

ISSN 1341-9668
SPring-8 Document
D2007-010

SPring-8

INFORMATION
[利用者情報]

Vol.12 No.4 2007.7




JASRI

SPring-8 Information

目次

CONTENTS

理事長の目線

(財)高輝度光科学研究センター 理事長
Director General of JASRI

吉良 爽

KIRA Akira

298

1 . SPring-8の現状 / Present Status of SPring-8

2005B採択長期利用課題中間評価について

Interim Review of 2005B Long-term Proposals

(財)高輝度光科学研究センター 利用業務部
User Administration Division, JASRI

299

SPring-8運転・利用状況

SPring-8 Operational Status

(財)高輝度光科学研究センター 研究調整部
Research Coordination Division, JASRI

302

論文発表の現状

Statistics on Publications Resulting from Work at SPring-8

(財)高輝度光科学研究センター 利用業務部
User Administration Division, JASRI

304

最近SPring-8から発表された成果リスト

List of Recent Publications

(財)高輝度光科学研究センター 利用業務部
User Administration Division, JASRI

306

2 . 最近の研究から / FROM LATEST RESEARCH

2003B期実施開始の長期利用課題研究紹介

Outline of Long-term Proposals Starting from 2003B

(財)高輝度光科学研究センター 利用業務部
User Administration Division, JASRI

314

Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) of Iron - Sulfur

Enzymes for Nitrogen Fixation and Hydrogen Metabolism

Department of Applied Science, University of California

Stephen P. Cramer

314

3 . 利用者懇談会研究会報告 / RESEARCH GROUP REPORT(SPring-8 USERS SOCIETY)

マイクロナノトモグラフィ研究会の活動状況 Recent Activity on the Micro - nanotomography Committee

豊橋技術科学大学 生産システム工学系
Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology
(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
Research & Utilization Division, JASRI

戸田 裕之
TODA Hiroyuki
上杉 健太郎
UESUGI Kentaro

323

高分子薄膜・表面研究会の現状

Current activities of the research group working on polymer surfaces and thin films

九州大学 先導物質化学研究所
Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
Research & Utilization Division, JASRI

高原 淳
TAKAHARA Atsushi
佐々木 園
SASAKI Sono

329

「固体分光」研究会活動報告

Activity Report of Solid State Spectroscopy Group

名古屋大学大学院 工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagoya University

曾田 一雄
SODA Kazuo

337

4 . 告知板 / ANNOUNCEMENT

最近のSPring-8関係功績の受賞

Award-winning Achievements on SPring-8

343

SPring-8供用10周年について

10th Anniversary of SPring-8 Inaguration

347

第4回産業利用報告会のご案内

The 4th Industrial Applications Symposium Announcement

348

「SPring-8利用者情報」送付先登録票

Registration Form for the Issue of "SPring-8 Information"

349

理事長の目線

財団法人高輝度光科学研究センター
理事長 吉良 爽

少し旧聞になるが2006年のノーベル化学賞は「真核生物の転写についての研究」に対して、StanfordのRodger Kornbergに与えられた。それを受けて、Stanford大学とその放射光施設であるSLACは早速声明を出し、その受賞におけるSLACの放射光の貢献を強調した。その中でKornbergは「この特別な施設が無かったなら、賞の対象となった問題は解けなかったであろう。この施設はかけがえの無いものであった。」と述べている。ノーベル財団の公式な発表には、X線結晶学やX線散乱という言葉が2、3回出てくる程度で、放射光という言葉はない。John E. Walkerが1997年にATPの合成メカニズムに関する蛋白の構造決定でノーベル賞を授与されたときに、その実験が行われたSRS (Daresbury Laboratory) とIUCr (国際結晶学連合) は放射光の有用性をここぞとばかり世間に訴えたが、この時は少なくとも英国内ではそれなりの効果があったようである。ただ、この場合にも、ノーベル財団のプレス発表は放射光にもDaresburyにも触れていない。

これらの例では、放射光施設が関係したノーベル賞は、科学の研究における優れた成果に対して与えられ、放射光は重要で不可欠でありながら縁の下の力持ちの役を演じている。放射光施設というのは、そもそも放射光を利用するために作られているのであるから、施設の側から見ると物足りなくとも、これがあるべき姿なのであろう。放射光を利用するための科学と技術が、それ単独にノーベル賞の対象になる成果となるのはかなり困難であろう。実験装置の開発に対するノーベル賞というのは例えばサイクロトロンの開発などのレベルの話なのである。ただ、レーザーの高速化を進めて高速反応を研究したことに与えられた例 (Zewail, 1999) のように、測定技術の改良による研究の発展が認められることもあるので、SPRING-8においても、これからやろうとしているナノビームや時間分解の新しい測定が学術研究に

おいて大きな成果に貢献した場合には、放射光がもっと表に出た形のノーベル賞というのがあるかもしれない。あるいは、それは次の段階のXFELの光に託すべき夢なのかもしれない。

円熟期における放射光施設において、優れた学術的な利用成果は、高度な放射光実験機器が、優れた研究課題と結合して達成されるものであろう。ビームの質の良さを生かして標準試料を対象にしてチャンピオンデータを取るところで終わることなく、それを重要な科学的成果のために生かす努力が、SPRING-8でもっと必要ではなからうか。優れた研究者が施設を利用しに来てくれるためには、ある分野の優れた研究者が、放射光の専門家でないというだけで利用しにくいとか、既存の利用者コミュニティと縁が薄いというだけで施設に近づきにくい、などということが無いようにする必要がある。この点、蛋白質の構造解析は、放射光社会の中で素人の利用に関しては先進領域であり、この事実はこの分野が放射光関係で唯一ノーベル賞を取っていることと無関係ではないかもしれない。SPRING-8においては、放射光の非専門家の利用を支援する制度の整備は、産業利用においてはかなりのところまで達成されたが、学術研究においてはこれからの課題である。

私は、SLACはKornbergに対してどのようなビームタイムの与え方をしたのだろうか、ということに興味があった。SPRING-8は、ノーベル賞に近いと目される利用研究があったときに、時間配分等においてそれを強く支援するような方策が取れるであろうか、などと考えたのである。これまで、SPRING-8の利用に関しては、産業利用が火急の問題であったが、それが一段落した今、学術利用における、ノーベル賞も視野に入れた成果向上のための態勢作りに向けて、利用者コミュニティと施設の努力が求められていると思う。

2005B採択長期利用課題中間評価について

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

2005B期に長期利用課題として採択となった3件の課題の中間評価実施結果を報告いたします。長期利用課題の中間評価は、実験開始から1年半が経過した課題に対して、提出書類をもとに成果報告を行い、3年目の実験実施有無の判断を行いました。以下に対象課題の評価コメントと成果リストを示します。

1. 時分割二次元極小角・小角X線散乱法によるゴム中のフィラー凝集構造の研究

〔実験責任者〕

雨宮 慶幸（東京大学）

〔採択時課題番号〕

2005B0003（BL20XU）、2005B0004（BL40B2）

〔ビームライン〕

BL20XU、BL40B2

〔評価結果〕

3年目を実施する

〔評価コメント〕

本長期課題は、時分割2次元極小角X線散乱（2D-USAXS）と2次元小角X線散乱（2D-SAXS）を組み合わせ、ゴム中のフィラー凝集構造、その動的变化、および、ゴム物性との関係を解明しようとするものである。当初、BL20XUとBL40B2で測定したデータ間で整合性がとれないことが懸案になっていた。本課題による測定の高精度化、広角散乱との同時測定および光学系の改良により、良い成果が系統的に得られるようになってきている。その結果、ナノメートルからマイクロメートルの広領域で精密な議論が可能になり、その達成度を高く評価する。本研究で確立された高ダイナミックレンジ測定は、他の分野にも応用可能な手法であり、本実験の意義は大きい。

一方で、解析方法の開発がほとんど進展していないのではないかと危惧される。採択時のコメントに

もあるように、再度、解析法について十分な考察を行い、より具体的な戦略を立てるよう要請したい。特に、構造因子と形状因子の分離に集中して、小角X線散乱法の限界に挑んで欲しい。この解析方法の確立には、球モデル物質や簡単な構造の試料に立ち返るのも一案かもしれない。また、q以外の方向依存性（角度依存）が観測されているので、その情報を利用することも解析法開発に役立つと考える。

本研究課題では、USAXS/SAXSにより延伸時のフィラー凝集状態についての構造的知見がすでに得られており、研究は着実に進捗している。その成果は、本研究で開発された広いレンジでの小角X線散乱測定により初めて可能になったものであり、3年目の実施により今後更なる成果が期待できる。ただし、その戦略は、計測・解析技術の手法確立に置くのか、ゴム中フィラーの問題に絞るのか、ターゲットを整理する時期に来ている。また、どちらのテーマを選択する場合であっても、小角X線散乱法でどこまで解析できるのか、その限界を明確に示すべきである。このように要望すべきことは幾つかあるが、現在当該分野を先導しており、3年目の実施は妥当であると判断する。

〔成果リスト〕

- [1] 11123 Y. Shinohara *et al.*: "Characterization of 2D-USAXS Apparatus for Application to Rubber Filled with Spherical Silica under Elongation", submitted to *J. Appl. Cryst.*
- [2] 11099 篠原佑也、岸本浩通、雨宮慶幸、「フィラー充填ゴムのX線小角散乱」機能材料、**27**(2007)83-90.
- [3] 雨宮慶幸、篠原佑也「X線小角散乱の基礎と今後の展開」、放射光、**19**(2006)338-348.

2. ポストスケーリング技術に向けた硬X線光電子分光法による次世代ナノスケールデバイスの精密評価

〔実験責任者〕

財満 鎮明 (名古屋大学)

〔採択時課題番号〕

2005B0005

〔ビームライン〕

BL47XU

〔評価結果〕

3年目を実施する

〔評価コメント〕

本長期課題では、次世代半導体デバイス構造をもつ試料を非破壊で硬X線光電子分光法により観察することで、埋もれた界面や多層構造内部の化学結合状態の評価を行っている。現在までに、SiO₂や各種誘電率ゲート絶縁膜構造、金属電極/絶縁膜/半導体ゲートスタック構造、半導体ナノ構造について、異種材料界面やその遷移領域の化学結合状態や電子状態を評価し、計画どおりの成果が得られている。

3年目の実施計画では、次々世代のシリサイドゲート電極や希土類系高誘電率絶縁膜に的を絞っている。これらの材料について、界面や遷移層の化学結合状態を詳細に分析することで、産業技術に直接貢献する成果が得られると期待する。更に、マイクロビームX線を利用した3次元顕微X線光電子分光マッピングを積極的に開発することを強く勧めたい。この手法が発展すれば、歪み系結晶上の界面状態が解析でき、歪み分布や局所的な物性揺らぎを直接評価できる。このように顕微X線光電子分光マッピングでデバイスの信頼性を評価できれば、SPring-8発信の放射光分析技術がデバイス開発に直接関与することになり、その研究意義や波及効果は大きい。引き続き3年目の課題を実施することで大きな成果を期待する。

〔成果リスト〕

- [1] 10681 K. Hirose, M. Kihara, D. Kobayashi, H. Okamoto, S. Shinagawa, H. Nohira, E. Ikenaga, M. Higuchi, A. Teramoto, S. Sugawa, T. Ohmi and T. Hattori :“ X-ray photoelectron spectroscopy study of Dielectric constant for Si compounds ”, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 154103-1~3.
- [2] 10694 T. Hattori, H. Nohira, K. Azuma, K. W. Sakai, K. Nakajima, M. Suzuki, K.

Kimura, Y. Sugita, E. Ikenaga, K. Kobayashi, Y. Takata, H. Kondo and S. Zaima :“ Study on the gate insulator/silicon interface utilizing soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy at SPring-8 ”, Int. J. High Speed Electron. Sys. **16** (2006) 353-364.

- [3] 10696 A. Ohta, H. Nakagawa, H. Murakami, S. Higashi, S. Miyazaki, S. Inumiya and Y. Nara :“ Photoemission Study of Ultrathin HfSiON/Si(100) Systems ”, Trans. of the Mater. Res. Soc. of Japan, **31** (1), (2006) 125-128.

3. Phase-contrast imaging of lungs

〔実験責任者〕

Rob Lewis (Monash University)

〔採択時課題番号〕

2005B0002

〔ビームライン〕

BL20B2

〔評価結果〕

3年目を実施する

〔評価コメント〕

In the Long Term proposal of 2005B0002 and the continuance, the project leader and colleagues have successfully developed the phase contrast X-ray imaging (PCI) to image and measure the rate and spatial pattern of lung aeration in spontaneously breathing newborn rabbit pups. They demonstrate the importance of respiratory activity in newborn rabbit pups from the very first breath after birth and provide important information on the process leading to airway liquid clearance at birth. They also have validated the air volume measurements based on both PCI and water plethysmograph methods. Since the PCI has been established as an imaging technique for observing soft tissues and airway liquid clearance, we conclude that the project has worked out as scheduled.

Their experiments planned for the third year include (1) the studies detailing the effect of body position and body rotation on lung aeration, (2) the imaging of mechanically ventilated anesthetized preterm rabbit pups, (3) the potential use of analyzer-based PCI, and (4) the quantitative mathematical modeling to determine the

size distribution of respiratory units of the lung. We have recommended the continuance of this project for the third year, since the biological and medical application of PCI enables us to provide totally new information in diagnosis. We have great expectations that their sensitive technique can detect abnormalities in tissue movement due to lung disease. This midterm review has been made through the critical reviewing for their submitted documents.

〔成果リスト〕

- [1] 10628 M. J. Kitchen, R. A. Lewis, S. B. Hooper, M. J. Wallace, K. K. W. Siu, I. Williams, S. C. Irvine, M. J. Morgan, D. M. Paganin, K. Pavlov, N. Yagi and K. Uesugi : Dynamic Studies of Lung Fluid Clearance with Phase Contrast Imaging, in J.-Y. Choi and S. Rah, eds. *Ninth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, May 28 - June 2, 2006, Daegu, Korea. AIP Conference Proceedings Vol.879* (2007) 1903-7.
- [2] S. B. Hooper, M. J. Kitchen, M. J. Wallace, N. Yagi, K. Uesugi, M.J. Morgan, C.J. Hall, K.K.W. Siu, I. M. Williams, M. Siew, S. C. Irvine, K. Pavlov and R. A. Lewis : Imaging lung aeration and lung liquid clearance at birth. *FASEB J*, submitted.

