400~470nm の吸収には変化が見られなかった。このことから、緑色への着色は可逆反応(フォトクロミズム)であり、黄色への着色は不可逆反応であるジ- π -メタン転位反応に関与していると考えられる。さらに、拡散反射スペクトルの結果をもとに、波長による光の当てわけを行い、光反応の制御を試みた。

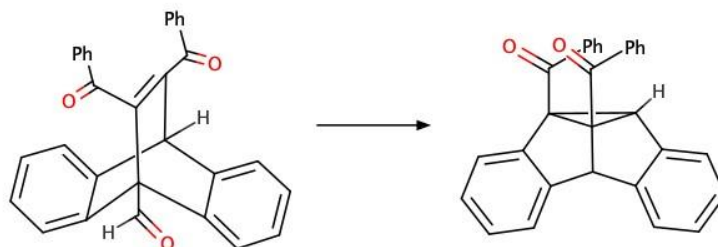


図 2.DB1 の構造とジ- π -メタン転位反応

[1] Danaboyina Ramaiah et al., Chem. Soc. Rev., 34, 48-57 (2005)

[2] Bulusu A. R. C. Murty, Sreedharan Pratapan, Challa V. Kumar, Paritosh K. Das, and Manapurathu V. George *J. Org. Chem.* 1985, 50, 14, 2533-2538

共結晶を用いた BODIPY-コバロキシムの結晶構造の制御 による光反応制御の試み

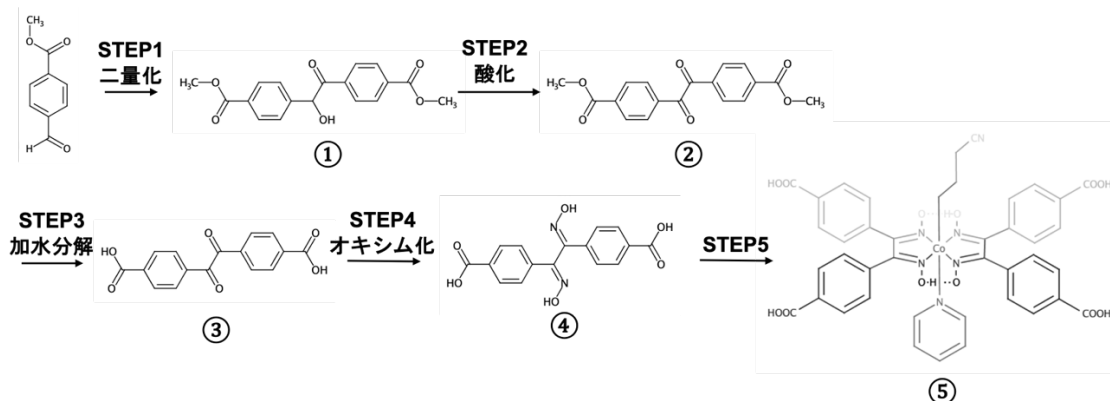
Control of photoreactions of BODIPY-cobaloxime complex using cocrystals

飯塚透也、今野開斗、細谷孝明（茨城大院理工）

コバロキシムとは、コバルトに 2 つのジメチルグリオキシムが配位し、これを平面とした時に、垂直方向にアルキル基と塩基が配位した錯体である。この単結晶に可視光を照射すると、結晶状態を維持したままアルキル基が異性化反応を起こす⁽¹⁾。この異性化反応は、アルキル基が自由に動くことができる空間(反応空間)が大きいほど反応性が高くなる。また、蛍光色素の一種である BODIPY を配位したコバロキシムは、可視光を照射することで水素生成触媒として働く。この反応の過程で、BODIPY からコバルトに電子が移動するが、その反応機構の詳細はわかっていない⁽²⁾。

本研究室ではこれまでに、BODIPY-コバロキシムの異性化反応を X 線解析によって観察し、BODIPY によってアルキル基の異性化が促進されたことを明らかにした。その要因を調べるために、本研究ではコバロキシムの置換基を変更せずに分子の配座のみを変化させて結晶相での光反応を試み、その反応様式、反応経路、反応性とアルキル基や BODIPY の立体配座および周辺の空間(反応空間)との相関を調べることを目的とした。今回はコバロキシムにカルボキシ基を置換することで、カウンターのアミンと共結晶化させることを試みた。

現在、下に示した手順で合成を行っており、STEP4 まで終わった段階である。今後は STEP5 でコバロキシムを合成し、様々なアミンと共結晶を作成して光照射を行う予定である。



(1) Yuji Ohashi *et al.*, *Crystallogr. Rev.*, 2013,19, 2-146

(2) J. Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4527-4534

光増感色素 BODIPY を配位子にもつコバロキシム錯体の包接結晶作成の試み

Inclusion crystals of cobaloxime complexes with photosensitizer “BODIPY”

戸嶋涼、細谷孝明（茨城大院理工）

有機コバルト錯体であるコバロキシム錯体は可視光を照射することで、結晶状態を保ったままアルキル基が異性化反応を起こす[1]。一方で近年、蛍光色素である BODIPY が配位したコバロキシム(Fig.1) が水素発生触媒として注目されている[2]。光照射により BODIPY からコバルトに電子が移動し、水溶液中のプロトンが水素に還元されるという機構が提唱されているが、詳しい反応機構は未だ解明されていない。本研究室ではこれまでに、BODIPY による異性化反応の促進の有無、BODIPY 平面の湾曲の要因の解明を目的として、アルキル基や BODIPY 置換基を変えた誘導体の光反応の研究に取り組んできた。しかし、異なる誘導体では結晶中での振る舞いが多岐にわたり、再現性が取れずにいた。そこで本研究では、BODIPY-コバロキシム錯体をゲストとし、様々な包接化合物をホストとした包接結晶を作成することで、分子の置換基を維持したまま、結晶構造だけを変化させることを試みた。対象となるゲスト分子自身は変わらないため、その立体配座と機能性、反応性、反応機構を直接関連付けて議論し、BODIPY-コバロキシム錯体の振る舞いの機構を解明することを目的とした。

ゲスト化合物として $R^1=3\text{-シアノプロピル基}$ / $R^2=\text{H}$, $R^1=4\text{-シアノブチル基}$ / $R^2=\text{H}$, $R^1=3\text{-シアノプロピル基}$ / $R^2=\text{エチル基}$ を、ホスト化合物として、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)を用いて溶媒条件、再結晶条件を様々なパターンで行い結晶の調製を行った。本発表では実施した結晶化方法やその結果について報告する。

References

- [1] Yuji Ohashi *et al.*, *Crystallography reviews*, **2013**, Vol19, 2-146
- [2] J.Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4527-4534

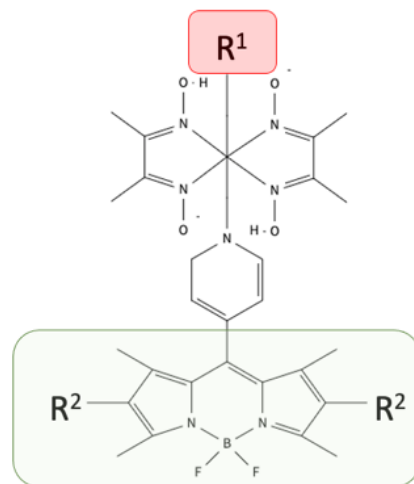


Figure 1

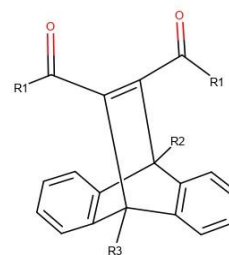
橋頭二置換ジベンゾバレレン誘導体の官能基変換 および、新規合成とX線構造解析

Functional group conversion and novel synthesis and X-ray structural analysis of bridgehead disubstituted dibenzovalerene derivatives

川本 一輝、細谷 孝明、茨城大学工学部

ジベンゾバレレン誘導体は光を照射すると Norrish Type II 反応、トリ- π -メタン転移反応、ジ- π -メタン転移反応などの多様な反応を起こす^[1]。その中で、架橋部にカルボキシ基を持つ **1j** は結晶中では赤色へと可逆的な色変化を起こすフォトクロミック物質である^[2]。本研究では、架橋部の置換基 R^1 を形状や大きさを自由に設計し、反応基周りの空間を制御することを目的として、**1j** から様々なアミドを誘導することを試みた。結晶構造が変われば配座も異なる。このため、赤色に変化するフォトクロミズムの反応機構として報告されている Norrish Type II 反応の水素引き抜き反応において、引き抜く側のカルボニル酸素原子と引き抜かれる水素原子の距離が変化し、構造と反応性の関連を議論できる。

1j を塩化チオニルと加熱還流し酸塩化物誘導体 **1k** を合成した。次に **1k** と *n*-ブチルアミン及び3-ピコリルアミンとそれぞれ反応させてアミド誘導体 **1l**、**1m** の合成を行った。反応の進行は IR 測定によって 1800 cm^{-1} 付近($\delta_{C=O}$)の変化で判断した。



1j から **1k** 合成過程において分子内でカルボキシ基が脱水縮合した酸無水物 **1n** が生成していることを単結晶X線回折で確認した。これは **1k** が結晶化中に水分子と反応し **1n** になったと考えられる。再現性のため、**1k** の再結晶過程で水を少量入れ、得られた単結晶をX線で構造解析したところ、**1n** の構造を確認した。この **1n** 単結晶に 365 nm の光を照射したところ緑色に変化することを観察した。この結果は、電子求引性でない橋頭部置換基を持つジベンゾバレレン誘導体(これまでの誘導体ではすべて赤色に変化)では、初めての例である。緑色変化の理由はカルボニル酸素原子と水素原子の距離が $2.93939(16)\sim 3.1162(2)\text{ \AA}$ の距離にあり、Norrish Type II 反応で水素原子を引き抜くには少し距離が遠いためと考えられる。一方で、IR 測定により各 $C=O$ 結合のピークが **1j** では $1699, 1679\text{ cm}^{-1}$ 、**1k** では $1842, 1777\text{ cm}^{-1}$ そして **1l** では $1607, 1559\text{ cm}^{-1}$ 、**1m** 1575 cm^{-1} であった。これはそれぞれの誘導体の $C=O$ 結合のピークの特徴である。したがって、合成は成功していると考えられる。

[1] Chem. Soc. Rev., 2005, 34, 48–57

[2] 令和2年度 茨城大学 理工学研究科量子線科学専攻 村上楓一 修士論文

	R1	R2	R3
1j	OH	Me	Me
1k	Cl	Me	Me
1l	NHC4H9	Me	Me
1m	NHCH2Py	Me	Me
1n	COOCO	Me	Me
*1a~1i までは省略			

**80TeO₂-(20-x)Na₂O-xZnO 系ガラスにおける
Nd³⁺イオン添加のガラス構造への影響
Influence of Nd³⁺ doping on 80TeO₂-(20-x)Na₂O-xZnO
ternary glass system structure**

Jonathan de Clermont-Gallerande¹; Taniguchi Daiki¹; Tomokatsu Hayakawa^{1,2}

¹Field of Advanced Ceramics, Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan

² Frontier Research Institute of Materials Science (FRIMS), Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan

Tellurium oxide-based glasses have a lot of interests due to their specific physical and chemical properties such as high refractive index, wide band infrared transmittance and large third order non-linear optical susceptibility [1]. This work will focus on 80TeO₂-xZnO-(20-x)Na₂O (TZN) ternary glassy system doped with Nd³⁺ ion and without doping. Addition of ZnO and Na₂O is known to improve the stability of tellurite glasses while preserving high optical properties [2]. In this poster presentation, Structural properties were investigated with Raman and XAFS at the Zinc threshold experiment. In this study, a detailed research on the Boson peak, which is an excess of vibrational density of states found in Raman spectroscopy at around 1THz (33.3 cm⁻¹).

The Boson peak is associated with different models: (i) The dispersion of acoustic phonons in a disordered medium by polarizability; (ii) The fluctuation of the intrinsic densities; (iii) The vibrations of small, structured clusters inside the glass; (iv) The vibrations of localized clusters inside the glass showing elastic fluctuations.

Some authors [3] have connected the Boson peak to the medium distance order inside the glass, with a study on the correlation length, here named as the blob size, performed from its evolution and the evolution of the mechanical properties.

This poster presentation will correlate the evolution of the Blob size and the results from XAFS experiment to show the influence of Nd³⁺ ions on the TZN network.

References

- [1] A. H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition. CRC Press, (2011)
- [2] J. C. Sabadel, et al, J. Solid. State Chem.132 (1997) 411
- [3] Elliott SR. Europhys Lett EPL. 1992 Jun 1;19(3):201-6

リチウムイオン電池正極反応分布の 充放電条件依存性

Temperature and Rate Dependence of Reaction Distribution of Lithium-ion Battery Cathode

片山真祥¹、西川琢斗²、折笠有基²、稲田康宏^{1,2}

1 立命館大学 SR センター、2 立命館大学生命科学部

リチウムイオン二次電池 (LIB) をはじめとする二次電池の充放電反応は種々の要因によって空間的に不均一に進行する。我々はリン酸鉄リチウム (LFP) のような電子伝導性の低い活物質を用いた合剤電極においては、電子伝導パスの不均一性に起因する反応分布が生じることをイメージング XAFS 法により明らかにした[1]。一方で、LIB 正極での放電反応は電子と Li イオンの供給のバランスが重要であるため、電極厚み方向の反応分布はイオン供給の影響を大きく受けることも明らかにしている[2]。本研究では、電子伝導パス由来の不均一な反応分布を持つ LFP 正極において、電極反応が受けるイオン供給の影響を詳細に理解するために、温度・放電レート・電解液濃度を変化させて解析を行った。

実験は PF BL-7C および立命館大学 SR センター BL-4 において実施した。Al ラミネート型のリン酸鉄リチウム LIB を作製し、所定の温度 (室温、40°C、60°C)・放電レート (0.2 C、2 C) での放電過程について、二次元検出器を用いたイメージング XAFS による解析を行った。位置ごとの XAFS スペクトルを解析し、正極面内の活物質の化学状態マップを得た。充放電条件の異なるそれぞれの結果に対して、化学状態のばらつきを不均一性の尺度とし、条件が反応分布に与える影響を評価した。

解析の結果、放電レートを大きくすることで反応の不均一性が増大することと、高レート条件では充放電時の温度が高くなるほど反応の不均一性が増すことが明らかになった。本研究で得られた知見は、ますます用途が広がる二次電池にとって、電極反応分布を実際の使用環境・条件下で評価することの重要性を示している。発表では電解液濃度の効果についても報告する。

参考文献

- [1] M. Katayama, *et al.*, *J. Power Sources*, **2014**, *269*, 994.
- [2] Y. Orikasa, *et al.*, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 26382.

謝辞 本研究は JSPS 科研費 18K05305 の助成を受けたものです。

***In-situ* study of heterogeneous deformation in an Fe-Ni-C alloy by simultaneous neutron diffraction, DIC and thermography techniques**

W. Gong^{a, b}, S. Harjo^b, W.Q. Mao^c, T. Yamashita^d, N. Tsuji^{a, c}

^a ESISM, Kyoto University, ^b J-PARC, JAEA, ^c Dept. Mater. Sci. & Eng., Kyoto University, ^d Osaka University

Heterogeneous deformations such as Lüders-band and Portevin-le-Châtelier (PLC) bands are often observed in various metallic materials under certain conditions. However, the relationship between such a strain localization and deformation mechanisms, such as dislocation slip, deformation-induced martensitic transformation, and twinning, are still not fully understood. Digital image correlation (DIC) and infrared thermography, that can characterize local strain and temperature distributions, reflectively, have been well developed for investigating heterogeneous deformation behavior in recent decades. On the other hand, *in-situ* neutron diffraction has the advantage for probing the subtle changes in the crystal structure by averaging over a large number of crystallites in bulky materials during deformation. Therefore, the evolution of phase fraction, lattice strain, texture, dislocation density, etc. can be provided by neutron diffraction for revealing the deformation mechanisms in real-time. Here, we *in-situ* investigated heterogeneous deformation behavior and corresponding deformation modes in a fine-grained Fe-Ni-C alloy consisting of single metastable austenite phase by using simultaneous neutron diffraction, DIC and thermography techniques.

An Fe-24Ni-0.3C (wt.%) alloy with a mean grains size of 1 μm , fabricated by cold rolling and subsequent annealing [1], was used in this study. *In-situ* neutron diffraction experiment during tensile deformation was performed on the engineering neutron diffractometer “TAKUMI” at J-PARC. The geometrical arrangement of the experiment is shown in **Figure 1a**, where the 1mm thick plate specimen with 50 mm in gauge length and 6 mm in gauge width was deformed at a strain rate of $2.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A CCD camera was set to acquire digital images of the front surface of the specimen for the DIC analysis, meanwhile a thermography camera was set on the opposite side to acquire thermal distribution images of the back surface of the specimen during the tensile test. The slit size for the incident neutron beam was 5mm in width and 6mm in height. Diffraction profiles were analyzed via Rietveld refinement to obtain volume fractions of austenite and martensite. The convolutional multiple whole profile (CMWP) method was employed for profile analysis to determine dislocation densities in austenite. Microstructures of the specimen before and after the tension experiment were analyzed by EBSD.

Figure 1b shows the changes of true stress and volume fraction of martensite with true strain during tensile deformation. Three types of characteristic serrations corresponding to different strain stages can be observed from the stress-strain curve. In stage 1, the serrations having relatively low stress amplitude and high frequency occurred after yielding. In stage 2, serrations appeared periodically in a relatively large strain interval with smooth flow in the strain region from 0.064 to 0.227. After that, serrations having large stress amplitudes and high frequency dominated stage 3. The deformation-induced martensitic transformation occurred at stage 3 and showed a stepwise change in volume fraction of martensite. DIC and thermography results showed that different types of serrations resulted from the various nucleation and propagation characteristics of PLC bands. For example, as shown in strain rate and temperature maps of the gauge area of the sample (see insets in **Fig. 1b**), the bands propagated continuously in stage 2. More details of the serration behavior and corresponding neutron diffraction, DIC and thermography results will be discussed in the presentation.

References: [1] W.Q. Mao, S. Gao, W. Gong, M.H. Park, Y. Bai, A. Shibata, N. Tsuji: In Proceedings of the ICOMAT: Chicago Springer, Cham. 95-98 (2018).

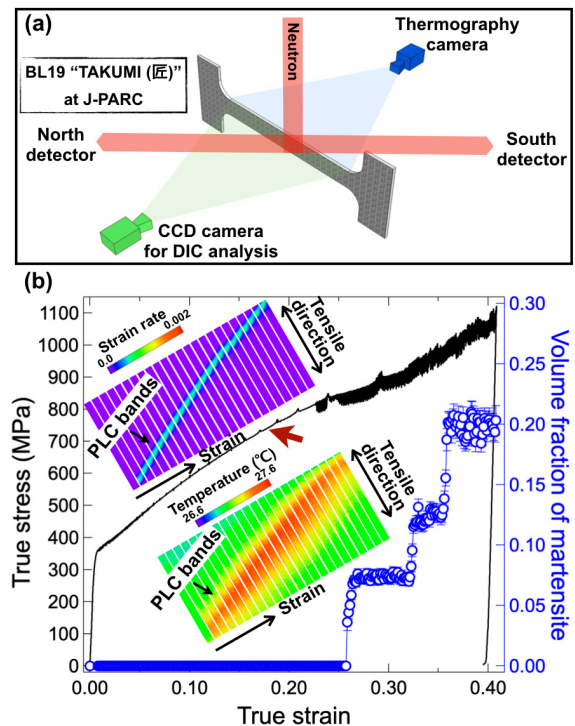


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the experimental arrangements. (b) Stress-strain curve and volume fraction of deformation-induced martensite. Insets: Strain rate and temperature maps.

β -Ga₂O₃ のすべり面と結晶欠陥 Slip planes and crystallographic defects in β -Ga₂O₃ crystal

山口博隆(産業技術総合研究所)

単斜晶系酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界などの物性的特性から、パワーエレクトロニクス材料としての応用が期待されている。同様にパワーエレクトロニクス応用の期待されている SiC、GaN、ダイヤモンドなどと違う特長は、融液からの結晶成長が可能であるため、良質で大口径の基板の供給が期待されることである。すでに Edge-defined film-fed growth (EFG)法によって成長された単結晶インゴットから切り出された4インチ径ウェーハが市販されている。

結晶構造は単斜晶系に属し、これまで研究されてきた半導体にはない複雑さと対称性の低さがあり、転位などの結晶欠陥については未知な部分が多い。そこで、結晶構造のもつ酸素副格子の最密面を手がかりにすべり面モデルを提案した[1]。実験的には、X線トポグラフ実験によって転位等の欠陥解析とモデルの検証を進めた。試料はEFG法によって成長された単結晶インゴットから切り出された基板である。

これまで得られた、($\bar{2}01$)面に部分転位ループによる積層欠陥の検出[2]、(010)面の深い加工歪みのX線トポグラフによる検証[3]、(001)面の転位ループの発生[4]などの結果とともに、すべり面についての現状について整理する。

本研究は、株式会社ノベルクリスタルテクノロジーとの共同研究によって行われた。

- [1] H. Yamaguchi *et al.*, Superlattice Microstruct., 99, 99 (2016);
Corrigendum 130, 232 (2019).
- [2] H. Yamaguchi and A. Kuramata, J. Appl. Cryst. 51, 1372 (2018).
- [3] H. Yamaguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 125503 (2020).
- [4] H. Yamaguchi *et al.*, in preparation.

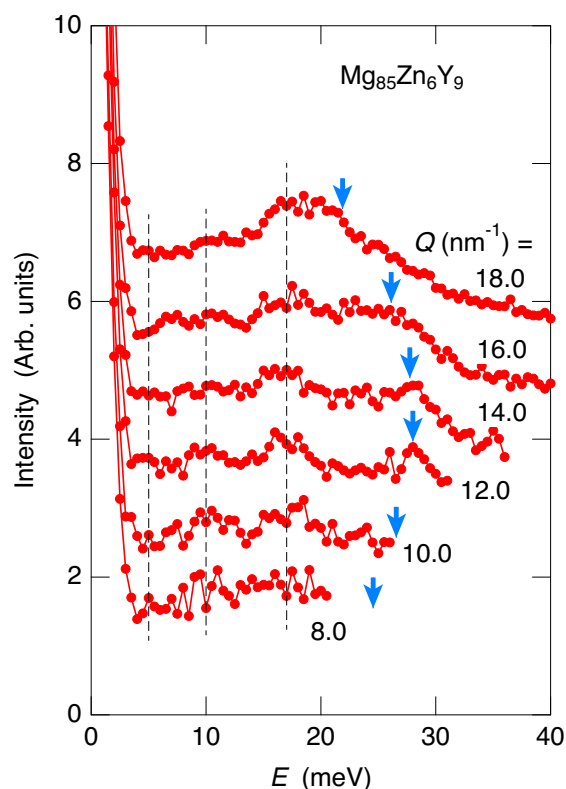
中性子非弾性散乱による Mg-LPSO 構造材料の格子振動 Phonon dynamics of Mg LPSO structural material by inelastic neutron scattering

細川伸也¹、山崎倫昭^{1,2}、河村能人^{1,2}、伊藤晋一³

¹熊本大院先端、²熊本大 Mg センター、³KEK-中性子

KUMADAI マグネシウムと呼ばれる Mg 長周期積層秩序 (LPSO) 合金[1]の持つ優れた弾性的性質が注目されている。少量の Zn および Y や Gd などの希土類金属の添加により、柔らかく燃えやすい Mg は、硬く難燃性の軽金属に変化し、航空機、地下鉄の構造材料等、多くの応用が期待される。そのマクロな弾性的性質については、さまざまな研究がなされているが、ミクロな弾性的性質については、実験的にはあまりなされていない。これまでわれわれは、多結晶[2]および単結晶[3]の Mg-Zn-Y 合金について、X 線非弾性散乱 (IXS) を用いて格子振動の研究を行ってきた。その結果、純粋 Mg とほぼ同じ励起エネルギーで分散する縦波および横波音波モードを、さらに 5、10 および 17 meV 付近に不純物に起因する局所モードを見出した。特に、第一原理計算を併用して、不純物濃化層や Mg 層との関連を推定した。

本研究では、これらの実験事実をさらに深めるために、同じ Mg 合金について散乱断面積の異なる中性子非弾性散乱 (INS) 実験を行った。実験は J-PARC の MLF/BL12 に設置された HRC モノクロメータを用いて行った。入射中性子エネルギーは 100 meV を採用し、エネルギー分解能はおよそ 2 meV FWHM である。図は、Mg₈₅Zn₆Y₉ 合金の INS 強度の波数遷移 Q 変化を示す。図の破線および矢印はそれぞれ、IXS 実験で得られた局在モードの励起エネルギー位置および縦波フォノンの分散関係を示すが、それらに対応する非弾性散乱信号が INS でもそれらに対応する遷移エネルギー位置に存在する。発表では、実験結果を詳しく報告する。



[1] Y. Kawamura et al., Mater. Trans. 42, 1172 (2001).

[2] S. Hosokawa et al., J. Alloys Compd. 695, 426 (2017).

[3] S. Hosokawa et al., Acta Mater. 146, 273 (2018).

オペランド XAFS による 半球空洞型コバルト酸素生成触媒の開発と機能解明 Development of the Hemispherical-cavity-type Cobalt Electrocatalysts for Oxygen Evolution and its Functional Elucidation by Operando XAFS

荒木優作¹, 吉田真明²

¹ 山口大学, ² 山口大学大学院創成科学研究科

[背景]近年のエネルギー問題の解決策として、二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーを用いた水の電気分解が実現できれば、持続可能な水素社会が構築できるものと期待されている。そのため高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として、炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が高い酸素生成活性を示すことが報告された^[1]。一方で我々は、ポリスチレン粒子膜を鋳型としてナノ/マイクロ構造を持つ水酸化鉄触媒を開発し、触媒活性の向上に成功している^[2]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にして半球空洞型 Co-C_i 触媒の開発を行い、キャラクタリゼーションやオペランド XAFS 観測で機能の解明を行った。

[実験方法]ポリスチレン粒子膜に覆われた ITO 基板上に Co-C_i 触媒を電析し、THF でポリスチレン粒子を取り除くことで、半球空洞型 Co-C_i 触媒を作製した。得られたサンプルについて、活性試験やキャラクタリゼーションを行い、KEK/PF の BL9A において硬 X 線を用いた Co-K 端 XAFS を測定した。

[結果と考察]触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の Co-C_i 触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで反応面積を向上できたことが示された。続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。非活性状態から活性電位にすると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。EXAFS 解析を行うと、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが分かった。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分分解触媒として働くことが明らかになった。

[1] K. S. Joya *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4, 1400252

[2] K. Wang *et al.*, *Anal. sci.*, **2020**, 36, 27-34

リン酸鉄リチウム担持ニッケルの合成と化学状態解析 Synthesis and Chemical State Analysis of Nickel Supported on Lithium Iron Phosphate

大井達也¹、大崎友裕¹、山岸弘奈²、山本悠策¹、片山真祥²、稲田康宏^{1,2}

1 立命館大学大学院生命科学研究所、2 立命館大学 SR センター

[緒言] リチウムイオン二次電池の正極活物質である LiFePO_4 (LFP) は、電子伝導性が低いため、炭素などの導電助剤の添加方法によって電池性能が大きく変化する。当グループでは、LFP に直接カーボンナノチューブ (CNT) を修飾することで、電池特性の向上に取り組んできた。CNT 修飾には金属 Ni 触媒のメタン分解反応が有効であり、そのためには LFP に Ni 化学種を担持する必要がある。含浸法による試料調製では、含浸溶液にクエン酸を添加することで、Ni 粒子のサイズが小さくなることが報告されている。本研究では、クエン酸添加の有無が LFP 担持 Ni の化学状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

[実験] LFP 担持 Ni は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体とした含浸法により調製した。粒子サイズの微細化を目的として、Ni と当量のクエン酸を添加した。乾燥後の試料は、大気下において 300 °C で焼成した。合成した試料の XAFS 測定は、PF の BL-12C において透過法で行った。

[結果と考察] クエン酸の有無に関わらず、焼成過程において LFP は FePO_4 (FP) へと酸化された。Ni K 吸収端の XAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。クエン酸無添加の試料のスペクトルは NiO 標準試料と一致した。クエン酸を添加した試料では、吸収端のエネルギー位置は一致するものの、スペクトル形状は NiO とは異なった。また、動径構造関数では第二近接以降のピーク強度が著しく低下した。XRD パターンには $\text{Ni}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ に由来すると考えられるブロードな回折線が観測されており、微小な複合リン酸塩が FP 上に担持された状態であることが示唆された。クエン酸による粒子の微細化によって FP と Ni 化学種の界面が増加したことで、FP への Ni イオンの取り込みを促進したと考えられる。

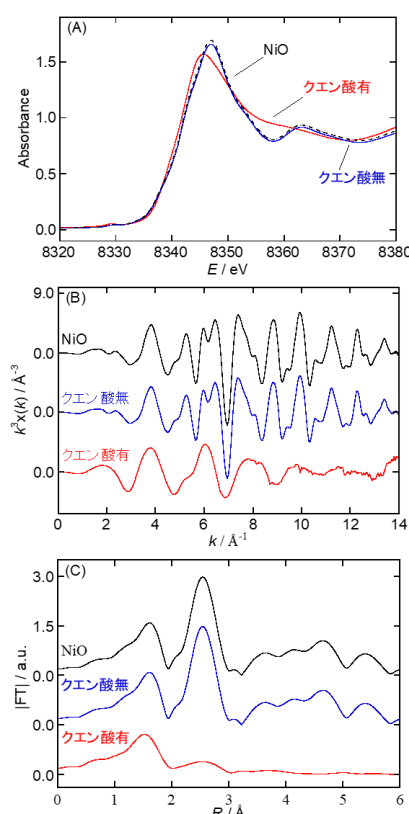


Fig. 1 焼成後の LFP 担持 Ni の XAFS スペクトル。それぞれ、(A)は XANES スペクトル、(B)は EXAFS 振動関数、(C)は動径構造関数を示している。

X 線異常散乱法を用いた Al 基近似結晶の精密構造解析 Structural Analysis of Al-based approximant crystals by Anomalous X-ray Scattering

牧野友紀¹, 川又透², 杉山和正²

1 東北大学工学研究科, 2 東北大学金属材料研究所

【緒言】二十面体および十角形準結晶相の組成近傍には、準結晶と類似の原子配列を持つ近似結晶相が存在する。中でも六方晶 ξ -Al-Cu-Cr は、二十面体相と十角形相の分解過程で出現するため、準結晶の構造を理解する上で重要な鍵であると考えられている。本研究では、 ξ -Al-Cu-Cr の Cu の分布に着目した。Cu は糊付け原子として二十面体相を構成する五角形配列をつなぐ役割を担っていると考えられ、その分布を調べることで構造解明の糸口となると予測される。

【実験方法】単結晶 X 線構造解析装置 Rigaku XtaLAB Synergy を使用し、 ξ -Al-Cu-Cr について $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ と $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16}\text{Cr}_{12}$ の 2 種類の組成の構造解析を行った。また、Cu 元素の分布を確定するために、物質構造科学研究所にて異常散乱法の解析を実施した。通常の構造解析では、試料の電子密度を得ることによって構造の評価を行うが、異常散乱法では、吸収端近傍で生ずる異常分散項のコントラストをイメージ化することによって、特定の元素の分布を解明している。

【結果】一例として、 ξ - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ の解析結果を示す。通常の単結晶構造解析の結果、Cu 含有量が大きな $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ には $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16}\text{Cr}_{12}$ において観察されなかったサイトが出現していた(図 1a)。このサイトに着目して、Cu 吸収端 AXS 解析を行った結果、図 1b に示すコントラストが観測され、当該サイトに Cu が分布していることが判明した。またほかの Cu が分布するサイトを決定することができた。

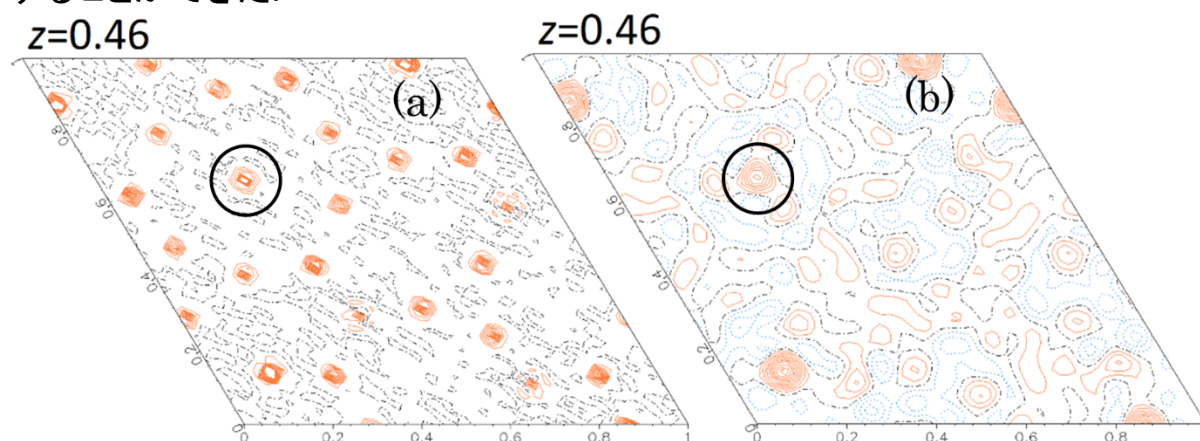


図1 ξ - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ の解析結果. (a)通常の構造解析によって得られた電子密度分布, (b)Cu-AXS によって求められた Cu の分布

鑄鉄が低サイクル疲労中に強化されるメカニズム The strengthening mechanism of ductile cast iron during low-cycle fatigue

ハルヨ ステファヌス¹、川崎卓郎¹、窪田哲²

1 JAEA-J-PARC センター、2 新東北メタル株式会社

球状黒鉛鑄鉄は、「フェライト」、「パーライト」及び「球状黒鉛」の 3 つの構成相（組織）を持つ鉄系の材料であり、高い外力に耐えることができ複雑な形状を作りやすいことから建設機械の油圧機器のケーシングや自動車の様々な部品、使用済み核燃料のキャスクなどに広く使われている。球状黒鉛鑄鉄を繰り返し引張圧縮変形させると強度が増加することが知られているが、なぜ強度が増すのか、そのメカニズムは未解明であった。そこで、そのメカニズムを解明するために、材料の構成相それぞれの負担する力及び組織の変化をその場中性子回折実験により観測した。

その場実験で得られた中性子回折データを解析した結果、次のことが分かった。繰り返し引張圧縮変形中に、「フェライト」の組織中に転位という結晶欠陥の蓄積が起こることで、「フェライト」の強度が増大した。「パーライト」の組織中に含まれている「セメンタイト」は、割合が 2.2%しかないため、鑄鉄全体の強度への寄与は限られていた。そして、「球状黒鉛」は驚くことに応力を負担せず、鑄鉄全体の強度へはほとんど寄与していない。

炭素に担持した Ni 化学種の XAFS 法による解析 XAFS Analysis for Nickel Species Supported on Carbon

中門康亮、北澤啓和、山本悠策、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

【緒言】 金属粒子の粒子サイズは、触媒や電子材料等の高性能化の重要なパラメーターの 1 つである。本研究では、ポリアミドアミンデンドリマー(PAMAM)を用いて、炭素上に微小な Ni 粒子を担持し、その化学状態を明らかにすることを目的とした。

【実験】 水溶液中で Ni^{2+} と PAMAM を錯形成させ、 NaBH_4 添加し、炭素粉末を加えて試料を合成した。XAFS 測定は PF の BL-9C で行った。水素雰囲気下で 600 °C まで加熱して化学状態変化を解析した。

【結果と考察】 Fig. 1 に示す XAFS スペクトルから、合成後の試料には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が担持されていることが分かった。これは NaBH_4 によって水溶液が塩基性となり、 Ni^{2+} が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として析出したためと考えられる。昇温過程の 370 °C において、金属 Ni に類似した XANES スペクトルが観測され、動径構造関数には 2.0 Å 付近に金属 Ni の Ni-Ni 相互作用が現れた。さらに昇温したところ、Ni-Ni 相互作用のピーク強度が増加した。これらの結果から、370 °C までに微小な金属 Ni 粒子が生成し、高温環境で粒子同士が凝集したと考えられる。XAFS 解析により PAMAM を活用して炭素に微小な金属 Ni 粒子を担持するための指針が得られた。

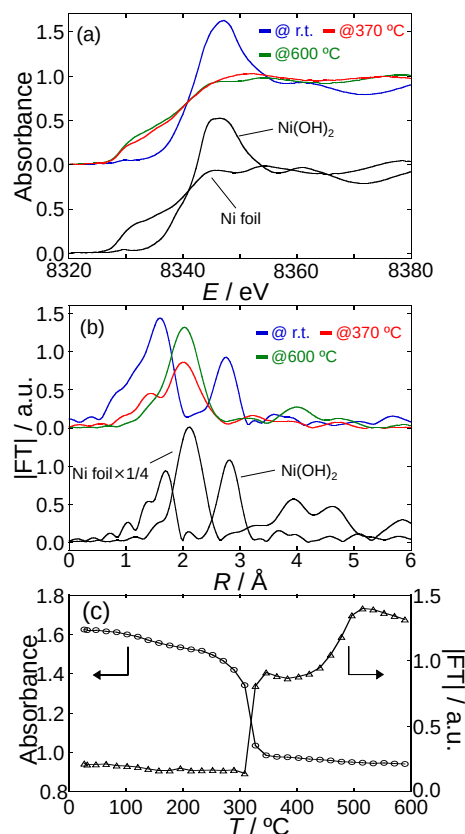


Fig. 1 昇温還元過程の XANES (a)、動径構造関数 (b)、および 8347 eV の吸光度と 2.0 Å のピーク強度の温度変化(c)。

中性子回折を用いた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物の 水素吸蔵放出サイクルによる構造変化の解析 Analysis of Structural Changes of $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ Alloy Hydride Dependent on Hydrogen Absorption and Desorption Cycles by Neutron Diffraction

佐次田 頌¹、池田一貴^{1, 2, 3}、大友季哉^{1, 2, 3, 4}、本田孝志^{1, 2, 3}、大下英敏^{2, 3}

Kim Hyunjeong⁵、榎浩司⁵、中村優美子⁵、町田晃彦⁶

1 総研大、2 KEK 物構研、3 J-PARC センター、4 茨城大、5 産総研、6 量研

バナジウムは水素吸蔵後の 2 水素化物と水素放出後の 1 水素化物間で水素吸蔵放出が可能であるため水素貯蔵材料として期待されている。金属 V は高価であるので V 濃度が低い V-Ti-Cr 系などの BCC 合金の水素吸蔵放出特性が調べられている[1, 2]。低 V 濃度合金ではサイクル増加により水素貯蔵量が減少して格子定数が変化するため[3]、構造と耐久性の相関が議論されている。私たちはこれまでに、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の水素化物について、金属-水素 2 体相関と水素振動モードのサイクル変化が劣化に影響している可能性を報告した。本研究では 50 サイクルまでの結晶構造変化を解明するため、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物について MLF-BL21 にて中性子回折測定を行った。それらの測定データの Rietveld 解析より、金属格子および水素サイト占有率のサイクルに依存した変化を調べ、さらに水素サイト占有率と PCT 曲線から得られる水素貯蔵量とを比較した。その結果、水素吸蔵後の水素化物は FCC 構造の単相で、格子定数や 1 金属当たりの水素量(D/M)の変化はほぼ見られなかった。一方で水素放出後の水素化物は BCC 類似 BCT 相と 3-16 wt.%の FCC 類似 BCT 相であることが確認された。この BCC 類似相の単位胞体積や合計の D/M は低サイクルで急激に増加し、その後緩やかに増加しており、特に格子定数 c の伸長および水素サイト 2b の占有率の増加の影響が顕著であった。一方、FCC 類似相の格子定数変化は小さく、D/M はほぼ 2 のままであった。BCC 類似相の D/M 増加は水素放出後水素化物における残留水素量の増加を示しており、PCT 曲線から得られた水素貯蔵量の減少と定性的に一致しているため、劣化機構との相関が示唆された。

本研究の一部は KEK 中性子共同利用実験 S1 型課題(2019S06)、文科省 JSPS 科研費(JP18H05518(新学術ハイドロジェノミクス))の助成を受けたものである。

[1] T. Kazumi *et al.*, *Mater. Trans.*, 43, 2748, (2002).

[2] H. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117, 26543, (2013).

[3] K. Kamazawa *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 3, 39, (2013).

時間分解 XAFS を用いた 助触媒金属酸化物へのキャリア注入可視化

Carrier injection to cocatalyst by time-resolved XAFS

(¹ 高エネ研・² 東京工業大) ○金澤知器 ¹・前田和彦 ²・春木理恵 ¹・深谷亮 ¹・
足立伸一 ¹・野澤俊介 ¹

【緒言】 半導体光触媒による水分解反応は、助触媒と言われる金属や金属酸化物微粒子の担持により活性が向上する。この理由として、助触媒が表面での水分解反応場として働くほかに、光照射により半導体内部で生成した正孔や電子を効率よくトラップし、再結合を抑制する効果があると考えられている。このうち後者の効果を解析する手法について、溶液系での測定が可能で、加えて元素選択的な化学状態分析が可能な、XAFS 測定が挙げられる。本研究では放射光を用いたポンププローブ型の時間分解 XAFS 測定を実施することで、g-C₃N₄ 表面に担持した Co(OH)₂ に関して、光吸収に伴う Co の電子状態変化をピコ秒の時間スケールで調べた。

【実験】 シアナミドの熱重合で得た g-C₃N₄ 表面へ Co 量換算で 3wt% の Co 酸化物担持を行った。本試料 180 mg を 20 mL の水へ懸濁させて試料溶液を作成した。時間分解 XAFS 測定は PF-AR NW-14A にて行った。試料液に対して励起レーザー光(343 nm)、及び一定の遅延時間で X 線パルス照射し蛍光 X 線を X 線検出器で測定した。

【結果・考察】 図 1 に Co 種担持 g-C₃N₄ の Co K 吸収端 XANES スペクトル、及び基底状態とレーザー照射後 150 ps における XANES の差スペクトルを示した。基底状態の XANES スペクトルから、担持 Co 種は Co₃O₄ に近い酸化物であることが示唆される。励起前後の差スペクトルを比較すると、7730 eV 付近で大きな減少がみられた。これは光励起によって g-C₃N₄ 内に生成した正孔が担持 Co 種に注入されるところで Co が酸化され、Co K 吸収端がレッドシフトしたことに起因すると考えられる。また 1s-3d 遷移に対応する pre-edge 領域においても差スペクトルの増大が観測された。これは先述した正孔が担持 Co 種の 3d 軌道に入ることによって 1s-3d 遷移確率が上昇し、pre-edge の強度が増大したためだと思われる。

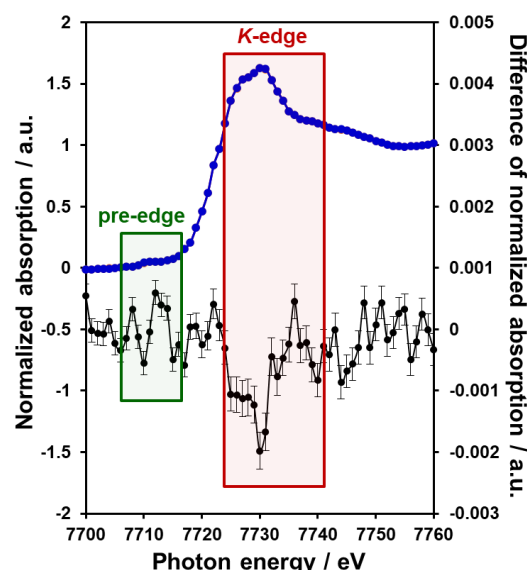


図 1. Co(OH)₂/g-C₃N₄ の基底状態 Co K-edge XANES スペクトル、及びレーザー照射後 150 ps と基底状態の差スペクトル

XAFS を用いた担持 MnO_x ナノクラスター触媒の活性構造 に関する研究

XAFS Study on the active structure of the supported MnO_x nanocluster

中村恭子, 一國伸之, 原孝佳, 島津省吾
千葉大院工

現在まで、数多くの触媒が開発され、様々な種類の金属が触媒材料として利用されてきた。特に高機能な触媒材料として、多くの貴金属が利用されているが、資源枯渇への懸念やコスト面から卑金属への代替が望まれる。中でも Mn は、埋蔵量が豊富で安価であるだけでなく、多様な酸化状態を有することから、酸化還元反応に対する貴金属代替触媒材料として期待される。本研究では MnO_x をナノクラスター化することで、高活性な Mn 触媒の開発を目指した。

金属原子数百個で形成される直径数 nm のナノクラスターは、原子利用率の向上や配位不飽和サイトの増加による微粒子特有の性質発現が期待できる。加えて、ナノクラスターを担体へ固定化すると、粒子形状や化学種などのファクターが影響を受けるだけでなく、担体との協働的な触媒作用も期待できる。XAFS による構造解析を通して、触媒表面のナノ構造を明らかにするだけでなく、1-フェニルエタノール酸化反応に高活性なナノクラスターの触媒作用の起源解明を目指した。

アルミナを担体に用いた触媒(a)と比較して、シリカ担体を用いた触媒(b)の Mn 種がより微小化していることがわかった(Fig. 1)。一般的には活性種の粒子サイズが小さいほど表面露出量は増えるため、活性は(a)<(b)と期待される。しかし、興味深いことに Mn 種がより大きな粒径であったアルミナ担持触媒の方が 4 倍近く高い活性を示した。そこで、XANES 領域のフィッティング解析から Mn 化学種を求めたところ、シリカ担体上は低酸化状態の Mn 種が多く存在する一方、高活性を示したアルミナ担持触媒には 4 価の Mn 種が多く存在していることが分かった。これらの構造解析の結果から、ナノサイズ化された 4 価の Mn 種の存在が活性向上のキーファクターであるといえる。4 価の Mn は高い redox 能を持つことが知られており、その性質が酸化反応に有効に寄与したと考えられる。当日は更に、触媒の微細構造解析から反応メカニズムに関する詳細を報告したい。

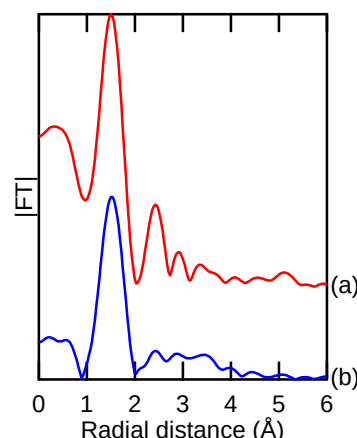


Fig. 1. FT of k^3 -weighted Mn K-edge EXAFS for (a) $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and (b) $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$.

アルカリ金属イオンを含む層状マンガン水分解触媒の オペランド XAFS 観測

Operando XAFS Observations of Layered Manganese Catalyst including Alkali Metal Ions

○恒川舜、吉田真明
山口大学大学院創成科学研究科

[背景] 近年、化石燃料に頼らない CO₂ フリーのエネルギー源として水素が注目され、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造プロセスが提唱されている。そのため、高活性で安定な水分解触媒の開発が求められ、中でもカリウムを含んだ酸化マンガン(K:MnO_x)が有用な酸素生成触媒として機能することが報告されている(M. Huynh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6002.)。当研究室でも、類似の触媒材料をオペランド Mn-K 端および K-K 端 XAFS で分析し、3 価のマンガンが反応活性に寄与していることを明らかにしてきた(S. Tsunekawa et al., *J. Phys. Chem. C.*, **2020**, 124, 43, 23611.)。そこで本研究では、カリウムを別のアルカリ金属イオンに変えた Mn 酸化物触媒(M:MnO_x :M=Na,K,Cs)を調製し、触媒活性への影響を調べた。さらに、オペランド XAFS 法を用いて水分解中の触媒内の Mn と陽イオンを観測し、触媒の機能解明を目的に実験を行った。

[実験方法] Mn 酸化物触媒(M:MnO_x :M=Na,K,Cs)は、既報に従って電析法によって調製した。その後 PF-BL9A にてオペランド Mn-K 端および Cs-L_{III} 端 XAFS、SPring-8 BL01B1 においてオペランド Cs-K 端 XAFS、UVSOR BL3U においてオペランド O-K 端 XAFS 測定を行った。

[結果と考察] まずはじめに、電気化学活性試験を行い、Cs:MnO_x が優れた触媒活性を示すことが分かった。次に、各触媒の Mn-K 端 XAFS 測定を行った。XANES 解析から Cs:MnO_x の吸収端は Na:MnO_x と K:MnO_x に比べて低エネルギー側に観測され、Cs:MnO_x は Mn³⁺ をやや多く含むことが示唆された。さらに EXAFS 解析から各触媒は δ-MnO₂ 構造を有することが分かった(図 1)。発表では、O-K 端 XAFS、Cs-L_{III} 端 XAFS、Cs-K 端 XAFS 測定など様々な分光法、測定機器で調べた結果から陽イオン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。

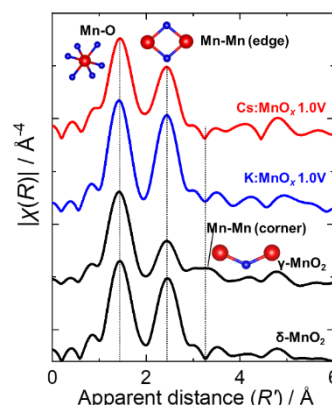


図 1. 触媒の Mn-K 端 EXAFS 解析

軟 X 線発光分光による Sn-βゼオライトの O 2p 部分電子構造 O 2p partial electronic structure of Sn-β zeolite by soft x-ray emission spectroscopy

細川伸也¹、手塚泰久²、Anand Chokkalingam³、脇原徹³

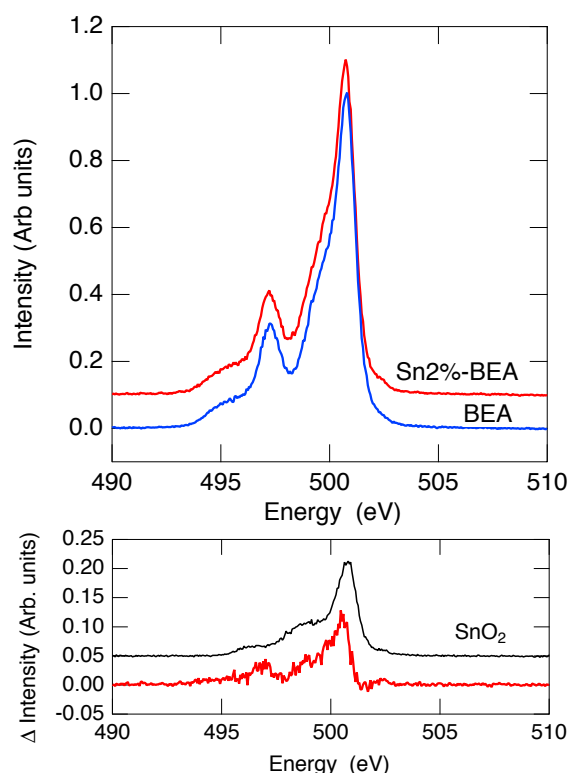
¹熊本大、²弘前大、³東京大

ゼオライトは主として Si や Al の酸化物からできており、結晶性の無機多孔質物質の総称である。結晶中には縦横に nm 程度の直径の空洞がはりめぐらされている。その応用は、古典的な分子ふるいや吸着剤、あるいは最近では高耐久性排ガス処理、石油化学触媒や抗菌剤など多岐にわたる。Sn を含むβゼオライト[1]は CO₂ を吸着することが知られ、地球温暖化の解決に寄与できる可能性がある。しかしながら、Sn は数%程度しか Si と置換しないため、その構造や電子状態を測定することにより、より高濃度の Sn を含むゼオライトの作成をサポートすることが望まれる。

本研究では、絶縁性が高いゼオライトの電子構造を観測するため、試料の帯電が測定に影響しない軟 X 線発光分光測定を行い、O 2p 部分電子構造を求めた。試料は純粋な SiO₂ のβゼオライト(BEA)と 2%の Sn を含むものを、水熱合成法により作製した。発光分光測定は、PF-KEK の BL13A にスペクトロメータを設置して行った。エネルギー分解能はおよそ 0.2 eV に設定した。上図は、入射光エネルギー 550 eV での発光スペクトルを、500.5 eV 付近にあるピーク強度で規格化したものを示す。500.5 eV 付近にある主ピークは主として O 2p 孤立電子対、それより低エネルギーにある 3 つの構造は結合軌道によると考えられるが、その結果は結晶あるいはガラス SiO₂ の結果[2]と酷似している。下図の赤線は Sn の添加による発光スペクトルの差を求めたものである。この結合軌道の部分は、Sn が 6 配位構造を持つ SnO₂ の結果(黒線)とは異なり、Si と置換した 4 配位構造によく似ており、Sn は Si と置換した 4 配位構造を持つことが、実験的に示された。発表では、実験結果をより詳しく報告する。

[1] P. Fejes et al., Appl. Catal. 145, 155 (1996).

[2] S. Hosokawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 84, 024605 (2015).



菱マンガン鉱水電解触媒の開発と XAFS による機能解明 Development of Rhodochrosite Mineral catalyst and the Function Elucidation by XAFS

坂井ありす¹、吉田真明^{1,2}

¹ 山口大学工学部応用化学科、² 山口大学ブルーエナジーセンター(BEST)

持続可能な社会の実現を目指して、再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造プロセスが注目されている。しかし水電解では酸素生成側に大きな過電圧を必要とするため、高効率かつ安定な酸素生成触媒の研究が行われてきた。中でも近年、酸化マンガンの優れた酸素生成触媒として機能することが報告され、多くの研究グループによって開発が進められている^{1,2}。そこで本研究では、全く新しい触媒開発法として、菱マンガン鉱(MnCO_3)を利用した天然鉱物触媒の開発を行った。さらに、開発した触媒を X 線吸収微細構造(XAFS)法により分析し、電子状態や局所構造から触媒機能を解明することを目的に実験を行った。

最初に、ハンマーやメノウ乳鉢を使って MnCO_3 鉱物を細かく砕いた。次に、砕いた粉末とジルコニアボール、アセトンジルコニアポットに入れ、200 rpm の回転数で湿式ボールミル処理を行った。続いて、SEM によって粉末粒子を観察したところ、およそ数百 nm の均一な粒子となっていることを確認した。また、ボールミル粉碎後の鉱物を ITO 基板に塗布した電極触媒を作製し、電気化学測定による触媒活性試験を行ったところ、活性を示すことを確認した。さらにボールミル粉碎後の鉱物について、透過法・He 転換電子収量法による Mn-K 端 XAFS 測定を行った。透過法と電子収量法の測定結果を比較すると、ピーク強度やデバイーワラー因子に差があることから、鉱物粉末の表面は内部と比べて構造に歪みを持つことが示唆された。したがって、ボールミル処理で生じた表面の構造歪みが触媒活性に寄与していると推測した。発表では、XAFS 測定で判明した触媒表面の構造歪みと触媒活性の詳しい相関について議論する予定である。

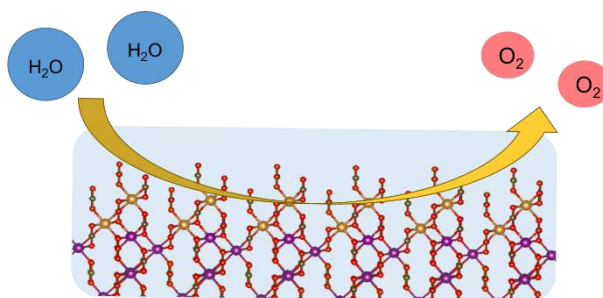


Fig1. MnCO_3 鉱による触媒活性向上

[1] A. Ramirez *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 2014, 118, 26

[2] Y. Meng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 32

スピネル型 MCo_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 電極触媒の酸素生成反応活性と in situ XAS による構造評価

In situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of Spinel MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn) Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction

小手川福笑¹、原田雅史²

1 奈良女子大院、2 奈良女子大生活環境

【緒言】 2 種類の金属を組み合わせた複合型スピネルナノ粒子は化学式 AB_2O_4 で表され¹⁾、酸素生成反応(OER)の電極触媒として広く注目されている。本研究では、HRTEM, XRD, XPS を用いた MCo_2O_4 ナノ粒子触媒の構造解析と、CV, LSV 測定等を用いた OER 触媒活性の評価を行った。また、in-situ XAS 測定を用いて OER 反応前後の 2 種類の陽イオンの分布(反転度)ならびに触媒活性サイトについても検討した。

【実験】 スピネル構造の Co_3O_4 ナノ粒子の Co^{2+} イオンを他金属で置換した MCo_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$) ナノ粒子をマイクロ波急速加熱で合成し、精製後に 300°C 焼成して粉末触媒を得た。CV, LSV 測定等を用いた OER 活性評価と in-situ XAS 測定を用いた構造解析を行った。

【結果と考察】 LSV 測定結果(Fig. 1)から、OER 活性は ZnCo_2O_4 で最も高く、 MnCo_2O_4 が低かった。XPS 測定より ZnCo_2O_4 ナノ粒子表面では 2 価の Zn 原子と、2 価と 3 価の Co 原子が存在したが、その他では 2 価と 3 価の M と Co 原子が混在していた。また、FT スペクトルのピーク位置から、 ZnCo_2O_4 は正スピネル構造をとり、反応前後でピーク強度は変動しないこと(Fig. 2(a))、 MnCo_2O_4 の XANES スペクトルから、OER 反応前後で Mn 原子の価数に変化することが分かった(Fig. 2(b))。以上から、 ZnCo_2O_4 では四面体サイトで Zn^{2+} が安定化され八面体サイトで Co^{3+} ($\text{Co}-\text{OOH}$) の形成によって高活性となり、一方 MnCo_2O_4 では OER 前後で Mn 原子の価数が Mn^{2+} に変化して不活性になったと考えられる。

Ref. 1) Q. Zhao et al., *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10121.

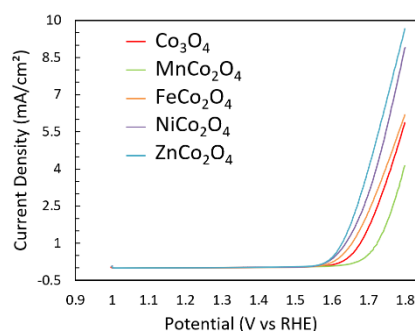


Fig. 1 MCo_2O_4 触媒の LSV 曲線

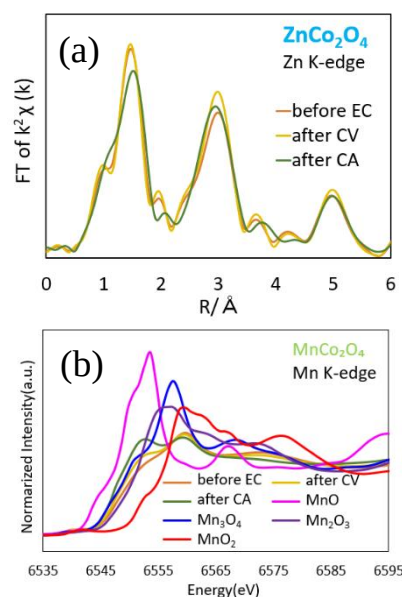


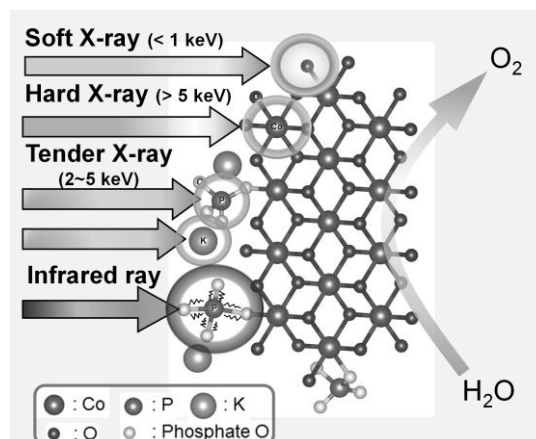
Fig. 2 電気化学測定前後での
(a) ZnCo_2O_4 の Zn-K 吸収端の FT 図
(b) MnCo_2O_4 と標準試料(Mn 酸化物)の
Mn-K 吸収端の XANES 図

様々な水分解触媒のオペランド全元素 XAFS 観測 Operando XAFS Observations of All Elements for Various Water Splitting Electrocatalysts

恒川舜、荒木優作、坂井ありす、○吉田真明
山口大学

[はじめに] 近年、持続可能社会の構築に向け、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開発が進められている。そのために、これまで多くの高効率な酸素生成触媒の研究・開発が進められており、中でも Mn・Fe・Co・Ni を用いた遷移金属酸化物は効率的に水電解できる触媒として注目されている。そこで我々は、硬 X 線・テンダー X 線・軟 X 線を用いたオペランド XAFS 測定装置を独自に開発し、それらの装置で複合解析することで、触媒内に含まれる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)及びテンダー X 線($2\text{ keV} \leq E \leq 5\text{ keV}$)を用いた XAFS 測定は PF BL9A、軟 X 線(<2 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL7A 及び BL16A で行った。テンダー X 線の実験はヘリウム雰囲気チャンバーを、軟 X 線の実験は真空チャンバーを用いて、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] これまで様々な Mn・Fe・Co・Ni 触媒に対して XAFS 測定を行い、有機分子添加 Ni 触媒(ACS Appl. Nano Mater. 2020, J. Phys. Chem. C 2017)および Co 触媒(Anal. sci. 2020)、光触媒上の Co 触媒(Chem. Sci. 2019)、ナノ・マイクロ構造 Fe 触媒(Anal. sci. 2020)などを研究してきた。本年度は、K 含有 Mn 触媒(J. Phys. Chem. C 2020)、水分解 Mn 鉱物触媒の開発、ナノ・マイクロ構造を持つ Co 触媒の開発などを行っており、XAFS 測定によって機能解明を行っている(研究室の学生達が発表予定)。そのため当日の発表では、オペランド分光測定装置と様々な触媒に関する分析結果について紹介することを予定している。

[謝辞] 本研究は BL7A・16A(2019G674)と BL9A(2020G654)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先生方に心より感謝申し上げます。

低温偏光全反射蛍光 XAFS によるヘテロ金属多孔性配位高分子(PCP/MOFs)薄膜の計測

Heterometallic PCP/MOFs thin film measured by Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS

田 旺帝¹、阿野大史²、椿俊太郎²、遠藤理³、仁谷浩明⁴

1 国際基督教大学、2 東京工業大学、3 東京農工大学、4 KEK-IMSS-PF

XAFS は、触媒活性の重要な支配因子の一つである「金属－担体相互作用」に結合論的な情報を与えると期待されている。しかし、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ない。一方、偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS)は、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[1]。

本研究では、こうした PTRF-XAFS のさらなる高度化を目指し、低温雰囲気下 PTRF-XAFS 装置開発とその応用を進めている。これまで、利便性やコストの観点から液体窒素を寒剤とした超小型低温(80 K) PTRF-XAFS 測定装置を開発し、単結晶 $\text{TiO}_2(110)$ 表面における Au ナノ粒子を計測した[2]。その結果、熱的 Debye-Waller 因子による EXAFS 振動の減衰が抑えられ、EXAFS 振動の S/N が向上し、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った。

本シンポジウムでは、新たな計測事例として、ヘテロ金属多孔性配位高分子薄膜の他に PtO_x ナノ粒子の計測事例を報告する。一般的に PCP/MOFs は一種類の金属イオンで構成されている。一方、機能のチューニングを目的に、異なる金属イオンを既存の金属サイトへ置換したヘテロタイプの PCP/MOFs がある。しかし、バルクの合成研究が主で、薄膜化 PCP/MOFs の局所構造や各金属サイトの化学状態に関する研究例は乏しい。本研究では光触媒としての可能性を示す PPF-3-Co/Mn-TCPP[3]を $\text{TiO}_2(110)$ 表面に薄膜化し、LT-PTRF-XAFS により検討した。その結果、EXAFS での S/N に大きな改善は認められないものの、XANES 領域の温度依存性が見られた。今後、再現性や偏光依存測定などを行い、より詳細な構造解析を進める。

[1] Chun, W.-J. et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998) 9006–9014.

