

## 2019 年度量子ビームサイエンスフェスタ 学生奨励賞について

J-PARC MLF 利用者懇談会事務局担当幹事 中野岳仁  
PF-UA 行事幹事 北島昌史, 伏信進矢

2020 年 3 月 12 日 (木) ~ 14 日 (土) にザ・ヒロサワ・シティ会館 (茨城県立県民文化センター) において開催予定でした, 2019 年度量子ビームサイエンスフェスタは, 新型コロナウイルスの感染拡大のため, 中止となりました。発表については, 講演要旨はサイエンスフェスタのホームページ上で公開され, 公知となっていることから, サイエンスフェスタでの発表は成立するものとなりました。PF-UA と J-PARC MLF 利用者懇談会では, 本年度も「学生が筆頭著者のポスター発表」で, PF, KENS, MSL, MLF および低速陽電子のいずれかを利用した研究成果を対象に「学生奨励賞」を準備して参りましたが, 残念ながら, 今回は見送りとなりました。本年度の学生奨励賞応募ポスター発表数は 77 件であり, 非常に多くの応募を頂きました。お礼を申し上げます。なお, 本学生奨励賞は PF-UA と J-PARC MLF 利用者懇談会の共催で, 中野岳仁 (J-PARC MLF 利用者懇談会/茨城大), 北島昌史 (PF-UA/東工大), 伏信進矢 (PF-UA/東大), 河村聖子 (J-PARC MLF 利用者懇談会/JAEA), 佐賀山基 (KEK-PF) が担当致しました。

## X 線トポグラフィー・ユーザーグループ の紹介

三重大学 小泉晴比古

### 1. はじめに

X 線トポグラフィー・ユーザーグループ (UG) は 2009 年に設立され, 昨年, 設立から 10 年が経ちました。そして, 本ユーザーグループの責任者は, 山口博隆先生 (産総研) から 2019 年に私に引き継がれました。また, 2013 年には BL-15 がミニポールアンジュレーター光源への変更に伴うビームラインの移設が行われ, 現在の本 UG の活動拠点は, BL-3C, BL-14B, 及び, BL-20B となっています。

X 線トポグラフィーは, X 線回折の基礎的な現象が深く関わっており歴史は古く, Si 系半導体の開発にも活発に利用されてきた測定手法です。この測定手法を用いると, 結晶内の結晶欠陥やその周りの歪んだ領域での局所的な回折 X 線の強度の変化を通して, 欠陥を観察することができます。そして, 比較的完全性の高い結晶において, 個々の欠陥, 例えば, 転位, 積層欠陥, 不純物によるクラスター, 成長境界といった結晶欠陥の空間分布や形状を調べることができます。さらに, その欠陥を特徴付けている物理量,

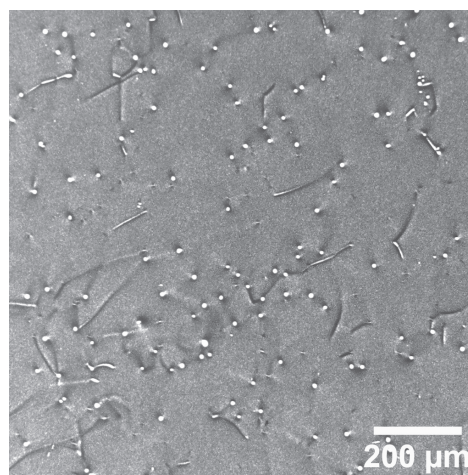


Fig. 1 4H-SiC 結晶における 1128 反射の X 線トポグラフ像。

例えば, 転位のずれの量であるバーガース・ベクトルを同定することも可能です。このため, X 線トポグラフィーは, 結晶欠陥, 特に, 主要な欠陥である転位を観察するための最も有効な手法の一つとして広く利用されています。

X 線トポグラフィーでは, スリットにより成型されたミリメートルサイズのビームを直接, 試料に照射し, 回折してきた X 線をフィルムや原子核乾板に焼き付けます。この回折スポットが X 線トポグラフ像となり, 光学顕微鏡により像を拡大することで, 結晶内の欠陥の空間分布や形状を観察することができます (Fig. 1)。このため, X 線トポグラフィーにおける欠陥像の空間分解能は, 光源の大きさ, 光源から試料までの距離などの幾何学的実験配置, 結晶欠陥の周りの歪場における回折効果による像の広がり, X 線検出器として用いられる X 線フィルムや原子核乾板の粒子のサイズなどに依存しますが, 最高で 1 ~ 2 μm 程度となります。透過型電子顕微鏡と比較すると, 空間分解能の点では劣りますが, 試料をそのままに, 加工が不要なことと視野が広いことが大きな利点となっています。また, 近年では, 6.5 μm の分解能を有する高分解能 X 線 CCD カメラも導入されたため, X 線トポグラフ像の高分解能でのリアルタイム観察も行え, 高温下・応力下などでの結晶欠陥の動的な振る舞いの観察も行うことができます。

Photon Factory における BL-3C, BL-14B, 及び, BL-20B では, SiC やダイヤモンド, さらに, 近年, 次世代材料として注目されている Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の評価が行われています。そして, 上記の無機結晶だけではなく, 有機結晶であるタンパク質結晶の評価も行われており, 多岐にわたる材料の評価が行われています。また, この他にも結晶だけではなく, 漆器の漆層の観察といったユニークな研究も行われています。本 UG 紹介では, 最近, タンパク質結晶を用いて BL-20B で得られた研究成果について紹介いたします。

## 2. 最近の研究から

超高齢化社会を迎え、病気の原因解明や新薬開発のために、タンパク質分子の立体構造の解明に関する研究が盛んに行われています。タンパク質分子の立体構造の多くは、タンパク質結晶を用いたX線構造解析により明らかにされていますが、その解析精度は、タンパク質結晶の完全性に依存します。このため、構造が明らかにされていても、解析に用いたタンパク質結晶の完全性が低いと十分な解析精度を得ることができません。そして、現在明らかにされているタンパク質分子の構造の内、炭素-炭素間距離に相当する1.5 Å以下の分解能を有する構造は、未だ9%ほどしかないのが現状です。また近年では、放射光による高エネルギーX線を用いた高分解能で高精度な構造解析や電子密度の解析が行われるようになりました。特に、電子密度の解析は、タンパク質の重要な性質を決めている価電子状態とも深く関係しています。しかし、これらの解析では、依然として回折強度の測定値と理論値に大きな違いが見られ、より高精度の解析を行うためには、結晶の完全性の改善が必要となります。このため、より高品質なタンパク質結晶を作製するために、国際宇宙ステーションを利用した微小重力実験をはじめとした、タンパク質結晶の高品質化に向けた様々な研究が世界中で盛んに行われています。

結晶によるX線回折は、大きく分けると運動学的回折と動力学的回折の2種類に分類することができます。運動学的回折は、欠陥を含む一般の多くの結晶で観察されるのに対し、動力学的回折は、半導体結晶のSiのような高品質な完全結晶で起こります。従って、動力学的回折の観察は、結晶の完全性の指標にもなります。しかし、タンパク質結晶では、これまで動力学的回折の明瞭な証拠が得られておらず、その結晶品質が依然としてSiなどの高品質な結晶に比べて劣るのか、そもそも観察されないのか、タンパク質結晶で動力学的回折が観察できるかは長年の課題でした。

近年、横浜市立大学 橘勝教授のグループでは、タンパク質の一種であるグルコースイソメラーゼ結晶によるX線トポグラフィーを行ったところ、その結晶内には、転位などの欠陥が無く、等厚干渉縞が観察される極めて完全性の

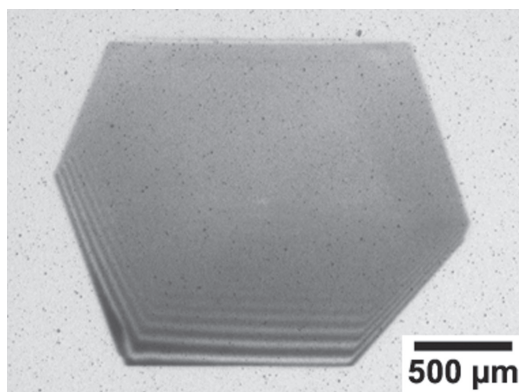


Fig. 2 タンパク質結晶の一種であるグルコースイソメラーゼ結晶における011反射のX線トポグラフ像。

高い結晶であることが示されました (Fig. 2)。そして、このようなタンパク質結晶を用いて、ロッキングカーブ測定によるX線回折強度の振る舞いを観察すると、半導体結晶のSiのように完全結晶に近い結晶のみでしか観察されていない振動現象の観察に初めて成功しました。また、入射するX線の波長、及び、結晶の厚さにおける振動現象の依存性を調べ、その振動現象が動力学的回折理論から予測される振る舞いと非常に良い一致を示すことを観察し、グルコースイソメラーゼ結晶において観察された振動現象が、動力学的回折に起因することを示しました。高品質なタンパク質結晶を用いた構造解析において、従来は考慮されていなかった動力学的回折理論を取り入れることで、回折強度の解析精度の改善につながり、より高精度な電子密度の評価、さらには理論化学計算との比較によるタンパク質の性質の原理的な理解が期待されます。

## 3. PFへの要望

過日、BL-20Bでゾーンプレートを利用し、5~6 keVで実験を行ったところ、かなり強烈なスペックルが検出されました (Fig. 3)。しかし、下流Be窓をカプトン膜に交換したところ、スペックルが消えたので、原因は下流Be窓で間違い無いと思われます。このため、この下流Be窓を研磨Beに交換したいという要望があります。今回は通常よりも低いエネルギー(5~6 keV)を使用したもので、スペックルが顕著に現れたのかもしれませんが、研磨Beへの換装は、X線トポグラフ像の分解能向上にも期待が持てます。

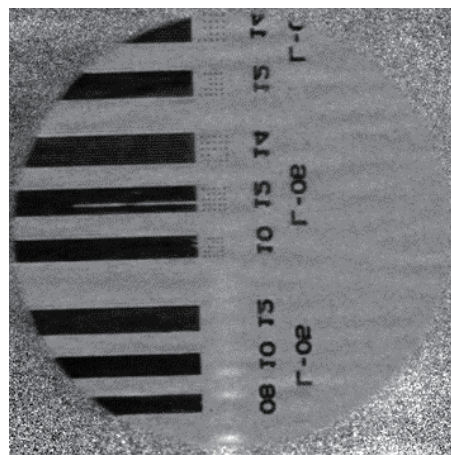


Fig. 3 BL-20Bにおいて観察されたスペックル。PFの若林・鈴木氏撮影。



## 固体分光ユーザーグループ活動紹介

東北大学スピントロニクス学術連携研究教育センター

相馬清吾

東北大学材料科学高等研究所 佐藤宇史

東北大学多元物質科学研究所／ KEK-IMSS 組頭広志

KEK-IMSS 堀場弘司

東京理科大学理学部 齋藤智彦

### はじめに

固体分光ユーザーグループは、固体のバルク物性およびこれに関連する固体表面・界面の物性の理解のために、その電子構造を分光学的手法により研究する研究者の集まりです。利用する主要ビームラインは BL-28A (VUV 領域)、BL-2A (VUV・SX 領域)、BL-16A (SX 領域) であり、角度分解光電子分光 (ARPES)、軟 X 線吸収分光 (XAS)、X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) といった、電子分光を中心とした分光学的実験を展開しています。今回は上記のうち、改良が進行中の BL-28A とそれに先立って数年前にビームラインを更新した BL-2A の状況を報告致します。BL-28A の記事は主に相馬先生に、BL-2A の記事は主に組頭先生に元原稿を執筆頂き、代表を務める齋藤が全体を纏めました。

### BL-28A

BL-28A は、専用アンジュレーターによる高分解能 ARPES ステーションとしてユーザーの強い要望により建設され、高機能物質のフェルミ準位近傍における微細電子構造と物性機構解明の研究が盛んに行われてきました。しかし近年、トポロジカル絶縁体や原子層物質等の新たな研究テーマが生まれたことで、国際的研究競争がますます先鋭化してきており、更なる高分解能・高効率の ARPES 測定が強く望まれています。

このような背景のもと、2015 年より新たな ARPES エンドステーションの建設が、偏光可変アンジュレーターへの更新と合わせて始まりました。エンドステーションが発足した経緯を踏まえ、装置の設計・製作・調整はユーザーグループと施設が密接に協力して行われています。新装置は電子分析器を VG-Scienta 社の SES2002 型から DA30 型に変更し、これに合わせて試料測定槽、5 軸回転型試料マニピュレーター、クライオスタット、試料準備槽、試料搬入システムなど、ARPES 測定に係る装置一式を、ユーザーの競争的資金も積極的に活用しながら新たに設計し製作しました。装置の立ち上げは 2018 年にほぼ終了し、2019 年の第 1 期から BL-28A においてユーザーの共同利用を段階的に開始しました。

新装置の特徴は、(1) 光電子取り込み角度の 14 度から 34 度への拡大、(2) 電子ディフレクターによる角度スキャン機能、(3) 将来的なスピン検出器への拡張、などが挙げられます。とくに (1) と (2) により運動量空間の ARPES マッピングの効率が大幅に向上し、物質にもよりますが、旧

装置では数時間かかるような  $2 \text{ \AA}^{-1}$  四方のマッピングを 10-20 分ほどで終えることができます。測定データの質と量が圧倒的に増大したことで、今後ユーザーは装置の操作よりもデータ解析に多くの時間を費やすことになるでしょう。このとき、ARPES 測定とビームライン制御の自動化が極めて重要になりますので、現在 LabVIEW やスクリプト言語による自動制御プログラムの作成を、ユーザーと施設が協力して進めています。

また、近年の ARPES の実空間情報の重要性の高まりから、2020 年度に KB ミラーを BL-28A に導入し、試料上における 10-20 ミクロンのビーム集光をユーザーの競争的資金により計画しています。マイクロスポットの実現により、微小試料や難劈開試料の測定や、電場・圧力印加した試料の測定、多様な面方位の測定など、ARPES 研究の適用範囲が大きく広がり、これまでにないユニークな研究の展開が期待されます。また、試料のより清浄な箇所を選択的に測定できるので、本装置の国際的競争力が大きく底上げできると考えられます。BL-28 では、以上のようなエンドステーションの更なる高度化をユーザーグループが牽引して推し進めて高いレベルの研究成果へとつなぎ、ARPES 分野の発展に貢献していきたいと考えております。