SPring-8運転・利用状況

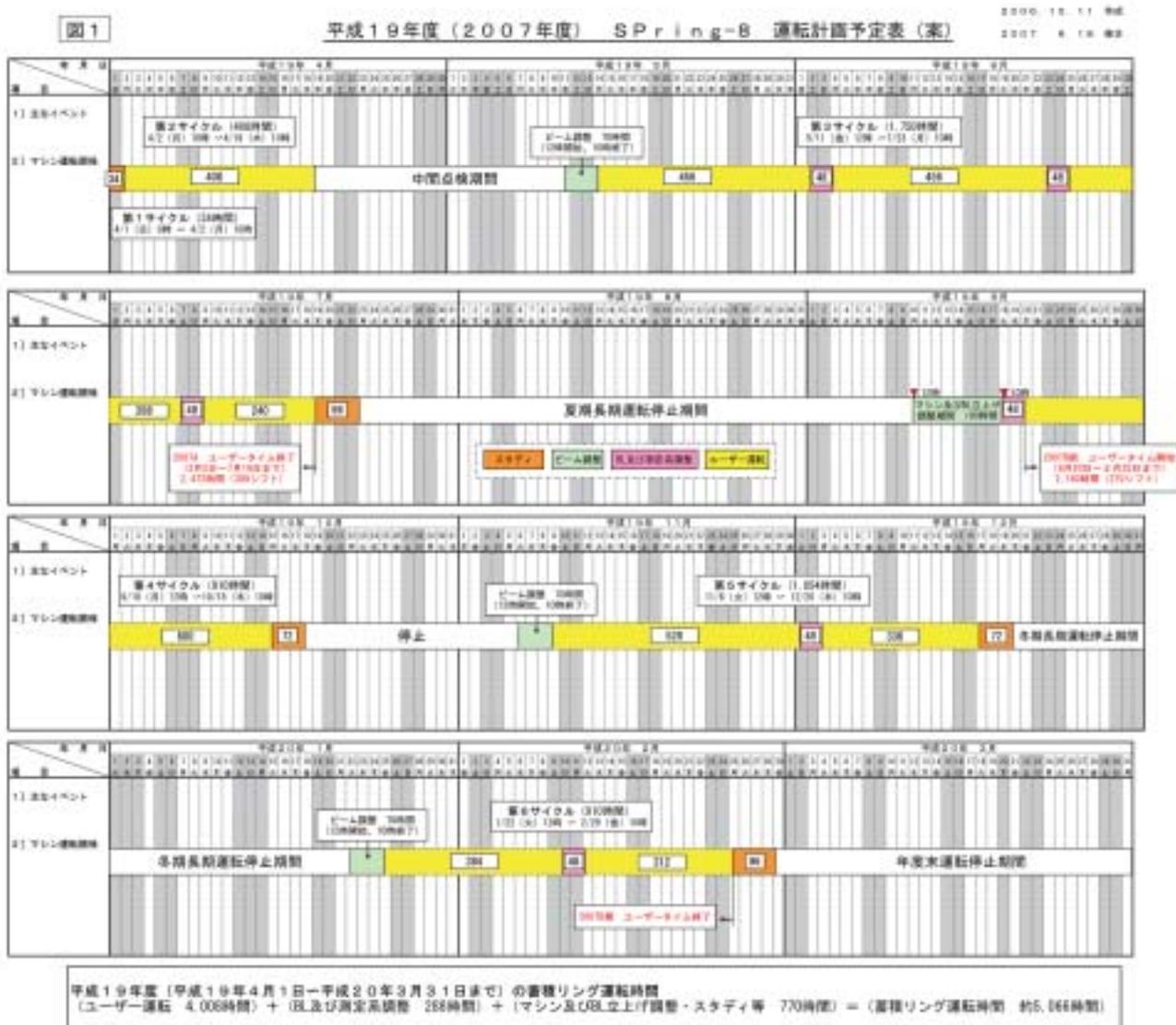
財団法人高輝度光科学研究センター
研究調整部

平成19年4～5月の運転実績

SPring-8は4月20日から5月10日までマシンの中間点検期間として、加速器やビームラインに係わる機器の改造・点検作業、電気・冷却設備等の機器の点検作業等を実施し予定通り終了した。

1. SPring-8の中間点検期間中の主な作業

- (1) 入射系関係
 - モジュレーター点検作業
 - 電磁石電源改造
- (2) 蓄積リング関係
 - 長直線部改造作業



HLS水レベル計改修
 加速器安全インターロック試験
 既設FE/ID保守点検作業
 その他作業及び点検

(3) コーティリティ関係

マシン冷却設備冷凍機点検作業
 空調用自動制御機器保守点検作業
 その他定期点検・整備作業

(4) 安全管理関係

特例区域設定/解除
 その他作業及び点検

平成19年5～6月の運転・利用実績

SPring-8は5月11日から7月23日までマルチバンチ及びセベラルバンチ運転で第3サイクルの運転を実施している。但し、5月11日から5月14日まではマシン及びBL立ち上げ調整期間とし、ユーザーへの放射光の提供は行わなかった。第3サイクルの運転・利用実績については次号にて掲載する。

今後の予定

- (1) 7月23日から9月9日まで夏期長期運転停止期間とし、加速器やビームラインに係わる機器の改造・点検作業、また電気・冷却設備等の機器の点検作業等を行う予定である。
- (2) 夏期長期運転停止期間後の運転再開は9月10日からの予定で10月18日まで第4サイクルの運転を行う。但し、9月10日から9月20日まではマシン及びBL立ち上げ調整期間等としユーザーへの放射光の提供は行わない予定である。9月20日から10月15日までのユーザータイムの詳細な運転条件については決定しだいユーザーにSPring-8のWWW等で報告する。

平成19年度のSPring-8運転計画

SPring-8では平成19年度(平成19年4月～平成20年3月)の運転を以下のように計画している。但し、本計画は現在のところ確定されたものではなく、後の検討により修正される。

正式に運転計画が決定され次第、SPring-8のWWWや利用者情報誌等でお知らせする。

(1) 運転予定表

別図1に平成19年度(2007年度)の運転計画を示す。

(2) 運転計画の内訳

サイクル数

平成19年度は合計6サイクルの運転を予定している。

運転停止期間

主な運転停止期間は、以下の通りである。

- ・ 中間点検 4月20日～5月10日
- ・ 夏期停止 7月24日～9月9日
- ・ 中間点検 10月19日～11月5日
- ・ 冬期停止 12月21日～平成20年1月21日
- ・ 年度末停止 3月1日～3月31日

(3) 運転スペック等

各サイクルの詳細な運転スペック(蓄積電流値やバンチ運転、フィリング等)については、利用者の要望等を踏まえ、各サイクル開始前に開催される「スケジュール会議」で、検討・調整をする。会議で決定された運転スペックについては、すみやかにSPring-8のWWW等でお知らせする。

論文発表の現状

財団法人高輝度光科学研究センター 利用業務部

年別査読有り論文発表登録数(2007年5月31日現在)

* 利用業務部が別刷りなどの資料を受け取り、SPring-8を利用したという記述が確認できたもののみをカウント

		Beamline Name	Public Use Since	~1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	total
Public Beamlines	BL01B1	XAFS	(1997.10)			15	17	34	24	18	18	27	28	4	185
	BL02B1	Single Crystal Structure Analysis	(1997.10)		2	5	3	9	15	15	10	9	9	2	79
	BL02B2	Powder Diffraction	(1999. 9)				13	26	35	48	41	33	24	4	224
	BL04B1	High Temperature and High Pressure Research	(1997.10)		3	4	9	13	17	8	22	9	8	2	95
	BL04B2	High Energy X-ray Diffraction	(1999. 9)					6	15	8	18	12	13	8	80
	BL08W	High Energy Inelastic Scattering	(1997.10)	2	5		4	14	5	10	9	10	16	4	79
	BL09XU	Nuclear Resonant Scattering	(1997.10)			5	5	4	10	13	7	6	8	2	60
	BL10XU	High Pressure Research	(1997.10)		2	10	12	20	21	19	21	28	15	11	159
	BL13XU	Surface and Interface Structure	(2001. 9)							7	12	18	14	5	56
	BL19B2	Engineering Science Research	(2001.11)							6	14	20	14	2	56
	BL20B2	Medical and Imaging	(1999. 9)				5	14	16	12	25	10	5	2	89
	BL20XU	Medical and Imaging	(2001. 9)							2	13	4	7	5	32
	BL25SU	Soft X-ray Spectroscopy of Solid	(1998. 4)		2	6	14	17	23	13	30	34	14	6	159
	BL27SU	Soft X-ray Photochemistry	(1998. 5)		3	2	8	10	19	17	23	41	32	8	163
	BL28B2	White Beam X-ray Diffraction	(1999. 9)				1	1	1	9	7	8	5	1	33
	BL35XU	High Resolution Inelastic Scattering	(2001. 9)				1	2		5	8	5	3	5	29
	BL37XU	Trace Element Analysis	(2002.11)							1	12	11	9	5	38
	BL38B1	Structural Biology	(2000.10)						1	4	13	26	30	29	108
	BL39XU	Magnetic Materials	(1997.10)		4	8	7	18	5	11	15	10	10	4	92
	BL40B2	Structural Biology	(1999. 9)				1	15	24	30	31	30	19	11	161
	BL40XU	High Flux	(2000. 4)			1	1	3	3	3	9	9	9	6	44
	BL41XU	Structural Biology	(1997.10)	1	1	13	14	21	30	35	45	52	39	11	262
	BL43IR	Infrared Materials Science	(2000. 4)						5	1	5	6	10	5	36
	BL46XU	R & D	(2000.11)				1			3	6	3	8	10	31
BL47XU	HXPES・MCT	(1997.10)		2	4	9	13	9	6	16	25	17	6	107	
Public Use at Other Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics	(1999. 3)						3	3	1	1	2	1	11
	BL14B1	Materials Science	(1998. 4)				2	2	9	5	1	2	3	1	25
	BL15XU	WEBRAM	(2002. 9)								3	4	8	1	16
	BL19LXU	RIKEN SR Physics	(2002. 9)								1	3	1		5
	BL22XU	Quantum Structural Science	(2004. 9)									1	4	1	6
	BL23SU	Actinide Science	(1998. 6)				1	2	1	4	2	4	9	3	26
	BL29XU	RIKEN Coherent X-ray Optics	(2002. 9)							1	1		2		4
	BL44B2	RIKEN Structural Biology	(1998. 5)			1		2	2	1	2	3			11
	BL45XU	RIKEN Structural Biology	(1997.10)			1	2	6	5	9	9	5	4	4	45
Subtotal				3	24	75	130	258	302	354	452	485	393	130	2606
Contract Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics			1	1	3	3	2	3	7	5	6	2	33
	BL12B2	NSRRC BM	(2001. 9)					1	3	16	19	17		1	57
	BL12XU	NSRRC ID	(2003. 2)							1		5			6
	BL14B1	Materials Science			2		2	4	7	5	7	4	3	1	35
	BL15XU	WEBRAM	(2001. 4)					2	10	6	3	3	12	2	38
	BL16B2	Industrial Consortium BM	(1999. 9)					9	3	1	1	2	5	1	22
	BL16XU	Industrial Consortium ID	(1999. 9)				1	1	1	1	4	4	5		17
	BL22XU	Quantum Structural Science									1	3	8		12
	BL23SU	Actinide Science			2	1	2	13	11	11	13	5	5	1	64
	BL24XU	Hyogo Prefecture ID	(1998.10)		2	3	13	21	18	12	11	8	6	4	98
	BL32B2	Pharmaceutical Industry	(2002. 9)								6	3	2	2	13
	BL33LEP	Laser-Electron Photon	(2000.10)		2	2	3	3	2	1					13
	BL44XU	Macromolecular Assemblies	(2000. 2)					1	9	10	17	20	17	2	76
Subtotal				0	9	7	24	58	66	67	89	79	69	16	484
RIKEN Beamlines	BL17SU	Coherent Soft X-ray Spectroscopy									2	5	3		10
	BL19LXU	SR Physics		1				4	3	2	11	6	10		37
	BL26B1	Structural Genomics								2	18	35	22	5	82
	BL26B2	Structural Genomics								1	5	4	6	3	19
	BL29XU	Coherent X-ray Optics				2	15	9	18	11	13	3			71
	BL44B2	Structural Biology				4	13	19	20	29	22	18	13	1	139
	BL45XU	Structural Biology		1	2	4	17	16	14	21	20	15	14	1	125
Subtotal				1	3	8	32	54	46	73	89	96	71	10	483
NET Sum Total				63	60	99	183	369	367	434	557	580	462	140	3314

NET Sum Total: 実際に登録されている件数(本表に表示していない実験以外に関する文献を含む)

複数ビームライン(BL)からの成果からなる論文はそれぞれのビームラインでカウントした。

このデータは論文発表登録データベース(http://www.spring8.or.jp/ja/users/intellectual_property/article/publicfolder_view)に2007年5月31日までに登録されたデータに基づいており、今後変更される可能性があります。

・本登録数は別刷り等でSPring-8で行ったという記述が確認できたもののみとしています。SPring-8での成果を論文等にする場合は必ずSPring-8のどのビームラインで行ったという記述を入れて下さい。

成果発表出版形式別登録数 (2007年5月31日現在)