[2] Chun, W.-J. et al., *Photon Factory Activity Report 2019 #37* (2020).

[3] Burnett, Brandon J. et al., *CrystEngComm*, **14**, (2012) 3839–3846.

(謝辞) 本研究は JSPS 科研費 19K05509 の助成を受けたものです。

全反射中性子線を利用した薄膜の元素分析 Elemental analysis in thin films using neutron total reflection

水沢まり 1, 桜井健次 2, 山崎大 3、及川健一 3、原田正英 3、伊藤崇芳 1,
CROSS1, NIMS2, JAEA/ J-PARC3

電解質として水溶液を用いる電気化学系では、導電率を保持するため溶液中にナトリウムやカリウム塩を支持電解質として添加する。溶液中のナトリウムイオンやカリウムイオンは水和して電極／電解質界面に吸着し、反応物質の電荷授受や拡散過程に影響を及ぼす。電極反応を制御するためにはこれら軽元素イオンの吸着構造を理解する必要があるが、直接観察は困難である。そこで、中性子線をプローブとして用い中性子と試料との核反応で生じるガンマ線を検出する全反射中性子線利用ガンマ線分析法 (Total reflection neutron induced Gamma spectroscopy, TN- γ) を開発している。中性子は透過能が高いが斜入射で試料に照射することにより界面に敏感な分析が可能となる。この過程で得られるガンマ線は蛍光 X 線よりもエネルギーが高いため、固液界面に存在する軽元素であっても検出可能である。

この方法を実証するため、試料表面に全反射を生じる条件で中性子線を照射し、バルク表面及び薄膜中の元素分析を行った。InP ウエハ試料では、 ^{155}In を起源とする 85、90、162、186、および 416keV のガンマ線を検出した。一方、シリコン基板上に作製した膜厚約 100 nm の ITO 薄膜では In からのガンマ線は観察されなかった。これらの試料のガンマ線スペクトルは、特に 100keV 以下の領域では非弾性散乱やガンマ線励起の蛍光 X 線等により S/N 比が低下している。今後はバックグラウンドを下げることにより微量成分の検出を可能にし、界面吸着種の分析に適用する。

本研究の実施にあたり JAEA の松江秀明博士に助言を頂いたことに感謝する。実験は J-PARC MLF の一般課題 2018B0245、2019A0005、2019B0325、2020A0255 により行った。

BL28 におけるトポロジカル物質の μ -ARPES マッピング μ -ARPES mapping of topological materials at BL28

相馬清吾^{1,2}、本間飛鳥³、北村未歩⁴、堀場弘司^{4,5}、川上竜平³、渡辺夏芽³、
中山耕輔³、菅原克明^{2,3}、高橋 隆^{1,2,3}、組頭広志^{5,6}、佐藤宇史^{1,2,3}

1 東北大 CSRN、2 東北大 WPI-AIMR、3 東北大院理、4 高工研物構研、
5 量研機構、6 東北大多元研

現在、世界各国の高輝度放射光施設における高分解能 ARPES エンドステーションにおいて、低エミッタンス光源などを用いた測定スポットの微小化が精力的に進められている。その適用例として、種々のトポロジカル物質においてエッジやヒンジに発現する擾乱に強い電子状態の解明が大きく注目されており、そのような試料微小空間のバンド構造の可視化を実現するために世界中で装置開発が行われている。この状況下において、我々は国内放射光の ARPES 研究をさらに高度化すべく、BL28A において真空紫外領域用の KB ミラーを建設した。これを DA30 アナライザーの直前に敷設して調整を行った結果、測定焦点上で $15\ \mu\text{m}$ (H) $\times$ $20\ \mu\text{m}$ (V) の微小スポットを得ることに成功した。さらに、この微小スポットを用いて試料の電子状態を高い空間精度で測定するには、高精度位置情報とその制御が必要であることから、我々は 5 軸試料マニピュレーターにエンコーダーを設置し、直交する x , y , z 軸の振動状態を評価した。その結果、振幅が $50\ \text{nm}$ 以下の低周波振動がマニピュレーターに流入していることを見出し、これがスポットサイズに比べ遥かに小さい値であることから、マイクロ ARPES 実験の遂行に实际的な支障はないと判断した。我々はさらに、アナライザーとマニピュレーターの同期制御プログラムを作成し、試料から射出した光電子の空間分布を測定することに成功した。図 1 に、典型的なトポロジカル絶縁体である Bi_2Se_3 の Bi $5d$ 準位の光電子スペクトル強度を空間スキャンした結果を光学写真と共に示す。図から明らかなように、試料の形状や段差、劈開面の光沢度などが、光電子強度に如実に反映されていることが分かる。発表では、試料マニピュレーターや周辺装置開発についての詳細と、実際のトポロジカル物質についての測定例について報告を行う。

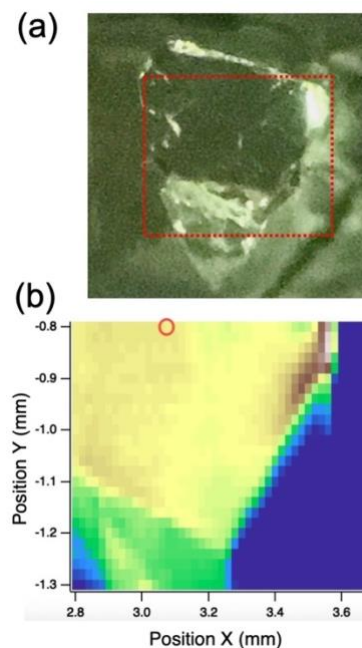


図 1: Bi_2Se_3 の (a) 光学顕微鏡写真と (b) ARPES 強度の空間マップ

触媒活性化過程における Rh/Re モデル触媒のその場測定 In situ investigation of a Rh/Re model catalyst during activation process

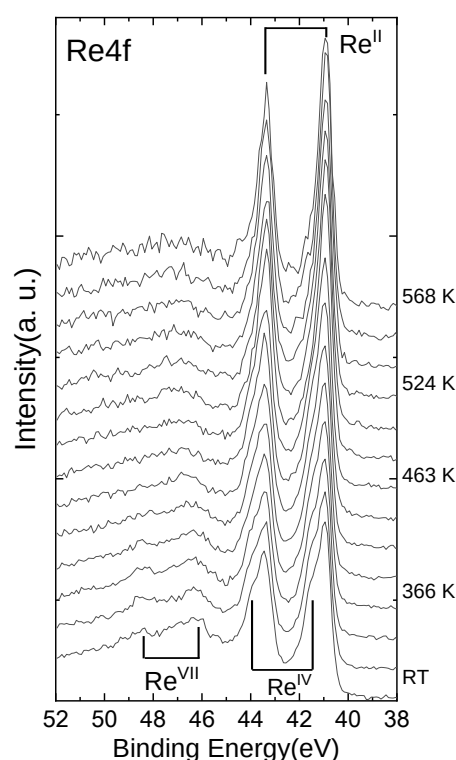
河井淳平¹、豊島遼¹、小澤広聖¹、間瀬一彦²、中山哲³、田村正純⁴、
中川善直⁵、富重圭一⁵、近藤寛¹

1 慶大、2 KEK 物構研、3 東大、4 大阪市大、5 東北大

バイオディーゼル燃料の経済性向上のため、生産時に副生するグリセロールの資源化が求められている。例えば、グリセロールを水素化分解して得られる1, 3-プロパンジオールは強度に優れた高機能繊維の原料となる。近年、グリセロール水素化分解に対してロジウム上にレニウムなどの卑金属元素の酸化物を担持した触媒(ex. Rh-ReO_x/C)が高い活性を示すことが報告された[1]。この触媒は空气中で自然酸化され高酸化状態にあるため、反応直前に水素還元処理によって活性化する必要がある。先行研究より、水素還元処理後の各元素の平均価数は判明しているが、その価数分布や価数の変化は明らかでない。より高性能な触媒開発に向けて、活性化過程における構成元素の価数変化の詳細説明が求められている。特に、ロジウム上に担持する卑金属の種類が触媒性能を左右するため、卑金属元素の状態説明が重要である。

本研究では、Rh-ReO_x/C 触媒の Re に注目し、表面状態を模擬したモデル触媒について、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いた水素還元過程のその場測定を実施した。モデル触媒は Rh(111)単結晶表面に Re をスパッタリング蒸着して作製した。

図に水素還元過程における Re の価数変化を示す。47 eV 付近には基板由来の Rh4pの幅広いピークが存在する。Re の 7 価などの高価数成分は 2 価まで還元されるが、573 K まで加熱しても 2 価から 0 価の金属状態への還元は進行しないことが判明した。参考として空気酸化した Re 箔を同様に還元すると、2 価の還元の進行がみられた。以上より、触媒上の Re は Rh との直接結合によって、電子的または構造的な変調を受けて、単体の Re とは異なる還元特性を有していると考えられる。



図：水素還元過程での
Re4f スペクトル変化

大気圧極端軟X線転換電子収量XAFS測定システムの開発 The Development of Ultrasoft X-ray Conversion Electron Yield Ambient Pressure XAFS System

清水啓史¹, 伊勢川和久¹, 市川理世¹, 豊島遼¹, 武安光太郎², 中村潤児²,
間瀬一彦³, 近藤寛¹

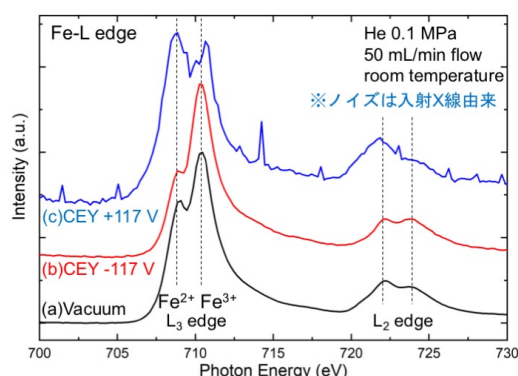
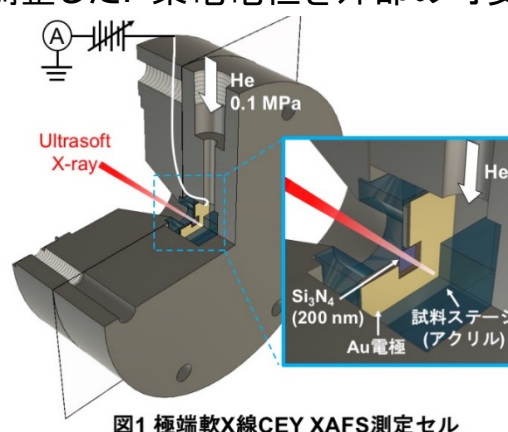
1 慶大理工, 2 筑波大数理物質, 3 KEK-放射光

X線吸収微細構造(XAFS)法は測定環境の制約が少ない化学分析手法であり, 様々な分野で活用されている. 中でも転換電子収量(CEY)法は表面敏感な測定手法である. CEY法では, He中に置いた試料へのX線照射で生じるオージェ電子がHeガスを電離することで発生した二次電子を捕集する. しかし, 軽元素の測定に用いられる極端軟X線領域では環境中のガスによる減衰が著く, 大気圧で動作する軽元素触媒の表面分析例は限られている. 本研究では極端軟X線を使用し, 大気圧ガス存在下で触媒表面のその場分析が可能なCEY XAFS測定セルの開発を目的とした.

今回開発した測定セルは2枚のフランジ(ICF70規格)で構成されており, 上流側のフランジに取り付けたX線窓(200 nm厚, Si_3N_4)で試料室(大気圧)と真空領域を仕切っている(図1). 下流側のフランジにはアクリル製の試料ステージを取り付けた. Au蒸着した集電電極をX線窓と試料の間に取り付け, 電極との距離が約1 mmになるように試料位置を調整した. 集電電極を外部の可変バイアス電圧源及びピコアンメータに接続し, 二次電子を捕集, 計測する.

開発したセルを用いて, 0.1 MPa He中でステンレスのFe-L端XAFS測定を行った.(図2). 真空中で試料電流を測定した場合(a)と比べ, バイアス電圧が負の場合(b, He^+ イオンを捕集)では Fe^{2+} の酸化が, 正の場合(c, 電子を捕集)では Fe^{3+} の還元が観測された. 電子及び He^+ が電荷キャリアーとなり, 電気化学的な酸化/還元が起きた可能性がある.

今後は酸化/還元の原因を特定し, 試料への影響を抑える方法を検討する. また, 非Pt系燃料電池触媒として注目される窒素ドーピンググラフェンのオペランド計測を目指し, 検出感度向上のための装置改良を行う.



Ir/Re モデル触媒の活性化処理過程におけるその場観測 In situ investigation of Ir/Re model catalyst during activation process

小澤広聖¹、豊島遼¹、河井淳平¹、間瀬一彦²、中山哲³、田村正純⁴、
中川善直⁵、富重圭一⁵、近藤寛¹

1 慶大理工、2 KEK 物構研、3 東大工、4 大阪市大、5 東北大工

バイオマスを利用したバイオディーゼル生産では副生物として多量のグリセロールが得られる。近年、グリセロールを高機能繊維材料の1,3-プロパンジオールへ水素化分解する際に Ir と Re を組み合わせた触媒(以下、Ir/Re 触媒)が有効と報告された[1]。この触媒は調製直後に高酸化状態にあるため、触媒として機能させるには水素雰囲気下での昇温による活性化処理が必要である。先行研究から、活性化処理後には Ir は金属状態となり、一方で Re は酸化状態を維持すると推定されている。しかし、触媒性能の更なる向上には、各構成元素の化学状態と特性をより詳細に解明する必要がある。

本研究では、活性化処理における Re の化学状態と特性の解明に焦点を当てた。はじめに、清浄な Ir(111)上に Re を1原子層以下で蒸着した後、大気酸化させて Ir/Re モデル触媒を作製した。次に、実触媒の活性化処理を模擬して、モデル触媒を H₂ 0.2 Torr 存在下で室温から還元温度(570 K)まで昇温した後に反応温度(370 K)まで降温した。活性化処理の過程を準大気圧 X 線光電子分光法(AP-XPS)でその場測定した。

図に活性化処理前の超高真空中室温と H₂ 0.2 Torr 雰囲気下反応温度(370 K)における Re 4f XPS スペクトルを示す。活性化処理により、Re(VII)と Re(IV)のほとんどが Re(II)まで還元された。一方で、比較用に空気酸化した Re 箔を同様に昇温処理すると Re(II)からの還元が確認できた。以上より、Ir/Re 触媒中の Re は Ir との直接結合の影響で、単体の Re とは還元の傾向が異なると考えられる。当日は、O 1s から見た Re の化学状態についても説明する。

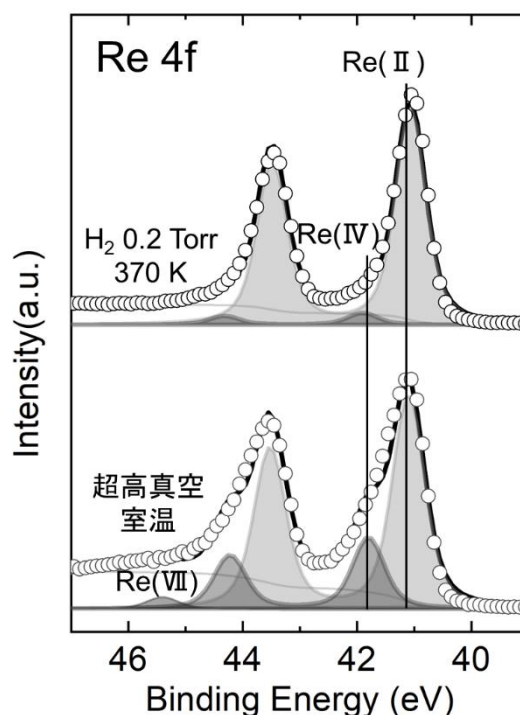


図 Ir/Re モデル触媒の Re 4f XPS スペクトル

放射性 Cs を含む土壌の空間分布可視化と熱安定性 Visualization of spatial distribution and thermal stability of soil containing radioactive Cs

杉原誠¹、田中伊知朗²

1 茨城大工、2 茨城大フロンティア

2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災により東京電力福島第一原子力発電所事故が発生し、大量の放射性物質が福島県を中心とした広範囲に拡散した。放射性物質の中でも特に Cs-137 は大量に拡散され、半減期は約 30 年と長いことから速やかに取り除く必要がある。

放射性 Cs には先行研究から 2 つの存在様式が報告されている。一つ目は、イオン化傾向が高く陽イオンになりやすい放射性 Cs が、土壌中に存在する負電荷を持つ部分に吸着されているということである[1]。二つ目は、放射性 Cs が多数の金属元素に囲まれたアモルファス状の顆粒状粒子として存在しているということである[2]。単体 Cs の融点は 28℃であるが、放射性 Cs がシリカ系非晶質として存在するならば、放射性 Cs の熱安定性は高いことが推測される[3]。

本研究では福島県南相馬市で採取した土壌を使用し、土壌を 290℃から 800℃の高温で乾燥させる実験を行い、簡易ベクレル計による乾燥前後の放射能変化から放射性 Cs の熱安定性を調査した。また、乾燥した土壌と茨城県日立市で採取した土壌を使用し、イメージングプレートを用いたオートラジオグラフィによる放射能の空間分布可視化実験を行った。

乾燥実験では、乾燥前後において放射能が大きく変化せず、放射性 Cs は 800℃までの高温下では熱安定性が高いことを発見した。放射能の空間分布可視化実験では、土壌内で放射能が高い顆粒状粒子とみられる部分や、放射性 Cs が土壌に吸着されているとみられる部分を可視化することができた。放射性 Cs を土壌から効果的に取り除く際は、放射性 Cs が含まれている顆粒状粒子の部分と、放射性 Cs が土壌中に吸着されている部分を考慮する必要があることを考察した。

[1]山口等, 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告, 31 (2012), 75-129

[2] K. Adachi et al., Sci. Rep. 3 (2013) 2554.

[3] A. Yamaguchi, et al., Radiol. Med. Diag. Imag., 3(4) (2020). DOI: 10.31487/j.RDI.2020.04.04

Magnetite の酸化メカニズムと構造変化 Oxidation mechanism and structural change of magnetite

杵渕伊吹, 興野純
筑波大学生命環境

酸化鉄は地球上に普遍的に存在し、物質の酸化還元や物質循環だけでなく生命活動においても非常に重要な役割を果たしている。酸化鉄鉱物には、wüstite (Fe_2O), magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の 3 種類が知られているが、大気中の酸素分圧下では hematite が最も安定な相である。Magnetite も大気中では酸化されて最終的には hematite へと変化するが、magnetite と hematite には中間相として hematite の多形に相当する maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) が存在する。Maghemite は magnetite と同形のスピネル型構造であるが、八面体席の $1/6$ が空孔となっている。したがって、maghemite の構造式はスピネル型構造の $[\text{Fe}^{3+}][\square_{1/3}\text{Fe}^{3+}_{5/3}]_2\text{O}_4$ のように表すこともできる。これまでに maghemite の X 線回折(XRD)や X 線吸収微細構造(XAFS)によって、八面体席の空孔の秩序-無秩序配置や局所構造が明らかになっている。また、近年の研究では、magnetite の酸化に伴う電気特性の変化も明らかになっている。しかし、magnetite から maghemite の変化をその場観察によって連続的に調査した研究がないため、どのように magnetite 中の Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるのか、また、どのように八面体席に空孔が生じるのか、その詳細は未だに明らかになっていない。さらに、magnetite と maghemite が固溶体を形成しているのか、それとも magnetite と maghemite が端成分として混在しているのか、依然議論が分かれている。

本研究では magnetite から maghemite への酸化過程を解明するために、マグネタイトの酸化における長距離構造変化、局所構造変化、原子価変化、表面構造変化を XRD, XAFS, TEM を用いて調べた。XRD 測定は、magnetite が加熱により P 格子 maghemite を経て hematite に変化したことを明確に示した。XANES の結果は、 $\text{Fe}^{3+} / \Sigma \text{Fe}$ が加熱温度とともに増加することを示した。Magnetite 中の 2 価鉄は、 300°C で完全に 3 価の鉄に酸化された。TEM 観察から、maghemite は magnetite の最表面上に形成され、maghemite と magnetite は異なる結晶方位を有することを示唆した。この研究の結果は、magnetite の酸化過程では、酸化 magnetite は magnetite と maghemite の 2 つの端成分の混合相で構成されているという 2 相共存モデルの妥当性を強く支持した。

放射性 Cs 含有土壌の熱安定性と経済的除染方法の開発 Development of thermal stability and economical decontamination method for soil containing radioactive Cs

佐伯夢¹、山口淳史¹、菊地賢司²、新村信雄²、田中伊知朗^{1,3}

1 茨城大院理工、2 茨城大工 3 茨城大フロンティア

福島第一原子力発電所の事故から 10 年弱経過した現在でも、放射性物質を含む汚染土壌の除染・処理方法については未だに解決していない問題である。特に、 ^{137}Cs については半減期が約 30 年と長く、同時に飛散した放射性物質と比較して量も多いため、最優先で 解決すべき問題であると言える。現在残っている ^{137}Cs については粘土層に取り込まれた状態で存在しているものがほとんどであるとされてたが、近年この ^{137}Cs が SiO_2 を主成分とする原子炉由来の金属元素に取り込まれたもの状態で発見の報告が増えた[1-3]。この ^{137}Cs は球状あるいは粒子状であり、セシウムボールと呼ばれている。我々は、このセシウムボールが土壌と強く結びついていないと考えており、物理的な外力をかけることで分離できると考え、この仮定を基にしたふるい分けによる除染方法を考案した。これは、本研究よりも前に行われた試みにおいても一定の成果を上げている[4]。

本研究では、除染方法の開発に向けた取り組みのために、規格化されたふるいを用いたふるい分けによる、実験室レベルの簡易的な除染方法の有用性を調べた。また、その際にどのような土壌でもふるい分けできるようにするために 300℃以上での乾燥を行っているが、それによる高温条件下でのセシウムボールの影響、すなわちセシウムボールの熱安定性についても調査した。研究結果では、目開き 150 μm のふるいを用いたふるい分けによる除染効果があることが確認された。また、準備段階の乾燥の工程では、600℃まで行ったが、全体の放射能の大きな減少は見られなかった。このことから、除染方法が湿った土壌や沼沢の土壌にも適用できる可能性があるがわかった。

[1] Kogure, T. et al., Microscopy 65 (2016) 451-459.

[2] Kikuchi, K. et al., Radiol. Med. Diagn. Imag. 1(1) (2018) 1-5.

[3] Yamaguchi, A. et al., Radiol. Med. Diagn. Imag. 3(4) (2020) 1-8.

[4] 坂本玲於奈等 2017 年度量子ビームサイエンスフェスタポスター

X 線異常散乱法を利用した ilvaite の構造解析 Structural Analysis of ilvaite using Anomalous X-ray Scattering

井上裕太郎¹、川又透²、杉山和正²、三河内岳³

1 東北大学 大学院工学研究科、2 東北大学 金属材料研究所、

3 東京大学 総合研究博物館

【緒言】天然鉱物である ilvaite ($\text{CaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$) は、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の秩序配列および微量に含まれる Mn^{2+} の影響で対称性が直方晶系から単斜晶系に低下することが判明している。本研究では ilvaite が産地ごとに異なる β 角を有することに注目し、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の分布および Mn^{2+} の含有率の違いが結晶構造に及ぼす影響を調査した。

【実験】産地の異なる6種類の ilvaite を試料として、実験室系の単結晶構造解析装置(RIGAKU XtaLAB Synergy)を用いて結晶構造を決定した。物質構造科学研究所の BL6C において Fe-K 吸収端を対象とした XANES 測定を行い、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の存在比を調査した。また、Mn 含有量に富む Bulgaria 産 ilvaite を試料として Mn-K 吸収端を対象とした単結晶 AXS (Anomalous X-ray Scattering) 測定を行い、結晶構造中における Mn の分布を調査した。

【結果】平均構造解析の結果、すべての ilvaite 試料は単斜晶系に属しており、サイズの異なる陽イオンの秩序配列が低対称化の要因であることが示唆された。XANES 測定の結果は ilvaite の Mn 含有量が多くなるにつれ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の割合が高くなることを示しており Mn^{2+} は Fe^{2+} と置換していることが判明した。Mn 元素を対象とした単結晶 AXS 測定から、Mn は ilvaite の結晶構造中に存在する3種類の遷移金属席(Fig.1)のうち Fe2 サイトに選択的に配位する(Fig. 2)ことが判明した。現在、 Fe^{3+} および Fe^{2+} の秩序配列についての検討も進めている。

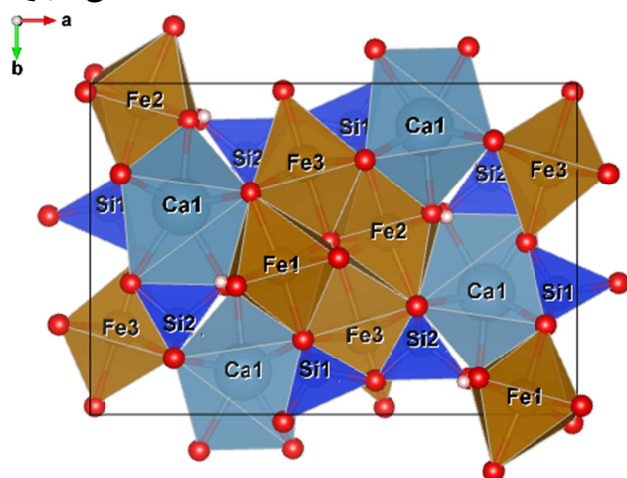


Fig. 1 ilvaite の結晶構造

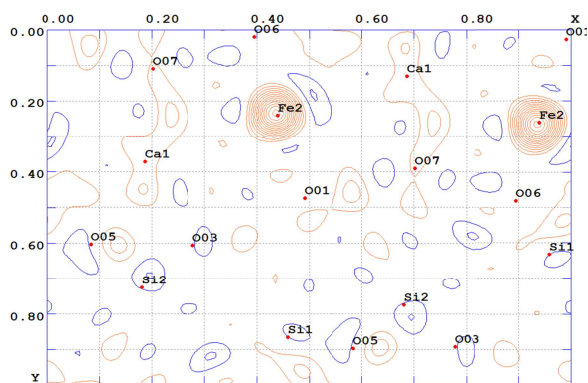


Fig. 2 Mn-AXS 測定から得られた Mn の分布図 ($z=0.237$)

硫化物スピネル violarite の陽イオン分布の決定 Cation distribution in violarite

市村卓視¹、徳田誠²、吉朝朗³、宮脇律郎⁴、杉山和正²

1 東北大学大学院工学研究科、2 東北大学金属材料研究所、
3 熊本大学大学院先端科学研究部、4 国立科学博物館

【緒言】

本研究ではスピネル構造をもつ violarite $\text{Fe}_{1.00}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{1.60}\text{S}_4$ を対象として単結晶X線異常散乱実験を行い Fe, Co および Ni の陽イオン分布および価数分布を決定した。

【実験方法】

単結晶X線異常散乱法実験は、茨城県つくば市物質構造科学研究所 Photon Factory BL-6C にて、Fe, Co および Ni の吸収端近傍の 2 波長 (Fe: 1.75 Å, 1.78 Å; Co: 1.61 Å, 1.62 Å; Ni: 1.49 Å, 1.51 Å) のX線を用いて行った。各元素の K-edge 近傍の 2 波長で測定し得られた構造因子の差をフーリエ変換することで陽イオンコントラストマップを得た。

【結果】

一例として、Ni-AXS の解析結果を図 1 に示すが、四面体席と八面体席ともに Ni の異常分散項の変化に起因するコントラストが観測され、Ni はどちらのサイトにも入ることが明らかになった。一方、Fe-AXS の解析では、八面体席にのみコントラストが現れ、Fe は八面体席に濃集していることが明らかになった。Fe, Ni 分布について、合成 FeNi_2S_4 を対象とした中性子回折実験による陽イオン分布を調べた先行研究と同様な結果が得られた[1]。現在、Co の分布を決定すべく、Co K 吸収端近傍の測定データの解析を進めている。

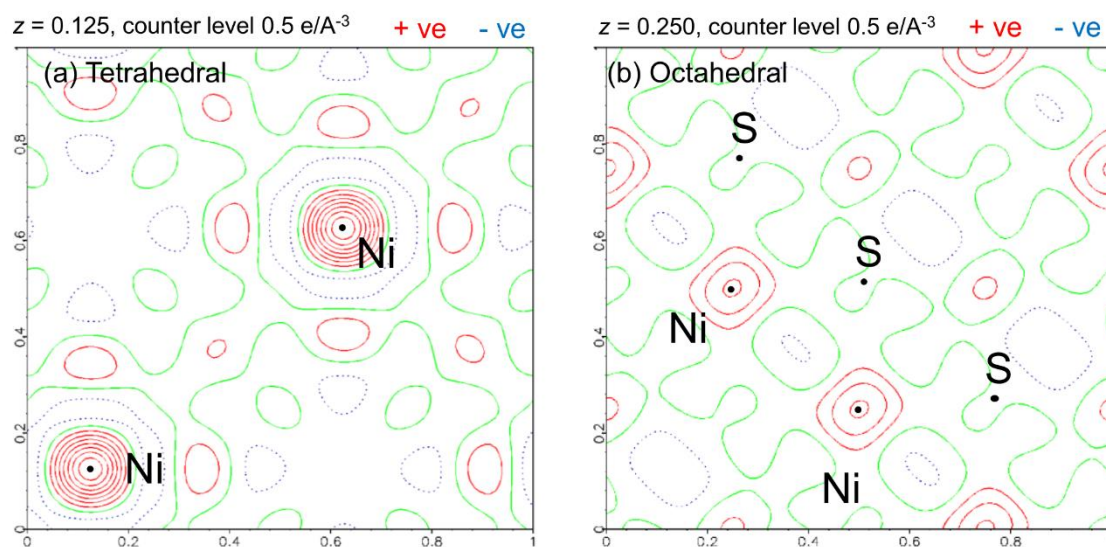


図 1 Ni-AXS 陽イオンコントラストマップ (a) 四面体席, (b) 八面体席

参考文献

[1] C. Tenailleau *et al.*, Am. Mineral. **91**, 1442 (2006)

STXM による惑星表面での粘土鉱物の還元作用による 有機物合成過程の解明

Elucidation of the mechanism of organic matter synthesis process by reducing reaction of clay minerals on the surface of the planet by STXM

河合敬宏¹、菅大暉²、武市泰男³、高橋嘉夫^{1,3}

1 東大、2 JASRISPring-8、3 KEK-PF

【背景】地球外物質中の有機物の進化過程の解明は、生命の材料となる有機物の生成と関連し、多くの研究がなされている。多くの有機物が熱的安定性から多環式芳香族炭化水素(PAH)に変化していく進化過程があるが、これでは説明がつかない脂肪族炭素化合物の生成過程については、更なる検討が必要である。地球上では、蛇紋岩や鉄サポナイトなどの2価の鉄(Fe)を含む鉱物近傍で水素や脂肪族炭素化合物が生成される可能性が指摘されている(Sfoma et al., 2018)。しかし、これらの研究で鉱物と有機物の相互作用を詳細に調べる上では、局所化学種分析が必要になると考えられるが、その応用はまだ十分ではない。走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)は、30 nm に及ぶ空間分解能で、炭素(C)、窒素(N)や Fe の化学種解析が可能な手法であり、これを上記の目的にかなう隕石試料や地球試料に適用することは重要である。そこで我々は、水-鉱物-有機物の相互作用がみられると期待される AguasZarcas 隕石及び Tagish Lake 隕石中の C や Fe の局所化学種を STXM で解析した。

【実験】KEK-PF の BL-19A の STXM により、隕石の FIB 薄片試料の C や Fe の元素マッピングを行った。実験データは aXis2000(Analysis of X-ray microscopy Images and Spectra)で解析し、各化学元素の X 線吸収端近傍構造(XANES)に現れる各化学種の吸収を用いて、化学種マッピングを行った。

【結果・考察】本研究では、粘土鉱物中の Fe(II)が Fe(III)に酸化される際に有機物が還元されて脂肪族炭素を生成するという仮説の下、STXM 分析においては Fe(II)と Fe(III)の区別と、炭素化学種(炭酸や脂肪族炭素、カルボン酸など)の分布について重点的に調べた。AguasZarcas 隕石では、Fe(II)付近に炭酸塩と共存した脂肪族炭素の濃集が見られた。Tagish Lake 隕石では、Fe(II)分布と炭酸塩中の炭素の分布が一致し、一部シデライトの生成が示唆された。Fe(II)が少ない部位では炭酸塩は少なく、Fe(II)が Fe(III)へ酸化される際に炭酸が還元された可能性がある。他にはカルボン酸や炭素鎖由来のピークが見られたが、マッピングに十分なピーク強度は得られなかった。今後さらに、オマーンオフィオライトのダナイト層試料において、同様に有機物の探索を進め、その STXM 分析を進める予定である。

高温高压条件下での MgSiO_3 の相平衡図

Phase diagram of MgSiO_3 at high pressures and high temperatures

小野重明・国立研究開発法人海洋研究開発機構

高温高压条件下での MgSiO_3 の相平衡実験は、地球内部の層構造、ダイナミクス、化学進化を解明するため、これまで数多くの研究がおこなわれてきた。本研究では、いくつかの先行研究において矛盾が確認されている2つの相境界に注目し、高温高压条件下での結晶構造の変化を観察し、構造相転移境界を精密に決定することを試みた。1つめの相境界は高压型単斜エンスタタイト (MgSiO_3) がワズレアイト (Mg_2SiO_4) とスティショバイト (SiO_2) へ分解する相境界である。2つめはリングウツタイト (Mg_2SiO_4) とスティショバイト (SiO_2) がアキモトアイト (MgSiO_3) へ反応する相境界である。これらの相境界は、過去の研究間で温度・圧力や境界の傾きが大きく異なった報告がされている。本研究では、これらの相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压発生装置を用い、高温高压条件下での X 線その場測定を試みた。実験試料は合成した MgSiO_3 粉末を用い、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金粉末と混合した。測定した金の体積と、熱電対で測定した試料温度を、金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。実験手法の詳細は報告済みである[1,2]。

我々の実験結果から見積もられた相境界は以下である[3,4]。
高压型単斜エンスタタイト → ワズレアイト + スティショバイト

$$P \text{ (GPa)} = 16.1 + 0.0064 \times (T - 1250) \text{ (K)}$$

リングウツタイト + スティショバイト → アキモトアイト

$$P \text{ (GPa)} = 22.0 - 0.0012 \times T \text{ (K)}$$

これらの結果から 3 重点(ワズレアイト+スティショバイトーリングウツタイト+スティショバイトーアキモトアイト)は 20GPa、1700K であることが見積もられた。

References

- [1] S. Ono et al. (2011) Phys. Chem. Minerals, 38, 735–740.
- [2] S. Ono et al. (2013) Phys. Chem. Minerals, 40, 811–816.
- [3] S. Ono et al. (2017) Phys. Chem. Minerals, 44, 425–430.
- [4] S. Ono et al. (2018) Am. Mineral., 103, 1512–1515.

CeCoSi の高圧低温下における秩序相と構造相転移 Ordering Phase and Structural Transition of CeCoSi at Low Temperatures and under Pressures.

川村幸裕¹、上田諒大¹、谷田博司²、池田翔¹、林純一¹、
武田圭生¹、関根ちひろ¹、富田崇弘³、高橋博樹⁴

1 室蘭工大、2 富山県立大、3 東大物性研、4 日本大学

元素の組み合わせにより多様な結晶構造を示す RTX (R = 希土類、 T = 遷移金属、 X = p ブロック元素) 群[1]の中で CeCoSi は常圧において正方晶 $P4/nmm$ の結晶構造であるが[2]、 $P_s \sim 4.9$ GPa で構造相転移により対称性が低下する[3]。また CeCoSi は反強四極子秩序と提案されている秩序状態(第 II 相)を秩序温度 $T_0 \sim 12$ K 以下で[4]、反強磁性秩序(第 III 相)をネール温度 $T_N \sim 9$ K 以下で示す[5]。第 II 相、第 III 相はそれぞれ加圧により $P^* \sim 2.2$ GPa、 $P_1 \sim 1.3$ GPa で消失する[6]。これらの第 II 相、第 III 相の境界付近の結晶構造の変化や、 $P_s \sim 4.9$ GPa との関係性を明らかにする目的で、0~6 GPa の圧力範囲、6 K~300 K の温度範囲における低温高圧下粉末 X 線回折実験をおこなった。

低温圧力下粉末 X 線回折実験はメンブレン駆動式時計型ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いておこなった。DAC は BL-18C 設置の GM 冷凍機で冷却した。アンビル径は 0.8 mm および 0.5 mm でコリメータは $\phi 100 \mu\text{m}$ を用いた。CeCoSi は単結晶を粉末にしたものを用いた。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。

第 II 相、第 III 相近傍において明確な構造相転移は観測されなかった。一方 P_s は降温とともに低圧にシフトすることが明らかになり、0 K への外挿圧力は 3.5 GPa~4.2 GPa であった。これは P_1 、 P^* よりも 1 GPa 以上高く、構造相転移と P_1 、 P^* での電子状態の変化は、直接関係がないと考えられる。一方で、加圧による体積の縮みで正方晶の格子定数の比 c/a は圧力とともに減少するが、温度に対する体積の収縮に対しては増加する傾向がみられた。

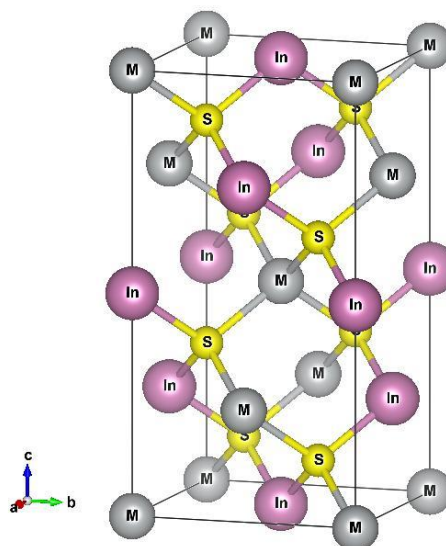
- [1] S. Gupta and K. G. Suresh, J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).
- [2] O. I. Bodak, et al., **11**, 283 (1970).
- [3] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **89**, 054702 (2020).
- [4] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019)
- [5] B. Chevalier and S.F. Matar, Phys. Rev. B **70**, 174408 (2004).
- [6] E. Lengyel et al., Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).

カルコパイライト構造をもつ半導体ナノ粒子の 高圧下 X 線回折 X-ray diffraction of semiconductor nanoparticles with chalcopyrite structure under high pressure

武田 圭生¹, 大野 圭太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、³KEK PF IMSS、⁴広大院理

半導体ナノ粒子は量子サイズ効果により発光色を制御できるなどの興味深い特徴を持ち、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。右下図のような構造をもつ 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。チオール系の有機配位子で表面を修飾された CuInS_2 AgInS_2 ナノ粒子は、凝集すると有機配位子がスペーサーとなり、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できる。表面配位子の交換により粒子間距離を変えることができるが、その距離は当然配位子の長さで決まるため段階的になる。また、配位子の交換とはナノ粒子を一から作成することと何ら変わらないため効率が悪い。ナノ粒子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、高圧下においてカルコパイライト構造をもつ半導体ナノ粒子の構造を研究した。

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 2~4nm 程度の大きさであった。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右下図の構造であることを確認した。 CuInS_2 についての SAXS を測定すると約 2nm と約 3nm のサンプルで、それぞれ約 30 Å、約 40 Å 付近に大きなピークが現れる。ピーク位置はナノ粒子間距離に相当するものと考えられる。加圧すると比較的滑らかに減少し、大気圧下での 30 Å から 8GPa で約 28 Å となった。この結果と高圧下における発光特性から粒子間距離によるエネルギーの連続的な変化を見出した。



新規 RB_{12} ホウ化物の高圧合成と圧縮特性 High-pressure syntheses of novel lanthanoid dodecaborides and their compression behavior

遊佐 斉¹、伊賀文俊²、山田貴大²、竹森氷馬²、藤久裕司³

1 物材機構、2 茨城大院理工、3 産総研

希土類ホウ化物は、ホウ素量に応じ多様なホウ素フレームワークを形成し、様々な結晶構造の化合物の存在が知られる。そして、その特異なふるまいから、強相関電子系の物性分野において注目されている[1]。希土類ホウ化物は、高融点材料として知られ難合成物質である。その中で、希土類 12 ホウ化物 (RB_{12}) の結晶構造は、12 ホウ素クラスター(立方八面体)と希土類元素を中心とする 24 配位ホウ素ケージ(切頂八面体)構造を有する特徴があり、Gd よりサイズの大きな軽希土類元素をケージ内に配置させるためには高圧合成が有効であることが示唆されている。しかしながら、よりサイズの大きな Pr, Ce の 12 ホウ化物の合成については報告されていなかった。既に報告されている GdB_{12} および SmB_{12} の合成圧力[1,2]から予想すると、 PrB_{12} , CeB_{12} の合成には、より高い圧力が必要であることが推察される。そこで、本研究では、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル(DAC)により PrB_{12} , CeB_{12} について、合成を試み、格子定数および合成圧力の系統性について、X 線その場観察実験(KEK-PF, SPring-8)や XAFS 測定(AichiSR)の結果から考察をおこなったので報告する。また、体積弾性率の測定をおこない、異なるホウ素クラスター・ケージを持つ PrB_6 , CeB_6 と比較した結果について、DFT 計算による検証結果とともに報告する。

参考文献

[1] 伊賀文俊, 高圧力の科学と技術 26, 216 (2016).

[2] J.F. Cannon, D.M. Cannon, H.T. Hall: J. Less-Common Metals, 56, 83 (1977).

キュービックマルチアンビルプレス用 6-6 アセンブリの開発* A unique multianvil 6—6 assembly for a cubic-type multianvil press*

湊崎員弘¹、和田智之²、成田博貴¹、鈴木昭夫³、入野和朗⁴

1 愛媛大理、2 新興工機(株)、3 東北大理、4 愛媛大社会連携

KEK-AR の NE5C に設置されたキュービックマルチアンビルプレス MAX-80 は 2011 年度から二段式の加圧方式がデフォルトモードとなった。二段目も六方向からの加圧を採用する、所謂、6-6 加圧方式が採られている。本開発研究は現行の 6-6 加圧方式を見直すものである。

プレスによる高圧発生では用いるアンビルの先端サイズにより発生圧力領域が異なる。アンビルアラインメントには数時間を要するため、ビームタイム中のアンビル交換は避ける方が好ましい。6-6 方式では一段目アンビルアラインメントさえ調整できていれば、発生圧力を決定する二段目アンビルサイズを二段目アセンブル時に自由に選べるため、実験自由度が格段に拡張された。

しかるに、二段目アンビルのアセンブルにはエキスパートでも 1 時間強を要する。一段圧しの場合、単純なサンプル交換が 10 分程度でできた。二段目アンビルを含め、二段目アセンブルに必要なパーツはユーザ負担である。従って、同一先端サイズの二段目アンビルを用いる限り、6-6 方式は必ずしも優れているとは言えない。

そこで、現行方式のデメリットを完全に排除することを目標に本研究開発はスタートした。前回の報告[1]ではプラスチック(PEEK)素材を用いたフレームを採用し、アセンブルに必要なパーツを可能な限り削減し、アセンブル作業を約 30 分までに短縮できる方式を紹介した。その後、二段目アセンブル専用ジグの開発により、正確な二段目アンビルアラインメントを保証しつつ、アセンブル作業を 5 分以内に短縮することに成功した。先端長 6mm アンビルを用いて 1500K 下で 120 トン荷重印加した場合、0.13mm 幅の試料を幅 0.78mm のアンビルギャップ中心に捉えられることをその場観察実験で確認している。さらに、PEEK より安価なプラスチック素材 POM を見出し、1500 K 下で 120 トン荷重印加しても安定な保持を保証できる。これらの開発には愛媛県ライフサポート事業からの援助を頂いた。PEEK、および POM フレームと組み立てジグ一式は令和二年度に新興工機(株)から発売された。

* K. Fuchizaki, T. Wada, H. Naruta, A. Suzuki, and K. Irino, Rev. Sci. Instrum., accepted for publication.

[1] 湊崎ら、2016 年度 PF シンポジウム

高温高圧下における硫化銅系ナノ粒子の カチオン交換過程その場観察 In-situ observation of cation exchange process of copper-sulfide nanoparticles under high temperature and pressure

関根ちひろ, 大久保行人, 上野公輔, 福井達也, 葛谷俊博
室蘭工大院工

CuInS₂ などの硫化銅系ナノ粒子は高い量子効率を有することから、太陽電池、発光デバイスなどへの応用が期待されている。ナノ粒子の創成において、圧力は原料物質や界面活性剤などの化学物質、温度に続く第 3 の変数である。結晶構造による自由エネルギー変化を考える場合、超高圧下では、充填密度の高い構造への相転移が起こる。また同様に、超高圧下では格子歪みを小さくするように構造変化が進むため、格子欠陥の低減やカチオンオーダーリングの変化が期待できる。そこで、我々は従来の方法では得られない組成・結晶構造のナノ粒子の創製を目指し、超高圧下における硫化銅系ナノ粒子の合成手法の確立を目指している。

本研究では、カチオン交換法により、Cu_{2-x}S ナノ粒子を CuInS₂ ナノ粒子に転化させることを試み、その反応過程をその場観察することを目的とした。CuInS₂ ナノ粒子の結晶構造は母相である Cu_{2-x}S ナノ粒子の結晶構造に依存することが、これまでの研究で確認されている[1]。そこで、母相となる Cu_{2-x}S の結晶構造を圧力で制御し、超高圧下において、Cu_{2-x}S ナノ粒子と In チオラートを反応させることで、CuInS₂ ナノ粒子の合成を行い、カチオン交換過程を、放射光 X 線を用いてその場観察した。実験は、PF-AR のビームライン NE5C において、キュービックアンビルプレス(MAX80)と 6-6 式加圧装置を用いた高温高圧下 X 線その場観察実験を行った。X 線回折パターンは、白色 X 線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法により行った。

母相として六方晶 Cu_{2-x}S ナノ粒子を用い、鎖長の異なる In チオラートと 1:1 の比率で混合したものを出発物質とし、圧力 2~4 GPa, 350°Cまでの昇温過程をその場観察した。その結果、六方晶 Cu_{2-x}S は立方晶に転移し、その後カチオン交換により正方晶 CuInS₂ が生成されることが分かった。また、鎖長が短いほど CuInS₂ が生成されやすいことが分かった。

[1] Kuzuya et al., J. Colloid and Interface Science, **388** (2012) 137.

Ultrafast lattice dynamics of laser-shocked titanium

Sota Takagi¹, Kouhei Ichiyanagi¹, Nobuaki Kawai², Shunsuke Nozawa¹,
Ryo Fukaya¹, and Shin-ichi Adachi¹

¹Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Ibaraki, Japan.

²Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, Kumamoto, Kumamoto, Japan.

Titanium (Ti) and its alloy show high strength to light-weight and superior corrosion resistant. Hence, those materials are used in a wide range of industries and applications such as automotive, aerospace, medical equipment, marine equipment, etc. Ti possesses a hexagonal close-packed structure (α -phase) at ambient condition, while it transform to simple hexagonal structure (ω -phase) at high-pressure conditions. A formation of ω -phase leads an increase in strength but reduction in ductility resulting in embrittlement of materials. Therefore, it is essential to reveal the α - ω phase transition behavior under dynamic loading for using Ti materials in applications.

Previous shock wave profile measurements and post-mortem analysis revealed that the α - ω phase transition started from 10.1–11.4 GPa (giga (10^9) pascal), and the ω -phase was quenchable. In these experiments, the response of high-purity (>99.99%) Ti to shock loading induced by plate impact techniques (strain rate of 10^4 s^{-1} – 10^6 s^{-1} and shock duration of micro (10^{-6}) second order) was investigated. However, impurity and time scale of loading can affect the phase transition behavior.

In this study, α - ω phase transition in Ti under nano (10^{-9}) second order loading is being investigated. The target materials are high-purity titanium (99.99%) and commercially pure (CP)-Ti (99.8%). The dynamic responses under loading are observed by nano-second time-resolved X-ray diffraction (XRD) method. Up to now, the experiments on CP-Ti have been conducted. The time evolution of XRD patterns showed the occurrence of $\alpha \rightarrow \omega$ phase transition and subsequent $\omega \rightarrow \alpha$ reversion. The behavior is different from the results of previous micro second loading experiments. Detailed dynamics will be considered with combining the data of shock wave velocity measurements. The experiments on high-purity Ti will be carried out next. In our poster presentation, the lattice dynamics of Ti materials under short-time loading and the effect of impurity will be discussed.

分子動力学法を併用したガラス固化試料 XAFS データ解析 XAFS data analysis of simulated waste glass samples using molecular dynamics simulation

岡本 芳浩、谷田 肇・JAEA 播磨、永井 崇之・JAEA 核サ研

我々は、ガラス固化体の健全性の評価に、固化体に含まれる成分元素を選択的に分析できる放射光 XAFS を活用している。固化体は 30 以上の元素からなる多成分系物質なので、XAFS の利用は効果的である。これまでに、ガラス構成元素の酸化還元状態を XANES から、局所構造情報を EXAFS から調べてきた。一方で、ガラスはランダム系物質であることから、結晶構造のように、その構造の特徴を明瞭に提示できず、理解も難しい。また、EXAFS 振動も一般的に弱く、第2配位圏以降に相関ピークが出現し難いなど、データ解釈が難しく、さらに解析結果を活用することも容易ではない。そこで、分子動力学(MD)法を利用したシミュレーションを行い、XAFS データの解析及び解釈において、補助的に使用することを試みた。ガラス固化体に使用されるホウケイ酸ガラスの MD 計算は広く行われており、これまでにガラスの構造を的確に再現できるようになっている。一方で、ガラス中に含まれる廃棄物成分元素 M(たとえば、Zr やランタノイド元素など)の M-O 対相互作用モデルは十分とは言えないものも多い。しかしながら、EXAFS データは短距離構造秩序に敏感なので、MD 計算のモデルを最適化する参照対象として適していると考ええる。MD 計算と EXAFS データとの比較では、MD 計算による原子座標出力を FEFF コード計算にかけ、統計量を稼ぐことで揺らぎ成分を盛り込むことで EXAFS 関数を導出した。研究では、初歩段階として、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系に Na、Al、Ca、Zn を加えた計算を実施した。この中で Zn 元素の K 吸収端 EXAFS データとの比較を行い、Zn-O 間相互作用モデル(ポテンシャル)を最適化した。その結果を図1に示す。我々は、Na 量を変えた場合のガラス中 Zn 元素 EXAFS データを取得済みで、その変化挙動の原因を探っているところであり、いくつかの可能性を考えている。MD 計算の併用は、このようなケースにおける XAFS データの解釈に有効であると期待できる。

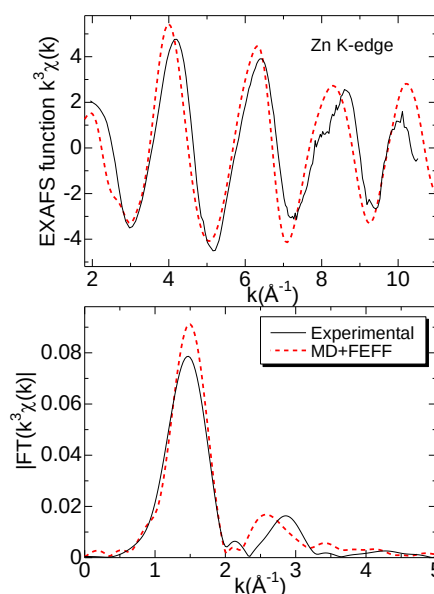


図1 実験と MD-FEFF 計算によるガラス中 Zn 元素 K 吸収端 EXAFS 関数及び動径構造関数

銀ナノ粒子を含有した AOT/水/有機溶媒混合エマルション系の SAXS/SANS による構造解析

Structure analysis of AOT/water/organic solvent mixed emulsion systems containing Ag nanoparticles by SAXS/SANS

原田雅史、山本実穂（奈良女子大生活環境）

【緒言】 エマルションは金属ナノ粒子合成の反応場として利用することができる。我々はこれまで、 AgClO_4 を添加した陰イオン界面活性剤 AOT/水/*n*-アルカン混合エマルション系中の逆ミセルを反応場とした、紫外線照射による銀ナノ粒子の合成を試み、SAXS, TEM 観察を用いて構造解析を行ってきた[1]。本研究では、SAXS と SANS の相補的活用により、ナノ粒子形成前後での AOT/水/有機溶媒混合エマルションの構造変化、ならびに w ($=[\text{water}]/[\text{AOT}]$)、銀イオン濃度、有機溶媒種が Ag ナノ粒子のサイズおよび逆ミセル構造へ及ぼす影響について検討した。

【実験】 AgClO_4 を添加した AOT/水/有機溶媒（ベンゼン、*n*-アルカン（オクタン、デカン））混合エマルション系中の逆ミセル内部で紫外線照射により銀ナノ粒子を合成した。

【結果と考察】 w 値の異なる AOT/水/ベンゼン混合エマルション系中で銀ナノ粒子を形成させた試料の SANS と SAXS スペクトルを Fig. 1 に示す。SANS では銀ナノ粒子の形成前後でスペクトル変化は見られないことから、安定な水滴コア内で銀ナノ粒子が形成・成長することが分かった。また CV-SANS から銀ナノ粒子を含む水滴コアのサイズおよび AOT シェルの厚み等を算出し、SAXS から銀ナノ粒子および凝集体のサイズを算出することができた。ナノ粒子の形成前後において逆ミセルのサイズはほぼ変化せず（水滴コアの平均直径 3~4 nm, AOT シェルの厚み 0.4~1 nm 程度）、得られた銀ナノ粒子の平均直径は水滴コアサイズ程度であった。SAXS/SANS により、有機溶媒または水のコントラスト変調によらず同じ構造の逆ミセルおよび銀ナノ粒子が形成されることも確認できた。

[1] M. Harada et al., *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 2860.

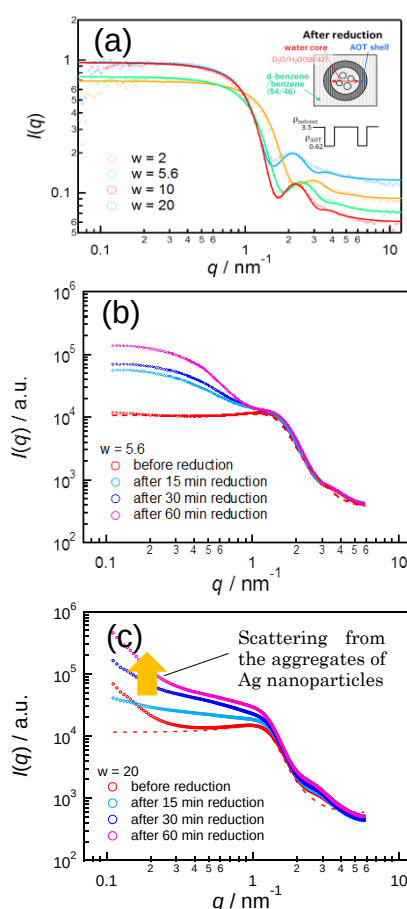


Fig.1 CV-SANS and SAXS profiles of the AOT/water/benzene microemulsions with different w values including Ag nanoparticles: (a) CV-SANS for various w values, (b) SAXS for $w=5.6$, and (c) SAXS for $w=20$.

O/W エマルションの安定化機構に対する水相の効果

The effect of water phase to the stability of O/W emulsion

井上一晃¹、堀田聡史¹、池田絵梨子²、有馬哲史²、

小川晃弘²、上野聡¹

広島大学統合生命科学研究科¹、三菱ケミカルフーズ株式会社²

先行研究において油相、乳化剤、添加剤が同一鎖長の脂肪酸を有するとき、多形転移が抑制され部分合一を防ぐことで、O/W エマルションの安定性が向上した。本研究では油水界面に存在する乳化剤がどのように油滴内部の多形転移抑制に寄与しているのか明らかにすることを目的とした。油相にパーム中融点分別脂、水相にイオン交換水、乳化剤にポリオキシエチレンソルビタンパルミテート (Tween40)、添加剤にショ糖パルミチン酸エステルを用いた。スクリュウ瓶内で 1000 μ l ずつの油相と水相を高温で 24 時間接触させ、瓶内から取り出した油相のみを放射光 X 線回折測定、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量測定に用いた。その結果、①水相から油相内に水滴が侵入している、②Tween40 を含む水相と接触させた油相においてエマルションの不安定化要因と考えられている多形転移が抑制されている、という 2 点が明らかとなった。以上より、O/W エマルションにおいて水相に含まれる Tween40 が水滴と共に油滴内に侵入することでエマルションの安定性向上に寄与していると考えられる。

ポリスチレン薄膜の熱的安定性と添加分子鎖の界面偏析 Thermal Stability of Polystyrene Thin Film and Interfacial Segregation of Blended Polymer Chain

西川賢吾¹, 佐々木陽星², 藤井義久^{1,2}, 山田悟史³, ○鳥飼直也^{1,2}

1 三重大工, 2 三重大院工, 3 KEK 物構研

近年, 高分子材料は薄膜として, 接着, 塗装, 被覆など, 様々な用途において利用されている。しかし, 膜厚が nm スケールまで薄くなると, 空気あるいはそれを支持する基板との界面における相互作用の寄与が相対的に大きくなる結果, 薄膜が不安定となり, しばしば基板からの薄膜の撥き, すなわち脱濡れが生じる。脱濡れが一旦, 生じると薄膜材料としての機能が失われることから, これまでに薄膜の脱濡れを抑制する様々な試みが行われてきた。本研究では, 分子量が高い同成分高分子の添加による脱濡れ抑制効果を調べるとともに, そのメカニズムを理解するために添加分子の基板界面への偏析を調べた。

マトリックス成分として分子量が約 10×10^3 のポリスチレン(PS), および添加成分として分子量が約 50×10^3 で末端にヒドロキシ基の有無が異なる重水素化ポリスチレン(dPS)を用いた。高分子量成分を添加した PS 薄膜は, ピラニア酸での処理により親水性表面を有するシリコン基板上に, トルエンの希薄溶液からスピコートにより作製した。熱処理前後における薄膜構造の変化を, 光学顕微鏡および X 線反射率測定により観測した。また, 熱処理した薄膜試料については, トルエン中に浸漬することで, 基板上に残る吸着層についても評価した。中性子反射率(NR)測定は, 大強度陽子加速器施設(J-PARC)の BL16 に設置された SOFIA パルス中性子反射率計で実施した。測定では, 試料薄膜からの鏡面反射率を観測し, 得られた反射率プロファイルに対してモデル解析により薄膜深さ方向の成分分布を得た。

高分子量成分を少量添加することで, 薄膜の脱濡れが大きく抑制された。NR 測定から得られた薄膜深さ方向の散乱長密度(b/V)分布より, 熱処理を行うことで, 末端ヒドロキシ基を持たない場合でも, 添加した高分子量 dPS が基板との界面に偏析することが明らかになった。また, 末端にヒドロキシ基を有する dPS を添加した PS 薄膜については, 溶媒浸漬後に残る吸着層が末端官能基を持たない dPS より厚いことがわかった。

セルロースナノファイバーコンポジットゲルの力学物性と構造

Mechanical and Structural Studies of Cellulose Nanofiber Composite Gels

武野宏之^{1,2}、井野口弘樹¹

1 群馬大院理工、2 群馬大食健康科学教育研究センター

[緒言]セルロースは植物の細胞壁の主成分であり、地球上で最も豊富に存在するバイオマス資源である。近年、セルロースの微細化の技術が向上し、セルロースナノファイバー(CNF)を容易に生産する技術が確立されている。CNFは大きなアスペクト比を有し、高い伸長破断強度を有するため、高強度複合材料への利用が期待されている。本研究では、CNFを高分子ハイドロゲルに組み込み、力学特性に優れた CNF/高分子コンポジットハイドロゲルを作製し、その構造を放射光小角 X 線散乱(SAXS)/広角 X 線散乱(WAXS)を用いて調査した。

[実験]ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルに対して架橋剤(四ホウ酸ナトリウム, borax)と CNF を添加した CNF/PVA/borax ゲルを作製し、SAXS/WAXS 同時測定により構造を調査した。

[結果]Fig.1 に CNF/PVA/borax ゲルの WAXS 結果を示す。 $q \approx 1.38 \text{ \AA}^{-1}$ に観測される小さなピークは、PVA の(101) と(10 $\bar{1}$) 反射のオーバーラップに相当する。一方、SAXS プロフィールにおいては、PVA/borax ゲル、CNF/PVA/borax ゲルいずれにおいても $q \approx 0.035 \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ にショルダーが観測された(Fig.2)。これらは、PVA 結晶の長周期ピークに相当する。当日は、これらの散乱データの解析と力学的性質をまとめた結果について報告する。

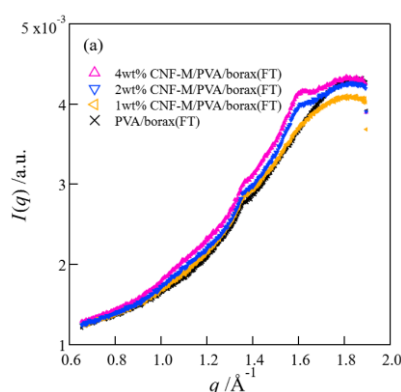


Fig. 1 WAXS profiles for various gels.

