

### はじめに

2019年4月にPF関係の組織改編を行い、放射光科学第一研究系に表面科学研究部門と固体物理学研究部門、放射光科学第二研究系に材料科学研究部門と構造生物学研究部門が誕生して約3年が経ちました。私は3年前のPFニュースでも本欄を執筆しましたが、そこには、「研究系は、ある物質群や現象(サイエンス)をターゲットとし、放射光はもちろん、低速陽電子、中性子、ミュオンなどの様々な手法を駆使して物質・生命科学を先導することをミッションとしています。もちろん、単にユーザーとして施設を利用するのではなく、施設を有する研究所としての利点を最大限に活用し、研究対象をより深く探究するために、実験施設や光源系のメンバーと協力して、サイエンス・ドリブンで新たな手法開発を行うことも重要なミッションとなります」と書かれています。今後も、物構研の研究系ならではの活動を展開していきたいと考えています。

さて、「研究対象をより深く探究する」ためには、もちろん既存の放射光施設において測定手法や解析方法を高度化していくことも大切ですが、その延長線上には必然的に、光源自体の高度化があります。実際、ここ数年国内外で次々に建設が進んでいる高輝度光源によって、より微小な領域を、より精密に観察することが可能になり、様々なサイエンスが大きく発展することが期待されます。一方で物質・生命科学においては、輝度の向上だけでは解決できない問題もたくさんあり、既存の常識にとらわれない全く新しいコンセプトの光源や実験方法を創り出していくことが重要です。以下、PFの将来計画において、どのような新しいサイエンスの展開が期待できるかを考えてみたいと思います。

### PFの将来計画における新しい利用研究への期待

PFシンポジウムなどでも紹介があったように、PFでは将来計画として「ハイブリッドリング」を掲げています。この新しい放射光源のコンセプトについては、1月のプレスリリースをご覧ください(<https://www.kek.jp/wp-content/uploads/2022/01/pr20220105.pdf>)。ハイブリッドリングは蓄積リングと超伝導線形加速器からなり、蓄積ビームからの高輝度放射光(SRビーム;約10ps幅のパルス光が2ns程度の間隔で得られる、連続光に近いビーム)に加えて、超伝導線形加速器からのビームを一度だけリングに通すことで得られる超短パルス光(SPビーム;パルス幅は最短で50fs程度)を同時に使用できます(もちろんSRビームとSPビームを別々に利用することもできます)。このような2種類のビームそれぞれは、現在でも別々の施設に行けば使うことができますが、これらを同じ試料に対して同時に使うことで、どのようなサイエンスが切り拓かれる

のか、PF内での議論をもとに、一例を紹介します。

これまで自由電子レーザーのような短パルス光源において、10fsオーダーの時間分解能で、超高速現象の観察が行われてきました(数10ps程度より遅い現象についてはPF-ARなどの蓄積リング型光源も利用されています)。そうした研究では主に、可視光レーザーとパルスX線の組み合わせによるポンプ&プローブ法を用いて、光による励起の過程や、それに引き続いて起こる化学結合の切断などが観察されています。ご承知の通り、ポンプ&プローブ法では同じ現象が何度も繰り返すことが必須であり、ポンプ光(主に可視光)とプローブ光(X線)の時間差を変えながら光励起と測定を繰り返すことで時間分解測定を実現しています。一方で、高精度で何度も繰り返すのが難しい現象、例えば化学反応に対しては、主に蓄積リング型の放射光を用いたリアルタイムその場観察が行われています。観察の時間分解能は幅広く、数分の場合もあればミリ秒、さらにはマイクロ秒といった例もあります。こういった時間スケールは、反応の素過程には遠く及びませんが、比較的安定な反応中間体を同定したり、化学種の量が反応の進行とともにどのように変化していくかを調べたりすることによって、反応機構の解明に極めて重要な役割を果たしてきました。さらに最近では、時間分解に加えて空間分解も同時に実現することによって、不均一かつダイナミックに進行する反応を観察することが可能になってきており、より詳細な反応機構の解明が進んでいます。