### BL-2A

BL-2 は BL-2A および BL-2B の 2 ブランチからなるビームラインです。BL-2B は日立製作所専用ステーション (BL-2BH) と共同利用フリーポート (BL-2BF) からなり、今回報告する本ユーザーグループの活動は、主に BL-2A になります。この BL-2A “MUSASHI” (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis on Surface and HeteroInterface) は、PF の長直線部を有効活用して 2 台の異なるアンジュレーター挿入光源 [真空紫外光領域 (30 ~ 300 eV) と軟 X 線領域 (250 ~ 2000 eV)] をタンデムに配置することで、高分解能・高強度を保ちながら広いエネルギー領域の光を利用できる表面・界面物性研究用のビームラインとして整備されています。

BL-2A MUSASHI には、ユーザーの競争的資金により運営・整備しているエンドステーションとして、レーザー分子線エピタキシー (MBE) 法により作製した薄膜に対してその場 (in situ) で ARPES・内殻準位・共鳴光電子分光・XAS の多元的電子分光測定・解析を実施することができる「*in-situ* ARPES - レーザー MBE 複合装置」が設置されています。さらに本複合装置には、これらのレーザー MBE 槽・光電子測定槽に加えて、試料準備・評価槽および試料導入槽も超高真空中で連結されており、通常のバルク試料の測定や表面科学の研究も可能となっています。近年では、BL-2A の特長である広いエネルギー範囲を利用して、トポロジカル絶縁体の表面状態の研究や原子層物質の表面・界面研究などが精力的に展開されるようになってきています。特に、よく定義された表面を作製し、その清浄性・結晶性・化学状態を内殻準位測定で評価してから、フェルミ準位近傍の微細なバンド構造を ARPES で決定す

るといった独自性のある研究が盛んに行われています。

BL-2Aの研究活動の源流は、更新前のBL-2Cにおける「量子ナノ分光ユーザーグループ」でしたが、「量子ナノ」も含めた電子分光3ユーザーグループが集合し、固体分光ユーザーグループを結成して現在に至っています。その大きな理由として、近年の物質科学研究においては分野の垣根を超えた融合的な研究展開が不可欠であること、さらに本分野のように実験装置の開発・維持のための労力と資金が大きい分野においては、ユーザーグループのスケールを拡大し、施設と連携・協同して必要な実験装置を速やかに調達・整備することが必須であることが挙げられます。その意味で、今後、競争的資金、装置の開発・改良、次世代人材の育成、等あらゆる点において、お互いの長所を生かす密接な連携がますます不可欠となっていくと思いますが、本ユーザーグループでは、そのような連携のもとに、関連研究者の知恵を募りつつ、一層の研究活性化を目指していきたいと考えております。

## おわりに

本ユーザーグループの活動を支えてくださっているユーザー各位に感謝いたします。また、この記事をきっかけとして、より多くの皆様に固体分光分野に興味を持っていただき、研究活動に参加頂ければ幸いです。

## 令和元年度 PF-UA 総会について

PF-UA 会長 清水敏之

PF-UA は、新型コロナウイルス感染拡大防止に対応するため、3月14日（土）に予定しておりました「令和元年度 PF-UA 総会」を4月以降に延期することを決定いたしました。

会員の皆様にはご迷惑をおかけいたしますが、何卒ご理解・ご協力くださいますようお願い申し上げます。

なお、予定が決まり次第あらためてご連絡させていただきます。

## ユーザーグループ一覧

2020年4月1日現在

1	XAFS	田渕 雅夫	名古屋大学
2	タンパク質結晶構造解析	海野 昌喜	茨城大学
3	小角散乱	櫻井 伸一	京都工芸繊維大学
4	放射線生物	横谷 明德	量子科学技術研究開発機構
5	粉末回折	植草 秀裕	東京工業大学
6	高圧	高橋 博樹	日本大学
7	構造物性	有馬 孝尚	東京大学
8	表面科学	吉信 淳	東京大学
9	固体分光	齋藤 智彦	東京理科大学
10	原子分子科学	小田切 丈	上智大学
11	核共鳴散乱	小林 寿夫	兵庫県立大学
12	位相計測	高野 秀和	東北大学
13	低速陽電子	長嶋 泰之	東京理科大学
14	医学利用	松下昌之助	筑波技術大学
15	X線発光	手塚 泰久	弘前大学
16	表面界面構造	近藤 敏啓	お茶の水女子大学
17	マイクロビームX線分析応用	宇尾 基弘	東京医科歯科大学
18	物質物理	八方 直久	広島市立大学
19	X線トポグラフィー	小泉晴比古	三重大学
20	動的構造	中村 一隆	東京工業大学
21	鉱物・合成複雑単結晶	吉朝 朗	熊本大学
22	産業利用	米山 明男	(株)日立製作所中央研究所
23	原子力基盤研究	岡本 芳浩	日本原子力研究開発機構

## PF-UA 運営委員名簿

任期：2018年4月1日～2021年3月31日

朝倉 清高	北海道大学触媒科学研究所
東 善郎	上智大学理工学部
一國 伸之	千葉大学大学院工学研究院
植草 秀裕	東京工業大学理学院
奥田 浩司	京都大学大学院工学研究科
奥部 真樹	東京工業大学フロンティア研究所
鍵 裕之	東京大学大学院理学系研究科
小林 寿夫	兵庫県立大学大学院物質理学研究科
腰原 伸也	東京工業大学理学院
近藤 寛	慶應義塾大学理工学部
齋藤 智彦	東京理科大学理学部
佐々木 聡	東京工業大学フロンティア研究所
佐藤 宇史	東北大学大学院理学研究科
佐藤 友子	広島大学大学院理学研究科
佐藤 衛	横浜市立大学大学院生命医科学研究科
志村 考功	大阪大学大学院工学研究科
鈴木 昭夫	東北大学 大学院理学研究科
田渕 雅夫	名古屋大学シンクロトロン光研究センター
手塚 泰久	弘前大学大学院理工学研究科
沼子 千弥	千葉大学大学院理学研究科
増田 卓也	物質・材料研究機構
松村 浩由	立命館大学生命科学部
宮脇 律郎	国立科学博物館地学研究部
山口 博隆	産業技術総合研究所
横谷 明德	量子科学技術研究開発機構
足立 伸一	物構研・放射光科学第二研究系
雨宮 健太	物構研・放射光科学第一研究系
木村 正雄	物構研・放射光科学第二研究系
千田 俊哉	物構研・放射光科学第二研究系
船守 展正	物構研・放射光実験施設

### PF-UA 報告（今年度の活動）

庶務幹事 植草秀裕

ご存知のように新型コロナウイルス感染症対応で2020年度PF、PF-AR第1期運転（4-7月）が中止になりました。PF-UAはその重い決断を受け入れ再開に向けてサポートすることを発表しています。その後のPFのご尽力で6月後半の2週間に運転が実施されました（PFのみ）。感染症対応はPF-UA会員の皆様の普段の生活・研究・教育にも大きな影響があったことと思います。2019年度量子ビームサイエンスフェスタも中止となり、それに伴いPF-UA総会も延期となり会員の皆様にはご迷惑をおかけしております。このような状況ではありますが、PF-UAは清水会長のもと、ユーザーの皆様の御協力をいただきながら第三年目を迎え、ユーザーを取り巻く環境の変化に注意しながら活動を進めて参ります。

2019年度はPF-UA幹事会・運営委員会に関する内規を整備し成立や遠隔会議、メール審議などを明確に規定しました。現在のような対面会議が難しい状況では重要な内規です。また、PF-UAに関係する研究会などのサポートの一環として、研究会等の活動を支援する内規を整え、実際にPF研究会に支援を行いました。この支援に興味をお持ちの会員はぜひご連絡ください。

本来でしたら総会でご報告するべきところでしたが、1月にPF-UA次期会長選挙が行われ、高橋嘉夫会員が次期会長に選出されました。次期会長の任期は2021年度～2023年度の3年間です。

2020年度PF-UAは引き続き、下記の活動を行う予定です。

- 1) 会則・細則の英語化
- 2) Webの整理と英語ページの作成
- 3) 後期に次期運営委員の選出に関する手続きを開始する

今期は延期されている総会の開催、秋季に幹事会・運営委員会の開催を予定しております。PF-UAはUG活動を活性化し、サポートをしてきたいと考えています。また、ユーザーの皆様の声を施設側に届けることはPF-UAの大きな役割です。PF-UAの活動について、ご意見がございましたら、PF-UA事務局にご連絡いただけましたら幸いです。今後ともPF-UAへのご参加、ご支援よろしくお願い申し上げます。

### 鉱物・合成複雑単結晶ユーザーグループ活動紹介

熊本大学先端科学研究部 吉朝 朗  
東北大学理学研究科 栗林貴弘  
東北大学金属材料研究所 杉山和正  
KEK 物構研 熊井玲児

#### はじめに

本ユーザーグループでは、放射光X線の特長とBL-10Aに設置されたシンチレーション検出器を用いた単結晶X線回折法の優位性を利用した結晶学的研究手法により、天然産物質である鉱物や優れた物性を発現する物質、新物質・新鉱物の結晶構造決定や精密構造解析を主流として、d電子等の電子密度分布、欠陥構造、格子振動特性、相転移機構、物性の発現機能などの研究が行われています。洗練された単結晶回折実験による電子密度分布決定や電子軌道の観測、キラリティーや対称中心存在の有無の判定、空間群の再調査と相転移、多様な物理現象の発現機構を結晶化学的方面から解明するなど、物質現象の本質を結晶構造解析から明らかにするための多様な研究が行われています。結晶に内在する内因的・外因的要因による多くの情報が結晶内に含まれています。これらの情報解読には高い精度での測定が必要で、測定分解能の向上やノイズの低減が成果を左右します。このグループでは、ダイヤモンドアンビルセル等による超高圧実験、低温・高温実験、雰囲気変化実験、強磁場・電場印可実験などの測定により、物理的・化学的条件を変えた観測が広く試みられています。極微小結晶や特異な構造を有したものの観測には、現在の限界を超えての観測域を広める技術的な試みや開発努力が続けられています。放射光X線とシンチレーション検出器を用いた単結晶X線回折法の特長を最大限引き出したビームラインとして新鉱物・新規物質の探索も含めて次世代の研究者の育成にも努めています。

#### 最近の研究から

BL-10Aでの単結晶X線回折実験による最近の成果の例を紹介します。茨城県日立鉱山から発見された珍しい化学組成 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ を持つ鉱物が、新しいタイプの結晶構造をもつ新鉱物であることが公表されました[1]。この鉱物は、国際鉱物学連合の新鉱物、鉱物の記載や分類に関する委員会において審査され、2018年6月に新鉱物として承認を受け、日立鉱（hitachiite）と命名されました。茨城県からの新鉱物の発見は初めてです。この研究成果は、鉱物学分野で最も権威ある英国の学術雑誌「Mineralogical Magazine」に掲載されました。日立鉱山不動滝鉱床は5.3億年前に生成された日本最古の鉱山の一つです。不動滝鉱床は、海底熱水鉱床を起源とする鉱床であることから、海



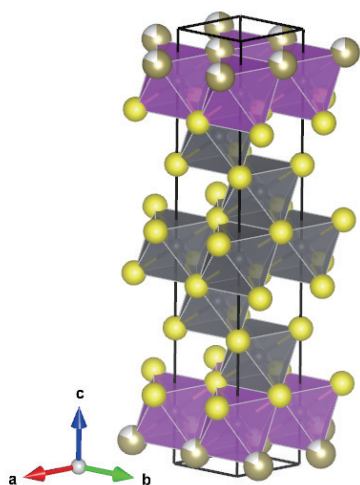


図1 新鉱物「日立鉱」 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ の結晶構造図[1]。硫黄に囲まれた灰色の鉛多面体層が $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 層に挟まれた構造。関連構造を示す $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$ の式で日立鉱は $n = 5$ で、 $\text{PbS}$ 層が5層挟まれている。

底で形成される熱水鉱床には日立鉱が普遍的に存在すると考えられ、地球科学的な見地から、鉱床の生成環境の研究に役立つことが期待されます。この新鉱物は貴重・微量・極微小で、重金属元素（PbとBi）を含むため実験室では構造解析が難しく、BL-10Aの装置が役立ちました。この鉱物に関連した構造群は化学組成と結晶構造に基づく考察（図1）から、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$ （ $n = 5$ が日立鉱）で表されることが明瞭になりました。前述の式に基づく $n = 3$ および4の鉱物は未発見で、新たな鉱物種として発見される可能性が残されています。

次に、第三の結晶構造を持つ単体ヒ素（As）のユニークな構造と極めて重要な電子構造が明らかにされた研究例を紹介します[2]。国立科学博物館のグループは大分県でこれまでに知られていなかった単体ヒ素の鉱物を発見しpararsenolampriteと命名し国際鉱物学連合の認定承認を得ました。この鉱物の構造は不明であったのでBL-10Aの装置を用いた単結晶回折実験により、構造が解明されました[2]。この構造は（図2）、白リン構造部（高压相）と黒リン構造部（低压相）が原子レベルで規則配列（混在）した構造で、化学結合論的に極めて重要な構造です。第一原理

計算によるシミュレーションでこの構造の最適化により、結合軌道の混成様式の再現や物性の予測が行われました。この構造では、白リン構造部位と黒リン構造部位はそれぞれ正と負に帯電し、同元素間で電子の供与・授与が起っています。第一原理計算から白リン構造部位と黒リン構造部位の電子状態の違いはd軌道の混成の違いにより現れることが明らかにされました。このd軌道の寄与は層間距離を変えることや双晶によりコントロールできます。グラフェンに対応する単層リンが量子デバイスとして注目されていますが、このヒ素結晶は量子物性分野において新たな可能性を切り開く物質です。シミュレーションでは、間接ギャップを有する半導体で特別な面内異方性を持っており、オプトエレクトロニクスと機能デバイスに潜在的な用途があることが示されています。