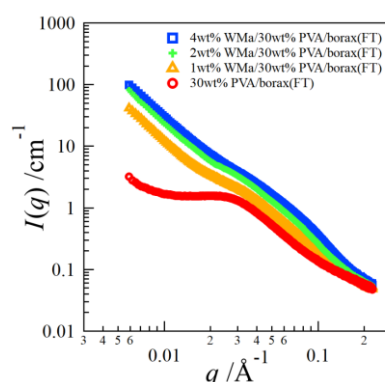


Fig. 2 SAXS profiles for various gels.

テンダーX 線を利用した極小角散乱法による 加硫ゴムの構造解析

T Structural analysis of vulcanized rubber using ultra-small angle scattering utilizing tender X-ray

高木 秀彰
KEK 物構研

ゴムは加硫して混練することで、材料としての機能が大幅に向上することが一般的に知られている。またカーボンブラックやシリカ粒子などのフィラー材をゴムに添加することで、力学特性が大きく向上し、様々な身近なゴム材料で使われている。フィラー材を含んだ加硫ゴムにはマイクロメートルオーダーからナノメートルオーダーにかけて広い階層構造を形成することが知られており、中性子や放射光 X 線を用いた研究が行われている。量子ビームの小角散乱実験から、カーボンブラック粒子の凝集体による質量フラクタルや、凝集体のサイズ、一次粒子の表面フラクタルなどの構造情報を得ることができる。

PF の BL-15A2 には世界的にもユニークであるテンダーX 線専用の小角散乱回折計が設置され、運用されている。テンダーX 線は明確に定義されていないが、1~5keV 程度の X 線エネルギーを差す。このエネルギー領域は大気中では X 線が吸収されてしまうために、真空下、もしくはヘリウム下で実験を行う必要がある。BL-15A2 に設置されているテンダーX 線専用の回折計は試料部から検出器まですべて真空にすることができる。

本研究では回折計の高度化を行うために、実験ハッチ内下流側に設置されている大気下用小角散乱真空パスと連結させることで極小角散乱測定が可能となった。テンダーX 線極小角散乱法を利用してゴム内の加硫によって生じる網目構造の不均一性について研究を行った。

回折X線ブリッキングによるタイヤゴムの動的構造解析

Dynamic Structure Analysis for Tire Rubbers by Diffracted X-ray Blinking

倉持昌弘¹、増井友美²、間下亮²、引田理英³、新井達也¹、

三尾和弘⁴、関口博史⁵、岸本浩通²、佐々木裕次^{1,3,5}

¹東大新領域、²住友ゴム、³KEK、⁴産総研・東大 OIL、⁵JASRI/SPRING-8

グリップ性能や耐摩耗性能などのタイヤゴム高機能化には、分子レベルの構造的特徴、そして構造と機能を結びつける分子動態の理解が鍵を握る。

我々は最近、単色X線を利用した回折 X 線ブリッキング法 (Diffracted X-ray Blinking, DXB) を世界ではじめて実現し、生体分子の動的性質を捉えることに成功した (Sekiguchi *et al.*, Sci. Rep., 2018)。本手法は、生体分子だけでなく、無機材料をはじめとした多結晶材料に対しても有効な計測手法であり、機能発現に伴う材料物性の動的性質を捉えることができる (図1)。

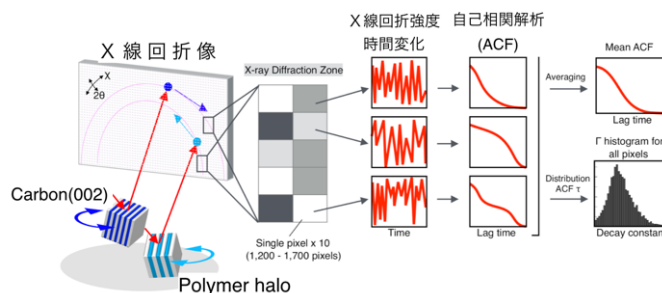


図1. 回折X線ブリッキング (DXB) 法の概念図。

本研究では、タイヤゴム内部のカーボンとポリマー分子に着目し、それらの相互作用の様子を DXB 解析した。ゴム配合の異なる 2 種類の試料を用いて、KEK PF-AR NW12A において、50 ミリ秒 (2,000 フレーム) の時分割計測を行った。X線回折像から、カーボン(002)、ポリマー(アモルファスハロー)を確認することができ、これら回折領域に対して自己相関解析 (ACF) を実施し、構造ダイナミクスを調べた。興味深いことに、分子動態を表す ACF 減衰定数は、カーボンとポリマーで大きく異なることがわかり、カーボンとポリマーの構造と関連した分子動態を検出することができた (図2)。これら動態の違いは、分子界面における拘束環境や摩擦条件を反映した結果と推察でき、現在、高速測定の実施、温度依存性の検証、また逆格子空間 (q 空間) と分子動態の関係性など、詳細な解析を進めている。本発表では、これら最新の知見についても議論したい。DXB 計測により、材料を構成する分子の構造特異的な運動性、環境依存的な動的性質を取得でき、合理的な材料設計の指針を提供できると考えている。

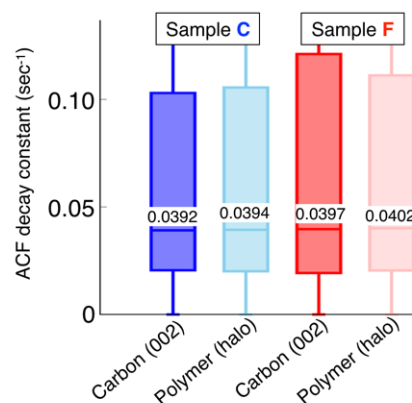


図2. タイヤゴム材料のDXB計測結果。カーボン(002)とポリマーのアモルファスハローの分子動態を評価した。ACF 減衰定数ヒストグラムの四分位数表示。減衰定数が大きいほど運動性が高い。グラフ内の数字は中央値を表す。

CROSS ユーザー実験準備室 III の現状: 試料重水素化環境と分光分析装置

Current Status of CROSS User Lab III: Sample Deuteration Systems and Spectrometers

阿久津 和宏、佐原 雅恵、鈴木 淳市
総合科学研究機構(CROSS) 中性子科学センター

CROSS では、いばらき量子ビーム研究センター内にユーザーが試料準備等を行うための実験準備室を整備・運用しており[1]、ユーザー実験準備室 III にはソフトマター系試料の合成、調整、特性評価を行うための機器類が整備されている。最近では試料重水素化環境の導入と高度化及び分光分析装置の高度化を行なった。

試料重水素化環境の導入では、高温高压合成装置(Parr Reactor)を用いた試料重水素化技術や汎用的なガラス器具による簡易重水素化方法の開発等を実施している(図 1)。そして、合成された重水素化物は中性子反射率実験等に用いられ[2]、中性子実験装置の利用成果の創出に貢献している。

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR、測定波数範囲: $350\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$)は全反射測定(ATR)法が標準仕様となっており、溶液、粉末、固体、薄膜等の試料の赤外吸収スペクトル測定が可能である。この装置は、中性子実験前後の高分子やセラミック薄膜試料の状態解析等に活用されている[3, 4]。

本発表では、上記の装置に加え、その他の機器類の整備状況についても詳しく紹介する。



図 1: 試料重水素化装置 Parr Reactor(左)及び簡易重水素化器具(右)。

References

- [1] Y. Sakaguchi *et al.*, *Hamon*, **24**, 60–61 (2014).
- [2] K. Akutsu-Suyama *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 17512–17516 (2019).
- [3] T. Niizeki *et al.*, *Coatings*, **6**, 64 (2016).
- [4] K. Akutsu-Suyama *et al.*, *Polymers*, **12**, 2180 (2020).

攪拌条件下のパーム油結晶化における レシチン添加の影響 Effects of lecithin addition on the palm oil crystallization under stirring

田中史織¹・本同宏成²・P. R. Smith³・J. R. Wallecan³・上野聡¹
(1 広島大学統合生命科学研究科、2 静岡県立大学食品栄養科学部、
3 Cargill R&D Centre Europe)

パーム油に含まれる油脂結晶の硬度や融点などの物理的性質は食感の制御に大きく影響する。乳化剤(食品用界面活性剤)は、油脂の結晶化特性に影響を与える。さらに食品加工時は、混合や攪拌により成分の温度および組成を均一にしており、これらの機械的応力も結晶化速度を速め、かつ油脂結晶の多形転移に影響を与えていると考えられている。本研究ではパーム油に唯一の食品用天然乳化剤であるレシチンを添加し、攪拌下でパーム油の結晶化挙動を調べることを目的とした。

試料を 60 分間、攪拌させながら放射光時分割 X 線回折測定を行い、結晶化時間および多形を決定した。60 分後、試料を採取し、放射光時分割 X 線回折測定と DSC 測定により試料の融解挙動を調べた。採取した試料の結晶の形態を、偏光顕微鏡を用いて観察した。

その結果、攪拌により二次核形成が促進されること、 β' 型結晶の安定性が高まること、結晶形態が変化すること、およびレシチンを添加することで β' 型結晶の安定性がさらに高まることが明らかとなった。

結晶性/非晶性 PEEK 高分子膜の時分割動態計測

Time-resolved observations of
crystal / non-crystal PEEK film

下村峻矢^{1,2}、倉持昌弘^{1,2}、佐々木大輔^{1,2}、新井達也^{1,2}、
引田理英³、佐々木裕次^{1,2}

1 東大新領域、2 産総研・東大 OIL、3 KEK

物質の機能を知る上では構造のみならず内部の分子動態を解明することが重要である。回折 X 線明滅法 (Diffracted X-ray Blinking: DXB) は比較的容易に分子動態を計測する手法である。DXB ではサンプルの X 線回折像を数千枚撮影し、画素上の X 線回折強度の時間変化を解析することで分子動態の速さを評価する。最近の研究により、DXB で無機材料の結晶格子面の揺らぎ成分も検出できることがわかってきた。しかし、材料系の計測例は少なく、ハローな X 線回折を示す非晶性高分子へは未だ適応されていない。本研究では DXB の計測対象となるサンプル系の拡大と計測技術の確立を目指し、主に結晶性/非晶性 PEEK (Poly Ether Ether Ketone) 高分子膜 (25 μm) (図1) を対象に、低温域やガラス転移点付近で温度を変化させた際の分子動態計測を試みた。

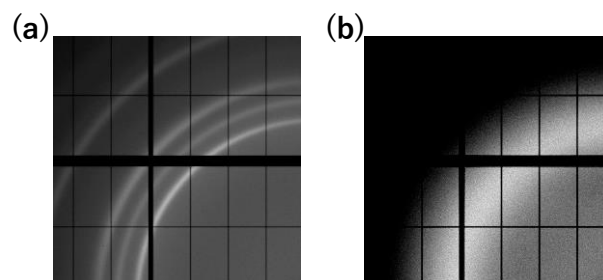


図1 (a)結晶性PEEKの回折リング
(b)非晶性PEEKのハロー領域

実験は KEK PF-AR NW-12A を利用し、低温域 (93~293K) で温度を変化させ、50 ms/frame の時間分解能で X 線回折像を 2000 枚撮影し計測を行った。自己相関関数を用いて解析した結果、結晶性と比較して非晶性の動態が速いことに加えて、温度上昇に伴う分子動態の変化が確認された (図2)。また、研究室の X 線装置を利用して PEEK のガラス転移点付近 (303K~453K) で温度を変化させた計測の結果、ガラス転移点付近で動態が最も速くなる傾向が示唆された。これより、温度変化に伴う物質の構造変化により分子動態の速さが変化する様子が確認できた。発表ではより詳細な解析法と結果の考察に加えて他の合成樹脂での計測結果を議論した後に、X 線の透過性を利用した新たな動態計測法についても述べる予定である。

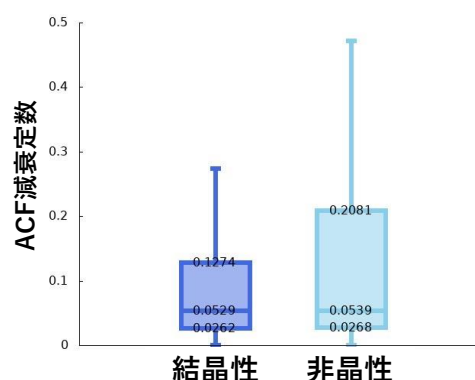


図2 分子動態の比較

中性子小角・広角散乱装置「TAIKAN」における光照射 その場構造解析環境の開発

Development of a sample environment to in situ study a light-induced structural change of materials on TAIKAN.

岩瀬裕希¹、赤松允顕²、坂口佳史¹、稲村泰弘³、森川利明¹、笠井 聡¹
大内啓一¹、小林一貴²、酒井秀樹²

1 CROSS、2 東京理科大、3 J-PARC Center

光触媒、人工光合成システムといった光に応答した物質・材料の創生が、最近盛んに行われている。これらの研究において、光の照射によって誘起された物質の構造形成や構造変化と機能や物性の相関関係を解析する実験環境、特に大強度中性子を活かした短時間の時分割測定の要望が挙がっていた。この要望に応えるべく、紫外線(UV)や可視光(vis)を試料に照射し、この照射によって誘起される物質のオンGSTロームからサブミクロンスケールまでの広い空間スケールの構造変化を in situ で追跡する試料環境機器の開発を MLF の TAIKAN(BL15)において行った。

Fig. 1 は TAIKAN の試料テーブル上に構築した光照射装置の概要図である。MLF 試料環境チーム所有の水銀ランプからの UV/vis は試料ホルダーの手前に設置されたアルミ蒸着石英ミラーによって試料に導かれる。この時、ミラーからの反射光の一部を photo detector が検出し、その信号は TriggerNET を介してイベントデータ(raw データ)に記録される。このトリガー信号を用いた stroboscopic 測定により、サブ秒の時分割測定が可能となる。また、散乱として捉えることが困難なローカルな分子の構造変化を定量的に評価するために、中性子小角散乱(SANS)と UV-vis 吸収スペクトルを同時に測定できるようにした。

デモンストレーション実験として高速光応答性の界面活性剤水溶液について stroboscopic 測定を行い、光照射に伴う SANS プロファイルの変化を 0.5 秒の時間分解能で捉えることができた。当日は照射装置の詳細に加え、stroboscopic 測定、および SANS/UV-vis 吸収の同時測定の結果を報告する。

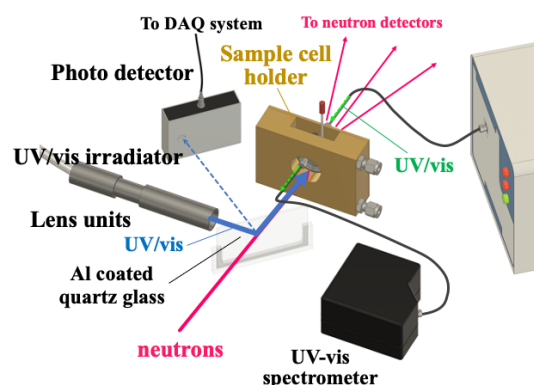


Fig. 1. TAIKAN に設置した光照射その場構造解析環境の概要図.

In-situ 中性子反射率測定法を用いたイオン導電性ポリマー 薄膜内部の含水分布解析

Distributions of Water inside Ionomer Thin Films Analyzed by In-situ Neutron Reflectivity

川本鉄平¹、西山博通¹、柿澤優¹、白勢裕登¹、犬飼潤治^{1,2}

1 山梨大、2 マレーシア国民大

固体高分子形燃料電池に利用されるイオン導電性ポリマー(イオノマー)からなる電解質膜と触媒層バインダーの、高次構造および共存する水分子の分布や結合状態は、燃料電池の発電性能および耐久性に大きく関係する。本研究では燃料電池実作動環境を模擬した温度、相対湿度において、Nafion およびアニオン交換型イオノマーBAF-QAF 薄膜を SiO_2 および Pt、C 基板上に構築し、薄膜内部の含水構造のその場解析を、中性子反射率法(NR)を用いて行った。¹⁻⁴⁾

Pt 基板上の Nafion (80 °C/80% RH) (I)と BAF-QAF (60 °C/90% RH) (II)薄膜の、NR 測定の結果を Fig. 1 に、Fig. 1 の実線で示したフィッティング曲線からイオノマー密度、水密度を計算した、含水モデルを Fig. 2 に示す。Nafion 薄膜、BAF-QAF 薄膜共に、各層ごとに含水率の異なる 3 層のサブレイヤーが形成された。Pt 基板界面において、Nafion では、厚さ 0.8 nm、 H_2O 密度 0.60 g cm^{-3} の、Bulk 層の 3.8 倍の含水量を持つ親水層が形成されたが、BAF-QAF では厚さは 4.3 nm、 D_2O 密度 0.09 g cm^{-3} の疎水層が形成された。サブレイヤーと含水量の違いは、発電および耐久性に違いをもたらす要因と考えられる。

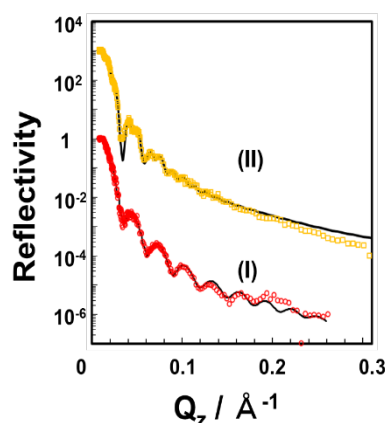


Fig. 1 NR curves for thin films of Nafion (I) and BAF-QAF (II) on

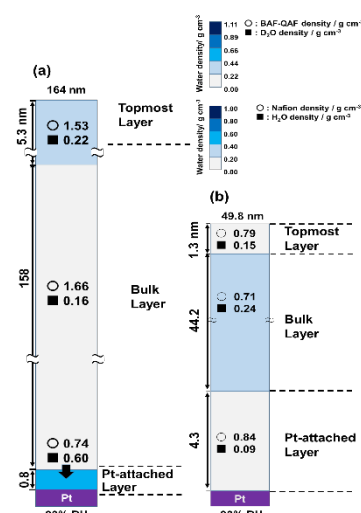


Fig. 2 Models for humidified thin films of Nafion (a) and BAF-QAF (b).

参考文献

- 1) T. Kawamoto et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2019**, 58, SIID01.
- 2) T. Kawamoto et al. *Electrochemistry* **2019**, 87, 270.
- 3) T. Kimura et al. *Langmuir* **2020**, 36, 4955.
- 4) T. Kimura et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 469.

テンパリングおよびせん断応力下における乳脂添加が ココアバターの結晶化に及ぼす影響

Effect of Milk Fat Addition on Cocoa Butter Crystallization under Shear and Tempering

上田駿介¹、上野聡¹

¹ 広島大院・統合生命科学

1. 緒言

チョコレートの主成分であるココアバター(CB)にはI型からVI型の結晶多形が存在し、V型が熱的特性や物理化学的特性から最適な多形とされている。一般にチョコレート工場では、調温過程(テンパリング)を通じてV型へと結晶化させる。また、テンパリング過程において、攪拌や融液チョコレートの流動に伴ってせん断応力が印加されており、せん断応力もまたV型結晶化を促進することが知られている。さらに、チョコレート中には固体粒子や乳脂などCBと異なる物質が添加されており、固体粒子については結晶化を促進するという結果が得られている。しかし、乳脂添加については結晶化が遅延するという現象は知られているが、攪拌やテンパリングと組み合わせた条件での定量評価はこれまで行われていない。そこで本研究では、CBに乳脂を添加した混合油脂において攪拌を加えながらテンパリングを行うことで、ココアバターの結晶化に及ぼす乳脂の添加効果を調べた。

2. 実験

試料はCB単体およびCB+乳脂(いずれも株式会社明治より提供)の混合油脂を使用した。各試料は恒温槽3台が接続された水流式温度制御装置によってテンパリングが行われた。一次冷却(15℃)および昇温(35℃)過程では異なるせん断速度(0,60,300,600rpm)での攪拌を加えた。その後、融液試料をアルミパンに充填しDSC測定を行った。DSC測定では二次冷却中の結晶化や多形転移の観察、また、昇温による融点測定を行った。放射光時分割X線回折測定では、テンパリング過程全体を通じた結晶構造の時間的变化を観察した。

3. 結果と考察

せん断を印加しない条件ではCBはII型からIV型への多形転移が観察された。しかし、せん断速度の増加によりCBのII型からV型への多形転移が促進された。また、乳脂の添加割合が増加することでII型からV型への多形転移開始までの時間が延長することが示された。すなわち、せん断が大きい場合CBのV型結晶化を促進させる一方で、乳脂の添加はCBのV型結晶化を遅延させることが示唆された。また、乳脂の添加割合が増加することで攪拌による結晶化促進効果が減少し、特に20%の乳脂添加では顕著にその影響が表れることが明らかとなった。

全長の LysR 型転写調節因子 CbnR-DNA 複合体の X 線結晶構造解析と転写活性化機構の解明 Crystal structure of the full-length LysR-type transcription regulator CbnR-DNA complex

千田美紀¹、Evdokia-Anastasia Giannopoulou¹、
Maharani Pertiwi Koentjoro^{1,2}、安達成彦¹、小川直人^{2,3}、千田俊哉¹
1 高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター、2 岐阜大学、3 静岡大学

細菌の転写調節因子の一つである LysR 型転写因子 (LTTR) は、アミノ酸生合成・芳香族化合物分解・病原性関連因子産生・酸化ストレスへの応答など、様々な遺伝子群の発現制御を担っている。我々のグループでは、芳香族塩素化合物分解菌のクロロカテコール分解酵素遺伝子群の転写調節因子である CbnR を研究ターゲットとして LTTR の研究を続けており、全長での LTTR としては世界で初めて結晶構造を決定した(1)。さらに、CbnR の DNA 結合ドメイン (CbnR_DBD) と認識配列 DNA (RBS) との共結晶構造を決定した(2)。これらの結果から LTTR 四量体の4つの DNA 結合部位が V 字型に配置することが示され、その V 字型構造により DNA を大きく折り曲げると考えられたが、全長 LTTR と DNA との安定な複合体の共結晶構造解析の成功例はなく、LTTR がプロモーターDNA を認識し転写を活性化する機構については不明な点が多く残されていた。

そこで我々は全長 CbnR 四量体 (1176 残基) とプロモーターDNA (RBS-ABS からなる 56 塩基対の DNA) との複合体の結晶構造を解明し、LTTR による転写制御の分子機構を明らかにすることを目指して研究を進めてきた。全長 CbnR-DNA 複合体の結晶の格子定数は長軸方向が 600 Å もある上に結晶が得られた当初は 6.9 Å 分解能のデータしか得られなかったが、分子置換法による解析で確かに DNA が結合していることを確認できた。その後クライオ条件の最適化により最終的には 3.6 Å 分解能での構造決定に成功した。得られた結晶構造からプロモーターDNA が約 70 度曲がった状態で結合していること、DNA の結合に伴い四量体を形成するドメイン (RD-I, RD-II, DBD) の相対的な位置が変化することが明らかになった。

References

1. Muraoka, S. Okumura, R., Ogawa, N., Nonaka, T., Miyashita, K., Senda, T. (2003). *J Mol Biol* 328, 555-566.
2. Koentjoro, M. P., Adachi, N., Senda, M., Ogawa, N. & Senda, T. (2018). *FEBS Journal*, 285, 977-989, doi: 10.1111/febs.14429

ヒト由来 tRNA^{His} guanylyltransferase の ヌクレオチド認識機構 Nucleotide recognition mechanism 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、Human Thg1 (hThg1)はミトコンドリア tRNA^{His} (mtRNA^{His}) も基質として認識し、G-1 を付加することが明らかになった^{(1), (2)}。興味深いことに、細胞質の tRNA^{His} は G-1 の反対側の鋳型塩基がアデノシン(A73)であるのに対し、mtRNA^{His} はシトシン(C73)である。しかし、hThg1 が鋳型塩基の異なる2種類の tRNA^{His} に対し、どのように GTP を付加するかは不明である。

我々の生化学実験から、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。次に、未だ構造情報が得られていない 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、mtRNA^{His} の一部を含む hThg1 の立体構造を 4.0 Å 分解能で決定することに成功した。得られた hThg1 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。興味深いことに、確認された mtRNA^{His} の一部と思われる電子密度はこの β シート近傍に位置していた。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 D-loop と T-loop の相互作用部位を認識している。このことから、hThg1 においても mtRNA^{His} 認識に β シート領域が関与する可能性が示唆された。得られた生化学実験と立体構造情報の結果を統合することで、hThg1 には鋳型塩基に応じた2種類のヌクレオチド認識機構が存在することを提唱した。

⁽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

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

PF タンパク質結晶構造解析ビームラインでの全自動測定と リモート実験

An automated unattended experiment and a remote interactive experiment at PF macromolecular crystallography beamlines

山田悠介^{1,2}、篠田晃¹、松垣直宏^{1,2}、引田理英^{1,2}、平木雅彦^{2,3}、千田俊哉^{1,2}

¹KEK, IMSS, SBRC, ²総研大高エネ研究科, ³KEK, MEC

PF には 5 本のタンパク質結晶構造解析(MX)ビームラインがあり、学術研究や民間企業による研究に利用されている。各ビームラインが特色を持つことで多様な MX 実験をカバーする一方で、全てのビームラインが結晶交換ロボットを備え、同一のソフトウェアで制御されるなど、利用者の使用感は統一されている。ビームラインの測定技術開発は継続して続けられ、現在では全てのビームラインにおいて全自動測定やリモート実験が可能となっている。

MX ビームラインにおける実験の全自動化、およびリモート化はこれまでも段階的に進めてきたが、新型コロナウイルス感染症拡大の影響もありその重要性・必要性が 2020 年度一層高まった。そこでビームラインの運用体制を見直し、全ての実験課題において全自動測定やリモート実験といった実験スタイルを利用者が必要に応じて選択できるよう制度変更を行った。その結果、現在ではユーザーが来所をしない全自動測定とリモート実験の実験スタイルが約 75 %のビームタイムを占めるようになった。

全自動化、リモート化を行う上では実験装置の整備はもとより、ユーザーから送付されてくる試料や測定後のデータを適切かつ正確に取り扱うことも重要であり、このための荷物の流通管理システムやデータバックアップ体制の整備を行い、2020 年 10 月の運転よりユーザーへと供している。本発表では、現在の PF タンパク質結晶構造解析ビームラインにおける全自動測定とリモート実験についての現状と、今後の開発計画について紹介する。

タンパク質結晶核生成を制御可能とする 結晶育成装置の開発

Development of a crystal growth system for controlling protein crystal nucleation

長谷川智紀¹, 斉藤洋也², 田中伊知朗^{1,3}, 新村信雄², 山田貢⁴,
石田卓也⁴, 吉崎泉⁴, 皆川由貴⁵, 根本忠洋⁵, 真栄城正寿⁶

1 茨城大院理工, 2 茨城大工, 3 茨城大フロンティア, 4 JAXA,
5 株式会社化研, 6 北海道大学

タンパク質の構造解析の手法の一つに中性子構造解析がある。これは X 線構造解析に比べ、水素原子の観察が容易になり結晶内のタンパク質の分子構造が崩れることもない。しかしながら、中性子は X 線に比べて強度が小さいので大形良質結晶が必要となる。

ここで結晶化相図を用いれば原理的に大形良質タンパク質結晶を作製することが先行研究で見出されている^[1]。しかし、そのために必要な結晶や結晶化の制御が必要となる。そこで、株式会社化研の先行研究においてマイクロ流路内で結晶が離散的に形成されたことを応用し結晶化制御を可能にすることを見出した。これらを踏まえて 1 次元の微小空間内でタンパク質結晶育成を行い、マイクロ流路内における結晶間隔の再現性の確認、また結晶間距離と流路との関係と法則の解明に向けて実験を行い、大形良質タンパク質結晶作製に必要な少数の結晶核生成手法の確立を目指した。

本研究の実験で用いたマイクロ流路はポリジメチルシロキサン (PDMS) とスライドガラスで構成された流路でそれぞれ深さ

20~95 μm 、幅 20~100 μm の組み合わせになるように作製した。これらの一部の流路の中にリゾチームの

結晶化相図に基づいた条件のリゾチームと結晶化剤 NaCl を含んだ溶液を加えて数日静置し、流路中に生成した結晶の様子を観察を行った。

本研究の実験の結果、先行研究で観察された離散的に結晶が形成される現象を今回用いたマイクロ流路においても同じ現象が見られた。またマイクロ流路内で形成した結晶数とマイクロ流路内の溶液体積、タンパク質濃度に相関が見られた。上記で見られた現象や統計処理の結果を報告する。^[2]

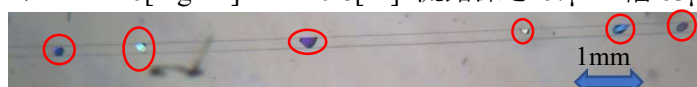
[1] Niimura et al.2011., “Neutron Protein Crystallography Hydrogen, Protons, and Hydration in Bio-macromolecules.” Oxford University Press (2011), p.52

[2] 田中ら, 「マイクロ流路デバイスを用いた結晶製造方法及び装置」.

特願 2020-198815.



リゾチーム:40[mg/ml] NaCl:0.8[M] 流路深さ 67 μm 幅 63 μm



リゾチーム:20[mg/ml] NaCl:0.8[M] 流路深さ 67 μm 幅 100 μm



リゾチーム:15[mg/ml] NaCl:0.8[M] 流路深さ 67 μm 幅 100 μm

リゾチームの糖加水分解速度の制御 Control of sugar hydrolysis rate of lysozyme

梅田 翔希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センター

リゾチームは細菌の細胞壁ペプチドグリカンの N-アセチルムラミン酸と N-アセチルグルコサミンの間のグリコシド結合を切断する酵素である。しかし、50 年以上前からリゾチームの加水分解反応機構は提案されているが、いまだに様々な反応機構が議論されている[1]。現在、最も強く提唱されている反応機構は、リゾチームの中間体は共有結合を作成し反応が進むというものであるが、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[2]。X 線自由電子レーザー (XFEL) での高速動画技術を駆使できた場合、上述のような加水分解反応の一瞬を何とかとらえるだけでなく、この反応の最初から最後までをスローモーションのように追跡することが可能となる。最初の反応は 10^{-12} 秒程度と大変早く、ゆがんだ D 鎖の環 (オキシカルベニウムイオン) の観測はいまだ誰も成功していない。高速動画撮影によって、どこまで明らかにできるかは、回折分解能に依存するのはもちろん、加水分解反応の微小結晶全体での制御により反応の進行を十分ゆっくりにして、試料 (結晶) 全体で加水分解反応が同時進行できるようにするところが重要である。加水分解反応速度を低下する条件を検索するために、低 pH 条件、抗凍結剤の混合、重水の使用などを試みた。

実験に用いたリゾチームは SIGMA 社の HEWL (ニワトリ卵白リゾチーム) を使用し、糖は SIGMA 社の *Micrococcus lysodeikticus* を用いて、吸光度計による濁度測定を行った。

pH を変えての濁度測定の結果低 pH 側での加水分解反応速度の低下を確認できた。また抗凍結剤については、グリセリン、スクロース、PEG を混ぜての実験を行い加水分解反応速度の低下がみられた。

Reference

- [1] Y. Abe et al., Prot. Sci., 25 (2016) 1637–1647
- [2] D. J. Vocadlo et al., Nature 412 (2001) 835–838

還元型 Cytochrome c' の X 線結晶構造解析 X-ray crystal structure analysis of Reduced Cyt c'

鶴野湧也¹、山口峻英^{1, 2}、高妻孝光^{1, 2}

1 茨城大学、2 IFRC

Cytochrome c' (Cyt c') は脱窒菌や好色光合成細菌などのペリプラズムに見出される c 型ヘムタンパク質である。その単量体の構造は4本の α ヘリックスバンドル構造を有しており、活性部位の構造は His120 を軸配位子とする 5 配位構造をとっている。その生理的機能は、NO リザーバー、電子伝達体と考えられている。酸化型 Cyt c' の電子状態は、中性 pH 条件においては、中間スピン状態 (IS: $S = 3/2$) と高スピン状態 (HS: $S = 5/2$) の量子力学的混合状態であると解釈されている。これまで、アルカリ条件 ($8 < \text{pH} < 12$) においてヘリックス C、D 間の水素結合ネットワークが変化し、ヘム鉄は HS 状態に転移することを明らかにしてきた。さらに、pH 13 付近において Cyt c' は Open-bundle 型構造をとり、ヘム鉄の電子状態が 6 配位低スピン状態 (6c-LS) に変化することを、X 線結晶構造解析、ESI-MS、MCD、CD、SANS によって明らかにしてきた[1-3]。本研究では、還元型 Cyt c' における詳細な構造を X 線結晶構造解析によって検討した。

pH 6.0 に調製した Cyt c' を含む母液とリザーバー溶液に、還元剤として 2-メルカプトエタノール、沈殿剤に硫酸アンモニウムを加え、ハンギングドロップ蒸気拡散法で結晶を作成した。Photon Factory BL-5A を用いて X 線回析実験を行ったところ、得られた結晶は空間群 $P6_522$ に属し、格子定数 $a = b = 52.67 \text{ \AA}$, $c = 182.67 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) であった。また、最分解能 $1.24 \text{ \AA}$ で構造を決定し、現在の R 値は 15.8%、 R_{free} は 18.7% である。

参考文献

- 1: A. Takashina et al., *Bull Chem Soc. Jpn*, **2017**, 90, 169–177
- 2: A. Takashina et al., *Chem Lett*, **2015**, 44, 268–270
- 3: T. Yamaguchi et al., *unpublished results*.

高度好熱菌由来 CoA transferase の制御タンパク質の構造 機能解析

Structural and functional analyses of regulatory protein for CoA transferase from *T. thermophilus*

吉田彩子^{1,2}、山本寛之¹、富田武郎^{1,2}、西山真^{1,2}

1 東大 BRC、2 東大 CRIIM

タンパク質翻訳後修飾の一つであるリジンアセチル化は近年バクテリアにおいても代謝酵素等とその存在が見いだされており、タンパク質アセチル化と代謝調節との関連が示唆されている。我々は高度好熱菌 *Thermus thermophilus* において高度にアセチル化されているタンパク質として、CoA transferase (CoAT) を同定している。CoAT は、1 分子のアシル CoA を CoA donor として消費し、短鎖脂肪酸から短鎖アシル CoA を ATP などのエネルギー非依存的に合成する反応を可逆的に触媒する酵素である。これまでに *T. thermophilus* の CoAT がアセチル化修飾を受けるだけでなく、alanine dehydrogenase (AlaDH) と相同性を持つもののその活性は示さない alanine dehydrogenase-like protein (ADLP) と相互作用し、NAD⁺ 依存的に活性阻害を受けることを明らかにしている。CoAT 活性は ADLP・NAD⁺ によって阻害されるものの ADLP・NADH によっては影響を受けないことから、ADLP が細胞内の NAD⁺/NADH 比のセンサーとして働くことが示唆された。そこで、我々は ADLP の機能を詳細に明らかにするため、NAD⁺ や NADH に対する結合様式や ADLP の X 線結晶構造解析について解析を行った。

CoAT・ADLP の複合体に対しての NAD(H) の結合親和性を ITC (isothermal titration calorimetry) を用いて測定した。その結果、NAD⁺ の CoAT・ADLP に対する K_d が 3.1 μ M であるのに対し、NADH の K_d は 0.34 μ M であり、NADH に対する親和性が高いことが分かった。これと一致して、ADLP 存在下で 1 mM NAD⁺ 添加によって低下した CoAT 活性が、10 μ M の NADH 添加によって阻害が一部解除され、0.1 mM の NADH によって完全に阻害が見られなくなった。このことから、ADLP が NAD⁺/NADH 比に応答して CoAT 活性を制御することが明らかとなった。また、ADLP と apo 型及び NAD⁺ 結合型での結晶構造を決定することに成功した。ADLP は hexamer 構造をとっており、その fold は典型的な AlaDH のものとよく似ており、NAD⁺ の結合様式についても同様であった。構造比較を行ったところ、NAD⁺ 結合により apo 型に比べ閉じた構造をとることが明らかとなった。NAD⁺ 結合による ADLP の構造変化が CoAT・ADLP 複合体において CoAT の構造変化が誘起され、CoAT 活性の阻害が生じることが示唆された。

CENP-SX 複合体による新規クロマチン形成 Novel chromosomal architecture 'CENP-SX chromatin'

伊藤翔¹、西野達哉¹

1 東京理科大学大学院基礎工学研究科生物工学専攻

セントロメア局在タンパク質 CENP-SX 複合体(CENP-SX)はヒストンフォールドを有し、キネトコア形成および DNA 修復で相互作用相手を変えて機能する。キネトコアは染色体セントロメア領域に形成され、細胞分裂時に微小管と染色体をつなぐインターフェースとして機能する。CENP-SX は CENP-TW と CENP-TWSX 複合体を形成し、正常なキネトコア形成に重要である。一方、DNA 修復経路においては FANCD1 遺伝子(Fanconi Anemia 修復経路と呼ばれる二重鎖切断修復経路で機能する遺伝子)のひとつである FANCD2 と相互作用して機能していることが知られている。FANCD2 と CENP-SX の相互作用が失われると正常な DNA 修復経路の活性化が行われない。CENP-SX の変異体解析より、CENP-SX の DNA 結合が重要な役割を担っているが詳細な DNA 認識機構は不明である。本研究では、先行研究のゲルシフトアッセイで明らかとなった CENP-SX による規則的な DNA 結合を詳細に解析し、CENP-SX の DNA 認識機構解明のため DNA との共結晶構造解析を試みた。PF-BL1A にて X 線回折データを取得し、構造決定は CENP-SX と DNA を使って分子置換法により行なった。結晶構造中では3分子の CENP-SX が一本の直線的な二重鎖 DNA に対して規則的に結合していた。規則的な DNA 結合には、(1)CENP-S の天然変性領域、(2)CENP-SX 4 量体による DNA 結合界面の正電荷アミノ酸、(3)3 分子の CENP-SX 間に生じる静電相互作用が重要であることがわかった。CENP-SX と DNA によって形成される非対称的なユニットは DNA 修復やキネトコア形成に重要な相互作用因子のリクルートにおいて重要であると考えられ、カノニカルなヌクレオソームとは異なる新規なクロマチン形成を示唆する。今後は規則的な DNA 結合が CENP-TW や FANCD2 との相互作用にどう影響するかを検証していく。

Class IB 大型テルペン合成酵素の基質-金属イオン複合体 の結晶構造解析

Crystal structure of the class IB large terpene synthase in complex with ligand and metal ion

金本壮平¹、佐藤努²、品田哲朗³、三木邦夫¹、深井周也¹、藤橋雅宏¹
(¹京大・院理, ²新潟大・農, ³阪市大・院理)

テルペン合成酵素は反応開始様式や motif 配列の違いにより 2 つのクラスに分類される。大型テルペン(C₂₅ 以上)の合成を触媒する BsuTS¹ は Class I 型の反応開始様式を示すが、Class I に共通する motif 配列が見られないため新たなサブクラス Class IB に分類される。この BsuTS のホモログである BalTS も Class IB に分類され、C₃₅ テルペンの反応を触媒する。我々のグループは BalTS の基質非結合型構造² 及び基質結合型構造³ を決定したが、その基質結合型構造において反応に必須な Mg²⁺ を同定できていない点が問題となっていた。

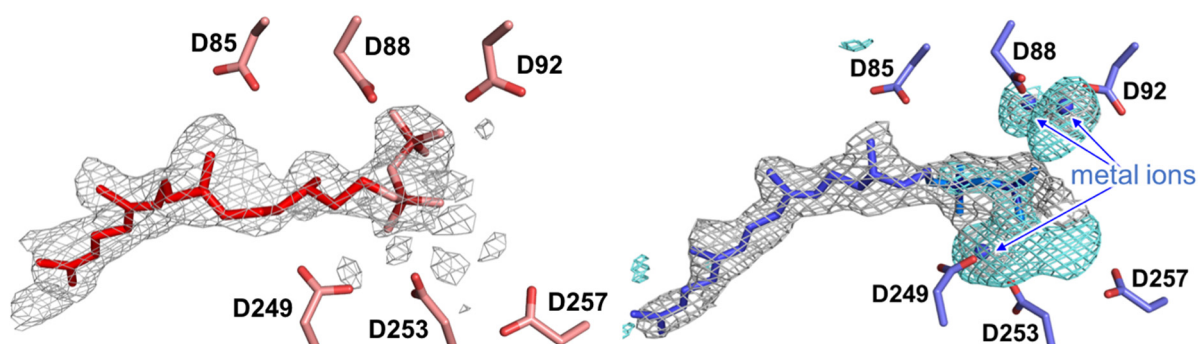


図 1. BalTS の基質認識部位

左:金属イオン非結合型³, 右:金属イオン結合型。灰色は $F_o - F_c$ omit 電子密度図(左 3.0 σ , 右 3.5 σ)、水色は異常分散差フーリエ図(3.0 σ)を示している。

図 1 右は、新たに得た結晶の基質認識部位であるが、図 1 左には存在しない金属イオンと考えられる電子密度が見られた。異常分散差フーリエ図を通してこの金属イオンのイオン種の同定を行った上で構造精密化を行い、Class IB 酵素における反応機構の決定に繋がたいと考えている。

文献

1. Sato, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*(2011), **133**, 9734-7.
2. Fujihashi, M. *et al.*, *Chem. Sci.* (2018), **9**, 3754-8.
3. Stepanova, R. *et al.*, *ACS Chem. Biol.* (2020), **15**, 1517-25.

納豆菌由来 YabJ タンパク質の1アミノ酸変異による 四次構造変化

Alteration of the quaternary structure of *Bacillus subtilis* YabJ protein by one amino acid mutation

藤本 瑞、岸根 尚美、ル ティ テウ ホン、木村 啓太郎
農研機構・解析セ/農研機構・食品研

納豆菌 *Bacillus subtilis* (natto)の生産するポリ- γ -グルタミン酸 (poly- γ -glutamate; γ PGA) は、グルタミン酸が γ -カルボキシル基と α -アミノ基の間で重合した分子量約 200 万ダルトン (2MDa) にも及ぶポリペプチドであり、その生産はクオラムセンシングとその後の複雑なカスケード機構により制御されている。degQ 遺伝子は γ PGA 合成に関わる1因子でありその破壊株は γ PGA 生産能を失う。 γ PGA 生産制御に関わる新たな因子を探索するため degQ 遺伝子破壊株の γ PGA 生産を回復させる復帰抑制変異のスクリーニングを試みたところ、得られた抑制変異株では yabJ 遺伝子に1アミノ酸置換変異が存在した。変異型 yabJ 遺伝子を親株(degQ 遺伝子破壊株)に導入したところ、 γ PGA 生産と γ PGA 合成遺伝子発現の回復が確認された。

YabJ タンパク質は高度に保存された YjgF/YER057c/UK114 ファミリーに属するエナミン・イミン化合物の解毒(脱アミノ化)酵素であると報告されている。納豆菌においては、YabJ タンパク質は酵素ではなく、シグナル伝達のカスケード機構内の位置役割を担うと考えられているが、YabJ タンパク質のアミノ酸置換変異により yabJ 遺伝子産物が活性型となり、 γ PGA 合成を直接制御する下流の転写因子である DegU の発現量を増加させたと推定された。

1999 年に決定された結晶構造によると YabJ はホモ 3 量体を形成しており、そのサブユニット間に形成される空隙内で脱アミノ反応を行う酵素であることが後に報告されている。見出された変異体を作成し大腸菌で発現したところ、脱アミノ反応活性については確認されなかったが、Native 電気泳動およびゲル濾過クロマトグラフィーでは変異体タンパク質は野生型タンパク質よりも大きな分子量を有することが示され、変異が入ることによってその立体構造や多量化機構に変化が生じた可能性が示唆された。1アミノ酸変異によりどのような立体構造変化が起こり、 γ PGA の生産回復が引き起こされるのかを明らかにするために、機能獲得変異型 YabJ の立体構造解析を行なった。1アミノ酸変異により異なる多量化構造となるメカニズムを立体構造により考察する。

新規祖先型 L-アミノ酸酸化酵素の構造機能解析 Structural and functional analysis of ancestral L-amino acid oxidase

中野祥吾^{1,2}、小塚康平¹、南野優季¹、烏田裕香¹、長谷部文人¹、伊藤創平¹
1 静岡県大食栄、2 JST さきがけ

近年、ペプチド医薬品に代表される中分子医薬品が注目されており、その前駆体となる光学純度の高いアミノ酸誘導体の合成法の確立が求められている。中でも D-アミノ酸酸化酵素と還元剤を組み合わせた化学-酵素反応系による動的光学分割法は、ラセミ体のアミノ酸誘導体から L-体を高い光学純度で合成可能な手法として、広く利用されてきた。D-体のアミノ酸誘導体の合成に関して、酵素を L-アミノ酸酸化酵素 (LAAO) に変えて同様の反応を適用することで可能となる。しかし LAAO は大腸菌発現系を用いた大量発現が難しく、今日までその応用が停滞していた。

我々は先行研究により、独自のアミノ酸配列解析手法を用いて、配列データベース上より新規 LAAO を発見、祖先型設計により大腸菌発現系にて大量発現可能かつ D-体のアミノ酸誘導体の光学分割に適用可能な LAAO (AncLAAO) の設計に成功した (1)。AncLAAO の反応機構に興味を持たれたが、Blastp 解析の結果、AncLAAO と E 値が 0.001 未満で一致する PDB データは存在せず、新規な活性中心構造を有することが示唆された。しかし AncLAAO の結晶を得ることはできず、その構造は未決定のままであった。

AncLAAO の立体構造を決定するため、祖先型設計を用いて系統樹上に存在する計 5 つの AncLAAO を復元・発現させ、結晶化実験を行った。結果、AncLAAO-N5 と名付けた祖先型酵素について良質な結晶を得ることができ、かつヨウ素 SAD 法による位相決定に成功した。L-Trp や L-Phe 複合体も含めて 2.2-2.6Å 分解能で立体構造を決定した (図 1)。AncLAAO-N5 の立体構造から活性中心を同定、その情報を基に合理的設計を行い、本酵素の基質選択性を変換することに成功した (2)。本研究により、AncLAAO を用いた D-アミノ酸誘導体の合成法開発への貢献が期待される。

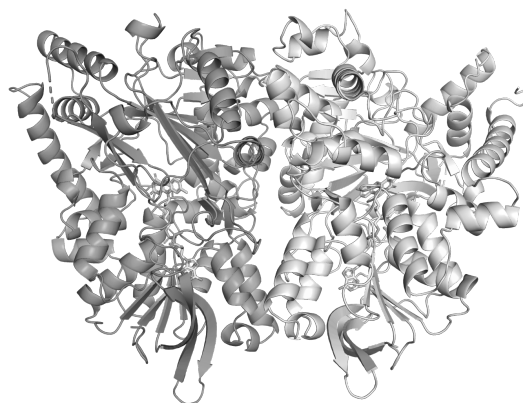


図 1, AncLAAO-N5 の全体構造。活性中心に FAD を有する。

参考文献

- [1] S. Nakano *et al.*, *ACS Catalysis*, (2019), **9**, 10152-10158,
- [2] S. Nakano *et al.*, *Communications Chemistry*, (2020), **3**, 181

全自動多点測定システムと MR Native-SAD 法を用いた構造決定 Structure determination using full-automated small-wedge data collection system and MR Native-SAD phasing method

小林 淳、山田 悠介、篠田 晃、
松垣 直宏、引田 理英、千田 俊哉、加藤 龍一
KEK・物構研・構造生物

X 線結晶構造解析で生体高分子の立体構造を決定する場合、一定の大きさの単結晶1つから 1 つの完全なデータを収集する手法が長らく主流であった。しかしながら、近年我々が立体構造を決定したターゲットの中には、結晶成長が困難なケースも多々あり、1つの結晶から1つの完全なデータを収集することが難しい微結晶しか得られないものが複数あった。このようなサンプルについては、SPRING-8/ZOO 全自動測定システムを用いて多数の微結晶（露光点）から少しずつデータを収集し、それらをマージすることによって構造決定を行うことができた。

このような背景のもと、(1) PF のタンパク質結晶構造解析ビームラインにも全自動多点測定システムを導入すること、(2) PF のビームライン、特に BL-1A の強みである、微弱な異常分散シグナルを高精度に収集し、より迅速かつ簡単に構造決定を行えるようにすること、を目的としたシステムの開発を進めている。

本発表では、そのシステムの評価を行った結果について報告する。評価用のサンプルは、SPRING-8/ZOO システムで既に構造決定済みの微結晶とした（抗体 L 鎖のみ、 $P6_322$ 、8 硫黄原子/227 アミノ酸、1 分子/ASU）。微結晶サンプルは複数個をループでラフに拾い、液体窒素で凍結した。ループ上の微結晶の位置を 2D スキャンで確認し、一定分解能以上の各露光点について、波長: 1.9 Å、ビームサイズ: $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ 、Total ϕ : 40° (osc. 0.1°)、Dose: 5 MGy としてデータ収集を行った。得られた各データは KAMO によりマージし、統計値から 3.0 Å 分解能のクラスターを 1 つ選び、解析データとした。

上記データをアミノ酸配列相同性 40%の別の抗体 L 鎖を template として、(1) Phaser + AutoBuild を用いた MR 単独、(2) CRANK2 を用いた MR-SAD、(3) Phaser-EP + AutoBuild を用いた MR-SAD を行い、構築されたモデルの質を R_{free} で評価した。結果として、CRANK2 で MR-SAD を行った場合に、MR 単独と比べて R_{free} が 10%以上低い良好なモデルを構築することができた。当該モデルは問題なく精密化・最終化できた。位相の改善には Met95 の硫黄原子を使用していた。

これらの結果から PF における全自動多点測定システムにより、MR Native-SAD による構造決定の迅速化/簡便化が達成できることを示せた。まもなく外部ユーザーへの供用を開始する予定である。

Clostridium acetobutylicum 由来 Rubrerythrin の構造解析 Structure analyses of Rubrerythrin from *Clostridium acetobutylicum*

伊藤拓未¹、川崎信治²、庄村康人¹

1 茨城大学 大学院 理工学研究科、2 東京農業大学 生命科学部

【目的】 Rubrerythrin(Rbr)は分子量約 20,000 の過酸化水素分解能を持つ非ヘム鉄タンパク質である。N 末端側に 2 核鉄部位を含む Ferritin 様ドメインを、C 末端側に Rubredoxin(Rd)様ドメインを持ち、生理的に 2 量体を形成する。一方で偏性嫌気性細菌 *Clostridium acetobutylicum*(Ca)を低酸素濃度条件下で生育させた時に酸素によって誘導される Rbr^[1]は、N 末端側に Rd 様ドメイン、C 末端側に Ferritin 様ドメインと順序が逆に配置されている。本研究では、Ca-Rbr の構造を解析し、既知の Rbr(硫酸還元菌 *Desulfovibrio vulgaris*(Dv)由来と超好熱菌 *Pyrococcus furiosus* (Pf)由来)との比較を行った。

【方法】 タンパク質の産生には大腸菌の発現系を用い、N 末端側に挿入した Strep タグを利用したアフィニティーカラムおよびゲルろ過カラムによる精製を行い、最終精製標品とした。その後得られた精製標品を用いて結晶調製、X 線結晶構造解析、および X 線小角散乱測定を行った。

【結果・考察】 結晶構造解析の結果、Ca-Rbr 野生体は結晶中で Trimer of dimers の 6 量体を形成し、2 量体同士の界面に亜鉛イオンが配位していた。しかし亜鉛結合部位に変異を入れた 2 点変異体(Rbr(H155S/H159S))では、野生体と同様に 6 量体を形成していたが、2 量体界面に亜鉛は結合しておらず、6 量体形成に亜鉛イオンが関与しないことが示唆された。また両構造は活性部位や Ferritin 様ドメインの α -helix の歪みなどの違いがみられ、生理的な環境を考慮すると 2 点変異体の構造が本来の構造に近いと考えられる。

Ca-Rbr と既知の構造との比較では、2 量体形成時に Ca-Rbr に見られるドメインスワッピング構造は、Pf-Rbr と同様であった。一方で RMSD 値は Dv-Rbr の構造と近いことを示唆し、これらの活性部位は 1 箇所の Glu-Ala 間の位置の反転を除いてほぼ同じ配位様式を取っていた。

Ca-Rbr の結晶構造からは Rd ドメインの電子密度が観測されなかったが、これは Ca-Rbr の 6 量体形成によって Dv-Rbr の Rd ドメインの位置では立体障害が生じ、同様の構造を取れないことが関係していると考えられる。小角散乱測定の結果と散乱曲線に対応した Rd ドメイン予測モデルの計算により Rd ドメインの位置に関するアンサンブルが得られたことから、Ca-Rbr の Rd ドメインは溶液中で特定の位置に配向していないことが示唆された。

【参考文献】

[1] Kawasaki. S et al. AEM. 2009. 75. pp. 1021-1029

ヒト VASH1/SVBP 複合体の構造解析 The structural analysis of human VASH1/SVBP

池田聡人¹、浦田せいあ¹、安藤格士²、鈴木康弘³、佐藤靖史³、西野達也¹

1 東京理科大学 基礎工学部 生物工学科 西野研究室

2 東京理科大学 基礎工学部 電子工学科 安藤研究室

3 東北大学未来科学技術共同研究センター(NICHe)および東北大学加齢医学研究所腫瘍循環研究分野

vasohibin は血管内皮細胞が産生する血管新生因子として同定された。ヒトにおいて2つのサブタイプ vasohibin1(VASH1) と vasohibin2(VASH2) が存在し、どちらも small vasohibin binding protein(SVBP) と安定に複合体を形成し、細胞外へと分泌される。特に発生初期段階の血管内皮細胞で血管内皮細胞増殖因子(VEGF)によって誘導され、VASH1 は血管新生に抑制的、VASH2 は亢進的に働くことが知られている。特にがんにおいては細胞増殖と共に血管新生は重要な役割を果たしており、多くのがん細胞で VASH2 の発現量の向上がみられた。

近年、血管新生やがんとは別に神経細胞伸長の領域において、vasohibin は α -チューブリンの脱チロシン化酵素として同定された。この報告を皮切りに、複数の結晶構造が報告された。結晶構造の決定により、SVBP との複合体形成や基質の認識、酵素活性の分子機構が明らかとなった。創薬ターゲットとしてより現実的な議論が可能になった一方で、vasohibin 酵素活性の制御や他の協働する因子との関係性、細胞外への分泌経路など不明な点が多く残っている。

本稿で明らかにした vasohibin の結晶構造は、報告された複数の結晶構造と全体的な構造は一致していたが、N 末端領域に大きな差異があった。そこで、詳細に比較して結果、本結晶構造においては、結晶中の 2 回転対称軸の隣接 VASH1 分子と N 末端領域を介してヘテロ四量体を形成していることが明らかとなった。ヘテロ四量体は 56 番目から 67 番目のアミノ酸残基から成る N 末端領域を相互に交換し合うことで安定化していた。N 末端領域の水素結合および疎水性結合のパターンは、ヘテロ二量体を形成する他の構造と異なることも明らかになった。さらに、分子動力学シミュレーションを行ったところ、ヘテロ四量体は全体構造の安定性が示唆されたことに加え、ヘテロ二量体に比べて N 末端領域の変動が抑制されていた。

本研究より、VASH1/SVBP 複合体において新規なヘテロ四量体の形成と N 末端領域の可動性が発見されたことで、酵素活性の制御機構ならびに細胞外分泌経路に関する新たな可能性が示唆された。

ヒトリゾチームの原子分解能構造解析に向けた 結晶化条件の探索

Screening of crystallization condition for atomic resolution structural analysis of human lysozyme

○中屋 美咲¹、菊池 愛¹、吉田 裕貴¹、菅野 晴香¹、
阪本 泰光¹、野中 孝昌¹

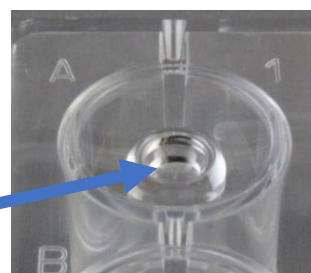
○Misaki Nakaya¹, Ai Kikuchi¹, Yuuki Yoshida¹, Haruka Kanno¹,
Yasumitsu Sakamoto¹, Takamasa Nonaka¹

1. 岩手医科大学薬学部構造生物分野

1. Sch. Pharm, Iwate Med. Univ.

リゾチームは、ムラミダーゼとも呼ばれ、グラム陽性細菌の β -1,4'グリコシド結合で交互につながった N-アセチルムラミン酸(NAM)と N-アセチルグルコサミン(NAG)からなる細胞壁のペプチドグリカン进行分解し溶菌する加水分解酵素である。リゾチームは、ニワトリの卵白、ヒトの涙、唾液、痰や鼻汁に含まれており、ヒトでは 130 個、ニワトリでは 129 個のアミノ酸残基からなる。

ヒトリゾチームの結晶構造解析の最高分解能は、1.04 Å (PDBID 2NWD)であり、1 Å 分解能を超えるヒトリゾチームの構造解析によるヒトリゾチームの反応機構および基質認識機構の原子分解能での理解を目指し、コメ発現リコンビナント ヒトリゾチームを用いて、結晶化条件のスクリーニングおよび結晶化条件の最適化をハンギングドロップ蒸気平衡拡散法で実施した。得られた結晶を用いて、放射光施設 SPring-8 BL44XU にて回折強度データを収集し、1 Å を超える原子分解能でのデータ収集に成功した。現在、構造精密化と多糖との複合体構造解析に加えて、さらに高分解能の回折強度データの収集を目指している。ハンギングドロップ法ではドロップの液量が少量(数~数 10 μ l 程度)に限られてしまう。現在は結晶の大型化を目指し、ドロップの液量が数~数 100 μ l 程度に設定できるシッティングドロップ蒸気平衡拡散法を用いて試みている。シッティングドロップ蒸気平衡拡散法では、プレートがポリスチレン製で水との接触角が 68° であり、結晶を取り出す際に結晶が中央のくぼみ(→)に付着してしまう可能性があるため、水との接触角が 170° となる超撥水性バイオミメティック素材であるトーヤルロータスをくぼみに貼ることで結晶のくぼみへの付着の改善を試みている。今後は、得られた結晶を放射光施設にて測定を行い、解析をしていく予定である。



蛋白質脱イミノ化酵素 PAD3 の構造機能相関解明 Elucidation of the structure-function relationship of peptidyl arginine deiminase type 3

澤田瑞季¹、舟橋一真¹、高原英成^{2,3}、海野昌喜^{1,3}

1 茨城大院理工、2 茨城大農、3 茨城大フロンティア

【緒言】タンパク質脱イミノ化酵素(PAD)は、Ca²⁺依存的に、タンパク質中のアルギニン残基をシトルリン残基に変換する反応(シトルリン化)を触媒する酵素の総称である。哺乳類の PAD には 5 つのアイソザイムが存在し、それらの中には関節リウマチや多発性硬化症等の様々な病気の発生に関与しているものもある。そのため、アイソザイム選択的阻害剤の設計が強く望まれる。また、PAD4 は自身もシトルリン化することが以前に報告されているが[1]、PAD3 が自己シトルリン化反応を触媒するかは報告されていない。Ca²⁺結合型 PAD3 の構造を明らかにし、PAD3 に関する機能を調査することで、構造と機能の相関を解明し、アイソザイム選択的阻害剤に関する新たな洞察を与える。

【実験】大腸菌発現系で遺伝子を発現し、PAD3 を 3 種類のクロマトグラフィーで精製し、蒸気拡散法で結晶化した。前任者が構造解析した Ca²⁺結合型の PAD3 は高濃度 Ca²⁺との共結晶化で得られ、アーティファクトであると考えられたため、本研究では結晶に低濃度 Ca²⁺をソーキングすることで改善を試みた。SLS での全自動測定で得た回折データをもとに X 線結晶構造解析を行った。また、PAD3 の機能を調べるために活性測定を様々な条件下で行い、自己シトルリン化の有無を調べるためにウエスタンブロットを行った。

【結果と考察】X 線結晶構造解析の結果、Ca²⁺結合型 PAD3 の構造を分解能 2.82 Å で得ることに成功した。低濃度 Ca²⁺存在下で得られた構造では、高濃度 Ca²⁺存在下での構造とは異なり、Ca²⁺が他の PAD アイソザイムと同じ位置に結合し、活性部位が形成されることが分かった。この構造と PAD アイソザイムの構造や活性部位の大きさや電荷について比較することで、PAD3 選択的阻害剤設計に新たな洞察を与えた。また、Ca²⁺濃度と反応時間に依存して自己シトルリン化が起こることを確認した。さらに、自己シトルリン化した PAD3 の活性が野生型 PAD3 と比較して約 4 割減少することや阻害剤 Cl-amidine を添加した場合、以前報告された PAD3 に対する Cl-amidine の IC₅₀ 値[2]と概ね一致することが分かった。

【参考文献】

[1] F. Andrade, et al. 2010. Arthritis Rheum. 62(6). 1630–1640.

