物構研 News

IMSS 物質構造科学研究所

No.13
2015 Spring

Contents

水素で世界を変えられるか ..2

光で汚れを落とす ..4

研究トピックス ..6

マールブルグウイルス・エボラウイルスの感染を阻害するメカニズムを解明

光合成の初期過程をモデル化合物で再現

施設情報 ..7

レーザーコンプトン散乱 X 線の発生に成功

タンパク質結晶構造解析ビームラインリニューアル

VIN ROSE エコーシグナルを初観測

お知らせ ..8

KEK

水素で世界を変えられるか

「水素元年」と位置付けられた 2015 年、水素社会が本当に実現するか否か、今後 5 年でよりくっきり見えてくるだろう。4 月には東京の芝公園に商用水素ステーションが登場し、政府は今年度中に、全国 100 か所にまで増設する計画を発表している。

石油などエネルギー資源の乏しい日本にとって、水素を活用することは、エネルギー問題、環境問題にとって重要な課題となっている。水素は酸素と反応して水になると同時に電気を作りだす。このようにして発電するものを燃料電池といい、その電気で駆動する自動車を燃料電池自動車という。

水素の活用には大きく 3 つの段階、①製造、②貯蔵・輸送、③利用がある。今回、注目するのは“貯蔵・輸送”だ。この開発で重要なのは、同じ体積に出来るだけ高密度に水素を集めること。現在、主に用いられているのは、液化水素や、700 気圧で押し込めた高圧水素ガスで、どちらも水素だけを詰め込む方式。これに対し、金属など他の元素に水素をつけて固体として貯蔵するのが、水素貯蔵材料。驚くことに、水素だけを凝集させるより、金属など別の元素と結合させた方が、高密度に水素を貯蔵できるという。一般に気体、液体、固体と高密度になるが、それに加え、水素の状態が鍵になっている。

水素の大きさは？

水素は、陽子と電子が一つずつ、という最もシンプルな構成をした元素。それ故に、電子一つの出入りによって大きさ（イオン半径）が全くと言って良いほど変わる。電子が一つ抜けると陽子一つ（H^+）となり、イオン半径はほぼゼロ（大きさの定義は諸説あり）になる。逆に電子が一つ加わると（H^-）、電子は広がり、その半径は中性水素のおよそ 2.5 倍にもなる。つまり水素は状態によって半径で十数万倍、体積では数千兆倍にも変わる、何とも奇妙な元素なのだ。その水素の魅力に引き込まれ、研究をしているのが折茂（おりも）慎一教授（東北大学 原子分子材料科学高等研究機構（WPI-AIMR）/ 金属材料研究所）。図 1 は、この変幻自在な水素を一目で表そうと折茂氏が考案、提唱したもの。

ダイナミックに変化する水素の性質を理解し、かつ、なるべく軽い金属に沢山の水素を結合させることが水素貯蔵には重要となる。水素は元来、様々な元素と結合しやすい元素だが、どうしても結合しない元素群がある。元素周期表 6 ～ 12 列のエリアでハイドライド（水素化物）ギャップと言われる。このギャップを埋める研究が進められ、高圧力下で水素との化合物が報告されてきた（図 2）。そして最後に 1 つ、クロムだけが水素と結合しない最後のギャップとして残っていた。

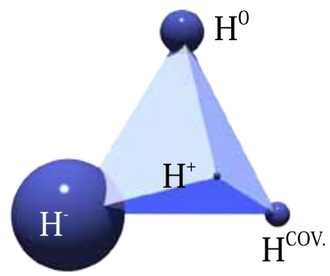


図 1 水素ダイアグラム
水素のイオン半径の大きさを表したもの。中性水素 H^0、電子が一つ加わった H^-、電子の無いプロトン H^+、共有結合しているときの水素 $H^{COV.}$、それぞれの大きさを示す。