* 利用業務部が別刷りなどの資料を受け取り、SPring-8を利用したという記述が確認できたもののみをカウント

Beamline Name		Public Use Since	Refereed papers	Proceedings	Other publications	Total	
Public Beamlines	BL01B1	XAFS	(1997.10)	185	33	23	241
	BL02B1	Single Crystal Structure Analysis	(1997.10)	79	11	13	103
	BL02B2	Powder Diffraction	(1999. 9)	224	13	35	272
	BL04B1	High Temperature and High Pressure Research	(1997.10)	95	8	25	128
	BL04B2	High Energy X-ray Diffraction	(1999. 9)	80	6	16	102
	BL08W	High Energy Inelastic Scattering	(1997.10)	79	6	27	112
	BL09XU	Nuclear Resonant Scattering	(1997.10)	60	13	16	89
	BL10XU	High Pressure Research	(1997.10)	159	13	31	203
	BL13XU	Surface and Interface Structure	(2001. 9)	56	7	20	83
	BL19B2	Engineering Science Research	(2001.11)	56	26	21	103
	BL20B2	Medical and Imaging	(1999. 9)	89	40	37	166
	BL20XU	Medical and Imaging	(2001. 9)	32	15	13	60
	BL25SU	Soft X-ray Spectroscopy of Solid	(1998. 4)	159	2	24	185
	BL27SU	Soft X-ray Photochemistry	(1998. 5)	163	10	16	189
	BL28B2	White Beam X-ray Diffraction	(1999. 9)	33	11	10	54
	BL35XU	High Resolution Inelastic Scattering	(2001. 9)	29	3	4	36
	BL37XU	Trace Element Analysis	(2002.11)	38	7	20	65
	BL38B1	Structural Biology	(2000.10)	108	10	8	126
	BL39XU	Magnetic Materials	(1997.10)	92	8	35	135
	BL40B2	Structural Biology	(1999. 9)	161	6	27	194
	BL40XU	High Flux	(2000. 4)	44	6	20	70
	BL41XU	Structural Biology	(1997.10)	262	2	27	291
	BL43IR	Infrared Materials Science	(2000. 4)	36	10	13	59
	BL46XU	R & D	(2000.11)	31	8	5	44
BL47XU	HXPES・MCT	(1997.10)	107	38	39	184	
Public Use at Other Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics	(1999. 3)	11	2		13
	BL14B1	Materials Science	(1998. 4)	25	1	7	33
	BL15XU	WEBRAM	(2002. 9)	16	10	5	31
	BL19LXU	RIKEN SR Physics	(2002. 9)	5			5
	BL22XU	Quantum Structural Science	(2004. 9)	6	2		8
	BL23SU	Actinide Science	(1998. 6)	26	2	10	38
	BL29XU	RIKEN Coherent X-ray Optics	(2002. 9)	4			4
	BL44B2	RIKEN Structural Biology	(1998. 5)	11		2	13
BL45XU	RIKEN Structural Biology	(1997.10)	45	5	6	56	
Subtotal			2606	334	555	3495	
Contract Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics		33	2	3	38
	BL12B2	NSRRC BM	(2001. 9)	57			57
	BL12XU	NSRRC ID	(2003. 2)	6	4		10
	BL14B1	Materials Science		35	6	17	58
	BL15XU	WEBRAM	(2001. 4)	38	1	8	47
	BL16B2	Industrial Consortium BM	(1999. 9)	22	9	27	58
	BL16XU	Industrial Consortium ID	(1999. 9)	17	5	27	49
	BL22XU	Quantum Structural Science		12		1	13
	BL23SU	Actinide Science		64	15	50	129
	BL24XU	Hyogo Prefecture ID	(1998.10)	98	13	33	144
	BL32B2	Pharmaceutical Industry	(2002. 9)	13		2	15
	BL33LEP	Laser-Electron Photon	(2000.10)	13	22	3	38
BL44XU	Macromolecular Assemblies	(2000. 2)	76		13	89	
Subtotal			484	77	184	745	
RIKEN Beamlines	BL17SU	Coherent Soft X-ray Spectroscopy		10	1		11
	BL19LXU	SR Physics		37	4	7	48
	BL26B1	Structural Genomics		82	1	12	95
	BL26B2	Structural Genomics		19	1	9	29
	BL29XU	Coherent X-ray Optics		71	13	10	94
	BL44B2	Structural Biology		139	2	10	151
	BL45XU	Structural Biology		125	4	29	158
Subtotal			483	26	77	586	
NET Sum Total			3314	713	940	4967	

Refereed Papers: 査読有りの原著論文、査読有りのプロシーディングと博士論文

Proceedings: 査読なしのプロシーディング

Other publications: 発表形式が出版で、上記の二つに当てはまらないもの(総説、単行本、賞、その他として登録されたもの)

NET Sum Total: 実際に登録されている件数(本表に表示していない実験以外に関する文献を含む)

複数ビームライン BL からの成果からなる論文等はそれぞれのビームラインでカウントした。

・本登録数は別刷等でSPring-8で行ったという記述が確認できたもののみとしています。SPring-8での成果を論文等にする場合は必ずSPring-8のどのビームラインで行ったという記述を入れて下さい。

最近SPring-8から発表された成果リスト

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

SPring-8において実施された研究課題等の成果が公表された場合はJASRIの成果登録データベースに登録していただくことになっており、その内容は以下のURL（SPring-8論文データベース検索ページ）で検索できます。

http://www.spring8.or.jp/ja/users/intellectual_property/article/publicfolder_view

このデータベースに登録された原著論文の内、平成19年4月～5月にその別刷もしくはコピー等を受理したもの（登録時期は問いません）を以下に紹介します。論文の情報（主著者、巻、発行年、ページ、タイトル）に加え、データベースの登録番号（研究成果番号）を掲載していますので、詳細を上記検索ページの検索結果画面でご覧いただくことができます。また実施された課題の情報（課題番号、ビームライン、実験責任者名）も掲載しています。課題番号は最初の4文字が「year」、次の1文字が「term」、後ろの4文字が「proposal no.」となっていますので、この情報から以下のURLで公表している、各課題の英文利用報告書（SPring-8 User Experiment Report）を探してご覧いただくことができます。

http://www.spring8.or.jp/ja/support/download/publication/user_exp_report/publicfolder_view

今後も利用者情報には発行月の2ヶ月前の月末締めで、2ヶ月分ずつ登録された論文情報を掲載していく予定ですが、データベースは毎日更新されていますので、最新情報はSPring-8論文データベース検索ページでご確認ください。なお、実験責任者のかたには、成果が公表されましたら速やかに登録いただきますようお願いいたします。

課題の成果として登録された論文
Journal of Applied Crystallography

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Masanori Inui	10920	40 (2007) s537-s539	2004B0069	BL04B2	乾 雅祝	Small Angle X-ray Scattering Measurements of Expanded Fluid Se in the Semiconductor-Metal Transition Region Using Synchrotron Radiation
Mikihito Takenaka	10939	40 (2007) s662-s665	2005A0690	BL45XU	竹中 幹人	Concentration Fluctuations Induced by Orientation
			2005B0336	BL45XU	竹中 幹人	Fluctuations in Polybutadiene-4-cyano-4'-n-octyl-biphenyl Mixtures
			2006A1123	BL45XU	竹中 幹人	
Mitsuhiro Hirai	10945	40 (2007) s159-s164	2004A0399	BL40B2	平井 光博	Permeability of Water through a Raft Model Membrane Clarified by Time-Resolved SANS and SAXS
Teruaki Onai	10946	40 (2007) s184-s189	2003A0558	BL40B2	平井 光博	Initial Process of Amyloid Formation of Apomyoglobin and Effect of Glycosphingolipid G _{M1}
			2004A0399	BL40B2	平井 光博	
Masaharu Koizumi	10947	40 (2007) s175-s178	2004B0082	BL40B2	平井 光博	Collapse of the Hydration Shell of a Protein Prior to Thermal Unfolding
Naoto Yagi	10981	40 (2007) s439-s441	2004A0090	BL40XU	八木 直人	CMOS Flatpanel Detectors for SAXS/WAXS Experiments
Yo Nakamura	10997	40 (2007) s577-s580	2005B0088	BL40B2	中村 洋	Small-Angle X-ray Scattering from Polystyrene Polymacromonomers with Relatively Short Main Chains

Acta Crystallographica Section F

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Shin Kawano	9927	61 (2005) 252-254	2004B0819	BL41XU	姚 閔	Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of the Cellulose Biosynthesis-Related Protein CMCax from <i>Acetobacter xylinum</i>
			2002B0386	BL41XU	姚 閔	
Linda Rasubala	10054	61 (2005) 296-298	2004A0691	BL41XU	神田 大輔	Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of the mRNA-Binding Domain of Elongation Factor SelB in Complex with RNA
Mayumi Igura	10056	61 (2005) 514-517	2003A0513	BL41XU	神田 大輔	Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of Mitochondrial Presequence Receptor Tom20 in Complexes with a Presequence from Aldehyde Dehydrogenase
Tomoko Ishigaki	10145	61 (2005) 524-527	2003B0125	BL41XU	大山 拓次	Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of the Ligand-Binding Domain of Human Lectin-like Oxidized Low-density Lipoprotein Receptor 1 (LOX-1)
Tatsuo Yanagisawa	10203	62 (2006) 1031-1033	2005A0392	BL41XU	関根 俊一	Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Analysis of the Catalytic Domain of Pyrrolysyl-tRNA Synthetase from the Methanogenic Archaeon <i>Methanosarcina mazei</i>
			2005A0733	BL41XU	仙石 徹	
			2004B0416	BL41XU	仙石 徹	
			2004A0177	BL41XU	関根 俊一	
			理研	BL26B1		
Toshio Hakoshima	11034	62 (2006) 340-345	C04B7426	BL44XU	北野 健	Structure of Dimerized Radixin FERM Domain Suggests a Novel Masking Motif in C-terminal Residues 295-304

The Journal of Biological Chemistry

Hiroshi Itoh	9925	280 (2005) 38711-38719	2002B0756	BL38B1	田中 勲	The CGL2612 Protein from <i>Corynebacterium glutamicum</i> is a Drug Resistance-Related Transcriptional Repressor: Structural and Functional Analysis of a Newly Identified Transcription Factor from Genomic DNA Analysis
			2002B0756	BL41XU	田中 勲	
Satoshi Murakami	9963	279 (2004) 3743-3748	2004B0036	BL44XU	村上 聡	Extramembrane Central Pore of Multidrug Exporter AcrB in <i>Escherichia coli</i> Plays an Important Role in Drug Transport
Mitsunori Shiroishi	10048	281 (2006) 19536-19544	2005A0877	BL38B1	神田 大輔	Crystal Structure of the Human Monocyte-Activating Receptor, "Group 2" Leukocyte Ig-like Receptor A5 (LILRA5/LIR9/ILT11)
Mitsunori Shiroishi	10049	281 (2006) 10439-10447	2004B0942	BL38B1	神田 大輔	Efficient Leukocyte Ig-like Receptor Signaling and Crystal Structure of Disulfide-linked HLA-G Dimer
Masaru Goto	10971	281 (2006) 34365-34373	2005A0858	BL41XU	後藤 勝	Crystal Structures of Nonoxidative Zinc-dependent 2,6-Dihydroxybenzoate (-Resorcyate) Decarboxylase from <i>Rhizobium</i> sp. Strain MTP10005
Ken Kitano	11039	282 (2007) 2717-2728	2006A1740	BL38B1	箱嶋 敏雄	Crystal Structure of the HRDC Domein of Human Werner Syndrome Protein, WRN

Physical Review B

Vadim Brazhkin	10062	74 (2006) 140502(R)	2004A0516	BL02B2	Brazhkin Vadim	Lattice Parameters and Thermal Expansion of Superconducting Boron-Doped Diamond
John Sutter	10886	75 (2007) 140402(R)	2003B0745	BL35XU	Baron Alfred	Relaxation in the Spin Ice Dy ₂ Ti ₂ O ₇ Studied using Nuclear forward Scattering
Babulal Ahuja	10893	75 (2007) 134403	2003A0055	BL08W	Sharma Balkrishna	Magnetic Compton Scattering Study of Ni _{2+x} Mn _{1-x} Ga Ferromagnetic Shape-Memory Alloys
Alfred Baron	10916	75 (2007) 020505(R)	2002A0559	BL35XU	Baron Alfred	Two-Phonon Contributions to the Inelastic X-ray Scattering Spectra of MgB ₂
			2002B0594	BL35XU	Baron Alfred	
Takayoshi Yokoya	10994	75 (2007) 205117	R04B0038	BL47XU	小林 啓介	Core-level Electronic Structure Evolution of Heavily Boron-doped Superconducting Diamond Studied with Hard X-ray Photoemission Spectroscopy
Naoki Ishimatsu	11002	75 (2007) 180402(R)	2006A1461	BL39XU	石松 直樹	Experimental Evidence of Pressure-induced Suppression of the Cobalt Magnetic Moment in ErCo ₂
			2005A0176	BL39XU	Chaboy Jesus	
			2004A0020	BL39XU	Chaboy Jesus	

Journal of the Physical Society of Japan

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Toshihiro Takahashi	10182	75 (2006) 051008	2003B0790	BL02B1	野上 由夫	Charge Ordering in Organic Conductors
Masanori Inui	10911	76 (2007) 053601	2004A0519	BL35XU	片山 芳則	Heavy Particle Dynamics in Liquid Se: Inelastic X-ray Scattering
Masaichiro Mizumaki	10954	76 (2007) 053706	2005B0127 2006A1204	BL01B1 BL39XU	水牧 仁一朗 水牧 仁一朗	The Mixed States in the Unconventional Heavy Fermion Compound $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$
Yasuhiro Matsuda	10988	75 (2006) 024710	2006A3702	BL22XU	松田 康弘	High Field X-ray Diffraction Study on a Magnetic-Field-Induced Valence Transition in YbInCu_4
Yasuhiro Matsuda	10989	76 (2007) 034702	2006B3702	BL22XU	松田 康弘	High-Magnetic-Field X-ray Absorption Spectroscopy of Field-Induced Valence Transition in YbInCu_4