このように、短い時間スケールでの繰り返し現象の観察と、比較的長い時間スケールでの非繰り返し現象の観察は、それぞれに発展してきており、たくさんの知見が得られています。さらに、PFの将来計画では、現在のPFをはるかに上回る性能のSRビームによって、後者における時間・空間分解能の大幅な向上が見込まれます。ところが、このように大きく異なる時間スケールで起こる現象を互いに結び付ける研究は、思いのほか進んでいません。例えば光照射によって化学反応を促進する光触媒において、ある実験によって光照射に伴う励起状態を観察されたとしても、その励起状態が、別の実験で比較的長い時間スケールで観察される化学反応に関与しているかどうかは、必ずしも自明ではありません。ひょっとしたら、化学反応には全くつながらない励起状態を観測しているだけかもしれないのです。したがって、一つの試料に対して、同じ時に起こる異なる現象を、空間情報も含めて一度に観察することが極めて重要になります。ハイブリッドリングにおいて、SPビームとSRビームを組み合わせることで、異なる時間スケールの現象を空間的な動きも含めた一連の過程として観察することができれば、全体としての化学反応機構の解明が飛躍的に進むと期待されます。この例のように、光触媒に

において、光照射によってどこにどのような励起種が生成し、それがどのように化学反応につながっていくのかを明らかにすることは、ハイブリッドリングならではのユニークな研究の一つになるでしょう。その他にも、SP ビームをポンプ光、SR ビームをプローブ光とするポンプ&プローブ測定など、様々な可能性が考えられますので、読者の皆さんにも是非、ハイブリッドリングを用いてどのようなサイエンスが展開できるか、夢を膨らませていただければ幸いです。

## 人事異動

放射光科学第一、第二研究系に関連する人事異動を報告します。構造生物学研究部門の特任准教授の安達成彦さんと学振特別研究員の伊藤道俊さん、固体物理学研究部門の研究員の山口辰威さん、そして量子ビーム連携研究センターの特任助教の羽合孝文さん、研究員の齊藤耕太郎さんと塚原宙さんが、3/31 に転出されました。新しい職場での今後のますますの活躍を期待しています。なお、材料科学研究部門では、特別助教（テニュアトラック）もしくは助教（定年制）1名の公募を実施しています（6/15 〆切）。興味のある方は是非、応募をご検討ください。

### はじめに

今回は放射光科学第二研究系の担当です。これまで、多くの場合は測定装置に関しての話題を取り上げてきましたが、今回は少し違った視点、収集したデータを処理する部分に関して、最近になって盛んに利用するようになったクラウド計算機環境に関して書いてみたいと思います。

### オンプレミスからクラウドへ

私たちは放射光などを利用して日々実験データを集め、その解析をしています。実験データの収集はもちろん重要なことで、これがないと何も始まりませんが、実験データの解析も結果を導くものとして無くてはならないものです。近年は、光源性能の向上とともに検出器の性能が飛躍的に良くなることで、一昔前では考えられなかったほど大量のデータを集められるようになってきました。生体高分子の結晶構造解析分野においても、1日に200セットほどのデータを収集することが可能になっています(30年前は、1日10セットのデータを集めることもできませんでした)。また、大量のデータを収集することで、以前の感覚では信じられないような計算量の解析も可能になっています。その一例がクライオ電子顕微鏡(クライオ電顕)を用いた単粒子解析です。このように大量のデータを収集、解析することで、進展する科学もあるわけですが、これと同時に必要とされるコンピューターパワーも飛躍的に上がってきました。例えば、結晶構造解析に関して言えば、一つのデータを処理するのに必要なコンピューターパワーはたいしたことはないのですが、これが一度に数百もあると話が変わってきます。一日で収集したデータを処理するのに一年近くかかってしまうというのもあながちあり得ない話ではありませんが、これでは何のために実験を高速化したのか分かりません。それを解決するために、自身の研究室にたくさんのコンピューターを買い込んで処理をするのも一つの解決方法です(オンプレミス)。しかし、今度はコンピューターの管理という問題が生じてきます。例えば、構造生物学研究センターにはクライオ電顕のデータ解析のために、GPU BOXと呼ばれる高性能パソコンを10台近く保有していますが、自前で管理をすることが極めて困難になっています。つまり、GPU BOXを購入した時期によってソフトウェアのバージョンが違いトラブルが起きる、常にGPU BOXのどれかが調子がおかしいなどという状態に陥りがちです。もちろん、このようなトラブル処理も含めて解析を学ぶ、コンピューター処理を学ぶというのも当然であっても良い話ではありますが、解析結果に基づいて次にやる実験をデザインして実行する場合には、果たして解析部分にどれだけ注力すべきなのか悩まれる方も多いかと思えます。また、研究室単位で考えた場合でも、解析の計算が