「なぜクロムだけが水素と結合しないのか、その理由が分からなかった。」このギャップ克服に挑んだ理由を話すのは、折茂研究室の髙木成幸助教。髙木氏は第一原理計算等を用いた理論を専門としている。「まずは頭の中で想像するんです。」と語り始める。これまでに報告されている水素化物を周期表に当てはめ、並べていく。「ニッケル（Ni）は水素が 4 個、コバルト（Co）は水素が 5 個、鉄（Fe）は水素が 6 個、マンガン（Mn）は水素が 7 個でくっつく。ということは、クロムでは水素 8 個が良さそうだと予測できます。」同様にマグネシウム（Mg）についても並べると、Mg_3CrH_8 と予想が付く。次に電荷の合計がゼロになる組み合わせを考える。クロム一つに対して水素 7 個結合させると、$[CrH_7]$ で 5-、周辺に 2+ のマグネシウムを三つ配置させると、合計 1+、余った水素一つと合わせてゼロになる。無理のない組み合わせが出来たところで、計算機にかけ、安定な構造を導き出す。構造の安定性とその条件が得られると、試料合成にバトンが渡される。

合成を行ったのは、研究室に来てまだ日も浅い飯島祐樹氏。研究室の打合せで髙木氏の報告を聞き、合成に取り組んだ。クロムとマグネシウム水素化物の粉末を混ぜ、それを高圧装置用の直径 1 mm 程のカプセルに入れる（図 3）。カプセルの上下を水素供給源のペレットで挟み、さらにその外側を電極の付いた炭素カプセルで覆う。これを 1cm 立方ほどのセルに埋め込み、電流を流しながら圧力をかける。こうして、5 万気圧、700℃の状態を作りだし、試料を合成した。できた試料はまず、X 線回折で構造を調べる。X 線は電子に散乱されるため、金属のクロム、マグネシウムの位置を検出できる。次に赤外線を照射して、分子の振動を調べる（ラマン散乱）。直接水素を見ることができない代わりに、水素を振動させて、その振動モードからクロムとの結合の強さ、個数などを調べる。これらの結果は、すべて髙木氏の行ったシミュレーションと見事に一致していた。「できた、ということはほぼ確信しました。でも、科学的に信頼性を高くするには、直接観測によって水素の位置を決定しないとダメなんです。」

水素を直接観測して、位置を決定するには、中性子が有効な手段となる。電荷を持たない中性子は、今回のように、水素が金属中にある場合でも、金属原子の巨大な電子雲に阻まれることなく、水素の原子核に到達できる。その性質を利用した装置が J-PARC の物質・生命科学実験施設にある NOVA（図 4、高強度中性子全散乱装置）。KEK 物構研の大友季哉教授を中心とするグループにより、設計・建設された装置で、特に水素貯蔵材料中にある水素を見るのを得意としている。試料は直径 1 mm 程のペレット状、重さにして 57 mg。中性子実験の試料としては驚くほど小さく、微量である。それでも測定に要したのは 2 時間ほど。装置名に「高強度」と冠するように、中性子の強度がとても強いためである。J-PARC のような大強度中性子ビームによって、理論による材料予測→合成→検証という水素貯蔵材料創製プロセスの最後の一手が打てるようになった。試料によって散乱された中性子のデータを解析すると、水素とクロムの距離など原子配列が分かる。これもまた X 線回折実験や、髙木氏の計算とも一致し、クロムに水素が 7 つ結合したと明確に示された。「本当に、特段の工夫をすることもなくデータが取れたんです。」と語るのは池田一貴特別准教授（KEK 物構研）。「試料の質が良かったのでしょう。」とその理由を語った。結晶の場合、少しだけ構造の異なるものも一緒に出来てしまう場合がある。そういった試料を測定すると、構造を決めることが難しくなるからだ。