## おわりに

放射光X線の特長とシンチレーション検出器を用いた、このビームラインでの単結晶X線回折実験は、多様な重要成果が得られおり、今日でもその存在意義は大きいと思います。本回折系は設置後かなりの年月が経過しているため、普段から交換すべき物品の確保やメンテナンスなどに努めています。波長選択可能装置による異常分散項の利用による近接イオン種の席選択性の決定など、日本における本装置の存在価値は高く、装置の高度化へ向けても展望をたてたいと願っています。この装置はユーザーフレンドリーではなく、活用には結晶学の知識が必要です。若手研究者や学生の基礎科学力の向上に適した面が強くあります。教育的サポート体制の維持や多岐にわたるユーザーネットワークを広げる努力も続けています。

- [1] Hitachiite,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ , a new mineral from the Hitachi mine, Ibaraki Prefecture, Japan, T. Kuribayashi, *et al.* Mineralogical Magazine, volume **83**, (2019), 733–739. doi:10.1180/mgm.2019.45
- [2] Natural arsenic with a unique order structure: potential for new quantum materials. A. Yoshiasa, *et al.*, Scientific Reports, volume **9**, (2019) Article number: 6275 <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42561-8>

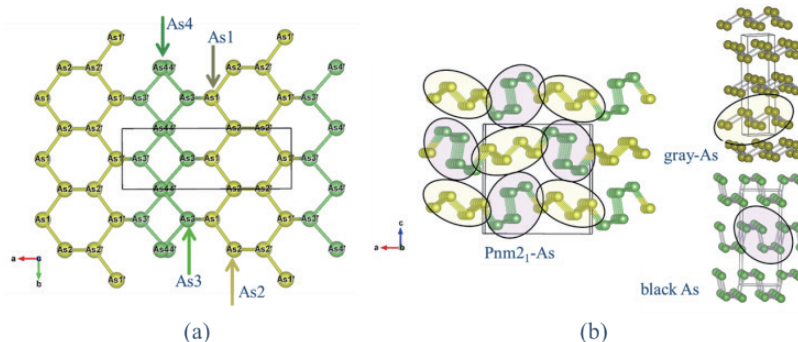


図2 第三の単体ヒ素の構造。白リン構造部位と黒リン部位が規則配列し、同元素間で電子の供与・授与が起り、それぞれの部位は正と負に帯電している[2]。

## 物質物理ユーザーグループ活動紹介

広島市立大学情報科学研究科 八方直久  
京都大学産官学連携本部 福田勝利  
日本製鉄(株) 村尾玲子  
東北大学金属材料研究所 杉山和正

### はじめに

物質物理(Materials Physics)ユーザーグループ(UG)は、旧 BL-3A で利用していた 3 軸 4 円回折計や表面回折計の BL-6C への移設に伴い結成され、2007 年より実験を開始しました。災害などによる一時的な中断もありましたが、14 年目を迎えることができました。物質物理・物質化学的な放射光研究を通じて、新規材料開発を目指し、結晶構造と物性・機能との相関を調べるなどの基礎研究を推進しています。発足 5 年目の 2011 年夏に 1 度目のユーザーグループ紹介をさせていただきましたので、その後の約 10 年間、特に最近 5 年間程度の研究を中心に紹介させていただきます。

本 UG では、研究の多様性のため、実験技術ごとに小グループを作り、物質物理的な研究を展開する研究者をサポートしています。長らく、共鳴磁気散乱、蛍光 X 線ホログラフィー、表面回折、動的構造解析、精密構造解析の 5 つの小グループを構成して活動を行ってきましたが、2 年ほど前から、「共鳴磁気散乱」小グループの活動は、装置が共通の「精密構造解析」小グループに引き継がれ、現在は 4 つの小グループで活動しています。本 UG 代表も佐々木聡(当時、東工大)より、奥部真樹(当時、東北大)を経て、現在は広島市大の八方直久に引き継がれました。小グループ数は一つ減りましたが、課題数は 10 年前の 7 課題程度から 15 課題程度へと倍増しています。詳しくは小グループごとの記事で紹介いたしますが、科研費・新学術領域「3D 活性サイト科学」(2014-2018 年度)により、「蛍光 X 線ホログラフィー」小グループのユーザーが、この課題増加に貢献しています。

旧 BL-3A からの移設当初は、光学系レイアウトの制約から高エネルギー X 線の集光が困難でしたが、2014 年度

には分光器とミラーが上流に移設され、二結晶モノクロメータとシリンдриカル・ベントミラーで構成されるフルスペックの 2 次元集光単色 X 線ビームラインとなりました。各小グループが、それぞれの測定機器の保守・高度化を行うと共に、ビームラインの保守・高度化を協力して行なっています。ビームライン制御 PC の OS の変更(マイクロソフト社のサポート終了に伴う Windows 7 から Linux への変更)とソフトウェア整備(STARS や、XAFS 測定ソフトなど)、一部のハードウェア整備を、KEK の協力を受けて行うことができました。この整備によって、ユーザー持ち込み PC のビームラインへの LAN 接続が容易になり、各小グループが X 線ビームのエネルギー制御を含めた独自のソフトウェア開発を行なっています。新型コロナウイルス対策のためにも、今後、より一層のリモート化を推進していく予定です。

### 蛍光 X 線ホログラフィー小グループ

蛍光 X 線ホログラフィー法は、単結晶中の特定元素周辺の 3 次元原子配置を可視化する方法で、十数近接原子までの原子位置とそのゆらぎについて詳しい情報を得ることができます。単結晶試料の方位を変化させて、特定元素から発する蛍光 X 線の 2 次元強度変化を観測してホログラムを記録し(図 1(a))、フーリエ変換を計算することにより、特定元素周辺の 3 次元原子イメージをモデルフリーで得ることができます。蛍光 X 線ホログラフィー小グループ(代表: 広島市立大学情報科学研究科, 八方直久)では、この約 10 年間に 8 組の新規ユーザーを受け入れ、それに伴う装置開発も行ってきました。2014 年度に、科研費・新学術領域「3D 活性サイト科学」(代表: 奈良先端大, 大門寛先生)が採択され、8 組のうち 6 組の新規ユーザーは、この新学術領域より参入しました(計画班から 3 組、公募班から 3 組)。

特に、バイオ試料の測定に力を入れ、ヘモグロビンのホログラム測定に成功しました。従来の測定装置を用いた場合、ヘモグロビンなどのバイオ試料では X 線が透過するため、その透過 X 線が試料背面の回転ステージで散乱され、ホログラムの質を著しく低下させました。試料ホルダの改

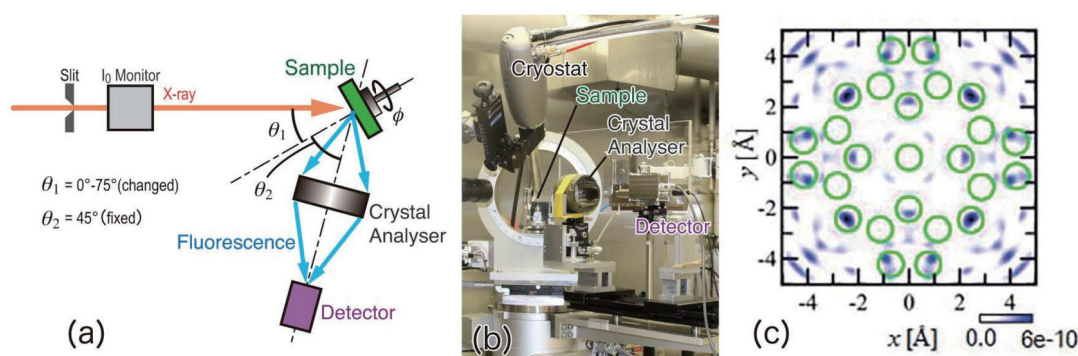


図 1 (a) 蛍光 X 線ホログラフィー測定の模式図, (b) バイオ測定用セットアップ, (c) ミオグロビンの Fe 周辺の原子像



良などを試みましたが問題は解決せず、最終的にサークル型回転ステージを用いて、試料背面の散乱体を排除するセットアップ（図1(b)）を完成させることで、良質なホログラムを取得することができました。ヘモグロビン中のヘム鉄は16種類の向きを持ち、本手法では、その16種類の合成を観測することになるため、従来の再生法では原子像を見ることができませんでした。その後、ヘモグロビンよりも構造が単純なミオグロビンについて、結晶の対称性を利用した工夫をすることで鉄の周りの窒素原子を何とか再生（図1(c)）するところまで漕ぎつきました。まだ、新たな知見を得られる段階には至っていませんが、測定対象を広げるために、意義のある研究テーマであると考え、今後、他のバイオ試料の測定を行うとともに、像再生アルゴリズムの開発を行っていく計画です。

また、無機材料についても、軽量高強度材料、シンチレータ材料、インバー合金、トポロジカル絶縁体、太陽電池材料、超伝導材料など、多くの分野の測定を行ってきました。これまで測定が難しかった比較的軽元素のカルシウムやカリウムのホログラムを得るために、新しい結晶分光器の開発も行い、カルシウムをドーパントとする材料の測定にも成功しました。今後も、装置の高度化（測定温度範囲の拡大、微量試料の測定、測定の高速度と自動化など）を進めていく予定です。

## 表面回折小グループ

表面回折グループ（代表：京都大学産官学連携本部、福田勝利）では、全反射条件（すれすれ入射）下における物質表面部で起きる回折現象を利用し、薄膜材料や物質最表面を調べています。薄膜4軸回折計を用いた表面回折法に放射光の特性を活かし、無機・有機単分子の構造解析からエピタキシャル成長薄膜の解析や電池化した際の電気化学反応との相互解析など、物質科学的側面から応用面にかけて幅広く研究を進めています。最近の成果としては、ルテニウム金属ナノシート（単分子）を2層重ねてから還元することで通常のhcp金属には見られない特異なAAスタックが存在することを発見しています。これをPF内の他のビームラインの光電子分光測定と合わせて解析すること

で、金属原子層の厚みによって引き起こされる金属-絶縁転移のメカニズムについて考察することができました。また、MXenesに代表される炭化物二次元材料の中でも最薄となる、 $\text{Mo}_2\text{C}$  ナノシートの構造解析にも成功してきました。その他、酸化チタン系や粘土系など新規合成したナノシートの構造解析も進めています。電気化学測定との連携については、 $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ナノシート（図2参考）や $\text{MoS}_2$ の電気化学特性と構造の関係などについても成果が得られています。

## 動的構造解析小グループ

動的構造解析小グループ（代表：日本製鉄(株)、村尾玲子）では、試料水平型の多軸回折計（注1）に高温雰囲気炉や、電気化学反応セルを搭載して様々なin situ X線回折測定実験を行い、材料・プロセスの基礎基盤研究からイノベーションまで幅広い分野の研究に取り組んでいます。近年は、製鉄、製鋼プロセスに関する高温反応の素反応解析や溶液中腐食反応解析を中心に行っています。

製鉄プロセスは固-液-気共存の不均質非平衡反応が特徴です。例えば、高炉原料である焼結鉱の製造プロセスでは、10 mm以下の鉄鉱石（粉鉱）と石灰石、粉コークスを少量の水を添加して作製した造粒物をコークスの燃焼により高温まで加熱します。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の共晶温度（1480 K）以上の高温で数分間保持することで、 $\text{Ca-Fe-O}$ 系の酸化物融液が生成し液相焼結が拡散律速で進行します。融液から生成する多成分カルシウムフェライトが鉄鉱石粒子同士を接着することで、高炉で求められる強度や通気性、被還元性を持つ焼結鉱ができます。実際には不純物（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ など）や粒度分布、温度分布、酸素分圧などの影響で様々な反応が進行します。このような複雑な反応の解析には、in situ測定が欠かせません。実工業プロセスに近い反応条件での解析はもちろんですが、様々な因子がどのように作用するのかを調べるために局所反応を模擬して因子毎に素反応解析を行うことが重要です。図3(a)の $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 擬二元系状態図に示した組成比（ $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}=90:10$ 重量比）となるように $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 試薬粉末を混合し、昇温速度30 K/minで加熱した時のXRDパターンの温度変化

