

2022年度第3号のPFニュースで予告した通り、今回は放射光科学第一研究系の研究部門の一つである固体物理学研究部門のメンバーが中心になって実施している先端的な物質科学研究を紹介します。

分子結晶における微視的內部構造の観測による巨視的物性発現機構の解明

物質の性質を理解するためには、その物質の構造の理解が必要となります。そのために、主に放射光X線を利用した回折・散乱実験を通じて物質の内部構造を明らかにする研究を進めています。特に、分子自身あるいはその配列に自由度をもつ分子性結晶では、微細な構造の違いが大きな物性の違いを与えるため、詳細な構造の観測が物性発現機構の解明のために必須となるとともに、新たな物質開拓のために重要な知見となります。近年、学術的な興味のみならず応用面からも注目されている有機エレクトロニクスのための材料開発研究 [S. Horiuchi *et al.*, *Chem. Sci.*, **11**, 6183 (2020); S. Horiuchi *et al.*, *RSC Adv.*, **9**, 39662 (2019)] に加え、デバイス開発に欠かすことのできない薄膜試料での構造評価 (図1) [S. Arai *et al.*, *Phys. Rev. Materials*, **7**, 025602 (2023); K. Nikaido *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **9**, 2201789(2022)] を行い、新規物質、物性開拓のための研究を推進しています。また、大型回折計を利用して、温度や圧力など、外場下での物性発現を構造変調から理解するための測定 [S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.*, **34**, 72 (2022); K. Sunami *et al.*, *Phys. Rev. B*, **99**, 125133 (2019); A. Ueda *et al.*, *RSC Adv.*, **9**, 18353(2019)] にも積極的に取り組んでいます。

共鳴X線散乱を用いた構造物性研究

共鳴X線散乱 (RXS) は、回折・散乱の空間相関の観測とX線吸収分光やX線磁気円二色性 (XMCD) といった電子・磁気状態の観測を組み合わせた手法です。したがって吸収端を選択することで、元素・軌道選択的にこれら電子・磁気状態の空間相関、つまり秩序状態が決定できま

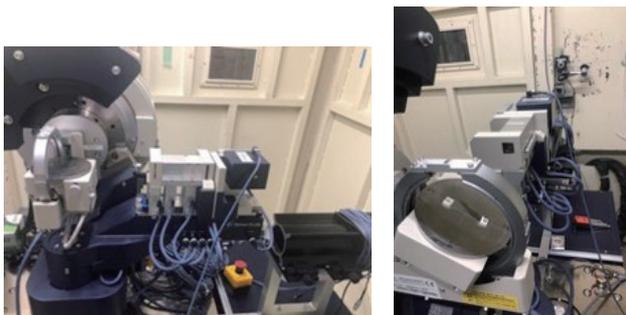


図1 薄膜・表面用多軸回折計

す。特に軟X線領域は、多彩な物性を示すことで注目される3d遷移金属や4f希土類金属などの吸収端が存在し、XMCDによる研究も盛んに行われています。このような背景のもと、軟X線領域 (200-5000eV) でのRXS実験が可能となる真空中X線回折計を開発するとともに、RXSによる研究を推進しています [山崎 *et al.*, *放射光* **30**, 3 (2017); 中尾 *et al.*, *放射光* **34**, 55 (2021); <https://research.kek.jp/people/hironori/beamlines/rsxs/>]。

このような研究を通じて、次期光源でのみ利用可能と思っていた光のコヒーレンスを利用した研究がPFでも可能であることがわかってきました。そこでRXSとコヒーレンスを組み合わせた磁気イメージング研究を開始しました。その結果、コヒーレント回折イメージングによる磁気スキルミオン格子などの磁気イメージングに成功しました [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**, 011081 (2020)]。また、試行錯誤した実験の中から、試料で生成された軟X線渦ビームのらせん波面の観測 (図2) に成功するとともに、磁性体中に存在するトポロジカルな欠陥構造の新たな観測手法の提案に至りました [Y. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. Applied*, **14**, 064069 (2020); Y. Ishii *et al.*, *Sci. Rep.*, **12**, 1044 (2022)]。

このように軟X線領域の磁気イメージング手法は、まだまだ未開拓な領域が広がっています。そこで現在、S2課題「トポロジカル磁性体における位相欠陥と拡張多極子の動的構造可視化」(実験責任者: 山崎裕一 (NIMS)) での磁気イメージングの利用展開と並行して、PF-S課題「軟X線領域のコヒーレンスを利用したイメージング手法の技術開発」のもとにPF内の他部門と連携して、様々なイメージング手法に挑戦しているところです。またRXS手法