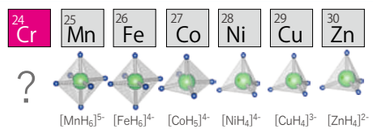


図 2 ハイドライド・ギャップ。遷移金属が水素と結合して形成する錯イオン群。

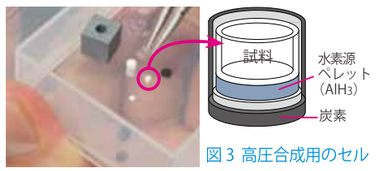


図 3 高圧合成用のセル

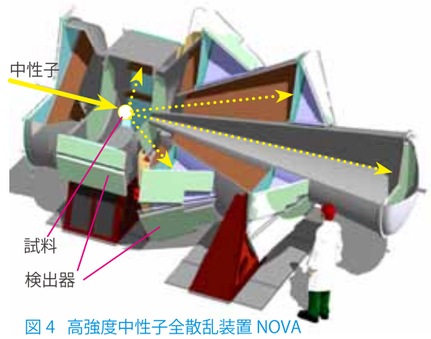
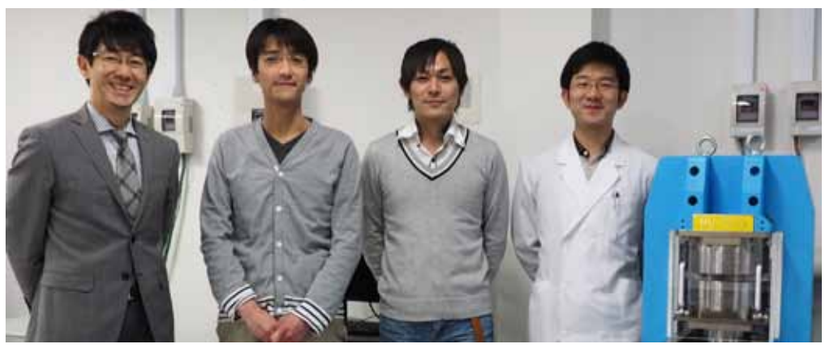


図 4 高強度中性子全散乱装置 NOVA

クロムとの水素化物が出来たことは、物性としても、応用面としても功績が大きい。唯一水素と結合できずに残っていた、最後のハイドライド・ギャップを克服したこと。しかも質量あたりの水素含有量は 6.1 wt% と、これまでの最高記録とほぼ同等で水素貯蔵材料として有望な値を指している。また今回は一つのクロムに 7 個の水素を結合させたが、理論的には 8 個、9 個とさらに多くの水素を結合させることも可能だという。もちろん、水素貯蔵材料としての実用化には合成方法や、水素をスムーズに放出入する機構など、まだまだ課題はある。他方、この水素化物は常温超伝導への扉を開けようともしている。水素は木星や土星のような巨大惑星の中心部、つまり超高圧状態では金属状態（金属水素）で存在すると言われている。金属水素は常温近くで超伝導を示すことが予測されており、多くの研究者が好奇心を掻き立てられてきた。残念ながら、これまで巨大惑星中心部の環境を再現するには至っていないが、9 個もの水素が結合して凝集した水素化物であれば、現在の技術でも金属水素と同様の状態が作りだせる可能性があるという。

水素の可能性を十分に引き出すことができれば、世界は本当に変わるのかもしれない。　（執筆・構成：餅田円）



左から：折茂慎一 教授、佐藤豊人 助教、髙木成幸 助教、飯島祐樹 氏、高圧合成装置（Hy-Dra）

Angew. Chem. Int. Ed. Vol.54, 19 (2015) [DOI：10.1002/anie.201500792]

光で汚れを落とす

加速器のような大型実験施設は、光源系、光学系、検出系、制御系など多くの技術が結集して初めて使えるようになる。
とかく研究成果が注目されがちであるが、大型実験施設の場合、こうした技術開発と実験は両輪となって進められている。

光を作り、加工し、利用する

光速近くにまで加速した電子の進行方向を曲げたとき、その接線方向に出てくる光を放射光という。リング型加速器は、その性質を利用したものでKEKにはフォトンファクトリー（PF）とPF-AR（アドバンスト・リング）がある。加速器からは赤外線からX線までの幅広い波長域の光が同時に出ており、必要な波長の光だけを切り出して実験に利用している。光源となる加速器のビーム取り出し口から、試料測定を行う実験ステーションまで30～40m、これをビームラインと言い、この区間にプリズムのように分光する回折格子、レンズのように集光する湾曲ミラーなどの光学素子を内蔵した一連の超高真空装置が並ぶ。実験に必要な光の仕様に合わせ、こうした光学素子と超高真空装置を設計していくのもPFスタッフの重要な任務。それを担う一人、KEK物構研の豊島章雄 専門技師は、主に真空紫外線や軟X線（波長0.3 nm～200 nm程度）の光を利用するビームラインを設計、建設、調整、維持管理している。この波長域の光は、炭素固有の吸収エネルギー（284 eV, 3.8 nm～4.4 nm）も含んでおり、その吸収を利用して有機デバイスや有機系太陽電池といった有機材料などの研究に利用されている。