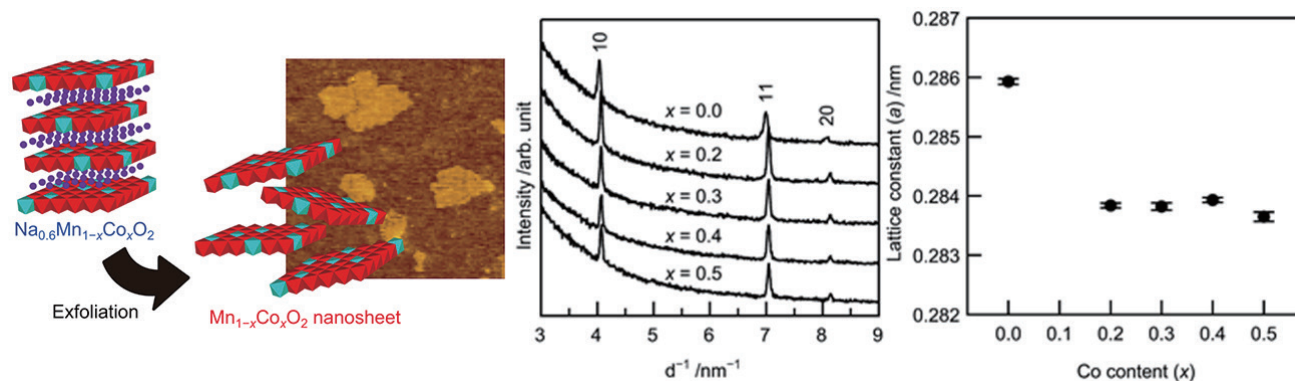


図2 酸化マンガ／コバルトナノシート単分子（図左）とそれらの面内回折パターン（図中央）とa軸の値（図右）

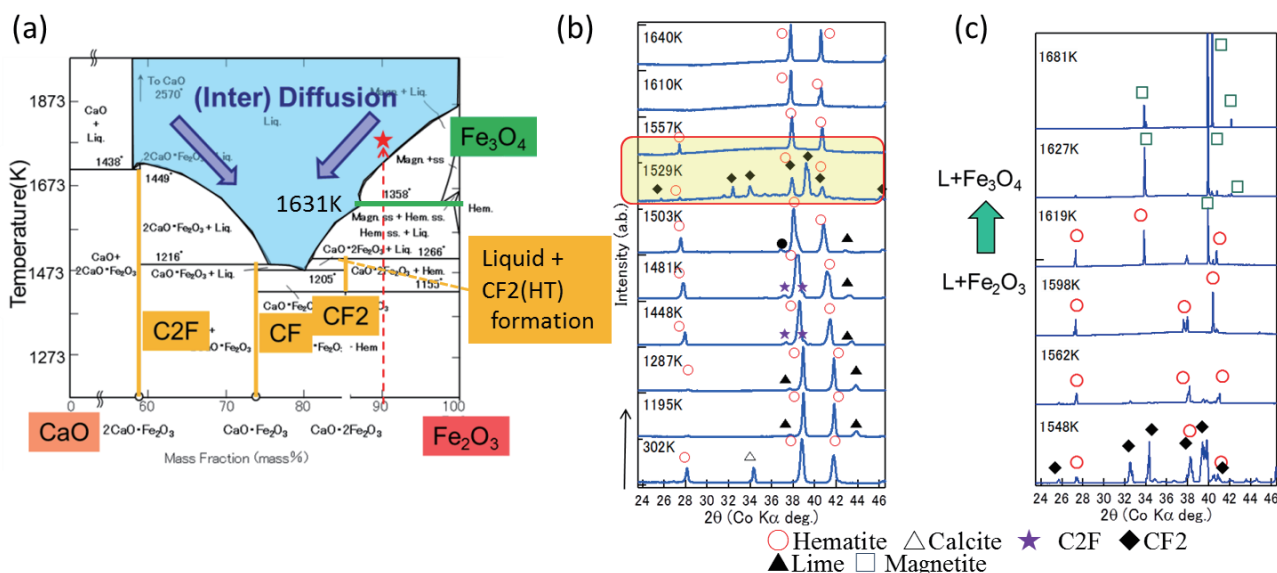


図3 (a)CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 擬二元系状態図および 10CaO-90Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇温過程の XRD パターン (b) 大気, (c)N<sub>2</sub>-4%O<sub>2</sub> 雰囲気

が図 3(b)(c) です。1000 K 付近から CaCO<sub>3</sub> の脱炭酸により CaO が生成し、1448 K では Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成が観測されます。1529 K で融液生成によるハローパターンが観測され、液相による拡散の進行により高温相の CaFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の生成が急速に進みます。さらに高温では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と融液の固液共存となります。平衡状態図では 1631 K で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相変態がありますが、大気中、昇温速度 30 K/min では 1650 K 以上に到達しても Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成が観測されませんでした。一方、酸素濃度 4% 雰囲気では、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への相変態を明瞭に観測できました。このように in situ 測定で得られた基礎知見と、熱分析、高温組織観察などの分析手法を相補に組み合わせ、焼結反応の CCT (連続冷却変態曲線: Continuous Cooling Transformation) 図の作製に取り組んでいます [1]。(日本鉄鋼協会 澤村論文賞を受賞)

また、2014 年度に行われた集光ミラー移設によりカットオフ問題が解消され、X 線エネルギー 19 keV 程度の中エネルギー領域まで使用できるようになりました。これにより、透過法での測定など分析方法の幅が広がりました。

注 1) 本回折計は民間共同研究で設置した装置で、現在のところ、日本製鉄 (株)・高エネ研との共同研究でのみ利用が可能となっています。

引用文献

[1] M. Kimura and R. Murao, ISIJ int., **53**, 2047 (2013).

### 精密構造解析小グループ

精密構造解析小グループ (代表: 東北大学金属材料研究所、杉山和正) では、主に X 線異常散乱法 (AXS) を用いた単結晶構造解析を行っています。AXS 測定には (株) リガク AFC-5 型 4 軸回折計を用い、Si(111) モノクロメータで入射 X 線のエネルギーを選択しています。また、偏光因子による高角側での回折強度の減衰を避けるため、ダイ

ヤモンド移相子を用いて入射 X 線を円偏光に変換します。

天然鉱物中の微量元素の存在様式の決定を試みました。Andalusite (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) に Mn が固溶したものは viridine と呼ばれエメラルドグリーン～黄色の着色を示します。原子番号の近接する Mn および Fe を識別して存在形態を議論するためには、たとえ隣り合う原子番号の元素であっても確実にその分布状態を決定できる AXS が有効です。AXS 測定には Mn K 吸収端エネルギー ( $EM_n$ ) - 25 eV および  $EM_n$  - 150 eV の単色 X 線を用いました。測定結果から viridine 中の Mn (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 6.5 wt%) の分布状態を決定し、Mn が andalusite 構造中の 6 配位席 (M1 席) を占有していることを明らかにしました。また、Fe (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.3 wt%) についても同様に Fe K 吸収端近傍での AXS 測定を行い、M1 席と 5 配位席である M2 席の両方に分布していることを明らかにしました。ただし、Fe 含有量が少ないことから Fe の電子密度分布に十分な精度がなく、占有率を議論するまでには至っていません。この点について、AXS による分布状態の決定と XAFS 法のような元素選択性がある局所構造解析手法を組み合わせることで、結晶構造中の各微量元素の存在様式をより精密に決定することが可能であると考えています。

また、Al-Co-Pd 系合金にみられる擬マッカイクラスターの化学組成および原子配列に着目し、多面体配列における元素分布の解明を目的とする AXS 実験を行っています。

### おわりに

物質物理ユーザーグループの活動を支えてくださっているユーザー各位、PF スタッフの皆様に感謝いたします。この記事を書きかけに、多くの皆様に BL-6C での実験、蛍光 X 線ホログラフィー、表面回折、高温雰囲気炉や電気化学反応セルを用いた X 線回折、X 線異常散乱に興味を持っていただき、研究活動に参加していただければ幸いです。

## 構造物性ユーザーグループの紹介

広島大学先進理工系科学研究科 松村 武  
物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門  
山崎裕一  
東京大学新領域創成科学研究科 有馬孝尚

### 1. 構造物性ユーザーグループの目的と概要

X線は100年以上前から結晶中の原子の配列を調べるために利用されてきました。放射光X線の特長を利用すると、いわゆる結晶構造だけでなく、電子密度や電子スピンなどの空間配列（電子自由度構造）を決定することができます。構造物性ユーザーグループ（UG）は、物質の性質と電子自由度構造との関連性を解明する研究を推進するために、情報を交換するとともに必要なハード・ソフトウェアを計画・整備し共有化するために作られました。さらに、本グループは、SPring-8を主に利用する研究グループや中性子やミュオンを利用する研究グループとも協力することにより、幅広い観点から研究を推進することを目指しています。

放射光X線の特長を活かした構造物性研究といっても、どのような物質の性質に着目しているかに応じて、結晶表面の原子配列解析、電子密度分布の解析、電子スピン配列解析、微小結晶の構造解析、格子振動の解析など、さまざまな手法が用いられることになります。したがって、PFあるいはPF-ARにおいて本UGが利用するビームラインは、3A、4B2、4C、8A、8B、11B、11A、13A、16A、NE1A、NE5Cと多岐にわたっています。

一般的に、原子配列や電子密度分布に関する放射光X線研究では、光子エネルギーの高い放射光X線を用いることの利点が大きく、SPring-8の利用価値が高くなります。一方、電子スピンの空間配列（磁気構造）に関する研究では、共鳴散乱実験が有力な手法となるため、各元素の吸収端に合わせて比較的低い光子エネルギーのX線を用いる必要が出てきます。

以下では、本UGの最近の成果のうち、磁気構造研究に関する代表的なものを2つ紹介します。

### 2. 変形カゴメ格子反強磁性体 $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ における三量体形成 [2018G039][2015S2-007]

近年、スピンの互いに平行や反平行に並ぶ単純な磁気秩序を取らない特殊な磁性体が注目されています。このような磁気構造が形成されると、その上を流れる伝導電子も影響を受けて電気伝導の異常となって現れます。逆に、伝導電子もまた、スピン秩序をもたらす相互作用そのものを担っており、特異な磁気構造の形成と伝導電子の波動関数の総合的理解は重要テーマとなっています。こうした研究を進めていく上で、BL-3Aでの低温強磁場を利用した共鳴・非共鳴磁気散乱実験は極めて重要な役割を担っています。

本課題で取り上げた  $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$  では、三角形を頂点共有した二次元ネットワーク上にスピン  $S=7/2$  を持つ Gd イオンが配置され、最近接の3個の Gd が合成スピン  $S=21/2$

の三量体を形成するというめずらしい物質です。 $S=21/2$  のスピンは 18.5K と 17.5K で2段階の磁気相転移を起こします。これがどのような構造なのかを調べるため、BL-3Aで共鳴X線磁気回折実験を行いました [1]。磁気構造を調べるためには、通常、中性子回折が用いられますが、Gd は 49700 barn という巨大な中性子吸収断面積を持つ元素なので、特定の Gd 同位体で育成した試料を用いなければ、中性子で磁気回折ピークを観測することは極めて困難です。一方、X線にはそのような制限はありません。さらに、放射光X線を磁性研究に使うメリットには、偏光状態の制御および解析による磁気構造の詳しい検討や、高い空間分解能による秩序ベクトルの高精度測定があります。こうした長所をフル活用した結果、図1に示すように、 $S=21/2$  の巨大合成スピンの二次元ネットワークと平行に伝播するらせん磁気秩序を起していることがわかりました [1]。

さらに、このらせん磁気秩序に対し、二次元ネットワークと垂直な方向（c軸）に磁場をかけると、磁気スキルミオン格子（Skyrmion Lattice, SkL）と呼ばれる特殊な秩序構造が形成されることがわかりました [2]。これまで SkL はキラルな結晶構造をもつ磁性体でのらせん磁気秩序をベースに観測されてきたもので、結晶の対称性が低いことによってスピンのねじれをもたらす相互作用によって実現されるとされてきました。 $\text{Gd}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$  のような結晶の対称性が高い物質でも起こり得ることがわかり、その機構解明が新たなテーマになっています。また、SkL のような状態が希土類化合物で実現すると周期が短くなるため、局所的に巨大な創発磁場がもたらされ、大きなホール効果として観測されるのが特徴です [2]。 $\text{Gd}_2\text{PdSi}_3$  など他の Gd 化合物でも同様な現象が観測されています [3,4]。また、らせん秩序だけに限らず、 $\text{Dy}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$  のように格子整合な 120 度構造を基本とした磁気秩序でも、特殊な磁気構造と創発磁場との間に密接な関係があることがわかってきています [5]。いずれの研究においても、BL-3Aでの低温強磁場中磁気散乱実験が重要な役割を担っており、新たな展開につながっています。

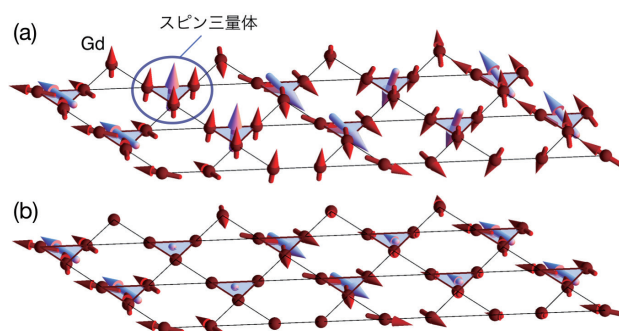


図1 低温相 ( $T < 17.5$  K) で実現する Gd スピン三量体によるらせん磁気構造。三角クラスターの中心にある矢印は三量体の合成スピン。(b) 中間相 ( $17.5 \text{ K} < T < 18.5 \text{ K}$ ) でのサイン波型磁気構造。

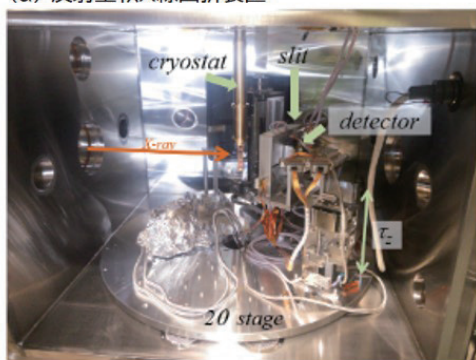


### 3. 共鳴軟X線散乱による磁気構造の観測 [2015S2-007, 2018S2-006]

3d 遷移元素の L 吸収端やランタニド元素の M 吸収端、酸素の K 吸収端などは軟X線領域に存在するため、軟X線散乱はこれらの元素を含む磁性体材料の磁気構造を調べる強力なプローブです。硬X線回折とは違い、高真空チェンバー内に軟X線用の回折装置を組み上げる必要があるため技術的に難しい点がありますが、磁性体の物性に強く関与する電子軌道のスピン分極を直接観測できるため、磁気構造の観測に有効な計測手法となります。構造物性グループでは、軟X線アンジュレータビームラインである BL-13A, 16A を中心に軟X線領域の共鳴X線散乱実験を行うための高真空対応の回折装置を開発してきました。

共鳴軟X線散乱の実験手法には大きく分けると反射配置と透過配置の2つがあります(図2)。反射配置では高角に現れる磁気散乱を観測するため、磁気変調の波長が10ナノメートルを切るような比較的短い磁気構造を観測することができます。物質の金属-絶縁体転移と関連する磁気秩序[6,7]やマルチフェロイクス物質の強誘電性分極発現に關与する磁気構造[8]、希土類金属の反強磁性秩序構造[4]などの観測を行ってきました。また、軟X線を試料にすれすれの角度に入射(グレイジングインシデント)して高角に発現する磁気散乱を関することで、試料表面の反強磁性秩序を選択的に観測することもできています[10]。軟X線は試料への侵入長が短い(典型的な3d遷移元素であ