Journal of Applied Physics

Akinori Fuse	10156	100 (2006) 043712	2000B0265 2000B0266 2001A0332	BL04B2 BL10XU BL10XU	栗栖 牧生 栗栖 牧生 栗栖 牧生	The Valence State of Yb Ion in YbInAu_2 Compound at High Pressure Determined by X-ray Diffraction and X-ray Absorption Near Edge Structure Measurements
Hiroyasu Shimizu	10856	101 (2007) 063549	2006A0136	BL10XU	久米 徹二	Raman and X-ray Diffraction Studies of Ba Doped Germanium Clathrate $\text{Ba}_8\text{Ge}_{43}$ at High Pressures
Masakiyo Tsunoda	10891	101 (2007) 09E510	2006B1556	BL25SU	角田 匡清	Uncompensated Antiferromagnetic Spins at the Interface in Mn-Ir Based Exchange Biased Bilayers
Masatoshi Tosaka	10952	101 (2007) 084909	2003B0664 2004A0388 2005A0425	BL40XU BL40XU BL40XU	池田 裕子 登阪 雅聡 池田 裕子	Crystallization of Stretched Network Chains in Cross-Linked Natural Rubber

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena

Toshio Ibuki	10869	154 (2007) 53-59	2003B0154	BL27SU	伊吹 紀男	Doppler Effect in Resonant Excitation of CF_3SF_5 Probed by Auger Electron Spectroscopy
Hidetoshi Miyazaki	10900	156-158 (2007) 347-350	2001A0223	BL25SU	曾田 一雄	Soft X-ray Photoemission Study of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAI}_{1-z}\text{Ge}_z$ Alloys
Eiji Shigemasa	10930	156-158 (2007) 289-293	2006A1516 2006B1500 2006A1177 2006B1499	BL27SU BL27SU BL27SU BL27SU	繁政 英治 繁政 英治 彦坂 泰正 彦坂 泰正	Photoelectron Recapture through Post-Collision Interaction in N_2
Yasumasa Hikosaka	10959	156-158 (2007) 284-288	2006A1177 2006B1499	BL27SU BL27SU	彦坂 泰正 彦坂 泰正	Negative Ion Formation Following Inner-Shell Photoexcitation in CO_2 Studied by Velocity Imaging Spectroscopy

Journal of Molecular Biology

Mitsunori Shiroishi	10051	355 (2006) 237-248	2004B0790	BL41XU	神田 大輔	Entropically Driven MHC Class I Recognition by Human Inhibitory Receptor Leukocyte Ig-like Receptor B1 (LILRB1/ILT2/CD85j)
Shigeki Matsumiya	10875	368 (2007) 767-779	2005B5689	BL32B2	松宮 茂樹	Structural Comparison of Fucosylated and Nonfucosylated Fc Fragments of Human Immunoglobulin G1
Hiroyuki Iwamoto	10941	369 (2007) 249-264	2000B0126 2001A0119 2001B0183 2003A0183 2003B0187	BL45XU BL45XU BL45XU BL45XU BL45XU	岩本 裕之 岩本 裕之 岩本 裕之 岩本 裕之 岩本 裕之	Diversity of Structural Behavior in Vertebrate Conventional Myosins Complexed with Actin
Seiji Okazaki	11027	368 (2007) 79-91	2005B1793 2005B0372 2005A0841 2000A0488	BL41XU BL38B1 BL38B1 BL40B2	山根 隆 山根 隆 山根 隆 山根 隆	Crystal Structure and Functional Characterization of a D-Stereospecific Amino Acid Amidase from <i>Ochrobactrum anthropi</i> SV3, a New Member of the Penicillin-recognizing Proteins

Japanese Journal of Applied Physics

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Maki Suemitsu	10909	46 (2007) 1888-1890	2006A1651	BL23SU	末光 眞希	Real-Time Observation of Initial Thermal Oxidation on Si(110)-16×2 Surfaces by O 1s Photoemission Spectroscopy Using Synchrotron Radiation
Daisuke Kan	10984	46 (2007) L471-L473	2006A1664 2005B0378	BL13XU BL13XU	島川 祐一 島川 祐一	Structural Characterization of Ar ⁺ -Irradiated SrTiO ₃ Showing Room-Temperature Blue Luminescence
Shuichi Ogawa	10970	46 (2007) 3244-3254	2006A1744	BL23SU	高桑 雄二	Si(001) Surface Layer-by-Layer Oxidation Studied by Real-Time Photoelectron Spectroscopy using Synchrotron Radiation

The Journal of Chemical Physics

M. Ehara	10221	124 (2006) 124311	2005A2557	BL27SU	上田 潔	Symmetry-Dependent Vibrational Excitation in N 1s Photoionization of N ₂ : Experiment and Theory
M. Ehara	10222	125 (2006) 114304	2005A2557	BL27SU	上田 潔	C1s and O1s Photoelectron Satellite Spectra of CO with the Symmetry-Dependent Vibrational Excitations
Kim Nygård	10914	126 (2007) 154508	2006A1231	BL08W	Hamalainen Keijo	Isotope Quantum Effects in the Electron Momentum Density of Water

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

Kenji Kawano	10802	310 (2007) 2552-2554	2006A0120 2005B0777	BL10XU BL10XU	大竹 健二 大竹 健二	Lattice Distortion of NiZnCu Ferrite Co-fired with Silver
Kenji Kamishima	10842	310 (2007) e346-e348	2005B0096	BL02B2	神島 謙二	Synchrotron X-ray Diffraction for Pyrolytic Magnetic Carbon
Xiaoxi Liu	10884	310 (2007) 1744-1746	2006A0097	BL08W	桜井 浩	Perpendicular Magnetic Anisotropy in Sputtered Amorphous TbFeCo Films

Physical Review Letters

Kiyoshi Ueda	10224	94 (2005) 243004	2004B0557	BL27SU	上田 潔	Symmetry-Resolved Vibrational Spectra of Carbon K-Shell Photoelectron Satellites in Carbon Monoxides: Experiment and Theory
Edwin Kukk	10226	95 (2005) 133001	2004B0557	BL27SU	上田 潔	Violation of the Franck-Condon Principle Due to Recoil Effects in High Energy Molecular Core-Level Photoionization
Masanori Inui	10958	98 (2007) 185504	2003A6607	BL35XU	田村 剛三郎	Medium-Range Fluctuations Accompanying the Metal-Nonmetal Transition in Expanded Fluid Hg

Acta Crystallographica Section D

Yuki Maegawa	9932	62 (2006) 483-488	2003B0899	BL41XU	田中 勲	Crystal Structure of A-type ATP Synthase Catalytic Nucleotide-binding Subunit A from <i>Pyrococcus horikoshii</i> Reveals a Novel Domain Related in the Peripheral Stalk
Keiichi Fukuyama	10796	63 (2007) 472-477	2001A0240	BL41XU	福山 恵一	Structures of Cyanide, Nitric Oxide and Hydroxylamine Complexes of <i>Arthromyces ramosus</i> Peroxidase at 100 K Refined to 1.3 Å Resolution: Coordination Geometries of the Ligands to the Haem Iron

Applied Physics Letters

Masaaki Higuchi	10901	90 (2007) 123114	2006A1624	BL27SU	服部 健雄	Subnitride and Valence Band Offset at Si ₃ N ₄ /Si Interface Formed Using Nitrogen-Hydrogen Radicals
Kenichi Kato	10998	90 (2007) 201902	2003B0047 2004A0032 2004B0089	BL02B2 BL02B2 BL02B2	加藤 健一 加藤 健一 加藤 健一	On-off Optical Switching of the Magnetic and Structural Properties in a Spin-crossover Complex

Biochimica et Biophysica Acta - Protein and Proteomics

Mitsunori Shiroishi	10052	1764 (2006) 985-988	2004B0942	BL38B1	神田 大輔	Preparation and Crystallization of the Disulfide-Linked HLA-G Dimer
Kaori Sasaki	10057	1764 (2006) 157-160	2003B0885	BL38B1	神田 大輔	Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of the N-terminal Domain of PriA from <i>Escherichia coli</i>

Chemical Physics Letters

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Makoto Matsumoto	10220	417 (2006) 89-93	2005A2557	BL27SU	上田 潔	Vibrationally Resolved C and O 1s Photoelectron Spectra of Carbon Monoxides
Kiyoshi Ueda	10225	411 (2005) 33-36	2004B0557	BL27SU	上田 潔	Non-Franck-Condon Behavior in the C 1s Photoelectron Spectrum of the Methane Molecule

Journal of Crystal Growth

Toshiyuki Kaizu	10873	301-302 (2007) 248-251	2004B0225	BL11XU	山口 浩一	Modification of InAs Quantum Dot Structure during Annealing
Daisuke Nakamura	10953	304 (2007) 57-63	2002B0335	BL20B2	広瀬 美治	Topographic Study of Dislocation Structure in Hexagonal SiC Single Crystals with Low Dislocation Density
			C03A4014	BL16B2	広瀬 美治	
			2003A0289	BL20B2	広瀬 美治	
			2004A0091	BL20B2	広瀬 美治	

Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics

Masahiro Kato	9570	39 (2006) 2059-2069	2004B0369	BL27SU	森下 雄一郎	High-Resolution Absolute Photoabsorption Cross Sections for Ne in the 1s2s and 1s2p Resonant Double Excitation
S. K. Semenov	10223	39 (2006) L261-L267	2005A2557	BL27SU	上田 潔	Interference Modulation in the Vibrationally Resolved Photoionization of the 1_g and 1_u Core Levels of the N_2 Molecule

Physical Review A

Xiao-Jing Liu	10210	72 (2005) 042704	2005A0181	BL27SU	Liu Xiao Jing	Site-selective Ion Production of the Core-excited CH_3F Molecule Probed by Auger-Electron-Ion Coincidence
Yasumasa Hikosaka	10932	75 (2007) 042708	2006A1516	BL27SU	繁政 英治	Autoionization Dynamics of Core-Valence Doubly Excited States in N_2
			2006B1500	BL27SU	繁政 英治	

Physics and Chemistry of Minerals

Shigeaki Ono	10956	24 (2007) 215-221	2006A1412	BL10XU	小野 重明	New High-Pressure Phases in $BaCO_3$
Daisuke Yamazaki	10964	34 (2007) 269-273	2005B0449	BL04B1	伊藤 英司	Phase Boundary between Ilmenite and Perovskite Structures in $MnGeO_3$ Determined by in situ X-ray Diffraction Measurements
			2006A1477	BL04B1	山崎 大輔	

Structure

Izuru Ohki	10144	13 (2005) 905-917	2003B0125	BL41XU	大山 拓次	Crystal Structure of Human Lectin-like, Oxidized Low-density Lipoprotein Receptor 1 Ligand Binding Domain and Its Ligand Recognition Mode to OxLDL
Shinichi Terawaki	11033	14 (2006) 777-789	2001B0408	BL40B2	箱嶋 敏雄	Structural Basis for NHERF Recognition by ERM Proteins
			2002A0694	BL41XU	岡田 健吾	

Angewandte Chemie International Edition

Hikaru Takaya	10922	46 (2007) 2855-2857	2006B0218	BL19B2	高谷 光	Ultrasound-Induced Gelation of Organic Fluids with Metalated Peptides
---------------	-------	---------------------	-----------	--------	------	---

Applied Surface Science

Takeshi Iyasu	10857	252 (2006) 4335-4339	C03A2006	BL15XU	福島 整	Experimental and Theoretical Studies on X-ray Induced Secondary Electron Yields in Ti and TiO_2
---------------	-------	----------------------	----------	--------	------	---

Biopolymers

Kenji Okuyama	11041	86 (2007) 212-221	2002B0052	BL40B2	奥山 健二	Unique Side Chain Conformation of a Leu Residue in a Triple-Helical Structure
---------------	-------	-------------------	-----------	--------	-------	---

Chemical Communications

Koji Tsukamoto	9697	(2006) 3606-3608	2005A0258	BL38B1	塚本 効司	Self-assembled Octameric Cage Constructed by the Potassium Salt of <i>p-tert</i> -butylcalix[6]arene <i>p</i> -bromophenylalanine Derivative in the Solid State
----------------	------	------------------	-----------	--------	-------	---

Chemical Physics

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Kiyoshi Ueda	10179	329 (2006) 329-337	2006A1218	BL27SU	上田 潔	Role of the Recoil Effect in Two-Center Interference in X-ray Photoionization

Chemistry & Biology

Hiroyuki Morita	10944	14 (2007) 359-369	C05A5019	BL24XU	杉尾 成俊	Structural Insight into Chain-Length Control and Product Specificity of Pentaketide Chromone Synthase from <i>Aloe arborescens</i>
-----------------	-------	----------------------	----------	--------	-------	--

Ferroelectrics

Yasuhiro Yoneda	10915	339 (2006) 1851-1860	2003A0090	BL04B2	米田 安宏	PDF Analysis on Semiconductive CdTe-ZnTe Alloy
-----------------	-------	-------------------------	-----------	--------	-------	--

Genes to Cells

Arry Yanuar	11035	11 (2006) 961-968	2005A0035	BL41XU	北野 健	Crystal Structure of Human Rad GTPase of the RGK-family
-------------	-------	----------------------	-----------	--------	------	---

Human Molecular Genetics

Kimiko Kuroki	10053	14 (2005) 2469-2480	2004A0691	BL41XU	神田 大輔	Extensive Polymorphisms of <i>LILRB1</i> (<i>LT2</i> , <i>LIR1</i>) and Their Association with <i>HLA-DRB1</i> Shared Epitope Negative Rheumatoid Arthritis
---------------	-------	------------------------	-----------	--------	-------	---

Journal of Alloys and Compounds

Akinori Fuse	10159	376 (2004) 34-37	2001B0312	BL38B1	栗栖 牧生	The Valence State of Yb Metal under High Pressure Determined by XANES Measurement up to 34.6 GPa
--------------	-------	---------------------	-----------	--------	-------	--

The Journal of Biochemistry

Hiroto Yamaguchi	11036	140 (2006) 305-311	C04B7426	BL44XU	北野 健	Structural Basis for Induced-fit Binding of Rho-Kinase to the Inhibitor Y-27632
------------------	-------	-----------------------	----------	--------	------	---

Journal of Non-Crystalline Solids

Keiji Itoh	10966	353 (2007) 1975-1978	2005B0066	BL04B2	伊藤 恵司	Structure of Amorphous $\text{LaNi}_5\text{D}_{3.3}$ Studied by Neutron and X-ray Diffraction
------------	-------	-------------------------	-----------	--------	-------	---