悩ましい問題

ところが、その光を使うために配置している一連の光学素子が炭素固有の吸収エネルギーの光を吸収してしまい試料位置での光の強度を落としてしまうという悩ましい現象が起きていた。これは世界中の放射光施設が持つ共通の悩みで、アメリカやヨーロッパの放射光施設でも70～90%の光量低下、何も対策をしなければ2桁の光量低下が報告されている。これほど光量が低下すると実験データの質も低下してしまう。光学素子を設置している装置と光が通るパイプの中は超高真空にしてあるのだが、光学素子を設置するときに実験室内に漂う極微量の油蒸気などの炭化水素分子が真空装置内に侵入、光学素子に付着、放射光照射によって焦げ付いたと考えられる（図1）。

予防策としては、汚れの素となる炭化水素の分子を装置内に残さないこと。そのために、光学素子を設置している装置内を従来の10^{-7} Pa程度から10^{-8} Pa程度の超高真空にした。これにより汚れは低減されたが、それでも完全に防ぐことは出来なかった（図3黒線）。一度汚れてしまった光学素子を洗浄するには、超高真空を破り、光学素子を取り出して洗浄、再度組み上げて超高真空にするため、数週間の作業を要する。当然、実験中に取り出すことも出来ず、そのまま実験することを余儀なくされることもあった。

超高真空を破ることなく光学素子の炭素汚れを除去する方法は1992年に米国ウィリアム・K・ウォーバートン氏らによって提唱されていた[1]。光学素子を設置している超高真空装置に微量の酸素ガスを導入し、分光していない強い放射光を回折格子やミラーに照射する方法。超高真空装置に導入された酸素ガスはミラー表面に吸着する。そこに強い放射光を照射すると酸素分子と光電子により活性酸素が生成され、その活性酸素と炭素が反応しCOやCO_2の気体分子となり回折格子とミラーの表面から脱離していく。COやCO_2を真空ポンプで排気すれば装置を真空に保ったまま炭素汚染を除去できる、という原理だ（図1）。

だが、この方法を実用化した例は無く、実際にビームラインで行うにはいくつかハードルがあった。一つは多量の炭化水素の分子が残っていると、放射光照射によってかえって炭素汚れが進んでしまうこと。このため、炭化水素など汚れの素となる分子を極力排除しなくてはならない。もう一つは、光学素子を設置する超高真空装置中に流す酸素ガスが、ビームパイプで連結されている加速器まで流れこまないようにすること。

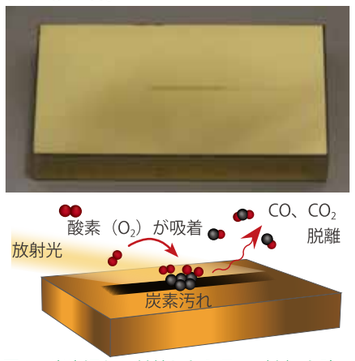


図1　炭素汚れの付着したミラー（上）と除去の原理（下）
ミラー表面に吸着した酸素に白色放射光を照射することで、炭素と結合、COやCO_2となり、ミラー表面から脱離する。