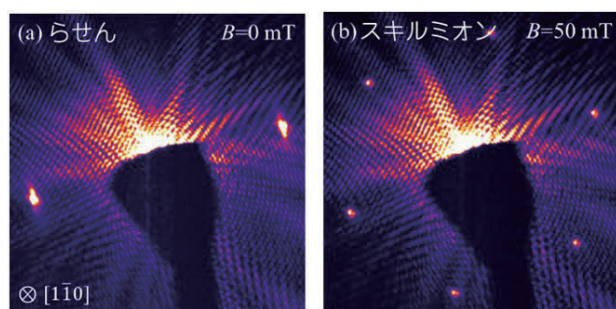
(a) 反射型軟X線回折装置



(b) 透過型軟X線回折装置

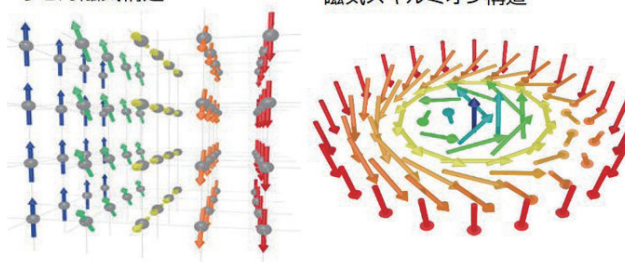


図2 共鳴軟X線散乱装置



らせん磁気構造

磁気スキルミオン構造



(c) 磁気スキルミオン格子の実空間像

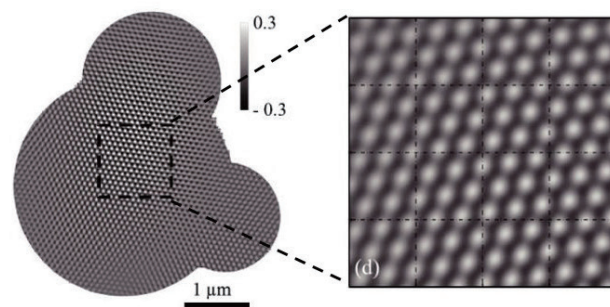


図3 共鳴軟X線小角散乱による磁気スキルミオンの観測

れば数百ナノメートル程度)であるため、薄膜試料や試料表面の磁気構造を感度良く観測できる特長があります。

一方で、透過配置の共鳴軟X線磁気散乱は、より長周期の磁気秩序を観測するのに向いています。上述のように軟X線の侵入長が短いため、試料を集束イオンビーム(FIB)加工法などで薄片化する必要がありますが、試料を透過して小角領域に発現する磁気散乱を高感度に観測することができます。構造物性グループではヘルムホルツコイルを搭載した透過型共鳴軟X線小角散乱装置を開発して、磁気スキルミオン格子を観測することに成功しています(図3)[11]。磁気スキルミオンはサイズが数十ナノメートルから数百ナノメートル程度の磁気渦状構造体です。トポロジカルに安定な構造であり、外場によって高い応答性を示すことから次世代のスピン트로ニクスデバイスへの応用が期待されています。外場によって磁気スキルミオンがどのように応答するかを調べるのが重要になります。本研究では、電場や応力を印加することによって磁気スキルミオンが生成・消滅できることを観測しています[12,13]。また、コヒーレント軟X線を使うことで、逆空間の回折図形から実空間像を再構成することも可能になります。コヒーレント軟X線回折イメージング手法と共鳴軟X線散乱を合わせ

ることで磁気スピン格子を可視化することに成功し(図3) [14], さらに共鳴X線散乱の特長である元素選択な実空間イメージングすることも可能になっています [15]。

マイクロ波や光照射などの外場に応答する磁気ダイナミクスの観測やコヒーレント軟X線回折トモグラフィ計測による3次元磁気構造の観測をターゲットに引き続き装置の高度化を進めています。

## 参考文献

- [1] T. Matsumura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 023704 (2019).
- [2] M. Hirschberger *et al.*, Nat. Commun. **10**, 5831 (2019).
- [3] T. Kurumaji *et al.*, Science **365**, 914 (2019).
- [4] M. Hirschberger *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 220401 (2020).
- [5] S. Gao *et al.*, Phys. Rev. B **100**, 241115 (2019).
- [6] H. Nakao *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 245146 (2018).
- [7] K. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. B, **97**, 075134 (2018).
- [8] Y. Ishii *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 174428 (2018).
- [9] H. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 174411 (2020).
- [10] Y. Yamasaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 023704 (2016).
- [11] Y. Yamasaki *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 220421(R) (2015).
- [12] Y. Okamura *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 174417 (2017).
- [13] Y. Okamura *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 184411 (2017).
- [14] V. Ukleev *et al.*, Quantum Beam Science **2**, 3 (2018).
- [15] V. Ukleev *et al.*, Phys. Rev. B **99**, 144408 (2019).

ただいたアンケートを基に、施設側と協力して、ユーザーの皆さんの困りごとや疑問などにお応えしていくつもりです。ユーザーの皆さんと広く情報を共有したいので、奮ってご参加ください。日程は現時点で決定できておりませんが、10月下旬から12月中旬頃を予定しております。メールなどで決まり次第すぐにご連絡します。

その他、講習会に限らず、ご質問ご要望等もお待ちしております。px\_pfug@kek.jp まで遠慮なくご連絡ください。

## タンパク質結晶構造解析グループ(PX-UG)からのお知らせ

PX-UG 代表 茨城大学大学院理工学研究科 海野昌喜

4月にもお知らせしましたが、2019年度のユーザーグループミーティングが中止になり、PX-UGの皆さんと情報交換・意見交換を行うことができませんでした。その時にお話しする予定だった事項を含め、PX-UG幹事会からの大切なお知らせをいくつかユーザーグループのホームページに掲載しました。(http://research.kek.jp/group/pxpfug/katsudo/2019UGmeeting.html)

また、2019年度の中級者講習会のまとめと発表スライドや動画を一部アップロードしましたので是非ご覧ください。PAC申請書の書き方の注意点や旅費に関して、また、全自動測定についてなどビームタイムの現状やnative SADによる構造解析状況についての情報を掲載しております。(http://research.kek.jp/group/pxpfug/katsudo/shiryo5.html)

さらに、2020年度も中級者講習会を行う予定です。情報は随時お知らせしますが、今年度はZoomなどのテレビ会議システムを用いた遠隔会議形式で行う予定です。時々ホームページ(http://research.kek.jp/group/pxpfug/)をご覧ください、重ねてお願い申し上げます。主な内容は、全自動測定・リモート測定についてと、コロナ時代の構造生物学的研究についてです。先日ご協力をい



## 原子分子科学ユーザーグループの紹介

上智大学理工学部 小田切文  
 KEK-IMSS-PF 足立純一  
 東京工業大学理学院 北島昌史  
 コンボン研究所 早川鉄一郎  
 九州大学大学院理学研究院 寺寄亨  
 富山大学教養教育院 彦坂泰正

### 原子分子科学ユーザーグループの概要

原子分子科学ユーザーグループは、主に孤立した原子分子の光吸収に起因する素過程研究に関わる研究者の集まりです。原子分子は電子と原子核からなるクーロン多体系ですが、統計的扱いが含まれるほど粒子数は多くありません。そのような少数多体系における粒子相関を研究の対象としています。実験結果の理解、および、理論との厳密な比較という観点から、原子や二、三原子からなる分子など、非常にシンプルな系を対象とした研究が盛んです。さらに、高温で振動励起した分子、逆に極低温に冷やして回転状態をそろえた分子、強レーザーで向きをそろえた分子といった「変わった分子」に対する実験も行われています。また、クラスター、液滴、イオン液体、自己組織化膜などより複雑な系を対象とした研究もユーザーグループ内で行われるようになってきました。これらはより大きな系、より現実的な系での素過程研究という側面に加え、応用的観点も意識した研究です。アクチノイドの選択的分離抽出剤として着目される有機分子 HONTA（分子量 840；常温で液体）の電子分光、光分解実験もそのような流れの一つで、複数の実験グループによる研究が始まっています。孤立系の電子状態・ダイナミックスの解明が本質的であれば、原子分子科学ユーザーグループのメンバーと学術的な興味が共有できるはずです。

このように対象とする系も多岐にわたりますが、研究内容としても、電子分光、光誘起反応ダイナミックス、量子もつれ原子対の発生、電子衝突断面積測定などと多様です。これらの研究は市販の装置を利用するわけにはいかないことがほとんどですので、自前でくみ上げた装置を、BL-2, 7A, 13, 16, 20A, 28B などのビームラインにおけるフリーポートに持ち込み利用させてもらっています。装置と格闘している場面に遭遇したら、我々ユーザーグループのメンバーかもしれません。本ユーザーグループの紹介として、以下に3つトピックスを選んでもう少し具体的にお話したいと思います。一つ目は放射光を用いて高品質の電子-分子衝突断面積データを測定する研究例で、放射光により生成する2次粒子をビームとして利用することにより、放射光施設で電子衝突実験を行う研究です。二つ目は、イオン源により発生させたクラスターイオンをサイズ選別してトラップし光吸収実験に利用する例で、広い意味で加速器と

放射光を連携させた研究といえます。三つ目は多重光電離過程において放出する電子をすべて検出し同時計数する実験研究で、使用する磁気ボトル型電子エネルギー分析器自体も特殊ですが、PF リングのハイブリッド運転モードとパルスセレクターの利用により約 7  $\mu$ s 間隔の光パルスを作り出し利用するという特徴があります。同時計数（あるいはコインシデンス計測）も本ユーザーグループ内では汎用的に利用する技術です。詳細はそれぞれの研究の責任者の方にお話しいただきます。書きぶりが多少異なる点はご容赦ください。

### 超低エネルギー電子衝突実験 “Cold Electron Collision”

原子分子科学の重要な研究分野の一つとして、電子と原子・分子の衝突過程の研究があります。電子-原子・分子衝突過程の理解は、種々の反応素過程の解明をはじめ、地球や惑星の高層大気科学、反応性プラズマから核融合プラズマまでの種々のプラズマの理解、物質や生体への放射線作用の解明など、広範な分野における基礎として極めて重要な役割を果たしています。さらに、粒子間の支配的な相互作用が Coulomb 力と既知であることから、量子力学における少数多体系の散乱理論の検証の場として、基礎科学においても重要な分野になっています。

さて、一般的な電子-原子・分子衝突の実験はフィラメントから放出される熱電子を電子ビーム源として用いますが、放射光により原子をイオン化して生成した電子を電子ビームとして用いることで、より高品質な電子ビームを生成することが出来ます。特に、「しきい光電子源」と呼ばれる、世界でも PF のみで行われている手法では、原子のイオン化ポテンシャルにほぼ等しいエネルギーの放射光を照射し、原子の光イオン化により放出された、エネルギー

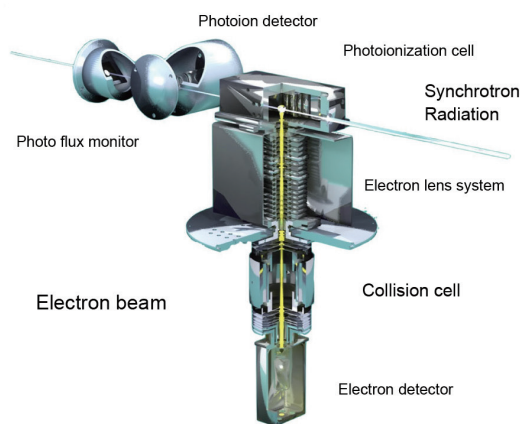


図1 しきい光電子を用いた Cold Electron Collision 実験装置。BL-20A からの単色 VUV 光を用いて Photoionization cell 内で Ar を光イオン化し、生成したしきい光電子を Electron lens system にて捕集・整形し、Collision cell 内で電子を分子と衝突させる。



がほぼ 0 eV のしきい光電子を、特殊な電場により捕集・整形することで、極めてエネルギーが低く、かつエネルギーの揃った電子ビームを生成することに成功しています [1] (図 1 参照)。

このような超低エネルギーの電子ビームを用いることで、従来は不可能であった超低エネルギー電子衝突「Cold Electron Collision」の実験が可能になりました。Cold Electron Collision とは、入射電子のエネルギーが 100 meV 程度を下回る電子衝突であり、例えば、電子の de Broglie 波長が数十 Å 以上となって原子・分子のサイズよりもはるかに長くなり、特異的な量子効果の発現が期待されるものです。また、このような状況での衝突では微弱な力によっても電子の運動が大きな影響を受けやすく、電子と原子・分子間の相互作用のうちでも長距離での漸近形が重要になるなど特徴的な散乱現象が期待され、大変興味深い研究です。最近では、最も基本的な分子である  $H_2$  とその同位体からなる HD および  $D_2$  を標的とした Cold Electron Collision 実験で、これまでの衝突モデルでは認識されてこなかった同位体効果が存在することを見出しています [2]。(北島昌史)

### サイズ選別した孤立クラスターの軟 X 線吸収分光

数個～数十個の原子からなるクラスターは、その物性がサイズ（構成原子数）に顕著に依存するという特徴を持ちます。こうした特徴を抽出するためには、サイズを厳密に選別したクラスターを試料として真空中に孤立させた状態で測定することが必要です。当グループでは、サイズ選別した金属酸化物クラスターイオンに対する軟 X 線吸収分光を行っています。サイズ選別した孤立クラスターは試料密度が極めて希薄なため、内殻吸収の断面積が小さいことと相まって、信号は微弱となってしまいます。そのためクラスターの X 線吸収分光測定用に装置（図 2）を製作し、(1) クラスター試料をイオントラップに蓄積して X 線を長時間照射し、(2) 解離イオン収量法で X 線吸収を高感度に検出することで測定を実現しました [3]。X 線吸収スペクトルは解離イオン収量の X 線エネルギー依存性を取ることで得られます。測定は、以前は BL-7A で、最近では BL-2B を

