

PF 研究会「X線分光理論の新展開：構造・電子状態解析から磁性研究まで」開催報告

富山大学 畑田圭介

2019年10月3日(木)、4日(金)に小林ホールにおいて標記の研究会を、弘前大学理工学部 宮永崇史 教授、東京大学理学部 岡林潤 准教授、そして私、富山大学理学部 畑田圭介がオーガナイザーとなり開催した。会の冒頭、物質構造科学研究所の小杉信博所長にご挨拶をいただいた。

本シンポジウムでは国内外の放射光理論研究、特にX線による内殻電子の励起スペクトルについて、その理論開発および理論プログラムの開発を行っている研究者の方々に集まっていた。PFでこのような理論シンポジウムは初めての試みであるとのことだ。今回は、理論研究者の中でも、物理のバンド計算寄り、量子化学計算寄りの電子状態計算に基づく方々、モデルハミルトニアンを用いた計算をされる方、配位子場理論計算の方、そして散乱理論と、様々な異なるアプローチの研究者の方々に講演いただいた。

基調講演は Diamond Light Source の Gerrit van der Laan 氏、CNRS-Rennes 第一大学 Didier Sebilliau 氏、千葉大学名誉教授藤川高志氏らによって行っていた。van der Laan 氏は、Carra, Schutz と共に 2000 年に EPS Europhysics Prize を XMCD の研究で受賞されており、非常にレベルの高い講演を行っていた。氏は日本のうなぎが好物とのことで、来日後すぐに、Didier 氏と 3 人でつくば駅近くの鰻屋にて、非常に美味しいうなぎをぶどう山椒とともに食べました(図1)。

本シンポジウムでは、講演並びにポスターセッションは全て英語で行なっていた。講演者は全 13 名で、そのうち 4 名が欧州人、女性は 1 名、学生は 1 名であった。シンポジウムの参加者は事前登録者が 59 名で、大変盛況



図1 研究会前夜、つくば駅近傍の鰻屋にて(左から、Gerrit 氏、著者、Didier 氏)



図2 集合写真

であった。ポスターセッションは、千葉大 Kruger 教授の発案で、懇親会を兼ねて、飲食をしながらの欧米スタイルでリラックスしたものであった。

シンポジウム終了後にプログラムのチュートリアルを 4 時間行なった。この参加者は 23 名で、日本語により私が行なった。私が欧州で開発したフルポテンシャル多重散乱(FPMS)プログラムについて、基本的な考え方から、使用方法までの説明を行なった。

理論、特に理論プログラム開発は、開発が長期にわたり、1、2 年はゆうにかかる。そのために論文を出版する機会になかなか恵まれず、理論研究者は育ちにくい。今後もこのような交流を行うことで、意見交換を行い、業界の活性化を図りたく思う。今回の参加者の半数以上が実験屋の方々であったが、今後はこのような交流を通して、共同プロジェクトの立ち上げの一助とすることができればと願っている。

最後に、本シンポジウムで、友人からの意見として色々意見をしてくださった、千葉大学の Peter Kruger 教授、そして PF 側の受け入れ担当者として支えてくださった、両宮健太教授と阿部仁准教授、そして事務的裏方として活躍していただいた、高橋良美様、林陽子様にご挨拶を述べさせていただきます(研究会ホームページ：<https://www2.kek.jp/imss/pf/workshop/kenkyukai/20191003/>)。

PF 研究会「XAFS・X線顕微鏡分光分析分野でのIMSS, PF 戦略的利用に関する研究会」開催報告

名古屋大学 田淵雅夫

2019年の年の瀬、12月17日と18日の二日間にわたって「XAFS・X線顕微鏡分光分析分野でのIMSS, PF 戦略的利用に関する研究会」と題するPF研究会が開催されました。この会は、XAFS ユーザーグループとX線顕微鏡分光ユーザーグループが共同で企画・開催しました。公開されている趣旨文にありますように、本会の趣旨は下記の通りです。「XAFS・X線顕微鏡分光は、エネルギー関連材料(触媒、電池)、地球惑星環境関連材料、有機材料、社会インフラ材料、等、広い分野で、様々な観点で、国内外の様々な量子ビーム施設で広く研究が進められている。そのような背景を踏まえ、これらの分野のユーザーが、IMSS, PF を如何に戦略的に利用していくかについて、(1) 研究推進、(2) 計測手法の高度化、(3) データ解析の高度化(情報科学等)、(4) 利用制度、の観点から議論する。両分野だけでなく、放射光以外の量子ビーム、情報科学、等の分野から、トピックス紹介を頂くセッションと、小グループでの自由討議のセッションを交互に組み合わせることにより、brain storming を進めて議論を掘り起こしたい。」つまり、計測手法そのものと、計測対象あるいは研究分野の両方が多様な広がりを見せている状況に対して、様々な事例を概観した上で、今後より効率的に研究を推進し、測定手法の発展を促すためには何をしていけばよいかを議論したいというのがこの会を開催した主な動機でした。口頭での御講演は先端的な研究をご紹介頂く御講演と、先端的な計測手法をご紹介頂く御講演を中心に、データ解析やデータベース構築の話題を含め16件のご講演を頂きました。

