

負ミュオンによる非破壊同位体分析法の開発

Non-destructive isotope analysis using negative muon

工藤拓人¹、二宮和彦²、久保謙哉³、Patrick STRASSER⁴、篠原厚²、
濱田幸司⁴、反保元伸⁴、三宅康博⁴

1 阪大理、2 阪大院理、3 国際基督教大、4 KEK-MSL/J-PARC

負ミュオンは負の電荷と電子の約 200 倍の質量を持つ粒子であり、原子に捕獲されるとミュオン原子を形成する。捕獲された負ミュオンはオージェ電子または特性 X 線を放出し、ミュオン原子の高い励起状態から 1S 軌道へと遷移していく。ミュオン特性 X 線は高エネルギーで透過力が高いため、ミュオン特性 X 線を用いた元素分析法の開発が進んでいる[1]。

ミュオン 1S 軌道は原子核の非常に近くに存在し、強い同位体効果によりミュオン特性 KX 線のエネルギーは同位体により変化する。また、一部の負ミュオンは 1S 軌道から原子核に吸収され、一つの陽子が中性子に変換されミュオンの質量エネルギーが原子核に与えられる。結果として生成する励起核からは γ 線が放出される[2]。同位体によって異なるエネルギーを持つミュオン特性 KX 線や γ 線を用いることで、ミュオンによる非破壊の元素分析法に同位体分析という新たな特性を付加することが可能であると期待される。

本研究では、ミュオンによる非破壊同位体分析の実用化のために、同位体比の変動が地球科学や考古学で重要な鉛に注目し、鉛試料に負ミュオンを照射しミュオン特性 X 線の測定を行った。さらにミュオンが原子核に吸収された後に生成する不安定な原子核から放出される γ 線についても測定した。実験は J-PARC の MLF 棟の D2 ビームラインで行った。照射試料には 4 つの安定同位体を持つ天然同位体比(^{208}Pb :52.4%, ^{207}Pb :22.1%, ^{206}Pb :24.1%, ^{204}Pb :1.4%)の鉛試料と ^{208}Pb 濃縮同位体試料(^{208}Pb :99.57%, ^{207}Pb :0.35%, ^{206}Pb :0.01%, ^{204}Pb :0.07%)を用いた。鉛のミュオン K α 線のピークには明確な同位体シフトが見られ、その X 線強度比より鉛試料の同位体比を ^{208}Pb :51.5 \pm 5.8%、 ^{207}Pb :24.5 \pm 5.4%、 ^{206}Pb :22.2 \pm 4.8%と決定した。また ^{208}Pb 核の負ミュオン捕獲によって生成する励起状態の ^{207}Tl の γ 線を観測し、その強度より ^{208}Pb の同位体比を 49.9 \pm 5.9%と決定した。どちらも天然同位体比に近い値になり同位体分析法の基礎データを得ることができた。

[1] K. Terada et al., Sci.Rep.,4 (2014) 5072

[2] D.F.Measday,Phys.Rep.,354(2001)243

加熱CO₂分子を標的とした光電子スペクトルの状態帰属 Assignments of VUV photoelectron spectra for hot-CO₂ molecules

菱山直樹¹、田中祐樹¹、小田切丈¹、足立純一²、星野正光¹

1 上智大理工、2 KEK-PF

二酸化炭素(CO₂)分子は、ボルツマン分布を考えると、室温では分子全体の約92%が振動基底状態であり、残りの8%が振動励起状態となる。一方、800 K程度の高温下では、振動基底状態分子の割合は約50%まで減少し、それ以外が振動励起状態となることから、加熱により振動励起されたCO₂分子の光電子スペクトルは、振電相互作用のため、従来測定されてきた室温における振動基底状態のスペクトルとは異なる形状を示すことが期待される。そこで本研究では、真空紫外線領域において、加熱により振動励起されたCO₂分子の光電子スペクトルを測定することで、新たにイオン状態の帰属を行ったので報告する。

実験は、フトンファクトリーBL20Aにて行われた。CO₂分子の加熱には、当研究室で開発された分子加熱用ガスセルを用いた。ステンレス製ガスセルの周囲に、シース線ヒーターが密に巻き付けられ、抵抗加熱によりガスセルの温度を制御する。温度は、ガスセルに設置された熱電対により常時測定されている。また、光電子スペクトルの測定には、高分解能電子分光装置 SCIENTA R4000を用いた。

光子エネルギー約21 eVにおいて、室温(約300 K)と高温(約600 K)で測定されたCO₂分子の真空紫外光電子スペクトルには、温度効果による差が明確に観測された。特に、高温で測定された光電子スペクトルには、室温で観測されるピークの高運動エネルギー側にテールとして温度効果が見られた。

イオン基底状態である $(1\pi_g)^{-1}\tilde{X}^2\Pi_g(v'_1 v'_2 v'_3)$ 遷移については、スピン軌道相互作用によるエネルギー分裂、Renner-Teller効果、および過去の帰属[1, 2]を考慮してスペクトルの再帰属を行った結果、変角振動始状態(0 1 0)からの遷移に加え、(0 2 0)からの遷移が高温で協調されていることが分かった。また、第二励起状態である $(1\pi_u)^{-1}\tilde{A}^2\Pi_u(v'_1 v'_2 v'_3)$ 遷移については、対称伸縮振動励起状態の脱励起過程に起因する構造が高温において新たに帰属された。詳細は当日発表する。

参考文献

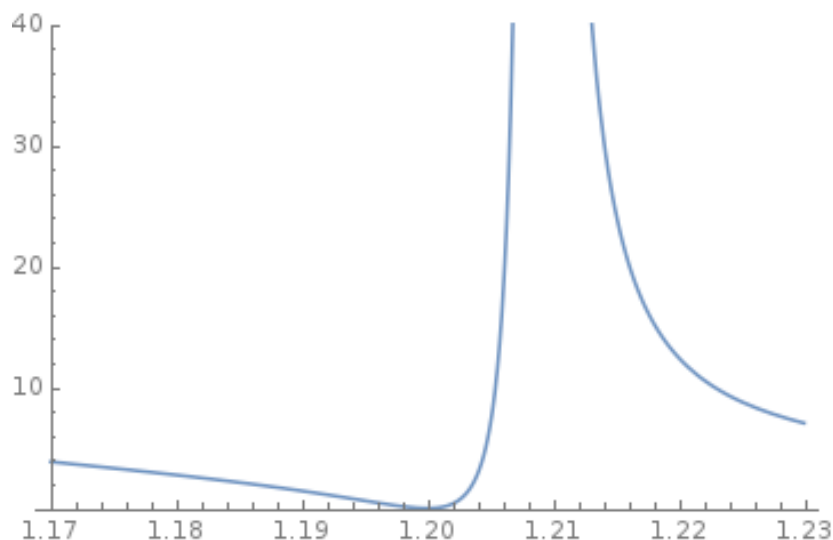
- [1] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol. II)", (van Nostrand, New York, 1945).
- [2] P. Baltzer et al., J. Chem. Phys. 104, 8922, (1996).

散乱実験のより直感的な理解のための古典 Fano 共鳴

Fano Resonance in Classical Physics for Experimentalists

飯澤 正登実, 小杉 聡, 小池 文博, 東 善郎
上智大学

共鳴とは、外力によってあるシステムを振動させるとき、外力の特定の周波数成分が大きな振幅を引き起こす現象を指す。ごく単純な系、例えば調和振動子一つのシステムでは、〈外力の周波数〉 vs. 〈系の振幅〉のグラフのピークは一つで、その分布はコーシー分布を持つ。しかし鋭いピークを持つ(周波数依存性が高い)共鳴と周波数依存性が低い共鳴を併せ持つ周波数帯を持つ系では、その周波帯に Fano 公式で表されるピークの形をした共鳴曲線が現れる。これは、Ugo Fano が離散状態と連続状態を併せ持つ系の議論をする際に特に注目された現象であったため、昨今まで量子力学的現象であるかのように捉えられるのが一般的であった。しかしごく単純な古典系でも同様の現象があることが、ごく一部の識者のみならず [F. Koike D 論 1975]、近年は一般に認知されるようになった (例えば [Yong S Joe 2006] [D. M. Riffe 2011] [S Satpathy 2012] [Taushif Ahmed 2012] [Bo Lv 2016])。しかし、いずれも Fano Profile の式の導出には至らず、また式中に現れる Fano parameter の物理的意味は古典系の話をしている各論文では指摘されていない。本稿では [F. Koike D 論 1975] や「しょうとつ」第 2 巻第 2 号 [島村 勲 2005]「しょうとつ」第 9 巻第 2 号 [島村 勲 2012] や「高木秀一先生メモリアルシンポジウム」における島村 勲先生の講義を踏まえ、古典系の Fano 共鳴を定量的に定式化する。



多電子同時計測による分子の多重 Auger 崩壊の研究

Multiple Auger decay in molecules studied with a multielectron coincidence method

金安達夫¹, 小田切丈², 中川心陽², 谷口卓郎², 増子亮平³,
田中宏和⁴, 足立純一⁴, 彦坂泰正⁵

¹SAGA-LS, ²上智大理工, ³新潟大院, ⁴KEK-PF, ⁵富山大

軽元素からなる原子分子の内殻イオン化状態は主として Auger 電子放出によって脱励起が進行する. Auger 遷移については多重 Auger 過程における電子相関や内殻励起状態における超高速分子解離との競合など原子分子物理的な興味に基づく多くの研究のみならず, 汎用的な元素分析法としての応用も広く知られている. しかしながら簡単な原子や分子についても Auger 電子スペクトルに現れる構造を詳細に理解し, さらにには複数電子が放出される過程まで含めて Auger 遷移の全貌を把握することは難しい. これは Auger 遷移の始状態には単純な内殻空孔状態だけでなく, 外殻電子が同時に励起・イオン化(shake-up/off)された多様なサテライト状態が含まれ得ることと, 通常の電子分光法では多重 Auger 過程の寄与は連続的なエネルギー分布として電子スペクトルに重畳されることによる.

我々は簡単な分子の Auger 過程の全貌を解明することを目的として多電子同時計測を用いた研究を軟 X 線ビームライン BL16A で進めている. 多電子同時計測には電子の捕集効率に優れる磁気ボトル型電子エネルギー分析器を用いている. 実験中 PF リングはハイブリッドモードと呼ばれるフィリングパターンで運転されおり, 孤立バンチが生成する放射光を回転式のパルスセクターで選別し, 多電子計測のトリガーとなる繰り返し 146 kHz のパルス光を得ている. O₂ 分子を対象とした測定[1]では, 始状態を弁別した上で最大三つの Auger 電子が放出される過程までエネルギー情報を抽出することに成功した. さらに N₂ 分子の Auger 過程[2]との比較によって, O₂ 分子の shake-up 状態からの Auger 遷移の特徴は開殻構造を考慮した簡単なモデルで定性的に説明できることがわかった. また同様の測定を CO や CO₂ についても行い, shake-up 状態からの多重 Auger 過程の観測に成功した. 講演では多重 Auger 過程の研究成果に加えて, パルスセクターで切り出した光の特性についても簡単に報告する.

[1] T. Kaneyasu et al., J. Chem. Phys. **147** (2017) 104304.

[2] T. Kaneyasu et al., J. Phys. B **41** (2008) 135101.

しきい光電子源を用いた
超低エネルギー電子-HD 衝突全断面積の測定
The measurements of the total cross sections for
ultra-low energy electron scattering from HD
employing the threshold electron source

奥村 拓馬¹、赤坂 博史¹、江尻 智一¹、穂坂 綱一¹、北島 昌史¹、
小田切 丈²、星野 正光²

1 東工大院理工、2 上智大理工

本研究グループでは、放射光を用いて生成したしきい光電子を電子源とする電子衝突実験装置を開発し、フィラメントからの熱電子を電子源とする従来の実験では実現困難な超低エネルギー領域での電子衝突全断面積の測定を行ってきた[1-4]。100 meV を下回る超低エネルギーにおける電子衝突では、入射電子と標的分子の振動・回転運動が強く相互作用し、標的分子の原子核の運動が電子衝突断面積に大きな影響を及ぼすことが期待される。本研究では、最も簡単な分子である水素の同位体の HD を標的とし、低エネルギー領域の電子衝突全断面積上に現れる同位体効果の探索を行った。

実験は PF-BL20A で行った。光イオン化セル中の Ar にそのイオン化ポテンシャルと等しいエネルギーの放射光 ($h\nu = 15.76$ eV) を照射し、放出されたしきい光電子を浸み出し電場で捕集し、これを電子源として超低エネルギー電子ビームを生成した。生成した電子ビームを標的ガスを満たした衝突セルに照射し、透過電子ビーム強度を標的数密度の関数として測定することで、透過減衰法により電子衝突全断面積を決定した。

本研究では、およそ 20 meV から 20 eV の広いエネルギー範囲に渡って、HD の電子衝突全断面積を測定することができた。これまで HD の電子衝突全断面積の報告はほとんどなく、Ferch et al.[5] が 2 eV 以下のエネルギーにおいて H₂, D₂, HD の間の断面積値には実験誤差以上の差異は見られなかったと報告しているのみである。衝突エネルギー 2 eV 以上の領域の全断面積を測定したのは本研究が初である。HD の電子衝突全断面積における同位体効果を調べるため、H₂, D₂ の電子衝突全断面積を測定し、HD の全断面積と比較したところ、特に衝突エネルギー 3 eV 近傍の形状共鳴の領域において、断面積絶対値に有意な差があることが分かった。

[1] M. Kurokawa et al., *Phys. Rev. A* **82**, 062707 (2010)

[2] M. Kurokawa et al., *Phys. Rev. A* **84**, 062717 (2011)

[3] K. Shigemura et al., *Phys. Rev. A* **89**, 022709 (2014)

[4] M. Kitajima et al., *Eur. Phys. J. D* **71**, 139 (2017)

[5] J. Ferch et al., *J. Phys. B* **13**, 1481 (1980)

H(2p)原子を生成する H₂S 分子の 2 電子励起状態: H₂O 分子との比較

Doubly excited states of H₂S resulting in H(2p) formation: Comparison with H₂O

穂坂綱一¹, 鳥塚祐太郎¹, 南崎開¹, Philipp Schmidt², Andre Knie²,
Arno Ehresmann², 小田切丈³, 北島昌史¹, 河内宣之¹

1 東工大, 2 カッセル大, 3 上智大

分子軌道法の根幹である独立電子モデルの下では、2 電子励起状態の存在により inner-valence band は outer-valence band と比べて複雑な構造を示す(CH₄[1], NH₃[2], H₂O[3])。この事は、独立電子モデルの破れ、即ち、強い電子相関の存在を示している。本研究では、電子構造が H₂O と良く似た、H₂S の 2 電子励起状態を調べた[4]。

2 電子励起状態は、電子的束縛状態と連続状態の重ね合わせ状態であり、解離原子からの蛍光光子の検出により、その束縛成分のみが分離、観測される。一般的な真空紫外光子検出器を用いると、2 電子励起 H₂O 分子からは、H(2p)原子由来の Lyman- α 光子のみが検出される[2]。しかし、H₂S の場合には、Lyman- α 光子に加え、励起 S 原子由来の蛍光も検出され両者を区別する必要がある。我々は、検出効率の蛍光波長依存性が異なる 2 つの光子検出器を組み合わせ、Lyman- α 光子放出断面積のみを抽出した。この実験は PF の真空紫外ビームライン BL-20A で行なった。また、いくつかの励起光子エネルギーで、蛍光波長分散法による Lyman- α 光子放出断面積測定も併せて行い、我々の抽出法の妥当性を検証した。後者の実験は BESSY II の U125-2 で行なった。

得られた H₂S の Lyman- α 光子放出断面積は H₂O よりも複雑な構造を示した。この複雑なスペクトルをフィッティングによりピーク分離し、8 つの超励起状態を見出した[3]。そのうちいくつかは 2 電子励起状態である。H₂O と H₂S の 2 電子励起状態を比較して議論する。

[1] H. Fukuzawa et.al., J. Phys. B **38** 565 (2005).

[2] L. Ishikawa et.al., J. Phys. B **41** 195204 (2008).

[3] M. Nakano et.al., J. Phys. B **43** 215206 (2010).

[4] K. Hosaka et.al., to be submitted.

回転状態を制御した水素分子2電子励起状態の H(2p)原子生成断面積

Cross sections for the formation of H(2p) atom of rotationally controlled doubly excited states of H₂

阿部悠太¹, 小田切丈¹, 大類卓¹, 白鳥貴久¹, 海田正司¹, 谷口卓郎¹
榎本圭太¹, 谷内一史², 熊谷嘉晃², 穂坂綱一², 北島昌史², 河内宣之²

1 上智大理工, 2 東工大院理工

分子多電子励起状態は電子連続状態に埋もれた状態であり、その生成と崩壊のダイナミクスは衝突物理において興味深い研究対象である。本研究では、水素分子の $Q_2^1\Pi_u$ 2電子励起状態の光解離で最近示唆された非断熱遷移[1,2]に対する詳細な知見を得る目的で、分子回転を制御した水素分子に対する光解離断面積を2電子励起状態領域にて測定した。水素分子の始状態回転準位を制御することで、選択則に基づき光励起後の二電子励起状態の電子状態対称性を制限できる。その結果、非断熱遷移に関与する電子状態に変化を与えることができ、断面積に始状態の回転状態依存性が現れる可能性がある。

実験は、KEK-PF の BL-20A で行った。極低温環境と磁性体触媒を利用したオルソ-パラ変換器にノルマル H₂ ガスを通すことでパラ H₂ ガスを生成させ、これを液体窒素によりガスセル内で冷却することで、ゼロ回転準位($J'' = 0$)のみの H₂ ガスとした。ガスセルに導入された H₂ ガスに BL-20A から真空紫外光を照射し、生成する Lyman- α 光子を検出した。Lyman- α 光子収量から入射光子エネルギーの関数として、始状態の回転準位 $J''=0$ の水素分子に対する H(2p)原子生成断面積 $\sigma_{J''=0}$ を求めた。また、ノルマル H₂ に対する測定を合わせることで、 $\sigma_{J''=1}$ も求め、これらの断面積を比較したところ、両者の断面積の大きさはよい一致を示した(図 1)。

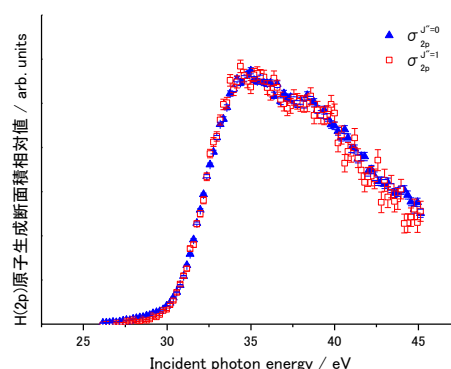


図 1. 回転準位 $J''=0$ と $J''=1$ の水素分子に対する H(2p)原子生成断面積 $\sigma_{2p}^{J''=0}$ 、 $\sigma_{2p}^{J''=1}$

[1] T. Odagiri *et al.*, Phys. Rev. A **84**, 053401 (2011)

[2] K. Hosaka *et al.*, Phys. Rev. A **93**, 063423 (2016)

**多電子同時計測による
N₂分子の共鳴2重 Auger 過程と分子解離の研究
Resonant double Auger decay and dissociation of
N₂ molecule studied with a multielectron coincidence
method**

谷口卓郎¹, 金安達夫², 小田切丈¹, 田中宏和³,
足立純一³, Pascal LABLANQUIE⁴, 彦坂泰正⁵
¹上智大理工, ²SAGA-LS, ³KEK-PF,
⁴Pierre and Marie Curie University, ⁵富山大

内殻電子の励起に伴う共鳴 Auger 過程では励起電子が緩和過程に参加する参与型と、参与せずに傍観者のように振る舞う傍観型があり、一般に後者の方が起こりやすいことが知られている。しかし、複数の電子を放出する多重 Auger 過程については、励起電子がどう振る舞うかはまだ十分な知見が得られていない。特に分子では、解離過程も競合し、ダイナミクスはより複雑であると予想される。本研究では、N₂分子の 1s 励起に伴う共鳴2重 Auger 過程について、ダイナミクスの詳細を明らかにすることを目的に、放出2電子の運動エネルギー相関を得た。

実験は、多電子同時計数に対して計数効率の高い磁気ボトルを用いた飛行時間型電子エネルギー分析器[1,2]を用いた。飛行時間により電子のエネルギーを分析するため、PF リングのハイブリッドモード運転における孤立バンチをパルスセクター[3]により切り出し、励起光として用いた。励起光の繰り返しは 146 kHz である。励起光のエネルギーを π^* 励起(N1s $\rightarrow\pi^*(v=0,1)$)または Rydberg 励起(N1s $\rightarrow 3s\sigma, 3p\pi$)に合わせ、それぞれの励起に伴う共鳴2重 Auger 過程における2電子の運動エネルギー相関を測定した。

本研究の結果から、電子的な緩和が完結する前に分子解離し、解離フラグメントとして超励起窒素原子 N**を生成するような段階的2重オージェ過程が起こることが明らかとなった。特に 1s \rightarrow Rydberg 軌道(3s $\sigma, 3p\pi$)に伴う過程では、N**の自動イオン化により放出される電子のエネルギーとして、4~18 eV が観測され、 π^* 励起の場合よりも高い内部エネルギーの N**が生成していることが明らかになった。また、Rydberg 励起の場合と π^* 励起の場合では、N**に解離する一価イオン中間状態 N₂⁺の内部エネルギーが異なることが分かった。

[1] Y.Hikosaka *et.al.*, Phys. Rev. A **93** (2016) 063412

[2] T.Kaneyasu *et.al.*, J. Chem. Phys. **147** (2017) 104304

[3]足立純一 他, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, ポスター255U

コヒーレントライマン α 光の強度測定の現状

Intensity-measurement of coherent Lyman- α radiation

中村惇平¹, 斎藤徳人^{1,2}, 足立泰平¹, 大石裕¹, パントアンバダット¹,
池戸豊¹, 牧村俊助¹, ストラッサーパトリック¹, 下村浩一郎^{1,3}, 藤森寛¹,
和田智之^{1,2}, 三宅康博¹

1 KEK 物構研, 2 理研光量子工学, 3 阪大 RCNP

J-PARC, MLF, U line は超低速ミュオンを生成するビームラインである[1]。超低速ミュオンは水素状原子ミュオニウム(Mu , μ^+e^-)の共鳴イオン化でつくられ、 Mu の $1S \rightarrow 2P$ 励起に波長 122.09 nm のコヒーレントライマン α 光(25 Hz, 幅 2 ns)が用いられる。ライマン α 光はクリプトンを用いた二光子共鳴四波混合で生成される[2]。ライマン α 光のパルスエネルギー(強度)は従来一酸化窒素(NO)のガスセルで測定されていた[3]。これは、ライマン α 光付近にしか断面積のない NO ガスの平行平板の電離箱で、測定原理は 1 光子が 1 分子をイオン化する事である。従って、信号の電荷量はライマン α 光強度に比例するはずだが、窓材での減衰等を踏まえた比例係数が必要と知られていた。また、絶対強度の評価には他の検出器との比較が必要と指摘されていた。

これに対し私たちは、シリコンフォトダイオード(Si-PD)で測定するため、課題だった背景光を除去する真空チェンバーを導入した[4]。測定のトレーサビリティを確保し、ライマン α 光強度として Mu 生成標的近くで 3.7 $\mu\text{J}/\text{pulse}$ という大強度が得られた[2]。一方で、 NO ガスセルは長時間測定に適しており、状態のモニターに使われた。そこで、本件では Si-PD と NO ガスセルの測定を比較し、 NO ガスセル測定の解析のため上記比例係数を求めようとした。結果として一定の比例係数が得られず、当初測定精度の問題かと思われた。しかし最近の一連の測定で図 1 の結果を得た。グラフは NO ガスセルの信号が Si-PD 信号つまりライマン α 光強度の 1/2 乗に比例する事を示していた。ライマン α 光の高い安定性[2]と広いエネルギーレンジでの測定により 1/2 乗の関数形が明らかになった。超低速ミュオン個数はほぼ NO ガスセル信号の 2 乗に比例しており、本件の結果はミュオニウムイオン化収率がライマン α 光強度に比例する事も示している。

[1] 足立泰平ら めそん No.44 (2016) p.4-6
[2] N. Saito et. al., Opt. Express 24 7 (2016) 007566
[3] P. Bakule et. al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 266 (2008) 335-346

[4] J. Nakamura et. al., JPS Conf. Proc. 2 010108 (2014)

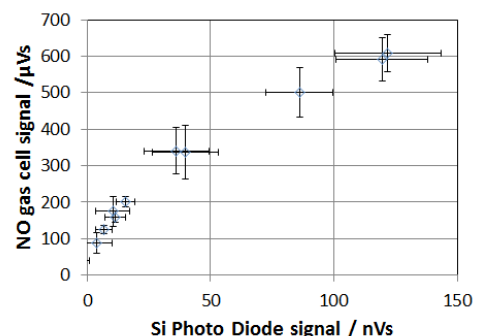


図 1: ガスセルとフォトダイオードの信号の比較。1/2 乗に比例。

大強度ミュオンビームを用いたミュオン原子ビーム取り出し The extraction of muonic atom beam by using high intensity negative muon beam

吉田剛^{1,2}、二宮和彦²、稲垣誠²、青木順²、豊田岐聡²、河村成肇³、
三宅康博³、篠原厚²

1 KEK-放射線科学センター、2 阪大院理、3 KEK-ミュオン

原子系に負ミュオンを持つミュオン原子は、ミュオンにより核電荷が強く遮蔽されるために、原子番号が1小さい $Z-1$ 原子に近い性質を持つと考えられている。実際にミュオン原子の X 線のエネルギーは $Z-1$ 原子に近いことが実験的に報告されているが、ミュオン原子が実際にどのような化学的性質を持つかについては知られていない。我々は、ミュオン原子の化学的性質を調べるために、ミュオン原子が化学反応を起こした際に発する光の観測を計画している。化学反応由来の微弱な発光を捉えるためには、電子等によるバックグラウンド成分が問題となると考えられる。そこで、本研究ではミュオン原子の化学反応観測に向けた第一歩として、ミュオン原子の単離(ミュオン原子ビームの生成)を目標とし、装置開発を行った。

原子によるミュオン捕獲からミュオン原子が形成される時、ミュオンの脱励起に伴うオーグ電子放出によりミュオン原子は多価の正イオンとなるので、形成直後のミュオン原子を電場で掃引すれば、孤立系のイオンビームとして取り出せると考えられる。ミュオンビームを真空中の薄膜ターゲットに照射し、ミュオンを捕獲し薄膜より飛び出したミュオン原子イオンを電極により加速、TOF 法を用いてミュオン原子イオンを分離、測定する手法を考案し、そのための装置を開発した。薄膜ターゲットには入手、取り扱いの容易さから PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を用い、検出には MCP を用いた。装置の予備評価として、薄膜へのレーザーによるアブレーションでイオンを発生、加速させる実験を行っており、この結果を用いて装置の最適化を行った。また、予備評価からは、ミュオン原子の質量 $0.1u$ を分別するのに十分な分解能を有することも確認できた。実際にミュオンビームを用いた試験では、ミュオン原子由来のピークこそ確認できなかったものの、ビーム強度の更なる向上により、ミュオン原子ビームが生成できることを示唆する結果が得られた。

銅系クレドネライト型酸化物 $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.10, 0.15$)の電子構造

Electronic structure of Cu-based crednerite oxides $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.10, 0.15$)

高橋謙太¹、大川万里生¹、保井晃²、池永英司²、奥田哲治³、
浜田典昭⁴、小野寛太⁵、齋藤智彦¹

1 東理大理、2 JASRI/SPring-8、3 鹿児島大工、4 東理大理工、
5 高工研 PF

CuMO_2 ($M:3$ 価金属)は、その多くがデラフォサイト型構造をとり、熱電材料やp型透明酸化物として応用が期待されている[1]。その中で CuMnO_2 は Mn^{3+} の電子配置が $[\text{Ar}] d^4$ のため Jahn-Teller 効果が生じ対称性が低下し、クレドネライト構造をとり [2]、光触媒[3]やマルチフェロイック物質[4]などの新規材料として注目されている。

近年我々は CuMnO_2 の電子構造研究を行い、価帯頂上は主に $\text{Mn } 3d$ が位置していると結論した。さらに $\text{Cu } 3p-3d$ 共鳴光電子分光では、 $E_B=13$ eVと $E_B=15$ eVにサテライトを観測した。さらに、それぞれ CuO と Cu_2O で報告されているものと一致おり、 CuMnO_2 においても電荷移動が生じていることを示した。今回、 CuMnO_2 系の異常な価数状態をより詳細に調べるため、 $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.10, 0.15$)の電子構造の研究を行った。Fig. 1 に $\text{Cu}_{1.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ の $\text{Cu } 3p-3d$ 共鳴光電子分光の結果を示す。 CuMnO_2 に比べ $E_B=12.45$ eV の Cu^{2+} サテライト強度が強く、 $\text{Cu}_{1.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ 内で Cu^{2+} が多く存在していることを確認した。

当日は、 $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.10$)の共鳴光電子分光及び硬 X 線光電子分光の結果も含めて、より詳細に価数状態の議論を行う予定である。

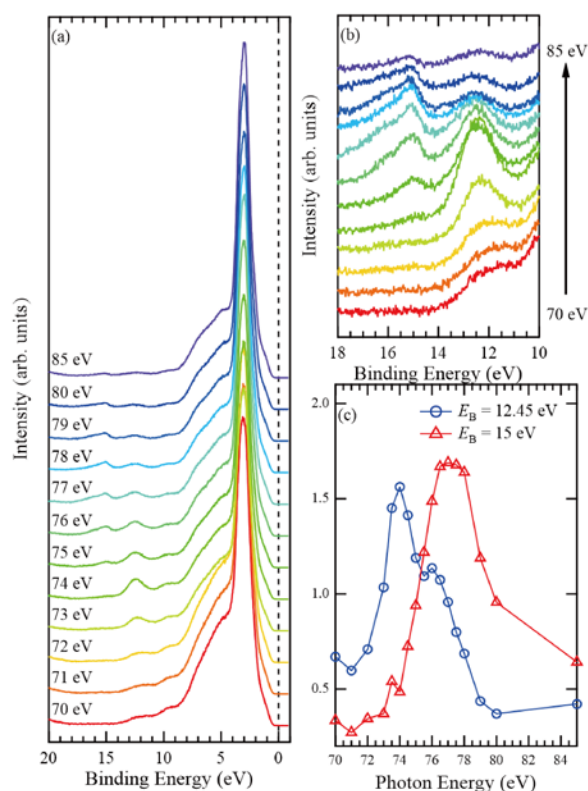


Fig. 1. (a), (b) $\text{Cu}_{1.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ の $\text{Cu } 3p-3d$ 共鳴光電子分光スペクトル. (c) $E_B=12.45$ eV, 15 eV における定始状態スペクトル.

[1] T. Okuda *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 144403 (2005).

[2] Hong-Ying Chen *et al.*, et al., Phys. Rev. B **87**, 195121 (2013).

[3] Y. Bessekhoud *et al.*, Int. J. Hydrog. Energy **28**, 43 (2003).

[4] A. Kurokawa *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. **14**, 2553 (2014).

T' 構造銅酸化物 $R_2\text{CuO}_4$ における磁性の段階的発達

Step-like Development of magnetism in T'-structured $R_2\text{CuO}_4$

鈴木謙介¹、浅野駿¹、岡部博孝²、幸田章宏²、門野良典²、藤田全基¹

¹東北大学金属材料研究所、²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

銅酸化物高温超伝導体は反強磁性モット絶縁体にホールまたは電子をドーピングすることで超伝導が発現する。磁性や超伝導の電子・ホール対称性は両者の関わりをミクロに理解するうえで重要である。比較の上で基準となるホールドーピング系母物質 La_2CuO_4 と電子ドーピング系母物質 $R_2\text{CuO}_4$ ($R = \text{Nd, Pr, Sm, Eu}$) は定性的に同じ磁性を示すと理解されてきた[1,2]。しかし、最近我々はミュオンスピン回転 (μSR) 実験から Eu_2CuO_4 において、中性子回折から決めた磁気転移温度 $T_N = 270 \text{ K}$ 以下の幅広い温度領域において動的な磁気揺らぎが残っており、静的な長距離磁気秩序が形成されるのは 110 K 以下であることを見出した。これは T_N 直下で明瞭な μSR スペクトルの振動が見られる La_2CuO_4 とは異なる振舞いである[3]。そこで我々は、この特異な磁性の発達の起源を明らかにするために、段階的磁気相関の発達が T' 構造銅酸化物の母物質に普遍的かどうかを Nd_2CuO_4 と Pr_2CuO_4 に対する μSR 測定で調べた。

as-sintered の Nd_2CuO_4 では $T_N = 270 \text{ K}$ 以下でミュオンスピン緩和の増大が見られた。スペクトルは小さい振幅の振動が見られたが主成分は指数関数型の緩和を示しており、動的に揺らいだ状態であることがわかる。さらに温度を下げると $110 - 150 \text{ K}$ で小さな振動は一度消失し、 110 K 以下で長距離秩序の形成を意味する明瞭なスペクトルの振動が現れた。これらの振舞いは定性的に Eu_2CuO_4 と同じであり、磁気状態の変化を特徴づける温度も変わらなかった。一方、as-sintered の Pr_2CuO_4 でも、 Eu_2CuO_4 や Nd_2CuO_4 よりも複雑な温度変化を示すものの、定性的に同じ振舞いとして理解できる結果であった。これにより、 Eu_2CuO_4 で観測された段階的な磁気相関の発達は T' 構造 $R_2\text{CuO}_4$ において普遍的であり、 Cu^{2+} スピンに由来する性質であるといえる。

[1] G. Shirane *et al.*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1613 (1987).

[2] Y. Endoh *et al.*, Phys. Rev. B **40**, 7023 (1989).

[3] Y. J. Uemura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1045 (1987).

ペロブスカイト型 Co 酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_3$ の電子構造

Electronic structure of perovskite cobalt oxides $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_3$

金井大輔¹、高柳亮平¹、中村拓海¹、大川万里生¹、小林義彦²、小野寛太³、
堀場弘司³、齋藤智彦¹

1 東理大理、2 東医大、3 KEK-放射光

ペロブスカイト型 Co 酸化物 ACoO_3 (A: rare earth) 中の Co イオンは、Co が 3 価となって $3d^6$ 低スピンの非磁性電子状態をとるため、結晶場分裂によるエネルギーの分裂幅とフント結合によるエネルギー利得の競合により、特異な磁性を示すことで知られている。その代表例が LaCoO_3 であり、半世紀以上に渡り研究されているが、その異常磁性の起源は未だ完全には明らかになっていない[1]。このような ACoO_3 の特異な磁氣的性質は Co $3d$ 電子に由来するものと考えられ、局在性の強い A サイトの $4f$ 軌道の磁氣的性質は孤立イオンのものとされて、Co $3d$ 状態との関連性はほとんど研究されてこなかった。しかし近年、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_3$ の磁化率はそのような単純な描像では説明できないことが報告された[2]。本系は $x \leq 0.4$ で温度に依存する Van Vleck 常磁性、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ で Curie-Weiss 的磁性を示す ($x=1.0$ では非磁性)。この磁性は $\text{Pr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AlO}_3$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{CoO}_3$ では確認できないことから、Y 置換に起因する O $2p$ 軌道を介した Pr $4f$ 軌道と Co $3d$ 軌道の混成の変化に起因すると考えられている[2]。

そこで我々は、Y 置換による電子状態の変化を明らかにするために Pr $4d-4f$ および Co $3p-3d$ 共鳴光電子分光を行った。図 1 に Pr $4d-4f$ 共鳴光電子分光によって得られた Pr $4f$ Partial DOS (PDOS) を示す。Y 置換により、構造 A と B の強度比に変化がみられることが分かる。当日は、これら構造の変化をより詳細に報告する。

Reference

- [1] T. Saitoh *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 4257 (1997).
[2] Y. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 104704 (2014).

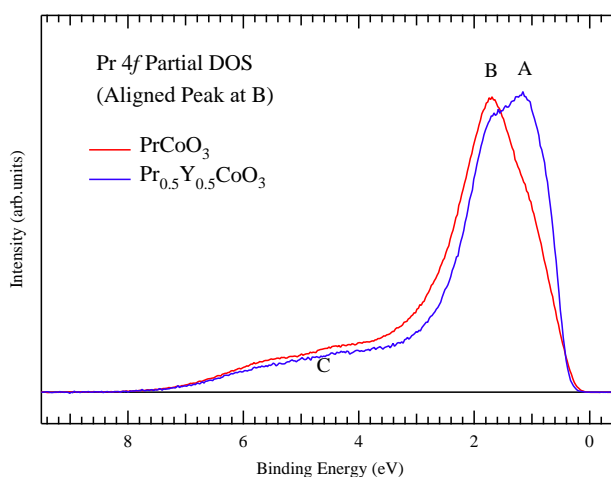


図 1. PrCoO_3 , $\text{Pr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{CoO}_3$ の Pr $4f$ PDOS

共鳴 X 線散乱による $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の秩序相の電子状態の研究

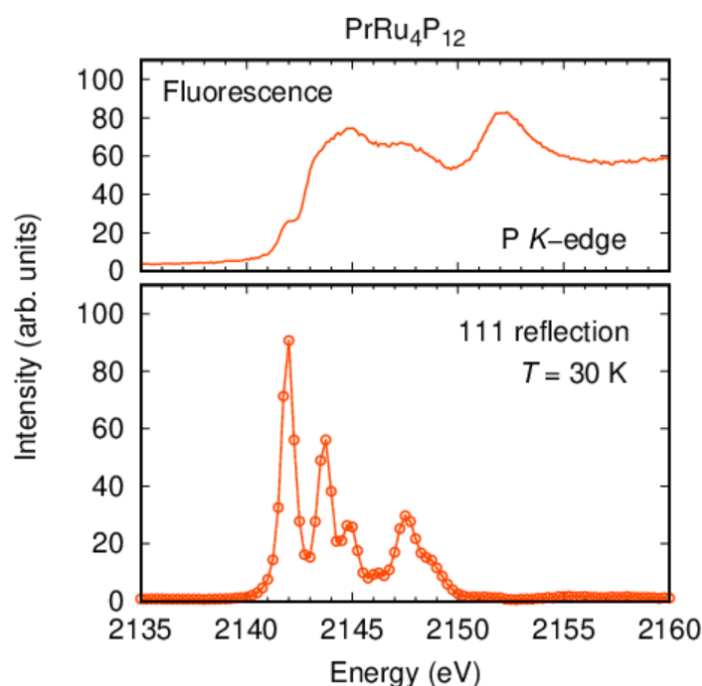
Unconventional order phase of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ studied by resonant x-ray scattering

中尾裕則¹、田端千紘¹、岩佐和晃²

¹KEK 物構研、²茨城大フロンティアセンター

充填スクッテルダイト MT_4X_{12} (希土類 M 、遷移金属 T 、プニクトゲン X) は、重い電子状態、金属・絶縁体 (MI) 転移、多極子秩序、超伝導といった多彩な物性を示し、盛んに研究されている。結晶構造は X_{12} の 20 面体の中の空間に M が充填されたカゴ状構造をもち、カゴを形成している X の p 軌道からなる分子軌道とカゴの中の f 電子が強い混成を示すのが特徴である。この p - f 混成の強さが1つのパラメータとなり、スクッテルダイトにおける多彩な物性が発現すると考えられている。 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は、 $T_M \sim 63$ K という比較的高温で MI 転移を示し、相転移の起源として反強多極子秩序、電荷密度波などが提案されている。また、中性子非弾性散乱[1]により非常に強い p - f 混成状態が観測され、電気伝導度と混成状態の変化との間の相関が注目されたものの、秩序状態に寄与する p 電子状態は直接には見出されていない。そこで軌道混成状態と秩序相の関係を明らかにするために、共鳴 X 線散乱による研究を開始した。

秩序相の元素選択的な電子状態の解明のために、秩序相で出現する 111 反射強度のエネルギー依存性を、Pr L_3 吸収端、P K 吸収端、Ru L_3 吸収端で観測した。右図に P K 吸収端近傍で観測したエネルギースペクトルを示す。P K 吸収端直上の 2142eV における信号強度は、非共鳴信号の約 100 倍もあり、極めて強い共鳴信号である。この結果は秩序相が、 p - f 混成状態に支配されていることを強く示唆している。



[1] K. Iwasa et al., Phys. Rev. B **72** (2005) 024414, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1930 (2005).

Si(111)面上に作製した CoFe_2O_4 の膜厚に依存した磁気異方性の変化

Thickness dependent change of the magnetic anisotropy of CoFe_2O_4 thin films

野中洋亮¹、若林勇希²、芝田悟朗¹、坂本祥哉¹、池田啓祐¹、池震棟¹、万宇軒¹、
鈴木雅弘¹、酒巻真粧子³、雨宮健太³、田中雅明²、中根了昌²、藤森淳¹

1 東大理、2 東大工、3 KEK-PF

Si ベースのスピンロニクスを実現する上で、スピン偏極した電流を Si に注入する技術は重要な要素である。最近、スピン偏極電流を発生させるスピンフィルターとして有望である CoFe_2O_4 (CFO)/ Al_2O_3 /Si(111)構造[1]が報告されたが、CFO/ Al_2O_3 界面に形成される磁気的なデッドレイヤーが性能向上の課題となっている。今回我々は、膜厚の異なる CFO/ Al_2O_3 /Si(111)薄膜(膜厚 $d = 11 - 1.4$ nm)において、角度依存 X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定(図 1 (a))を行った。測定では X 線入射角を固定して磁場角度 θ_H を変化させた。

図 1 (c)-(f)に XMCD スペクトルから求めた磁気モーメントの磁場角度依存性と結晶磁気異方性(MCA)が無い場合のシミュレーション結果を示す。膜厚の大きい試料ではシミュレーションは実験結果を再現せず、MCA を反映した差が存在する。この差は膜厚の小さい試料では消失しており、膜厚減少によって MCA が無くなっていることを示している。講演では、既報の CFO/ Al_2O_3 界面付近の陽イオンの分布の変化(図 1 (b)) [2]との比較についても議論する。

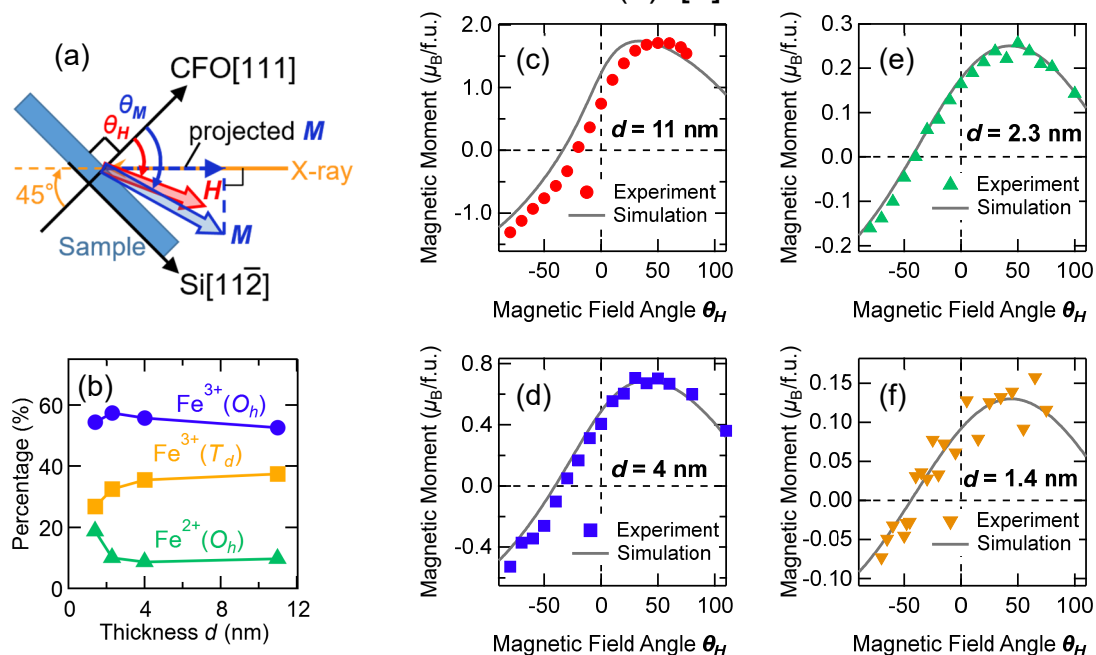


図 1. (a) 実験配置。(b) 膜厚による Fe 陽イオンの分布の変化[2]。(c)-(f) 磁気モーメントの磁場角度依存性と MCA が無い場合のシミュレーションとの比較。

[1] R. Bachelet et al., *CrystEngComm* **16**, 10741 (2014).

[2] Y. K. Wakabayashi et al., *Phys. Rev. B* **96**, 104410 (2017).

近藤絶縁体 $\text{SmB}_6(111)$ のトポロジカル表面電子状態 Topological surface states on Kondo insulator $\text{SmB}_6(111)$

大坪嘉之^{1,2}、山下雄紀²、C. Wang²、萩原健太²、湯川龍³、堀場弘司³、
組頭広志³、出田真一郎⁴、田中清尚⁴、宮本幸治⁵、奥田太一⁵、平野航⁶、
伊賀文俊⁶、木村真一^{1,2}

1 阪大生命、2 阪大院理、3 KEK-PF、4 分子研 UVSOR、5 広大 HiSOR、
6 茨城大理

バルク電子構造の対称性により分類されるトポロジカル物質に関する研究が近年極めて盛んに行われている[1]。なかでも強相関電子系においてトポロジカル物質を実現できれば、両者の特異な電子物性の共存および協奏効果による新たな電子物性の発現が期待される。近藤絶縁体は結晶内部(バルク)電子状態が低温で近藤効果により絶縁体化する物質であるが、一部の近藤絶縁体が同時にトポロジカル絶縁体となっている、トポロジカル近藤絶縁体(TKI)と称される物質相が近年提案され、注目を集めている[2]。

トポロジカル絶縁体の最も顕著な特徴の一つは、その結晶表面に必ず現れるバルク電子状態の対称性により保護された金属的な表面電子状態(トポロジカル表面状態:TSS)である。TKI 候補物質として知られる SmB_6 においてもその表面電子状態の観測が盛んに行われているが、そのほぼ全ては(001)表面において行われている[3, 4]。これは SmB_6 単結晶の劈開面が(001)のみであるためだが、観測された表面電子状態の解釈において TSS であるとする説[3]と通常の表面状態であり SmB_6 は TKI ではないとする説[4]が対立しており、議論が行き詰っていた。

本研究では近藤絶縁体の単結晶表面について、劈開ではなく超高真空下でのその場清浄化を用いることで一様かつこれまで得られていなかった(111)方位の SmB_6 単結晶清浄面を作製し、その表面電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)およびスピン分解 ARPES により観測した。得られた電子状態は表面ブリルアンゾーン上の時間反転不変運動量を1重に取り囲む奇数個の閉じたフェルミ面を形成しており、TSS において予測されるヘリカルなスピン偏極構造も示した。これらの結果から、 SmB_6 は TKI であると結論することができた。発表では本研究手法で得られた表面原子構造の詳細や、 SmB_6 が TKI であるという事実に基づいた(001)表面電子状態の解釈についても議論する予定である。

[1] Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010). [2] PRL 104, 106408 (2010).

[3] PRB86, 075105 (2012), Nature Commun. 4, 2991, 3010 (2013) 等.

[4] arXiv: 1502.01542 (2015).

硬 X 線光電子分光および X 線吸収分光による Pr_{1-x}Y_xCoO₃ の磁性と価数変化 Magnetism and valence change in Pr_{1-x}Y_xCoO₃ probed by hard x-ray photoemission and x-ray absorption

高柳亮平¹, 金井大輔¹, 中村拓海¹, 大川万里生¹, 小林義彦², 保井晃³,
池永英司³, 小林正起⁴, 簗原誠人⁴, 堀場弘司⁴, 組頭広志⁴, 齋藤智彦¹
¹東理大理, ²東医大, ³JASRI/SPring-8, ⁴KEK/PF

*d*⁶ 電子配置を持つペロブスカイト型 Co 酸化物は、Co 3*d* 準位の結晶場分裂と Hund 則の競合により、~100 K 以下の低スピン状態 (LS: *t*_{2*g*}³*t*_{2*g*}³) から ~500 K 以上の高スピン状態 (HS: *t*_{2*g*}³*t*_{2*g*}¹*e*_g²) へのスピントロソオーバーを示す物質として盛んに研究されてきた[1, 2]. 一方近年、励起子凝縮相や励起子固体などの量子秩序相が実現する候補物質として Pr 系コバルト酸化物の研究が注目されており、Pr と Co の組み合わせで特異な物性を示す物質は多数報告されている[3, 4]. 本研究物質 Pr_{1-x}Y_xCoO₃ は 0 ≤ *x* ≤ 0.4 で Pr³⁺ (4*f*²) による温度依存の Van Vleck 常磁性を示すが、0.5 ≤ *x* で Curie-Weiss like な磁性を示す. この Y 置換による磁性の変化は、Pr-O-Co の混成の変化によって生じる Pr 4*f*¹ に起因すると考えられている[5].

我々は Y 置換による Pr および Co の価数変化を確認するため、硬 X 線光電子分光および X 線吸収分光測定を行った. その結果、Y 置換試料の Pr *M*_{4,5}-edge において PrCoO₃ ではみられなかった Pr⁴⁺ 由来のサテライト構造を確認した(Fig. 1). 当日は硬 X 線光電子分光の結果も併せて詳細を報告する.

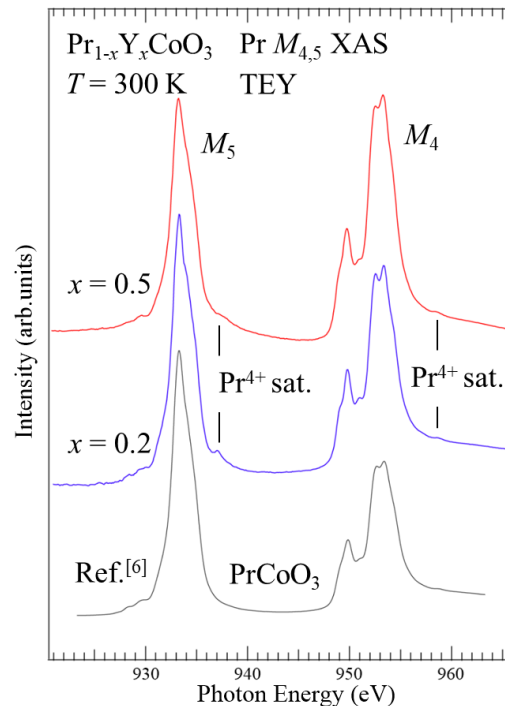


Fig. 1. Pr_{1-x}Y_xCoO₃ の Pr *M*-edge

References

- [1] M. Abbate *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 016124 (1993).
- [2] T. Saitoh *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 4257 (1997).
- [3] S. Tsubouchi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002).
- [4] A. Ikeda *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 115129 (2016).
- [5] Y. Kobayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 104704 (2014).
- [6] F. Guillou *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 174445 (2017).

Stroboscopic SANS 測定による 磁気スキルミオン急冷過程の直接観察 Direct observation of thermal quenching process of magnetic skyrmions by means of stroboscopic SANS measurements

中島多朗¹、稲村泰弘²、伊藤崇芳³、大石一城³、大池広志^{1,4}、賀川史敬^{1,4}、
吉川明子¹、田口康二郎¹、加倉井和久^{1,3}、十倉好紀^{1,4}、有馬孝尚^{1,5}

1 理研 CEMS、2 JAEA/J-PARC センター、3 CROSS、
4 東大院工、5 東大新領域

磁気スキルミオンは長周期らせん磁性体等において現れる渦状のスピンの構造であり、その構造のトポロジーを反映して渦の一つ一つが粒子的性質を持つことが知られている [1]. 代表的な磁気スキルミオン物質である MnSi では、バルク結晶を用いた場合、転移温度直下の有限磁場中の限られた領域において磁気スキルミオンが磁場に垂直な平面で三角格子を組んだ「スキルミオン格子相」が現れることが過去の中性子散乱実験によって報告されていた [2]. 最近、この MnSi におけるスキルミオン格子を急冷することにより、低温でも準安定状態のスキルミオン格子が実現することが報告された [3,4]. 具体的には、低温有限磁場中においた MnSi 単結晶試料に電流パルスを与えて転移温度以上に急加熱し、その後元の温度に向かって急冷される過程で、スキルミオン格子の過冷却状態が実現する. 本研究では J-PARC の中性子小角・広角散乱装置「大観(BL15)」において、中性子パルス(25 Hz)と電流パルス(10 秒に1パルス)を同期させた Stroboscopic SANS 測定を行い、急冷中の磁気状態の変化に対応する SANS パターンの変化を時分割観測することに成功した. 本発表では準静的な温度変化測定の結果と比較して、急冷下での磁気秩序形成の詳細について議論する.

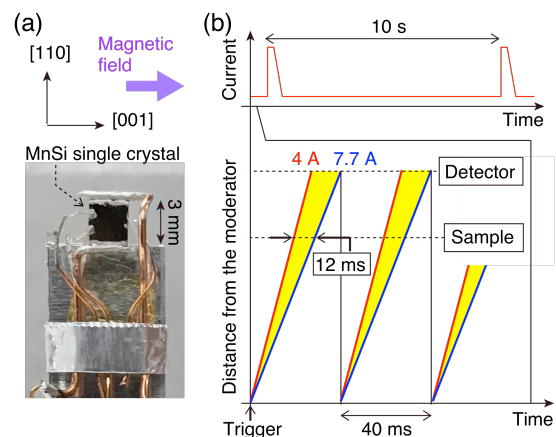


図 1. (a) 実験に用いた MnSi 試料. (b) 中子と電流パルスの時間プロファイルの模式図.

- [1] N. Nagaosa and Y. Tokura, Nat. Nanotech. **8**, 899 (2013).
 [2] S. Muhlbauer *et al.*, Science **323**, 915 (2009),
 [3] H. Oike *et al.*, Nat. Phys. **12**, 62 (2016).
 [4] T. Nakajima *et al.*, Sci. Adv. **3**, 1602562 (2017).

電子ドーピング型銅酸化物超伝導体における 高エネルギー磁気励起のアニール効果

Annealing effects on high-energy magnetic excitations in electron-doped cuprate superconductors

浅野駿^{1,2}、鈴木謙介²、池田陽一²
伊藤晋一³、横尾哲也³、羽合孝文³、藤田全基²
1 東北大院理、2 東北大金研、3 KEK

銅酸化物高温超伝導体では、反強磁性モット絶縁体にキャリアドーピングを施すことで超伝導が発現する。そのため、磁性と超伝導の関係が研究されてきた。電子ドーピング型銅酸化物 $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu$) では、Ce 置換による電子ドーピングだけでなく、還元アニール処理を施すことで超伝導が発現する。そのため、両者が磁気相関に与える影響を明らかにすることが、超伝導発現機構の本質に繋がる重要な課題である。

今回、我々は、J-PARC/MLF のチョッパ分光器 HRC において、 $Pr_{1.4-x}La_{0.6}Ce_xCuO_4$ ($x = 0.12$) の還元アニール前の非超伝導試料(as-grown 試料) と還元アニール後の超伝導試料(annealed 試料) に対する高エネルギー中性子非弾性散乱実験を行い、アニール処理が磁気励起に与える影響を調べた。as-grown 試料は $T_N = 200$ K で反強磁性転移を起こす。一方、annealed 試料は低温まで磁気秩序を示さず、 $T_c = 27$ K で超伝導転移を起こす。また、すべての測定は 5 K で行った。

annealed 試料で報告されていたエネルギー方向に急峻な磁気励起を as-grown 試料においても観測した[1, 2]。スペクトル形状は、アニール前後でわずかに変化したものの、分散形状は大きな変化を示さなかった。一方、磁気励起の散乱強度をブリルアンゾーン内で積分した局所動的磁化率 $\chi''(\omega)$ は、特に高エネルギー領域で減少した。この結果は、電子ドーピング型銅酸化物超伝導体の磁気励起は、分散形状よりもむしろ、局所動的磁化率に対してアニール効果があることが分かった。また、超伝導試料においても強固に存在する高エネルギーのspin相関が超伝導発現に重要であると考えられる。

- [1] S. D. Wilson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 157001 (2006).
[2] M. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 093704 (2006).

Ce₃Tr₄Sn₁₃ におけるカイラル構造相転移と磁気励起 Chiral Crystal-Structure Transformation and Magnetic Excitation in Ce₃Tr₄Sn₁₃

岩佐和晃¹, 大友優香², 巢山和哉², 富安啓輔², 狩野遼河³, 宮川貫伍³,
佐賀山基⁴, 佐賀山遼子⁴, 中尾裕則⁴, 熊井玲児³, 村上洋一⁴, 河村聖子⁵,
中島健次⁵, J.-M. Mignot⁶, A. Gukasov⁶, B. Gillon⁶, S. Raymond⁷, P. Steffens⁸

¹茨城大フロンティアセンター, ²東北大院理, ³茨城大理, ⁴KEK 物構研,
⁵J-PARC センター, ⁶Lab. Léon Brillouin, ⁷CEA-Grenoble, ⁸ILL

$RE_3Tr_4Sn_{13}$ ($RE = Ce, La; Tr = Co, Rh$) は電荷密度波を形成する構造相転移を示すと報告された[1]。さらに $RE = Ce$ 系は La 系よりも温度依存性の弱い高電気抵抗を示し、近藤半金属的な状態にある [2]。本発表で X 線回折構造解析と中性子非弾性散乱結果から見出された電子状態を報告する。

KEK PF BL-8A, 8B での放射光 X 線回折構造解析により、これらの物質が高温相 ($Pm-3n$) から波数ベクトル $q = (1/2, 1/2, 0)$ によるカイラル対称性を持つ低温相 ($I2_13$) に相転移することを明らかにした[3]。J-PARC MLF BL14 での Ce 系の中性子非弾性散乱から、低温相の構造解析で明らかとなった二種類の Ce サイトに対応して二つの結晶場分裂準位スキームを明らかにした[4]。さらに LLB 4F2 と ILL ThALES での冷中性子非弾性散乱実験も加え、電気抵抗が上昇する 15 K 以下で常磁性にも関わらず、コヒーレントなスピン励起が 1.0 meV 以下に発達することを見出した。この磁気励起が 1 K 付近にピークを示す巨大比熱の原因であり、先行研究で推察された単純な重い電子系ではない。

カイラル格子では3次元 Weyl フェルミオンが出現することが示され[5]、Ce₃Tr₄Sn₁₃ でのカイラル構造化と近藤半金属による少数キャリアー状態によって実現しうると考える。観測されたスピン励起が Weyl フェルミオン特徴であるかが今後の研究対象である。さらに比較対象として $Tr = Ru$ での電子状態研究も進めている。

[1] A. Ślebarski et al., PRB 88, 155122 (2013). [2] E. L. Thomas et al., J. Solid State Chem. 179, 1642 (2006). [3] Y. Otomo et al., PRB 94, 075109 (2016). [4] K. Iwasa et al., PRB 95, 195156 (2017). [5] J. L. Maněs, PRB 85, 155118 (2012).

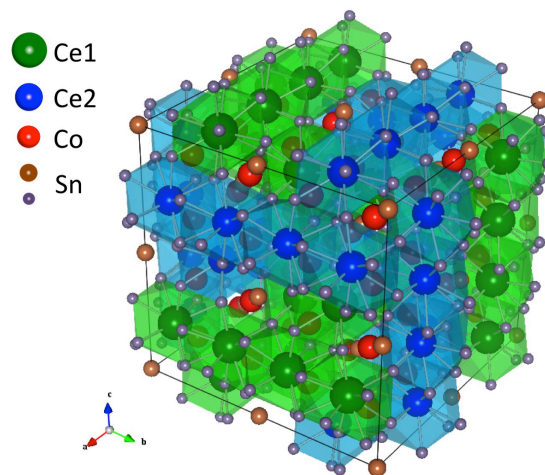


Fig. 1. Ce₃Co₄Sn₁₃ の低温相におけるカイラル対称をもつ結晶構造 [3, 4]。

ミュオンスピン緩和実験からみた T*型銅酸化物超伝導体の磁性に対するアニール効果 Annealing effects on magnetism in T*^{*}-type cuprate superconductor studied by muon spin relaxation

浅野駿^{1,2}、鈴木謙介²、渡邊功雄³、幸田章宏⁴、門野良典⁴
野地尚⁵、小池洋二⁵、藤田全基²

1 東北大院理、2 東北大金研、3 理研、4 KEK、5 東北大工

銅酸化物において、銅イオンの配位数に依存する物性や超伝導発現機構が注目されている。銅イオンが平面4配位構造を持つT*型銅酸化物では、還元アニールによる局所構造の変化と超伝導発現の関係が研究されている。一方、CuO₅のピラミッド構造を有するT*型銅酸化物では、高酸素圧アニールによる超伝導の発現が知られているが、局所構造と超伝導の関係は、ほとんど調べられていない。アニールによる局所構造の変化という観点から、T*型銅酸化物の磁性や電子状態と超伝導の関係を明らかにすることは重要である。

この課題を解決するため、今回、我々は、希土類イオンが磁気モーメントを持たないT*型銅酸化物超伝導体La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO₄ (x = 0.20)の多結晶試料を合成した。合成した試料の超伝導化のため、400 atmの高酸素圧下で500°C、60時間アニールを行った。アニールを施す前の(as-sintered)試料とアニールを施した(annealed)試料の磁性を調べ、超伝導との関係を明らかにするため、ラザフォード・アップルトン研究所にある理研RALミュオン施設とJ-PARCのMLFにあるD1においてミュオンスピン緩和実験を行った。

図にas-sintered試料とannealed試料における6Kと100Kのミュオンスピン緩和スペクトルを示す。100Kでは、両試料ともにガウス型の緩和を示し、スペクトルがよく一致した。6Kでは、磁気相関の発達を示唆する指数関数的な緩和を観測した。また、6Kのスペクトルはアニールによって緩和が緩やかになることが分かった。つまり、アニールによって磁気相関が抑制されたことを示している。アニールによる磁気相関抑制の原因として、酸素欠損の修復により構造乱れが取り除かれ、ドーピングされたホールの伝導性が増大したことが考えられる。

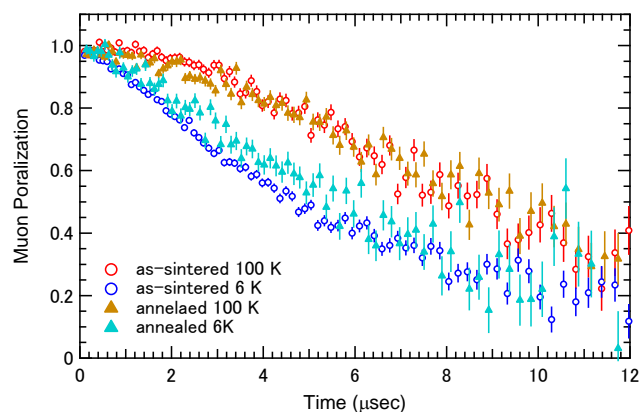


図 La_{1-x/2}Eu_{1-x/2}Sr_xCuO₄ (x = 0.20)の as-sintered 試料と annealed 試料におけるミュオン緩和スペクトル。6 K 100 K のスペクトルを比較している。

XMCD によるアニーリングフリーCoFeB/MgO ヘテロ構造の界面垂直磁気異方性の研究

Interface perpendicular magnetic anisotropy in annealing-free CoFeB/MgO heterostructures studied by XMCD

飯田裕希^{1,2}、岡林潤³、Peng Sheng²、林将光^{2,3}、三谷誠司^{1,2}

1. 筑波大学 2. 物質・材料研究機構 3. 東京大学

界面垂直磁気異方性は磁気トンネル接合を用いた高集積度メモリを実現させるために重要な問題である。CoFeB/MgO に関する垂直磁気異方性の改善の一連の取り組みなどにより、そのメカニズムが明らかにされてきた¹。第一原理計算はFe-3d_{z²}とO-2p_zの混成が界面磁気異方性に重要な影響を与えることを示した。ここでFe原子とO原子の位置は重要であると思われ、アニールすることにより界面原子配置が整えられることで、CoFeB/MgO が垂直磁気異方性を示すと考えられる。一方、Ta、Zr のようなバッファ層では、アニールなしでも垂直磁気異方性を示す^{2,3}。これらの材料には、低い電気陰性度をもつ特徴がある。本研究ではこのような材料が CoFeB/MgO の磁気異方性に与える影響について明らかにすることを目標とする。なお、電気陰性度に差がある界面では電荷の移動が発生し、また電気陰性度の小さい材料は非常に酸化しやすいという特徴がある。

本実験では、電気陰性度の小さい材料としてLaを採用した。rfスパッタ法により、Si/SiO₂.Sub//W(3nm)/La(2nm)/CoFeB(1nm)/MgO(2nm)/W(1nm)という積層構造を成膜した。振動試料型磁力計により試料の磁化測定を行った結果、アニールをしていないにも関わらず垂直磁気異方性を示した。また、X線磁気円二色性(XMCD)の結果では、Feの軌道磁気モーメントが面内成分より垂直成分の方が大きいことがわかった。これは質的には単結晶Fe/MgO界面の垂直磁気異方性と同じものであると考えられる⁴。この磁気異方性が発生する原因については、LaがCoFeB/MgO界面の過剰な酸素を吸収しているか、もしくは電気陰性度の差に起因する界面の接触起電力がFeの電子状態に影響を与えている可能性がある。

参考文献

1. S. Ikeda *et al.*, Nat. Mater. **9**, 721 (2010).
2. M. Yamanouchi *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 07C712 (2011).
3. W. Skowronski *et al.*, Phys. Rev. B **91**, 184410 (2015).
4. J. Okabayashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 122408 (2014).

$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ の
硬X線光電子分光スペクトル
Hard X-ray photoelectron spectroscopy
of $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$

¹東理大理, ²JASRI/Spring-8, ³上智理工, ⁴JAXA宇宙研
飯尾大貴¹, 大川万里生¹, 保井晃², 池永英司², 高木康多²
桑原英樹³, 太刀川純孝⁴, 齋藤智彦¹

超巨大磁気抵抗効果 (CMR) を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物は、低温金属 - 高温絶縁体の金属絶縁体転移 (MIT) を起こす。このMITが大きな放射率変化を伴うことに着目し、宇宙機ラジエータ (Smart Radiation Device: SRD) に応用する研究が進められている。本研究は、SRDの材料であるペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_3$ (LSCMGO) の電子構造を光電子分光法により研究し、MIT に伴う電子構造の変化を追うことで放射率と電子構造の関連性を明らかにすることを目的としている。

LSCMGO の母物質である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の Mn 2*p* 内殻硬 X 線光電子分光スペクトルの低エネルギー側にはサテライト構造 (Well Screened structure: WSS) が現れ、その起源は伝導電子による screening や Nonlocal screening によることが知られている[1,2]。WSS は LSCMGO でも観測され、我々はその強度が電気抵抗、磁性、Ga 置換の影響を受けることを明らかにしてきたが[3]、Ga 置換効果の検証は不十分であった。Fig. 1 にWSS に対する Ga 置換効果を示す。WSS 強度は Ga 置換に従って小さくなっており、置換により強磁性秩序が乱されたためであると考えられる。

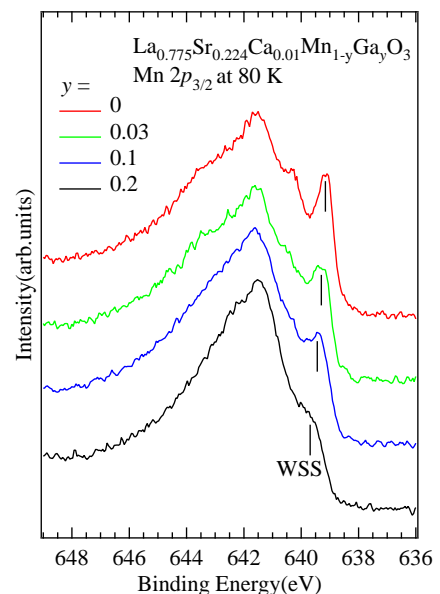


Fig. 1. LSCMGO の Mn2*p*_{3/2} スペクトル

References

- [1] Horiba *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).
- [2] M. A. van Veenendaal, Phys. Rev. B **74**, 085118 (2006).
- [3] 漆山翔他, 第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2016).

磁気 PDF 解析を用いた $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ のスピングラス状態 における短距離磁気相関の観測

Observation of short range spin correlation in spin glass phase of $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ by magnetic pair distribution function (mPDF)

樹神克明¹、本田孝志²、池田一貴²、社本真一¹、大友季哉²

1 原子力機構、2 KEK 物構研

磁気対相関関数(磁気 PDF)は磁気モーメント間の相関を実空間であらわす量であり、シャープな磁気ブラッグピークを示さない短距離磁気秩序を調べる上で有効である。本研究では磁気 PDF 解析の適用例としてスピングラス物質であるイルメナイト化合物 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.5$)を取り上げる。 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{TiO}_3$ は磁性イオンがハニカム格子を形成し、それらが積層した構造を持つ。 MnTiO_3 ($x=0$)および FeTiO_3 ($x=1.0$)では反強磁性長距離秩序をもつが、前者はハニカム格子内およびその面間とも反強磁性的、後者はハニカム格子内では強磁性的でその面間が反強磁性的な磁気構造をもつ。単結晶を用いた中性子散乱実験から、 $x=0.5$ 付近の組成では上記の2つの磁気構造が競合することによってスピングラス状態が実現していると考えられている[H. Yoshizawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 58, 1416 (1989).]。我々はこの系のスピングラス相における2つの磁気構造の競合を磁気 PDF で観測することを試みた。

図1に中性子散乱実験から得られた $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ の磁気 PDF を示す。磁気対相関ピークは距離とともに急激に減少し、短距離相関しか存在しないことを示している。最近接磁性イオン距離に対応する 3Å 付近に負のピークがみられ、ハニカム格子面内は反強磁性的な相関が強いことが分かる。ハニカム格子面内および面間の相関距離をそれぞれ $16, 5.3\text{Å}$ と仮定して計算した磁気 PDF を実線で示す。 MnTiO_3 の磁気構造を用いて計算した磁気 PDF (青線)は、実験から得られた最近接の負のピークと次近接($r\sim 5\text{Å}$)の正のピークの強度比をあまり再現できない。赤線は MnTiO_3 と FeTiO_3 の磁気構造から得られる磁気 PDF の線形結合である。赤線は2つのピーク強度比、さらにはそれ以降の磁気相関をよく再現できる。この結果はスピングラス相において2つの磁気構造が競合していることと一致している。

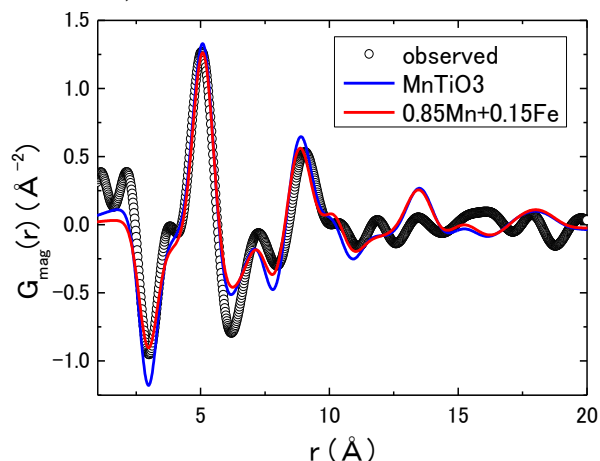


図1 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{TiO}_3$ のスピングラス相(5 K)における磁気 PDF (○)。実線は短距離相関を考慮して計算した磁気 PDF

μ SRと共鳴軟X線散乱を用いた

マルチフェロイックス RMn_2O_5 における酸素磁性の観測

Observation of oxygen magnetism in multiferroic RMn_2O_5 by μ SR and soft x-ray resonant scattering

石井祐太¹, 木村宏之¹, 中尾裕則², 佐賀山基², 村上洋一²,
平石雅俊², 岡部博孝², 竹下聡史², 幸田章宏², 門野良典²

¹東北大多元研, ²KEK物構研

マルチフェロイック物質 RMn_2O_5 (R :希土類元素)は、強誘電性と反強磁性秩序が結合し、多彩な電気磁気効果を示すことが知られている。これまで、中性子散乱実験やX線散乱実験等によりMnの磁気秩序が観測され、強誘電性との関連が議論されてきた。しかしながら RMn_2O_5 系において多彩な電気磁気効果を示す温度領域は、希土類元素が磁気秩序化する低温領域がほとんどであるが、希土類元素のスピンと強誘電性との関係はほとんど明らかになっていない。

一方で、近年共鳴軟X線散乱により、酸素とMnの軌道混成から酸素サイトにもスピン偏極が誘起されていることが観測された。更に $TbMn_2O_5$ においては、SHG測定から低温での強誘電性相転移は、Tbスピンと酸素スピンの結合により酸素-Mnの混成が変調を受けることで誘起されることが示唆された[1]。すなわち、二次秩序パラメータである酸素スピンも強誘電性に寄与する可能性が指摘されている。しかしながら、酸素磁性の詳細についてはこれまでほとんど明らかにされてこなかった。

本研究では、酸素の磁気秩序の詳細を理解するため、 μ SRと軟X線共鳴散乱を用いた。ミュオンは、物質中において水素原子のように振る舞うため、O- μ 結合により酸素近傍に捉われることが経験的に知られており、酸素由来の局所的内部磁場を観測できることを期待した。また、共鳴軟X線散乱を酸素 K 端において行うことで、酸素の磁気秩序の観測を行った。講演では、 μ SRと共鳴軟X線散乱による酸素磁性の観測の詳細を議論する。

[1] N. Leo, et. al., Phys. Rev. B 85, 094408 (2012).

単結晶 X 線構造解析による T'型銅酸化物超伝導体
 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.10$)の還元アニール効果の研究
 Single crystal X-ray structure analysis of
 T'- $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.10$) in reduction process

御手洗誠^{1,2}、坂倉輝俊²、木村宏之²、浅野駿^{1,3}、藤田全基³、
 洲村拓哉⁴、足立匡⁴、小池洋二⁵、岸本俊二⁶

1 東北大院理、2 東北大多元研、3 東北大金研、4 上智大理工、
 5 東北大工、6 KEK 物構研

T'型銅酸化物超伝導体は、as-grown 試料を還元雰囲気下でアニールすることではじめて超伝導特性を発現すると考えられており、そのため還元アニール前後の構造変化が重要視されている。しかしながら、その機構の理解は不十分であり、現状では以下の 2 点が述べられている。ひとつは、伝導面である CuO_2 面の上下近傍に過剰酸素が存在し、それが還元によって取り除かれるというものである[1]。もうひとつは、還元によって異なった構造の RE_2O_3 が出現し[2, 3]、それによって as-grown で観られた Cu 欠損が補償され、超伝導に適した CuO_2 面が形成されるというものである[3]。以上を踏まえ、以前我々は還元前後の $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.6$) (以下 PCO, PLCO) 及び $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (以下 NCO) について単結晶 X 線構造解析を行っており、どの試料も as-grown では 2 % 前後の Cu 欠損が観られ、還元後には RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{La}, \text{Nd}$) の析出と共に補償されていることが確認できた。また PCO 及び PLCO では、as-grown 状態で 2 種類の REO ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{La}$) ブロック層が共存状態になっていたものが、還元後に単一相になることも確認しており、 CuO_2 面だけでなく単位胞全体が最適な状態になっていることが分かった。

また還元手法も様々なものがあり、従来では Ar などの不活性ガス中でのアニールが主であったが、低酸素分圧中でのアニールによって従来では超伝導特性が発現していなかったアンダードープ領域での発現が薄膜試料において確認された[4]。これを踏まえて、同組成の粉末で単結晶試料を覆い、真空中でアニールするプロテクトアニールという手法があり、単結晶でもアンダードープ領域での超伝導発現が確認されている[5]。これらの還元手法において、どのような構造変化が起きているのかを知り、従来の還元手法との共通性や差異を理解することは、本質的な構造変化を理解する上で非常に重要である。

以上を踏まえ、本研究では T' 型銅酸化物超伝導体 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.10$) のプロテクトアニール前後での構造変化を単結晶 X 線構造解析により調べ、従来の還元手法による構造変化との比較を行った。測定には東北大多元研木村研究室と KEK-PF BL-14A にある 4 軸回折計を用いた。

アニール前後での格子定数変化は、c 軸方向はあまり変化していないが、 $a = b$ 軸方向は 0.042(6) % 伸びた。また as-grown 試料において 2 % 程度の Cu 欠損が観られ、アニール後では補償され、それに伴って異種構造 RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{La}$) の出現も確認できた。

[1] P. G. Radaelli *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 15322 (1994).

[2] H. Kimura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2282 (2005).

[3] H. J. Kang *et al.*, Nature Mat. **6**, 224 (2007).

[4] O. Matsumoto *et al.*, Physica C **469**, 924 (2009).

[5] T. Adachi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 063713 (2013).

空間反転対称性の破れた CePdSi₃の磁気構造

Magnetic Structure of a Non-Centrosymmetric CePdSi₃

東大物性研, 東北大金研^A, CROSS^B, ORNL^C

植田大地, 吉田雅洋, 小吹智広, 池田陽一^A, 吉澤英樹,

中尾朗子^B, 茂吉武人^B, Yaohua Liu^C

空間反転対称性の破れた系においては、反対称スピン軌道相互作用(ASOI)が伝導電子のスピン状態に依存して作用するため、ASOI がどのように物性へ影響するのか大きな興味を持たれ盛んに研究されている。空間反転対称性の破れた正方晶 BaNiSn₃型構造を持つCe系金属間化合物 CePdSi₃や CePtSi₃において、Rashba型 ASOIにより、その運動量に依存した有効磁場を受ける伝導電子は c-f 混成を介して f 電子の磁性にも影響を持つ。CePdSi₃に関しては、単結晶試料を育成し比熱・磁化測定からゼロ磁場下において逐次磁気相転移と弱い強磁性を示すことや、磁場下において多段メタ磁性転移を示すことを明らかにした[1]。この物質の多段メタ磁性転移は5~6段にもなり、Ce系としては非常に珍しい現象である。また同一構造系の CePtSi₃においても現れることが、最近明らかになった[2]。この結晶構造では f 電子間に三角格子のような幾何学的フラストレーションを生じないため、ASOI の最も顕著な効果が複雑な多段メタ磁性転移として現れているのではないかと考えている。そこで今回我々は、その原因を明らかにするために CePdSi₃の単結晶試料を用いた中性子回折実験を行い、磁気構造の解析を行った。

図1に CePdSi₃の I相(3.5 K)における(1 k l)面の散乱強度マップを示す。核散乱($h + k + l = 2n$, $n = \text{integer}$)の他に、磁気伝播ベクトル $\vec{\tau}_1 = (0.32, 0, 0)$ で表される、赤○で示した非整合位置に磁気反射が観測された。これらの結果と磁気既約表現分析から I 相における磁気構造は、 $\vec{\tau}_1$ を持つ縦波スピン密度波であることが明らかになった。発表では、各相における磁気構造を示し、類似物質である CeRhSi₃, CeIrSi₃などとの違いを議論する。

[1] D. Ueta et al. JPSJ **85**, 1014703 (2016).

[2] D. Ueta et al. 28 年度日本物理学会年次大会 18aS - PS - 26 大阪大学

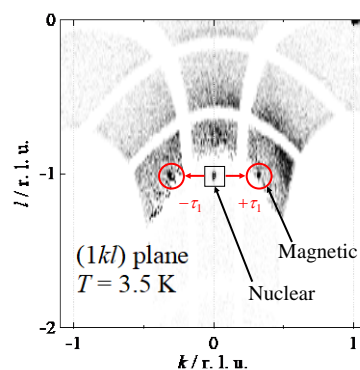


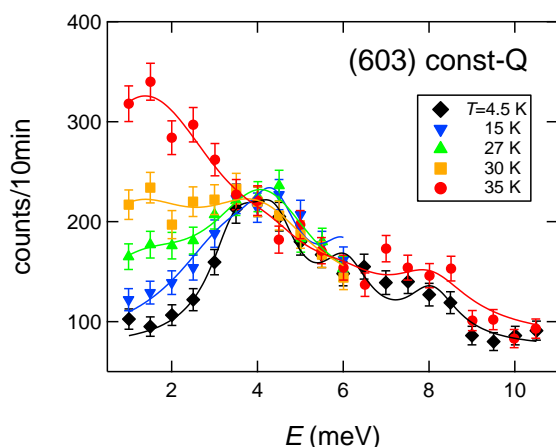
図1. CePdSi₃の散乱強度マップ

マルチフェロを示すダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl における格子ダイナミクス Study of multiple coupling between spin, charge, and lattice degrees of freedom in the multiferroic organic charge-transfer salt κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl

CROSS¹、東北大金研²、Goethe-Universitat³、MPI-CPfS⁴、ILL⁵、MLZ⁶
 松浦直人¹、中尾朗子¹、佐々木孝彦²、井口敏²、Elena Gati³、Benedikt
 Hartmann³、Jens Müller³、Oliver Stockert⁴、Andrea Piovano⁵、Martin Böhm⁵、
 Oleg Sobolev⁶、and Michael Lang³

ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl)は27 K以下で反強磁性秩序と強誘電性のマルチフェロイックを示すが、スピン誘起のマルチフェロで見られている電気磁気効果が見られないことから、電荷秩序誘起の新しいタイプのマルチフェロイックとして注目を集めている[1]。ダイマーモット絶縁体描像では電気分極が生じないことから、 κ -Clで見出された強誘電性は、ダイマー内の π 電子に偏りが生じていることを示唆している [1]。一方で、 π 電子の偏りに敏感な光学モードは転移温度において明瞭な変化を示さないことから、 κ -Clの強誘電性の起源について議論が続いている[2]。我々は、電荷、スピン秩序に伴う格子ダイナミクスの変化を調べるため、重水素置換単結晶試料を用いて中性子散乱実験を行った。

図に(603) Bragg点上で測定したフォノンスペクトラムの温度変化を示す。 $E=4\text{meV}$ 以下のフォノンがスピン、電荷の秩序温度 $T=27\text{ K}$ 前後で大きく変化していることが分かる。フォノンスペクトラムは Damped Harmonic Oscillator関数でよくFitでき、 $E\sim 3\text{meV}$ の光学フォノンが $27\text{ K} < T < 70\text{ K}$ の幅広い



κ -Cl における Γ 点フォノンスペクトラムの温度依存性

温度領域で過減衰状態になっていることを見出した。 κ -Clでは70 K付近からダイマー化に伴うcharge gapが生じることから、ダイマー内自由度と格子との結合が示唆される。発表では、格子と結合するダイマー内自由度を議論する。

[1] P. Lunkenheimer et al., Nature Mater.,11, 755 (2012).

[2] K. Sedlmeier et al. Phys. Rev. B 86, 245103 (2012)

超巨大磁気抵抗物質 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の硬 X 線光電子分光スペクトルの温度依存性

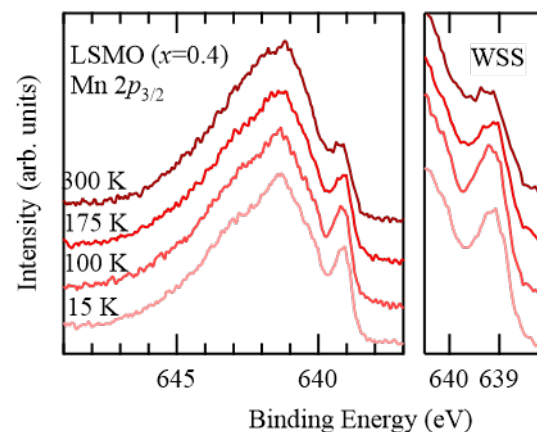
Temperature dependence of hard x-ray photoemission spectra in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

下山諒太¹, 大江日南子¹, 大川万里生¹, 菱田智子², 大林和重²,
保井晃³, 池永英司⁴, 野田正亮⁵, 桑原英樹⁵, 齋藤智彦¹

¹東理大理, ²日本特殊陶業(株), ³JASRI, ⁴名大 IMASS, ⁵上智大理工

マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) は, x や温度によって低温金属-高温絶縁体相転移, 超巨大磁気抵抗効果など様々な物性を示す. これらの特異な物性は LSMO 内の Mn $3d$ 状態の電荷, スピン及び軌道といった複数の自由度が複雑に絡み合うことで起こるとされている.

LSMO の Mn $2p_{3/2}$ 内殻光電子分光スペクトルには低エネルギー側に肩構造 (以後 well screened structure : WSS と呼ぶ) が現れる[1]. この構造は隣り合う Mn の $3d$ 軌道間における Nonlocal screening によるものとされ, WSS は金属性[1], Jahn-Teller 効果[2], 磁気秩序[3]を反映する. したがって, Mn $2p_{3/2}$ スペクトル構造の詳細な解析は LSMO の物性を考察するうえで重要であると考えられる. しかし研究室の XPS (Al $K\alpha$) 装置では, x による電気伝導度の変化と Mn $2p_{3/2}$ スペクトル形状の変化に定性的な一致は見られるものの, WSS を明瞭に測定することができなかつた[4]. これは入射光エネルギーが比較的到低いことから表面状態の影響を受け, バルク物性を十分反映していないからであると考えられる. そこで本系の全領域に亘り, 高輝度・高分解能かつバルク敏感な硬 X 線光電子分光 (HX-PES) 測定を SPRING-8 で行った. 右図の金属的な LSMO $x=0.4$ の Mn $2p_{3/2}$ HX-PES スペクトルにおいて, 温度低下による電気伝導度の増加に伴って WSS が大きくなることを確認できる. 当日は HX-PES スペクトルの温度および x 依存性について詳細な報告を行う.