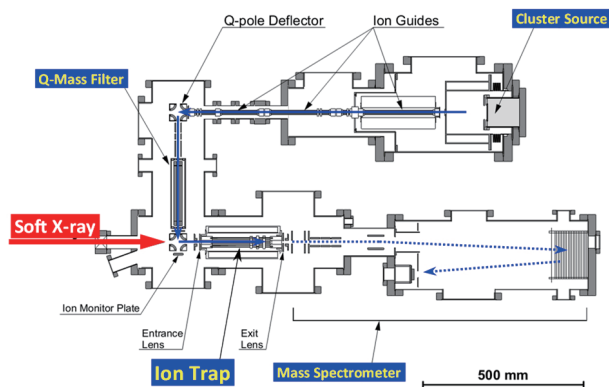


図2 イオントラップを用いた X 線吸収分光測定装置

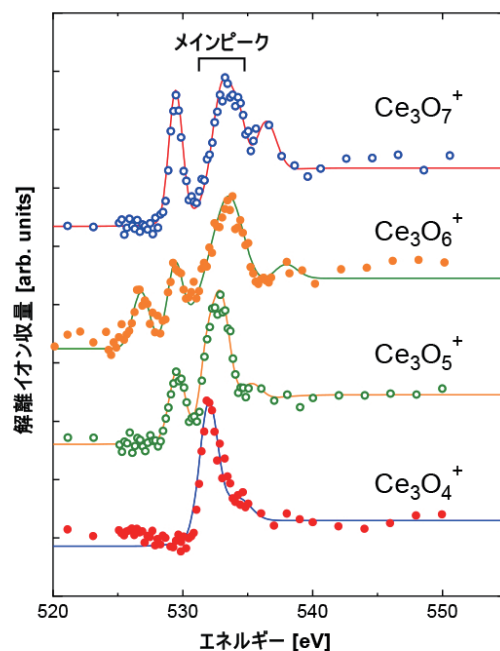


図3 酸素 K 吸収端近傍における酸化セリウムクラスター  $Ce_3O_{4.7}^+$  の X 線吸収スペクトル。

利用し、いずれも持ち込み装置をフリーポートに接続して実施しています。アンジュレータの利用により、測定に要する時間はずいぶん短くなりました (BL-7A で 1 スペクトル当たり 20 – 30 時間に対し、BL-2B では 3 時間程度)。実験結果の例として、酸化セリウムクラスター  $Ce_3O_{4.7}^+$  の酸素 K 吸収端における X 線吸収スペクトルを図 3 に示します。メインピークの低エネルギー側に、酸素原子数の増加に伴って成長するピークが見られ、 $Ce_3O_4^+$  中の酸素原子とそこに付加する酸素原子の電子状態が異なることが分かります。一方でセリウム  $M_4$  吸収端スペクトルからは酸素原子数増加に伴うセリウムの酸化状態変化についての知見が得られ、クラスターの場合には組成から算出される形式的な酸化数が必ずしも金属原子の荷電状態と対応していないことが分かりました [4]。

クラスターに対する X 線吸収分光測定は実験的な難しさがあり、研究例は限られています。しかし他の測定法では得ることのできない元素選択的な知見は、クラスター研究において重要な意味を持っています。こうした強みをさらに活かして、現在は金属酸化物を複合化したクラスターに対する測定を進めており、複合化によって発現する興味深い特性を見出しつつあります。(早川鉄一郎, 寺寄亨)

### 原子分子の多重電離過程

軟 X 線と物質との相互作用では、様々なプロセスによって複数の電子が放出されることがあります。その全ての放出電子の同時計測を行い、それらのエネルギー相関を得ることで、その多重電離メカニズムやダイナミクスの詳細を理解することができます。特殊な装置である磁気ボトル型電子分光器（図 4）を利用した多電子同時計測によって、

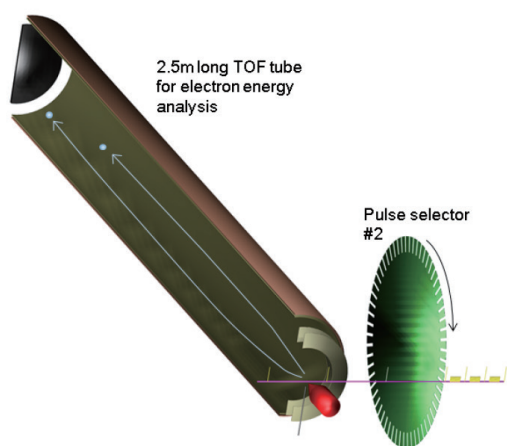


図4 2.5 m 飛行管を備えた磁気ボトル型電子エネルギー分析器による電子 - 電子同時計数実験の模式図 [5]。パルスセクター（緑色）でハイブリッド運転モード時の光パルスを開引く。

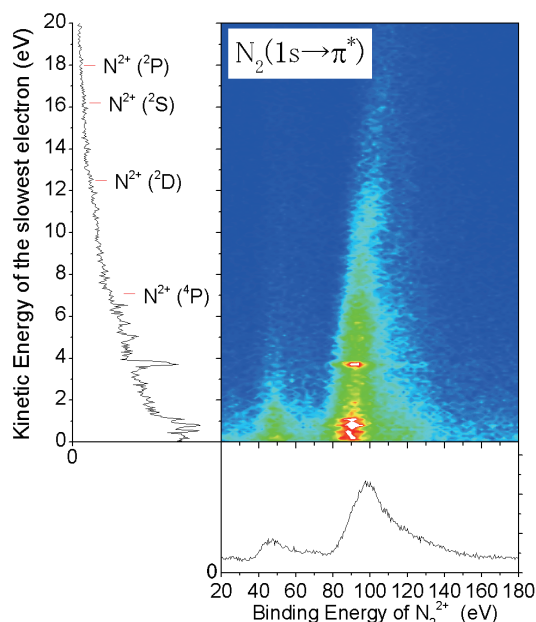


図5  $N_2$  の内殻励起 ( $1s \rightarrow \pi^*$ ) における放出3電子のエネルギー相関図

そのようなエネルギー相関の測定が可能となりました。図5は、窒素分子の  $1s\text{-}\pi^*$  共鳴状態の崩壊過程に対し、多電子同時計測を行うことで得られた3つの放出電子のエネルギー相関図です。ここには、 $1s$  内殻空孔を価電子が埋める際に別の3つの価電子が放出される三重オーグメント過程が明示されています。連続的なエネルギー分布は窒素分子からの段階的な3電子放出として理解されますが、その分布上、縦軸の値が4 eV のところで強調構造が見られています。これは、3つ目の電子放出に先立ち、窒素分子の2価イオン状態で分子結合の切断が起こり、さらに生成した解離フラグメントである窒素原子が最後の電子を放出しているものとして理解されます [6]。このような内殻共鳴状態

の崩壊過程だけでなく、光多重電離ダイナミクスや内殻二重空孔状態の分光においても多電子同時計測によって多くの成果が得られています。多電子同時計測のための磁気ボトル型電子分光器では、電子エネルギーを飛行時間分析によって決定しますが、そのため、PF リングのハイブリッド運転と同期するパルスセクターを導入し、数マイクロ秒以上の時間間隔をもったパルス光を測定に利用しています (図4 参照)。(彦坂泰正)

## PF への要望

上で紹介した研究に限らず、私たちの分野では実験時の試行錯誤は欠かせません。その点で、SPRING-8 など「共用利用」施設に比べ、PF が研究開発にも重点を置くスタンスを維持してくれている点は非常に感謝しています。

上で紹介したように研究内容および手段が様々です。ユーザーグループとして統一の意見を出すことはこれまであまりありませんでした。ただ、今回このような紹介記事の機会をいただき改めて検討した結果、以下2点の要望：(i) フリーポートの充実、および、(ii) ハイブリッド運転の継続あるいは拡大、についてはメンバーで共有できるものと考えています。(i) については、ユーザーグループとしての統一ビームライン仕様をまとめることが難しい現実がありますので、持ち込みの装置が利用でき、かつ、調整のためにブランチで切り替えができるようなビームラインおよびその運用が望ましいと考えています。関連して、R&D のときには細切れのビームタイムを複数回配分されるより、比較的長いビームタイムを一度にもらった方が効率的という意見もありました。また、(ii) について、動力学を詳細に調べるためには複数粒子の同時計数や時分割計測は大変重要であり、そのためにはハイブリッド運転モードとパルスセクターの利用は必要不可欠です。軟X線パルスセクターはPF のワーキンググループが主体となり開発 [7] されており、本ユーザーグループはその開発に積極的に協力してきました。今後もハイブリッド運転モードとパルスセクターについては継続的に利用できる環境を維持していただければと思います。なお、軟X線パルスセクターは二号機と三号機が運用可能状態にあり、PF 時間分解チームでは広く利用者を募集しています。利用のご希望があれば足立 (純) (jun-ichi.adachi@kek.jp) までご連絡ください。

## 引用文献

- [1] 北島昌史, 日本放射光学会誌 **32** (1), 16 (2019).
- [2] 奥村拓馬ら, PF News **36** (2), 21 (2018)
- [3] T. Hayakawa *et al.*, *J. Phys. B* **49**, 075101 (2016).
- [4] T. Hayakawa *et al.* *Top. Catal.* **61**, 119 (2018).
- [5] T. Odagiri *et al.*, to be appeared in *PF Highlights 2019*.
- [6] T. Odagiri *et al.*, *J. Chem. Phys.* **152**, 124301 (2020).
- [7] 田中宏和ら, KEK Proceedings 2019-9, pp22-26 (<https://lib-extopc.kek.jp/preprints/PDF/2019/1925/1925009.pdf>).

## 動的構造ユーザーグループ活動紹介

東京工業大学 フロンティア材料研究所 中村一隆  
KEK 物質構造科学研究所 野澤俊介

### はじめに

物質科学・生命科学における放射光を用いた構造ダイナミクス研究は、この20年間で大きく進展してきました。PF, PF-ARにおいても時間分解X線測定による様々な研究対象への応用実験が行われています。本ユーザーグループ(UG)は主に時間分解X線実験専用ビームラインAR-NW14Aにおいて、100ピコ秒の高強度硬X線パルスを用いたレーザーポンプ-X線プローブ型の時間分解測定を行っており、放射光を用いた時間分解測定の可能性を追求し、また時間分解X線測定の将来像についても議論するために活動しています。

### 測定手法

AR-NW14Aでは光物性物理・光化学・生体物質等、様々な分野の光誘起ダイナミクス現象について、回折・散乱・分光といった従来の放射光測定法を時間分解測定に適応させることで利用研究が行われています。本UGではPF-ARの高エネルギー性、白色性、高繰り返し性を有効に活用して、蓄積リング型放射光源としての特徴を生かした時間分解測定をAR-NW14Aにおいて実施しています。本UGが利用している代表的な時間分解測定を表1に示します。

表1 動的構造UGがAR-NW14Aで実施している代表的な時間分解測定

測定手法	時間領域	サイエンス例	文献
時間分解XAFS	100 ps ~ 1 ms	光化学反応(錯体・半導体)	1, 2, 3
時間分解XRD	100 ps ~ 1 ms	光誘起相転移, 光化学反応(単結晶構造解析)	4, 5, 6
時間分解X線溶液散乱	100 ps ~ 10 ms	光化学反応(小分子・タンパク質)	7, 8, 9
衝撃圧縮XRD	10 ns ~ 1 μs	高圧物性・惑星科学	10, 11, 12

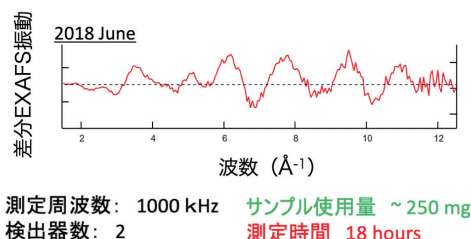


図1 二台の検出器(プラスチックシンチレーター+PMT)を導入したシステムで測定された、Re光触媒錯体の反応中間体構造(寿命~100 ns)における過渡差分EXAFSスペクトル。

### 最近の整備状況

**1) 時間分解-XAFSシステムの検出器多素子化:** 本手法で用いられる溶液ジェットを用いた蛍光測定の場合、円筒形状に整形されたサンプルの中心にX線は照射されるので、水平面内のX線と垂直な軸方向に対称な蛍光シグナルが発光します。これまで1方向の蛍光シグナルしか検出していませんでしたが、2018年度に逆方向の蛍光シグナルに関しても検出器とBOXCARシステムを導入することにより、検出効率が2倍になりました。この高度化により、サンプルの光励起比率が1.4%の実験条件においても、およそ18時間の測定で波数~12(Å<sup>-1</sup>)までの過渡EXAFSスペクトルを得ることが可能になりました(図1)。

**2) 時間分解-XRD専用回折計の導入:** 高繰り返し時間分解XRD測定システムにおいて、二次元検出器PILATUS 100 Kが設置可能な小型回折計を新規に導入しました。カメラ長は最長1000 mmまで可変で、ω, 2θ軸は垂直および水平の両回転に対応可能です。この回折計の導入により、従来と比較して、より短時間かつ高精度にセットアップおよびサンプルアライメントを実施することが可能となりました。サンプルの温度制御は液体窒素吹付け冷凍機によって行われ、回折計の制御はXRDソフトウェア「SPEC」で行われます。(図2)。

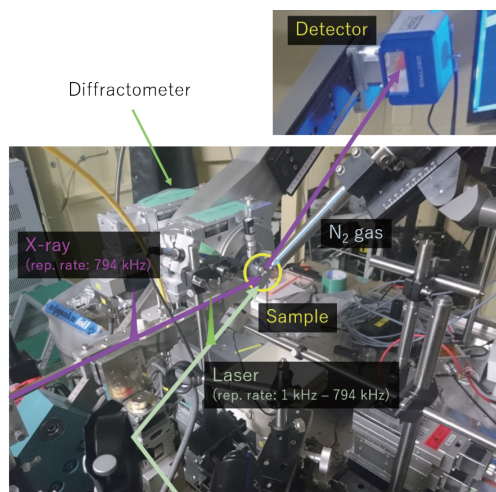
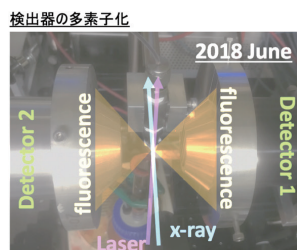