[2] J. E. Jones, et al. 2012. ACS Chem Biol. 7(1). 160–165.

**DNA 酸化損傷修復酵素 hOGG1 の
塩基除去機構の解明に向けた構造生物学的研究**
**Structural Biology for elucidation base excision mechanism
of DNA oxidative damage repair enzyme, hOGG1**

箕輪希海¹, 小室智稀¹, 田中好幸², 海野昌喜¹
茨城大¹, 徳島文理大²

【緒言】ヒト 8-オキシグアニン DNA グリコシラーゼ(hOGG1)は DNA の酸化損傷塩基である 8-オキシグアニンの除去を行うグリコシラーゼ反応に加え、この反応によって生じる脱塩基部位の 3' 末端側を切断する β リアーゼ反応を行う二機能グリコシラーゼである。このうち β リアーゼ反応については Lys249 が関与する触媒機構が明らかとなっている [1]。それに対してグリコシラーゼ反応については、Lys249 及び Asp268 が触媒残基として同定されているが、その触媒機構は未だ不明である。本研究ではグリコシラーゼ反応において脱離する 8-オキシグアニンに対しプロトン供与を行うと推察されている Lys249 をヒスチジンに変異し、活性を pH 依存的なものとした K249H 変異体を用いることで、グリコシラーゼ反応中間体を X 線構造解析で直接観察し、グリコシラーゼ反応触媒機構を解明することを目的として hOGG1K249H の精製を行った。

【実験】形質転換した大腸菌を培養したのち、His-tag アフィニティークロマトグラフィー、HRV3C プロテアーゼによる His-tag の切断、His-tag アフィニティークロマト交換連結クロマトグラフィー及びゲル濾過クロマトグラフィーによる精製を行い、hOGG1K249H の試料を得た。

【結果と考察】培養培地 1 L あたりおよそ 4.15 mg の hOGG1K249H 精製試料が得られた。吸光度測定の結果 A260/A280 比は 0.528 であった。hOGG1WT (野生型) の精製時(収量 7.4 mg/L、A260/A280 比 0.514)と比較して収量はおおよそ 6 割ほどであった。また、A260/A280 比は上昇したが両者ともに純度の指標である 0.55 を下回っており、精製中にタンパク試料に結合する DNA を十分に取り除けていると判断した。又、ゲル濾過クロマトグラフィー前後で A260/A280 比が低下していたことから本タンパクの精製におけるゲル濾過クロマトグラフィーのステップは DNA 複合体の調製を目的としたこの精製に必要であることが分かった。今後は今回精製した試料を用いて 8-オキシグアニン含有 DNA との複合体を調製し、結晶化条件[2]の最適化及び X 線構造解析とともに野生型と阻害剤複合体の結晶化条件の探索を行う予定である。

【参考文献】

- [1] Fromme, J.C. *et al.* *Nat. Struct. Biol.* 10, 204–211 (2003)
- [2] 小室智稀, 修士論文, 茨城大学 (2019)

<L. 生物物理、生物化学 (結晶構造解析) >
P2-110L 欠番

30K 付近でのタンパク質結晶回折実験の実用化 Practical operation of MX experiment at around 30K

松垣直宏、引田理英、山田悠介、千田美紀、千田俊哉
KEK-PF SBRC

ガス吹き付け法は、試料の温度を制御する簡便な方法として広く利用されてきた。放射光によるタンパク質結晶回折データ収集は、高輝度ビームによる放射線損傷を低減する目的で、試料を低温にした状態で行われる。試料回りの自由度の高さや簡便性から、ほぼすべてのタンパク質結晶構造解析用ビームラインにおいて 100K 付近に冷却した窒素ガスを試料に吹き付ける方式が採用されている。

試料をさらに低い温度に冷却するためにはヘリウムガスを用いる必要がある。しかし、ガス吹き付けが解放空間で行われるため、高価なヘリウムガスを大量に消費することになる。30~50K でのデータ収集が放射線損傷に対してより有効であるとの結果も報告されたが、費用対コストの観点から実際の利用は限定的なものにとどまってきた。

KEK-PF の BL-1A では、4keV 近傍での低エネルギー回折実験を精度良く行うため、試料を含む回折計全体が常時ヘリウムガスを満たした閉空間内に置かれている。経済的な運転のため、試料に吹き付けられた低温ヘリウムガスは循環・再利用される。循環するヘリウムガスに不純物(主に窒素・酸素)が含まれるため、これまで試料への吹き付けガス温度は 100K 付近とする必要があったが、循環経路にガス純化装置を導入することで、30K 付近までの低温測定が可能となった。さらに、純化装置の再生が必要となる約 10 時間、連続して測定が可能である。一方、純化装置の再生のためには 2~3 時間を要し、その間は 30K での低温測定は中断される。運転と再生の切り替えは自動で安全に行われるよう、システムを構築した。

発表では、30K での吹き付けガス運転の詳細および、実際のタンパク質結晶構造解析における放射線損傷への効果について、報告したい。

タンパク質の核偏極中性子回折実験 Protein diffraction experiment with dynamic nuclear polarization

西野妃香¹・山内秀輝²・能田洋平^{2,3}・前田知貴³・小泉智^{2,3}・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センター

【緒言】中性子回折実験における、水素のさらなる検出感度向上法として、動的核偏極(DNP)法がある。これにより、水素からの散乱長が従来の最大約 8 倍となり、軽水素試料でも高 S/N 比のデータが得られる。このためには、試料結晶中にラジカルを導入し、高磁場(数 T)かつ極低温(1K 程度)の条件にする必要がある。本研究では、以前常伝導マグネット(2.5T)で TEMPOL 50mM のリゾチーム多結晶にて DNP 実験を行い、22.3%の偏極率を達成している[1]。さらに高偏極率を実現するために MLF BL20 に設置されている 7T マグネットを用いて、中性子ビームが出ていない条件でのタンパク質多結晶の核偏極実験を行い、50mM TEMPOL 濃度で最大偏極率は正負で約 40%を達成した。今回は、中性子ビームを用いて回折実験を行い、粉末ピークの強度変化がみられるかを試した。

【実験】Sigma-Aldrich 社より購入したリゾチームとラジカル TEMPOL を、TEMPOL が 100mM、50mM 酢酸ナトリウム緩衝液 pH4.5、NaCl 9%、リゾチーム 60mg の 1.5mL スケールでの室温バッチ法にて共結晶化し、沈殿部の約 100mg の多結晶に対して抗凍結剤としてグリセロールを 30%(w/v)混合し、テフロンと石英窓のセルに封入した。MLF 出力は 600kW、入射中性子-93%、試料+68%(4h)、-59%(2.5h)、0%(1h;無偏極;4.2K 平衡状態)の偏極率で BL20 にて中性子回折実験を行い、磁場 7T、温度約 1.2K、マイクロ波 188GHz の DNP 条件であった。なお、この試料は、PF 実験で粉末パターンが確認されている。

【結果】動径方向の中性子強度グラフ($I(q)$)から、 $q=0.1\sim0.2\text{ \AA}^{-1}$ 付近に粉末ピークが数本確認できた。また、試料偏極率によって、バックグラウンドと各粉末ピーク強度に違いが出ており、非干渉性散乱の変化によるバックグラウンドの変化及び特に水素の中性子散乱長の変化による回折ピーク強度の変化から、偏極度を解析する予定である。また、リゾチーム結晶が正方晶($P4_32_12$; $a=b\approx 80\text{ \AA}$, $c\approx 40\text{ \AA}$)だとすると、 $q=0.1\text{ \AA}^{-1}$ の最大ピークは(110)反射に相当し、約 $60\text{ \AA}$ の面間隔に相当する。

参考文献

[1] Tanaka et al., Acta Cryst. D74 (2018) 787-791.

TGF- β シグナル伝達系にみられる 転写因子複合体の構造多様性 Structural diversity of transcriptional factor complexes in TGF- β signaling.

宮園健一¹、和田ひかる¹、森脇沙帆¹、大野陽介¹、伊藤友子¹、深津由衣²、
栗崎晃^{2,3}、浅島誠²、田之倉優¹

¹東大院・農生科、²奈良先端大・先端科学技術、³産総研

TGF- β は、細胞の増殖・分化、細胞死、免疫応答、細胞外マトリックス産生等の制御を担う多機能性のサイトカインである。TGF- β のシグナルは、細胞表層において、SMAD2 および SMAD3 (SMAD2/3) のリン酸化へと変換される。リン酸化を受け活性型となった SMAD2/3 は、別の転写因子 SMAD4 とヘテロ複合体を形成し、シグナル依存的な遺伝子発現の制御を行う。

SMAD2/3 の機能は、多様な別のタンパク質 (SMAD2/3 補因子) によって厳密に制御されている。SMAD2/3 に対し特異的に結合する補因子は 300 種以上存在することが知られているが、それら補因子には共通する SMAD2/3 結合モチーフがほとんど存在せず、なぜ多数の補因子が SMAD2/3 に対して特異的に結合できるかは不明であった。

本研究では、SMAD2/3 を中心とする多様な転写因子複合体 (転写因子 FOXH1 複合体、転写抑制因子 SKI 複合体、転写活性化因子 CBP 複合体、脱リン酸化促進因子 MAN1 複合体) の構造を決定した (下図)。得られた複合体構造を精査すると、SMAD2/3 の分子表面上には補因子結合性の疎水性小領域が複数存在しており、各補因子はそれらの 1 つないし複数を利用することによって、SMAD2/3 に対して結合するという新たな機構が明らかになった。TGF- β シグナルの異常は、がんや線維症などの重篤な疾病へとつながる。

SMAD2/3 を中心とした転写因子複合体のネットワークが明らかになれば、疾病の治療につながる新たな知見が得られることが期待される。

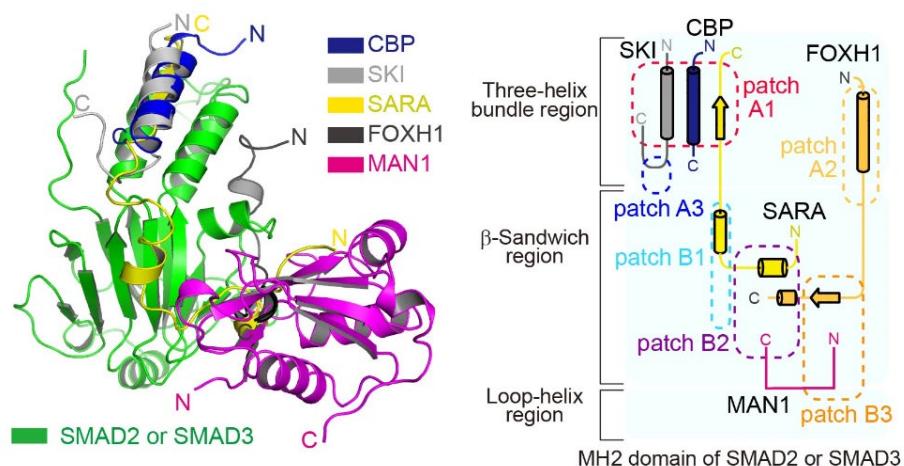


図: SMAD2/3-補因子複合体の立体構造とそのモデル図

カナマイシン生合成酵素 KanD2 と KanJ の結晶構造解析 Structural analysis of kanamycin biosynthetic enzymes KanD2 and KanJ

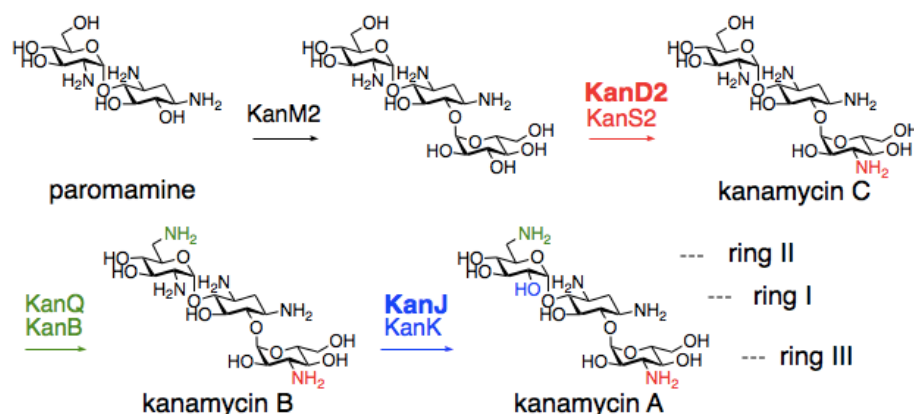
宮永顕正¹、北山幸延¹、工藤史貴¹、江口正¹

¹ 東京工業大学理学院

アミノグリコシド抗生物質は、カナマイシンやストレプトマイシンなどが知られており、古くから重要な抗生物質として使用されてきた。その化学構造は、アミノサイクリトール骨格にアミノ糖やデオキシ糖が複数連結した擬似オリゴアミノ糖であり、組み合わせにより多種多様なアミノグリコシド抗生物質が知られている。アミノグリコシド抗生物質の大多数は、アミノサイクリトール部位に 2-デオキシストレプタミン (2-DOS) を有している。これら 2-DOS 含有型アミノグリコシド抗生物質の生合成においては、パロマミンを共通中間体として生成した後、糖転移やアミノ化などそれぞれの生合成経路に特徴的な修飾反応を受け、多種多様な構造を有するアミノグリコシド抗生物質が構築されると考えられている。

当研究グループでは、これまでに放線菌 *Streptomyces kanamyceticus* が生産するカナマイシンの生合成研究を進めてきた。その結果、以下の生合成経路を明らかにした (図)。すなわち、糖転移酵素 KanM2 が UDP-グルコースを糖供与体として、パロマミンを配糖化し擬似三糖骨格を形成する。次に、酸化酵素 KanD2 とアミノ基転移酵素 KanS2 が、導入されたグルコース部位 (ring III) の 3' 位水酸基をアミノ基へと変換する。酸化酵素 KanQ とアミノ基転移酵素 KanB が ring II の 6' 位水酸基をアミノ基へと変換し、最後にジオキシゲナーゼ KanJ と還元酵素 KanK が ring II の 2' 位アミノ基を水酸基へと変換することによってカナマイシン A が生成する。

KanD2 は単糖類であるグルコースには作用しないことから擬似三糖骨格を認識していると考えられるが、その認識機構は不明であった。また、KanJ は ring II の 6' 位にアミノ基を有する基質を好んで認識することが明らかになっているが、その認識機構は不明であった。そこで、KanD2 と KanJ の基質認識機構を明らかにすることを目的として結晶構造解析を行った。本発表ではその詳細について議論する。



シュウドアズリン Met16 変異体の X 線結晶構造解析および QM/MM 計算

X-ray Crystal Structure Analyses and QM/MM Calculations of Pseudoazurin Met16 Variants

山口峻英¹、タボロシ アティラ¹、森 聖治¹、高妻孝光¹
¹ 茨城大学

The effects on the structure and function of non-covalent weak interactions at the second coordination sphere of blue copper protein, Pseudoazurin (PAz) WT and Met16 (Phe, Leu, Val, Ile) variants were studied (Figure 1). The X-ray crystallographic analyses combined with quantum mechanical calculations allowed us to identify the S- π /CH- π (Wild Type), face-to-face or face-to-edge π - π (Met16Phe), double CH- π (Met16Leu) and single CH- π (Met16Val and Met16Ile) interactions in the second coordination sphere of Met16X PAz. Definite correlation between the calculated interaction energies and the previously reported spectroscopic/electrochemical properties [1,2] clarified the tuning of the Cu active site and the protein stability through these non-covalent weak interactions.

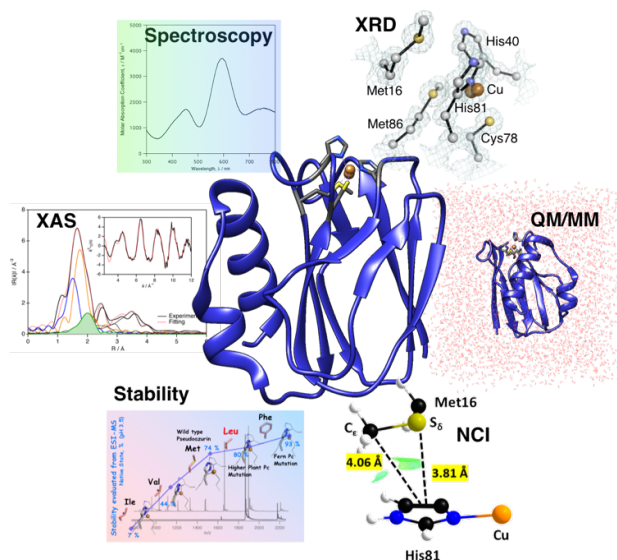


Figure 1. Integrative studies of non-covalent weak interaction in blue copper protein, pseudoazurin.

References

- [1] R. F. Abdelhamid, *et al.*, *J. Bio. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 165–173.
- [2] T. Yamaguchi, *et al.*, *Protein Science*, **2017**, *26*, 1921–1931.

糖転移反応を触媒する glycoside hydrolase family 35 酵素 の機能構造解析

Structural and functional analysis of a glycoside hydrolase family 35 enzyme catalyzing transglycosylation

小林海渡¹、田口速男¹、中井博之²、中島将博¹

1 東京理科大学 理工学部、2 新潟大学 農学部

(目的、方法) β -1,2-グルカンは天然に存在する希少な糖鎖であり、それゆえに β -1,2-グルカンの合成や分解に関わる酵素に関する報告は少ない。近年、 β -1,2-グルカンをエンド型で分解する β -1,2-グルカナーゼ(SGL)遺伝子が同定されたことにより、 β -1,2-グルカン関連酵素探索が容易になった。グラム陰性菌 *Ignavibacterium* はゲノム上に SGL 遺伝子をもち、その周辺が遺伝子クラスターを形成している。その遺伝子群には glycoside hydrolase family 35 に属する遺伝子(SGT)が含まれているが、その大半は β -ガラクトシダーゼであり、グルコシドに作用する酵素は報告されていない。そこで、この SGT 遺伝子産物を大腸菌を宿主として生産し、その機能と構造の解析を行った。

(結果)SGT の各種グルコオリゴ糖に対する活性を調べたところ、 β -1,2-グルコオリゴ糖に対してグルコシドを糖転移する活性を示し、他の基質に対して活性を示さなかった。そこで、 β -1,2-グルコオリゴ糖に対する酵素反応速度論量を調べたところ、糖質関連酵素としては低い活性を示したため、ソホロース(β -1,2-グルコ二糖)を糖供与体として各種グルコシドを用いて糖受容体の探索を行った。その結果、芳香環を有するグルコシドに対して高い活性を示した。次にこの酵素の X 線結晶構造解析を行い、2.0 Å の分解能で立体構造を得ることに成功した。SGT 結晶にグルコースをソーキングしたところ、サブサイト +1 のみにグルコースが明確に観察された。また、活性を欠失した変異体にソホロースをソーキングしたところ、サブサイト-1 と +1 にソホロースが明確に観察された。しかし、 β -1,2-グルコ三糖との複合体ではサブサイト+2 のグルコース部分は基質ポケットとやや立体障害になる位置に存在しており、これが糖転移活性を低くする構造的要因と考えられる。芳香環を有するグルコシドとの複合体構造を取得したところ、グルコシド結合のアノマーにかかわらず、グルコース部分はサブサイト+1 に結合していた。また、アグリコン部分は疎水性残基で囲まれた領域に結合していた。以上より、SGT が β -1,2-グルコオリゴ糖を基質として、芳香環を有するグルコシドにグルコースを転移する酵素であることが明らかとなった。

***Burkholderia stabilis* 由来**
コレステロールエステラーゼの結晶構造
Crystal structure analysis of *Burkholderia stabilis*
cholesterol esterase

安武義晃^{1,2}, 小西健司^{3,4}, 村松周治³, 吉田圭太郎¹, 油谷幸代^{1,2,5},
酒瀬川信一³, 田村具博^{1,2,4}

1 産総研・生物プロセス、2 CBBD-OIL、3 旭化成ファーマ(株)、4 北大院農、
5 産総研・細胞分子工学

グラム陰性細菌 *Burkholderia stabilis* が細胞外に分泌するコレステロールエステラーゼ (BsChe) は、よく知られた細菌トリアシルグリセロールリパーゼ (Lip) のホモログである。BsChe は、高い安定性と実用的な Che 活性を示す希少な Lip の一種であり、現在、総血清コレステロール値を測定するための臨床診断用酵素として使用されている。BsChe がなぜ Che 活性を発露できるのかを構造学的側面から詳細に調べるため、BsChe の X 線結晶構造解析を行った。その結果、既知 Lip 構造では報告例のない活性部位のクレフトに局所的な構造変化が見られ、これは基質結合と生成物の放出に関係している可能性が示唆された。一方、基質あるいは生成物との複合体結晶の取得が困難であったため、解析した BsChe 構造と基質であるリノール酸コレステロールエステル (CLL) の分子ドッキング計算を行った。その結果、CLL のエステル結合の炭素原子が BsChe の触媒残基 Ser87 に隣接するように結合したドッキングポーズは全て、ステロール部位が Leu266 と Ile287 によって形成される特定の活性部位クレフト表面に集まる様子が観察された。これらアミノ酸に変異導入を行ったところ、Che 活性が消失したことから、これら2アミノ酸が Che 活性の決定因子であることが示された。またこれらの Leu/Ile 残基を近縁の Lip ホモログに導入したところ、特に *Burkholderia cepacia* および *Burkholderia ubonensis* の Lip は、野生型酵素と比較して、それぞれ 50 倍、500 倍高い Che 活性を示した。これらの結果は、*Burkholderia* が持つ Lip 酵素群の基質結合機構と選択性についての新たな知見を与えるものである。

PcyA D105N-BV 中性子結晶構造解析に 向けた結晶大型化 Crystal growth for PcyA D105N-BV Neutron Crystal Structure Analysis

茨城大学¹・久留米高専²・久留米大学³・宮崎大学⁴・大阪大学⁵
七澤諒太¹, 堀江和輝¹, 萩原義徳², 杉島正一³, 和田啓⁴,
福山恵一⁵, 海野昌喜¹

フェレドキシン依存性ビリン還元酵素 PcyA はヘム分解産物であるビリベルジン(BV)を出発物質として2段階の還元反応によりビリン色素の1つであるフィコシアノビリン(PCB)の生合成反応を触媒する。この反応の特徴はPcyAが基質 BV の異なる2つの部位を一定の順序で特異的に還元することである。我々は野生型(WT)PcyA-BV 複合体の中性子結晶構造解析により、BV とプロトン化した BVH⁺が混在し、その付近に存在する Asp105 もプロトン化、脱プロトン化しそれぞれが別のコンホメーションをとっていることを見出した^[1]。BV の2つのプロトン化状態は計算科学的に予測されていた PcyA-BV 複合体の吸収スペクトルとの相関関係と一致する結果であった^[2]。また、Asp105Asn(D105N)変異体および Ile86Asp(I86D)変異体と BV との複合体の吸収スペクトルでは、WT で見られた長波長側のピークがそれぞれ消滅および増大していた。本研究の目的は、D105N-BV 複合体の中性子構造解析を行いBV や周辺アミノ酸残基のプロトン化状態を明らかにし、PcyA-BV や I86D-BV との比較により、吸収スペクトルとの相関関係を証明することである。

本研究室では PcyA D105N-BV 複合体の中性子構造解析を行ったが、分解能やデータの質が悪く、BV のプロトン化状態について決定することができなかった。そこでより高分解能の回折データを得るために結晶化の検討を行い、測定に十分な大きさの良質結晶が複数得られた。本発表では中性子回折強度データ収集に向けた良質な大型結晶の作製および中性子回折実験の結果について報告する。

【参考文献】

[1] Unno, M., *et al.*, (2015) *J.A.C.S.*, 137, 5455-5458

[2] Hagiwara, Y., *et al.*, (2016) *FEBS Lett.*, 590, 3425-3434

高分解能 X 線解析によるリゾチーム加水分解機構の再検討 Re-examination of lysozyme hydrolysis mechanism by high-resolution X-ray structural analysis

西野宮良太¹, 田中伊知朗^{1,2}, 茶竹俊行³

1 茨城大院理工, 2 茨城大フロンティアセンター, 3 京都大複合研

リゾチームは細菌の細胞壁ペプチドグリカンの N-アセチルムラミン酸と N-アセチルグルコサミン間のグリコシド結合を切断する酵素で、50 年以上前に構造が決定されたものであり、これまで様々な触媒機構が提案されている。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[1]。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)を基質に用いた条件で、酵素反応に関する水和水の位置情報や触媒基の水素結合等を X 線回折実験を行い解析した。

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、糖は Megazyme 社の(NAG)₄をそれぞれ使用した。50mM 酢酸ナトリウム緩衝液 pH 4.5 (重水を使用)、NaCl 0.7M、リゾチーム 40mg の 5+5 μ L スケールでの室温ハンギングドロップ法にて共結晶化し、抗凍結剤としてグリセロールを 30% (w/v) 混合した。X 線回折実験は、PF-AR NW12A、5A, NE3A にて行い、温度は 100K で測定した。また、中性子回折 BL-03 (iBIX) にて室温でのテスト測定も行った。

X 線解析では、1.03 Å 高分解能データ解析ができ、問題の触媒反応機構に関する基質とアミノ酸との相互作用が明らかになった。リゾチームの触媒残基 Asp52 の側鎖と(NAG)₄の C1 の距離は結合するには長すぎると考えられること、Asp52 側鎖に対して周辺の水素結合が比較的強く形成されているので、C1 との共有結合に必要な Asp52 側鎖の回転が起こりにくいことが推測できた[2]。今後、中性子解析にて、これらの水素結合等を詳細に明らかにする予定である。

参考文献

- [1] D. J. Vocadlo et al., Nature 412 (2001) 835.
- [2] I. Tanaka et al., Acta Cryst. D (2021) in press.

カルボニルストレスを伴う統合失調症における CRMP2 タンパク質の機能異常解析 Enhanced carbonyl stress induces irreversible multimerization of CRMP2 in schizophrenia pathogenesis

蔣 緒光^{1*}・豊島 学^{2*}・小川 寛之¹・吉川 武男^{2§}・廣川 信隆^{1§}

1 東京大学大学院医学系研究科 細胞生物・解剖学教室 2 理化学研究所脳
神経科学研究センター 分子精神遺伝研究チーム * 筆頭著者 § 責任著者

カルボニルストレスは生体内で反応性カルボニル化合物がタンパク質を非酵素的に修飾し、終末糖化産物(AGEs)の蓄積を促進する。近年およそ 2 割の統合失調症患者においてカルボニルストレスの亢進が報告され、カルボニルストレスの除去機構に関わる酵素 *GLO1* 遺伝子の変異が統合失調症患者で見つかっている。しかし、カルボニルストレスがどのようなメカニズムで統合失調症に関わるのかは不明のままであった。本研究は iPS 細胞を用いてカルボニルストレスの影響を分子レベルまで詳細に調べ、カルボニルストレスの分子病態を明らかにした。まず、カルボニルストレスを伴う統合失調症患者で変異が確認された *GLO1* 遺伝子に着目し、患者由来 *GLO1* 変異 iPS 細胞と、*GLO1* KO iPS 細胞を作製した。これらの iPS 細胞を用いてニューロスフィアや神経細胞を作製すると、*GLO1* 遺伝子の異常によりニューロスフィアの生育が悪く、神経細胞の突起伸長も低下した。*GLO1* KO iPS 細胞において強くカルボニル化修飾を受ける主要なタンパク質を探索し、神経突起の伸長に関わる CRMP2 を同定した。さらに質量分析により iPS 細胞内の CRMP2 タンパク質の 60 箇所に基づくカルボニル化修飾の位置を決定した。このカルボニル化修飾は CRMP2 の (1) 表面電荷を大きく変化させること、(2) 複合体形成に重要な部位に密集し、カルボニル化 CRMP2 では微小管との結合や微小管を束ねる活性が失われていた。このカルボニル化 CRMP2 複合体の構造を X 線結晶解析によって詳細に調べると、AGE 修飾によって CRMP2 複合体内部で不可逆的に架橋が形成されており、CRMP2 のダイナミックな動きの喪失が示唆された。サイズ排除クロマトグラフィーによって CRMP2 複合体のサイズを解析すると、修飾のない CRMP2 が 4 量体を形成するのに対し、カルボニル化 CRMP2 は大きな不可逆的多量体を示した。この多量体は *GLO1* KO iPS 細胞においても検出され、更にピリドキサミン添加により多量体が軽減した。これらの結果から、カルボニルストレスを伴う統合失調症の患者細胞内では、カルボニル化修飾を強く受けた CRMP2 が不可逆的に多量体化して微小管の束化機能が失われ、神経の形態形成を正常に行えないという分子病態が明らかとなった。

Crystal structure analysis on the binding modes of inhibitors for HIV-1 RNase H activity

Huiyan Lu, Koto Usami, Tyuji Hoshino

Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University

Reverse transcriptase of HIV-1 converts viral RNA into DNA in host cell. When RNA is no longer needed, it is degraded by a nuclease active domain that is inherent in reverse transcriptase. The nuclease active domain contains two bivalent metals and is central to the catalytic function of cleaving nucleic acids. The action caused by the nuclease active domain of HIV-1 is called RNase H activity because it cleaves only RNA in a complex of single-stranded DNA and RNA.

To search for inhibitory molecules, reverse transcriptase recombinant proteins were expressed in *E. coli*. and purified by column chromatography. Chemical screening was performed by fluorescence resonance energy transfer (FRET) method, using a probe with a fluorochrome conjugated to the RNA and with a light absorber added to the DNA. From the screening, it was found that a compound having a nitro-furan skeleton structure has an activity inhibiting effect. Analogues were obtained by organic synthesis and structure-activity relationships of the identified active compounds were examined. Nitro-thiophene was also found to have RNase H inhibitory activity.

In order to carry out a drug modification design for improving the inhibitory activity, a nuclease activity domain was expressed and purified to produce a single crystal, and then an inhibitory compound was introduced by soaking to obtain a binding structure with the X-ray crystal analysis. The protein crystal was also produced under the condition of the coexistence of the inhibitory compound. The crystal structure revealed that the nitro group and its adjacent carbonyl oxygen were chelated with two divalent metals in the active domain and attached to the metal site. Furthermore, some synthetic compounds do not inhibit human RNase H, but block the viral RNase H activity. The structure-activity relationship and X-ray crystallographic analysis provided a guide for the development of compounds that inhibit only viral RNase H.

Endo- β -*N*-acetylglucosaminidase PM α の構造と機能 Structure and function of Endo- β -*N*-acetylglucosaminidase PM α

大倉和貴¹, 森真司², 伊藤和央², 米澤健人³, 清水伸隆³, 神谷信夫⁴, 宮原郁子¹
(¹ 大阪市大院理・物質分子, ² 大阪市大院理・生物地球,
³ KEK 物構研, ⁴ 大阪市大・人工光合成セ)

我々は、native な糖タンパク質からアスパラギン結合型糖鎖を遊離する Endo- β -*N*-acetylglucosaminidase の探索、機能・構造解析を行っている。

P.melaninogenica の産生する Endo- β -*N*-acetylglucosaminidase PM α (Endo PM α) は、アスパラギン結合型糖鎖のうち複合型糖鎖に特異的に作用し、糖鎖転移活性を示す。Endo PM α は、糖質加水分解酵素ファミリー 85 (GHF85) に分類され、1009 アミノ酸残基から構成されるモノマー酵素である。今回、Endo PM α の結晶構造を、2.1 Å 分解能で N 末端の膜貫通ドメインを除く 28~1008 残基について決定したので報告する。

Endo PM α は、5つのドメインから構成されており、N末端側からドメイン I~V とした。ドメイン I は、触媒ドメインとされる (α/β)8 バレルで構成されており、さらに β ドメインであるドメイン II, III がドメイン I のバレルの側面に配置していた。ドメイン I~III を含む構造は、GHF85 に属する EndoA とドメイン間の相対配置を含め非常に良く似ていることが明らかとなった。また、EndoA で酸塩基触媒と想定されている Glu と Asn の空間配置も一致していたことから、Endo PM α でも同じ部分が触媒部位と考えられた。C 末端の 50 アミノ酸残基からなるドメイン V は、独立した1つの β ドメインを構成しており、この領域を欠損しても活性に関与しないことや、アミノ酸配列の相同性から外膜移行シグナルとして働く領域と推測された。ドメイン IV は、これまでに明らかとなっている GHF85 に属する酵素には存在しない、約 170 アミノ酸残基から構成される β バレル構造である。ドメイン III と IV の間には約 30 アミノ酸残基からなる長いループ構造が存在し、ドメイン IV は触媒部位を覆うように、ドメイン I の上側に存在していた。ドメイン IV を欠損させると活性が消失することから、ドメイン IV は糖鎖の基質認識にかかわると考えられた。Autodock Vina を用いて、今回得られた構造の糖鎖結合モデルを作成し、基質特異性について考察をおこなった。複合型糖鎖の五糖母核構造部分は、推測される触媒残基で反応が進行するように触媒部位にドッキングすることが出来、ドメイン I に存在する残基との相互作用を明らかにすることが出来た。しかし、糖鎖の側鎖部分がドメイン IV と衝突してしまうことが分かった。一方、SAXS 実験で得られた Endo PM α の構造は、結晶構造とは異なっており、溶液状態ではドメイン IV の位置が結晶構造とは異なっていると考えられた。

昆虫グルタチオン S-転移酵素 Noppera-bo を標的とした 阻害剤の構造活性相関解析

Structure-activity relationship analysis of inhibitors targeting mosquito glutathione S-transferase Noppera-bo

稲葉和恵¹、海老原佳奈¹、小祝孝太郎²、吉野龍ノ介³、広川貴次⁴、
今村理世⁵、小島宏建⁵、岡部隆義⁵、長野哲雄⁵、井上英史⁶、藤川雄太⁶
佐久間知佐子⁷、嘉糠洋陸⁷、湯本史明²、千田俊哉²、丹羽隆介⁸

1 筑波大・生命環境、2 高エネ研・物構研・構造生物、3 筑波大・医学医療、
4 産総研・創薬分子プロファイリング研究セ、5 東大・創薬機構、
6 東京薬大・生命科学、7 慈恵医大・熱帯医学、8 筑波大・TARA セ

ネッタイシマカ *Aedes aegypti* は Dengue 熱や黄熱などの感染症媒介虫として問題となっており、ネッタイシマカ駆除に用いることができる殺虫剤の開発は世界的に強く求められている。本研究では、こうした殺虫剤開発のターゲットとして、昆虫の脱皮と変態の誘導に必須の脱皮ホルモンであるエクジステロイドの生合成に着目した。エクジステロイドは節足動物特異的なステロイドホルモンであり、食餌由来のコレステロールを出発点として生合成される。本研究ではエクジステロイド生合成制御酵素の中で、2014 年同定されたグルタチオン S-転移酵素(GST)である Noppera-bo (Nobo) (Enya et al. *Sci. Rep.* 2014) を新規殺虫剤開発の標的として、阻害剤との相互作用の解明を試みた。

まず、*in vitro* の酵素活性測定系にてハイスループットスクリーニングを行い、Nobo を阻害する化合物が複数得られた。それらの中で、フラボノイド骨格を持つ化合物に注目したスクリーニングを行い、最終的に 11 種のフラボノイド阻害化合物を得た。次に、これら阻害化合物の Nobo に対する結合様式を明らかにするために X 線結晶構造解析を行った。その結果、2 つの阻害化合物との複合体構造を、それぞれ 1.95Å と 1.75Å の最大分解能で決定することに成功した。これらの構造情報を基に構造活性相関解析を行い、阻害において重要な Nobo のアミノ酸残基および阻害化合物の構造的特徴を明らかにした。さらに、これらの阻害化合物が、10 ppm の濃度でネッタイシマカの幼虫に対して殺虫効果を発揮することが明らかになった。

今回得られた Nobo と阻害化合物の相互作用に関する化学的知見は、人や環境に影響の少ない昆虫発育阻害剤の探索・創出の基礎となると考えられる。

**糖質加水分解酵素ファミリー65 に属する
 α -1,2-グルコシダーゼの基質認識機構の解明
Structural analysis of substrate recognition
mechanism in α -1,2-glucosidase**

中村駿太郎¹、宮崎剛亜^{1,2}

1 静大院・総合科技・農、2 静大グリーン科技研

[目的] 糖質加水分解酵素ファミリー65 (GH65) は加リン酸分解酵素と加水分解酵素の両方が分類されているファミリーであるが、既報のバクテリア由来 GH65 酵素は全て加リン酸分解酵素であった。我々はこれまでに GH65 に属する *Flavobacterium johnsoniae* 由来のタンパク質 (FjGH65A) が天然に希少であるコージビオースを特異的に加水分解する α -1,2-グルコシダーゼであることを明らかにした [1]。本研究では FjGH65A の X 線結晶構造解析によって、その基質認識や反応機構を立体構造から明らかにすることを目的とした。

[方法・結果] N 末端側に His-tag を融合させた組換え FjGH65A の結晶をハンギングドロップ蒸気拡散法により作製し、PF AR-NW12A および BL5A ビームラインにおいて X 線回析強度測定を行った。位相の決定は KAuCl₄ にソーキングした単結晶を用いた単波長異常分散法により行い、FjGH65A のアポ構造とグルコースとの複合体構造をそれぞれ 1.8 Å と 1.4 Å 分解能で決定した。FjGH65A の全体構造は他の GH65 酵素と共通しており、N 末端側に β -サンドイッチ構造の N-ドメイン、 $(\alpha/\alpha)_6$ バレルの触媒ドメインおよび C 末端側の β -シートドメインで構成されていた。FjGH65A のアポ構造とグルコース複合体構造の RMSD は 0.172 Å であり、主鎖に大きな差異は認められなかった。グルコース複合体では、FjGH65A 1 分子につき β -グルコースが 4 分子結合しており、そのうちの 3 分子は活性部位に結合していた。サブサイト-1 の β -グルコースの 1 位の炭素原子とサブサイト+1 の β -グルコースの 2 位の酸素原子が最も近接していた。サブサイト+1 の β -グルコースと水素結合をとる Glu472 とサブサイト-1 の β -グルコースと水素結合をとる Gln539 はアポ構造と比較するとコンフォメーションが変化していた。

参考文献

[1] 中村駿太郎、宮崎剛亜、朴龍洙、日本応用糖質科学会 2020 年度大会要旨集、2020 年

阻害剤を用いた β -L-アラビノフラノシダーゼの研究 Inhibitor-based studies on β -L-arabinofuranosidase

味木 智子¹、澤野 孝太¹、成田 覚^{2,3}、鈴木 健裕³、荒川 孝俊^{1,4}、山田 千早^{1,4}、堂前 直³、藤田 清貴⁵、石渡 明弘³、伊藤 幸成^{3,6}、伏信 進矢^{1,4} (¹東大院・農生科・応生工、²芝浦工大院理工、³理研、⁴東大・微生物連携機構、⁵鹿児島大院農、⁶阪大院理)

ビフィズス菌は植物細胞壁を構成する糖タンパク質である β -L-アラビノオリゴ糖を分解する酵素群を有する。そのうち、GH127 に属する β -L-アラビノフラノシダーゼ (HypBA1) は、その立体構造から Cys417 を求核性触媒残基とした糖質加水分解酵素初のシステイングリコシダーゼであると提唱された。この仮説の検証を行うため、活性中心の Cys と共有結合を形成する不可逆的阻害剤 (ブromoアセトアミド基を有する α/β -L-アラビノフラノシルアミン誘導体、 α/β -Br amide) を合成した。先行研究において、 α/β -Br amide との複合体の結晶構造解析が行われ、 β 体は Cys417 と共有結合していたのに対し、 α 体は隣接する Cys415 と共有結合していた。なお、Cys415 は保存されておらず C415S/A 変異体は完全には活性を失わない。今回は、質量分析と変異体を用いた複合体の結晶構造解析を行い、さらなる検証を行った。

LC-MS/MS を用いて、阻害剤が結合したアミノ酸残基を特定し比率を調べた結果、野生型酵素では α 体、 β 体ともに主に Cys415 がラベルされていたが、Cys417 へのラベルも観測された。変異体を用いた場合、C415S では 50%以上の Cys417 がラベルされており、C417S では 20~30%程度の Cys415 がラベルされていた。変異体との複合体構造では、活性中心に Br amide の電子密度マップは確認されなかった。また、リガンドが結合していない HypBA1 の構造と同様に、活性中心部分とそれを覆うループがディスオーダーしていたことから、結晶化したのは Br amide が結合していない一部の變異体 HypBA1 である可能性が高いと考えられる。

加えて、同様の阻害形式を取ると考えられる β -L-アラビノフラノシル型シクロフェリトール阻害剤との複合体構造を 1.75 Å の分解能で決定した。活性中心にこの阻害剤と考えられる電子密度が存在し、阻害剤の 1 位の炭素と Cys417 が共有結合していることを確認した。

新規レクチン様タンパク質の結晶構造解析と 糖との結合解析

Crystal structure analysis and sugar binding analysis of a novel lectin like protein

影山大夢¹、小野寺かこ¹、松井崇^{1,3}、小川智久^{1,2}、横山武司¹、田中良和¹

¹ 東北大院・生命、² 東北大院・農、³ 北里大・理

本研究では、熱帯地方の海綿抽出物中に見出された新規レクチン様タンパク質の構造と機能の解析に取り組んだ。まず、大腸菌発現系を用いて調製したレクチン様タンパク質を結晶化し、PF-BL5A にて X 線回折データを収集した。既知のレクチンの構造を用いた分子置換法による構造決定を試みたが、位相決定できなかったため、AR-NW12 に併設された結晶加工装置にて結晶を円柱状に加工し、これを用いて PF-BL1A にて 2.7 Å の波長の X 線回折データを収集した。硫黄の異常散乱効果を利用した SAD 法により位相決定し、その構造を 1.4 Å の分解能で決定した。得られた構造は既知のレクチンと類似した構造を有していたが、ベータシートの一部の向きが異なっていたことから、分子置換法の並進関数の計算において隣接分子と立体障害が起きるために、分子置換法では構造決定できなかったと考えられる。次に、生化学的解析により糖結合活性を評価した。糖結合カラムを用いた実験からフコース、マンノースと結合することが確認できた。そこで、これらの糖との複合体の結晶構造解析を行い、糖の結合様式を明らかにした(図)。いずれの糖も 3 つの水酸基が Ca^{2+} イオンを介して認識されており、このレクチン様タンパク質の糖鎖特異性を明らかにできた。さらに、等温滴定型熱量測定 (ITC) および表面プラズモン共鳴 (SPR) によりフコース、マンノースとの結合の詳細を評価したところ、フコースには $K_D=4\mu\text{M}$ 程度の強さで結合するものの、マンノースに対する結合性はフコースに比べて著しく低いことがわかった。糖結合カラムや結晶構造解析では 2 つの糖鎖の結合に差異は確認されなかったのに対し、ITC や SPR による精密相互作用解析では大きな違いが確認されたことは注目すべき点である。これらの結果は、高濃度の試料を用いて行う生化学実験や結晶構造解析で得られる結果が、必ずしも正しい分子特性を示さないことがあることを意味しており、構造解析と精密な物理化学解析を並行して実施することの重要性が改めて示された。

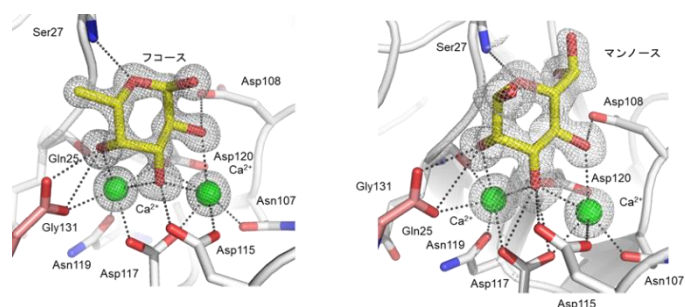


図 レクチン様タンパク質とフコース(左)及びマンノース(右)の複合体結晶構造

高度好熱菌由来 Mn-カタラーゼの結晶構造解析 Crystal structure analysis of Mn-catalase from *Thermus thermophilus* HB27

高木 夕里圭¹, 高野 紗和², 高橋 果林¹, 山田 太郎³, 庄村 康人^{1,2,3}

1 茨大・工・生体分子機能工, 2 茨大・院理工・量子線科学,

3 茨大・フロンティアセンター

【背景】過酸化水素がもつ殺菌・漂白等の作用は、廃水処理や半導体の洗浄など幅広い分野で工業的に利用されている。Mn-カタラーゼは活性部位に二核 Mn クラスタをもつ過酸化水素分解酵素で、廃水中に含まれる過酸化水素を分解する触媒としての利用が期待されているが、その触媒機構の詳細は解明されていない。本発表では、X 線・中性子結晶構造解析による Mn-カタラーゼ触媒作用の反応機構の解明に向けた発現系の構築、培養条件の最適化、および X 線結晶構造解析の結果について報告する。

【実験方法】高度好熱菌 *Thermus thermophilus* HB27 由来カタラーゼ遺伝子発現ベクターにより形質転換した同株を TB 培地で培養し、タンパク質を産生させた。目的タンパク質の精製は Strep-tactin アフィニティーカラムおよび陰イオン交換カラムにより行い、結晶化標品とした。得られた結晶の X 線回折データ測定は Photon Factory にて、中性子回折予備実験は J-PARC BL03 にて行った。

【結果・考察】まず宿主である HB27 株野生体のゲノム中の Mn-カタラーゼ遺伝子をカナマイシン耐性マーカーで破壊し、さらにマーカーレス破壊株とした。Mn-カタラーゼの発現はカナマイシン耐性遺伝子をもつシャトルベクター pMKE2 にて行った。精製を簡便にするために Strep-tag をループ領域に挿入した 2 種と、C 末端に挿入した合計 3 種のベクターを作製し、それぞれについて結晶化まで行ったところ、256 番目の残基の後に Strep-tag を挿入したタンパク質からのみ、良質な結晶が得られた。すでに報告されている中性子結晶構造解析では、Mn の占有率が低いという問題が見られたため¹⁾、培養条件の最適化を行ったところ、誘導時の温度を下げることによってこの問題は改善された。また、他のグループによって報告されている X 線結晶構造解析の結果では、放射線損傷によると考えられる構造変化が見られていたが²⁾、データ測定中の吸収線量を数百 kGy に抑えることによって X 線照射による構造への影響は見られないことが分かった。一方、中性子結晶構造解析に向けた予備実験では、3.3 分解能までの回折点を観測することができた。

1) Yamada, T., et al. (2019) *J. Appl. Crystallogr.*

2) Antonyuk, S. V., et al. (2000) *Crystallogr. Reports*

高度好塩菌 *H. salinarum* 由来チオレドキシンの 立体構造と高塩濃度適合機構

Tertiary structure and haloadaptation mechanism of thioredoxin from extreme halophile *H. salinarum*

新井栄揮¹、柴崎千枝¹、清水瑠美¹、安達基泰¹、
石橋松二郎²、徳永廣子²、徳永正雄²
1 量研・量子生命科学領域、2 鹿児島大・農学部

塩湖や塩田などの高塩濃度環境に生息する極限環境生物・高度好塩菌は外界との浸透圧調整のために細胞内に飽和濃度の塩(～35% K⁺)を保有する。高度好塩菌が産生する蛋白質(以下、好塩菌蛋白質)はそのような高塩濃度環境においても機能を保持する。好塩菌蛋白質の高塩濃度適合機構は、高含量の酸性アミノ酸による高い可溶性と、低含量の疎水性アミノ酸(Val, Leu, Ile, Phe)による構造の可塑性(塩析の効果によるコア構造の安定化)などの特徴に基づくことが知られる。しかし、それらの特徴は必ずしも普遍的ではない[1]。また、好塩菌蛋白質の高塩濃度適合機構は、例えば有機溶媒中のような低水分活性環境下でも機能する酵素触媒システムなど、新たなバイオテクノロジーの開発に応用できると期待される。これらの背景から、様々な好塩菌蛋白質について更なる構造・機能研究が求められている[1]。

我々は当該研究の一環として、既知の好塩菌蛋白質の中でも特に酸性アミノ酸含量が高い[(Asp + Glu)/(Arg + Lys + His)= 9.0] 高度好塩性古細菌 *Halobacterium salinarum* NRC-1 由来チオレドキシ(以下、HsTRX-A)について X 線結晶解析及び円偏光二色性解析により立体構造・溶液構造を明らかにし、高塩濃度適合機構の解明を試みた[2]。PF BL17A および SPring-8 BL38B1 を利用して決定した HsTRX-A の立体構造(PDB ID: 6KIL、分解能 1.6Å)を相同性のチオレドキシと比較した結果、HsTRX-A の活性残基(Cys45 および Cys48)の周辺には他の TRX には見られない水和水ネットワークが存在することが明らかになった。この水和水ネットワークは触媒反応に必要なプロトン輸送を効率化し、高塩濃度・低水分活性環境での機能発現に寄与すると推察された。また、HsTRX-A は長く柔軟な N 末端領域(Ala2-Pro17)を有し、この領域が酸性アミノ酸含量の増大や高塩濃度下における構造安定性・可溶性・酵素活性の向上に寄与することが明らかになった。更に、この N 末端領域は活性部位を阻害しない位置に伸長しており、HsTRX-A は高塩濃度適合のために合理的な分子進化を遂げたことが示唆された。

[1] Karan R et al., (2012) Aquat. Biosyst. 8, 4

[2] Arai S et al., (2020) Acta Cryst. D76, 73

互いに光学異性体関係にある二つの主要な B 型肝炎ウイルス逆転写酵素阻害剤に対する共通の薬剤耐性機構

Common structural basis for the resistance of reverse transcriptase against chirally distinct anti-HBV nucleoside analogues

安武義晃^{1,2}・服部真一郎³・田村範子¹・松田幸樹³・向後悟³・

前田賢次³・満屋裕明^{3,4}

1 産総研・生物プロセス、2 CBBD-OIL、3 国立国際医療研究センター・研究所、4 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り、薬剤結合機構、薬剤耐性機構を詳細に理解するため、さらには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 は著しく不安定な酵素で、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 は結晶解析により酵素と薬剤の相互作用の詳細が広く調べられており、RT 構造研究を行うための現実的な材料である。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キメラ酵素を作成し、抗 HBV 薬であるエンテカビル(ETV)やラミブジン(3TC)に対して薬剤感受性を示す HIV-1 RT キメラを見出すことに成功した。このキメラをコードする HIV-1 にすでに知られている HBV RT の薬剤耐性変異を導入することで、これら二剤に対し HIV-1 が耐性化することを見出した。ETV(D 体)と 3TC(L 体)は互いに光学異性の関係にある核酸アナログであり、これまで L-核酸アナログが結合した RT の結晶構造は報告されていなかった。本研究では、HBV 型 HIV-1 RT キメラに 3TC トリリン酸が結合した状態の結晶解析を行い、L-核酸アナログの活性ポケットへの結合様式を初めて明らかにした。解析の結果、ETV/3TC はともに、ポケット底部のメチオニン(Met184)側鎖を押し込み、移動させるように結合する様子が観察された。このような特殊な結合様式は、なぜ M184V が両剤に対してウイルスの感受性が大きく低下するのかを合理的に説明する。これら構造情報は、薬剤耐性を克服する新規抗 HBV 薬設計に重要な役割を果たす。

サリドマイドの水酸化代謝物による C2H2 型 ジンクフィンガー分解選択性の構造基盤

Structural bases for the degradation selectivity of C2H2 zinc finger by thalidomide metabolite

○降旗 大岳¹、山中 聡士²、本田 敏章³、柴田 哲男³、
田之倉 優¹、澤崎 達也²、宮川 拓也¹
(¹ 東大院農生科、² 愛媛大 PROS、³ 名工大院工)

サリドマイド(Thal)は、催奇性などの副作用を示すものの、免疫調節薬(IMiD)として再発難治性の多発性骨髄腫の治療に使用されている。Thalの生体内における受容体 CRBN は E3 ユビキチンリガーゼの構成要素の 1 つであり、Thal 依存的に標的タンパク質(ネオ基質)を結合して分解に導く。C2H2 ZF 型転写因子の SALL4 と IKZF1 が Thal による催奇性と免疫調節作用にそれぞれ関わるが、最近、生体内で Thal のフタルイミド環の 5 位が水酸化された代謝物(5HT)が SALL4 の分解のみを引き起こすことが見出された。本研究では、ネオ基質に対する Thal の選択性が体内代謝で変化する仕組みに着目し解析を行った。

Thal と 5HT は鏡像異性体(*R*体及び *S*体)をとるため、まず各鏡像異性体が SALL4 と CRBN の相互作用を誘導する効果を評価したところ、*S*体が低濃度で作用することが示された。次に *S*体の Thal 及び 5HT の存在下で SALL4 の 2 番目の zinc finger ドメイン(ZF2)と CRBN のサリドマイド結合ドメイン(TBD)の複合体を形成させ、それらの立体構造を X 線結晶構造解析により決定した。その結果、どちらの化合物も SALL4 ZF2 と CRBN TBD をつなぎとめる“分子のり”の役割を果たしていた。複合体構造において、Thal と 5HT の結合位置は同じであったが、5HT の 5 位水酸基が CRBN TBD と水を介した水素結合を形成し、複合体形成を促進する要因であることがわかった。一方、5HT の 5 位水酸基は複合体構造中で SALL4 ZF2 の β ヘアピンの 2 番目(P2)と 9 番目(P9)のアミノ酸残基の近くに位置しており、IKZF1 ではこれら残基の種類が異なることが見出された。実際に SALL4 と IKZF1 の残基を入れ替えると 5HT は SALL4 ではなく IKZF1 に作用できるようになり、特に P2 がネオ基質に対する 5HT の選択性の鍵となる構造であることが明らかになった。

フラクトオリゴ糖を分解する GH32 酵素とフルクトースとの複合体の立体構造解析

Crystal structure of a GH32 fructooligosaccharide-hydrolyzing enzyme in complex with fructose

窪田有紗¹、川合礼華¹、松浦明香¹、藤井匡²、栃尾巧²、
西河淳¹、殿塚隆史¹

¹ 東京農工大院農、² 物産フードサイエンス研究開発センター

[緒言] フラクトオリゴ糖は、三糖 1-kestose や四糖 nystose などのフルクトースを構成糖とするオリゴ糖の総称である。このうち、1-kestose は特にプレバイオティクスの機能が高いことが報告されている。我々は、1-kestose を生産する過程で一緒に生成する nystose について、これを分解する酵素を探索した。その結果、ミツバチの腸内細菌 *Frischella perrara* 由来の糖質加水分解酵素ファミリー (GH) 32 に属する β -フルクトフラノシダーゼ (以下 FperFFase) が、nystose およびスクロースに対する分解活性が大きく、かつ 1-kestose に対する分解活性が小さいことを見出した。GH32 に分類される酵素の多くは、二糖スクロースを加水分解する酵素である。FperFFase がどのような機構で、三糖 1-kestose よりも四糖 nystose や二糖スクロースに対し高い分解活性を示すのか解析するため、フルクトースとの複合体の立体構造を決定した。

[方法] FperFFase の遺伝子を PCR で増幅し、pET44a を用いてプラスミドを構築し、大腸菌 BL21(DE3)株を用いて Nus タグ融合タンパク質として発現させた。Ni-NTA アガロースにより精製し、スロンビン処理によってタグを切断後、陰イオン交換クロマトグラフィーにより精製 FperFFase を得た。ハンギングドロップ蒸気拡散法により結晶化し、フルクトースを含む溶液にソーキングした結晶を用いて、X線回折強度測定を行った。

[結果] FperFFase とフルクトースとの複合体の立体構造を 2.0-Å 分解能で決定した。FperFFase は、他の GH32 酵素と同様、N 末端側の β -プロペラドメインおよび C 末端側の β -サンドイッチドメインから構成されていた。また、フルクトースは活性中心に 1 分子結合していることが分かった。FperFFase の活性中心には、他の酵素では見られないトリプトファン残基が存在し、1-kestose は結合しにくいような構造であることが判明した。

**緑膿菌由来の酸素結合タンパク質
マイクロヘムエリスリンの構造解析**
**Structural analysis of microhemerythrin, an oxygen-
binding protein from *Pseudomonas aeruginosa***

南本晃希¹, 北西健一², 海野昌喜³

1 茨城大工、2 東京理大理、3 茨城大フロンティア

【緒言】 タンパク質ヘムエリスリン(Hr)は、海洋無脊椎動物や一部の環形動物がもつ酸素運搬タンパク質である。この Hr の単量体は X 線結晶構造解析により 4 つの α ヘリックスの中心に二鉄が酸素に架橋された構造^[1]をもち、還元型、酸素結合型、酸化型の酸素結合様式^[2]が提唱されている。しかし、X 線構造解析では水素原子の可視化が難しくこの結合様式を実験的に見ることは難しい。そこで、我々は *T. dyscrita* 由来の Hr を用いて水素原子可視化が可能な中性子構造解析を目指した。しかし、実験等からこの Hr は中性子構造解析に向かないと判断した。

そこで、最近になり発見された緑膿菌由来のヘムエリスリン(マイクロヘムエリスリン: Mhr)で中性子構造解析を行うことにした。Mhr の構造を明らかにすることは Hr の酸素結合様式を明らかにし、同時に緑膿菌の増殖を抑えるのに新たな抗菌薬に変わる酸素結合阻害剤の開発などにつながることを期待される。

この Mhr については X 線結晶構造さえも未報告であることから本研究では、そこから取り掛かった。

【実験】大腸菌発現系で Mhr の遺伝子を発現し、Ni アフィニティ及びゲル濾過カラムクロマトグラフィーによって精製し、PEG を組成に含むリザーバーを用いてシットティングドロップ蒸気拡散法で結晶化した。得られた結晶からスイスの SLS での X 線回折データをもとに X 線結晶構造解析を行った。

【結果】結晶化スクリーニングとその条件の最適化の結果、酸化型及び azide 結合型 Mhr の結晶を得ることができた。、酸化型 Mhr の結晶から最高分解能 2.47 Å の X 線回折データを得ることに成功し、鉄の異常散乱を用いた方法で構造を決定した。Mhr はゲル濾過分析により単量体と予測されており、非対称単位には 2 分子が存在した。得られた構造は他の Hr と同様に 4 つの α ヘリックスに鉄二核中心の構造をもち、二鉄は 5 つのヒスチジン、グルタミン酸とアスパラギン酸と配位していることを確認した。

[1] Margaret A. H., et al. (1991) J. Mol. Biol., 218, 583-593

[2] Kelvin H.-C. C. et al. (2015) J. Inorg. Biochem., 150, 81-89

BL-1A, BL-5A, BL-17A, PFAR NE-3A, PFAR NW12

KEK における日常的な全自動測定システムの利用 Daily use of full automated measurement system in KEK

篠田 晃¹, 山田 悠介¹, 平木 雅彦², 松垣 直宏¹, 千田 俊哉¹

1 KEK・物構研, 2 KEK・機械工学センター

全自動測定システムではサンプルを結晶交換ロボット(PAM)で次々と交換し、自動でセンタリング、スナップショットを測定し反射を評価し一定以上の分解能があればデータセットの測定を行う。KEK では 2018 年度から全自動システム(SIROCC)を一般ユーザーに公開し運用してきた。公開当初こそは全自動測定用ビームタイムでのみ全自動測定を受け付けていたが、現在では来所実験、リモート実験、ラピッド測定(全自動測定用ビームタイム)のいずれでも全自動測定を利用する事が可能となっている。また、2020 年はコロナ禍で来所実験が減り、全自動測定を利用するユーザーが増加した。特にラピッド測定を利用するユーザーが増加したことで 1 つのビームタイム内に複数のユーザーのサンプルを連続して測定可能となり、ビームタイムの利用効率が改善された。自動測定に持ち込まれる多数のドライシッパーや測定データを保存する HDD を効率よく、また間違いなく扱うためにユーザー毎の測定とドライシッパー及び HDD を QR タグで紐付けを行っている。

自動測定システムはユーザーからの要望に応じてアップデートを繰り返している。これまでにループ位置が画面外に大きくズレている場合にセンタリングが失敗する事例が一日に数例発生していたが、2020 年冬のアップデートで画面外に外れたループに対しても画面の中心付近に移動させるシステムを導入して改善している。また、複数の要望があった1つのループ内に複数の結晶がある場合にも反射の出る複数結晶からデータセットを取得する測定システムを開発しており 2021 年から利用可能となっている。同時期に small wedge 測定にも対応し、特に BL-1A の長波長と小さなビームを利用した実験に特に有効であると考えられる。

今後ともより使いやすい自動測定システムを提供出来るよう開発を進めていく予定である。

リボソーム A サイトは tRNA をどう正確に受け入れるのか How does A site of ribosome accept tRNA precisely?