Temp dependence of HX-PES in LSMO $x=0.4$

Reference

- [1] K. Horiba *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).
- [2] M. van Veenendaal, Phys. Rev. B **74**, 085118 (2006).
- [3] S. Ueda *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 092402 (2009).
- [4] T. Hishida *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043710 (2013).

過剰にホールドーピングした Bi-2201 系銅酸化物における 強磁性ゆらぎの発達

Development of Ferromagnetic Fluctuations in Heavily Hole-Doped Bi-2201 Copper Oxides

足立匡¹、倉嶋晃士²、川股隆行²、野地尚²、渡邊功雄³、
宮崎正範⁴、幸田章宏⁵、門野良典⁵、小池洋二²

1 上智大学理工学部、2 東北大学大学院工学研究科
3 理研仁科センター、4 室蘭工業大学大学院工学研究科
5 KEK 物質構造科学研究所

La 系銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導が消失する過剰ホールドーピング領域におけるミュオンスピン緩和 (μSR) や電気抵抗率等の測定から、遍歴電子強磁性ゆらぎが存在すると報告され[1]、過剰ドーピング領域での超伝導との関連が注目されている。しかし、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の過剰ドーピング領域では CuO_2 面内からの酸素欠損や結晶の乱れが生じるため、強磁性ゆらぎの詳細は明らかではない。そこで我々は、 CuO_2 面からの酸素欠損がなく、乱れの影響が小さい Bi-2201 系銅酸化物の単結晶を用いて、過剰ドーピング領域と過剰ドーピング領域での強磁性ゆらぎについて、輸送特性、磁気特性、 μSR などから調べた[2,3]。

その結果、過剰ドーピング領域において、電気抵抗率が 2 次元遍歴電子強磁性ゆらぎを持つ金属に特徴的な温度依存性[4]を示した。また、過剰ドーピング領域の低温、高磁場下で磁化が飽和するような振る舞いが観測された。これは、より低温での強磁性転移の前駆現象かもしれない。さらに、過剰ドーピング領域と過剰ドーピング領域において、ゼロ磁場でのミュオンスピン緩和率が温度の低下とともに増大し、磁気相関が発達していることが分かった。この磁気相関の発達は、ホールドーピングとともに強まる。以上のことから、Bi-2201 の過剰ドーピング領域と過剰ドーピング領域では 2 次元遍歴電子強磁性ゆらぎが存在しており、過剰ドーピング領域における超伝導の抑制と関わっている可能性が高いと結論した。

[1] J. E. Sonier *et al.*, PNAS **107**, 17131 (2010).

[2] K. Kurashima *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **568**, 022003 (2014).

[3] K. Kurashima *et al.*, submitted.

[4] Y. Hatatani and T. Moriya, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3434 (1995).

空間反転対称性の破れた CeTSi_3 ($T = \text{Rh, Ir}$) の 結晶場準位

Crystalline Electric Field (CEF) level scheme of a Non-Centrosymmetric CeTSi_3 ($T = \text{Rh, Ir}$)

植田大地¹、小吹智広¹、吉田雅洋¹、池田陽一²

伊藤晋一³、横尾哲也³、吉澤英樹¹

1 東大物性研、2 東北大金研、3 KEK-中性子

空間反転対称性の破れた CeTX_3 (T : 遷移金属、 X : Si, Ge)では、有限の反対称スピン軌道相互作用(ASOI)が生じる。特に興味深いことに、 CeRhSi_3 や CeIrSi_3 は圧力下で超伝導が発現し、その上部臨界磁場 H_{c2} の異常が観測されている[1, 2]。また、我々はこれらと同じ結晶構造を持ちながら超伝導の発現が報告されていない CePdSi_3 や CePtSi_3 において、磁化容易面内で非常に複雑な磁気相図を持つことを実験的に明らかにした[3, 4]。このように超伝導や多段メタ磁性転移など発現する物性の違いは、ASOI の影響であることが期待される。そのため、 CeTX_3 は ASOI の物性への影響を解明するための有力な物質群である。

我々は、これまでに報告されているマクロ物性と結晶場準位から、 CeTX_3 は 3 つのグループに分類できると予想した。 CeRhSi_3 及び CeIrSi_3 は、超伝導など発現する物性がよく似ているため、同一グループであると考えられるが、先行研究で報告されている基底状態の波動関数は異なっており、我々の予想とは反している。より詳細に確認すると、先行研究による CeRhSi_3 の中性子非弾性散乱実験(INS)では、結晶場の第二励起の観測が十分でなく、推定された結晶場パラメータ B_{20} が負となるのも奇妙である[5]。また、 CeIrSi_3 に関しては、INS は行われておらず、結晶場準位は磁化率からの推定のみである[6]。

そこで我々は、 CeRhSi_3 及び CeIrSi_3 の結晶場準位を再考すべく、これらの中性子非弾性散乱実験とマクロ物性測定を行い、INS で直接観測した結晶場励起を元に結晶場モデル計算を行い、磁化率や比熱の振る舞いを説明できる新たな結晶場パラメータ及び基底状態の波動関数を推定した。本発表では、今回行った実験及び解析結果を示し、 CeTX_3 における物性の違いを議論する。

[1] N. Kimura et al., PRL, **98**, 197001 (2007). [2] R. Settai et al., JPSJ, **77** 073705 (2008). [3] D. Ueta et al., JPSJ, **85** 67653 (2016). [4] D. Ueta, et al., 28 年度日本物理学会年次大会. [5] N. Kimura, et al., JPSJ, **76** 033706 (2007). [6] Y. Okuda, et al., JPSJ, **76** 044708 (2007).

中性子非弾性散乱を用いた 1 次元 Haldane 鎖を持つ $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ に対する研究

Neutron inelastic scattering study for 1-dimensional Haldane chain in $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$

羽合孝文¹、横尾哲也¹、伊藤晋一¹、吉澤英樹²

¹KEK-中性子、²東大物性研

一次元整数スピン鎖の磁気励起がギャップを持つという Haldane 問題は[1]、これまで低次元磁性体の重要なテーマとして実験理論の両面から精力的に研究がおこなわれている。そのモデル物質として、希土類ニッケル酸化物 $R_2\text{BaNiO}_5$ ($R = \text{Y}, \text{Nd}, \text{etc.}$) が知られている。無機酸化物であるため元素置換や大型単結晶の育成が容易であるという特徴を持つ。この $R_2\text{BaNiO}_5$ は Ni-O が一次元鎖を構成し二価の Ni が $S = 1$ を持つため、一次元ハルデン鎖のモデル物質として知られている。鎖間に R 及び Ba が配位しており、 R サイトに非磁性である Y がある場合には各 Ni-O 鎖が孤立しているとみなせる。一方で R サイトに磁性をもつ Nd を選ぶと、 $T_N = 48 \text{ K}$ で Nd, Ni サイトの磁気モーメントが三次元的な反強磁性長距離秩序を形成することが知られており、Ni サイトに強いスタガード磁場がかかる[2,3]。このとき、量子力学的なハルデン鎖から (古典的な)三次元磁気秩序へ連続的に変化すると考えられている[4]。これまで数多くの中性子非弾性散乱実験がこの物質に対して行われてきたが、励起のギャップ近傍でしか測定されていない。

今回我々はブリルアンゾーン全域にわたる磁気励起の観測を行うため、 $\text{Nd}_2\text{BaNiO}_5$ に対する単結晶中性子非弾性散乱を HRC において行った。入射中性子のエネルギーは励起の全貌を観測するために 100 meV を用い、また磁気励起のギャップの温度変化を詳細に測定するために 30 meV を用いた。実験の結果、 T_N 直上の 55K では DMRG の計算で得られている $S = 1$ Haldane 鎖の磁気励起と同様の分散関係を持つことが明らかになった[5]。しかし、 T_N より十分高い 150 K においては期待される Haldane ギャップが消えることが分かった。 T_N 以下では温度変化と共にギャップが大きくなる様子が確認されたが、ブリルアンゾーン境界では磁気励起はほとんど温度変化を示さないことが明らかになった。加えて、Nd の結晶場励起も広いエネルギー領域で測定することができた。また、磁気秩序の発達と共に結晶場励起が分裂する様子をとらえることができた。

- [1] F. D. M. Haldane, Phys. Lett. **93**, 464 (1983). ; F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **50**, 11 (1983). [2] V. Sachan et al., Phys. Rev. B **49**, 9658 (1994) [3] A. Zheludev et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 3630 (1998). [4] T. Yokoo et al., Phys. Rev. B **55**, 11516 (1997). [5] S. R. White et al., Phys. Rev. B **77**, 134437 (2008).

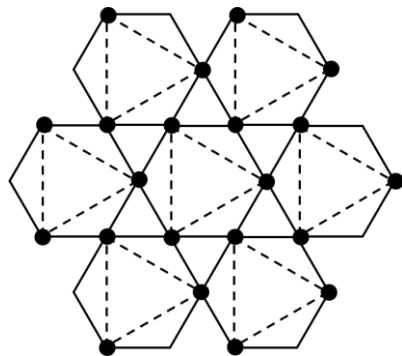
カゴメ三角格子 CsCrF₄における中性子非弾性散乱実験 Inelastic Neutron Scattering in Kagome-Triangular Lattice CsCrF₄

菊地 帆高¹、萩原 雅人²、浅井 晋一郎¹、伊藤 晋一²、益田 隆嗣¹

1 東京大学物性研究所、2 高エネルギー加速器研究機構

カゴメ格子は代表的なフラストレート格子であるが、最近図1に示されるような、通常とは異なる経路で第二次近接相互作用を有する、いわゆるカゴメ三角格子が、様々な磁気構造を有する系として注目を集めている[1]。CsCrF₄はCr³⁺(3d³, S = 3/2)がカゴメ三角格子を形成する稀有なモデル物質である。最近の中性子回折実験により、この物質は $Q = (1/2, 0, 1/2)$ を伝播ベクトルとする120°構造が低温で出現することが報告された[2]。しかし、この構造はハイゼンベルグカゴメ三角格子で理論的に予想されているいずれの構造とも異なっている。基底状態相図の計算からこの120°構造は、最近接カゴメ相互作用、DM相互作用、単イオン異方性の競合により出現することが提案されている。

そこで我々はCsCrF₄のspinモデルを同定し、先行研究で報告された非自明な120°構造の起源を明らかにするために中性子非弾性散乱実験を行った。この実験はJ-PARC HRC分光器で行い、磁気スペクトルの測定を行った。実験結果から10 meVのバンド幅を有する磁気励起が観測された。また、 $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ 近傍で0.5 meVと1.5 meVにフラットな強度が観測された。さらに、測定した Q の全範囲で6 meVから9 meVまで連続的な強度が観測された。低エネルギーのフラットな強度は本物質が1次元性を持つことを示唆している。また、spin波近似によるシミュレーションと実験結果の比較により本物質が、 c 方向の相互作用と次近接カゴメ相互作用が反強磁性的、最近接カゴメ相互作用が強磁性的に結合したspinモデルで本系が記述されることが明らかになった。さらに、0.5 meVと1.5 meVのフラットな励起は単イオン異方性とDM相互作用により縮退が解けた結果出現した励起であると考えられた。



[1] H. Ishikawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn **83**, 043703 (2014)

[2] M. Hagihala *et al.*, to be published.

図1 カゴメ三角格子の模式図。実線と破線は最近接、次近接カゴメ相互作用を表す。

Nd₂Mo₂O₇ の磁気励起 Magnetic excitations in Nd₂Mo₂O₇

伊藤晋一¹、羽合孝文¹、横尾哲也¹、金子良夫²、十倉好紀²

¹KEK-中性子、²理研

近年、量子力学的位相もまた、スピン、電荷、軌道、格子などと並ぶ物理自由度と認識されるようになった。物理自由度の揺らぎは、スピン波やフォノンなどとして、中性子非弾性散乱で観測することができる。金属強磁性体 SrRuO₃ はスピン軌道相互作用のためにバンド交差が多数存在する系である。バンド交差は量子力学的位相であるベリー位相をもたらし、運動量空間におけるモノポールとして振る舞い、その仮想的な磁場が異常ホール効果の起源となる[1]。SrRuO₃ のスピン波の温度変化から、エネルギーギャップが異常ホール伝導度の関数として記述されることがわかるが[2]、この実験事実は、ベリー位相によって発生する仮想的な磁場が中性子非弾性散乱の観測量になることを示している。SrRuO₃ 以外の系でも同様の観測を試みるため、金属強磁性体である Nd₂Mo₂O₇ の磁気励起の測定を行った。Nd₂Mo₂O₇ では Mo が T_c ~ 90K で強磁性秩序を示し、T* ~ 30K 以下で Nd の磁気秩序が成長する。Nd は Mo と反平行に秩序化し、Mo スピンはチルトする。それにより Mo スピンにカイラリティーが生じ、大きな異常ホール効果をもたらし[3]。磁場中では磁気構造の変化とともにスピнкаイラリティーが変化するが、その変化に対応する異常ホール効果が観測されている[3]。一方で、Nd₂Mo₂O₇ の異常ホール効果は、Mo と Nd のそれぞれの磁化で説明でき、スピнкаイラリティーによるものではないとする研究も報告されている[4]。我々は、9 本を coalign した 48g の Nd₂Mo₂O₇ の単結晶試料を用いて、HRC で中性子非弾性散乱実験を行った。実験は、Mo のみが秩序化する 50K と、Mo と Nd の両方が秩序化する 3K で行った。どちらの温度でも、(111)と(222)のまわりにスピン波を観測した。分散関係は、例えば[hhh]方向では、 $E(h)=A(1-\cos 2\pi h)/2+E_g$ で表され、 $A=10\text{meV}$ 、 $E_g=0\text{meV}$ を得た。A も E_g も 3K と 50K で変化はなかった。3K と 50K で結晶場励起を 0.5、25、40、115meV に観測した。0.5meV はすでに報告されているもので、Mo の秩序化により基底状態が分裂したものである[4]。25、40、115meV は Nd₂Zr₂O₇ でも同様のエネルギーに観測されている[5]。3K と 50K で温度変化を期待したが、観測された磁気励起には温度変化がなかった。

[1] Z. Fang et al., Science 302 (2003) 92. [2] S. Itoh et al., Nat. Commun. 7 (2016) 11788. [3] Y. Taguchi et al., Science 291 (2001) 2573; PRL 90 (2003) 257202. [4] Y. Yasui et al., J. Phys. Soc. Japan 75 (2006) 084711. [5] J. Xu et al., PRB 92 (2015) 224430.

細孔性金属錯体 $\text{Cu}_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{mpyz})$ に吸着した 酸素分子結晶の磁性

Magnetism of Oxygen Molecular Crystal Adsorbed in Nanoporous Metal Complex $\text{Cu}_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{mpyz})$

東大物性研、理研¹、横浜市大²、東工大³、ANSTO⁴

浅井晋一郎、左右田稔¹、高崎祐一²、高見澤聡²、白澤一樹³、
栗田伸之³、田中秀数³、Mole Richard⁴、Yu Dehong⁴、益田隆嗣

酸素分子は $S = 1$ のスピンをもつ磁性分子であるが、特定の細孔性錯体に吸着すると細孔内で規則的に配列することで三次元的な磁性体を形成することが知られている[1-3]。このような磁性体では、結晶構造がホストの錯体と酸素分子の間のファンデルワールス力で決定されるために磁場や温度などの外場に強く影響される。酸素分子の間の磁気相互作用はそれらの位置関係によって大きく異なることから[4]、外場に対して構造と磁性が新奇な応答を示す磁性体として期待できる。

最近、細孔性金属錯体 $\text{Cu}_2(4\text{-F-bza})_4(2\text{mpyz})$ に吸着された酸素分子は細孔内で三量体を形成するように配列することが X 線回折実験より明らかにされた。今回我々は吸着された酸素分子からなる結晶が示す磁性を調べるため、磁化測定及び ANSTO に設置された Pelican 分光器を用いて中性子非弾性散乱実験を行った。そして、磁化率は温度減少に伴ってキュリー的に増大するが 1.5 K 以下では温度変化が抑えられることが分かった。これは容易面型の磁気異方性をもつ三重項状態が基底状態であることを示唆する結果である。また、中性子非弾性散乱実験では酸素分子の磁気異方性を起源とすると考えられる 0.4 meV 程度のエネルギーギャップをもつ磁気励起を観測した。この磁気励起は $q = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に強度の最大をもつ。これは酸素分子が三量体を形成していることを示唆する。この磁気励起は温度上昇に伴って急激に強度が減少し、40 K 以上では観測できなかつた。講演ではこれらの結果を $S = 1$ 三量体モデルを仮定して解析した結果を報告する。

[1] R. Kitaura *et al.*, Science 298 (2002) 2358.

[2] T. Masuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 083703.

[3] M. Soda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 85, 034717 (2016).

[4] M. C. van Hemert *et al.*, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1167.

ペロブスカイト遷移金属酸化物 $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ ヘテロ界面における強磁性の起源

Origin of ferromagnetism appearing at the heterointerface between perovskite transition-metal oxides LaNiO_3 and LaMnO_3

北村未歩^{1,2}、堀場弘司¹、小林正起¹、坂井延寿¹、簗原誠人¹、
湯川龍¹、志賀大亮¹、雨宮健太¹、野中洋亮³、芝田悟朗³、藤森淳³、
藤岡洋²、組頭広志¹

1 KEK-PF、2 東大生研、3 東大院理

酸化物ヘテロ界面では、構成物質単体では発現し得ないような特異な磁気特性が発現する。近年、バルクでは常磁性金属の LaNiO_3 (LNO) において、 $\text{LNO}/\text{LaMnO}_3$ (LMO) 超格子界面で磁化が誘起されるという報告がなされた[1]。これまで我々は、この特異な界面強磁性には、 LNO/LMO ヘテロ界面における遷移金属イオン間の電荷移動が重要な役割を果たしていると考え、X線吸収分光を用いて、MnイオンからNiイオンに電荷移動が起こっていることを明らかにしてきた[2]。さらに、その空間分布はLNO側とLMO側で非対称であり、LNOのNiイオンが界面1 MLの領域のみでバルクの3価から2価に価数変化しているのに対し、LMOのMnイオンでは価数変化の領域が界面3-4 MLに広がっていることを見いだした[2]。本研究では、この電荷移動現象と界面強磁性との関係を明らかにするため、X線磁気円二色性(XMCD)による元素選択的な界面磁化評価を行ったので報告する。

図1にLNO (5 ML)/LMO (m ML)/LNO (20 ML) サンドイッチ構造 ($m = 6, 12$) と、参照としてLMO薄膜のMn $L_{2,3}$ XMCDスペクトルを示す。LMO薄膜とサンドイッチ構造のスペクトル形状を比較すると、サンドイッチ構造におけるXMCDスペクトルでは、電荷移動により生じたMn⁴⁺由来と考えられる644 eVの強度が増大していることが見て取れる。さらに、Sum ruleを用いてMnイオン当たりの平均磁化を算出すると、LMO側では、電荷移動に関与している界面3-4 MLの領域で磁化が増大し、強磁性が安定化していることが明らかとなった。また、Ni $L_{2,3}$ XMCDスペクトルにおける膜厚依存性の結果から、電荷移動によって価数変化した界面1 MLの領域のNi²⁺イオンに磁化が誘起されていることが分かった。講演では、この結果を元に、電荷移動の空間分布と界面の磁気構造の関係について詳細に議論する。

[1] J. Hoffman *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 144411 (2013).

[2] M. Kitamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 111603 (2016).

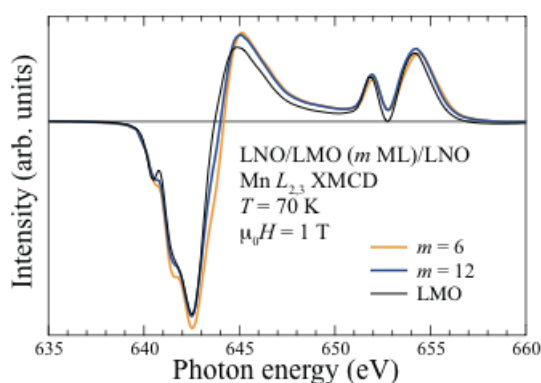


図1. LNO (5 ML)/LMO (m ML)/LNO (20 ML) の3層構造におけるMn $L_{2,3}$ XMCD スペクトル ($m = 6, 12$)

共鳴軟 X 線散乱による TbNiC₂ の電荷密度波と磁性の研究

Magnetism coupled with charge-density waves in TbNiC₂ studied by resonant soft X-ray scattering

田端千紘¹、中尾裕則¹、下村晋²、小野寺秀也³

¹KEK 物構研 CMRC-PF、²京都産業大理、³東北大院理

RNiC₂ 化合物群 (R: 希土類元素) は、電荷密度波 (CDW) と磁性が強い相関を示す系として近年興味を集めている。R サイトの元素の種類によって、超伝導、反強磁性、強磁性などの多彩な秩序状態をとり、また、それら秩序状態は CDW との共存および競合を示す。最近の詳細な X 線回折実験により、R = Tb の系において、 $\mathbf{q}_1 = (0.5, 0.5, 0)$ 、 $\mathbf{q}_2 = (0.5, 0.5, 0.5)$ の 2 つの異なる秩序波数の CDW が出現し、うち片方 (\mathbf{q}_1) が低温の反強磁性秩序 ($T_N = 26$ K) と共存する一方、もう片方 (\mathbf{q}_2) は磁気秩序の出現とともに消失することが明らかにされた[1]。これは TbNiC₂ が CDW と磁性の共存と競合の両方を示す系であることを示しており、RNiC₂ 系における CDW と磁性の相関の系統的研究において、本系は重要な位置を占めていると言える。

本系における磁気秩序と CDW の秩序変数の振る舞いは、磁歪によるフェルミ面のネスティング条件の変化という単純な観点からは説明できず、両秩序間の相関メカニズムは未だ明らかにされていない[1]。そこで我々は TbNiC₂ の CDW と磁気秩序の双方に関する微視的情報を得るために、Tb の M5 吸収端を利用した共鳴軟 X 線散乱実験を行った。測定の結果、 T_N 以下で超格子反射位置 \mathbf{q}_1 における非常に強い共鳴信号 (非共鳴信号の約 150 倍) を観測した。得られた信号強度のアジマス角依存性は、過去に報告されている中性子回折から得られた、秩序モーメントが c 軸方向から僅かに傾いた磁気構造 [2,3] をよく説明する。また興味深いことに、強度は 1 桁以上弱くなるが、 T_N より高温の CDW 相においても類似したアジマス角依存性を示す共鳴信号が観測され、CDW 状態に Tb の 4f 電子自由度が何らかの形で関与している可能性が示唆された。発表では、磁化および比熱といったバルク物性測定結果と併せて、共鳴散乱信号のアジマス角・入射 X 線偏光依存性の詳細を報告し、4f 電子の秩序状態と、その CDW との関わりについて議論する。

[1] S. Shimomura et al., Phys. Rev. B 93, 165108 (2016).

[2] J. K. Yakinthos et al., J. Magn. Magn. Mater. 81, 163 (1989).

[3] N. Uchida et al., J. Magn. Magn. Mater. 145, L16 (1995).

Ca₂Fe₂O₅ の磁気構造とそれが電場勾配に及ぼす影響 Magnetic structure and its influences on electric field gradients in Ca₂Fe₂O₅

籠宮功¹、廣田有貴¹、柿本健一¹、藤井孝太郎²、白岩大裕²、八島正知²、
不破章夫³、中村真一^{3,4}

名古屋工業大学¹ 東京工業大学²、早稲田大学³、帝京大学⁴

ブラウンミラライト構造をとる Ca₂Fe₂O₅(CFO)について、これまで多くの報告例があるが、反強磁性、弱強磁性のいずれであるか結論が出ていなかった。また、最近、CFO が室温で大きな磁気抵抗効果を示すことが報告されているが、その機構は不明のままである[1]。大きな磁気抵抗効果の存在は、磁気秩序と電気物性、あるいは結晶構造との間に強い相関があることを示唆する。以上の点を明らかにするために、本研究では、自発磁化の温度変化を再確認するとともに、⁵⁷Fe メスバウアー分光測定を行い、磁気構造を決定した。また、電気伝導性に影響を与える一要因となる Fe 周囲の電場勾配を、放射光粉末 X 線回折により得られた結晶構造及び、メスバウアー分光より観測される四重極分裂より検討した。

磁化の温度変化には、 $T_N = \sim 710$ K で磁気相転移に伴うピークが出現した。この温度以下で、他の典型的な強磁性体に比べ小さい自発磁化が出現していることから、CFO は純粋な反強磁性ではなく、弱強磁性であることが分かる。メスバウアースペクトルによれば、750 K では、2 本の吸収スペクトルが観測された。すなわち、CFO は 750 K で常磁性である。287 K では、2 つの結晶学的に異なる Fe サイトが磁気秩序状態にあることを示すスペクトルが観測された。このスペクトルについて各メスバウアーパラメータを最適化すると、二つの Fe サイトは、いずれも、磁化容易軸である *a* 軸からキヤントしており、このことから CFO が弱強磁性体であることが分かる。一般的に弱強磁性は、Dzyalosinskii-Moriya(DM)相互作用より生じる。そこで、電場勾配に注目すると、287 K では 750 K に比べ大きく変化している。このような電場勾配の大きな温度変化は、他の多くの Fe 系酸化物では見られない現象である。以上のことは、CFO における DM 相互作用が弱強磁性とともに、局所的な電気分極を誘起し電場勾配に影響を及ぼすことを示唆する。

[1] S. Dhankhar, K. Gupta, G. Bhalerao, N. Shukla, M Chandran, B. Francis, B. Tiwari, K. Baskar and S. Singh, RSC Adv., **5**, 92549–92553 (2015).

異常分散法を用いた $\text{Ti}_{0.31}\text{Fe}_{2.69}\text{O}_4$ の 陽イオンの占有席率解析

Site occupancy analysis of cations in $\text{Fe}_{2.69}\text{Ti}_{0.31}\text{O}_4$ by X-ray anomalous scattering

奥部真樹¹, 鴛海太郎¹, 長瀬敏郎², 佐々木聡^{3,4}, 杉山和正¹

¹東北大金研・²東北大博物館・³東工大・⁴KEK 物構研

鉄磁性鉱物の代表格はマグネタイト(Fe_3O_4)でありマグネタイトとウルボスピネル(Fe_2TiO_4)の固溶体はチタノマグネタイト($\text{Ti}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)と呼ばれる。チタノマグネタイトは残留磁化の記録として古地磁気学にとって重要な鉱物である。チタノマグネタイトはスピネル構造を持ち、陽イオン席は4配位のAサイトと6配位のBサイトの2種類ある。スピネル型磁性物質では、磁化率や磁化容易軸をはじめ、その物性が陽イオン分布に強く依存することは以前からよく知られており、その特性を知るには陽イオン分布についての情報が非常に重要である。マグネタイトでは陽イオン分布が $[\text{Fe}^{3+}]^A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^B\text{O}_4$ となり、下線を引いた Fe^{3+} の磁気モーメントが打消し合いフェリ磁性となる。一方ウルボスピネルでは $[\text{Fe}^{2+}]^A[\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}]^B\text{O}_4$ のような陽イオン分配をとり、 Fe^{2+} の磁気モーメントが打消し合い反強磁性となる。中間組成の陽イオン分布については、幾つかのモデルが提唱されてはいるが、未だ明らかでない。 Fe^{2+} と Fe^{3+} は原子散乱因子の値が非常に近いため、X線を用いた構造解析による判別が容易ではなく、チタノマグネタイトの陽イオン分布に関する既往の研究の多くは、磁気特性の観測による間接的な陽イオン分布の解析によるものである。

本研究では、宮城県蒲沢鉱山産の天然のチタノマグネタイト $\text{Ti}_{0.31}\text{Fe}_{2.69}\text{O}_4$ 単結晶について、その陽イオン分布をX線異常分散、原子価コントラスト法で決定した。実験は、Photon Factory の BL-6C で行った。ダイヤモンド移相子を用いて円偏光 X 線を生成し、リガク AFC-5u 型4軸回折計を用いて3次元反射強度を測定した。測定は Fe 吸収端近傍の波長 $\lambda = 1.17441 \text{ \AA}$ ($E = 7.1085 \text{ keV}$) のX線を用いて行った。解析には全空間 $2\theta \leq 130^\circ$ の687反射のうち $3\sigma_F$ 以上の432反射を cubic 平均して使用した。最終的に陽イオン分布は、 $[\text{Fe}^{3+}_{1.00}]^A \text{ site } [\text{Fe}_{3+0.38} \text{Fe}_{2+1.31} \text{Ti}_{4+0.31}]^B \text{ site}$ と求められた。本価数分布解析の結果は、Néel モデルの陽イオン分布と一致する結果となった。スピネル酸化物の陽イオン分布は生成時の熱平衡状態を反映している。発表では、その生成条件についても議論する。

非弾性中性子散乱で見る電子相関効果による $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ の磁気励起バンドの繰り込み

Effect of electron correlations on spin excitation bandwidth in $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ as seen via time-of-flight inelastic neutron scattering

村井直樹¹、鈴木雄大²、出田真一郎³、中島正道⁴、
田中清尚³、池田浩章⁵、梶本亮一¹

1 J-PARC センター、2 立命館大総研機構、3 分子研 UVSOR、4 阪大理、5
立命館大理工

銅酸化物高温超伝導体等の所謂、非従来型超伝導体の諸物性は強い電子相関効果の観点から盛んに議論される。2008 年に発見された鉄系超伝導体においても同様に、その多彩な物性を理解する上で電子相関の果たす役割を明らかにする事は非常に重要である。しかし、モット相に隣接する銅酸化物とは対照的に、鉄系超伝導体の母物質は反強磁性金属であるため、その電子相関の強さについては様々な議論がある。本講演では電子相関効果がもたらすスピン・ダイナミクスへの影響について報告する。

我々はホールドープ型 122 系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0.25$) の磁気励起測定を J-PARC チョッパー分光器「四季」にて行った。その結果、約 200 meV まで達するバンド幅を持つスピン波的分散を観測した。得られた磁気励起の運動量・エネルギー方向の構造は、同一試料の ARPES 測定から決定されたバンド繰り込み因子を考慮する事で、5 軌道模型に対する乱雑位相近似(RPA) により再現される。これら結果は、電子相関効果としてしばしば現れる電子バンドの繰り込み効果が磁気励起においても現れる事を意味する。講演では鉄系超伝導体の電子相関効果の情報がどのように磁気励起スペクトルに反映されるのかについて議論する。

μ SR による $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ における頂点酸素スピンの観測 Observation of Spin Polarization on Apical Oxygen in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ by μ SR

宮崎正範¹、川股隆行²、足立匡³、小池洋二²、竹下聡史⁴、平石雅俊⁴、
岡部博孝⁴、小嶋健児⁴、門野良典⁴、戎修二¹

1 室蘭工業大学大学院工学研究科、2 東北大学大学院工学研究科、
3 上智大学理工学部、4 KEK 物質構造科学研究所

近年、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の低温で誘電率がリラクサー的な振る舞いを示し、さらに 5K 以下で強誘電性を示すことが報告されている[1]。過去の報告では、過剰酸素を含む試料で室温近くの高温度で誘電率がピークを示す振る舞いが報告されている [2]。

同様の Ruddlesden-Popper 型イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 では、70–90 K 付近で誘電率のピークを示すとともに、誘電率が磁場依存性を示すことから電気磁気効果が示唆されている[3]。さらに、誘電率のピークを示す温度域から頂点酸素スピン磁性の存在が μ SR 実験から観測されている[4]。

そこで、我々は $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ においても同様に頂点酸素スピンの観測されるのではないかと考え、 μ SR 測定を行った。その結果、反強磁性転移温度 $T_N=324$ K を示し、ほぼ過剰酸素 δ を含まない試料では、 $T_m \sim 185$ K 以下で約 10% 程度の一部の頂点酸素で、 Sr_2IrO_4 と同様に磁性スピンの存在を示唆する結果を得た。さらに、過剰酸素 δ を含む $T_N=272$ K の試料についても同様の測定を行ったところ、 $T_m \sim 225$ K 以下で約 20% 程度の頂点酸素にスピンによる磁性があることが分かった。講演では、頂点酸素スピンの起源について議論を行いたい。

[1] M. Viskadourakis *et. al.*, Phys. Rev. B **85**, 214502 (2012).

[2] G. Cao, *et. at.*, Phys. Rev. B **47**, 11510 (1993).

[3] S. Chikara, *et. al.*, Phys. Rev. B **80**, 140407 (2009).

[4] M. Miyazaki, *et. al.*, Phys. Rev. B **91**, 155113 (2015).

軟 X 線・中性子磁気散乱による極性キラル磁性体 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ における正螺旋磁気秩序の観測

Proper-screw type helimagnetism in a chiral polar magnet $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ probed by soft X-ray and neutron magnetic scattering

荒木勇介¹、佐藤樹¹、藤間友理¹、阿部伸行¹、徳永将史²、木村尚次郎³、森川大輔⁴、Ukleev Victor⁴、山崎裕一^{4,5}、田端千紘⁶、中尾裕則⁶、村上洋一⁶、佐賀山基⁶、大石一城⁷、徳永祐介¹、有馬孝尚^{1,4}

1 東大新領域、2 東大物性研、3 東北大金研、4 理研 CEMS、5 NIMS
6 KEK 物構研、7 CROSS

$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ は極性かつキラルな空間群 $R3$ に属しており、粉末中性子回折の結果から、磁気転移温度 76 K 以下で b^* 方向に伝播する長周期螺旋磁性が発現することが報告されている[1]。しかし、この螺旋磁気秩序の詳細を明らかにするためには単結晶に対する実験を行う必要がある。

本研究では、単結晶における長周期磁気秩序の観測手法として軟 X 線を用いた共鳴(X 線)小角散乱を Photon Factory BL-16A 及び BL-19B にて、また中性子散乱を MLF BL15 にて行った。 Ni の L_3 吸収端 $E = 853$ eV における共鳴軟 X 線小角散乱では、螺旋磁気転移温度 77 K 以下で、(0 0 0)まわりに 4 回対称のブロードな磁気散乱を観測した(図 1(a))。また、0.4 T の磁場を c 面内に印加して冷却することで、磁場印加方向の磁気散乱が強くなった(図 1(b))。一方、中性子磁気散乱では(0 0 3)Bragg 反射及びその周りに環状に広がる衛星散漫散乱を観測した(図 2(a))。この衛星散乱は 6 T の磁場を印加することで、軟 X 線散乱の場合と同様に、磁場方向にほぼ集束した(図 2(b))。これらの結果から、 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ にて発現している螺旋磁気秩序は等方的に伝搬するねじ巻型に近く、軟 X 線磁気散乱にて観測された 4 回対称の磁気散乱は試料の形状による伝搬方向の偏りによるものと推定される。

[1] S. A. Ivanov, *et al.*, Chem. Mater. **25**, 935-945 (2013).

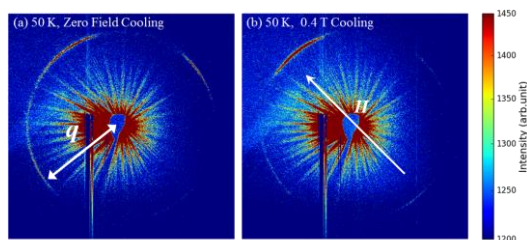


図 1. $E = 853$ eV における小角共鳴軟 X 線磁気散乱。(a) 0 T, 50 K (b) 磁場 0.4 T 下で 150 K から 50 K まで冷却し、0 T で測定した結果。

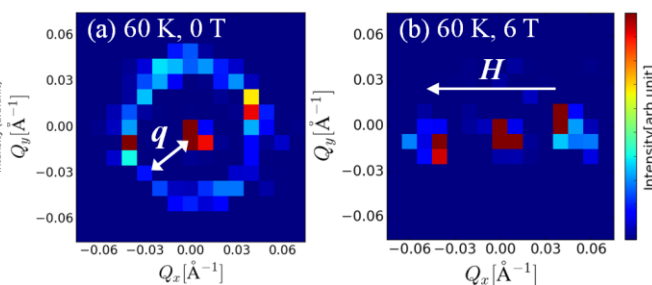


図 2. 中性子磁気散乱で得られた(Q_x , Q_y , 3)面の散乱強度カラープロット

軟 X 線及び硬 X 線ラマン散乱による $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の 電子構造研究

Electronic Structure Study of CCTO by means of Soft and Hard X-ray Raman Scattering

手塚泰久^A、西山賢司郎^A、任皓駿^A、渡辺孝夫^A、
野沢俊介^B、中島伸夫^C、岩住俊明^D

弘前大院理工^A、物構研 PF^B、広島大院理^C、大阪府大院工^D

A サイト秩序ペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)は、100~600K の広い温度範囲で $\epsilon \sim 10^4$ 以上の非常に高い誘電率を示し、約 90K 以下でその誘電率が急激に減少する[1]。その際に構造相転移を伴わないため、電子構造の研究が重要である。これまでに、多結晶及び単結晶における Ti K および Cu K 共鳴 X 線ラマン散乱 (XRS) とそれらの温度依存性の結果を報告してきた[2-4]。今回は、軟 X 線における Ti 2p, Cu 2p, O 1s 共鳴 XRS の測定を報告する。測定は KEK・PF の BL-16 で行い、試料は(100)単結晶を用いた。

図 1 は、部分発光収量法 (PPY) による O 1s XAS スペクトルである。縦の棒線及び番号は発光測定における励起エネルギーを示している。

図 2 は、O K 吸収端付近で励起した O K 共鳴 XRS スペクトルである。Cu-O 結合方向である [011] 軸方向の偏光励起で、偏光保存配置で測定した発光スペクトルを、エネルギー損失 (ラマンシフト) に対して表示してある。励起エネルギーとともに移動している縦の棒線は O $K\alpha_{1,2}$ 蛍光を示している。O K 吸収ピークで励起したスペクトル (5) では、明らかなラマンピークが観測されているが、これは Cu-O 間の強い電子相関を示していると考えられる。また、O $K\alpha_{1,2}$ 蛍光スペクトル (10) も単一ピークではなく、複雑な電子状態を示唆している。講演では Cu や Ti の電子構造の測定結果と合わせて、誘電異常との相関を議論する予定である。

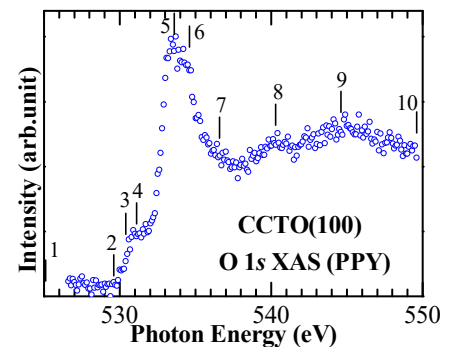


図 1 O 1s XAS スペクトル

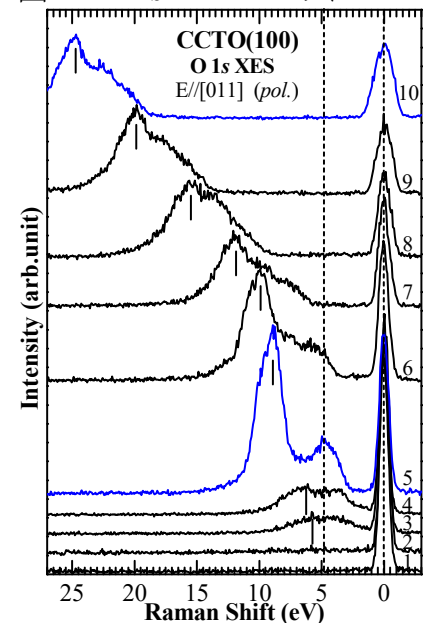


図 2 O 1s 共鳴 XRS スペクトル

[1] A.P. Ramirez, *et al.*, *Solid State Commun.*, **115**, 217 (2000).

[2] 手塚他、第4回物構研サイエンスフェスタ 025(2017), 186 (2016)

[3] Y. Tezuka, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 014707 (2014)

[4] Y. Tezuka, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **220**, 114-117 (2017)

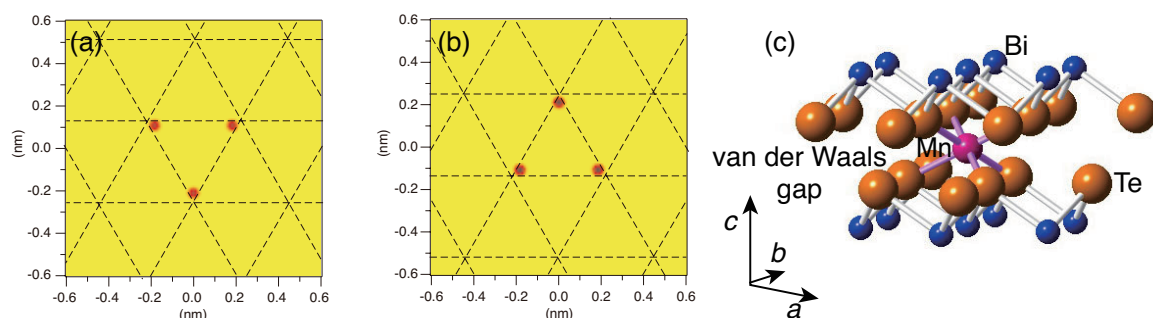
蛍光 X 線ホログラフィーによる Bi₂Te₃:Mn トポロジカル絶縁体の不純物位置の同定 An x-ray fluorescence holographic study for the determination of the Impurity site in Mn-doped Bi₂Te₃

細川伸也、Jens R. Stellanhorn・熊本大院先端、松下智裕・JASRI、
八方直久・広島市大院情報、林好一・名工大院工、佐々木実・山形大理

Bi₂Te₃ は *p* 型縮退半導体で、熱電材料としてよく用いられてきたが、遷移金属を添加することにより、安定にトポロジカル絶縁体として振舞うことが知られるようになった[1]。層状構造を持つ Bi₂Te₃ に添加される元素の位置を実験的に求めるために、これまで主として XAFS 法や理論計算による研究が行われてきたが、あまり決定的な結果は得られていなかった。われわれは、Bi₂Te₃Mn_{0.1} について Mn *Kα* 蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)実験を行った。通常のフーリエ変換による解析では、得られた弱い原子イメージはノイズと区別が非常に困難であったが、スパースモデリングである L1 正則法を取り入れた結果、Mn 不純物の位置が次第にはっきりと再構築された[2]。

下図はその一例である。(a)、(b)はそれぞれ Mn 原子から $z = \pm 0.13$ nm の(001)面に現れた原子イメージを示す。明瞭な正三角形が、Mn 原子の上下で向きを変えて観測できた。この実験結果は、(c)に示すように Mn 原子が Bi₂Te₃ の層間にある正八面体ポケットに収まっていることを明瞭に示している。また、 $z = 0$ nm の(001)面には、Mn 原子が Te サイトを置換することを示す六角形のイメージが観測された。別途に測定を行った Mn *K* XAFS の結果より、層間ポケットと置換がおおよそ 3:2 の割合で、Mn 不純物が Bi₂Te₃ 内に位置することがわかった。

この研究は JSPS 科研費基盤(B) (17H02814)、新学術領域研究「3D 活性サイト科学」(26105006、26105013)および「疎性モデリング」(16H01553)の支援を受けた。



[1] H.-J. Kim et al., Phys. Rev. Lett. 110, 136601 (2013).

[2] S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B 96, 214207 (2017).

共鳴X線発光分光による光触媒 Au/TiO₂の電子状態の研究

Resonant X-ray emission spectroscopy of Au/TiO₂ photocatalyst

中島伸夫^A、大城佳祐^A、手塚泰久^B、足立純一^C、野澤俊介^C

^A広島大院理、^B弘前大院理工、^CKEK-PF

光触媒の代表物質であるTiO₂にAu微粒子を担持したAu/TiO₂ナノ粒子は可視光活性を示すため、人工光合成物質への応用が期待されている。Au微粒子の表面プラズモン共鳴が触媒作用の鍵であるが、これが母体TiO₂の電子状態とどう結びついて可視光活性が現れるのかは未解明である。そこで、蛍光線検出による高エネルギー分解能X線吸収分光法(HERFD-XAFS)を用いてこれを解明することを目的として実験を行った。

作製したAu/TiO₂ナノ粒子に対し、入射X線エネルギーを連続的に変えながら測定したTi K吸収端の共鳴X線発光スペクトルの二次元強度図の一例を図に示す。強度図をx軸に射影して得られる全蛍光収量スペクトル(TFY-XAS)を上を示す。TFY-XASではTi 3d電子状態を反映した4つのピークが重なって測定されるのに対し[1]、強度図ではそれらが分離して観測されている。特に、3d局在準位(白枠)に対応する弱い構造は、触媒活性と関係があると報告されている[2]。Au担持の有無にかかわらず、この3d局在準位(localized)は通常のTi Kβ_{1,3}発光を担う非局在準位(delocalized)よりも1.5 eV程度高束縛エネルギー側にシフトしていることが分かった。さらに、Au/TiO₂ではTiO₂に比べて紫外線照射によるこの局在準位の強度変化が小さいことも分かった。これは、Au微粒子の表面プラズモン共鳴により、紫外線の有無にかかわらずTi 3d局在準位に電子を供給しているためと解釈することができる。これが、可視光に対するAu/TiO₂の触媒活性の高さに繋がっていると理解することができる。

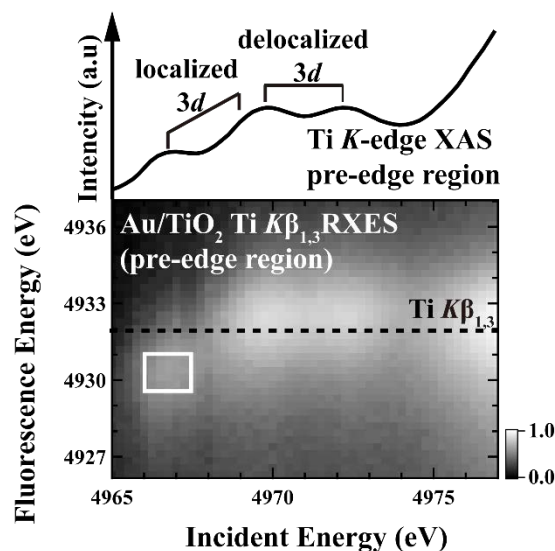


図. Au/TiO₂ナノ粒子のTi pre-K吸収端領域の共鳴X線発光分光の二次元強度図

- [1] T. Uozumi *et al.*, Euro. Phys. Lett. **18**, 85 (1992).
 [2] L. Amidani *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5413 (2015).

エレクトライド物質 LaScSi における格子間水素の電子状態 Electronic structure of interstitial hydrogen in electride material LaScSi

平石 雅俊¹, 小嶋 健児^{1,2}, 岡部 博孝^{1,2}, 竹下 聡史¹, 幸田 章宏^{1,2},
門野 良典^{1,2}, Wu Jiazhen³, 飯村 壮史³, 細野 秀雄^{3,4}

¹KEK 物構研, ²総研大, ³東工大フロンティア研, ⁴東工大元素センター (MCES)

エレクトライドは、電子がアニオンとして振る舞う物質の総称であり、高い電子移動度や低い仕事関数を示すことから注目を集めている。その候補物質である LaScSi は空間群 $R\bar{3}m$ で表され [1]、 La_4 の 4 面体と La_2Sc_4 の 8 面体を作る空隙 (V, V') に対し、元素あたり最大で 1.5 個の水素を収納できることが昇温脱離ガス分析 (TDS) により明らかになっている [2]。この水素吸蔵プロセスに関して近年の DFT 計算などから、水素がまず V サイト、続いて V' サイトへと収納される段階的なプロセスが提案されている。また、2 つの空隙において、水素の濃度に依存して電子が局在した領域が存在していることも DFT 計算によって明らかになっており、さらに、水や空気への耐性を示すことから [2]、安定なエレクトライド物質として、その特性や応用に関して注目を集めている。特に、表面に Ru を担持することで高効率のアンモニア合成触媒として機能することが見出され、水素を空隙に出し入れする反応により Ru の水素被毒を防ぐメカニズムが提案されていることから [2]、水素の電子状態についても注目を集めている。

我々は、LaScSi における水素の電子状態 (格子間位置、荷電状態) を調べる目的でミュオンスピン回転実験 (μSR) を J-PARC MLF 実験施設の S1 ビームラインに設置された ARTEMIS 分光器にて行なった。試料に打ち込まれたミュオンは、局所的な電子状態を反映して Mu^+ 、 Mu^0 、 Mu^- の荷電状態 (それぞれ H^+ 、 H^0 、 H^- に相当) を取りうるが、実験の結果、LaScSi では 4 K から 315 K において、 Mu^0 は存在せず、 Mu^- もしくは Mu^+ の状態であることが明らかになった。また、構成元素の核磁気モーメントが作り出す微小な内部磁場分布に関して、実験値とシミュレーションとの比較を行い、ミュオンが V と V' の両方に存在していることを見出した。講演では、実験結果の詳細について報告し、LaScSi 中における希薄水素の電子状態について議論する予定である。

[1] B. Chevalier, *et al.*, Chem. Mater. 22, 5013 (2010)

[2] Jiazhen Wu, *et al.*, Adv. Mater. 29, 1700924 (2017)

β -Sn のフォノンと熱散漫散乱 Phonon dynamics and diffuse scattering in β -Sn

高橋美和子¹・河村聖子²・中島健次²・小林伸彦¹
筑波大数理物質¹、原研 J-PARC²

β -Sn で観測される異方的な散漫散乱の起源、及びこれと α ↔ β 構造相転移との関係を調べるために、 β -Sn 単結晶の非弾性散乱測定を J-PARC MLF の BL14 に設置された冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS を用いて行った。HHL 面上で観測される筋状の散漫散乱と、今回測定した非弾性散乱強度分布を下図に示す。[110]方向に伸びた強度分布がどちらにもほぼ同様の強度分布で観測されており、異方的な散漫散乱がフォノンに起因する熱的なものであることを示している。発表では得られたフォノン分散と計算との比較や構造相転移による変化についても議論する予定である。

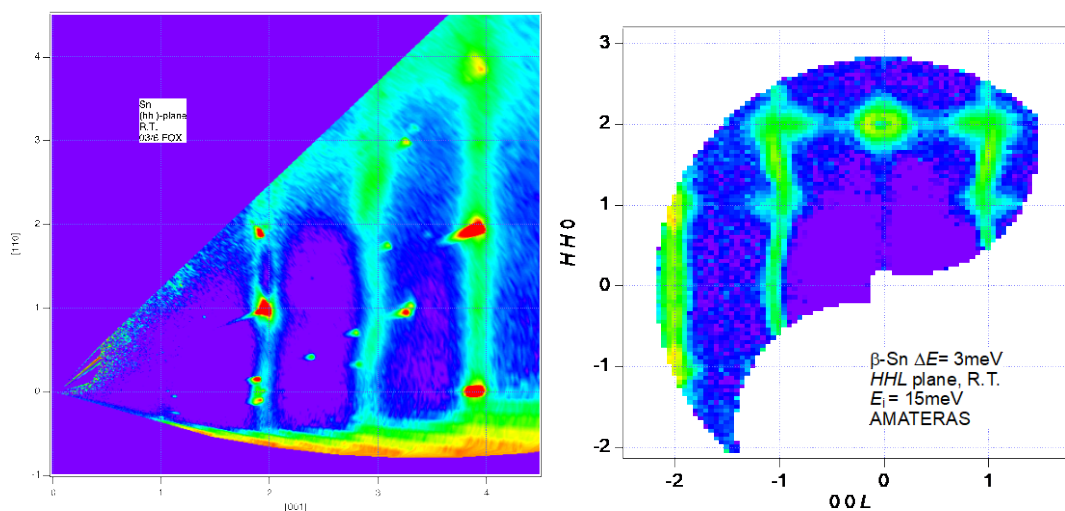


図: HHL 面上の中性子散乱強度分布。2 軸モード(左)と $\Delta E = 3 \text{ meV}$ の非弾性散乱モード(右)の結果。

ペロブスカイト型有機・無機複合化合物における 有機部の構造とゆらぎ

Structure and Fluctuations of Organic molecules in Organometal Halide Perovskites

高橋美和子¹、Kayesh Md Emrul¹、森田敦¹、川崎卓郎²、大原高志²、
宗像孝司³、野田幸男^{2,4}

筑波大数理物質¹、原研 J-PARC²、総合科学研究機構³、東北大多元研⁴

ペロブスカイト型有機無機複合化合物 $\dots\dots AX_3$ は特出した光起電力効果を示し、高効率の太陽電池材料として注目を集めている物質群である。一連の物質は構造不安定性から温度、圧力の外場下で逐次的な構造相転移を起こす。無機部の八面体の歪み、有機部の回転配向の乱れと無機-有機間の水素結合が相転移機構に大きな影響を与えていると考えられるが、重原子の存在のために有機部分の詳細な構造は X 線回折のみで決定することは難しく、各相の構造についての報告は様々である(図1)。本研究では、鉛フリーペロブスカイト化合物 $\dots\dots$ について中性子線・X 線を相補利用した構造解析測定を行い、有機部分の詳細な構造とその相転移における変化を調べている。今回は $X=I, Br$ についての室温における測定結果について報告する。中性子回折測定は J-PARC MLF の BL18 に設置された特殊環境微小単結晶中性子解析装置 SENJU を用いて行った。 $X=I$ についての最近の報告によると、有機部は室温相において[001]に配向するとされているが^[3]、今回の解析結果には有機部に明確な配向性はみられず、従来の報告の通り方向に関してはランダムに近いことが示された(図2)。

	δ	γ	β	α		
MA-PbI ₃		<i>Pna2₁</i> monoclinic?	162K <i>I4/mcm</i> <i>Pnma</i> <i>I4cm</i>	327K <i>Pm3m</i> <i>Pm3m</i> <i>P4mm</i>	[1] [2] [3]	
	MA-PbBr ₃	<i>Pna2₁</i>	145K <i>P4/mmm</i>	155K <i>I4/mcm</i>	237K <i>Pm3m</i>	[1]
	MA-SnI ₃		110K orthorhombic? monoclinic?	<i>I4/mcm</i> <i>I4cm</i>	275K <i>Pm3m</i> <i>P4mm</i>	[4] [3]
MA-SnBr ₃		(46) <i>P1?</i>	188K <i>Pmc2₁</i>	(213) <i>Pm3m</i>	229K	[5]

図1: $\dots\dots AX_3$ の逐次構造相転移における各相の結晶構造。

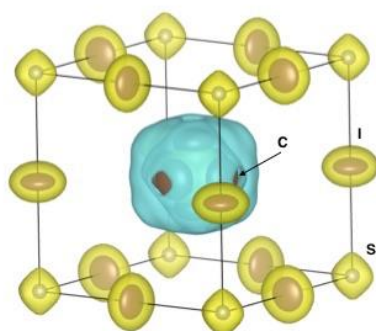


図2: $\dots\dots SnI_3$ の核密度(中性子散乱長密度)の等価面。無機原子の非等方性温度因子の楕円も示す。青色部分が水素原子による負の核密度。

[1] A. Poglitsch and D. Weber: J. Chem. Phys. 87 (1987) 6373.

[2] T. Oku: "Solar Cells - New Approaches and Reviews", Chapter 3, ed. L. A. Kosyachenko, INTEC (2015).

[3] C. C. Stoumpos, et al.: Inorg. Chem. 52 (2013) 9019.

- [4] Y. Takahashi et al. : Dalton Trans. 40 (2011) 5563.
- [5] I. Swainson et al. Acta Cryst. B66 (2010) 422.

大気非曝露搬送系を用いた *ex situ* 蛍光収量
軟 X 線吸収分光による二次電池電極材料の電子状態解析
Electronic-Structure Analyses for Rechargeable-
Battery Electrode Materials by *Ex situ*
Fluorescence-Yield Mode Soft X-ray Absorption
Using a Transfer System without Air Exposure

朝倉大輔、須田山貴亮、松田弘文、細野英司
産業技術総合研究所

近年、車載用リチウムイオン電池のさらなる高性能化（高出力、高容量、高安定性、低コスト）が強く求められている。中でも既存電極材料（特に正極材料）の性能改善や新規電極材料の開発が急務となっている。そのためには、これまでの化学・材料科学的な知見や構造物性的な知見に加え、電子物性的な観点に基づいたマテリアルデザインを行うことが必要である。正極材料における充放電反応において、最も重要な役割を担っているのは、正極活物質に含まれる遷移金属の $3d$ 軌道と酸素等の配位子 $2p$ 軌道である。これらの軌道の情報を明らかにするために、軟 X 線吸収分光（XAS）等による遷移金属元素の $3d$ 軌道の直接観測から、価数のみならず、結晶場分裂やスピン状態、電荷移動などの情報を抽出することによって、充放電に伴う電子状態変化・酸化還元反応を明らかにすることが急務となっている。

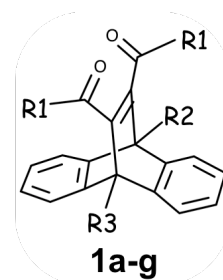
酸化還元反応を正しく観測するためには軟 X 線分光においてもオペランド測定が望ましく、我々を含む複数のグループが二次電池のオペランド測定系の構築に取り組んでいるところであるが[1,2]、まだ一般的ではない。したがって、依然として *Ex situ* 測定の重要性も高く、多くの電極材料の *Ex situ* XAS 測定が盛んに行われている。*Ex situ* XAS においても電極材料の酸化還元反応をできるだけ正しく観測する上で、試料である充放電後の電極を一切大気に曝さない搬送系の使用は必須であり[3,4]、我々のグループでも同手法による様々な試料の XAS 測定に取り組んでいる。今回は、これまでに PF BL-7A で実施した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極等の蛍光収量法による XAS 測定の結果について報告する[3-5]。

- [1] D. Asakura *et al.*, *Electrochem. Commun.* **50**, 93 (2015).
- [2] K. Nakanishi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 084103 (2014).
- [3] D. Asakura *et al.*, *ChemPhysChem* **17**, 4110 (2016).
- [4] D. Asakura *et al.*, *AIP Adv.* **6**, 035105 (2016).
- [5] Y. Ogasawara *et al.*, *J. Power Sources* **287**, 220 (2015).

含フッ素置換基導入によるジベンゾバレレン誘導体の 結晶相における光反応の制御の試み Crystalline state photochromism of dibenzobarrelenes: control of reaction pathway by using alkyl fluorides substituents

中村裕樹、細谷孝明（茨大院理工）

ジベンゾバレレン誘導体は固体・溶液中でフォトクロミズムを起こし、溶液中で光を照射することでジ- π -メタン転位、トリ- π -メタン転位、[2+2]光環付加反応、Norrish Type II 反応などの様々な反応が同時に起きることが報告されている^[1]。これまでに我々は結晶相反応における橋頭部置換基(R₂, R₃)と反応様式の関連性に注目し、X線回折によるフォトクロミズムのその場観察の結果から、架橋部置換基(R₁)のベンゾイル基のカルボニル酸素が橋頭部アルキル基の水素を引き抜いて始まる Norrish Type II 反応であることを明らかにした^[2]。さらに、**1a** においてはトリ- π -メタン転位反応中間体も確認されており^[3]、着色体の化学種が Norrish Type II 反応・トリ- π -メタン転位反応のどちらの中間体であるかが曖昧なままだった。そこで、ジベンゾバレレンのフォトクロミズムの反応機構、特に色と着色体の構造を明らかにすることを目的とし、Norrish Type II 反応による水素引き抜きが起きえないような置換基を導入した誘導体に対して結晶相において光反応させ、その反応挙動を明らかにすることを試みた。まず、**1a** では橋頭部のメチル基の水素が架橋部のカルボニル酸素に引き抜かれることで Norrish Type II 反応が起こるため、メチル基を水素原子に置換した **1c** を合成した。**1c** に光照射を行なったところ Norrish Type II 反応は起こらず、ジ- π -メタン転位反応による反応生成物であるジベンゾセミブルバレンのみ生成することを IR、NMR 及び単結晶 X 線回折測定により確認した。さらに、**1c** の架橋部や橋頭部を置換することで起こる光異性化の変化を期待し、**1c** のアントラセン部位の 9 位のアセチル基水素をフッ素に置換した **1d** や、**1c** の架橋部をベンゾイル基からメキシカルボニル基やエトキシカルボニル基に置換した **1e**、**1f** の合成をおこない、結晶相フォトクロミズムの X 線回折による直接観察を試みた。本発表では、IR 等の分光法の結果も踏まえて報告する。



	R1	R2	R3
a	Ph	CH ₃	COCH ₃
b	Ph	CH ₃	CH ₃
c	Ph	H	COCH ₃
d	Ph	H	COCF ₃
e	MeO	H	COCH ₃
f	EtO	H	COCH ₃
g	Ph	H	CH ₃

[1] Danaboyina Ramaiah *et al.*, Chem. Soc. Rev., **34**, 48–57(2005)

[2] Shihomi Okabe and Takaaki Hosoya, JPS Conf. Proc., **8**, 031014 (2015).

[3] Hiroki Abe, private comm.

光増感色素 BODIPY を配位した
コバロキシム錯体の結晶相光異性化反応
Crystalline-state photoisomerization of
cobaloxime complex with BODIPY photosensitizer

○加藤佑希、細谷孝明
茨城大院理工

コバルトにアルキル基が直接結合したコバロキシム錯体は、その単結晶に 600 nm 以上の光を照射すると結晶状態を保ってアルキル基が異性化する⁽¹⁾。一方、近年では蛍光色素の BODIPY (boron dipyrromethene) が配位したコバロキシム錯体が水素発生触媒として注目されている⁽²⁾。水素の発生は、光照射により BODIPY からコバルトに電子が移動し、水溶液中のプロトンが水素に還元される機構が提唱されているが、コバルトとプロトンの結合状態を含め、詳しい反応機構は解明されていない。そこで、BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応に対して BODIPY が与える影響を観察することで、BODIPY の電子供与のメカニズムを解明することを目的とした。本研究室におけるこれまでの研究では、アルキル基として 3-シアノプロピル基 (3cp) が配位した BODIPY-コバロキシム錯体の光異性化反応の X 線回折による直接観察に成功し、BODIPY による異性化反応の促進を明らかにした。本研究では、BODIPY による光異性化の促進は 3cp 基に特異的な反応なのか、BODIPY-コバロキシム錯体において一般的なのかを明らかにするため、アルキル基を 4-シアノブチル基 (4cb)、2-シアノエチル基 (2ce) に変え、結晶相光異性化を試みることにした。

まず 4cb 基が配位した BODIPY-コバロキシム錯体 (4cb-BODIPY-Co) を合成した。この 4cb-BODIPY-Co の結晶を X 線構造解析すると、4cb 基がジメチルグリオキシム平面に対し垂直にまっすぐ立っている分子 A、折れ曲がっている分子 B の独立二分子構造であった。それぞれの反応空間を比較すると分子 A では 3cb 基へと異性化するための空間があるのに対し、分子 B では異性化を許容するための十分な空間がないという違いがあることがわかった。この 4cb-BODIPY-Co の結晶に、コバロキシムの異性化に作用する 640nm 以上の光、BODIPY に作用する 530nm 付近の光、両方に作用する 500nm 以上の光をそれぞれ照射して X 線構造解析した。並行して、試料 + KBr のディスクにも光を照射して、IR 測定による光異性化反応の追跡を行った。しかし単結晶、IR 測定のどちらでも光異性化を確認することはできなかった。そこで、今度はアルキル基を 2ce 基に変えた 2ce-BODIPY-Co を合成し、同様に光照射を行った。本発表では 2ce-BODIPY-Co への光照射実験の結果も含めて報告する。

(1) Yuji Ohashi *et al.*, *Crystallography Reviews*, **2013**, Vol.19

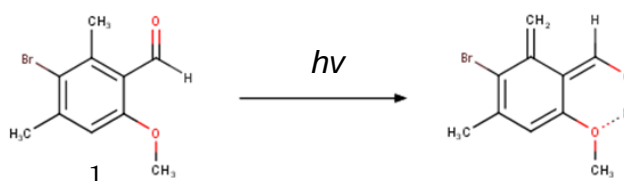
(2) Juergen Bartelmess *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **2014**, 53, 4527-4534

o-アニスアルデヒド誘導体のフォトクロミズムに伴う (E)-エノール体の直接観察への試み

Direct observation of (E)-enol accompanying photochromism of o-anisaldehyde derivatives

菊地純平、細谷孝明
茨城大工

O-アニスアルデヒドの誘導体 1 は固相中でフォトクロミズムを示し、紫外光の照射で無色から赤レンガ色となり、暗所に放置すると元の無色に戻る。



これまでの分光学的研究では、固相中において水素引き抜きによるビラジカル中間体が生成され、それから配座の異なるエノール体が生成されると報告されていた。一方で、赤レンガ色状態の固相中の構造が着色体の構造であるかどうかは明らかになっていない。そこで、本研究では 1 の単結晶状態を維持させたまま光照射して、単結晶 X 線構造解析で結晶中のフォトクロミズムを追跡した。X 線回折計上で 1 の単結晶にその場で紫外光照射をし、未照射状態および光照射を行った状態において単結晶 X 線回折測定を行った。しかし、光照射の前後で構造解析の結果に変化は見られず、構造の変化は観察されなかった。そこで、UV-Vis 測定および IR 測定において光照射前後でのスペクトルの変化を観察した。すると、UV-Vis 測定では、光照射前では吸収帯が見られなかった可視部である 500nm に新たな吸収帯が光照射後に見られ、赤色に着色していることがこのことから確認された。また、IR 測定においては照射前に存在した 1690 cm^{-1} 付近の C=O 基の伸縮バンドが照射時間とともに消失していることが確認された。一方で、エノール体の確認に必要な 3400 cm^{-1} 付近に現れる O-H 基の伸縮バンドの出現までは観察に至らなかった。発表では、これらのことから考えられる単結晶および多結晶における光反応についても議論する。

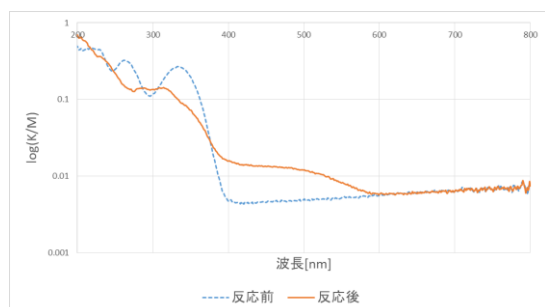


図 1. 光反応前後の UV-Vis スペクトルの変化

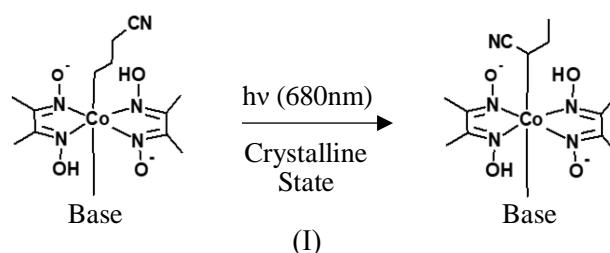


図 2. 光照射前後での IR スペクトルの変化

単結晶 X 線回折によるルテニウム錯体をもつ コバロキシム錯体の結晶相光異性化反応の直接観察 Direct observation of photoisomerization of polypyridyl ruthenium-cobaloxime complex in crystalline-state reaction by X-rays

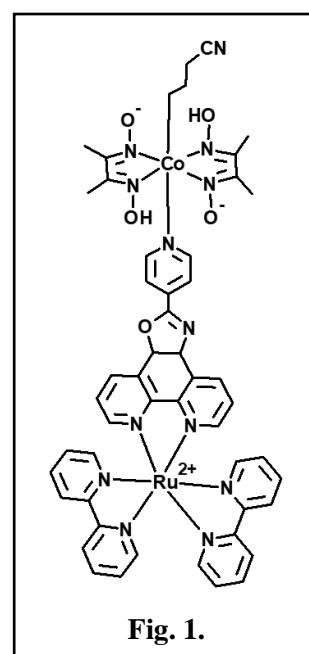
矢島未希、細谷孝明
茨城大工

有機コバルト錯体であるコバロキシム錯体に可視光を照射することで、結晶状態を保持したままアルキル基が異性化反応 (I) を起こす [1]。また近年、光増感錯体の一種であるルテニウム錯体 [2]、



BODIPY[3]が配位したコバロキシムは水素発生触媒として働くことが報告された。これは光増感錯体の吸収波長の光を照射することで光増感錯体からコバルトへの電子移動により反応が起こると考えられている。本研究の目的はルテニウムからコバルトへの電子移動を利用し、照射する波長を制御しながらアルキル基の異性化反応を X 線構造解析により直接観察することである。また、これまでに報告されている BODIPY、及びルテニウム錯体のコバルトへの電子的影響を比較し、異性化反応のメカニズム解明に迫る。

まず、目的物であるコバルト-ルテニウムの二核錯体を合成した (Fig. 1)。得られた単結晶に、コバロキシム錯体の異性化に作用する可視光、ルテニウム錯体を励起しコバルトへの電子移動を促す紫外光を照射した。光照射前、照射途中、照射後のそれぞれの段階において X 線構造解析、及び IR により異性化反応を追跡した。本発表では、これらの異性化の追跡、及びルテニウムからコバルトへの電子供与の影響について報告する。



[1] Ohhara, T. *et al. Acta Cryst.* 2000, **B56**, 245-253.

[2] Li, C. *et al. J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 2814-2819.

[3] Bartelmess, J. *et al. Inorg. Chem.* 2014, **53**, 4527-4534.

XAFS 測定によるホウケイ酸ガラス中のウラン原子価評価 Evaluation of uranium valence in borosilicate glasses by using XAFS measurement

永井崇之¹、岡本芳浩²、秋山大輔³、佐藤修彰³

1 JAEA 核サ研、2 JAEA 物質科学 C、3 東北大多元研

模擬高レベル放射性廃液のガラス固化プロセス実験において、実廃液に含まれる微量のウランを、化学的・物理的な性質の類似性からランタニド元素で代替しているものの、ガラス中のウランの化学状態を把握し、ウランの代替元素を適切に選定する必要がある。また、今後の原子力施設の廃止措置により発生する放射性廃棄物の処理技術として、ガラス固化技術の適用が有望視されており、ガラス中のウラン化学状態を把握しておく必要がある。

本研究は、ガラス固化体製造のガラス原料であるホウケイ酸ガラスを対象に、ホウケイ酸ガラスに含まれるウランの化学状態を放射光 XAFS 測定により評価することを目的として実施した。

ウラン含有ガラス作製に供するウラン原料として、ウラン酸化物 (U_3O_8) と硝酸ナトリウム ($NaNO_3$) の混合物をアルゴン (Ar) ガスを掃気しながら $750^{\circ}C$ まで加熱し、重ウラン酸ナトリウム ($Na_2U_2O_7$) を合成した。ウラン含有ガラス試料は、シリカ (SiO_2) と酸化ホウ素 (B_2O_3) を予め熔融処理したガラス原料へ $Na_2U_2O_7$ を添加混合し、Ar-10% O_2 混合ガスを掃気しながら $1000^{\circ}C$ で 2h 加熱熔融した。ガラス原料の SiO_2/B_2O_3 モル比は 2~4 である。またウラン原料が全量熔融した $SiO_2/B_2O_3=4$ のガラス原料を対象に、Ar-10% H_2 混合ガスを掃気した条件でのウラン含有ガラス試料も作製した。

作製試料のウラン L_3 端を XAFS 測定し、XANES スペクトルからウラン原子価を評価した。合成した $Na_2U_2O_7$ 中のウランは 6 価であり、Ar-10% O_2 混合ガス中で作製したガラス試料のウランは SiO_2/B_2O_3 比の影響はなく、いずれも 6 価であることを確認した。一方、Ar-10% H_2 混合ガス中で作製したガラス試料のウランは還元され、試料内析出物は 4 価の UO_2 と推察される。今後、ウランを含有した模擬廃棄物ガラス試料を作製し、ガラス固化体中におけるウランの化学状態を検討する予定である。

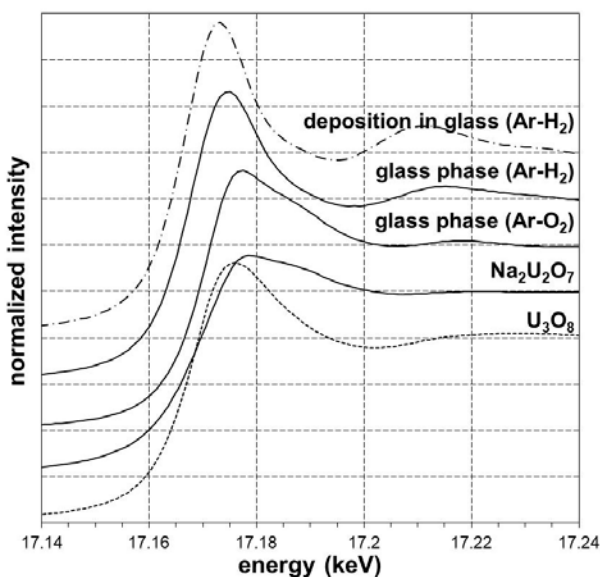


図1 ウラン含有ガラス等の U- L_3 端規格化 XANES スペクトル

光増感剤 BODIPY を配位したコバロキシム錯体の 結晶相光異性化反応

Crystalline-state photoisomerization of cobaloxime complex assisted by BODIPY photosensitizer.

榎本隼、細谷孝明

茨城大院理工

有機コバルト錯体であるコバロキシムは、その単結晶に可視光を照射することで、結晶状態を保ったままアルキル基が異性化反応を起こす⁽¹⁾。一方で近年、蛍光色素である BODIPY を配位させたコバロキシムが水素発生触媒として働くと注目されている⁽²⁾。この反応過程で、BODIPY からコバルトに電子が移動することが報告されているが、その反応機構の詳細は解明されていない。本研究では、BODIPY-コバロキシムの光異性化反応において、BODIPY からの電子供与が及ぼす影響を解明することを目的とする。

3-cp-py-コバロキシム 1 を合成、塩基を BODIPY へ置換することで 3-cp-BODIPY-コバロキシム 2 を合成した。2 から 3 種類の多形結晶 α β γ が得られた(β は溶媒和結晶の可能性あり)。IR 測定を用いて 2 への光照射実験を行い、光学フィルター Y50⁽³⁾を用いて 2 の結晶に光を照射し、単結晶 X 線構造解析で光照射前後の構造を解析した。IR による反応の追跡から、光学フィルター Y50 と PB0530-040⁽⁴⁾を用いたとき効率的な異性化を確認した。このことから 2 は粉末状態では異性化を起こすことが分かった。500nm 付近には BODIPY の強い吸収帯があり、この吸収帯が異性化に関与していると考えられる。光照射後の単結晶 X 線構造解析の結果から、 α β γ ともに 3-cp 基の異性化反応は確認できなかったが、光照射によってアルキル基が乱れ、かつ BODIPY がコバロキシム平面に対して折れ曲がるのがわかり、これは先行研究とは異なる挙動であった。この原因は BODIPY が動いたことでアルキル基が空いた空間を埋めたのか、それともアルキル基が隣接する BODIPY を押しつけたのかが考えられる。そこで今後は BODIPY の屈曲が熱的なものか、光学的なものかを解明するために、2 の単結晶に熱を加え、加熱後の構造を確認したい。

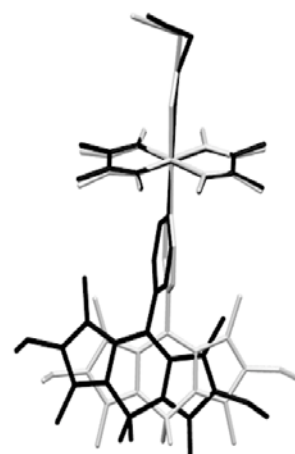


図 1 光照射前後の α 体
(照射前：白 照射後：黒)

(1) Y. Ohashi *et al.*, *Crystallogr. Rev.*, 2013, 19, 2-146.

(2) J. Bartelmess *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4527-4534.

(3) 500nm 以上を透過するシャープカットフィルター

(4) 530nm から 20nm 前後を透過するバンドパスフィルター

有機蒸気暴露により得られるキニーネ塩酸塩ジオキサン和物結晶の粉末 X 線結晶構造解析

Powder X-ray analysis of dioxane solvate crystal of Quinine Hydrochloride obtained by organic vapor exposure

野上眞、関根あき子、植草秀裕(東工大理)

医薬品原薬水和物結晶は、周囲の環境に応じて水分子や溶媒分子を脱着する擬似多形転移を起こす。このような転移により結晶の安定性や吸湿性、溶解性など重要な物性が変化するため、結晶周囲の環境変化による結晶転移メカニズムを結晶構造解析により明らかにすることは重要である。

マラリアの特効薬として古くから知られるキニーネ塩酸塩は、ジオキサンを溶媒とした再結晶により、キニーネ塩酸塩:ジオキサン:水=1:1:2の単結晶(Form I)をとることが単結晶構造解析により明らかになった。一方で、キニーネ塩酸塩二水和物の粉末結晶にジオキサン蒸気を暴露した場合は水分子を含まないジオキサン溶媒和物結晶(Form II)に転移した。この相は粉末結晶でしか得られないため、PF BL-4B2の検出器多連装型粉末回折計により高分解能粉末 X 線回折データを測定し、実空間法による未知結晶構造解析を行うことで結晶構造を明らかにした。

熱分析 TGA の結果から、有機蒸気暴露によって得られる Form II 中にはキニーネ分子 1 つに対しジオキサン分子 0.5 個が含まれることが明らかになり、空間群 $C2$ からジオキサンは 2 回回転軸上に存在していた。構造決定の結果、ジオキサン分子は Form I 中で見られた最安定な chair 型ではなく twist-boat 型であった。結晶中のジオキサンは Form I ではチャネル状、Form II では孤立サイトに存在していた。

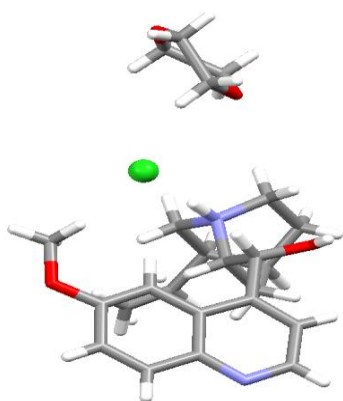


図 1. Form II の分子構造

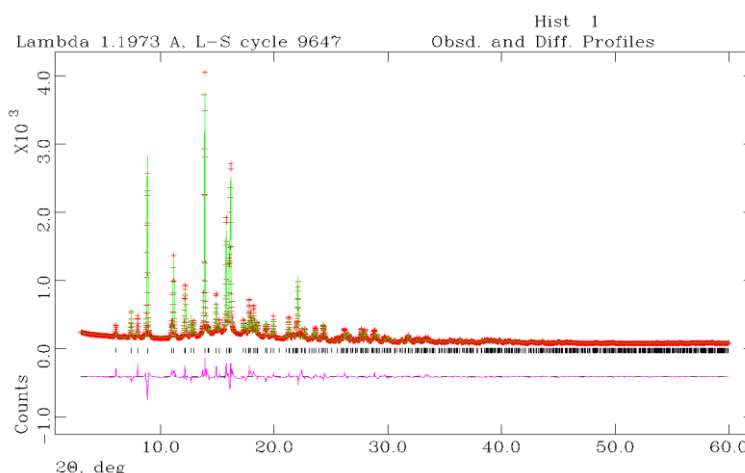


図 2. 回折パターン

中性子回折を用いたマイクロ組織評価による日本刀の製作過程の解明

Elucidation of manufacturing process of Japanese sword by microstructural characterization using neutron diffraction

及川健一¹、ハルヨ ステファヌス¹、鬼柳善明²、川崎卓郎¹、森戸茂一³、伊藤正和⁴、大庭卓也³、ファム ホアン アン³、篠原武尚¹、甲斐哲也¹

1 原子力機構、2 名古屋大学、3 島根大学、4 和鋼博物館

歴史的な戦闘兵器(特に刀剣)の冶金学は、古代冶金史において最も興味深い話題の一つである。これら兵器は、時代ごとの最高品質の材料と最高レベルの技術を駆使して製造されている。中でも日本刀は、その製造技術と芸術性の両面から、世界中で賞賛されている。日本刀のマイクロ組織や製造過程を科学的に解明しようとする研究について、これまで数多くの報告がなされてきた。それらは主に、機械的に切断した刀の断面の顕微鏡分析及びX線回折を用いて行われた。これら破壊検査は、過去においては可能であったが、日本刀が文化財として貴重なものと世界的に認識された今日では、非破壊検査が強く望まれている。

日本刀のマイクロ組織は主に、刃側は高い硬度のマルテンサイトであり、背面側は比較的低い硬度のフェライトであることが知られている。マイクロ組織のタイプは、同じような位置でも刀ごとに異なり、製造方法の違いによるものと考えられている。今回、30年以上前に光学顕微鏡分析およびXRDを用いて研究された4種の日本刀試料片[1]を用い、中性子回折実験を行った。顕微鏡分析から相分率分布は評価されず、またX線回折は定性的にのみ利用され、格子定数、相分率、構成相の転位密度は評価されなかった。そこで我々は、MLFのTAKUMIを用い、マッピング測定を3つの直交する方向に実施した。マッピング測定におけるゲージボリュームは、 $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ とした。

Z-Rietveldを用いた解析により、試料毎に可能な相(フェライト、マルテンサイト、セメントナイトなど)の格子定数、相分率、選択配向のマッピングを行った。当日はこれら解析結果の概略を紹介し、過去の報告と比較を行う。

[1] T. Takahashi et al., Tetsu-to-Hagane 71 (1985) 108-114.

謝辞

日本刀試料片は元 財団法人 日本美術刀剣保存協会 たたら課長 鈴木卓夫氏よりご提供頂いた。

直方タングステンブロンズ型 KTaW_2O_9 系材料の 酸化物イオン伝導と結晶構造

Oxide-ion Conduction and Crystal Structure of the Tungsten Bronze-Type KTaW_2O_9 -Based Materials

(東京工業大学) ○若菜翔太・丹羽栄貴・藤井孝太郎・八島正知

本研究では高速スクリーニングが可能な結合原子価法によって、W を含む新規酸化物イオン伝導体の探索を行った。イオン伝導度が報告されていない 170 種類の W を含む複合酸化物について結合原子価法に基づいた酸化物イオンのエネルギー(BVE)を計算して酸化物イオン伝導体の候補材料のスクリーニングを行った。 KTaW_2O_9 が比較的低い酸化物イオン伝導のエネルギー障壁をもつことがわかったため、 $\text{KTa}_{1-x}\text{W}_{2+x}\text{O}_{9+x/2}$ ($x = 0, 0.2$)を固相反応法(1273K, 48h)で作製した。得られた試料の放射光 X 線回折データを PF の BL-4B₂ の多連装 X 線粉末回折計により測定し、Z-Rietveld を用いてリートベルト解析を行った。その結果、 KTaW_2O_9 及び $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ は直方晶系空間群 $Cmm2$ の KNbW_2O_9 型構造を有していることがわかった(図 1)。 KTaW_2O_9 の格子体積($V=1075.92(4) \text{ \AA}^3$)に比べ、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ の格子体積($V=1069.39(3) \text{ \AA}^3$)が小さいことから、 $\text{Ta}^{5+}(0.64 \text{ \AA})$ サイトに $\text{W}^{6+}(0.60 \text{ \AA})$ が固溶していることが確認された。空气中で KTaW_2O_9 と $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ の全電気伝導度を測定した結果、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ は KTaW_2O_9 よりも 873K において 37 倍全電気伝導度が高く、活性化エネルギーは低かった。また、 $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$ と KTaW_2O_9 の輸率はそれぞれ 30%、11%であった。したがって、これらの酸化物はこれまで報告されていない新構造型の酸化物イオン伝導性を含む混合伝導体であることがわかった。

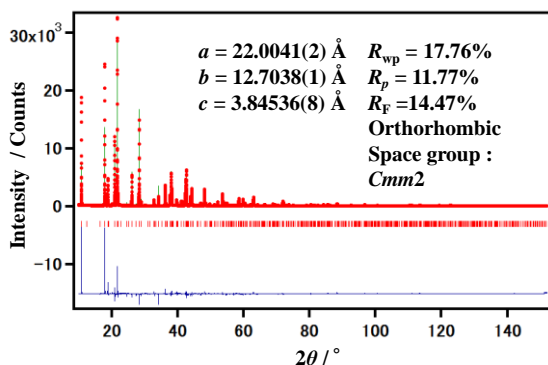


Fig. 1 Rietveld patterns of XRD data of (a) KTaW_2O_9 showing the experimental (crosses), calculated (line), and difference (lower line) plots.

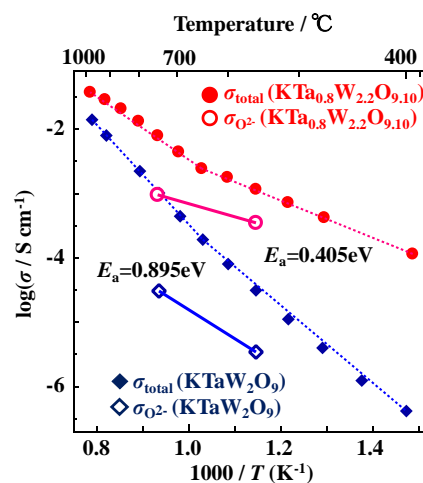


Fig. 2 Arrhenius plots of the total electrical conductivity σ_{total} (Closed diamonds, Closed circles) and ionic conductivity σ_{ion} (Open diamonds, Open circles) of KTaW_2O_9 and $\text{KTa}_{0.8}\text{W}_{2.2}\text{O}_{9.10}$.