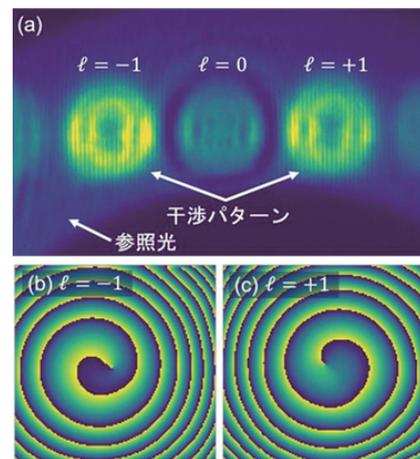


図2 (a) インラインホログラフィの回折パターン (b), (c) $l=\pm 1$ の軟X線渦ビームの位相分布

の新たな可能性の開拓として、これまで観測不可能と思われてきた磁気八極子の検出の可能性を提案するとともに、 $Q=0$ のRXS と言えるXMCD 実験により、拡張磁気八極子状態が観測できることを実証しました [Y. Yamasaki *et al.*, JPSJ **89**, 083703 (2020); M. Kimata *et al.*, Nat. Commun. **12**, 5582 (2021)]。

マルチプローブ・マルチモーダル分析のための環境整備

物構研では、放射光だけでなく他の量子ビームを組み合わせたマルチプローブ・マルチモーダル分析を推進しています。最近、CIQuS（量子ビーム連携研究センター）では、マルチプローブの利用を促進するため、DECTRIS社製のピクセルアレイ型X線光子計数型2次元検出器PILATUS3S 1M（以下、PILATUS1M）を導入し、その利用環境の整備を進めています。現在 Photon Factory で物性物理や材料評価の分野で一般的に用いられているBL-8のイメージングプレートと比較して、PILATUS1Mにはいくつかの利点があります。Photon Counting方式を採用しており、1ピクセルあたり約 10^6 のダイナミックレンジを持つので、微弱な反射から高強度までの精度の高い測定が可能です。また、リードアウト時間が短い(3.6 μsec)ため、ハイスループット測定にも適しています。ただし、検出面積が狭く(169×179 mm^2)、ピクセルサイズが大きい(172×172 μm^2)という欠点があります。そのため、現在のビームライン装置群と併せて相補的に活用し、効果的な運用を行いたいと考えています。

さらに、BL-8BとBL-14Aで回折実験を行うために、試料環境や測定システムを整備しています。BL-8Bでは垂直式電動位置調整器を開発し、シャッターレスでの振動写真測定が可能なシステムを構築しました(図3)。現在はデータ解析のための装置定数の決定方法やソフトウェアの開発や利用方法について検討を進めています。また、BL-14Aでは、令和4年度末に新たに電動2 θ 軸を増設しました(図4)。BL-14Aは光源がVertical Wigglerですので、PF

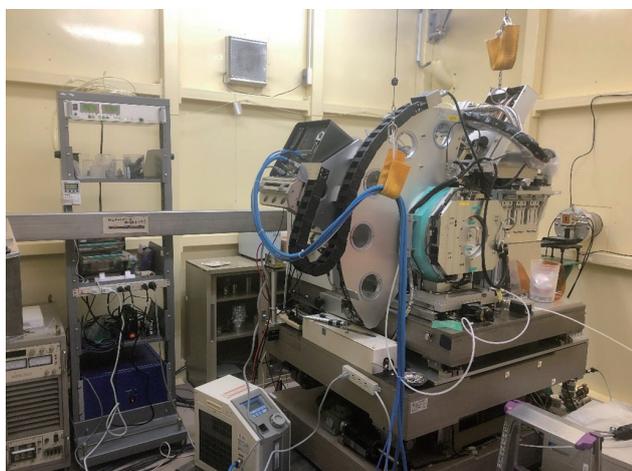


図3 IP回折計に取り付けた垂直型電動位置調整装置とPILATUS 1M (BL-8B)