○丹澤豪人^{1,2}, Matthieu G. Gagnon²

¹大阪大学蛋白質研究所, ²テキサス州立大学医学部

全ての生物での翻訳開始段階において、開始 tRNA のアンチコドン UAC は原則 P site の AUG 開始コドンを認識し相互作用して、タンパク質合成を開始する。しかしながら、開始 tRNA は非 AUG コドンからも翻訳を開始することができる。真正細菌では、GUG と UUG は近同族 (near-cognate) 開始コドンとして存在し、全遺伝子の 1 割以上で使用されている。これら 3 種類の開始コドンに加えて、存在数が少ないながらも CUG, AUU, AUC, AUA も非同族 (non-cognate) 開始コドンとして知られている。しかしながら、P-site 上における AUC 開始コドン認識の X 線結晶構造解析がこれまでに報告されている唯一の先行研究であるため、非 AUG 開始コドン認識に対する理解は充分とは言えない。

近年のリボソームの生化学解析により、mRNA の A/P site のコドンのねじれ (kink) に配位した Mg^{2+} イオンが A site のコドン位置を安定化させることが示唆されたが、その詳細な機能については未だ明らかにされていない。

本研究では *Thermus thermophilus* 由来の 70S リボソーム・AUG/非 AUG mRNA・tRNA^{fMet} 複合体を X 線結晶構造解析を用いて明らかにし、翻訳開始段階における P site 上での非 AUG 開始コドンの解読メカニズムの洞察を提供する。本発表では特に非 AUG コドン-アンチコドン相互作用の詳細を紹介するとともに、非 AUG コドンと kink- Mg^{2+} の関係から、A site コドンの構造的安定性に対する P site がもたらす影響について議論する。

硫酸アンモニウムによるタンパク質の結晶化に対する静電ポテンシャルの影響

Influence of Electrostatic Potentials on the Proteins Crystallization by Ammonium Sulfate

郭 艶¹、瞿 良¹、西田 紀貴¹、星野 忠次¹

¹ 千葉大学大学院薬学研究院 薬品物理化学研究室

Aim: Ammonium sulfate (AS) and polyethylene glycol (PEG) are popular precipitants in protein crystal growth. Some proteins are easily crystallized by AS, while others are not. In this work, we examined the electrostatic potentials for 140 kinds of protein structures to clarify the reason for precipitant preference in protein crystallization. Among the 140 structures, 100 were grown by AS at high concentrations, and 10 were by AS at low concentrations. For comparison, 20 structures were crystallized by PEGs, 6 were by high concentrations of sodium formate, and the rest 4 were by glycerol, ethylene glycol, and sodium chloride. The difference in the shape of electrostatic potential was quantitatively evaluated. Based on the information of the electrostatic potential on crystal growth, we attempted the AS crystallization for a protein whose crystal structure was obtained by the PEG-growth in a previous report. Furthermore, the molecular arrangement in the crystal packing was contrasted to the iso-surfaces of electrostatic potentials.

Results: For the proteins preferably crystallized by AS at high concentrations, the iso-surfaces of the electrostatic potentials displayed a common shape that the positive and negative areas were distinctly separated and their contact area was neat. On the contrary, the separation between the positive and negative areas was unclear for the proteins that are preferably crystallized by PEGs. These findings suggested that AS-crystallization was possible even for a PEG-crystallized protein when the electrostatic potential exhibited a clear separation between the positive and negative areas. The relationship between the electrostatic potential and the molecular packing in the crystal indicated no overlap between the large value areas of electrostatic potential and the contact sites of protein molecules. AS ions tended to gather at the areas where the absolute values of the electrostatic potential were high. Protein molecules made contact with the surrounding molecules in the areas where the electrostatic potential were low. Hence, the shape of the electrostatic potential was highly responsible for the molecular arrangement in crystal and the preference of precipitant in the crystal growth. Further, we attempted to

estimate the shape of the electrostatic potentials quantitatively. The estimation indicated that the amplitude of the averaged separation of the electrostatic potential was high for the proteins that are preferably crystallized by the strongly hydrated ions like AS.

PF-BL1A、PF-BL5A、PF-BL17A、AR-NW12A、AR-NE3

マウス IFN α 結晶構造と受容体相互作用残基の同定 Crystal structure of mouse IFN α and identification of a receptor-interacting residue

○渡邊 ほのか^{1,2}、和田 俊樹³、小内 伸幸³、海野 昌喜^{1,2}

1 茨城大院理工、2 茨城大 iFRC、3 金沢医科大免疫学

抗ウイルス免疫に関与する形質細胞様樹状細胞(pDC)の過剰反応によるインターフェロン(IFN) α の異常な分泌は、自己免疫疾患の増悪化に影響する。近年、pDC における IFN α 分泌に関わるキャリア分子として Sortilin が同定され¹、Sortilin の pH 依存的二量体化が IFN α 分泌に何らかの形で関わっていることが明らかになった²。我々はこれまでにマウス Sortilin (mSortilin)二量体の結晶構造解析に成功した²が、Sortilin の pH 依存的な構造変化や IFN α の分泌機構との相関には不明な点が残る。そこで、本研究ではマウス Sortilin-IFN α (mSortilin-IFN α)複合体の X 線結晶構造解析によって IFN α の分泌機構を原子レベルで解明することを目的としている。

まず、マウス IFN α (mIFN α)の結晶構造を 2.1Å 分解能で決定し、ヒト IFN α や IFN β との構造的差異やシグナル伝達時の構造変化を明らかにした。次に、mSortilin と mIFN α の共結晶化を行い、酸性条件下で得られた結晶の電気泳動により複合体が形成されていることを示唆する結果を得た。その結晶化条件を精密化し、3.0 Å 程度の X 線回折強度データを収集することが出来たが、構造解析の結果、ほぼ同一条件下で mSortilin と mIFN α がそれぞれ単独で結晶化していることが明らかになった。その後、新たな条件を探索しても同様の条件でしか結晶は得られず、複合体の構造は未だ得られていない。そこでドッキングシミュレーションにより mSortilin と mIFN α の相互作用部位や様式を予測した結果、mIFN α は二量体 mSortilin とは相互作用しにくく、単量体 mSortilin と相互作用することが示唆された。特に mIFN α の Arg22 が重要な残基であることが示唆され、この残基を欠損させた変異体の細胞内分泌をフローサイトメトリーで解析した。その結果、R22A 変異体の細胞内分泌量が野生型と比較して明らかに増加し、mIFN α の Arg22 が mSortilin との相互作用に寄与していることが示唆された。

今後、Arg22 の相互作用との相関を解析することで親和性を増大した mSortilin-IFN α 複合体の X 線結晶構造解析が期待できる。

本発表では、分泌に重要なアミノ酸残基の同定に至るまでの研究成果を報告する。

【参考文献】

1. Yabe-Wada T., et al., *Sci. Rep.* 6, 26566 (2016)
2. Yabe-Wada T., et al., *FEBS. Lett.* 592, 2647–2657 (2018)

安定保存型グルコースイソメラーゼのソーキングによる基質交換

Substrate exchange by soaking of stable-preserved glucose isomerase

石黒陽香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

[緒言]

グルコースイソメラーゼはアルドース—ケトース間の異性化を触媒する金属酵素であり、商業的には、甘味料やバイオ燃料の生産に重要な役割を果たしている。また、グルコースイソメラーゼは、X線や中性子回折実験などにおいて、標準タンパク質として使用されている。しかし、現在容易に入手できるグルコースイソメラーゼには、安定化阻害剤のソルビトールが導入されており、そのままで自由には使用できない。本研究で用いた、NagaseChemteX社のSPEZYME GIpfのグルコースイソメラーゼ溶液にもソルビトールが入っている。そこでまずは、グルコースをソーキングすることで、基質であるソルビトールとグルコースの基質交換を目指した。

[実験方法]

NagaseChemteX社から入手した SPEZYME GIpfを用いて作成したグルコースイソメラーゼ結晶を含むドロップ 14μL に、最終糖濃度が 500mM となるように、2.5M のグルコース溶液を 2.8μL 加えた。ソーキングをしていない GI 結晶(GI-original)と、グルコースをソーキングした GI-Glo 複合体結晶(GI-Glo)の低温X線回折実験を PF/AR-NE3A にて自動測定で行った。

[実験結果]

GI-original の基質であるソルビトールは、アルデヒド基を持たないため、直鎖状構造しかとりえない。一方で、ソーキングしたグルコースはアルデヒド基を持つため、環状構造も直鎖状構造もとるが、X線回折実験によって得られた差フーリエマップより、直鎖状構造であると推測された。また、直鎖状グルコース(PDB ID:3KCO)とソルビトール(PDB ID:4DVO)のグルコースイソメラーゼ複合体中性子モデルに対して今回測定した GI-Glo の差フーリエマップを比べたところ、グルコースのアルデヒド基の C1 付近の電子密度が認められたため、グルコースに交換された可能性が示唆された。

In situ データ測定によって得られたタンパク質 X 線回折データ の解析

Structure determination from datasets collected with the in situ data collection system at BL-17A

菅原隆広^{1,2}、山田悠介^{1,2}、田辺幹雄^{1,2}、加藤龍一^{1,2}、千田俊哉^{1,2}

1. 総研大・高エネルギー加速器科学研究所、2. KEK・IMSS・構造生物学
研究センター

E-mail: tsugawa@post.kek.jp

X 線結晶構造解析はタンパク質の 3 次元構造を原子レベルで解析することができる手法のひとつであり、構造生物学において重要な解析方法である。典型的な X 線結晶構造解析の流れは以下の通りである。(1)結晶化プレート内でタンパク質を結晶化する、(2)結晶化プレートから単一の結晶を取り出し凍結する、(3)凍結結晶を X 線回折計へマウントし、低温冷却下で X 線回折データ収集を行う、(4)位相決定、電子密度図計算と分子モデル構築などのデータ解析を行う。この流れにおいてはいくつかの課題が挙げられる。まず(2)の結晶の取り出しと凍結では結晶に負担をかけ、得られる回折像に影響を与えるおそれがある。加えて、結晶の取り出しが困難な結晶化法もあるため、その場合測定が困難となってしまう。また、結晶を一つずつ回折計にセットしていくため、大量の結晶の結晶性を調査したい場合には大きな律速となる。そこで、我々はこれらの課題を解消するため、結晶をプレートから取り出さずに X 線照射実験を行う in situ データ測定法の開発を行っている。通常回折データ収集は低温下で行われるのに対して、この in situ データ測定では室温下で行われる。この影響を調べるため、複数のタンパク結晶の in situ データ測定で得られたデータを解析し、低温下の測定で得られた構造との比較を行った。回折データの処理に KAMO を用いた結果、タンパク質 A では最外殻 2.12~2.0 Å で $I/\sigma=1.12$ 、 $R_{meas}=155.5$ 、 $CC1/2=55.6$ となる強度データを得ることが出来た。一方、タンパク質 B では、最外殻 2.12~2.0 Å で $I/\sigma=2.51$ 、 $R_{meas}=116.5$ 、 $CC1/2=90.6$ となる強度データを得ることが出来た。さらに構造比較の結果、全体構造に違いはないものの、いくつかのアミノ酸残基の側鎖でコンフォメーションに違いが見られた。

ディープラーニングを用いたリガンドとタンパク質の結合解析 Analyzing ligand-binding of protein with deep learning

○Zhizhen Xu¹, Jian Yu¹, Toyoyuki Ose¹, Min Yao¹

¹ Graduate School of Life Science, Hokkaido University

The binding mechanisms between proteins and ligand are central to clarifying the function of proteins, allowing cells to sense their surroundings and respond appropriately. Thus, the recognition of binding possibility is of great importance to many different fields, such as drug discovery and enzyme design.

The experimental assay is the approach for analyzing the characterization of ligand-protein interactions of a possible ligand. However, it is daunting due to the enormous costs and time involved. The method of machine-learning-based binding-analysis *in silicon* is rapidly evolving to alleviate those pressures with the recent increase in protein-ligand interaction and structure datasets. Deep learning architectures such as deep neural network, can learn some low-level-simple features in the shallow layers. Then the low-level features will be moved to higher-level features in the deeper layers. This characteristic allows them to perform better feature extraction and pattern recognition. By now, deep learning has shown performance matching or even exceeding the other machine learning methods.

Here, we developed a tool by using deep learning to analyze the ligand-binding of protein. We have completed the construction of neural network and obtained good prediction performance of binding ability (Figure).

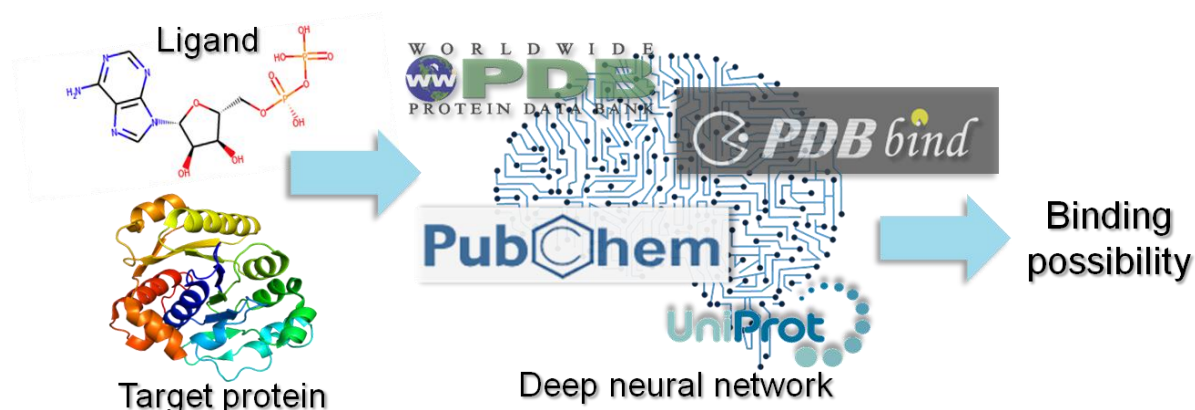
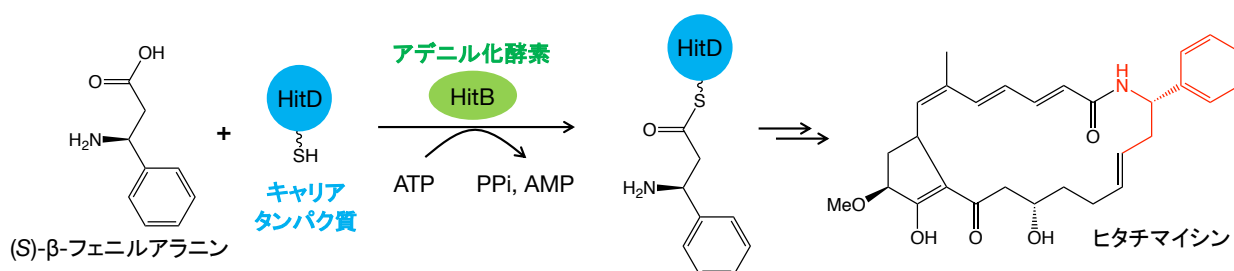


Figure. The sketch of analyzing the ligand-binding with deep learning.

マクロラクタム抗生物質ヒタチマイシン生合成における アデニル化酵素とキャリアタンパク質間相互認識機構 Recognition between adenylation enzyme and carrier protein in the biosynthesis of macrolactam antibiotic hitachimycin

千菅太一¹、宮永顕正¹、栗原将平¹、安達成彦²、川崎政人²、守屋俊夫²、
千田俊哉²、工藤史貴¹、江口正¹

1 東工大・理学院 2 KEK・物構研・構造生物



ヒタチマイシンは放線菌 *Streptomyces scabrisporus* KM-4927 が生産するマクロラクタム抗生物質であり、HeLa 細胞に対する細胞毒性やグラム陽性菌・真菌への生物活性を示す。ヒタチマイシンの生合成では、アデニル化酵素 HitB が生合成開始基質である(S)-β-フェニルアラニンを選択し、キャリアプロテイン (CP) HitD へと受け渡す反応を触媒する。細胞内という複雑系においてヒタチマイシンが生合成されるには共存する様々な CP のうちから HitD のみを HitB が選び取る必要があるが、このタンパク質間の相互認識機構は明らかとなっていなかった。

HitB-HitD 間の相互認識は両タンパク質間の表面相互作用によると予想されるが、生合成開始基質受け渡しの瞬間にのみタンパク質同士の接触がなされる性質上、その相互作用は非常に弱く解析は困難と考えられた。そこで、本研究では、HitB-HitD が相互作用した瞬間を捉えるため、タンパク質間を共有結合で結ぶクロスリンク反応により HitB-HitD 複合体を調製、その構造解析を基に相互認識機構の解明を目指した。

まず、反応性官能基を有する合成プローブを結合させた修飾 HitD を調製し、HitB と反応させることによりクロスリンク複合体を得た。このクロスリンク複合体について X 線結晶構造解析¹ およびクライオ電子顕微鏡での単粒子解析を行い、HitB-HitD 間の相互認識機構を明らかとすることに成功した。

[1] A. Miyanaga, *et al.*, *ACS Chem Biol.*, **2020**, 15, 1808-1812.

脂質抗原提示分子 CD1b の X 線結晶構造解析 X-ray crystal structure analysis of lipid antigen presenting molecule CD1b

Cong Tian¹、Hiroki Kusaka¹、Takashi Tadokoro¹、Shunsuke Kita¹ and Katsumi Maenaka¹

¹ Hokkaido University, Faculty of Pharmaceutical Science

CD1b is one of glycoproteins expressed on surfaces of various antigen-presenting cells. CD1b is related to Major Histocompatibility Complex (MHC) class I molecules, and is involved in the presentation of lipid and lipid-based molecules to activate T cells. Classical MHC class I molecules can present peptide antigens and trigger adaptive immunity. On the other hand, MHC-independent adaptive immune system is also necessary for effective host defense, therefore, human CD1b molecule is responsible for such an immune response. In this presentation, we will report the method for preparing CD1b proteins, and the X-ray crystallographic analysis of CD1b.

Human CD1b ectodomain was prepared using the silkworm-baculovirus expression system. CD1b forms a heterodimer with β -2-microglobulin (β 2m), which is essential for proper folding and stability of CD1 proteins. To make stable CD1b proteins, the C-terminal residue of CD1b was fused with the N-terminal residue of β 2m to form a single chain CD1b (scCD1b). The purified scCD1b protein was successfully crystallized using commercially available crystallization screening kit. The X-ray diffraction experiment was performed at BL-17A at Photon Factory in Tsukuba. The X-ray diffraction dataset up to 2.5 Å was collected and the structure of scCD1b was solved by molecular replacement method. The electron density map of scCD1b showed the presence of endogenous ligand in binding pocket, which was co-purified from silkworm hemolymph. The details of scCD1b structure are discussed in the poster presentation.

ユーザーからの溶液小角散乱装置遠隔操作テスト報告 — 新型コロナウイルスを想定した 新しい生活様式の実践を目指して —

**User report on remotely operate control trial for
solution small angle scattering device with the aim of
executing the New Normal style against COVID-19.**

相澤秀樹
摂南大薬

2019 年末頃から始まった新型コロナウイルス(SARS-CoV-2)の感染によって引き起こされる急性呼吸器疾患(COVID-19)の世界的流行が続いており、with/after コロナにおける新しい生活様式(New Normal)が求められている。高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所(IMSS)放射光実験施設(フotonファクトリー:PF)(茨城県つくば市)の2020年第1期の運転は一旦中止となったが、6月18日から30日の期間についてはテストビームタイムとして運転が再開された。6月26日に摂南大学薬学部(大阪府枚方市)からPFの小角散乱ビームラインBL-10C(茨城県つくば市)へ、KEKが提供するインターネットに跨ってプライベートネットワークを拡張する技術 Virtual Private Network(VPN)と Microsoft 社が提供するコンピューター同士をネットワークで接続することで遠隔操作を可能としたリモートデスクトップ機能を利用して接続し、溶液小角散乱装置の遠隔操作テストを実施した。

このテストは、試料などは事前に PF に送付し、測定装置のセッティングからビームラインでの現地における試料に関する実験操作は PF スタッフが行い、測定操作を摂南大学薬学部から遠隔操作で行うものである。測定結果はネットワークを介してダウンロードし、即座に解析を行なった。本発表においては、遠隔操作テストの概要を説明するとともに、遠隔操作での測定制御下で直鎖状の界面活性剤 Octaethylene glycol monododecyl ether(OEM)水溶液を測定し、OEM ミセルの構造を解明したので発表する。

さらに実際に実施してみて、ユーザーの立場から現状の溶液小角散乱装置の遠隔操作についての問題点を指摘し、その改善点を提案するとともに、with/after コロナにおける新しい生活様式にあった溶液小角散乱実験手法を提案したい。

生きた細胞上の GPCR のミリ秒-マイクロ秒ダイナミクス Milli- to microsecond dynamics of Single GPCR in Living Cells

藤村章子¹、石原正輝^{1,2}、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}、関口博史⁵、三尾和弘¹、佐々木裕次^{1,2}

1 産総研-東大 OIL、2 東大院新領域、3 KEK、4 自治医大、5 JASRI

GPCR (G protein-coupled receptors) は細胞外のリガンドと結合し、G タンパク質を介することでシグナルを細胞内に伝達し、細胞の興奮状態や生理機能の調整を行っている巨大なタンパク質群である。GPCR に結合し活性化するリガンドには、光感受性化合物、臭気、フェロモン、ホルモン、神経伝達物質などがある。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、生命活動にとって非常に重要なタンパク質群と言える。しかし、GPCR の機能・構造の研究とは対照的に、シグナル伝達時の分子内部動態について実験的な知見はほとんどない。

本研究では DXT (Diffracted X-ray Tracking) および、DXB (Diffracted X-ray Blinking) という手法を用いて、生きた細胞上の GPCR1 分子の内部運動計測を行った。DXT 法は金ナノ結晶を標識したタンパク質分子に白色 X 線を照射し、得られる回折点の動きをトラッキングすることで、分子内部運動を測定する1分子計測法である。特にマイクロ秒域の時間分解能での測定に使用される。一方で DXB 法は単色 X 線を使用するため、回折点のトラッキングはできないが、ピクセルごとの輝度の揺らぎから分子内部運動の評価を行う手法である。DXB 法ではサンプルへのダメージを抑えられるため、長時間の測定が可能となる。本研究では異なる 2 つの時間軸で測定した。短い時間スケールでの実験 (100 μ s/frame) として DXT を SPring-8 (BL40XU) で行い、長い時間スケールでの実験 (100 ms/frame) として DXB を KEK (PF-AR NW14A) にて行った。測定試料は、HEK293F 細胞に発現させたセロトニン受容体 (5-HT_{2A})とし、金ナノ結晶は、セロトニン受容体の N 末端に挿入した FLAG タグに対する抗体に結合させた。

サブミリ秒領域の短い時間スケールでは、リガンドの存在下において GPCR の分子内部運動が遅くなり、分子が安定化することが示された。この差は細胞上でのねじれ方向の運動解析により明確になった。一方で、サブ秒領域での長い時間スケールでは、逆にリガンド存在下において GPCR の分子内部運動が激しくなるという結果が得られた。異なる時間軸で運動が逆転するという興味深い現象は、GPCR とリガンドの会合、及び GPCR と G タンパク質に代表される細胞内分子との相互作用を反映しているものと考えられた。

SEC-iCM-SANS による抗体分子の精密構造解析 High-precision structural analysis of antibody molecules by SEC-iCM-SANS

佐藤信浩¹、與語理那^{2,3,4}、谷中冴子^{2,3,4}、Anne Martel⁵、Lionel Porcar⁵、
守島健¹、井上倫太郎¹、富永大輝⁶、有森貴夫⁷、高木淳一⁷、
杉山正明¹、加藤晃一^{2,3,4}

1 京大複合研、2 分子研、3 生命創成探究センター、4 名市大院薬、
5 ILL、6 CROSS、7 阪大蛋白研

X線や中性子線をプローブとする小角散乱法は、溶液中の生体分子構造を解析するための強力な実験手法として広く用いられているが、凝集体の形成や解離成分の混入により、しばしば対象分子の構造決定に支障をきたす場合がある。目的外成分を除去し対象分子単独の測定を可能とするために、小角散乱 (SAS) 測定にインラインのサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を組み合わせた SEC-SAS 法が近年急速に発展しつつある。一方、中性子小角散乱 (SANS) においては、試料の重水素化により、複合体中の部分構造に対応する散乱を選択的に抽出して解析するコントラスト変調法が広く利用されてきた。これまでは 40%重水溶媒中で軽水素化タンパク質を不可視化し、重水素化したタンパク質の選択的観測を行う手法が用いられてきた。我々はこの手法を一步進め、非干渉性散乱の少ない 100%重水中で重水素化率 75%のタンパク質を不可視化し、軽水素化タンパク質を選択測定する逆転コントラストマッチング法 (iCM-SANS) により、様々なタンパク質複合体の部分構造解析に成功してきた [1–3]。これらの凝集除去法と選択測定法を統合した SEC-iCM-SANS 法を用いることにより、溶液中の生体高分子複合体中に対して、より精密な部分構造解析が可能になるものと期待される。そこで、本研究では、抗体分子をモデル系として SEC-iCM-SANS によるタンパク質会合体の選択的部分構造解析を実施しその有効性を明らかにするとともに、X線小角散乱 (SAXS) や分析超遠心 (AUC) などの手法を相補的に用いることにより、生体分子の精密構造解析を実現する実験的手法を確立した[4]ので、その結果について報告する。

- [1] M. Sugiyama *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **47** (2014) 430–435.
- [2] M. Sugiyama *et al.*, *Sci. Rep.*, **6** (2016) 35567.
- [3] R. Inoue *et al.*, *Sci. Rep.*, *in press*.
- [4] N. Sato, R. Yogo *et al.*, *J. Biochem.*, *in press*.

中性子散乱解析を目指した タンパク質試料調製技術の確立

Establishment of protein sample preparation technology for Neutron Scattering

奥田 綾, 井上 倫太郎, 守島 健, 清水 将裕, 佐藤 信浩, 裏出 令子,
杉山 正明
京都大学複合原子力科学研究所

様々な生命現象を担う生体高分子であるタンパク質の機能発現の場は細胞内、つまり溶液環境であり、複数種類のタンパク質が存在する多成分系である。そのような条件を再現した環境での構造解析には溶液散乱の手法が有効である。特に、多成分系で特定のタンパク質のみを選択的に構造解析するには、軽水素と重水素の散乱長が大きく異なる中性子散乱の特長を利用した「逆転コントラスト同調中性子小角散乱法 (iCM-SANS)」が有効である。本手法では重水素化タンパク質と軽水素化タンパク質を重水溶媒中で観察することで重水素化タンパク質がコントラストマッチングにより散乱的に不可視となり、軽水素化タンパク質の散乱だけを抽出することが可能である。この解析には重水素化率が 75%に精密に制御されたタンパク質を調製する必要がある。

我々は大腸菌発現系を用いて 75%重水素化タンパク質を調製し、さらに、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) を用いた質量分析により、タンパク質の重水素化率を簡便かつ迅速に測定する手法を確立した。また、測定に使用する重水溶媒の D_2O/H_2O 比率をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)により精密かつ簡便に測定する手法も併せて確立した。以上の技術を用いることで、正確なタンパク質の重水素化率と重水溶媒の D_2O/H_2O 比率が得られ、重水素化タンパク質を非常に良好にマッチアウトさせることが可能となった。

さらに、本手法をタンパク質の多成分系のみならず、タンパク質の特定領域 (ドメイン)にのみ着目した構造解析に適応するために現在開発を進めている技術についても報告する。

タンパク質結晶構造解析ビームライン AR-NW12A における 顕微分光装置の利用について

The Use of Spectroscopic System at Protein Crystallography beamline 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 構造生物学研究センター

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として利用されている。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。これら X 線結晶構造解析法と振動分光法は相補的な手法として、タンパク質の機能メカニズム解析研究に用いられてきた。KEK-PF のタンパク質結晶構造解析ビームライン AR-NW12A では、X 線結晶構造解析法と振動分光法が同時に利用可能な拠点形成のため分光装置の開発及び開発・利用環境の整備を行ってきた。現在では、ビームライン側室であるレーザーブースに設置した、オフライン紫外・可視吸収測定装置やラマン分光装置が稼働を開始し、ユーザー利用に供している。装置の利用を進めていくにつれ、いくつかの問題も発生しており、その一つが結晶の厚みや霜による測定精度への影響である。結晶の厚みや霜によって、スペクトルのノイズやバックグラウンドが増加し、ピークの検出が困難なケースが生じている。この問題を解決するため、深紫外レーザーを用いた結晶加工装置を導入し、結晶サイズの調整や結晶周りについた霜を取り除き、バックグラウンドやノイズの影響を最小限に抑えた測定が可能となっている。

本ポスターでは、オフライン分光装置の利用について、最近の利用例とともに紹介する。また、現在開発を進めているオンライン分光装置の進捗についても紹介する。

熱処理した食品タンパク質の溶液物性 Solution properties of a heat-treated food protein

渡邊 康

農業・食品産業技術総合研究機構(農研機構)

食品産業などのタンパク質の関与する分野において、タンパク質の溶液物性は重要である。熱処理によりタンパク質は変性温度以上で構造変化するので、放射光溶液X線散乱測定により食品タンパク質の熱処理後の溶存状態について報告する。

放射光溶液X線散乱測定装置は、BL10C (X線波長 : 0.1488 nm、試料検出器間距離 : 1.98 m) を利用した。中性低イオン強度溶媒における熱処理後の溶存状態解析の対象は、モデル食品タンパク質として卵白アルブミンとした。クロマトグラフィー分離直後の時分割散乱測定 (3分毎) よりタンパク質溶出分子の散乱データを得ることができ、熱処理後の可溶性会合分子のサイズと分子量を計算した。フラクタル次元の評価から熱処理後の可溶性分子は直鎖状の分子形状で表面構造は天然構造と相似的ななめらかさをもつ会合体であり、クラツキープロットから、天然状態とランダムコイル状態と異なる構造であることが示唆された。

ミュオンによるセリンプロテアーゼ加水分解反応の追跡 Study of serine protease hydrolysis by muon

小柳文哉¹、清谷多美子²、新村信雄³、田中伊知朗¹

中村惇平⁴、西村昇一郎⁴、幸田章宏⁴

1 茨城大院理工、2 昭和薬科大、3 茨城大工、4 KEK

酵素タンパク質セリンプロテアーゼの加水分解反応では、触媒基トリオ Ser195、His57、Asp102 の触媒機構で電子・プロトン移動が発生していると推測される。本研究では、触媒機構による電子・プロトン移動に起因する内部磁場を、正ミュオンによる μ SR 実験を用いて調べた。

測定試料は、トリプシンと、その阻害剤であるリマ豆由来トリプシンインヒビター (LBTI) の複合体を、重量比で水分量 0%、20%、50% に調整した 3 種類を用いた。この系については、阻害剤によりタンパク質の加水分解反応は阻止されるが、触媒基トリオ周辺の電子・プロトン移動が常時生じていることが示されている^[1]。測定条件は温度を常温の 300K および低温の 200K で、印加磁場は縦磁場 (LF) = 0~100G、横磁場 (TF) = 20G で行った。

測定データを比較したところ、水分量によって緩和の様子に違いが観測された (Fig.1)。電子・プロトン移動が発生しているとされる水分量 50%、300K の条件について、*musrfit* で詳細を調べると Fig.2 を得て、内部磁場は 5~10G と推定された。これは、以前計算した内部磁場の大きさ (約 1G) とほぼ同じオーダーであった^[2]。

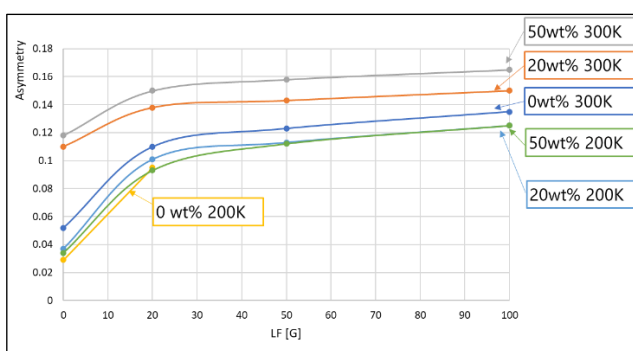


Fig.1 LF 依存 Asymmetry (at 20 μ s) の水分量による違い

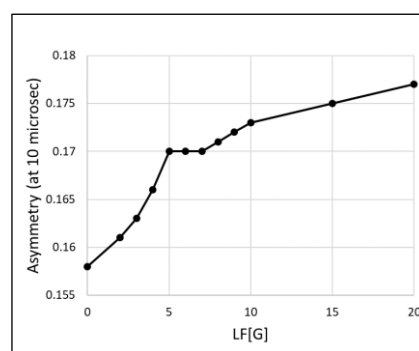


Fig.2 水分量 50%、300K の LF 依存 Asymmetry

[1] K. Kawamura, *et al.*, *Acta Cryst.* **D67**, 140–148, (2011)

[2] M. Kobayashi, *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **8**, 033006 (2015)

DXB 法を用いた不凍タンパク質結晶の内部分子動態計測 Molecular motion of antifreeze protein in crystal measured by Diffracted X-ray Blinking

新井達也¹、倉持昌弘¹、三尾和弘²、佐々木裕次^{1,2}

1 東京大学新領域、2 産総研－東大 OIL

不凍タンパク質(Antifreeze protein: AFP)は、低温環境の生物が生産する生体保護物質であり、氷結晶に結合する機能を持つ。これまでの X 線結晶構造解析により、AFP は疎水的な分子表面の上に氷のような構造の水和水を保持すると考えられている。しかし、AFP 自身が結晶内部においてどのような分子動態を示すのかは、よく分かっていない。本研究では、分子動態計測法である DXB (Diffracted X-ray Blinking)を用いて、タンパク質結晶内部の AFP 分子の動態を計測することにした。本研究で使用したナガガジ由来の AFP の結晶を図 1A に示す。DXB は測定した X 線回折強度の揺らぎから自己相関関数を用いてサンプル分子の運動性を測定する手法である (図 1B,C)。X 線回折は 50 ms×2000 frame の露光時間で測定し、検出器には実験室では PILATUS3 R 200K-A、PF-AR NW12A では PILATUS-3M を使用した。

AFP 結晶の分子動態の温度依存性を図 2 に示す。このボックスプロットの y 軸、減衰係数は分子の動態の大きさを表す。温度低下と共に AFP の分子動態が増加するという通常のブラウン運動とは逆の結果が、実験室と放射光施設の双方で得られた。AFP は分子の内部と表面ともに非常に疎水的であり、一般的に疎水性相互作用は低温において減少することが知られている。つまり、**AFP 分子は低温においてより大きく揺らいでおり、このような分子の揺らぎが、氷結晶結合機能に重要な要素であると考えられる。**

これまでの DXB 法では、サンプル分子に対して金ナノ結晶を標識し間接的に分子運動を測定していたが、本研究は結晶自身の構成分子の揺らぎを直接計測した初めての例である。今後、様々な結晶性物質への応用が期待される。

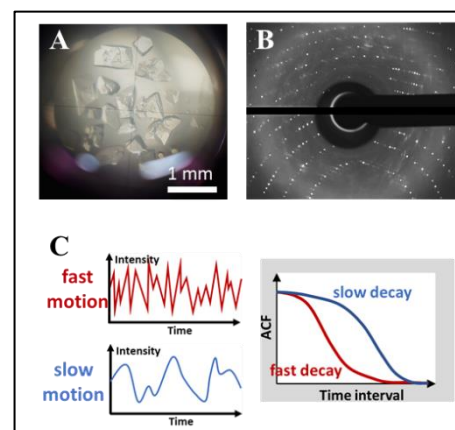


図 1. AFP 結晶ディフラクション(A, B)と DXB 解析のイメージ図(C).

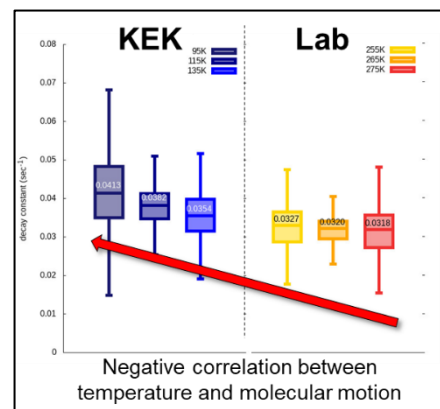


図 2. AFP 結晶の ACF 解析による減衰係数ボックスプロット

X 線小角散乱データと分子動力学計算に基づくマルチドメインタンパク質 ER-60 の動態解析

Study on dynamics of multi-domain protein ER-60 based on multi-scale simulations and small angle X-ray scattering data

清水将裕、奥田綾、守島健、佐藤信浩、井上倫太郎、裏出令子、杉山正明
京大複合研

X 線小角散乱 (SAXS) 測定にから得られる生体分子の散乱プロファイルは、そのメソ・ナノスケールの構造情報を有している。加えて、SAXS プロファイルには試料中の全分子から散乱が寄与しているため、生体分子の構造アンサンブルを解明するための重要な手がかりとなる。

そこで我々は、分子の挙動を視覚的に解析可能な分子動力学計算を用い、SAXS プロファイルが示す生体分子の構造アンサンブルを近原子解像度で解明する手法の確立を目指している。

本研究では 4 ドメインから構成されるマルチドメインタンパク質 ER-60 を標的とした。ER-60 は 2 つのシステインを含む活性部位を 2 か所に有し、それぞれがジスルフィド結合を形成した酸化型及び、ジスルフィド結合を形成していない還元型の 2 状態が存在する。我々の研究グループではそれぞれの SAXS プロファイルを得ており、両プロファイルには違いがみられている。そこで、分子動力学計算により、それが示す分子構造・挙動の違いの解析を進めている。

我々はマルチスケール分子動力学法のアプローチを採用し、時空間スケールの小さいドメイン内分子構造揺らぎの解析には全原子分子動力学計算を、時空間スケールの大きいドメイン間運動・ドメイン配置の解析には粗視化分子動力学計算を適用した。

全原子分子動力学計算からは酸化型 ER-60 と還元型 ER-60 の間で活性部位の構造揺らぎが異なることが明らかになったが、ER-60 の各ドメインの概形に大きな影響を及ぼすものではなかった。

粗視化分子動力学計算からは非常に多様な分子構造が現れたため、まずは個々のシミュレーションスナップショットに着目し、小角散乱データを再現する分子構造を収集した。酸化型 ER-60 の SAXS プロファイルを再現する分子構造と、還元型 ER-60 の SAXS プロファイルを再現する分子構造の間では、4 ドメインの内 α' と呼ばれるドメインの配置の違いが最も顕著であった。この結果は ER-60 の酸化状態の違いによる構造違いの傾向を反映していると考えられる。

現在は ER-60 の動態解明に向けた粗視化分子動力学計算のモデル改良に取り組んでおり、その成果についても報告する。

超遠心分析と X 線小角散乱の統合手法 (AUC-SAXS) によるタンパク質複合体の構造解析 Structural analysis of protein complex by integrative method with analytical ultracentrifugation and small-angle X-ray scattering (AUC-SAXS)

守島健¹、宮本洋祐²、清水将裕¹、柚木康弘³、奥田綾¹、佐藤信浩¹、
井上倫太郎¹、裏出令子¹、矢木宏和³、加藤晃一^{3,4,5}、杉山正明¹

1 京大複合研、2 京大院理、
3 名市大院薬、4 分子研、5 生命創成探究センター

生命現象は多種多様な生体高分子が協奏的に解離会合を繰り返すことで実現しており、それらの機能の理解には生理条件に近い多成分系における生体高分子及びその複合体の構造解析が求められる。一方、X 線小角散乱(SAXS)法は溶液中の全成分の集団平均散乱プロファイルを与えるため、多成分溶液中の目的成分の構造解析を行うためには、その散乱プロファイルを選択的に求める必要がある。この選択測定手法の一つとして、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)-SAXS 法が近年注目を集めており、生体高分子を対象とした SAXS の主流となりつつある。一方で、SEC-SAXS 法は、解離会合速度が速い平衡系では SEC で複合体を分離した直後に解離成分が生じてしまうため、複合体の散乱プロファイルを得ることができないことが問題であった。そこで、近年、溶液中の成分の存在比率が求められる超遠心分析(AUC)と SAXS を組み合わせた「AUC-SAXS」法^[1]が考案された。AUC-SAXS 法は、SEC-SAXS 法のように「試料を分離して選択的に測定する」のではなく、「多成分溶液の散乱プロファイルから目的成分の散乱プロファイルを導出する」ため、上記の問題は生じない。これまでに AUC-SAXS 法は SEC により複合体の分離が困難な解離会合平衡系に対しても適用され、複合体の散乱プロファイルの導出に成功している^[1]。しかし、生理条件に近い溶液では、「凝集を伴う解離会合平衡系」のように、より複雑な多成分系であることが多い。本研究では、AUC-SAXS 法を更に発展させ、「凝集を伴う解離会合平衡系」で形成されるタンパク質複合体の散乱プロファイルの選択的導出法の確立を行った。当日はモデル系として時計タンパク質 KaiA と KaiC の解離会合系を用い、KaiA-KaiC (AC) 複合体の散乱プロファイルの導出手順の詳細を説明する。さらに、粗視化分子動力学シミュレーションを用いて、導出された散乱プロファイルを再現する AC 複合体の構造解析を行った結果についても発表する。

[1] K. Morishima, *et al. Commun. Biol.* **3**, 294, (2020).

さつまいもの処理方法による回折パターンの変化 Changes in diffraction pattern depending on the processing method of sweet potato

星川晃範¹、渡辺万里²、山口峻英¹、高妻孝光¹

1 茨城大学, 2 茨城県農業総合センター

茨城県はさつまいもの栽培面積・生産量ともに鹿児島県に次ぐ全国第2位(2019年)の産地である。さつまいもは甘藷(かんしょ)ともいわれ、中南米原産のヒルガオ科の植物である。日本への伝来に関しては諸説あるが、中国を經由して江戸初期に伝わり、九州の薩摩にて主に栽培されていたことからその名がついたと言われている。干し芋は江戸時代に静岡県で誕生し、茨城県へは1908年に現ひたちなか市に最初に伝わったとされている。干し芋にする独特の甘みがあるが、生芋は甘くない。このことは干し芋にする過程でデンプンが何らかの糖質へ変化していると考えられる。今回、茨城県の人材育成事業の一環として、農業総合センターで試験栽培されている「べにはるか」を試料とし、様々な処理方法に対する変化について量子ビームを使って調査を行なった。今回使用したサンプルは、生芋、蒸し芋、干し芋、さらに保存処理の異なる芋から抽出されたデンプンを用意した。ここでの保存処理は、適当な温度と湿度に置くことで収穫時の芋の傷口を自然治癒させるキュアリング(curing)処理のことである。中性子用の試料に関しては重水置換処理を行った試料を別途用意し、MLFのiMATERIAで計測を行った。図1にこれらの回折パターンを示す。個体差の可能性もあるが、キュアリング処理の有無により、デンプンの回折パターンに違いがみられた。これは何らかのデンプン構造の変化を反映していると考えられる。さらにデンプンの回折パターンと同様のピークが生芋でも観測されており、生芋にはデンプンが結晶として存在していることがわかった。一方、蒸し芋と干し芋に関しては、デンプンの回折ピークは観測されおらず、デンプンの結晶は無いと考えられる。この他、重水置換しない場合の中性子回折パターンと実験室系X線、PFのBL6Aで計測した結果について合わせて報告を行う。

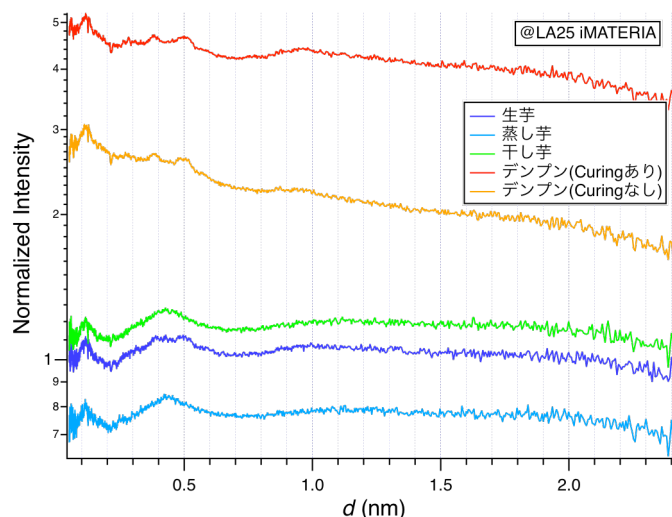


図1. さつまいもの中性子回折パターン

磁気受容蛋白質候補 ISCA1 の SAXS 解析 SAXS analysis of the magnetoreceptor candidate protein ISCA1

新井栄揮¹、清水瑠美¹、安達基泰¹、味戸聡志²、平井光博³

1 量研・量子生命科学領域、2 原子力機構、3 群馬大・院理工

近年、多くの動物種において、網膜細胞内の蛋白質クリプトクロム(CRY)を量子磁気センサーとして利用する磁覚(磁場の方位や強さを知覚する感覚)の存在が確認されている。青色光によって CRY が含有するフラビン補酵素(FAD)が励起されると、Trp から FAD へ電子が移動し、FAD と Trp で構成されるラジカル対を生じる。このラジカル対の電子ペアが外部磁場の影響を受けることで一重項状態と三重項状態の項間交差の効率が変化し、その化学反応性の変化が磁覚の要因になると推測されている [1,2]。また、CRY の磁覚への寄与は、CRY を失活したショウジョウバエが磁覚を喪失することなどから実証されている[3]。しかし、CRY が受容した磁気情報を神経系へ伝達する機構は未解明であり、磁気情報伝達を仲介する物質の探索が当該研究分野の大きな課題となっている[4]。磁覚保有種であるカワラバト由来 Fe-S クラスター輸送蛋白質 cIISCA1 は、上記仲介物質の候補の一つである[5]。カワラバト由来 cICRY4/cIISCA1 複合体は、青色光存在下において、地磁気程度の弱磁場(0.4 – 10G)に対しても配向する稀有な性質を有する[5]。我々は、cIISCA1 の溶液構造・物性を明らかにするために SAXS 解析を行った。その結果、cIISCA1 は 2 種類の構造異性体(球状の Type-A と棒状の Type-B)を形成し、Type-A は 4 量体以上の柱状の自己会合体を形成することが明らかになった。また、SAXS データと相同蛋白質の結晶構造(PDB: 2D2A、1R94、1X0G)に基づいた分子モデリングから、Type-A 自己会合体の分子間界面に Fe-S クラスター結合部位が形成されることが示唆された。Type-A の自己会合は、起磁力・帯磁率向上の要因となり得る多くの Fe-S クラスターの結合を可能にすると考えられる。一方、Type-B の自己会合は 2 量体が上限であり、且つ、Fe-S クラスター結合能を有さないことも明らかになった。Type-A から Type-B への構造変化は、cIISCA1 から他の蛋白質へ Fe-S クラスターを転移する際に必要な機能である可能性がある。cIISCA1 は立体構造に応じて異なる機能(磁気受容もしくは伝達機能、Fe-S クラスター転移機能)を発現する多機能蛋白質である可能性が示された。(JSPS KAKENHI Grant No. JP18K06174)

[1] Ritz T, *et al.*, *Biophys J.* (2000) 78, 707; [2] Maeda K, *et al.*, *PNAS.* (2012) 109, 4774; [3] Gegeer RJ, *et al.*, *Nature* (2008) 454, 1014; [4] Wu H *et al.*, *Sci Rep.* (2020) 10, 7364; [5] Qin S, *et al.*, *Nat Mater.* (2016) 15, 217

弱い相互作用によるシュウドアズリンの動的構造変化 Effect of Noncovalent Weak Interaction on Dynamic Structure of Pseudoazurin

橋本将太¹、山口峻英^{1,2}、Attila Taborosi¹、Kathleen Wood³、Alice
Klapproth³、高妻孝光^{1,2}

1 茨城大院理工、2 IFRC、3 ANSTO

シュウドアズリン(Pseudoazurin : PAz)は、脱窒菌において、亜硝酸還元酵素と亜酸化窒素還元酵素に電子を供与する銅イオン含有タンパク質である。PAz の全体構造は、C 末端側にある 2 つの α -ヘリックスと、8 本のストランドからなる β -バレル構造からなる。*Acromobacter cycloclastes* 由来の PAz は、銅イオンに His40、Cys78、His81、Met86 が歪んだ四面体型に配位したタイプ 1 銅を有している。活性中心の His81 のイミダゾール環と、第二配位圏の Met16 側鎖の硫黄原子との間に S- π 相互作用が存在し、タンパク質の機能や構造に大きな影響を与えていると考えられている。これまで、Met16 位を芳香族アミノ酸(Phe、Trp、Tyr)や脂肪族アミノ酸(Ile、Val、Leu)に置換した変異体の分光学的・電気化学的性質と構造安定性が変化することが報告されている[1,2]。本研究では、野生型および Met16Ile 変異体の動的構造を中性子準弾性散乱法(Quasi-elastic Neutron Scattering:QENS)で測定した。

PAz の QENS を 283 K で測定したところ、Met16Ile 変異体のスペクトルが WT に比べて、中心付近の散乱強度が小さい幅広いスペクトルになった(Fig. 1)。フィッティングにより解析したところ、各 Q 値において、Met16Ile PAz の半値全幅(FWHM)が、WT よりも大きいことが判明した(Fig.2)。これは、第二配位圏と活性中心との弱い相互作用の変化によって、Met16Ile の動的構造が増加したことを示している。

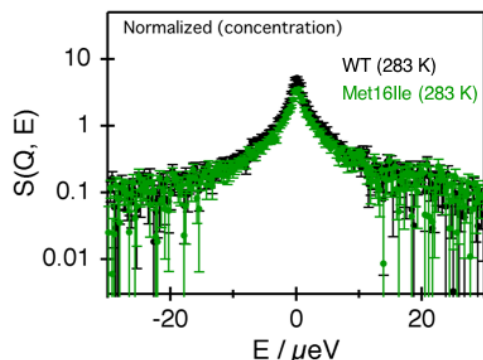


Fig.1 WT と Met16Ile 変異体の散乱スペクトル

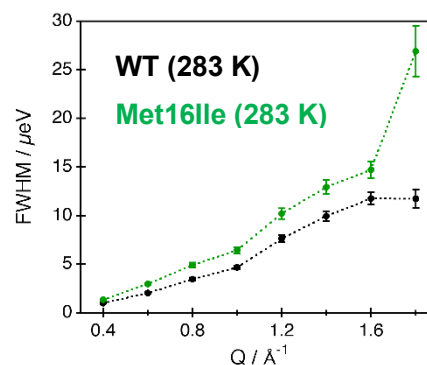


Fig.2 FWHM vs. Q

References.

1. M.B. Fitzpatrick et al, *J.Inorg.Biochem.*, **2010**, 104, 250–260
2. Yamaguchi et al, *Protein Society*, **2017**, 26, 1921–1931

免疫チェックポイントタンパク質の放射線応答解析 Analysis of immune checkpoint proteins in radiation response

大原 麻希、宇佐美 徳子
KEK-IMSS-PF

がんに対する治療法には手術療法、化学療法、放射線療法、免疫療法の 4 種類がある。近年注目を集めているがん免疫療法は体の免疫を強めることによりがん細胞を排除する治療法で、がん細胞が免疫機能を抑制する仕組みを解除して活性化を持続させる免疫チェックポイント阻害剤や、全体的な免疫機能を促進するサイトカイン療法などが行われる。免疫チェックポイント阻害剤のターゲットの 1 つである PD-L1 (Programmed cell Death ligand 1) はいくつかのがん細胞において高発現し、CMTM6 (CKLF-like MARVEL Transmembrane domain-containing 6) により発現が維持されている。放射線の細胞応答において PD-L1 は DNA 損傷シグナル依存的に ATM/ATR や STAT1/3 などの経路を介して細胞膜表面への発現が誘発される。CMTM6 も一部のがん細胞で高発現してがんの悪性化に関与することは報告されているが、CMTM6 の発現調節機構は明らかにされていない。本研究ではがん細胞の免疫チェックポイントタンパク質の放射線応答を解析するため、ヒト悪性黒色腫 A2058 細胞を用いて、X 線照射後の PD-L1 と CMTM6 の局在と発現量変化を調べた。

細胞全体への X 線照射により PD-L1、CMTM6 とも発現量が増加することが確認できた。これらの発現変化が DNA 損傷応答と関連するのかを検討するため、放射光 X 線マイクロビーム細胞照射装置を用いて、核のみ、細胞質のみに限定照射した場合の発現変化を調べたところ、PD-L1 は核のみの照射でも発現量の増加が見られ、DNA 損傷依存的に発現調節されることが確認できた。一方、CMTM6 は核のみへの照射では発現量が増加しなかった。CMTM6 の放射線応答は PD-L1 とは異なる経路を介すると考えられる。今後は放射線誘発 CMTM6 発現増加に必要な細胞内器官を特定するため、細胞内照射領域を変えて CMTM6 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

α B-クリスタリンのサブユニット交換機構 Mechanism of subunit exchange in α B-crystallin

井上倫太郎¹、酒巻裕介¹、高田匠¹、Kathleen Wood²、守島健¹、奥田綾¹、
清水将裕¹、佐藤信浩¹、裏出令子¹、藤井紀子¹、杉山正明¹

1 京大複合研、2 ANSTO

水晶体はレンズとして機能するため 100~200mg/mL という高いタンパク質濃度を維持している器官である。非常に興味深いことに水晶体は上述した非常に高いタンパク質濃度を維持しているにも関わらずに、少なくとも半世紀以上はその透明性を保持している。その水晶体の透明性の維持に深く関与しているのが、クリスタリンの主要構成成分である α -クリスタリンのシャペロン機能である [1]。これまで α -クリスタリンのシャペロン機能解明のために構造機能相関を調べる研究がなされたが、結晶構造 (4 次構造) が得られていないため未だ明確な結論は得られていない。

我々は α -クリスタリンの 4 次構造が未だ解明されていない原因として、 α -クリスタリン分子同士のサブユニット交換によると仮定した。この仮定を立証するため、 α -クリスタリンのサブユニットの一つである α B-クリスタリンを用いてサブユニット交換の有無を希薄環境下 (~ 1 mg/mL) で重水素支援中性子小角溶液散乱と無変性質量分析法の組み合わせた実験により確認をした [2]。そこで、更にサブユニット機構を詳細に解明するために、サブユニット交換における濃度依存性の検討を行った。今回は、準濃厚環境下 (~ 30 mg/mL) における α B-クリスタリンのサブユニット交換を、重水素支援中性子小角溶液散乱に加え、X 線小角溶液散乱、動的光散乱、分析超遠心等の様々な手法を統合的に組み合わせることで機構解明を行なったので報告する [3]。当日は、更なる高濃度環境下 (~ 100 mg/mL) におけるサブユニット交換を観測するための技術開発も紹介する。

[1] J. Horwitz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **89**, 10449 (1992).

[2] R. Inoue, *et al. Sci. Rep.* **6**, 29208 (2016).

[3] R. Inoue, *et al. Sci. Rep.* **11**, 2555 (2021).