日本刀の中性子回折マッピングによる組織解析

Microstructural characterization of a Japanese sword using neutron diffraction

ステファヌスハルヨ¹、川崎卓郎¹、篠原武尚¹、F. Grazzi²

1 原子力機構 J-PARC センター、2 Consiglio Nazionale delle Ricerche

日本刀は、世界に誇る洗練された古代技術及び輝かしい芸術としてよく知られている。古代技術と現代工学を融合させ、日本刀の心を現代の産業材料として復元するために、日本刀の製造方法の理解が必要である。この日本刀の微細構造や製造プロセスを科学的に解明しようとする試みは、これまで多く行われてきた。過去の研究では、機械的切断後の刀の断面に対する顕微鏡分析およびX線回折を用いた手法が主流であったが、芸術的価値のある貴重な日本刀を研究対象とするためには非破壊での解析が必須である。本研究では、日本刀の微細構造を定量的に解明するため、中性子回折法を用いた非破壊での測定を行った。本研究の詳細及び結果を報告し、中性子回折の適用可能性について議論する。

供試材は「伯耆國住道祖尾七郎左衛門尉」という慶長時代(約400年前)の刀であった。中性子回折の実験マッピング測定は J-PARC の匠にて実施し、刀を立てて $2 \times 2 \times H10 \text{ mm}^3$ ゲージ体積で棟から刃に亘って行なった。測定箇所は切先から 40、190、340 及び 490 mm の位置であった。得られた回折パターンをリートベルト法によって構成相の結晶構造、格子定数、体積率等を、CMWP (Convolutional Multiple Whole Profile fitting)法を用いて転位密度、結晶子サイズ等を求めた。

刀の棟側での BCC 組織が刃側では BCT となり、 c/a 比が 1.01 程度であった。棟側ではセメントナイト、刃側では残留オーステナイトが検出された。CMWP 解析から得られた転位密度は棟側では小さく刃側では大きくなり、結晶子サイズは棟側では大きく刃側では小さくなった。

導電助剤が電極反応に及ぼす効果の XAFS イメージング解析 XAFS Imaging Study for Effect of Conductive Additive on Electrode Reaction

亀山高志、片山真祥、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

【緒言】リチウムイオン電池の性能を向上する上で、電極反応の空間的な分布を理解することの意義は大きい。この反応分布特性を解析するためには二次元 XAFS イメージングの利用が有効である。本研究では、不均一な電極反応分布を示すことが報告されたリン酸鉄リチウム正極について[1]、導電助剤の質量比が反応分布特性に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。

【実験】正極活物質（リン酸鉄リチウム）、導電助剤、結着剤が質量比で $(90 - x):x:10$ ($x = 10, 11, 12, 14$) となるように混合した合剤正極と金属リチウム負極を使用し、二次元 XAFS イメージング測定用の電池を作製した。それらの電池の定電流充電過程について、鉄の K 吸収端における二次元 XAFS イメージング測定を、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリーの BL-7C において行った。

【結果】導電助剤の質量比が 10 wt% である正極と 14 wt% である正極について、理論容量の 10% まで充電した状態における化学状態の二次元マップを図 1 に示した。マップの色は充電の進行度合いを表しており、赤い領域ほど充電が進行している。導電助剤の質量比によって反応の起点における充電の進行度合いや起点の大きさが異なることが明らかとなった。この差異は、合剤内における導電経路の状態が異なることによって生じると考えられ、導電助剤の質量比を上げることで反応分布の不均一さが緩和されることが明らかとなった。

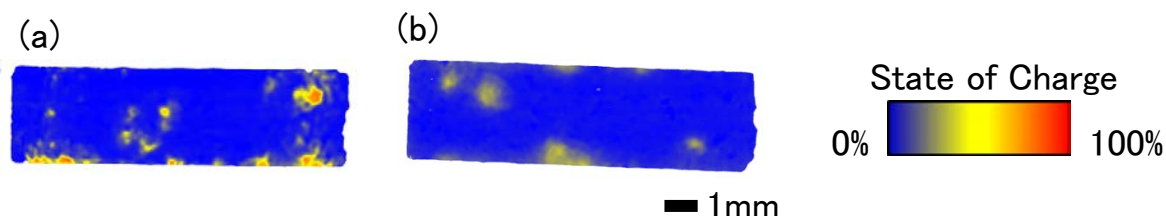


図 1 リン酸鉄リチウム正極の化学状態マップ。(a)のマップは導電助剤を 10 wt%含む正極、(b)のマップは導電助剤を 14 wt%含む正極に対応する。

[1] M. Katayama, K. Sumiwaka, R. Miyahara, H. Yamashige, H. Arai, Y. Uchimoto, T. Ohta, Y. Inada, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **269**, 994 (2014).

変形中の高強度ラースマルテンサイト鋼の転位挙動

Dislocation behavior in high strength lath martensite steel during deformation

ステファヌスハルヨ¹、川崎卓郎¹、相澤一也¹、友田陽²

1 原子力機構 J-PARC センター、2 物材機構

ラースマルテンサイト鋼は高強度の構造材料の一つとして知られている。急冷時のマルテンサイト変態によって導入された高い転位密度や微細組織がラースマルテンサイト鋼の高強度を引き起こしていることが知られているが詳細な変形機構は知られていない。引張試験で得られた応力ひずみ曲線から弾性限が低く、最初の塑性変形では加工硬化が大きいことがわかるが、その加工硬化をもたらす変形機構が知られていない。

本研究ではラースマルテンサイト鋼の変形機構を明らかにするために引張変形中のその場中性子回折実験を J-PARC 匠を用いて行った。変形中に得られた中性子回折パターンから格子応力、転位密度、転位配置等を評価した。電子顕微鏡による組織観察では確認されていない残留オーステナイトが約 3.7% 存在し硬質相を振る舞ったことはわかった。また、塑性変形した状態のマルテンサイト回折ピークから、転位すべりが好ましい軟質ポケットと不利なハードポケットの 2 種類のラースパケットの存在を確認し、2 つのポケット間に応力および転位密度・配置の分布が生じることを明らかにした。ハードポケットはマルテンサイトの強度増加に重要な役割を果たすが、強度増加の原因は転位密度の増加のみでなく転位配列の変化も関係することがわかった。

Ag 形ゼオライト A 型の XAFS 解析と PL サイト遷移

XAFS analysis and PL site transition of Ag-type zeolite-A

○米谷陸杜、山内一真、宮永崇史、鈴木裕史
弘前大理工

ゼオライトは 405nm 又は 365nm の光で励起することによって微弱なフォトルミネッセンス(PL)が観測されるが、銀をカチオンとしたゼオライト(Ag 形ゼオライト)を加熱後冷却することによりその強度は数十～数百倍に増強され、この PL 強度は雰囲気と加熱条件に影響される事が確認されているが、詳しい発光のメカニズムは未だに解明されていない[1]。Ag 形ゼオライトを加熱した際に構造内に Ag クラスタが形成されるが、Ag 形ゼオライトに関して Ag-K 端 XAFS 測定を行った結果、加熱後冷却処理することで増大した PL が観測される状態では Ag クラスタの崩壊が示唆された[2]。また、冷却開始直後の PL 強度の時間変化を測定したところ、冷却後約 10 分程度で、PL ピークが約 580nm から 660nm へ遷移することが確認された。そこで今回は、Ag 形ゼオライト A 型と Na 形ゼオライト A 型を 1:9 の割合で希釈したものを、400°Cにて 6 時間加熱し、その後冷却開始 2 分後から 1 分ごとに、ライトル検出器を用いて Ag-K 端の蛍光 QXAFS を測定した。図 1(a)はそのとき測定した X 線吸収スペクトルから得られた EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトルである。2.5~4.3 Å⁻¹ 付近で、冷却開始約 6 分後から徐々にスペクトルが変化し、冷却開始約 9 分後にはある一定の形に収まる。これは、加熱によりゼオライト内に形成された Ag クラスタが崩壊していく過程を表していると考えられる。また、図 1(b)は、 $k^2\chi(k)$ スペクトルの 2.1~9.3 Å⁻¹ の範囲でフーリエ変換したスペクトルである。2 つ目のピークが Ag 原子を表しており、冷却後に Ag 原子が移動し、クラスタが崩壊する過程が確認できた。PL との相関や原子間距離等の変化は現在調査中である。

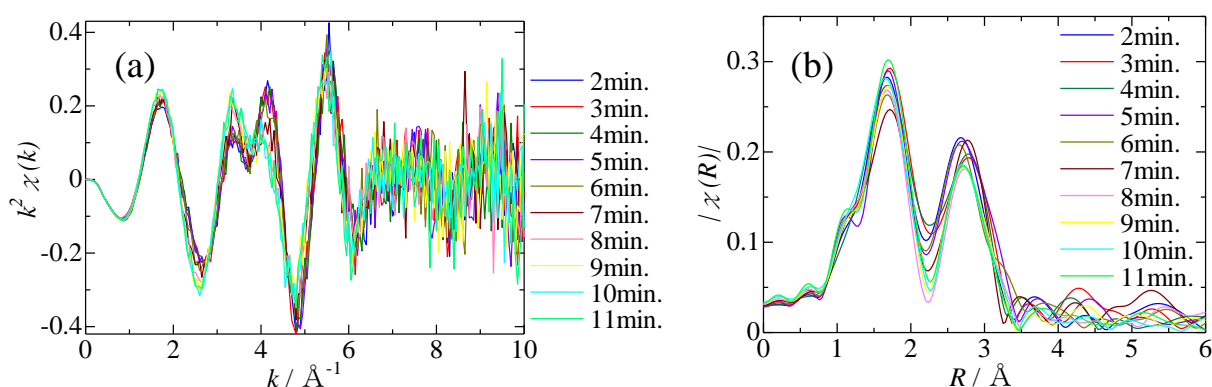


図 1 ゼオライト A 型の Ag-K 端における EXAFS $k^2\chi(k)$ スペクトル(a)及びフーリエ変換スペクトル(b)

参考文献

- [1] H. Hoshino et al. J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 064712-7 (2008).
- [2] A. Nakamura et al. J. Phys. Conf. Ser, **502**, 012033 (2014).

**V-Ti-Cr 系合金水素化物の
水素吸蔵放出サイクルに伴う局所構造変化
Local Structural Change of V-Ti-Cr Alloy Hydrides
during Hydrogen Absorption/Desorption Cycles**

池田一貴¹、大友季哉¹、大下英敏¹、伊藤晋一¹、横尾哲也¹、羽合孝文¹、
Kim Hyunjeong²、榊浩司²、中村優美子²、町田晃彦³

1 KEK 物構研、2 産総研、3 量研

バナジウムは室温で水素を吸蔵して低水素圧力下の1水素化物と常圧近傍の2水素化物との間で可逆的に水素を吸蔵放出するため、水素貯蔵材料として期待されている。高V濃度のBCC合金は水素吸蔵放出反応の耐久性が高いがコストが高すぎ、低V濃度合金の水素圧力組成等温線はヒステリシスが大きく耐久性が低い。本研究では、V-Ti-Cr合金について重水素化物の中性子全散乱測定をMLF-BL21にて実施して金属と水素との2体相関を調べるとともに、軽水素化物の非弾性散乱測定をMLF-BL12にて実施することにより水素の振動モードを評価して劣化機構の解明を目指した。V-Ti-Cr合金の2重水素化物については金属-水素相関が金属種によらずほぼ同じ距離を示し、水素吸蔵放出サイクルを経ると相関距離に対するブロードニングが顕著になった。一方、1重水素化物では金属-水素相関距離が金属種に依存した。また、非弾性散乱の結果から、水素振動モードが吸蔵放出サイクルによって変化することを確認できた。

本研究はKEK中性子共同利用実験S型課題(2014S06)、文科省光・量子融合連携研究開発プログラムのもとに進められた。

新構造型の酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の発見

Discovery of a New Crystal Structure type Oxide-ion Conductor $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$

安井 雄太, 松井 将洋, 藤井 孝太郎, 丹羽 栄貴, 八島 正知
東京工業大学 理学院化学系

酸化物イオン伝導体は固体酸化物形燃料電池等への応用が期待されている。酸化物イオン伝導は特定の結晶構造にのみ発現するため、新しい構造型の酸化物イオン伝導体を発見することは重要な課題である。本研究では、データベース ICSD に登録されている 122 種の構造型を有する Ga を含む複合酸化物を対象に結合原子価法で探索を行ない、新しい構造型に属する酸化物イオン伝導体 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ を発見した。その結晶構造を理解するために、中性子回折実験を行なった。 CaCO_3 と Ga_2O_3 を出発物質とし、固相反応法 (1200 °C, 10 h) により $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ を合成した。直流四端子法による電気伝導度測定の結果、全電気伝導度は 992 °C で $3.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギーは 1.41(8) eV であった。全電気伝導度の酸素分圧依存性と拡散反射スペクトル測定から、支配的なキャリアが酸化物イオンであることが示唆された。J-PARC の iMATERIA で中性子粉末回折測定を行い、リートベルト法による構造精密化 (Z-Rietveld) を行なった。 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ は純度 98.1 wt% で得られており、空間群と格子定数は過去の報告^[1]と一致した。結合原子価法により結晶内での酸化物イオンのエネルギーを計算したところ、酸化物イオンは Ga-O 層内の格子間サイトを経由し、2 次元的に拡散することが示唆された (a , b 軸方向に対するエネルギー障壁: 0.54 eV, c 軸方向: 0.98 eV)。

[1]. A. Schulze and H. Müller-Busehbaum, *Monats. Chem.*, **112**, 149-156 (1981).

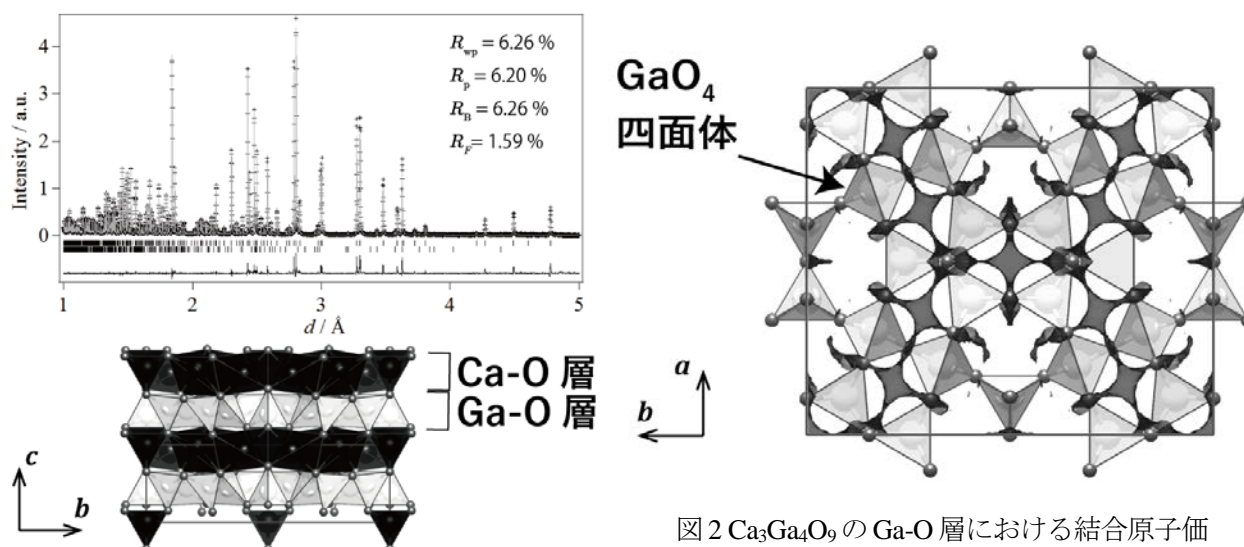


図 1 25 °C における $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ のリートベルト解析図形と精密化した結晶構造。

図 2 $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ の Ga-O 層における結合原子価法に基づく酸化物イオンのエネルギーが 0.54 eV の等値面。

超高温-XAFS/XRD 同時測定セルの開発

Development of in situ XAFS/XRD measurement cell at high temperature

君島堅一, 武市泰男, 渡邊稔樹, 丹羽尉博, 木村正雄

KEK-IMSS-PF

超高温で誘起される材料の構造・および化学状態の変化を、in situ 測定するための技術開発を進めている。超高温環境において、試料の同一視野を、回折で得られる長周期構造と XAFS で得られる短周期構造・化学状態を同時に測定することで不均一に発生する反応の起点を評価することを目指している。今回、分光/回折測定用の実証炉を製作し、超高温環境下で同視野の XAFS/XRD 測定を行った結果を報告する。昇温の方法として試料の熱伝導率などの特性を受けにくい集光形赤外線炉(ゴールドイメージ炉)をベースに、航空機用エンジンのガスタービンの将来的な動作温度を想定して、常用 1500 °Cでの測定を目標に開発した。分光測定は試料からの蛍光を X 線光軸に対して 90° の方向から蛍光検出器(Lytle/SDD)で取得、角度分解測定は反射配置で $2\theta = -3\sim 45^\circ$ で取得可能な光学系とした。開発した炉の光学的構造・加熱構造および試料ホルダの構造について特許出願を行なった(特願 2017-219102)。測定は、セミマイクロビームを利用して(PF BL-15A1)で、Yb L_3 吸収端(8900 eV)の XAFS および回折(8046 eV)測定を行なった。加熱は Air の連続流通下で行なった。図 1(上)に、室温から 1500°Cまで昇温させて測定した XAFS 振動を、図 1(下)に XRD パターンを示す。高温域では、振動周期は変わらず振動強度のみが減少していることから、デバイワラー因子の増加による振動強度の減少と考えられる現象が観察された。今後、ガスフロー下で超高温加熱測定が可能であることを利用して、超高温で進行する酸化物中での酸素拡散にともなう構造変化について測定を検討している。

本研究の一部は内閣府の総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」(ユニット D66)(管理人:JST)の支援により実施した。

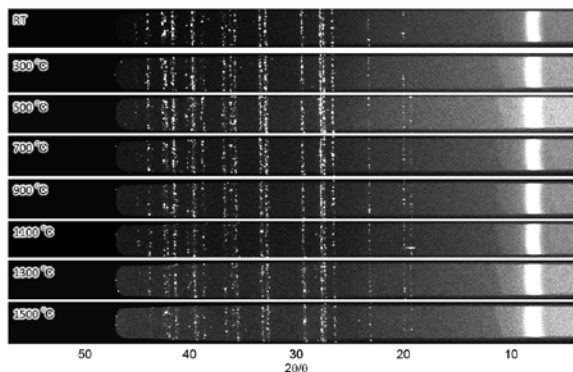
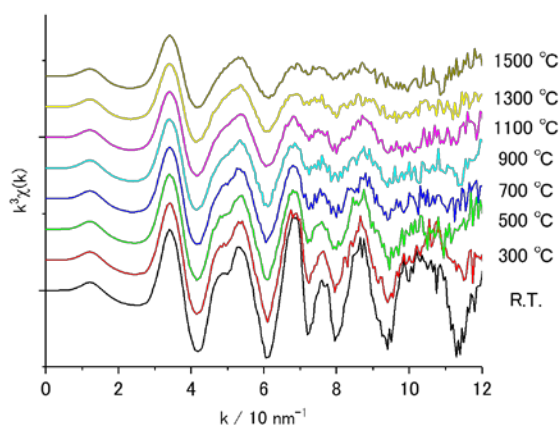


図 1 室温~1500 °Cで測定した $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の(上) Yb L_3 端の XAFS 振動、(下) XRD パターン ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)。

有機太陽電池薄膜の作製溶媒が電子状態へ 与える影響

Influence of solvent on electronic state in P3HT:PCBM blend thin films

久保田正人¹, 桜井岳暁^{2,3}, 宮寺哲彦^{3,4}, 中尾裕則⁵,
杉田武⁴, 吉田郵司⁴

1 原子力機構, 2 筑波大, 3 さきがけ, 4 産総研, 5 高工研

有機太陽電池のバルクヘテロ層では、自己組織的なドメイン構造を形成していて、太陽電池特性と深い相関を持つ可能性がある。また、ドメインの大きさや配向状態に加えて、局所的な電子状態に関する物性情報も重要である。軟 X 線共鳴散乱測定では、軽元素の吸収端エネルギーを用いるので、有機薄膜材料の電子状態を捉える上で有用な測定手段である。

本研究では、変換効率が異なる有機太陽電池試料の物性を捉えるために、poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と [6, 6]-Phenyl-C 61 -Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) の混合膜の成膜時に、溶媒の種類(クロロホルム、ジクロロベンゼン)を変え、スピコート法によりガラス基板上に有機太陽電池薄膜試料を作成した。放射光施設ビームライン BL11B において、硫黄 S K 吸収端近傍での軟 X 線共鳴散乱実験を実施した。

両サンプルでは、非共鳴エネルギー位置と共鳴エネルギー位置のスペクトル強度差が大きく異なり、局所的な硫黄サイト周辺の電子状態が異なっていることが示唆された。

UV-VIS スペクトルとも比較しながら、作製溶媒が電子状態へ与える影響について、議論を行う。

Fe/Cr 多層膜の EXAFS 解析

EXAFS analysis of Fe/Cr multilayer films

○池田優里亜、宮永崇史
弘前大理工

Fe/Cr 多層膜の特徴的な性質として巨大磁気抵抗効果(GMR)が挙げられ、記録媒体や MRAM などに用いられている。その点で金属多層膜の高保磁力化が求められているが、保磁力の詳細なメカニズムは未だに解明されていない。そこで、Fe-K 端、Cr-K 端について EXAFS 解析を行い、第一近接原子間距離、Debye-Waller 因子を求め、保磁力の膜厚と基板による依存を調べた。図1は膜厚と保磁力の関係を示している。膜厚が薄くなるほど保磁力が大きくなり、また基板によって変化の様子に違いが見られた。次に、図2はそれぞれ膜厚と第一近接原子間距離(左)、Debye-Waller 因子(右)との関係を示している。わずかな変化であるが、膜厚が薄くなるほど、原子間距離と Debye-Waller 因子が小さくなっている。しかし、どちらも基板を変えた場合での大きな変化は見

られなかった。膜厚の影響のみを考慮してこれらの結果をまとめると、膜厚が薄く、かつ原子間距離が短いために Debye-Waller 因子が小さくなることで、磁気モーメントの相関が大きくなり、単磁区構造となった結果、保磁力が大きくなったと考える。

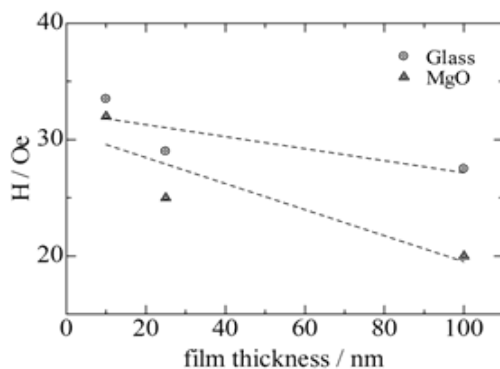


図1 膜厚と保磁力の関係

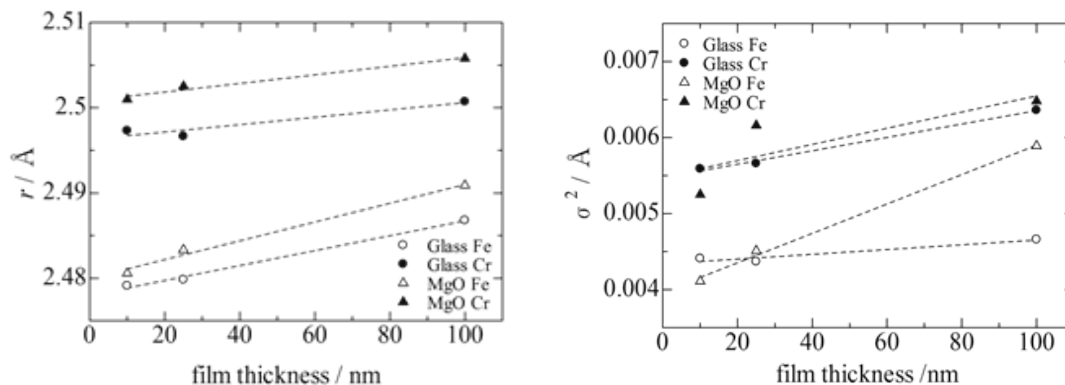


図2 膜厚と第一原子間距離(左)、膜厚と Debye-Waller 因子(右)の関係

アルミナに担持したバナジウム化学種の光励起状態 に関するポンプ-プローブ DXAFS 法での解析 Pump-Probe DXAFS Analysis for Excited State of Vanadium Species Supported on Alumina

林伸樹¹、丹羽尉博²、山下翔平¹、片山真祥¹、稲田康宏¹

1 立命館大院生命、2 KEK-放射光

現代社会が抱える課題の一つとしてエネルギー問題が挙げられ、その解決策として、無限に存在する太陽光エネルギーの効率的な利用が注目されている。そこで、光触媒の光励起状態での構造や電子状態を明らかにすることは、より効率的な光触媒反応系の確立のために非常に重要となる。その目的に対してポンプ-プローブ XAFS 法は極めて有効であるが、短パルス X 線の照射による試料損傷と、XAFS 測定のための試料状態における効率的な励起状態の生成の点で解決すべき課題が残っている。そこで本研究では、DXAFS 法を適用することで試料照射の影響を原理的に無効化し、さらに、固体系光触媒の解析を可能にする励起光透過性を持たせた自立ガラス膜状の V_2O_5/Al_2O_3 光触媒を合成することにより、ポンプ-プローブ DXAFS 法を用いたバナジウム化学種の光励起状態の解析を行うことを目指した。

ゾル-ゲル法を用いて、薄膜状の Al_2O_3 ガラスに V_2O_5 を内包した試料を合成した。PF-AR の NW2A において、YAG レーザー ($\lambda = 355$ nm) とプローブ X 線の間の遅延時間を変化させながら、V の K 吸収端における DXAFS 測定を、大気下、室温において行った。

図に示すように、分散した V 化学種に特徴的なプレピークを示す XANES スペクトルを得ることに成功した。しかしながら、変化させた遅延時間の範囲内 (-100 ns から 500 ns) において、レーザー照射の有無による有意な変化は観測されなかった。この原因としては、レーザーの強度不足もしくは光励起状態の緩和がより速い過程であった可能性が考えられる。

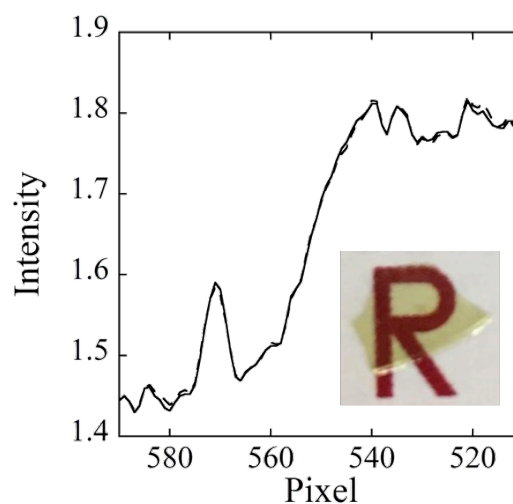


Fig. 合成した励起光透過性の自立ガラス膜状試料と試料遅延時間が 30 ns における XANES スペクトル。

担持ニッケル粒子の酸化還元反応 に及ぼす触媒反応ガスの効果 Effect of Reaction Gas on Redox Reaction of Supported Nickel Particles

川畑永喬、山下翔平、片山真祥、稲田康宏
立命館大院生命

[緒言] 酸化性あるいは還元性のガス雰囲気下に存在する担持金属粒子は、その化学状態変化によって触媒としての性能に影響を及ぼす。本研究では、基本的な酸化剤と還元剤である O_2 と H_2 と、触媒反応の一種であるNO-CO反応の反応ガスであるNOとCOについて、反応ガス種が担持ニッケル化学種の化学状態に及ぼす影響を詳細に理解することを目的とした。

[実験] シリカ担持ニッケル触媒(5 wt%)は含浸法を用いて合成した。XAFS測定はPFのBL-9Cにおいて透過法で行った。希釈 H_2 もしくは希釈CO雰囲気下において $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、XAFSスペクトルを連続的に測定した。室温まで放冷した後、反応ガスを希釈 O_2 もしくは希釈NOに切り替え、再び昇温中のXAFSスペクトルを測定した。希釈ガスにはHeを用いた。

[結果と考察] 昇温還元過程では、いずれもNiOから Ni^0 への変化を示した。 H_2 による還元温度はCOに比べて約 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 低温域であったことから、双方のガス種の還元力の違いが反応温度に違いを及ぼした。引き続き昇温酸化過程では、 Ni^0 からNiOへの酸化反応が進行し、その場合にもガス種の酸化力の違いが約 $80\text{ }^\circ\text{C}$ の温度差として現れた(下図参照)。加えて、先の昇温還元反応に使用したガス種の違いによって、酸化反応の温度に約 $210\text{ }^\circ\text{C}$ の差が見られた。また、 H_2 で還元した試料は室温での O_2 もしくはNO暴露によって部分的な酸化反応が進行した一方で、COで還元した試料では室温での暴露時に酸化反応は進行しなかった。これらの結果から、生成した Ni^0 粒子表面のCO吸着が、その後の酸化反応の進行に影響を及ぼしていることが示された。

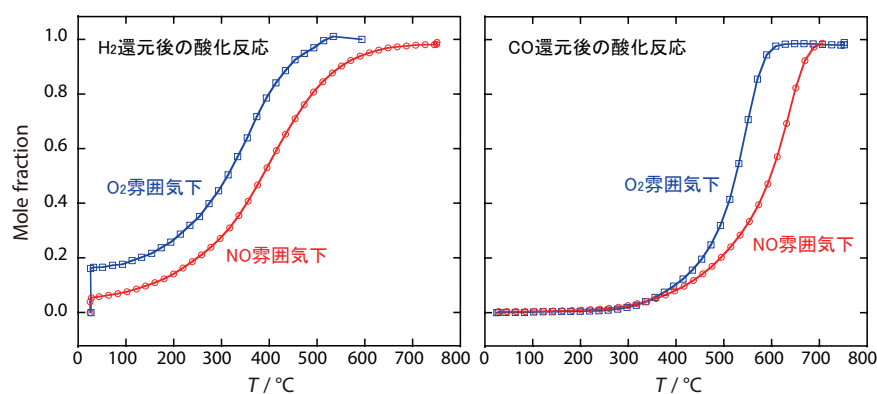


Fig. 昇温酸化過程におけるNiO種の生成率の温度変化。

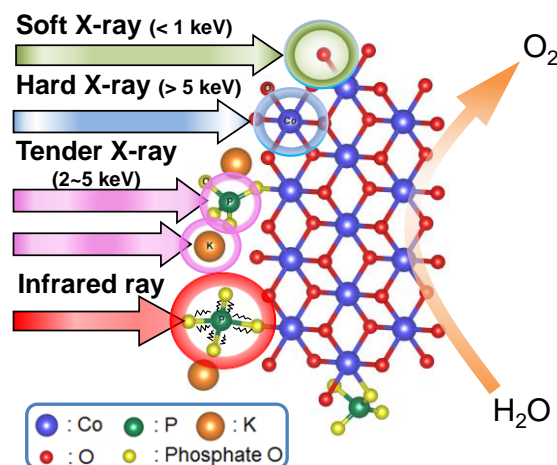
様々なオペランド分光技術の開発と酸素生成触媒への応用 Development of various operando spectroscopic techniques and its application toward oxygen evolution catalysts

吉田真明¹、黒須洋克²、樋上智貴²、近藤寛²、酒多喜久¹

1 山口大学、2 慶應義塾大学

[はじめに] 再生可能エネルギーによる水からの水素製造に向けて、高効率な酸素生成触媒の開発が求められている。中でも、リン酸コバルト(Co-P_i)およびホウ酸コバルト(Co-B_i)が安価な材料で効率的に水を酸化できる触媒として注目を集めている。そこで本研究では、電気化学制御下での、紫外可視吸収分光(UV/vis)、全反射型の赤外吸収分光(ATR-IR)、硬 X 線・低エネルギー X 線・軟 X 線を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)測定装置を開発し、触媒内の各元素の役割を詳細に明らかにすることを目的に実験を行った。

[実験] 硬 X 線(>5 keV)及び低エネルギー X 線(2 keV ≤ E ≤ 5 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL9A、軟 X 線(<1 keV)を用いた XAFS 測定は PF BL7A 及び BL16A で行った。低エネルギー X 線及び軟 X 線の実験は、ヘリウム雰囲気下のチャンバーや真空下のチャンバーに接続し、チャンバー内に電気化学セルを配置し、シリコンドリフト検出器を使って蛍光法で行った。



[結果と考察] まず、Co-K 端(7.7 keV)及び O-K 端(0.53 keV)XAFS と UV/vis 測定を行い、Co-P_i および Co-B_i 触媒内の Co の局所構造は CoOOH であり、低電位から高電位にすると一部が CoO₂ に酸化されることを確認した。続いて、Co-P_i 内のリン酸基の P-K 端 XAFS 測定を行うと、高電位にした際にプレエッジピークが観測され、縁部分に存在する CoOOH/CoO₂ にリン酸基が吸着していることが示唆された。さらに、ATR-IR 測定により、Co-B_i 触媒をリン酸溶液に浸すと触媒内のホウ酸基がリン酸基に置き換わっていく様子が観測され、吸着種によって触媒活性が変化することから、触媒内に存在する吸着アニオンが触媒活性の効率を左右していることが明らかになった。

[謝辞] 本研究は BL7A(2015G629、2017G529)と BL9A(2016G647)において行った。また、PF の雨宮教授と酒巻助教にサポートしていただいた。

中性子反射率測定による細胞接着型 N₂含有 DLC の評価 Investigation of cell proliferation enhancement type of N₂ contained-DLC by neutron-reflectometry

大越 康晴¹、中里 悠一郎¹、宮田 登²、宮崎 司²

1 東京電機大学、2 CROSS 中性子科学センター

ダイヤモンド状炭素(DLC: Diamond like carbon)は、高硬度、摺動性、耐腐食性を有し、物理的および化学的安定性に優れる非晶質炭素膜である。その構造は、膜中に水素を含み、自由空間を有するアモルファス構造で、炭素原子が局所的に sp³構造(ダイヤモンド結合)および sp²構造(グラファイト結合)を形成する。DLC の基本構造は、水素含有量および、sp²/sp³構造比や膜密度によって決定し、この膜構造によってDLCの特性が示される。それ故、現在、産業応用の指標として、各種 DLC の分類(ISO 化)が進められている¹⁾。また、最近では、従来の機械材料としての応用の他に、生体適合性 DLC として、人工関節の摺動面の耐摩耗保護膜や、ステント材の抗血栓性被膜等の生体材料として用いられている。これらの生体適合性 DLC の開発では、DLC の基本構造および表面特性と、目的の生体適合性との相関性を定量的に評価することが重要となる。DLC 表面における生体由来物質の吸着を評価することで、生体適合性に関する表面構造の指標が得られる。そこで本研究では、先行研究において、高い細胞接着性(NIH3T3 細胞)を示した窒素含有 DLC について²⁾、中性子反射率測定による表面構造を評価した。

本実験では、高周波プラズマ CVD 法を用いて、CH₄+N₂(混合ガス)を原料ガスとして、細胞接着促進型の窒素含有 DLC を成膜した。また、比較対象として、CH₄ガスのみで成膜した DLC についても、同様に評価した。測定の結果、窒素含有を施すことで、DLC 膜表面において、中性子散乱長密度が小さい構造となった。この窒素 DLC は、NIH3T3 細胞に対し、顕著な細胞接着性を示すことが明らかとなっており、成膜中に窒素を混合することで、膜表面に密度の小さい層が形成され、細胞接着性を示すことが示唆された。これまで、DLC の細胞接着性評価では、表面特性の比較検討による定性的な議論が中心であったが、本結果によって、膜構造を直接評価することで、細胞接着性に関する定量的な指標が得られることが示唆された。

1) ISO 20523:2017

2) Y. Ohgoe *et. al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2012 MRS Fall Meeting) Vol. 1498, mrsf12-1498-I09-30, 2013.

3) 宮田登, 宮崎司, 大越康晴, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演予稿集 7p-A412-5, 2017.

準大気圧 X 線光電子分光を用いた Rh ステップ面における NO 吸着挙動の観測 Observation of NO adsorption on Rh stepped surfaces using ambient pressure XPS

○増田志歩¹、吉田真明¹、伊勢川和久¹、上田昂平¹、白幡尚生¹、
間瀬一彦^{2,3}、近藤寛¹

1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

ロジウム(Rh)は、一酸化窒素(NO)などの窒素酸化物の還元に対し高活性であるため、排ガス浄化触媒として利用されている。この時 Rh は微粒子状で、平坦面や段差、表面欠陥など、様々な表面構造を持っている。しかし、複雑さゆえに、これらの表面構造が反応にどのような影響を与えるかは、未だ明らかになっていないことが多い。

本研究では、触媒反応の初期過程である吸着に注目し、準大気圧 X 線光電子分光(AP-XPS)を用いて、Rh 平坦面およびステップ面における NO 吸着挙動の違いを調べた。

Rh 3d、N 1s、O 1s 内殻軌道に対して同程度に表面敏感な測定にするため、X 線の入射エネルギーはそれぞれ 400、500、650 eV に設定した。その場測定は NO ガス 0.1 Torr 導入下、室温から 300°C までの温度範囲で行った。

図 1 に、清浄化した Rh(111)、(322)面に室温で NO を導入した際の O 1s XPS スペクトルを示す。Rh(111)面におけるピークの帰属は先行研究[1]をもとに行い、それぞれ化学吸着酸素(O_{ad}; ~529.5 eV)、hollow サイト(NO_{hollow}; ~530.8 eV)、および top サイト(NO_{top}; ~532.7 eV) に吸着した NO の 3 種類のピークが観測された。一方、Rh(322)面では、これらの他に、~531.7 eV にピークが観測された。ステップ面に特有なことから、ステップエッジに吸着した NO(NO_{step})と帰属した。続いて、Rh(322)面における LEED を測定すると、 $\rho(4 \times 2)$ 周期構造持つことが分かった(図 2)。当日は、加熱した際の XPS 測定や、DFT 計算の結果を踏まえ、詳細な吸着構造について述べる。

[1] Toyoshima, R.; *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 3033–3039.

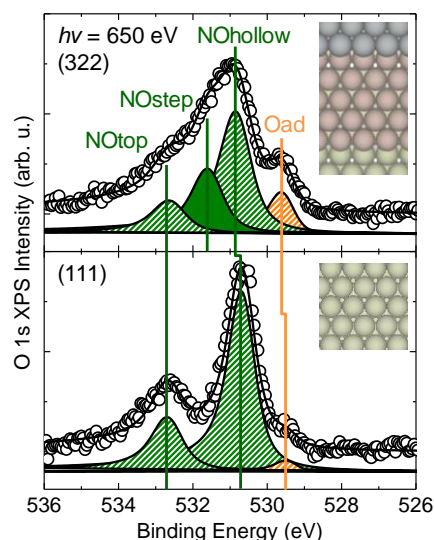


図 1: NO 導入下、室温の
O 1s XPS スペクトル

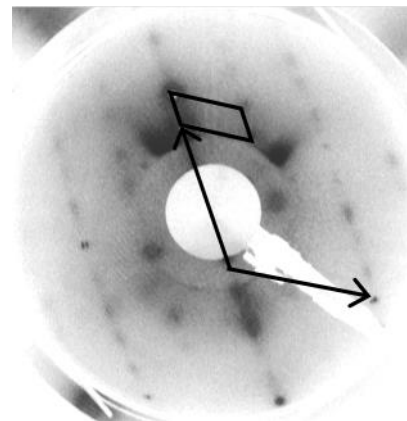


図 2: NO 導入下、室温の
Rh(322)面の LEED パターン

オペランド中性子反射率法を用いた電極/電解液界面 における被膜形成過程の解析

Operando Measurement of Solid Electrolyte Interphase Formation at Working Electrode of Li-ion Battery by Time-slicing Neutron Reflectometry

川浦宏之¹, 原田雅史¹, 近藤康仁¹, 水谷守¹, 高橋直子¹,
小坂悟¹, 杉山純¹, 山田悟史²

1 豊田中央研究所, 2 高エネルギー加速器研究機構

Li イオン二次電池において充放電中に負極上に形成される被膜 (SEI, solid electrolyte interphase) は, 電池の安全性, 耐久性などに大きな影響を及ぼすと考えられている. これまで充電動作下 (オペランド) における電極/電解液界面の被膜厚み変化を測定し, 解析することに成功した[1]. 本研究では, 充放電サイクルにおける SEI 被膜の形成メカニズムの解明を目的として, リチウムビスオキサレートボラート(LiBOB)添加した場合のカーボン電極と電解液との界面を中性子反射率測定で調べた.

モデル電極はSiウェハ基板にスパッタしたC/Ti積層薄膜を用い, Liを対極とし, in-situ測定用2極式セルにより実験を行った. J-PARC BL16に設置された中性子反射率計(SOFIA)により, 走査速度0.2mV/sで自然電位(Open Circuit Voltage, OCV) 3.2V~0.05 V vs. Li/Li⁺の範囲で充放電を2サイクル行い, 中性子反射率を同時測定した. 解析ソフトウェアMotofitを用いて, フィティングを行い, 膜厚, 中性子散乱長密度, 界面粗さ変化を求めた.

充放電中の中性子反射率(Reflectivity)および移行運動量(Q_Z)の変化を電位で整理した結果を Fig. 1 に示す.

電極/電解液界面の状態変化が明瞭に観察され, 各サイクルで充電時 1.5V~0.05V, 放電時 0.05V~2.5V の電位範囲で反射率スペクトルが変化した. 反射率スペクトルの解析から, 充電とともにカーボン膜中に Li が挿入され, 放電後には Li が脱離していることが分かった. 0.05V vs. Li/Li⁺初期充電後に約 18nm の厚さを有する SEI 被膜が形成され,0.05V 初期充電後に約 25nm まで成長した. SEI 被膜厚さは初期放電および2サイクル充放電で 30±5nm で推移した.

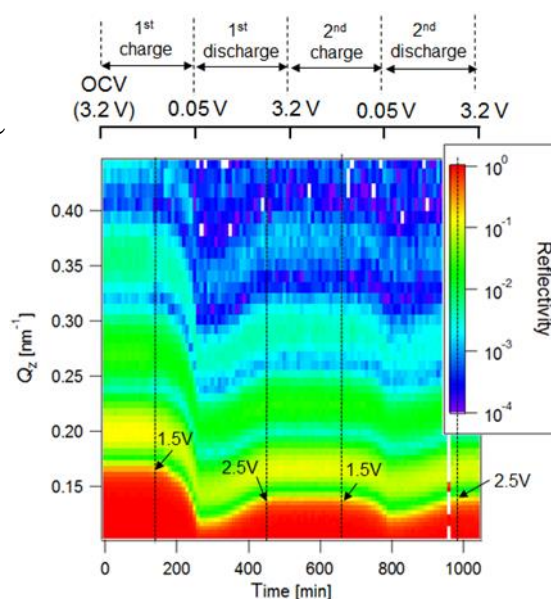


Fig. 1 NR profiles as a function of potential during charge and discharge reaction obtained by *operando* measurement.

軟 X 線分光法と質量分析による Ag(111)表面のエチレンのエポキシ化反応活性酸素種の研究

Study of reactive oxygen species of ethylene epoxidation on Ag(111) by soft X-ray spectroscopy and mass spectroscopy

伊勢川和久¹, 吉田真明¹, 上田昂平¹, 白幡尚生¹, 増田志歩¹, 間瀬一彦^{2,3}, 近藤寛¹

1 慶應義塾大学, 2 KEK-PF, 3 総研大

銀は工業的なエチレンのエポキシ化触媒として使われてきた。反応中の銀表面には求核酸素(O_{nuc})と求電子酸素(O_{elec})という 2 つの酸素種が存在する。求核酸素は表面酸化物でエチレンの全酸化に活性で、求電子酸素はエポキシ化反応に活性とされる[1]。しかし、長年の研究にも関わらず求電子酸素の構造には未だ定説がない[2][3][4]。我々は XPS とオージェ電子収量 NEXAFS と質量分析を組み合わせて求電子酸素の化学状態の解明を試みた。

まず、近い条件で求核酸素と求電子酸素を作り分ける条件を探索した(図 1)。室温で 0.2 Torr の酸素ガスを導入すると表面はカーボネートに覆われ、500 K まで昇温すると炭素種が脱離して求核酸素が形成された。先行研究を参考に求核酸素表面に 0.04 Torr のエチレンを導入すると求電子酸素とエチレンオキシド(EO)ガスと思われるピークが生成した。しかし、O 1s では求電子酸素とカーボネートが、C 1s では EO ガスとカーボネートがよく似た束縛エネルギーを持っていることが分かった。また、酸素とエチレンの圧力比を変えても QMS では EO の生成を確認できなかった。反応性が高いとされる重エチレン(C_2D_4)を用いても同様の結果であった。

次に、各条件の表面を酸素 K 端オージェ電子収量 NEXAFS によって分析したところ、カーボネートと求電子酸素は同じエネルギーにピークを持つことがわかった。こうした結果からいわゆる求電子酸素はカーボネートであり、エポキシ化反応活性種でないという可能性が示唆された。

[1] Bukhtiyarov, V. I.; *et al. J. Catal.* **2006**, 238, 260. [2] Nakatsuji, H.; *et al. Surf. Sci.* **1997**, 387, 328. [3] Böcklein, S.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5518. [4] Jones, T.E.; *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 9288.

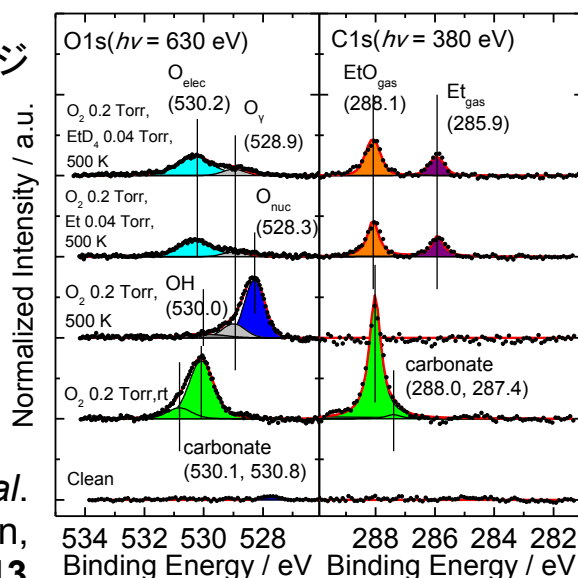


図 1. UHV と準大気圧の 4 条件における酸素と炭素の XPS.

有機太陽電池をモデルとしたフラーレン/フタロシアニン積層構造における光励起による過渡的電荷分離状態の検証

Photoinduced Transient Charge-Separated States in Fullerene/Phthalocyanine Layered Structure

小澤健一¹, 山本 達², 夏井祐人³, 寺島 矢³, Marie D'angelo⁴,
劉 若亞², 加藤博雄³, 松田 巖²

¹ 東京工業大学, ² 東京大学物性研究所, ³ 弘前大学,

⁴ Institut des NanoScience de Paris

有機材料によって太陽光を受光し電荷キャリアを発生させて電気エネルギーを得る有機太陽電池は、軽量でフレキシブルかつ印刷技術によって製造可能だと目されていることから、盛んに研究されている。発電機構はいくつかの段階に分けられるが、光吸収によるエキシトン形成から、エキシトンの拡散、ドナー/アクセプター接合界面での電荷移動と電荷移動エキシトンの形成までは、サブナノ秒で完結する非常に速いプロセスである。こういった早いプロセスは、レーザーポンプ・レーザープローブ分光法などで詳細に研究されている[1]。一方、いったん電荷分離が起こると、これが再結合するプロセスはナノ秒オーダーと比較的遅いが[2]、電荷分離後のキャリアの挙動については不明な点はまだ多い。我々の研究は、この遅いプロセスを明らかにすることが目的である。

実験では、有機太陽電池を模した C₆₀ と金属フタロシアニン(銅フタロシアニンとチタニルフタロシアニン)を TiO₂(110)基板上に1原子層ずつ積層させた試料を作成し、光電子分光法により C₆₀/フタロシアニン界面, C₆₀/TiO₂(110)界面のエネルギー準位接続を検証した。TiO₂ 基板表面の価電子バンドの上端とそれぞれの分子の HOMO 準位の上端のエネルギー位置、および TiO₂ のバンドギャップと分子の HOMO-LUMO ギャップの大きさから、フタロシアニンは電荷ドナー、C₆₀ はアクセプターとなり、さらに TiO₂ は C₆₀ に対してもアクセプターとなる準位接続をしていることを確認した。このような試料で 400 nm と 800 nm の紫外光レーザーパルス照射して励起状態を作ると、C₆₀ とフタロシアニンともに過渡的にカチオンになること(C 1s 内殻準位のピークシフトから判定)、持続時間が 50–80 ns と数 μs 以上の少なくとも二種類のカチオン状態があることが明らかとなった。長寿命のカチオンがあるということは、いったん電荷分離が起こると再結合によるキャリア損失が起こりにくいことを示しており、これは太陽電池として機能するための必須要件の一つである。

[1] A.E. Jailaubekov et al., Nat. Mater. **12**, 66 (2013).

[2] T. Arion et al., Appl. Phys. Lett. **106**, 121602 (2015)

準大気圧条件における Rh(111)表面上の NO 還元反応の オペランド観察と速度論的解析

Operando observation and kinetic analysis of NO reduction on Rh(111) under NAP condition

○上田昂平¹、吉田真明¹、伊勢川和久¹、白幡尚生¹、増田志歩¹、
間瀬一彦^{2,3}、近藤寛¹

1 慶大理工、2 KEK-PF、3 総研大

【緒言】

自動車などの排ガス中には一酸化窒素(NO)などの有害な物質が含まれているため、白金族金属触媒によって無害化している。中でもロジウム(Rh)はNOの浄化に高い活性を示すことが知られている。触媒反応を理解する上で、動作中の触媒のオペランド観察は非常に有効であるが、Rh上のNO還元反応においてその報告例は少ないため、反応の詳細は明らかではない。

そこで本研究では、Rh(111)単結晶モデル触媒上におけるCOによるNO還元反応について、準大気圧下(NAP)におけるX線光電子分光(XPS)と質量分析(MS)のオペランド観察を行い、N₂およびN₂O生成について考察を行った。

【結果と考察】

NAP-XPSとMSの結果より、活性前のRh表面はNOおよびCOによって覆われているが、温度を上げるとNOの解離がきっかけとなり触媒反応が起こることが明らかになった。

続いて、速度論解析を行った。XPSのピーク面積から求めたNの被覆率と既報の活性化エネルギーおよび前指数因子を用いて計算したN+N反応によるN₂生成とMSで観測されたN₂を比較したところ、N+N反応から生成したN₂のみではMSのN₂を再現することはできなかった。そこでN+Nに加え、N+NOによるN₂生成を考慮した。高温領域ではNOが検出できず、被覆率を求めることができない。そこで温度に依らずN+NO反応からN₂とN₂Oは一定の比率で生成すると仮定し、N₂OのMS強度を定数倍したものをN+NO反応によって生成したN₂とした。図1にN₂のMS強度(実験値)と計算値、およびそれぞれの反応による内訳を示している。また、それぞれの反応による寄与率は、低温ではN+NO反応が大きいですが、温度が上がるにつれ逆転し、N+N反応が優勢になることがわかった。

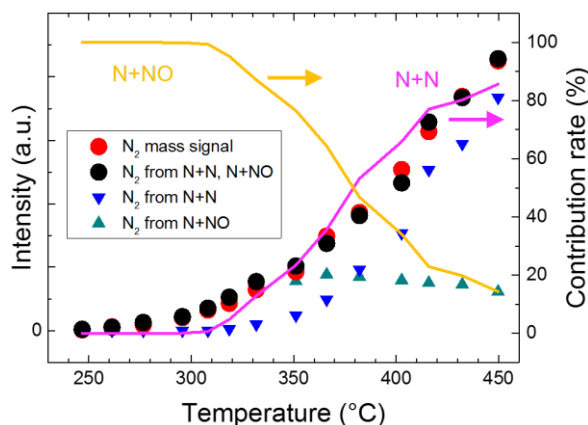


図1. N₂のMS強度とそれぞれの反応によるN₂生成の再現および寄与率

深紫外顕微ラマン散乱分光法を用いた単結晶ダイヤモンドへの 集束イオンビーム照射誘起変質層観察

Investigation by using deep ultra violet Raman spectroscopy of the subsurface damage induced by FIB irradiation on single crystal diamond cutting tool

梅本好日古¹ 近野佑太² 陳宇² 神津知己² 山口誠² 川堰宣隆³ 森田昇⁴
西村一仁⁵

秋田大学¹ 秋田大学大学院² 富山工技センター³ 千葉大学大学院⁴
工学院大学大学院⁵

単結晶ダイヤモンド工具において、加工精度向上のための集束イオンビーム (FIB) パターニング時に生じる加工変質層が、転写性や表面形状に悪影響を与えること (1),(2),(3)が知られている。加工変質層は深紫外光照射により消失・構造変化すること (4), Ar 雰囲気下において加工変質層の消失が抑制されること、また、深紫外光の照射パワーが弱い条件ではグラファイトの観測が報告されている (5)。

本研究では、FIB ドーズ量を変化させた試料に対して、加工変質層に深紫外光照射した際のグラファイトのピークの振る舞いを観察した。

ドーズ量 100 mC/cm^2 の試料のスペクトルの経時変化を図 1 に示す。測定回数が増加するにつれ、 1600 cm^{-1} 付近にあるグラファイトの G ピーク強度および 1400 cm^{-1} 付近にあるグラファイトの D ピーク強度が増加していくことがわかる。 1600 cm^{-1} 付近にある G ピークの変化に着目した結果を図 2 に示す。ドーズ量が多いほど最終的な G ピークの強度が大きく、強度の変化が速いことがわかる。

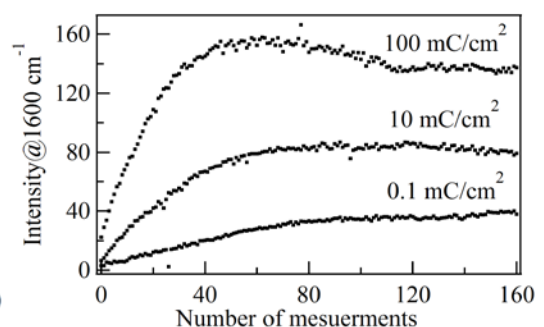
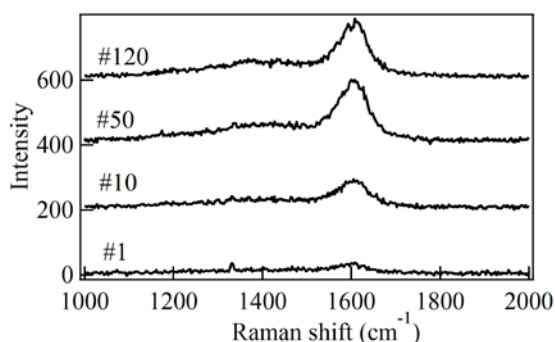


図 1. 深紫外ラマンスペクトル 図 2. グラファイトのピーク強度変化

- [1] N. Kawasegi et al.: Prec. Eng. 38 (2014) 174.
- [2] N. Kawasegi et al.: Diam. Relate. Mater., 49 (2014) 14.
- [3] 笹岡ほか: 砥粒加工学会誌, 56, 1 (2012) 40.
- [4] 山口ほか: 精密工学会秋季大会講演論文集, I64 (2015) pp. 549-550.
- [5] 近野ほか: 精密工学会春季大会講演論文集, D83 (2016) pp. 297-298.

K 蒸着による VO₂ 薄膜の金属-絶縁体転移制御

Control of the Metal-Insulator Transition in VO₂ Thin Films by K Deposition

志賀大亮^{1,2}, 簗原誠人², 北村未歩², 湯川龍², 三橋太一^{1,2},
堀場弘司², 組頭広志^{1,2}

1 東北大学大学院理学研究科, 2 KEK-放射光科学研究施設

【はじめに】強相関遷移金属酸化物である二酸化バナジウム (VO₂) は室温付近で構造相転移を伴った金属-絶縁体転移 (MIT) を示すことが知られている。近年、電気二重層トランジスタ (EDLT) 構造を用いたキャリア注入により、VO₂ の MIT が制御可能であることが報告された。しかしながら、その MIT 変調メカニズムについては未だ議論が続いている[1,2]。これを解明するためには、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態の変化を光電子分光 (PES) により直接観測することが必要不可欠である。しかしながら、EDLT 構造では試料表面がイオン液体等で覆われているため、表面敏感な PES では、電荷が蓄積している領域の電子状態を観測することが困難であった。そこで本研究では、VO₂ 薄膜表面にポタシウム (K) 原子を吸着することで[3]、EDLT と同様の表面キャリア注入を実現し、キャリア誘起 MIT に伴う電子状態変化を *in situ* 軟 X 線 PES により直接観測することを試みた。

【実験方法】実験は KEK-PF BL-2A MUSASHI に設置された「*in situ* PES + Laser MBE 複合装置」を用いて行った。VO₂ 薄膜を Nb:TiO₂ (001) 基板上に作製し、*in situ* で PES 測定を行った後、試料準備槽で K を蒸着して再び測定を行った。一連の実験は試料表面を一度も大気にさらすことなく行った。

【結果と考察】図 1 に、250 K で測定した VO₂ 薄膜 (MIT 温度: $T_{MI} \sim 295$ K) における K 蒸着前後の価電子帯 PES スペクトルを示す。K 蒸着前のスペクトルでは、VO₂ 薄膜の絶縁体状態を反映して、フェルミ準位 (E_F) 上にエネルギーギャップが形成されている。この薄膜表面に K 原子を蒸着すると、 E_F 上に明瞭なフェルミ端が出現した。この結果は、K 蒸着による表面キャリア注入により、絶縁体相 VO₂ 薄膜の金属化に成功したことを示している。

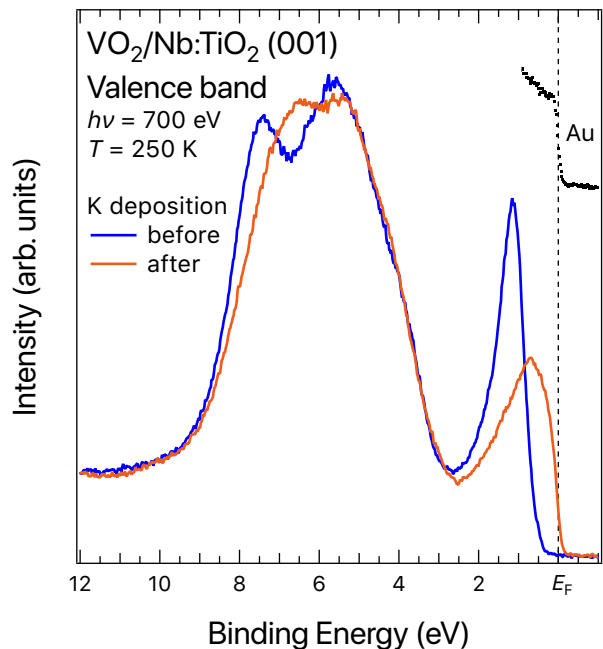


図 1: 250 K で測定した VO₂/Nb:TiO₂ (001) 薄膜における K 蒸着前後の価電子帯スペクトル

【参考文献】

- [1] M. Nakano *et al.*, Nature **487**, 459 (2012). [2] J. Jeong *et al.*, Science **339**, 1402 (2013).
[3] Y. K. Kim *et al.*, Nat. Phys. **12**, 37 (2016).

HfSi₂/Si(110)の表面界面を選別した 局所価電子状態の Hf 蒸着量依存性

Hafnium Deposition-Value Dependency of Local Valence Electronic State Selected at Surface/Interface of HfSi₂/Si(110)

垣内拓大¹、小山大輔¹、間瀬一彦^{2,3}

1 愛媛大学理学部、2 KEK-PF、3 総研大

金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(MOS-FET)の開発では、「18ヶ月で電力効率が2倍程度になる」という Koomey の法則を新しい開発指針とし、2次元型から3次元型構造へと移行した素子の高集積化、高速化が進められている。本研究では、表面に原子スケールで凹凸構造を持つ Si(110)-16×2 清浄表面上に、高誘電率材料として注目を集めるハフニウム(Hf)のシリサイド(HfSi₂)を作製したときの表面界面を選別した局所価電子状態を観測し、その Hf 蒸着量依存について考察を行った。

我々は、超高真空中で Si(110)-16×2 清浄表面上に約2、6、および8原子層(1原子層 ≈ 2.4 Å)の Hf を蒸着した後、800°Cでアニール処理を行った。Si 2*p* および Hf 4*f* 光電子スペクトルを測定した結果、これらの試料の表面界面化学状態は HfSi₂/Si(110)であることが分かった。また、低速電子回折(LEED)像の観測によると、いずれも不鮮明ではあるが Si(110)基板の 16×2 構造が観測されたことから HfSi₂ は表面で島を形成していることが示唆された。そこで、これらの試料全てについて表面 HfSi₂ 成分を選別した Si-L₂₃ VV オージェ電子-Si-2*p* 光電子コインシデンススペクトル (Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS) の測定を行った(図)。特定原子の価電子帯から放出された Si L₂₃ VV オージェ電子スペクトルはその原子近傍の局所価電子状態を反映している。いずれの HfSi₂ 成分から得られた Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS もほとんど同じスペクトル構造を示しており、Hf の蒸着量に依存した HfSi₂ の局所価電子帯の変化はないことを示唆している。

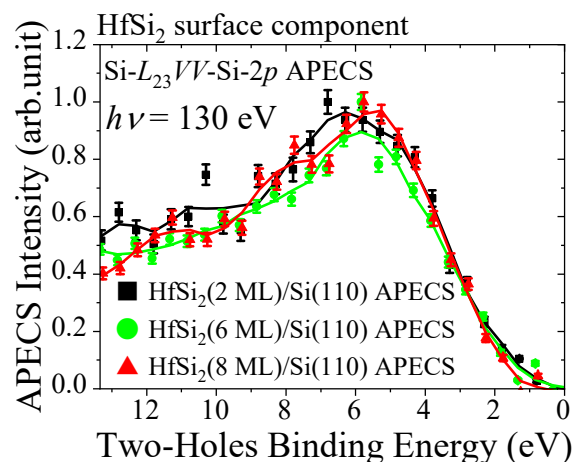


図. Hf の異なる蒸着量(～2、6、および8 ML)から作製した HfSi₂/Si(110)の表面 HfSi₂ 成分から得られた Si-L₂₃ VV-Si-2*p* APECS。

偏極中性子反射強度の磁場依存性による Exchange Bias の 評価と磁化測定による検証

Estimation of exchange bias by the magnetic field dependence of polarized neutron reflective intensity and verification by magnetization measurement

宮田 登^{1,2}、花島隆泰^{1,2}、原 嘉昭³、井波暢人⁴、小野寛太²、K. O' Grady⁵
1 CROSS、2 KEK-物構研、3 茨城高専、4 名古屋大学、5 Univ. of York

偏極中性子反射率は磁性薄膜の磁化の深さ方向分布を評価できる手法として非常に強力であるが、測定できる施設が限定されることやビームタイムの制約などがある。一方 VSM や SQUID による磁化測定は試料全体の磁化の測定となるが、機器自体は研究室規模で設置可能であり比較的容易に測定できることから、上記の機器と偏極中性子反射率を相補的、相乗的に利用することは大変有力である。

この場合、試料環境の違いや移送時の酸化などにより試料や内部の磁気構造が影響を受けていないかを検証することが望ましい。偏極中性子反射率測定では通常磁場を固定、もしくは階段状に変化させて測定を行うが、限られたビームタイムを有効に活用するためにも VSM や SQUID による磁化測定と同様に磁場を連続的に変化させ、これらと同等な磁化に関する情報であることを確認できることが望ましい。本研究では、Exchange Bias 現象を示す試料について偏極中性子反射強度の磁場依存性の測定を行い、その結果について VSM と比較検証した結果を紹介する。

試料は Si 基板上に Cu seed 層(5nm)を積層し、その上に IrMn(6nm)、FeCo(2nm)、Ta(3nm)の順で積層したものである。この試料は室温では Exchange Bias 現象を示さないが、York Protocol¹⁾と呼ばれる初期化プロセスを経て低温(4K)で偏極中性子反射強度の磁場依存性を測定すると、従来の IrMn/FeCo 系と比べて大きな Exchange Bias(≒3kOe)の存在が示唆された。本現象を同様の York Protocol による初期化プロセスを経て VSM により磁化測定を行ったところ、偏極中性子反射強度の磁場依存性の結果を説明する大きな Exchange Bias の存在が確認できた。

1) K. O' Grady, et al., JMMM 322 (2010) 883-899

背面入射中性子反射率測定による厚膜の構造評価

Characterization of the structure of thick films by the back-incidence neutron reflectivity measurement

宮田 登¹、宮崎 司¹

1 CROSS

中性子反射率法は軽元素に敏感であり、透過性が高く、また、磁気に対しても敏感であるという性質によりソフトマターの構造評価や固液界面の測定、加えて磁性膜の評価など広範囲に用いられている。通常は数 nm~100nm 程度の薄膜の構造評価を対象としているが、それより厚い膜(100nm~数 μm)の場合、全反射臨界運動量遷移(q_c)以上で起こる厚い膜の構造を反映した Kiessig フリンジは干渉の次数の大きなものになり観察できないので、厚い膜の構造を評価することは困難であった。

通常の正面入射では q_c は大気(真空)と膜物質との屈折率により決まる。一方で中性子の特徴である透過性の強さを利用した基板からの入射(背面入射)では、基板の散乱長密度はほとんどの場合大気より大きくなるので基板と膜物質の屈折率は大気とのそれより小さくなり、 q_c も小さくなる。その結果全反射が起こる領域が狭くなることで低 q 領域に次数の小さな Kiessig フリンジが現れるようになり、厚い膜の構造評価が可能になると考えられる。

上記の効果の検証を目的として、RF スパッタ装置で SiC 基板上に Au/Cu2 層膜試料を作製し、実際に背面入射により中性子反射率の測定を行った。膜厚の設計値は Au で 800nm、Cu で 15nm とした。中性子反射率の測定は J-PARC MLF, BL17 偏極中性子反射率計「写楽」でおこなった(非偏極測定モード)。正面入射では厚い膜の構造を反映する Kiessig フリンジはほとんど見えなかったが、背面入射では全反射領域が小さくなり、Kiessig フリンジが明確に表れた。これらを box モデルにより解析すると Au 及び Cu の膜厚は設計値を反映する結果となった¹⁾。さらに Si 基板上に Au をメッキした試料についても同様に背面入射により反射率を測定することで、800nm 程度の膜厚であることがわかった。これらのことから背面反射中性子反射率法を用いることで深く埋もれた界面に加え、十分厚い膜の構造も評価できることを示した。

1) N. Miyata and T. Miyazaki, Physica B in press.

電界印加での EMIM TFSI の原子構造および電子状態の XAFS その場測定

In-situ XAFS study of atomic and electronic structure in the ionic liquid EMIM TFSI under electric field

圓谷 志郎¹, 本田 充紀², Felix N. Tomilin³, 李 松田¹, 檜本 洋¹,
Pavel V. Avramov^{3,4}, 境 誠司¹

¹量子機構, ²原子力機構, ³シベリア連邦大学, ⁴慶北大学

【緒言】

イオン液体は、イオン電導性、難揮発性、難燃性などの興味深い性質を示すことから、電解液や溶媒としての応用が期待されている。本研究では、電界印加下のイオン液体の原子構造および電子状態を明らかにするため XAFS を用いてその場測定を行った。

【実験】

下部電極とメッシュ状の上部電極の間に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフロオロメタンスルホニル)イミド(EMIM TFSI)を 1 μ L 滴下し、電界印加の S K-edge XAFS スペクトルを PF-BL27A において蛍光収量法により測定した[1,2]。

【結果と考察】

図に EMIM TFSI の S K-edge NEXAFS スペクトルを示す。電界印加により 2480 eV 付近のピーク強度が増大した。同ピークは主に N 2p, O 2p と S 3p との原子軌道から成るため、電界により S=O および S-N の電子状態が変調されることが分かった。さらに、同変化は印加電界の増加に伴い増大し、その後飽和することが分かった。EXAFS 解析から、S=O および S-N に帰属されるピーク強度に変化がみられることから、電界印加と電子状態・原子構造の相関性について議論する。

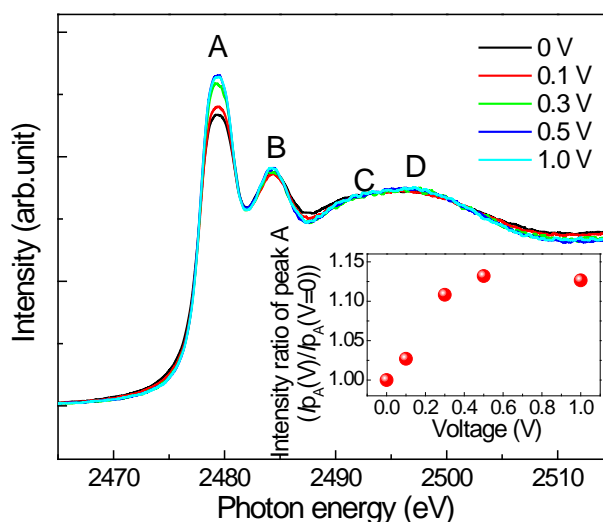


図. 0 V (黒), 0.1 V (赤), 0.3 V (緑), 0.5 V (青), 1.0 V (薄青) 印加下で測定した EMIM TFSI の S K-edge NEXAFS スペクトル。

[1] M. Honda, et. al., Rev. Sci. Instrum. (2015) 86, 35103.

[2] M. Honda, et. al., J. Phys. Chem. C (2016) 120, 5534.

蛍光収量深さ分解 XAFS 法による外場中界面分析

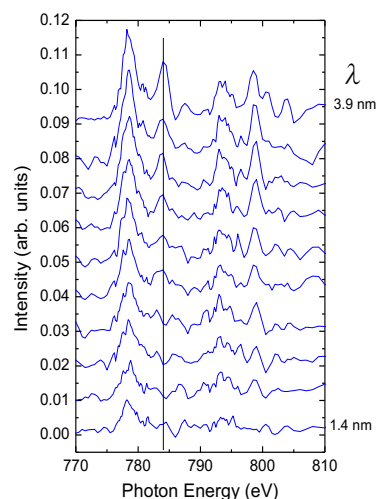
Fluorescence-yield depth-resolved XAFS analysis of interface state under external field

酒巻 真粧子、雨宮 健太・KEK-放射光

一般に磁性体の磁化は磁場によって制御されるが、電流や電界によっても制御できる場合がある。特に電界を用いた技術は、低消費電力型の素子開発への応用から注目を集めている。筆者らは強誘電体を用いた強磁性体の制御に着目し、特に界面状態を調べることで、電界印加による磁気特性変化の機構を理解することを目的としている。典型的な強誘電体である BaTiO_3 と Fe 薄膜の接合を用いて、 BaTiO_3 の分極反転に伴う Fe の磁性変化の X 線磁気円二色性(XMCD)による観察を行った結果、界面に存在する数原子層程度の Fe 酸化物層が Fe の電界効果に大きく影響していることがわかってきた[1]。そこで、従来の深さ分解法[2]を応用した蛍光収量型深さ分解 XAFS 測定システムを開発し、電界中における界面状態の観察を行った。これまでに nm の深さ分解能の実現に成功した[3]が、厚い被膜層に覆われた試料の場合、被膜層からの余分なシグナルがバックグラウンドとして大きく寄与するという問題があった。そこで本システムに蛍光選別機能を付加することで、S/B 比の大幅な向上を目指した。本手法を FeCo 薄膜に適用すれば、界面状態の精密観察によって、外場による磁気変調メカニズムの解明が期待できる。

XAFS 実験は PF-BL-16A において行った。

BaTiO_3 (001)基板上に異なる組成の FeCo 薄膜 (Fe:Co=9:2、厚さ 2.2 nm)を作製し、その後 Au 被膜層を蒸着した。図に FeCo/ BaTiO_3 の Co L 端 XAFS スペクトルの検出深度(λ)依存性を示す。小さい λ のものほど表面付近からのシグナルをより多く含む。784 eV(棒線)及び 800 eV 付近のピークは基板由来の $\text{Ba M}_{4,5}$ 端に対応し、 λ が小さくなるに従って強度が弱くなっていく傾向が見られた。その結果、本システムは電子収量型に匹敵する良好な表面感度を示し、電子収量型に比べておよそ 70 倍の S/B 比を示すことがわかった。当日は Fe の XAFS スペクトルと併せ、電界中における界面状態の変化について考察する。



図： FeCo/ BaTiO_3 の Co L 端蛍光収量型 XAFS スペクトルの λ 依存性。

- [1] M. Sakamaki and K. Amemiya, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **13** 465 (2015).
- [2] K. Amemiya *et al.*, Appl. Phys. Lett., **84** 936 (2004).
- [3] M. Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instr., **88** 083901 (2017).

分子接合層による有機分子配向制御 Control of Molecular Orientation by Molecular Adhesion Layer

奥平幸司¹、本谷圭佑²、浦邊祐³

1 千葉大院融合理工学府、2 千葉大工、3 千葉大院融合科学

次世代の半導体デバイスとして期待されている有機薄膜トランジスタ(OTFT)の実用化には、さらなる高移動度の達成が必要である。電荷移動度向上のためには、有機半導体分子間の電荷移動、および電極からの電荷の注入効率の向上が重要である。用いる有機半導体が π 共役系をもつ場合、 π 軌道のスタック方向が電荷移動と深く関連しているため、分子配向の制御が高移動度の達成には重要である。本研究では、基板材料である SiO₂ や電極に用いる金属など異種の物質と化学結合を形成することできるトリアジン系分子接合材(a-TES)に着目した。SiO₂ や金属(銅)上に a-TES 膜を挿入することにより、この上に作製した DNTT などの有機半導体薄膜の電子状態および分子配向がどのような影響を受けるか、軟X線吸収分光法(NEXAFS)を用いて評価した。Figure1 に DNTT(1.5nm)/a-TES/酸化銅の S K-edge NEXAFS を示す。hv=2473 eV に現れる First Peak(DFT 計算より S1s \rightarrow σ^* (DNTT 分子の長軸方向に主に遷移モーメントを持つ)への遷移と帰属)は入射角(α)が大きくなるにつれ強くなっている。このピークの面積強度と 1s \rightarrow σ^* の遷移強度の入射角依存性を示す計算式と比較した(Fig.2)。ここで分子の回転角 ϕ_m は、DNTT 分子が長軸を立てて配向場合 90° とし、 β は分子面の傾き角である。a-TES 層無しでは $\phi_m = 70^\circ$ で $\beta = 70\sim 80^\circ$ であるのに対し、a-TES 層挿入により $\phi_m = 90^\circ$ 、 $\beta = 60^\circ$ と変化していることが分かった。このことは a-TES 層を導入することで、DNTT 分子の傾き角が減少し、基板からの電荷注入に関係すると考えられる基板金属と DNTT の π 軌道との相互作用が変化していることを示唆している。

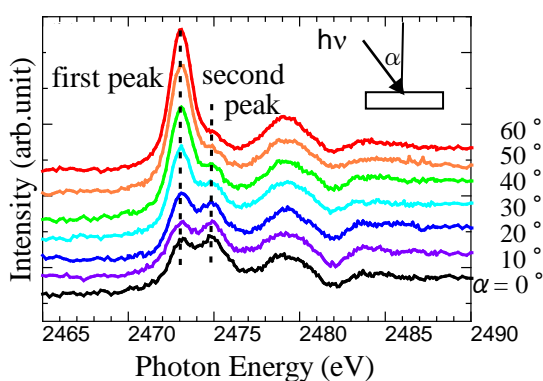


Fig1. DNTT(1.5 nm)/a-TES/酸化銅 S K-edge NEXAFS

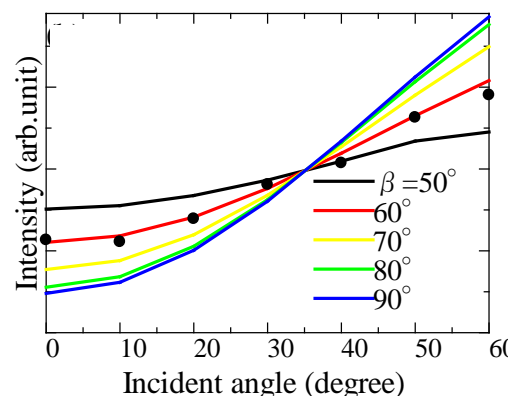


Fig.2 DNTT(1.5nm)/a-TES/酸化銅の First Peak の面積強度(●)と遷移強度式(—)の比較

K 吸着による Anatase TiO₂ (001)表面の2次元電子状態制御

Control of two-dimensional electronic states at anatase TiO₂ (001) surface by K adsorption

湯川龍¹、簗原誠人¹、志賀大亮^{1,2}、北村未歩¹、三橋太一^{1,2}、
小林正起¹、堀場弘司¹、組頭広志^{1,2}

1 KEK-PF、2 東北大院理

近年、アナターゼ型酸化チタン(a-TiO₂)の表面において光照射による酸素欠陥に起因した2次元電子状態が形成されることが報告され[1]、新たな量子物性探索の場として注目が集まっている。しかしながら、この光照射によるa-TiO₂表面の金属状態においては、実験によって次元性の異なる振る舞いが報告されており[1,2]、電子状態の制御が難しいという問題がある。そのため、今回我々は、表面への電子ドーピング手法として、a-TiO₂表面へのポタシウム(K)吸着を試みた[3]。K吸着によりa-TiO₂(001)表面に、よく定義された電子ドーピングを行い、表面に誘起された2次元電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)により明らかにしたので報告する。

図1(a)にK吸着前後のa-TiO₂表面のARPES結果を示す。K吸着によりFermi波数が増大することから、K吸着によりa-TiO₂表面へ電子がドーピングされることが確認された。また、この金属状態では明確な量子化準位の形成が見て取れる。これらのことから、K吸着により2次元的な金属状態が形成され、その2次元キャリア密度(n_{2D})を制御可能であることが分かった[図1(b)]。

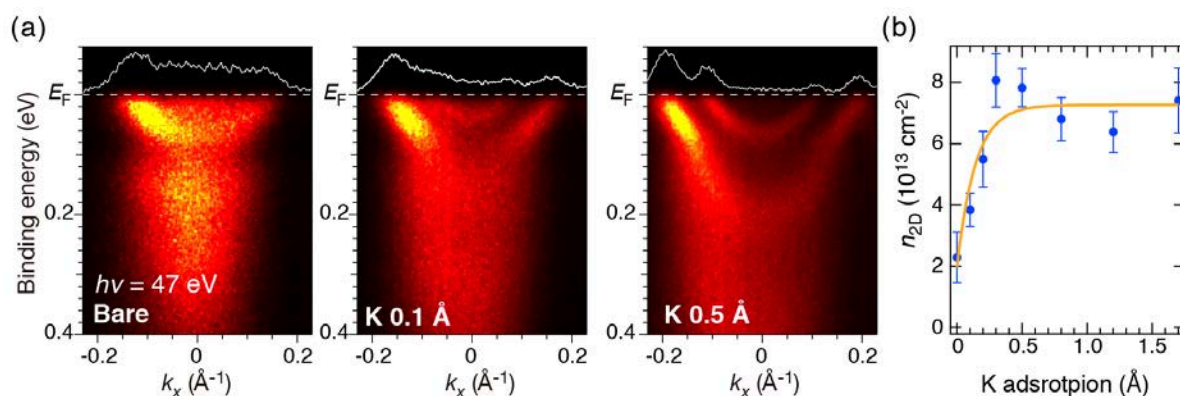


図1 (a) K吸着におけるa-TiO₂(001)表面のARPESイメージと(b)2次元キャリア密度の変化。

[1] S. Moser *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 196403 (2013).

[2] T. C. Rödel *et al.*, Phys. Rev. B **92**, 041106(R) (2015).

[3] Y. K. Kim *et al.*, Science **345**, 187 (2014).

マントル起源 Spinel 型高圧相の結晶構造精密化と 不思議な陽イオン席選択性

Crystal structure refinements of mantle origin spinel type minerals and unique cation site occupancies

吉朝 朗¹、徳田 誠¹、西山忠男¹、真下 茂¹、中塚晃彦²、
有馬 寛³、奥部 真樹³、杉山和正³

1 熊大自然、2 山口大工、3 東北大金研

KEK、PF、BL-10A に設置された単結晶4軸回折計により、新産の天然スピネル構造固溶体や超高圧高温合成スピネル固溶体の精密構造解析を行った。スピネル型鉱物の不思議な陽イオン席選択性と欠陥に伴う水素固溶について報告する。MgAl₂O₄スピネルは西川正治により構造が解かれ、大きな Mg が4配位席を、小さな Al が6配位席を占有するユニークな陽イオン席選択性を持つことが知られている。我々は MgAl_{1.9}B_{0.1}O₄や MgAl_{2-x}Ga_xO₄固溶体での独特な席選択性を明らかにしている[1.2]。陽イオンの席選択性は圧力温度により変化する。FeFe₂O₄マグネタイトと欠陥スピネル型Fe₂O₃(マグヘマイト)は固溶体を形成する。各種スピネル型化合物での欠陥についての報告は地球科学や材料科学の分野において多くある。地球内部の水(ここでは水酸基等として結晶に存在する水素を慣例により水と呼ぶ、プロチドは含まない)の存在はマグマの生成など地球のダイナミクスを知る上にも重要である。本来水を構造中に持たない鉱物でも、数百ppmレベルでの水が検出される。IR やラマン分光法により定量や偏光特性から結晶構造中での占有席の特定など試みられている。MgSiO₄カンラン石のその高圧相であるβ相やγ相には数%の水が固溶し、本装置を用いた研究により占有席等が確定されている。天然産の AlMgO₄スピネルやFeFe₂O₄マグネタイトには数ppmオーダーでしか水を含有しないと報告されてきた。今回、スピネル型高圧相やマントル起源の天然鉱物からこれまでに報告されてきたものより大量に陽イオン席欠陥をもち、その空隙に水素が占有したものを発見し、構造精密化を行った。長崎変成岩から見いだされたダイヤモンドと共存するスピネル構造の鉱物に IR 分光法により水を 4-3%含有するものを発見した。精密構造解析により、このスピネル構造鉱物の陽イオン席選択性と水素の位置を特定した。陽イオンの欠陥は6配位席に優先的に起こり、欠陥6配位席は2つの水素と関連した置換が起こっている。

[1] A.Yoshiasa et al. Z. Anorg. Allg. Chem, (2010) 636, 472-475

[2] T. Ito et al. (2000) Z. anorg. Allg. Chem., 626, 42-49.

Mn および Fe を含む axinite の精密構造解析

Structure analysis of Mn and Fe bearing axinite

北原大太郎、有馬寛、杉山和正
東北大学 金属材料研究所

Axinite(斧石)は組成式 $M1_4M2_2Al_4B_2Si_8O_{30}(OH)_2$ で表される鉱物であり、サイズの大きな M1 席には Ca が M2 席には Mn^{2+} および Fe^{2+} が分布する。そして、特に Mn-axinite では、Al の酸素六面体席に著量の Fe^{3+} が固溶しているという報告がある[1]。本鉱物のように近接する原子番号をもつ元素が共存する場合、通常の X 線回折法を用いて Mn および Fe の分布を決定することは難しい。本研究では、XAFS 法および単結晶 X 線異常散乱(AXS)法を用いて、axinite 中の遷移元素の分布の詳細を決定することを目的とした。

大分県尾平鉱山など数種類の axinite を用い、Mn-K 吸収端および Fe-K 吸収端での XAFS を測定した。測定したすべての試料に関して、Mn-XANES シグナルは、酸素六配位の Mn^{2+} として解釈できる(図 1)。一方 Fe-XANES では、arizona 産およびロシア産の Mn-axinite は、それ以外の Fe-axinite に比べて高エネルギー側に吸収端が観測できる(図 2)。結果、axinite 中の Mn は Mn^{2+} として存在するが、特に arizona 産とロシア産の Mn-axinite 中では Fe^{3+} が比較的高い割合で存在することが示唆される。当日は関連する鉱物について BL-6C の四軸回折計を用いて Mn-K 吸収端および Fe-K 吸収端の単結晶 AXS 実験を行い、Mn と Fe の分布を決定した結果についても報告する。

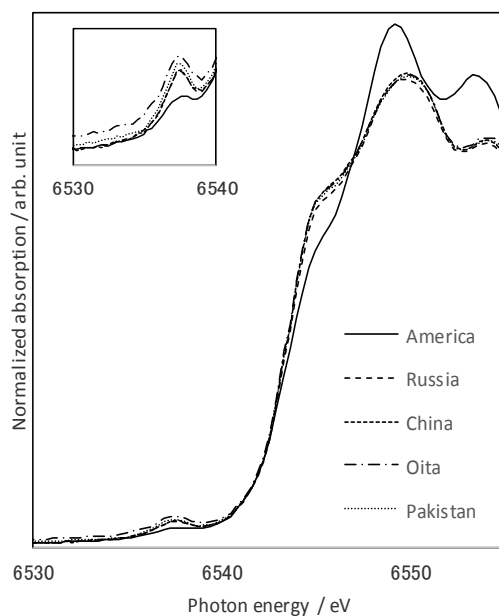


図 1 Mn-XANES スペクトル

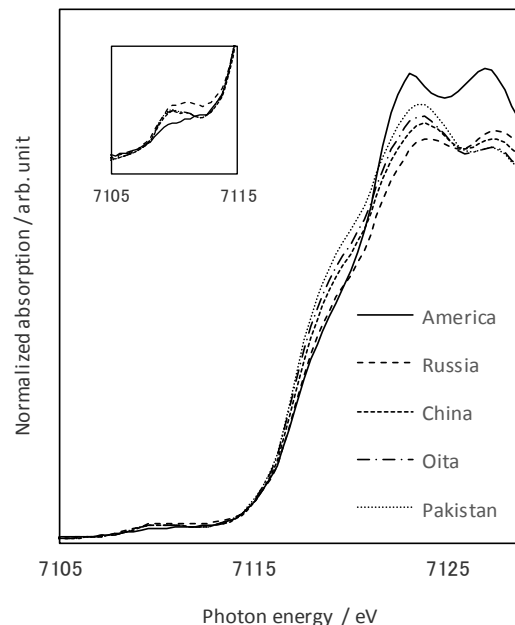


図 2 Fe-XANES スペクトル

Cs の存在様式を考慮した福島原発由来土壌の

除染に向けた試み

An attempt for decontamination of the soil derived from Fukushima Nuclear Power Plant considering the existence state of Cs

坂本玲於奈 1、山口淳史 2、菊地賢司 3、新村信雄 3、田中伊知朗 1,3

1 茨城大工、2 茨城大院理工、3 茨城大フロンティア

6年前の未曾有の大地震と大津波に誘発された福島第一原発の事故による放射能汚染は、いまだに根本的な解決に至っていない。その大きな理由は周辺にまき散らされた放射性セシウム(以下 Cs*と記す)であるが、その物理的形態がよく分かっていない。だが、これまでの研究で Cs*はアモルファス顆粒状で土壌等に付着しており、[1]、放っておくと徐々に水溶性になり植物等への取り込みの恐れが 100 年のオーダーで継続することになるが、適切な分離方法を開発すれば原理的に土壌と Cs*は分離可能であることが判明した[2]。しかも、Cs*そのものの崩壊原理から Cs*顆粒は脆くなっているため、物理的外力で外れやすくなっている。そこで、汚染土壌に付着した Cs*含有粒子をはぎ取るために、コストパフォーマンスを考慮して適度に細かく砕くことに重点をおき、粉碎し、粒子をふるいにかけてIP像の比較や簡易ベクレル計での放射能の増減を比較し、放射線濃度の濃縮を目的とした。

最初の試みとしては土壌粉碎機やボールミルのような専門的な機械を使わず、すり鉢を用いて粉碎し、市販のザルを利用して実験を行った。まず、福島原発由来土壌を電気炉でよく乾燥させた。粉碎後と粉碎前の土壌をそれぞれ2種類のザル(粗い、細かい)でふるった。それによって細かい土壌と粗い土壌に分けることができ、それらをIP測定で放射能分布を比較し、簡易ベクレル計を用いて放射能を比較した。

現段階で、粉碎前の土壌ではあまり Cs*は濃縮しなかったが、粉碎後の土壌を細かいザルを用いた実験では Cs*の濃縮が多少観察された。今後の研究により、これらの実験を繰り返し行い、効率的な除染方法の開発に結び付けたい。

【参考文献】

[1] Y. Abe *et al.*, Anal. Chem. 86 (2014), 8521–8525; N. Yamaguchi *et al.*, Sci. Rep. 6 (2016), 20548.