常に必要というわけでもなく、計算資源の利用率に大きなムラが発生しがちです。かといって大枚叩いて購入した計算機資源を有効活用するために、解析のみを“生業”にするというのもおかしな話です。これは、何も計算機に限ったことではなく、そのような実験機器は他にもあります。ライフサイエンス分野では遺伝子合成や遺伝子暗号の解読(シーケンスと呼ばれます)がそうで、以前はそれなりの高額機器を研究室ごとで購入していましたが、通常の実験室では利用率にムラのある機器であったと思います。しかし最近ではそれらを請け負う外注業者が成長し、多くの場合これらの実験は外部に委託して行われていますし、医学分野においては必須の技術になっています。簡単に言えば、産業化に成功したということです。

このような状況を鑑みて、構造生物学研究センターでは構造解析分野においてもシーケンス分野のように産業化を目指そうと考え、商用のクラウドサービスを用いた解析環境の開発を始めました。その一環として、今年の5月にタンパク質構造解析分野におけるクラウド活用に関してKEKとAWS(アマゾンウェブサービス)は覚書を締結し、より強力な協力関係を築いていくことを公表しました(5月25日プレスリリース)。生体高分子の構造解析分野は、成功率、必要なコストと時間などを考えると、まだまだシーケンス分野のようなレベルで産業化されているとは言えません。また、商用クラウドを使うわけですから開発コストはオンプレミスを使っただけの開発とは違った形で必要です。しかし、コンピューターの管理から解放される、無尽蔵とも言える計算資源を使える、利用に関するサポートも受けられるなど、産業化に向けたメリットも多くあります。我々としては少しずつでも前進して、“上がり”を目指していきたいと考えています。また、このような開発の中に新しい研究の芽(アルゴリズム開発や自動化などを含む)もありますし、新たな環境(手軽に大量の解析が可能となる環境)ができることで初めて可能になる研究もあります。それこそ次世代の研究でしょう。このような開発は単一の研究室で進めるというよりは、我々のような大学共同利用機関でこそ進めるべきことのように感じています。できれば、このような開発に興味のある研究者の方には積極的に開発に参加していただければと思います。

### 人事異動

最後に放射光科学第一，第二研究系に関する人事異動です。6月30日付けで一柳光平さんが退職されました。また、7月1日付けで千田美紀さんが研究員として採用され、8月1日付けで岩野薫さんが講師に昇任されました。新しい環境での活躍を祈念いたします。

### はじめに

放射光科学第一，第二研究系は，放射光を始めとする量子ビームを駆使して，先端的な物質・生命研究を行うことを主なミッションとしています。今回は，それらの研究のうち，表面科学研究部門のメンバーが中心になって実施しているものをいくつか紹介します。放射光科学第一研究系のもう一つの研究部門である固体物理学研究部門については，2023年度第1号で紹介する予定です。