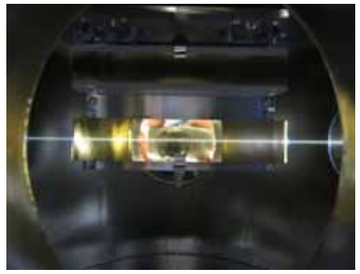


図2 光学素子上の放射光照射領域で現れた発光
中央に見える光の線が白色放射光の軌道。その背後にあるのが汚染除去するミラー。

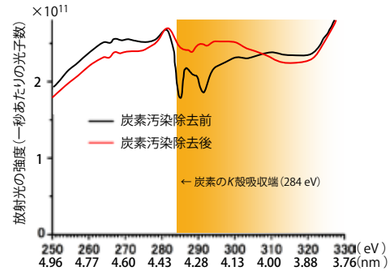
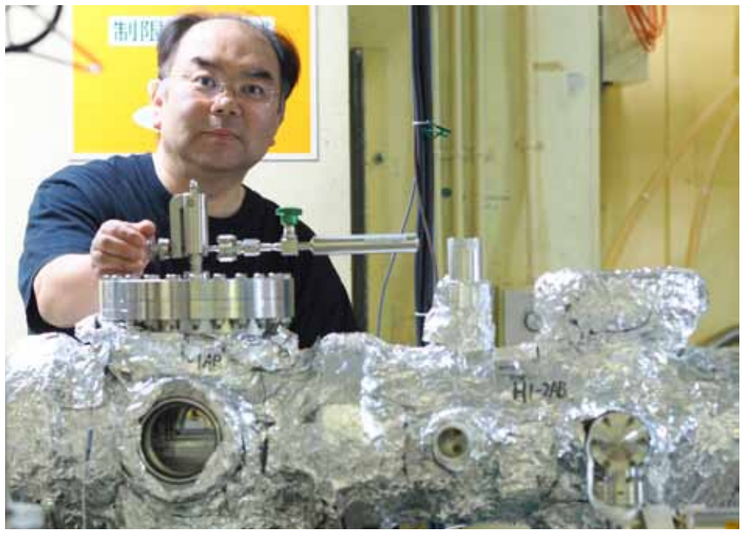


図3　炭素汚染除去前後のビーム強度（BL-13）
炭素のエネルギー吸収端付近で光量回復が確認できる。一方、それ以外の一部の領域では炭素が付着している方が反射率が高くなる。

そこで、光学素子用超高真空装置と真空パイプから徹底的に炭素汚れの原因となるものを排除した。真空装置の内壁と真空内金属部品は電解研磨して表面に浸み込んでいる加工油を排除した。潤滑油もグリースも全て排除、真空ポンプも完全オイルフリーのものを使った。ビームライン全体を100～150℃で1週間以上熱して内壁面に残った僅かな油分子も排気し、10^{-8} Pa以下という超高真空を達成した。またビームラインと加速器の間には真空排気装置を設置して、酸素ガスを流しても加速器の真空に影響が出ないようにした。

ここまで準備を整えてから、酸素ガスをビームラインに少しずつ導入し、加速器側へのガス流出が無いことを確認し、放射光を照射した。すると、強い発光が現れた（図2）。これはオーロラと同じで、電子と酸素分子が反応して生成した励起酸素原子に由来する。真空に導入された希薄な酸素ガスとそこに照射された放射光によって、オーロラの出現条件のような環境になっていた。およそ20時間後、肉眼ではっきりと違いが分かるほどに炭素汚れは薄くなり、光量も2～5%低下にまで抑えられ、ほぼ回復したことが確認された（図3赤線）。このようにして、ビームライン全体の光学素子に付いた炭素汚れを、真空を破らずに短時間で汚染除去できる手法を確立した[2]。この技術開発のインパクトは非常に大きく、同様の悩みを持つSPring-8やあいちシンクロトロン光センターなど国内外の放射光施設でも次々と導入が検討され、いくつかの施設では成功している。

さらに、この手法の優れた点は炭素の汚れを予め防ぐこともできること。微量の酸素ガスを常に導入しておくと、光学素子表面に炭素が付着してもすぐにCO_2、COとなって排気できる。現在、この手法はフォトンファクトリーのBL-2、BL-13に適用されており、炭素汚れがほとんどない状態が現在も保たれている。　（執筆・構成：餅田円）



豊島 氏とPFのビームライン（BL-13）。ビューポートの内側に炭素汚染除去したミラーが見える。

[1] *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 319, 240 (1992) [DOI: 10.1016/0168-9002(92)90560-Q]
[2] *J. Synchrotron Rad.* 19, 722 (2012) [DOI: 10.1107/S0909049512024971]