[2] N. Niimura, *et al.*, J. Environ. Radioact. 139 (2015), 234–239.

溶融塩電気化学法を用いた汚染土壌からのセシウム除去と その構造解析

Cesium removal and separate from contaminated soil using molten salt electrochemistry and its structure analysis

本田充紀¹、後藤琢也²、坂中佳秀²、下山巖¹、岡本芳浩¹、鈴木伸一¹、矢板毅¹

1 原子力機構・物質科学, 2 同志社大学・理工

福島汚染土壌減容再生利用技術開発には土壌中の粘土鉱物に固定された放射性 Cs 除去が必要不可欠である。我々は Cs 収着力が高い風化黒雲母(WB)から Cs を除去する方法として混合塩(NaCl-CaCl₂)を添加して熱処理する方法を推進している。最近、混合塩を添加して 700°Cで加熱することにより 100 %の Cs を除去できることを明らかにするとともに Cs 除去後の WB は、4 種類の結晶、普通輝石 ((Ca,Mg,Fe,Al)₂(Si,Al)₂O₆)、和田石 ((Ca,Mg)₆(Al,Fe)₄(Si,Al)O₄)₃O₄Cl₃)、赤鉄鉱(Fe₂O₃)、方解石(CaCO₃)であることが分かった[1]。本研究においては、再生利用促進へむけて、溶融塩電気化学法を用いた電解による分離・回収の可能性について探索する。

まず WB 含有溶融塩(NaCl-CaCl₂)を用いて 700 °C加熱中のサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行った。- 2.2 V から+ 0.5 V の範囲で CV 測定を行い、2 対の酸化還元ピークを確認した。今回は-1.4V / 700 °Cの還元電位により 2 時間保持した。WB を構成する元素は、Si, Fe, Al, Mg, Cs, K, Ti, Ca であるが、今回、溶融塩電気化学前後の XAFS による Fe 局所構造解析を行うことにより、電解効果を確認した。

Fe の価数変化について XAFS による局所構造解析を行った。その結果、溶融塩電気化学法による還元反応により Fe は 3 価から 2 価への変化を確認した。WB 中の Fe は 3 価を示すが Cs 除去過程において創製する赤鉄鉱(Fe₂O₃) 中も 3 価である。WB はシリケートから構成される酸化物である。そのため還元電位にすることで[MO + 2 e⁻ → M + O²⁻] 反応を促進すると考えられる。WB を構成する元素の Fe, Al, Ca,イオン化傾向を比較すると、Fe (-0.447 V), Al (-1.662 V), Ca (-2.76 V) と Ca が最も大きい。陰極ではイオン化傾向の小さい順に還元されるため今回の-1.4 V では Fe の還元反応が選択的に制御されたと考えられる。Fe を 2 価へ還元出来れば赤鉄鉱の生成を抑制できる可能性があり、溶融塩電気化学法を用いた電解による分離・回収へむけた可能性を示せた。今後異なる電位反応による生成物の変化について検討する。

[1] M. Honda, *et al.* ACS Omega. 2 (2017) 8678-8681.

火山性湖沼の湖底質での放射性セシウムの吸着状態 Absorption of radioactive cesium in the sediment at caldera lakes

長橋孝将¹、松浦治明¹、今川峻¹、内山孝文¹、鈴木究真²、角田欣一³、
森勝伸⁴、岡田往子¹

1 東京都市大学、2 群馬県水産試験場、3 群馬大学、4 高知大学

東日本大震災による福島第一原発事故により、群馬県赤城大沼でも湖水および水生生物の放射能濃度が著しく高くなった。現在では基準値を下回ったが、H27年以降湖水の放射性セシウム濃度の減少傾向は鈍化している。赤城大沼湖水の継続的な測定値より、湖底では溶存Csが支配的であることから、事故後沈着した放射性セシウムが湖底質より再溶出しているのではないかと考えられ、広域 X 線吸収微細構造によりセシウムが底質中でどのような局所構造を取っているか検討した。環境中の試料のみでは、XAFS測定に用いることはできないため、1MCsCl溶液内に底質を添加し、セシウムを吸着させた後、固液分離したものを測定試料とした。測定には透過法を用い、吸収エネルギーはCsLIII吸収端、底質の深度ごとの試料について測定を行なった。この底質の放射能濃度を調べたところ、深さ20[cm]まで放射性セシウムは減少傾向にあるが、20[cm]以深では放射能に乱れが生じ、30[cm]では底質上部よりも放射能が高い値を示した。図1に、深度ごとによる動径構造関数を示す。第一配位に現れるピークは、水と水中の酸素との結合であり、どの深度でも確認できた。距離は2.8[Å]程度であった。[1]より第二配位のピークは、粘土鉱物中の酸素であると考えられ、その距離は、4.1[Å]程度であり、配位数が深度ごとに異なった。放射能が高い底質中では、配位数が大きく、放射能が低いときは、配位数が小さい結果となった。第二配位圏を形成する粘土鉱物が放射能と密接な関係を示している可能性を見出した。今後は、蛍光 X 線分析による元素分析も実施する予定だ。

[1]岡本芳浩、日本原子力学会和文論文誌 Vol.13, No.3, p.113-118, 2014年

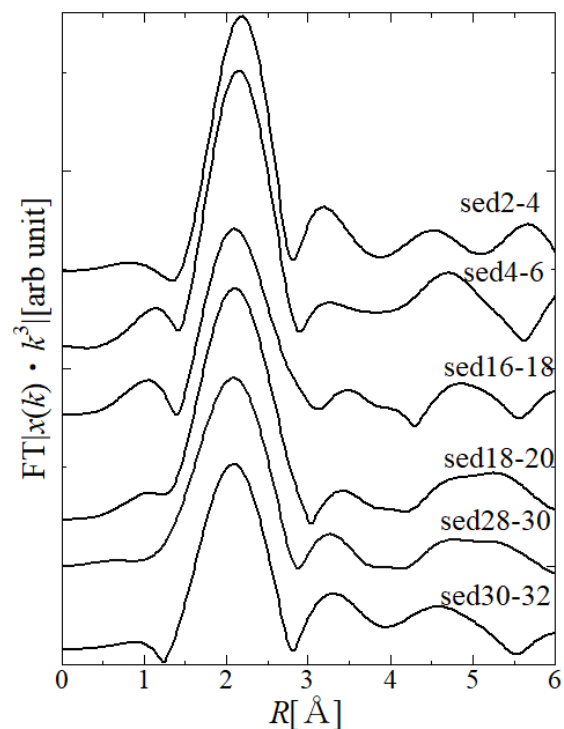


図1：深度ごとの湖底質のセシウム周りの動径構造関数

高圧中性子回折と DFT 計算による
NH₃BH₃ 二水素結合距離の圧力依存性
Pressure dependence of dihydrogen bond length
in NH₃BH₃ obtained by high-pressure neutron
diffraction and DFT calculation

中野智志¹、佐野亜沙美²、服部高典²、小松一生³、
藤久裕司⁴、山脇浩⁴、後藤義人⁴、亀卦川卓美⁵

1 物材機構、2 原子力機構 J-PARC センター、3 東大院理、
4 産総研物質計測標準部門、5 高エネ機構物構研

アンモニアボラン(NH₃BH₃)は隣接する分子の水素同士が引き合う特異な二水素結合が生じることにより、常温常圧で安定な固体となっている。このとき、隣接分子同士の水素間距離(二水素結合距離)は、水素の Van der Waals 半径の2倍(=2.4 Å)より短い約 2.0 Åとなっている。一方、NH₃BH₃の常圧相 AP (I4mm)は約 1.2GPa で高圧相 HP1 (Cmc2₁)に相転移し、さらに約 10GPa で次の高圧相 HP2 (P2₁, Z=2)に相転移する。本研究では、これらの構造変化と二水素結合との関係を明らかにするため、重水素化した ND₃BD₃の高圧中性子回折を行い、リートベルト解析から水素間距離の圧力依存性を求めた。また、X線回折測定から得られた格子定数を用い、DFT 計算により水素間距離を求め、中性子回折の結果と比較した。

HP1 の測定では、粉末試料を直径約 6.4mm、厚さ約 2.0mm の半球形にプレス成形し、成形体2個を圧力媒体なしで TiZr 合金製 encapsulating ガスケットに充填した。これを1対の超硬合金製トロイドアンビルでクランプし、パリーエンジンバラ・プレスで加圧して、約 7GPa まで中性子回折パターンの変化を測定した。AP から HP1 への相転移では、隣接する分子の水素間距離の分布はより長い側にシフトした(2.0~3.0 Å、平均値 2.4 Å)。この相転移では分子の相対位置が変化して B-N 付近の空間を埋める寄与の方が大きく、分子同士の水素間距離は増大したと考えられる。その水素間距離の平均値は、相転移直後の約 2.4 Å から圧力とともに減少し、6.8GPa では約 2.1 Å となった。これらの変化は DFT 計算の結果と概ね良く一致した。

HP2 の測定では、直径約 3.8mm、厚さ約 1.6mm の半球形試料を同様にガスケットに充填して、焼結ダイヤモンド製トロイドアンビルを用いて加圧し、約 18GPa まで測定した。HP2 への相転移で水素間距離の分布は再び AP と同程度に減少し、さらに加圧により HP2 の圧力上限に近い 18.3GPa では平均値は約 1.8 Å まで縮まった。DFT 計算でも同様の傾向となった。しかし、10GPa 以上では中性子回折パターンのブロードニングが顕著で、計算された距離の誤差が大きいため、精度向上のためには圧力媒体の利用が必要と判断された。

P-V-T equation of state of rhodium oxyhydroxide

鈴木昭夫
東北大院理

Oxyhydroxides of trivalent cations with an InOOH-related structure ($M^{3+}OOH$, $M = Al, Ga, Fe, Mn, Cr, Rh, In$) are of interest because this dense structure is stable at high pressure. Aluminium oxyhydroxide with an InOOH-type structure ($\delta\text{-AlOOH}$) was synthesized at 21 GPa and 1273 K (Suzuki et al., 2000 PCM). This phase was found to be stable at the condition of the lowermost mantle of the Earth. Thermoelastic parameters are fundamental properties of condensed matter. Although XRD studies on oxyhydroxides with InOOH-type structure under high pressure have been conducted (e.g., Suzuki, 2016JMPS), knowledge on their pressure-volume-temperature (P-V-T) equation of state (EoS) is limited. Thermoelastic parameters, such as the bulk modulus, the temperature derivative of the bulk modulus, and the volumetric thermal expansion coefficient are derived by fitting the P-V-T data to the equation of state. In the present work, a high pressure XRD study of RhOOH up to 17.44 GPa and 900 K has been carried out to investigate the P-V-T EoS and the compression behaviour. High-pressure and high-temperature (HPHT) experiments were performed using MAX80 and MAX-III apparatuses at the AR-NE5C and AR-NE7A stations. A high pressure X-ray diffraction study of RhOOH was carried out up to 17.44 GPa to investigate the compression behaviour of an oxyhydroxide with an InOOH-related structure. A fit to the third-order Birch-Murnaghan equation of state gave $K_0 = 208(6)$ GPa, and $K' = 9.4(13)$. The temperature derivative of the bulk modulus was found to be $\partial K/\partial T = -0.06(2)$ GPa K^{-1} . The refined parameters for volume thermal expansion were $\alpha_0 = 2.7(3) \times 10^{-5} K^{-1}$; $\alpha_1 = 1.7(11) \times 10^{-8} K^{-2}$ in the polynomial form ($\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 (T-300)$). Our results show that RhOOH is very incompressible, and has a higher bulk modulus than other InOOH-structured oxyhydroxides (e.g., $\delta\text{-AlOOH}$, $\epsilon\text{-FeOOH}$, and $\gamma\text{-MnOOH}$).

アルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)の体積弾性率

Bulk moduli of alkaline earth filled skutterudites AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}, X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

川村幸裕, 長内俊英, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ,
室蘭工大

充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A =$ 希土類, アルカリ土類金属, $T =$ 遷移金属, $X =$ プニクトゲン)は立方晶 $Im\bar{3}$ の結晶構造を示す物質群で, 元素の組み合わせにより様々な特異な物性を示すことで精力的に研究がなされている. その中でアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)はその A サイトが二価を示し, 同様にほぼ二価を示す Eu 系の参照物質として, またこの系で比較的多く発現する超伝導に興味をもたれる. これまで我々はアルカリ土類系において $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$, $\text{BaOs}_4\text{P}_{12}$ などが超伝導を示すことを報告してきた[1]. 本研究の目的はアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物の体積弾性率を調べ, 物性との関連を明らかにすることである. 本講演ではこれまで我々が調べた体積弾性率について紹介する. 高圧下放射光粉末回折実験はダイヤモンドアンビルセルを使用しておこなった. 先端径 $\Phi 0.5$ mm のダイヤモンドを使用し, ガスキットの内径は $\Phi 0.25$ mm である. 試料は粉末にしたのち沈降法で粒径を揃え, 押し固めたものを使用した. コリメーター径は $\Phi 0.1$ mm で圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1の混合液を用い, 圧力はルビー蛍光法で求めた. 表 1 にこれまで明らかにしたアルカリ土類系充填スクッテルダイト化合物 AT_4X_{12} の格子定数と体積弾性率 B_0 を示す. Ba 系においても, Sr 系においても, T サイトが Os, Ru, Fe の順に B_0 が大きい. これは $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ 系 ($T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$)でもみられ, 結晶中の電子密度が Os, Ru, Fe の順に高くなっていることに対応しており[2], 同様の事がこの系でも推測できる. これを確認するために今後, 精密構造解析をおこない電子密度を求める必要がある. 一方, $\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$ と $\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$ を比べると格子定数の小さい P の方が小さくなっており, これは格子の体積 V と B_0 が一般に反比例することに対応している.

	a (Å)	B_0 (GPa)
$\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$	8.396	107
$\text{BaRu}_4\text{As}_{12}$	8.556	127
$\text{BaOs}_4\text{As}_{12}$	8.581	150
$\text{SrFe}_4\text{As}_{12}$	8.351	96
$\text{SrRu}_4\text{As}_{12}$	8.521	128
$\text{SrOs}_4\text{As}_{12}$	8.561	135
$\text{SrOs}_4\text{P}_{12}$	8.093	160

[1] K. Nishine, et al., J. J. Appl. Phys. **56**, 05FB01 (2017).; S. Deminami, et al., J. Phys.: Conf. Ser. **950**, 042032 (2017).

[2] Y. Kawamura et al., J. Phys. Soc. Jpn., **85**, 044601 (2016).

重希土類三二硫化物 Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$) の温度圧力相図

Temperature-pressure phase diagrams of heavy lanthanide sesquisulfides Ln_2S_3 ($Ln = Yb, Lu$)

関根ちひろ, 金澤昌俊, 李良, 武田圭生, 葛谷俊博, 平井伸治
室蘭工大院工

希土類三二硫化物 Ln_2S_3 (Ln =希土類元素)は, 温度, 圧力条件の違いにより, 6種類以上の結晶構造を持つことが知られている[1-3]。その中でも Th_3P_4 構造(立方晶 $I-43d$)は, γ 相と呼ばれており, 縮退半導体的振舞, 高融点, 低い熱伝導率などの特徴から熱電材料への応用が期待されている。また, 近年, 光学材料としても注目されている。 Lu_2S_3 の γ 相(γ - Lu_2S_3)は Ce をドーピングすることで, フォトルミネセンス材料への応用が期待されている。しかし, γ - Lu_2S_3 は, 常圧での合成報告はなく, 高温高压合成法でのみ合成が報告されているが, 単一相を得るには至っていない。そこで, 本研究では γ - Lu_2S_3 の単一相を得ることを目標に, Lu_2S_3 の詳細な温度圧力相図を調べることを目的に, 放射光 X線を用いた高温高压下その場観察を行った。また, 類似の温度圧力相図を持つことが予想され, より低い温度圧力条件で合成可能であると考えられる Yb_2S_3 に関する実験も並行して行った。

実験は PF-AR のビームライン NE5C において行った。高温高压下 X線その場観察実験は, ビームライン設置のキュービックアンビルプレス(MAX80)と 6-6 式加圧装置を用い, 白色 X線と半導体検出器を用いたエネルギー分散法により行った。出発物質として, 1) CS_2 硫化法により合成した ζ 相($Fddd$)の ζ - Lu_2S_3 , ζ - Yb_2S_3 , 2) 各元素粉末の混合物, の2種類を用い, 圧力 2~10GPa, 室温~1600°Cの範囲で, ζ 相から γ 相への転移過程および各元素の反応過程を X線その場観察した。また, ζ 相の高圧下での安定性を調べるため, PF-BL18C においてダイヤモンドアンビルセルを用いて, 室温, 約 12GPa までの高圧下粉末 X線回折実験を行った。その結果, ζ - Lu_2S_3 は, 12GPa まで安定であり, 高圧相への転移は観測されなかった。

その場観察の結果, γ - Yb_2S_3 は, 2.5GPa, 1400°C以上, γ - Lu_2S_3 は, 5-7GPa, 1600°C以上の条件下で得られることが分かった[4]。

- [1] K. -J. Range *et al.*, *Comments Inorg. Chem.* **3** (1984) 171.
- [2] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2069.
- [3] H. T. Hall *et al.*, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1084.
- [4] M. Kanazawa *et al.*, *J. Alloys Compd.* **736** (2018) 314.

**P 系スクッテルダイト化合物 TP_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir, Ni}$)
 における圧力誘起自己充填反応**
**Pressure-induced self insertion reaction for P-based
 unfilled skutterudite TP_3 ($T = \text{Co, Rh, Ir, Ni}$)
 compounds**

林純一, 中島良介, 澤口健文, 秋元大輔, 梶山誉文
 川村幸裕, 武田圭生, 関根ちひろ
 室蘭工業大学

我々は2元系非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 の圧力誘起自己充填反応について注目し, As系およびSb系化合物の同型構造への不可逆な相転移について報告してきた. P系スクッテルダイト化合物でも同一構造を持ち, イオン結合が支配的で体積弾性率の高いこれらの化合物は自己充填反応が起きる圧力が高いと予想され未測定な領域であった. 我々はシンクロトン放射光とダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて TP_3 の0~80GPaまでの粉末X線回折実験を行い, 自己充填反応について研究を行った.

DACはReガasketを用いて70 μm ϕ \times 50 μm 程度の試料チャンバーに高温高压合成法により作製した試料微粉末と圧力測定用Ruby結晶とメタノール-エタノール4:1混合液を封入して25mm ϕ のコリメーターを用いて試料に放射光X線を入射し, イメージングプレートで粉末X線回折パターンを観測した. 4種の化合物を80GPa程度まで加圧し, 全てP原子の自己充填反応による同型構造への相転移を観測した. 表1に TP_3 の自己充填反応による相転移データを示す. 減圧すると圧縮曲線にはヒステリシスが見出され大気圧まで減圧しても自己充填前の体積と比較して2.0~7.3%増加を確認した. 過去に報告したAs系およびSb系非充填スクッテルダイトと比較すると予想通り高い圧力で自己充填反応による相転移が起きた. しかし唯一金属的な振舞いをする NiP_3 は RhP_3 と比べて12GPa程度低い相転移圧をもつことがわかった.

表1 TP_3 の自己充填反応による相転移データ

化合物	単位胞体積 (\AA^3)	転移圧 (GPa)	自己充填後の 体積増加率 (%)
CoP_3	457.8	66	2.0
RhP_3	511.1	54	7.3
IrP_3	514.9	70	3.7
NiP_3	477.7	42	4.0

半導体ナノ粒子 CuInS_2 の高圧下 X 線回折

X-ray diffraction study of CuInS_2 nanoparticles under high pressure

武田圭生¹、澤口健文¹、林純一¹、葛谷俊博¹、関根ちひろ¹、濱中泰²

¹室蘭工大、²名工大院物質工学

数ナノメートル程のサイズを持つ半導体ナノ粒子は量子ドットとも呼ばれ、粒子サイズによって発光特性などの物性を制御することができることから、新機能材料として盛んに研究されている。カルコパイライト型 CuInS_2 ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、CdS系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。しかし、組成の均一性やカチオンオーダーリングの制御が困難であることから、II-VI族系ナノ粒子に匹敵する品質のナノ粒子を得ることは難しい。高圧下では格子歪みが小さくなるように構造が変化することにより、格子欠陥やカチオンオーダーリングの変化が期待できる。また、ナノ粒子を集積した際にナノ粒子間の距離が一定に保たれるように、粒子の表面を有機配位子で修飾し、これらをスペーサーとしてナノ粒子間に働く相互作用を制御している。これらに圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることが期待できる。格子欠陥に対する圧力の影響を検討すること及びナノ粒子間距離の制御を目的として、高圧下における CuInS_2 ナノ粒子の構造変化を研究した。

CuInS_2 ナノ粒子はトリオクチルアミン溶媒中に酢酸銅、酢酸インジウム、1-ドデカンチオールを出発物質として230°C程度に加熱して作成した。高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。SUS301-EH-TAステンレス製ガスケットを用い、直径250 μm 、厚さ70 μm の試料室に測圧用のルビーとサンプルを封入した。圧力媒体はメタノール・エタノール4:1の混合液を使用し、凝集した状態のサンプルの測定を行った。波長0.6200 Åに単色化したX線を入射光として用いた。

作成した CuInS_2 ナノ粒子は透過電子顕微鏡による観察及び粉末X線回折ピークの線幅とシェラーの式から3nm程度の大きさを持つことが分かった。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるがカルコパイライト構造の回折線が観測された。16nmのナノ結晶では10GPa付近で立方晶へ構造相転移すると報告されていたが、3nmのナノ粒子では15GPaまで大きな変化は観測できなかった。

単純直方格子を持つローソナイト高圧相の結晶構造精密化

Structure refinements of the high-pressure phase of lawsonite with primitive orthorhombic lattice

岡本 啓太郎¹、柿澤 翔²、井上 徹³、栗林 貴弘¹、長瀬 敏郎⁴、
1 東北大・院理、2 愛媛大・院理工、3 広島大・院理、4 東北大・総学博

含水鉱物ローソナイト $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は分解せずに水を地下 200 km まで運べるのが、高温高圧下での相平衡実験から分かっている[1]。この鉱物は、低温領域において H_2O と OH 基を構成する水素原子の熱振動が減少し、H 席が水素結合に適した配置を取るよう低対称化するため、2 段階の秩序-無秩序型相転移 ($Cmcm \rightarrow Pmcn \rightarrow P2_1cn$) を生じる[2]。一方 4 GPa 以上の圧力でも、低温相の場合と同様に C 底心格子の消滅則を破る反射が報告されているが[3]、この圧力を境とする結晶構造の変化や、低温相転移との関係は不明である。そのため、高圧下でローソナイトの空間群を制約し、結晶構造を調べる必要がある。その際、高 S/N 比・高分解能の反射ピークが要求されるため、放射光を線源とする単結晶 X 線回折実験を実施した。

本研究では、California, Marin Co., Novato 産の天然ローソナイトと、愛媛大学の GRC で合成したローソナイトの単結晶を試料として、Merrill-Bassett 型 DAC を用いたその場 X 線回折実験を実施した。反射強度の測定及び消滅則を破る反射の観測を、PF のビームライン BL10A に設置された垂直型四軸自動回折計で行い、得られたデータを元に結晶構造の精密化を行った。

Novato 産ローソナイトでは約 4.08 GPa、合成ローソナイトでは約 2.03 GPa の圧力点において、 C 底心格子の消滅則を破る反射が観測された。また合成試料の方に関しては、 b 軸に平行な n 映進面の消滅則を破る反射も、同じ圧力で観測された (Fig.1)。今回の報告では、これらの反射を元に制約した空間群による、結晶構造解析の結果を紹介する。

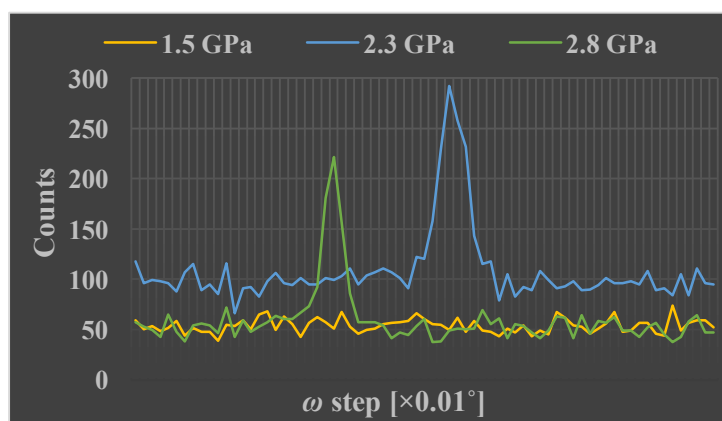


Fig.1 合成試料で観測された n 映進面 ($//b$) の消滅則を破る 3014 反射のピーク

参考文献

- [1] K. Okamoto & S. Maruyama (1999) *Am. Mineral.*, **84**, 362-373
- [2] E. Libowitzly and T. Armbruster (1995) *Am. Mineral.*, **80**, 1277-1285
- [3] T. Boffa-Ballaran and R. J. Angel (2003) *Eur. J. Mineral.*, **15**, 241-246

スピネル類似組成化合物の高圧相転移 : 実験と計算による検証

High-pressure structures in spinel analogue compounds : Experimental and theoretical approach

遊佐 齊¹, 村田秀信², 亀卦川卓美³

1 NIMS, 2 横浜市大, 3 KEK-放射光

最近の計算科学の急速な進歩により、様々な物質構造の安定性の検証および構造予測を可能にするマテリアルズインフォマティクスが切り開かれつつある。高圧下の構造相転移についても、多くの構造の予測が提供されつつある。本研究では、地球科学的に頻出するポストスピネル型転移について焦点をあて、その構造相転移について、実験と計算による比較検証をおこなった。

対象とした化合物群は ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 である。高圧実験は、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、レーザー加熱後の DAC を KEK AR-NE1 に持ち込み、X線回折実験をおこなった。第一原理計算は、一般化勾配近似(GGA-PBE)のもとで VASP によりおこない、想定される各相(spinel 型, CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型等)と酸化物分解相とのエンタルピー差を求め、相転移圧力ならびに構造安定性を考察した。実験の結果、いずれの組成においても、高圧下でレーザー加熱した場合、まず、スピネル構造が単純酸化物に分解することが観察された。その後、より高い圧力で、分解相は再結合し CaFe_2O_4 型, CaTi_2O_4 型等の構造へ相転移することが確認された。計算結果は、概ね実験を再現しているが、 ZnGa_2O_4 , MgGa_2O_4 においては、それらの構造と分解相とエンタルピー差が拮抗し、 CaTi_2O_4 型が出現する相転移圧力に大きなずれが生じた。これは、計算が絶対零度の状態を反映するものであるためと思われる。詳細は、室温下の圧縮実験の結果とともにポスターで説明する。

1 GPa 下における塩化マグネシウム、塩化カルシウム塩化ストロンチウム各水溶液の中性子回折と EPSR モデリング

Neutron diffraction combined with EPSR modeling of aqueous solutions of magnesium chloride, calcium chloride and strontium chloride at 1 GPa

西野雅晃¹、吉田亨次¹、服部高典²、山口敏男¹

1 福岡大学理学部、2 日本原子力研究開発機構

GPa 領域における電解質水溶液は、地球の上部マントルや大陸プレート境界付近に存在する。GPa 領域における電解質水溶液(水和イオンや溶媒水)の構造を分子レベルで明らかにすることは、マントルの流動性や反応過程を理解するのに重要である[1]。本研究では、海水に溶けている第2族元素塩である塩化マグネシウム、塩化カルシウム及び塩化ストロンチウムに着目した。2 mol/dm³各試料の重水溶液について、J-PARC MLF BL11 の PLANET 分光器を用いて、室温で 0.1 MPa および 1 GPa で中性子回折測定を行った。得られた構造因子を用いて Empirical Potential Structure Refinement (EPSR)モデリングにより、系の部分二体分布関数、配位数分布、空間密度関数(3 D 構造)を得た。圧力が上昇するとしても、各金属イオンの水和構造に顕著な違いは見られなかった。一方、塩化物イオンの水和数は常圧の値の約 2 倍に増加した。溶媒の水においても、第一近接配位数が約 2.5 倍に増加して、四面体構造から単純液体の構造への変化が観測された。塩化物イオンの大きな水和数変化は、1 GPa で水素結合が切れた(歪んだ)水分子が塩化物イオンの周りに配位することによると考えられる。各金属イオン周りの水和水分子の配向相関(Ca²⁺-O 軸に対する水分子双極子の配向角)と塩化物イオンの∠Cl...O-D を Table 1 に示す。空間密度関数による 3 次元構造は当日報告する。

Table1 Orientation of water molecule around metal (left) and chloride ions (right)

θ /deg.	0.1MPa	1.0 GPa	θ /deg.	0.1 MPa	1.0 GPa
Mg	16	16	MgCl ₂	0	0
Ca	12	23	CaCl ₂	0	8
Sr	22	29	SrCl ₂	0	11

[1] T. Takamuku, et al. BUNSEKI KAGAKU, 64, 203-210 (2015).

Mg添加非晶質炭酸カルシウムの構造評価

Structural study of Mg-stabilized amorphous calcium carbonate

脇本聡 有馬寛 杉山和正
東北大学金属材料研究所

【諸言】非晶質炭酸カルシウム (ACC) は化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される準安定物質である。ACC は炭酸カルシウム結晶相の前駆体であり、容易に結晶化する。その際に選択される多形は周囲の環境や、ACC に含まれる水の量 n によって変化することが知られており、また Mg の添加により非晶質構造が安定化することが報告されている。本研究では、合成条件を変えることで Mg/Ca の異なる ACC を合成し、XAFS 法および X 線回折構造解析法により Mg 添加 ACC の非晶質構造の違いや、結晶相との類似性を調べた。

【実験方法】0.1M 塩化カルシウム水溶液、0.1M 塩化マグネシウムおよび、0.1M 炭酸ナトリウム水溶液を 0°C に氷冷し、混合、ろ過を行った。その後、氷冷したアセトンですばやく洗浄し、得られた粉末を真空乾燥することで合成した。PF-BL7C にて Ca-K 吸収端での XANES 測定および、17 keV の入射 X 線を用いた X 線回折実験をおこなった。

【結果】図1は Ca—K 吸収端の XANES スペクトルである。Mg の添加によって Ca 周囲の環境構造に大きな差は出ない。図2は Ca 周囲の動径構造関数である。今後 X 線回折の測定も含めて解析していく。

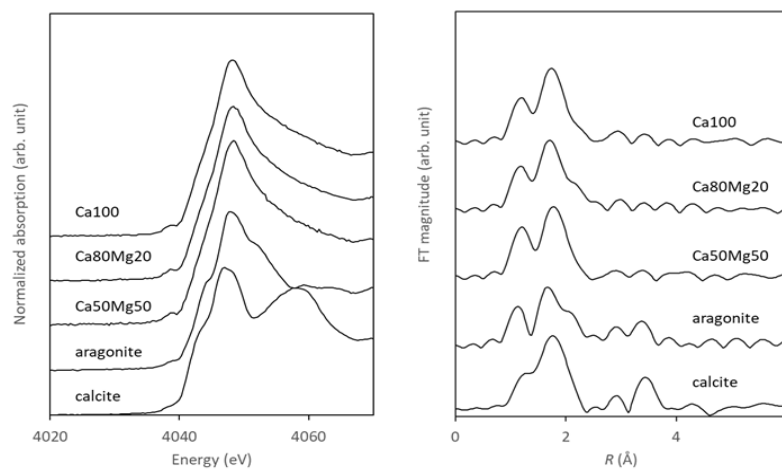


図1 Ca-K 吸収端の XANES スペクトル

図2 Ca 周囲の動径構造関数

メソ細孔物質 MCM-41 に閉じ込められたグリシン水溶液のダイナミクス

Dynamics of glycine solution confined mesoporous silica

井上拓也、○吉田亨次, 山口敏男 (福岡大理) 山田 武 (CROSS)
柴田 薫 (原子力機構)

【はじめに】 高速液体クロマトグラフィーを始めとする細孔特性を利用した分離精製技術は化学・工学・薬学等の分析分野で広く応用されている。カラム内の制限空間においては、閉じ込め効果や細孔壁との相互作用により溶液分子の挙動は複雑である。そこで、本研究では、メソ細孔物質 (MCM-41 C18) 中の溶液のダイナミクスを明らかにするためにグリシン水溶液を閉じ込め、中性子準弾性散乱 (QENS) を測定した。グリシンは最も単純な生体分子であるが、アミノ基とカルボキシル基を持ち、pH の違いにより異なる電荷の平衡状態が存在する。この電荷の違いが細孔水に及ぼす影響を明らかにすることは、各種生体分子の分離のメカニズムを理解するために非常に重要である。

【実験】 グリシンを重水に溶解した溶液、ならびに重水素化グリシンを軽水に溶解した溶液を調製した。(グリシン濃度は 18 wt%) それぞれの溶液は酸性条件 (pH=2) のものと未調整 (pH=5) のものを用意した。ターボ分子ポンプで一日間、乾燥させた MCM-41 (細孔径 32 Å) とグリシン水溶液をエッペンドルフチューブに入れ、ボルテックスミキサーで約 1 時間攪拌した。サンプルの水和率は $h=0.6$ に調製された。粉末サンプルを薄く広げてアルミホイルで包み、二重円筒状アルミニウムセルに挿入し、インジウムで密閉した。試料厚さは 2~4 mm であった。測定温度は 305, 290, 275, 260, 245 K であった。

【結果と考察】 QENS スペクトルから求められた拡散係数 D のアレニウスプロットを Fig.1 に示す。グリシン分子の拡散の活性化エネルギーは pH=5 の場合 (21.9 kJ/mol) が pH=2 の場合 (15.9 kJ/mol) よりも大きい。一方、水の結果では pH=2 の場合 (24.0 kJ/mol) が pH=5 の場合 (20.5 kJ/mol) より大きくなった。この結果から pH=5 の時のグリシン分子は細孔表面近傍に位置しており、シラノール基と相互作用していると考えられる。一方、pH=2 の時は、シラノール基はグリシン分子よりも水分子と結合しやすく、グリシン分子は細孔内に均一に存在すると考えられる。

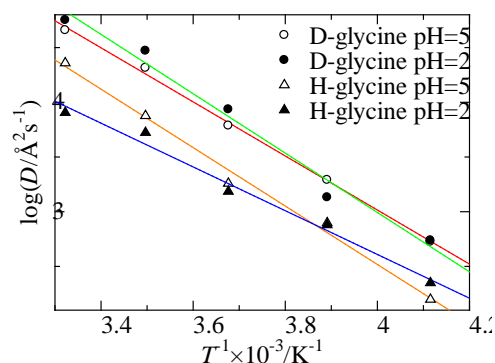


Fig. 1. 細孔内グリシン水溶液の拡散係数のアレニウスプロット

多重らせん多糖類の熱変性過程における形態変化 Conformational Transition of Multiple Helical Polysaccharide in Thermal Denaturation Process

友藤優¹、寺尾憲¹

1 阪大院理

<緒言>

ゼンサンは、二重らせん構造を持つ多糖類で、食品などの増粘剤として工業的に利用されている。ゼンサンの二重らせんは、イオン強度の低い水溶液中で加熱によって変性するが、温度低下やイオン強度の上昇によって再性する。この再性過程でミスフォールディングが起こり、分岐構造をもつ会合体や、ヘアピン構造をとる分子が出来ることが報告されている。しかし、過去の研究は、二重らせんが完全には解離しない 100 °C 以下への加熱がほとんどで、それ以上の温度での挙動を調べた例は少ない。また、ゼンサンの熱変性過程における構造変化の追跡は詳細には行われていない。本研究では、100 °C 以上の高温で変性したゼンサンの分子形態を、小角 X 線散乱 (SAXS) を用いて調べ、低温で変性した場合との構造を比較した。

<実験・結果>

ゼンサンの質量濃度 $c = 1 \text{ mg cm}^{-3}$ 純水溶液をマイクロ波によって 130 °C または 80 °C に加熱した。その後、室温で塩化ナトリウムを加え、塩濃度を 0.1 M にした。これらの試料を用いて SAXS を行い、ゼンサンによる X 線の散乱強度 ΔI の散乱角依存性を比較した。その結果、散乱プロファイルは、散乱ベクトルの絶対値 q が非常に小さい領域を除いて加熱前の試料と変化がなかった (Fig. 1)。したがって、いずれの再性後の試料も、再性前と同様の局所構造を持つことがわかった。また、これらの試料の重量平均分子量 M_w を、多角度光散乱検出器を用いたサイズ排除クロマトグラフィーで調べたところ、80 °C で加熱した試料の非加熱の試料とほぼ同じであったのに対し、130 °C で加熱した試料の M_w は約半分であったことから、130 °C で加熱した場合のみ、二重鎖が完全な一本鎖に解離したことがわかった。当日は 10 mM 塩化ナトリウム水溶液中のゼンサンの、熱変性過程および冷却による再性過程における構造変化を、温度変化および時分割 SAXS 測定で調査した結果についても報告する予定である。

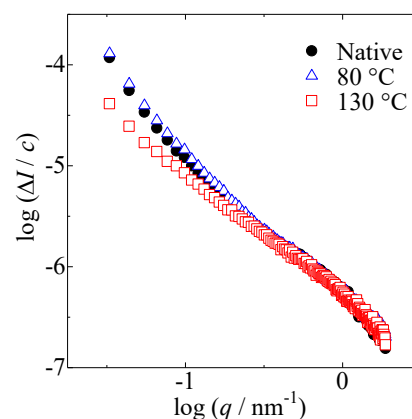


Fig. 1 SAXS profiles of native xanthan (circle), renatured after heated to 80 °C (triangle) and renatured after heated to 130 °C (square). Concentration of xanthan in each sample is 1 mg cm^{-3} .

CMPO-HDEHP 吸着材を用いた単サイクル MA 回収プロセスの開発のための錯体構造解析

Structural analysis of complex in single step MA recovery using CMPO-HDEHP/SiO₂-P adsorbent

片井 雄也¹, *松浦 治明¹, 安倍 諒治², 櫻井 智明², 新井 剛²,
渡部 創³, 佐野 雄一³, 竹内 正行³

¹東京都市大学, ²芝浦工業大学, ³日本原子力研究開発機構

使用済燃料に含まれるマイナーアクチノイド(MA)をリサイクルする、すなわち Am や Cm 等の MA を分離・回収する一つの方法として、多孔質シリカ粒子を担体とし、抽出剤を担持させた場を用いる抽出クロマトグラフィ法の開発が JAEA を中心として進められてきた。単サイクルで MA を分離可能な抽出剤として octyl-(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide (CMPO), Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (HDEHP) の協同効果に着目し含浸吸着剤の開発に着手した。本研究では、軽希土類である Eu に着目し、EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) を用いて、溶離過程における pH 及び硝酸濃度の違いにより、CMPO-HDEHP 吸着材中の Eu の構造や化学状態がどう変化するか評価することを目的として実験を行った。Eu(III)の溶離挙動を評価するため、MA 分離用溶離液の役割として 50mM DTPA を pH1~pH3 の間から 10 種類を選定した。また Ln(III)分離用洗浄液の役割として 0.5M クエン酸を pH1~7 の 7 種類選定した。各溶離液と吸着材を 3 時間振とうさせ、固液分離した後、固体を乾燥して EXAFS 測定試料とした。EXAFS 測定は、Eu-LIII 吸収端を用い透過法により実施した。溶離液の DTPA を pH1~pH3 まで変化させバッチ試験を行った場合の Eu-O (最近接原子) の配位数の変化を図 1 に示す。pH の違いにより Eu まわりの局所構造が明確に変化していることが確認できた。フィッティング解析によると、pH1 付近においては配位数が大きく (9 付近)、pH が 2 に近づくにつれて徐々に配位数が下がり、それ以上では配位数が 6 になる傾向が見られた。これは pH1 付近では CMPO が主に配位に預かり、pH が大きくなるにつれ HDEHP と入れ替わり、pH2 以上では HDEHP に Eu が配位していることを示唆しているものである。溶離液がクエン酸の場合、局所構造の変化はより低い pH において変化がみられた。

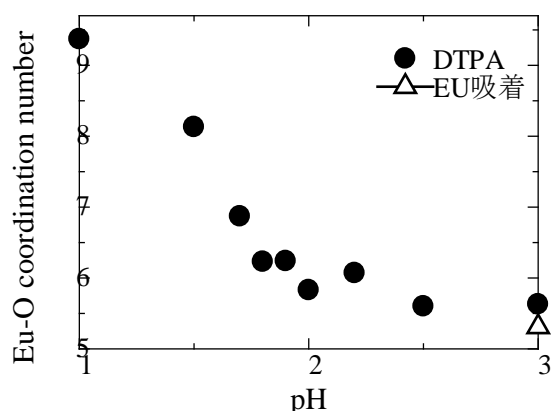


Fig.1 Coordination number variation of O around an Eu of adsorbent after elution treatment by DTPA at various pH 1 - 3.

鉄リン酸ガラス中における Zr 周りの局所構造に及ぼす Cs の添加効果

Effect of Cs on Local Structure around Zr in Iron Phosphate Glasses

*田治見祐里¹, 小藤博英², 渡部創², 矢野哲司³, 宮脇拓洋³, 岩永基志³,
松浦治明¹

¹ 東京都市大学, ² 日本原子力研究開発機構, ³ 東京工業大学

乾式再処理により生じる高レベル放射性廃棄物に対し, 鉄リン酸ガラスは溶媒塩成分を主要成分として含み, 廃棄物を高充填させることのできる固化媒体として注目されている. このガラスは, ホウケイ酸ガラスでは含有可能量の小さいモリブデン酸を高濃度で含有させることができ, 加水分解を起こしにくく, 高い化学的安定性を有するという利点がある. しかし, 核分裂生成物の内, Zr は鉄リン酸塩ガラスに元来なじみにくい元素とされている. 既往の研究で, 鉄リン酸のベースガラスに Zr と廃棄物の一つでもある Cs を添加することにより, 化学的安定性がどう変化するか浸漬試験を行ったところ, Cs の溶出は抑制され, 長期に安定したガラスが得られる見通しが得られた. これは, ガラスに Cs を添加することで Zr に対し何らかの構造的な影響をあたえているためと予想される.

本研究は, そのメカニズムを知るために Cs 含有量を変えた試料を対象とした EXAFS 構造解析を行い, ガラス中における Zr 原子周りの配位構造の評価を行うことを目的とした.

試料は $1\text{Cr}_2\text{O}_3-3(\text{CoO})_2-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-28\text{Fe}_2\text{O}_3-65\text{P}_2\text{O}_5$ (in mol%) をベースガラスに ZrO_2 4mass%, Cs_2O を 0, 2, 4, 8, 16, 25, 40mass% 外割添加したガラスを 1300°C , 2h 攪拌熔融し, 急冷・徐冷して得た.

得られた EXAFS 振動を Fig. 1 に示す. EXAFS 振動において, 特に k の大きな領域の振動 ($k > 9 \text{ \AA}^{-1}$) を観察すると, Cs 濃度が 8% までは Cs 含有量に依存性があるように見受けられ, 特に Cs 濃度 8% と 16% の間は振動の変化が大きい. 一方 Cs 濃度 16% を超えるとほとんど振動に変化がみられない. Fitting 解析による最近接 Zr-O 原子間距離の値からも, 同様の Cs 濃度依存性が確認され, Cs 添加の影響は Cs 濃度 16% にてほぼなくなったと考えられる.

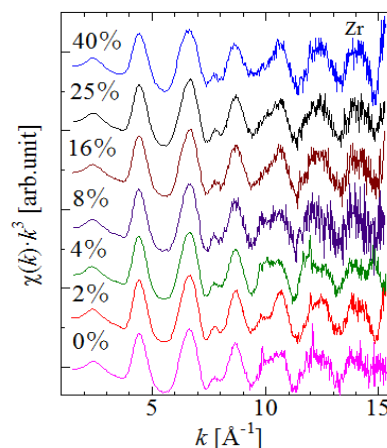


Fig.1 EXAFS oscillations of Zr in iron phosphate glasses with Cs_2O concentration (0, 2, 4, 8, 16, 25, 40 mass%)

Bi ナノ粒子における Bi シートの構造 Structure of Bi sheet in the nanoparticles

磯野颯人¹、前川仁志¹、池本弘之¹、宮永崇史²

1 富山大理、2 弘前大理工

V 族元素の Bi は、3 配位の共有結合により構成されるシートが積み重なった A7 構造が安定相である。同族の As と Sb は、Bi と同じく A7 構造が安定相である。一方、P は 2 種類の共有結合長で構成された A17 構造が安定相であり、加圧により A17 構造から A7 構造へ相転移する。Bi ナノ粒子の基本構造である Bi シートの構造に関して XAFS 解析の結果を報告する。

Bi ナノ粒子は島状蒸着法により作製した。サイズは膜厚によって制御し、その平均膜厚で Bi ナノ粒子を表記する。Bi と NaCl の多層膜から作ったペレットに対して、PF-BL12C で透過 XAFS 測定を行った。

Bi ナノ粒子の $\chi(k)$ のフーリエ変換 $FT(r)$ では、結晶 Bi(c-Bi) と比較して層内最近接に由来するピークは残存するが、層間最近接に由来するピークは大きく減少している。これは、Bi ナノ粒子において、シート構造は残存するが、層間相互作用が著しく減少していることを示唆する。 $FT(r)$ の最近接原子相関に相当する部分を、1 サイトで解析した結果を表に示す。Bi ナノ粒子(0.5nm、2nm) の原子間距離は、c-Bi とほぼ一致している。一方、配位数は 3 配位から 2 配位と大きく減少し、3 配位ネットワーク構造からリング状構造への変化を示唆する。しかしながら、構造が大きく変化したにも関わらず、原子間距離が変化しないことは考えにくい。そこで同族の P の構造を参考に、A17 構造での解析を行った。すなわち、1 配位と 2 配位の共有結合を考え、それぞれの共有結合長を r_1 、 r_2 とした。デバイ・ワラー因子は、c-Bi の解析結果を用いた。2 サイトでの解析結果を表に示す。Bi ナノ粒子の結合長として、3.17 Å と 3.03 Å が得られ、2 つの結合長には 0.14 Å の差がある。単層の Bi シートに関する第一原理計算⁽¹⁾によると、Bi シートは A17 構造のシート構造をしており、結合長の差は 0.12 Å である。この計算結果は、我々の得た結果と同程度である。Bi ではナノ粒子化に伴って、A7 構造から A17 構造へと相転移していると考えている。

参考文献:(1)M.Saito et al e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 7 (2009) 13-16

表 1 サイトと 2 サイトのフィッティング結果

		結晶	0.5nm	2nm			結晶	0.5nm	2nm
1site	r (Å)	3.052	3.053	3.050	2site	r_1 (Å)	3.066	3.169	3.165
	N	3.00	2.06	1.96		r_2 (Å)	3.063	3.032	3.034

V 添加ホウケイ酸ガラス中の模擬高レベル廃液成分周りの局所構造解析

Local Structural Analysis around Simulated High-Level Radioactive Liquid Wastes in Borosilicate Glasses Including Vanadium

椎名 慶¹, 田治見 祐里¹, 内山 孝文¹, 柿原 敏明², 田尻 康智¹,
松浦 治明¹

¹ 東京都市大学、² 株式会社 IHI

高レベル放射性廃液をガラス固化体として地層処分する際には、ホウケイ酸ガラスを主成分とするガラスが有力視されている。さらにガラス固化体中の廃棄物充填率を増加させる技術が望まれており、その場合には、Mo 酸塩がイエローフェーズ (YP) として晶出し、ガラスの均質性に影響を与える可能性がある。そこで、高充填化した場合の YP の発生を抑制する V 添加ホウケイ酸ガラス [1,2] の最適な組成比を調査する目的で、Si/B 比及びアルカリ含有量を変化させ EXAFS 解析により模擬廃棄物元素の局所的な構造の変化を評価した。全模擬廃液成分が含まれる Si/B 比またはアルカリ比含有量の異なる 2 種のガラス試料を粉碎したものを、アルミナセルに充填し加熱試料とした。EXAFS 測定は透過法による Mo-K 吸収端および Zr-K 吸収端を用いて行った。熔融状態での EXAFS 振動を測定するために、電気炉で 1200°C まで昇温、その後 800°C、室温に降温して測定した。熔融状態と固化状態を比較して Mo-O 間の距離の変化が小さいガラスは局所構造的には安定したガラスであると判断した。図 1 より、Si/B 比 2.0 のガラスは 800°C において Mo-O 間の距離が短距離側に大きく変化している。一方 Si/B 比 3.0 のガラスは Si/B 比 2.0 のガラスより高温熔融時から室温に至るまで局所的な構造の温度依存性が小さいことが確認できた。以上の

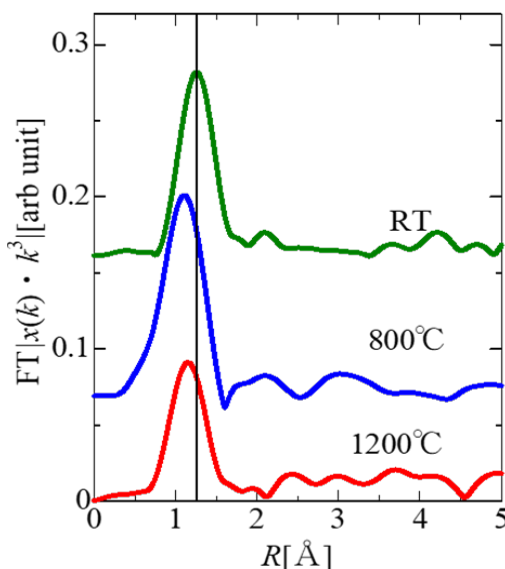


図 1 Si/B 比 2.0 のガラスの構造関数 (Mo-K edge)

ような傾向は Mo-O 配位数を 4 に固定し得られた Mo-O 原子間距離の値にも表れていた。このことから熔融状態のガラスの局所的な構造を評価することで、最適なガラスを探索するための指針を導ける見通しが得られた。

1) 鍋本豊伸、鬼木俊郎、熔融塩および高温化学、59、20-24、2016

2) 川島英典、橋本拓、柿原敏明、福井寿樹、原子力学会秋の大会 2016, 1E03

Si 基板上の Te ナノ粒子の GISAXS 解析

GISAXS analysis of Te nanoparticles on Si substrate

中村将崇¹、南村亜登夢¹、池本弘之¹

¹ 富山大学

Te は階層性を持つ結晶構造をしている。基本構造は Te 原子同士が 2 配位共有結合してできた 3 回螺旋鎖であり、この 3 回螺旋鎖が平行に配置して二次構造を形成する。本研究では、階層性を持つ Te のナノ粒子の形状、分布を明らかにするために GISAXS(斜入射 X 線小角散乱)解析を行った。

島状蒸着法により、Si 基板の上に Te ナノ粒子を作製した。ナノ粒子のサイズを平均膜厚により制御しているため、Te の平均膜厚を試料名とする。GISAXS 測定は、KEK の PF-BL10C にて波長 1.5 Å、カメラ長 2019mm で行った。試料劣化と空気散乱を防ぐために、真空容器内に試料を入れて測定した。

Te4.3nm の入射角 0.2° での GISAXS パターンを図 1 に示す。横軸 $q_y(\text{nm}^{-1})$ は Si 基板に対して平行方向、縦軸 $q_z(\text{nm}^{-1})$ は Si 基板に対して垂直方向である。 q_z 方向に対しておよそ 0.5nm^{-1} 間隔の周期性が見られる。様々なモデルや形状因子を用いた GISAXS パターンのシミュレーション結果から、Te ナノ粒子の形状を Hemispheroid(半楕円球状)とし、Decoupling approximation、Percus-Yevick 近似を用いて解析した。

GISAXS パターンでピークが見られる $q_z=1.0\text{nm}^{-1}$ での q_y 方向の 1 次元強度分布、 $q_y=0.22\text{nm}^{-1}$ での q_z 方向の 1 次元強度分布を抽出し、両者の同時フィッティングを行った(図 2)。 q_y 方向のフィッティング(図 2 上)では $q_y=0.15\text{nm}^{-1}$ 、 q_z 方向のフィッティング(図 2 下)では $q_z=1.0\text{nm}^{-1}$ 付近のピークを再現できた。しかし、 q_y フィッティングでの 0.55nm^{-1} 付近、 q_z フィッティングでの 1.6nm^{-1} 付近に見られるピークは再現できなかった。現在、対数フィッティングや、フィッティングするプロファイルを増やした解析を行って、GISAXS パターンを再現することを進めている。

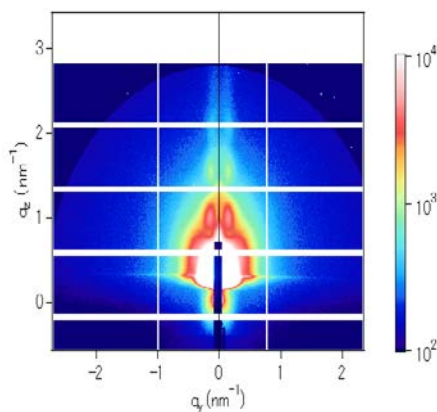


図 1: Te4.3nm GISAXS パターン

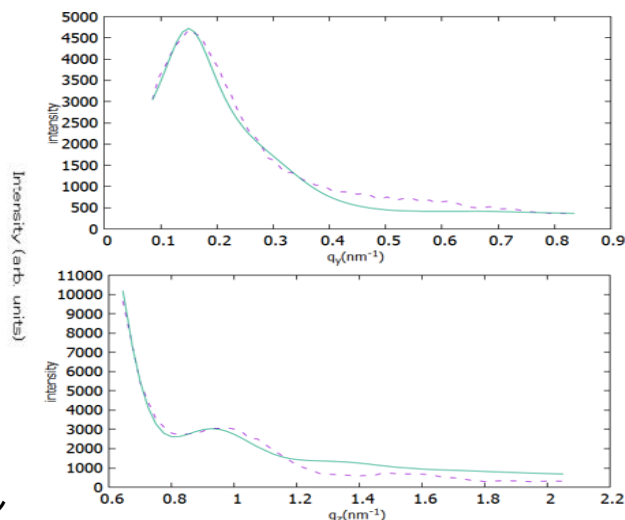


図 2: q_y 方向(上)、 q_z 方向(下)のフィッティング
破線が実験データ、実線が Fitting 結果

12-ヒドロキシステアリン酸ゲルの構造における多形効果 Polymorphic Effects on Structure of 12-Hydroxystearic Acid Gels

武野宏之、小塚舞
群大院理工

[緒言]低分子オルガノゲルは、有機溶媒中で低分子オルガノゲル化剤が自己集合し、その集合体が三次元的にネットワーク化することにより形成される。この自己集合構造の駆動力は、水素結合、ファンデア・ワールスカ、 π - π 電子相互作用、静電相互作用などの非共有性相互作用に由来する。低分子オルガノゲル化剤である 12-ヒドロキシステアリン酸(12-HSA)によって形成される自己集合構造は、結晶性のファイバーから成り立つことが知られている。本研究では、様々な温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルの自己集合構造およびその構造形成過程を調査した。

[実験] 溶媒に対して、12-HSA をゾルーゲル転移温度以上の高温で加熱溶解させた後、室温で静置することによりゲルを作製した。種々の温度履歴によって作製した 12-HSA ゲルに対して、あるいは、温度ジャンプ後のゲル形成過程に対して、小角 X 線散乱/広角 X 線散乱(SAXS/WAXS)同時測定を行った。測定は高エネルギー加速器研究機構のビームライン BL-6A にて行われた。

[結果]各温度に温度ジャンプした7wt% 12-HSA/フェニルメチルシリコーンゲルの SAXS プロフィールの時間変化を Fig. 1 に示す。38.8°C では、非常にブロードな(001)ピークが 22.0 s で $q=0.145 \text{ \AA}^{-1}$ の位置に観測され、最終的にピーク位置は小角側へ少し移動した。71.4°C では、 0.157 \AA^{-1} に鋭いピークが観測され、時間とともにピーク位置は変化せず、ピーク強度が増加した。これらの挙動は、ゲル中の 12-HSA の結晶多形の割合が温度や時間によって変化したことによって生じることがデータ解析により示唆された。

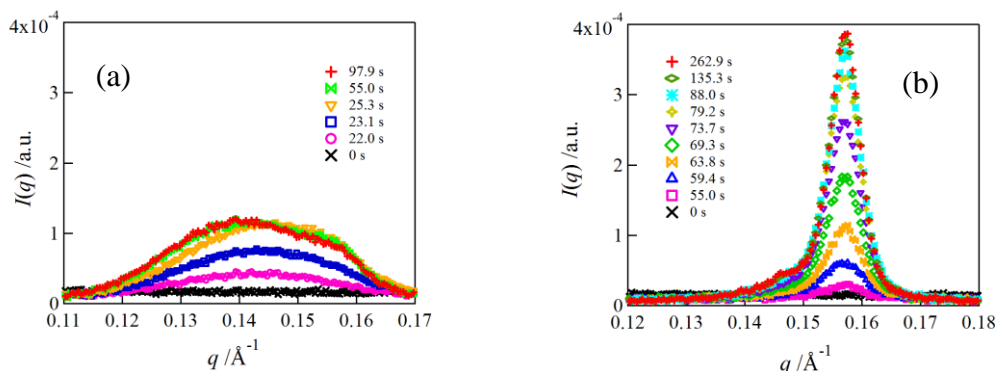


Fig. 1 Time-evolution of SAXS profiles for 7wt% 12-HSA/phenylmethyl silicone gel at 38.8 °C (a) and 71.4 °C (b).

わらびもちのナノスケール構造の解明

Nano-meter scale structure of Warabi-mochi

長崎茜、松葉豪・山形大工

【緒言】

「わらびもち」は澱粉と水から作られる食品であり、ゲルの一種である。澱粉は、水に不溶性結晶性高分子である。特に水存在下で加熱することで懸濁液が糊状に変化するという糊化現象が起こることが知られている。しかし、糊化プロセスにおけるナノスケール構造に関する研究は殆ど行われておらず、澱粉の水和プロセスや糊化における構造変化など未だに解明されていない。そこで我々は、放射光小角・広角X線散乱法を用いて「わらびもち」のナノスケールでの構造変化を評価し、糊化現象を制御することを目指して研究を行った。

【実験】

試料として、馬鈴薯澱粉由来の片栗粉と蒸留水を用いた。まず、糊化プロセスを評価するため種々の濃度の片栗粉分散液を作製した。この懸濁液を 55°Cにて加熱し、形状や固さについて評価した。さらに、ナノスケールでの構造を評価するため、小角・広角X線測定を行った。

【結果と考察】

懸濁液は加熱後、凝集体、不透明(糊)、透明(糊)の4段階に状態変化することがわかった。Table 1 に各濃度の状態変化の時間をまとめた。Table より、低濃度では、状態変化の時間は長くなっていた。また、非常に低濃度(0.056 g/ml)では、凝集体が形成されずにゲル化が起こっていた。すなわち、濃度を制御することで糊化速度を制御できる。

さらに、ナノスケールでの構造を観測するため、小角X線散乱(SAXS)測定を行った。Fig.1 に濃度 0.333 g/ml における SAXS プロファイルの時間変化を示す。懸濁液・凝集体・不透明(糊)の曲線において $q=0.67\text{nm}^{-1}$ に澱粉分子中に含まれる結晶ラメラの相関に起因するピークが観測された。さらに、糊化が進むと $q=0.3\text{nm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが観測され、徐々に小角側へ移動し、最終的に $d=29.9\text{ nm}(q=0.21\text{ nm}^{-1})$ の相関を持っていた。糊化プロセスでは結晶ラメラが水和し、ネットワーク構造に変化していると考えられる。また、加熱に伴い、架橋点の相関長が長くなっていることが分かった。

Table1.各濃度の状態変化時間

濃度(g/ml)	凝集体(sec)	不透明糊(sec)	透明糊(sec)
0.692	90	120	420
0.333	137	165	300
0.167	170	240	420
0.115	230	280	540
0.084	271	345	660
0.056	-	420	1200

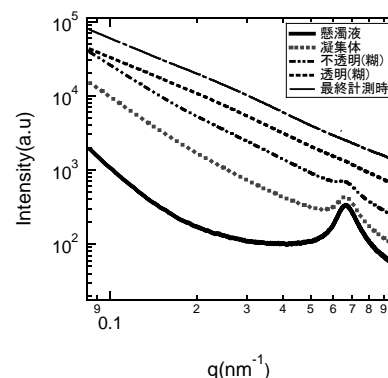


Fig.1 濃度 0.333(g/ml)時の SAXS プロファイル

ラット骨中のコラーゲン配向の定量化

Evaluation of orientation of collagen in a rat bone

松葉 豪¹、伊藤哲平²、木村-須田 廣美²・

1 山形大院有機材料、2千歳科学技術大応用生物

【緒言】高齢化社会が進む中で「骨粗鬆症」が社会的な問題になっている。骨粗鬆症は低骨量と骨組織の微細構造の異常を特徴とし、骨の脆弱性が増大し骨折の危険性が増大する疾患である。骨は約 60%がリン酸カルシウムを主成分とする無機物であり、約 20%が水分で残りがコラーゲンを中心とする有機物である。これまで骨粗鬆症は単位面積あたりの重量、すなわちリン酸カルシウムの量(骨密度)によって診断されてきた。しかし、骨密度が正常値より多くても骨折を起こすケースが近年多発しており、骨密度以外の骨折因子である骨質に注目が集まっている。骨質は構造特性と材質特性に分けられ、材質特性は骨の主な成分であるリン酸カルシウムや「コラーゲン」の特性に依存している。しかしながら、これまでの研究ではリン酸カルシウムの密度や構造に着目した研究が多く、コラーゲンに着目した研究例は少ない。コラーゲンは生体高分子であるため、高分子の構造解析技術を応用し、コラーゲン繊維の配向に着目することで、骨中の精密構造が明らかにできると考えた。そこで小角 X 線散乱法(SAXS)を利用して、骨中のコラーゲン繊維の構造および配向の分布を定量的に評価する方法を確立することを目指す。

【

油脂の分子間化合物の等温結晶化における結晶化挙動の 解明

Clarifying for Crystallization Behavior of Fat Molecular Compound under Isothermal Conditions

上野 聡¹, 仲西賢剛²

1 広島大学・院・生物圏科学, 2 ミヨシ油脂株式会社

1. はじめに

特定の油脂二成分混合系からなる分子間化合物(MC)は、マーガリンなどの食用固体脂における新しい結晶画分の作製材料として有望視されている。

1,3-di-oleoyl-2-palmitoyl-sn-glycerol (OPO)/1,3-dipalmitoyl-2-oleoyl-sn-glycerol (POP) の2成分混合系はMCを形成することが報告されている¹⁾。これは不飽和脂肪酸を多く含む油脂成分を高融点の結晶として結晶化させる技術である。しかし、急冷条件下ではMCが形成されず、OPOとPOPが別々に結晶化する共晶状態となることが判明した²⁾。本研究では、POPとMCの結晶化時間に着目し、冷却を途中で止めて一定温度に保つ等温結晶化の条件下でMCが優先的に結晶化する条件を探ることを目的とした。

2. 試料と実験方法

OPOおよびPOP(いずれも月島食品工業株式会社製)を1:1の比率で精秤した。等温結晶化測定は、80°Cに加熱後、10, 8, 6°Cまで急冷し、目標温度に達した時間を0分として10分~15分保持を行った。測定では、DSC測定およびBL-6Aにおいて放射光時分割X線回折(SR-TXRD)測定を行った。SR-TXRD測定は、X線照射後2秒間と待機時間1秒間の合計3秒ごとの測定を繰り返した。

3. 結果および考察

DSC等温結晶化測定では、10°Cにおいて1つの発熱ピークが得られたが、8および6°Cにおいては2つの発熱ピークが得られた。それぞれの相変化における結晶状態についてSR-TXRD測定を行ったところ、10°CにおいてはMC由来の回折ピークが得られたが、一方8および6°Cにおいては、始めにPOPの回折ピークが得られ、次にMCに対応する回折ピークが得られた。以上の結果より、10°C以上の温度において、POPの結晶化よりもMCの結晶化が早く生じることが明らかとなった。

参考文献

- (1) Minato, A. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 1213-1220 (1997).
- (2) Nakanishi, K. et al. to be published to *J. Am. Oil Chem. Soc.*

基板界面でのココアバターの結晶成長へのずり流動効果

Shear flow effect on crystal growth of cocoa butter at the surface of substrate

根本文也¹、山田悟史¹

¹ KEK-中性子

チョコレート主要成分であるココアバター(CB)の特徴の1つは、結晶多型を有することである。Y字型のCB(主にトリアシルグリセロール)分子が六方晶、直方晶、三斜晶を形成し、分子に長軸・短軸の異方性があるために層状の構造をとる。中でもV型と呼ばれる三斜晶相(準安定相)は、33°Cというヒトの体温よりやや低い融点を有し、食べる直前まで保持された結晶が口内で一気に融解するため、食用に適する。V型結晶の作製プロセスとして、融解したCBにずり流動を印可しながら冷却し、28°Cの融点をもつIV型結晶(直方晶, 準安定相)を種結晶として作製した後、30°Cに温度を上げてV型結晶の成長を促進する、テンパリング操作がある。その際、ずり流動に垂直な方向にV型結晶の層法線が向くよう成長することがX線回折で示されている。また、瞬間的なずり流動(パルス流動)も同様の効果を与えることを最近我々は報告した。本研究では、パルス流動がCBの基板界面での結晶成長や成長則に与える影響を明らかにするため、時分割中性子反射率(NR)測定を行った。

試料にはCBを使用し、40°Cの熔融状態から22°Cの2インチシリコン基板上に滴下し、パルス流動を与えるスピンキャストを行なった。定常回転速度は5000 rpm, 加速度は100 ~ 15000 rpm/s, 回転時間5 sとした。NR測定にはJ-PARC MLF BL16のSOFIAを使用し、入射・反射角度を1.6°に固定した時分割測定を25°Cで行った。白色のパルス中性子ビームを使い飛行時間法で反射強度を記録することで、幅広いQ範囲のデータを1度に得られる。

図1に得られた時分割NR測定の時変化マップ(加速度4000, 15000 rpm/s)を示す。両方の場合にIV型結晶に対応する 1.4 nm^{-1} のピークは観測されるが、V型結晶に対応するピーク(1 nm^{-1})は観測されない。前回の報告では高加速度で30 s間ずり流動を印可した際にV型結晶の成長が促進されていることから、高加速度のずり流動がV型結晶の成長に必要であることが示唆される。

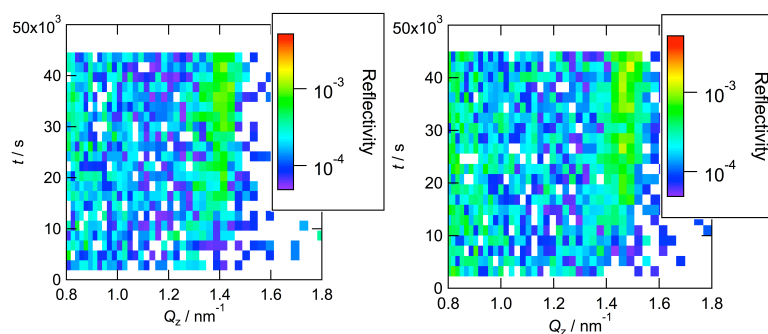


図1 4000 rpm/s, 15000 rpm/s の反射率マップ像

ニトリルヒドラーターゼの触媒反応機構解析—シリアルフェムト秒結晶構造解析に向けた取組

Analysis of Reaction Mechanism for Nitrile Hydratase Serial Femtosecond Crystallography

○林 英輝¹、北條 晴佳¹、松村 洋寿¹、小川 信明¹、野村 高志²、當舎 武彦²、城 宜嗣³、野口 恵一⁴、養王田 正文⁴、尾高 雅文¹

(¹秋大院・理工、²理化学研究所・SPring-8、³兵庫県大院・生命理、⁴東農工大院・工)

ニトリルヒドラーターゼ (NHase)はニトリル化合物を水和してアミドを合成する反応を触媒する酵素である。NHase はバイオ法によるアクリルアミドの工業生産に利用され、世界のアクリルアミド総生産量の約 1/2 を占めている。また、近年シアン系廃液のバイオレメディエーションでも注目されている、産業的に極めて重要な酵素である。NHase はシステインスルフェン酸(Cys-SO⁻)とシステインスルフィン酸(Cys-SO₂⁻)を配位子に含む特異な非コリンコバルトまたは非ヘム鉄を反応中心とすることから、触媒機構は未だ明らかにされていない。また、鉄型 NHase は暗条件下において一酸化窒素を結合させると不活性型となり、光を当てることによって NO が解離して活性型に戻るといった性質を持っている。そこで我々は、この光活性を利用したX線自由電子レーザーによる野生型のシリアルフェムト秒結晶構造解析に向けた準備を進めている。今回はシリアルフェムト秒結晶構造解析に必要な、バッチ法による微結晶大量生成の検討、NHase 結晶の温度変化への X 線解析に対する影響、ソーキングする基質の検討、また当研究室で精製した不活性型 NHase の X 線結晶構造解析の結果について報告する。

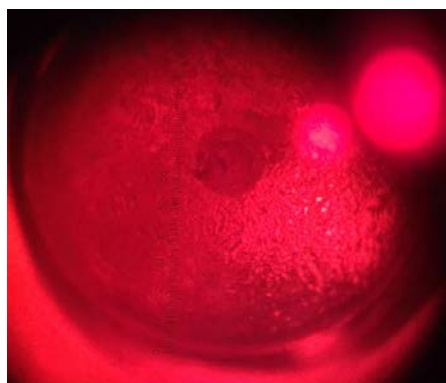


図 1.バッチ法による微結晶生成

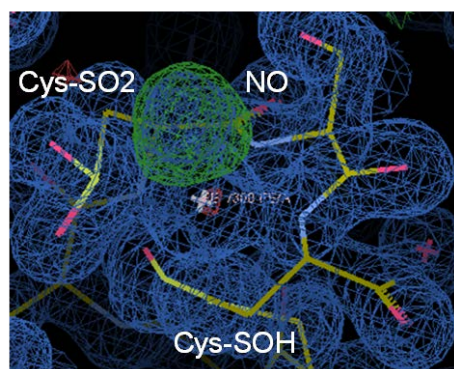


図 2.不活性型 NHase 電子密度図

リウマチ薬メトトレキサートと新規作用標的タンパク質の 複合体結晶構造解析

Structure based analysis for a novel target protein of methotrexate in rheumatoid arthritis

○杉島小雪¹、松村洋寿¹、面川 歩²、布村 渉¹、堂前 直³、尾高雅文¹、
廣川 誠²、涌井秀樹¹

1 秋大院・理工、2 秋大院・医、3 理研・環境資源科学研究センター

メトトレキサート(Methotrexate; MTX)は、急性白血病の治療薬として開発されたが、その後、炎症性関節炎患者の治療への有効性が確認されたため、現在では、関節リウマチの第一選択薬として広く利用されている。白血病治療に対する薬理作用としてジヒドロ葉酸還元酵素(DHFR)に対する葉酸拮抗作用が良く知られているが、それだけではMTXの免疫系に対する作用機序を説明できないと考えられている。これまでに我々は、MTXを固定化させsepharoseカラムを用いたDrug affinity chromatographyにより、MTX新規標的タンパク質候補の探索を行った。その結果、MTXに特異的な結合を示す複数の炎症関連タンパク質を同定することに成功した。今回は、同定されたMTX新規標的タンパク質候補の1つであるマクロファージ遊走阻害因子(MIF)とMTXとの複合体結晶構造解析結果について報告する。

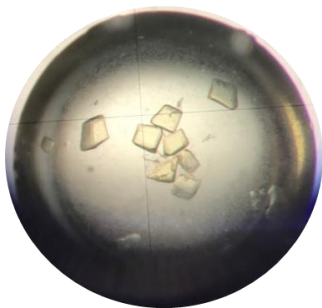


図1 MIF-MTX複体の結晶

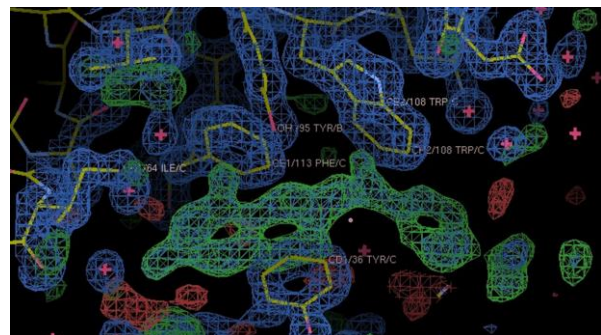


図2 MIF-MTX複体の電子密度マップ

ループ再設計による Outer surface protein A (OspA)の ドメインスワッピング

Domain swapping of Outer surface protein A (OspA), by minimal loop design

○志賀翔多¹, 山中優², 廣田俊², 真壁幸樹¹

1 山形大・院理工・バイオ化学, 2 奈良先端大・物質

ドメインスワッピングは蛋白質分子が分子間で構造領域を交換し多量体化する機構である。この機構により多量体化している蛋白質は多く、溶液中で単量体として存在している蛋白質に変異導入し、ドメインスワッピングした多量体をデザインした例も報告されている。しかし、成功例は数例のみに留まっている。さらに、そのデザインについて詳細に検討した研究はほとんど行われていない。本研究では、ドメインスワッピングによる多量体化が確認されていない蛋白質をモデルとして、どれだけ最小限の改変によってドメインスワッピングさせられるかを詳細に検討した。モデル蛋白質として、溶液中で単量体として存在する Outer surface protein A (OspA)を用いた。OspA は結晶化を誘導する表面残基変異が導入されている変異体 OspA-sm1 を用いた。デザインの結果、C 末端ドメイン中のループ上のアミノ酸 6 残基の欠失によるループの短縮および欠失部位に対するプロリンの挿入により OspA-sm1 の二量体化を達成した。二量体化に成功した変異体の内、プロリンを3個挿入した変異体の二量体の結晶構造を分解能 2.8 Å で解析することに成功した。その構造から、得られた二量体はデザイン通りドメインスワッピングしていることが分かった。この結果は、ミニマルなデザインにより、単量体として存在する蛋白質をドメインスワッピングさせられることを示している。

ビリン還元酵素 PcyA 変異体 I86D-BV 複合体の 中性子結晶構造解析

Neutron crystal structure analysis of the bilin reductase PcyA I86D mutant

○五十嵐啓介¹, 杉島正一², 和田啓³, 萩原義徳⁴, 日下勝弘⁵, 矢野直峰⁵,
福山恵一⁶, Andreas Ostermann⁷, 海野昌喜^{1,5}

1 茨大院理工、2 久留米大医、3 宮崎大医、4 久留米高専、
5 茨大 iFRC、6 大阪大院工、7 TUM

PcyA はヘム分解産物であるビリベルジン IX α (BV)をフェレドキシン依存的に還元し、光合成や光応答で重要な役割を担うフィコシアノビリンを合成する。PcyA は BV の D 環ビニル基と A 環ビニル基を部位特異的に順序立てて還元する特徴的な酵素である。BV へのプロトンドナーである重要なアミノ酸 Asp105 の近傍に位置する Ile86 をアスパラギン酸に置換した PcyA 変異体 I86D と BV の複合体 (I86D-BV) の吸収スペクトルは、野生型 PcyA と BV の複合体 (WT-BV) と比較して 730 nm 付近の吸光度が大きく増大する。その吸収極大は、一段階目の反応で PcyA によって BV にプロトンが付加された BVH⁺由来であると推測されているが、水素原子は高分解能の X 線結晶構造解析でも同定できていない。そこで I86D-BV 複合体結晶の中性子結晶構造解析から得る水素原子の位置情報によって、BVH⁺の構造と分子内アミノ酸の水素化状態を可視化し、PcyA の反応機構解明を目指す。

I86D-BV 複合体の中性子結晶構造解析を行うために大型結晶を作製することを目的として、ハンギングドロップ蒸気拡散法やシッティングドロップ蒸気拡散法、ボタン透析法などの様々な結晶化方法を試みた。また、緩衝液や沈殿剤の濃度や種類、pH などの結晶化条件を検討していった。さらに、室温 X 線回折実験を行い、Wilson plot で算出される温度因子から各結晶化条件で得られた結晶の評価を行った。また、結晶化相図を実験的に描き溶解度曲線から大型結晶を得られる条件を探索した。その結果、最長軸が 2.0 mm ほどの I86D-BV 複合体の結晶の作製に成功した。この結晶を重水素置換し、J-PARC 内の茨城県生命物質構造解析装置 (iBIX) で中性子回折実験 (テスト測定) を行ったところ、最高分解能 1.86 Å を観測した。その後、BIODIFF (MLZ, FRM II) で中性子回折強度データ収集を行ったところ、1.8 Å 分解能程度の中性子回折強度データが得られた。本シンポジウムでは、I86D-BV 複合体の結晶成長と中性子回折実験、現在までの解析結果について報告したい。

酸素センサーキナーゼのグロビンドメインの構造解析

Structural Analysis of the Globin Sensor Domain of an Oxygen Sensor Kinase

北西健一¹、海野昌喜^{1,2}

1 茨城大院、理工、量子線、2 茨城大、フロンティア

ガスセンサータンパク質は、一般的に、ガス結合センサードメインと機能ドメインから構成されている。酸素、一酸化炭素、一酸化窒素などのガス分子はヘムなどの金属中心に結合し、センサードメインのタンパク構造が変化する。その構造変化がシグナルとなって機能ドメインに伝達され、その結果、機能ドメインでの触媒活性や転写活性などのスイッチがオン/オフされる。発表者は、センサードメインにグロビンフォールドを持つグロビン結合型酸素センサーキナーゼについて研究を行ってきた[Kitanishi, K. *et al. J. Biol. Chem.* 286, 35522-35534 (2011)]。土壌粘液細菌由来の AfGcHK は N 末端グロビンドメインにあるヘムに酸素が結合すると、C 末端のヒスチジンキナーゼドメインが活性化され、自身の His を自己リン酸化する酸素センサーヒスチジンキナーゼである。本研究では、その酸素認識機構を原子レベルで解明するために、グロビンセンサードメインの結晶構造解析を目指している。大腸菌にて、AfGcHK の N 末端グロビンセンサードメインを大量発現させ、高純度に精製し、ハンギングドロップ蒸気拡散法にて、結晶化を行った。PF のビームライン BL-1A、BL-17A、AR-NW12A を使用して、得られた結晶の X 線回折データを収集した。結晶は C2 の空間群に属し、格子定数は $a = 128 \text{ \AA}$, $b = 79 \text{ \AA}$, $c = 94 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115^\circ$ であった。現在までに、ヘムに酸素が結合していない Fe(II) や酸素が結合した Fe(II)-O₂ の状態、およびヘムにイミダゾールが結合した状態の結晶の X 線回折データの収集を行った。現在、モデル構築、構造精密化を進めている。その結果、生化学や分光学的な実験結果から示唆されていたヘム遠位にある Tyr が酸素と直接水素結合していることが明らかとなった。この Tyr は、Fe(II)型、イミダゾール結合型ではヘムと離れる方向に配座しており、酸素結合に伴う構造変化により、シグナルをヒスチジンキナーゼドメインに伝播させる役割をしていることが示唆される。今後、精製法の改善や結晶化条件の最適化を行い、分解能の向上を目指し、酸素認識機構およびシグナル伝達機構を原子レベルで解明する。

構造解析に向けたヒト TRPA1 チャンネルのアンキリン リピートドメインの発現と精製

Expression and purification of human TRPA1 Ankyrin repeat domain for the structural analysis¹

○Nabilah Binti Abdul Halim¹, Yasuo Mori², Tatsuki Kurokawa³,
Masaki Unno^{1,4}

1. Grad. Sch. Sci. Eng., Ibaraki Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyoto
Univ., 3. Oita Univ., Sch. Med., 4. iFRC, Ibaraki Univ.

【Introduction】In mammals, TRPA1 is the TRP cation channel protein that is belonged to TRPA gene subfamily and it is expressed in a subset of sensory neurons and is activated in response to a broad array of noxious exogenous and endogenous thiol-reactive compounds. TRPA1 was named for its extensive amino terminal Ankyrin repeat domain which is known as its special characteristics compared to other TRP channels. While selective TRPA1 antagonists have been developed, their binding sites and whole mechanism of action still remain unclear. Therefore, the objectives of this research is to use high-resolution X-ray crystallography, focusing to the Ankyrin repeat domain (ARD) of TRPA1 to obtain atomic level structural information.

【Method】 The plasmid containing cDNA for the maltose-binding protein fused with human TRPA1 Ankyrin repeat domain was used and the expression of target protein were examined by transformation and cultivation. The purification procedure was established by using Amylose affinity resin, gel filtration chromatography and Anion exchange chromatography.

【Result】 Although, in gel filtration chromatography, single sharp peak was not observed, the SDS-PAGE band corresponding to target protein were obtained. In this conference, we report the progress of purification procedure of human TRPA1-ARD.