The Journal of Physical Chemistry B

Shuichi Nagamatsu	10942	111 (2007) 4349-4354	2006A1036	BL13XU	吉田 郵司	Crystal Structure of Friction-Transferred Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylenevinylene)
-------------------	-------	-------------------------	-----------	--------	-------	--

Journal of Power Sources

Masaaki Hirayama	10986	168 (2007) 493-500	2003B0135	BL14B1	菅野 了次	Characterization of Electrode/Electrolyte Interface for Lithium Batteries using <i>in situ</i> Synchrotron X-ray Reflectometry - A New Experimental Technique for LiCoO_2 Model Electrode
------------------	-------	-----------------------	-----------	--------	-------	--

Journal of Synchrotron Radiation

Shingo Takeda	9936	13 (2006) 373-377	C03B5043	BL24XU	津坂 佳幸	Crystallinity Estimation of Thin Silicon-on-Insulator Layers by Means of Diffractometry using a Highly Parallel X-ray Microbeam
---------------	------	----------------------	----------	--------	-------	---

Nano Letters

Sungwng Kim	10982	7 (2007) 1138-1143	2005A0155	BL02B2	細野 秀雄	Metallic State in a Lime-Alumina Compound with Nanoporous Structure
-------------	-------	-----------------------	-----------	--------	-------	---

Nature

Ling Li	10119	443 (2006) 302-307	2006A1305	BL41XU	Ye Keqiong	Crystal Structure of an H/ACA Box Ribonucleoprotein Particle
---------	-------	-----------------------	-----------	--------	------------	--

Nature Structural and Molecular Biology

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Satoko Yoshizawa	10055	12 (2005) 198-203	2004A0691	BL41XU	神田 大輔	Structural Basis for mRNA Recognition by Elongation Factor SelB

Nucleic Acids Research

Shunsuke Yajima	10917	34 (2006) 6074-6082	2003A0486	BL41XU	矢嶋 俊介	Structural Basis for Sequence-Dependent Recognition of Colicin E5 tRNase by Mimicking the mRNA-tRNA Interaction
--------------------	-------	------------------------	-----------	--------	-------	---

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

Tsunehiro Mizushima	10853	104 (2007) 5777-5781	2006A6832	BL44XU	水島 恒裕	Structural Basis for the Selection of Glycosylated Substrates by SCF ^{Fbs1} Ubiquitin Ligase
------------------------	-------	-------------------------	-----------	--------	-------	---

Radiation Physics and Chemistry

Georg Prümper	10178	75 (2006) 2019-2023	2004A0168	BL27SU	Pruemper Georg	Comparison of the Nuclear Motion in the Ultrafast Fragmentation of SF ₆ , CF ₄ and CH ₃ F
------------------	-------	------------------------	-----------	--------	-------------------	--

Review of Scientific Instruments

Taizo Kawauchi	10838	78 (2007) 013303	2002A0302	BL09XU	岡野 達雄	Apparatus for Time-resolved and Energy-resolved Measurement of Internal Conversion Electron Emission Induced by Nuclear Resonant Excitation with Synchrotron Radiation
			2002B0697	BL09XU	岡野 達雄	
			2003B0669	BL09XU	岡野 達雄	
			2004A0477	BL09XU	岡野 達雄	

Science and Technology of Advanced Materials

Takayoshi Yokoya	10995	7 (2006) S12-S16	J04B0523	BL25SU	横谷 尚睦	Soft X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Heavily Boron-Doped Superconducting Diamond Films
			J05A0521	BL25SU	横谷 尚睦	

Solid State Electronic

Atsushi Ogura	10861	51 (2007) 219-225	2006A0250	BL13XU	小椋 厚志	Measurement of In-plane and Depth Strain Profiles in Strained-Si Substrates
			2005A0080	BL13XU	小椋 厚志	

Transactions of the Materials Research Society of Japan

Masamitsu Takahashi	10906	32 (2007) 2209-2214	2006A3503	BL11XU	高橋 正光	In-situ X-ray Diffraction Study of InAs/GaAs(001) Quantum Dot Growth
------------------------	-------	------------------------	-----------	--------	-------	--

岡山市立オリエント美術館研究紀要 (Bulletin of the Okayama Orient Museum)

Kyoko Yamahana	10898	20 (2005) 15-39	2001B0609	BL08W	山花 京子	Architectural Faience Tiles of Ancient Egypt, from the Predynastic Period to the Reign of King Djoser (c.3000-2468 B.C)
-------------------	-------	--------------------	-----------	-------	-------	---

材料 (Journal of the Society of Materials Science, Japan)

Kenji Suzuki	10854	56 (2007) 217-222	2006A1752	BL02B1	鈴木 賢治	Measurement of Residual Stress Distribution in Laser-Shock Peened Ti-Alloy Using Hard Synchrotron X-Rays
			2005B0042	BL02B1	鈴木 賢治	

文明 (Civillizations)

Kyoko Yamahana	10897	9 (2006) 53-67	2005B0115	BL08W	山花 京子	The Historical Interpretation of Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis on Faience Objects of the New Kingdom, Egypt
-------------------	-------	-------------------	-----------	-------	-------	---

Doctor Thesis

Hirofumi Oohashi	10983	京都大学 (2007)	C03A2004	BL15XU	Vlaicu Aurel	多重空孔状態に起因する金のL ₂ サテライト線
			C05A2001	BL15XU	Vlaicu Aurel	
			C04A2003	BL15XU	Vlaicu Aurel	

課題以外の成果として登録された論文

Acta Crystallographica Section F

主著者	研究成果番号	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
Nobuo Okazaki	10874	63 (2007) 173-177	理研	BL26B2	Crystal Structure of a UPF0150-Family Protein from <i>Thermus thermophilus</i> HB8
Katsumi Shimizu	10968	63 (2007) 308-310	理研	BL26B1	Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Study on Pyrimidine Nucleoside Phosphorylase TTHA1771 from <i>Thermus thermophilus</i> HB8
Neratur K. Lokanath	10993	63 (2007) 412-414	理研	BL26B1	Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Studies of a Putative UDP- <i>N</i> -acetyl-D-mannosamine Dehydrogenase from <i>Pyrococcus horikoshii</i> OT3

Journal of Crystal Growth

Masamitsu Takahashi	10868	301-302 (2007) 16-21	原研	BL11XU	Quantitative Structure Determination of GaAs(001) under Typical MBE Conditions using Synchrotron X-ray Diffraction
---------------------	-------	-------------------------	----	--------	--

Journal of the American Ceramic Society

Katsumasa Yasukawa	10957	90 (2007) 1107-1111	原研	BL14B1	Core-Shell Structure Analysis of BaTiO ₃ Ceramics by Synchrotron X-Ray Diffraction
--------------------	-------	------------------------	----	--------	---

Physica B

Masaharu Matsunami	10969	378-380 (2006) 177-178	理研	BL17SU	Photoemission Spectroscopy of Ce-filled Skutterudites
--------------------	-------	---------------------------	----	--------	---

2003B期実施開始の長期利用課題研究紹介

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

2003B期に長期利用課題として採択しました2課題につきましては、2006A期に終了し、事後評価が実施され、その評価結果及び成果リストについては、前々回利用者情報 (Vol. 12 No.1) に掲載しました。

今号では、2課題のうち前号の課題に引き続き、
[実験課題名] 「Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) of Hydrogen and Oxygen Activation by Biological Systems」を「Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) of Iron-Sulfur Enzymes for Nitrogen Fixation and Hydrogen Metabolism」として掲載いたします。

[実験責任者]

Stephen P. Cramer (Department of Applied Science, University of California, Davis and Physical Biosciences

Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Professor)

[課題名]

Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) of Hydrogen and Oxygen Activation by Biological Systems

[課題番号/ビームライン/実施シフト]

2003B0032-LD3-np	BL09XU	21シフト
2004A2032-LD3-np	BL09XU	21シフト
2004B3032-LD3-np	BL09XU	24シフト
2005A4032-LD3-np	BL09XU	45シフト
2005B0009	BL09XU	21シフト
2006A0009	BL09XU	33シフト

計165シフト

Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) of Iron-Sulfur Enzymes for Nitrogen Fixation and Hydrogen Metabolism

Project Leader :

Stephen P. Cramer (Department of Applied Science, University of California, Davis and Physical Biosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Professor)

Project Member :

Simon J. George (Physical Biosciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Research Scientist)

Yisong Guo (Department of Applied Science, University of California, Davis, PhD Student)

Matt C. Smith (Department of Applied Science, University of California, Davis, Postdoctoral)

Hongxin Wang (Department of Applied Science, University of California, Davis, Research Scientist)

Yuming Xiao (Department of Applied Science, University of California, Davis, PhD Student)

1 . Introduction

Iron containing metalloproteins play key roles in many important biochemical processes. Our research focuses on two critical iron-sulfur enzymes-nitrogenase and hydrogenase. Nitrogenase (N_2 ase) catalyzes the reduction of dinitrogen to ammonia and this biological ammonia synthesis is responsible for about half of the protein available for human consumption^[1]. Hydrogenase (H_2 ase) catalyzes the evolution (or consumption) of dihydrogen. H_2 catalysis is crucial for the metabolism of many anaerobic organisms, and knowledge about the mechanism of H_2 evolution may prove critical for a future hydrogen economy^[2]. Although scientists have studied N_2 ase and H_2 ase for a long time, with significant progress especially after crystal structures of these metalloenzymes came out in 1990s (Figure 1), there are still lots of fundamental questions left such as where substrates bind and interact with these proteins and how structures of active sites change during the course of catalytic cycle.

Nuclear resonance vibrational spectroscopy (NRVS) is a relatively new technique that became available as a spectroscopic method because of third generation synchrotron source and development of x-ray optics with sub-meV resolution^[6]. It involves scanning an extremely monochromatic x-ray beam through a nuclear resonance. Apart from the familiar 'zero phonon' Mössbauer resonance, there are additional transitions that correspond to nuclear excitation in combination with excitation (Stokes) or de-excitation (anti-Stokes) of vibrational modes. The measurement technique exploits

the relatively long lifetime of the nuclear excitation, along with the pulsed nature of the synchrotron source, by electronically gating on Fe K emission that occurs following internal conversion in between synchrotron pulses. Compared to other well-established vibrational spectroscopic techniques such as infrared spectroscopy and Raman scattering, the biggest advantage of NRVS is its site selectivity. NRVS is only sensitive to vibrations of Mössbauer nuclei (in our case, ^{57}Fe). It means now we can observe vibrations of Fe atoms at the active site of N_2 ase and H_2 ase while ignoring interference from other part of proteins.

The goal of our program is to use NRVS to answer structural and dynamical issues of these proteins that are beyond the reach of other methods. We expect to have better understanding of (a) the structure and dynamics of N_2 ase and H_2 ase, (b) how these enzymes are biosynthesized and ultimately (c) their molecular mechanism of catalysis. This information may eventually prove useful for development of synthetic small molecule 'mimics' that can catalyze the same reactions.

2 . Experimental

^{57}Fe NRVS spectra were recorded using published procedures at Beamline 09-XU at SPring-8, Japan^[7]. During the 3-year period of this long-term proposal, improvements were achieved on both high heat-load pre-monochromator and high resolution monochromator. Experimental resolution was improved from 3.5meV to 1.1meV that is proving sufficient to resolve most of the NRVS details. The flux was $\sim 3 \times 10^9$ in a 1.1meV

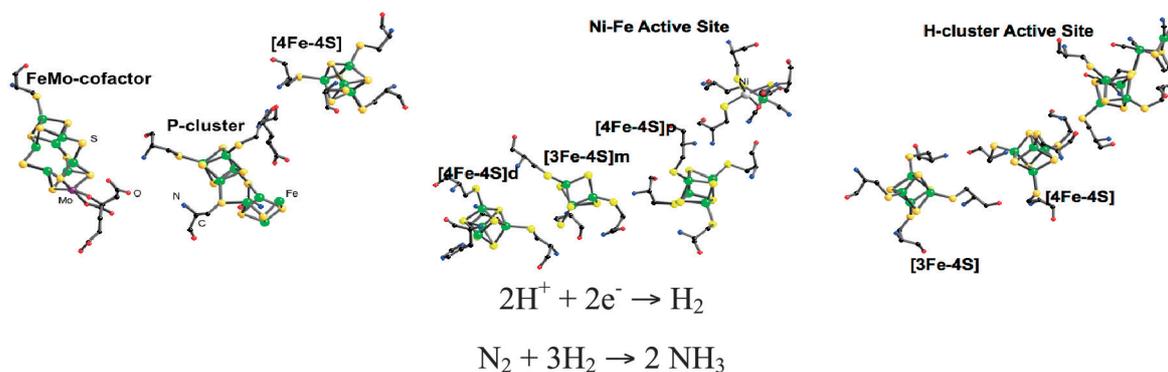


Figure1 . Bioinorganic chemist's view of N_2 ase and H_2 ase. Left to right : clusters in (a) Mo N_2 ase^[3], (b) [NiFe] H_2 ase, including 'distal', 'medial', and 'proximal' Fe-S clusters^[4], (c) *C. pasteurianum* [FeFe] H_2 ase^[5].