### 深さ分解 XAS/XMCD による磁性薄膜の表面・界面の観察

PFにおいて開発した軟X線領域の深さ分解XAS(XAFS)/XMCD法は，X線吸収強度に比例して放出されるAuger電子や蛍光X線を角度分解して検出することによって，薄膜等の表面付近の化学状態，磁気状態の深さ方向の分布を，ナノメートルを切る深さ分解能で元素選択的に観察できる強力な手法です。特に最近，従来の電子収量法に加えて蛍光収量法を導入し，磁場・電場中での深さ分解XAS/XMCD法を実現したことにより[M. Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instrum. **88**, 083901 (2017), K. Amemiya and K. Sakata, Phys. Rev. B **106**, 134424 (2022)], いわゆるスピントロニクス材料の研究者を巻き込んだ研究が大きく広がっています。最近の研究例としては，グラフェンとFePd合金の界面における磁気異方性の観察[H. Naganuma *et al.*, ACS Nano **16**, 4139 (2022), <https://www.kek.jp/wp-content/uploads/2022/03/pr20220302.pdf>] や，MgOとFeの界面における電子・磁気状態の観察[S. Sakamoto *et al.*, ACS Appl. Electron. Mater. **4**, 1794 (2022)]などが挙げられます。

### 蛍光収量波長分散型 XAS による化学反応のリアルタイム観察

位置によって波長(エネルギー)が連続的に変化する(波長分散した)軟X線を照射し，放出されるAuger電子や蛍光X線を位置分解して検出することで，分光器を掃引することなくスペクトルを得る「波長分散XAS法」を用いた研究で，やはりPFにおいて開発した手法です。これも当初は電子収量法を用いており，様々な表面化学反応のリアルタイム観察を行ってきましたが，つい最近，蛍光収量法による測定手法を開発し[K. Amemiya *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **91**, 093104 (2020)], 測定環境が大きく広がりました(特に反応ガスの圧力の増加や固液界面への適用)。固液界面の観察においては，電極をSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>薄膜上に成膜して真空と液体との隔壁とし，裏面から軟X線の照射と蛍光X線の検出を行うことによって，溶液側は通常の電気化学測定と同じセットアップで実験を行うことができます。これを用いて，水の電気分解中の電極表面の様子を，電位を掃引しながらリアルタイムで観察することに成功しました

[K. Sakata and K. Amemiya, Chem. Lett. **50**, 1710 (2021)]。また，波長分散XAS法と深さ分解XAS法を同時に実現することで(二次元検出器の一方が入射X線エネルギー，もう一方が蛍光X線の出射角に対応)，金属の表面から内部へと酸化反応が進行する様子をリアルタイムで観察しました[K. Sakata and K. Amemiya, J. Phys. Chem. Lett. **13**, 9573 (2022)]。

### X線励起可視発光 XAS による電池材料等のオペランド観察

X線の照射によって可視光が発生する現象(X線励起可視発光; XEOL)を利用して，比較的厚い(と言っても数10 nm ~ 1 μm程度ですが)電極等に覆われた試料に対して，軟X線領域のXASをオペランド観察する方法を開発し，電池材料等に適用しています[R. Shimizu, *et al.*, Phys. Rev. Research **2**, 033467 (2020), K. Nishio *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. **3**, 6416 (2020), K. Wang *et al.*, Cryst. Growth Des. **22**, 1116 (2022)]。通常の電子収量法によるXAS測定では表面付近の数nmしか測定できない一方，蛍光収量法では深いところの情報も含むものの，入射X線が深いところに到達するまでに減衰してしまう上に，検出すべき蛍光X線も減衰するので，表面側からのシグナルの方が圧倒的に多くなってしまいます。また，測定対象元素の濃度が高く，かつ厚い膜の場合には，いわゆる自己吸収効果も深刻です。これに対しXEOL-XASでは，基板からのXEOLシグナル(可視光なので減衰は小さい)を，試料を透過した軟X線強度のモニターとして利用することで，透過法XASに相当するデータが得られ，膜全体のバルク情報を得ることができます。これによって，試料の深い部分の観察が可能になるとともに，電子収量法等と組み合わせることで，表面とバルクを区別することもできます。現在はさらに，XEOL-XASを波長分散した軟X線と組み合わせ，リアルタイム観察法の開発を進めています。この手法を用いることで，例えば，薄膜積層電池デバイスの充放電過程における電子状態変化をオペランド測定することができます。