キネトコアと微小管の接着を制御する
MAD2L2-CAMP 複合体の構造解析
Crystallographic structure of MAD2L2-CAMP
complex, a regulator of kinetochore-microtubule
attachment

原幸大¹, 田原迫奨大¹, 菱木麻美¹, 石川吉伸¹, 菅野新一郎², 田中耕三²,
橋本博¹

1 静岡県大薬・2 東北大加齢研

【目的】 CAMP は分裂期染色体のキネトコアと微小管の適切な接着を担っており、CAMP のノックダウンは染色体の紡錘体中央への整列に異常を生じさせる。また CAMP を介した様々なタンパク質間相互作用の欠損は、発達障害を引き起こすことが明らかとなった。CAMP が相互作用するタンパク質の一つとして、DNA 修復タンパク質 MAD2L2 が知られており、DNA 修復との関連性も示唆されるが、その複合体の構造基盤と相互作用は明らかとなっていない。本研究では、MAD2L2-CAMP 複合体の構造解析を行い、CAMP を介した相互作用と DNA 修復における CAMP の新たな機能を解明することを目的とした。

【方法】 大腸菌発現系により調製した MAD2L2-CAMP 複合体の組換えタンパク質の結晶化条件の探索と結晶の最適化を行ったところ、空間群の異なる 2 種類の結晶(空間群 $I222$ と $C2$) が得られた。得られた結晶を用いて大型放射光施設 Photon Factory BL-17A で X 線回折実験と回折データ収集を行った。その後、MAD2L2 をサーチモデルとしてプログラム PHASER による分子置換法により構造解析を行った。また、立体構造に基づく部位特異的変異体を作成し、複合体形成に重要なアミノ酸残基を同定した。

【結果および考察】 MAD2L2 はシートベルトと呼ばれる C 末端領域により、プロリンに富んだ配列を認識することが知られる。また、シートベルトとは異なる結合部位でヘリックスバンドルと相互作用する。CAMP はプロリンに富んだ配列やヘリックスバンドルを持たないことから、MAD2L2 との相互作用様式は未知であった。構造解析の結果、CAMP は MAD2L2 のシートベルトと相互作用しており、 $C2$ 複合体は $I222$ 複合体とは異なるシートベルト構造を形成していた。本発表では、MAD2L2 のシートベルトの新たな配列認識機構と、CAMP の結合によるシートベルトの構造誘起について議論する。

Ca²⁺/Zn²⁺結合型ヒト S100A3 蛋白質 四量体構造の解明に向けた研究

The studies for elucidation of the tetrameric structure of Ca²⁺/Zn²⁺-bound human S100A3 protein

井手賢司¹、木澤謙司²、北西健一¹、海野昌喜^{1,3}

1 茨城大院理工、2 (株)花王、3 茨城大 iFRC

【緒言】 毛髪キューティクル細胞内で多量発現する S100A3 蛋白質 (S100A3) は、Ca²⁺依存的に活性化する蛋白質脱イミノ化酵素により 51 番目のアルギニン (R51) が特異的に脱イミノ化 (シトルリン化) されると、二量体から四量体へ構造変化を引き起こし、同時に Ca²⁺と Zn²⁺の結合親和性が協同的に上昇する。この特異な構造変換機構と Ca²⁺/Zn²⁺親和性上昇機構の解明には、R51がシトルリン化したS100A3を必要としたが、調製が難しく、大量の試料を得ることが困難であった。そこで本研究では、R51 をシトルリンと同様に、電荷的に中性で構造が類似しているグルタミンに変異させた R51Q 変異体を R51 シトルリン化モデルとして考えた。この変異導入による物性の変化を調べ、シトルリン化モデルとして適しているかを検証した。さらにX線結晶構造解析で、Ca²⁺/Zn²⁺結合型 S100A3 構造の原子レベルでの解明を目指した。

【結果と考察】 Ca²⁺結合による構造変化と、Zn²⁺の存在が Ca²⁺結合による構造変化へ与える影響をトリプトファン蛍光分析で調べた。その結果、R51Q の Ca²⁺結合親和性は WT に比べて高いことがわかった。さらに、同濃度の Zn²⁺の存在による Ca²⁺結合親和性の上昇度は、WT よりも R51Q の方が大きいことがわかった。また、Ca²⁺結合による分子量の変化をサイズ排除クロマトグラフィーで調べた。その結果、WT は二量体から変化しなかったのに対し、R51Q は約 75%が四量体へ構造変化していることを確認した。これらの結果から、R51Q は WT と比べて効率良く Ca²⁺が結合し、四量体へ構造変化することがわかった。

タンパク質濃度 6.9 mg/ mL, 0.1 M Tris-HCl (pH 8.3), 2.4 M (NH₄)₂SO₄, 0.1 M CaCl₂の条件下で R51Q の結晶を得た (図 1)。X 線結晶構造解析の結果、Ca²⁺の電子密度は観測できなかった。原因として、結晶化条件のイオン強度が高いために Ca²⁺が結合しないことが考えられたため、現在、イオン強度の低いポリエチレングリコールを沈殿材として用いた条件で、結晶化を行っている。

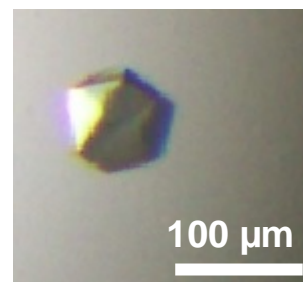


図 1. R51Q の結晶

**X線結晶学とX線小角散乱による
タンパク質脱イミノ化酵素 PAD1 の構造解析
Structural Studies of Peptidylarginine Deiminase
Type I using X-ray Crystallography and Small-Angle
X-ray Scattering**

永井杏奈^{1,4}, 西條慎也², 金城さや³, 眞下降太郎^{1,4}, 秋元恵^{1,4}, 清水伸隆²,
高原英成^{3,4}, 木澤謙司⁵, 和田(矢部)俊樹⁶, 海野昌喜^{1,4}
(¹茨大院理工・²高エネ研・³茨大農・⁴茨大 iFRC・⁵花王・⁶金沢医科大)

蛋白質脱イミノ化酵素 peptidylarginine deiminase (PAD)は、Ca²⁺存在下で、蛋白質中のアルギニン残基をシトルリンに変換する酵素である。哺乳類には PAD1-PAD4, PAD6 の 5 種類のアイソザイムが存在する。我々は、毛髪内に多量発現する S100A3 タンパク質 (S100A3) がシトルリン化を受けていることを見出したことから、毛髪内で起こるシトルリン化反応に興味を持った。毛髪には PAD1, PAD2, PAD3 の 3 種類が存在している。毛髪キューティクル細胞内に多量に存在する PAD3 は S100A3 の Arg51 を特異的にシトルリン化する。この翻訳後修飾により、ホモ二量体で存在する S100A3 はホモ四量体に構造変化を起こし、Ca²⁺, Zn²⁺ の親和性が上昇する。このことから PAD3 による S100A3Arg51 の特異的シトルリン化は、Ca²⁺, Zn²⁺ の恒常性維持に関わる重要な反応であることが明らかになってきた。一方、*in vitro* で PAD1, PAD2 は S100A3 の 4 つすべてのアルギニン (Arg3, Arg22, Arg51, Arg77) をシトルリン化し、PAD3 とは異なる基質特異性を持つ。本研究の最終目的は、PAD1, PAD2 と PAD3 の基質認識の相違を構造生物学的に解明することである。

当研究室では、PAD1 の結晶化を Ca²⁺存在下で行い、X線結晶構造解析により 3.2 Å の分解能の構造を得た。非対称単位中に PAD1 が 2 分子存在していること、活性部位に隣接する PAD1 の細長い N 末端が入り込む構造であることが明らかになった。しかし、その 2 分子の配置が構造既知である PAD2 や PAD4 二量体構造とは明らかに異なる構造であった。これらの構造が結晶内分子パッキングによる人工的なものである可能性を考慮して、溶液中での構造を決定するために、X線小角散乱 (SAXS) 実験を行い、PAD1 の溶液中の構造を解析した。比較対象として PAD3 の溶液構造の解析も行った。X線小角散乱による溶液構造解析において、PAD1 は、細長い棒状の形状を示し、単量体であったのに対し、PAD3 は PAD2 や PAD4 と同様の二量体であることが明らかになった。

本シンポジウムでは、PAD1 の構造の詳細について議論する。

セリンプロテアーゼの反応速度制御と 阻害剤複合体の X 線結晶解析

Control of reaction rate of serine protease and X-ray crystal analysis of inhibitor complex

杉山玲¹, 田中伊知朗^{2,3}

1 茨城大院理工, 2 茨城大工, 3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】 酵素としてのタンパク質は、水素原子等のやり取りや様々な構造の変化で、生体内の化学反応を触媒している。しかしながら、その詳細なメカニズムについては、はっきりしていないものが多い。その大きな理由の一つは、反応速度が速いため、実際の系による高分解能結晶構造解析ができず、反応が止まるような阻害剤等を用いた複合体による疑似的な「反応中間体」を結晶構造解析しているものが多いからである。また、その構造解析は通常、抗凍結剤を用いた低温 X 線測定を行っているので、水素原子の位置情報も入手困難であり、抗凍結剤自体の影響も無視できない。そこで、抗凍結剤フリーかつ実際の系で、高圧凍結により酵素反応を様々な段階でトラップした大型良質結晶を作製し、中性子結晶構造解析を行うことが出来れば、抗凍結剤の影響なく、水素原子の位置情報まで含めた詳細な反応機構解明が期待できる。そのためにはまず、酵素反応を遅くする必要があり、その条件探索を、まずは溶液状態で行った。また Trypsin と阻害剤との複合体の結晶構造も、中性子解析の準備として行った。

【反応速度実験】 酵素タンパク質は Chymotrypsin を、基質は p-nitrophenyl acetate を使用し、黄色い反応生成物 p-nitrophenol を波長 400nm で定量した。測定時間を 600 秒に設定し、最初の 2 分間は基質の非酵素的分解反応を測定した。加える酵素溶液量を 16、24、32 μ L、緩衝液の pH を 6.5、7.0 として同様に測定し、それぞれの条件での初期バースト量 (μ M) と定常状態速度 (μ M/min) を計算した。

【結晶解析実験】 タンパク質は Trypsin 単独と、阻害剤 Benzamidine との複合体の結晶を過去の文献を参考に作成し、PF での回折実験、解析を行った。

【結果】 pH7.0 では定常状態速度 0.798 μ M/min、初期バースト量 3.638 μ M、pH6.5 では 1.571 μ M/min、13.640 μ M、pH8.0 では 9.877 μ M/min、16.709 μ M (加える酵素溶液量が 32 μ L の時) となった。この結果から、pH を酸性にすることで反応速度を遅らせることができたと言える。また、Trypsin-Benzamidine 複合体の結晶化に成功し、X 線回折実験まで行うことができた。抗凍結剤を用いた場合と用いなかった場合で、それぞれ 1.03 Å 及び 1.00 Å の高分解能を得ることができた。今後は解析結果の比較を行う予定である。

染色体凝縮を担うコンデンシン制御サブユニットの 精製と結晶化

Preparation and crystallization of condensin regulatory subunit in chromosome condensation

右田智子¹, 原幸大¹, 清水研一郎¹, 平野達也², 橋本博¹

1 静岡県大薬・2 理化研

【目的】 ヒトの遺伝情報を担う DNA はつなぎ合せると長さが約 2 m であり、細胞周期の分裂期に凝縮されることで、染色体と呼ばれるコンパクトな高次構造を形成する。染色体凝縮の機構に異常が生じると正しく染色体が形成されないために染色体の不均等な分配が起こり、細胞の癌化や遺伝性疾患を引き起こす。コンデンシンは、分裂期染色体を構成する主要なタンパク質複合体であり、染色体凝縮と分配で中心的な役割を担う。コンデンシンは SMC サブユニットと制御サブユニットから構成される分子量約 700kDa のリング状の巨大なタンパク質複合体であり、制御サブユニットが DNA との結合・解離を制御する。しかし、制御サブユニットの構造的知見は得られておらず、コンデンシンの制御機構についてはあまり分かっていない。よって、本研究ではコンデンシン制御サブユニットである NCAPG-NCAPH 複合体の構造解析を行い、染色体凝縮の詳細な分子機構を解明することを目的としている。

【方法】 大腸菌発現系を用いて、組み換えタンパク質を調製し、結晶化条件の探索を行った。結晶化スクリーニングの結果に基づき、X 線回折実験に適した結晶を得るために結晶化条件の最適化を行った。また、金、水銀などの重原子化合物を用いて重原子誘導体結晶の調製を行った。得られた結晶は放射光施設 Photon Factory にて X 線回折実験、および回折強度データ収集を行った。

【結果】 ゲルろ過カラムクロマトグラフィーを用いて、組み換えタンパク質の溶液中での会合状態を調べたところ、低塩濃度で安定な多量体を形成することを明らかとした。この精製タンパク質を用いて結晶化を行ったところ、X 線回折実験に適した厚みのある柱状の結晶を得ることができた。回折実験の結果、3.3 Å 分解能の X 線回折強度データを収集し、構造解析に必要な結晶学的パラメータである空間群を決定することに成功した。構造解析に向けて、金化合物、水銀化合物の重原子誘導体結晶を用いて、X 線回折実験を行ったところ、それぞれ 4.1 Å、4.2 Å 分解能の回折強度データを得たが、現在までに構造解析に至っていない。今後、より高分解能の回折強度データを得るために、結晶の調製条件の検討などを行っていく予定である。

タンパク質脱イミノ化酵素 PAD3 の阻害剤 Cl-amidine による阻害機構解明に向けた取り組み

Approach to elucidate the inhibition mechanism of PAD3 by the inhibitor Cl-amidine

○舟橋一真¹、永井杏奈¹、大和田哲也¹、高原英成^{2,3}、海野昌喜^{1,3}

1 茨城大院理工、2 茨城大農、3 茨城大フロンティア

【緒言】タンパク質脱イミノ化酵素(PAD)は、Ca²⁺依存的にタンパク質中のアルギニン残基をシトルリン残基に変換する反応(脱イミノ化)を触媒する酵素である。PAD3はPADのIII型アイソザイムであり、毛髪キューティクル細胞内に多量に存在するS100A3タンパク質のArg51のみを特異的にシトルリン化する。Cl-amidineはPADアイソザイム共通の不可逆的阻害剤であり、PAD3の基質認識機構・反応機構のみならず、全てのPADアイソザイムの阻害機構を明らかにすることで、アイソザイム選択的阻害剤の開発に有用な情報を与えられる。本研究では、PAD3と阻害剤Cl-amidineの複合体構造のX線結晶構造解析を試み、PAD3の阻害機構ならびに活性部位構造の原子レベル分解能での解明を目指した。

【実験】形質転換した大腸菌を培養した後、His-tagアフィニティークロマトグラフィー・イオン交換クロマトグラフィー・ゲル濾過クロマトグラフィー精製を行い、PAD3の精製標品を得た。結晶化は蒸気拡散法で行った。結晶作製の際、CaCl₂含有溶液へのソーキングでは結晶がダメージを受けることが問題視されていたため、結晶化スクリーニングによりCaCl₂を含む結晶化条件を検討した。また、阻害剤含有溶液へのソーキングを行い、PAD3-阻害剤複合体結晶の作製を試みた。作製した結晶に対し、X線回折実験と構造解析を行った。

【結果と考察】200 mMのCaCl₂を含む結晶化条件の確立に成功し、阻害剤含有溶液へのソーキング無・ソーキング有の結晶でそれぞれ分解能2.65 Å・3.10 ÅのX線回折強度データを得ることが出来た。構造解析ならびに精密化によりCl-amidineの結合は確認出来なかった。これは、ソーキング条件が不適当、またはHis-tagによる影響等によるものだと考えられる。分解能2.65 ÅのデータからはCa²⁺と見られる電子密度を4ヶ所確認することが出来た。結晶構造が既知であり、PAD3と構造類似性があるPAD4のCa²⁺結合型構造との比較により、Ca²⁺結合部位は同様の位置にあることが確認できた。活性部位の電子密度を確認出来ない箇所があったため、現在はその後得られた分解能2.75 Åのデータも参考にして精密化を続けている。

PCNA と APIM の複合体の構造と機能

Structure and interaction of PCNA-APIM complex

内田雅之¹, 原幸大¹, 田形梨紗¹, 横山英志², 石川吉伸¹, 菱木麻美¹,
橋本博¹

1 静岡県大薬・2 東京理大薬

PCNA はリング状の 3 量体タンパク質であり、リング中央の孔に二本鎖 DNA を結合し、リング外側の疎水性ポケットに DNA 複製や修復などに関わる様々なタンパク質を結合する。現在までに 200 以上のタンパク質が PCNA に結合すると考えられており、PCNA は DNA 上で起こる様々なタンパク質-タンパク質間相互作用のハブタンパク質として機能する。PCNA に結合するタンパク質は PIP-box (PCNA-Interacting Protein box) と呼ばれる結合モチーフを持つ。PIP-box の共通配列は Q-XX-[L/I/M]-XX-[F/Y]-[F/Y] であり、疎水性および 2 つの芳香族アミノ酸残基が螺旋構造を形成し、PCNA の疎水性ポケットに結合することが知られている。近年、PIP-box とは異なる PCNA 結合モチーフ APIM (AlkB homolog 2 PCNA-Interacting Motif) が同定された。APIM は 5 つのアミノ酸残基から構成され、その共通配列は [K/R]-[F/Y/W]-[L/I/V/A]-[L/I/V/A]-[K/R] である。APIM は PIP-box よりもアミノ酸配列の保存性は低いが、様々な核内タンパク質で見いだされている。本研究では、PCNA と APIM を含む ZRANB3 ペプチドとの複合体の X 線結晶構造解析および構造に基づく相互作用解析を行い、PCNA と APIM との相互作用メカニズムを明らかにした。構造解析の結果、APIM は PIP-box と同じ結合部位に結合しており、APIM の芳香族および疎水性アミノ酸残基に加えて、APIM 以外の疎水性アミノ酸が PIP-box と類似した螺旋構造を形成し、PCNA の疎水性ポケットに結合していた。部位特異的変異体を用いた相互作用解析の結果、この相互作用が APIM と PCNA との相互作用に重要であることが明らかとなった。

リゾチーム-糖複合体の中性子構造解析に向けた 大型良質結晶育成

Large scale high quality crystal growth for neutron structure analysis of lysozyme-sugar complex

後藤亮祐¹, 田中伊知朗^{2,3}

1 茨城大院理工, 2 茨城大フロンティアセンター, 3 茨城大工

【緒言】

リゾチームは細菌の細胞壁ペプチドグリカンの N-アセチルムラミン酸と N-アセチルグルコサミンの間のグリコシド結合を切断する酵素である。工業的には卵白から抽出したリゾチームが食品や医薬品に応用されている。リゾチームの触媒機構に関しては非常に多くの研究がなされてきたが、いまだに議論がされている。代表的な反応として Phillips 機構と Koshland 機構の 2 つの反応機構がある。リゾチームの中間体は共有結合を作って反応が進む (Koshland 機構) と断定している教科書もあるが、これはリゾチームの中間体を直接観察したものではなく、リゾチームと共有結合を作りやすいリガンドで行った不自然な条件下での結果によるものである[1]。そこで本研究では、リゾチームの反応が生体内で進む際、より自然な系で観察するため、N-アセチルグルコサミンの 4 量体((NAG)₄)を基質に用いた条件で、酵素反応に係る水和水の位置情報や触媒基のプロトネーションの有無を確認するために中性子回折実験を計画した。まずはその準備のために、中性子回折を用いたテスト測定にて結晶性の確認、中性子構造解析に向けた大型結晶の作成、軽水を用いて作成した大型結晶の重水ソーキング条件の検討を行った。

【実験】

実験に用いたリゾチームは SIGMA-ALDRICH 社のニワトリ卵白リゾチームを使用し、糖は(NAG)₄、(NAG)₃であり、Dextra Laboratories 社より購入した。X線回折実験は、PF-AR NW12Aにて行い、温度は 100K で測定した。また、150 kW 出力時の BL-03 (iBIX)にて中性子回折を用いたテスト測定を行った。

【結果と考察】

中性子回折実験のテスト測定では目視による分解能 2.42 Å の反射を確認できた。今回、実験に用いた結晶は 0.123mm³と小さい結晶であったが結晶性は良いものだと判断できた。テスト測定後、中性子構造解析に向けた大型結晶の作成にとりかかり、滅菌フィルターを用いた結晶化により、1 辺 1mm を超える結晶を得ることが出来た。重水ソーキング条件の検討実験の結果、安定して比較的高分解能回折像が得られることに成功している。さらに結晶性を良好にするソーキングの条件を検討中であり、2 月に予定されている改良した大型良質結晶での中性子測定の結果を報告する予定である。

参考文献[1] D. J. Vocadlo *et al.*, Nature 412 (2001) 835 など

新規グアニンヌクレオチド交換因子 SmgGDS による RhoA 認識機構の構造基盤

Structural basis of RhoA recognition by novel guanine nucleotide exchange factor SmgGDS

清水光、藤間祥子、紺谷圏二、堅田利明、清水敏之

東京大学大学院薬学系研究科

SmgGDS は RhoA や RhoC に対する guanine nucleotide exchange factor (GEF)として知られており、既存の GEF にみられる活性ドメインを持たず、新規の GEF 機構を持つと考えられている。SmgGDS は armadillo repeat motifs (ARMs)からなり、異なる生理学的役割を持つ二つのアイソフォーム (SmgGDS-607, SmgGDS-558)で構成される。興味深いことに SmgGDS は C 末端に poly basic region (PBR)を持つ RhoA, Rac1, Rap1A, K-Ras4B, Di-Ras といった様々な Small GTPase と結合できる。SmgGDS は GEF としての役割の他に分子シャペロン、輸送、局在制御因子として報告されている。本研究では X 線結晶構造解析を用いて SmgGDS による低分子量 G 蛋白質の認識機構の解明を目的とし研究を行った。

今回我々はヒト SmgGDS-558 単体および RhoA との複合体の結晶構造を世界で初めて決定した。SmgGDS-558 は RhoA の脂質修飾と Switch II 領域を認識して結合していた。本構造解析により SmgGDS は RhoA の Switch II 領域を捕捉することで G-domain を不安定化するという新規の GEF 活性機序を持つことが明らかになった。また生化学実験の結果から SmgGDS-558 は脂質修飾された RhoA を、SmgGDS-607 は未修飾の RhoA と強く結合し GEF 活性を発揮することを明らかにした。構造情報と生化学実験の結果を通じて我々は SmgGDS による Small GTPase の認識には 2 つの結合領域が関わり、SmgGDS はアイソフォームに応じて Small GTPase の脂質修飾状態を認識した異なる結合フォームをとることを提唱した。

新規構造を持つ環化酵素 CghA の X 線結晶構造解析と その立体選択的反応機構

Crystal structure and mechanism of stereoselective cyclization enzyme CghA

横山 葵, 前田 直哉, 岸本 真治, 佐藤 道大,
原 幸大, 恒松 雄太, 橋本 博, 渡辺 賢二
静岡県大薬

【目的】微生物が産生する生理活性物質の一部は、Diels-Alder 反応によって生合成されることが報告されており、3HMG-CoA 還元酵素阻害剤であるロバスタチンがその代表例である。これらの天然物はデカリン部分に関して立体特異的に生合成されるという特徴を持つ一方で、その立体制御については未だ不明な点が多い。今回我々は、糸状菌 *Chaetomium globosum* が生産する Sch210972 と Diels-Alder 反応を触媒する酵素 CghA に着目し、立体構造と詳細な反応機構の解明を目的とし研究に着手した。

【方法】 *cghA* 遺伝子の全塩基配列をシーケンスを用いて決定した後、塩基配列をもとにコドンが大腸菌宿主系に最適化した。大腸菌 BL21(DE3)株を用いて、CghA の組換えタンパク質を得た。得られたタンパク質を X 線回折実験に供し、2.0 Å の分解能の回折データを収集し、Se-Met を用いた SAD 法により、位相を決定した。また、Sch210972 との共結晶を作成し、X 線回折実験に供して、回折データの収集を行い、CghA の構造をサーチモデルとした MR 法により位相決定を行った。

【結果】構造解析によって得られた立体構造は β バレルモチーフと β サンドイッチモチーフを合わせもつ、これまでになく新規の構造であることが明らかとなった。また、共結晶の解析により CghA の活性部位が予想されたため、その推定活性アミノ酸残基に変異を導入し、酵素活性を測定した。その結果から、Asp69 および Arg78 が基質との結合に、Ser71 と Gly389 が立体選択性に関与していることが明らかとなった。



β -バレル ドメイン β -サンドイッチ ドメイン
CghAの結晶構造

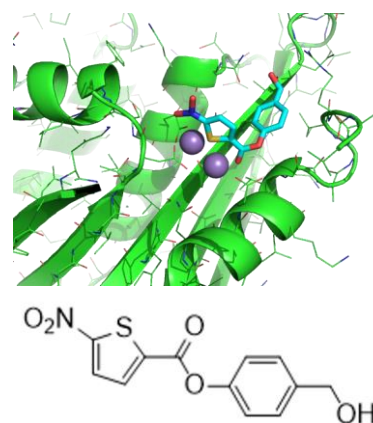
新規 HIV-1 逆転写酵素阻害剤の結晶構造 Crystal structure of novel HIV-1 reverse transcriptase inhibitors

宇佐美琴、瞿良、小向勇士、米田友貴、根矢三郎、星野忠次
千葉大院薬

【目的】近年 HIV に対する化学療法は様々な薬剤の開発により大きな進歩を遂げている。しかし、多剤耐性ウイルスの出現が危惧されており、既存の薬剤と異なる作用点を持つ新たな HIV-1 に対する抗ウイルス剤の開発が強く求められている。本研究では、HIV-1 逆転写酵素に内在する RNase H 活性を標的とする新規抗 HIV 薬の開発を進めている。

【方法】これまでの研究において、RNase H に対する阻害活性を有する数種の化合物を合成した。HIV-1 逆転写酵素の RNase H ドメインは、その分子量より p15 と称される。p15 を部分タンパク質として発現した場合、RNase H 酵素活性は示さない。大腸菌も RNase を持っており、HIV-1 の p15 と類似のアミノ酸配列を持っている。大腸菌 RNase H の1つのヘリックスを HIV-1 p15 に組み込んだ p15Ec 組換えタンパク質は、RNase H 酵素活性を示すことが知られている。今回 p15Ec を改変した p15Ec Δ ADKK というベクターを作成し、組換えタンパク質の発現、精製、結晶化を行った。結晶と合成した化合物を用いてソーキングを行い、X 線回折データを得て、回折データの解析を行った。

【結果と考察】フラン環やチオフェン環をもつ阻害活性を有する化合物を数種合成し構造解析を行った結果、p15Ec の酵素活性中心における2つの Mn^{2+} と各化合物におけるフラン環(O)、チオフェン環(S)、加えてニトロ基やカルボニル基等が引き付け合うことで結合構造が形成されていた(右図)。回折データを得たいくつかの化合物において解析を進めた結果、チオフェン環を持つ化合物がより強く HIV-1 RNase H 活性を阻害する傾向が見られた。上記の結果をもとに更なる構造改変、構造解析を進めている。



PsoF のメチルトランスフェラーゼ ドメインの構造解析

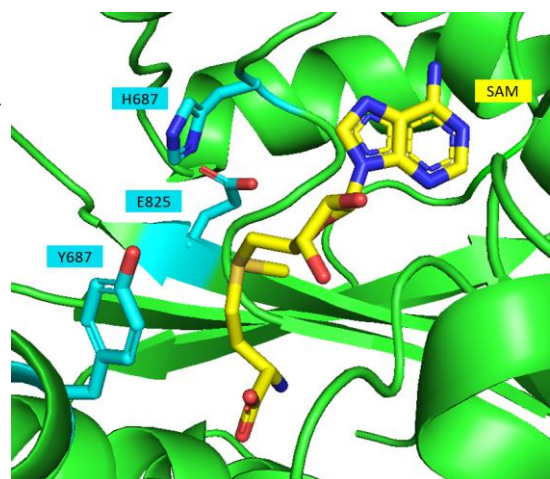
Crystal structure of methyltransferase domain of PsoF

松下 拓磨、岸本 真治、山本 剛、原 幸大、
恒松 雄太、橋本 博、渡辺 賢二
静岡県大薬

【目的】 シューロチンは糸状菌 *Aspergillus fumigatus* によって産生される二次代謝物の一つであり、ガンによる血管新生を阻害する効果があるため、新規の抗ガン薬として注目されている。PsoF はシューロチンの生合成を担う酵素の一つであり、N 末端領域にフラビン依存型酸化酵素 (FMO) ドメイン、C 末端領域にメチル基転移酵素 (MT) ドメインを有しており、シューロチン生合成において、それぞれ異なる段階で機能することを明らかになっている。また、ポリケチド合成酵素 (PKS) にコードされているメチルトランスフェラーゼではなく、PsoF のメチルトランスフェラーゼによってメチル化が起こる点も非常に新規性が高い。今回は C 末端領域にコードされた MT ドメインの結晶化を行い、メチル化反応の反応機構を解明することを目指して PsoF の X 線結晶構造解析に着手した。

【方法】 大腸菌 BL21 (DE3) 株を用いて PsoF の MT ドメインの組み換えタンパク質の発現を行った。フレンチプレスを用いて破碎した後、Ni アフィニティークロマトグラフィー、陰イオン交換クロマトグラフィー及びゲル濾過クロマトグラフィーを用いて高純度に精製した。PsoF 単体と *S*-アデノシルメチオニン (SAM) の複合体の結晶化に成功した。X 線回折実験より、各々 2.0 Å で回折データ収集した。そして、PDB エントリー 5MPT をサーチモデルとして、分子置換 (MR) 法によりタンパク質の立体構造を決定した。

【結果】 PsoF は結晶内ではリング状の 3 量体を形成していることが確認された。さらに、MT ドメインの C 末端ドメインには典型的な Rossmann fold を有しているが、N 末端ドメインは他の MT と比較するとアミノ酸配列の相同性が低いことから、基質認識において非常要であることが推測できた。今後は基質アナログを用いた共結晶化により複合体の構造解析を行い、シューロチン生成経路におけるメチル化反応の反応機構を解明する。



SAM 結合部位

担子菌 *Coprinopsis cinerea* 由来 CcGH131B とセロビオース
の複合体の立体構造解析
Structural analysis of CcGH131B from *Coprinopsis
cinerea* in complex with cellobiose

石川涼一¹, 奥山舜朔¹, 砂川直輝², 五十嵐圭日子², 西河淳¹,
吉田誠¹, 殿塚隆史¹

1 東京農工大院、2 東京大院²

【緒言】

植物腐生性担子菌 *Coprinopsis cinerea* はセルロースやヘミセルロースなどの植物バイオマス構成多糖類を単一の炭素源として旺盛に生育し、また、それらの分解に関わる多数の酵素遺伝子をゲノム上に有していることが知られている。研究対象である CcGH131B は子囊菌 *Neurospora crassa* が微結晶セルロースであるアビセルを含む培地において強く発現するタンパク質 NCU09764 と相同性をもつタンパク質であり、糖質加水分解酵素ファミリー GH131 に分類されている。GH131 に分類されるタンパク質は近年、子囊菌 *Podospora anserina* 由来の PaGluc131A について β -1,3-、 β -1,4-、 β -1,6-グルカンに作用するという報告がなされたが、これ以外の酵素については全く機能が分かっていない。

今回 CcGH131B についてセロビオースとの複合体の構造が得られたため、これについて報告する。

【方法と結果】

大腸菌 BL21 (DE3) を用いて、C 末端に His タグを結合した融合タンパク質として CcGH131B を発現させた。アフィニティークロマトグラフィーで精製を行い、SDS-PAGE にて単一バンドであることを確認した。結晶化はハンギングドロップ蒸気拡散法にて行い、MES 緩衝液、PEG8000、リン酸水素ニアンモニウムをリザーバーとして用いた。抗凍結剤にセロビオースを混ぜることで、リガンドとの複合体の作製を試み、X 線回折強度測定を行った。分子置換法により位相決定を行い、分解能 2.1 Å で構造を決定した。

構造解析の結果、CcGH131B は 2 枚の逆平行 β シートからなる β -ゼリーロール構造を持ち、分子内のサブサイト側と考えられる領域にセロビオースが一分子取り込まれていた。取り込まれたセロビオースの立体配置は α -アノマー型をとっていることから、CcGH131B がセルロースに関連した基質に対して、アノマー反転型で作用することが示唆された。

***Sohingobium* sp. SYK-6 由来メチレンテトラヒドロ還元酵素 (MTHFR) の機能解析**

Analysis of methylenetetrahydrofolate reductase (MTHFR) function from *Sphingobium* sp. SYK-6

于 宏洋^{1,2}、桑原直之¹、千田俊哉^{1,2}
1 KEK, IMSS, SBRC、2 SOKENDAI

Methylenetetrahydrofolate reductase (MTHFR) は、アミノ酸代謝やDNA合成へと繋がる C1 代謝において、 N^5 , N^{10} -methylenetetrahydrofolate (5,10-CH₂-THF) を N^5 -methylenetetrahydrofolate (5-CH₃-THF) に可逆的に変換する FAD 含有酵素である。*E. coli* 由来 MTHFR (EcMTHFR) などバクテリア由来 MTHFR は、5,10-CH₂-THF を可逆的に 5-CH₃-THF へ触媒することが明らかにされている。これに対して、近年、*Sphingobium* sp. SYK-6 株由来 MTHFR (S6MTHFR) は 5-CH₃-THF から 5,10-CH₂-THF への非可逆的な反応しか起こせないことが示唆されている。EcMTHFR と S6MTHFR は 21% の相同性を持つにもかかわらず、反応の可逆性/非可逆性が異なることから、各生物の細胞機能の多様性の影響により MTHFR が異なる進化を遂げたと考えられた。本研究では、X 線構造解析を用いて S6MTHFR の立体構造を決定し、立体構造の比較に基づく生化学的実験で MTHFR の触媒メカニズムの多様性に関する知見を得ることを目的としている。

立体構造の決定及び酵素活性の測定には大量かつ高純度な S6MTHFR が必要となるため、*E. coli* BL21(DE3) で His タグを用いた大量培養した後、ニッケルカラム、陰イオン交換カラムとゲル濾過カラムで精製を行い、最終的に 25 mg/4L 培養スケールの収量で高純度の S6MTHFR を入手できた。これまでの MTHFR の研究から、EcMTHFR が四量体を形成することなど多量体構造は活性の維持や調節に必須であることが報告されていた。しかし、我々のゲル濾過カラム解析の結果から、S6MTHFR は機構が異なり、単量体として活性を保持していることが示唆された。

さらに詳しい触媒機構を知るために S6MTHFR の結晶化実験を行い、立体構造解析を現在行っている。これまでに、硫酸アンモニウムや高分子量 PEG を沈殿剤として含む条件で、S6MTHFR の結晶化に成功している。それら結晶を用いて、Photon Factory BL17A における回折データ収集を行った結果、1.5 Å の高分解能データが得られた。今後は S-SAD 法による構造解析を行い、構造情報に基づく生化学的解析によって、MTHFR の触媒メカニズムの多様性に関する知見を得る。

インフルエンザウイルスエンドヌクラーゼ活性阻害 化合物の合成と結合構造解析

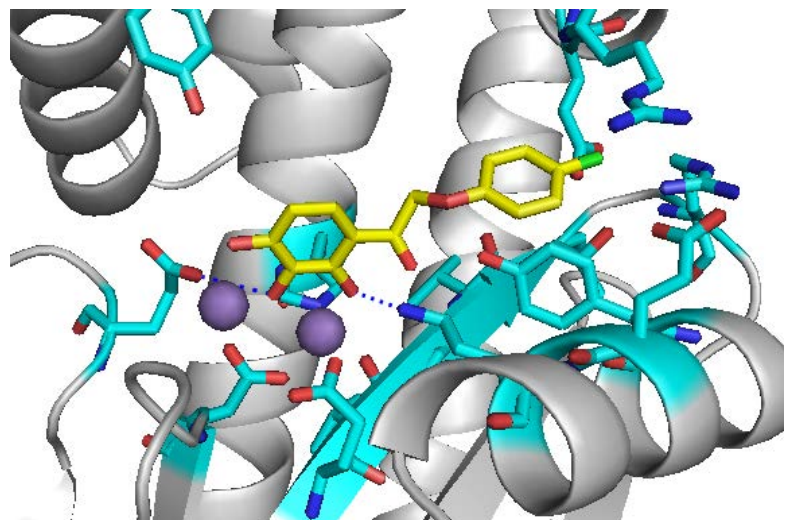
Organic synthesis and structural analysis of influenza virus endonuclease inhibitors

北原真理子¹、額賀路嘉²、米田友貴¹、根矢三郎¹、星野忠次¹

1 千葉大院薬、2 城西国際大薬

[目的]インフルエンザウイルスの持つ RNA Polymerase 中の Acidic サブユニットの N 末端側約 200 残基(PA_N)には、エンドヌクラーゼ活性がある。この活性はインフルエンザウイルス複製に必須のものであり、新たな抗インフルエンザ薬の標的部として期待されている。本研究では PA_Nを標的としたエンドヌクラーゼ活性阻害剤の開発を進めている。

[方法・結果]我々のこれまでの研究において当研究室で所有する化合物ライブラリを用いて、PA_Nに対する *in vitro* スクリーニングを行った。その結果、エンドヌクラーゼ阻害活性を持つ3種の化合物を同定した。さらに同定した3種の化合物と PA_Nとの共結晶を作出し、X線結晶構造解析を行った。今回これらの結果を踏まえて、構造改変を加えた 14 種類の化合物を合成し、阻害活性を測定した。このうち3種の化合物が高い阻害活性を示した。一方で、硫化アンモニウムを含む結晶化剤で PA_Nの結晶を析出させ、この結晶と活性化合物をソーキングすることによって共結晶を作出した。この共結晶に関して X 線結晶構造解析を実施した。さらに活性化合物と PA_Nの結合構造から、さらなる構造改変を加えた化合物を合成した。この化合物の構造解析を行い、構造改変を進めることによって、より高い阻害活性を示す PA_N阻害薬を創出し得る可能性を見出した。



PAN と合成化合物の共結晶構造

FTIR 法を用いたフェレドキシン依存性ビリン還元酵素 PcyA-BV 複合体 Glu76 の水素化状態の解明 Insights into Protonation State of Glu76 of a Bilin Reductase PcyA-BV Complex Following Fourier Transform Infrared Spectroscopy

(茨城大・院理工¹, 理研・播磨², 久留米大・医³, 久留米高専・生命⁴, 宮崎大・医⁵, 大阪大・工⁶, 茨城大・フロンティア⁷) ○堀江和輝¹, 久保稔², 野村 高志², 杉島正一³, 萩原義徳⁴, 和田啓⁵, 五十嵐啓介¹, 福山恵一⁶, 海野昌喜^{1,7}

【緒言】フェレドキシン依存性ビリン還元酵素 PcyA はビリベルジン(BV)の二か所を部位特異的に一定の順序で二電子還元しフィコシアノビルン(PCB)を生合成する。これまでにPcyA-BV複合体のX線構造でプロトドナーと考えられるGlu76, Asp105 が二重コンホメーションを持つことが示されていた。X線構造解析では水素原子を同定できなかったため中性子構造の解析が進められたが、Glu76 周辺のプロトン化が確認できなかった。そこで、中性子構造解析の曖昧さを補完するため、本研究では①PcyA の野生型(WT), Glu76Gln (E76Q), Asp105Asn (D105N)変異体それぞれの BV 複合体を用いた赤外分光法によるGlu76 水素化状態の解析を行った。また、続いて②D105N 変異体の X 線結晶構造解析と③中性子構造解析に向けた結晶の大型化を行った。

【実験】①PcyA(WT, E76Q, D105N)-BV を用いて 10 μm の光路長で赤外分光法を行った。緩衝液でバックグラウンドをとり、各複合体を 6000 scan で測定した。②D105N-BV の結晶を用いて茨城県の Photon Factory, BL-1A にて X 線回折実験を行った。③ 1.35 mM D105N-BV, 1.4 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 50 mM MES (pH 5.9), 200 mM NaCl を用いてシッピングドロップ蒸気拡散法を採用し結晶化を行った。

【結果と考察】①1750 cm^{-1} 付近に二重コンホメーションを持ちどちらもプロトン化を示すピークが見られた。したがって、中性子解析では不鮮明だった Glu76 のプロトン化状態が決定された(図)。②最大分解能 1.2 \AA のデータが得られ、

現在の精製手順で得られるPcyAは結晶化を行い回折実験においても純度が高いことを確認することができた。③結晶を仕込み二か月後、一辺最大 2 mm を超える大型結晶が観察され、現在中性子構造解析を実行中である。

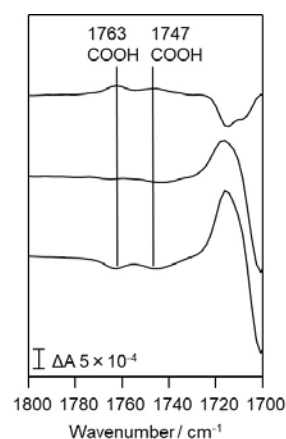


図. FTIR

タンパク質単結晶の高圧凍結法最適化

Optimization of high-pressure freezing method of protein single crystals

青木晃次¹、新井隆介¹、加藤康平¹、杉山玲²、矢本早紀²、田中伊知朗^{1,3}
1 茨城大学工学部、2 茨城大学大学院理工学研究科、3 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター

【緒言】

タンパク質結晶を X 線回折測定する際、結晶損傷を防ぐ目的で試料を凍結する必要がある。凍結する際に重要となるのが、水をアモルファス状に凍らせ、氷晶からの散乱を防ぐことである。そこで、水の粘度が最大になる 200MPa での高圧凍結に注目した。先行研究では、さまざまなタンパク質結晶の高圧凍結実験には成功しているが、回折実験での試料マウント時にトンクを用いて手動でマウントする際、うまくセットできず結晶が溶けてしまう問題、ループがステージから落ちてしまう、ビームからずれてしまう問題があり、常圧凍結と比較対象となる精度の良い構造解析には至っていない。そこで、高圧凍結実験の成功率を上げること、回折実験での問題を解決することで、さまざまなタンパク質結晶の構造解析を行い、常圧凍結との構造比較をすることを目的とした。今回、高圧凍結法の実最適化として行ったのが、(1)凍結ピンの改良、(2)ループ固定法の改良、(3)回折実験での試料マウント自動化である。

【実験】

高圧凍結には、東海の IQBRC に設置されている米国 ADC 社製高圧凍結装置 HPC-201 を用いた。ヘリウムガスによって 200MPa まで加圧し、液体窒素で 77K まで温度を下げた後常圧に戻し、液体窒素中に保存する手順を取った。

(1)では、内径 2mm の圧力管壁面にぶつかり、結晶が落ちてしまうことを防ぐために、外径 1.25mm から 1.4mm の凍結ピンに変更し凍結実験を行った。(2)では、ループの固定に用いていた Cryoglue (2-プロパノールとエタノール 3:2 の混合液)の温度を変更し、粘度を調節した。また塗り方も変更し、確実に固定するように工夫した。(3)では、ロボットの規格に合うようにループの長さを調整最適化した。

【結果】

凍結ピンの改良、ループ固定法の改良、回折実験での試料マウント自動化のための改良を行った結果、高圧凍結実験の成功率が上がり、いくつかの結晶では、X 線回折実験まで成功することができた。今後、X 線回折測定したタンパク質の構造解析をし、常圧凍結との構造比較をしていく予定である。

ブルー銅タンパク質シュウドアズリン Met16His 変異体の X線結晶構造解析

X-ray Crystallography of Met16His Variant of a blue copper protein, pseudoazurin

竹林 直希・斎藤 喜之・山口 峻英・高妻 孝光
茨城大院理工 量子線科学専攻

タンパク質において非共有結合性の弱い相互作用は、タンパク質の構造形成、機能発現において、重要な役割を演じている。脱窒菌における電子伝達体として機能するシュウドアズリンでは、第二配位圏に位置する Met16 と、銅イオンに配位する His81 との相互作用により、活性中心の構造と性質が調節されている。本研究では、Met16 を His に置換した Met16His 変異体の分光学的、電気化学的性質、結晶構造および電子移動反応を調べ、活性中心近傍に導入した His 残基のプロトン化/脱プロトン化の効果についての検討を行った。

pH 7.0 における電子吸収スペクトルを測定したところ、Met16His 変異体は 450 nm と 591 nm に吸収極大を有し、それぞれの吸光度比は $A_{450}/A_{591} = 0.50$ であった。pH 4.0 では吸収極大がそれぞれ 456 nm と 594 nm に長波長側にシフトし、その吸光度比は $A_{456}/A_{594} = 0.31$ へと変化したことから、新しく導入した His のプロトン化により、活性中心の構造がより Axial になることが明らかとなった。また、電子吸収スペクトルの pH 依存性から、新しく導入した His16 は pK_a を 4.1 に有することが判明し、通常のアヒスチジンイミダゾール性窒素よりも低い pK_a を有することが明らかとなった。

pH 7.0 と pH 4.1 での結晶構造を比較したところ、pH 7.0 において His16 は、His81 と π - π 相互作用を形成していたのに対し、pH 4.1 になると、 π - π 相互作用は消失した(Figure 1)。このことは、導入した His16 がプロトン化し、正に帯電したことによって、静電的反発が生じ、活性中心から離れたものと考えられる。活性中心近傍に導入した His のプロトン化によって π - π 相互作用が消失し、活性中心の構造は、Axial 型へと転移するものと考えられる。

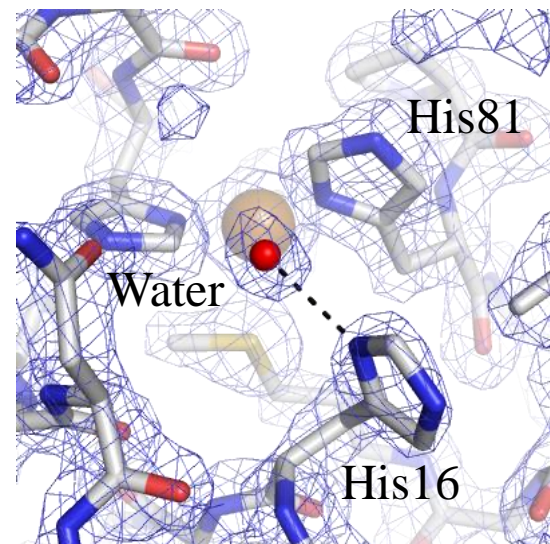


Figure 1. pH 4.1 における Met16His 変異体の His16 残基周辺の構造

DAPK タンパク質・ATP アナログ複合体の X 線結晶解析と キナーゼ活性測定

X-ray analysis and kinase assay of DAPK protein · ATP analog complexes

加藤康平¹・松尾悠平²・田中伊知朗^{1,3}

1 茨城大工, 2 秋田大学, 3 茨城大フロンティアセンター

【緒言】

DAPK は $\text{Ca}^{2+}/\text{CaM}$ 依存性プロテインキナーゼサブファミリーに属する Ser/Thr キナーゼであり、生体内で脱リン酸化されることで活性化し、細胞死を促進する。DAPK1 は急性虚血性心疾患、および子宮内膜線癌の治療標的である。これまでの研究において、DAPK キナーゼドメインに含まれる ATP 結合部位の立体構造が X 線結晶解析によって明らかにされている。また、ATP 結合部位が ATP アナログとの結合時に、結合部位に多数の水分子が保存されること、金属イオンが 1 つのみ配位することがわかっている。そして、リン酸転移反応が起こり得る結合様式も判明したが、実際に基質に対してリン酸転移反応が行われるかどうかはわかっていない。これより、結晶化条件下で基質を用いて DAPK 活性測定を行い、DAPK・ATP アナログ複合体結晶構造と DAPK 活性との関係を考察していく。

【実験方法】

キナーゼドメイン(残基数 277)を大腸菌で大量発現させて精製した DAPK を使用した。結晶化剤には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、ATP 類似体には、Sigma Aldrich 社製の AMP-PnP (ANP)、ATP- γS (AGS)、AMP-PCP (ACP)、ATP、ADP を用いた。金属には MgCl_2 を用いて、pH は 6.5 と 8.0、温度は 293K の条件でハンギングドロップ法により結晶化した。また、モル比が DAPK:ATP 類似体:金属=1:5:50 になるように DAPK 溶液にアナログと金属を加えて、それをタンパク質溶液とした。X 線回折実験は、KEK-PF BL5A にて 100K で低温測定し、Phenix と coot を使用してデータ解析を行った。キナーゼ活性測定には Invitrogen 社製の Z'-LYTE™ Kinase Assay Kit - Ser/Thr 13 Peptide、コロナ電気社製のマルチグレーティングマイクロプレートリーダー SH-9000Lab を用いた。

【結果】

分解能 1.57~2.26 Å の新規構造 3 つを含む全 8 構造を得ることが出来た。それぞれの構造における DAPK と ATP 類似体との結合様式の比較により、ATP 類似体の 2 つの結合様式と重要な水の保存が確認され、 α β γ リン酸が直線状の時に転移が起こると考察できた。また、DAPK-ATP-Mg 構造により、リン酸転移直前の構造の相互作用様式を考察することが出来た。

PF-BL1A、PF-BL17A、PF-AR NE3A、SPring-8 BL41XU、BL44XU

微生物 Dipeptidyl aminopeptidase IV の結晶構造解析 Crystal structure analysis of bacterial dipeptidyl aminopeptidase

六本木沙織¹、鈴木義之³、館岡千佳¹、藤本真友¹、森澤さおり¹、飯塚一平¹、中村章宏³、
本間宣行³、伊藤康広³、志田洋介³、小笠原渉³、田中信忠²、阪本泰光¹、野中孝昌¹
(1 岩手医大薬、2 昭和大薬、3 長岡技大生物)

DAP IV (Dipeptidyl aminopeptidase IV; DPP IV) は、タンパク質やペプチドを栄養源とする糖非発酵グラム陰性細菌 (NFGNR; Non-Fermenting Gram-Negative Rods) に存在し、基質 P1 の Pro、Hyp あるいは Ala を認識しジペプチドを産生する酵素である。DAP IV により産生されたジペプチドは、ペプチドトランスポーターを介してアミノ酸単体よりも優先的に細菌内に取り込まれるため、DAP IV は NFGNR の生育に深く関与していると考えられる。

本研究では、*Pseudoxanthomonas mexicana* WO24 由来 DAP IV (PmDAP IV) とペプチド・化合物との共結晶化、構造解析を行った。位相決定は、既に明らかになっている *Stenotrophomonas maltophilia* 由来 DAP IV のアポ体立体構造をモデル分子として、分子置換法により行った。

その結果、PmDAP IV のアポ体、阻害剤複合体、ジペプチド複合体の結晶構造を決定した。PmDAP IV とジペプチドとの複合体においては、 β プロペラドメインに存在する Arg106 が、基質の N 末端を認識するダブル Glu モチーフの Glu208 と塩橋を形成し間接的に基質の N 末端認識に関与していることが明らかになった。さらに、PmDAP IV の触媒残基 Ser613 とジペプチドが結合しアシル中間体を形成している立体構造も得られた。

これらの構造情報から、微生物 DAP IV と既知の哺乳類 DPP IV の立体構造の比較が可能となり、微生物 DAP IV は基質結合時に構造変化もしくは Conformational selection を起こすこと、基質 N 末端認識に関与する Arg を含む二次構造が両者で異なること、サブサイトを構成するアミノ酸残基の一部が両者で異なり、これが微生物 DAP IV と哺乳類 DPP IV の基質認識の違いに関与していることなどが明らかとなった。さらに、本研究により得られた PmDAP IV の立体構造情報に基づいて、微生物 DAP IV と哺乳類 DPP 群との比較を行った。

これらの研究結果は、糖非発酵病原菌由来 DAP IV に特異的な阻害剤の開発につながる可能性がある。



結晶化に向けた平板動物リゾチームの大量発現と精製 Expression, Purification, and crystallization of *Trichoplax adhaerens* lysozyme

此下亜椰¹、長瀬里沙²、千田俊哉^{1,2}

1 総研大、2 KEK-放射光 II

センモウヒラムシは平板動物門に属する唯一の種である。1883年に海水の水槽から初めて発見され、熱帯や亜熱帯に生息している。形態はミリメートルサイズの巨大なアメーバ様であるが、多細胞生物であり、背腹軸を持つ。6種類に分化した2000-3000個の細胞から構成された3層構造をとり、器官と大部分の組織を欠いた非常にシンプルな構造をしている。平板動物はミトコンドリアや核ゲノムの比較から後生生物初期に分岐したとされている。これは単細胞から多細胞への移行の直後であるため、平板動物は多細胞真核生物の進化に関する研究のモデル生物となることが期待されている。

平板動物は藻類の表面に付着し、それらを消化して摂取する。腹面の繊毛運動によって藻類の表面を這うように進行して食餌を見つけ、繊毛の動きを止めて摂食する。また、平板動物は藻類の一種であるシアノバクテリアを餌として飼育することが可能である。消化液にはリゾチームが含まれていると考えられており、すでに平板動物リゾチームがシアノバクテリアのようなグラム陰性菌にも有効であることが報告されている。後生生物からは chicken-type, goose-type, invertebrate-type, phage-type のリゾチームが報告されており、平板動物がもつリゾチームは goose-type に属する。しかし、平板動物が持つリゾチームには他の動物のリゾチームにはない、システインに富む領域をもつことが示唆されている。

本研究では特有のアミノ酸配列をもっている平板動物リゾチームの生化学的、構造学的な解析を進め、他の生物との比較から分子進化的な知見を得ることを目指す。まず、X線結晶構造解析に向けた結晶化のため、平板動物リゾチームの発現系の構築と精製法の確立を試みた。

平板動物リゾチームは、大腸菌 (SHuffle T7) を宿主とし pCold-ProS2 プラスミドベクターを用いることにより、可溶画分に発現した。続いて、His-tag を用いたアフィニティー精製ならびにゲル濾過クロマトグラフィーを行い最終精製物とした。精製した平板動物リゾチームの純度および収量は結晶化に適していなかった。さらに、リゾチーム活性は卵白リゾチームと比較して著しく低いことが明らかとなった。以上の結果から、本発現・精製法では、活性を持った平板動物リゾチームを高純度かつ高効率で取得することが困難であると考えられる。今後は以上の問題点を解決できる発現・精製方法を検討する。

X線による大型タンパク質単結晶の結晶品質評価

Crystal quality evaluation of large protein single crystals by X-ray

新井隆介¹・青木晃次¹・矢本早紀²・田中伊知朗^{1,3}

1 茨城大学工学部、2 茨城大学大学院理工学研究科

3 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター

【緒言】

一般的にX線回折と中性子回折を比較すると中性子回折から得られる分解能等のデータは悪くなる。その原因として中性子ビームの方が強度は弱く、角度分散が大きいためである。そのため中性子回折実験ではビームを結晶全体にあてる必要があり、使用する結晶の大きさも1mm³程度の大きさが必要となる。ビームを結晶全体にあてることにより得られるデータは結晶全体の品質に影響を受ける。実際、一般的にはビームの強度等の影響で中性子回折から得られるデータは分解能等が悪くなるのであるが、結晶の局所的な品質がどの程度影響を与えるのかに注目した。中性子回折ではX線回折と違い結晶全体の品質に影響を受けるので、X線解析を用いて1mm³大型結晶の場所依存による品質の差を主に、分解能、相対的な温度因子[1]などを比較することを目的とした。

【実験】

プレート上で1mm²程度の大きさであるLysozymeとGlucose Isomeraseの結晶を使用した。結晶はそれぞれ結晶化剤に塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、緩衝剤には50mM酢酸ナトリウム(pH4.5)、100mM HEPES(pH7.7)を用いた。結晶化方法はハンギングドロップ法、シッティングドロップ法、温度は293K、279Kでそれぞれ行った。石英キャピラリーに封入した1つの結晶に対して、室温条件で6~9ヶ所X線をあて1ヶ所15Frameで測定し、全ての箇所をR-margеを40%で切り分解能と温度因子を比較した。X線回折実験はKEK-PF NW12A、0.20mm×0.05mmのビーム断面積条件を用いた。BL5Aでは2月に0.05mm四方の条件で行う予定である。

【結果】

Lysozyme、Glucose Isomerase両結晶とも15Frameと少ないデータから解析を行うことが出来た。Lysozymeの方は結晶の端に分解能と温度因子の差がみられた。Glucose Isomeraseの方は大きな差はみられなかった。このことから結晶内で場所依存による品質の差があることがみられた。また結晶の種類による場所依存の品質の差も考察することが出来た。

【参考文献】

[1] Shigeki Arai et al. Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography, 60 (2004) 1032-1039

TasiRNA 生成経路で働く SDE5 の構造解析

Cloning, expression, and functional analysis of the SDE5 from *Arabidopsis thaliana*

藤井 裕史¹、吉川 学²、西野 達哉¹

1 東京理科大学大学院基礎工学研究科生物工学専攻 西野研究室

2 農業生物資源研究所 植物化学研究領域 主任研究員

RNAサイレンシングは、小分子RNAによる配列特異的なRNA分解機構で、外来因子に対する防御や遺伝子発現制御において大きな役割を担っている。植物には二次的な小分子RNAを産生し、サイレンシングシグナルを増幅する経路が存在する。Trans-acting small interfering RNA(tasiRNA)は、サイレンシング増幅機構の一つであり、mRNAの開裂による負の制御によって植物の器官形成や成長時期の決定など幅広い生命現象に関与している。tasiRNA生成過程に関与する因子としてSGS3、RDR6、SDE5、DCL4が知られている。中でもSDE5は立体構造や作用機序が未知である。そこで本研究では、SDE5の構造生物学的、生化学的解析を通じて、tasiRNA生成におけるSDE5の役割を解明することを目的とする。

まず、シロイヌナズナ(*Arabidopsis thaliana*)由来SDE5遺伝子をPCRにて増幅し、大腸菌大量発現用プラスミドベクターに組み込み、ヒスタグ融合組換えタンパク質として大量発現した。組換えSDE5はヒスタグによるアフィニティ精製およびゲルろ過クロマトグラフィーにより精製を行った。しかし、全長SDE5は37°Cで大腸菌を培養できないことやタンパク質の収量、純度が低かったことから構造解析には不相当と判断した。アミノ酸配列解析を参考に、SDE5のC末端に存在する機能/構造未知の保存されたドメインを含むSDE5C(322-490)を作成した。SDE5C(322-490)は大量に調整できることから結晶化スクリーニングを試みた。また、ドメイン構造解析のため、トリプシンによる限定分解を行い、SDS-PAGEによる分子量測定並びにZetasizerを用いた動的光散乱測定を行い、粒子形及び分子量を測定した。動的光散乱測定より、C末端には安定な16kDaのドメインが存在することが分かった。今後はこの領域の特定を行い、結晶化、構造解析を目指す。さらにはSGS3やRDR6、DCL4も含めたtasiRNA生成過程の全貌解明を目指す。

グルコースイソメラーゼ-グルコース複合体の 中性子構造解析

Neutron structure analysis of glucose isomerase - glucose complex

矢本早紀¹, 奥田夏樹², 佐々木昭雄²,
日下勝弘³, 矢野直峰³, 田中伊知朗^{3,4}

1 茨城大院理工, 2 (株)V.I.C., 3 茨城大フロンティアセンター, 4 茨城大工

グルコースイソメラーゼ(GI)は、D-グルコースと D-フルクトースの互変異性を触媒する金属酵素タンパク質である。GTIM バレル構造を持つホモ4量体で、バレルの中心に活性部位がある。この触媒反応は開環、異性化、閉環からなる多段階反応である。この反応のうち、異性化反応においてグルコースの C2 から C1 への水素移動が伴うと考えられている。反応機構解明に関する多くの報告がなされているが、詳細は不明である。そこで本研究では、重水緩衝液中で GI、D-グルコース、Mg の3成分複合体結晶を作製し、X 線・中性子結晶構造解析により、反応機構を解明することを目的とした。

GI タンパク質は Hampton Research の HR7-102(*Streptomyces rubiginosus* 由来)を購入した。結晶化は5~45%(w/v)の硫酸アンモニウムを用いて行った(pD7.7)。金属 Mg とリガンドとなる D-グルコースはソーキングによって結晶へ導入し、3成分複合体結晶を準備した。なお、結晶化からソーキングはすべて重水中で行った。室温中性子回折データは J-PARC MLF BL03 iBIX で収集した。その後、同一結晶を用いて PF-BL5A にて室温 X 線回折データを収集した。中性子および X 線回折データは STARGazer および HKL2000 でそれぞれデータ処理した。

中性子、X 線、それぞれ 2.00 Å、1.39 Å の分解能でデータセットを得た。この2つのデータを用いて X 線・中性子同時精密化を行った。精密化は Phenix、モデル構築は Coot を用いた。構造解析の結果、活性部位には2つのマグネシウムと糖が結合していることがわかったほか、糖は環状および直鎖両方の形態をとっていることが、X 線も含め構造学的には初めて観察された。また、中性子散乱長密度から、活性部位の2つの重要なヒスチジンは、それぞれの局所環境条件に従って異なるプロトネーション状態をとることがわかった。構造の詳細な議論はポスター発表で行う。

GTP センサーPI5P4K の進化的解析へ向けた培養条件の検討

Investigation of culture conditions for evolutionary analysis of GTP sensor, PI5P4K

降旗 大岳^{1,2}、原田 彩佳²、中川 草³、竹内 恒⁴、

佐々木 敦朗⁵、千田俊哉^{1,2}

1. 総研大 物構専攻、2. KEK-PF, SBRC、3. 東海大 医学部、
4. 産総研、5. シンシナティ大

生体のエネルギー通貨である ATP (Adenosine triphosphate)は、状況に応じて、分子内の3つのリン酸基を1つずつ放出してエネルギーを供給する。ATP とは分子内の塩基が異なる GTP(Guanosine triphosphate)はタンパク質合成に用いられるエネルギー分子で、細胞増殖に必須の分子である。我々は、脂質キナーゼ PI5P4K β が細胞内 GTP 濃度に応じて反応する GTP センサーであることを見出した(1)。PI5P4K はキナーゼでありながら GTP を優先的に用いる特異な性質を有し、細胞内 GTP 濃度に応じて、脂質2次メッセンジャーPI(5)P の量を変化させた。また、PI5P4K β の GTP センサー活性はがん細胞の増殖にも関与していることが明らかになった。我々は、GTP センサーの進化に興味をもち、その由来を解析してきた。興味深いことに、PI5P4K は菌類には存在せず動物の祖先種と菌類が分岐した後に新たに獲得されていることがわかった。

そこで我々は、現存する進化的に古い生物由来の PI5P4K の GTP 感知能を生化学的、構造生物学的に解析することを目的とし、進化上ポイントとなる古生物として後生動物の中から、センモウヒラムシ(平板動物)、ナメクジウオ、ホヤの3種を選択した。

結晶構造解析に必要な大量の PI5P4K を精製するために T7 プロモーターを用いて大腸菌 BL21(DE3)による *PI5P4K* の発現を試みた。本発表では、培養条件の検討(培養温度:20°C、30°C、37°C、IPTG 濃度:0.1, 0.6 mM、培養時:5時間、1晩の12条件)で実施したのでその結果を中心に報告する。

Reference

Sumita, K. (2016), The lipid kinase PI5P4K β is an intracellular GTP sensor for metabolism and tumorigenesis, *Mol Cell*, 61(2): 187-198.

ヒトカゼインキナーゼ II の触媒活性に係わる 新たな水素結合ネットワークの発見

Discovery of new hydrogen bonding network responsible for catalytic activity of human casein kinase II

柴崎千枝¹、清水瑠美¹、新井栄揮¹、安達基泰¹、黒木良太²

¹ QST (量研機構)、² JAEA (原子力機構)

カゼインキナーゼ II (CK2)は、細胞に広く存在するセリン/スレオニンキナーゼであり、細胞周期の進行や細胞の生存・増殖に関与することが知られている。また CK2 の過剰な発現と、発癌や癌転移との関係が指摘されていることから、CK2 は創薬標的タンパク質の一つとなっている。我々は、CK2 の触媒反応に係わる水素結合ネットワークの解明、そして阻害剤開発に有効な水素・水和構造に関する立体構造的知見を得ることを目的として、野生型 CK2 の大型結晶作製および中性子線回折実験、CK2 変異体の X 線回折実験および活性測定を実施した。

試料調製は、野生型 CK2 (触媒サブユニットのみ)を大腸菌発現系を用いて生産し、カラムクロマトグラフィーによって精製した。中性子回折実験用の大型結晶作製においては、約 40 mg/mL に濃縮したタンパク質試料に種結晶を加えるマクロシーディング法によって、約 2 mm³の大型結晶を得ることができた。取得した結晶を、重水溶媒に対して透析処理した後、中性子回折実験(FRMII BioDiff、100 K)を行い、1.90 Å の分解能でフルデータを取得することに成功した。また、同じ結晶を用いて X 線回折実験(BL-5A、分解能 1.10 Å)を実施し、X 線・中性子線同時精密化を行った。その結果、タンパク質内部(触媒残基)からタンパク質外部(溶媒側)へ通じる新たな水素結合ネットワークが存在することが明らかになった。その中で水素結合リレーの一部を形成している His148 は、セリン/スレオニンキナーゼ間で高く保存されている。His148 を Ala、Ser、Asn に置換した変異体を作製し、結晶化および X 線回折実験(NW-12A)を実施し、それぞれ、1.20 Å、1.50 Å、1.65 Å 分解能でデータを得た。さらに、CK2 のキナーゼ活性を測定したところ、変異体は野生型に比べ約 50%活性が低下した。以上の結果は、明らかにした水素結合ネットワークが、CK2 の酵素反応に重要な役割を担うことを示している。今回の発見は、新たな阻害機構をもつ抗がん剤の開発に貢献するものと期待できる。

Slx1-Slx4 複合体と Mus81-Eme1 複合体の構造機能解析 Structural and Mechanistic Analysis of Slx1-Slx4 and Mus81-Eme1

白濱辰也、西野達哉

東京理科大学基礎工学部生物工学科 西野研究室

細胞は、DNA ポリメラーゼによる複製エラーや放射線などの環境要因によって DNA 損傷にさらされている。このような損傷 DNA は様々な DNA 修復機構によって修復され、ゲノムの統合性が維持されている。DNA 修復機構の一つである相同組み換え修復では、修復過程の DNA はホリデイジャンクションやフォーク構造、フラップ構造などの中間体を形成する。Slx1-Slx4 複合体と Mus81-Eme1 複合体は、このような中間体の切断に必要なタンパク質である。さらに Slx4 は他の DNA 修復タンパク質の足場として機能することも知られている。特に G2/M 期においては Slx1、Mus81、Eme1 と安定複合体を形成する事が知られている。Slx1-Slx4 と Mus81-Eme1 は、エンドヌクレアーゼ活性を持っており、相互作用によって活性化される。Slx1-Slx4 複合体と Mus81-Eme1 複合体の構造と機能は一部報告されているものの、それぞれがどのように相互作用し、機能するかは未解明な部分も多い。我々はこの機構解明を目指して好熱性真菌由来 Slx1-Slx4 と Mus81-Eme1 複合体の生化学解析、立体構造解析を行っている。

まず cDNA ライブラリーから Mus81、Eme1、Slx1、Slx4 の全長配列のクローニングを行った。これまでに Mus81、Eme1 の全長配列のクローニングに成功し、各単量体でのタンパク発現を試みている。今後は、単独の発現条件検討を行うとともに、Mus81/Eme1 共発現コンストラクトを作製して、Mus81-Eme1 の生化学、構造解析を目指す。Slx1 と Slx4 は、現在クローニング中である。こちらにも Mus81/Eme1 複合体と同様に、単独での発現を試すとともに、共発現コンストラクトを作製し、生化学的解析、立体構造解析を行う。最終的には、Slx1-Slx4 と Mus81-Eme1 の複合体がどのように相互作用し、基質 DNA の認識や切断を制御しているのかを原子レベルで解明する予定である。

新規リン酸化酵素におけるピロリン酸特異的な 供与体認識機構

Mechanism of the pyrophosphate-specific recognition in a novel kinase

永田隆平¹、藤橋雅宏¹、佐藤喬章²、跡見晴幸²、三木邦夫¹

1 京大院理、2 京大院工

リン酸化酵素は、リン酸基供与体から受容体へのリン酸基の受け渡しを触媒する酵素である。ほとんどのリン酸化酵素は、リン酸基供与体として ATP を用いるが、まれにピロリン酸 (PPi) を供与体とする酵素も存在する。既に同定されている PPi 依存性リン酸化酵素は 3 種類のみで、さらに PPi の認識機構も未解明である。本研究では、最近我々が同定した新規の PPi 依存性リン酸化酵素 (PPi-InsK) の結晶構造から、その PPi 認識機構を明らかにした。また、判明した PPi 特異的な認識に重要な残基を目印にして、新たな PPi 依存性酵素の探索を行った。

PPi-InsK は、ATP 依存性のイノシトールリン酸化酵素 (ATP-InsK)¹ とよく似た立体構造をもつ酵素として見つかった。本酵素は、ATP-InsK がイノシトールを認識する 5 残基を有していたが、ATP 結合部位の一部は嵩高い残基によって塞がれていた。そこで、いくつかの供与体を用いて PPi-InsK の活性を調べ、本酵素が ATP や ADP でなく PPi を用いてイノシトールをリン酸化することを見出した。

次に、PPi-InsK と PPi 類似体とイノシトールとの三者複合体の結晶構造を分解能 1.70 Å で決定し、PPi 類似体の代わりに硫酸イオンが結合した構造を分解能 1.47 Å で決定した。2 つの構造から本酵素の PPi 結合様式が明らかになった。PPi 認識に関わる残基のうち塩基性 3 残基は、ATP-InsK では異なるアミノ酸になっていた。さらに、PPi-InsK や ATP-InsK が属するリボキナーゼファミリーにおける ATP や ADP 依存性の酵素でも保存されておらず、この 3 残基は PPi-InsK に特徴的な残基であることが判明した。

PPi-InsK において ATP 結合部位を埋めていた残基と PPi 認識に特徴的な残基を目印にして、新たな PPi 依存性酵素を BLAST サーチによって探した。その結果、目印の残基を有する酵素が 50 個見つかった。このうちいくつかの酵素についてリン酸化活性を測定し、ATP や ADP ではなく PPi を特異的に供与体として利用することを確認した。

[1] R. Nagata, *et al. Biochemistry* **54**, 3494–503 (2015)

Photon Factory BL-17A における MR-Native SAD データ 収集条件とパイプラインの検討

○小祝 孝太郎¹・山田 悠介¹・湯本 史明¹・千田 俊哉¹
(¹ 高エネ機構物構研 PF)

近年、変異体の結晶構造解析や網羅的な低分子化合物との複合体構造解析が構造生物学研究に浸透しつつあり、結晶構造をより迅速に決定することが求められるようになってきている。そのために多くの放射光施設では、高度に自動化された測定・解析システムを構築し、ハイスループットで結晶構造を決定する技術開発が進められている。

こうした X 線結晶構造解析のハイスループット化に対して、MR-Native SAD 法による位相決定が有効な手段と考えられる。Native SAD 法は、標的タンパク質結晶中の硫黄原子に由来する異常分散シグナルを利用しているため、重原子誘導体を作成する必要がなく、新規のタンパク質構造の決定が可能である。MR-Native SAD 法は、分子置換法と Native SAD 法を組み合わせることで位相を決定する手法であり、分子置換法を用いても鑄型によるモデルバイアスがない電子密度を計算し、モデルを自動構築することが可能であるため、効率の良い自動結晶構造決定に有効である。しかしながら、硫黄原子に由来する異常分散のシグナル強度は、重金属原子等に由来する異常分散シグナル強度より非常に弱く、精度よくデータを収集することが求められる。

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-1A では、約 3 Å までの長波長のビームとヘリウムチャンバーを用いることで、高度に Native SAD データを収集する環境が整えられている。一方で、BL-17A においては、約 2 Å まで長波長ビームと大型の検出器を用いることで Native SAD データ収集は可能であるが、MR-Native SAD に適したデータの収集条件等は検討されていなかった。

今回我々は BL-17A における MR-Native SAD データの収集法の検討を行った。露光時間、振動角、冗長度を検討項目とし、それぞれの条件によって得られた回折データを XDS によって処理し、異常分散シグナルを SigAno で、放射線損傷によるデータの精度の低下を ISa で判断した。また、MR-Native SAD 法によって構造解析を行い、figure of merit, Rwork/Rfree, 自動構築されたアミノ酸残基数によって評価を行った。

また、本発表では、得られたデータをもとに既報の MR-Native SAD 法のパイプラインを比較検討し、有用な解析方法について議論を行う。

良質なタンパク質結晶と回折データを得るための工夫

A comprehensive strategy to obtain high quality crystals & diffraction data

千田美紀、千田俊哉

高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター

最近では Uni-puck などのカセットを用いて予め結晶を凍結し、ロボットで結晶をマウントして回折データ収集を行うケースが多くなってきた。10 年ほど前までは結晶化プレートをビームラインに持ち込んで手動で結晶をマウントしデータ収集を行いながらソーキング条件を最適化することも多かったが、ロボットを用いた測定が主流となった現在では各々の結晶の持つ回折能を最大限に引き出し、効率的に良いデータを収集するために昔とは異なる工夫が必要になってきた。凍結した結晶は元には戻せず条件をその場で変えられないため、クライオプロテクタントや化合物などへのソーキング条件のスクリーニングを行う場合にはソーキング条件にバリエーションを持たせて結晶を用意すべきである。グリセロールなどの最も一般的なクライオプロテクタントを用いて目標とする分解能までの回折が得られない場合には 10-20 種類程度のクライオプロテクタントから各々のタンパク質結晶に最適なものを探索し、時には良いものを組み合わせて用いることが有効である。また、良いデータを収集するには結晶を凍結する段階での結晶のハンドリング（ループの選択、すくい方、ループに触れないように中央にのせる等）に細心の注意を払う必要がある。本発表では、結晶をハンドリングする際に注意している点とあわせてクライオプロテクタントへのソーキング条件を最適化することで結晶の質を大きく改善し結晶構造解析に成功したいくつかの実例についても紹介したい。

References

1. M. Senda & T. Senda (2016) Screening of cryoprotectants and the multistep soaking method. *Advanced methods in Structural Biology*. Springer, pp.139–152.
2. M. Senda *et al.*, Use of multiple cryoprotectants to improve diffraction quality for protein crystals. (2016) *Crystal growth & Design* 16, 1565–1571.
3. K. Sumita *et al.* The Lipid Kinase PI5P4K β is an Intracellular GTP Sensor for Metabolism and Tumorigenesis. (2016) *Molecular Cell* 61, 1–12.
4. Hayashi, T. *et al.* (2012). Tertiary structure and functional analysis of the *Helicobacter pylori* CagA oncoprotein. *Cell Host and Microbe*. 12, 20-33.

好熱性 DNA ポリメラーゼ β サブユニットの構造解析

Structural analysis of thermophilic DNA polymerase β subunit

中林開人、西野達哉

東京理科大学基礎工学部生物工学科 西野研究室

DNA ポリメラーゼ β サブユニットはすべての生物で保存されているリング状のタンパク質で DNA ポリメラーゼの伸長反応を促進するとともに、DNA リガーゼ、DNA ヌクレアーゼ、DNA 修復酵素など様々な DNA 結合タンパク質の足場として機能する。DNA クランプと相互作用するタンパク質には PIP(PCNA interaction peptide)モチーフが存在し、特異的に結合する。我々は DNA 複製修復機構解明や DNA 複製装置を利用した新規蛋白質デザインを目指して、好熱性細菌由来の DNA ポリメラーゼ β サブユニットの構造解析を行っている。

好熱性細菌の DNA ポリメラーゼ β サブユニット遺伝子をクローニングし、大腸菌にて組換え蛋白質を大量発現した。精製した DNA ポリメラーゼ β サブユニット蛋白質を結晶化し、結晶を得ることに成功した。BL-1Aにて結晶に X 線を照射したところ、良好な回折データを取得できた。分子置換法により位相を決定し、リング状の DNA ポリメラーゼ β サブユニットの電子密度が確認できた。現在は精度の高いデータを取得するため、結晶化条件およびクライオ条件の最適化を行っている。

使用ステーション/ビームライン(12ポイント・右寄せ)

好熱性真菌由来 GST を用いた クローニング/発現精製ベクターの作成 Construction of thermophilic fungal GST expression vector

上野未恵、西野達哉

東京理科大学基礎工学部生物工学科 西野研究室

組換えタンパク質の発現や精製には、融合タンパク質タグがよく利用されている。日本住血吸虫由来 (Schistosoma japonicum) の Glutathione-S-Transferase (GST) は一般的に利用されているタグの 1 つである。GST は組換えタンパク質発現量の増大とともに親和性をもつ基質のグルタチオンを用いて分離することが可能である。一方、タンパク質の安定性においては日本住血由来の GST は MBP などのタンパク質と比べて熱安定性が低い。我々は熱安定性の高い好熱性真菌由来の GST を用いて、クローニングベクターの作成を目指している。

まず好熱性真菌 (Chaetomium thermophilus) の GST 遺伝子 (CthGST) を cDNA ライブラリーよりクローニングし、発現用プラスミドを作成した。現在は、CthGST の発現条件を検討している。今後は CthGST のグルタチオン結合および熱耐性について評価予定である。

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素の反応中心における 電荷反発の解析

Analysis of charge repulsion at the reaction center of orotidine 5'-monophosphate decarboxylase

岩原卓哉¹, 藤橋雅宏¹, Emil F. Pai^{2,3}, Lakshmi P. Kotra^{2,4}, 三木邦夫¹
(¹京大院理・²トロント大・³オンタリオ癌研究所・⁴トロント総合研究所)

オロチジナーリン酸脱炭酸酵素 (ODCase) は、オロチジナーリン酸 (OMP、図 1 で R=COOH) の脱炭酸反応を 10^{17} 倍にも加速する酵素であり、世界で最も効率的な酵素の一つとして知られている。これまでの研究で、この 10^{17} 倍という非常に高い反応加速倍率は、ODCase が他の酵素でもよく見られる遷移状態安定化に加え基質の歪みを利用することで実現できていることが示されている[†]。そこで今回、基質の歪みに影響を及ぼすような負電荷反発が、酵素活性中心 (Asp70) と基質 OMP の C6 位に位置するカルボキシ基との間に存在するかどうかを確かめるために、基質アナログ BMP (図 1 で R=OH) と ODCase の複合体について超高分解能の結晶構造解析を試みた。OMP の C6 位に結合するカルボキシ基 (図 1 の R=COOH) は、BMP の C6 位に結合するヒドロキシ基 (図 1 の R=OH) と比べて pKa が低く、脱プロトン化しやすい。また、この OMP のカルボキシ基と BMP のヒドロキシ基は同等の位置に存在し、Asp70 と相互作用することが知られている。よって、図 2 に示す複合体構造中で Asp70 と BMP の両方が脱プロトン化していることを確認できれば、Asp70 と OMP 間にも同様の負電荷反発が存在することが明らかになる。これまでに 0.99 Å 分解能のデータを取得している。このデータを精密化して得られた ODCase-BMP 複合体構造、特に反応中心周辺に重点を置いて報告する。

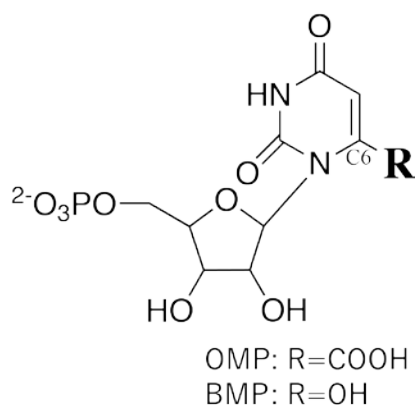


図 1. 基質の化学構造

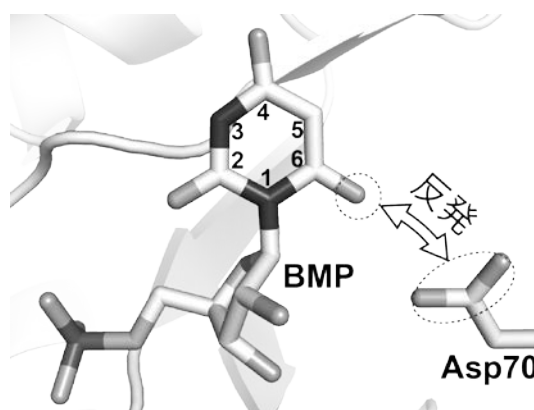


図 2. 複合体の活性中心部位

[†]Fujihashi, M. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (2013) 135, 17432–43

Native SAD データ収集における試料結晶加工システムの導入

Native SAD data collection with laser fabricated sample crystals

松垣直宏¹、山田悠介¹、原田彩佳¹、平木雅彦²、千田美紀¹、千田俊哉¹

¹KEK-PF 構造生物学研究センター、²KEK 機械工学センター

Native SAD (Single Anomalous Dispersion) 法は、試料中のタンパク質に自然に含まれている軽原子の異常分散シグナルを利用して位相決定を行う結晶構造解析の手法である。試料への重原子導入を省けることによる解析の高速化、重原子導入自体が困難なタンパク質の構造解析等が期待される。しかし、イオウやリンなど軽原子からの微弱な異常散乱シグナルを精度よく測定するための低エネルギー X 線回折実験には多くの困難がある。

KEK-PF BL-1A ビームラインでは、高輝度の低エネルギー X 線 (3.7 - 4.6 keV) を利用した回折実験を目的として設計された。試料から検出器までのビーム経路の空気を完全にヘリウムに置換することで、測定上の問題の一つであるバックグラウンドノイズの低減を実現した。一方で、試料自体の X 線吸収に起因する回折データの系統誤差は、正確に補正することが困難で依然として Native SAD 法の成功を妨げている。我々はレーザー加工システム (理研・播磨研究所) により試料結晶を球状に加工することで、この問題を解決できる可能性を見出した。加工システムは今年度中に理研・播磨研究所から KEK-PF に移設され、より積極的な利用が可能となる。本発表では、レーザーシステムのユーザー解放等、今後の予定について述べる。その他、サンプルチェンジャーデュワーの高度化、極低温 (20K 近傍) 下での回折実験環境の実現等、ビームラインのアップデート予定についても合わせて報告する。

タンパク質 X 線結晶構造解析ビームラインにおける全自動測定を用いた新しい利用制度

New beamline application scheme with fully automated data collection on macromolecular crystallography beamlines

山田悠介^{1,2}、篠田晃^{1,4}、平木雅彦^{2,3}、引田理英^{1,2}、
松垣直宏^{1,2}、千田俊哉^{1,2}

¹高エネ機構 物構研 フォトンファクトリー

²総研大 高エネルギー加速器研究科

³高エネ機構 共通 機械工学センター

⁴ポールシェラー研究所

タンパク質 X 線結晶構造解析ビームラインでは回折データ測定の全自動化を進めている。これまで、試料の素性が実験前から良く分かっている創薬研究をターゲットとした全自動測定システムを開発し、主に多量のサンプルからの回折データ収集を必要とする製薬企業を中心に利用されてきた。しかしながら、一般的なデータ測定には不十分な部分が多く、ビームラインでの回折データ測定の全自動化を目指すには多くの改良が必要である。とくに結晶試料を X 線照射位置に位置合わせを行うセンタリングの過程において既存の全自動システムではループ形状のみを認識するループセンタリングと、200 μm 角程度の比較的大きなサイズのビームとを組み合わせることで実現させてきたが、本来は結晶そのものを認識しセンタリングする必要がある。特に結晶に比べて小さなサイズのビームを利用する場合には、このような結晶のセンタリングが必須である。そこで筆者らはループの 3 次元形状認識と X 線センタリングを導入した新たな全自動測定システム (SIROCC) を開発した。

SIROCC ではループの 3 次元形状認識をすることで、市販されている多種多様な形状をしたループのほとんどでループを認識することが可能である。そして、その認識されたループ領域全体を X 線でスキャンして、回折点を多く生じる部分を特定することで結晶位置を特定することが可能である。

SIROCC は現在も開発が続けられている一方で 2016 年秋より一部ユーザーの協力を得てコミショニングを開始し、2018 年春を目標に一般ユーザーの実験にも適応する。また、この SIROCC を用いた新しいビームライン利用制度を開始する。

ブルー銅タンパク質シュウドアズリン Met16Tyr 変異体 の X 線結晶構造解析

X-ray Crystallographic Analysis of Met16Tyr Variant of a Blue Copper Protein, Pseudoazurin.

齋藤喜之、山口峻英、高妻孝光
茨城大学大学院 量子線科学専攻

Achromobacter cycloclastes 由来のシュウドアズリンは脱窒過程において、亜硝酸還元酵素と亜酸化窒素還元酵素への電子供与体として機能している。活性中心は、銅(II)イオンに His40、His81、Cys78、Met86 が配位した歪んだ四面体構造をとっている。これまでに、活性中心近傍に存在し、配位に関与していない Met16 が His81 との弱い相互作用を通して、シュウドアズリンの構造と電子状態を調節していることを報告してきた[1,2]。本研究では、His81 とフェノール環との相互作用の詳細を知るために Met16 をチロシンに置換した Met16Tyr 変異体の X 線結晶構造解析を行った。

pH 8.5 で作成した Met16Tyr 変異体の結晶の空間群は $P2_1$ 、分解能 1.46 Å であった。非対称単位中に 2 分子が存在していた。両者の全体構造は野生型と大きな変化はなく、Chain A の活性中心の Cu(II) と配位原子間の結合距離は Cu-N(His40) = 2.09 Å、Cu-S(Cys78) = 2.21 Å、Cu-N(His81) = 2.13 Å、Cu-S(Met86) = 2.55 Å であり、Chain B では、Cu-N(His40) = 2.01 Å、Cu-S(Cys78) = 2.21 Å、Cu-N(His81) = 2.09 Å、Cu-S(Met86) = 2.84 Å であった。このことから、Chain A は Rhombic 型、Chain B は Axial 型に近い構造をとっていることが明らかになった。また、変異を導入した Tyr16 残基のフェノール環と His81 残基のイミダゾール環の 2 面角は、Chain A では -10.75° 、Chain B では 3.92° であり、ほぼ平行な位置関係になっていることが明らかとなった。また、His81 のイミダゾール環と Tyr16 のフェノール環との距離は、Chain A では 3.43 Å、Chain B では 3.65 Å であり、いずれも π - π 相互作用が可能な距離と角度に位置していることが判明した(図 1)。

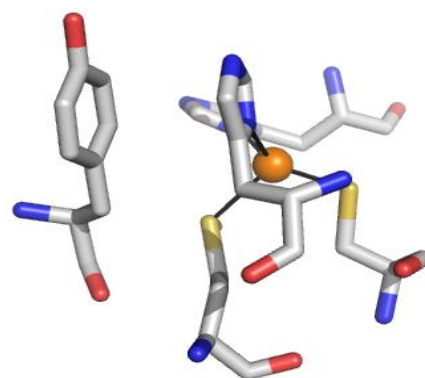


図 1. Met16Tyr 変異体の活性中心とその近傍の構造

- 1) T. Kohzuma, *et al. J. Biol. Inorg. Chem.*, **2010**, 104, 250–260.
- 2) T. Kohzuma, *et al. RSC Adv.*, **2016**, 6, 88358–88365.