研究トピックス

物構研、および PF、MLF の共同研究・
共同利用による研究成果

■ もっと詳しく
KEK 物構研ホームページ
http://www2.kek.jp/imss/news/

生命科学

マールブルグウイルス・エボラウイルスの感染を阻害するメカニズムを解明

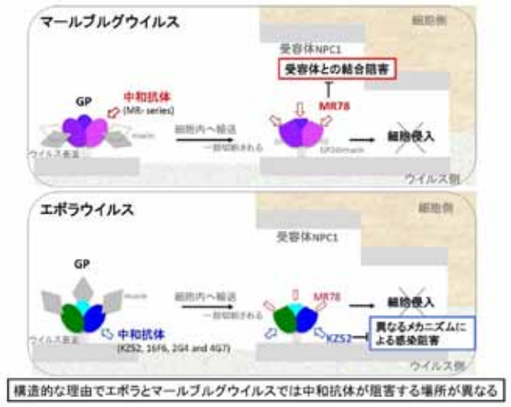
九州大学大学院の橋口 隆生 助教らの研究グループは、米国スクリプス研究所、ヴァンダービルト大学との共同研究で、マールブルグウイルスとエボラウイルスの両方に結合するヒト抗体を特定、ウイルスがヒト細胞の感染に必須の糖タンパク質である GP タンパク質との複合体の立体構造をフォトンファクトリーと米国 Advanced Light Source (ALS) の放射光を用いて解明した。

2014 年以降、エボラ出血熱が西アフリカを中心に流行し、世界的に大きな問題となっている。マールブルグウイルスは、エボラ出血熱の原因であるエボラウイルスと同じフィロウイルス科に属し、ほぼ同様の重篤な症状を示す。これらのウイルスがヒトの細胞に侵入するには、ウイルス表面にある GP タンパク質がヒトの細胞上の受容体と結合する。一方、GP タンパク質は、ヒトの免疫応答で作られる抗体が、ウイルスを排除するときの標的分子でもある。研究グループは、マールブルグ出血熱の感染者由来のＢ細胞から抗体を複数取り出し、その中に、マールブルグウイルスとエボラウイルスの両方に結合する能力のある抗体 MR78 があることを発見。この MR78 抗体と GP タンパク質の複合体の構造を、PF の BL-1A を使用した放射光 X 線結晶構造解析により解明した。その結果、抗体 MR78 は、エボラウイルスとマールブルグウイルスの GP タンパク質の、類似したアミノ酸配列を認識して結合することがわかった。この領域は、マールブルグウイルスがヒト細胞の受容体と結合する部位、すなわち感染に必須である部位と一部重なっているため、抗体 MR78 はマールブルグウイルスの感染を効果的に中和できると考えられる。

また ALS で行った X 線小角散乱実験より、両ウイルスの GP タンパク質に存在するムチン様ドメインの配置が異なることが判明。この違いが、ヒトの抗体によるウイルス排除のメカニズムの違いに関係していると考えられる（図）。

これらのウイルス感染を防御するには、それぞれどの領域を標的にした抗体を作るのが効果的か、ワクチンや抗ウイルス薬設計の重要な指針になり、マールブルグ出血熱、エボラ出血熱の根絶に向けた研究が加速することが期待される。

Cell, 160, 904-912 (2015)[DOI:10.1016/j.cell.2015.01.041]



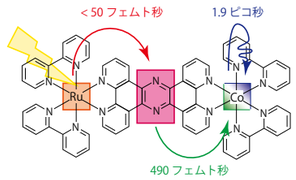
物性

光合成の初期過程をモデル化合物で再現

KEK 物構研の足立 伸一 教授、野澤 俊介 准教授らは、理化学研究所、高輝度光科学研究センター、スウェーデン ルンド大学、デンマーク工科大学を中心とする研究グループとの共同研究により、光合成反応のモデル化合物内で電子が移動する過程を、X 線自由電子レーザー（XFEL）施設 SACLA を用いて可視化した。

光合成は、葉の中にある色素のクロロフィルが光エネルギーを吸収、クロロフィルから電子一つが別の分子へ移動することから始まる。これは光合成反応初期過程の最も重要なプロセスの一つだが、約 1 ピコ秒という極短時間に進行するため、クロロフィルが光を吸収してから、電子が移動するプロセスは大きな謎に包まれていた。