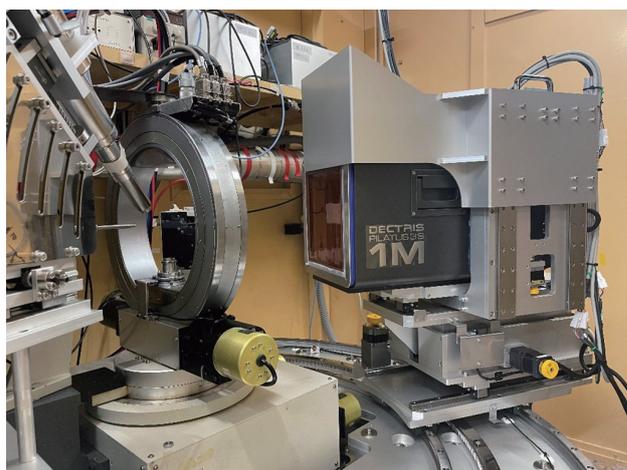


図4 令和4年度末に増設した水平型電動位置調整器 (BL-14A)

の他のビームラインと比べると高エネルギー側でフラックスが高く垂直偏光であることが特徴です。そのため、短波長X線を選択し散乱面を水平方向にすることで(図4)、より高分解能の実験が可能になります。今後はハードとソフトの両面で整備を進め、東海キャンパスの中性子やミュオンと相補的に活用してマルチプローブによる物性測定や材料評価を促進していきます。また、MLFやJRR-3の中性子散乱回折用二次元検出器装置群と解析のノウハウの共有やソフトウェアの共同開発等についても検討しています。

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。4/1付けで、表面科学研究部門の阪田薫穂さん(3月まで博士研究員)が特任准教授として採用されるとともに、加藤かざしさん(筑波大学)が構造生物学研究部門の博士研究員として、藤津悟さん(東京工業大学)が固体物理学研究部門の研究員として、それぞれ着任されました。また、量子ビーム連携研究センターのAHMED, Rezwanさん(博士研究員)が、低速陽電子実験施設の博士研究員として、改めて採用されました。一方、表面科学研究部門の北村未歩さん(助教)が量子科学技術研究開発機構に、固体物理学研究部門の山浦淳一さん(研究員)が東京大学に、それぞれ転出されました。新しい職場・立場でのますますの活躍を期待しています。

はじめに

今回は放射光科学第二研究系の担当で、構造生物分野のクライオ電子顕微鏡（クライオ電顕）に関する話題です。約1年半前にクライオ電顕実験棟が建設され、昨年度には300 kVのクライオ電顕も導入されました。単粒子解析を行うための基本的な設備は揃ったといえます。そこで今回は、新しいクライオ電顕実験棟（図1）や、KEKで進められているクライオ電顕関連の研究状況を紹介します。

クライオ電顕実験棟

KEKに最初に導入されたクライオ電顕は200 kVのTalos Arctica（Thermo Fisher社）でした。当時の構造生物実験準備棟にはクライオ電顕を設置するスペースはありませんでしたので、SuperKEKBリングの内側にあるCOI棟に間借りしていました。温度管理等のためにCOI棟の内部にプレハブを建設し、良い環境で測定ができていたのですが、生化学実験室から遠いなど、実験上の不都合もありました。また、ユーザーの皆様にとっても生化学実験と組み合わせた実験がやりにくい、構造生物学研究センターの主施設から遠いなどの不便がありました。今回、構造生物実験準備棟の向かいにクライオ電顕実験棟が建設されたこ

とで、利便性が大きく改善されました。新しく建設された実験棟には、COI棟から移設された200 kVと300 kV（Titan Krios G4, Thermo Fisher社）の2台クライオ電顕が設置されていますが、これ以外にもクライオ電顕実験（単粒子解析実験）のサンプル調製のための設備が充実しています。生化学実験室（クライオ電顕実験室）は大きなスペースをとっており、外部からの研究者を受け入れることも可能です（すでに、長期滞在して実験している方もいらっしゃいます）。また、SPR, ITC, SEC-MALS, DLS, CD, Mass Photometryなどの装置を備えた分析機器室もあり、こちらも近隣の大学や研究所からのユーザーを受け入れ始めています。また、セミナーなども開催できるデータ解析室、電顕のデータや実験ノートなどを格納するためのデータ保存室も備えており、様々な用途に対応できるようになりました。これらの施設は、クライオ電顕や放射光のユーザーに広く開放していきたいと考えています。今後、これらの施設の利用に関しての決まりなどを整備していく予定です。

クライオ電顕実験棟の建設後、2022年の年末には300 kVのクライオ電顕が導入されました。これまでKEKの200 kVクライオ電顕で十分なデータが取得できない場合は、他施設の300 kVクライオ電顕をご紹介させていただいていましたが、今後はKEKでも高分解能データを取