ブルー銅タンパク質シュウドアズリンの Met16Ali 変異体の X 線結晶構造解析

X-ray crystal structure analysis of Met16Ali variant of Pseudoazurin of Blue copper protein

酒井千尋¹、平岡万里菜²、山口峻英¹、高妻孝光¹

1-茨城大院量子線科学専攻、2-茨城大理学部

シュウドアズリンは、脱窒菌において亜硝酸還元酵素と亜酸化窒素還元酵素への電子伝達体として機能している。活性中心に存在する Cu(II)イオンには Cys78、Met86、His40、His81 が配位し、歪んだ四面体型構造をとっており、近年、Axial/Rhombic の二重構造性を有することが明らかとなった。His81 残基近傍には、配位に関与しない Met16 残基が存在し、弱い相互作用を通して活性中心の電子状態を制御している。Met16 を他のアミノ酸に置換することにより Axial/Rhombic 成分の割合が変化する[1]。Met16 を脂肪族アミノ酸である Ile、Val に置換すると、Axial/Rhombic 成分は、ほぼ 100% Rhombic 型へと転移する[2]。

本研究では、活性中心近傍の Met16 残基を脂肪族アミノ酸である Ile、Leu、Val に置換した Met16Ali 変異体を作成し、主として構造上の変化に関する研究を行った。

Met16Leu PAz の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリー法によって調べたところ、準可逆的な挙動を示した。pH 7.0 での Met16Leu PAz の酸化還元電位は、296 mV vs.NHE であり WT PAz(260 mV vs.NHE)よりも 36 mV 高くなっていることが明らかとなった。Met16Ali 変異体と亜硝酸還元酵素との電子移動反応速度は、WT PAz が $2.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるのに対して Met16Val PAz は $1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、Met16Ile PAz は $7.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、Met16Leu PAz は $7.5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、Met16Ali 変異体と亜硝酸還元酵素との電子移動反応速度は酸化還元電位の高い変異体の方が遅くなること示唆された。Met16Leu 変異体では酸化型 pH 7.5 の結晶で 1.18 Å 分解能の回折データが得られ、Met16Ile 変異体では酸化型 pH 7.5 の結晶で 1.00 Å 分解能の回折データが得られ、Met16Val 変異体では酸化型 pH 8.5 の結晶で 1.32 Å 分解能の回折データが得られ現在精密化を進めている。

【参考文献】

1. Fitzpatrick, M. B. *et al.* *J. Inorg. Biochem.*(2010),104,250-260.
2. Abdelhamid, R. F. *et al.* *J. Biol. Inorg. Chem.*,12,165-173 (2007).

ブルー銅タンパク質シュウドアズリン Thr36His 変異体の X 線結晶構造解析 X-ray Crystal Structure Analysis of a Blue Copper Protein, Pseudoazurin, Thr36His Variant

赤倉萌、大下宏美、山口峻英、庄村康人、高妻孝光
茨城大学大学院理工学研究科量子線化学専攻

ブルー銅タンパク質シュウドアズリン (PAz) の活性中心は、Cu(II) イオンに Front-Loop 上に存在する Cys78、His81、Met86、Back-Loop 上に存在する His40 が配位した、歪んだ四面体構造を形成している。Back-Loop に関する研究では、酸化型 PAz において、Thr36 の OH 基と水素結合を形成する His6 の電子伝達経路としての役割が示唆されてきた。この水素結合を切断し、正電荷をもたせた Thr36Lys 変異体では、酸化還元電位が大きく正にシフトすることがこれまでに報告されている。本研究では、Thr36 を His に置換し、His のプロトン化／脱プロトン化が構造と性質に及ぼす影響について、主として X 線結晶構造解析法を用いて検討を行った。

X 線結晶構造解析の結果、中性条件下酸化型及び還元型の結晶の晶系、空間群はともに単斜晶、 $P2_1$ であり、分解能は酸化型では 1.70 Å、還元型では 1.66 Å であった。また、どちらも単位格子中に 2 分子が存在した。36 位周辺構造の検討を行ったところ、酸化型 Chain A では、N(His36)-N(His6)間で水分子を介した相互作用が存在し、Chain B では 3.31 Å の距離で直接相互作用が働いていると考えられ、Wild Type に存在する N(His36)-N(His6)間の水素結合が再現されていると考えられた。また、N(His6)-O(Glu4)の距離は Chain A では 3.22 Å、Chain B では 3.09 Å となり、両分子において Wild Type 還元型のみが存在する His6 と Glu4 の間の水素結合が形成されていると考えられた。還元型 Thr36His においては、両分子ともに His36 と His6 間に大きな余剰電子密度が存在した (図1)。これは、活性中心とは異なる Cu(I)イオンが入り込み、His36 と His6 のイミダゾール N 原子が直線二配位をしているのではないかと考えられる。また、N(His6)-O(Glu4)の距離は Chain A では 2.68 Å、Chain B では 2.70 Å となり、Wild Type 還元型構造に存在する水素結合が存在していると考えられる。

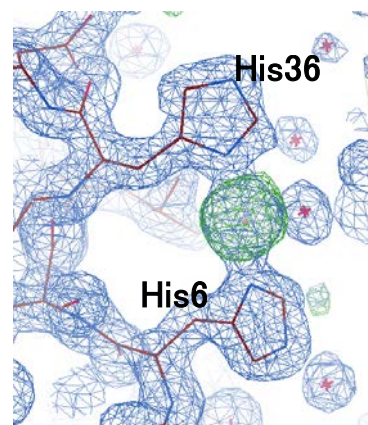


図1 還元型 Thr36His の His36 と His6 間に存在する電子余剰密度

哺乳類細胞発現系による Fukutin-related protein (FKRP)の 大量精製と結晶構造決定

Purification and crystal structure determination of Fukutin-related protein (FKRP)

桑原直之¹、萬谷博²、今江理恵子¹、遠藤玉夫²、千田俊哉¹、加藤龍一¹
1 KEK, IMSS, SBRC、2 都健康長寿医療センター研

α ジストログリカン(α DG)は細胞表面に局在する糖タンパク質であり、ラミニンなどの細胞外マトリックス局在タンパク質との相互作用に直接関与している。この相互作用には *O*-Man 型糖鎖のうち、GalNAc- β 1,3-GlcNAc- β 1,4-Man(-6-phospho)-Thr (core M3 糖鎖)を出発点とした Xly-GlcA の繰り返し構造がラミニンと直接相互作用することが知られており、その糖鎖修飾不全は先天性筋ジストロフィーを引き起こす。近年の研究により、糖転移酵素 Fukutin 及び Fukutin-related protein(FKRP)が Core M3 糖鎖にリン酸化リビトールを付加することが分かった。このことは哺乳類がリン酸リビトールを利用する初めての報告であり、リビトール含有糖鎖の意義を調べる上で注目されている。本研究では Fukutin-related protein (FKRP)に注目し、この新規な糖転移機構の解析および疾患との相関解析を進めている。本発表では、HEK293S GnT-株を用いた FKRP 安定発現株の取得による FKRP 大量精製系の確立を行い、さらに Ba を用いた SAD 法により位相決定を行うことで、結晶構造を明らかにしたことを報告する。

これまで FKRP を大腸菌発現系による発現・精製を試みられてきたが、正しくフォールドした FKRP を精製することができていなかった。そこで、我々は哺乳類細胞発現系を用いることで、FKRP の大量精製を行った。発現ベクターとして、分泌型 FKRP を発現させ、薬剤耐性マーカーをバイシストロニックに発現させることで、FKRP 安定発現株を作成することができた。

この安定発現株から精製した分泌型 FKRP を結晶化し、波長 1.9 Å で測定することで、Ba のアノーマラスシグナルを利用した SAD 法による位相決定を行った。糖転移酵素に限らず、転移酵素は補因子として、二価の金属イオンを必要とする場合がある。そのため、活性中心に Ba²⁺を配位させることが可能であり、実験的位相決定に有用であることを示した。

狂犬病ウイルス P 蛋白質変異体の結晶および機能解析 Crystal structure and functional analyses of Rabies virus P protein mutants

野間井智¹, 蔣欣欣¹, 永野悠馬¹, 杉山葵², 姚閔², Paul Gooley³,
Gregory Moseley⁴, 前仲勝実¹, 尾瀬農之^{1,2}

1 北大院薬, 2 北大院生命, 3 Monash University, 4 University of Melbourne

宿主免疫応答に対して、ウイルスが積極的に対抗し免疫機構を阻害する現象は、多くのウイルスと免疫系シグナル経路の間で見出されている。中でもインターフェロン(IFN)シグナル経路は宿主免疫系における抗ウイルス反応の中心となる経路であり、しばしば Counteraction の標的となる。狂犬病ウイルス(Rabies Virus, RV)は、ラブドウイルス科リッサウイルス属に分類される(-)一本鎖 RNA ウイルスである。すべての食肉目に感染する非常に広い宿主域を持つうえ、致死性が高く、発症後の治療法はない。そのため、すべての大陸に渡って年間 55,000 人の死者を出している。

これまでの研究から、狂犬病ウイルスゲノム上の 5 つの遺伝子のうち、P 遺伝子が致死性に大きく関与することが知られる。その遺伝子産物である P タンパク質(RVP)は、共免疫沈降法、細胞内共局在観察などにより、C 末端ドメイン(CTD)を介してリン酸化 STAT1 と相互作用し、核への局在を阻害することが明らかにされている。

本研究では、RVP による STAT1 阻害機構を明らかにすることを目的とし、幾つかの RVP 変異体を作製して結晶構造解析および相互作用解析をおこなった。表面プラズモン共鳴法による RVP-CTD - STAT1 相互作用の解析を行った。Kd は 35 μ M と計算された。すなわち RVP-CTD は非リン酸化 STAT1 と弱い相互作用を持つが共免疫沈降法ではリン酸化 STAT1 との相互作用のみが検出されていることから、リン酸化 STAT1 とはより強い相互作用を持つと考えられる。また W265G 変異体ではレスポンスが有意に下がるものの、相互作用があることが解った。この結果から、W265G でも他の残基を利用して相互作用できると考えられ、RVP 野生型と W265G の STAT1 核移行阻害能の差異はこのわずかな相互作用の強さの差も影響していると考えられた。

K214A 変異体結晶構造解析をおこなったところ、野生型構造から大きなコンフォメーション変化は認められなかったが、C261 及び W265 側鎖が大きく動いていることが明らかになった。また、K214A 変異体の結晶中のパッキングは野生型では対称分子と接触してしまうため、不可能であることがわかった。また、S217 - G221 のループ構造が変化しており、C261 及び W265 の変化と相まって溶液中での物性の変化(溶解度の低下)をもたらしたと考えている。

ハブ毒筋壊死因子 Lys49-ホスホリパーゼ A₂ の構造解析 Structure analysis of Lys49-phospholipase A₂ in snake venom.

鎌田しずか¹, 松井崇¹, 小川智久¹, 鈴木淳巨², 上田直子³, 田中良和^{1,4}
¹東北大院・生命科学, ²名古屋大・工, ³崇城大学・薬, ⁴JST さきがけ

ハブ (*Protobothrops flavoviridis*) は、沖縄県や鹿児島県の南西諸島に生息するクサリヘビ科の毒ヘビの一種である。Lys49-ホスホリパーゼ A₂ (Lys49-PLA₂) はハブ毒中の筋壊死因子で、ホスホリパーゼ活性には依存せず、細胞膜に作用することで筋壊死を引き起こす。本研究では細胞膜への相互作用機構を解明することを目的に、始めに Lys49-PLA₂ のアイソザイムである BPII について、X 線結晶構造を解析した。

BPII はハブ毒液より単離精製し、0.1 M 酢酸ナトリウム pH 4.5–5.0, 0.5 M 硫酸アンモニウム, 27.5%–37.5%(w/v) PEG4000 条件で結晶化した。BPII の結晶構造は Photon Factory BL-17A にて、分解能 2.57 Å でデータセットを取得し、*Antropoides nummifer* の筋毒素 II をサーチモデルとした分子置換法により決定した。BPII は非対称単位中に 4 分子存在していた (図 1)。また、隣接分子間はカチオンに富んだ領域同士で接しており、分子間に金属イオンや分子間を繋ぐような分子の電子密度は存在せず、単量体として存在していた。

一方、精製した BPII を非還元 SDS-PAGE に供すると二量体を形成するという興味深い特性が見られた。この二量体は、加熱やトリクロロ酢酸処理、6 M Urea (非加熱) や、結晶を 1%(w/v) サンプルバッファーで溶解した変性試料においても、非還元 SDS-PAGE で二量体を形成した。これらの結果から、BPII は SDS に晒されることにより強固な二量体を形成することが示唆された。BPII の生理的機能は細胞表面のリン脂質に結合することで筋壊死を引き起こすことである。リン脂質に似た極性のヘッドと長鎖アルキル基を構成要素として持つ両親媒性分子である SDS により会合する BPII の特徴的な分子特性がどのように筋壊死活性に関与するのかを、今後、構造学的側面から考察していく。

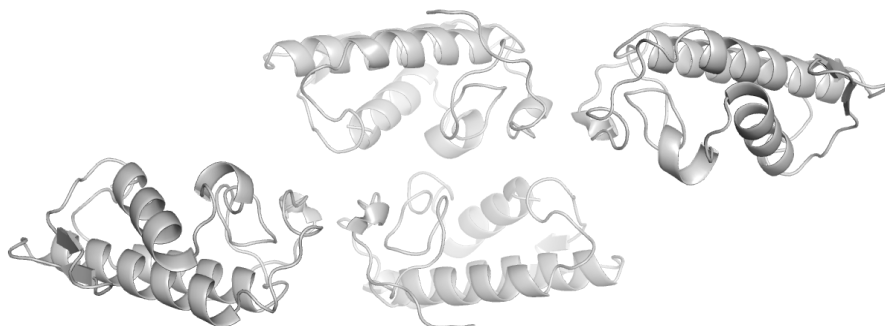


図 1. BPII の非対称単位中の 4 分子の単量体構造。

ピロリ菌 CagA タンパク質-細胞内標的分子複合体の結晶化 Crystallization of *Helicobacter pylori* CagA protein-intracellular target complex

長瀬里沙、千田美紀、千田俊哉
高エネ機構・物構研・構造生物学研究センター

ヘリコバクター・ピロリ(ピロリ菌)は世界人口の約半数が感染していると推定されるグラム陰性螺旋状桿菌で、胃がんを含む種々の胃粘膜病変を引き起こす。特に、ピロリ菌が産生する CagA タンパク質は胃がんの発症に重要な役割を果たすと考えられている。CagA は胃上皮細胞内に侵入後、Src ファミリーキナーゼによりチロシンリン酸化される。CagA はリン酸化依存的にがんタンパク質として知られる SHP2 チロシンホスファターゼと特異的に結合し、SHP2 を異常に活性化する。一方で、CagA はリン酸化非依存的に細胞極性の主要制御因子である PAR1 キナーゼと特異的に結合して酵素活性を抑制する。その結果、タイトジャンクションが破壊され、上皮細胞極性が失われる。このようにして CagA は細胞内シグナルを攪乱することにより、胃上皮細胞をがん化すると考えられている。そこで、本研究では CagA-SHP2-PAR1 からなるシグナル攪乱複合体の立体構造を解析することで、CagA による発がんメカニズムを解明することを目的とした。立体構造解析に向けたシグナル攪乱複合体の結晶化に先立ち、CagA の SHP2 結合部位および PAR1 結合部位を模したペプチド(CagA ペプチド)と SHP2 の CagA 結合部位であるタンデム SH2 ドメイン(N-SH2 および C-SH2)ならびに PAR1 の CagA 結合部位である触媒ドメインを用いて、シグナル攪乱複合体の試験管内再構成を行なった。CagA ペプチド、タンデム SH2 ドメイン、PAR1 触媒ドメインを混和してゲル濾過クロマトグラフィーを行なった結果、三者複合体の形成が認められた。続いて、この三者複合体を用いて結晶化条件の探索を行ったが、結晶は得られなかった。そこで、CagA ペプチドと N-SH2 ドメインの複合体結晶および PAR1 の触媒ドメインの結晶を用いたヘテロマイクロシーディングにより、シグナル攪乱複合体の結晶生成が誘導されるのではないかと考えた。PAR1 触媒ドメインの結晶はすでに取得していたため、まず、CagA ペプチドと N-SH2 ドメインの共結晶を作製した。次に、得られた結晶を用いて回折データを収集し、SHP2 の SH2 ドメインをサーチモデルとした分子置換法で構造決定した結果、CagA ペプチドと N-SH2 ドメインの複合体結晶であることが確認された。現在は、この CagA ペプチド-N-SH2 複合体結晶および PAR1 触媒ドメイン結晶をシードとして結晶化ドロップに添加して、シグナル攪乱複合体の結晶化条件を探索している。

AhRR-ARNT ヘテロダイマーによる AhR の転写抑制機構の構造基盤

Structural basis of the repression of AhR-mediated transcription by AhRR-ARNT heterodimer

櫻井駿也¹、清水敏之¹、大戸梅治¹

1 東京大学大学院薬学系研究科

Aryl hydrocarbon receptor (AhR)はダイオキシンなどの生体異物に応答し、解毒や代謝のための遺伝子発現を制御するリガンド依存的な転写因子である。通常細胞質に存在する AhR はリガンド結合に伴い核に移行する。そこで AhR nuclear translocator (ARNT)とヘテロダイマーを形成し、xenobiotic-responsive element (XRE)に結合して CYP1A1 などの異物代謝酵素の転写を活性化する。AhR によって発現が誘導される遺伝子の 1 つに AhR repressor (AhRR)がある。AhRR は ARNT とのヘテロダイマー化や XRE への結合、またヒストン脱アセチル化酵素などのコリプレッサーをリクルートすることで AhR の転写活性を抑制するとされている。

本研究では AhRR による AhR の転写抑制機構を構造生物学的に解明することを目的とし、転写抑制複合体である AhRR-ARNT ヘテロダイマーについて 2.4 Å の分解能で結晶構造を決定した¹⁾。AhRR-ARNT の構造は以前報告された AhR-ARNT の部分領域の構造²⁾とよく似ており、AhRR が AhR と競合的に ARNT や XRE と結合し、AhR を抑制するという最も広く受け入れられている競合モデルを支持した。さらに、同じ転写因子ファミリーのヘテロダイマー構造と比較して AhRR-ARNT ヘテロダイマーには特徴的なドメイン配置があり、これがコリプレッサーのリクルートなど競合モデル以外の転写抑制機構に関与する可能性を示唆した。これらの結果は、AhRRによるAhRの転写抑制機構を理解するための構造基盤となる。

1) Sakurai *et al.*, *J Biol Chem.*, **292**, 17609–17616 (2017)

2) Schulte *et al.*, *Structure*, **25**, 1025–1033 (2017)

WAXS と SANS を利用した糖溶液における タンパク質の構造,水和,安定性の研究

Study of Structure, Hydration and Stability of Proteins in Sugar Solution by WAXS and SANS

味戸聡志¹, 平井光博¹, 清水伸隆², 五十嵐教之², 太田昇³, 岩瀬裕希⁴

1 群馬大・院理工, 2 KEK-MLF, 3 JASRI, 4 CROSS

【研究の背景と目的】

種々の生物の細胞内では, 外部からストレスを受けると適合溶質 (compatible solute) の含蓄が生じる[1]。適合溶質とは高濃度でも細胞毒性を示さない有機化合物の総称であり, 糖類やプロリンといったアミノ酸の一部が実際に生物で利用されている。この適合溶質の一つである非還元性二糖の trehalose は, 一部の生物が行う乾眠 (cryptobiosis: 乾燥した無代謝状態) に強く関与することから盛んに研究されている[2]。

先行研究によって, trehalose がタンパク質のフォールディング促進や凝集の抑制, 酵素活性を保持することが明らかにされているが[3], タンパク質に対する直接的な作用についての知見は乏しい。そこで, タンパク質に対する糖の効果を WAXS と SANS によって直接観察しようと試みた。加えて, 熱変性や化学変性に対する糖の抑制効果の検討も行った。

【実験方法】

モデルタンパク質として myoglobin を用い, タンパク質-糖溶液の放射光 X 線広角散乱 (SR-WAXS) と中性子小角散乱 (SANS) を測定した。SANS は逆コントラストで測定を行った。また, 糖によるコントラスト変化を無視するために d-glucose と h-glucose を混合して重水と散乱長密度を一致させた。水和シェル密度の推定には CRYSON を使用した[4]。WAXS 測定では糖に trehalose, sucrose, glucose, fructose を用いた。

【結果】

SANS 測定により, glucose 30%w/w 溶液中でもタンパク質の水和シェルが保存されることが判明した。WAXS 測定により, 糖濃度 30%w/w 以下ではタンパク質水和シェルからの糖分子の排除が生じ, 高濃度では水和シェルへの浸透が部分的に起こることが判明した。また, 排除傾向は単に比べて二糖である trehalose と sucrose で強いことが分かった。タンパク質の熱変性に対しては, α 転移と多量体化の観測から変性自体よりも凝集を強く抑制することが判明した。変性剤による化学変性に対しても抑制効果を示し, sucrose に比べて trehalose でその効果が大きいことが示唆された。

[1] Paul H. Yancey. *The Journal of Experimental Biology* **208**, 2819–2830 (2005).

[2] Steffen Hengherr, et al. *FEBS Journal* **275**, 281–288 (2008).

[3] Nishant Kumar Jain, Ipsita Roy. *PROTEIN SCIENCE* **18**(1), 24–36 (2009).

[4] D. I. Svergun, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**(5), 2267–2272 (1997).

混雑環境下における α -クリスタリンのダイナミクス Dynamics of α -crystallin under crowding environment

酒巻裕介、井上倫太郎、守島健、佐藤信浩、杉山正明
京都大学原子炉実験所

生体内では、タンパク質、核酸、多糖等の構成成分が非常に高濃度に存在する高濃度環境(混雑環境)を構築している。このような混雑環境下においては排除体積効果・タンパク質同士の非特異的な相互作用などの寄与が無視できないため、希薄環境(～数 mg/mL 以下のタンパク質濃度)とは異なる構造及びダイナミクスを示すと考えられる。

水晶体はレンズとして機能するため 100～200mg/mL という高いタンパク質濃度を維持している器官であるが、水とクリスタリンと呼ばれるタンパク質によってのみ構成される非常に単純な系である。そのため、混雑環境下における蛋白質の挙動を研究する上でのモデル系として最適と考えられる。興味深いことに水晶体は上述したように非常に高いタンパク質濃度を維持しているにも関わらず、少なくとも半世紀以上はその透明性を保持している。その水晶体の透明性の維持に関与しているのが、クリスタリンの主要構成成分である α -クリスタリンのシャペロン機能である。これまで α -クリスタリンのシャペロン機能解明のために構造機能相関を調べる研究がなされたが、結晶構造が得られていないため未だ明確な結論は得られていない。我々は α -クリスタリンが明確な4次構造を持たない原因として、 α -クリスタリン分子同士のサブユニット交換によると仮定した。その考えを実験的に立証するため、重水素ラベリングを用いた中性子小角溶液散乱と無変性質量分析法の組み合わせにより α -クリスタリンのサブユニット交換の有無を希薄環境下(～1mg/mL)で調べたところ α -クリスタリン分子同士のサブユニット交換の存在が確認された。更に、そのサブユニット交換が α -クリスタリンの機能に関連している可能性を提案した [1]。しかしながら上述したようにタンパク質の生体環境下での構造及びダイナミクスを正確に理解するためには、混雑環境下におけるタンパク質の構造及びダイナミクスを調べる必要があるが、一つの手法のみを用いて取り組むには限界がある。

そこで本研究では重水素ラベリングを用いた中性子小角溶液散乱、X線小角溶液散乱、動的光散乱、分析超遠心等の様々な手法を統合的に組み合わせにより濃厚環境下における α -crystallinのダイナミクス及びその機能との相関の解明に取り組んだ。

[1] R. Inoue et al., *Sci. Rep.* 6, 29208 (2016).

SWAXS 法による糖溶液中における生体脂質リポソームの構造特性および熱安定性の研究

Study of structural properties and thermal stability of lipid liposomes in sugar solution by SWAXS method

高橋孝輔¹、平井光博¹、清水信隆²、太田昇³

¹、群馬大院・理工、²、KEK-MLF、³、JASRI

[研究の背景と目的]

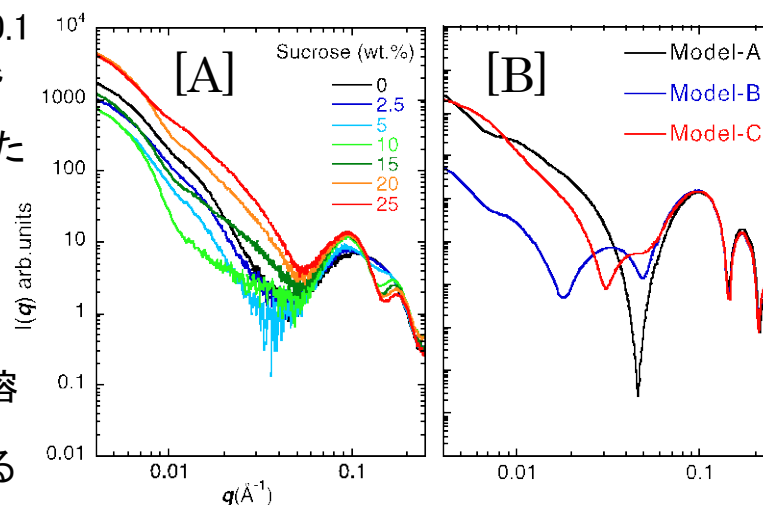
脂質二重層が単一膜小胞構造をとったものはリポソームと呼ばれ、古くから生体膜のモデルとして幅広く研究されてきた。特に近年では DDS(Drug Delivery System)として製剤の分野で様々な応用・研究がなされている。一方、糖分子は生体膜やタンパク質などの凍結・乾燥破壊に対する保護作用があることが報告されており、製薬企業でも DDS リポソームの保存溶媒として糖を用いるケースもある。しかし、実際の多くの応用・研究にも関わらず、糖による保護機能に関するナノスケールレベルでの解析や構造学的知見は乏しい。我々は、以前より小角、広角 X 線散乱実験を用いることで、分子混雑下におけるリポソームの構造特性や構造熱安定性などが解析可能であることを既に報告している¹⁾²⁾。そこで今回は、それら解析方法に従い、リン脂質の種類および脂質組成、さらに緩衝液に用いる糖の種類と濃度を変化させ調製したリポソームについて、構造特性および熱安定性について検討した。

[実験方法]

測定には、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL10C 分光器ならびに高輝度光科学研究センター SPring-8 BL40B2 分光器を用い、小角・高角 X 線散乱(SWAXS)実験を行なった。リポソームの調製方法としては、リン脂質(PC)、コレステロール(Chol)をモル分率 PC / Chol = 1/0.1 で混合した。リン脂質(PC)には DPPC および DOPC を用い、緩衝液には、10mM HEPES buffer (pH=7.0)を用いた。この脂質懸濁液は高出力超音波破碎法によって単一膜小胞(SUV)を調製した。糖溶媒は Sucrose(二糖)、Glucose(単糖)を用い、SUV・糖混合溶液がそれぞれ 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25 (wt.%)となるように混合した。

[結果]

右図[A]は DPPC/Chol=1/0.1 の SUV に Sucrose 溶液を混合した散乱曲線 $I(q)$ である。また[B]は多分散性を考慮したダブルレイヤード・ベシクルを想定した Model 散乱曲線 $I(q)$ である。[A]および[B]両者とも $q=0.18\text{\AA}^{-1}$ 近傍のピークが一致しており、この結果から SUV に Sucrose 10wt.% 溶液が添加されるとダブルレイヤード・ベシクルが生成されることが分かった。



[文献]

- 1) M. Hirai et al., J. Phys. Chem. B 2015, 119, 3398–3406.
- 2) M. Hirai et al., J. Synchrotron Rad. (2013). 20, 869–874.

ポリエチレングリコールがタンパク質の構造安定性に与える影響

The influence of polyethylene glycol on structural stability of proteins

前澤 侑吾¹・平井 光博¹
1:群馬大・院理工

【緒言】

分子混雑環境(crowding 環境)は、溶液中のタンパク質の平衡状態を変化させると考えられているが、タンパク質の構造安定性の研究の多くが希薄溶液で行われているため、依然として曖昧なままである。一方、polyethylene glycol(PEG)は、生体物質との特異的な相互作用がないため、潤滑剤・医薬製剤・化粧品などに幅広く利用されると同時に、タンパク質の結晶化や細胞融合なども使用されている。そこで、all- α タンパク質の myoglobin と α + β タンパク質の lysozyme を用いて、PEG による crowding 環境がそれらのタンパク質の構造安定性に対して及ぼす影響を放射 X 線溶液散乱法および熱測定により検討した。実験結果を 2 つの異なるモデル(選択的水和と選択的溶媒和(水和シェルの PEG 分子による置換))に基づいて議論する。

【実験方法】

ウマ骨格筋 myoglobin と卵白 lysozyme をタンパク質試料として用い、crowding 環境にするため PEG(分子量 200, 400, 600, 1000)を用いた。pH7.0 の 10mM HEPES 緩衝溶液を緩衝液(buffer)とした。タンパク質溶液と、PEG 溶液を 1:3 混合し最終的にタンパク質濃度がそれぞれ 2.0%, PEG 濃度がそれぞれ 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt% になるように調製し、これらを測定サンプルとした。また 30%PEG を混合したタンパク質溶液について昇温測定と DSC 測定を行った。

【結果・考察】

myoglobin に関しては、低 PEG 濃度では、 R_g (回転半径)値および最大直径の減少が観察され、高 PEG 濃度では、タンパク質の R_g および最大直径の増加が観察された。 R_g 値の減少はタンパク質周囲からの PEG 分子のタンパク質周辺からの選択的排除と水和シェル密度の低下を示唆し、 R_g 値の増加は排除効果のためにタンパク質間の相互作用が支配的になることを示唆している。また PEG の存在下では、熱転移温度(全構造及びヘリックス - シート転移について)が低下し、myoglobin 構造は PEG によって不安定化される。PEG の myoglobin と lysozyme に対する影響の差異については現在、解析中である。

X線小角散乱法による コラーゲンプロリン *trans*-4-水酸化酵素の構造解析 Small angle X-ray scattering analysis of collagen prolyl *trans*-4-hydroxylase

宗田善久¹、庄村康人¹

¹ 茨城大学 大学院理工学研究科

コラーゲンプロリン水酸化酵素(C-P4H)はコラーゲン前駆体ペプチド中のプロリンの水酸化を触媒する $\alpha_2\beta_2$ ヘテロ 4 量体酵素であり、その反応機構の解明は新規人口コラーゲンの開発に繋がるのが期待されるが、そのためには同酵素の立体構造情報が不可欠である。これまでに、 α サブユニットの一部と β サブユニット単体の結晶構造は報告されているが、活性部位周辺や複合体全体の立体構造は明らかにされていない。また、ヒト由来 $\alpha_2\beta_2$ ヘテロ 4 量体の大腸菌を用いた共発現系の構築は先行研究で報告されているが、純度と収率が低いために結晶化には至っていない。そこで我々は、精製標品の会合状態および結晶化に繋げる有力な情報を得るために、X線小角散乱(SAXS)法による溶液構造の解析を行った。

標的タンパク質の産生には小胞体局在タンパク質発現系用大腸菌を使用した。LB培地を用いて、空気を供給しながら培養を行い、 α および β サブユニットをAnhydrotetracyclineおよびIPTGでそれぞれ発現誘導した。超音波による菌体破碎後の上清をStrep-Tactinアフィニティーカラム、陰イオン交換カラム、およびゲルろ過カラムによって精製した。ゲルろ過クロマトグラフィーでは2つのピークが見られ、それぞれの画分についてSAXS測定を行った。その結果、後半ピークの画分はX線に対して非常に感受性が高く、照射後すみやかに凝集の傾向が確認された。また、前半ピークの画分は複数の成分を含むことがKratkyプロットにより示唆され、これは後半ピークの成分が平衡移動により生成したためと考えられる。一方、動径分布関数より算出された分子量はアミノ酸配列から得られたC-P4Hの計算分子量と良好な一致を示した。また、*ab initio*モデリングの結果と既に報告されている α サブユニット2量体化ドメインの構造モデルの結果を比較することによって、 $\alpha_2\beta_2$ ヘテロ 4 量体中での α サブユニットおよび β サブユニットのおおまかな位置を推定することができた。

精巣器官培養法を用いた精子形成に対する不均一放射線照射場影響に関する検討

Application of an ex vivo organ culture method to investigate impacts on spermatogenesis following exposure to intensity- and distribution-modulated radiation fields

福永久典¹、神長輝一²、宇佐美德子³、小川毅彦⁴、Kevin Prise¹、横谷明德²

1 QUB-CCRCB、2 QST-東海、3 KEK-PF、4 横市大院-生命医科学

背景: 低線量の放射線あるいは低線量率の放射線による被ばく影響の特徴は「その不均一な線量分布」にある。高線量域においては照射範囲内の全細胞を放射線トラックが複数回通過する(ヒットする)と確率的にみなされるが、低線量域では放射線がヒットする細胞は全体の一部に留まることになる。すなわち、照射範囲内において「放射線がヒットする細胞とヒットしない細胞が混在する」という状況が生じる。このような不均一な線量強度分布が生じる低線量域では、高線量域のように線量依存的に生物学的影響を推定することが出来ず、放射線による被ばく影響の評価を困難にしてきた。

目的: 本研究では、放射光X線マイクロビームを用いて「放射線がヒットする細胞とヒットしない細胞が混在する」状況を人為的に作り出し、不均一放射線照射場が精子形成に与える生物学的影響について検討する。

方法: 2011年に我々の共同研究グループによって精子幹細胞から生殖能のある精子の形成までの誘導を可能とする器官培養法が開発された(Sato et al. *Nature* 2011;471:504-7)。この系を応用して、器官培養上の精巣組織(*ex vivo*)に対して放射光X線マイクロビームを用いた精密かつ局所的な照射を行うことによって、これまで実現不可能だった精子形成に対する不均一放射線照射場影響をリアルタイムで顕微鏡下に観察した。

結果: まず、精巣組織全体に均一にX線を照射して精子形成を検討し、線量依存的に精子形成が一次的あるいは永久的に阻害されるのが確認された。これらは臨床的に一時的な不妊、永久不妊に相当するものと考えられた。さらに、マイクロビーム照射範囲を操作し、精巣体積約50%に当たるように5Gyを照射した場合(すなわち2.5Gy換算相当)と、2.5Gyを全体に照射した場合で、精子形成阻害の程度に明らかな違いが認められるのが確認できた。

考察: 「放射線がヒットする細胞とヒットしない細胞が混在する」という不均一放射線照射場条件では、同じ照射線量であっても精巣組織内の空間的な照射分布条件の差異によって精子形成に対する放射線影響が変わることが示された。今後、我々が開発した実験方法を用いることによって、低線量あるいは特殊な放射線環境下での精子幹細胞の生物学的変化をより詳細に検証できるようになるものと期待される。

μSR の生命科学への展開へ向けて —タンパク質におけるミュオン停止位置の解析—

菅原洋子¹、藤田貴久¹、柳原功¹、山村滋典¹、A. D. Pant²、幸田章宏²、
下村浩一郎²、髭本亘^{3,4}、石田勝彦⁵、楠木正巳⁶、三輪(有賀)寛子⁷、
F. L. Pratt⁸、藤牧拓郎⁶、白木一郎⁶、鳥養映子^{3,6}、永嶺謙忠²

1 北里大院理、2 IMSS KEK、3 ASRC JAEA、4 東工大、5 理研、6 山梨大、
7 北大触媒研、8 ISIS

ミュオン科学の生命現象解明への展開を目指して、シトクロム c など電子伝達に係るタンパク質を中心にμSR 解析を進めている。μSR データの理解のためには、ミュオンがタンパク質のどの部位に停止したかを明らかにすることが必要不可欠である。

タンパク質はすべてのタンパク質に共通なペプチド結合部位(主鎖)と、アミノ酸の種類に依存して構造の異なる側鎖から構成されている(図1)。主鎖からの情報の抽出を目的として、側鎖が H のグリシン($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)(Gly)と、そのオリゴマーでペプチド結合をもつグリシルグリシン(Glygly)についてμSR 測定を行った。緩和スペクトルには明確な差異が認められた(図2)。第一原理計算の結果[1]を参照し、アミノ酸の末端のカルボキシル基($-\text{COO}^-$)に停止したミュオン(Gly)と、ペプチド結合($-\text{CONH}-$)に停止したミュオン(Glygly)の振る舞いの差異を反映していると理解される。また、シトクロム c、ポリグリシンにおいて

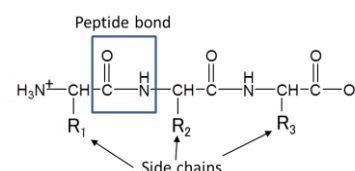


図1 タンパク質の構造

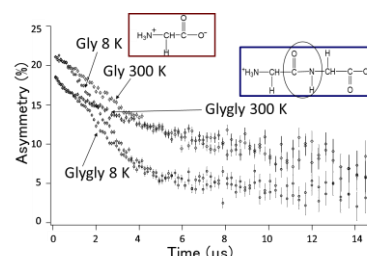


図2 グリシン、グリシルグリシンのμSR スペクトル(ZF)

て縦磁場 20G 近傍で緩和の極大が観測されているが、これに対応するピークが Glygly でのみ観測され(図3)、ペプチド結合に由来する現象であることを明らかにすることができた。今後、このピークが ^{14}N の四極子モーメントに由来する準位交差共鳴か、また、この現象にタンパク質の 2 次構造依存性がみられるか等を明らかにしていくとともに、芳香族アミノ酸側鎖に注目した解析へと展開させていくことを予定している。

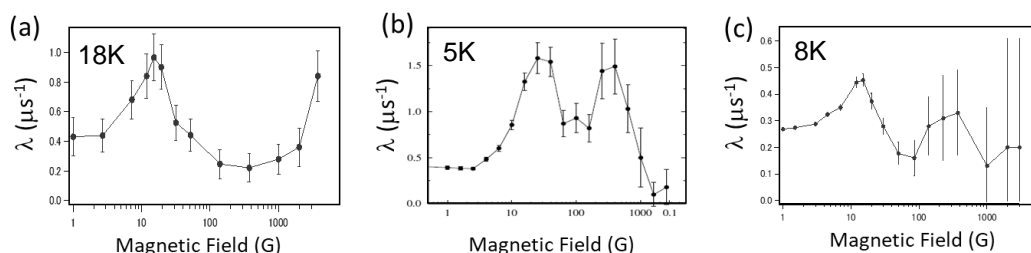


図3 シトクロム c(a)、ポリグリシン(b)、グリシルグリシン(c)の緩和パラメータ(λ)の縦磁場依存性

[1] A. D. Pant et al., JPS Conference Proceedings (in press).

微小管脱重合反応を推進する 遷移段階 KIF2-チューブリン複合体の溶液解析

Catalytic Mechanism of Microtubule Depolymerization via KIF2-Tubulin Transitional Conformation

小川 覚之¹、西條 慎也²、清水 伸隆²、蔣 緒光¹、廣川 信隆¹

1 東京大学・大学院医学系研究科・細胞生物学解剖学
／分子構造動態病態学講座、2 KEK-放射光

細胞の骨格である微小管は KIF2 というモータータンパク質により解体(脱重合)、その長さが制御されている。少ない数の KIF2 が ATP を使って巨大な微小管を、先端から順番に効率良く解体することは知られていたが、それを可能にするメカニズムはこれまで不明であった。

そこで我々は KIF2 による微小管の脱重合がどのような秩序立った機構により駆動されているのか明らかにするため、脱重合反応の溶液中解析を行なった。我々はサイズ排除クロマトグラフィーの改良に加え、分子量を正確に求めるために多種測定法によるクロスチェックを行ない、さらに効果的に X 線小角散乱解析および X 線結晶解析を組み合わせることにより、KIF2 により微小管脱重合反応が推進される際の遷移段階の複合体の溶液構造を明らかにした。

その結果、ATP を加水分解する過程で、KIF2 分子1つがチューブリン2量体2セットを相手に大きな複合体を形成してまとめて解体することが分かった。つまり KIF2 は少ない分子数で ATP を効率良く利用し微小管を解体する「省エネルギーモーター」であった。微小管の脱重合は神経の伸び縮みや細胞の分裂など生命現象の要となる反応であり、その仕組みを明らかにしたことは神経変性疾患や癌の病態解明の重要な基盤となる。

角層細胞間脂質モデルに及ぼすセラミド化学構造の影響

Effect of chemical structure of ceramides in intercellular lipid model of stratum corneum

小幡蒼子¹、表萌々¹、新井裕子¹、木下祥尚²、清水伸隆³、高橋 浩⁴
1 星薬大、2 九州大、3 KEK-PF、4 群馬大

【目的】皮膚は生体を脱水や遺物侵入から保護しているが、その物理的保護作用の中心をなすのは「角層」の細胞間脂質が形成するラメラ構造である。角層は、ケラチンを主とした角層細胞と細胞間脂質で構成され、細胞間脂質は約 13 nm の長周期ラメラと約 6 nm の短周期ラメラが六方晶あるいは直方晶の充填構造をとる。これまでの多くの研究から、皮膚のバリア機能の低下が規則的な脂質配列の乱れに対応する可能性が示されてきた。細胞間脂質の微細構造変化や、適用される製剤成分との相互作用を詳細に調べることは、皮膚のバリア機能の制御が必要な経皮吸収型製剤や化粧料の開発において重要である。細胞間脂質は、数百種類にのぼるセラミド、コレステロールおよびその関連化合物や遊離脂肪酸など多数の構成成分を含んでおり、種々の測定において角層自体を使用する実験は結果的に測定データが不明瞭となり正確な評価が難しい。そこで、セラミド[NDS] (CER[NDS])、セラミド[NP] (CER[NP])を中心に代表的な細胞間脂質を含む脂質モデルを調製し、その特性を調べた。【方法】脂質モデルの調製 : CER[NDS]、CER[NP]、コレステロール(CHOL)、パルミチン酸(PA)をクロロホルム : メタノール混液に溶解した。有機溶媒を留去し、精製水を加え水和させ、凍結乾燥を行った。示差走査熱量(DSC)測定 : 得られた脂質モデルをアルミパンに充填し、熱挙動を調べた。放射光 X 線回折 : 脂質モデルをガラスキャピラリーに充填し、温度走査小角・広角同時測定を行った。【結果・考察】CER[NDS]あるいは CER[NP]、CHOL、PA の等モル混合物では、相転移は比較的高温で生じる傾向が認められたが、CER[NDS]および CER[NP]を共融混合物として配合した脂質モデルでは、角層内で生じる相転移に類似した温度で相転移が得られた。また、CER[NP]モデルでは、赤外吸収スペクトルのうち水酸基に由来する吸収が大きかった。CER[NDS]および CER[NP]を共融混合物として配合したモデルでは、実際の細胞間脂質の熱特性と類似した挙動が得られ、脂質モデルとしての有用性が示唆された。細胞間脂質の主要成分のなかから、代表的な成分に絞り込み脂質モデルを調製することにより、角層内部で生じる変化の一部を明瞭に観察することが可能となり、種々の測定で得られるデータを正確に解析することができた。角層内ではきわめて多数の脂質が複雑に相互作用しており、結果的に測定で得られる信号は不明瞭であるが、外部刺激から生体を保護する強固なバリア機能を形成すると考えられる。

食品巨大糖タンパク質プロテオグリカンの溶存状態

Solution properties of a glycoprotein proteoglycan

渡邊 康・(国研)農研機構

タンパク質や多糖などの生体高分子の関連する多様な分野において、それらの溶液中の構造特性解析は重要である。そのなかでも、食品に関連する粘性糖タンパク質は高分子量で大量(60-90 wt%)の糖鎖が結合しているため、その結晶化や NMR 解析は難しく溶存状態の知見は十分でない。軟骨プロテオグリカンは細胞間マトリックスの主要構成成分であり、イオン成分の膜透過性を調整するなど生理的に重要な機能や構造体構成成分としての物理的な機能を果たしている。本研究では、高分子量糖タンパク質の溶液中の構造物性評価における溶液散乱測定の有効性の検証を進行中である。本年は食品関連糖タンパク質であるサケ軟骨プロテオグリカンの溶液物性についての評価結果について報告する。

水溶液中の分子量はレーザー光散乱測定により評価した。水溶液中の分子鎖構造は、放射光小角X線散乱測定により評価した。溶液X線散乱測定装置は、高エネ機構 PFBL10C(検出器:一次元位置敏感比例係数装置、X線波長:0.1488 nm、試料検出器間距離:1.98 m)を使用した。得られた散乱データは試料直前のイオンチェンバーの出力により入射X線強度の補正をした。

光散乱測定の結果として、サケ軟骨プロテオグリカンは生理的な条件では、重量平均分子量は約40万で、ゲル濾過クロマトグラフィー分離により、分子量は約100万から数万の分布がある予備的結果を得た。水溶液中のサケ軟骨試料の主要成分の分子鎖構造は、排除体積を持ったほどけた構造であり、高分子鎖の堅さの指標である持続長は約9 nmと評価された。今後、さらに測定条件を精査することによりサケ軟骨プロテオグリカンの溶液中の分子特性解析を深める予定である。

KEK-PF 共同利用クライオ電子顕微鏡の 準備状況

Current Status Toward User-Operation of Cryo-EM in the KEK-PF

湯本史明 1、田辺幹雄 1、安達成彦 1、川崎政人 1、千田俊哉 1
1 KEK 物質構造科学研究所 構造生物学研究センター

放射光 X 線を利用した生体高分子の立体構造解析は、欠かせない技術として生命科学の発展や創薬プロセスに貢献してきた。その一方で、近年の電子直接検出器や位相板、画像解析技術等の向上により、クライオ電子顕微鏡を用いたタンパク質(および、その複合体)の単粒子解析技術においても近原子分解能の解析が可能になってきた。現在世界各地の大学あるいは研究所では、結晶化の難しいタンパク質複合体等の構造解析を推進するため、急速に最新鋭の電子顕微鏡装置の導入が進められている。特に、Diamond Light Source(イギリス)、ESRF(フランス)をはじめ、放射光施設においても、X 線結晶構造解析や X 線小角散乱解析(SAXS)と合わせた複数の技術を用いて解析を行う相関構造解析をリードしていくため、クライオ電子顕微鏡解析の環境を整える動きが活発になってきている。日本においても、日本医療研究開発機構(AMED)による創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業(BINDS)などを通じて、最高峰のクライオ電子顕微鏡装置の導入が進められている。この中で、KEK-PF においては共同利用のための電子顕微鏡施設の設定とクライオ電子顕微鏡装置(Talos Arctica(Thermo Fisher Scientific))の導入が現在進行中である。

本発表では、クライオ電子顕微鏡の共同利用に向けた仕組み作りと、クライオ電子顕微鏡室の設定及び電子顕微鏡装置の導入作業の進捗状況を報告する。将来的には構造生物学研究センターの構造生物実験準備棟の施設を利用して、サンプルの最終調製を行うことや、各ユーザーが適切な手法で調製してきたサンプルを持ち込み、専門家と共に計測を行うことができる施設にしていきたいと考えている。また、それらのサンプルを用いて、大規模自動結晶化・観察装置を使った結晶化条件のスクリーニング、X 線結晶構造解析、SAXS、クライオ電子顕微鏡のデータ測定を並行して行うことで相関構造解析を可能とする環境を構築していきたい。

LRH-1-DNA-Coactivator 複合体の相関構造解析

Hybrid methods on LRH-1-DNA-Coactivator Complex

○湯本史明・KEK-PF、サブリン エリーナ・UCSF、清水伸隆・KEK-PF、
フレッテリック ロバート・UCSF、千田俊哉・KEK-PF
1 KEK-PF、2 UCSF

Liver Receptor Homolog-1(LRH-1)は、核内受容体であり、転写因子として様々な遺伝子の発現制御を行っている。ヒトLRH-1は初期発生をはじめ、肝臓、小腸、膵臓、卵巣など様々な臓器の発生過程に関わり、ステロイド合成やコレステロールの恒常性の維持に関与している。一方、LRH-1は癌細胞の異常増殖にも関わることで知られ、創薬ターゲットタンパク質としても認識されている。実際に、米国ではLRH-1をターゲットにした薬剤候補化合物スクリーニングが行われ、いくつかの報告がある。LRH-1タンパク質のドメイン構造としては、N末端ドメイン(NTD)、Zinc Finger と Ftz-F1 ヘリックスから構成されるDNA結合ドメイン(DBD)、天然変性領域を含むヒンジ領域(hinge)、そしてリガンド結合ドメイン(LBD)から構成されている。これまでにDNAを結合したDBD、リガンドを結合したLBD、LBDとコアクティベーター由来ペプチド、LBDとβカテニナルマジロ領域の複合体、LBDとDAX-1 LBDとの複合体の立体構造解析が行われてきた。このようにLBDを中心として、LBDとコアクティベーターやコリプレッサーとの相互作用、活性化あるいは抑制の分子機構については多くの成果が報告されているものの、LRH-1全長タンパク質としてそれぞれのドメインがどのように協調的に機能するかについては不明のままである。

そこで、我々はLRH-1全長タンパク質の構造解析を試みている。ヒトLRH-1全長分子について大腸菌を用いた大量調製系を確立し、Cyp7A、inhibin α Dax-1といったLRH-1が発現制御を行う遺伝子のプロモーターに由来するDNA 2重鎖との複合体として、安定に調製できることを確認している。また、この複合体中のLRH-1はCoactivatorに由来するペプチド断片を結合することから3成分複合体としての調製も可能である。これまで、結晶化条件のスクリーニングを行ってきたが、結晶化には至っていない。また並行してX線溶液散乱解析を行い、さらにネガティブ染色したサンプルについて電子顕微鏡を用いた解析を試みている。本発表ではX線と電子顕微鏡を併用した、LRH-1による遺伝子発現制御の分子機構の解明に向けた取り組みについて報告する。

ヒトモデル消化液中での胆汁酸混合ミセルの形態変化におけるコレステロールの影響

Effect of cholesterol on morphology of bile salt based mixed micelles in human model digestive juices

相澤秀樹¹、小竹(奈良)英一²、市川創作³

1 摂南大薬、2 農研機構食品総合研究部門、3 筑波大生環系

医薬品もしくはサプリメントに含まれる脂溶性有効成分は、腸内で胆汁酸混合ミセルに可溶化され、腸で吸収される。したがって胆汁酸混合ミセルは、脂溶性有効成分の可溶化と吸収に大きな役割を果たしており、胆汁酸混合ミセルの組成、構造、腸への脂溶性有効成分の吸収性との関係を明らかにすることは、脂溶性有効成分の体内吸収を制御する技術開発に有用な基礎的知見となる。これまで我々は、ヒトの十二指腸における胆汁酸混合ミセルの組成にもとづいて、胆汁酸、モノオレイン、およびオレイン酸、1-パルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(MPPC)、あるいは1-パルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(POPC)のどちらか一方を任意の割合で混合した胆汁酸混合ミセルの構造を明らかにした結果、MPPCあるいはPOPCの割合によらず混合ミセルは円柱状で形状が変化することなく大きさが変化することがわかった^[1-2]。本研究では、本来の胆汁酸混合ミセルの成分の一つであり血液成分の一つであるコレステロールを、これら組成の異なる混合ミセルに添加し、フォトンファクトリー BL-6A および 10C に設置されている小角 X 線装置を用いて測定し散乱曲線を得た。その散乱曲線に幾何学構造モデルに基づく理論散乱曲線をあわせることで、これら組成の異なる混合ミセルの大きさと形状を求めた。その結果、コレステロールの有無にかかわらず、また MPPC あるいは POPC の割合によらず混合ミセルは円柱状で形状が変化することなくその大きさが変化することがわかった。コレステロールは、ミセルの変化過程には影響を与えなかったが、ミセルの大きさに若干の影響を与えた。この結果は、昨年発表した緑黄色野菜に多く含まれる脂溶性食品成分 β -カロテンが胆汁酸混合ミセル内部からヒト腸管モデルである Caco-2 細胞へ吸収量を測定した際の胆汁酸混合ミセルの構造変化を検討した結果^[3]と同じだったことから、コレステロールは、ミセルの構造変化に影響をあたえないことが推察された。

[1] Hernell, O., Stagger, J. E., Carey, M.E., *Biochemistry*, **29**, 2041-2056 (1990).

[2] H. Aizawa, S. Ichikawa, A. Nagao, 第3回物構研サイエンスフェスタ, 2015年3月

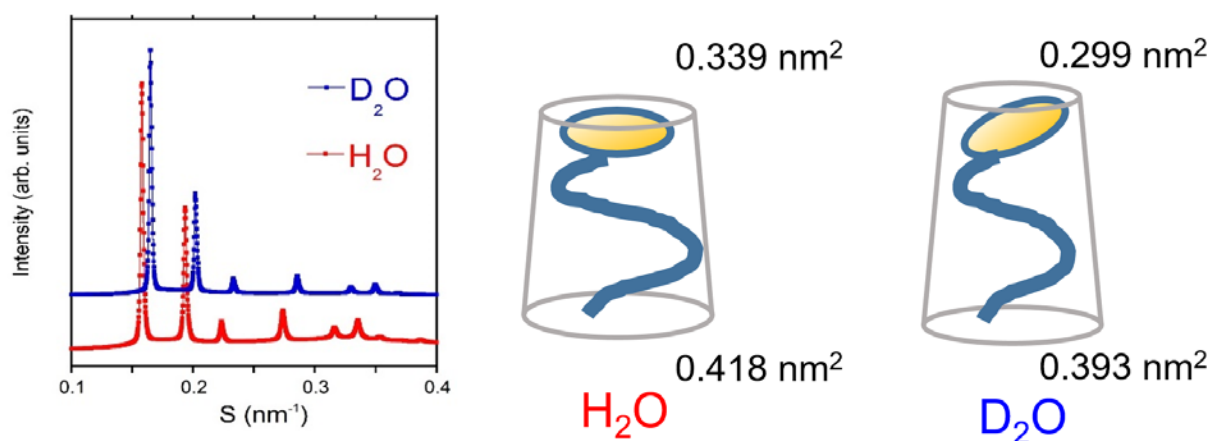
[3] H. Aizawa, E. Kotake-Nara, S. Ichikawa, 2016年度量子ビームサイエンスフェスタサイエンスフェスタ, 2017年3月

脂質立方相の構造パラメータに対する 重水置換効果の再検討

Reexamination of water isotope effect on structural parameters of lipidic cubic phase

高橋 浩, 定直高太郎
群馬大院理工

重水と軽水では僅かであるが、融点、沸点等の物理的性質に差がある。また、他の分子との相互作用においても差が存在する。これが原因となって、細胞増殖速度の低下、日周期リズムの遅れなど、様々な生理機能において重水置換効果が生じる。しかし、詳細な分子機構は、ほとんどわかっていない。その解明を目指し、様々な生体分子に対する重水の置換効果が研究されてきている。我々も X 線回折測定により、様々な生体脂質分子集合系で研究を行い、重水による格子定数の減少効果を見出し^[1]、過去のフェスタにおいても、その結果を報告してきた。我々が調べた範囲では、最も大きく格子定数が変化した系は、モノオレイン・水系が形作る両相連続立方相であった。本研究では、このモノオレイン水系の空間群 $Pn3m$ の立方相に対する重水置換による構造変化をより詳細に調べた。解析は、簡単な構造モデルを構築し、そのモデルから計算される X 線回折強度と観察強度を比較することで行った。重水置換によっても膜構造中のモノオレイの有効分子体積は変化しないと仮定し、上記の構造モデルと合わせて検討した結果、下図に模式的に示したように、構造パラメータの1種である界面面積が重水置換によって減少することを見出した^[2]。この結果は、水素結合エネルギーの違いから、定性的には理解できることを示すと伴に、立方相から逆へキサゴナル相への転移に対する重水置換効果についても報告する。



1. H. Takahashi, K. Jojiki, *Chem. Lett.* **41** (2012) 1101–1103.
2. H. Takahashi, K. Jojiki, *Chem. Phys. Lipid* **208** (2017) 52–57.

PF-AR NW12A でのオフライン顕微分光装置の開発と
その利用について
**The Development of Offline Spectroscopic System
at PF-AR NW12A**

引田理英^{1,2}、山田悠介^{1,2}、松垣直宏^{1,2}、平木雅彦^{2,3}、千田俊哉^{1,2}

¹高エネ機構 物構研 フォトンファクトリー

²総研大 高エネルギー加速器研究科

³高エネ機構 共通 機械工学センター

現在の構造生物学研究においては、X線結晶構造解析法だけではなく、クライオ電子顕微鏡や分光法等の様々な手法を多角的に利用した研究が展開されるようになってきている。そこで KEK-PF のタンパク質結晶構造解析用ビームラインの AR-NW12A では、これまで行っていたタンパク質の X 線回折実験と併せて、レーザー光や白色光を光源としたタンパク質溶液及び結晶の分光測定が可能な装置の開発を行っている。本装置は X 線回折実験と分光実験の同時測定を可能としたオンライン顕微分光装置と、オフラインでも分光測定が可能なオフライン顕微分光装置の開発を行っている。

オフライン顕微分光装置は、AR-NW12A のコントロールキャビンに建設されたレーザーブース内に設置しており、結晶照射点での白色光の集光径は 100 μm になっている。またゴニオメータ、クライオヘッドも使用可能になっており、室温測定、低温測定どちらでも選択可能となっている。本ポスターでは、本装置の概要及び今後の利用について報告する。また、開発中のオンライン顕微分光装置について、その進捗を報告する。

本顕微分光装置の開発は主に、PDIS(創薬等支援技術基盤プラットフォーム事業)および BINDS(創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム)からの支援を受けて行われた。

中性子散乱による蛋白質のドメイン運動の研究 Investigation on domain motion of protein by neutron scattering

¹杉山正明・¹井上倫太郎・²小田 隆・³荳口友隆・²佐藤 衛
¹京都大学原子炉実験所・²横浜市立大学・³慶応義塾大学

蛋白質の機能発現とその構造揺らぎ、特に内部のドメイン運動は密接にかかわっていると考えられており、溶液中の蛋白質の内部運動の解明が重要視されている。この蛋白質内部の運動は空間スケールで 10-100Å、時間スケールで 10-1000nsec と予測され、計算機を用いた研究が主として行われてきた。これはこの時空間の運動を実験的にとらえることが非常に困難であることに由来する。この困難さを克服し、実験的にこの時間・空間スケールの運動を捉えるアプローチの一つが MD-SAXS 法である。MD-SAXS 法では実測の SAXS データの結晶構造からずれを内部運動の揺らぎによる起因するとし、MD 計算により SAXS データのずれを再現する内部運動を求めている。

MD-SAXS 法は運動の時間的・集団的平均値である SAXS データを取り扱っており、その意味において「直接」内部運動を見ていないという欠点がある。(例えば運動の時間情報は欠落してる) そこで我々は中性子スピンエコー法を用いて上述の時間・空間スケールでの溶液中の蛋白質の中間散乱関数 $I(Q,t)$ を測定し、内部運動の解析を行った。中性子スピンエコー法で得られる中間散乱関数は3つの運動(併進拡散・回転拡散・内部運動)を含んでいる。まず、動的散乱により併進拡散を評価することで、中性子スピンエコー法で得られる中間散乱関数よりこの成分を除去した。次に長時間 MD 計算 (-1000nsec) を行い回転拡散・内部運動を見積り、更に主成分解析を行って、内部運動に含まれている運動と実際の測定された中間散乱関数との関係を明らかにした。

実験・解析の詳細は当日のポスターで紹介する。

Talbot 干渉計を用いたX線ストロボスコピック位相CT

X-ray stroboscopic phase CT using Talbot interferometer

呉彦霖、高野秀和、百生敦
東北大多元研

広い X 線エネルギーバンド幅で機能する Talbot 干渉計あるいは Talbot-Lau 干渉計を用いた X 線位相イメージングでは、白色シンクロトロン放射光と CMOS センサーを用いた高速 X 線カメラを組み合わせた位相 CT 測定の高速化により、ミリ秒時間分解能での動的位相イメージング撮影、および、サブ秒～秒オーダーの時間分解能での 4 D 位相 CT 撮影が可能であることを示してきた [1、2]。さらには、ストロボ法を併用することにより、マイクロ秒の時間分解能で動的撮影ができることも実証している [3]。

本研究では、白色放射光を用いた Talbot 干渉計について、連続縞走査計測法 [4] とストロボスコピックな計測法を組み合わせることにより、マイクロ秒オーダーの繰り返し現象を高速で 3 次元計測する手法の開発を試みた。一例として、25Hz で伸縮させる繰り返し応力下にあるゴム試料の圧縮伸長する繰り返し現象を高空間分解能で高速で捉えるストロボ位相 CT の予備実験に最近成功した。

参考文献

- [1] A. Momose et al., Opt. Express 17, 12540 (2009).
- [2] A. Momose et al., Opt. Express 19, 8423 (2011).
- [3] M. Olbinado et al., APEX 6, 096601 (2013).
- [4] S. Kibayashi et al., AIP Proc. 1466, 261 (2012).

単スリットを用いたX線位相コントラスト CT の再構成法 Investigation of re-construction method in X-ray phase-contrast CT imaging with a single slit

藤森 茜¹, 岡本博之², 水野 薫³

1 つくば国際大医療保健, 2 金沢大医薬保健, 3 島根大学総合理工

X線位相コントラスト法は、医学応用に向けた研究が精力的に行われ、将来的にはCT装置の開発が期待される。しかし、従来の方法では、精密な光学系の回転方法、光学素子のサイズ、得られる画像の定量性、等の問題から実用化に至っていない。そこで、単スリットのみで位相像が得られる手法に着目し、CT装置を作製した。¹⁾この方法は光学系が単純であり、光学系を回転してのCT化にも、容易に対応できると考えられる。

図1に、単スリットを用いた位相コントラストCT装置の概略を示す。単スリットで線状に整形した単色X線を試料に照射し、CCDカメラで撮影する。同じ配置で試料を回転させながら、180°方向から撮影する。その後、試料をz方向に移動させ、同様な撮影を繰り返し、必要な範囲の画像を収集する。得られたそれぞれの線状像のz方向強度分布から、積分強度、期待値、標準偏差を統計的に計算し、吸収、屈折、小角散乱のそれぞれの二次元投影データを得る。同一zの投影データから、x-y平面の断層像を再構成する。同様に、測定したzの範囲のそれぞれで再構成を行う。得られた幾つかのzの再構成像より、三次元画像を構築する。

実験は、KEK-PF, BL-20Bを利用し、X線エネルギー20.7keV、カメラ長 $L=700\text{mm}$ 、スリット幅 $20\mu\text{m}$ 、スライス間隔 $20\mu\text{m}$ とした。試料の形状を図2に示す。試料は、a: アクリル製そろばん珠様部品、b: アクリル製円柱、c: 発泡樹脂製円柱の3つの部品からなり、aは屈折、cは小角散乱を検出する目的で設置した。これらをアクリル製の円筒で囲み、水で満たした。得られたデータをFBP

(filtered back projection)法で再構成したところ、図3のように吸収像では観察されない材質の違いや境界が、屈折像や小角散乱像では描出された。この他にML-EM(maximum likelihood expectation maximization)法、OS-EM(ordered subsets expectation maximization)法でも再構成を行い、再構成法の検討を行った。

1) 岡本博之 et al, 第30回放射光学学会年会 9P105.

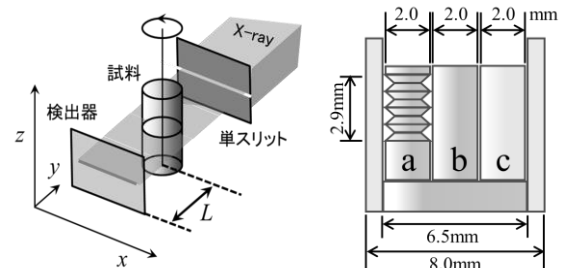


図1. 実験装置

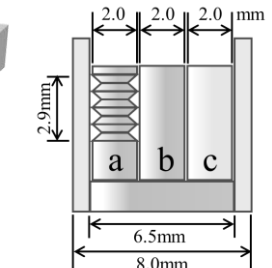


図2. 試料の形状

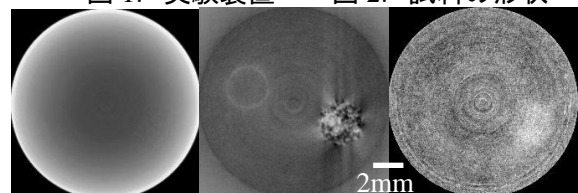


図3. 得られた位相像(左から吸収, 屈折, 散乱)

逆格子空間マッピングと局所ロッキングカーブ法による Al イオン注入 SiC 基板の歪状態の観察

Observation of strain field in Al ion-implanted silicon carbide crystals by reciprocal space mapping and local rocking curve imaging

高橋由美子¹, 平野馨一², 志村考功³, 長町信治⁴

1 日大量科研, 2 KEK-PF, 3 大阪大院工, 4 (株)長町サイエンスラボ

ワイドギャップ半導体である SiC はパワーデバイス材料として急速に発展している材料の一つであるが、イオン注入やそのダメージ回復のためのアニール処理が不可欠であるため、これらのプロセスが材料に与える影響の詳細を解明する必要がある。本研究では特に広域歪分布状態に着目してイオン注入の影響を評価する方法を検討している。このため逆格子空間マッピングによって歪状態を観察し、さらに斜入射 X 線トポグラフィー光学系にアナライザ結晶を加えた角度分解トポグラフィー[1]に局所ロッキングカーブ法[2]を組み合わせた方法を試みた。

試料は 4H-SiC(0001)基板で膜厚 5 μm のエピタキシャル層に基板温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン濃度 1×10^{21} ions / cm^3 で Al イオンを注入後、1800 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間アニールを行っている。

実験は KEK-PF, BL-14B、BL-3C で行った。0008 ブラッグ反射近傍の逆格子マップでは 0008 反射から $[-1 -1 2 0]$ 方向にシフトした散漫な散乱が観察されイオン注入プロセスの影響と考えられる。11-28 反射局所ロッキングカーブから再構成したイオン注入層近傍のピーク位置分布でも場所に依存して ± 30 μrad 程度のピークシフトが見られ、マクロな変形・歪場の存在がうかがえる。今後さらに詳細な検討を行う。

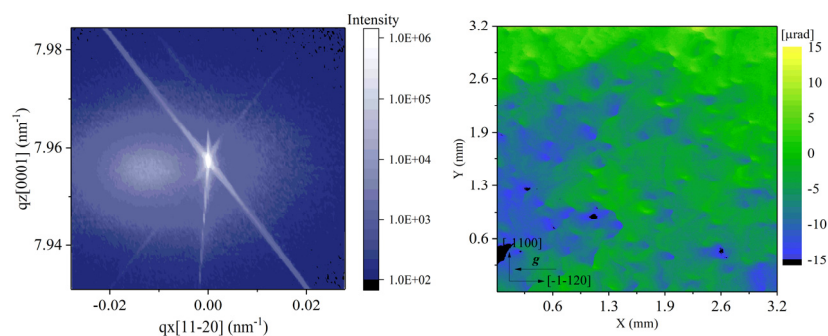


図 1 Alイオン注入4H-SiC の逆格子空間マッピング(左)と局所ロッキングカーブピーク位置分布(右)

- [1] T. Ishikawa, S. Kikuta, K. Kohra., Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L559 (1985).
[2] 志村考功, 細井卓治, 渡部平司, 日本結晶学会誌 **54**, 47 (2012).

中性子イメージングを用いた二軸応力試験手法の開発 Development of a Biaxial Tensile Testing Method with a Neutron Imaging Apparatus

張 朔源¹、林田 洋寿¹、桐山 幸治¹、鈴木 淳市¹、及川 健一²、篠原 武尚²
1 CROSS、2 JAEA

近年、軽量化、安全性向上等の観点から輸送機器等の分野で高強度材料の利用が進んでいる。しかし、高強度材料には成型性が低くなるという課題がある。

そこで我々は板材の変形挙動分布(結晶組織構造の分布)を微視的に調べることを目指して、二軸引張試験機と中性子ブラッグエッジイメージング法を組み合わせた観測法の開発に取り組んでいる。

そのためにまず通常使用される横置型の二軸引張試験機を物質・生命科学実験施設(MLF)のエネルギー分析型中性子イメージング装置「螺鈿」に縦置きに設置できるように改良した。

中性子実験では 540MPa 級熱延高張力鋼板(厚み 3.2mm)の十字形試験片の 28.8mm×28.8mm の観測面に対して、無負荷状態、弾性領域、塑性領域、除荷状態のブラッグエッジプロファイルを取得した。弾性領域、塑性領域の負荷状態では応力比 $\alpha_x: \alpha_y = 1:1$ や 4:1(x 方向が圧延方向)の二軸引張応力を印加した。ブラッグエッジプロファイルを解析し、格子面間隔とブラッグエッジの幅(半価幅)の二次元分布を求めた。応力印加状態では無負荷状態と比べて試験片の厚み方向の格子面間隔が縮み、ブラッグエッジの幅が広がる結果が得られた。ブラッグエッジの幅の広がりは転位密度の増大によると思われるが、その定量的な検証やこれらの量の二次元分布の妥当性の検証は今後の課題である。

高分解能 CT を用いた CFRP 内に発生した亀裂の観察

Observation of cracks in carbon fiber reinforced plastics using high-resolution computed tomography

渡邊稔樹¹・武市泰男^{1,2}・丹羽尉博¹・木村正雄^{1,2}

1 KEK-放射光 II、2 総研大

我々は航空機用構造材料の特性向上のためのヘテロ構造因子の解明に取り組んでいる[1]。炭素繊維強化樹脂（CFRP）は軽量かつ高い強度を持つため、航空機への利用など広く産業分野への応用が行われている材料である。このような構造材料の機械的性質及び耐久性の向上には、破壊現象の起点となる亀裂の発生と進展をマルチスケールで理解することが重要である。高空間分解能で 3D イメージングが可能である放射光を用いたコンピュータ断層撮影（CT）法は、CFRP 内に発生した亀裂などの内部構造の観察に対して非常に強力な手法である。

高エネルギー加速器研究機構の PF-AR NW2A に導入した XAFS-CT 装置の概略を図 1 に示した。CFRP を構成する炭素などの軽元素は硬 X 線の吸収が非常に小さいため、X 線が物質を透過する際に生じる位相差を可視化する位相コントラスト法を用いた 3D イメージングを行った。本発表では、図 2 に示した CT 測定用の荷重試験ステージを用いて、CFRP 試験片に荷重を印加した状態で *in situ* 測定した結果について報告する。

本研究は内閣府の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「革新的構造材料」（ユニット D66）（管理法人：JST）の支援により実施した。

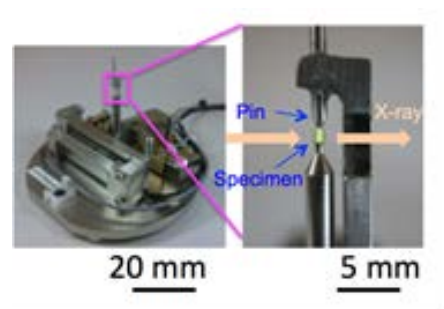
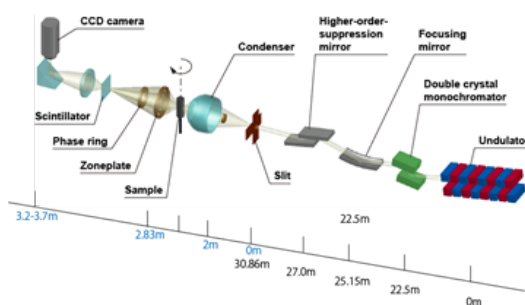


図 1 NW2A に導入した CT 装置の概略図 図 2 荷重試験ステージ

[1]木村ら、日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポ 1D004 (2017)

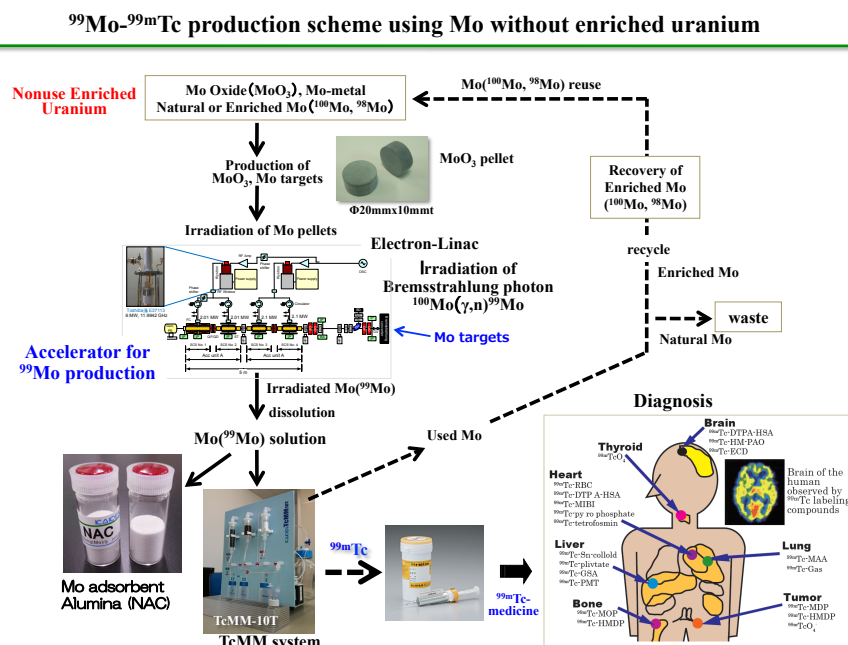
電子線ライナック $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ 製造システム

$^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ Production System using an Electron LINAC

津口明¹⁾、鈴木祐未¹⁾、蓼沼克嘉¹⁾、Jang Jaewoong²⁾、井上佳徳²⁾、上坂充²⁾、山本昌志³⁾、
田所孝広⁴⁾、関本俊⁵⁾、大槻勤⁵⁾
¹⁾(株)化研, ²⁾東京大学, ³⁾(株)アキュセラ, ⁴⁾(株)日立製作所, ⁵⁾京都大学

電子線形加速器で発生させる制動放射線を利用する検討を行い、効率的に $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ や ^{67}Cu などの医療用放射性核種の製造が可能であることを確認できている。これまでの検討の結果、本邦では 100%輸入に依存している ^{99}Mo の国内需要量レベル (10~20 TBq/週) の製造、その ^{99}Mo を原料として診断薬 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を 1 回に 1~10TBq 抽出できる TcMM 法 ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ マスターミルク：活性炭とアルミナの組合せ) および高い Mo 吸着能を有するアルミナ (NAC) カラムを内蔵する小型 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ (GBq レベル)、これらを可能とする電子線ライナック ^{99}Mo 製造 TcMM & NAC- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 抽出のプロセスとシステム (下図) を発表する。

世界中依然として濃縮ウランおよび原子炉照射利用に頼っている現状であるが、本発表の電子線ライナックによる ^{99}Mo 製造法、さらに TcMM 法と NAC- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータ製造法を組合せたシステムによれば、世界的に偏在している ^{99}Mo 製造・供給を改善し、 ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の分散型製造を可能とするものである。



キーワード

電子線形加速器(Electron Linac), モリブデン ^{99}Mo , テクネチウム $^{99\text{m}}\text{Tc}$, 核医学, Mo ターゲット, テクネチウムマスターミルク ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ master milker), テクネチウムジェネレータ ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator)

縦偏光放射光を用いた医学イメージングシステムに関する 基礎的検討

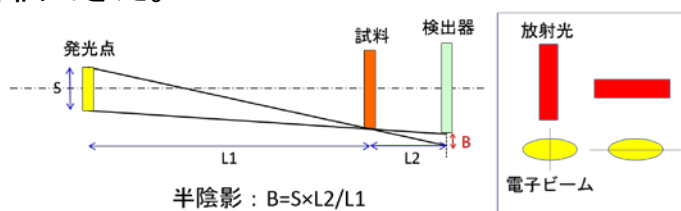
Basic study on medical imaging system using vertically polarized synchrotron radiation at BL-14C.

亀沢知夏¹、兵藤一行²

1 総研大、2 KEK

本文(14ポイント)

BL-14C は縦型ウィグラーから発生する縦偏光放射光を利用できる特長的な実験ステーションである。白色 X 線または高エネルギー(10-80 keV 程度)の単色 X 線が利用でき、微小血管造影法などの吸収コントラストイメージング、X線干渉計や Diffraction Enhanced Imaging(DEI)法、Dark Field Imaging(DFI)法、タルボ干渉計などの位相コントラストイメージング等に利用されている。この実験ステーションで開発されている X 線分光素子(シリコン結晶)を用いる X 線イメージング法では、縦偏光放射光に対して水平方向の照射野を広げることが可能な X 線分光素子を設置している。このことは、X 線分光素子の回転面が重力的に最も安定である床面に水平な状態に設置できるとともに、常設している大型 X 線干渉計を含めて X 線分光素子と同一の水平面内に試料や X 線検出器を設置できる利点がある。一方、一般的には垂直方向には角度分解を行う X 線分光素子を設置していない。今回、このことが X 線画像に及ぼす影響について X 線 CCD 検出器(浜松ホトニクス C9300-124A)を使用して、MTF チャート(Type14)を用いた矩形波レスポンス関数により得られる X 線画像の空間分解能に関する基礎的検討を行った。角度分解を行う X 線分光素子を設置していない垂直方向でも、半陰影による画像上のボケが生じないことを定量的に評価できた。



結晶による X 線の角度分解をしていない方向の半陰影の大きさ

BL	B	L1	L2	S
BL-14C	0.13 μ m	40 m	0.1 m	0.05 mm
	0.63 μ m		0.5 m	
	1.3 μ m		1 m	
NE7A	5.0 μ m	20 m	0.1 m	1.0 mm
	25 μ m		0.5 m	
	50 μ m		1 m	
* PF-Bend	5 μ m	40 m	0.5 m	0.41 mm

図 1 X線発光点の大きさと半陰影の関係

ミュオン特性 X 線を用いた元素分析の リチウムイオン電池への応用

Application of elemental analysis by muonic x-ray for a lithium-ion battery

梅垣いづみ¹, 樋口雄紀¹, 野崎洋¹, 二宮和彦², 久保謙哉³, 反保元伸⁴,
河村成肇⁴, Patrick Strasser⁴, 三宅康博⁴, 杉山純¹

1 豊田中研, 2 大阪大学, 3 国際基督教大学, 4 KEK 物構研

ミュオン特性 X 線のエネルギーが、通常の蛍光 X 線に比べて約 200 倍高くなることを利用して、ミュオン特性 X 線を用いた軽元素の非破壊元素分析研究が進められている。ミュオン特性 X 線を用いた元素分析は 30 年以上前から知られていたが[1]、J-PARC で大強度の低エネルギー負ミュオンビームが得られるようになったことで、再び関心を集めている[2-6]。この手法は非破壊(放射化もしない)測定が可能で、深さ分解測定が可能という特徴も有する。すなわちすなわち打ち込む負ミュオンの運動量で試料内部の到達位置が決まるため、試料内部をビーム方向に分割して測定できる。さらに、負ミュオンは X 線と異なり、その高い透過性により試料内部の情報を表面情報を引きずらずに得ることができる。

本研究では本研究ではリチウムイオン電池内部のリチウムイオンの分布を調べることを目的に、ミュオン特性 X 線を用いた元素分析に取り組んだ。アルミラミネートで覆われたパウチセルを測定試料とし、純アルミ製の試料容器に封入し、純アルミ製の試料容器に封入した。信号検出にはゲルマニウム半導体検出器を用いた。負ミュオンの入射運動量を 20 から 25MeV/c まで変えることで、パウチセルの表面から裏側まで、深さ方向の条件を変えての条件を変化させてスペクトルを測定した。表面寄りには、正極活物質に含まれる遷移金属元素、リチウムの信号が観測された。さらに深い位置での測定では、負極の集電箔の銅、負極の主成分である炭素(グラファイト)からの信号が明瞭に明瞭に観測された[7]。

Reference

- [1] H. Daniel *et al.*, Nucl. Instr. Meth. **B3** (1984) 65.
- [2] M. K. Kubo, K. Ninomiya *et al.*, J. Radioanal. Nucl. Chem. **278** (2008) 777.
- [3] K. Ninomiya *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **225** (2010) 012040.
- [4] K. Ninomiya *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **85** (2012) 22.
- [5] K. Terada *et al.*, Sci. Rep. **4** (2014) 5072.
- [6] M. K. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **85** (2016) 091015.

[7] I. Umegaki *et al.*, J. Phys. Soc.: Conf. Ser., *in press*.