糖ガラスに包埋されたタンパク質の構造安定性 Structural Stability of Proteins Embedded in Sugar-Glass

平井光博¹、新井栄揮²、中川洋³、味戸聡志³、岩瀬裕希⁴

1 群馬大学、2 量研機構、3 原子力機構、4 総研機構

昆虫や両生類の乾燥状態や低温状態などの極端環境耐性(クリプトビオシス「無代謝状態」)として、水に代わって生体成分や細胞膜などを保護する「適合溶質」として糖を蓄積して代謝活動を停止・低下させて(冬眠, 乾眠)で生き延びることが知られている。このような環境耐性機構として、「ガラス状態説」(糖によるガラス化に伴う細胞膜やタンパク質などの高次構造の保護), 「水置換説」(結合水の代理をする糖による直接的な水素結合), それらの複合的作用の関与, などの説が有るが, 何れも分子構造レベルでの研究例は殆どないためその機構の詳細は未だに不明である。

一方, ES 細胞や iPS 細胞の医療応用が急速に展開する中で, 細胞の生存率が高い好適に使用できる細胞ガラス化保存液の開発が重要となっている。現在開発されている保存液は, エチレングリコール, プロピレングリコールやジメチルスルホキシドなどの細胞膜透過性物質と糖類, 糖アルコール, ポリエチレングリコール, ポリビニルピロリドンなどの細胞膜非透過性物質を含んでおり, 特に, トレハロースおよびスクロースは, ガラス化促進物質として使用されているが, 細胞の保存率や生存率の顕微鏡を用いたマクロスケールでの経験的な確認に留まっているため, 細胞膜やタンパク質そのものに対する保存液の効果に関するナノスケールレベルでの構造物性の知見が明らか不足しており, それらの向上が課題となっている。さらに, 糖質は脂質およびタンパク質と並ぶ食品三大成分の一つであると同時に, 食品加工における温度および水分含量の変化によって, 糖質は様々な物理的性状変化(結晶化, 融解, ガラス転移, 包摂複合体形成など)を示し, 食品の品質や保存を決定付けている。現在, 「食材の凍結、貯蔵、解凍」におけるガラス転移の重要性が認識されつつある。T_g よりも高い保存温度では温度差が大きければ食品の傷みはひどくなるが, 通常の食品(肉, 魚, 果実, 野菜)では T_g は-30℃よりも低く, 輸送等を考量すると経済的な採算性が低い。そのため, 糖添加(スクロースやマルトース)により T_g を上昇させ, 比較的容易な貯蔵温度に設定できれば, 保存や品質の期間の長期化が可能となる。

そこで, 生物の極限環境耐性や食品保存などで未解決となっている「糖ガラスの構造物性とその役割」を明らかにするため, 各種糖ガラス・ラバー状態に包埋された数種類のタンパク質の構造を検討した。(科研費 20K03878)

光合成細菌光捕集タンパク質の分子内部動態観察

Molecular motion analysis of photosynthetic bacterial light harvesting 1 reaction center complex

本田舞^{1,2}、藤村章子²、佐々木大輔³、三尾和弘^{1,2}、大友征宇⁴、
佐々木裕次^{3,2}

1 横浜市立大生命医科学、2 産総研東大先端オペランド計測 OIL、3 東
大院新領域、4 茨城大学

光合成細菌のクロマトフォアを用いて光合成反応時の光捕集タンパク質の分子動態を計測した。光捕集タンパク質は光励起により呼吸様の運動(breathing motion¹)を起こすことが提唱されている。しかし、光エネルギーを化学エネルギーに変換する光化学反応時の各タンパク質の動態は未だに解明されていない。

我々は光化学反応が行われるクロマトフォアに金ナノ結晶を標識した。ピクセル毎の自己相関の減衰係数から分子運動速度を導出する X 線 1 分子運動回折法(DXB:Diffracted X-ray Blinking²)を用いて分子運動を測定した。DXB 法では、個々のタンパク質に標識された金ナノ結晶から得られた回折を高速時分割計測し、タンパク質 1 分子の動態情報を得る。特にタンパク質の θ 方向運動の検出が可能である。本実験では 50 ms/frame でデータを収集した。

クロマトフォアに異なる波長のレーザー光を照射し、励起応答に関する DXB 測定を行ったところ、波長特異的に光捕集タンパク質の運動を確認することが出来た。また、クロマトフォアの運動亢進と温度依存性の関係についても検討を行った。

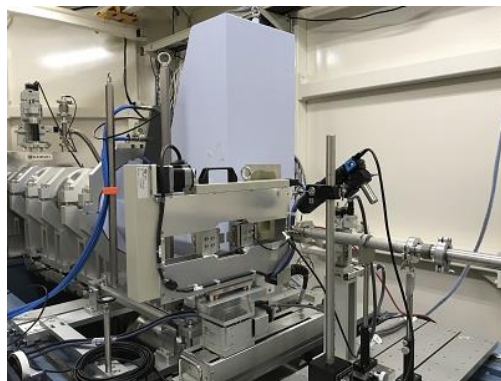
- 1) Heyes et al ., “Light-induced structural changes in a full-length cyanobacterial phytochrome probed by timeresolved X-ray scattering” *Communications biology* (2019)
- 2) Sekiguchi et al ., “Diffracted X-ray Blinking Tracks Single Protein Motions” *Scientific Reports* (2018)

Photon Factory の小角散乱ビームライン Small-Angle X-ray Scattering Beamlines 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、羽方望³、五十嵐教之¹
¹高エネ機構・物構研・放射光、²三菱電機 SC、³日本アクシス

Photon Factory には、偏向電磁石光源の BL-6A, BL-10C、短周期アンジュレータを光源とする BL-15A2 という 3 本の小角散乱 (SAXS) ビームラインが稼働している。いずれのビームラインも、生体分子を含むソフトマテリアルからハードマテリアルまで広い試料分野を対象として、構造解析、及び構造物性相関解析等に活用されている。3 本のビームラインは基本的に統一的な高度化整備を行っており、共通の制御系、操作系を導入し、また試料環境装置に関しても、一部を除いて共通で利用できるように整備している。解析を支援するためのソフトウェアの開発も積極的に進めており、散乱強度の円周平均による解析を様々な実行可能な小角散乱解析用 SAngler と高角散乱解析用の FLOUNDER、PILATUS 検出器 (DECTRIS) で測定された画像データの GAP-less 画像合成用 Synthesizer、SEC-SAXS データ全自動解析用 MOLASS (旧名称: Serial Analyzer) を公開している。

試料環境装置として、加熱冷却ステージ (10002L (Linkam)、HSC302-LN190 (Instec)、36 連装回転式サンプルチェンジャー (理学相原精機)、SEC-SAXS 用 HPLC システム (Prominence-i、Nexera-i (SHIMADZU))、滴定 SAXS 用マイクロ流路システム、溶液フローシステム (ユニソク) などをこれまで公開しているが、今年度から 1 軸引張試験機 (アイエス技研) の供用を開始した。また、DSC-SAXS 測定を可能とするための DSC 装置 (DSC8231 (Rigaku)) のテスト運用、さらには北海道大学の真栄城博士と共同で進めている流路型の時分割溶液セルシステムのテストなども進めており、来年度以降、これらの装置も共同利用に供出するべく開発整備を進めている。発表では、ビームラインの開発、整備状況に関して紹介する。



1 軸引張試験機 (アイエス技研)

ヒト S100A3 蛋白質のシトルリン化モデルの溶液構造特性 The solution structural properties for a mutant model of the citrullinated human S100A3 protein

井手賢司^{1,2}、米澤健人³、木澤謙司⁴、北西健一⁵、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、5 東京理科大学

S100A3 蛋白質 (S100A3) は、毛髪キューティクル細胞に特異的に存在しており、共発現している蛋白質脱イミノ化酵素のⅢ型アイソザイム (PAD3) により、その Arg51 が選択的にシトルリン化される^[1]。この選択的なシトルリン化に伴い、S100A3 の Ca^{2+} 及び Zn^{2+} への結合親和性が協同的に上昇し、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 依存的に構造が変化する。高齢者において、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 S100A3 のシトルリン化と毛髪の成熟化の関係をより詳細に理解するために、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 結合理型 S100A3 の構造を明らかにすることを考えた。そのためには PAD3 によってシトルリン化した S100A3 (R51Cit) を必要としたが、調製が困難であったため、Arg51 を他のアミノ酸に置換した変異体を R51Cit のモデルとすることを考えた。本研究では、野生型 (WT)、R51Cit と様々な変異体の物性を比較し、Arg51 をグルタミンに置換した R51Q が適したモデル変異体であることがわかった^[3]。

R51Q の Ca^{2+} と Zn^{2+} への結合親和性と $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 依存的な構造変化を評価するため、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC)、分析トリプトファン (Trp) 蛍光分析、円偏光二色性 (CD) スペクトル分析と X 線小角散乱 (SAXS) を行った。SEC 分析、Trp 蛍光分析と CD スペクトル分析から、R51Q は R51Cit と同等の $\text{Ca}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 結合親和性を持っていることを確認した。SAXS の結果、金属が存在しない条件下では WT と R51Q の散乱曲線はほとんど重なった。この結果から、S100A3 はシトルリン化が生じただけでは分子概形が変化しないことを示唆した。さらに、 Ca^{2+} と Zn^{2+} が存在する条件下では、WT の散乱曲線が金属の存在しない条件のものとは一致し、分子概形が変化していないことを示した。それに対し、R51Q は Ca^{2+} と Zn^{2+} の存在により散乱曲線に変化が生じ、分子概形が大きくなっていることを示した。また、 Zn^{2+} の存在比が増加することで、分子概形がさらに大きくなっていることが示唆された。

[1] Kizawa, K., et al., *J. Biol. Chem.*, **208** (8), 5004-5013 (2008)

[2] Takahashi, T., et al., *J. Cosmet. Dermatol.*, **15**, 211-218 (2015)

[3] Ite, K., et al., *ACS Omega*, **5** (8), 4032-4042 (2020)

金属錯体による絹の染色過程の検討 Study of Metal-mediated Silk Dyeing Process

山口峻英¹、中野睦子²、篠塚雅子²、星川晃範¹、日下勝弘¹、高妻孝光¹

1 茨城大学, 2 茨城県産業技術イノベーションセンター 繊維高分子研究所

絹は、衣服をはじめとして有用な生活材料として、古来より活用されてきたタンパク質である。染色技術は、社会に提供される上で、絹のような生体高分子材料に彩りを与え、付加価値をつけるという重要な役割を有している。染色過程には少なからず遷移金属錯体が媒染剤として利用されてきているが、これまで絹の染色メカニズムにおける媒染剤としての金属錯体の役割や高分子繊維への結合状態は未だ明らかにされていない。本研究では、絹フィブロイン染色における媒染剤モデルとして $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ 錯体 (bpy=2, 2'-ビピリジン) を用い(図 1)、絹の染色過程を検討した。

広角 X 線散乱法により絹の内部構造周期を調べたところ、繊維処理の方法によらず同じ位置に強度ピークが観測された。また $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ 錯体で試験的に染色した絹繊維の X 線吸収スペクトルを測定し、EXAFS では約 2 Å の距離に Cu-N と考えられる寄与が見出された(図2)。

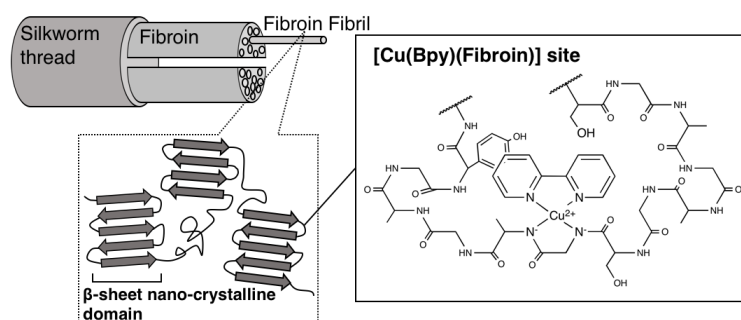


図 1. 予想される $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{fibroin})]$ の予想構造

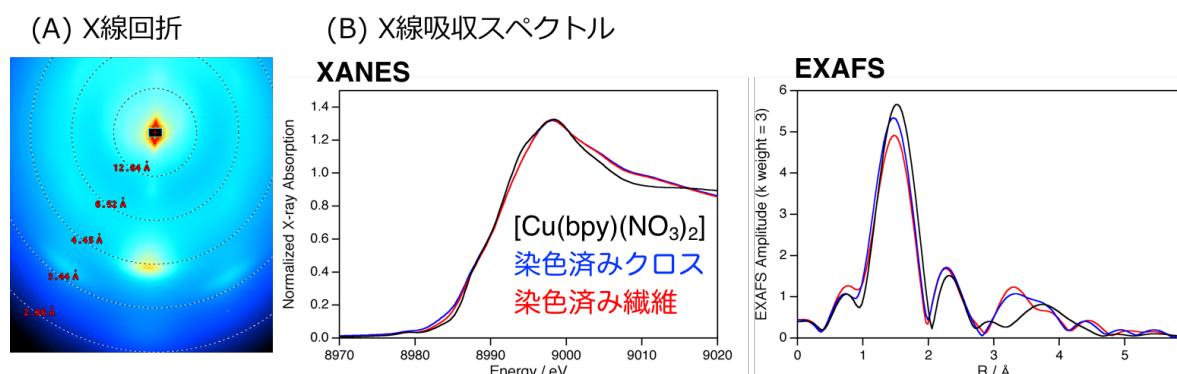


図 2. 絹繊維の X 線回折像と、 $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{fibroin})]$ の X 線吸収スペクトル

KEK クライオ電顕の共同利用型の運用と単粒子解析 Operation of cryo-EM in KEK and single particle analysis of multi-subunit complexes

安達成彦¹、川崎政人¹、守屋俊夫¹、阿久津誠人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。これらの生体分子が働く「仕組み」を理解する上で、その「形」を知ることは極めて重要であり、現代の生命科学において、タンパク質・核酸などの複合体、脂質を貫通する膜タンパク質複合体の立体構造解明は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強力な手法であるが、タンパク質を結晶化させることが必須である。タンパク質複合体、タンパク質-核酸複合体の結晶化はきわめて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、放射光施設におけるX線結晶解析・X線小角散乱と、クライオ電子顕微鏡による単粒子解析を統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 3EC を備え、画像コントラスト増強用の位相板を有している。同年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、6月よりユーザー向けの初期トレーニングを開始、10月より共同利用型の運用を開始した。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40件に達している。これまで、企業ユーザーは通算18社が利用し、2020年度は7社と年間契約を結んでいる。年間稼働日数は、メンテナンス100日、留保65日を除いた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、導入から34ヶ月で39種類のマップを得て、2020年度は3報の論文を出版した[1-3]。今後とも、ユーザーの方々と共に、KEKのクライオ電子顕微鏡を発展させていきたい。

- [1] Sato, Y. et al., J. Struct. Biol X 4, 100030 (2020)
- [2] Tojo, S. et al., Nature Comm 11, 5204 (2020)
- [3] Asai, T. et al., Structure 29, 1-10 (2021)

X 線回折法による血流を保った骨格筋の除神経後の変化 Effect of denervation on in vivo skeletal muscle with maintained blood supply using X-ray diffraction

中原 直哉、山内 秀樹、山口 眞紀、平野 和宏、竹森 重
東京慈恵会医科大学 分子生理学講座

【背景・目的】我々は骨格筋のサルコメア内構造の周期性に着目し、PF-BL6Aにて小角散乱を用いて生きたまま固定せずにサルコメア内微細構造を観測してきた。この手法を用いて神経切除後 0.5 日の細胞膜を除去した除膜筋細胞ではサルコメア格子間隔が狭くなることを既に報告している。ただし除膜筋細胞を用いる方法では拡散がよく ATP を入れた細胞内類液に浸漬することで生きた状態を保てる一方で、筋の摘出による影響や細胞膜がないことによる溶質分子の漏出の影響も考えられた。そこで今回、麻酔下で血流を保った全筋での除神経後のサルコメア格子間隔および赤道反射強度の変化を X 線小角散乱で調べた。

【方法】6 か月齢 ICR 系雌性マウスの片側坐骨神経を大腿部で一部切除し、他方は坐骨神経の剖出のみを行う Sham 側とした。PF-BL6A にて深麻酔下での長趾伸筋の X 線小角散乱像をイメージングプレートを用いて取得し、除神経処置後のサルコメア格子間隔および赤道反射強度を評価した。

【結果・考察】除膜筋線維の結果と同様に除神経後 0.5 日で除神経側のサルコメア格子間隔が狭くなる傾向がみられた。さらに処置後 2 日では除神経前と同程度のサルコメア格子間隔になり、処置後 5 日では除膜筋線維では認められなかったサルコメア格子間隔の増加が認められた。また、1,1 反射と 1,0 反射の強度比(1,1/1,0 比)が処置後 2 日までは大きな変化がなかったが、処置後 5 日で強度比が大きくなった。これらの結果から処置後 5 日目に部分的な筋の崩壊が始まることが示唆された。

【結論】除膜筋線維では認められなかった処置後 5 日での筋サルコメア構造の変化を血流を保った骨格筋でとらえられた。

シュウドアズリンにおける Open-Domain 型変性中間構造 Open-Domain Unfolding Intermediate of Pseudoazurin

津金聖和¹、山口峻英^{1,2}、TaborosiAttila¹、
Kathleen Wood³、Andrew Whitten³、高妻孝光^{1,2}
1 茨城大理工、2 IFRC、3 ANSTO

非共有結合性の弱い相互作用は、タンパク質の機能発現や構造安定化において重要な役割を演じている。シュウドアズリン(PAz)は、脱窒菌において亜硝酸還元酵素(NiR)と亜酸化窒素還元酵素(N₂OR)への電子供与体として機能している。シュウドアズリンの活性中心には、銅イオンに His40、Cys78、His81、Met86 の4つのアミノ酸が配位し、歪んだ四面体構造を有している。これまで、活性中心の第二配位圏において His81 に弱く相互作用する Met16 を他のアミノ酸残基に置換することで、活性中心の分光学的・電気化学的性質や構造安定性が変化することを報告してきた[1-3]。本研究では、野生型 PAz および Met16 変異体 (Met16Phe、Met16Ile) の酸変性過程を中性子小角散乱法、MD 計算によって明らかにした。また、Met16 変異体の X 線結晶構造を比較し、変異導入部位近傍の水素結合距離の変化を明らかにした。

pD 3.0 における野生型 PAz の中性子小角散乱と MD 計算から、C 末端ヘリックスとβバレルドメインが開いた Open-Domain 型の変性中間状態が明らかになった。Met16 変異体の X 線結晶構造では、C 末端ヘリックスに位置する Arg114 の N^ε 原子と、2 番の β-sheet に属する Asp13 の O^δ 原子の水素結合距離が変化し、構造安定性が高い場合にこの距離が短くなることが判明した。また、C 末端ヘリックスとβバレルドメインを繋ぐヒンジ部分に位置する、Lys24 の N^ε 原子と Asp94 の O^δ 原子の距離は、野生型 PAz、Met16IlePAz ではそれぞれ 2.79Å、2.69Å であったが、構造安定性が高い Met16Phe の場合は水素結合が消失しているものと考えられた。

1. R. F. Abdelhamid, Y. Obara, Y. Uchida, T. Kohzuma, D. M. Dooley, D. E. Brown, H. Hori, J. Biol. Inorg. Chem. 2007, 12, 165-173
2. M. B. Fitzpatrick, Y. Obara, K. Fujita, D. E. Brown, D. M. Dooley, T. Kohzuma, R. S. Czernuszewicz, J. Inorg. Biochem. 2010, 104, 250-260
3. T. Yamaguchi, Yuko Nihei, Duncan E. K. Sutherland, Martin J. Stillman, Takamitsu Kohzuma, Protein Sci. 2017, 26, 1921-1931

ブラッグエッジ解析コード GUI-RITS の更新 Update of Bragg edge analysis code "GUI-RITS"

及川健一¹、佐藤博隆²、渡辺賢一³、蘇玉華¹、
篠原武尚¹、甲斐哲也¹、鬼柳善明³、加美山隆²
1 原子力機構、2 北海道大学、3 名古屋大学

エネルギー分析型イメージング手法の一つであるブラッグエッジイメージングのスペクトルデータは、北大佐藤らが開発したブラッグエッジ解析コード RITS[1,2]によりシングルエッジ解析やフルパターン解析を行うことができる。本プログラムは、中性子波長依存の中性子パルス関数、原子数密度、結晶組織構造等を考慮した中性子透過率データの生成と、非線形最小二乗法による関数フィッティングを行うことにより、測定データからこれらのパラメータを抽出する機能を有する。

MLF の BL22 では、本プログラムを Fortran から C/C++ に書き換え、Python から呼び出し GUI 化したものをユーザーに提供してきた[3]。本 GUI-RITS ソフトウェアは、1 本のスペクトルのフルパターンをフィットする「RITS」及びシングルエッジをフィットする「EDGE」プログラム、また最大 512×512 本のスペクトルをマルチスレッドでフィットする「RITS2」及び「EDGE2」プログラム、およびシミュレーションパターンを生成する「RITS Simulation」プログラムにより構成される。本年度、サポート終了となるプラットフォーム Scientific Linux 6 及び言語 Python 2 による動作環境を、Windows10 及び Python 3 に更新することを主目的とした作業を行うとともに、いくつか使い勝手を向上させるための機能追加を行った。

当日は新旧プログラムによる同一データの解析結果具体例を示し、データ解析効率の比較などを行う。

[1] H. Sato et al., Mater. Trans. 52, 1294 (2011).

[2] H. Sato et al., Phys. Procedia 88 322 (2017).

[3] T. Shinohara et al., Rev. Sci. Instrum. 91 043302 (2020).

中性子を用いたホウ素定量測定とホウ化物識別 Quantitative measurement of boron and boride identification using neutron beam

土川 雄介¹、甲斐 哲也¹、阿部 雄太¹、佐藤 一憲¹、大石 佑治²、
Yifan Sun²、及川 健一¹、中谷 健¹、Joseph D. Parker³、松本 吉弘³

1 JAEA, 2 Osaka Univ., 3 CROSS

福島第一原子力発電所の廃炉に伴い、炉心内部に残留するホウ素やホウ化物の定量分析、及びホウ素化合状態の同定が一つの重要な調査項目となっている。J-PARC/MLF において純ホウ素や、ホウ化ジルコニウム、ホウ化鉄をはじめとしたホウ化物試料の中性子照射実験を行ってきた。透過中性子測定や即発ガンマ線測定を行い、得られた透過率/反応率の中性子エネルギー依存性を用いてホウ素密度を測定した。一連の測定で評価したホウ素定量精度についてまとめる。

またホウ化物毎の即発ガンマ線のエネルギー幅を用いた化合物の同定可能性について検討した。金属、非金属ホウ化物ではそれらの即発ガンマ線ピーク幅に顕著な違いが見られた一方で、ホウ化ジルコニウムとホウ化鉄では幅の違いが微小であった。ガンマ線エネルギースペクトル解析でこれら金属ホウ化物の違いを詳細に測定し評価した[1]。

最後に、エネルギー分析型二次元検出器を用いた二次元並びに三次元定量測定に向けた取り組みについて、現状の実験、解析結果を簡単に紹介する。

[1] Y. Tsuchikawa et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 991 (2021) 164964.

シュリーレン顕微鏡のための 新しい位相回復像解析手法とプログラムの開発 Development of New Phase-Retrieval Method and Program for the X-ray Schlieren Microscopy

西村龍太郎・KEK-IMSS、鈴木芳生・KEK-IMSS、杉山弘・KEK-IMSS、
若林大佑・KEK-IMSS、平野馨一・KEK-IMSS、五十嵐教之・KEK-IMSS、
船守展正・KEK-IMSS

現在、KEK Photon Factory 基盤技術部門 X 線光学チームにおいては、フレネルゾーンプレート(FZP)を用いた X 線結像光学系における実験高度化に向けた取り組みを進めている。この一環として、FZP を用いた X 線結像型顕微鏡によって得られるシュリーレン像から位相回復を行うための新手法とその解析プログラムの開発を進めている。

シュリーレン像とは、FZP の集光位置にナイフエッジを挿入することによって得られる位相情報を含んだ像である。このシュリーレン像から位相情報を抽出し、位相回復像を作成するための手法として、エッジ走査フィルターを用いるものが存在する[1]。しかし、この手法においてはナイフエッジを＋方向から－方向に走査して得られた画像 I_+ と、－方向から＋方向に走査して得られた画像 I_- の 2 枚の画像が必要となるため、撮像時間や記録画像数が増加し、コンピュータトモグラフィー(CT)撮像等への応用に当たってこれらが問題となる場合が存在する。そこで、我々は対象試料が純粋弱位相物体に近似できる場合に 1 枚の画像から位相情報を抽出できる新手法を考案した。この新手法においては、負の回折波を全部遮蔽して得られる 1 画像から位相情報を抽出できるため、従来手法で必要であった走査処理が不要となり、CT 撮像等への応用が容易になることが期待される。また、新手法における解析アルゴリズムを C++ 言語で実装した解析プログラムを開発し、PF BL-20B にて撮影したシュリーレン像を用いて位相情報の抽出が行えることを確認した。本発表ではこれらの詳細について報告する。

[1] N. Watanabe et al., AIP Conf. Proc. 1365, 313 (2011).

BL19 における cSTXM 専用試料回転ホルダーの開発と 炭素 π 軌道配向イメージング Development of an azimuthal-rotation sample holder for carbon π orbital orientation analysis

原野貴幸^{1,2}、武市泰男^{2,3}、大東琢治^{2,4}、信藤大祐⁵、根本英治⁵、
若林大佑^{2,3}、山下翔平^{2,3}、村尾玲子¹、木村正雄^{2,3}
1 日本製鉄、2 総研大、3 物構研 PF、4 UVSOR、5 神津精機

ゴム、ポリマーブレンド樹脂、炭素繊維、炭素繊維強化プラスチックなどの炭素材料の力学的特性は、各材料の欠陥と空間分布だけでなく、化学状態の空間分布も重要な因子のひとつである [1]。走査透過型 X 線顕微鏡 (STXM) は、化学状態の分布を約 50 nm の空間分解能で観察可能な X 線顕微鏡の一つである。ある分子軌道への励起に由来する X 線吸収強度は、X 線の偏光とその軌道の向きの相対関係により変化する [2]。STXM と試料回転を組み合わせることにより、入射 X 線の光軸を中心に複数の角度で試料を回転させて、X 線吸収像を取得することで、約 50 nm 毎の X 線吸収強度の変化から、その位置における分子軌道配向の平均配向角度を算出し、その 2 次元分布を得ることができる。本研究では、KEK-PF BL-19A に常設されている cSTXM [3] のために開発したサンプル回転ホルダー (Fig. 1) の性能を評価するために、直交する 2 偏光の X 線 (LH、LV) を用いて天然球状黒鉛の炭素二重結合 (C=C) に由来する π 軌道の空間分布を評価した結果について報告する [4]。

- [1] B. Watts *et al.*, 2011, Adv. Funct. Mater., 21, 1122.
[2] T. Ohigashi *et al.*, 2016, AIP Conf. Ser., 1741, 050002.
[3] Y. Takeichi *et al.*, 2016, Rev. Sci. Instrum., 87, 013704.
[4] T. Harano *et al.*, 2020, J.Synchrot. Radiat., 27, 1167.

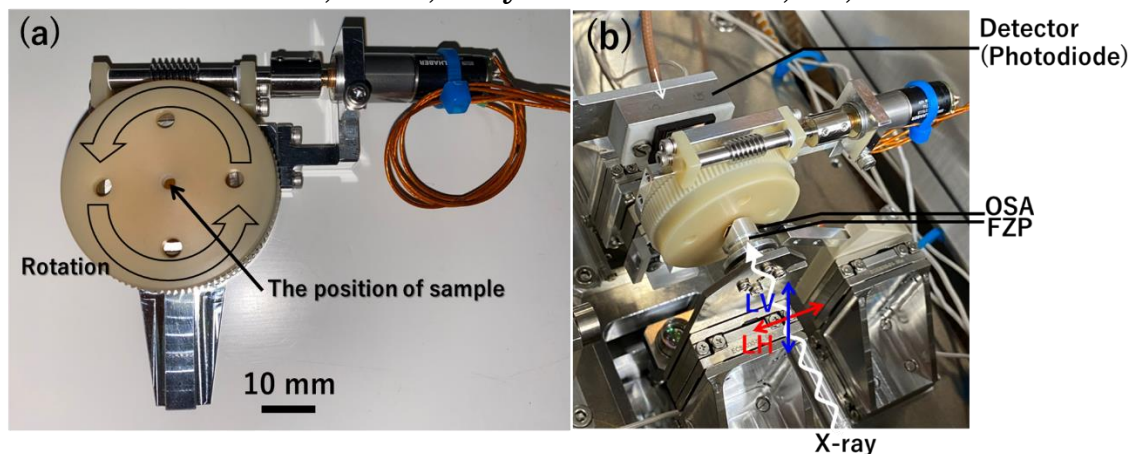


Figure 1 (a) Overview of the developed sample rotation holder for cSTXM. (b) A picture of the developed sample rotation holder used in cSTXM.

パルス中性子を用いた水/氷識別イメージング Using pulsed neutron imaging for differentiation of ice and liquid water

樋口雄紀¹、瀬戸山大吾¹、伊勢川和久²、土川雄介²、松本吉弘³
Joseph Don Parker³、篠原武尚²、長井康貴¹
1 豊田中研、2 JAEA、3 CROSS

車載用燃料電池の氷点下始動性向上のために、内部における水の凍結挙動の解明が求められている。燃料電池セルの流路における凍結挙動の解析には、約 10 meV 以下のエネルギーの中性子の断面積が水と氷とで異なることを利用した水/氷識別イメージングが有力なツールである[1]。フルサイズの車載用燃料電池セルの測定には、およそ A4 サイズの視野で高い分解能が必要であり、そのために大面積・大強度のエネルギー分解された中性子ビームを利用する必要がある。

そこで、J-PARC MLF の大強度パルス中性子源を用いて BL22 において 30cm 角の視野で水の相識別イメージングを行った[2]。水を充填したキャピラリーなどを並べた模擬試料を室温～-30℃の範囲で温度変化させた。昇温時(氷の融解過程)における水/氷識別イメージング結果を図 1 に示す。水の体積変化と図中に色相で示す相の変化が対応しており、フルサイズの車載用燃料電池セルの流路をカバーする大きな視野で氷の融解過程における相変化を可視化できた。

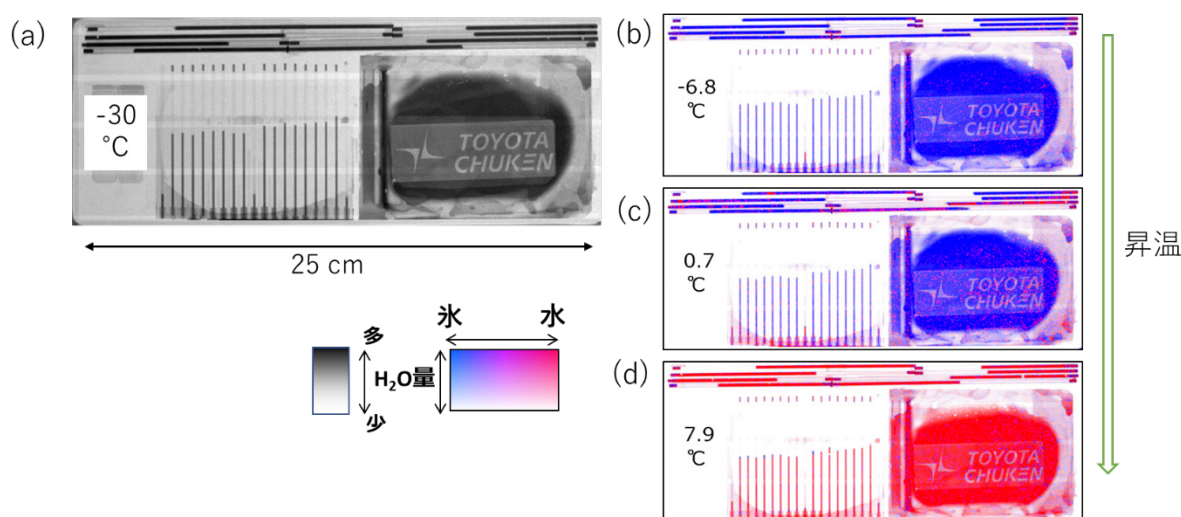


図 1 融解過程の水/氷識別イメージング結果

(a) 透過像 (b-d) 相識別像 氷と識別したピクセルを青、水と識別したピクセルを赤で表示している

[1] M. Siegwart et al., “Spatially Resolved Analysis of Freezing during Isothermal PEFC Cold Starts with Time-of-Flight Neutron Imaging”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 167 (2020), 064510.

[2] Y. Higuchi et al., “Pulsed neutron imaging for differentiation of ice and liquid water towards fuel cell vehicle applications”, Phys. Chem. Chem. Phys., vol.23, (2021), 1062 – 1071, DOI:10.1039/D0CP03887C.

2つのFZPを用いた結像型X線ズーム顕微鏡の開発 X-ray zooming microscope with two FZPs

若林大佑、鈴木芳生、平野馨一、杉山弘、西村龍太郎、柴崎裕樹、
五十嵐教之、船守展正

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実験施設

フレネルゾーンプレート(FZP)を用いたX線顕微鏡は、FZPを集光素子として用いる顕微鏡と結像素子として用いる顕微鏡の二つに大別される。前者は走査型、後者は結像型顕微鏡に相当し、それぞれの特長を活かした測定が広く行われている。特に、平行照明の結像型顕微鏡には、集光点にナイフエッジや位相板を挿入することで、容易にマルチコントラスト像を得られるというメリットがある[1]。しかし、結像型では、エネルギーとFZP、検出器の位置関係によって一意に倍率が決定されるため、連続的な倍率の変更は容易ではない。そこで、フォトンファクトリー(PF)では、レンズ(FZP)を複数枚用いたX線ズーム顕微鏡の開発を進めている。

結像型顕微鏡においてFZPを2枚用いると、試料と検出器の位置を固定したまま、FZPの位置を変えることで連続的に倍率を変更することができる。Applied Nanotools社製の2枚のFZPと浜松ホトニクス社製のX線sCMOSカメラを用いて、PFのBL-20Bにて試験測定を行った。1枚目のFZPを凸レンズ、2枚目のFZPを凹レンズとして用いることで、6 keVにおいて20-100倍の倍率変更が可能なことを確認した。さらに、エネルギー領域と到達可能倍率の拡大を目指してAR-NE1Aの試験利用を行ったところ、10keVにおいても30-300倍の範囲で観察可能であることが確認できた。現在、さらにシグナルを稼ぐために、集光ビームを用いたイメージング試験を行うことを計画している。発表では、光学系の詳細とこれまでの試験測定の結果を紹介する。

[1] N. Watanabe et al., AIP Conf. Proc. 1696, 020044 (2016).

高温高压超臨界水の中性子イメージング観察 Neutron imaging of supercritical water at high temperature-pressure condition

阿部淳¹、松本吉弘¹、宮崎司¹、野間敬¹

1 CROSS

水は 374 °C、22.1 MPa 以上の高温高压になると超臨界状態となる。超臨界水は非常に高い反応性を持ち、近年、廃棄物の分解処理など多岐の反応に利用されている。しかしながら、高温高压下での反応実験では金属製の耐圧容器が用いられることから、内部観察が困難であり、その反応機構については不明な点が多い。そこで本研究では、中性子イメージング用高温高压反応容器を製作し、反応容器内の軽水の可視化を行うこととした。

高温高压反応容器の主な仕様は、設計温度・圧力が 500°C、50MPa であり、反応管は、材質に SUS316 を用い、内径 4.8mm、外径 14.1mm、管内の高さ 205mm、内容積は 3.7ml である。バッチ式の反応容器であり、圧力は反応容器内に封入する試料の充填率と温度で決まる。中性子イメージング実験は MLF BL22「螺鈿(RADEN)」にて行った。反応管に軽水を封入し、高温高压下にて中性子透過像を撮影した。静止画および動画を撮影し、画角は 100mm 角、空間分解能は 150 μ m、時間分解能は 0.1~0.05 sec.に設定した。

図1に高温高压下で撮影した中性子透過像を示す。輝度の高いところが反応管の金属部分であり、中心の輝度の低いところが軽水部分に対応する。温度圧力条件による軽水の密度変化に対応して、輝度も変化する様子が観察された。また、撮影された動画からは、反応管内部で高温高压の軽水が対流する様子が観測された。

今後は、油水の反応やプラスチックの分解反応などをその場観察し、反応メカニズムの詳細を明らかにする予定である。

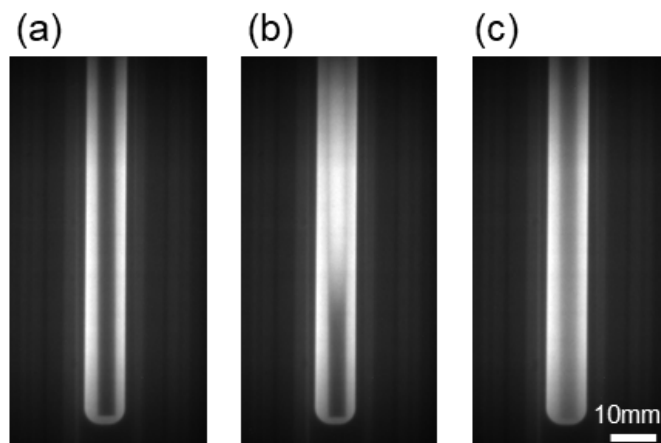


図1. 高温高压反応容器
の中性子透過像.

(a)常温常圧、
(b)200°C, 1.0 MPa、
(c)440 °C, 44.9 MPa

螺鈿におけるカメラ型及び計数型検出器を用いた
エネルギー選択型コンピュータ断層撮影
**Energy-Selective Computed Tomography Utilizing
Camera- and Event-Type Detectors at RADEN**

Joseph D. Parker¹、松本 吉弘¹、蘇 玉華²、篠原 武尚²、甲斐 哲也²

1 CROSS、2 JAEA

Located at the MLF, BL22/RADEN [1] is the world's first dedicated pulsed-neutron imaging instrument, where we perform both conventional neutron radiography and tomography using CCD/CMOS camera systems, as well as energy-resolved neutron imaging using advanced, event-type neutron imaging detectors. Conventional radiography/tomography are used extensively for non-destructive investigations of materials, but quantitativity is limited. Energy-resolved techniques add an additional layer of information, allowing one to measure the macroscopic distribution of microscopic quantities, such as crystallographic structure, isotopic density and temperature, and magnetic structure, by analyzing the energy-dependent neutron transmission point-by-point over a sample. We are currently exploring the combination of conventional and energy-resolved imaging techniques to provide improved quantitativity and flexibility for radiography/tomography measurements at RADEN.

In the current presentation, we describe an example of a guided energy-selective computed tomography measurement of pre-stressed magnesium blocks. Under compression, magnesium undergoes a type of deformation known as twinning, effecting the strain-hardening behavior and material performance. Using an energy-resolved technique (e.g., Bragg-edge imaging [2]), we identified an energy range which provided good contrast between the twinned and un-twinned regions of the samples. We then performed an energy-selective tomography measurement with CCD camera, using a disk-chopper to select the previously identified energy range, allowing us to visualize the twinning distribution in three dimensions. We will present the methodology and results for the above measurement, along with a discussion of other such possible combined techniques.

This work was carried out under CROSS Development Prop. No. 2020C0006.

References

- [1] T. Shinohara et al., Rev. Sci. Inst. **91**, 043302 (2020).
- [2] H. Sato et al., J. Phys.: Conf. Series **251**, 012070 (2010).

X線マルチモーダル・ズーミング光学系の開発 Development of multi-modal x-ray zooming optics

平野馨一、杉山弘、若林大佑、西村龍太郎、鈴木芳生
五十嵐教之、船守展正
KEK-IMSS-PF

放射光実験施設・基盤技術部門では、現在、X線光学チームが中心となつて、観察倍率を連続的に変えることのできる X線ズーミング光学系の開発に取り組んでいる。放射光によるX線イメージングでは、これまで固定倍率の光学系が主に利用されてきたため、試料内の関心領域を最適倍率で観察するのが容易ではないという問題があったが、X線ズーミング光学系によりこの問題の解決を図ることを目指している。

ズーミング光学系を実現するには様々な方法が考えられるが、数ミリ角～数センチ角程度の視野を確保できる手法として、結晶によるX線の非対称反射を利用する方法がある [1]。この方式では、結晶の方位角を制御することにより、倍率を 1/100 から 100 倍程度の範囲で連続的に変えることができる。また、この方式では、様々な特徴を持つX線検出器の利用が可能であり、例えば Pilatus のような二次元検出器と組み合わせれば、高感度・広ダイナミックレンジのイメージングが可能になる [2]。さらに、この方式はアナライザー結晶を利用したマルチモーダルイメージング [3]との相性が良いため、試料の吸収像だけでなく、屈折像、位相像、USAXS 像も比較的容易に取得できる。そこで今回、Photon Factory のビームライン BL-14B でマルチコントラストの CT 像の取得を試みたので、その結果について報告する。

- [1] K. Hirano *et al.*: J. Synchrotron Rad. **22** (2015) 956–960.
- [2] K. Hirano *et al.*: AIP Conf. Proc. **1741** (2016) 040020.
- [3] E. Pagot *et al.*: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3421.

分野：医学応用

演題名：放射光血管造影による血流機能評価

松下昌之助¹⁾、兵藤一行²⁾、塚田 亨³⁾、徳永千穂⁴⁾、坂本裕昭³⁾、平松祐司³⁾

1) 筑波技術大学、2) 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、3) 筑波大学医学医療系心臓血管外科、4) 埼玉医科大学国際医療センター心臓血管外科

はじめに

放射光由来の X 線を生体の画像診断に用いると高い光子エネルギーにより空間分解能の高い画像が得られる。これにより血管造影では $50\mu\text{m}$ までの血管を描出することができる。一方、濃度分解能と時間分解能を高めると血流の移動が濃度変化として表現され、臓器における血流の機能の一端を知ることができる。

目的

TV 放送用に開発された高感受像体 (HARP 受像管：NHK 放送技術研究所) を用いて濃度－時間関係を示す方法を提示し、その意義を考察する。

方法

線源：高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (PF-AR、NE-7A、電子エネルギー 6.5 GeV)。

方法：放射光を、シリコン結晶を用いて単色 X 線にし、蛍光体により可視光に変換し、HARP 受像管で受像、増感する (Se アバランシェ現象：増感度は CCD の 100 倍)。

解析ソフトウェア：濃度変位計測ソフトウェア「Gray-val」(ライブラリ)

動物：ラットの血管に 30%ヨード造影剤を 2 ml/回自動注入する。

評価法：ソフトウェアにより濃度－時間関係を 2 次元表示する。濃度は B/H を 256 階調で表示する (黒が 256)。受光時間は 30 msec、画像取得は 30 枚/秒。図の X 軸は image 番号 (1 秒間に 30 枚)、Y 軸は B/H の 256 階調レベルを示す。

結果

肺動脈造影では、右心房 (A)、肺動脈 (B)、肺静脈 (C)、肺末梢・肺野 (D) に 20 pixel 四方の ROI を設定 (図 1) すると、図 2 の濃度－時間曲線が得られた。また、腎動脈造影では、腎動脈近位部 (A)、腎動脈遠位部 (B)、腎皮質 (C) に 10 pixel 四方の ROI を設定 (図 3) すると、図 4 の濃度－時間曲線が得られた。

考察

元来高い空間分解能を有する放射光画像に、濃度分解能と時間分解能を加えると、時間に対

応した造影剤の変化を検出することができる。肺では、造影剤流入期の傾きは、心拍数を調整すると、血流速度と末梢血管抵抗に関連する指標となる。また、造影剤減衰期の傾きは、造影剤のクリアランスであり、心拍出量を推定する指標となる。放射光血管造影の優位性は、通常線源を用いた血管造影や造影 CT、MRI では検出できない微小血管（細動脈）を検出できることにある。図3の腎動脈遠位部（B）の血管径は $80\mu\text{m}$ であり、微小循環の機能評価が出来ることが他のモダリティと異なる点である。

結論

1. 放射光血管造影で高感度受像体を用いると、臓器血流の機能情報を得ることができる。
2. 放射光の高空間分解能により、微小血管でも同様に血管の機能情報を得ることが期待される。

図

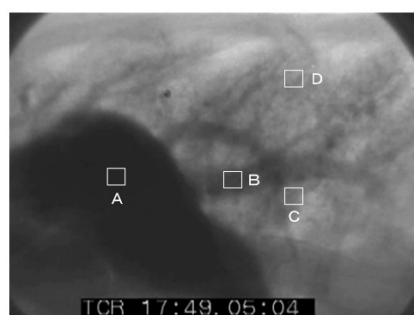


図1 肺動脈造影

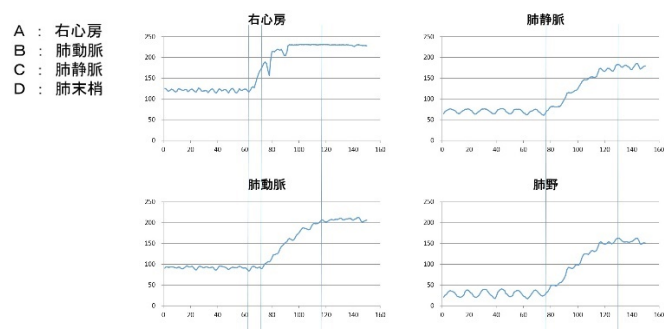


図2 肺各部の濃度変化

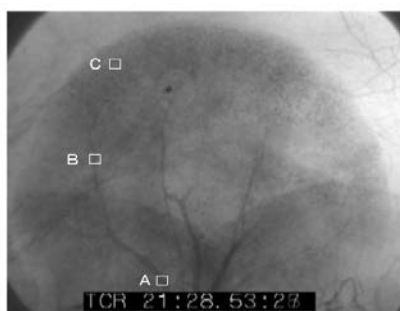


図3 腎動脈造影

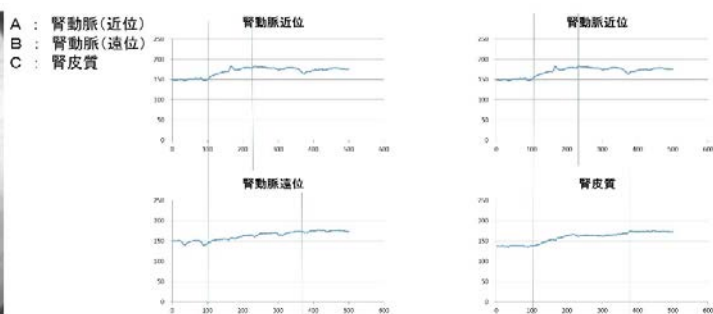


図4 腎動脈と腎皮質の濃度変化

位相差 X 線 CT および MRI を用いたヒト発生過程における 大腿筋の定量解析

Quantitative analysis of thigh muscles during human development process using Phase-contrast X-ray CT and MRI

山口豊¹、村瀬亜美²、山田重人^{1,2}

1. 京都大学大学院医学研究科附属先天異常標本解析センター
2. 京都大学大学院医学研究科人間健康科学系専攻

胎児期の筋骨格系の正常発達には、胎児の運動により発生する機械的な力の刺激により影響を受けることが知られている。近年、3次元・4次元超音波診断の発展により、胎児の運動の解析や定量化が進んでいる。一方、胎児の運動に伴う下肢筋の筋構成の獲得や発達様式の解析はあまり進んでいない。そこで、本研究ではヒト胚子・胎児の股関節周囲における筋骨格系の経時的な変化の三次元可視化および定量化を行い、股関節周囲筋の形成・発達を理解することを目的とした。対象は本研究では京都大学医学部附属先天異常標本解析センターが所蔵するヒト胚子・胎児ホルマリン固定標本の中から、GA7週から24週の範囲で計43標本を選んだ。ヒト胚子・胎児は成長に伴い著しく大きさが変化するので、各標本で内部構造の精細な観察ができるように、標本の大きさに合わせて位相差 X 線 CT、3T MRI および 7T MRI の3つの撮像装置を用いた。中でも、位相差 X 線 CT は X 線が物質を透過する際に生じる位相シフトを利用した撮像方法であり、MRI よりも高い空間分解能での撮像が可能である。また、一般的に使用される吸収 X 線 CT とは異なり軟骨

や筋組織などの軟部組織の測定も可能であり、発生初期の筋骨格系の三次元可視化が期待できる。これらから取得された画像をもとに三次元再構成を行い、抽出可能であった骨格筋の筋体積と下肢長を算出した。その結果、胚発生後期から胎児期中期における大腿筋全体の体積の増加は、大腿骨の伸長と高い相関があるが、前区画、後区画、内側区画の3つの筋群の体積比を見ると、成人の体積比に比べて前区画筋は高く、一方、内側区画筋は低いことがわかった。また、同一区画内の個々の筋で比較すると、胎児期において二関節筋である薄筋や縫工筋の比率が減少することがわかった。これは、直立二足歩行をするヒトの特徴的な体積比の獲得が胎児期の段階で進んでいる可能性が示唆される。以上より、本研究では胚子期から胎児期にかけたヒト股関節周囲筋の発達段階を視覚的・定量的に明らかにすることができた。これは、ヒトの正常な筋骨格系発達の理解に貢献すると考える。

微小血管系診断システムに関する物理的特性評価 Evaluation of x-ray micro-angiography system

兵藤一行^{1,2}、亀沢知夏¹、松下昌之助³

1 KEK 物構研放射光、2 総研大、3 筑波技術大

我々は、がん、糖尿病、血管系疾患などに関する知見の獲得、血管系の機序解明、臓器の機能評価などを目的として、実験ハッチ内に設置した非対称反射X線光学素子(シリコン結晶)によって放射光単色X線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)を利用して二次元動画像を得ることができる微小血管系診断システムの開発および医学的観点からの小動物を用いた各種評価実験をX線エネルギー 33.3 keV の単色X線を利用して BL-14C、NE7A で実施してきた。

図1には、微小血管系診断システムの概念図を示す。現在、小動物の直径 100 μm 程度以下の血管系を縦横 30mm 程度の照射面積で最大 30 images/sec の時間分解能で描出することが可能である。血管系診断では、形態学的評価とともに血管形状や血流などの時間的变化を評価することも重要であり、目的とする情報を得るために、放射光単色X線の物理的特性を含むイメージングシステム全体の特性評価とそれらを考慮したデジタル画像処理法の導入は重要な検討項目である。

放射光吸収コントラストイメージング法で得られる微小血管系画像に関して目的とする情報を描出するためのイメージングシステムに関する特性評価、画像処理に関する検討を昨年に続いて実施したので、その結果を報告する。

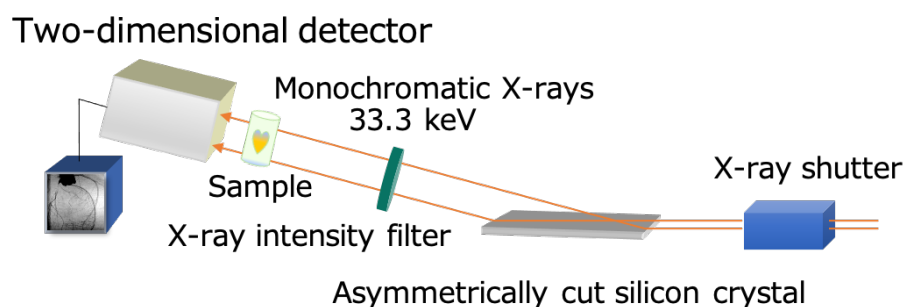


図1. 微小血管系診断システムの概念図.

X線暗視野法に基づく屈折コントラストCTを用いた 非浸潤性乳管癌における篩状構造の3次元イメージング Three-dimensional imaging of ductal carcinoma in situ with cribriform pattern using the refraction- contrast CT based on X-ray dark-field imaging

谷口華奈¹、砂口尚輝¹、市原周²、西村理恵子²、岩越朱里²、村上善子²
島雄大介³、湯浅哲也⁴、安藤正海⁵

1 名古屋大学大学院、2 名古屋医療センター、3 北海道科学大学
4 山形大学、5 KEK

乳癌の病理診断は、2次元である組織切片の顕微鏡観察により行われる。腺腔(病変内の微小な穴)を含む組織構造の特徴は重要な指標の一つであり、組織標本内の連続する病理切片から腺腔の3次元構造を観察する研究が報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、多数の病理像作成に多大な労力を要するため、これらの報告は少ない症例数で議論されている。本研究では、腺腔の詳細な3次元構造を得るために、X線暗視野法に基づく屈折コントラストX線CTを用いて、乳癌の一種である非浸潤性乳管癌(DCIS)と良性病変である通常型乳管過形成(UDH)を含む2つの乳腺組織標本を撮像した。

再構成像から腺腔領域を抽出し3次元解析を行った結果、DCISではバブル状、UDHでは管状に近い腺腔構造が多数確認された(図1)。また、腺腔密度や腺腔構造の経路長といった差異を数値で表す新しいパラメータを導入し測定した結果、DCISはUDHと比較して小さく短い腺腔が単位体積あたり多数存在していることが分かった。

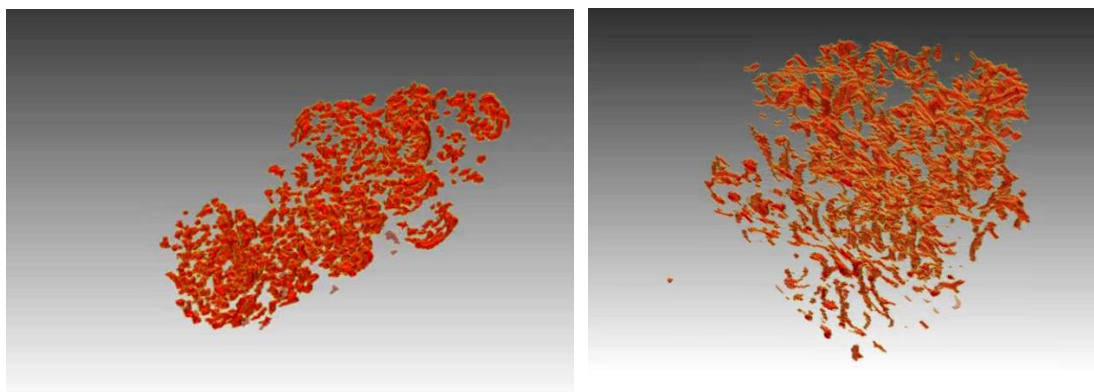


図1.腺腔構造の3次元像(左:DCIS 右:UDH)

- (1) Ohuchi N et al. "Three-dimensional atypical structure in intraductal carcinoma differentiating from papilloma and papillomatosis of the breast." *Breast Cancer Research and Treatment*, 5, 57-65, (1985).
(2) Norton KA et al. "Automated Reconstruction Algorithm for Identification of 3D Architectures of Cribriform Ductal Carcinoma In Situ." *PLoS ONE*, 7, e44011, (2012).

赤外自由電子レーザーを用いた生体材料加工の研究 Processing of Biological Materials by Infrared Free Electron Lasers

川崎 平康¹、境 武志²、住友 洋介²、野上 杏子²、早川 建²、全 炳俊³、
入澤 明典⁴、築山 光一¹、早川 恭史²

1 東理大 FEL-TUS、2 日大 LEBRA、3 京大エネ研、4 阪大産研

生体組織由来のファイバー型材料は、ヘルスケア・医薬品分野や工学産業分野において幅広く利用されている。本研究では、それらの代表例としてセルロースとアミロイド線維を取り上げる。セルロースは、リグニンと共に木質系バイオマスの構成成分であり、グルコースやポリフェノールが重合して形成され強固な立体構造を有する。従ってセルロースやリグニンを効率的に分解することができれば、バイオエタノールの原料となるグルコースや抗酸化作用をもつ医薬品を得ることに結び付く。アミロイド線維は、タンパク質やペプチドがシート状に自己集合して形成され、アルツハイマー病などの神経系難病を引き起こす。一方その強固な線維構造は培養細胞の基板として、また薬剤保持担体などの生体親和性素材としても幅広い利用が期待されている。従って、アミロイド線維を効率的に分解する方法は、アミロイドーシス疾患に対する治療技術として、またファイバー構造を分解し再生するためのリサイクル技術としても期待される。本発表では、1) 波長可変、2) 高輝度・高エネルギー、3) フェムト秒～ピコ秒パルスという特長を兼ね備えた赤外自由電子レーザーを駆使することによってセルロース、リグニン及びアミロイド線維を分解する方法を紹介する。

[Ref.]

1. “Cellulose Degradation by Infrared Free Electron Laser”, Takayasu Kawasaki, Takeshi Sakai, Heishun Zen, Yoske Sumitomo, Kyoko Nogami, Ken Hayakawa, Toyonari Yaji, Toshiaki Ohta, Koichi Tsukiyama, and Yasushi Hayakawa, *Energy & Fuels*, **34**(7), 9064-9068 (2020).
2. “Infrared Laser Induced Amyloid Fibril Dissociation: A Joint Experimental/Theoretical Study on the GNNQQNY Peptide”, Takayasu Kawasaki, Viet Hoang Man, Yasunobu Sugimoto, Nobuyuki Sugiyama, Hiroko Yamamoto, Koichi Tsukiyama, Junmei Wang, Philippe Derreumaux, and Phuong H. Nguyen, *The Journal of Physical Chemistry B*, **124**(29), 6266-6277 (2020).
3. “Dissolution of a fibrous peptide by terahertz free electron laser”, Takayasu Kawasaki, Koichi Tsukiyama & Akinori Irizawa, *Sci. Rep.* **9**, 10636 (2019).

セラミド含有ラメラ構造 O/W 乳液によるヒト表皮 3 次元培養 皮膚の構造規則化:X 線回折法による研究 Structural regularization of human epidermis 3D cultured skin induced by ceramide-containing lamellar structure O / W emulsion: An X-ray diffraction study.

渡邊 亮太¹、西村 謙一¹、高橋 浩²

1 アルケア株式会社、2 群馬大学大学院

皮膚トラブルに対して、保湿行為が予防効果を発揮するという報告がある。(例えば、60 歳以上の多くに見られる老人性乾皮症(ドライスキン)¹⁾や、後期高齢者に見られるスキンテア(皮膚裂傷)²⁾、脆弱な皮膚バリアの乳幼児のアトピー性皮膚炎の発症³⁾の予防など。)しかし、現状ある保湿剤は様々な種類が存在し、特性や効果は不明瞭なものが多い。

皮膚の最外層は角層である。角層は、脂分と水分が交互に折り重なったラメラ構造を形成することで高い皮膚バリア機能を発揮している。また、角層細胞間脂質の約 50%はセラミドが占めることも知られている。⁴⁾

高いスキンケア効果を発揮する製剤を作製するため、これらの角層の特徴を模倣し、ラメラ構造を形成し、かつセラミドを配合した乳液ローション製剤を作製した(La(+)/Cer(+))。この製剤中のセラミドは、X 線回折測定により、ラメラ構造に内包されていることが示唆された。

この製剤を、アセトン・ジエチルエーテル混合液を適用(AC/ET 処理)した 3 次元培養皮膚(LabCyte EPI-MODEL(ジャパン・ティッシュ・エンジニアリング社))に塗布して6日間培養した。(適用製剤の対照として、無塗布、リン酸緩衝生理食塩水(PBS)、セラミド非配合製剤(La(+)/Cer(-))、ラメラ非形成かつセラミド非配合製剤(La(-)/Cer(-))も用意した。)適用した製剤を洗浄した後、培養皮膚角層側表面の静電容量測定と、X 線回折測定(KEK PF BL-6A)を実施した。

X 線回折測定の結果として、La(+)/Cer(+))および La(+)/Cer(-))製剤を塗布した培養皮膚は、繰り返し周期のピーク強度が向上する傾向を得た。また、角層側表面の静電容量測定の結果として、La(+)/Cer(+))は La(+)/Cer(-))よりも測定値が増加する傾向を得た。

これらのことより、ラメラ構造セラミド乳液ローション(La(+)/Cer(+))の皮膚外用は、角層ラメラ構造を改善し、水分量を高めて、皮膚バリア機能を高める効果が期待できる可能性が示唆された。

1) 佐々木優ら. WOC Nursing Vol.6 No.8 [57 号]医学出版 2018.8; 55-61

2) Keryln Carville, et al. *International Wound Journal* 2014; Aug;11(4):446-53

3) Horimukai K, et al. *Allergol Int* 2016; 65:103-8.

4) 芋川玄爾. 機能性化粧品素材開発のための実験法 in vitro 細胞組織培養(CMC 出版)2007.5;3-11

機能性高分子コンソーシアムに向けた 各種中性子反射率測定用試料セルの開発 NR-cell developments for the functional polymer consortium

宮田登(CROSS), 吉良弘(CROSS), 有馬寛(CROSS), 笠井聡(CROSS),
大内啓一(CROSS), 杉浦賢典(CROSS), 宮崎司(CROSS),
青木裕之(JAEA, KEK)

機能性高分子コンソーシアムは高機能ポリマー材料の開発を目的に学術-産業界-施設が連携した組織である。研究対象の系(有機-無機コンポジット材料など)の高機能化には、高温や高湿のような特殊試料環境下でのポリマー材料と無機材料などとの界面の構造の理解が不可欠である。これまで調温調湿環境下での中性子反射率測定システムの構築[1]を進め、薄膜試料の埋もれた界面の構造評価を行ってきた[2,3]。

より多様な試料環境中での中性子反射率測定の要求に応えるため、上記の調温調湿環境に加え、90℃程度まで昇温可能な固液界面セル、溶液をリモートで注入できる固液界面セル、300℃程度まで昇温可能な高温セルなどを開発し、実際に測定で使用している。これらのセルは設計段階で有限要素解析によるシミュレーションを行い、基板温度の均一性や突沸の発生防止などに配慮している。また、これらのセルを制御する温調装置などは MLF での使用を前提に計算環境(IROHA2)やインターロックシステムを連動させるようにして、自動測定や安全に配慮した設計としている。

[1] H. Arima-Osonoi et al., Rev. Sci. Instrum., 91, 104103, (2020).

[2] A. Izumi et al., Macromolecules, 53, 4082-4089, (2020).

[3] T. Miyazaki et al., Langmuir, 35, 11099-11107, (2020).

3NBT における出力 1 MW のビーム運転 **Beam operation of 3NBT with beam power of 1 MW**

(JAEA/J-PARC) 明午 伸一郎、山口 雄司、大井 元喜

物質・生命科学実験施設(MLF)に陽子ビームを供給するビーム輸送施設(3NBT)では、目標とする 1 MW(25 Hz, ビームエネルギー 40 kJ/shot)の大強度ビームを MLF への輸送のために建設した。大強度陽子ビームは、標的の損傷に対するリスクを最小限に抑えるため、試験期間は長期メンテナンス期間となる夏期期間の直前に限定されるため、頻繁に行うのは困難となる。また、標的や陽子ビーム窓の損傷の緩和のために、非線形ビーム光学に基づく八極電磁石を用いたビーム平坦化システムを導入した。2018 年より複数回の 1 MW のビーム試験を行い、2020 年 6 月末に約 3 日間となる 1 MW ビーム運転に成功した。

本報告では、1 MW のビーム運転における 3NBT の現状や課題に関し報告する。さらに 1 MW 以上のビーム運転の課題について報告する。

水素含有物質の断面積測定 Measurement of cross sections for Hydrogenous materials

原田 正英¹、安部 豊²、及川 健一¹、川崎 卓郎¹、河村 聖子¹、中島 健次¹、
稲村 泰弘¹、高橋 竜太¹、勅使河原 誠¹、大井 元貴¹、池田 裕二郎¹

¹物質生命科学ディビジョン J-PARC センター JAEA

²京都大学

大型中性子源や小型中性子源で使用されている減速材は、水素の高い減速特性から、水素含有物質を用いることが多い。冷熱中性子性能を決める全断面積や散乱断面積を含む散乱特性は、減速材選択の重要なデータである。しかしながら、これまで広く一般に使われてきたデータには、測定時期が古いものがあることや、測定方法もまちまちであることから、不確定性が存在する。そこで我々は、次世代中性子源開発に向け、2018 年度より、J-PARC センターの物質生命科学実験施設の中性子実験装置にて、系統的な水素含有物質の断面積測定を開始した。

測定では、全断面積の測定は NOBORU で、散乱断面積の測定は AMATERAS でそれぞれ行った。試料はアルミニウム製セルに封入し、試料の温度は、20、100、200、300K 及び融点付近の温度点とした。全断面積の測定は、飛行時間法を用い、試料毎にエネルギー依存の中性子透過率を測定し、全断面積に変換した。散乱断面積は、チョッパで複数のエネルギーにチョッピングし、散乱強度を測定することで、散乱断面積に変換した。

今回の発表では、水素含有物質として、2019 年度に測定した重水、メタノール、ベンゼンの結果を報告する。

ミュオンターゲット回転駆動系の異常予兆検知技術の確立 Establishment of technology for detecting abnormal signs of muon target rotation drive system

白井呂尚¹, 青木修¹, 土屋義則¹, 西澤広則¹, 寶田彩佳¹, 的場史朗²

1 横河ソリューションサービス株式会社

2 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所ミュオン科学研究系
J-PARC センター 物質生命科学ディビジョン ミュオンセクション

J-PARC 物質生命科学実験施設(MFL)では、2008 年の陽子ビーム運転開始から中性子・ミュオンを利用した物理実験を実施してきている。物理実験を安定的に実施させるためには、ミュオンターゲットの安定的な運転が必要である。ミュオンは陽子ビームがミュオンターゲットである等方性黒鉛に衝突することによって発生する。陽子ビームがミュオンターゲットの同じ場所に衝突をすると放射線損傷により等方性黒鉛が破損してしまうために、ミュオンターゲットを回転させて同じ場所に陽子ビームが衝突しないようにしている。そのためミュオンターゲットを回転させる駆動系は重要な要素機器である。今まで音響センサなどを活用して異常の検知をするための取り組みなどを実施してきたが、異常予兆検知をするのは難しいのが実態であった、そのため違った視点での取り組みを今回実施した。

本発表では重要であるミュオンターゲット回転駆動系の異常予兆を検知する技術の確立の現状を報告する。駆動サーボモータの電流、トルクから微小な負荷変動を捉えてミュオンターゲット回転駆動系の「いつもと違う」を検知するために AI・機械学習を活用していることがポイントである。

ミュオン生成標的の現状 Present Status of Muon Production Target

的場史朗, ミュオンセクション員
高エネルギー加速器研究機構 MLF ミュオンセクション

ミュオン生成回転標的の一号機は 2014 年の設置から 2019 年まで順調に運転を継続し, 1MW 試験運転においても健全性を示した. しかし, 回転軸同士を接続するカップリングに不具合が発見され, 2019 年 9 月に二号機へと交換された. 交換作業においては, 陽子ビームラインには運転によって生じたトリチウムが蓄積されているので, 内部被ばく防護のためにアノラックスーツ・エアラインシステムが導入された. 図 1 は交換作業時の様子を示した写真である. 二号機は 1MW 連続運転を含む利用運転において 2021 年現在まで順調に稼働している.

ミュオン生成回転標的の長寿命化及び MLF 建設当初には想定していなかった問題への対応のため, 新たな監視システムを構築中である. この一環として, 2019 年 12 月から耐放射線赤外線カメラによる標的監視を開始した. 図 2 は利用運転中のミュオン標的の赤外イメージである. このカメラを用いて 1MW 運転時を含む標的温度のビームパワー依存性の観測に成功した. 今後は, 赤外線カメラを用いた迅速なビーム停止のためのインターロックシステムの構築を予定してゐる. また, 回転系については, 機械学習技術を用いて危険予知を行うシステムを構築している. これらの監視システム開発を通じてミュオン標的の健全性をさらに向上させ, 長寿命化を図る.

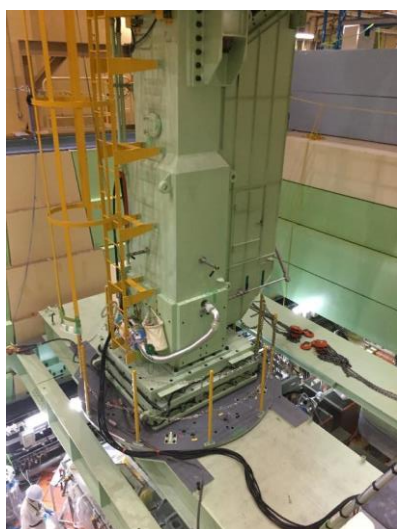


図 1. ミュオン標的交換作業.

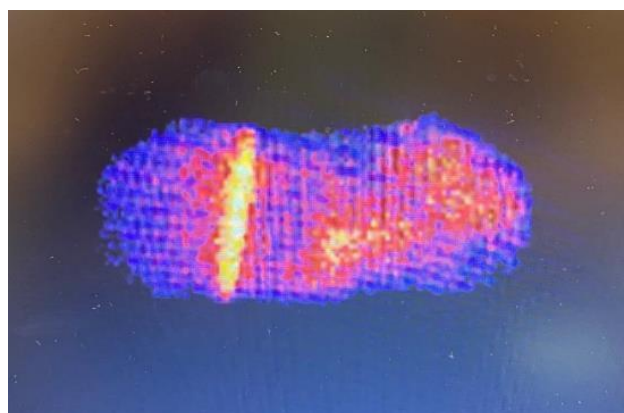


図 2. 利用運転中のミュオン標的.