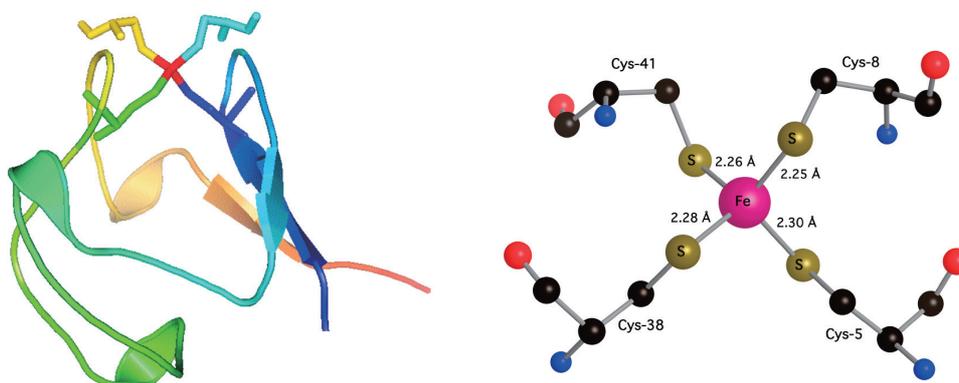


Figure 2 . Left : ' Pymol ' representation of oxidized *Pf* Rd, including sticks for cysteine residues, illustrating exposed location of Fe site (red). Right : ' Crystallmaker ' close-up of Fe site showing slight compression of Fe-SCys8 and Fe-SCys41 bonds and distinction between $\sim 90^\circ$ FeSCC dihedral angles for ' exposed ' cysteines and $\sim 180^\circ$ FeSCC dihedral angles for ' buried ' cysteines (PDB code 1BRF).

bandwidth, using a liquid nitrogen-cooled Si(1,1,1) double crystal monochromator followed by asymmetrically cut Ge(4,2,2) and two Si(9,7,5) crystals. During NRVS measurements, samples were maintained at low temperatures using liquid He cryostats. Temperatures were calculated using the ratio of anti-Stokes to Stokes intensity according to: $S(-E) = S(E)\exp(-E/kT)$. Nuclear fluorescence and Fe K fluorescence (from internal conversion) were recorded with an APD array at SPring-8 [8].

3 . Results

3.1 Rubredoxin

Rubredoxins are small (~ 50 amino acid) electron-transfer proteins that contain a single $\text{Fe}(\text{S-cys})_4$ redox center [9]. Apart from their role in specific biological catalytic reactions, rubredoxins serve as model systems for understanding the factors that determine reduction potentials in metalloprotein. High-resolution x-ray crystal structures of different rubredoxins all reveal a roughly tetrahedral FeS_4 site, often described as approaching D_{2d} symmetry *via* a compression along an S_4 axis (Figure 2). In *Pf* Rd, this distortion results in 2 compressed ($\sim 103 \pm 1^\circ$) (Cys5S-Fe-SCys41 and Cys8S-Fe-SCys41) and 4 expanded (~ 111 - 114°) S-Fe-S angles; there are also 2 shorter Fe-S bond lengths (2.25-2.26Å) (Fe-SCys8 and Fe-SCys41) and 2 slightly longer Fe-S bonds (2.28-2.30Å) (Fe-SCys5 and Fe-SCys38) [10].

The dynamical properties of the oxidized and reduced

Fe sites play an important role in the redox properties of rubredoxins. Previous Resonance Raman work had shown an asymmetric Fe-S stretch region divided into 3 bands near 350 - 370cm^{-1} [11] and in our Raman spectra we observed these and additional bands out to 440cm^{-1} . The NRVS was very broad in this region, suggesting that stretching modes are strongly coupled with protein side chain motion. A model with 5-atom chains extending from the Fe site was required to quantitatively reproduce the Fe-S stretch region- quite similar to Goddard's 'chromophore in protein' model. In the reduced rubredoxin, strong asymmetric Fe-S modes were shifted to 300 - 320cm^{-1} . This is the first observation of Fe-S stretching modes in a reduced Rd [12].

Very recently, we have performed our first single crystal NRVS measurements on a rubredoxin crystal. Large (1mm^2) crystals were grown in collaboration with Prof. Robert Bau (University of Southern California). The data are excellent and clearly show an orientation dependence in the Fe-S stretches (Figure 3). We are proposing that the higher frequency stretching modes are associated with the shorter Fe-S bond lengths.

3.2 Nitrogenase

Biological nitrogen fixation, involving reduction of dinitrogen to ammonia, is the key reaction in the nitrogen cycle [1]. In *Azotobacter vinelandii* (*Av*) the Mo-dependent nitrogenase (N_2ase) consists of two metalloproteins: Fe protein (*Av2*) and MoFe protein (*Av1*)

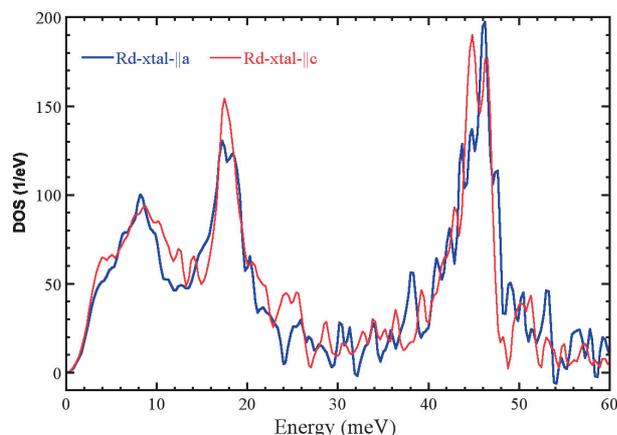


Figure 3 . Orientation dependent NRVS spectra of rubredoxin single crystal.

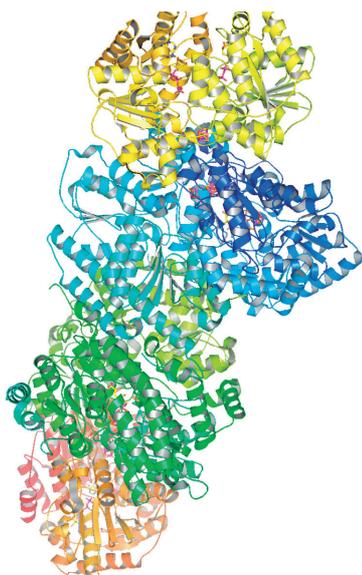


Figure 4 . Cartoon representation of the nitrogenase complex. Top and bottom are Fe proteins (yellow and orange) ; middle is MoFe protein (blue and green). (PDB 1G21)

(Figure 4). The ~ 63kDa Fe protein is a dimer of two identical subunits bridged by a single [4Fe-4S] cluster. In addition to binding the [4Fe-4S] cluster, the second principal functional feature of the Fe-protein is to bind nucleotides, MgATP and MgADP. During catalysis, the Fe protein provides electrons to MoFe protein in a MgATP-dependent reaction and is the only known reductant that will support substrate reduction by the MoFe protein. The ~ 230kDa MoFe protein is composed

of two identical dimers ($\alpha_2\beta_2$) that each consist of two different metal clusters, the iron-molybdenum cofactor (FeMo-co) and the P cluster. The FeMo-cofactor, which locates in a cleft of the α -subunit, is the active center where substrates bind and react with the enzyme and can be extracted into organic solvent. The P-cluster is buried at the interface between β -subunit and β' -subunit and is believed to be the first electron acceptor from Fe-protein and transport electrons to the FeMo-cofactor [13].

A recent structure for *Av1* at 1.16Å resolution [3] revealed electron density at the center of the trigonal prismatic cage of Fe atoms in the FeMo-cofactor, and hence an overall $\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{X}$ core cluster composition. The electron density is consistent with a light (C, N, or O) atom. Characterization of the interstitial atom is essential for understanding both the biosynthesis of the FeMo-cofactor and the mechanism of nitrogenase. We have used NRVS to study the dynamics of the Fe-S clusters in nitrogenase. The catalytic site FeMo-cofactor exhibits a strong signal near 190cm^{-1} , where conventional Fe-S clusters have weak NRVS (Figure 5). This intensity is ascribed to cluster breathing modes whose frequency is raised by an interstitial atom. A variety of Fe-S stretching modes are also observed between 250 and 400cm^{-1} . This work is the first spectroscopic information about the vibrational

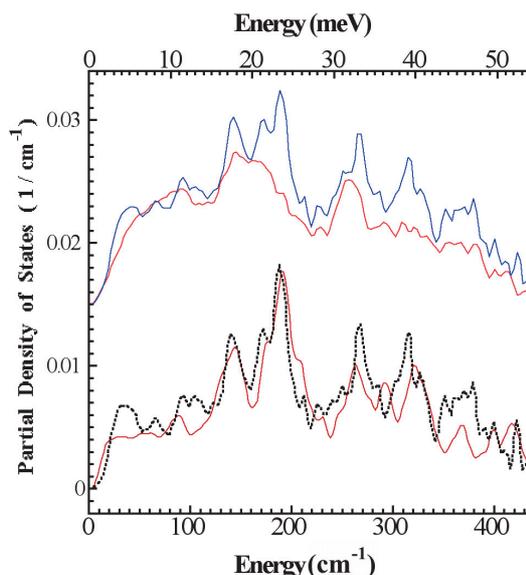


Figure 5 . Experimental ^{57}Fe PVDOS functions, $D_{\text{Fe}}(\omega)$, for (top to bottom) (a) *Av1* (—) vs. *nifE Av1* (---) ; (b) *Av1-nifE:Av1* difference spectrum (—) vs. isolated FeMoco (.....).

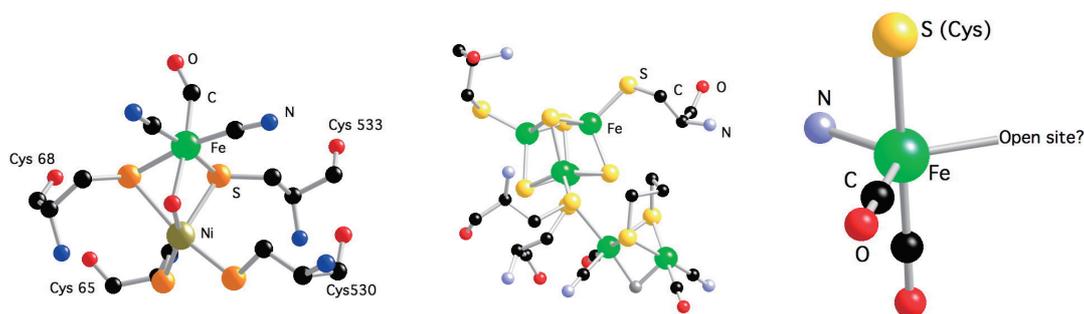


Figure 6 . Active site structure of NiFe H₂ase from *D. gigas* (left); Active site structure of FeFe H₂ase from *D. deculfuricans* (middle); and Model of the active site structure of Hmd H₂ase from *M. marburgensis* (right).

modes of the intact nitrogenase FeMo-cofactor and P-cluster and support the presence of an interstitial atom in both isolated FeMoco and in the *AvI*-bound FeMoco-cofactor [14].

3.3 Hydrogenase

Hydrogen (H₂) metabolism occurs in a large variety of micro-organisms, such as methanogenic, sulfate-reducing, fermentative, nitrogen-fixing, photosynthetic bacteria, where H₂ activation is catalyzed by hydrogenases (H₂ases) following the reaction: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. H₂ases are among the most efficient H₂ catalysts known, with turn over rate ranging up to 6000 molecules of H₂ per second [15]. There are three classes of H₂ases - [NiFe] H₂ases [4] (including a [NiFeSe] subset), [FeFe] H₂ases [5], and Fe-S cluster-free H₂ases (Hmd) [16]. [NiFe] H₂ases, which contain Ni-Fe dinuclear catalytic center, are mostly involved in H₂ oxidation, while [FeFe] H₂ases, which contain Fe-Fe dinuclear catalytic center, are mostly involved in H₂ production. Hmd H₂ases, which were thought to be 'metal free', are now found to have a Fe mononuclear catalytic center. The enzymes catalyze the reversible reduction of methenyltetrahydromethanopterin (methenyl-H₄MPT) to methylene-H₄MPT using H₂. The comparison of the active site structures (Figure 6) of the three types of H₂ases has revealed common features, which is the Fe sites are all terminally bound with nonprotein hexogenous diatomic ligands CO and/or CN. This is an indication of convergent evolution, and the structure similarities are most probably essential for an efficient activation of H₂. During this long-term proposal period, we have studied the active sites of these three types of H₂ases in different enzyme states using NRVS

along with some inorganic model complexes.

3.3.1 Hmd H₂ase

The Hmd H₂ase we studied is from the methanogenic archaeon *Methanothermobacter marburgensis* (DSMZ2133). The structure of the active site is not yet known, the recent IR [17], Mössbauer [18], and EXAFS [19] spectra revealed that the active site contains one low spin Fe (Fe(0) or Fe(-)), one S from cysteine, two CO ligands and one N from pyridone cofactor, also a possible vacant site.

We have examined the as-isolated Hmd H₂ase at pH8, the H₂¹⁸O exchanged Hmd H₂ase at pH8, and the Hmd H₂ase under the presence of H₂ and methenyl-H₄MPT+ at pH6. The pH8 state is thought to be enzyme resting state; the pH6 state is thought to be active state. The NRVS spectra are shown in Figure 7, they have been interpreted by comparison with a *cis*-(CO)₂-ligated Fe model complex (Figure 7) as well as by normal mode simulations of a plausible 5-coordinated active site structure. The simulation on the as-isolated pH8 Hmd supports a *cis*-(CO)₂ geometry for the active site of Hmd protein, also it gives further insight into the dynamics of the Fe site, revealing Fe-CO stretch and Fe-CO bend modes at 494, 562, 590, and 648cm⁻¹. The NRVS also reveals a band assigned to Fe-S stretching motion at ~311cm⁻¹, which is observed in all Hmd samples we examined. A peak at ~379cm⁻¹ is tentatively assigned to a bound water or hydroxide ligand., which is clearly seen in the pH8 and pH6 spectra, but it is significantly weaker in the H₂¹⁸O spectrum. We also find from the simulations that the cysteine and the pyridone ring motions definitely have noticeable contributions to the

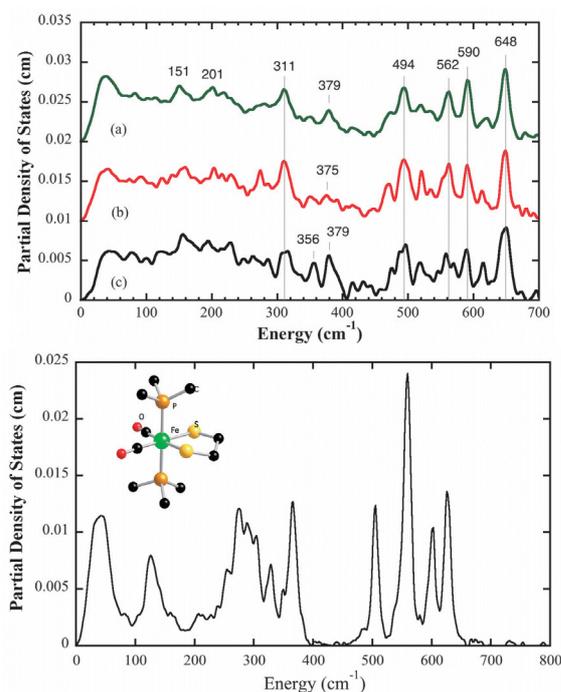


Figure 7 . Top : NRVS PVDOS for (a) as-isolated Hmd in 50mM Tricine/NaOH buffer at pH8, (b) as-isolated Hmd 50mM Tricine/NaOH buffer exchanged in ^{18}O water at pH8, (c) Hmd in 50mM Mes-NaOH buffer under the presence of H_2 and methenyl-H4MPT $^+$ at pH6.0; Bottom: NRVS PVDOS of mononuclear cis-(CO) $_2$ complex (Inset is the structure of this complex).