「XAFS を用いた触媒開発の効率化 - 活性サイトを知る重要性 -」 一國伸之(千葉大)

「波長分散型 XAFS を応用した測定手法の開発」

片山真祥(立命)、丹羽尉博(KEK)、稲田康宏(立命)

「PF におけるコヒーレント軟X線回折イメージングの現状とその可能性」 中尾裕則(KEK)

「PF での STXM 顕微鏡観察」 武市泰男(KEK)

「SPring-8 での XAFS を中心とした複合同時計測等の高度化」(宇留賀朋哉(JASRI))

「データ駆動型 XANES 解析」 溝口照康, 清原慎(東大)

「超伝導検出器を用いた X 線分析」

志岐成友, 藤井剛, 浮辺雅宏(産総研)

「PF での XAFS 高度化, マルチスケール顕微法, データ集積・解析」 木村正雄(KEK)

「地球科学試料への蛍光 XAFS の利用: TES の利用や高エネルギーマイクロ XAFS」 高橋嘉夫(東大)

「XAFS と SAXS の併用による金ナノ粒子の構造解析と成長過程追跡」 畠山義清(群馬大), 西川恵子(豊田理研)

「触媒動作中の活性点三次元構造決定のためのオペランド偏光全反射蛍光 XAFS 法の開発」

高草木達, 魯邦, 城戸大貴, 佐藤優太, 朝倉清高(北大)

「MLCF 法による 2D/3D XAFS の計測時間短縮」

田淵雅夫(名大)

「電気化学デバイスの放射光によるオペランド計測」

内山智貴, 山本健太郎, 松永利之, 内本喜晴(京大)

「XAFS による精密合成した金属クラスターの構造・物性解明」 山添誠司(首都大)

「光電子ホログラフィーと蛍光 X 線ホログラフィーによるドーパントの原子構造の可視化」

松下智裕(奈良先端大, JASRI)

「実験データ転送システム BENTEN を活用した XAFS 実験データベースの構築」

松本崇博, 横田滋, 松下智裕, 大淵博宣, 本間徹生(JASRI)

また、ポスター発表としては PF の関連ビームラインの話題だけでなく、一般からお申込み頂いたご発表を加え、合計 12 件のご発表がありました。

「PF における時間分解 XAFS の現状とその可能性」

野澤俊介(KEK)

「カーボンナノチューブ内に包摂されたカルコゲン元素の構造」 池本弘之(富山大)

「レーザー誘起パラジウム微粒子化反応の DXAFS 研究」

佐伯盛久(QST)

「高分解能 2D-XANES 法によるリチウムイオン電池の電極反応の分布観察」 渡邊稔樹(KEK)

「TREXS を軸とした表面の複合実験環境の開発」

阿部仁(KEK)

「二刀流ビームラインのための薄膜ビームスプリッターの提案」 阿部仁(KEK)

「高温での XAFS/XRD 同視野計測」 君島堅一(KEK)

「硬 X 線 XAFS ビームラインでのラウンドロビン実験」 君島堅一(KEK)

「PF 分光分析ビームラインにおけるデータパイプライン構想」 仁谷浩明(KEK)

「PF BL-19A STXM における大気非暴露搬送システムの構築」



図1 集合写真

山下翔平 (KEK)
「NW2A における時間分解 Dispersive XAFS の現状」
丹羽尉博 (KEK)
「データの類似度に基づいた X 線吸収スペクトルの解析」
鈴木雄太 (KEK・総研大)

いずれのご講演、ご発表もきわめて興味深く、XAFS や X 線顕微分光を取り巻く技術が本研究会を企画した時の想定を超えてより高度に発展しつつあることを実感しました。またこれらの手法を駆使することで進められている多くの先端的なご研究の話と、ご研究の中で放射光を使った実験が如何に重要な役割を果たしたかを伺うことで、改めて放射光を使うことの意義や重要性を感じました。