研究グループは、クロロフィルにおける電子移動のモデル化合物として、ルテニウムとコバルトを含む分子を用いた。この分子に 0.1 ピコ秒の可視光を照射し、ルテニウムから電子が一つ抜け、その電子が分子内を移動してコバルト側に移る様子を観測した。本実験では、可視光照射後に時間を追って X 線発光分光と X 線溶液散乱を同時に測定したところ、光照射から約 0.5 ピコ秒後にコバルト側に電子が移動し、コバルトが三価から二価へと変化し、さらに約 2 ピコ秒後にコバルト原子周辺の分子構造が変化することが分かった。



光を吸収してルテニウムからコバルトへ電子が移動するプロセスと時間

この結果は、植物の光合成を理解することに役立つだけでなく、光合成反応を模倣して、人工的に光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成の開発に役立つことが期待される。研究グループは、この手法を用いて太陽光を利用した人工光合成のための光触媒の開発研究も精力的に進めている。

Nat. Commun. **6**, 6359 (2015)[DOI:10.1038/ncomms7359]

施設情報

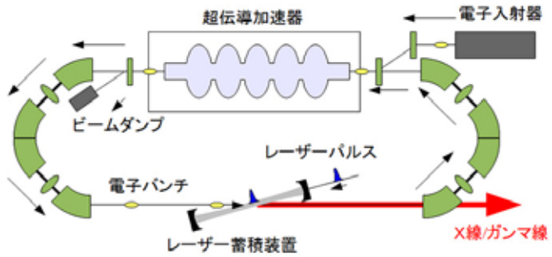
コンパクト ERL

レーザーコンプトン散乱 X 線の発生に成功

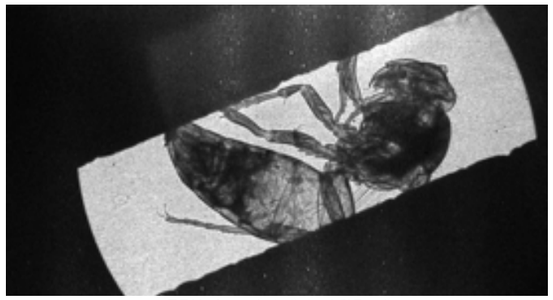
コンパクト ERL では、電子ビームとレーザービームを衝突させるレーザーコンプトン散乱を行い、X 線の取り出しに成功した。これは日本原子力研究開発機構（JAEA）、および光・量子プロジェクトによる共同研究開発で行われてきたもの。2015 年 2 月から 4 月にかけて行われた実験において、ビーム径それぞれ 30 μ m の電子ビームとレーザービームを衝突させ、10 keV 級の準単色 X 線 ビームの発生に成功した。

LCS による X 線はエネルギーが揃っているため、イメージングとして利用すると画像の濃淡が観察試料の密度と対応し、試料組織を詳しく解析できる。これは、生体細胞の高分解能イメージングの他、核物質の非破壊検知・測定などの核セキュリティ分野など、新たな計測・観察ツールとしての応用が期待される。

今後、研究グループは電子ビームの電流値の増加等を行い、X 線強度の向上を目指している。



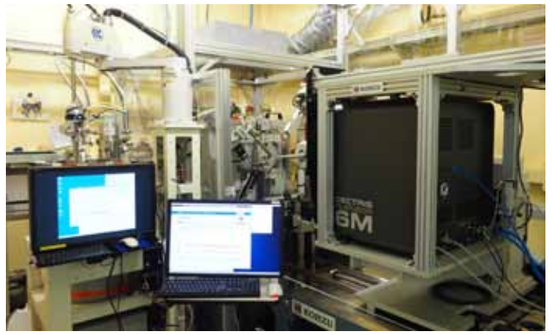
コンパクト ERL とレーザー蓄積装置を用いたレーザー・コンプトン散乱 X 線／ガンマ線源の原理図


LCS-X 線 (6.9 keV) で撮影したスズメバチの透過画像。薄い翅 (ハネ) とその翅脈が見える他、体内の構造が良好なコントラストで観察できる。

放射光

タンパク質結晶構造解析ビームライン（BL-17A）リニューアル

フォトンファクトリーにあるタンパク質結晶構造解析ビームライン BL-17A が リニューアルされ、幅広い波長範囲で 10 μ m 角程度の集光ビームを利用できる ようになった。既存の実験フロアは微小集光実験には適さないため、一度ビーム ラインを撤去した後、フロア補強工事と再設置を行った。1 月からの運転停止期 間中には、光学系や回折計、検出器も更新し、新しいビームラインとして 5 月か らの運転期間中に利用が開始される予定である。