NRVS spectrum, and can influence the overall shape of the spectrum, especially for the low frequency region.

Application of the NRVS technique to the Hmd protein has allowed us for the first time to observe the dynamics of the Fe-CO bending and stretching motion. However, since we do not have exact structure for the active site at this moment, we will wait for the crystal structure of Hmd holo-enzyme to obtain detail simulations on the Hmd NRVS.

3.3.2 [NiFe] and [FeFe] H₂ases

For [NiFe] and [FeFe] H₂ases study, we still focused on revealing structure and vibrational dynamics on the Fe center of the active centers. We started from two dinuclear Fe model complexes of the [FeFe] H₂ase active site, $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(^{12}\text{CN})_2(\text{CO})_4]$ and $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(^{13}\text{CN})_2(\text{CO})_4]$ [20] (Figure 8). The features between 500cm⁻¹ and 670cm⁻¹ in both NRVS spectra were contributed mainly from Fe-CO stretching and bending motions. The clearly shift of the features

between 400cm⁻¹ and 500cm⁻¹ was due to $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ isotope shift on CN- ligands, also we observed Fe-S motions around 300cm⁻¹ and Fe-Fe stretching motion at ~ 200cm⁻¹. These findings are consistent with the published resonant Raman spectra of the same model complexes [21].

For the real enzyme samples, we have measured the first spectra of the as-isolated [NiFe] H₂ase from *Desulfovibrio vulgaris Miyazaki F* and the as-isolated [FeFe] H₂ase from *Clostridium acetobutylicum* using NRVS (Figure 8). Both [NiFe] and [FeFe] H₂ases have more than 10 Fe atoms in each protein molecule. Only one Fe atom for [NiFe] H₂ase and two Fe atoms for [FeFe] H₂ase at the active centers, other Fe atoms within each molecule are belong to FeS clusters, which involve in electron transfer pathway during the enzyme catalysis. From Figure 8, we can see that the features with large intensities between 100cm⁻¹ and 420cm⁻¹ were mainly contributed from those FeS clusters, which can be compared with our NRVS spectrum of 4Fe ferridoxin. 4Fe ferridoxin contains one 4Fe4S cluster in each molecule. The tremendous Fe sites prevent us from detail study on the active site Fe center of both [NiFe] and [FeFe] H₂ases.

However, the current results do provide us with useful information. Comparing with the model complex studies

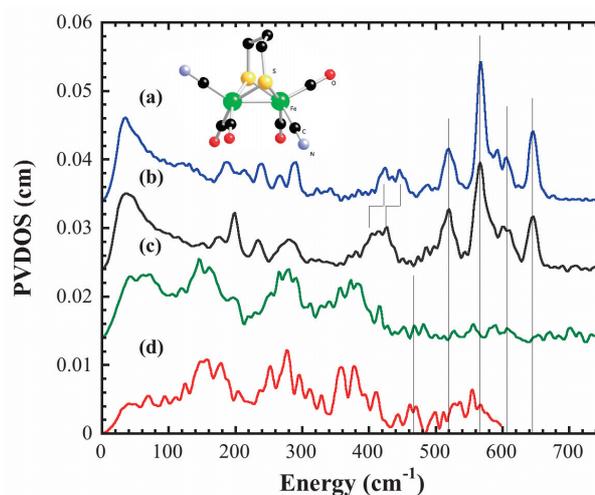


Figure 8 . NRVS PVDOS of (a) $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(^{12}\text{CN})_2(\text{CO})_4]$, (b) $[\text{NEt}_4][\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(^{13}\text{CN})_2(\text{CO})_4]$, (c) as-isolated NiFe H₂ase from *Desulfovibrio vulgaris Miyazaki F*, (d) as-isolated FeFe H₂ase from *Clostridium acetobutylicum*; Inset is the structure of $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_6)(\text{CN})_2(\text{CO})_4]$.

and Hmd H₂ase studies, the features between 500cm⁻¹ and 620cm⁻¹ in [NiFe] H₂ase spectrum and the features between 480cm⁻¹ and 600cm⁻¹ in [FeFe] H₂ase spectrum were possible Fe-CO stretching and bending motions contributed from Fe center of the active sites, while the features between 420cm⁻¹ and 500cm⁻¹ in [NiFe] H₂ase spectrum and the features between 420cm⁻¹ and 480cm⁻¹ in [FeFe] H₂ase spectrum were possible Fe-CN stretching and bending motions.

Since we have already obtained promising results on rubredoxin crystals using NRVS mentioned in Section 3.1, we are now trying to get H₂ase crystals to perform crystal NRVS. In this way, we can selectively excite the vibrational modes from Fe centers at the H₂ase active sites, then more clear spectra on the Fe centers can be obtained, and detailed studies can be conducted. Combined with isotopic labeling of ligands at the active sites, characterization on the structure and dynamics of the H₂ase active sites using NRVS is well possible.

4 . Summary

The results presented above illustrate that NRVS has a role to play in the ever increasingly complex attack on unraveling the secrets of metalloenzymes, and no doubt with continued future development will become more routine and readily available. In the future, we will pursue our single crystal work on nitrogenase and NiFe hydrogenase as well as FeMoco biosynthesis work. As and when it becomes available on BL09XU, we intend to use ⁶¹Ni NRVS of appropriate Ni models and eventually NiFe H₂ase and other Ni proteins. A site-selective probe of Ni center vibration modes will be very useful and should allow major advances in understanding Ni biochemistry.

Acknowledgment

We would like to thank Dr. Yoshitaka Yoda for his dedication on developing BL09XU at SPring-8, and his experience and help during the three-year period of this long-term proposal. We also would like to thank all the collaborators, who have been continuously providing us excellent samples. They are Dr. Francis E. Jenney, Jr. and Prof. Michael W. W. Adams at University of Georgia, US for rubredoxin samples, Dr. Karl Fisher and

Prof. William E. Newton at Virginia Tech, US for N₂ase samples, Prof. Seigo Shima and Prof. Rolf K. Thauer at the Max Planck Institute for Terrestrial Microbiology, Germany for Hmd H₂ase, Prof. Yoshiki Higuchi at University of Hyogo, Japan for NiFe H₂ase, Dr. Paul King from National Renewable Energy Laboratory, US For FeFe H₂ase, and Prof. Thomas B. Rauchfuss from University of Illinois, Urbana-Champaign, US for H₂ase active site model complexes. Finally, we would like to thank our previous group members, Mr. Philip Titler and Mr. Gregory Mcnerney for assistance with our experiments. This work was funded by NIH GM-65440 (SPC), EB-001962 (SPC), and the DOE Office of Biological and Environmental Research (SPC).

Publication List

- 1 . Y. Xiao, H. Wang, S. J. George, M. C. Smith, M. W. W. Adams, J. Francis E. Jenney, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, A. Dey, E. I. Solomon and S. P. Cramer: Normal Mode Analysis of *Pyrococcus furiosus* Rubredoxin via Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy (NRVS) and Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **127**(2005) 14596 - 14606.
- 2 . Y. Xiao, K. Fischer, M. C. Smith, W. Newton, D. A. Case, S. J. George, H. Wang, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda and S. P. Cramer: How Nitrogenase Shakes - Initial Information about P-Cluster and FeMo-Cofactor Normal Modes from Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS). *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 7608-7612.
- 3 . M. Tan, A. R. Bizzarri, Y. Xiao, S. Cannistraro, T. Ichiye, C. Manzoni, G. Cerullo, M. W. W. Adams, J. Francis E. Jenney and S. P. Cramer: Observation of Terahertz Vibrations in *Pyrococcus furiosus* Rubredoxin via Impulsive Coherent Vibrational Spectroscopy and Nuclear Vibrational Spectroscopy-Interpretation by Molecular Mechanics. *Journal of Inorganic Biochemistry* **101**(2006) 375-384.

References

- [1] B. E. Smith, R. L. Richards and W. E. Newton : Catalysis for Nitrogen Fixation - Nitrogenases,

- Relevant Chemical Models and Commercial Processes. *Springer* (2004).
- [2] K. A. Vicent, J. A. Cracknell, A. Parkin and F. A. Armstrong : Hydrogen cycling by enzymes : electrocatalysis and implications for future energy technology. *Dalton Trans.* (2005) 3397-3403.
- [3] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard and D. C. Rees : Nitrogenase MoFe-Protein at 1.16 Å Resolution : A Central Ligand in the FeMo-Cofactor. *Science* **297**(2002) 1696-1700.
- [4] A. Volbeda, M. H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey and J. C. Fontecilla-Camps : Crystal Structure of the Nickel-Iron Hydrogenase from *Desulfovibrio gigas*. *Nature* **373**(1995) 580-587.
- [5] J. W. Peters, W. N. Lanzilotta, B. J. Lemon and L. C. Seefeldt : X-ray Crystal Structure of the Fe-Only Hydrogenase (CpI) from *Clostridium pasteurianum* to 1.8 Å Resolution. *Science* **282**(1998) 1853-1858.
- [6] J. T. Sage, C. Paxson, G. R. A. Wyllie, W. Sturhahn, S. M. Durbin, P. M. Champion, E. E. Alp and W. R. Scheidt : Nuclear resonance vibrational spectroscopy of a protein active-site mimic. *Journal of Physics : Condensed Matter* **13**(2001) 7707-7722.
- [7] Y. Yoda, M. Yabashi, K. Izumi, X. W. Zhang, S. Kishimoto, S. Kitao, M. Seto, T. Mitsui, T. Harami, Y. Imai and S. Kikuta : Nuclear resonant scattering beamline at SPring-8. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors & Associated Equipment* **467**(2001) 715-718.
- [8] S. Kishimoto, Y. Yoda, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki and T. Harami : Array of avalanche photodiodes as a position-sensitive x-ray detector. *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A* **513**(2004) 193-196.
- [9] J. Meyer, and J.-M. Moulis : Rubredoxin, in *Handbook of Metalloproteins* (A. Messerschmidt and R. Huber, Eds.) Wiley, New York. (2001) pp 505-517.
- [10] R. Bau, D. C. Rees, D. M. Kurtz, R. A. Scott, H. S. Huang, M. W. W. Adams and M. K. Eidsness : Crystal structure of rubredoxin from *Pyrococcus furiosus* at 0.95 Å resolution, and the structures of N-terminal methionine and formylmethionine variants of PfRd. Contributions of N-terminal interactions to thermostability. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **3**(1998) 484-493.
- [11] R. S. Czernuszewicz, L. K. Kilpatrick, S. A. Koch and T. G. Spiro : Resonance Raman Spectroscopy of Iron() Tetrathiolate Complexes : Implications for the Conformation and Force Field of Rubredoxin. *Journal of the American Chemical Society* **116**(1994) 1134-1141.
- [12] Y. Xiao, H. Wang, S. J. George, M. C. Smith, M. W. W. Adams, J. Francis E. Jenney, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, A. Dey, E. I. Solomon and S. P. Cramer : Normal Mode Analysis of *Pyrococcus furiosus* Rubredoxin via Nuclear Resonant Vibrational Spectroscopy (NRVS) and Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **127**(2005) 14596 -14606.
- [13] D. C. Rees, F. A. Tezcan, C. A. Haynes, M. Y. Walton, S. Andrade, O. Einsle and J. B. Howard : Structural basis of biological nitrogen fixation. *Philosophical TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A* **363**(2005) 971-984.
- [14] Y. Xiao, K. Fischer, M. C. Smith, W. Newton, D. A. Case, S. J. George, H. Wang, W. Sturhahn, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda and S. P. Cramer : How Nitrogenase Shakes - Initial Information about P-Cluster and FeMo-Cofactor Normal Modes from Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS). *Journal of the American Chemical Society* **128**(2006) 7608-7612.
- [15] M. Frey : Hydrogenases : Hydrogen-Activating Enzymes. *ChemBioChem* **3**(2002) 153-160.
- [16] S. Shima and S. K. Thauer : A Third Type of Hydrogenase Catalyzing H₂ Activation. *The Chemical Record* **7**(2007) 37-46.
- [17] E. J. Lyon, S. Shima, R. Boecher, R. K. Thauer, F.-W. Grevels, E. Bill, W. Roseboom and S. P. J. Albracht : Carbon Monoxide as an Intrinsic Ligand to Iron in the Active Site of the Iron-Sulfur-Cluster-Free Hydrogenase H₂-Forming Methylenetetrahydromethanopterin Dehydrogenase As Revealed by Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **126**(2004) 14239-14248.
- [18] S. Shima, E. J. Lyon, R. K. Thauer, B. Mienert, and

- E. Bill : Mössbauer Studies of the Iron-Sulfur-Cluster-Free Hydrogenase : The Electronic State of the Mononuclear Fe Active Site. *Journal of the American Chemical Society* **127**(2005) 10430-10435.
- [19] M. Korbas, S. Vogt, W. Meyer-Klaucke, E. Bill, E. J. Lyon, R. K. Thauer and S. Shima : The iron-sulfur-cluster-free hydrogenase (Hmd) is a metalloenzyme with a novel iron binding motif. (2006).
- [20] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson and T. B. Rauchfuss : Synthetic and structural studies on $[\text{Fe-2}(\text{SR})_2(\text{CN})_x(\text{CO})_{(6-x)}](x-)$ as active site models for Fe-only hydrogenases. *Journal of the American Chemical Society* **123**(2001) 12518-12527.
- [21] A. T. Fiedler and T. C. Brunold : Combined Spectroscopic/Computational Study of Binuclear Fe(I)-Fe(I) Complexes : Implications for the Fully-Reduced Active-Site Cluster of Fe-Only Hydrogenases. *Inorganic Chemistry* **44**(2004) 1794-1809.