### マルチプローブ・マルチモーダル表面・界面分析

表面科学研究部門では，放射光だけではなく他の量子ビームによる測定も組み合わせ，マルチプローブ・マルチモーダル表面・界面分析を推進しています。例えば最近，集光した円偏光軟X線をピンホールで切り出し，そこからの発散光を試料に照射して反射光を二次元検出器上に投影させる，反射率イメージングXAS/XMCD法を開発しましたが[M. Suzuki-Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instrum. **92**, 123702 (2021)], これを偏極中性子反射率法と組み合わせることで，三次元的な磁気情報を得る試みを進めています。軟X線反射率イメージングのデータは面内方向に加え

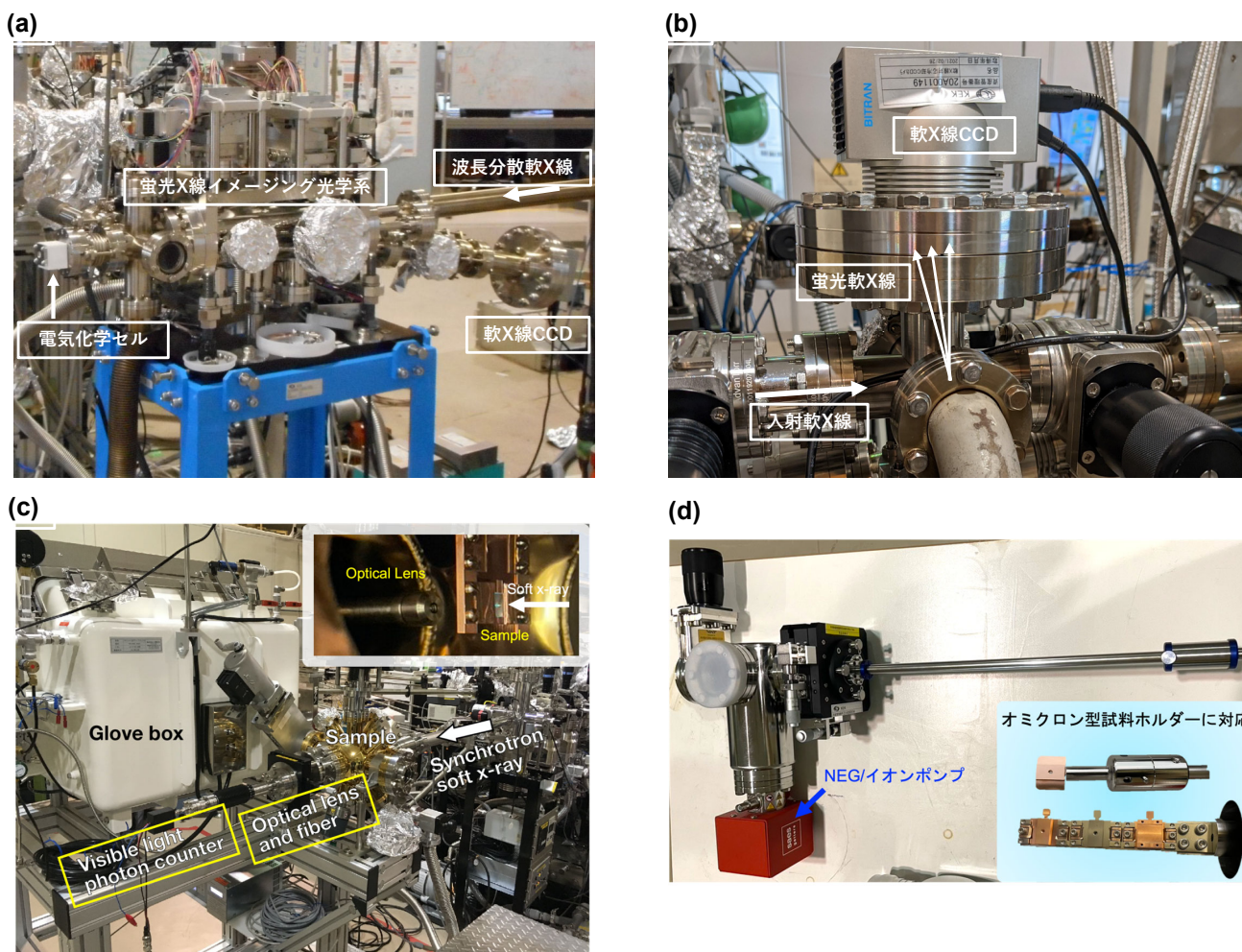


図1 開発した装置の写真

(a) 蛍光収量深さ分解 XAS/XMCD (b) 蛍光収量波長分散型 XAS (c) X線励起可視発光 XAS (d) 試料搬送ベッセル

て深さ方向の情報も含むのですが、吸収端近傍における反射率は、情報（パラメータ）が多すぎて解析が困難なので磁気モーメントの深さ分布を面内方向に平均化した情報が得られる中性子反射率の結果と組み合わせることで、より信頼性の高い三次元情報を抽出することを目指しています。また、様々な量子ビーム・測定手法の間で、真空を保ったままで試料を移送できる、「量子ビーム横断試料搬送システム」については、いろいろな機会に紹介していますが、これまでに、光電子分光、軟X線 XAS/XMCD、偏極中性子反射率、低速陽電子回折（LEPD）の間での共通化を実現しており、今後、ミュオンスピン緩和（ $\mu$ SR）、X線 CTR 散乱などへの拡張を目指していきます。

### 人事異動

放射光科学第一、第二研究系に関連する人事異動を報告します。10/1 に、構造生物学研究部門の特任准教授（クロスアポイントメント）として安達成彦さん、特任助教として千田美紀さん（7/1 より研究員として在籍）、そして研究員として稲葉理美さんが着任されました。また、10/16 に

固体物理学研究部門の研究員として山浦淳一さんが着任されました。それぞれの立場での活躍を期待しています。

ここ何回かは主に構造生物の分野に関して色々なことを書いてきましたが、今回は材料科学を取り巻く現状についてお知らせしようと思います。今回は材料科学研究部門長の木村正雄教授に XAFS データベースを取り巻く状況について紹介頂きます。