図2 新規導入した小型X線回折計を利用した高繰り返し時間分解XRDのセットアップ例





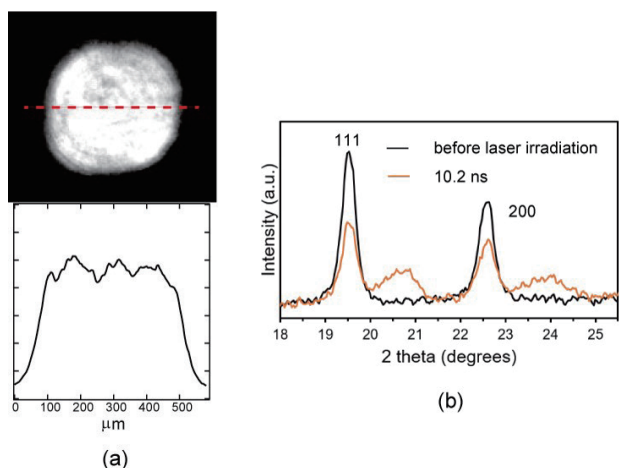


図3 (a) 試料位置における約 500  $\mu\text{m}$  径のフラット領域を持つビームプロファイル。(b) (a) のビームプロファイルを用いて行ったアルミニウムの時間分解X線回折測定。レーザー照射後 10.2 ns のときに衝撃圧縮を示す高角側へのシフトが確認できる。

**3) 衝撃圧縮 XRD におけるレーザー光学系の整備:** 衝撃波駆動用の Nd: ガラスレーザーの光学系を整備し、試料位置でのレーザーの空間プロファイルがガウシアン型からフラットトップ型になるよう改良を行いました(図 3(a))。空間プロファイルをフラットトップ化することにより試料に入る衝撃波の空間的な均一性が向上し圧力状態が均一化することに成功しました。図 3(b) に 100 mm のアルミニウムの時間分解X線回折プロファイルを示します。アルミニウムの 111 と 200 に対応する回折ピークがピークを持つプロファイルのまま高角側にシフトし、圧力分布の少ない均一な衝撃波が形成されたことが確認出来ました。本測定ではパルス幅 12 ns, 出力 16 J のレーザーを用いて衝撃圧縮することでサンプル内の最大圧力は 17 GPa まで到達しています。

#### おわりに

時間分解測定で利用している PF, PF-AR の孤立バンチのみの flux は、PETRA-III, APS と同等であり、世界最高クラスの性能を持っています。したがって、そこで展開される時間分解X線測定は、様々な放射光実験手法に適応することが可能であり、現在も非常に高い国際的な競争力を持っています。この記事をきっかけに、多くの皆様に本 UG が AR-NW14A で実施している時間分解X線測定について興味を持って頂ければ幸いです。ご質問等ありましたら AR-NW14A のビームライン担当者(野澤: noz@post.kek.jp)まで、遠慮なくご連絡下さい。

#### 参考文献

- [1] K. Sato *et al.*, *Inorg. Chem.* **59** (2020) 10439.
- [2] Y. Uemura *et al.*, *Chem. Lett.* **43** (2014) 977.
- [3] T. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 14232.
- [4] H. T. Lemke *et al.*, *ACS Omega* **3** (2018) 9929.

- [5] M. Hoshino *et al.*, *Cryst. Eng. Comm.* **17** (2015) 8786.
- [6] H. Ichikawa *et al.*, *Nat. Mat.*, **10** (2011) 101.
- [7] S. Park *et al.*, *J. Chem. Phys.* **150**, (2019) 224201.
- [8] C. Yang *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.* **19** (2018) 3633.
- [9] K. Kim *et al.*, *Nature* **518** (2015) 385.
- [10] S. Takagi *et al.*, *Geophys. Res.*, DOI: 10.1029/2020gl089592.
- [11] S. Takagi *et al.*, *J. Synchrotron Radiat.* **27** (2020) 371.
- [12] K. Ichihayashi *et al.*, *Sci Rep.* **9** (2019) 7604.

## 令和 2 年度 第 1 回 PF-UA 幹事会・運営委員会 議事録

日時: 令和 2 年 9 月 25 日 16:00 – 19:00

場所: Zoom 会議

出席者: [幹事会] 清水敏之 (会長), 植草秀裕\* (庶務), 田中信忠 (会計), 伏信進矢, 北島昌史 (行事), 阿部善也 (推薦・選挙管理), 山本勝宏 (広報), 朝倉清高\*, 平井光博 (戦略), 上久保裕生 (共同利用), 奥田浩司\* (教育), 高橋嘉夫 (次期会長) [同委任状] 和田敬広, 市川創作, [\* 運営委員兼任]  
[運営委員会] 朝倉清高, 一國伸之, 植草秀裕, 奥田浩司, 腰原伸也, 小林寿夫, 近藤寛, 齋藤智彦, 佐藤友子, 佐藤衛, 志村考功, 鈴木昭夫, 手塚泰久, 松村浩由, 横谷明德, 雨宮健太, 木村正雄, 船守展正, [同委任状] 宮脇律郎, 足立伸一, 千田俊哉, 山口博隆

・会長挨拶 (清水 会長), 定足確認 (植草 庶務幹事)

#### 【報告事項】

- ・広報報告 (山本 幹事)  
PF-UA だより (PF ニュース) 進行, 英文ホームページ作成について報告した。
- ・行事報告 (伏信・北島 幹事)  
2019, 2020 年度量子ビームサイエンスフェスタ開催について報告した。
- ・会計報告 (田中 幹事)  
2019 年度 PF-UA 会計最終報告を行い承認した。
- ・共同利用報告 (上久保 幹事)  
2020 年度のユーザーグループ継続申請審議について報告した。
- ・推薦・選挙管理報告 (阿部 幹事)  
次期 PF-UA 会長選挙結果, 次期 PF-UA 運営委員会選挙日程について報告した。
- ・庶務報告 (植草 幹事)  
PF-UA から提出した要望書について報告した。
- ・施設報告 (船守 施設長)  
PF 施設報告, PF 将来計画について報告した。

#### 【協議事項】

- ・次期 PF-UA 運営委員選挙について（阿部 幹事）  
日程案を承認した。
- ・2020 年度活動について（植草 幹事）  
英語版会則・細則を年度内に掲示することとした。  
JSR2021 では PF-UA のつどいを開催しないこととした。
- ・その他（植草 幹事）  
PF-UA 総会の次第を確認した。

## 令和元年度 PF-UA 総会 議事録

日時：令和 2 年 9 月 27 日 14:35 – 15:25

場所：第 37 回 PF シンポジウム（代替開催）内

Zoom webinar

総会の定足・成立確認（植草 庶務幹事）

本総会は 2020 年 3 月 14 日開催予定の総会を延期して開催するものと説明した。会則による定足数を満たしており、総会が成立していることを確認した。近藤 寛会員を総会議長に選任した。

- ・会長挨拶（清水 会長）

#### 【報告事項】

- ・行事報告（伏信 幹事）  
2019, 2020 年度量子ビームサイエンスフェスタ（QBSF）について報告した。
- ・広報報告（山本 幹事）  
PF-UA だより（PF ニュース）進行について報告した。
- ・会計報告（田中 幹事）  
2018 年度 PF-UA 会収支決算報告を報告した。
- ・推薦・選挙管理報告（植草 幹事代読）  
次期 PF-UA 会長選挙結果、次期 PF-UA 運営委員会選挙日程について報告した。
- ・PF-UA 活動報告（植草 幹事）  
PF-UA による研究会活動支援実績を報告した。幹事会・運営委員会内規を報告した。英訳会則・細則作成経緯を報告した。JSR2021 で PF-UA のつどいを開催しないことを報告した。

#### 【総合討論】（清水 会長）

PF-UA の予算用途などについて総合討論を行った。

## 医学利用ユーザーグループの紹介1 ～ヒト胚子の発生・形態形成についての研究～

京都大学大学院医学研究科  
高桑徹也, 山田重人, 金橋徹  
KEK 物質構造科学研究所 兵藤一行  
九州シンクロトロン光研究センター 米山明男

### 1. グループの構成について

本グループは、ヒト胚子の発生、形態形成についての研究者（高桑、山田、金橋）と位相コントラストX線撮像法についての研究者（兵藤、米山）とで構成されています。本稿では、おもに医学利用の観点から紹介をいたします。

### 2. プロジェクトの概要と PF の利用目的

本グループでは、ヒトの発生のとくに器官形成期（胚子期）の形態形成について研究しています [1]。胚子期は、在胎 38 週間のヒトの発生のうち、受精後 3-9 週の器官を形成する重要な時期のことです。この時期はさまざまな異常発生をおこす危険性がある臨界期で、先天異常や胎児医学の分野では、とくに重要な時期といえます。ヒトのこの時期の研究は、実験的なアプローチが難しく、解剖学的、形態学的な観察研究が中心になります。また、倫理的な制約から標本をたくさん得ることは困難で、すでにある標本を壊さずにいかに有意義な解剖学的、形態学的情報を取り出すかは、重要課題と言えます。京都大学先天異常標本解析センターは、1961 年以来、貴重なヒト胚子、胎児標本を 4 万例数以上収集、保有しています [2]。本グループではこの貴重な標本を用いて、非破壊的に内部器官の高解像度かつ正確な情報を得るために PF を使用させていただいています。

### 3. 位相 CT の原理

三次元イメージング法のうち、マイクロX線 CT は、ヒト胚のような柔らかい標本では通常のX線 CT では透過してしまい撮像ができません。また MR 顕微鏡では詳細な解析に至る解像度が得られていません。そこでわたしたちは、位相X線顕微鏡（位相 CT）を用いることにいたしました。位相 CT は波としてのX線は物質を透過すると位相がシフトすることを利用し、この位相差を画像化することで、従来の吸収X線によるイメージングの 1000 倍の感度を実現したもので、解像度は MR 顕微鏡の 10 倍近くになる可能性があります（図 1）。日立・高エネ研・北里大の共同研究グループが開発した撮像システムは、BL-14C に常設されています [3-5]。

BL-14C に常設された位相 CT 装置は、非対称結晶を用いた拡大ミラー、分離型X線干渉計位置決め機構、画像検

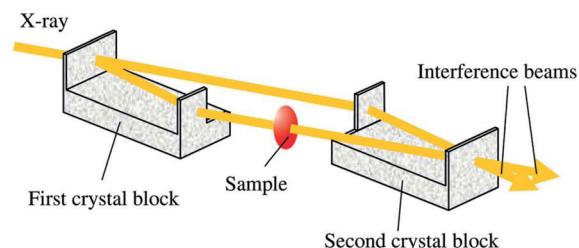


図1 位相 CT の原理

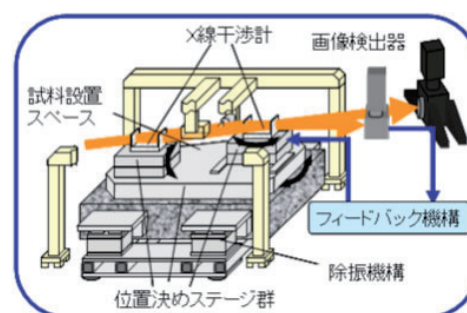


図2 位相 CT 装置（BL-14C に常設）

出器、試料位置決め機構、フィードバック機構から主に構成されています。BL-14 の垂直ウィグラーから放射されたX線は Si220 で単色化され、さらに非対称結晶により横方向に拡大されて、X線干渉計に入射します。干渉計で形成された干渉ビームのうち一方は画像検出器で検出し、他方はフィードバック用として利用します。試料は基礎から独立した位置決め機構により、干渉計の光路に設置します。

3 次元測定は、試料をX線に対して回転して行います。標本はアガロースゲルに包埋し、そのゲル塊を回転台に固定する方法をとります（図 3）。標本は BL-14C に常設された位相コントラスト型イメージングシステムの標準的な試料ステージを用いて設置します。標本の大きさは最大 3 cm 程度であり、上記ステージで十分な位置決めを行うことができます。標本は水で満たしたセル内に設置します。これは標本の蒸発を抑制すると同時に、空気と標本の大きな密度差を低減するためです。CT を実施するために、標本を固定した棒をセル外からモータにより回転させます。



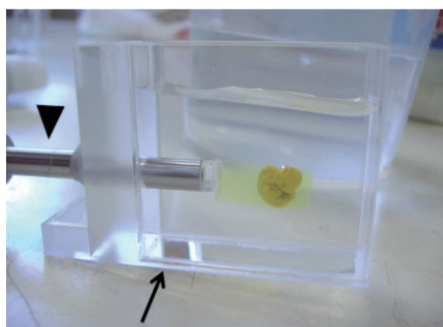


図3 サンプルセルにゲル包埋した標本を水没させたもの。矢印：サンプルセル，矢頭：回転軸。この軸の回転により，CT像を得る。

#### 4. 位相 CT 撮像の実際

現在，割り当てられたビームタイムに合わせてヒト胚子標本を施設に持ち込んで撮像をしています。1体あたりの撮像に3-6時間かけ，1日4-6体，ほぼ24時間，装置を稼働しております。たまに訪れるビームダンプと地震は難敵で，再撮像を余儀なくされることがあります。あとは，過酷なつくばの気候（特定のメンバーが連れてくるという噂もあります）。

#### 5. プロジェクトの現状と成果

ヒト胚子の位相 CT 撮像法としては一定の手法を確立した状態で，撮像標本数も200程度になりました。それらを用いて，全身様々な部位の器官，組織等の発生に伴う変化を解析しています [1] (図4)。位相 CT を用いることで，貴重な標本を破壊せずに解析できます。また，撮像された画像は立体構築が正確であることから，三次元的な形態観

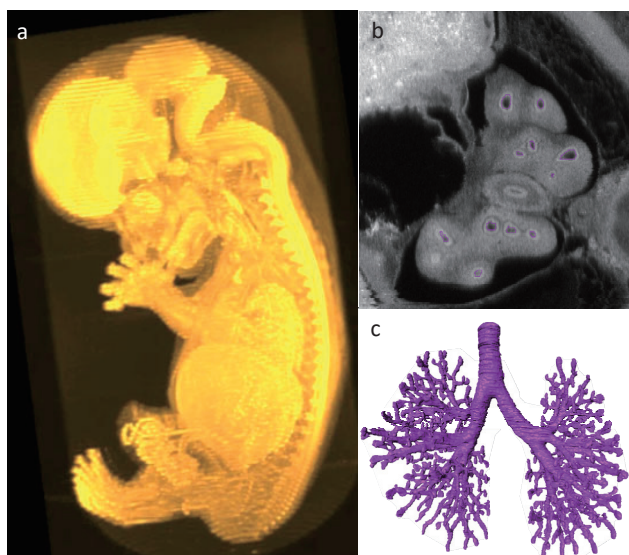


図4 位相 CT 画像を用いた解析例 [カーネギー発生段階22 (受精後約50日)の標本]  
a) ヒト胚子の全身立体像。外観と同時に内部器官も観察できる条件の像を示している。  
b) 呼吸器の横断像  
c) 抽出した気管支の立体再構成像