放射化分析による難測定核種分析への適用性検討 Zr から生成した ^{90}Y の m/g 比の算出

Applicability Study of Activation Analysis on Radionuclide Investigation

Calculation of m/g ratio of ^{90}Y generated from Zr

*川上 智彦¹, 田仲 睦¹, 蓼沼 克嘉¹, 関本 俊², 大槻 勤²

¹ 化研, ² 京都大学

1. 緒言

福島原発事故以来、環境中の放射性核種の分析や食品等の安全性を確認するために多くの分析が行われている。 β 線のみを放出する放射性核種は難測定核種といわれ、分析には化学的な分離が必要で、1 か月程度の時間を費やすものもあり、迅速分析法のニーズが高まっている。

本研究では、放射化分析法を用いて Sr-90 から(p,n)反応により生成する Y-90m を Ge 半導体検出器で分析できるかを検討している。今回の発表は Sr-90 迅速分析の基礎検討として金属 Zr にガンマ線を照射することにより生成する Y-90m 及び Y-90 の生成比についての検討結果を報告する。

2. 試験

LINAC から放出された任意のエネルギー(20MeV~40MeV)の電子線を Pt ターゲットに照射し制動放射線を発生させた。この制動放射線を金属 Zr(□ 5mm×0.05mmt)に 10 分間照射した。照射終了後、金属 Zr 中の Y-90m を Ge 半導体検出器で計測した。

金属 Zr を溶解後、化学操作により金属 Zr から Y-90 を分離・精製し、シュウ酸イットリウムとしてろ紙上にマウントし、ローバックカウンター(LBC)で計測した。シュウ酸イットリウム中の夾雑物は、Ge 半導体検出器で γ 線放出核種を確認し、低バックグランド β 線スペクトロメー(PICOBETA)による β 線スペクトルから核種を推定した。

3. 結果

照射直後のガンマ線スペクトロメトリより Y-90m を定量した。分離・精製後には、Y-90 の他に、放射性核種として Y-93 及び Y-91 を確認した。Y-93 は、半減期が 10.18h と Y-90 (64.00h) よりも短いため、消滅を待ち影響を無くした。Y-91 の影響を考慮し、時間を置いて LBC 測定を繰り返し行い、連立方程式より Y-90 の値を算出した。その結果、図 1 のように m/g 比を求めた。

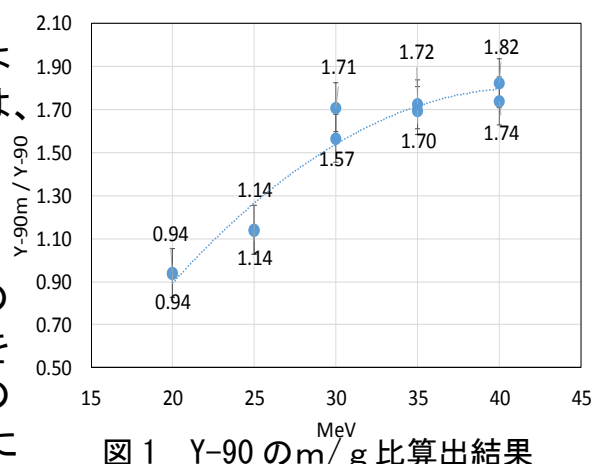


図 1 Y-90 の m/g 比算出結果

ガラス固化技術高度化のための放射光 XAFS 研究 Synchrotron radiation based XAFS research for advancement of the vitrification technology

岡本芳浩¹、永井崇之²、小林秀和²、塩飽秀啓¹、菖蒲康夫²
1JAEA 物質科学研究 C、2JAEA 核サ研

我々は、原子力機構内におけるガラス固化技術開発と放射光分析技術を担う部署間で協力し、放射性廃棄物のガラス固化技術の高度化に、放射光 XAFS 分析技術を利用している。元素選択性に優れた XAFS は、ガラス中に取り込まれた多種類の元素のうちから、目的元素の化学状態を抜き出して知る目的に適している。一方、ガラス中の元素は、全てが均一に分布しているとは限らない(たとえば白金族元素)。そのような元素の測定は、均質な試料が求められる XAFS には本来は適さない。また、均一に分布していないことそのものが、重要な情報でもある。そこで、空間分解能を備えたイメージング XAFS 分析を整備し、試料内の元素分布を求め、任意の領域から XAFS 信号を取り出せるようにした。ガラス溶融炉等から採取し板状に切り出したガラス試料の放射光イメージング観察は、極めて有意義であった。図1は、ガラス試料内に人為的に発生させた結晶相「イエローフェーズ(モリブデン化合物)」の、イメージング撮影による画像である。イメージング XAFS を使用すれば、試料中に成長した針状結晶の1本からの XAFS 信号を抜き出すことができる。

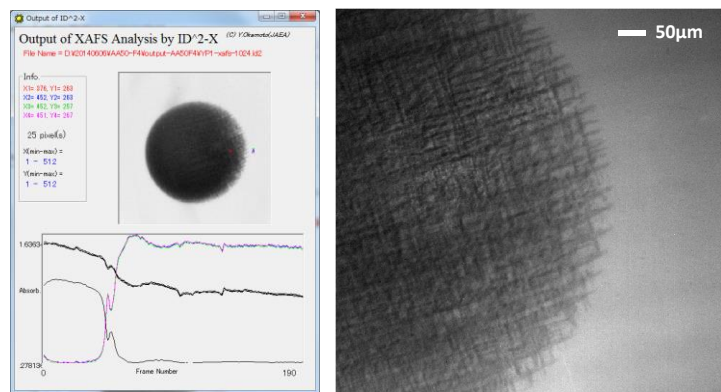


図1 放射光イメージングで観察された、人為的に調製されたイエローフェーズの針状結晶の様子

ガラス溶融炉の運転条件、ガラス原料の種類や廃棄物の充填率をパラメータとし、さらに 30 以上にもなる廃棄物成分元素のすべてを網羅した系統的な XAFS データを取得・解釈することは容易ではない。しかし、過去数年にわたる XAFS 測定の積み重ねから、ガラス固化試料中の各元素の化学状態が徐々に明らかになりつつある。たとえば、複数の原子価状態を取り得る鉄は、ガラス固化試料の化学状態の評価に好んで分析されてきた。しかし、系統的な XAFS の結果、廃棄物成分として加えられた鉄が、ガラスの骨格構造に入る、つまり、ゲストがホストに変わる可能性を見いだした。本発表では、XAFS 分析を通して得られたこのような成果をまとめて報告する。

リチウムイオン実電池の充電による応力変化計測 Measurement of Stress Change in Lithium-Ion Battery Cell after Charge Process

平野辰巳¹、山木孝博¹、石川喜久²、米村雅雄²
1 京大、2 KEK

1. 緒言: 車載用リチウムイオン実電池(LIB)のサイクル時の劣化要因として、高い電流レートにおける電池内部の温度上昇、リチウムイオンの正負極間移動にともなう電極の膨張・収縮による応力などが指摘されている。そこで、中性子回折法により角型 LIB 内部の充電による応力変化を評価した。

2. 実験: 中性子回折実験は MLF の BL09 で実施した(図参照)。2つの 90 度バンク検出器を使用し、角型 LIB を水平および垂直方向に設置して回折した中性子を測定した。ビームサイズ: 20 mm 角、MLF 運転条件: 151 kW、測定時間: 3h/点などの条件で測定した。角型 LIB を電流: 1C (1C は 1 時間で充電もしくは放電する電流に相当) で充電し、充電状態 (SOC: State of Charge): 0、100% における応力を評価した。負極集電体である Cu の [111] 面間隔の変化から歪を算出し、3 方向の歪から応力を算出した。

3. 結果: SOC: 0→100% の充電により面内方向 (x、y) には 31~39 MPa の引張応力、厚み方向 (z) には 9 MPa の引張応力が発生することが判明した。充電によりリチウムイオンは正極から負極に移動し、負極は厚み方向に膨張するが、外装による拘束により厚み方向に圧縮応力、面内方向に引張応力が発生すると考えられる。

謝辞: 本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業の支援および課題番号: 2014S10 により実施した。

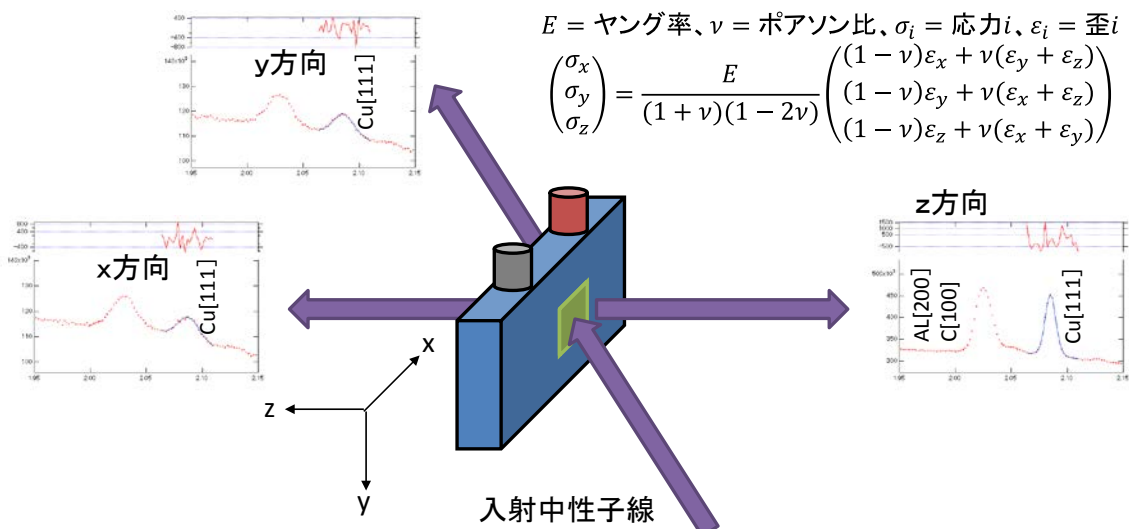


図 中性子回折による角型リチウムイオン実電池の応力測定の概要

高磁場ミュオニウム超微細構造の精密測定に向けた NMR プローブ開発

Development of NMR probes for muonium hyperfine structure spectroscopy with high magnetic field

田中陶冶¹ for MuSEUM collaboration

¹ 東京大学総合文化研究科

MuSEUM(Muonium Spectroscopy Experiment Using Microwave)グループではミュオニウム超微細構造の精密測定を行うことにより、束縛系量子電磁気学の厳密な検証を行うことを目標としている。また高磁場を用いた場合での実験では、ミュオン磁気モーメントおよびミュオン質量の精密測定が可能となる。特にミュオン磁気モーメントの測定精度は、理論値と測定値が異なると知られているミュオン異常磁気能率の精度決定に重要な役割を持つ。

ロスアラモス国立研究所で行われた先行研究[1]では、不確かさの一番の要因は統計的不確かさであったが、その次が測定環境における磁場の不均一性による系統的な不確かさであった。統計的不確かさに関しては MLF で建設予定の大強度パルスミュオンビームライン H ライン[2]を用いることで統計量向上を予定している。また磁場による系統的な不確かさを向上するためには、高い磁場均一度を持つ MRI 磁石と、それを評価するための高精度 NMR 磁気プローブが必要となる。MuSEUM では MRI 磁石を所有しており、現在は本実験で用いる 1.7 T の磁場を用いて高精度 NMR プローブの開発を行っている段階である。本発表では開発の進捗に関する報告を行う。

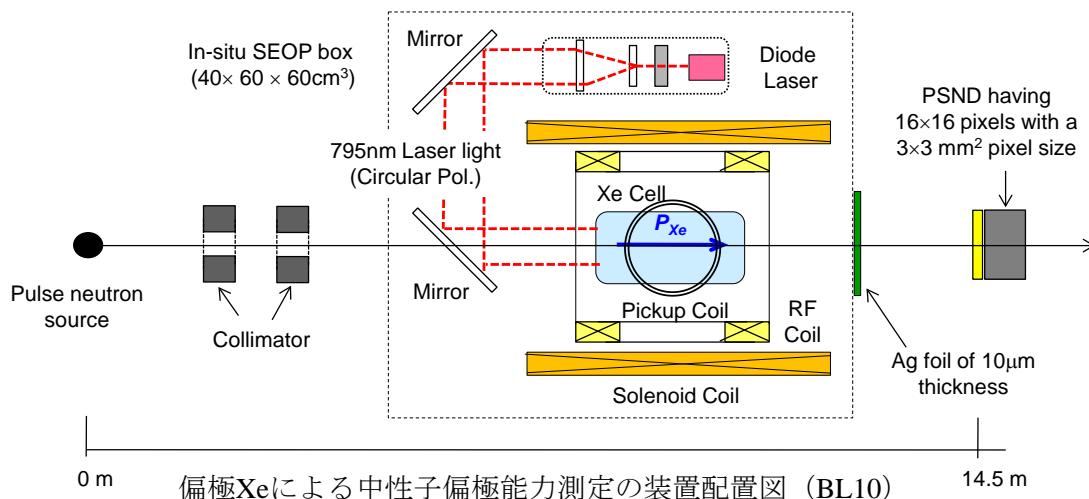
[1] W. Liu et al., Physical Review Letter 82 4 (1999).

[2] N. Kawamura, et al., J. Phys. Conf. Ser. 551, 012062 (2014).

偏極Xe標的を用いた中性子-原子核スピン相関項の研究 Study of neutron-nuclear spin correlation term with a polarized xenon target

酒井健二¹、奥隆之¹、廣井孝介¹、甲斐哲也¹、原田正英¹、林田洋寿²、
吉良弘²、清水裕彦³、広田克也³、奥平琢也³、山本知樹³、猪野隆⁴
1 JAEA MLF、2 CROSS、3 名古屋大 理、4 KEK KENS

中性子光学に従えば、偏極中性子（スピン s ）が偏極標的核（核スピン I ）透過時に、 $s \cdot I$ 項の虚数成分に起因する中性子断面積の核スピン非対称度 A_I 、実数成分に起因する I を軸としたスピン回転角 Φ_I が生じる。磁場 H による回転角 Φ_H との類似性から、 Φ_I は擬磁場 H^* による回転角として定義される。一方、中性子基礎物理学において、中性子共鳴ピークでの空間反転 (P)・時間反転 (T) 非保存項の検証は、1970 年以來の重要な研究テーマである。特に P 非保存項である $s \cdot k$ 項に起因する、中性子断面積のヘリシティ非対称度 A_k や運動量 k を軸にしたスピン回転角 Φ_k が、弱い相互作用と核力の比からの予言値 ($\sim 10^{-7}$) に比べ桁違いに大きく、 ^{139}La や ^{131}Xe の p 波共鳴ピークに至っては $A_k \sim 10^{-1}$ まで達する。この増大効果は、 T 非保存項である $s \cdot (k \times I)$ 項の検証でも有効であると示唆されており、その検証には、互いに干渉する $s \cdot I$ 項が $s \cdot (I \times k)$ 項の測定に与える影響を調べることが鍵となる。そのためには、Breit-Wigner 式より共鳴ピーク付近での増大が予想される A_I 、 Φ_I を、 E の関数として実測することが望まれる。我々は、光ポンピング法 (SEOP) で偏極可能な Xe ガス標的とエネルギー分析型熱外中性子磁気イメージング法を組み合わせ、Xe の A_I 、 Φ_I 測定を計画しており、第一段階として BL10 で偏極 Xe を用いた中性子共鳴ピーク付近での中性子偏極能力の測定を開始した (下図)。本発表では実験現状と今後について報告する。



$^{117}\text{Sn}(n, \gamma)$ 反応における即発ガンマ線放出角分布 Angular distribution of prompt gamma-ray from the $^{117}\text{Sn}(n, \gamma)$ reaction

古賀淳¹、高田秀佐¹、吉岡瑞樹²、清水裕彦³、広田克也³、奥平琢也³、
大井法子³、伊藤維久弥³、山本知樹³、石崎貢平³、遠藤駿典³、佐藤匠³、
Christopher Haddock³、北口雅暁⁴、木村敦⁵、酒井健二⁵

1 九大理、2 九大 RCAPP、3 名大理、4 名大 KMI、5 JAEA

様々な原子核の複合核共鳴反応において、空間反転(P)対称性の破れが陽子-陽子散乱に比べて増幅して観測されており、その増幅は最大で 10^6 倍まで及ぶ。この増幅効果は s 波共鳴と p 波共鳴の干渉によって生じると理論的に説明されている。これと同様に CP 対称性の破れも増幅し、その大きさは P 対称性の破れの大きさに比例することが理論的に示唆されている。CP 対称性の破れの増幅効果の指標となる κ はスピンの組み替えによるパラメタであり、p 波共鳴における中性子の全スピン 1/2 成分と 3/2 成分の混合角 ϕ によって一意に決まる値であるが、 ϕ 及び κ についてこれまで測定された例はない。また、 κ は原子核毎に異なる値を持つと考えられており、様々な原子核で測定する必要がある。CP 対称性の破れを感度よく探索する上で、P 対称性の破れが大きく増幅されている、かつ κ の値が大きい原子核は候補となる。現段階では P 対称性の破れが大きく増幅されて観測されている ^{81}Br , ^{115}In , ^{117}Sn , ^{131}Xe , ^{139}La が候補として挙げられる。

混合角 ϕ については (n, γ) 反応における即発ガンマ線の角分布を測定することで求まると予測している理論がある。そこで我々は 2017 年に J-PARC/MLF/BL04 で ^{117}Sn の (n, γ) 反応の測定を行った。詳細なデータ解析の結果、 $^{117}\text{Sn}(n, \gamma)$ 反応の p 波共鳴において明らかな即発ガンマ線の角分布を観測した。今回のポスターでは、その解析結果について発表する。

MLF-BL04 における ^{35}Cl の中性子捕獲断面積測定

Cross-section measurement of $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ reaction at MLF-BL04

原かおる¹, 藤井伸弥¹, 佐藤博隆¹, 成田祐樹¹, 加美山隆¹,
片瀨竜也², 岩本信之³, 中村詔司³, 藤暢輔³

1 北海道大学, 2 東京工業大学, 3 原子力機構

低レベル放射性廃棄物に含まれる長寿命放射性核種 ^{36}Cl は、原子力や加速器施設の冷却材や遮蔽材に不純物として存在する安定核種 ^{35}Cl が中性子を捕獲することによって生じる放射化生成物である。 ^{36}Cl の半減期は 30 万年である。 ^{36}Cl の生成量見積もりの精度を高めるためには、 ^{35}Cl の中性子捕獲断面積のデータが必要であるが、データの精度以前に、実験データは数十 meV から数百 eV のエネルギー領域にわたって欠如している。

そこで、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の物質・生命科学実験施設 (MLF) のビームライン 04 (BL04) において、 ^{35}Cl の中性子捕獲断面積測定を行った。中性子捕獲反応によって放出される即発ガンマ線を中性子飛行時間 (TOF) 法で測定するため、中性子核反応測定装置 (ANNRI) の NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータを利用した。NaI(Tl) シンチレーションスペクトロメータは BL04 の中性子飛行距離 28 m 位置に設置されている。試料は、Cl の同位体組成が異なる 3 種類の NaCl (直径 10 mm のディスク状) を用意した。

NaCl 試料には標的核 ^{35}Cl の他に、 ^{23}Na と ^{37}Cl が含まれるため、それらの寄与を測定のバックグラウンドとして評価する必要がある。3 種類の NaCl に対する中性子捕獲反応データを利用して解析し、0.02 eV から 1 keV の中性子エネルギー範囲で ^{35}Cl の中性子捕獲断面積を導出した。解析の結果得られた断面積の実験値を、評価済み核データライブラリ (JENDL) の評価値と比較し議論する。

本研究は JSPS 科研費 26820411 の助成を受けたものです。

時間微分ミュオンスピン共鳴法による ミュオニウム超微細構造の測定

Measurement of Muonium Hyperfine Structure by Time Differential Muon Spin Resonance Method

西村昇一郎^{A,E}、青木正治^B、飯沼裕美^C、池田博一^{D,E}、池戸豊^F、池野正弘^{E,G}、
石田勝彦^H、伊藤孝^I、伊藤拓実^J、岩崎雅彦^H、上野一樹^{E,G}、上野恭裕^K、
内田智久^{E,G}、大久保隆治^L、荻津透^M、門野良典^F、上垣外修一^H、川越清以^J、
河村成肇^F、神田聡太郎^H、岸下徹一^{E,G}、久保謙哉^N、久米達哉^L、DavidKawall^O、
幸田章宏^F、高力孝^{E,G}、小嶋健児^F、齊藤直人^G、佐々木修^{E,G}、佐々木憲一^M、
佐藤優太郎^G、下村浩一郎^F、庄子正剛^{E,G}、調翔平^{E,J}、末原大幹^{E,J}、
菅野未知央^M、PatrickStrasser^F、瀬尾俊^K、千代浩司^{E,G}、田島美典^K、
田中香津生^P、田中陶冶^K、田中真伸^{E,G}、堤裕樹^J、東城順治^{E,J}、友野大^Q、
豊田晃久^G、鳥居寛之^A、鳥養映子^R、永嶺謙忠^F、東芳隆^K、樋口嵩^K、
深尾祥紀^G、真玉将豊^{E,J}、松田恭幸^K、水谷丈洋^K、三部勉^{E,G}、三宅康博^F、
村上武^{E,G}、八木大介^K、安田浩昌^{A,E}、山崎高幸^F、山中隆志^T、山本明^S、
吉岡瑞樹^{E,T}、吉田光宏^S

東大理 A、阪大理 B、茨城大 C、JAXA D、Open-It E、KEK 物構研 F、KEK 素
核研 G、理研 H、原科研 I、九大理 J、東大院総合 K、KEK 機械 L、KEK 超伝導
低温 M、ICU N、University of Massachusetts O、東北大 P、阪大 RCNP Q、山
梨大 R、KEK 加速器 S、九大 RCAPP T

ミュオニウムはミュオンと電子が束縛したレプトンのみで構成される水素様
原子の一種である。他の水素様原子と比較して理論計算が容易であり、かつ
高精度で計算されており、量子電磁力学の検証に適している。ロスアラモス国
立研究所で行われた先行実験の測定精度は統計量による不確かさが支配的
であり[1][2]、J-PARC MLF の大強度パルスミュオンビームを利用することに
より、測定精度の向上を目指している。ミュオニウム超微細構造の測定は磁
気シールドを用いたゼロ磁場での測定と 1.7 T 高磁場中での測定の二通りの
測定があり、2017 年 6 月にゼロ磁場での物理測定実験を行った。

従来の解析方法では時間積分を行った信号を用いることにより、超微細構
造周波数を決定していたが、今回、信号の時間発展から直接超微細構造周
波数を決定するという新しい手法を用いて解析を行った。本発表では、その解
析結果について報告する。

[1] W. Liu *et al.*, PRL **82** 711 (1999)

[2] D.E. Casperson *et al.*, Phys. Lett. **59B** 4 (1975)

使用ステーション/ビームライン(12ポイント・右寄せ)

小型蓄積磁石への3次元らせん軌道入射ビームテスト実験 Test experiment for 3-D spiral beam injection

飯沼裕美¹、中山久義²、大澤哲²、深尾祥紀²、三部勉²、佐々木憲一²、
阿部充志²、古川和朗²、Muhammad Abdul Rehman³

1- 茨城大学理工学研究科、2-KEK、3-総研大

医療用MRIサイズの高精度磁場中へのビーム入射のための3次元らせん軌道入射の実証実験を行っている。この技術は、J-PARC MLFのミュオンビームを用いた基礎物理実験: J-PARC Muon g-2/EDM 実験に必須項目である。本発表では、ミュオンの代わりに電子銃ビームを小型ソレノイド磁石へ入射するテスト実験の結果を紹介する。蓄積槽内の電子ビーム軌跡を3次元的に可視化するために窒素ガス中での電離をCCDカメラでとらえ、設計軌道との比較を行う。また、軸対称ソレノイド型磁場へ入射するための Twiss パラメータを調整し、ビーム位相空間の X-Y 結合を調整する必要があるが、ビームライン上に回転4極を設置し、X-Y 結合を変えながらビーム入射調整を行った結果も合わせて報告する。

MUSE におけるミュオン基礎実験に向けた
 中性子検出器の開発と中性子背景事象の測定
**Performance evaluation of neutron detector for
 muon basic experiments in MUSE
 and measurement of neutron background event**

八木 大介, 深尾 祥紀^A, 神田 聡太郎^B, 河村 成肇^A, 松田 恭幸, 上野 恭裕,
 西村 昇一郎^C, 瀬尾 俊, 下村 浩一郎^A, Patrick Strasser^A, 田中 陶冶,
 鳥居 寛之^C, 山崎 高幸^B, 萩原 雅之^A, 高久 健二^D

東大院総合, KEK^A, 理研^B, 東大理^C, 阪大 RCNP^D

J-PARC 内のミュオン科学実験施設(MUSE)では、高統計量を要するミュオン基礎物理実験[1][2][3]が計画、進行している。現在、これらの実験専用のミュオンビームライン、Hライン[4]が建設中である。Hラインは、MUSEにおいて最高の統計量が期待される一方、ミュオン生成標的で生成し、実験エリアまで飛来する高速中性子も多いと予測されている。この中性子による事象はHラインを使用する実験のバックグラウンド事象となりうる。これまでMUSEでは、シミュレーションによってのみ中性子背景事象を見積もっており、実測はしていなかった。そこで私は、実測のための中性子検出器を開発し、性能評価をした後に、Hライン H1 エリアの中性子背景事象を測定した。H1 エリアにおいて、検出器には中性子の他にガンマ線も飛来するため、検出器には、これらを識別可能な有機液体シンチレータを用いた。中性子による事象とガンマ線による事象では信号波形が異なるため、高速の波形デジタイザにより波形情報を保存しオフライン解析することで粒子識別可能である。実験室において、中性子とガンマ線の両方を放出する²⁵²Cf線源を用いて粒子識別能力を評価した。また、MCシミュレーションにより実験系を模擬し、計算値と実験値を比較することで、性能評価の妥当性を確かめた。H1 エリアにおいて、この検出器を用いた、入射粒子の時間分布も測定可能な実験系を確立し、中性子とガンマ線の時間分布とエネルギー分布を初めて測定した。本研究成果はHラインを使用するどの実験においても有益であると期待される。また、検出器系の汎用性が高いため、J-PARCのどのビームラインにおいても測定が可能である。

[1] N. Saito and J-PARC g-2/EDM Collaboration, AIP Conf. Proc. 1467, pp. 45- 56, GUT2012 (2012)

[2] K. Shimomura et al. NuFact11 proceedings. (2011)

[3] M. Aoki, AIP Conference Proceedings 1441, 599 (2012)

[4] N. Kawamura et al., Journal of Physics: Conference Series 551 (2014)

ミュオニウム超微細構造の極小磁場における精密測定 Precision Measurement of Muonium Hyperfine Structure at Very Weak Field

上野恭裕 for MuSEUM collaboration・東京大学大学院総合文化研究科

正電荷のミュオンと電子からなる水素様原子たるミュオニウムは、レプトン二つのみからなる束縛系であり、そのエネルギー準位の高精度での理論計算が可能である。そのため、実験的に精度よくミュオニウムの超微細構造を測定し、理論と比べることで、束縛系量子電磁力学を含めた理論の検証が可能となる。

米国ロスアラモス研究所で行われた先行実験では統計量の不足が測定精度を決めていた[1][2]。MuSEUM(Muonium Spectroscopy Experiment Using Microwave)実験は、MLF MUSE の高強度パルスミュオンビームをクリプトン気体標的の中に止めることでミュオニウムを大量生成し統計量を稼ぐことで、先行実験の10倍以上の精度でミュオニウム超微細構造を測定することを目指している。2016年にパルスビームを用いた実験では初の共鳴観測に成功し、現在は測定器系の改善を行うことで測定精度の向上を目指している。

本発表では MLF MUSE D2 ラインで行われているミュオニウム超微細構造の極小磁場下における精密測定の現状について紹介する。

[1] W. Liu, et al., PRL **82** 711 (1999)

[2] D.E. Casperson, et al., Phys. Lett. **59B** 4 (1975)

時間反転対称性の破れ探索のための中性子偏極フィルターの開発

Development of neutron spin filter for T violation search

佐藤 匠¹, 遠藤駿典¹, 石崎貢平¹, 伊藤維久弥¹, 山本知樹¹, 大井法子¹, 奥平琢也¹, Christopher Haddock¹, 北口雅暁², 広田克也¹, 清水裕彦¹, 古賀淳³, 高田秀佐³, 吉岡瑞樹⁴, 木村敦⁵, 酒井健二⁵

1 名大理, 2 名大 KMI, 3 九大理, 4 九大 RCAPPA, 5 JAEA

中性子が原子核に吸収されて準安定状態(複合核状態)を形成する過程においてp波共鳴を介する場合には、核子間相互作用の場合に対して空間反転対称性の破れの大きさが増大することが知られており、同様の機構によって時間反転対称性の破れも増大することが示唆されている。

我々はこの現象を利用し、偏極中性子を用いた時間反転対称性の破れを探索する実験を計画している。増幅の大きさによっては、現実的な測定時間で時間反転対称性の破れについて現在最高感度である中性子EDM探索と同程度の感度に到達できる可能性がある。

この実験のためには熱中性子を偏極させる必要がある。

現在名古屋大学では³Heスピフィルターの開発を進めており、中性子偏極率を向上するために³Heを効率よく偏極させられるような大強度レーザーを用意している。また、新たな³Heスピフィルターを作成するためのガスフィルシステムを名古屋大学に構築中である。来年度にはこのシステムで新たに作成したスピフィルター性能評価を行うことを目標としている。

今回のポスターでは、我々の³Heスピフィルターを用いた時間反転対称性の破れの実験計画についてまとめるとともに名古屋大学での³Heスピフィルター開発について報告する。

複合核共鳴状態における時間反転対称性の破れ探索 にむけた ^{139}La のパリティ非保存の測定

Measurement of parity violation of lanthanum-139 for the T-violation search in a compound nucleus

山本知樹¹, 清水裕彦¹, 北口雅暁², 広田克也¹, Christopher Haddock¹,
奥平琢也¹, 大井法子¹, 伊藤維久弥¹, 石崎貢平¹, 遠藤駿典¹, 佐藤匠¹,
吉岡瑞樹³, 高田秀佐⁴, 古賀淳⁴, 木村敦⁵, 酒井健二⁵, 奥隆之⁵

1 名大理, 2 名大 KMI, 3 九大 RCAPP, 4 九大理, 5 JAEA

原子核が中性子を吸収し複合核状態を形成する過程では, 核子核子間におけるパリティの破れの大きさと比較し, 最大で 10^6 倍増幅されること確認されている. これは複合核内における部分波の干渉による結果だと理解されているが, 未だ完全な理解には至っていない.

部分波干渉の理論が正しいとすると, 原子核と中性子の相互作用において時間反転対称性の破れも同様に増幅されることが示唆されている. 我々はこの複合核共鳴状態における対称性の破れの増幅効果を用いて時間反転対称性の破れの探索を計画している. したがって, 時間反転対称性の破れの増幅の理論の基となる部分波干渉の理論の正当性を検証する必要がある.

例えば, 上記の理論ではパリティの破れは終状態によらず生じていると考えられているが, 実験的にこれを検証した例がない.

J-PARC・BL04 の大立体角ゲルマニウム検出器を用いることで個別のガンマ線遷移に対してパリティの破れの測定を行うことができる. またパリティの破れの測定には偏極中性子が必要なのでビームライン上に ^3He スピンフィルタを導入し, 偏極中性子を用いて $^{139}\text{La}(n, \gamma)$ 反応におけるパリティ対称性の破れを測定した.

本発表では BL04 に導入した ^3He スピンフィルタの性能評価および, $^{139}\text{La}(n, \gamma)$ 反応におけるパリティの破れの測定結果について報告する.

**ミュオニウム超微細構造精密測定における
磁場由来の系統的不確かさの評価**
**Evaluation of the systematic uncertainty from
magnetic field for the precise measurement of
muonium hyperfine structure**

瀬尾俊 for MuSEUM collaboration・東京大学大学院総合文化研究科

ミュオニウムは、レプトン二つのみからなる束縛系であり、そのエネルギー準位の高精度での理論計算が可能である。そのため、実験的に精度よくミュオニウムの超微細構造を測定し、理論と比べることで、束縛系量子電磁力学を含めた理論の検証が可能となる。

MuSEUM(Muonium Spectroscopy Experiment Using Microwave)実験は、MLF MUSE の高強度パルスミュオンビームを用いて統計的不確かさを抑制し、先行実験[1][2]の 10 倍以上の精度でミュオニウム超微細構造を測定することを目指している。統計的不確かさの抑制に伴い、系統的不確かさの抑制も更なる精度向上には重要となる。

主な系統的不確かさの要因の一つとして磁場由来の不確かさがある。本発表では新しい磁場測定器の開発および系統的不確かさの評価について紹介する。

[1] W. Liu, et al., PRL **82** 711 (1999)

[2] D.E. Casperson, et al., Phys. Lett. **59B** 4 (1975)

J-PARC 核破砕パルス中性子源の大強度化のための半無拘束型ターゲットの設計と製作の状況

Status of design and fabrication of mercury target vessel (module) with partial constraint free for power uprates of pulsed spallation neutron source of J-PARC

若井栄一¹、粉川広行¹、涌井隆¹、直江崇¹、管文海¹、花野耕平¹、
木下秀孝¹、成井紀男¹、羽賀勝洋¹、勅使河原誠¹、高田弘¹、木村優志²、
上羽亮平²、仙入克也²、二川正敏¹

¹原子力機構 J-PARC センター、²三菱重工機械システム

大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の核破砕中性子源施設は、大強度 (1 MW (3 GeV, 25 Hz)) での安定運転を目標としている。核破砕中性子源の水銀ターゲット容器 (モジュール) は、水銀容器及び冷却水層を有する保護容器から成る薄肉多重容器構造を持ち、SUS316L 鋼で製作されている。パルス陽子ビーム入射によって生じる水銀の発熱により、容器間を接続するリブ構造部に高い熱応力が生じる。本研究では、運転時に発生する応力を低減するためのモデル構造の検討と製作性の実証試験を実施した。ここで、設計の主な考慮点は以下のとおりである。陽子ビームのトリップ等により、繰り返しの高い応力が負荷されるが、1 時間当たり 2 回のビームトリップを想定して運転時間を 5,000 時間と仮定した場合、 10^4 回の熱疲労が生じる。JIS 圧力容器の設計疲労曲線から 1 MW の運転時に発生する熱応力の許容値は 883 MPa となる。このような条件の下、半無拘束型ターゲットの構造モデルを改良しながら有限要素解析を進め、1MW 運転時の熱応力の最大値が約 700 MPa となり、設計条件を十分に満足する結果を得た。一方、製作技術においては、水銀容器と保護容器を繋ぐ部分 (リブ) は溶接によって製作するが、この時に生じる熱変形や残留応力を低下させるため、リブに対して電子ビーム溶接 (EBW) 法による製作実証試験を行った。また、保護容器はこれまで 2 枚の板をリブで接続する構造とし、水路を構成していたが、保護容器の強度向上と製作性を高めるため、水路構造の加工はガンドリルによる穴あけ方式で製作技術実証を進めた。

これらの設計評価と実証試験の結果から、熱負荷が高い領域から水銀容器と保護容器の間のリブを除去した半無拘束型ターゲットの構造の最適化評価及び、製作技術の実証評価を完了させた。

現在、今秋からの運転に供用できるように実機の製作を進めているところである。当日の発表では、本タイプの実機の製作状況を詳しく紹介する予定である。

MLF における陽子ビーム窓交換作業

Replacement of the Proton Beam Window at MLF

大井 元貴、細川 英洸、西川 雅章、福田 真平
勅使河原 誠、明午 伸一郎、高田 弘
日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の核破砕中性子源では、中性子を発生させる中性子標的、モデレータ、および反射体等を腐食防止のためにヘリウムで満たされたベッセル内に設置している。一方、3GeV シンクロトロンから MLF まで 3GeV 陽子ビームを輸送する 3NBT ビームラインは 10^{-5} Pa 以下の超高真空に保たれている。このビームラインとヘリウムベッセルを隔離するための陽子ビーム窓が設置されている。陽子ビームは、アルミ合金製のビーム窓を通過して、中性子発生用の水銀ターゲットに入射する。陽子ビーム窓は、放射線損傷のため、1MW 出力の運転において2年の周期で交換が必要であるが、2017 年夏の保守期間においては、陽子ビーム窓表面に腐食の兆候が見られたため、2号機から3号機への交換を行った。

陽子ビーム窓は、全長 3.8m、遮蔽プラグを含めた総重量 10t であり、直接陽子ビームを受けるため、窓周辺は高度に放射化する。このため、使用済みの陽子ビーム窓の移動には、遮へいキャスクを使用し、周辺線量を $25 \mu\text{Sv/h}$ 以下に下げる必要がある。また、冷却水、真空、およびピローシール加圧配管等の着脱においては、陽子ビーム窓の遮へいプラグ上部でハンズオン作業を行う必要がある。冷却水中には、 $5 \times 10^4 \text{Bq/cc}$ のトリチウムが含まれているので、交換前に配管内を乾燥させ、水配管着脱時には、エアラインマスク等の防護具を着用し、汚染物質の飛散防止のために、グリーンハウスを設置し、局所排気を行う必要がある。

本発表では、陽子ビーム窓交換作業と、その安全対策について報告する。

産業利用を目指した小型電子加速器中性子施設と その利用の研究

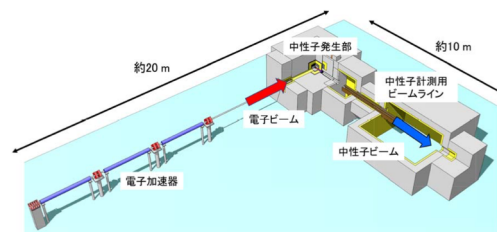
Study of an electron accelerator based compact neutron source for industrial application

木野幸一^{1,2}、O'Rourke Brian^{1,2}、小川博嗣^{1,2}、大島永康^{1,2}、友田陽^{1,2,3}、
豊川弘之^{1,2}、鈴木良一^{1,2}、清紀弘^{1,2}、黒田隆之助^{1,2}、田中真人^{1,2}、
藤原健^{1,2}、満汐孝治^{1,2}、渡津章^{1,2}、林崎規託^{1,2,4}、宍戸玉緒²、
伊藤孝憲^{2,5}、今井英人^{2,5}、松本隆^{2,5}

1 AIST、2 ISMA、3 NIMS、4 Tokyo Tech、5 NISSAN ARC

我々は、輸送機器の主要構造材料に用いられる金属等の軽量化や、革新的な新構造材料開発において、試料単体あるいは部材等に組みつけた状態での非破壊分析に、パルス中性子ビームによる波長分解型イメージングが有用であると考えている。そこで、産業利用を主目的とした小型加速器中性子施設の開発を進めている [1]。また並行して、その利用対象物のイメージング研究を、既存中性子施設を用いて行なっている。

開発中の中性子施設は主に、電子加速器、中性子発生部、中性子計測用ビームラインで構成されるが(下図)、構造材料分析に求められる高い中性子波長分解能と産業利用に有効な計測時間を両立するため、複数の最適化を施してある。また、モンテカルロシミュレーションにより、これら最適化の結果得られるパルス中性子ビームの特性や放射線遮蔽の予測を行い、詳細設計と建設を進めている。本発表では、本中性子装置の目的、構成、最適化、およびシミュレーション予測について報告する。また、本中性子施設での測定対象物の一つと考えている薄板接合試料のパルス中性子透過イメージングを J-PARC・MLF・BL22 を用いて行った。摩擦攪拌接合を用いたアルミニウム板の試料において、アルミニウム多結晶のブラッグエッジが中性子波長の関数としての透過率スペクトル上に得られ、接合部と母材での結晶配向の違いを画像化した。この研究も併せて報告する。



謝辞: この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業革新的新構造材料等研究開発の結果により得られたものです。J-PARC・MLF・BL22 における測定は、篠原武尚氏にご協力いただきました。

[1] 産総研ニュース“構造材料開発の高度化を加速する小型加速器中性子施設の構築に着手” http://www.aist.go.jp/aist_j/news/au20170801.html

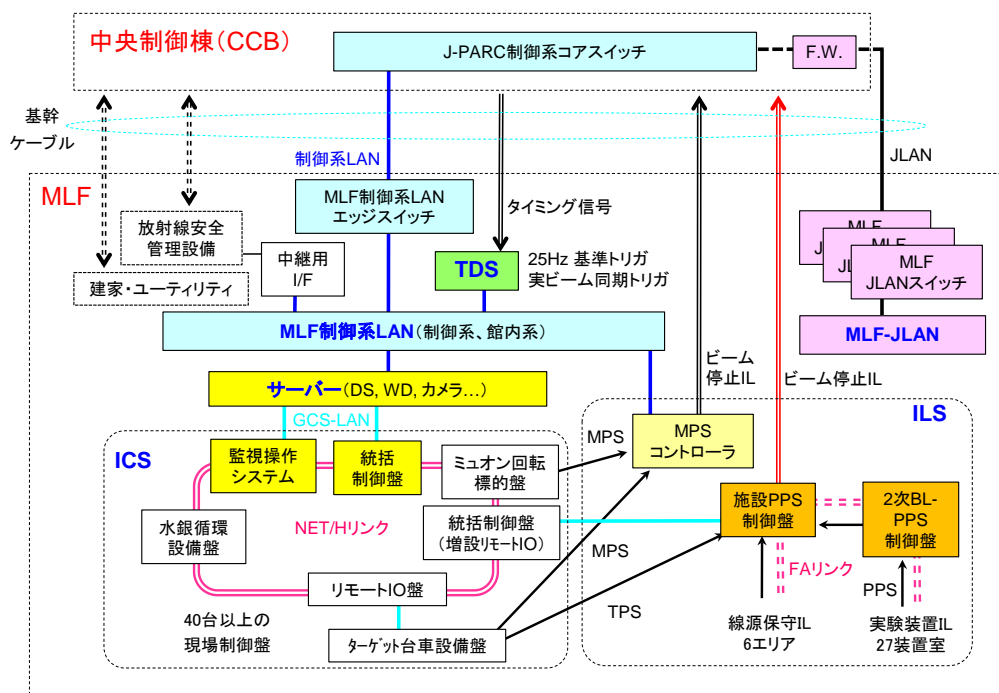
J-PARC/MLF 全体制御システムの進捗

Progress of MLF General Control System at J-PARC

酒井健二¹、大井元貴¹、高田弘¹、甲斐哲也¹、中谷健¹、小林康男²、
渡邊聡彦³

1 JAEA MLF、2 KEK MSL、3 日本アドバンステクノロジー

核破碎中性子源やミュオン標的などを安全に効率よく運転するために、物質・生命科学実験施設(MLF)では、専用の全体制御システム(GCS)を持ち、運転状況に応じた機器の監視操作やインターロックを運用している。GCSは、MLF 制御室の監視操作システムから専用リンクを介して、MLF 内の機器を独自に運転制御する一方、J-PARCの加速器や他実験施設と連動しながらMLFの安定したビーム運転を実現している。GCSは、その役割に応じてネットワーク系(LAN)、統括制御系(ICS)、サーバー、インターロック系(ILS)、タイミング配信系(TDS)など幾つかのサブシステムで構成される(下図参照)。2008年のビーム運転開始以来、GCSは運転制御コミショニングに基づく改修(2008年-2009年)を経て、機器や装置の増強・増設が毎年の様を実施される環境下でシステム性能を継続的に維持する視点から、ICSの大幅なアップグレードやILSの機能拡張を実施してきた(2010年-2015年)。近年は、制御機器の生産・サポート終了に伴い、後継機種への更新を進めている。本発表では運転開始から約10年間のGCSの運転・改造の履歴と、現時点(2017年)でのGCSの概要や各サブシステムの機能・役割などについて報告する。



MLF-GCSの全体構成

産総研の低速陽電子ビーム施設による欠陥・空隙評価 Characterization of defects and nano-sized free volumes at the AIST slow positron beam facility

オローク ブライアン、満汐孝治、小林慶規、鈴木良一、大島永康
国立研究開発法人 産業技術総合研究所、計量標準総合センター

産総研では、直線電子加速器により高強度低速陽電子ビームを発生させ、これをパルス化して任意のエネルギーで試料に入射し、陽電子寿命測定 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) による欠陥・空隙評価を行っている[1]。

陽電子ビームの直径は、通常 10 mm 程度であるが、磁気集束レンズや減速材を用いた輝度増強法によって、50 μm 程度にまで縮小することができる。輝度増強した集束ビームによる PALS 評価装置は Positron Probe Micro-analyzer (PPMA) と呼ばれている[2]。PPMA は、ビームを試料上に走査することで、欠陥の 2 次元分布を評価できる。また、集束ビームを、薄膜の真空窓を通して大気に取り出すことによって、実用環境下における欠陥・空隙評価にも成功している[3]。陽電子ビームの入射エネルギーは 0.5 から 30 keV まで制御ができ、分析対象試料への陽電子の打ち込み深さを表面近傍 数十 nm から数 μm まで調整することができる。

低速陽電子ビームによる PALS 評価装置は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業等で外部公開されており、様々な機能材料や構造材料の欠陥評価に利用されている [4, 5]。発表では、産総研の低速陽電子ビーム施設の概要と測定例を紹介する。

[1] B. E. O'Rourke *et al.*, JJAP Conf. Proc. **2** (2014) 011304

[2] N. Oshima *et al.*, Rad. Phys. Chem. **78** (2009) 1096

[3] W. Zhou *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 014102

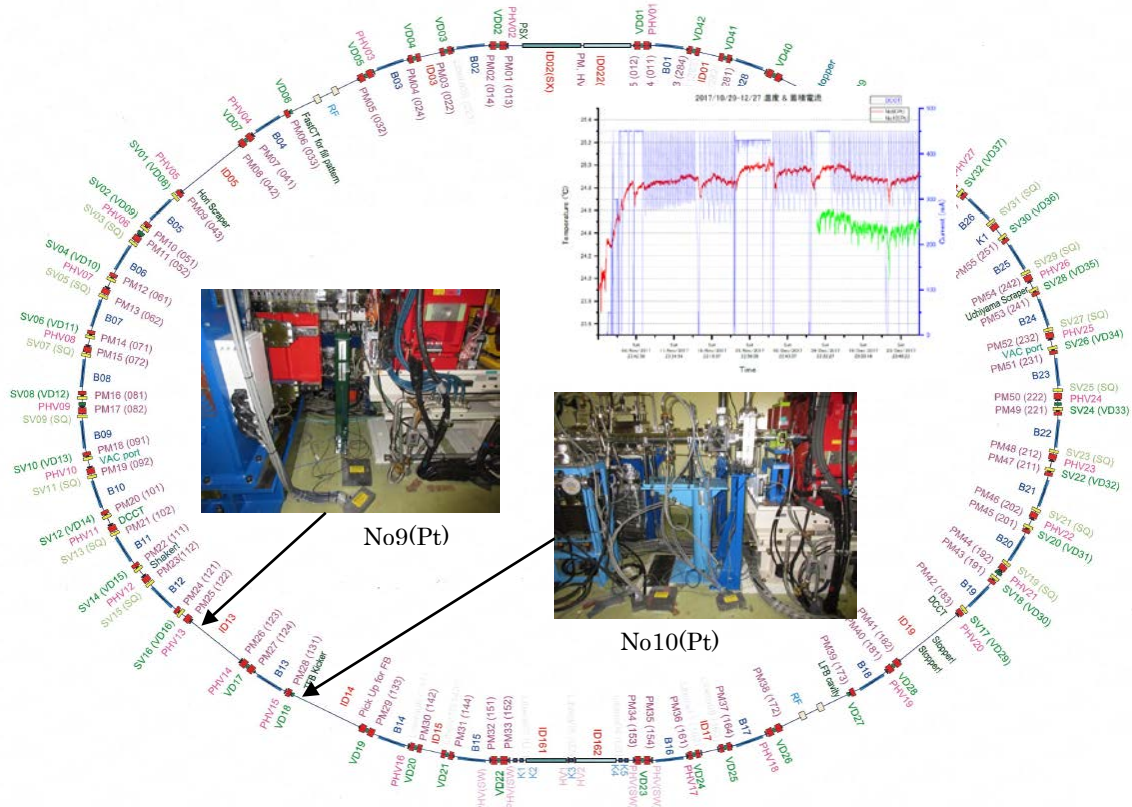
[4] <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/>

[5] <http://nanonet.mext.go.jp/>

PF リングトンネル内架台温度測定 Temperature measurement of support stands for accelerator components in the PF ring tunnel.

多田野幹人¹、中村典雄¹、芳賀開一¹
1 KEK-加速器第七研究系

次期放射光源加速器では放射光を安定させるため高い温度安定度が要求されている。例えば、垂直方向最小ビームサイズ $3\ \mu\text{m}$ に対して、ビーム位置モニタではその $1/10$ の $0.3\ \mu\text{m}$ 程度で垂直位置が安定していることが望ましく、そのためにそれを支える約 1m の通常架台(熱膨張率 $\sim 10^{-5}$ /K)の温度は 0.03°C 以下で安定していることが要求される。我々はまず PF リングの現在の空調システムで架台がどの程度安定しているのかを探るためにその温度測定を行った。2017 年秋の運転開始から運転終了までの期間において、立ち上げ後 1 週間、ストレージモード運転時、ハイブリッド運転時、トップアップ運転時の変化の様子を報告する。ストレージリング室は空調機 2 台で制御されており 2 台または 3 台の温度センサーを保有しているが実際に制御に使用されているのは各々 1 台のセンサーである。PF リングの空調設備の温度制御仕様は $\pm 1^\circ\text{C}$ であるが、測定された架台の温度は場所によっては $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下に収まっていることがわかった。



図：PF リング温度測定架台および測定結果

次世代ミュオン標的材料としての SiC 系材料およびタングステン材料の開発

Developments of SiC-related material and tungsten material for next-generation muon production target

牧村俊助

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
J-PARC センター MLF ディビジョン ミュオンセクション

本文

J-PARC 物質生命科学実験施設(MLF)では、2009 年の陽子ビーム運転開始より中性子・ミュオンを利用した物理実験を展開してきた。これまでのビーム運転の経験を生かし、1 MW の安定運転や更なる大強度化に向けた、より高性能なミュオン生成標的材料の開発を行っている。

現在のミュオン標的に使用している等方性黒鉛の代替材料候補として炭化ケイ素(SiC)被覆黒鉛や SiC 複合材料を検討している。黒鉛材の欠点である耐酸化性能を向上させるとともに、より高効率なミュオン生成を期待できる。これまでに酸化試験によって SiC の高い耐酸化性能を確認出来た。大阪大学 RCNP 施設、米国ブルックヘブン国立研究所、スイス CERN 研究所において高エネルギー陽子ビームによる、これらの材料の照射試験が完了し、引き続いて照射済み試料の分析が進められている。

MLF 第二ターゲットステーションの標的材料候補としてタングステン材料の採用を検討している。タングステンは欧州 ESS 研究所や米国 SNS 施設においても回転タングステン標的が検討されており、融点も高く(3420°C)、熱伝導率も高く有望な標的材料であるが、再結晶脆化、照射脆化によって延性を失い、高温環境では構造材料としては採用できない欠点がある。脆化の問題を解決するため、タングステン中に 1.1wt%の炭化チタンを分散・偏析させた高靱性タングステン製造技術の開発を開始し、製造環境が整いつつある。並行して、3D プリンタによるタングステンの積層造形手法の開発を進め、試作が進んでいる。

本発表では次世代ミュオン標的材料としての SiC 系材料およびタングステン材料の開発の現状を報告する。

水銀ターゲット容器溶接部に対する非破壊検査技術 Non-destructive Inspection Technique for Weld Part of Mercury Target Vessel

涌井隆¹、若井栄一¹、直江崇¹、粉川広行¹、羽賀勝弘¹、高田弘¹、
堀口克彦¹、石川和義¹、新宅洋平²、李太王²、小林昭彦²、周永恵²、
鹿又研一³、島田翼³

1 JAEA、2 (株)インサイト、3 (株)金属技研

J-PARC の核破碎中性子源において、中性子利用実験に用いるパルス中性子を生成する水銀ターゲット容器は、水銀を内包する水銀容器と冷却機能を有する保護容器からなる多重薄肉構造であり、多数の溶接線を有する。現在、中性子源の高出力化に向けて堅牢性の高い容器の製作技術と検査技術の向上を図っている。本容器は、水銀圧力による静的応力だけでなく、パルス陽子ビームの入射/停止による熱負荷変動に起因する繰返し熱応力、及び水銀中に発生する圧力波による衝撃的な動的応力が繰返し負荷される。溶接部に微小な欠陥が存在する場合、各応力の繰返しにより、欠陥部からき裂が進展して破損に至る可能性がある。このため、機器の構造健全性に影響を及ぼす有意な大きさの初期欠陥を確実に検出することが極めて重要である。容器製作においては、一般的な圧力容器に対する非破壊検査方法として用いられている放射線透過試験を適用することとしているが、容器の構造が複雑であるため、適用できない検査部位がある。そこで、放射線透過試験が適用できない部分については、超音波探傷試験を適用することにした。本容器には、最小板厚が 3 mm の溶接部があり、日本工業規格で規定されている一般的な超音波試験方法を適用できないため、新たなフェーズドアレイや水浸超音波法の適用を試みた。

本報告では、欠陥を意図的に入れた模擬試験体及び実機容器に対して実施した放射線透過試験の結果と最新式フェーズドアレイ超音波装置及び水浸式超音波装置を適用した超音波探傷試験結果を報告する。また、超音波探傷試験の欠陥検出精度の向上を目的として実施した数値解析による検討の結果について報告する。

新しい非蒸発ゲッター(NEG)コーティングの応用と評価 Application and Evaluation of New Non-Evaporable Getter (NEG) Coating

宮澤徹也¹, 栗原真志², 大野真也², 寺島矢³, 夏井祐人³, 加藤博雄³,
狩野悠⁴, 中山泰生⁴, 加藤良浩⁵, 橋本綾子⁶, 松本益明⁷,
Markus Wilde⁸, 福谷克之⁸, 菊地貴司⁹, 間瀬一彦^{1,9}
¹総研大, ²横国大, ³弘前大, ⁴東理大, ⁵入江工研(株),
⁶NIMS, ⁷学芸大, ⁸東大, ⁹KEK 物構研

非蒸発ゲッター(NEG)ポンプはオイルフリー、振動フリー、省エネルギー、非磁性といった特徴があり、加速器などの超高真空の維持に広く使われている。近年ヨーロッパで、真空容器の内面にNEGを成膜して、真空加熱後に真空容器そのものをNEGポンプにする技術が開発された(NEGコーティング)。従来のNEGコーティングは、真空加熱と大気曝露を繰り返すと排気性能が低下するなどの問題点があったが、我々は酸素フリーの超高真空中でTiを厚さ1 μ m成膜し、さらにPdを厚さ10nm成膜する新しいNEGコーティング(Pd/Tiコーティング)を開発した。

Pd/Tiコーティングは活性化と大気ベ

ントを繰り返しても排気性能が低下しない、活性化の温度が従来よりも低い、従来よりも容易にコーティングを行うことが可能などの特徴がある。今回はICF70成形ベローズの内面にPd/Tiコーティングを行い、排気性能を評価した。また、Pd/Ti薄膜の構造、化学組成、水素の深さ分布分析を行ったので、これらの結果について報告する。



図 1. Pd/Ti コートする前の成形ベローズの内面

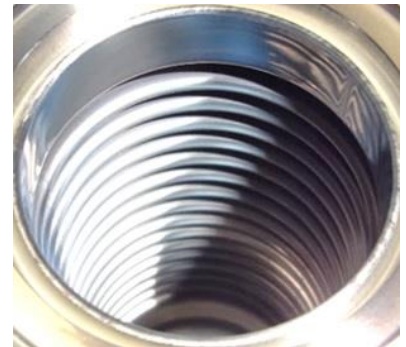


図 2. Pd/Ti コートした後の成形ベローズの内面

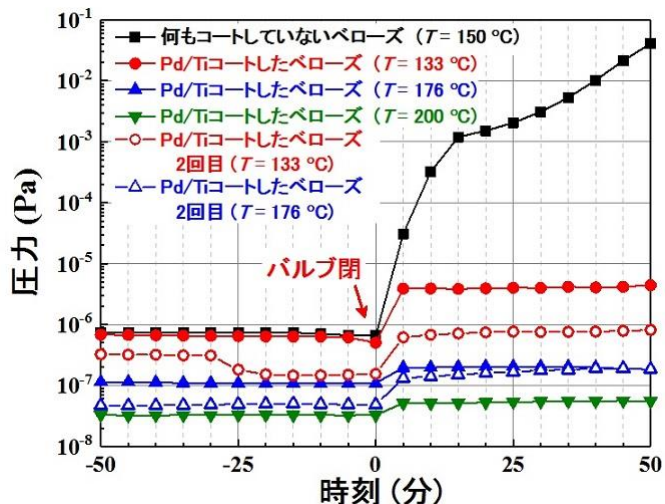


図 3. Pd/Ti コートした成形ベローズ内の圧力曲線

**紫外光由来 H⁻イオンを用いた
ミュオン RF 加速試験用診断ビームラインの試運転
Test run of the diagnostic beam line for the muon RF
acceleration with H⁻ ion beam derived from the
ultraviolet light**

中沢雄河¹、飯沼裕美¹、大谷将士²、河村成肇²、北村遼³、近藤恭弘⁴、
齊藤直人⁵、須江祐貴⁶、三部勉²、山崎高幸²

1 茨城大学、2 KEK、3 東京大学、4 JAEA、5 J-PARC center、
6 名古屋大学

ミュオン $g-2/EDM$ の精密測定のためのミュオン RF 加速試験を 2017 年 10 月に J-PARC で実施した。この試験ではミュオンビームを金属薄膜標的に照射して負ミュオンニウムイオン(Mu^-)を生成し、静電加速収束器、RFQ によって Mu^- を 88.6keV まで加速する。加速試験に先立ち、紫外光をアルミ板に照射することで発生した H⁻イオンを静電加速し、擬似的な Mu^- ビームとして用いることで静電加速収束器と診断ビームラインの試運転を実施した。本講演では Mu^- の輸送・運動量選別に必須である診断ビームラインの性能評価、電磁石の調整を行った結果について報告する。(243 字)

商用クラウドサービスを利用した MLF 計算環境の改良 Improvement of MLF Computational Environment with Commercial Cloud Services

岡崎伸生¹、稲村泰弘²、伊藤崇芳¹、中谷健²、江原裕¹、
鈴木次郎³、森山健太郎¹、大友季哉⁴

1 CROSS、2 JAEA J-PARC センター、3 KEK 計算科学センター、
4 KEK 物構研

近年、Amazon、Google をはじめとする企業によるクラウドサービスの進歩や使い勝手の向上が著しい。それに伴い、IT 関連企業やエンタープライズ以外の技術者にとってもクラウドサービスを用いた開発が非常に身近になり、また本格的に取り組むべき技術の一つとなっている。さらに、ハードウェアライフサイクルの短縮化や機器の複雑化、保守スタッフの不足といった要因や、ネットワーク性能の向上といった状況により、我々 J-PARC MLF においても、開発内容によってはハードウェア等を時組織で調達、保守するよりも様々な点でメリットが大きくなってきている。

クラウドサービスについて検討中である現時点では施設側としてのメリットが目につくが、ユーザーへのメリットも十分にあると考えている。ユーザーから通信する際にクラウドサービスのネットワークに到達さえすれば、開発したサービスを高速に利用することができる。また、ユーザーが契約している領域にデータを直接転送することができれば、データの持ち運びも容易にすることができるなどが考えられる。

そのため、我々、MLF 計算環境チームでは商用クラウドサービスを重要な開発環境とし、積極的に取り組み始めている。本報告では、具体例として、1) 開発中のリモートデータ解析システムに商用クラウドサービスを組み合わせる計画およびその検証状況、2) クラウドストレージサービスやコンピューティングサービスなどの利用状況および検討状況を紹介する。

KEK-PF ビームライン制御標準ソフトウェア STARS の紹介

Introduction of the software “STARS” focusing on the beamline control system and the softwares at the KEK Photon Factory

永谷康子¹、小菅隆¹、仁谷浩明¹、石井晴乃¹、渡邊一樹²

1 KEK-放射光、2 三菱電機システムサービス

高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設(KEK-PF)で開発された STARS(Simple Transmission and Retrieval System)は、様々な OS で動作が可能な TCP/IP Socket を用いたテキストベースのメッセージの送受を基本としたソフトウェアで、KEK 放射光のビームライン制御やビームライン・インターロックシステム等で使用されている。

STARS はオープンソースとして Web (<http://stars.kek.jp>) で公開しており、KEK 放射光のビームラインで使用されるパルスモータコントローラやカウンタ等様々な機器を操作するデバイス制御用プログラムや、STARS のプログラム開発を支援するためのツールとして様々なプログラム言語に対応したライブラリや開発用ウィザード等が無料で利用可能となっている。

KEK 放射光のビームライン制御システムでは、STARS を使って分光器やミラー、スリットといった光学系機器や光源の挿入光源のパラメータを制御しており、各ビームラインの利用方針によっては、ビームラインを利用するユーザに STARS の制御用コマンドを公開し、ユーザの実験用プログラムに光学系機器や光源の挿入光源のパラメータ操作を組み込むことを可能としている。

今回のポスター発表では、KEK 放射光のビームライン制御を中心に、制御ソフトウェア STARS の現状について紹介する。

表 STARS で制御をおこなっているビームライン一覧

カテゴリー	ビームライン名
PF-2.5 GeV Ring X-ray	BL-1A、BL-3A、BL-3C、BL-4B2、BL-4C、BL-5A、BL-6A、BL-6C、 BL-7C、BL-8A、BL-8B、BL-9A、BL-9C、BL-10C、BL-12C、BL-14A、 BL-14C、BL-15A1、BL-15A2、BL-17A、BL-18B、BL-18C、BL-20B
PF-2.5 GeV Ring VUV and Soft X-ray	BL-2A/B、BL-3B、BL-11A、BL-11B、BL-11D、BL-13A/B、BL-16A、 BL-19B、BL-20A、BL-28A/B
PF-AR	NE1A、NE3A、NE5C、NE7A、NW2A、NW10A、NW12A、NW14A
その他	Slow Positron Facility

超低速ミュオン発生のためのライマン α レーザー Lyman- α laser system for the generation of Ultra-Slow Muon

大石 裕^{1,2}、斎藤徳人²、中村惇平¹、三宅康博¹、岩崎雅彦²、鳥養映子³、
和田智之²

1 KEK-ミュオン、2 理化学研究所、3 日本原子力研究開発機構

J-PARC MLF の U-line では超低速ミュオン顕微鏡の実現を目指してビームラインのコミッショニングを進めている。超低速ミュオンビームは 2000K に加熱したタングステン箔に表面ミュオンを入射し、真空中に蒸散されてくるミュオニウムを波長 122.09 nm のライマン α 光と 355 nm 光により共鳴イオン化させることで効率よく発生させる。

理研 RAL 施設における超低速ミュオン発生実験を踏まえて[1]、理研レーザーグループと KEK ミュオングループによって新たに高出力かつ長期にわたって安定なイオン化用のライマン α 光源を開発している。光源は波長安定全固体レーザー部と波長変換部で構成され、2光子共鳴4波混合を用いたライマン α 光への波長変換では長焦点集光による相互作用長の増大によって、変換効率を2桁改善することに成功し、最大出力でも従来より1桁高い 10 μ J レベルのパルスエネルギー発生を達成した。ライマン α 光の発生および共鳴イオン化装置の光学配置を図に示す。実際にミュオニウムのイオン化は 3~4 μ J 程度のライマン α 光が利用され、理研 RAL 施設と比べて 3~4 倍程度の超低速ミュオンビーム強度(陽子ビーム 150kW 運転時)を達成した。

超低速ミュオンを物性研究で用いるにはビーム強度の増強が必要であり、レーザー出力も増強が求められている。発表ではライマン α 光源の装置構成と出力増強に向けた大口径セラミックレーザー媒質の開発状況などの詳細を報告する。

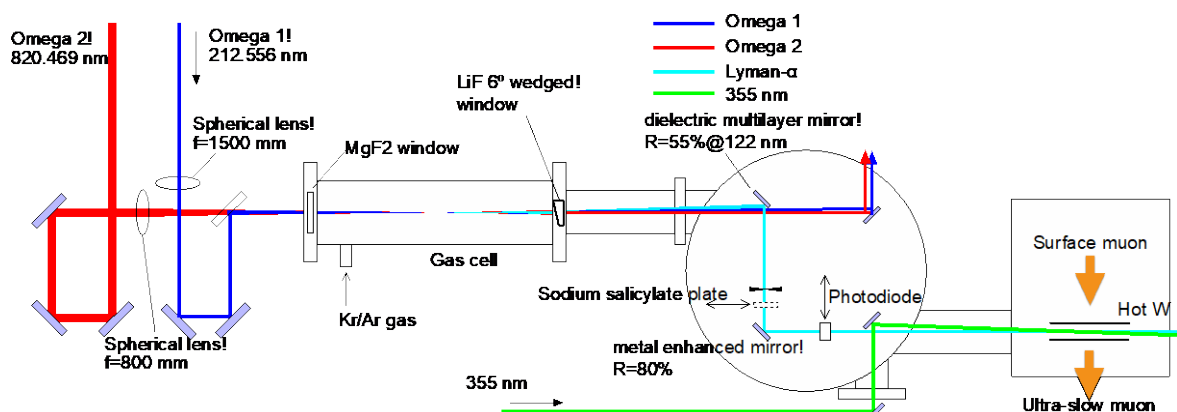


図 超低速ミュオン発生におけるレーザー光学系配置図

[1] P. Bakuleet. Al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 266, 335 (2008).

TOF-MIEZE スピンエコー法のデータ解析

Data analysis of TOF-MIEZE spin echo method

小田達郎¹, 日野正裕¹, 遠藤仁², 大下英敏², 瀬谷智洋²

1 京大原子炉, 2 KEK 物構研

J-PARC MLF BL06 には, Modulated intensity by zero effort (MIEZE) および Neutron resonance spin echo (NRSE) と呼ばれる 2 種類の共鳴型中性子スピンエコー分光器がある. 共鳴型スピンエコー法では, 高周波磁場による磁気共鳴を利用して中性子のスピン状態を反転させるとともにエネルギー差のある重ね合わせ状態をつくる. それぞれの重ね合わせ状態間の位相差をスピン偏極度の変化として検出することで, 中性子の速度変化を検出し, 試料の中間散乱関数を得ることができる. パルス中性子源における飛行時間法と組み合わせた MIEZE (TOF-MIEZE) 型スピンエコー法では, もとの TOF スペクトルに正弦振動が乗ったエコーシグナルが得られる. 試料で準弾性散乱が起こった場合のシグナルのコントラストの減少が中間散乱関数に対応する.

TOF-MIEZE 法では, 従来のスピンエコー法と異なり, エコーシグナルが時間を変数として変化し, TOF スペクトルの中に多くの波の周期(数 100~10000 程度)が含まれる. また, 従来のスピンエコー法では足し合わされていた中性子のカウント数が多数の細かい時間ビンに分割されるので, 個別の正弦波に含まれるカウント数は少なくなり, 1 周期から数周期のシグナルに対して正弦波をフィッティングする単純なデータ解析が有効でない可能性がある. そこで, 我々は TOF-MIEZE シグナルに対してフーリエ変換を施した振動数スペクトルから得られる振幅の大きさの情報から, コントラストを計算するデータ解析法を考えている. パルス中性子ビームを用いた TOF-MIEZE 中性子スピンエコー法のための効率的なデータ解析法について議論する.

白色中性子ホログラフィーによる RB_6 (R:希土類)の 局所構造観測

Observation of local structures of rare earth hexaborides by white neutron holography

上地昇一¹、金澤雄輝¹、福本陽平²、B. Paulus³、M. Lederar⁵、大山研司²、
八方直久⁴、林好一⁵、木村耕治⁵、細川伸也³、波田拓馬⁴、原田正英⁶、
及川健一⁶、稲村泰弘⁶、松浦航²、伊賀文俊²

1 茨城大工、2 茨城大院理工、3 熊本大院先端、4 広島市大院情報、
5 名工大院工、6 J-PARC センター

物質科学では多くの場合、異種元素をドーピングすることで物性を発現、制御している。これは、ドーパント周りの構造の変化が、物性に影響を与えている事を意味している。したがって、ドーパント周りの構造(局所構造)を理解することは、物性現象の解明や、機能性材料の開発の効率化につながるため重要である。近年、局所構造の観測法としてX線・光電子を用いた原子分解能ホログラフィーが開発され、3次元の局所構造を約 20\AA の範囲で観測することが可能となった。しかし、軽元素を含む材料には適用が困難である。そこで我々は、軽元素に対する感度が高い中性子を用いた原子分解能ホログラフィーをJ-PARC BL10において開発し、すでにEuドーピング CaF_2 での局所構造観測に成功している[1]。この成功を受け、白色中性子ホログラフィーのより広い分野への応用を目指し開発を進めている。

本研究では強相関電子系 RB_6 (R:希土類)に注目し、Sm を 2%ドーピングした La^{11}B_6 、 Yb^{11}B_6 を用いて、Sm 周りの局所構造観測、および軽元素であり中性子の吸収体でもある B の局所構造観測を目的として白色中性子ホログラフィー実験を行った。図1はSmから見たSmを含む(100)面の原子像である。予測されるLa位置(図中○)と原子像は一致しており、Sm周りの局所構造観測に成功している。また、 ^{11}B の観測にも成功した。したがって、白色中性子ホログラフィーは希土類ホウ化物研究にも有効であり、強相関電子系に対して、局所構造理解の視点からの研究が期待できる。

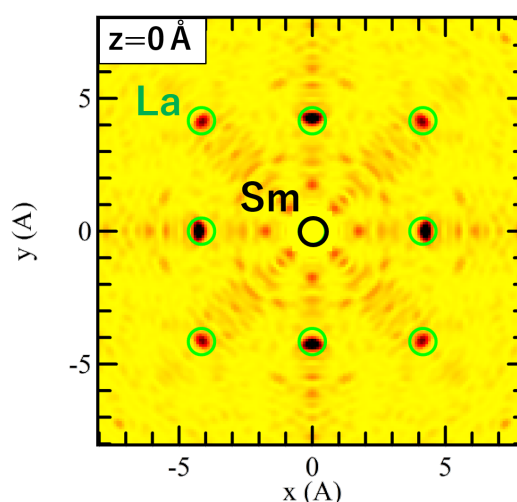


図1 Laを含む(100)面でのSm周りの原子像

[1] K. Hayashi et al. Sci. Adv. 3, e1700294 (2017).

中性子ホログラフィーによる B ドープ Si の局所構造の観測

Local structure investigations of B doped Si by neutron atomic-resolution holography

金澤雄輝¹、福本陽平²、上地昇一¹、大山研司²、M. Lederer³、八方直久⁴、
林好一³、木村耕治³、細川伸也⁵、波田拓馬⁴、原田正英⁶、及川健一⁶、
稲村泰弘⁶、筒井一生⁷

1 茨城大工、2 茨城大院理工、3 名工大院工、4 広島市大院情報、
5 熊本大院先端、6 J-PARC センター、7 東工大未来研

機能性材料の多くは、異種元素の添加により機能を発現させる。その典型的な例が B ドープ Si である。そのような材料では、添加元素(ドーパント)周辺の構造の変化(局所構造)が機能性にとって重要である。しかし、局所構造は並進対称性を持たないため通常の回折法では観測できない。この点、原子分解能ホログラフィーは、ドーパントまわりの局所構造を 20 Å の広い領域で 3 次元的に観測できるため、局所構造観測に最適である。単色ビームでのホログラフィーは原理的に虚像が再生されてしまう問題があるが[1]、虚像は多波長による測定で得られる複数のホログラムを用いることで、減衰させることができる。J-PARC での白色中性子ホログラフィー測定は TOF 法により一度の測定で 130 枚のホログラムを得ることが可能である。これは X 線や光電子ホログラフィーよりも鮮明な原子像が得られる可能性を示唆している。そこで、我々はこの利点を生かし、J-PARC BL10 において白色中性子ホログラフィーの開発を進めている。本研究では 0.13 at% B ドープの Si 単結晶の測定を行った。図 1 は B を中心に置いた時の (100)面の原子像であり、予想される Si 位置に○を示した。図 1 より像は予想される Si 位置に再生されていることがわかる。これはドーパされた B は Si と置換していることを意味する。本発表では実験の原理と最近の B ドープ Si の成果について詳しく報告する。

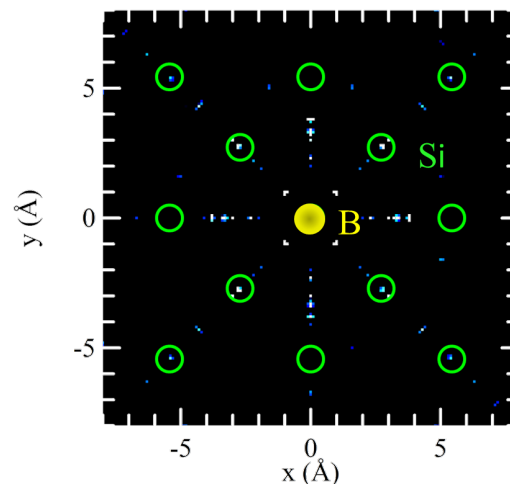


図1 Bを含んだ(100)面の原子像
○は予想される Si 位置

[1] K. Hayashi et al., J. Phys.: Condens. Matter, 24 (2012) 9320.

MLF 実験データ表示ソフトウェア「夕顔」 uGao, reconstruction of MLF plotter package

伊藤崇芳¹、稲村泰弘²

1 CROSS 中性子科学センター、2 JAEA J-PARC センター、

MLF 中性子ビームラインで広く使われているデータ処理・解析用ソフトウェア群「空蝉」では、用途に応じたいくつかのデータ表示ソフトウェアを備えている。我々は最近、表 1 に記載した内容などを目的して「夕顔」と名付けたデータソフトウェアパッケージとしてこれらのソフトウェアの再構成・高度化に取り組んでいる。まもなく、ビームラインでの本格的な利用を進める段階であり、この取り組みの現状と今後の予定を新しい 2 次元データ表示ソフトウェア M2PlotPlus (図 1) を中心に紹介する。

Python3 への対応
GUI ツールの Qt への移行
2 次元データ表示ソフトウェア統合
データスライス、データ積分機能高度化

表 1 夕顔の目的

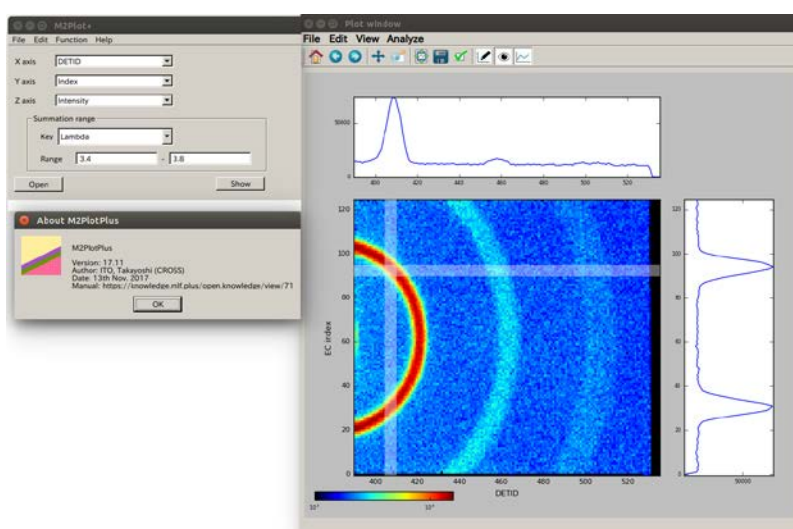


図 1 2 次元データ表示ソフトウェア M2PlotPlus

γ 線エネルギー解析を用いた白色中性子ホログラフィー での局所構造解析

Investigations of Local Structures by White Neutron Holography with γ -ray Energy Analysis

福本陽平¹、上地昇一¹、金澤雄輝¹、大山研司¹、林好一²、八方直久³
波田拓馬³、木村耕治²、細川伸也⁴、原田正英⁵、及川健一⁵、稲村康弘⁵
筒井一生⁶、B. Paulus⁴、M. Lederer^{2,7}、P. Wellmann⁷

1 茨城大、2 名工大、3 広島市立大、4 熊本大、5 J-PARC センター
6 東工大、7 Erlangen 大

シリコン半導体に代表されるように、多くの機能性材料の特性は添加されている微量不純物によって制御される。従って、不純物周りの構造(局所構造)変化が特性の発現において重要である。原子分解能ホログラフィーは局所構造の観測に優れている実験手法である。我々は、ホログラフィーにより軽元素の局所構造を観測するために、中性子ホログラフィーの開発を J-PARC の BL10 で行っており、既に Eu ドープ CaF_2 の Eu 周りの局所構造の可視化に成功している[1]。

これまでの測定では、 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)型 γ 線検出器を用いているが、BGO 検出器はエネルギー分解能が低く、データには B 以外の信号も含まれている可能性がある。そこで、エネルギー分解能の高い Ge 型 γ 線検出器を用いることで、BGO 検出器で得た原子像が確かに B から見たものであるかを確認した。図 1 は Ge 検出器での測定で得られた ^{10}B を 0.26 at% 添加した Si 中の B 周りの原子像で、それぞれ B を含む(100)面(上図)と最隣接 Si 原子面(下図)で、Z は B を含む面からの距離である。P1、P2 の原子位置に像が確認できた。このことから、Si 中の B は Si と置換されていることが分かり、また BGO 検出器で得たデータが ^{10}B からの信号であることが確認できた。一方で、P3 位置の原子像がずれており、この原因は現在検討中である。

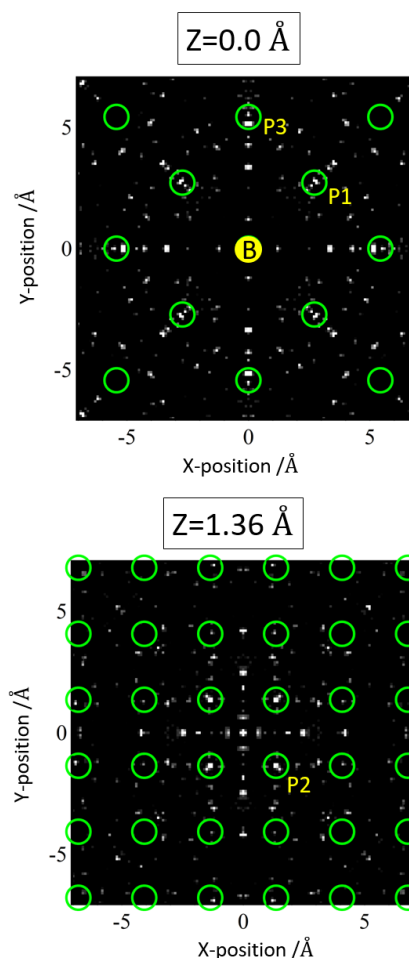


図 1 ^{10}B ドープ Si 中の B 周りの原子像。○は Si 原子位置。

[1] Hayashi et al, Sci. Adv. 3 (2017) e170029.

中性子小角・広角散乱装置(大観)の実験環境 Status of the small and wide angle neutron scattering instrument (TAIKAN)

森川利明¹、高田慎一²、大石一城¹、岩瀬裕希¹、河村幸彦¹、
佐原雅恵¹、鈴木淳市¹

¹CROSS、²J-PARC Center

J-PARC MLF の中性子小角・広角散乱装置(大観)は広い q 領域を測定できることから、ナノからミクロンスケールの特徴的な構造を持つ金属、磁性体、超伝導体、ソフトマター、生体高分子等の様々な試料の測定に利用されており、そのため実験環境へのユーザーの要望も多岐に渡っている。

そうした要望に応えるべく、大観では実験環境の整備、高度化を行ってきている。

大観の試料環境機器に関しては、2016 年度に導入したレオメータ(粘弾性測定装置:Anton-Paar社製 MCR302)の利用が増えてきており、レオロジー、コロイド分野での成果が創出されている。そして小型石英セルの導入や石英セルの直上流へのスリットの設置により、さらに高精度の実験が行えるようになった。また、高精度ガス/蒸気吸着量測定装置(MicrotracBEL 社製 BELSORP-max)のビームラインでの利用に向けた改造を進めている。試料交換機においては室温から約 100°Cまでの測定、in-situ 測定の要望が高いことから、高温制御環境の整備(制御システムの整備、ヒーター・試料温度の相関確認)を行った。

検出器に関しては、³He 検出器の増設を継続して行っているが、2017 年度は小角、中角、高角、背面の 4 つの ³He 検出器バンクの内、高角バンクの ³He 検出器の増設を行った。その結果、これまでよりも更に信頼性の高いデータが高効率に得られるようになった。

宇宙線 μ SR ラジオグラフィ法の開発 — 巨大建造物の化学的物理的状态の診断 —

Development of the Cosmic-Ray μ SR Radiography - Inspection of Chemical and Physical State of Large-Scale Architectures -

藤牧拓郎¹, 永嶺謙忠², 鳥養映子¹, 白木一郎¹, 斎藤成彦¹, 三原基嗣³,
下村浩一郎^{2,3}, Amba Datt Pant², 山梨大院¹, KEK・IMSS², 大阪大院³

2023 年までに、我が国の道路橋の 43% (17 万橋)、トンネルの 34% (3000 本) が建設後 50 年を超える。塩分を含む厳しい環境と激しい使用に曝された内部の鉄筋の腐食や応力緩和の診断法の開発は喫緊の課題である。

従来の宇宙線ミュオンラジオグラフィ(透過法、散乱法)は、鉄筋の腐食状態や応力状態には感度がほとんどない。我々は、宇宙線ミュオン中の μ^+ が 33% スピン偏極し、磁気プローブとしての能力を持つことに着目して、 μ^+ SR 法による材料科学的なラジオグラフィの開発を行ってきた。宇宙線ミュオンには、 μ^+ と μ^- が 1.4:1 の比率で混合している。 μ^- は物質中で約 200 倍重い電子として振る舞い、核捕獲率の違いによる見かけの寿命から元素分析が可能である。

純鉄(試料 A; 純度 99.3%) の宇宙線ミュオン実験では、詳細解析の結果、回転周波数 47.21 ± 0.71 MHz、緩和率 $8.7 \pm 4.6 \mu\text{s}^{-1}$ の回転を分離できた。

PSI の崩壊ミュオンを用いた同じ試料の実験により、回転周波数と緩和率が、誤差の範囲内で一致し、解析手法を含む宇宙線ミュオン実験の妥当性を検証することができた。市販の鉄筋及びプレストレストコンクリート用実用鉄鋼材料においても約 50 MHz の回転と、製造方法による緩和率の差異が観測された。

さらに、純鉄棒(純度 99.3%) に降伏応力を超えて引っ張り変形を加えた試料で、印加張力による周波数と緩和率の変化が確認できた。

塩水中の電気化学的加速腐食試験を施した鉄鋼棒では、XRD, FTIR, XPS により、塊となって析出する腐食生成物が赤金鉱 [$\beta\text{-FeO}(\text{Cl}, \text{OH})$] の単一成分からなることを突き止めた。さらに、SQUID による磁化率、及び、 μ SR の温度変化から 80K 以下でスピングラス的なフラストレーションを持つことを見出した。形の残った腐食鉄鋼棒は、表面が錆びで覆われていても、腐食前の鉄鋼棒と同様の μ SR 回転を示した。

これらの参照実験の結果は、宇宙線 μ SR ラジオグラフィが、巨大建造物中の鉄鋼棒の腐食状態と応力状態の検査に応用可能であることを強く示唆する。 μ^- SR でコンクリート中の鉄鋼の場所を特定し、 μ^+ SR で鉄鋼の化学的物理的状态を検出する 2 次元検出系の宇宙線ミュオン実験を進めている。

MLF NOVA における Live Data Reduction の現状

Status of Live Data Reduction for MLF NOVA

大下英敏¹、大友季哉¹、池田一貴¹、本田孝志¹、金子直勝¹、
 鈴谷賢太郎²、瀬谷智洋¹、安芳次¹、森山健太郎³、稲村泰弘²
 1 KEK 物構研、2 原研 J-PARC センター、3 CROSS 東海

MLF にある高強度中性子全散乱装置 (NOVA) では、液体、ガラスなどの非晶質試料の構造解析が短時間でおこなえる。実験の効率化を図るため、我々は分散メッセージングのミドルウェアである redis (レディス) [1] を使用したオンライン解析システムを開発している。redis は計算機メモリ上にデータバッファ (redis server) を持つことができるため、計算機負荷が変動する状況においても高速且つ安定に動作することが期待される。我々はデータ処理として redis の出版／購読モデルを採用し、既存のデータ収集ソフトウェアである DAQ-MW [2] に組み込む改良をおこなった。DAQ-MW は複数の機能コンポーネントを組み合わせた DAQ システムを簡単に構築できる特長を持つ。図 1 に示すように、新しい DAQ システムでは、実験データと実験状況を出版するコンポーネント (Publisher と DaqInfoPublisher) が作成されている。redis server にストアされたデータは Subscriber プログラムによって購読 (取得) され、オンラインモニターを含む Live Data Reduction を実現する。本発表においては、MLF の NOVA における Live Data Reduction の現状について報告する。

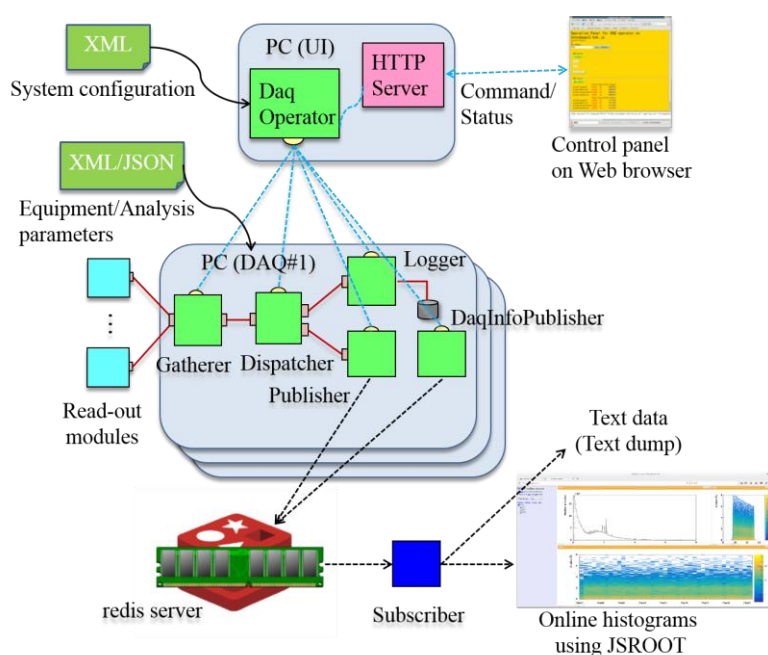


図 1 新しい DAQ システムの概念図

[1] Web site of redis, <http://redis.io>.

[2] K. Nakayoshi, et al., Nucl. Instr. and Meth. A **623** (2010) 537–539.

X線吸収スペクトルの次元削減による データ可視化および物理量推定

Data Visualization and Estimation of Physical Parameters using Dimensional Reduction of X-Ray Absorption Spectra

鈴木雄太^{1,3}、日野英逸²、小嗣真人¹、小野寛太³

(1. 理科大、2. 筑波大、3. 高エネ研)

マテリアルズインフォマティクス (MI) の発展に伴い、材料創製および機能解析の効率化が進んでいる。測定の高スループット化が進む一方で、測定データの解析は人手に依る部分も多く、しばしば材料開発の時間的ボトルネックとなる。X線吸収スペクトル (XAS) は材料解析に広く使われているが、熟練した研究者が多数のスペクトルを見比べて解析を進めることが多く、物理量の抽出には労力と時間を要していた。

そこで我々は、似た物理量に対応するスペクトル形状は似ているという仮定のもと、多次元尺度構成法 (Multi-Dimensional Scaling¹) によってスペクトル同士の類似性を2次元で可視化することを試みた。これにより、内包する物理量に応じてスペクトルが分離することが期待される。本研究では、スペクトル同士の類似性尺度の検討と次元削減を組み合わせることにより、測定したスペクトルが含む物理量をデータの類似性から推定する方法論を提案する。

Mn の X線吸収スペクトルを例として、価数 (+2~+4)、対称性 (Td, Oh)、結晶場パラメータ 10Dq (0~2.5 eV) を変えて XAS を計算した。MDS により次元削減を行い、これらのスペクトルの類似性を2次元で表現したところ、価数や対称性、10Dq の値に応じて明瞭にスペクトルが分離していることがわかった (図1)。これにより、測定したスペクトルがこの図のどこに位置するかを計算することで、人間の主観によるスペクトルの比較を必要とせず、物理量を推定することが可能であることが示唆された。この方法論は任意のデータに適用できるため、今後、量子ビーム実験の発展に寄与すると期待される。

1. Borg, I. & Groenen, P.

Modern multidimensional scaling : theory and applications. (Springer-Verlag New York, 1997).