本会の特徴として、これら多くのご講演・ご発表を受けて、初日と二日目それぞれの締めくくりに総合討論の時間をとりました。それぞれ「コミュニティとして取り組むべきこと」、「コミュニティからの提案」というサブタイトルを設け、以下の観点で議論できればと考えました。1) 研究分野としても手法としても従来の垣根を越えて複合的な取り組みが行われる中、PF のビームラインがどの様に整備されていくことが望ましいか、2) 予算/ビームタイムの緊縮が続く中ビームタイムという資源をどのように配分するのが望ましいのか（評点差による配分の在り方、最低時間保証の必要性有無等）、3) ビームタイムの緊縮を打ち破り増大に転じるためにコミュニティとして行いうる活動は何か。多くの方にご参加いただいたとは言え、非常に多い XAFS、顕微分光分野の研究者の数からすれば一部でしかない本会参加者の間の議論だけではもちろん結論を出すことはできませんでしたが、放射光施設を使わせてもらうユーザーとして自らも主体的に考え行動することの種にはなかったのではないかと考えています。

今後も機会を捉えて、XAFS ユーザーグループ、X 線顕微分光ユーザーグループ、さらにはこれら二つのグループを超えた放射光ユーザー全体の発展を考えて継続的に議論を続け、定期的な研究会を企画していきたいと考えていますので、皆様のご協力をお願いしたいと思います（研究会ホームページ：<https://www2.kek.jp/imss/pf/workshop/kenkyukai/20191217/>）。

PF 研究会「量子ビームを活用した食品科学」開催報告

物構研中性子 瀬戸寿紀

人々にとっての「生きる糧」であり、日々の生活に密接に関係している食品。人類が狩猟と採集の時代から抜け出すためには、素材を「あるがまま」の状態から「食べられる状態」に加工することが必要だったことを考えると、「食品の科学」は猿から人間に進化した時から始まった、とも言うこともできる。食品の科学は味や栄養、嗜好など多岐

にわたっていて多くの研究が行われており、これらが分子の構造や組成などと密接に関連していることが知られているが、食品のほとんど全てが多量の物質からなる複雑な系であり、構造を解析すると言ってもそう簡単ではない。その上、食品の咀嚼や消化、食品加工のプロセスは全て非平衡過程が絡むため、構造解析自体が困難を極める場合が多い。従って、原子スケールからセミマクロスケールに至る階層構造を実時間で測定できる量子ビーム利用の要求が高まっている、と言える。そのような観点から、今回は放射光だけでなく中性子等の他のプローブも含めた量子ビームを活用した食品科学の現状と将来展望について議論するため、表記の研究会を 1/28 (火) ~ 29 (水) に開催した。

本研究会は 1 日目の午後に 3 つ、2 日目の午前に 2 つ、午後に 1 つのセッションを行い、15 件の口頭発表と 10 件のポスター発表があった。最初のセッションでは山梨大の谷本守正教授が「乳と乳製品製造過程による乳タンパク質カゼインの挙動」と言うタイトルで、牛乳が固まることを利活用した食品の構造と制御に関わる研究の全体像についてレビューした。牛乳が固まる、と言う現象は乳タンパク質カゼインの凝集による高次構造の変化として捉えることができるが、その高次構造は長年にわたって様々な研究者によって研究されているにも関わらず、まだ良く分かっていないことが理解できた。

続く 2 つの講演では、KEK 物構研の高木秀彰特別助教と北海道大の大沼正人教授が、それぞれ小角 X 線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering=SAXS) を用いたカゼインミセルの構造解析の結果について報告した。高木氏はカゼインミセルの構造として有力視されていた「サブミセルモデル」と「ナノクラスターモデル」を用いて実験結果を解析しようとしたものの説明できず、最新の低温電子顕微鏡写真を基に球状ミセル内に水のドメインとリン酸カルシウム粒子の存在を仮定して解析したところ、実験で得られたプロファイルと一致したとの結果を示した。一方の大沼氏は牛乳がチーズに変化するプロセスを SAXS で解析して、コロイド状リン酸カルシウムの凝集状態の変化が見られているとの結果を示した。この中で大沼氏が示した数日かかりの時間変化を見る実験は研究室の X 線発生装置を利用しており、放射光などの大型施設ではスケジュール的に不可能な「スローオペランド実験」と称していたのが印象的だ



図 1 会場の様子

った。

2つ目のセッションの最初は香川大の合谷祥一教授で、「X線を利用した食品系の微細構造解析」と言うタイトルで、「乳化剤の微細構造と乳化の関係」「デンプンの糊化及び老化の解析」「マイクロCTによる油調済みパン粉の微細構造解析」の3つの実験結果を紹介した。それぞれ SAXS、広角 X 線散乱 (Wide-Angle X-ray Scattering=WAXS)、X 線マイクロCT を用いた実験結果で、X 線を用いた食品の構造解析が様々な観点から可能であることが明らかになった。続いて登壇した京大複合研の佐藤信浩助教は、SAXS と小角中性子散乱 (Small-Angle Neutron Scattering=SANS) を用いて小麦や大豆に含まれるタンパク質の凝集状態を解明した、と言う結果を示した。この中でグルテンに含まれるグリアジンとグルテニンの凝集状態の精密解析のために、重水中で小麦を育てることにより重水素化グリアジンが得られつつある、との結果は印象的であった。続いて帝京平成大の前田竜郎教授は、民間企業に勤務していた時代から取り組んでいる製パン過程における「捏ね」の重要性を紹介するとともに、その際に形成されるグルテンの網目構造中のデンプン粒を解明するために行った蛍光染色観察法による実験結果と、グルテンのナノスケールの構造を明らかにするために行った SANS の実験結果を示した。2つの講演セッションの後に集合写真を撮影し、引き続き行われたポスターセッションでは、各ポスター前では活発な議論が行なわれた。初日の最後には、お酒や料理などの「食品」を実際に味わいながら、それぞれの立場からの食品科学研究に関する交流を行った。