ご存じの通り、材料科学の分野においても DX に関する様々なプロジェクトや活動が国内外で推進されています。Photon Factory (PF) においても、材料科学研究部門と放射光実験施設各部門の XAFS 関係者を中心としたメンバーで、XAFS スペクトルのデータベース<sup>1)</sup>を作成し、スタッフや有志のユーザーによるデータデポジットを進めてきました。

今までこうしたデータベースは個々の放射光施設や大学で独自に整備されてきていましたが、XAFS データを他の様々なデータと合わせて活用して新材料開発や製造プロセスの最適化等に役立てていくためには、関連する様々な材料物性等のデータと同じデータベースで検索・活用できることが重要です。こうした考えのもと、日本 XAFS 研究会では北海道大学触媒研究所・朝倉清高先生と PF の XAFS/材料科学の関係者(責任者:木村)が、国内の放射光施設の XAFS 関係者や XAFS のヘビーユーザーの方々に呼びかけて有志のワーキンググループを立ち上げ、「XAFS Database Workshop」を1~2回/年の頻度で開催して議論・活動を重ねてきました<sup>2,3)</sup>。(第1回は2018年9月5日第21回 XAFS 討論会(@北海道札幌市)の直後に開催)

その中で以下の方向性が確認されました。

- ・ 各機関のデータを集約していく統合したデータベースがあることが望ましい
- ・ そのデータベースは以下の条件を満たすことが必要:
  - (a) 長期にわたりデータベースの維持・保守が可能な組織により管理される,
  - (b) 他の材料科学データとの相互参照ができる,
  - (c) デポジットしたデータが DOI 等の形で参照できる(クレジットが明確になる)。

こうした方向性(理念)を実現すべく、同ワーキンググループのメンバーを中心に活動を進め、物質・材料研究機構(NIMS)のMaterials Data Repository(MDR)に「MDR XAFS DB」<sup>4,5)</sup>という collection を作成し、2022年7月には、JASRI(旧)産業利用推進室、立命館大学 SR センター、北海道大学触媒研究所、PF の XAFS 関係者グループ、のそれぞれの機関の XAFS データベースに収録されているデータが第一弾として MDR にデポジットされました。さらに、あいち SR が現在デポジット作業中です。これらのデータはどなたでも活用することができますので、是非ご