図1 クライオ電顕実験棟

得できるようになりました。何より、200 kV 電顕でスクリーニングを行い、良いグリッドをそのまま隣接する部屋に設置されている 300 kV のクライオ電顕に持っていきけるようになり（もちろん、300 kV クライオ電顕が利用できる日であればですが）、一連の測定を全て KEK で行えるようになったわけです。

また、以前 AWS との協力関係が始まった旨をお知らせしましたが（PF NEWS Vol 40, No. 2, 2022）、クラウド上の解析環境である GoToCloud の開発も順調に進んでいます（<https://www2.kek.jp/imss/sbrc/result/media/2022/10/251241.html>）。現状は、クライオ電顕を用いた化合物スクリーニングの高分解能構造解析が全自動で計算できるシステムを構築し、まずは（内部的な）利用を開始しているところです。少しずつユーザーの皆様にも使っていただけるようにしていけると思います。ご興味のある方はご一報いただければと思います。また、我々独自の On-the-fly システム（GoToFly）も開発しており、これは順調に稼働しています。これにより、以前は全てマニュアルで行われていたデータ測定のコオリティチェックのための解析が全て自動で行えるようになりました。また、レポート作成機能を備えており、現在ユーザーの皆様測定後にお送りしているレポートは、この機能を利用したものです。

Micro-ED に関しても少しずつではありますが、国内の様々な方のご協力をいただき解析が可能になってきました。こちらは、まだ正式な形でユーザーを受け入れているわけではありませんが、特に低分子の微小結晶を用いての解析が可能で、成果も出始めています（例えば、JACS, <https://doi.org/10.1021/jacs.3c04710> (2023)）。こちらは、タンパク質結晶の解析は行っていませんが、新しいユーザーの開拓や将来に向けた分野を超えた連携という観点からも、推進していこうと考えています。

このように昨年度に大きく環境が変わったわけですが、今年度の9月28日（木）と29日（金）には、新しいクライオ電顕実験棟と300 kV のクライオ電顕のお披露目として、2日間のシンポジウムをPF研究会として開催する予定です。現在、鋭意プログラムを作成中で、近いうちに詳細を皆様にお知らせできるかと思えます。将来に向けて、できる限り若い皆さんに話をしてもらおう会にしようと考えていますので、奮ってご参加下さい。また、これと合わせてKEKのクライオ電顕のユーザーミーティングを開催する予定です（29日）。

KEKのクライオ電顕を利用しているユーザー数も、現在ではアカデミアと企業を合わせると50グループ近くになっています。クライオ電顕も2台に増えました。最大限、ユーザーの皆さんのサポートを続けていきますが、それと同時に早くクライオ電顕の利用も放射光ビームライン利用のような形態、つまりユーザーが自律的にデータを測定し解析できるような形態にしていく必要があります。また、大学共同利用機関として、ユーザーと共同での様々な開発研究を行っていく必要もあります。今後、徐々に新しい体制に移行していく必要性を感じていますので、ユーザーの

皆様のご理解とご協力をよろしくお願いいたします。

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。その名の通り放射光の利用が中心なのですが，4種類の量子ビームを持つ物構研の強みを活かして，複数のプローブを組み合わせた，いわゆるマルチプローブ利用研究を展開しています。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。

薄膜の元素分布，化学状態，磁気状態の深さ分解分析

PFにおいて開発した軟X線領域の深さ分解XAS(XAFS)/XMCD法は，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，XMCDを用いれば，スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離して求めることができ，磁気異方性に関する重要な情報が得られます [例えば，K. Amemiya and K. Sakata, Phys. Rev. B **106**, 134424 (2022)]。一方でXASは，元素分布を調べるのにはあまり適していないため，薄膜の構造（深さ方向の元素分布）がわかっていないと，深さ分解分析の精度が大幅に低下してしまいます。また，ナノメートルを切るような深さ分解能を実現するには，検出深度（シグナルが1eまで減衰する深さ）を1ナノメートル付近で変化させる必要があります。したがって，例えば表面からの深さ10ナノメートルの部分に対して，ナノメートルを切る分解能を実現することは，ほぼ不可能です。したがって，磁性薄膜の上に保護層や電極をつけてしまうと，磁性薄膜の部分の深さ分解能が低下してしまい，十分に有用な情報が得られなくなります。