MLF 気体廃棄物処理設備の現状と改良計画 Current state and improvement plan of off-gas processing system at MLF

増田 志歩、甲斐 哲也、上原 聡明、原田 正英、木下 秀孝、酒井 健二、
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、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が設置されている。

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け入れ、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移行せずに水銀循環系の内壁に付着したままであることが分かっている。そのため、水銀ターゲット容器の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。

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でのトリチウム放出抑制策や設備のメンテナンスの課題、現在計画中的の設備改良の設計検討について述べる。

Ps のレーザー冷却の実証に向けた温度測定実験 Temperature measurement of positronium in preparation for laser cooling

魚住亮介¹、田島陽平¹、小林拓豊¹、蔡恩美^{1,6}、周健治¹、吉岡孝高¹、
石田明²、橋立佳央理²、難波俊雄³、浅井祥仁²、五神真²、山田恭平²、
大島永康⁴、オロークブライアン⁴、満汐孝治⁴、伊藤賢志⁴、鈴木良一⁴、
兵頭俊夫⁵、望月出海⁵、和田健⁵

1 東大工、2 東大理、3 東大素セ、4 産総研、5 高工研、6 高麗大学

ポジトロニウム(Ps)とは、電子とその反物質である陽電子からなる二体束縛系である。Ps はシンプルな構造をもつため、基礎物理学の実験的検証の対象として注目されている重要な原子である。特に、Ps を 10 K 以下まで冷却することは、その遷移周波数の精密分光測定による物質反物質間非対称性の探索や、世界初の反物質を含む系での BEC の実現など、重要な応用研究につながることを期待されている。我々は、このような Ps の冷却を、レーザー冷却の手法によって実現することを目指し、研究を進めている。

Ps の質量は電子 2 つ分と非常に小さく、したがってドップラー広がりが多い。また、Ps は 142 ns の有限寿命を持つ。これらの理由から、Ps のレーザー冷却を効果的に行うには、広いスペクトル幅と高速な周波数チャープ、そして数百 ns にわたる長いパルス幅という極めて特殊な性能の光源が必要となる。

このような性能を持つ冷却光源の開発を我々は進めており、独自の設計によってついに実証実験にいたった。実験は、高エネルギー加速器研究機構低速陽電子実験施設において実施した。

レーザー冷却の実証にあたっては、Ps の温度測定を行う必要がある。Ps の温度は、1S-2P 準位間遷移のドップラー広がりから評価することとした。我々は、ドップラー広がりを測定するために、2 つのナノ秒パルスレーザーと、Ps を生成するためのナノ秒パルス陽電子ビームとを同期して照射し、対消滅ガンマ線の時間スペクトルを取得した。本実験により、生成から 250 ns 後の Ps の温度を $8(1) \times 10^2$ K と評価することができ、レーザー冷却実証のための温度測定手法を確立した。

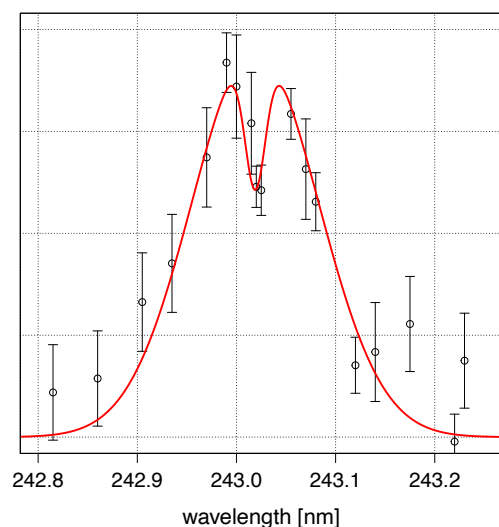


図 1 生成から 250 ns 後の
Ps のドップラープロファイル

高しきい値反応を利用したロスモニターの開発のための シミュレーション

Simulation for development of loss monitor using nuclear reaction with high threshold-energy

山口雄司¹, 明午伸一郎¹, 大井元基¹, 羽賀勝洋¹

¹ 日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

MLF では陽子ビーム輸送ライン 3NBT を通して、3 GeV シンクロトロンから中性子生成標的まで 3 GeV, 1 MW の大強度陽子ビームを輸送する。大強度ビーム輸送における問題の一つは、ビーム損失である。ビーム損失は主にビームがダクト壁等と衝突して発生し、機器を放射化させ、機器の保守作業を困難にする。そのため 3NBT では、1 MW ビームを全長約 300 m にわたり、1 W/m の損失率で通すことが求められる。1 MW に対して 1 W/m という微量な損失を検知するには、ビームロスモニターと呼ばれる放射線検出器を利用するが、3NBT 最下流部では、粒子生成標的で発生する放射線に起因した背景事象によりビーム損失事象を正確に把握できていない。そこで、ビーム損失事象と背景事象を識別できるロスモニターが求められる。

ビーム損失事象と背景事象の識別には、ビーム損失および標的で発生する陽子・中性子がロスモニターに到達するまでの飛行時間の差を利用し、さらに高速陽子・中性子を選択的に検出する方法が有効と考えられる。高速陽子・中性子の選択的検出には、しきいエネルギーの高い核反応を利用する。ビスマスやタンタルのようなサブアクチノイドの核分裂反応で生成する核分裂片をロスモニターで検出することで選択的検出が可能となり、飛行時間のばらつきの抑制を期待できる。

本発表では、計数管の内壁にサブアクチノイド箔を設置し、核分裂片による検出ガスの電離によって信号を出力するロスモニターに関する粒子輸送計算の結果について報告する。

フォトンファクトリーでの軟 X 線 XAFS ラウンドロビン に関する取組み

Activities of Soft X-ray XAFS Round Robin Experiment at Photon Factory

山下翔平¹, 間瀬一彦¹, 伴弘司¹, 雨宮健太¹, 家路豊成²

1 KEK 物構研、2 立命館大 SR

文部科学省先端研究基盤共用促進事業の一環として行われている「光ビームプラットフォーム」では、放射光を用いた各種実験手法の標準化を目的とし、放射光施設間における同一試料を用いたラウンドロビン実験を進めている。その取組みの中で、軟 X 線 XAFS 法による実験も実施しており、本発表では、フォトンファクトリーにおいて新たに整備された BL-19B で行ったラウンドロビン測定の結果について報告する。

軟 X 線領域の新しいビームライン 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。走査型透過 X 線顕微鏡(STXM)を常設した A ブランチと、フリーポートであり軟 X 線 XAFS 測定装置を整備した B ブランチの二つで構成され、ビームライン上流の振り分けミラーによって容易にブランチの切り替えを可能とする。B ブランチでは、アンジュレータからの高輝度光を活かした Quick スキャンモードに対応し、全電子収量法、蛍光収量法、透過法の同時測定が可能であり、STXM の標準

表 1 全体計画と今回の実験対象(下線付について実施)

試料	吸収端	試料	吸収端	試料	吸収端
HOPG	C-K	Si wafer	Si-K (EXAFS)	CaTiO ₃	O-K <u>Ti-L</u> Ca-K
Graphite	<u>C-K</u>	SiO ₂	Si-K (EXAFS)	V ₂ O ₃	O-K <u>V-L</u>
NiO	O-K <u>Ni-L</u>	FePO ₄	P-K	Cr ₂ O ₃	O-K <u>Cr-L</u>
LiCoO ₂	O-K <u>Co-L</u>	K ₂ SO ₄	Si-K (EXAFS)	MnO ₂	O-K <u>Mn-L</u>
BN	B-K <u>N-K</u>	NaCl	Cl-K	α -Fe ₂ O ₃	O-K <u>Fe-L</u>
LiF	Li-K <u>F-K</u>	KCl	K-K	CoO	O-K <u>Co-L</u>
rutile-TiO ₂	O-K <u>Ti-L</u> Ti-K	Ca(OH) ₂	Ca-K	CuO	O-K <u>Cu-L</u>
MgO	<u>Mg-K</u>	AlN	N-K <u>Al-K</u> <u>F-K</u>	ZnO	O-K <u>Zn-L</u>
α -Al ₂ O ₃	<u>Al-K</u>	CaF ₂	Ca-K		

スペクトルとしての測定は勿論のこと、偏光モードにも対応することから磁性材料や配向性有する有機物の分析に役立てている。今回は、放射光施設間で共有する試料(左の表 1 参照)を対象に測定を行った。具体的な測定条件や得られたスペクトルについてはポスターで紹介する。

本実験*は優先施設利用(課題番号:2020V004)において実施した。

[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).

*本研究は文部科学省先端研究基盤共用促進事業「光ビームプラットフォーム」JPMXS0430300120 の成果です。

PF BL-28 におけるマイクロ ARPES システムの開発 Development of micro-ARPES system at PF BL-28

北村未歩¹、相馬清吾^{2,3}、若林大佑¹、田中宏和¹、豊島章雄¹、雨宮健太¹、
本間飛鳥⁴、川上竜平⁴、菅原克明^{2,3,4,5}、中山耕輔^{4,5}、佐藤宇史^{2,3,4}、
組頭広志^{1,6}、堀場弘司^{1,7}

1 高工研物構研、2 東北大 CSRN、3 東北大 WPI-AIMR、4 東北大院理、
5JST さきがけ、6 東北大多元研、7 量研機構

マイクロ集光ビームを励起源とした角度分解光電子分光 (ARPES) は、大面積の平坦劈開面を得ることが困難なバルク試料、電子的に空間不均一性を有する物質、結晶成長が難しい微小な新奇物質などのバンド構造を明らかにするために極めて有用である。我々は現在、PF の可変偏光真空紫外光ビームライン BL-28 において、マイクロ集光 ARPES 装置の開発を進めている。BL-28A には、電子レンズ部にディフレクター機能を搭載することで、試料と放射光の幾何学的配置を変えずに二次元角度マッピング測定が可能な光電子分光器 (シエンタオミクロン製 DA30) を備えた高精度 ARPES 装置が設置されている。今回、この高精度 ARPES 装置に Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラー集光光学系を組み込むことにより、放射光ビームのマイクロ集光化を試みた。BL-28A でのマイクロ集光光学系の設計にあたり、まず光線追跡シミュレーションを行った。これにより、K-B ミラーを導入することで、これまでのトロイダルミラーの使用で $300\ \mu\text{m}$ (H: 水平方向) $\times$ $200\ \mu\text{m}$ (V: 垂直方向) であったスポットサイズを、強度をほぼ保ったまま $50\ \mu\text{m}$ (H) $\times$ $20\ \mu\text{m}$ (V) へと縮小することが可能であり、更に上流スリットで光源サイズを制限することにより、 $10\ \mu\text{m}$ (H) $\times$ $10\ \mu\text{m}$ (V) のスポットサイズを達成できることが示された。この結果に基づいて、K-B ミラーと 5 軸制御のミラー駆動系を有する超高真空装置の設計を行った。図 1 に製作した K-B ミラー集光光学系を示す。上流側から第一ミラーが横振り横集光ミラー、第二ミラーが縦振り縦集光ミラーとなっており、第二ミラー中心から試料位置までの距離は $400\ \text{mm}$ である。この K-B ミラー集光光学系を高精度 ARPES 装置に組み込み、Au メッシュ及びワイヤを用いてビームライン光学系及び K-B ミラーの調整を行なった結果、集光サイズとして $15\ \mu\text{m}$ (H) $\times$ $20\ \mu\text{m}$ (V) を達成した。現在 BL-28A において、この集光光学系を利用したマイクロ ARPES 実験を開始している。

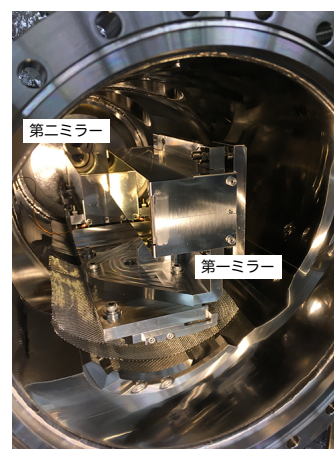


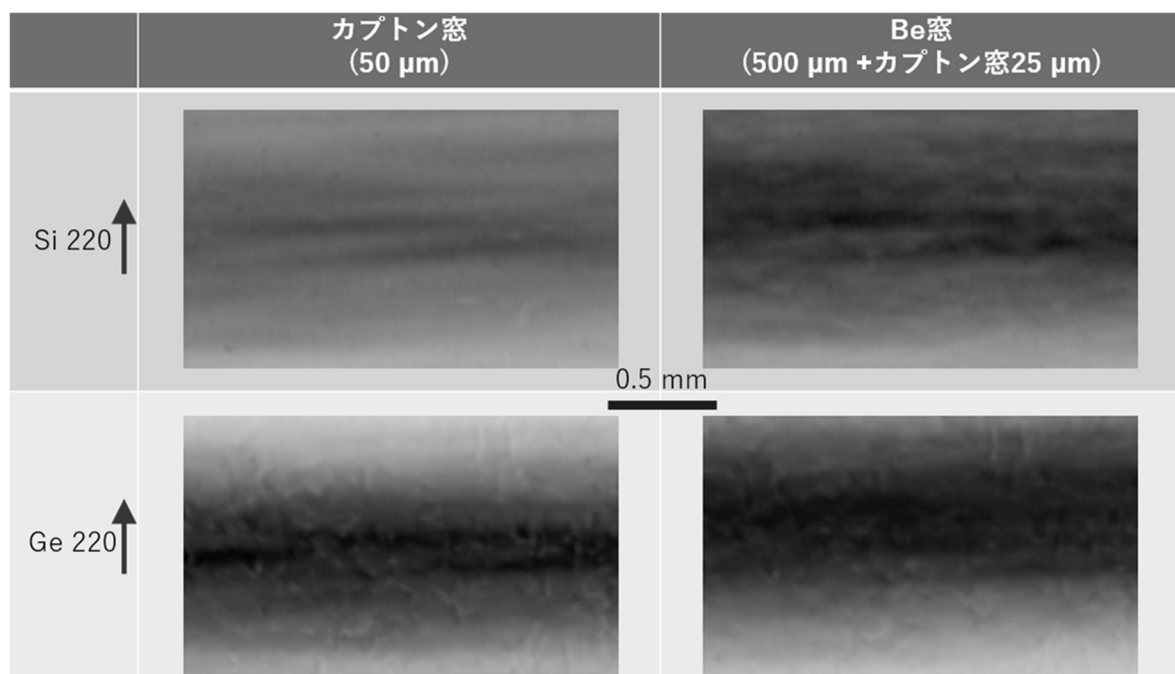
図 1 BL-28A に導入した K-B ミラー

PF BL-20B における Be 窓表面粗さの X 線トポグラフィに対する影響 The effect to X-ray topography from surface roughness of Be window at PF BL-20B

杉山弘, 平野馨一, 若林大佑, 鈴木芳生, 五十嵐教之, 船守展正
KEK-IMSS-PF

PF BL-20B では, これまで最下流 Be 窓による X 線トポグラフィや位相イメージングへの影響は問題にはならなかったが, フレネルゾーンプレートを用いた位相イメージング実験を実施した際に最下流 Be 窓からのスペックル散乱を初めてノイズとして確認した。そこで実際に最下流 Be 窓有／無の場合で X 線トポグラフを撮影して Be 窓の影響を確認した。結論としては BL-20B における X 線トポグラフィでは Be 窓の表面粗さはほとんど影響しないと考えている。

実験は Be 窓の影響が分かりやすいように 4.4 keV で実施した。トポグラフは Be 窓有／無のそれぞれの場合について, 無転位の Si 単結晶およびエッチピット密度が $10^4/\text{cm}^2$ 程度の Ge 単結晶の 220 回折で撮影した。結果を下表に示す。



偏極中性子反射率計写楽における弱磁場試料環境の開発 Development of weak magnetic field sample environment at polarized neutron reflectometer SHARAKU

花島隆泰¹、吉良弘¹、阿久津和宏¹、宮田登¹
1 CROSS 中性子科学センター

偏極中性子反射率法は磁界面磁気構造を非破壊で評価できる手法であり、これまでに種々の磁性薄膜の解析に BL17 写楽が利用されてきた。これまで本ビームラインでは全て強い磁場環境 (5~6500 mT) に対応する課題が行われてきたが、近年では、弱磁場条件における磁気構造研究のニーズが高まっており、特に高感度/高速/省電力がトレンドとなっているスピントロニクスデバイス研究では、2 mT 近傍の弱い磁場環境の開発が不可欠である。図 1 に新しく開発された弱磁場試料環境のヘルムホルツコイルと、その他の使用実績のある偏極試料環境を示す。

2021 年度には偏極中性子反射率計と弱磁場試料環境を組み合わせ、偏極オフスペキュラー散乱 (以後偏極 OSS) と Magnetic Contrast Matching Neutron Reflectometry (以後 MCM-NR) という手法を発展させ、実用化のレベルまで進めることで、これらのユーザー供用への道を拓く。偏極 OSS は、磁性膜の埋もれた界面の磁気ドメインを観察できるユニークな手法であり、本手法により磁性膜面内の磁気モーメントとドメインサイズの詳細な評価が可能になる。MCM-NR は、基板に磁性体を用いることで試料/基板のコントラスト差をゼロにする手法であり、重水素化等によるコントラスト変化が乏しい試料や、50 nm 程度のラフネスを有する試料も測定可能であることが大きな特徴である。

当日は、弱磁場条件下の偏極度や偏極中性子反射率データを示す。

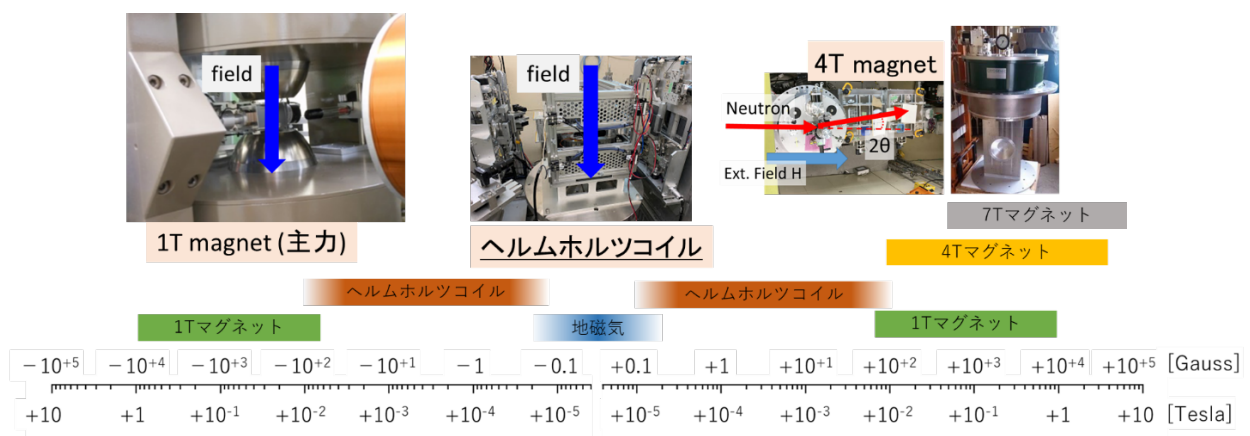


図 1. BL17 で使用できる偏極試料環境

MLF-BL01, BL02, BL03, BL11, BL14, BL15, BL17, BL18, BL22

MLF 先進計算環境設備の実験装置データ収集システムへの導入

Installation of MLF advanced computational environment into data acquisition system in instruments

中谷健¹、稲村泰弘¹、森山健太郎²

1. J-PARC センター、 2. CROSS 中性子科学センター

J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)では、最先端量子ビーム測定手法と数理科学の融合による中性子マテリアルズインフォマティクスの実現のため、MLF 先進計算環境(MLF-ACE)を整備中である。H29～30 年度においては、MLF 各実験装置のデータ収集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ストレージへ高速に転送・記録する設備を整備した。その仕様は以下の通りである。

(1) ネットワーク

- ・ 実験装置～実験ホール集約スイッチ: 10Gbps/BL、BL スイッチ × 27
- ・ 集約スイッチ～J-PARC 研究棟コアスイッチ: 40Gbps × 2
- ・ コアスイッチ～ファイル共有システム: 10Gbps × 4

(2) ストレージ

- ・ 容量: 200TB × 2 (ボリューム: 100TB × 4)、FC スイッチ
- ・ ファイル共有システム (アプライアンス型 StorNext)
- ・ ファイル共有システム～ストレージ: 16Gbps × 4 (FC)

(3) 監視システム

- ・ トラフィック監視サーバー、可視化ソフトウェア

R1～2 年度において MLF-ACE と MLF 実験ホールのいくつかの装置のデータ収集システムを接続し、データ収集システムが取得したデータをリアルタイムに MLF-ACE ストレージに保存可能にするシステムを構築した。構築にあたっては、既存のデータ収集システムにできる限り影響を与えないようなシステム構成を検討、実装した。MLF のデータ収集システムは基本的には標準化されているが、データ共有システムは各実験装置の状況に合わせたシステムが構築されている。MLF-ACE との接続においてはその状況に合わせたネットワーク構成、DAQ コンポーネント配置を検討し、システムの構築を行った。

本発表では R1～2 年度構築したシステムの詳細について報告する。

2020 年の AMATERAS の高度化と利用状況 Upgrades and user program at AMATERAS in 2020

河村聖子¹、古府麻衣子¹、村井直樹¹、中島健次¹、稲村泰弘¹、若井大介²
1 J-PARC MLF、2 NAT

冷中性子ディスクチョッパ型分光器 AMATERAS は、MLF において 2009 年に運用を開始した非弾性・準弾性散乱の装置であり、これまで広い研究分野の中性子散乱実験課題が実施されてきた。2020 年は、コロナ禍のため来所できないユーザーが急増したが、1 月から 12 月までに 18 件の一般課題(長期・短期)を実施した。この中で、6 件の課題は装置グループが測定を代行している。

装置グループでは、真空散乱槽の真空排気に使ってきたクライオポンプの老朽化対策も含めた真空排気系の高度化を数年にわたって進めている。2020 年は、クライオポンプを新品に交換し、それに伴う制御システムも改造した。新しいクライオポンプと共にゲートバルブを導入することにより、試料交換に要する時間の短縮を実現し、実験の効率化を図った。2021 年以降には、真空ベント操作をこのシステムに組み込み、システムの自動化を目指す。他にも、GM 冷凍機の性能向上や、ガイドミラー設置など、現在進めている高度化や今後の計画についても報告する。

KUR CN-3 における中性子検出器の性能評価試験 Performance test for neutron detectors at KUR CN-3

大下英敏^{1,2}・遠藤仁^{1,2}・瀬谷智洋^{1,2}・安芳次¹・日野正裕³・小田達郎³

¹KEK 物構研、²J-PARC センター、³京大複合研

我々は MLF の KENS ビームラインで使用される中性子検出器システムの運用とメンテナンスおよび新しい中性子検出器の開発をおこなっている。最近では、中性子コンバータとして ${}^6\text{LiF/ZnS (Ag)}$ シンチレータを使用し、受光素子には Multi-Pixel Photon Counter (MPPC) を使用した Mpix (エムピックス) の性能評価とコミッショニングを進めている。Mpix の性能評価試験は KUR CN-3 において実施された。KUR CN-3 は KUR の冷中性子源を見込む形で設置された冷中性子導管実験室である。また、KUR CN-3 では、中性子スーパーミラーによって輸送された $1\text{ \AA} \sim 5\text{ \AA}$ の波長を持つ中性子による実験が可能である。中性子遮へい体で囲まれたスペースに設置されたディスクチョッパーを回転させ、Time Of Flight (TOF) による波長依存性の測定がおこなえる。KUR CN-3 において期待される中性子強度は導管出口において $7.6 \times 10^5\text{ neutrons/s} \cdot \text{cm}^2$ であり、中性子検出器の性能評価をおこなうのに適している。本発表では、KUR CN-3 において実施された中性子検出器の性能評価試験の結果について述べる。なお、本開発研究は京大複合研における共同利用研究「中性子実験のための自動測定システム nDAQ の開発」(採択番号: R2069) の一環として実施されました。

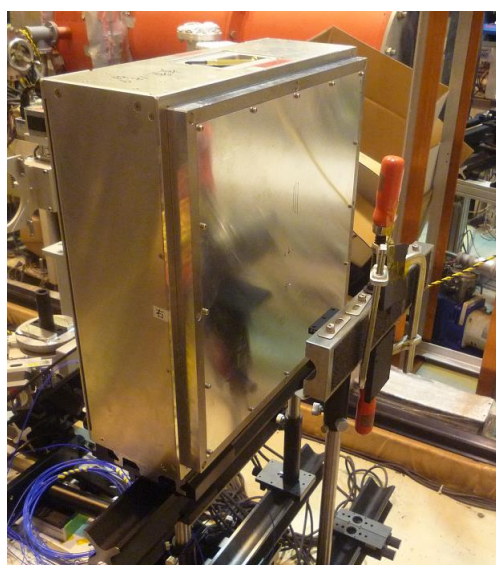


図1 KUR CN-3 における実験風景、(左)Mpix、(右)nGEM.

5テスラ μ SR分光器の開発

Development of 5 Tesla μ SR Spectrometer

西村昇一郎¹、岡部博孝¹、門野良典¹、幸田章宏¹、小嶋健児²、
中村惇平¹、平石雅俊¹、宮崎正範³

1 KEK物構研、2 TRIUMF、3 室蘭工業大

高磁場中での μ SR測定は、ミュオンナイトシフトの測定や磁気相図の探索、あるいは、レベル交差共鳴法 (LCR) での測定を可能にし、その重要性を増している。J-PARC MLFミュオン施設では、5 Tまでの高磁場 μ SRに対応した装置の準備を進めている。分光器は5 T電磁石と、試料位置を対称に上下流に3層、合計3,008チャンネルからなるシンチレーションファイバー検出器から構成される。5 T超伝導磁石と大強度パルスミュオンビーム用に最適化された検出器はすでに製作・実装済である。2021年1月に分光器をSラインに設置してゼロ磁場でのビーム試験を行った（図1）。20 mm角1 mm厚の銅板を標的とし、ミュオン崩壊陽電子の時間スペクトルを測定した。結果としてプロンプト電子の信号とミュオンダブルパルスの信号が観測され、現在、検出器ごとの詳細な解析を進めている。また、将来的にこの分光器を使った μ SR測定では様々な磁場下で測定を行うが、ミュオンビームの磁場収束効果によって磁場強度に応じて試料以外に停止したミュオンからのバックグラウンドが変化したり、崩壊陽電子が磁場に巻き付く効果によって、検出器ヒットレートや検出器アクセプタンスが変化して上下流の非対称度が変化したりする。これらの影響を見積もるためにGeant4を用いたシミュレーションによる評価も進めている。本講演では、ビーム試験の評価とシミュレーションの評価結果について報告する。

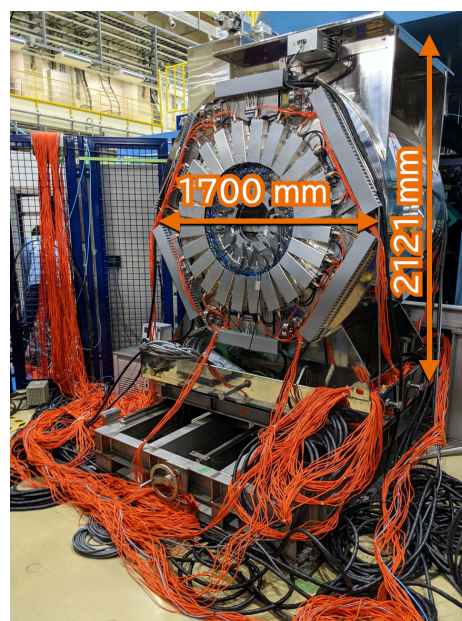


図1：5テスラ μ SR分光器

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 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 茨大フロンティアセンター、2 茨大工、3 原研 J-PARC センター

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX は飛行時間法により連続波長中性子を用いて、単結晶の中性子回折データを測定する装置である(図 1)。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。ユーザーに対しては、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、ソフトと共に配布している。

データ処理で最も手間な部分は積分範囲を決定するところである。検出器の散乱角 2θ により積分範囲が異なるので、検出器を散乱角によりグループ分けし、目視で X, Y, TOF 方向の積分範囲を決定する必要がある。そこで、TOF 方向のチャンネル幅を不等幅にしたヒストグラムデータを用いた積分範囲の自動決定法の開発を進めている。あるタンパク質の回折データで、目視で決定した積分範囲よりも広い範囲を用いて、X, Y, TOF 方向毎に 1 次元の強度分布を作成した。 $I/\sigma(\lambda)$ が最大となる位置を指標とする方法と予測したピーク位置の強度に対する各位置の相対強度を指標とする方法を比較した。目視で決定した積分範囲に近い結果が得られたのは相対強度を指標とする方法であった。 $I/\sigma(\lambda)$ が最大となる位置を指標とすると、目視で決定した積分範囲より 2 ピクセル分狭くなった。ポスターでは進捗状況と今後の課題について説明する。

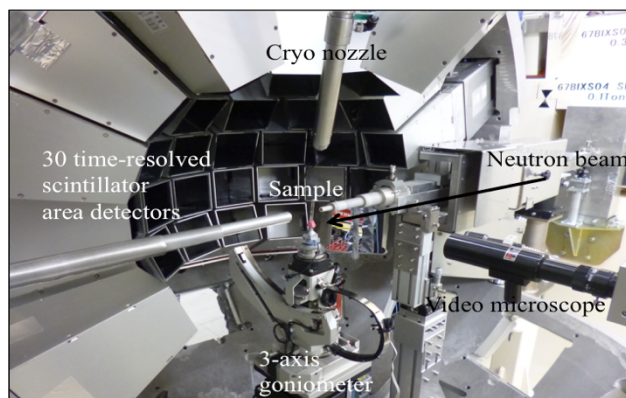


図 1 iBIX の外観

BL02 の実験自動化・スマート化デバイスの開発 Developments of automation and smart devices for BL02

富永大輝¹, 山田武¹, 笠井聡¹, 松浦直人¹, 川北至信²
CROSS¹, J-PARC JAEA²

BL02 (DNA)[1]は試料位置に輸送される大強度の中性子束により、世界で稼働するダイナミクス装置の中では、1 条件当たりの測定は非常に短時間(600kW 運転で 3～4 時間程度)でデータを取得することが可能であり、試料交換頻度が高い。ダイナミクス測定では多温度点の準弾性散乱データの取得、広温度範囲の温度制御に応えるため、温度制御方法は比較的低温の温度制御で用いられる He ガスによる温度制御と比較的高温の温度制御で用いられる真空断熱下におけるヒータ制御を切替えて行っている。

これまで、ユーザー実験に必要な試料交換時や温度制御法の切替え時には熟練手動操作が必要であったが、J-PARC MLF における中性子強度増大に向けて、ユーザーや装置グループの負担と安全確保を目指して昇降型 3 連自動試料交換機と、試料セルが設置される Inner vacuum chamber (IVC) のガス制御システムを構築し、この 2 つについて完全自動化・スマート化デバイスを開発した[2]。

自動化やスマート化に関わる開発には、通信記録や情報発報の要不要の判断などあらかじめ設計検討する項目が多数ある。また定期的なメンテナンスも必要である。一方、自動化、スマート化は、人為操作ミスの回数低減効果もあり、これら創出される新システムによって、得られたデータそのものの議論に注力できることが期待される。

References

- [1] “The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF”, J-PARC”, K. Shibata et al., Proceedings of the J-PARC Symposium 2014, JPS Conference Proceedings, 8, 036022 (2015)
- [2] “Position-Encoded Automatic Cell Elevator for BL02, J-PARC MLF”, T. Tominaga et al., Proceedings of The J-PARC Symposium 2019, JPS Conf. Proc. accepted (2020).

乱択アルゴリズムによる結晶方位推定プログラムの 開発と課題

Development of UB matrix determination program based on probabilistic algorithm

石川 喜久・CROSS, 鬼柳 亮嗣・原研 J-PARC, 大原 高志・原研 J-PARC,
中尾 朗子・CROSS, 宗像 孝司・CROSS, 森山 健太郎・CROSS,
野田 幸男・東北大多元研

単結晶回折において装置幾何系(x^*, y^*, z^*)と逆格子を紐付ける UB matrix は重要なパラメータのひとつである. UB matrix は試料の設置及びゴニオメータに由来する回転行列 U matrix と格子定数に基づく逆格子を(x^*, y^*, z^*)に変換する基底表現である B matrix の積で定義される.

$$UB = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a^* & b^* \cos \gamma^* & c^* \cos \beta^* \\ 0 & b^* \sin \gamma^* & -c^* \sin \beta^* \cos \alpha \\ 0 & 0 & 1/c \end{pmatrix}$$

UB matrix を計算するアルゴリズムとして、代数的手法である 2 反射法や Vector minimum 法などが良く知られている[1, 2]. 一方, J-PARC や PF など大型実験施設に持ち込む試料は、事前に実験室 X 線装置等による予備実験を通して格子定数が明らかとなっていることが殆どである. そのため, UB matrix の決定については回転行列 U を求める問題に帰結することが多い. このとき、各軸における回転は連続変量であり、組み合わせ数は離散回転量の 3 乗に比例することから、総当たり法は現実的な解法ではない. 近年, Noda 等によって回転行列に Monte Carlo 法を適用した UB matrix 計算プログラム *UBmonteCal* が開発された[3,4].

ここで上述の Monte Carlo 法に着目したとき、広義には乱択アルゴリズムによる大域最適解を推定する手法である. 本研究では、乱択アルゴリズムとして(1) Random Walk, (2) Simulated Annealing, (3) Generic Algorithm, (4) Particle Swarm Optimization を新たに導入した UB matrix 推定プログラムを開発し、それぞれの計算の性質とコストについて検討した. 発表では、個々のアルゴリズムの詳細と計算結果の比較について報告する.

[1] 桜井敏雄「X 線結晶解析の手引き」第三章, 裳華房, ISBN 978-4-7853-2504-6 (1985). [2] 野田幸男「結晶学と構造物性」第八章, 内田老鶴圃, ISBN: 978-4-7536-2307-5 (2017). [3] 野田幸男 *et.al.*, 「2 次元 PSD の中性子単結晶 4 軸回折装置への応用(2)」日本物理学会概要集 Vol 62 No.1, p.948 (2007). [4] Chang-Hee Lee, *et.al.*, *J.Appl.Cryst.*, **46**, P.697 (2013).

MLF 光照射試料環境チームの 2020 年度の活動 Activities of the MLF Light Irradiation Sample Environment Team in JFY 2020

坂口佳史¹、森川利明¹、笠井聡¹、大内啓一¹、岩瀬裕希¹、高橋竜太²・
¹CROSS, ²JAEA

J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)の特徴のひとつとして強いビーム強度を有することがある(2021 年 1 月現在で陽子ビーム強度 616kW)。強いビーム源を用いれば測定時間は短くなる、したがって、これまで観測が困難であった反応系での過渡的測定を行えば、強いビーム強度の特性を活かした新しい学術的成果の創出が期待される。光照射によって生じる光反応はそうした実験対象のひとつである。我々、MLF SE チームの中の光照射環境サブチームでは、MLF で光照射実験を行うための機器、制御環境の整備を進めている[1, 2]。本ポスター発表では 2020 年度の活動を報告する。

2020 年度、BL15 において、SANS 用電気炉を用いた高温下での光照射実験(光源:水銀ランプ)を行った。光照射用の電気炉の窓が限られており、試料へ光照射するための光学部品の設置場所が制限されるが、光ファイバー出射口から約 45cm の試料位置に集光するようにした新たな集光光学システムをつくり、電気炉内の試料への光照射を可能にした。

また、この集光システムと LED 光源を用いて、PF BL27A において光照射 XPS 実験を行った。XPS チャンバーの窓を通して XPS チャンバー内の試料に光を照射し、光照射に伴うスペクトルの変化を観測することに成功した。

さらに、中性子散乱-ラマン散乱同時測定を行うためのラマン分光装置の整備も進めている。MLF ビームライン上での実験では、レーザー光の安全な取り扱いが実験遂行上のポイントとなるが、BL15, 17 に関しては、専用の遮光ボックスが準備できており、実験を行うことが可能となっている。

BL15 では光応答性界面活性剤が形成するミセルの構造変化のその場観察実験をこれまで行ってきたが、2020 年度もこれを継続し、さらなる研究成果があげられている。

当日のポスター発表ではこれら活動の詳細を報告する。

PF BL27A での光照射実験では、馬場祐治博士(JAEA)、宇佐美徳子博士(KEK)のご協力をいただきました。ここに感謝申し上げます。

[1] Y. Sakaguchi et al., J. Neutron Res. 21 (2019) 23.

[2] Y. Sakaguchi et al., JPS Conf. Proc., to be published.

J-PARC MLF におけるパルスマグネットシステムの開発 Development of Pulsed Magnet System in J-PARC MLF

渡辺真朗¹、野尻浩之²

1 JAEA-JPARC センター、2 東北大学-金属材料研究所

近年、中性子や放射光をプローブとした数 10T 以上の強磁場下で行う実験・研究への要望が増えてきている。強磁場装置を用いた中性子散乱実験は、例えば、磁場誘起相転移において、時間変化するパルス強磁場下での磁気構造の時間発展を測定することが目指されており基礎物理の課題の1つとなっている。

J-PARC MLFにおいて、これまで通称オレンジクライオと呼ばれる高クライオスタットを用いたパルス強磁場発生装置の開発を進めてきたが、昨年度からユーザーへの利便性と実用性を飛躍的に高めるために、GM 冷凍機を利用したパルス強磁場発生装置を開発した。インサート・クライオスタット・GM 冷凍機等からなるパルス強磁場発生装置の全体写真を図1に示す。インサート内に挿入されている30T まで発生可能なソレノイドコイルを図2に示す。

本発表では、開発したパルス強磁場発生装置の特性や MLF の中性子源特性試験装置 (NOBORU) での中性子利用ビーム実験の結果などについて報告する。



図1: パルス強磁場装置

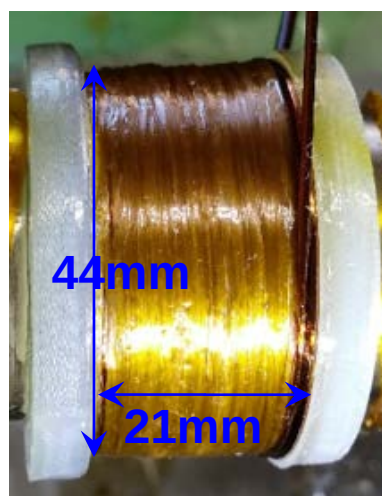


図2: コイル外観写真

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、JAEA

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、長ストロークの引張試験機を導入した。従来の引張試験機のストロークが最大 100mm であったのに対し、新規導入した引張試験機のストロークは最大 500mm と長く、ゴム系素材、樹脂フィルムなどの伸びの大きい試料の測定に利用されている。さらに、これらの引張試験機と調湿装置を組み合わせ、温湿度制御下での引張応力印加測定も可能である。

また、試料ステージと真空散乱槽(検出器)の間に小型の磁気スーパーミラーアナライザー設置機構を導入し、偏極度解析が可能になった。4K 冷凍機＋ヘルムホルツコイル、または 4T クライオマグネットと組み合わせた利用が行われている。上流光学系に設置されたスピンプリッパの設計改良も行われ、1.5～7.5 Å の波長帯の中性子で十分な反転効率を実現できるようになった。

今後も、ペルチェ式試料交換機、新規 1T マグネット、4T クライオマグネット用試料回転式スティックの導入や、SANS＋ラマンレーザー同時測定、新型調湿機(重水、軽水混合蒸気可能)を用いた新規試料環境利用実験を計画している。

小角、中角、高角、背面の 4 つの検出器バンクに関しては、³He 検出器の増設を継続して行っている。2019 年度には中角、背面バンクの検出器増設、2020 年度には高角バンクの検出器増設を行った。これにより、検出器充填率は、91%に到達した。また、背面バンクおよび小角バンク中央部の検出器には、従来の検出器よりも ³He ガス圧の高い検出器を導入した。これにより、従来よりも更に信頼性の高いデータを高効率に得られるようになった。

茨城県生命物質構造解析装置 iBIX の現状 Current status of IBARAKI biological crystal diffractometer iBIX

日下勝弘¹、山田太郎¹、矢野直峰¹、細谷孝明¹、大原高志²、田中伊知朗¹
1 茨城大 iFRC、2 J-PARC センター

中性子回折法は X 線回折法との相補的な利用により水素(重水素)原子を含む全原子の位置情報を得ることができる生体高分子にとって強力な手法である。ハイスループットな中性子構造解析を実現するために、茨城県により J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)に生体高分子用中性子回折装置(茨城県生命物質構造解析装置:iBIX)が開発、建設された(図1)。2012 年度に検出器の高度化がなされ、検出効率が飛躍的に改善されタンパク質の構造解析の精度が上がり、本格的な供用実験が開始された。2017 年度には、設計目標である測定可能格子長 $135 \times 135 \times 135 \text{ \AA}^3$ のタンパク質試料の構造解析に成功し、その性能が証明された。現状では、J-PARC の加速器出力が安定的に 600kW(最大:1MW)で運転されており、生体高分子の単結晶試料サイズが $1 \sim 2 \text{ mm}^3$ であれば、標準的な結晶系の場合、約 7 日程度で中性子構造解析が可能なフルデータの測定が可能となっている。本年度までに検出器が 4 台増強され(30 台→34 台)、その調整も終了し、ユーザーへの供用が開始されている。

加速器出力が増強され単位時間あたりに検出される中性子のデータ量が増えることに対応するために、昨年度から本年度にかけてデータ集積システムの更新を行なった。これにより、MLF 先進計算環境の共通ストレージを利用した高速なデータ記録が可能となっており、J-PARC の 1MW フルパワー運転への準備が整った。本発表では、iBIX の基本性能と現状、および中性子の特徴を生かして得られた最近の成果(タンパク質および合成高分子)等について報告する。

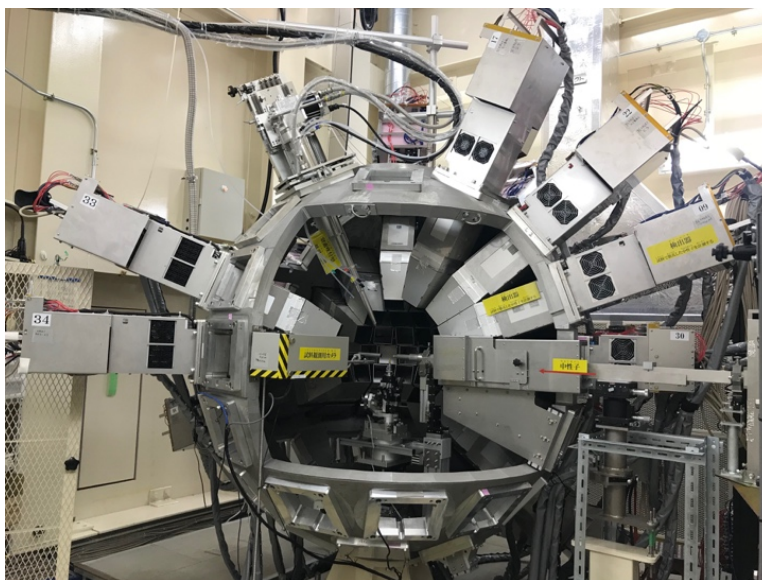


図1 iBIX の回折計(検出器34台設置)

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 of magnetic field system in polarized neutron spectrometer POLANO

金子直勝^{1,2}、横尾哲也^{1,2}、伊藤晋一^{1,2}、池田陽一³、大河原学³
林浩平¹、藤田全基³

1 KEK-物構研、2 J-PARC センター、3 東北大-金研

POLANO では様々な磁場環境機器を用いて偏極実験を実現する。各磁場環境機器はそれぞれの目的があり、SEOP 偏極子に利用されるソレノイドコイル、偏極中性子のスピンの向きを保持するための各種ガイド磁場、試料位置におけるスピン制御のためのヘルムホルツコイル、検極子用のマグネットハウジングなどが使用される。また、スピントリッパーなどの中性子スピン制御のための機器も導入予定である。これらの機器のうちヘルムホルツコイルは試料に任意の磁場を印加するための電磁石であり、真空槽内に設置されるためコイルの冷却が必要となる。我々はヘルムホルツコイルを吊り下げるためのフランジを冷却し、ここからの熱伝導でコイルを冷却するシステムの製作を行った。これにより冷却水系統を真空槽内部に配管せず熱除去することが可能となる。冷却性能試験結果は良好で、制御インタロックシステムと合わせ MLF 内に設置を行うための機器安全審査においても設置の許可を得ることができた。

またヘルムホルツコイル下流に設置され、水平方向の検出器設置角度領域に縦磁場ガイドを発生させるのが扇型マグネットである。上下の扇型形状の鉄板でネオジム磁石による磁極を挟む構造となっている。POLANO でのビームを用いたコミッショニングにおいて、この扇型マグネットが試料から検出器までのビームパス上に死角を作り出していることが判明した。この死角をなくし、さらに $\phi 50\text{mm} \times L50\text{mm}$ の試料サイズまで対応可能とするための改造型の扇型マグネットの設計を行い現在製作が進行中である。またこの改造に伴い扇型マグネットの取り付け方式についても再設計を行なっている。

当日はこれらの現状についての他、設計時に行った磁場計算シミュレーションのパラメータ見直しなどの報告を行う。

J-PARC/MLF 中性子単結晶構造解析装置 SENJU における測定効率化への取り組み

Toward more efficient measurements at SENJU in J-PARC/MLF

鬼柳亮嗣¹、大原高志¹、中尾朗子²、宗像孝司²、石川喜久²、森山健太郎²、
坂倉輝俊³

1 原子力機構 J-PARC、2 総合科学研究機構、3 東北大多元研

J-PARC/MLF の BL18 に設置されている TOF-Laue 型中性子単結晶構造解析装置 SENJU は、無機物質や小型の分子性結晶の結晶構造解析や磁性体の磁気構造解析などを主なターゲットとした装置である。J-PARC/MLF で発生する大強度の白色中性子と広い立体角をカバーする検出器により効率的に逆空間を測定できることが SENJU の特徴であり、これまで多くのユーザー実験を行うとともに、装置の高度化を進めてきた。

これまでに SENJU で測定した最も小さな試料は約 $\phi 0.1\text{mm}$ の試料である（無機物、立方晶）。この測定では 1 つの結晶方位でのデータを 4 日間かけて積算した。一方、通常 SENJU では、構造解析用のデータを収集するのに 6～8 方位の異なる結晶方位での測定が必要となるため、微小結晶では現実的な時間内で全空間を高統計で測定することは難しい。そこで、より効率的な測定のため、複数の結晶の同時測定を検討した。テストケースとして 3 つのルビー単結晶の同時測定を行い解析したところ、それぞれの結晶の方位決定、強度の抜き出しを行うことができ、構造解析も 1 つの結晶から得られたデータを使った場合と同様な精度で行うことができた。

一方、SENJU では超格子反射の探索が多く行われるが、一般的に超格子反射の強度は弱いため、ノイズに埋もれやすく、効率良く且つ見落としなく反射を探索する方法が求められる。そこで、測定されるデータの強度分布を予測するため、逆空間中の強度分布に対しカーネル密度推定を適用した。ガウスカーネルを用いたカーネル密度推定を適用した結果、微弱な超格子反射の視認性が大幅に向上することがわかった。この方法を測定中のデータ確認に用いることで、迅速な超格子発見、効率的な測定に繋がると期待される。

10Gb Ethernet SiTCP ライブラリを用いた SOI ピクセル検出器用データ取得システムの開発 Development of Data acquisition system for SOI pixel detector using 10Gb Ethernet SiTCP library

西村龍太郎・KEK-IMSS、岸本俊二・KEK-IMSS、
新井康夫・KEK-IPNS、三好敏喜・KEK-IPNS

SOI (Silicon-On-Insulator) ピクセル検出器は、KEK を中心とする SOIPIX グループにおいて開発中のシリコンセンサとLSI回路を一体のチップに収めた新型撮像デバイスである。本検出器は放射光施設における X 線イメージングや X 線残留応力測定等の分野で実用化に向けた試験・装置開発が進められているが、現在本検出器の読出し用に主に用いられている読出し基板 SEABAS2 (Soi Evaluation BoArd with Sitcp 2) は開発から 10 年弱が経過しており、旧式化が進んでいる。このことにより、読出し速度の不足、搭載 FPGA (Field-Programmable Gate Array) の回路規模の不足による高度な処理実装に対する制約、FPGA の旧式化に伴う部品入手性の悪化により新規製造が不可能となる等の問題が生じている。そこで、これらの問題を解消し、総合的な性能・使い勝手の向上を図るため、新たな FPGA を搭載した読出し基板を開発することとした。この基板においては 10 Gigabit Ethernet 対応の SiTCP (FPGA 上で動作するネットワークプロセッサライブラリ、以下 10 GbE SiTCP) を FPGA 内に搭載し、データ転送性能の大幅な向上を図ることを予定している。新型基板によるデータ収集システムの開発に先駆けて、現在は汎用 FPGA 評価基板 KC705 と新型基板のために開発したアナログーデジタル変換サブ基板を用いたプロトタイプシステムを構築し、10 GbE SiTCP に関する評価を進めている。2020 年 11 月には PF BL-14A および BL-14B において、プロトタイプシステムと SOI ピクセル検出器を接続し、実際の検出器運用条件に近い環境における動作試験を実施した。本試験においては読出し速度の向上によるフレームレート上限の緩和・フレームレート安定性の向上が確認された。本発表においてはこれらの試験の結果について報告する。

商用クラウドサービスを利用した MLF 計算環境の拡張 Expansion of MLF computational environment with commercial cloud services

岡崎伸生¹、稲村泰弘²、伊藤崇芳¹、中谷健²、
鈴木次郎³、森山健太郎¹、大友季哉⁴

¹CROSS、²JAEA J-PARC センター、³KEK 計算科学センター、⁴KEK 物構研

Amazon、Google をはじめとする企業によるクラウドサービスの進化は著しく、それらの基盤を使うことにより実現できることは加速度的に増加している。近年、日本政府も、クラウド・バイ・デフォルト原則を打ち出しており、クラウドサービスを用いた開発やシステム運用はもはや必須とも言うべき流れとなっている。一方、機器の高機能化、複雑化に伴い、ハードウェアライフサイクルの短縮化が加速しており、我々J-PARC MLFにおいては、保守に十分なリソースを割けない状況が発生している。そういった点からも、開発内容によってはハードウェアを自組織で調達し、運用を行うよりも、様々な点でメリットが大きくなっているのが現状である。

特に、2020 年から続いているコロナ禍の状況下では情報システムが担う役割は飛躍的に増加しており、従来の計算環境とクラウドを組み合わせたシステムの構築が必要となっている。クラウドサービスの利用は、以前から進めており、リモート解析環境の開発や、データのバックアップや配信等の手法を検討している。その他、MLF 利用者向け Web サイトである Meet@MLF の運用でもクラウドサービスは広く利用しており、本報告では、1) 開発中のリモートデータ解析システムに商用クラウドサービスを組み合わせる計画およびその検証状況、2) ユーザーに向けた公開システムにおけるクラウドサービスの利用状況を紹介する。

中性子背面反射型分光器 DNA の現状と整備計画 Current status and upgrade plan of neutron backscattering spectrometer DNA

J-PARC センター¹, CROSS², JAEA³ 川北至信¹, 松浦直人², 富永大輝², 山田武², 玉造博夢¹, 中川洋^{1,3}

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[1-3]。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。

2020 年夏季停止期間中には Si311 アナライザーを低角側に 2 バンク増設し、Si111 のカバーする Q レンジ $0.08 < Q < 1.98 [\text{\AA}^{-1}]$ と重なる $1.79 < Q < 3.39 [\text{\AA}^{-1}]$ の Q 範囲をカバーできるようになった。一方、J-PARC の出力増加に伴い、入射中性子の規格化に用いている窒素モニターの劣化が進んでいることが判明した。ガス交換による窒素モニターのリフレッシュや新たな試料位置 I(λ)測定モニターの導入を計画している。

また、幅広い分野に渡る DNA ユーザーの要求に応える為、2K 冷凍機、高温試料環境($\sim 1000^\circ\text{C}$)、ラジアルコリメーター、自動試料交換機(3試料垂直移動タイプ、20試料輸送タイプ)の開発を進め、DNA でも使えるマグネットの導入も計画している。

References

- [1] “The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF”, J-PARC”, K. Shibata et al., Proceedings of the J-PARC Symposium 2014, JPS Conference Proceedings,8, 036022 (2015)
- [2] “Current Status of tBL02 DNA in 2017”, Y. Kawakita et al., J-PARC Annual Report 2017 Vol.2: Materials and Life Science Experimental facility, 74-75 (2017)
- [3] “Status of neutron spectrometers at J-PARC”, R. Kajimoto et al., Physica B, Physica B 562 148-154(2019).

MLF-BL05, MLF-BL06, MLF-BL08, MLF-BL09, MLF-BL21, MLF-BL23

J-PARC MLF における KENS ストレージシステムの構築 Construction of the KENS storage system at J-PARC MLF

瀬谷 智洋, 大下 英敏, 安 芳次
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

KENS では安定した中性子実験の遂行、効率的な DAQ 環境の構築、のために各実験装置の DAQ システムを共通化した。現在では5本のビームラインが共通化されており、年間で100TB~180TB 程度のデータを保存している。各装置に概ね 5 年分のデータが保持できるようにストレージを整備してきた。特に BL09,21 の2つのビームラインは、それぞれ 600TB を超える大容量のストレージを有し、5 本合わせて 1.4PB 程度の容量を持っている。

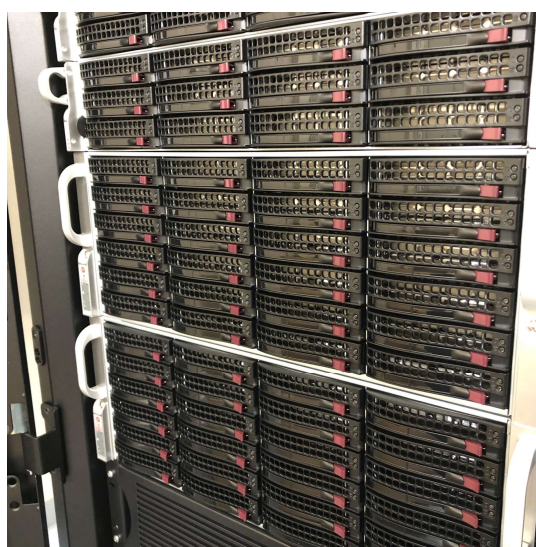


図 1. KENS ストレージシステム

今までの運用では、測定されたデータは各実験装置のストレージにのみ存在し、故障やヒューマンエラーによるデータ消失について脆弱であった。バックアップシステムとして有用なのは KEKCC に設置されたテープストレージであるが、これは 50MB/s 程度と転送速度が遅いため高い頻度でのバックアップには適さない。したがって、HDD で構成された大容量のストレージを構築し週 1 回の頻度でバックアップするストレージシステムを構築した。

容量は 1PB で次年度には倍の 2PB に増強する計画である。このストレージシステムに週 1 回、自動的に 5 本のビームラインからバックアップを実施し、都度 KEKCC のテープストレージへアーカイブを行う。DAQ 中に使う物とは別のストレージから KEKCC へ転送できるので、DAQ 用ストレージの負担軽減になるうえに、高頻度でバックアップを実施できるので、万が一のデータ消失の際にも影響範囲を最小に抑えられる。

なお、全てのストレージ、DAQ システム用計算機はオープンソースの統合監視環境やメーカー提供の管理システムで一元管理されている。これらのシステムを利用することにより故障発生時に迅速に対応するとともに、100 以上のホスト、2.4PB 以上のストレージシステムを 1 人で管理できている。

中性子共鳴スピンエコー分光器における 3次元スピン位相補正のための2回集光法 Double-focusing method for three-dimensional phase correction in neutron resonance spin-echo spectrometers

船間史晃¹, 田崎誠司¹, 日野正裕², 小田達郎²

1 京大院工、2 京大複合研

中性子共鳴スピンエコー分光法(NRSE)は中性子非弾性散乱法の1種であり、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。NRSEの高分解能化には、歳差空間での中性子経路の広がりを縮小する必要がある。このため、楕円の焦点間距離が等しいという幾何学的な性質を用いた方法が提案された[1]。この手法では焦点が大きさを持つ事による飛行経路分散を最小化するため、共鳴スピンフリップパー(RSF)を中性子ビームに対して垂直になるように傾けている(図1)。また、この傾きのコントラストへの影響は計算、実験ともに示されている[2, 3]。しかし、この補正法は1次元적であり3次元的に広がりをもつ中性子ビームの位相を補正することはできない。一方、3次元集光が可能な回転楕円体集光ミラーは実現しており[4]、3次元発散ビームに対する位相補正法の開発が求められてきた。

3次元発散ビームに適用可能な位相補正法として、我々は2つの回転楕円体集光ミラーの組を1つの位相補正装置とする2回集光法(図2)と、これを試料位置上流と下流の2箇所に設置する4回集光NRSE分光法を提案する。2回集光法では1つ目のミラー反射で生じる光路差は2つ目のミラー反射でほぼ打ち消される。また同軸対称であることから、RSFを傾ける必要がなく、3次元的に位相が補正できる。本発表では本手法の詳細と、中性子強度の利得や到達可能なフリースペイズ等の計算結果について発表する。

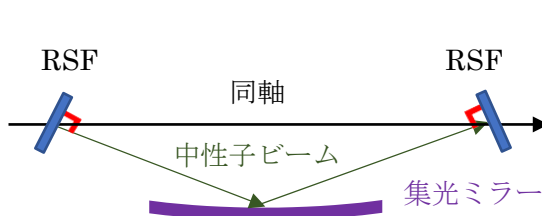


図1. 1回集光法の概念図(従来法)

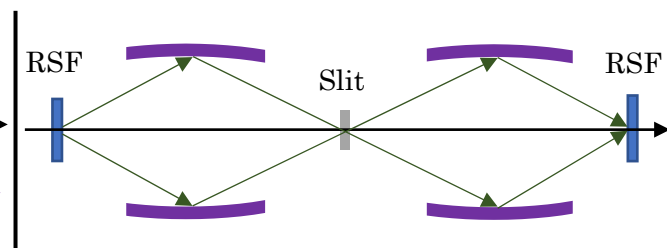


図2. 2回集光法の概念図

- [1] M. Bleuel, et al., Neutron Spin Echo Spectroscopy (2002) 176-200.
- [2] T. Weber, et al., Nucl. Instrum. Meth. A **713** (2013) 71-75.
- [3] F. Funama, et al., JPS Conf. Proc. (2021) in press.
- [4] T. Hosobata et al., et al., JPS Conf. Proc. **22** (2018) 011010.