察，計測に適しています。くわえて，二次元の断面像を任意に取れる，レンダリングにより臓器の位置の把握が容易である，多くの個体をコンピューター上で比較検討しやすいなど，デジタルデータならではの多くの長所があります。これらの長所を生かしたヒト胚子研究はほとんどなく，得られる知見は大変有意義です。

#### 6. 今後の課題

グループの米山らは，「X線干渉法を用いた  $Z_{\text{eff}}$  イメージング法」(標本内の実効原子番号の空間分布を画像化する方法)の開発を進めています [6]。新規の観察手法ですが，これまでと標本準備や機器のセッティングは同じで，位相イメージングに加えて吸収像の撮影を追加するだけで元素に関する情報を画像化可能であるという点が大きな利点です。この手法で生物標本を網羅的に観察した例は皆無です。 $Z_{\text{eff}}$  法を用いることで，器官発生に伴う質的な変化，代謝による物質の合成，貯留を定量，組織構造の形成に伴う物質分布の変化についての情報を付加することが可能です。発生に伴う代謝や機能的な変化，組織構造学的な変化について新たな知見を得，発展に貢献すると思われます。また，その異常についても捉えられる可能性があることから先天性代謝疾患，中毒性疾患についても新たな知見が得られる可能性があります。また，より安定した実験装置周辺環境で，より高い空間分解能，濃度分解能の画像を得るためのビームライン，X線干渉計の高度化に関する検討や加速器の先生方とともに挿入光源の高度化に関する検討も行なっています。

#### 7. 参考文献

- [1] Takakuwa T. 3D analysis of human embryos and fetuses using digitized datasets from the Kyoto Collection. *Anat Rec* 2018 ; 301: 960-969 doi: 10.1002/ar.23784
- [2] Yamaguchi Y, Yamada S. The Kyoto Collection of Human Embryos and Fetuses: History and Recent Advancements in Modern Methods. *Cells Tissues Organs* 2018; 205: 314-319. doi: 10.1159/000490672.
- [3] Yoneyama A, Yamada S, Takeda T. Fine biomedical imaging using X-ray phase-sensitive technique. In: Gargiulo DG, McEwan A, editors. *Advanced biomedical engineering*. Rijeka: InTech; 2011. pp. 107-128.
- [4] Yoneyama A, Takeda T, Tsuchiya Y, Wu J, Lwin TT, Koizumi A, Hyodo K, Itai Y, A phase-contrast X-ray imaging system-with a  $60 \times 330$  mm field of view-based on a skew-symmetric two-crystal X-ray interferometer. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*. 2004; 523: 217-222.
- [5] 兵藤一行．放射光位相コントラストイメージングで展開されるサイエンスへの期待．*表面と真空* 2019; 62: 66-71.
- [6] Yoneyama A, Hyodo K, and Takeda T, Feasibility test of  $Z_{\text{eff}}$  imaging using x-ray interferometry. *Appl Phys Lett* 2013 ; 103 : 204108.

## 医学利用ユーザーグループの紹介2 ～放射光を用いた微小血管造影の開発と 応用～

筑波技術大学名誉教授 松下昌之助

### 1. 血管造影について

血管の中の血液が微小循環を介して全身を循環することをはじめて提唱したのは17世紀のイギリスの内科医のWilliam Harveyであった。それまで、動脈と静脈がそれぞれ動脈血と静脈血を流しているのは分かっていたが、動脈の先と静脈の由来は不明であった。その後、顕微鏡を用いた結果、微小循環を介した全身循環の理解が深まった。しかし、顕微鏡法では外科的に摘出しないと循環は観察できず、深部の血管系は可視光の到達外であった。放射線の人体透過性とヨードのX線吸収率の差を利用した血管造影法の開発と選択的血管造影法を用いることによって人体のほとんどの部位の血管が可視化できるようになった。しかし、X線管球を用いた従来の造影法では、空間分解能の限界により末梢動脈では200  $\mu\text{m}$ 、拍動する心臓の冠動脈造影では400  $\mu\text{m}$ の血管が可視化の限界であった。高空間分解能を可能とする放射光を用いた血管造影では、50  $\mu\text{m}$ の血管の可視化が可能となり、条件が許せば18  $\mu\text{m}$ までの血管が分別可能となった。我々はこの血管造影法を空間分解能と濃度分解能の観点から、主要な循環系の微小循環を可視化し、病態の理解を深めることを目的に研究を進めてきた。

### 2. 放射光血管造影のシステム

PF-AR (NE7A) (6.5 GeV)、PF (BL-14C) (2.5 GeV)の放射光線源から得られるX線領域の電磁波をシリコン結晶を用いて単色X線にする。PF-ARでは垂直方向に13度、PFでは水平方向に反射後、被写体(ラット)を透過し、蛍光板で可視光に変換される。可視光はCCDや高感度受像体(HARP受像管：NHK放送技術研究所)で画像として取得される。CCDのピクセルサイズは $9 \times 9 \mu\text{m}/\text{pixel}$ であり、HARP受像管では20 Line pairs/mmである。また、HARP受像管ではアモルファスセレンを用いた倍増現象により、CCDカメラの約100倍の感度が得られる。

### 3. 放射光血管造影の成果

#### ① 各臓器での血管造影法の確立 (CCD)

放射光の高空間分解能を利用して、ラットの冠動脈、腎動脈、肺動脈の血管造影を行った。冠動脈では、45  $\mu\text{m}$ 冠動脈まで確認できた[1]。いままで臨床では400  $\mu\text{m}$ の血管の視認にとどまっていたため、人間では45  $\mu\text{m}$ の血管は冠微小循環の細動脈に相当する(図1)。腎動脈では、糸球体の撮像とともに最小18  $\mu\text{m}$ の腎細動脈が撮像された[2](図2)。肺動脈では、肺高血流量モデルを用いて微小血管の血流量を計測した[3]。また、肺高血圧モデルを作成し、肺高血圧症における肺細動脈の狭小とその理由を検討した[4](図3)。

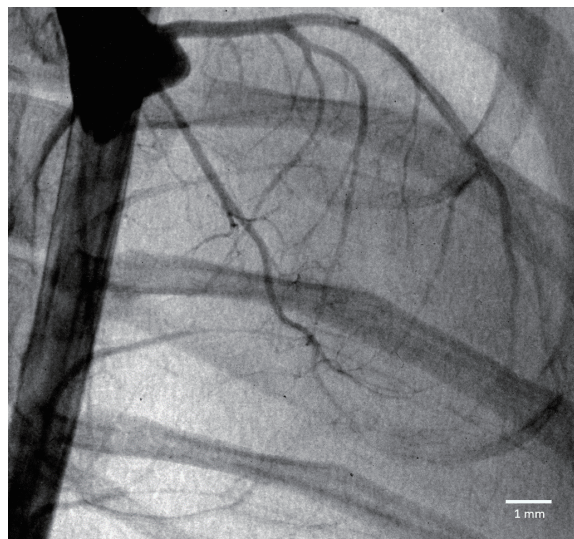


図1 冠動脈造影

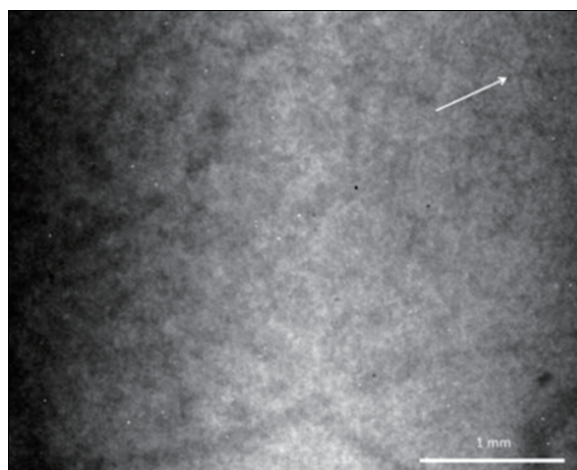


図2 腎動脈造影と腎細動脈(→)

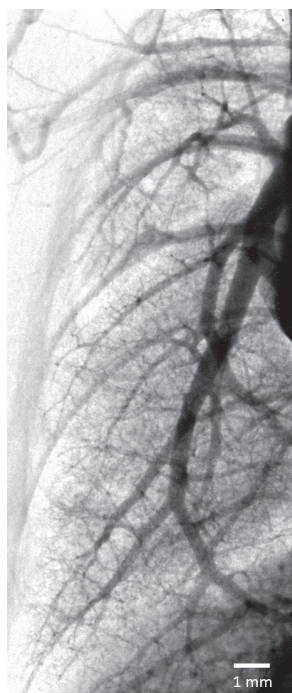


図3 肺動脈造影  
(肺高血圧処置後)



## 造影剤希釈による放射光血管造影 (rat) +HARP管

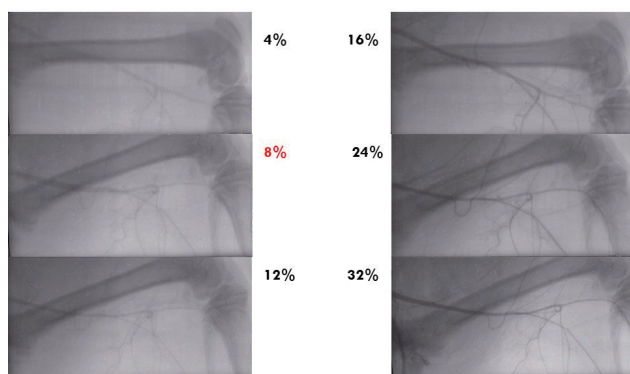


図4 放射光血管造影と高感度受像体を用いた造影剤の希釈画像 (4%～32%)。通常は32%を用いる。ラット大腿動脈。

### ② 高濃度分解能の応用 (HARP)

高い濃度分解能を有する HARP 受像管を用いると、造影剤を4倍に希釈しても、通常の造影剤とほぼ同様の血管造影画像が得られることが示された。これは、造影剤腎症の予防に貢献できると考えられる [5] (図4)。

### ③ 放射光血管造影によるさまざまな病態の理解 (CCD, HARP)

血管新生を対象として、冠動脈虚血を行ったラット心臓に対しエリスロポエチンを投与して細動脈再生とその機序を調べた [6]。肺気腫で肺細動脈の微小循環機能の低下と肺気腫による病理学的な肺胞破壊には有意な相関がみられた [7]。微小肺がんの新生血管における造影剤透過性の亢進を利用して造影剤の漏出と回復の特徴からがんの早期発見を行った [8]。微小冠攣縮は通常の造影剤検査では検出出来ないが、放射光線源を用いると100 μmの血管の攣縮まで検出できることを示した [9]。女性ホルモンの有無による下肢骨格筋の細動脈の寒冷対応血管拡張性の性差を可視化し、女性に多い冷え性の一因を考察した。[10]。喫煙による末梢血管障害を細動脈の収縮性亢進として可視化した [11]。

## 4. 今後の研究の方向性

今後の研究は、下記に向かうことを考えている。

- ① 病態の理解を深めるために、微小血管の形態変化の背景にある遺伝子発現との関連をつけること。
- ② 優れた空間分解能に加え、濃度分解能、時間分解能を適切に組合せ、X線CT、MRIではまだ可視化が及んでいない微小血管で機能性の情報を得ること。
- ③ 3D画像の取得に努めること。

## 5. 参考文献

- [1] Sakamoto H, *et al.* A new technique of in vivo synchrotron radiation coronary microangiography in the rat. *Acta Radiol* 2015;56: 1105-1107.
- [2] Miya K, *et al.* Renal contrast microangiography with

synchrotron radiation: a novel method for visualizing structures within nephrons in vivo. *Acta Radiol* 2017;58: 505-510.

- [3] Tokunaga C, *et al.* A new method for visualizing pulmonary artery microvasculature using synchrotron radiation pulmonary microangiography: the measurement of pulmonary arterial blood flow velocity in the high pulmonary blood flow rat model. *Acta Radiol* 2018; 59:1482-1486.
- [4] Fuji S, *et al.* Association between endothelial function and micro-vascular remodeling measured by synchrotron radiation pulmonary micro-angiography in pulmonary arterial hypertension. *Gen Thorac Cardiovasc Surg* 2016;64: 597-603.
- [5] Konishi T, *et al.* Reducing the dose of contrast medium in angiography by use of a highly sensitive receiver and synchrotron radiation system. *Am J Roentgenol* 2011;197: W1-W6.
- [6] Imazuru T, *et al.* Erythropoietin enhances arterioles more significantly than it does capillaries in an infarct rat heart model. *Int Heart J* 2009;50: 801-810.
- [7] Ito H, *et al.* Analysis of pulmonary peripheral perfusion by synchrotron radiation micro-angiography with high sensitive receiver in pulmonary emphysema rat model. *J Synchrotron Rad* 2013;20: 376-382.
- [8] Ito H, *et al.* Focusing on delayed clearance for identifying small-sized metastatic lung tumors using synchrotron radiation angiography with a highly sensitive receiver. *Gen Thorac Cardiovasc Surg* 2014; 62: 553-559.
- [9] Matsushita S, *et al.* The minimum coronary artery diameter in which coronary spasm can be identified by synchrotron radiation coronary angiography. *Eur J Radiol* 2008;68S: S84-S88.
- [10] Sato F, *et al.* Sex difference in peripheral arterial response to cold exposure. *Circ J* 2008;72: 1367-1372.
- [11] Akishima S, *et al.* Cigarette-smoke-induced vasoconstriction of peripheral arteries —Evaluation by synchrotron radiation microangiography—. *Circ J* 2007;71: 418-422.