これらの長所・短所をもつ軟X線深さ分解XAS/XMCDと相補的な手法として，反射率法を用いた研究を進めています。薄膜の構造を調べるには硬X線反射率が多く用いられますが，磁気モーメントの深さ分布も調べるとなると偏極中性子反射率法が有効です。反射率法は表面付近だけではなくある程度深いところにある界面も含めて，高い深さ分解能で分析が可能のため，深さ分解XAS/XMCDでは難しい，いわゆる埋もれた界面の分析に適しています。一方で中性子反射率は，化学状態に対しては鈍感なため，X線で得られる情報と組み合わせることが重要です。将来的にはさらに，最表面付近の原子配列が調べられる低速陽電子回折や，逆にもっと深いところで深さ分解ができるミュオンを用いた分析などを組み合わせて，マルチ深さスケール・マルチモーダルで薄膜研究を展開していきたいと考えています。

水分解触媒における酸素，水素の状態の観察

水を原料とする水素発生は，クリーンなエネルギー媒体として期待される水素の製造手段の一つであり，その効率を高めるための触媒が注目されています。典型的な水素発生は電気化学反応（水の電気分解）によって行い，対となる水素発生電極と酸素発生電極のそれぞれに，金属をベースにした触媒が用いられています。この反応の機構を探るために，最近開発した「蛍光収量波長分散型軟X線吸収分光法」[K. Amemiya *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **91**, 093104 (2020)]を固液界面に適用し，電気化学反応中の触媒表面（固液界面）のリアルタイム観察を実現しました [K. Sakata and K. Amemiya, Chem. Lett. **50**, 1710 (2021)]。この手法を用いると，軟X線吸収スペクトルを数秒ごとに連続測定できるので，我々はまず，反応全体の効率を制限していると言われている酸素発生用の触媒に着目し，CoやRuの酸化物からなる触媒に対して，電気化学反応中の表面を，電位を掃引しながらリアルタイムで観察しました。その結果，反応中間体の一つと考えられる酸素種が，ある特定の電位でのみ出現する様子を観察することに成功し，反応機構に迫る有用な情報が得られると期待しています [K. Sakata and K. Amemiya, submitted]。

一方で水素発生側についても同様の研究を進めたいのですが，残念ながらX線吸収分光では水素自体を観察することはできません。もちろん，水素以外の元素の測定はできるので，反応機構につながる何らかの情報は得られるのですが，肝心の水素の情報がなくては，物足りない感は否めません。そこで着目したのが，最近急速に応用が進んでいる，ミュオンを用いて水素の状態を調べる手法です。これは，物質中に存在する水素をミュオンで観察するわけではなく，打ち込んだミュオンから生成するミュオニウムを疑似的に水素とみなし，その挙動から水素の状態を調べるものです。まだ最初の測定を行ったばかりで，これからどんな結果が得られるか全くわかりませんが，放射光を用いた測定と組み合わせることで，これまでになかった新しい研究が展開できると期待しています。

人事異動

放射光科学第一，第二研究系の人事異動を報告します。10/1に，材料科学研究部門の研究員としてUY, Mayrene Allamさん，構造生物学研究部門のKEK日本学術振興会特別研究員として藤田雅也さんが，それぞれ着任されました。日本学術振興会の特別研究員は従来，KEKとの雇用関係はありませんでしたが，10/1の制度改訂によってKEKで直接雇用することが可能になりました。藤田さんは，2021年4月から特別研究員としてKEKで研究をされていましたが，今回改めてKEKの職員として採用されました。

はじめに

今回は放射光科学第二研究系の担当で、生体高分子の結晶構造解析の分野における解析の自動化に関して書いてみたいと思います。今回の内容はユーザーグループの集まりや、講習会で話している内容と被る部分もありますが、大切なことだと思っているので、書いておきたいと思います。