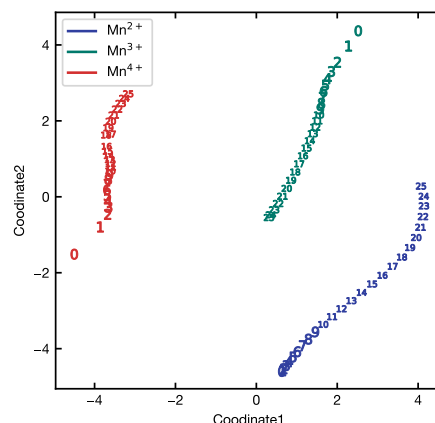


図1 Mn の XAS を MDS で次元削減した結果

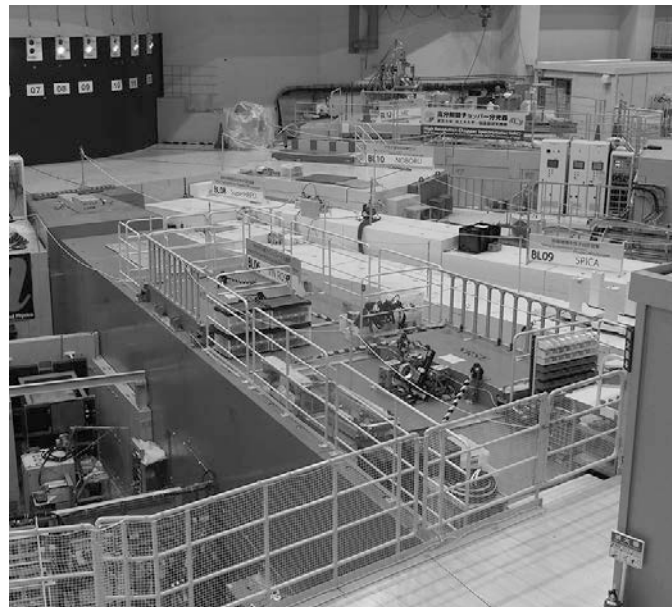
J-PARC MLF BL06 中性子共鳴スピンエコー分光器群 “VIN ROSE” の開発状況 Commissioning status of BL06 VIN ROSE at J-PARC MLF

遠藤仁^{1,2}、日野正裕³、小田達郎³

1 KEK-中性子、2 J-PARC センター、3 京大原子炉実験所

J-PARC MLF BL06 に京都大学-KEK 連携によって設置した中性子共鳴スピンエコー分光器群 “VIN ROSE” の現状について報告する。中性子スピンエコー法では、中性子スピンという自由度を用いることで、中性子の波長分散に依らずに散乱前後の非弾性散乱過程による中性子のエネルギー変化の精密測定が可能であり、従って中性子非弾性散乱測定法において最高のエネルギー分解能のピコ電子ボルトを達成している。BL06 では、ビームを2分割することで NRSE (Neutron Resonance Spin Echo) と MIEZE (Modulated Intensity by Zero Effort) という特徴の異なる 2 台の中性子共鳴スピンエコー分光器を設置している。MIEZE 型分光装置では、2017B 期より実験課題公募を開始した。NRSE においては、焦点間距離 2.5m の2次元回転楕円体ミラー(長さ 90cm) の試験を行い、良好な結果を得ている。

当日は、現時点におけるコミッショニングの進捗状況と、今後の予定、並びに展開可能なサイエンスの概略に関して発表する。



MLF/BL06 の外観(2017年10月)

高強度全散乱装置(NOVA)のための ラジアルコリメーター開発 Development of a radial collimator for high intensity total diffractometer, NOVA

角田茉優¹、大友季哉^{1, 2, 3, 4}、本田孝志^{2, 3, 4}、池田一貴^{2, 3, 4}、
大下英敏^{2, 4}、神原理⁴、馬場充¹
¹茨城大、²KEK 物構研、³総研大、⁴J-PARC センター

J-PARC MLF で稼働している高強度全散乱装置(NOVA)は、様々な試料環境を用いた実験を行なっている。高強度であることを活かした短時間測定も可能となっているが、試料環境によっては、輻射熱シールドや真空容器などからのバックグラウンドが高くなり、高強度を活かしきれなくなる。バックグラウンド低下のための効果的なデバイスとして、ラジアルコリメーターを NOVA に導入した。NOVA は、小角検出器から背面検出器まで、幅広い散乱角をカバーし、かつ全散乱測定のために 0.1 Å 程度までの短波長を利用する回折計であり、現状では、これらの性能を活かしつつバックグラウンドを低下させるようなラジアルコリメーター用の遮蔽材が存在しない。また、低散乱角側では、コリメーターブレードの設置が困難である。そこで、90 度バンクに限定し、遮蔽材として 50 μm 厚さのカドミウムを用いたラジアルコリメーターを導入し、90 度バンクでのバックグラウンド低減を担保しつつ、全散乱測定への影響を評価することとした。講演では、ラジアルコリメーターの仕様と合わせ、バックグラウンドの改善や S(Q)の導出による全散乱測定への影響評価について報告する。

SINET5 を活用した商用クラウドサービスへの接続

Connection to commercial cloud service using SINET5

江原 裕、岡崎伸生、伊藤崇芳
CROSS 中性子科学センター

商用クラウド環境の一般化により、クラウドサービスを利用したいという要望や利用する機会がアカデミック分野でも増加しつつある。一方、MLF においては実験データの増大化により高速かつ大容量の計算環境のニーズがますます高まっている。そこで、CROSS 計算環境チームでは商用クラウドの一つであるアマゾンウェブサービス(AWS)をはじめとするクラウドコンピュータを活用したリモート解析システム開発に着手した。高効率計算環境を構築すべく CROSS 中性子科学センターのネットワークとクラウドコンピュータを高速回線で接続して利用する。具体的には以下の項目の利用により接続を実現した。

1. CROSS-SINET 接続(IPv4/v6Dual サービス)の利用
2. AWS ダイレクトコネクートの利用
3. SINET クラウド接続の利用

本内容について接続技術、実際の接続帯域などを報告する。

※1 AWS(Amazon Web Services): Amazon.com が提供しているクラウドコンピューティングサービス

※2 SINET(Science Information Network): 国立情報学研究所が構築運用する高速学術情報ネットワーク。

2016 年 4 月からは、従来の学術情報基盤である SINET4 を発展させた SINET5 の本格運用を開始した。クラウドやセキュリティ、学術コンテンツを全国 100G フルメッシュネットワークで有機的につなぎ、800 以上の大学等にハイレベルな学術情報基盤を提供している。

高温・高磁場偏極中性子小角・広角散乱実験法の開発 Development of small and wide angle polarized neutron scattering method - high temperature and high magnetic field experiment -

河村幸彦¹、森川利明¹、大石一城¹、高田慎一²、岩瀬裕希¹、
佐原雅恵¹、鈴木淳市¹

¹CROSS、²J-PARC Center

J-PARC MLF の中性子小角・広角散乱装置(大観)は、広い波長領域の中性子と複数の検出器バンクの使用により、試料からの散乱を広い q 領域で同時に測定することを目的に開発された。さらに非偏極ビームと偏極ビームを切り替えた測定も可能である。このため多くの分野のユーザーの利用があり、その要望に応えるために様々な実験環境機器の整備をしている。

現在、多くのユーザーが小角・中角検出器を主に利用しているが、鉄鋼・磁石材料の分野から結晶粒・析出物(小角・中角検出器で測定)と結晶構造(高角・背面検出器で測定)の高温・高磁場下の「その場同時測定」を行いたいという要望も寄せられるようになってきている。しかし、高温・高磁場中で偏極中性子散乱実験を行える装置は MLF に存在しない。我々が大観で開発するこの「その場同時測定法」は、より特性の高い材料の開発に最適な温度・磁場を探るための強力な手段となる。

我々は 1,000°Cまで試料を昇温可能なレーザー加熱装置を 10Tesla 超伝導電磁石または 1Tesla 電磁石と組み合わせて使用できるように改良を行ってきた(図 1)。また、材料の結晶構造解析を行うために背面検出器の装置分解能の評価を行い、データリダクション時の処理条件の最適化を行った。

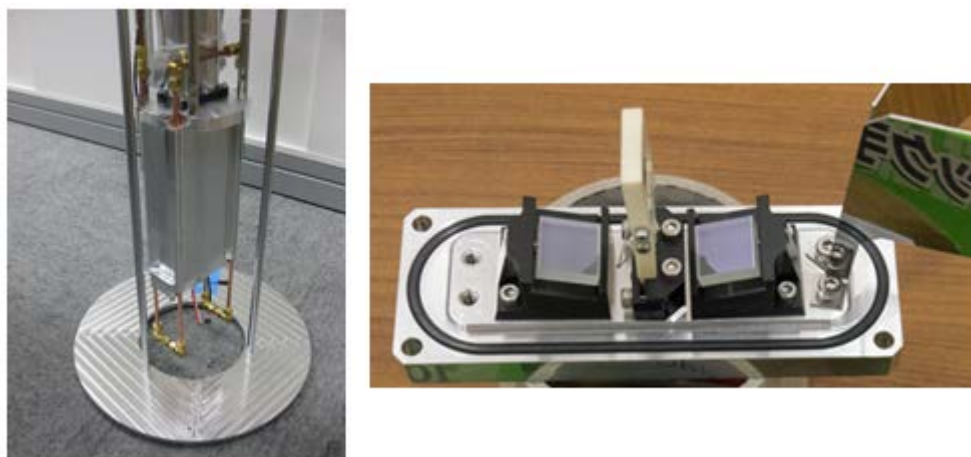


図 1. (左) 1Tesla 電磁石用レーザー加熱装置、(右) 試料ホルダー

J-PARC MLF 偏極中性子反射率計「写楽」のオンラインデータ解析ソフトウェアの開発

Online data reduction software of the Polarized Neutron Reflectometer “SHARAKU” at the J-PARC MLF

笠井 聡¹、曾山 和彦²、青木 裕之²、宮田 登¹、阿久津 和宏¹、花島 隆泰¹、
鈴木 淳市¹

1 CROSS 中性子科学センター、2 原子力機構 J-PARC センター

J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)にある共用ビームラインの偏極中性子反射率計「写楽」(BL17)は、2012 年の初ビーム受け入れ以来、装置整備・高度化が進められ、着実に性能を向上させるとともに、利用者数を増やしている。2017 年度、我々は、写楽の大きな特徴である偏極中性子反射率計測の制御方式と解析機能に関して、装置の利便性向上を目指し、主に2点の開発を行った。

1 点目の制御方式の開発として 2016 年度より順次、装置の実験制御方式を従来のIROHAフレームワークを利用したソフトウェア制御（以後IROHA）から、IROHA2 フレームワーク（以後IROHA2）へと更新を行った。BL17 の機構が数多くのスリット・偏極機構などデバイスを制御している事により、従来のIROHA では短いタイミングでの実行制御は遅く緩慢となる。IROHA2 への移行と同時に次の高度化を行った。(1) 実行制御の高速化を図り、(2) 新規デバイス制御用ソフト開発、(3) オートアライメント対応、(4) リアルタイムで実験データをモニタ出来る Redis (Redis:REmote DIrectory Server)データベースを導入した。

2 点目の解析機能の開発として、2次元検出器（以後 MWPC: Multi Wire Proportional Counter）の利用拡大に合わせて、オンラインデータ解析機能を導入した。従来、BL17 で多用している0次元検出器は、アンプから出力される信号が単純であるため、リアルタイムでモニタが可能である。一方でMWPC 検出器のモニタは位置情報の追加によるデータ変換が必要となる。これを解決する為に、Redis を利用したリアルタイムモニタやオンラインデータ解析機能を開発し、利便性向上と効率化を目指した。

発表では、上記2点のユーザビリティ向上とソフトウェア開発の現状について説明する。また、次年度以降の高度化計画についても触れる。

MLF 先進計算環境整備 2017

MLF advanced computational environment in 2017

中谷健¹

1 J-PARC センター/JAEA

今年度 J-PARC 物質・生命科学実験施設(MLF)では、MLF の各ビームラインのデータ取得システムにより収集される実験データを J-PARC 研究棟サーバー室の共通ストレージへ高速に転送・記録する MLF 先進計算環境(図 1)を整備中である。各ビームラインから送られる大量のデータの読み書きを遅滞なく行える様、MLF 第1・第2実験ホール歩廊エッジスイッチ～J-PARC 研究棟サーバー室コアスイッチの幹線部分は 40Gbps の光ファイバーケーブルを 2 本束ねた広帯域ネットワークにて構成している。実験ホール側には既設の GbE ネットワークケーブルと接続するためにアクセススイッチを配置し、各ビームラインのデータ取得システムと接続する。アクセススイッチとエッジスイッチの接続は 10Gbps である。J-PARC 研究棟サーバー室のコアスイッチ側にもエッジスイッチを配置し、200TB×2 の共通ストレージと接続する。コアスイッチ～エッジスイッチ間は 40Gbps で接続し、エッジスイッチ～共通ストレージ間は 10Gbps で接続する。コアスイッチ、エッジスイッチ、アクセススイッチは機器冗長、実験ホールアクセススイッチから共通ストレージまでは経路冗長の構成であり、障害発生時には自動的に切り替わる。

本発表では今年度の整備内容の詳細と来年度以降の整備予定について報告する。

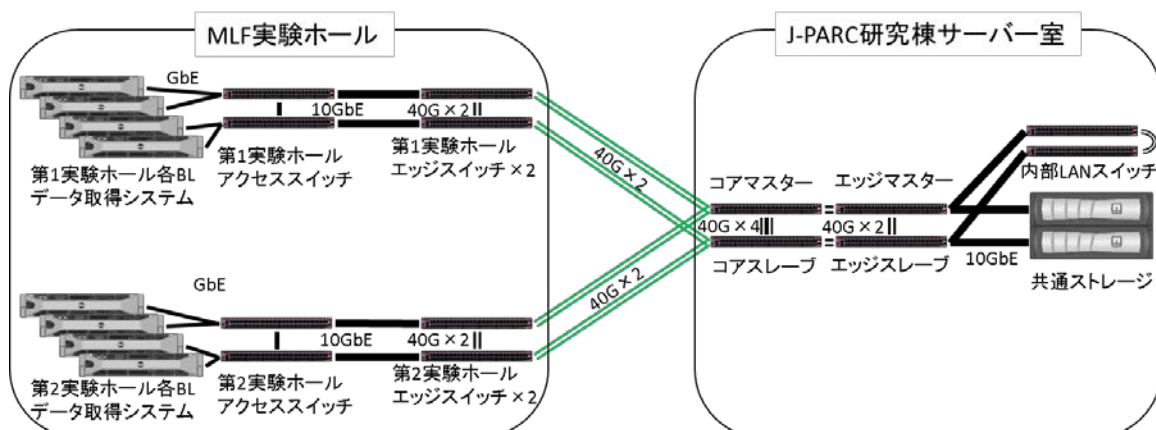


図 1 MLF 先進計算環境概略

MLF 中性子分光器「四季」 Status of the Neutron Spectrometer 4SEASONS in MLF

梶本亮一¹、中村充孝¹、蒲沢和也²、稲村泰弘¹、
池内和彦²、飯田一樹²、石角元志²、村井直樹¹

1 JAEA J-PARC センター、2 CROSS 中性子科学センター

J-PARC・MLF に設置されている中性子分光器「四季」は直接配置型の熱中性子非弾性散乱装置である [1,2]。共用装置のひとつとしてユーザーにビームタイムを提供し、ここ数年 2 倍程度の競争率の課題応募があるが、近年海外からの申請が占める割合が高くなっている。課題の多くは磁性・強相関電子系分野であり、2017 年には銅酸化物高温超伝導、スピン-軌道結合系、一次元磁性体、金属ナノ粒子等の分野の研究成果が生まれた [3-8]。単に実験課題を実施するにとどまらず現在も性能および操作性・安全性のさらなる向上を目指して装置の高度化が続けられており、2017 年では中性子ガイド管の交換、マグネットを使用可能にするための装置改造等を行った。本発表では、これらの装置整備状況、利用状況、研究成果について報告する。

- [1] R. Kajimoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, SB028 (2011).
- [2] H. Seto *et al.*, Biochimica et Biophysica Acta **1861**, 3651 (2017).
- [3] M. Matsuura *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 024504 (2017).
- [4] K. Iida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 064803 (2017).
- [5] K. Matsuura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **119**, 017201 (2017)..
- [6] C. Wang *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 085111 (2017).
- [7] K. Tomiyasu *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 094706 (2017)
- [8] M. Kofu *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 054304 (2017).

MLF 中性子分光器の現状

Present Status of the Neutron Spectrometers in MLF

梶本亮一^{1,2}、横尾哲也^{1,3}、中村充孝^{1,2}、柴田薫^{1,2}、川北至信^{1,2}、松浦直人⁴、
遠藤仁^{1,3}、瀬戸秀紀^{1,3}、伊藤晋一^{1,3}、中島健次^{1,2}、河村聖子^{1,2}

1 J-PARC、2 JAEA、3 KEK、4 CROSS

J-PARC・MLF では現在 21 台の中性子実験装置が稼働または整備中であるが、そのうち 6 台が非弾性・準弾性散乱装置である。これら 6 台の特徴の異なる装置の組み合わせによって、MLF では固体物理、非晶質、液体、ソフトマター、生体物質から工業材料まで幅広いダイナミクス研究が可能になる。すでに稼働して久しい直接配置チョッパ型分光器の BL01 四季、BL12 HRC、BL14 アマテラス、および、逆転配置背面反射型分光器の BL02 DNA からは、スピン-軌道秩序系におけるスピン-軌道結合励起 [2]、ブリルアン散乱測定による金属磁性体のスピン波の観測を通じたベリー位相の観測 [3]、三角格子反強磁性体における階層的磁気励起 [4]、超イオン伝導体の準弾性散乱測定によるリチウムイオンの拡散現象 [5] 等、多くの重要な研究成果が生まれている。さらに順調にコミッショニングを続けていたスピンエコー分光器群 BL06 VIN ROSE も 2017B 期よりいよいよユーザー利用を開始し、偏極チョッパ分光器 BL23 POLANO もコミッショニングを開始した。本発表ではこれら MLF の中性子分光器群の特徴と目指すサイエンス、そして、装置整備・研究成果の最新のトピックスを総覧する。

[1] H. Seto *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1861**, 3651 (2017).

[2] K. Matsuura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 017201 (2017).

[3] S. Itoh *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11788 (2016).

[4] S. Ito *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 235 (2017).

[5] K. Mori *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **4**, 054008 (2015).

MLF 中性子データ処理環境「空蟬」の最新トピック

Latest topics of 'Utsusemi', data reduction software at MLF, J-PARC

稲村泰弘¹、伊藤崇芳²、安芳次³、大下英敏³

1. J-PARC センター、2. CROSS 中性子科学センター、3. KEK

「空蟬」は J-PARC, MLF における中性子散乱用データ処理・可視化環境の一つであり、多くのビームラインで導入されているソフトウェア群である(図1)。特に MLF が採用したデータ収集方式であるイベント記録方式のデータ(イベントデータ)をいち早く実用化し、特に中性子非弾性散乱測定における Multi-Ei 手法の実現や、単結晶試料の多次元データ測定・可視化手法の実現などに貢献してきた。イベントデータの利点の一つは新しい測定手法やデータ処理に対し非常に柔軟に対応できることである。例えば、試料環境の状態を同様のイベントデータとして取り込んで特定の状態のデータだけ取り出す処理、外場による試料の数秒単位の過渡状態を繰り返し発生させて測定し続けることで統計精度を上げる処理などが、空蟬を用いることで簡便に実行できる。これらはすでにユーザーに提供されている。

一方で MLF では長い間、測定中のデータを解析してその場で結果を見たいという要望に対し、十分に対応できていなかった。昨年度より MLF 計算環境チームでは、分散メッセージングミドルウェア Redis とデータ収集システムを組み合わせたシステムを用い、リアルタイムな情報取得やデータ処理を目指した開発に取り組んでいる。空蟬も率先してこのシステムを活用しイベント記録方式と組み合わせたリアルタイムデータ処理(Live Data Reduction)機能の開発を進めている。

本発表では、これらの空蟬の最新トピックについて紹介する予定である。

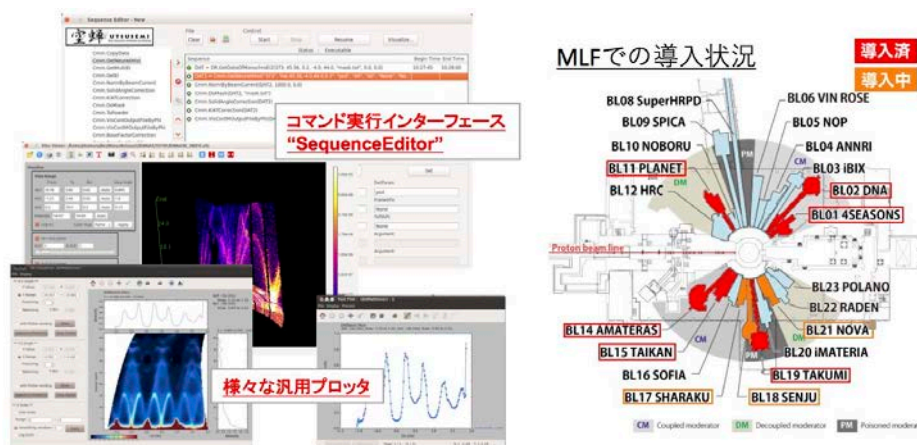


図1 空蟬環境のスクリーンショットと導入実績

単結晶 X 線精密結晶構造解析に堪える 試料環境制御アタッチメントの開発

Development of Specimen Environment Control Attachments for Accurate Single Crystal XRD

坂倉輝俊¹、村越洋介¹、木村宏之¹、佐賀山基²、岸本俊二²

1 東北大多元研、2 物構研

単結晶 X 線精密構造解析の精度と確度を向上させると、遷移金属元素などの価電子の空間分布をも正確に捉える事が可能となる。しかしながら、その為に必要とされる精度と確度を実現した上で、温度、磁場、電場などを制御するのは容易ではない。その理由は、様々な方位に結晶を回転させざるを得ない超精密計測法において、安定な試料環境制御を実現するのに十分な空間的大きさを持った一般的なアタッチメントはしばしば大きすぎる為である。中性子に比べ試料サイズを小さくせざるを得ない X 線回折では、省スペースでありながら十分な機能を発揮可能な各種試料環境制御アタッチメントの設計と開発はこれまでも技術上の課題であった。

現在我々が克服に取り組んでいるのは、室温以下に試料温度を制御しながら、0.5T 程度の磁場を実現するアタッチメントの開発である。省スペースで強磁場を印加する手法の第一候補は、Nd-Fe-B 磁石を Halbach 配列に配置する事である。例えば、図 1 は比較的安価な Nd-Fe-B 磁石 N40(残留磁束密度が 1.27T 程度)8 個で 2 極子の Halbach 配列を作り、その磁束線をソフトウェア FEMM^[1]により計算したものである。紙面垂直方向の長さは無限大としているものの、紙面内方向は 150x150mm² と比較的省スペースである。中心の磁束密度は 1.15T である。精密計測法で問題となるのは、この紙面垂直方向の長さを十分に確保できない事と、8 極の磁石の一つ(大抵は上下方向の一つ)を小さくせざるを得ないという事である。また、X 線回折の確度を落とさないためには冷却法も冷媒ガス吹き付け法に限定される事から、他にも問題を生じる。これらの困難を解決するための取り組みの現状について報告する。尚、本研究は物構研量子ビーム研究助成によるものです。

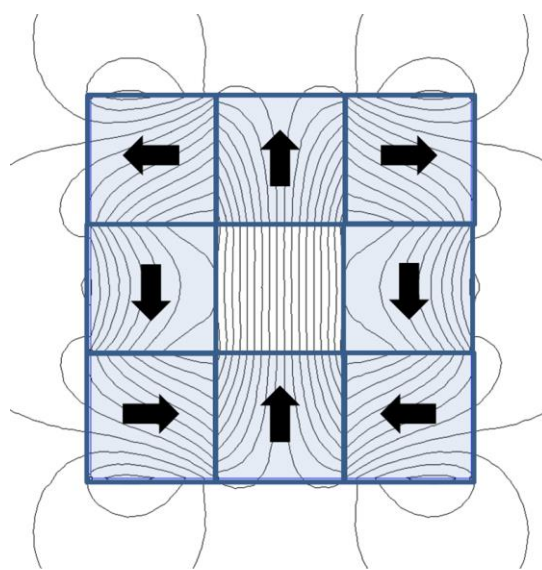


図1: 8個の正方形の磁石による
2極子Halbach配列の磁束線

[1] <http://www.femm.info/wiki/HomePage>

並列充放電用自動試料交換機による 電池のその場中性子回折

In-situ neutron diffraction of batteries by automatic sample changer for parallel charge and discharge

星川晃範、松川健、小貫祐介、石垣徹
茨城大 フロンティアセンター

茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)は、ハイスループット型汎用中性子回折装置であり、産業利用を主軸に推進してきた。今後、中性子強度の増加とともに、これまで以上に短時間での測定が可能となる。したがって、今後、様々な反応過程における原子レベルの構造変化を観測できるようになることが期待されている。

こうしたなか、大容量・高性能電池の開発を行うにあたり、電池の反応過程におけるリチウムイオンの様子をその場中性子回折実験をすることで明らかにし、原子レベルでの構造変化をもとに材料開発を行うことができる。いくつか特性の異なる電池を評価するため、これらの電池の充放電過程をその場観察する場合、各々の電池を並列で充放電しながら、測定している電池(試料)を順番に交換することで、充放電過程をそれぞれ評価することができる。したがって、一つずつ個別に充放電させて測定するよりも、測定時間を短縮できることから、産業利用のユーザーから、並列充放電ができる試料交換機が望まれていた。

こうした中、我々は最大6個の電池がセットでき、並列で充放電しながら、サイクリックに試料交換できる自動試料交換機の開発を行った。充放電評価装置はTOSCAT-3100Kを使用しており、測定試料は上下に並べるように試料交換機へセットし、各試料への配線はコネクタを介して外部の評価装置まで接続される。測定の際には、ステージを上下させることで充放電しながら試料交換できる。実際に容量の異なるコイン型の電池(図1参照)に対する測定結果に関して、電池の正極と負極それぞれに着目し、リチウムイオンの移動に伴う構造変化の様子を報告する。



図 1. 照射試料例

冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS の 2017 年度 A Cold-Neutron Disk-Chopper Spectrometer AMATERA in JFY2017

中島健次、河村聖子、菊地龍弥、古府麻衣子、稲村泰弘、
青山和弘、若井大介
J-PARC センター 物質・生命科学ディビジョン

J-PARC 物質・生命科学実験施設に設置された冷中性子ディスクチョッパー型分光器 AMATERAS(図 1)は、パルス整形チョッパーと J-PARC の結合型減速材の高ピーク強度の組み合わせにより、大強度、高分解能を両立する非弾性・準弾性散乱装置であり¹⁾、2009 年の稼働開始以来これまで、装置の高度化を進めながら、磁性や液体、非晶質、生体物質内のダイナミクスから産業利用に至るまで広い研究分野での利用に供されてきている。

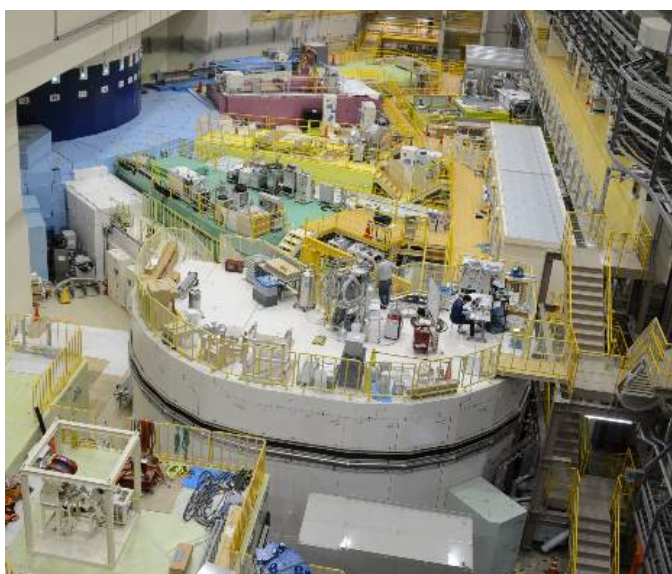


図 1 AMATERAS

2017 年度においては装置課題の他、2018 年 1 月現在、一般課題 25 件、JAEA プロジェクト課題 3 件を実施する予定である。また、これまで行われてきた AMATERAS の利用の成果として、2017 年内には、12 件の学術論文(掲載決定を含む)、2 件の学位論文、関連する成果を元にした 2 件の受賞、その他多数の学術的会合での発表等がなされた。一方で、装置の整備としては、実験の質を向上させるための試料環境装置等の整備・改修、検出器の増設等を進めてきている。装置は、建設から 8 年以上を経過し、故障も目立ち始めそれらに対する対応も行っている。2016 年に不具合が発生し最大回転数を抑えて運転していた高速ディスクチョッパーの 1 台も昨年夏に復旧した。

当日は、最近の成果例と合わせて、これら AMATERAS の近況を報告する。

Reference

- [1] K. Nakajima et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) SB028

PF SAXS ビームラインの開発状況

Current upgrade status of PF SAXS beamlines

五十嵐教之¹、高木秀彰¹、米澤健人¹、富田翔伍¹、永谷康子¹、森丈晴¹、
大田浩正²、谷田部景子¹、高橋正剛¹、小菅隆¹、清水伸隆¹

1 KEK-PF、2 三菱電機 SC

Photon Factory では、現在 BL-6A、10C、15A2 の 3 本の X 線小角散乱ビームラインが運用されている。BL-6A と 10C は偏向電磁石を光源とし、それぞれ 8.3keV 固定、7~14keV の光が利用可能な汎用ビームラインである。BL-15A2 は短周期アンジュレータを光源とするビームラインで、2.1~15keV の光を利用可能である。この光の特性を生かすために、汎用 X 線エネルギー(5.7~15keV)の SAXS/GISAXS-WAXD が実施可能な長尺実験定盤と、Tender 領域の X 線エネルギー(2.1~5.4keV)を利用した GISAXS を実施するための専用実験装置が設置されている。いずれのビームラインも、2013 年度以降の大規模な高度化に伴い、急速にハードウェアの整備を進めてきており、それに併せて測定や解析ソフトウェアの高度化、開発を推進している。これらのビームラインは、光学系の性能、回折計定盤の長さ、検出器の大きさ等、ビームラインごとに特徴はあるが、ユーザーの実験操作性は、統一されたものになっている。各ビームラインともに、小角領域及び高角領域の散乱測定用の検出器として、大小2台の PILATUS システムを導入している他、X線ビームシャッター、入射X線強度モニター、検出器及び機器の同期制御を行うパルスジェネレータを標準に整備している。さらに、STARS をベースとしたビームライン共通の GUI 制御ソフトウェアが整備されており、検出器と各種機器との同期制御測定を容易に行える環境が実現されている。

現在、BL-15A2 では、ビーム安定化を目指してビーム位置モニタ(Dectris RIGI)及びフィードバックシステムの導入を進めている。また、テンドーX線を利用した実験を推進するために、真空系の改良や整形スリットの更新、試料チャンバーの改造、テンドーGI 専用 GUI の開発を進めている。昨年夏には、画素欠損が増加していた真空/大気コンパチ PILATUS 2M のモジュール更新やモジュールスワップを実施し、問題の低減を図った。BL-6A でも、整形スリットの更新やインターロックシステムの改修を実施した。また、試料周辺環境整備を継続的に進めており、加熱冷却ステージの導入や異常小角散乱測定のための SDD システムの実装(真空利用含む)、光学膜厚計測システムの導入などを進めている。

ここでは、3 本のビームラインの整備状況、実験装置や各種ソフトウェアの高度化開発状況、及び試料周辺環境整備について最新の状況を報告したい。

クランプセルを用いた圧力下の 低エネルギー中性子非弾性散乱の手法開発 Development of technique for low-energy inelastic neutron scattering using a high-pressure clamped cell

河村聖子¹、服部高典¹、佐野亜沙美¹、菊地龍弥¹、古府麻衣子¹、
中島健次¹、宗像孝司²
¹J-PARC MLF、²CROSS

物性測定において、高圧環境は、温度、磁場等と並ぶ重要なパラメータのひとつである。MLF には高圧専用のビームラインもあり、高圧下における回折実験はすでに行われているが、チョッパー分光器を用いた非弾性散乱実験はほとんど行われていない。我々は、主に磁性、強相関係の研究を想定し、クランプ式圧力セルを用いた比較的低い圧力領域(1GPa以下)での低エネルギー中性子非弾性散乱測定の手法開発に取り組んでいる。

まずその第一歩として、最大圧力が 0.5GPa と低く、試料空間が大きい(φ 6.5)メゾライト製圧力セルを用いて、常圧での磁気励起スペクトルが既知である量子スピン系物質(CuCl)LaTa₂O₇[1]の粉末試料に対し、長距離反強磁性秩序を示す 5Kでの非弾性散乱測定を行った。圧力セル本体や圧力媒体等のバックグラウンドを差し引くと、図 1 のようなシグナルが観測された。広い Q - E 範囲で定量的な議論を行うことは難しいものの、低 Q 、低エネルギー領域では、バックグラウンドの影響をあまり受けず、圧力セルが無い条件に近い磁気励起スペクトルが得られている。この他、圧力媒体の圧力依存性や、構造相転移を示す有機ラジカル磁性体[2]の試験測定も行ったので、当日はそれらの結果も紹介する。今後は、セルの材質や圧力媒体の評価、コリメーターの製作等を行っていく予定である。

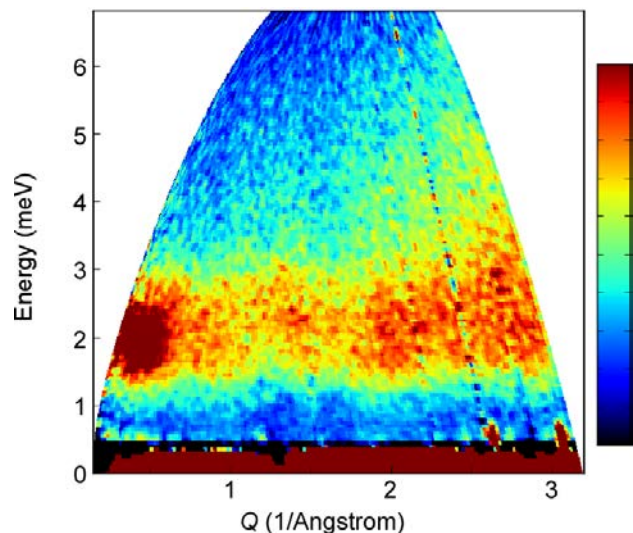


Fig. 1: $T=5\text{K}$ 、 $P=1\text{ bar}$ (常圧)における (CuCl)LaTa₂O₇ の QE マップ。

[1] S. Ohira-Kawamura et al., J. Phys.: Conf. Ser. 320 (2011) 012037.

[2] Y. Hosokoshi et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 306 (1997) 423.

中性子ピクセル検出器 (Mpix) の開発 Development of neutron pixel detector

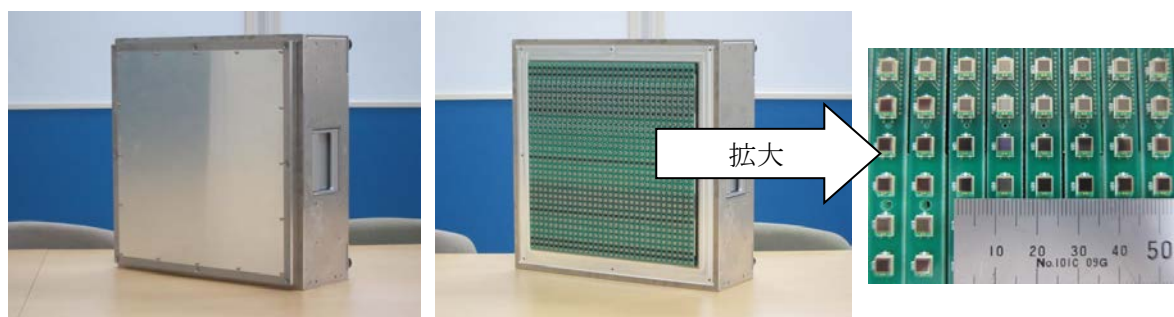
瀬谷智洋¹・遠藤仁¹・大下英敏¹・佐藤節夫¹・日野正裕²・小田達郎²

1 KEK 物構研、2 京都大学原子炉研究所

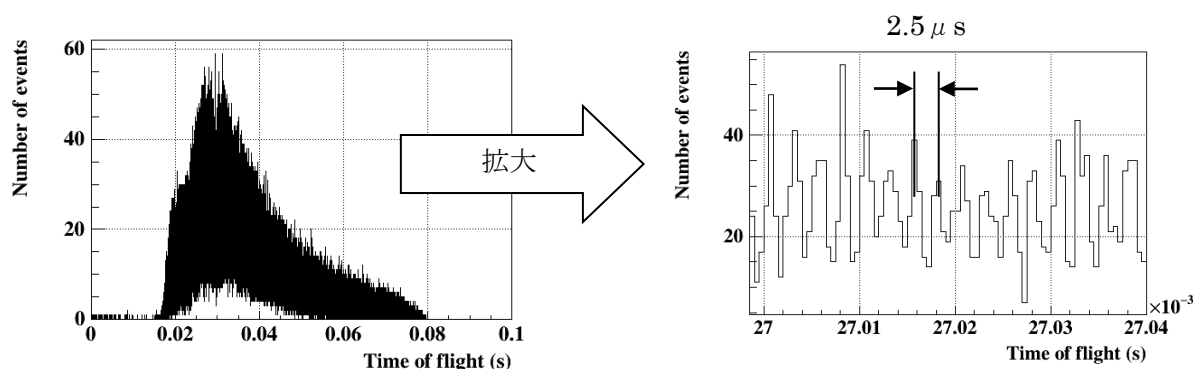
J-PARC MLF BL06 中性子共鳴スピンエコー分光器群(VIN ROSE)用の、ピクセル検出器を開発している。MIEZE シグナル(時間に対して中性子の強度が振動する Echo シグナル)の測定のため、薄い実効検出器厚さと高い時間分解能が要求される。MLF で広く利用されている ^3He ガス検出器はこれらの点で、要求性能を満たすことができず、高速なシンチレータを使った大面積の検出器が必要となる。

我々は安価に、かつ大面積の検出領域を得るため、受光素子として MPPC(Multi-Pixel Photon Counter)を使用した検出器を開発している。有感領域は $320\text{mm} \times 320\text{mm}$ で 6LiF/ZnS(Ag) シンチレータを使用している。

本発表においては、開発状況について報告する。



検出器の外観と、検出面の拡大写真



BL06 で測定した MIEZE シグナル

$2.5 \mu\text{s}$ 周期の振動が確認できる

ノーマルモード蛍光X線ホログラフィー測定システムの整備 Measurement system improvement of normal mode X-ray fluorescence holography

八方直久¹、窪田昌史¹、松下智裕²、細川伸也³、木村耕治⁴、林好一⁴
1 広島市大院情報、2 JASRI、3 熊本大院先端、4 名工大院工

ノーマルモードの蛍光X線ホログラフィー(XFH)では、特定元素からの蛍光X線強度の放出角度分布を測定する [1]。通常行っているインバースモードに比べて、大幅な測定時間短縮(半日~1日→1~2時間)が期待され、放射線ダメージに敏感なバイオ試料では重要な測定モードである。本研究では、ノーマルモード蛍光X線ホログラム測定システムの開発を行った。X線を全反射条件で試料に入射することで、検出器への散乱X線を低減することができる。全反射条件に試料位置を調整するために五軸(直線三軸、回転二軸)リモートステージの作製(図1)と、その制御ソフトウェアの整備を行った。また、放射線ダメージを軽減するために、X線照射位置を自動的に変えながら Quantum Detectors 社の2次元検出器 Merlin を連動させて測定するソフトウェアも作成した。標準試料の ZnO 単結晶については良質なノーマルホログラムが得られた。

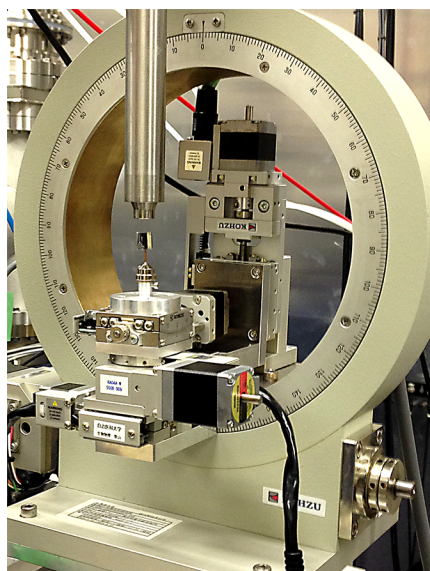


図1 ノーマルモード測定用
自動ステージ

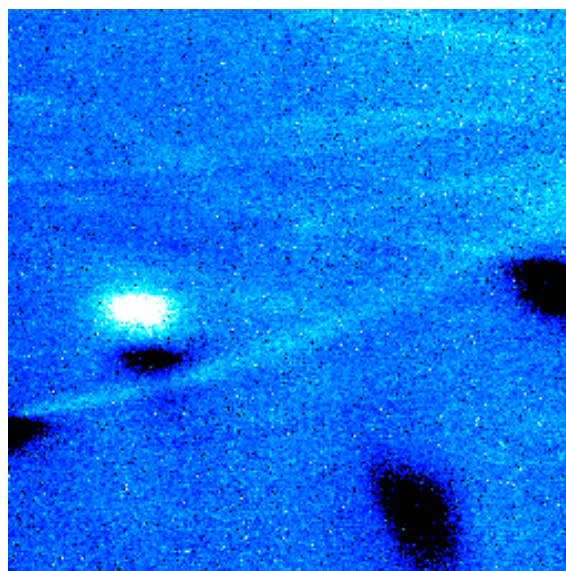


図2 ZnOのZn-K α ノーマルホログラム

[1] K.Hayashi, *et al.*, J.Phys.:Condens.Matter,24, 093201 (2012).

超高速ダイナミクスワーキンググループ 2017 年度活動報告

Ultrafast dynamics WG 2017Fy

足立純一・山本樹・足立伸一・雨宮健太・岸本俊二・中尾裕則・野澤俊介・
小菅隆・豊島章雄・菊地貴司・丹羽尉博・田中宏和・
一柳光平・深谷亮・春木理恵・福本恵紀
KEK PF

超高速ダイナミクスワーキンググループ (WG) は、次世代光源で実現されるフェムト秒領域での超高速ダイナミクス実験のための技術基盤を整備することを目標としている。そして、超高速実験に要求される技術要素の開発途上の過程で、PF 2.5 GeV リングおよび PF-AR において、放射光のパルス性を活用した実証実験を推進している。現在 WG として、レーザー-pump - 放射光 probe 実験のための基盤整備、パルスセクター開発、極短周期アンジュレータ開発、ハイブリッドモード運転活用のための検出システム開発に取り組んでいる。

ハイブリッドモード運転を活用するためのパルスセクターについて、3 号機の開発状況を紹介するとともに、2 号機の運用における問題点などを報告する。そして、WG として取り組んでいる 2 つの時間分解計測実験について、進捗状況を報告する。1 つは、PF スタッフ R&D ビームライン BL-19B において取り組んできたレーザー-pump - 放射光 probe による時間分解軟 X 線共鳴散乱実験である。もう 1 つは、広島大中島准教授に協力して行った、時間分解軟 X 線用 SDD のリストモードによる、AC 電場印加下誘電体の X 線吸収分光実験である。

WG では時間分解実験を活用していただくため、他大学・他機関との共同研究を積極的に進める方針である。ポスターでは、時間分解実験で準備している装置 { 軟 X 線パルスセクター・ピコ秒 Nd:YAG レーザー・時間ゲート機能付き軟 X 線 SDD・高繰返し高電圧パルス電源 } について仕様も紹介する。実現可能な実験について議論し、WG との共同研究も検討いただきたい。

**深部磁気モーメント可視化の為の
ウォルター型スーパーミラー中性子顕微鏡の開発
Development of a Neutron Microscope
using Wolter Type I Supermirror
for Observation of Deeply Buried Magnetic Moment**

曾山和彦 1、林田洋寿 2、丸山龍治 1、山崎大 1

山村和也 3、後藤惟樹 3、小林勇輝 3

1 原子力機構 J-PARC センター、2 CROSS 中性子科学センター

3 大阪大学超精密科学研究センター

磁気デバイス中の磁気構造を理解しその性能を向上させるためには、材料中の磁気構造をイメージングする技術が非常に重要であり、近年、磁気 Kerr 効果装置、スピン偏極走査電子顕微鏡、X線磁気円二色性測定装置などが開発・適用されている。しかし、これらの測定手法によって得られる磁気構造情報は、材料表面に限られるため、深部磁気構造を可視化できる測定手法が求められている。

中性子は、磁気モーメントに敏感で高い透過性を有することから、前述の電子線や X 線と相補的に磁気デバイス等の深部磁気構造を観察する最適なマイクロプローブとなり得る。本研究では、現状において十分な中性子強度を得られないという中性子顕微鏡の欠点を克服するため、

i) 高精度回転非球面多層膜スーパーミラーを用いたウォルター I 型拡大結像光学系の開発

ii) マイクロメートルオーダーの高効率・空間分解能を有する中性子ズーミング 2 次元検出器の開発

を融合することで、物質中の磁気構造をイメージする中性子顕微鏡の開発を目指している。

本報告では、ウォルター I 型ミラーに基づく中性子拡大結像光学系と中性子ズーミング 2 次元検出器を用いて、BL10 NOBORU で行った中性子特性測定について報告する。

工学材料回折装置「匠」2017 年度のまとめ

Summary of the Engineering Material Diffractometer TAKUMI for FY2017

川崎 卓郎、ステファヌス ハルヨ、相澤 一也
日本原子力研究開発機構 J-PARC センター

J-PARC 物質・生命科学実験施設 BL19 の工学材料回折装置「匠」では、TOF 中性子回折を用いて鉄鋼・軽金属合金などの金属材料や、誘電体・イオン伝導体セラミックスなど機能性材料の様々な環境下での力学特性・機能・構造の評価、および機械・熱加工によって製造された構造物内部の応力分布の評価などを行っている。

現在までにデータ処理ソフトウェアの更新、高角バンク二次元検出器の運用開始、周辺環境と光学機器の整備などを完了しており、2017 年度は、新規試料環境機器の導入や曲げ試験その場測定を試みが進行中である。また、力学試験中の中性子回折強度と試験片温度分布の同時測定技術や、画像解析によって試料の変形を評価する技術の導入も検討している。

今年度実施された課題の特徴としては、従来から行われている鉄鋼や Ti・Mg 系軽金属の評価に加え、研究開発段階の合金の測定や、低温環境での力学特性評価の増加が挙げられる。

当日は、2018 年 2 月現在における匠の状況と、最近の研究例、匠を用いて実施されている課題の傾向などについて報告する。

タンパク質結晶のレーザー加工における位相決定への影響

Influence of protein crystals on phase determination in laser processing

原田彩佳¹、松垣直宏^{1,2}、千田俊哉^{1,2}

1. KEK-PF, SBRC

2. 総研大, 物質構造科学専攻

タンパク質 X 線結晶構造解析において、位相決定は最後の関門である。位相決定には、大きく分けて、分子置換法と重原子の異常分散を利用する方法 (SAD 法) の2つが主に使われているが、Native-SAD 法は、結晶中への重原子導入や、セレノメチオニンに置換した誘導体などを調製する必要がないため、迅速で一般的な位相決定法として期待を集めている。しかし、硫黄原子の K 吸収端が 5.0155 Å 付近と非常に長波長側にあるため、0.8 から 2.0 Å というシンクロトン放射光でよく使われる波長領域からはかなり離れている。通常の波長を用いた場合、硫黄原子の異常分散効果が微弱になるため高い測定精度が必要で解析が難しくなる。また、長波長であればあるほど異常分散効果は大きくなるものの、空気や溶媒の吸収効果による影響が大きくなり、測定誤差が大きくなる。

本研究では深紫外レーザーを用いてタンパク質結晶を球状や円柱状へ加工し、溶媒や系統誤差を少なくすることで高精度の回折強度データが収集可能になり Native-SAD 法による位相決定において優位に働くか、について検討を行っている。

Photon Factory BL1A において、波長 2.7 Å と 3.3 Å を用いて、複数の半径の異なる球状加工結晶を用いてそれぞれ回折強度データを収集した。本発表では、加工結晶のサイズとその波長依存性について検討を行ったので、その結果を中心に発表する。

^3He 中性子スピンフィルター開発の現状

Current Status of a ^3He spin filter development

奥隆之¹、酒井健二¹、廣井孝介¹、渡辺真朗¹、篠原武尚¹、相澤一也¹、
猪野隆²、大河原学³、吉良弘⁴、林田洋寿⁴、桐山孝治⁴、鈴木淳市⁴、
加倉井和久⁵、

1 原子力機構、2 高エネ研、3 東北大、4CROSS

我々はパルス中性子散乱実験への応用を目的として、 ^3He 中性子偏極フィルターの開発を行っている。 ^3He 中性子偏極フィルターは、広いエネルギー範囲の中性子に有効である他、発散度の大きな中性子ビームの偏極も可能であるなど、優れた特徴を兼ね備えている。これまでに我々は、Volume Holographic Grating(VHG)素子を用いて、スピン交換光ポンピング(SEOP)用の小型レーザー光学系を開発し、シンプルで使い易いオンビーム SEOP 型 ^3He 偏極フィルターシステムを構築した。そして、そのシステムを用いて、J-PARC のパルス中性子ビームを用いて、小角散乱装置や反射率計における偏極度解析実験、偏極中性子イメージング試験などを行ってきた。現在、このシステムの適用範囲を拡張するため、 ^3He フィルターセルの短波長中性子対応やセルサイズの大規模化、レーザー光学系他周辺技術の改良、施設整備などを進めている。学会では、開発の現状と今後の開発・整備計画について発表する予定である。

大学院生のための新しい実習(BL20A):2017年度の成果

Training of synchrotron radiation science for graduate students at BL20A: Achievement in FY 2017

河内宣之¹、穂坂綱一¹、北島昌史¹、足立純一²、高井良太²
東京工業大学理学院¹、KEK-PF²

東京工業大学化学専攻と放射光科学研究施設は、放射光科学の教育研究推進についての合意書および付随する覚書を2009年4月に交わした。その下でBL20Aに大学院教育を実施する目的で、大学等運営ステーションが設けられた。我々は、このような枠組みを出発点として、2011年度の後学期から本学化学専攻および物質科学専攻(理系)の大学院生を対象とする実習「放射光科学実習」を発足させた。2014年度からは、選択必修科目とすることでより多くの学生を対象とした、「計測機器演習第一」に衣替えし、さらに2016年度からは、東京工業大学の教育改革に伴い、新たに理学院化学系・化学コースおよびエネルギーコースの共通化学科目として、「放射光科学実習」を開講した。これまでに、予想以上に広い分野の学生が履修・参加し、参加した学生にも大変好評であった。

本実習のコンセプトは、‘放射光を使いこなせる人材を養成するためには、蛇口をひねれば出てくる水を使うような実習ではなく、ユーザーには見えない光源加速器の存在を意識できる実習が望まれる’、である。そのために放射光パルスと同期した時間分解光子計数を根幹に置いた実習をBL20Aで行っている。PFリングからのパルス放射光(幅 ~ 100 ps、繰り返り周期2 ns)を用いて、希ガス原子の励起状態や H_2 の光解離による $H(2p)$ 原子を生成させ、放射光パルスと同期させて励起原子からの蛍光を時間分解計数した。装置の概略を図1に示す。得られた時間スペクトルから放射光パルスの時間構造を実感し、さらに解析から励起原子の寿命を求めることが主な課題である。

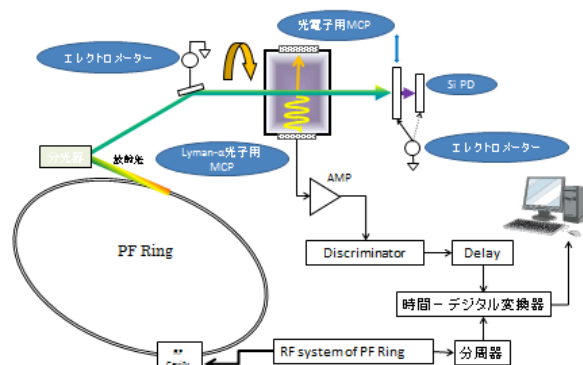


図1 実習装置の概略

2017年度は過去最多の29名の参加者数となり、2011年度からの実習参加者数も100名を超えることとなった。実習において得られる時間スペクトルからは、放射光パルスの繰り返り周期とフィルパターンが良くわかり、光源加速器の存在を意識できる実習が実現した。

CROSS 実験準備室から発生する廃棄物の処理について Disposal way for waste generated in the CROSS labo

佐原 雅恵¹、小林 誠¹、山口 恭弘¹

¹(一財)総合科学研究機構 中性子科学センター(CROSS)

『廃棄物の処理について知っていますか?』

『廃棄物は処理費用さえ出せばあとは処理業者に処理してもらっただけと思っ
ていませんか?』

『事業者は事業活動に伴って生じた廃棄物を自らの責任において適正に処
理しなければならない。』と廃棄物処理法第3条で定められており、事業者は
この処理を収集運搬業者や処分業者に委託できるが、法律上厳格な委託基
準がある。

この委託基準には事業者が産業廃棄物の適正処理に必要な情報を委託契
約の中で提供することが定められている。そして事業者は十分な情報提供
を行うことにより事故の発生防止及び適正処理の確保に努める必要がある。

本発表では実験準備室で廃棄物が出た際の諸注意や CROSS の実験準備
室で行っている対策について報告する。

J-PARC MLF の第 2 ターゲットステーションに生物回折計 を設置したら・・・

If a biological diffractometer is installed at the 2nd TS in
MLF, J-PARC...

田中伊知朗^{1,2}, 原田正英³, 瀬戸秀紀³

1 茨城大工, 2 茨城大フロンティアセンター, 3 J-PARC センター

J-PARC MLF において、中性子標的のアップグレードとして第 2 ターゲットステーションの建設が考えられている[1]。最新の技術開発を用いることで、第 1 標的と比べて、1 パルスあたりの中性子ピーク強度が 10 倍程度増大できるといわれている。パルス中性子の原子炉に対する回折計の測定効率、波長走査ができるために 10 倍以上の改善が実現できるのだが、これは測定回数が少なくなるというだけであり、S/N の統計向上ではない。実際、J-PARC が 120-200kW プロトン出力時に測定したタンパク質単結晶は、原子炉 JRR-3 20MW で測定した試料結晶体積と比べると、大きな単位格子にもかかわらず、1 ケタ近く小さな結晶体積でも測定可能となっている。これは、パルス中性子のピーク高さが原子炉中性子に比べて非常に高いことで、高 S/N 比の走査ができたため、小さな結晶体積でも測定が可能になったと考えられる。生体高分子の中性子回折実験には、ビーム強度が弱いため、純粋な試料の大量生産が必要であり、かつ、十分な回折分解能を有する良質な大型単結晶を育成する必要となるため、試料の準備自体に費用や時間、労力の多大な負担を要することから、この分野の利用拡大に大きなボトルネックとなっている。発表では、現時点の検討結果における、数 Å 付近の熱中性子ピーク強度ゲインに注目し、MLF1MW 時の中性子第 1 標的と比較した生物用回折装置の有効性を定量的に示す。

【参考文献】

[1] J-PARC センターMLF ディビジョン, J-PARC MLF 将来計画検討タスク報告書, J-PARC 10-02 (2010).

東北大学金属材料研究所 中性子物質材料研究センターの活動2017

Activity of Center of Neutron Science for Advanced Materials, IMR, Tohoku University

藤田全基¹、青木大¹、淡路智¹、折茂慎一¹、南部雄亮¹

1 東北大学金属材料研究所

KEKとの関係をもとに東北大学がJ-PARC/MLFに建設を進めている、最新鋭の偏極度解析中性子分光器POLANOは、2017年6月に初ビーム受け入れに成功した。また、日本原子力研究機構の研究用原子炉JRR-3の再稼働へのスケジュール公表を受け、金属材料研究所が所有する3台の中性子散乱装置の健全性の確認を行っている。パルス中性子源および定常中性子源に複数の中性子散乱装置を有する大学は世界的にも希少で、中性子源の双利用時代をにらみ、金属材料研究所の中性子物質材料研究センター(金研中性子センター)では、現在、中性子プラットフォームの構築に向けた取り組みを行っている。プラットフォームを利用した材料研究での先端的中性子利用を推進し、ユーザー同士をつなぎ、そこから新しい研究コミュニティーを創出することを目指している。そのために、利用推進ワークショップの開催などを通じて、学内外の研究グループ、および、大型施設との関係も進めている。一方、本センターは大学に属するセンターとして、中性子科学を軸とする若手教育と人材輩出に対する支援も進めている。金研中性子センターの2017年度の取り組みと成果、今後の活動について、量子ビームサイエンスフェスタで紹介する。

2017 年度の MLF 放射線安全チームの活動報告

Activity report of the MLF radiation safety team in FY2017

原田 正英¹、川上 一弘¹、相澤 一也¹、曾山 和彦¹、
石角 元志²、平松 英之²

橋本 典道³、細谷 倫紀³、市村 勝浩³

¹物質生命科学ディビジョン J-PARC センター JAEA

²総合科学研究機構

³日本アドバンステクノロジー株式会社

J-PARC の物質・生命科学実験施設(MLF)の放射線安全チームは、放射線安全セクションと協力しながら、課題申請における放射線安全審査を担いつつ、MLF で実施されるユーザー実験における放射線安全を担保し、実験ホールの放射線安全を維持している。

2016 年 11 月より、MLF 実験ホールを第2種管理区域から第1種管理区域表面汚染低減区域へ区分変更を実施した。管理区域出口で汚染検査を行うことにより、汚染を非管理区域に広げることなく、気体や液体を使用した実験をスムーズに実施できるようになった。また、小型物品搬出モニターの設置により、小物類の常時持出検査が可能となり、ユーザーの利便性が向上した。夏期メンテナンス期間には、第2種管理区域へ一時的に区分変更を行い、夏期メンテナンス作業の利便性を図った。汚染検査室では、管理区域での正しい服装・装備の確認のために、服装チェック鏡を設けた。2017 年度末には、小型物品搬出モニターの予備機の導入、大型物品モニターの新規整備を行い、更なるユーザーの利便性の向上を予定している。

その他、年度半ばから、実験後の各 BL の分光器室内の汚染サーベイ、放射化した器材や試料の核種分析作業を行うことを始め、活動を広げている。

当日ポスターでは、2017 年度のこれらを含めた活動報告を行うとともに、詳しい運用や設備の現状と今後の予定を報告し、ユーザーからの相談を受け付けたい。

μeV 高エネルギー分解能 TOF 型 Si 結晶アナライザー Backscattering 分光器 DNA(J-PARC)における非弾性・準弾 性散乱研究の現状

Status of inelastic and quasielastic neutron scattering study on μeV TOF type Si crystal analyzer backscattering spectrometer DNA at J-PARC

柴田 薫¹・川北至信¹・中川 洋²・山田 武³・富永大輝³・松浦直人³
(原子力機構 J-PARC¹・原子力機構物質科学研究センター²・CROSS³)

J-PARC センター, 物質・生命科学実験施設 MLF に設置されている Si 結晶アナライザー背面反射 TOF 型高エネルギー分解能分光器 DNA は $1.6 \mu\text{eV}$ 以下の高エネルギー分解能を実現し高 S/N 比で広帯域に亘る μeV 分解の非弾性散乱・準弾性散乱測定を世界に先駆けて実現した。本発表では DNA 分光器の今年度の現状と新たな研究成果を報告する。

現在の DNA 分光器の仕様は, 内部の Si アナライザーの配置は, Si111 アナライザーは設置予定散乱角 $\Phi = +150^\circ \sim -30^\circ$ の $\Delta\Phi = 180^\circ$ をすべてカバーして運動量移行量 $Q = 0.08 \sim 1.93 [\text{\AA}^{-1}]$ の実験に供されている。更に高い運動量移行量 $Q_{\text{max}} \sim 3.8 [\text{\AA}^{-1}]$ まで μeV 分解能で測定を可能にするため, Si311 反射結晶アナライザーの開発・テスト・増設作業を実施している。Si311 アナライザーは現在散乱角 $\Phi = -90^\circ \sim -78^\circ$ の $\Delta\Phi = 12^\circ$ をカバーしてテスト実験から当初の計画通りエネルギー分解能 $\Delta E = 12 \mu\text{eV}$, 測定範囲: $-150 \mu\text{eV} < E < +300 \mu\text{eV}$ の高エネルギー分解能, 広帯域エネルギースペクトル測定が実現していることが明らかになった。現在増設分の Si311 アナライザーを製作中で来年度 H30 年度秋には散乱角 $\Phi = -150^\circ \sim -30^\circ$ の $\Delta\Phi = 120^\circ$ をカバーする予定である。また DNA 分光器は供用ビームラインとして, 生体関連高分子, ソフトマター, 機能性物質, 強相関電子系試料などでナノ秒時間スケールの原子・分子・スピンの運動の測定を行い, 広い研究分野の研究に供されている。そのなかでも生体高分子のダイナミクスの測定および機能性との関連性の研究は, DNA 分光器の設計・設置の時から主なる研究テーマの1つである。

J-PARC: 大強度陽子加速器施設

J-PARC/Japan Proton Accelerator Research Complex

山田悟史, 大原高志
J-PARC センター MLF 広報チーム

Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC) は、素粒子物理、原子核物理、物質科学、生命科学、原子力など幅広い分野の最先端研究を行うための陽子加速器群および実験施設群の呼称である。高エネルギー加速器研究機構(KEK)と日本原子力研究開発機構(JAEA)の共同事業として茨城県東海村に建設され、世界に開かれた多目的利用施設として 2008 年より運用が開始された。

J-PARC の最大の特徴は、世界最高クラスである 1MW の陽子ビームで生成する中性子、ミュオン、K 中間子、ニュートリノなどの多彩な 2 次粒子ビーム利用にある。J-PARC の陽子加速器群は 400MeV リニアック、3GeV Rapid Cycling Synchrotron (RCS)、50GeV Main Ring (MR)から構成され、世界最高クラスの大強度陽子ビーム生成を目指している。RCS からの陽子の 90%以上は、物質・生命科学実験施設(MLF)に導かれ、パルス中性子およびパルスミュオンの生成に利用される。残りの陽子はMRに導かれて更に加速され、2箇所の実験施設で利用される。このうちハドロン実験施設には遅い取出しでビームを導き、K 中間子を用いた素粒子・原子核実験が行われる。これに対し、早い取出しで MR より蹴り出された陽子ビームはニュートリノ実験施設に導かれ、ここでパイ中間子を経由して得られたニュートリノが岐阜県のスーパーカミオカンデに発射される(T2K 実験)。



J-PARC/物質・生命科学実験施設(MLF) J-PARC/Materials and Life Science Experimental Facility (MLF)

山田悟史, 大原高志
J-PARC センター MLF 広報チーム

J-PARC は世界最高レベルの陽子加速器群および 2 次粒子を利用する実験施設群であり、世界に開かれた多目的利用施設である。その中で物質・生命科学実験施設(MLF)は、出力 1MW のプロトンビームから生み出される世界最強のパルス中性子およびミュオンを用いることで、最先端の科学研究を推進することを目的としている。MLF は原子力機構および KEK が共同で管理運営しており、加えて総合科学研究機構が登録機関としてユーザー支援等に参画することで、ユーザー実験に対する手厚いサポートの実現を目指している。

MLF では 2018 年 1 月現在で 21 台の中性子実験装置と 4 台のミュオン実験装置が稼働(コミショニング含む)しており、加えて低温や高温、磁場、高圧といった様々な試料環境デバイスが整備されている。これらの実験装置では毎年 2 回(5 月、10 月)の一般課題公募が行われる。MLF で行われる研究分野は物理学、化学、生物学、物質科学、地球科学、材料工学等と幅広く、基礎研究だけでなく産業応用研究も数多く行われている。2008 年の運転開始以来国内外の大学や研究機関、更には企業に所属する数多くの研究者が実験に訪れてきた。水銀ターゲットの故障により一時 150 kW での運転を行っていたが、2017 年度は新たな設計のターゲットを導入することによって現在 400 kW での運転を行っている。



図 MLF 実験ホール内の様子(左)第 1 実験ホール(右)第 2 実験ホール

J-PARC ミュオン科学施設(MUSE) J-PARC Muon Facility(MUSE)

ミュオン科学施設 (MUSE) では、中性子源に至る陽子ビームライン上に 20mm 厚のグラファイト第 1 標的、付随するスクレーパ (テーパー状にビームの通り道に穴が開いているコリメータ) 群を設置し、パイオン、ミュオンを発生させている。第 1 標的からは、下流 60 度の取り出し角度で、2 本のミュオンライン (D ライン、H ライン)、上流方向には 135 度の取り出し角度で 2 本の表面ミュオンビームライン (U ライン、S ライン)、合計 4 本の 2 次ビームラインが引き出され、ユーザー実験に供される。

1) D ライン : 57keV-50MeV 崩壊ミュオン (μ^\pm) と表面ミュオン (μ^+) が得られる汎用ビームラインであり、広く共同利用実験に供されている。崩壊 μ^\pm は、ミュオン標的で生まれたパイオンを取り込み、長尺の超伝導ソレノイド中に閉じこめながら飛行させ、ミュオンに崩壊させる事で得られる。現在、 $10^{6-7}\mu^\pm/\text{秒}$ の崩壊ミュオンが D1、D2 実験エリアに導かれ実験に用いられている。一方、表面ミュオンビームは、ミュオン標的内で発生した正パイオンが標的中で崩壊して飛び出してくる正ミュオンで、エネルギーは、4MeV 程度である。ビーム時間構造に合わせた正確なパルス形状のキッカー電磁石により $10^{6-7}\mu^+/\text{秒}$ の世界最高強度のパルス状表面ミュオンビームが D1、D2 実験エリアへ輸送され、実験に供されている。

2) S ライン : 上記に述べた、主として物性研究に多用されている表面ミュオンビームが得られる。ビーム時間構造に合わせた正確なパルス形状の静電キッカー装置、ビームスライサーにより $10^{6-7}\mu^+/\text{秒}$ の強度のビームが 4 つの実験エリア (MLF 第 1 実験室) へ輸送される。2014 年 11 月に施設検査を合格し、2015 年秋にファーストビームが得られ、2017 年からは、S1 エリアにおいて、本格的な共同利用実験が開始された。

3) U ライン : 大立体角表面ミュオン捕獲軸収束電磁石、超伝導湾曲ソレノイド磁石等により、D ラインを 20 倍以上上回る大強度表面ミュオンが引き出される。得られた世界最高強度表面ミュオンとパルス状レーザーを組み合わせる事によって高輝度の超低速 μ^+ ビームが得られる。パルス幅 0.5-1ns、サイズ $\phi 0.5-1\text{mm}$ の微小ビームが実現され、これまで不可能とされた高時間分解能で、微小な単結晶・薄膜試料をも対象とする事ができる。2016 年 2 月のユーザー運転開始直後、超低速ミュオンの発生に成功することができ、コミッションが継続中である。

4) H ライン : ミュオニウムの超微細構造の精密測定や第 2 世代のレプトンであるミュオンから第 1 世代の電子への変換現象を精密に測定する実験、更に加速して、ミュオン異常磁気能率の精密測定 (g-2) や EDM 等の比較的長期間にわたる基礎物理実験が計画されている。

茨城県中性子ビームライン Ibaraki Neutron Beam Line

茨城県企画部

茨城県では、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)に2本の中性子ビームライン(「BL03:茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)」及び「BL20:茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)」)を設置しています。平成20年12月のJ-PARCの稼働開始と同時に供用を始め、運転維持管理や利用者支援を委託している茨城大学など関係機関とともに、中性子の産業利用に積極的に取り組んでいます。

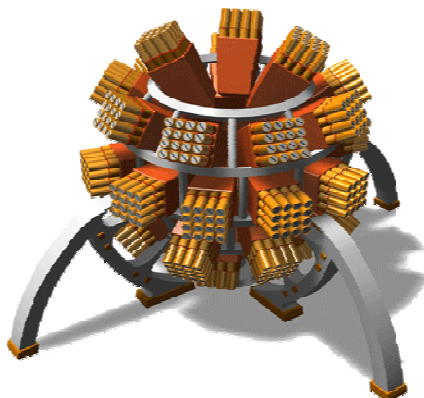
中性子を産業界が利用しやすいものとするため、専門の産業利用コーディネーターを2名配置し、中性子ビームの活用方法、具体的な測定方法及び申請書類の記載内容、実験終了後の解析の支援など、企業や大学からの様々な利用相談・技術相談に対応しています。また、関係機関と協力しながら、研究会や成果報告会、解析技術講習会の開催あるいは関係学協会でのブース展示など、中性子利用技術の啓発やPRに取り組んでいます。

産業利用課題の募集においては、平成28年度から、随時課題公募を拡充し、年間を通じた応募受付制度を開始しました。さらに、iMATERIAでは、研究者がJ-PARCに来ることなく測定データを取得できるメールインサービス(測定代行)の対象を拡充しました。粉末構造解析に加え、集合組織測定などが可能です。メールインサービスは、実験に伴う事前手続きが大幅に軽減されることなどから、大変ご好評をいただいております。是非、ご活用ください。

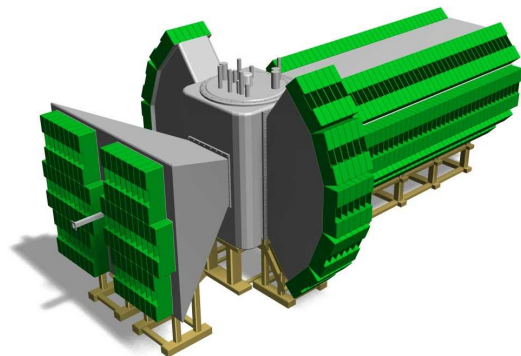
【相談窓口・問合せ先】 いばらき量子ビーム研究センター 茨城県事務室

TEL:029-352-3301 E-mail:info-neutron@pref.ibaraki.lg.jp

<http://www.pref.ibaraki.jp/kikaku/kagaku/j-parc/sangyou.html>



BL03:茨城県生命物質構造解析装置(iBIX)



BL20:茨城県材料構造解析装置(iMATERIA)

J-PARC MLF における KENS 実験装置 KENS instruments at J-PARC/MLF

大友季哉

KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系

物質構造科学研究所・中性子科学研究系(KENS)では、J-PARC 物質・生命科学実験施設において、8台の装置を軸として大学共同利用を展開している(下表)。

BL	装置名	特徴
BL05 NOP	基礎物理実験装置	基礎物理、中性子光学研究
BL08 SuperHRPD	超高分解能粉末回折装置	高分解能で粉末結晶中のわずかな構造変化を観測
BL12 HRC	高分解能チョッパー分光器(東大物性研との共同運営)	磁気励起や格子振動などの素励起を高分解能中性子非弾性散乱により観測
BL16 SOFIA	水平型反射率計	多様な環境下における物質界面の構造を短時間で観測
BL21 NOVA	高強度全散乱装置	水素化物の規則・不規則構造解析を中心に、様々な物質構造を解析
BL09 SPICA	特殊環境粉末回折装置	蓄電池材料の構造をその場観測することに特化した粉末回折装置
BL06 VIN-ROSE	スピンエコー装置(京大連携)/コミッションング中	物質中のスローダイナミクスを観測
BL23 POLANO	偏極中性子回折装置(東北大連携)/建設中	偏極中性子を用いて磁気励起と格子振動を分離して観測

各装置においては、他大学・他機関の研究者とともに S1 型課題申請によるプロジェクト型研究が展開されており、稼働中の装置については、一般課題も実施されている。また、より高度な中性子実験を実現するため、中性子検出器開発、データ集積システム、偏極中性子デバイス等の基盤技術開発を、JAEA、CROSS および外部研究機関とともに進めている。

ポスターでは、装置の高度化や技術開発についての最新の成果を紹介する。

物構研・計測システム開発室の活動(2017年度)

Activity of the IMSS Instrument R&D team in FY2017

岸本俊二 物構研・計測システム開発室

物構研・計測システム開発室では、物質・生命科学のための装置技術、とくに検出器の R&D を進めることを目的として各施設で検出器開発を進めている。2017 年度の進展は以下のとおりである。

J-PARC MLF では、高強度実験のためのミュオン μ SR 分光器用陽電子検出器 Kalliope が D1, S1, U1A, 5Tesla ラインに設置され、ガイガー・モードで作動するアバランシェ・フォトダイオード・ピクセルデバイスである MPPC (Multi-Pixel Photon Counter) を受光素子として採用したシンチレーション検出器システムの整備が進行している。素核研エレクトロニクスシステムグループとの共同開発によるフロントエンドボード用高速アンプ & ディスクリ ASIC: VOLUME2014 へのアップグレードも進められている。ミュオン Kalliope 用 ASIC の一つ (VOLUME2012) は PF プロジェクト: 深さ分解 X 線磁気円二色性実験のための 30 チャンネル・マルチアノード MCP システムにも採用された。中性子施設では、MPPC を使った 32x32 チャンネル (32x32cm) 中性子用 2 次元検出器やフラットパネル型 PMT・抵抗アレイによる位置検出を使用する検出器を開発中である。PF では、上記 MCP システムの他、比例モードで作動するアバランシェ・フォトダイオード (Si-APD) リニアアレイ検出器システムの開発や 2 次元 X 線イメージングのための SOI (Silicon-on-Insulator) 検出器開発プロジェクト (科研費・新学術領域研究 (代表: 素核研・新井康夫教授・H25-29、計画研究 D01) が進行している。計数型ピクセルのテスト用チップ評価・積分型検出器 (理研が開発した SOPHIAS) の放射光実験への応用実験が実施された。さらに新光源計画に対応した軟 X 線 MPPC アレイ検出器などの R&D を開始した。

1 月 17 日には研究会「量子ビームによる物質・生命科学研究のための検出器開発」を開催、計測システム開発室のロゴも物構研広報室の協力によって作成され、物構研関係者の意見のもとで決定された。今後も物構研での情報共有・「共同プロジェクト」立ち上げ、人材育成を軸としながら KEK 内外の組織との連携により先端検出器システムの開発を進める。

総合科学研究機構 中性子科学センターの活動

Activity of CROSS in 2017

(一財)総合科学研究機構 中性子科学センター 利用推進部

J-PARC の特定中性子線施設の登録施設利用促進機関である総合科学研究機構 (CROSS)は、J-PARC センターと連携し、中性子線共用施設(共用BL)の課題公募と選定、施設利用者に対する情報提供・相談・実験支援等を行っている。

新利用者支援事業(New User Promotion : NUP)¹⁾

NUP では、申請するビームラインの使用経験がないことが応募資格となっている。J-PARC の課題公募に際しての実験課題申請書作成から実験終了報告書作成までの諸手続き、実験方法やデータ処理の相談、実験実施までをビームラインスタッフがサポートする。対象となる装置は共用ビームラインの7つである(表1)。本事業に充てられるビームタイムは各ビームラインの総運転時間の5%を上限としている。応募方法などを表2にまとめて示した。相談は随時受け付けているので、是非活用されたい。

長期課題²⁾

2017 年度より、長期にわたった研究開発戦略が明確で、MLF の利用課題の中でも際立った成果の創出が期待できる課題を、長期課題として募集している。B 期を起点とし、有効期限は最長 3 年(または 6 申請ラウンド)である。共用BL、JAEA 設置者BL およびKEK 設置者BL にまたがる複数の中性子実験装置を含む申請が可能である。施設や利用装置の担当者との情報共有や試料環境、ビームタイム調整、データ解析等の支援を担当するリエゾンをMLF (JAEA、KEK、CROSS)スタッフから選出する。

表1. NUP対象のビームライン
(共用ビームライン)

BL01、BL02	中性子非弾性散乱
BL11、BL18	中性子回折
BL15	中性子小角散乱
BL17	中性子反射率
BL22	中性子イメージング

表2. NUPと一般課題の比較

区分	NUP	一般課題
応募期間	随時相談受付 審査は一般課題と同じ 対応となるため、実験 の時期は前期または後 期に振り分けられます。	前期と後期の2回/年 (前期：5月頃、後 期：10月頃)
応募資格	J-PARC MLF中性子 利用の未経験者を優先。 他の中性子実験施設や 装置の利用経験者も応 募可能。	大学、民間企業及び 公的研究機関等に 属する者
応募方法	NUP課題申請書による 申請(日本語*)	一般課題申請書に よる申請(英語**)

* 英語可

** 産業利用課題は
日本語可

1) http://www.cross-tokai.jp/ja/users/trial_use/

2) <https://j-parc.jp/researcher/MatLife/ja/applying/LTP.html>

フォトンファクトリー Photon Factory

放射光科学研究施設

フォトンファクトリー (PF) は、1982 年に放射光発生に成功してから、加速器・装置の性能向上、設備の充実を図ることにより、全国の大学・研究機関等の研究者による放射光利用研究を推進している。また、1987 年に放射光利用実験が開始され、1997 年からは放射光専用リングとなった PF-AR からも、特色ある研究成果が生み出されている。PF, PF-AR を合わせて現在の有効課題数は約 800 件、毎年 3000 名を超えるユーザーに利用されている。今年度は、SuperKEKB 第2期運転のための入射器の改造工事のため 5 月中旬から5ヶ月間運転を停止したが、PF, PF-AR とも 11 月よりユーザー運転を再開している。

KEK つくばキャンパスにある4リング (PF, PF-AR, SuperKEKB の2リング) 同時入射を可能とするために必須な、PF-AR 直接入射路が完成し、2017 年 2 月に試運転を開始、4 月からはユーザー実験が再開した。これにより、PF-AR には 6.5GeV フルエネルギーでの入射が可能になった。4~5 月の運転では、これまで入射および加速のために必要だった実験の中断時間が短くなり、ビームの安定性も向上した。さらに、秋の運転からは MBS を閉じずに入射する「積み上げ入射」を実施しており、トップアップ運転への準備が着実に進められている。

BL-19 は、2014 年に東大物性研の軟X線・真空紫外ビームラインとしての役割を終えた後、施設スタッフ主導で実験手法開発等に用いられていたが、全面的な更新を行うことが 2017 年 3 月に開催された PF-PAC で承認された。軟X線領域の可変偏光アンジュレーターを光源とし、2つのブランチのうちの1つには走査型透過X線顕微鏡(STXM)を常設し、もう一方はフリーポートとする予定である。2018 年の夏期停止期間中にアンジュレーターの更新とビームラインの建設を行い、2018 年度中の共同利用開始を目指す。

AR-NW2A は内閣府 SIP 国プロ「革新的構造材料」により、実験ハッチを拡張し、放射光X線顕微鏡が導入された。2017 年 4 月より立ち上げ調整が実施され、30nm の空間分解能の三次元 CT 画像の取得、およびX線エネルギーを変えて CT 画像を取得する「XAFS-CT」の測定に成功した。今後は上記 SIP 国プロでの研究に使用され、プロジェクト終了後は物質化学グループとの共同研究との形でユーザーの利用に供することが検討されている。

構造生物学研究センター Structural Biology Research Center

構造生物学研究センター(SBRC)は、物質構造科学研究所(IMSS)・放射光科学研究施設(PF)内の組織として2000年5月に発足し、2013年1月より千田俊哉センター長を中心とした体制で研究活動を推進しています。

当センターはPFとPF-ARにおいて5本の生体高分子の結晶構造解析用ビームラインの研究開発を行い、外部ユーザーの共同利用に供しています。ビームラインに関する最先端の研究としては、タンパク質に含まれる天然の硫黄原子を利用した位相決定法の開発(S-SAD)や、理化学研究所(SACLA)と共同でX線自由電子レーザーによる立体構造決定法の開発を行っています。また同時に、独自の生命科学研究を推進し、エピジェネティック情報伝達機構の解明、真核細胞生物の転写反応制御機構の解明、ピロリ菌感染機構の解明、難分解性物質分解酵素の反応機構の解明、膜輸送・翻訳後修飾機構の解明など、生物学的に重要な生命現象の背後にある分子機構を立体構造情報に基づいて解明する研究に取り組んでいます。これらの研究には様々な階層での立体構造情報を取得することが必須であり、放射光における立体構造解析と電子顕微鏡やNMRによる立体構造解析を組み合わせることが不可欠であるため、現在は電子顕微鏡・NMRによる解析を外部との共同研究により推し進めています。さらに、国立研究開発法人日本医療研究開発機構(AMED)が推し進める創薬等ライフサイエンス研究支援基盤事業(BINDS)に代表機関として参画し、構造解析ユニットの構造解析領域・タンパク質生産領域において主要な役割を担っています。現在、当センターには約50名のメンバーが所属し、約半数がビームラインの研究開発とユーザーサポートに従事し、約半数が構造生物学的研究に従事しています。

結晶用ビームライン(PX:BL-1A, 5A, 17A, NW12A, NE3A)は、主に外部のアカデミックユーザーの共同利用に供され、放射光共同利用実験審査委員会(PF-PAC)の審査を経て、各ユーザーにビームタイムが配分されています。申請数は年々増加傾向にあり、生命活動において根源的な反応を担うタンパク質や高難度のヒト由来タンパク質などの結晶構造解析など、科学的に重要性の高い課題へビームタイムが配分される傾向があります。ビームタイムの一部は企業利用に割り当てられ、現在は国内15社に利用していただいております。主に創薬の基盤情報となりうる薬剤標的タンパク質と化合物との複合体の結晶構造解析等が行われています。この目的のため、2009年にアステラス製薬株式会社に御協賛いただき、ハイスループットのタンパク質結晶用ビームラインAR-NE3Aを建設しました。また、BINDSの支援を受けて、溶液散乱用ビームライン(BioSAXS:BL-10C, 15A)の高度化を積極的に推進しています。

施設紹介: フォトンファクトリーにおける産学連携

Industrial Use of Synchrotron Light at the Photon Factory

君島堅一、高木秀彰、伴弘司、木村正雄

KEK・物質構造科学研究所・PF 産業利用促進 Gr

KEK は大学共同利用機関であり、放射光施設(PF)の主たる利用者は大学・国研等の研究者・大学院生である一方で、運転開始初期から様々な利用制度を設けて産業界の利用を進めてきている。現状では、(1)「共同研究」制度、(2)一般施設利用(有償・成果専有)、(3)優先施設利用、(4)共同利用制度、での利用が可能で、民間企業研究者の様々な利用形態に対応している。特に、「(民間)共同研究」制度は、企業研究者と PF 職員とによる問題解決形の利用制度であり、通年での研究計画が立案可能である等、他の放射光施設と異なるアプローチで企業利用を推進する制度である。制度全体での最近の産業利用の件数は、毎年 40 社前後で推移している。

PF の産業利用を分野(手法)別で分類すると利用が最も多いのが創薬のためのタンパク質の結晶構造解析である。創薬等支援技術基盤プラットフォームのような国プロや産学官の共同研究等によって、測定のハイスループット化や自動化などのビームライン高度化、利用支援の整備を進め、産業利用だけでなく大学共同利用もふくむ創薬ビームライン(群)全体へ波及する好循環を生み出している。その他では、X 線吸収分光(XAFS)、イメージング、X 線小角散乱、X 線粉末回折等の手法が多用されており、手法横断的かつ他放射光施設・中性子施設に渡って利用されることが多い。測定対象としては、燃料電池・二次電池・太陽電池などのエネルギー分野、半導体・電子材料分野、分析手法の開拓、構造材料、触媒分野などが多い。

利用者の多様な要望に柔軟に対応するため、利用制度の改革を進めている。最近の取り組みを下記にあげる。

(1) 研究支援制度: 実験・測定解析補助・指導及びコンサルティング等の支援を有償で行う制度。一昨年新設され、2017 年度から実稼働しており、既にいくつかの利用実績あり。

(2) 試行利用制度: 初めて PF で実験を行なう際の利用料を低減する制度。初利用のハードルを下げるのが狙いで、既に数社が利用し、一般施設利用への移行実績あり。

(3) 産業振興運転(仮称): 施設利用料収入を活用して PF の運転時間を追加延長する試み。2018-I 期末に制度立上げのための実証実験を行ない、同制度の実効性や整備に必要な情報を得る。

また、PF は放射光施設と大型レーザー施設のネットワークである光ビームプラットフォームの代表機関として活動している。5 年間の事業計画のもと、ラウンドロビン実験を通じた標準化、施設間連携、人材育成などを進めている。

構造物性研究センター活動報告

Activity Report on the Condensed Matter Research Center (CMRC)

門野良典^{1,2}

1 KEK 物構研、2 J-PARC MLF

マルチプローブ研究は、複数の量子ビームを相補的に使うという性格上、単独のプローブによる研究よりもどうしても時間がかかる傾向があるが、2015年度から第二期に入った構造物性研究センターの活動もいよいよ3年目となり、5つの提案型研究プロジェクトからは最初の研究成果が出始めている。また、継続する3つの受託型プロジェクトのうち、元素戦略関係の2プロジェクト(村上P、小野P)については昨年の中間評価を無事乗り切り、後半5年のスタートを切ることができた。さらに、光量子連携融合研究(瀬戸P)については最終目を迎え、成果のとりまとめが進んでいる。本ポスター講演では、これら8プロジェクトの研究ハイライトと今後の展望について紹介する。

1)提案型プロジェクト

量子ビームを用いた多自由度強相関物質における動的交差	相関物性の解明	佐賀山基
分子システムにおける物性制御		熊井玲児
強相関酸化物超構造を用いた新奇量子状態の観測と制御		組頭広志
強相関電子系における局所構造変調が誘起する創発現象		藤田全基
P-V-T-d & /dt 構造物性		船守展正

2)受託研究型プロジェクト

量子ビームを用いた元素戦略・電子材料の研究		村上洋一
高性能磁性材料開発のための量子ビーム解析		小野寛太
中性子とミュオンの連携による「『摩擦』と『潤滑』の本質的理解		瀬戸秀紀

低速陽電子実験施設報告

Activity Report of the KEK Slow Positron Facility

永井康介^{1,2}、望月出海¹、兵頭俊夫¹、一宮彪彦¹、小菅 隆¹、斉藤裕樹¹、濁川和幸¹、
峠 暢一²、大沢 哲³、池田光男³、白川明広³、古川和朗³、本間博幸³、設楽哲夫⁴、岩瀬 広⁵、
深谷有喜⁶、和田健⁷、前川雅樹⁷、河裾厚男⁷、藤浪真紀⁸、白澤哲郎⁹、高橋敏男¹⁰、石田明¹¹、
満汐孝治⁹、長嶋泰之¹²

1 KEK 物構研、2 東北大金研、3 KEK 入射器、4 KEK 先端加速器、5 KEK 放射線、6 原子力機構、
7 量研、8 千葉大、9 産総研、10 東京学芸大 11 東京大、12 東京理科大

本施設では専用リニアック(～50 MeV, 600 W)で加速された電子ビームで生成した、世界最高クラスの高強度低速陽電子ビームを共同利用に供している。

2017 年度は、地階テストホールにあるビームライン分岐 SPF-A3 の全反射高速陽電子回折(TRHEPD)ステーション、同じく分岐 SPF-A4 の低速陽電子回折(LEPD)ステーション、1階クライストロンギャラリー実験室にある分岐 SPF-B1 の汎用ステーション、同じく分岐 SPF-B2 のポジトロニウム飛行時間(Ps-TOF)ステーションで共同利用実験を行った。

2017 年度の共同利用実施課題数は 16 課題、共同利用実人数は 41 名、ユーザー実験の配分時間は 3199.2 時間、うち調整は 48 時間であった。

TRHEPD ステーションでは、様々な表面物質の原子配列の解析を進めている。本年度は、スピントロニクス材料応用が期待されている Mn/Si(001)表面や、触媒担体材料として重要なアナターゼ型 TiO₂(001)表面、Ag(100)上のバナジウム酸化物超薄膜、新奇な 2 次元電子状態や超伝導を発現する 2 層グラフェン層間化合物、さらには最近合成されたシリセン、ゲルマネン、スタネンなどの測定を行った。

LEPD ステーションでは立ち上げが終了し、陽電子回折表面ホログラフィ解析を目的として、Ge(001)8921 表面の LEPD パターンの入射エネルギー依存性の測定を開始した。

汎用ステーションでは、ポジトロニウム負イオン(Ps⁻)関連実験が一旦終了したので、ポジトロニウム(Ps)のレーザー冷却の実験を開始した。

Ps-TOF ステーションでは、Si と Ge について、ドーパ型の違いによるポジトロニウム放出の温度依存性の測定を開始した。