MLF 中性子データ処理環境「空蟬」最新トピック 2021

The latest topics of 'Utsusemi', data reduction software at MLF, J-PARC in 2021

稲村泰弘¹、中谷健¹、安芳次²

1. J-PARC センター、2. KEK

「空蟬」は、J-PARC の物質・生命科学実験施設 MLF における中性子散乱用データ処理・可視化環境の一つであり、複数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、試料環境や装置状態の変化に応じてデータのフィルタリングを行う機能を搭載し、様々な測定手法を可能としてきた。また近年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きたが、この機能をより効果的に使用するために、測定中のデータのモニタリングとしての利用を推進している。特に測定開始と同時に予め準備していたデータ処理スクリプト(Python)を動作させ、測定中のデータをよりリアルタイムに、かつデータ処理の最終結果に近いデータまで処理させるというのが目的である。そこで MLF の装置制御用フレームワークソフトウェアの一つである IROHA2 システムと連携し、測定開始や停止処理と連動し任意の Python スクリプトを動作させるサーバープログラムを開発した(図 1)。このサーバーの Web インターフェース上でスクリプトの編集や指定を行い、かつ処理結果を 2 次元および 3 次元のプロットとして表示する機能を持つ。これらは IROHA2 の統合制御サーバー上でも確認できる(図 2)。本講演では、上記のような空蟬の LiveDataReduction 機能の応用例と、空蟬自体の最新情報について示す予定である。

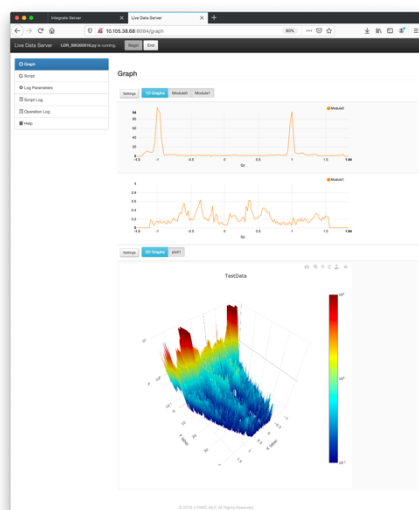


図 1 LDR サーバー

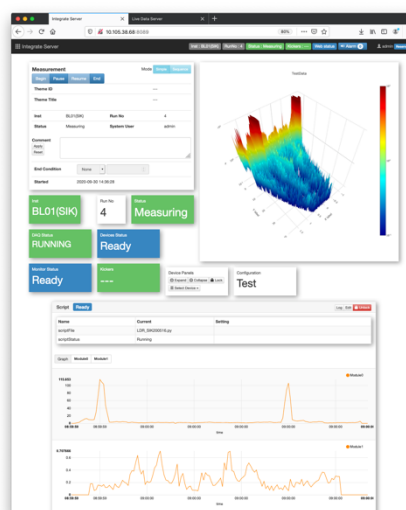


図 2 統合制御サーバー

iBIX により取得したタンパク質回折データの強度補正 Intensity corrections for protein diffraction data obtained by iBIX

山田太郎、矢野直峰、日下勝弘
茨城大学

iBIX は34台の検出器を有する飛行時間型中性子回折計である。iBIX の場合、各検出器の検出効率の入射中性子の波長依存性とピクセル位置依存性の補正を直径 $\phi 4.8$ mm の球形バナジウム試料の非干渉性散乱強度により行なっている。今回、iBIX で得られた $1.5 \text{ \AA}$ 分解能のタンパク質試料の中性子回折データについて、さらに等価反射の一致度が向上するように検出器感度の波長依存性および各検出器の検出感度等の補正をソフトウェアにより行なった。また同時に経験的な吸収補正も試みた。回折強度 I が 3σ 以上の約 210,000 個の回折データ(等価反射の平均繰り返し測定回数は 6.6)を用いてパラメータの最適化を行なった。波長依存性の補正は 20 個の範囲に区切った λ ビン毎に最適化するか、もしくはチェビシェフ多項式近似の係数を最適化して行なった。現在検討段階であるが、ソフトウェアによる補正を行わない場合に比べ等価反射の一致度 $R_{\text{merge}} (I > 3\sigma(I)) = 15\%$ が 1%ほど低下した。本発表ではこれらの詳細について報告する。

MLF の単結晶中性子回折計 SENJU の最新状況 Title Current Status of SENJU, a Single-crystal Neutron Diffractometer at MLF

大原高志¹、鬼柳亮嗣¹、中尾朗子²、宗像孝司²、石川喜久²、森山健太郎²、
田村格良¹、金子耕士¹

1 原子力機構 J-PARC、2 CROSS

J-PARC MLF の BL18 に設置されている TOF 単結晶中性子回折計 SENJU は正式名称を特殊環境微小単結晶中性子構造解析装置といい、様々な特殊環境下における物質の結晶構造、磁気構造を得るための装置である。我々は SENJU においてより幅広い実験をより安定して実現するため、現在も様々な改良を行っている。特に近年、我々は SENJU のハードウェア、ソフトウェアの両面で大きなアップデートを進めており、本発表ではこれらを中心に紹介する。

ハードウェア面での大きなアップデートは検出器の増設である。従来、SENJU では円筒状に配置された 37 台の波長シフトファイバー(WLSF)型 2 次元検出器を用いて回折測定を行っていたが、これらに加えて試料の斜め下方向に新たに開発された薄型の WLSF 型 2 次元検出器を 4 台追加した。これにより、これまでは検出器配置上の死角となっていた試料斜め下方向の回折像を効率的に測定することが可能となり、SENJU の特徴である広い逆空間を同時に測定する能力をより高めることができた。

一方、ソフトウェア面ではデータ処理、可視化ソフトウェアである STARGazer for SENJU のウェブアプリケーション化を進めている。これは、従来は CentOS をインストールした PC が必要であった STARGazer for SENJU をウェブブラウザ上で動作するアプリケーションとして再開発することで、ユーザーが自分の研究室もしくは自宅に居ながら SENJU で測定したデータの処理および可視化を可能とするものである。これまでに STARGazer for SENJU におけるデータ処理および可視化の主要機能のほとんどを実装できており、近日中にユーザーに公開できる見込みである。

高磁場・高温中性子実験環境の開発 Development of high magnetic field and high temperature neutron experimental environment

河村幸彦、大石一城、鈴木淳市
CROSS

鉄鋼材料や磁石材料の機械特性や磁気特性は様々な条件下の処理により改良されてきた。強磁場下での熱処理もその一つで、金属組織の制御により材料特性を向上させることができると考えられる。

磁場・温度条件を変えながら材料の配向、結晶粒の大きさ、析出物などの組織の変化を透過性の高い中性子でその場観察できれば、より特性の高い材料を開発する最適化条件を探る近道となる。そこで我々は MLF BL15 で使用している 10Tesla 超伝導電磁石、1Tesla 電磁石と組み合わせて使用するレーザー加熱装置を開発してきた。2 本のレーザー光(波長:808nm)を鉛直方向から導入後、レンズで整形し、ミラー(入射角:15°)で反射させ、試料の両面に照射(面積:10mm ϕ)することにより、約 1,000°Cまで試料を加熱できる。試料は、寸法が 14mm $\times$ 14mm $\times$ 2mm で、高磁場を印加しても動かないように、試料ホルダーでしっかり固定する必要がある。

試料温度の測定・制御は 2 本の熱電対で行う。試料の表面中心部分にはレーザーが直接照射されるが、そこに熱電対を取り付けると実際の温度よりも高い値を示すため、熱電対は試料の端に取り付ける必要がある。この時、試料温度はレーザーが照射されている中心部が最も高く、中心から離れると低くなるため、実際の試料温度と熱電対の位置の温度にはかなりの差が生じる。そのため、何らかの方法で温度校正をする必要がある。一つは BL15 の背面検出器を用いて粉末回折パターンから格子定数を求め、温度を推定する方法、もう一つは試料中心部まで細長い穴を開け、熱電対を差し込み、熱電対にレーザーが直接照射されないように試料内部の温度を測定する方法である。中性子散乱実験前の十分な校正が必要である。なお、試料温度に分布はあるが、試料に照射する中性子ビームのサイズを 8mm ϕ 以下にすれば、その範囲の試料温度のばらつきは比較的小さいようである。

ユーザーからバルク試料だけでなく、粉末試料を用いた実験の要望もあり、粉末用の石英セルと固定ホルダーを製作し、現在調整中である。石英セルの熱伝導率は低く、バルク試料と比べてさらに試料温度と熱電対位置の温度の差が大きくなるため、粉末試料の場合はさらに注意深い校正が必要である。

工学材料回折装置「匠」の現状 Current status of the Engineering Material Diffractometer TAKUMI

川崎 卓郎¹、ハルヨ ステファヌス¹、ゴン ウー^{1,2}、諸岡 聡^{1,3}、相澤 一也¹
1 JAEA J-PARC センター, 2 京大 ESISM, 3 JAEA 物質科学研究センター

J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL19 に設置された工学材料回折装置「匠」は、材料工学や機械工学に関わる材料研究のための飛行時間型中性子回折装置である。中性子回折パターンに表れる Bragg 反射の位置・強度・プロファイルを詳細に解析することで、材料の内部応力・相比・転位・集合組織など、新材料の設計や構造物の信頼性評価に役立つ様々な情報を得ることができる。

匠では、機械部品内のひずみ・応力マッピング、構造材料または機能材料の低温や高温における変形中の組織（結晶構造、欠陥、内部応力等）変化、材料製造過程（加工熱処理過程）での組織変化、工学材料の集合組織測定など、幅広いニーズに対応した実験を行なっている。また、優れた力学特性が注目され盛んに研究されている高エントロピー合金や、日本国内で開発された材料強化に関する新しい概念を利用したミルフィーユ構造材料に関する研究も行われている。これらの実験を行うために、匠装置グループはユーザーとも協力し、様々な試料環境装置を開発してきた。

発表では、2021 年 3 月における匠の現状、試料環境装置、いくつかの研究例を紹介する。

iMATERIA における低温での小角散乱環境整備 Improvement of small-angle scattering environment at low temperature in iMATERIA

星川晃範

茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センター

茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)は、基本設計として粉末回折実験を想定しているため、試料サイズよりも大きなサイズのビームを受け入れている。しかしながら、小角散乱を実施するためには、試料に対して全てのビームが透過するようにビームの光軸を絞る必要があった。今年度、上流側に円形スリット(直径9mm)を導入した。中性子カメラ(図1)を用いて試料位置でのビーム形状を確認した。この際、中性子カメラの中心にカドミウムで縦横の印を表面につけ、そのカメラ中心と光軸中心が一致していることが確認できた(図2)。また、ビームの広がり(図3に示すようになり、直径は 17.6mm であった。結果として、ビームサイズが試料位置で直径 20mm 以下まで絞ることができた。これにより様々な試料環境下において、背面バンクから小角バンクまでの連続した計測が可能となった(ただし強度は約 1/5 に減少)。測定時の試料形状に関しては通常の粉末回折実験では直径 6mm の円筒セルを使用しているが、直径 20mm×2mm 程度の平板状にする。

今後、蓄熱材料としても着目されている、イオン分子を内包したセミクラスレートハイドレートに関して、冷凍機を用いた計測を予定しており、その低温における結晶相からその高次構造の変化を捉えることができると期待している。

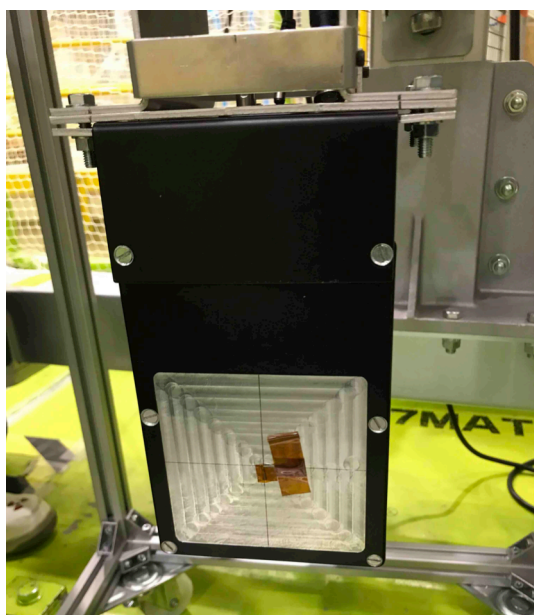


図1. 中性子カメラ
(検出部 100×100mm²)

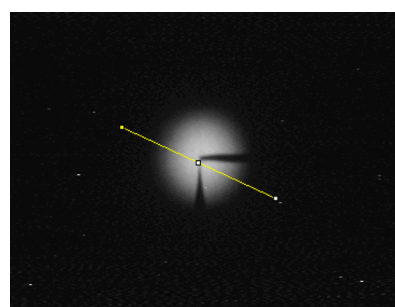


図2. 2次元検出器イメージ

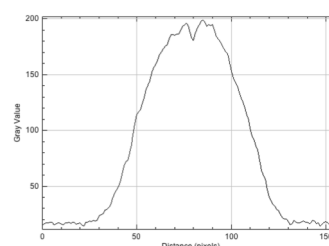


図3. 強度分布(図2線上)

負ミュオン寿命法による鉄鋼中サブパーセント炭素の 深さ選択的非破壊定量分析

Non-destructive and depth-selective quantitative analysis of sub-percent carbon in steel by negative muon lifetime method

久保謙哉¹、二宮和彦²、竹下聡史³、Patrick Strasser³、反保元伸³、河村成
肇³、下村浩一郎³、三宅康博³、髭本亘⁴、吉田剛⁵、稲垣誠⁶、齋藤努⁷

1 国際基督教大学、2 大阪大学、3 KEK-物構研、4 原子力機構、5 KEK-放射
線科学センター、6 京大複合研、7 国立歴史民俗博物館

負ミュオン特性 X 線を用いた非破壊元素分析法には様々な特徴があり、分析手法が発展を続け分析対象も広がりを見せつつある。負ミュオンを用いて元素を識別する方法に、特性 X 線測定とは全く異なり、負ミュオンの物質中の寿命を利用する方法がある。

負ミュオンが物質中の原子に捕獲されてミュオン原子を作る。負ミュオンは、ミュオン 1s 軌道を運動している間に、原子核に捕獲されて消滅する過程があり、その結果物質中の負ミュオンの寿命は真空中の寿命の $2.2 \mu\text{s}$ より短くなる。原子核による負ミュオン捕獲速度は原子核中の陽子数に依存し、原子番号の増加に伴って短くなる。試料に負ミュオンを注入して壊変電子の時間スペクトルを測定し、どのような寿命成分の和となっているかを解析すれば、物質の元素組成を知ることができる。

この手法では高いエネルギーを持つ負ミュオン崩壊電子を測定するので、負ミュオン特性 X 線分析で必要な自己吸収や検出効率のエネルギー依存性の補正等が不要で簡便である。また電子測定は μSR 法とまったく同じ検出器やデータ収集系を用いることができる。

試料の構成元素数が少なく、それらの元素中での負ミュオンの寿命が大きく異なれば、負ミュオン特性 X 線測定では困難な微量成分の定量分析が可能である。今回紹介する初めての適用例は、鉄鋼中の炭素である。模造刀中の 0.5% の炭素を非破壊的に定量分析できた。照射する負ミュオンのエネルギーを変えることにより、深さ選択的な分析も容易である。

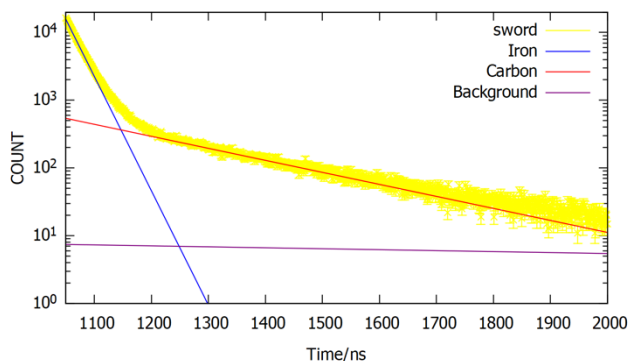


図 1. 模造刀(炭素含有量 0.5%)の負ミュオン寿命測定。負ミュオンの寿命は鉄中で $0.2 \mu\text{s}$ 、炭素中では $2.0 \mu\text{s}$ 。

非弾性中性子散乱実験強度ヒストグラムのビン幅最適化 Bin-widths optimization for experimental neutron inelastic scattering histogram

巽一蔵、稲村泰弘、古府麻衣子、梶本亮一
J-PARC センター、日本原子力研究開発機構

非弾性中性子散乱(INS)強度分布のヒストグラムに関し、ポアソン統計に基づくビン幅最適化法[1]の適用が近年提案された[2]。異なるカウント数のデータでの最適ビン幅を統計結果の外挿により予測できることが神経科学分野のデータで示されているが[1]、INS には適用されていない。本研究は、ビン幅最適化法・外挿予測法の INS 実験データでの確立を目的とする。

同一の Cu 単結晶試料を用いた 3 種の実験セッションでのデータに、ビン幅最適化・外挿予測法を適用した。4次元(Q , ω)空間上の細かなメッシュの各区画内の散乱中性子数の配列を作成し、適当な区間内を解析領域とした。計測開始時からある上限時間までで1つの配列を作成し、異なる総カウント数の配列を作成した。ビン幅最適化・外挿予測法をこれらの配列に適用し、メッシュ間隔の精度でビン幅を最適化・予測した。計測条件により散乱中性子が計数され得ない領域(マスク)を配列は含む。マスクの情報を統計に考慮する方法を考案した。

実験セッション全てで、外挿したビン幅と、その総カウント数の配列で最適化したビン幅は概ね一致しており、未獲得のカウント数のデータのビン幅を予測できることを実証した。

右図上部は、20 個の模擬データセットで求めたヒストグラムと模擬確率密度の積分二乗誤差を総カウント数に対しプロットしたものである。マスク情報考慮有無の二つの手法での誤差は概ね同程度であるが、一部(総カウント数= $10^{5.9}$, $10^{6.8}$, $10^{7.2}$, $10^{7.5}$)で、マスク情報考慮した手法でわずかに誤差が小さい。両手法の併用は結果の堅牢性を知るうえで有用と考えられる。

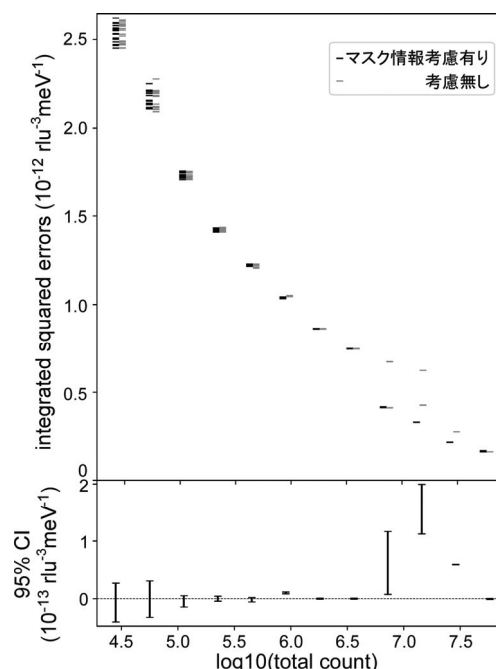


図.最適ビン幅でのヒストグラムと確率密度関数の積分二乗誤差(上)、二つの手法での平均の差の信頼区間(下)

- [1] H. Shimazaki et al., Neural Computation, 19 1503 (2007).
[2] K. Muto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88 044002 (2019).

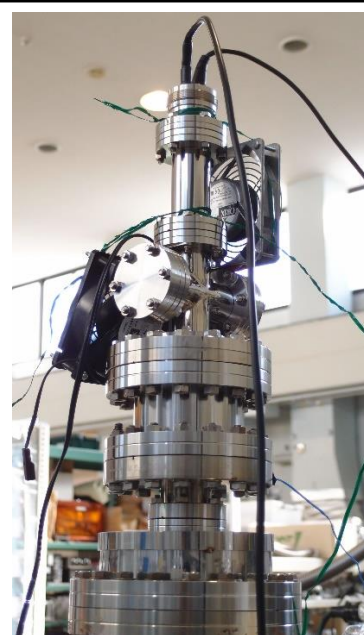
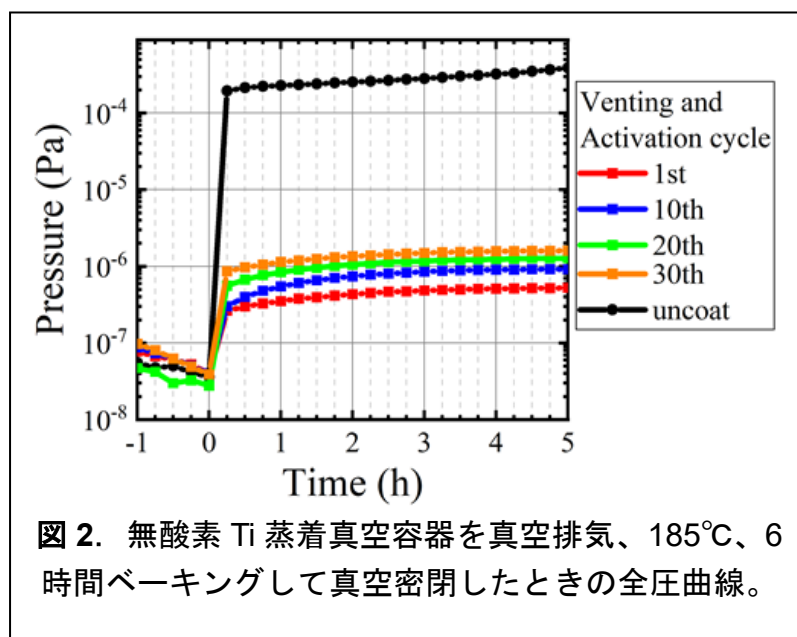
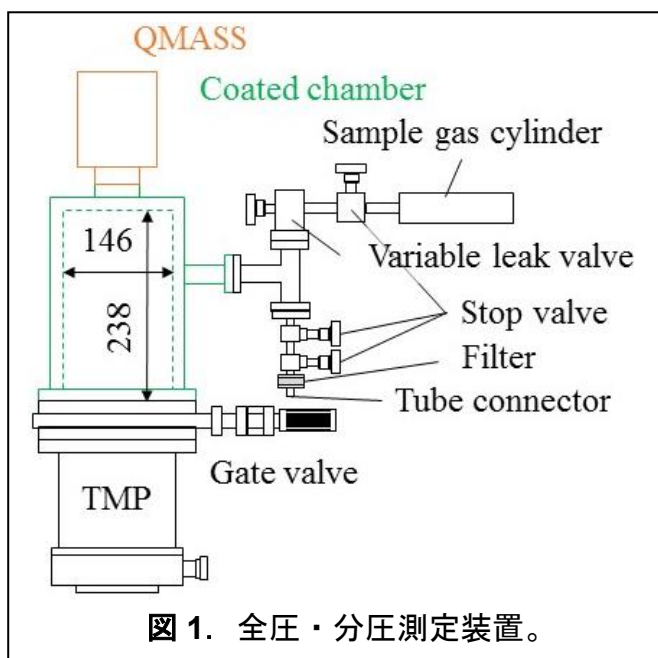
無酸素 Ti 蒸着の放射光ビームラインへの応用 Application of oxygen-free Ti deposition for synchrotron radiation beamlines

○菊地貴司¹, 小野真聖², 佐藤裕太³, 増田裕介⁴, 吉岡和夫², 吉川一朗²,
大野真也³, 中山泰生⁴, 間瀬一彦^{1,5}

1KEK 物構研, 2 東大新領域, 3 横国大, 4 東理大, 5 総研大

宮澤、菊地、間瀬らは、酸素濃度が 0.05%以下の Ti(無酸素 Ti)を蒸着した真空容器は 185℃、6 時間の加熱で活性化し、残留ガスを排気することを見出した[T. Miyazawa et al.: Vac. Surf. Sci. 61, 227 (2018)]。今回我々は全圧・分圧測定装置(図1)を用いて無酸素 Ti 蒸着した真空容器について、真空排気、185℃、6 時間ベーキングして真空密閉したときの全圧、分圧曲線を測定した。その結果、大気曝露を 30 回繰り返しても、無酸素 Ti が残留ガスを排気し、 2×10^{-6} Pa 以下の超高真空を維持することがわかった(図2)。この無酸素 Ti 蒸着をビームラインや光電子分光装置等に応用した結果についても報告する(図3)。

宮澤、菊地、間瀬らは、酸素濃度が 0.05%以下の Ti(無酸素 Ti)を蒸着した真空容器は 185℃、6 時間の加熱で活性化し、残留ガスを排気することを見出した[T. Miyazawa et al.: Vac. Surf. Sci. 61, 227 (2018)]。今回我々は全圧・分圧測定装置(図1)を用いて無酸素 Ti 蒸着した真空容器について、真空排気、185℃、6 時間ベーキングして真空密閉したときの全圧、分圧曲線を測定した。その結果、大気曝露を 30 回繰り返しても、無酸素 Ti が残留ガスを排気し、 2×10^{-6} Pa 以下の超高真空を維持することがわかった(図2)。この無酸素 Ti 蒸着をビームラインや光電子分光装置等に応用した結果についても報告する(図3)。



非弾性中性子散乱装置「四季」の利用と整備状況 The Direct-Geometry Time-of-Flight Spectrometer BL01-4SEASONS at J-PARC

梶本 亮一¹、中村 充孝¹、蒲沢 和也²、稲村 泰弘¹,
飯田 一樹²、池内 和彦²、石角 元志²

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測定対象とする直接配置型非弾性散乱装置であり、超伝導体、量子スピン系、フラストレート磁性体、熱電物質等のスピン・格子・原子ダイナミクスの研究に用いられている [1]。四季の利用は当初磁性分野が大部分を占めていたが、格子・原子ダイナミクスの研究も増えつつあり、近年では 4 割ほどを占めるまでに至っている。それに呼応する形で進めていた検出器の高角領域への増設も完了し、最大散乱角は 130°に至っている。これにより今後の格子・原子ダイナミクス研究のさらなる拡大が期待される。一方、高温超伝導体等の高エネルギー磁気励起の研究も依然として四季の重要な利用分野であるが、高速中性子抑制のための T0 チョッパーの回転数不足により～100 meV 以上の高エネルギー領域での中性子強度が減損してしまう問題があった。これについても、最近、高速運転可能な T0 チョッパーへ交換することで、高エネルギー領域の強度が大きく改善した。本発表では以上のような装置の高度化、新たに加わった試料環境機器、最近の利用例等について紹介する。

[1] <https://mlfinfo.jp/ja/bl01/>

ミュオン科学研究系における パルスレーザー堆積法による薄膜作製装置の現状 Pulsed Laser Deposition System for Thin Film Growth at Muon Science Laboratory

中村惇平¹, 岡部博孝¹, パクサンウン², 香川陸², 足立匡², 門野良典¹

¹ KEK 物構研 ² 上智大理工

J-PARC ミュオン施設の U1A エリアでは、超低速ミュオンによるミュオンスピン回転(μ SR)実験が計画されている。私たちは、U1A で調べる試料の候補とするため、パルスレーザー堆積(PLD)装置により薄膜試料を作製している[1,2]。

PLD 法は物理的气相堆積法的一种であり、固体材料ターゲットにパルスレーザー(本件では Nd:YAG レーザーの第三高調波)を照射してアブレーション蒸発させる。蒸発したターゲット成分(原子・分子・イオン・クラスタなど)は柱状プラズマを形成しながら数十 eV のエネルギーで飛行して基板に堆積し、薄膜を形成する。私たちは装置改良としてこれまでに、圧縮空気によるマスクシャッター遠隔操作器の導入、除湿器の導入による機器環境の改善、アシスト加熱システムによる基板温度の調整試験などを行った。

作製した薄膜のいくつかは、レーザー共焦点顕微鏡により表面の観察や膜厚測定を行った。特に、銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜では、0.4~1.6 μm 程度の厚みが得られ、最近 PSI ミュオン施設において低エネルギーミュオンによる μ SR 実験が行われた。30K 以下で Cu スピン相関の発達によるミュオンスピンの速い緩和を観測、薄膜の表面と内部の酸素量の違いによる異なるスペクトル形状の観測などの成果を得ている[3]。(論文投稿準備中)

また装置改良として、水素敏感型の昇温脱離分析装置(HHS-TDS)[4]の増設を計画しており、現在設計を行っている。HHS-TDS は放出ガスを抑えた超高真空チェンバー中で試料に赤外レーザーを照射し、 10^{16} atoms/cm³ オーダーでの水素分析を実現する。これにより μ SR 研究で示唆された微量水素状態の検証が期待される。

参考文献

- [1] 中村惇平ら KEK 技術研究会報告集 57-60 (2016)
- [2] 足立匡ら 新学術領域「超低速ミュオン」ニュースレター5, 25 (2016)
- [3] パクサンウンら 応用物理学会第 68 回春季学術講演会 (2021)
- [4] T. Hanna *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 053103 (2017)

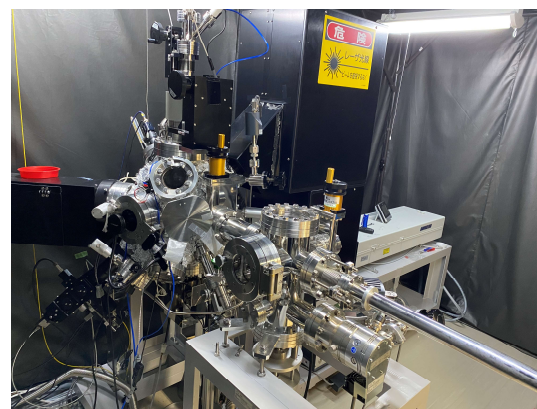


図 1: パルスレーザー堆積法による
薄膜作製装置

^3He -PSD 検出器の放射線ダメージの研究 Study of radiation damage of ^3He -PSD detector

佐藤 節夫¹, 瀬谷 智洋¹, 大下 英敏¹, 疋田 憲之², 石澤 和哉²

1 KEK-中性子、2 キヤノン電子管デバイス(株)

現在、J-PARC / MLF で、主力に使用している PSD が、J-PARC の出力増強とともに、性能劣化が報告されるようになってきた。そのため、定量的な PSD の放射線ダメージの研究・測定を行っている。MLF の多くで使われる CF₄ ガスを添加した 8mm 径 PSD を基準に測定・評価した。アンプは高計数率用の、帯域フィルター時定数 0.05 μs を使用した (MLF 標準は 0.5 μs)。

BL15 と BL10 と BL10 で測定してきている。下記に測定した PSD の条件を示す。

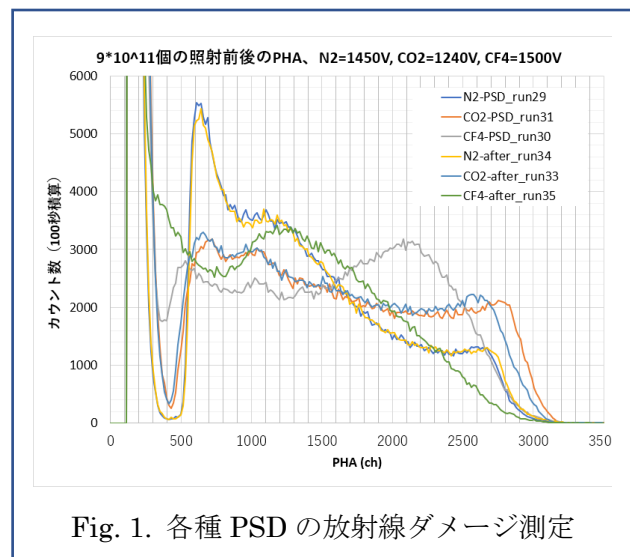
CF₄-PSD: ^3He :6atm, CF₄:0.82atm, 1500V (BL15 で使用)

Ar+CO₂-PSD: ^3He :6atm, Ar:1.4atm, CO₂:0.15atm, 1280V

Ar+N₂-PSD: ^3He :6atm, Ar:1.4atm, N₂:0.15atm, 1450V

Fig.1. に BL15 での測定データを示す。CF₄-PSD は 1×10^{12} 個の中性子照射で 45% 程度の減衰が起こった。一方、Ar+CO₂-PSD での減衰は 5% 程度、Ar+N₂-PSD は減衰がほとんどなかった。ただし、高速プリアンプを用いた波高分布の形状から、パルス立下り時間が、CF₄-PSD $\rightarrow$ Ar+CO₂-PSD $\rightarrow$ Ar+N₂-PSD の順で長くなることが判明した。この結果から、耐放射線的には Ar+N₂-PSD が非常に良い一方、高計数率化には CF₄-PSD より不利であることが分かった。ただ、使用環境により適切な添加ガスを選択できる可能性はあると考えられる。

今後、Ar+N₂-PSD の特性評価を進め、Ar+N₂-PSD の特性改善と、従来の CF₄-PSD との置換えの可能性について、評価を進めていく予定である。



BL06 における MPPC 素子を用いた大型2次元シンチレータ検出器 (Mpix 検出器) の開発状況 Development of the large-size 2D scintillation counters with MPPCs at BL06

遠藤仁^{1,2}・大下英敏^{1,2}・瀬谷智洋^{1,2}・安芳次¹・小田達郎³・日野正裕³
¹KEK, ²J-PARC センター, ³京大

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、共同で 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、ビームを分岐することで、共鳴スピントリッパを用いた2台のタイプの異なる中性子スピンエコー分光装置、すなわち NRSE (Neutron Resonance Spin Echo) 型と MIEZE (Modulated Intensity by Zero Effort) 型の設置を進めている。

開発中の Mpix 検出器は、32cm×32cm の広い検出面を有し(図の写真参照)、LiF/ZnSシンチレータも使い、入射中性子を光に変換して、中性子を検出する。本発表では、実装間近である Mpix 検出器の性能評価の結果について紹介する。

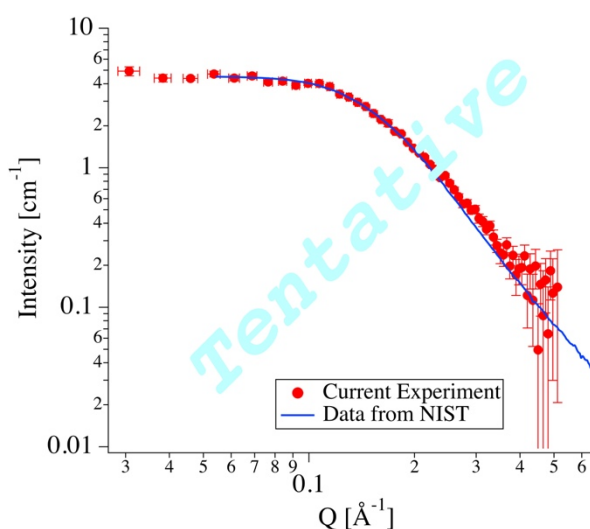
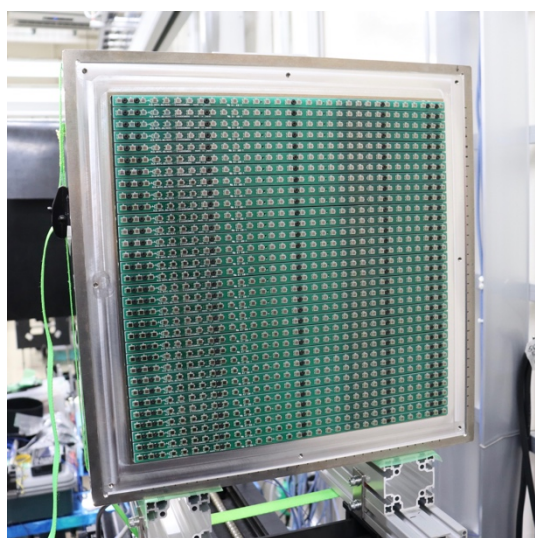


図: Mpix 検出器に取り付けられた MPPC 素子の写真(左)と、Glassy Carbon からの散乱プロファイル(右)。

高耐久性 T0 チョッパの IROHA2 による制御システムの構築 Construction of control system of High-Durability T0 Chopper using IROHA2

小峰良太、神原理、中谷健
JAEA-J-PARC

大強度陽子加速器施設 J-PARC MLF における中性子実験では、中性子源から供給される中性子ビームは非常に幅広いエネルギーを持っており、実験に不必要なエネルギーの中性子も含まれる。これらの中性子はバックグラウンドノイズとして観測され、特に T0 バースト(Time Zero Burst)と呼ばれる中性子源から放出された直後の中性子ビーム成分は実験に大きな影響を与えるため、試料に照射される前に取り除く必要がある。この T0 バーストを取り除くために使用される機器の一つが T0 チョッパである。MLF では、近年メンテナンス期間の延長を目的として高耐久性 T0 チョッパが開発され、平成 31 年度より複数のビームラインで利用されている。

また、MLF では装置制御ソフトウェアフレームワーク IROHA2 が導入されている。IROHA2 は統合制御サーバやデバイス制御サーバといった複数のサーバから構成されており、実験機器をこれらのサーバに接続することにより、機器データの自動的な収集や機器の遠隔操作、多数の機器の総合的な機器制御が可能となる。

今年度高耐久性 T0 チョッパを IROHA2 に接続するための通信プログラムを作成し T0 チョッパを制御する PLC および IROHA2 デバイス制御サーバに導入した。これにより高耐久性 T0 チョッパを常時監視でき、遠隔による制御も可能となるため、機器の安定的な運転や柔軟なトラブル対応が期待できる。本発表では、構築した高耐久性 T0 チョッパ用の制御システムについて、その概要を述べる。

高強度中性子全散乱装置へのコリメータ導入による 低バックグラウンド測定の実現

Background reduction with a radial collimator on the high intensity neutron total diffractometer (NOVA)

角田 茉優¹、本田 孝志^{2,3,4}、大友 季哉^{1,2,3,4}、池田 一貴^{2,3,4}、
大下 英敏^{2,4}、神原 理⁴

1 茨城大、2 KEK 物構研、3 総研大、4 J-PARC センター

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。MLF の高強度中性子を十分に活用するには、試料環境(放射熱シールドや真空窓など)からのバックグラウンドをできるだけ低くする必要がある。そこで、バックグラウンド低減のためのデバイスとして有効なラジアルコリメータ[1, 2]の製作を行い NOVARC として導入した。この NOVARC は、散乱角 70~110 度で 2 度ごとに、サンプル位置から 207.5~387.5 mm に 100 μm 厚さのアルミ板に 25 μm 厚さのカドミウムメッキを両面に施した遮蔽ブレードを使用する。サンプルから検出器までの距離は約 1.2 m で、NOVARC によって規定された有効ゲージ幅は約 32 mm である。

NOVARC を実装できる試料環境は、バナジウム高温炉、2K 冷凍機、トップローディング型冷凍機、温度制御型試料交換機などである。各試料環境での NOVARC の効果をシリコン粉末、ダイヤモンド粉末、シリカガラスロッドを試料とする測定を行うことで評価した。各試料環境に対する NOVARC のバックグラウンドを評価したところ、カドミウムのカットオフ・エネルギー以下に相当する波長 0.5 $\text{\AA}$ 以上で設置前の 4 %以下に低減することができた。さらに標準試料を測定して、静的構造因子 $S(Q)$ と、その Fourier 変換により得られる実空間 2 体分布関数(PDF)への影響を Rietveld 解析と PDF 解析による格子定数と信頼度因子で評価した。その結果、NOVARC を導入した場合にはバックグラウンドが最も低い試料環境である室温試料交換機と同等な精密化結果が得られた。PDF 導出において、カドミウムのカットオフ・エネルギー以上の波長(最短 0.1 $\text{\AA}$)を有効に利用できていることが確認できた。この研究の一部は、KEK 中性子共同利用実験 S1 型課題(2014S06、2019S06)、文科省 JSPS 科研費(JP18H05518(新学術ハイドロジェノミクス))の助成を受けた。

[1] S. Torii and A. Moriai, JAEA-Technology, 2005-004 (2006).

[2] M. B. Stone, J. L. Niedziela, M. J. Loguillo, M. A. Overbay, D. L. Abernathy, Rev. Sci. Instrum. 85, 085101 (2014)

大学院生のための新しい実習(BL20A):2020 年度の成果 Training of synchrotron radiation science for graduate students at BL20A: Achievement in FY2020

北島昌史¹、穂坂綱一¹、植草秀裕¹、足立純一²、高井良太²

1 東京工業大学理学院、2 KEK-PF²

2009 年 4 月に東京工業大学化学専攻と放射光科学研究施設との間で、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が交わされ、大学院教育を実施する目的で BL20A に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、実施している。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

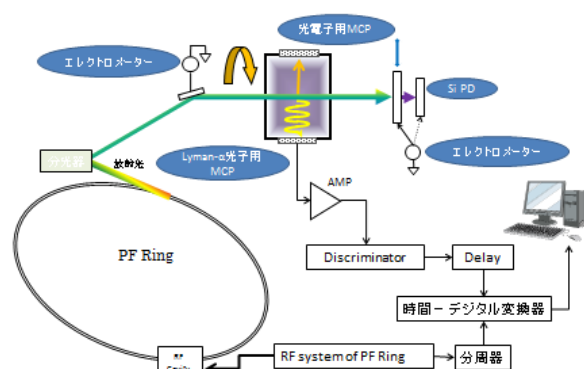


図 1 実習装置の概略

周期 2 ns) を用いて、貴ガス原子の励起状態や H₂ の光解離により 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。

2020 年度は、新型コロナウイルスによる影響により、非常に厳しいスケジュールとなったが、オンライン講義等も取り入れながら、PF での実習を実施することが出来た。さらに光源加速器やビームラインの見学も実現した。本実習を実施するにあたり、KEK-PF には大変お世話になっている。

J-PARC MLF における統計情報公開 Public Disclosure of J-PARC MLF Statistic Information

五十嵐美穂¹、伊藤崇芳¹、岡崎伸生¹、山田悟史²

1 総合科学研究機構(CROSS)、2 高エネルギー加速器研究機構

J-PARC MLF は世界中から実験課題申請を受け付けており、以下の 3 つの観点から統計情報の公開が重要である。

1. 利用成果について社会に説明する責任がある。
2. 実験施設の効率的な運営を行うためにも利用成果の把握と検証が必要である。
3. ユーザーへの現状報告を行う。さらに、潜在ユーザーへの情報提供も念頭に置き、新規ユーザー獲得につなげる。

上記を踏まえ、2019 年秋より統計情報の公開を開始し、定期的に更新している。統計情報は 3 点あり、利用統計、運転統計、成果統計である。2021 年 1 月現在の内容は下表の通り。

利用統計	申請数の推移(短期課題)	
	採択数の推移(短期課題)	
	採択課題実験責任者所属割合(2019A 期 B 期短期課題)	
	採択課題分科会別割合(2019 年度短期一般利用課題)	
	MLF ユーザー数の推移(全課題)	
運転統計	ビーム強度の履歴	
成果統計	論文数および Top10%論文割合の推移	
	MLF Top10%論文一覧	2017 年出版論文
		2018 年出版論文
	論文化率(短期一般利用課題)	
	論文分野割合(2006-2020 総計)	

本発表においては、これらの公開情報の詳細を紹介する。

MLF 統計情報 : <https://mlfinfo.jp/ja/aboutmlf/statistics.html>

2020 年度の MLF 放射線安全チームの活動 Activity of the MLF radiation safety team in FY2020

原田 正英¹、川上 一弘¹、奥 隆之¹、相澤 一也¹、石角 元志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株式会社 NAT

MLF 放射線安全チームは、主に、ユーザー実験の放射線安全の管理と担保及び実験ホールでの放射線管理の支援を行っている。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の実験の自由度の拡大が期待できる、第1種管理区域表面汚染低減区域を2016年11月より運用している。ユーザーの利便性の向上のために、汚染検査室への大型物品搬出モニター2台設置した。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を行っている。特に、固定式及び可搬式のGe検出器を用い、放射化した試料や機材からのガンマ線を測定して放射性核種を同定し、放射線安全に活用している。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、2020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。

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)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(SACL)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、エネルギー代謝(GTPと細胞機能)、遺伝情報とエピジェネティクス、糖鎖代謝、感染症(ピロリ菌・薬剤耐性)、酸化還元関連酵素など、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月より共同利用型の運用を開始し、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に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ます。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。

J-PARC MLF における BL 共通低温試料環境機器の 運用(ユーザ利用)・整備・コミッショニング状況 Operation, Maintenance and Commissioning of BL-common Low-temperature Sample Environment equipment in J-PARC MLF

石角元志¹、高橋竜太²、河村聖子²、山内康弘²、中村雅俊²、
坂口佳史¹、渡辺真朗²、奥隆之²

1 CROSS、2 J-PARC Center

J-PARC MLF では、各ビームラインが整備している試料環境機器とは別にビームラインに共通して使える試料低温環境機器を整備している。MLF の試料環境チームに所属する低温マグネットグループでは、主な共通低温試料環境機器としてトップロードイング 4He クライオスタット、縦磁場 7T 超伝導マグネット、希釈冷凍機インサート、3He 冷凍機などを整備している。特に、2016 年度後半からユーザ実験に供される低温試料環境機器の整備台数が増えたことに伴って、近年ではユーザ実験支援の課題数や使用するビームラインの数も増えている。

最近では極限環境(極低温と磁場)でのユーザ実験の数も激増しており、ビームライン側からの試料環境の要望も多くなっている。これらの要望に応え、機器のさらなる性能向上と実験の効率化を目指すため、我々は、希釈冷凍機の制御温度の拡大、真空槽に鉄フレームが使用されているビームラインでの使用可能最高磁場の再検討、バックグラウンドの低減などに取り組んできた。講演では、低温マグネットグループが整備している共通低温試料環境機器の紹介(仕様など)や近年のユーザ実験における使用実績に加えて、コミッショニングの状況、特に希釈冷凍機インサートの温度制御範囲拡大・再液化時間の把握・最低温度への冷却時間短縮、3He 冷凍機の薄型輻射シールド冷却試験の詳細について報告する。

茨城県中性子ビームライン Ibaraki Neutron Beamline

茨城県産業戦略部

茨城県では、J-PARC MLF に2本の中性子ビームライン(BL03:iBIX 及び BL20:iMATERIA)を設置し、装置の運転維持管理等を委託している茨城大学とともに中性子の産業利用促進に取り組んでいます。

具体的には、装置機能の向上や試料周辺環境の整備を進めるとともに、初めての方にも利用しやすくするため、産業利用コーディネーターを2名配置し、実験内容の検討から申請書作成や実験・解析まで手厚い支援をしています。

さらに、産業界の課題解決に即応できるように、いつでも課題申請が可能な「常時公募制度」、初めての方が無料でお試し利用ができる「トライアルユース制度」のほか、ユーザーから試料を受け取り測定を代行する「メールインサービス制度」を他ビームラインに先駆けて導入し、産業界が利用しやすい環境を整えています。その結果、2008 年 12 月の供用開始以来、2019 年度までに 127 社の企業・研究機関等にご利用いただき、MLF の産業利用採択課題数の 61%は当ビームラインで実施されています。

iMATERIA の成果では、MLF 主要成果でもある「最高イオン電導度を示す全固体 LIB 用電解質材料のイオン電導可視化による全固体 Li イオン電池材料の開発」への寄与があげられます。最近では In-situ(オペランド)測定の装置機能強化に注力しており、電池の充放電時構造変化のオペランド測定、金属材料の熱処理過程における In-situ 組織変化測定、並びに時分割小角散乱測定ができる他、新規開発した動的核スピン偏極小角散乱装置を世界で初めて産業利用課題に提供し、成果をあげ始めています。

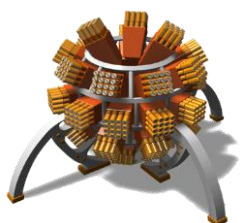
iBIX では、中性子構造解析における世界最大の結晶格子($133.43 \text{ \AA}^3$)を持つタンパク質の構造解析に成功した他、セルロース加水分解酵素(セルラーゼ)における反応機構(水の機能)の解明、銅アンミン酸化酵素の補酵素トパキノンのエノレート型—ケト型の互変異性の観測等の成果をあげています。

詳細については、以下の URL をご覧ください。

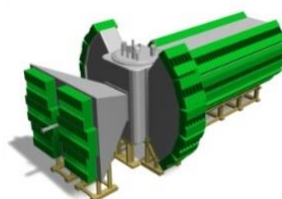
【相談窓口・問合せ先】 いばらき量子ビーム研究センター 茨城県事務室

TEL:029-352-3301 E-mail:info-neutron@pref.ibaraki.lg.jp

<https://www.pref.ibaraki.jp/sangyo/kagaku/tyusei/bl-top.html>



BL03: 茨城県生命物質構造解析装置 (iBIX)



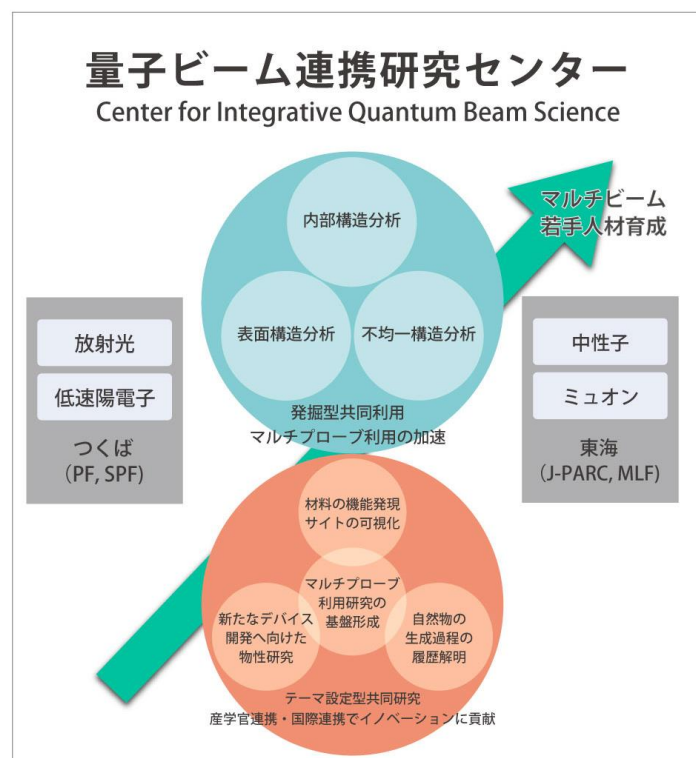
BL20: 茨城県材料構造解析装置 (iMATERIA)

量子ビーム連携研究センター(CIQuS)における マルチプローブ連携研究の促進 Promotion of Multi-probe Collaborative Research at Center for Integrative Quantum Beam Science (CIQuS)

雨宮健太
KEK 物構研 量子ビーム連携研究センター

物構研では、2020 年 4 月に従来の構造物性研究センターを発展的に改組し、量子ビーム連携研究センター(Center for Integrative Quantum Beam Science: CIQuS) を新設しました。CIQuS は、放射光・中性子・ミュオン・低速陽電子という4つの量子ビームを備えた、世界的にもユニークな研究所である物構研のメリットを活かして、新しいマルチプローブ連携研究分野を創成することを目指しています。そのために CIQuS では、共同利用研究者を異なる量子ビームを複合的に利用した研究(マルチプローブ利用研究)へと誘導・支援する「発掘型共同利用」と、所内スタッフが中心となってイノベーションに貢献できる量子ビーム連携研究課題を設定し、産学官連携・国際連携によって課題解決する「テーマ設定型共同研究」を推進し、これらの取り組みを通して、マルチプローブ利用研究を展開できる人材の育成を行っています。

今年度は、「テーマ設定型共同研究」として 11 件の研究プロジェクトを開始するとともに、「発掘型共同利用」の試行として、主に中性子と放射光で共通の手法について、一方のユーザーに他方のプローブを試行的に利用してもらうプログラムを実施しました。また、2015 年度に公募を開始した「物構研マルチプローブ共同利用実験課題」の見直しを行い、従来に比べてハードルを下げた、「スタンダードタイプ」を新設しました。本ポスターでは、マルチローブ連携研究を促進するための CIQuS の取り組みを紹介します。



JRR-3 運転再開と JRR-3 ユーザーズオフィスの活動 Restart of JRR-3 Operation and activities of JRR-3 Users Office

田村格良、樹神克明、井川直樹、阿部一英、松江秀明
日本原子力研究開発機構 JRR-3 ユーザーズオフィス

JRR-3 は熱出力 20MW、炉心付近における最大熱中性子束 3×10^{14} n/(cm²・sec) の我が国最大級の研究炉である。昭和 37 年に初の国産研究炉として建設され、原子力の黎明期を支える多くの研究に広く活用された後、平成 2 年に大規模な改造を行い、照射設備、ビーム実験用設備および冷中性子源装置を有する世界最高水準の実験研究が可能な汎用型研究炉に生まれ変わった。その後、種々の中性子ビーム実験、放射化分析、医療用アイソトープの製造等が行われ、基礎研究から産業利用に至る幅広い分野に利用されきた。

JRR-3 は、平成 22 年 11 月に施設定期検査で停止後、新規制基準適合性確認に係る設置変更許可申請を平成 26 年 9 月に申請し、新規制基準適合性審査を経て、平成 30 年 11 月に設置変更許可を取得した。平成 31 年 4 月からは、原子炉建家、ビームホール等の耐震補強工事を開始し、令和 3 年 1 月にこれら耐震補強工事を竣工し、本原稿執筆の 1 月末現在、法定検査の受検の準備を行っており、令和 3 年 2 月末の運転再開を目指している。また、運転再開後は慎重に試験運転や実験装置の調整等を行い、6 月末から供用運転を開始する予定である。また耐震補強工事と並行して、シャッターより炉心側の冷中性子導管の更新等によるビーム強度増強等の実験設備の高度化、ユーザーズオフィスの整備など、装置の性能向上や JRR-3 の利用する際の利用者の利便性向上にむけた活動にも取り組んでいる。

本ポスターでは、JRR-3 の運転再開までの道のりと JRR-3 の多彩な中性子利用について紹介すると共に、日本中性子科学会の「ロードマップ特別委員会」の提言[1]でも述べられている JRR-3 の利用に対する機動性の高さや利用ジャンルの多様性、さらには教育への活用の観点からプラットフォームのハブ施設となることへの期待に応えるべく活動を行っている JRR-3 ユーザーズオフィスの活動を紹介させていただく。

[1] 中性子科学会特別委員会報告「ロードマップ検討委員会提言と評議会の決定に関する報告書」(2018.7.9) <https://www.jsns.net/committee>

J-PARC MLF における KENS 実験装置 KENS instruments at J-PARC/MLF

伊藤 晋一

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台の装置を設置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	高分解能チョッパ分光器(東大物性研との共同運営)	磁気励起や格子振動などの素励起を高分解能中性子非弾性散乱により観測
BL16 SOFIA	水平型反射率計	多様な環境下における物質界面の構造を短時間で観測
BL21 NOVA	高強度全散乱装置	水素化物の規則・不規則構造解析を中心に、様々な物質構造を解析
BL09 SPICA	特殊環境粉末回折装置	蓄電池材料の構造をその場観測することに特化した粉末回折装置
BL06 VIN-ROSE	スピンエコー装置(京大連携)	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、BL23 POLANO についても、非偏極限定ながら一般課題の受け入れを開始した。これにより、全ての装置において一般課題が実施されることとなった。また、各装置の高度化を、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。

低速陽電子実験施設報告

Activity Report of the KEK IMSS Slow Positron Facility

永井康介^{1,2}, 和田健¹, 望月出海¹, Rezwan Ahmed³, 長嶋泰之^{1,4}, 兵頭俊夫¹, 一宮彪彦¹,
五十嵐教之⁵, 二谷浩明⁵, 小菅隆⁵, 齋藤裕樹⁵, 石井晴乃⁵, 永谷康子⁵,
古川和朗⁶, 峠暢一⁶, 諏訪田剛⁶, 榎本嘉範⁶, 白川明広⁶, 設楽哲夫⁶, 岩瀬 広⁷,
河裾厚男⁸, 前川雅樹⁸, 白澤徹郎⁹, 満汐孝治⁹, 石田明¹⁰, 周健治¹⁰, 星健夫¹¹.

1 KEK 物構研 SPF, 2 東北大金研, 3 KEK 物構研 CIQuS, 4 東京理科大,
5 KEK 物構研 PF, 6 KEK 加速器, 7 KEK 共通基盤, 8 量研, 9 産総研, 10 東京大, 11 鳥取大,

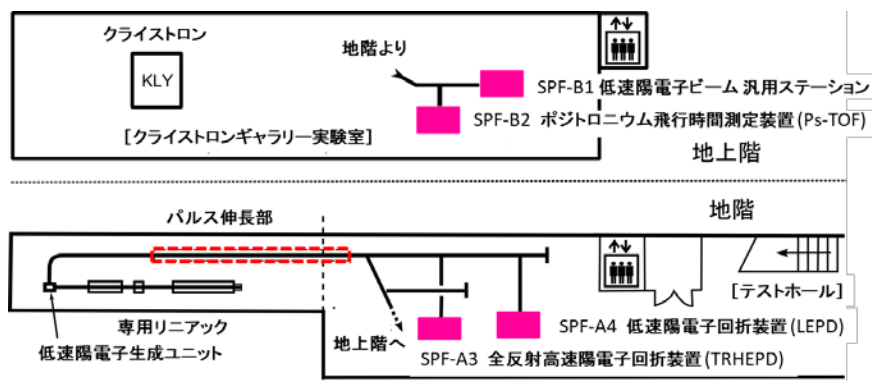
本施設では専用リニアック（～50 MeV, < 600 W）で加速された電子ビームで生成した世界最高クラスの高強度低速陽電子ビームを共同利用に供している。

2020 年度は、地階テストホールにあるビームライン SPF-A3 の全反射高速陽電子回折（TRHEPD）ステーション、同じく 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 SPF-B1 の汎用ステーション、同じく 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。また、技術開発用の SPF-A1 で、磁場輸送ビームの、新方式による非磁場領域への取り出し法を開発し、成功した。

2020 年度の共同利用実施課題数は 12 課題、共同利用実人数は 30 名、ユーザー実験の配分時間は 2440 時間であった。このうち第 1 期運転（5/8-7/1）は、放射光実験施設と歩調をあわせて、新型コロナウイルス感染拡大防止のため中止としたが、改めて後半の 2 週間（6/15-7/1）、同じく放射光にあわせて運転を再開した。ただし、ビーム配分は行わず、TRHEPD の代行測定の可能性の検討と実地試験を行った。

2010 年に改修してこれまで順調に使用してきた低速陽電子生成ユニット（コンバータ/モデレータ）の高電圧導入端子から真空リークをきたす恐れが出てきたため、ユニット全体を再改修した。その際、陽電子を低速化するモデレータの構造を変更し、背面に W 薄膜を配置し、前面の取り出しグリッドを SUS メッシュから W メッシュに変更するなどの工夫をした。その結果、以前よりビーム強度が増強された。

また、これまで不十分であった、各ステーションの真空インターロックの整備を開始した。



フォトンファクトリー Photon Factory

放射光実験施設

新型コロナウイルス感染症拡大への対応として、安全第一の観点から、PF と PF-AR の 2020 年度第1期運転(5/8-7/1)を中止した。その後、緊急事態宣言の解除や、新しい生活様式・実験様式に対応する試行の重要性を鑑みて、6月後半の2週間(6/15-7/1)、PF(BL-14 を除く)のみの運転を実施した。短い期間ではあったが、ユーザーの皆様の協力により、リモート化・自動化も含めた感染症拡大防止に配慮しながらの実験を試行することができた。得られた知見は PF の安全ガイドラインなど、その後の第2期以降の運転に活かされている。第3期の予定を含め、2020 年度の運転時間(スタディ等含む)は PF が 3120 時間、PF-AR が 2520 時間となる見込みである。開催を見合わせた第 37 回 PF シンポジウムは 9 月 27 日にオンラインで代替開催し、海外からの接続を含む多くの方の参加をいただいた。

[BL の整備状況] PF/PF-AR の各ビームラインでは、新しい実験様式として、リモート化・自動化などの機能強化を進めている。試料周辺部を各ビームラインだけでなく、他の量子ビーム施設とも共通仕様にする事で、マルチプローブ研究の推進にも寄与する。また、将来計画の検討とともに、短期計画として、PF リングの高度化(PF Upgrade 2020)を開始し、PF リングのビーム軌道フィードバックシステムの高度化、研究開発専用ビームラインの設計を進めている。これらの詳細な計画や進捗状況に関しては 3 月 11 日午後に予定されている PF シンポジウムの将来計画セッションにおいて討論する。PF-AR 南棟では、KEK 素粒子原子核研究所を中心に、電子ビームを取り出す測定器開発用テストビームラインの建設が 2020~2021 年の2ヶ年で計画されている。

[共同利用に関する制度改正] 放射光共同利用実験審査委員会(PF-PAC)および物構研運営会議の議論を経て、学術施設としての PF のミッションを踏まえた、共同利用に関するいくつかの制度改正を進めている。今年度からは、P 型課題、評価基準、イエローカード制度(論文の登録が少ない実験責任者に対する審査基準)の見直し、T 型課題の締切日の変更を実施した。また、PF-PAC の分科および PF 内部課題の見直しを進め、来年度から運用する。学生への教育サポートのために旅費辞退を申告する制度を開始し、すでに多くの方からご協力をいただいている。

この他、PF の活動は、PF 年報に詳しくまとめられています。

<https://www2.kek.jp/imss/pf/science/publ/pfnenpo/>

PF-BL1A、BL5A、BL6A、BL10C、BL-15A2、BL17A、PFAR-NW12A、NE3A

KEK 構造生物学研究センターの産業利用促進への取り組み **Efforts to promote industrial usage at the Structural** **Biology Research Center of KEK**

高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター（長瀬里沙）

現在、構造生物学研究は学術研究だけではなく、医薬をはじめとする様々な産業においても重要な研究領域となっている。高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造生物学研究センターでは研究施設の産業利用のニーズに対応するための体制を整えている。そこで、構造生物学研究センターにおける産業利用促進に向けての取り組みについて紹介する。構造生物学研究センターでは 5 本の結晶構造解析用ビームライン、3 本の溶液散乱用ビームライン、200kV クライオ電子顕微鏡を備えており、全ての施設において産業利用のユーザーを受け入れている。当センターでは産業利用受け入れに関わる担当者と各施設の責任者が連携して産業利用ユーザーに対応しており、学術利用と産業利用がバランスの取れた形で運用されるよう努めている。また、創薬等支援技術基盤プラットフォームを通じた支援により産官学が連携した研究の促進に貢献している。

総合科学研究機構 中性子科学センターの活動 Activity of CROSS in 2020

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(以下、「CROSS」という。)は、J-PARC センターと連携し、中性子線共用施設(共用ビームライン)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ます。CROSS は、J-PARC MLF の利用促進活動を通じて、施設利用者の課題解決に貢献していきます。

○J-PARC MLF は新型コロナウイルス感染症による実験課題への影響に対応するため、2020B 期と 2021A 期を統合した期間で一般利用課題(短期)を公募しました。2020A 期、2020B 期及び 2021A 期の一般利用課題(定期募集:短期)への申請数は全中性子ビームラインで 644 件あり、そのうち共用ビームラインには 343 件の応募がありました。採択数は全中性子ビームラインで 345 件、共用ビームラインでは 162 件(うち新利用者支援課題(New User Promotion : NUP)¹⁾ 12 件含む。)でした。

○J-PARC MLF では産学連携・産業利用をより活発化していくため「J-PARC JOIN」を組織し、J-PARC MLF の産業利用の一元的な利用相談窓口を設置しました。<https://neutron.cross.or.jp/ja/join/>

○CROSS は東京大学物性研究所(以下、「東京大学物性研」という。)と物質科学の研究推進に関わる連携協力協定を 2020 年 11 月 2 日に締結しました。この協定のもと、CROSS は東京大学物性研と相互の特徴と研究資源を活かした研究、人材交流及び中性子利用者の拡大に関する一層の連携協力を図り、物質科学の研究推進に貢献します。

○第 3 回放射光・中性子の連携利用に向けた合同研修会「小角散乱測定研修会」を SPring-8(11/24・兵庫)及び J-PARC MLF(2021 年 4 月上旬予定・茨城)において企画しました。量子ビーム施設の施設利用者に実習を通して放射光、中性子それぞれの測定技術の特徴を把握していただくことで、効果的な連携的利用方法の検討の一助とすることを目的として、2019 年度より JASRI²⁾ と CROSS が協力して実施しています。

○中性子科学における人材育成を行うため、CROSS では研究生制度を導入しています。2020 年度は中性子科学に関する知識や技術を習得したい大学院生を研究生として 3 名(2021 年 1 月現在)受け入れました。

<https://neutron.cross.or.jp/ja/student/>

1) https://neutron.cross.or.jp/ja/users/trial_use/

2) 公益財団法人高輝度光科学センター(JASRI)。JASRI は、SPring-8 及び SACLA の登録施設利用促進機関です。