2日目は早朝の大雨の影響で到着が遅れた柴山充弘教授(東大)に代わって、酪農学園大の金田勇教授が「高アミロース米粉ゲルの力学特性とナノ構造」と言うタイトルで、北海道で開発された加工用米であるキタミズホの特徴的な力学物性発現の要因について、レオロジー測定と SAXS 及び走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope=SEM) 測定の結果を比較しながら、特徴的なゲル物性の発現機構について説明した。続いて山形大の松葉豪教授が、デンプンと水の懸濁液を加熱・冷却して作る「わらびもち」の構造形成過程を調べた SAXS 実験の結果を紹介した。また、データ解析途中の SANS の結果も示して、量子ビームの相補利用の可能性について議論した。そして2日目第一セッションの最後は30分遅れで到着した柴山教授で、卵白に含まれるタンパク質の主成分であるオブアルブミン(OVA)のゲル化過程を、タンパク質凝集に重要な役割を果たしていると考えられているN末端の両親媒性部位を切除したタンパク質 pOVA の変化と比較した結果を示し、食品科学における SANS と動的な光散乱 (Dynamic Light Scattering=DLS) の有用性を示した。

2日目の第二セッションでは、最初に広島大学の山上聡教授が「食品油脂におけるオレオゲルの研究・開発の現状」と言うタイトルで、マーガリンを初めとする食品油脂に含まれる固体脂の作成法の変遷と今後の課題について紹介した。続いて防衛大の根本文也助教が中性子反射率装置



図2 集合写真

SOFIA と in-situ でずり流動測定が可能になるレオメーターを設置したことを紹介し、チョコレートにずり流動をかけることによりV型結晶が形成された、との実験結果を示した。そして3番目の講演では原子力機構の中川洋主任研究員が、食品関連物質に水和する水の状態について中性子準弾性散乱を用いて調べた結果を示して、乾燥食品の保存性の指標となる「水分活性」と水和水のダイナミクスとの関係を調べた結果を示した。

昼食を挟んで行われた最後のセッションでは、まず京大の松村康生教授が「食品の品質を決定する構造的要因の解明 - 量子ビーム活用の可能性 -」と言うタイトルで、多成分からなる分散系と考えることのできる食品の微細構造を解明することにより、食品の美味しさや物理的・化学的安定性、消化・吸収性等の品質制御に繋がることを示しつつ、量子ビーム応用に対する期待の言葉を述べた。続いて農研機構の加藤悦子研究員が、固体NMRを用いることで、米の物性と高次構造の相関を明らかにすることができた、と言う結果を紹介した。そして最後にはKEK 物構研/茨城大の阿部仁准教授が、XAFS でホウレンソウ中のカルシウムの存在形態を明らかにして25年前からの謎を解明できた、と言う結果から、XAFS の食品科学への応用の可能性を示した。

本研究会が行われた1/28、29の関東地方は天気が大きく崩れる可能性が示唆されており、実際に1/28の夜半過ぎから降った雨によりKEK構内を含むつくば市内の各所が冠水するなど大変な状況があったが、それでも予想を大きく超える71名もの参加者があったことは、食品科学に量子ビームを応用することに対する期待の高さの現れだった、と言えるだろう。今回の研究会によって多くの食品科学の研究者が量子ビーム利用に関心を示すと同時に、放射光や中性子施設にいる研究者が食品科学の面白さを知り、今後の「量子ビームの活用による食品科学」のきっかけを作ることができたものと思われる。

本報告の最後に、本研究会の開催にあたって、事務局として尽力頂いたPF秘書室の高橋良美さん、林陽子さん、当日の受付を対応頂いたPF小角散乱ビームライン秘書の小針美由紀さん、会場設営等をお手伝い頂いたPF小角散乱ビームラインの業務委託メンバーの皆さんには多大なご協力を頂いたことに対し、世話人を代表してお礼の言葉を述べたい(研究会ホームページ:<https://www2.kek.jp/imss/pf/workshop/kenkyukai/20200128/>)。