覧頂ければと思います。

こうした活動の中で、XAFS データに付与されるメタデータの記載方法やその形式の重要性が明らかになってきました。XAFS の場合には吸収端が測定データに含まれているので、最低限“どの元素に関する構造情報か”については自明ですが、データとして活用していくには、試料情報をはじめとした様々な情報がメタデータとして提供されていることが必要です。そこで次の活動として、日本 XAFS 研究会(会長:立命館大・稲田康宏先生)のワーキンググループとして、メタデータに関しての議論を現在進めています。これまでの議論の中で、メタデータは、試料、測定条件、光学系等、様々な情報が記載されているのが望ましいが、(a) 誰がどの様に入力するか(もちろんできるだけ自動生成が望ましい)、(b) 誰が読むのか(機械か人間か?人間の場合同専門性が近いか遠いか?)、の二つの視点で最適な記載の方法やファイル形式を決めていくべきとの方向性がまとまりつつあります。そして、YAML 形式での XAFS データの標準的なメタデータの第一案がほぼ完成しつつあります。この活動中に、丁度日本放射光学会のデータ構造化諮問委員会(委員長:北大・朝倉清高先生)での取り組みが始まったこともあり、同委員会のスペクトル分科会とリンクして活動を進めており、まとめたメタデータは同委員会に答申する予定です。

こうした活動の中で強く感じたのは、材料科学・測定技術を取り巻く DX の変化・動きはとても速く、完全かつ最終的な仕組みの完成をまってスタートするというより、走りながら考え修正していくやり方で進めていくことが必要なのではないかということです(オープンソースでのソフトウェアやシステム開発をみれば当然のことですが)。そして何よりも重要なのが、こうした活動が研究者の人に広く理解され活用されること、さらにその有用性を理解してもらい、そのデータベースに多くのデータがデポジットされることです。ご存じの通り構造生物学の分野では、基本的な結晶学的データを PDB で公開することが論文化や研究推進の前提となっています。材料科学の分野でも、arXiv や、各 journal の data deposit site 等、同様の流れがどんどん強くなっています。

論文や特許等の知的財産でのクレジットを明確にしつつ、人類共通の財産として取得した各種データを公開していくことは、そのコミュニティが社会から認知され支援を受け続けていくためにも不可欠と考えます。そのため、PF の XAFS 用ビームラインで取得されたデータについても、PF XAFS DB へのデポジットのお願いをしてきました。「PF XAFS DB での公開の後、NIMS MDR へのデポジット」という環境整備が進みましたので、今後はより多く

の XAFS データをデポジットして頂き、XAFS データベースが様々な材料研究により広く活用されていくことを期待しています。そのため、今まで以上に多くのデータをデータベースにデポジットして頂けるよう研究者の皆様へ改めてお願いしたいと思います。我々施設サイドでも、デポジットしたいデータの選択とそのメタデータをできるだけ簡単に PF XAFS Database に登録していただける様に、ソフトウェアをはじめとした制度の整備を進めています。こうした活動への理解と積極的なデータのデポジットのご協力を何卒よろしくお願い申し上げます。最後になりましたが、こうしたデータベース整備の活動に関して、ご意見・ご提案・ご要望ありましたらぜひお聞かせ下さい。よろしくお願い致します。(木村正雄)

- 1) PF XAFS Database: <https://pfxafs.kek.jp/xafsdata/>
- 2) 日本 XAFS 研究会 HP: <https://www.jxafs.org/xafs-database/>
- 3) 日本 XAFS 研究会 XAFS データベースフォーラム : <https://github.com/xafs-db/xafs-discussions/discussions>
- 4) MDR XAFS DB: <https://mdr.nims.go.jp/collections/qz20st57x>, <https://doi.org/10.48505/nims.1447>
- 5) M. Ishii *et al.*, Science and Technology of Advanced Materials: Methods (2023) (under review).

#### 人事異動

最後に放射光科学第一、第二研究系に関する人事異動です。12月16日付けで山田悠介さんが研究機関講師に昇任されました。また、1月16日付けで、城戸大貴さんが特別助教として採用されました。新しい環境での活躍を祈念いたします。