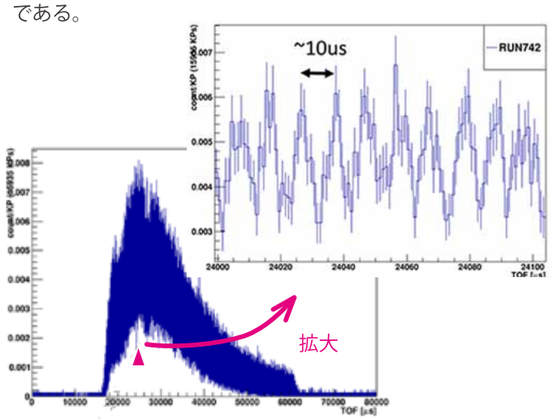
中性子

VIN ROSE エコーシグナルを初観測

物質・生命科学実験施設 (MLF) の BL06 に京都大学と共同で建設が進められている中性子スピンエコー分光器 VIN ROSE において、中性子のスピンエコーシグナルを初めて観測することに成功した。

中性子スピンエコー分光器とは、スピンの向きの揃った偏極中性子が磁場中でコマのように歳差運動する際の位相情報を利用して、中性子のエネルギー変化を評価する分光法。VIN ROSE では 2 台の分光器を建設する計画で、今回は時間ビートエコー型 (MIEZE 型) 分光器において、時間とともに中性子強度が振動するエコーシグナルを観測した。このシグナルは試料に照射することによって振幅に変化が生じ、それを解析することによって広い時間空間領域における原子・分子スケールのダイナミクスの情報を得ることができる。

現在、中性子共鳴スピンフリッパーの調整や標準試料を用いた評価を進めており、今年度末から来年度早々にかけて物性実験に供することができるよう装置開発を進めていく予定である。



観測された実効振動数 100 kHz の MIEZE 信号

お知らせ

物質構造科学研究所 新体制

平成 27 年度より、以下の新体制となりました。

所長：山田 和芳
副所長：村上 洋一・瀬戸 秀紀
放射光科学研究施設長：村上 洋一
研究主幹：
放射光科学第一研究系　雨宮 健太
放射光科学第二研究系　足立 伸一
中性子科学研究系　大友 季哉
ミュオン科学研究系　三宅 康弘
研究センター長：
構造生物学研究センター　千田 俊哉
構造物性研究センター　門野 良典

URL が変わりました

物質構造科学研究所　http://www2.kek.jp/imss/
放射光科学研究施設 フォトンファクトリー
http://www2.kek.jp/imss/pf/
中性子科学研究系　http://www2.kek.jp/imss/kens/

イベント予定

6/13（土）

KEK 公開講座「スパコンで解き明かす素粒子・宇宙・物質」

KEK 研究本館 小林ホール
13：30 ～ 16：00　（入場無料）

橋本 省二 教授（KEK 素核研）
「スパコンと素粒子・宇宙」

岩野 薫 研究機関講師（KEK 物構研）
「スパコンで解き明かす物質の不思議」

>> https://www2.kek.jp/openlecture/

8/18（火）～ 26（水）

第 9 回サマーチャレンジ

研究最前線で活躍する研究者と共に実験や解析、最終日には全員が研究成果を発表する、研究を 9 日間にわたって体験するプログラム。申込 5/14 締切。

>> http://www2.kek.jp/ksc/

IMSS 物質構造科学研究所

編集：物構研広報委員会
（山田 和芳（委員長）、足立 伸一、安達 成彦、阿部 仁、岩野 薫、宇佐美 徳子、大島 寛子、小嶋 健児、瀬谷 智洋、餅田 円、山田 悟史）

発行：KEK 物質構造科学研究所
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1　http://www2.kek.jp/imss
TEL: 029-864-5602　E-mail: imss-pr@ml.post.kek.jp