測定の自動化と解析の自動化

放射光実験における生体高分子の結晶構造解析分野においては、測定の大部分が自動化されており、人の手を殆ど介することなく高精度のデータ測定が可能になったことは何度か報告してきました。しかしながら、自動化されているのは測定装置だけではありません。データを収集したらそれらを解析するわけですが、その解析過程に関しても優れたプログラムが出回っており、多くのプロセスがほぼ自動になっています。結晶構造解析の分野においては、収集した回折データを処理して構造解析の計算に供することができる形にまで処理することが必要になりますが、この部分もビームラインで測定をすれば、晶系、格子定数、消滅則、空間群の決定も含め自動で行われることになります。これは、PFでの生体高分子の結晶構造解析に限ったことではなく、世界の主要な放射光施設のビームラインにおいても標準的な機能です。このような自動化は構造生物学者の手間を省き仕事の効率を上げるのみならず（徹夜実験に続いて徹夜でのデータ処理などは過去の遺物となりました）、構造生物学を専門としない生化学者や分子生物学者にも構造解析の道を拓いたわけで、構造科学がライフサイエンス分野に浸透していく助けになっています。もちろん、全てを自動解析に任せてしまうのはいかがなものか、という向きもあるかとは思いますが、このような進歩の仕方はライフサイエンスとしては一般的なものです。例えば、一昔前にはDNAのシーケンスは各研究室で実験を行うのが一般的でしたが、現在では多くが外注で、どのようにシーケンスが行われているかに関しては、特別な場合を除き気にする人はいないでしょう。問題は、このようなプログラムを開発する研究者（グループ）とそれを使うユーザー（一般的な構造生物学者）が分離してしまうことによって、理論を真面目に学ぶ人が少なくなり、結晶学のレベルが全体として下がってしまうことです。すると、次世代のプログラム開発などを担う人材の不足や、得られた結果に対する理解が不十分になるなどの問題が生じてきます。これは、結晶構造解析に限ったことではなく、近年発展が目覚ましいクライオ電顕による単粒子解析でも同じことです。その結果、解析の過程で生じるトラブル（というか困難）にユーザーが弱くなってきていることも事実です。それでも、PFのみならず世界中の放射光施設で多くの結晶構造解析が以

前にも増した勢いで進められているのは、プログラムの高度化が非常な速度で進んでいるためでしょう。プログラムの進歩により、以前は解析が難しかった様々な“トラブル”に対する自動的な対処が可能になっており、人の手（頭？）を借りることが減っていますし、ビッグデータやAIなどの活用が計算機によるトラブル対処を改善していくことは確実です。しかしながら、測定の質や結果は最終結果に影響を及ぼすわけですから、すべての過程に研究者が無関心もしくは無知で良いわけではありません。全員が詳細な結晶学の理論を学ぶ必要はないとは思いますが、それでも最低限の知識は身につけて欲しいものです。結晶構造解析の結果は座標という形で公的データベース（Protein Data Base (PDB)）に蓄積されていき、その結果を多くの研究者が利用することになるわけですから、構造解析する研究者の責任は大きいと言わざるを得ませんし、その自覚を持つことが大切です。そこで問題は、一般ユーザーは何をどこまで勉強すべきか、という点です。ライフサイエンスの分野では分業が進んではいるものの、それぞれの研究者が果たす役割は多く、利用する技術に関して全てを深く勉強するのは困難なことも事実です。ですから必要なことを明確に認識し伝えていくことは重要だと考えています。

構造生物学研究センターでは、BINDSプロジェクトを通じて多くの研究者に構造解析技術のトレーニングをしていますが、結晶構造解析の場合には最後の結晶学的精密化を共同研究者と一緒に進めていくことが多くなっています。これは、共同研究者に構造生物学的な手法を学んでもらいたいという我々の希望だけではなく、得られた座標の意味や限界を理解してもらいたいと考えているからです。結晶学的精密化を覚えるということは、得られた座標を使う時の注意点や限界を勉強するには良い方法だと思っています。座標を利用する際には、その信頼性や限界を知ることが必須なことですし、これらの知識はその後の実験計画や実験結果の解釈にも影響を及ぼすでしょう。研究において、得られた結果の限界を知るといのは当然のことではあるのですが、一旦座標になってきれいなグラフィクスを見せると、限界を超えて議論が進みがちで、注意が必要です。時代とともに、必要な知識や教育が変わっていくのは必然だと思いますが、初心者や構造解析に関わる研究者に対するトレーニングの内容を含め、信頼のおける結果を出す手助けし、その利用法に関しても伝えていければと考えています。

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。第二研究系では、12月1日付けでSBRCの安達成彦さんが筑波大の准教授に、1月1日付けでSBRCの加藤かざし

さんが筑波大の助教に、2月1日付けでSBRCの稲葉理美さんが北海道大学の助教として採用されました。また、第一研究系では、11月30日付けで研究員の藤津悟さんが任期満了につき退職されました。新しい環境での活躍を祈念いたします。