Stephen P. Cramer

Department of Applied Science, University of California, Davis
One Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA
TEL : (+1)530-752-0360 FAX : (+1)530-752-2444
e-mail : spcramer@ucdavis.edu

マイクロナノトモグラフィー研究会の活動状況

豊橋技術科学大学 生産システム工学系
戸田 裕之
財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門 上杉 健太郎

1. 設立趣旨と活動方針

この研究会は、2006年4月からのSPring-8利用者懇談会の新体制による活動開始に合わせて立ち上げられた。X線マイクロトモグラフィーのユーザーは、これまで医学・歯学、地球・宇宙物理学、材料科学、産業技術など多岐にわたる研究分野に点在する感があり、相互の情報交換を行う場を持たなかった。そのため、3D/4D画像解析に象徴される各種応用技術は孤立した各個人の対応による他なく、その意味ではSPring-8の威力を最大限に発揮してきたとはいえない。また、実験室レベルで利用できる多種多様な可視化用機器と比較した時の、SPring-8で行うマイクロトモグラフィー実験の先進性、特徴付けも利用経験のない者にはわかりにくく、潜在的な良質ユーザーの利用機会を損なっていた面も否めない。このような状況に鑑み、当研究会では下記のような点に焦点を絞り、活動を行っている。

- (1) マイクロ・ナノトモグラフィーの利用によりユーザーが得た科学的成果について、成果報告会などの形で情報交換を行う。異分野のユーザー間、およびユーザー/施設間の研究成果の相互理解促進を図る。
- (2) 試料準備技法などのノウハウの共有、その場観察等の応用技術や3D画像の処理・解析技術などの情報交換、相互提供、共同開発を推進する。また、周辺分野の研究者・技術者や他の放射光施設のヘビーユーザーなどを招いて情報収集を行うなどする。
- (3) 既存あるいはこれからSPring-8を使おうとするユーザーの要望やニーズを吸い上げ、取りまとめる。また、SPring-8施設側の可視化技法開発状況、施設の維持改良情報などを入手、共有する。ユーザー/施設間の双方向の交流機会を提供する。さらに、施設側の光学系開発等に必要な試料の提供・斡旋や実証試験の分担など、より密接で建設的な協力関係・共同作業を推進する。

(4) 新規産業利用などのサポート活動として、実験技術などに関する啓蒙活動、SPring-8のマイクロトモグラフィー装置を活かすためのユーザー側視点からのアドバイスなど、安定した関与を心掛ける。

(5) 回折、中性子イメージング、マイクロビームを用いた化学分析など、相補的な特徴を持つ放射光・中性子関連技法を援用することによりマイクロトモグラフィー利用研究の一層の高度化を図る。このため、それら関連技術の勉強会・見学会、専門研究者からの情報収集などを積極的に行う。

以上により、SPring-8でのマイクロ・ナノトモグラフィー利用研究の大幅な質的向上、各分野での先端的応用研究の支援、応用範囲拡大などを期待している。これにより、SPring-8のマイクロトモグラフィー技術を最大限に引き出す研究や斬新な応用手法を追求する研究が活性化されるとともに、ビームラインの高度化などSPring-8における3D可視化技術の発展にユーザーサイドからも積極的に貢献したいと考えている。

2. イメージングに利用できるビームライン

現在、SPring-8におけるマイクロ・ナノトモグラフィー実験は、主としてBL20B2、BL20XU、BL47XUで行われている。BL20B2では、医学利用研究を目的とした小動物の実験や、大面積X線検出器を利用した実験など、ユニークな実験が行われている。X線CT撮影での到達可能な空間分解能は10 μ m程度であるが、幅20mm以上におよぶ高画質なCT像を得ることが可能である。BL20XUは、極小角散乱実験や1 μ m程度の分解能を持つ投影型マイクロCTを中心に利用されている。そのほか、集光光学素子の開発・評価、走査型X線顕微鏡、結像型X線顕微鏡、位相コントラストマイクロCT、X線ホログラフィーなども開発・利用されている。

BL47XUは、現在主に硬X線領域の光電子分光とマイクロトモグラフィー（X線CT）の実験に使われており、当研究会の関連では1 μ m程度の分解能を持つ投影型マイクロCTとともにフレネルゾーンプレートを利用した結像型高分解能マイクロCT（ナノトモグラフィー）装置を利用している。

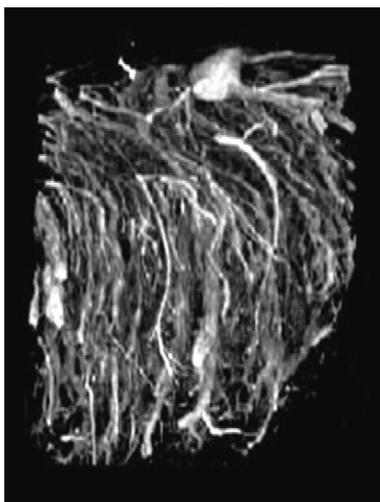
3. 研究会のメンバー構成と研究分野

研究会には現在21名が所属しており、その内訳は大学8名、研究所7名、企業5名となっている。メンバーを研究分野別に分けると、医学利用、材料科学・材料工学、地球・宇宙科学、産業利用、撮像再構成技法に、数名ずつに分けられる。以下、それぞれの分野の特徴的な最近の研究を紹介する。

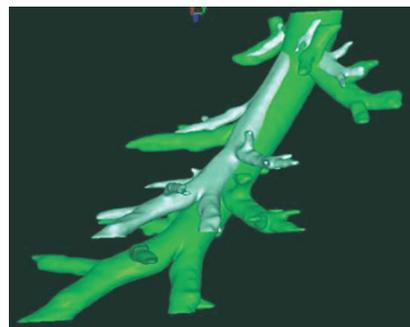
まず、医学利用分野では、冠・腎微小血管構造など血管の3D観察、生体軟組織イメージング、骨欠損部の治癒挙動観察など、様々な医学分野のイメージングが行われている。特に、in vivo観察技法の開発による生体の高分解能観察・高精度計測と、細気管支内流体シミュレーションに代表される3D画像を用いた各種定量解析やシミュレーションが特徴的な研究である。図1に、最近の代表的な医学利用分野の成果の一例を示す。

地球・宇宙科学分野の利用では、NASAのStardust計画を代表例とする隕石・宇宙塵などの地球外物質、火成岩、変成岩、堆積物などの地球物質を対象に、投影型マイクロCT、結像型マイクロCT、位相コントラストマイクロCT、ホロトモグラフィー、蛍光X線マイクロCTなど、様々な手法を適用している。この他、画像再構成手法の開発、X線線吸収係数の定量性の向上、3D画像解析などのソフト開発やユーザーインターフェースの開発を行っている。図2には、最近の代表的な地球・宇宙科学分野の成果の一例を示す。

材料科学・材料工学分野では、セラミックスや金属など各種構造機能材料のミクロナノ構造や変形、破壊、損傷、疲労破壊などの各種挙動の3D観察が行われている。前者では、セラミックスの細孔の可視化や金属材料中の水素マイクロポアの熱処理中の成長挙動観察、後者では、はんだ接合部熱疲労特性評価や亀裂の進展挙動のその場観察などが代表例である。医学利用分野と同様に、材料試験機を用いたin-situ観察など、4D観察の試みもある。また、3D画像内の数百～数万点の粒子を追跡することによる材料内部の応力、歪み、亀裂進展駆動力などの3D可視化手法開発、EBSPの3D版ともいえる結晶粒の



(a) ラット冠循環の3次元イメージ（拡張期）^[1]



(b) マウス細気管支の3次元イメージ^[2]



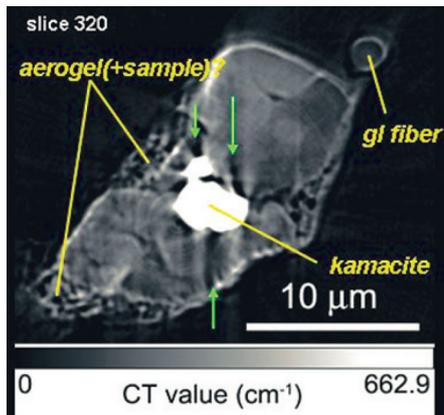
8日後

12日後

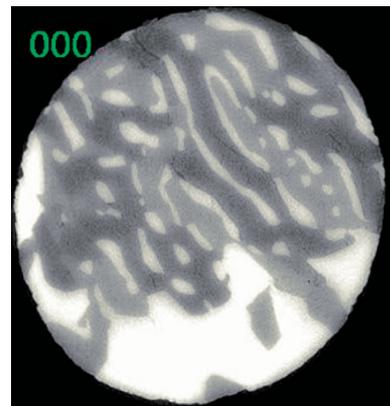
30日後

(c) 骨欠損部の治癒挙動^[3]

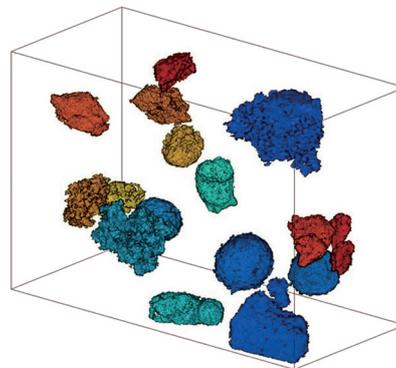
図1 最近の代表的な医学利用分野のイメージング例（研究会報告より抜粋）



(a) 岩石中の鉱物粒子の配列の解析^[4]



(b) 岩石中の鉱物粒子の配列の解析^[5]



(c) コンドリュールの3D像^[6]

図2 最近の代表的な地球・宇宙科学分野のイメージング例（研究会報告より抜粋）

3D変形挙動可視化、大径試料内部の局所的な高分解能観察を可能にする関心領域撮影など、応用技術開発も積極的に行われている。この他、吸収端差分イメージングによる材料内部の化学組成3Dマッピングとその局所的な破壊との関連づけなどの試みも行われている。図3には、最近の代表的な材料科学・材料工学分野の成果の一例を示す。

最後に、産業利用分野では、ヒト毛髪の構造観察によるヘアケア関連の基盤研究、医薬品造粒顆粒の3D観察による製剤品質の定性・定量的評価、コンクリートの可視化による劣化挙動の解析、タイヤ分散材の効果のその場観察など、様々な産業利用目的に成果を挙げつつある。図4には、最近の代表的な産業利用分野の成果の一例を示す。

4. 研究会活動報告

平成18年度には3回の研究会・報告会活動を行った。以下にその内容について報告する。

第1回研究会

開催日時 平成18年8月21日(月) 12:45~18:00

開催場所 SRI研究開発株式会社
神戸市中央区筒井町2-1-1

次 第

1. 自己紹介を兼ねた研究紹介 一人10分以内
戸田裕之、大垣智巳、小林正和、上杉健太郎、井上敬文、上楢真之、小笠原康夫、岸本浩通、佐山利彦、鈴木芳生、世良俊博、大東琢治、土山明、人見尚、松本健志、安田秀幸、山原弘、中野司
2. 議事、連絡事項など

第2回研究会

開催日時 平成18年12月18日(月) 13:00~17:00

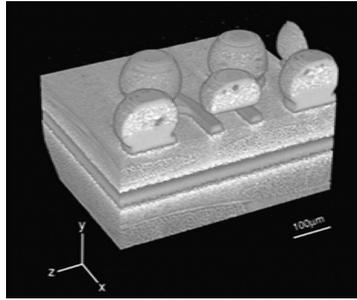
開催場所 中央管理棟 1階講堂

次 第

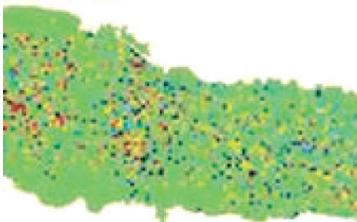
1. 基礎講習会
「CT撮像から再構成解析への一連の流れ:基本編」
JASRI 上杉健太郎



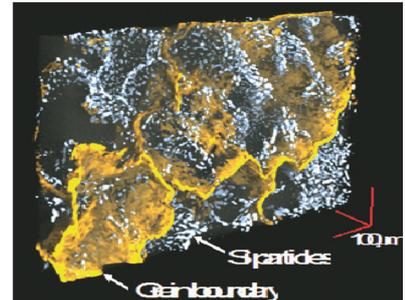
(a) 電気化学処理による多孔体の3D構造^[7]



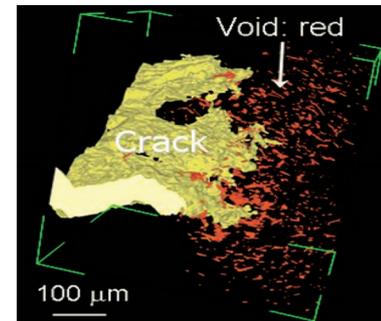
(b) はんだ接合部内部構造^[8]



(b) 粒子やポアなどのマイクロ組織追跡による材料内部の歪み可視化^[10]

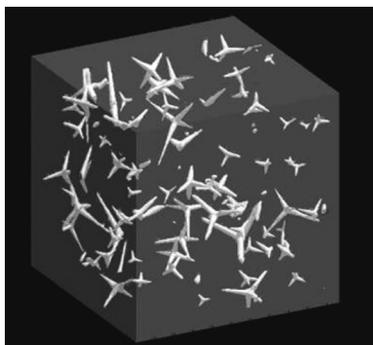


(c) アルミニウム結晶粒界および粒子の可視化^[9]

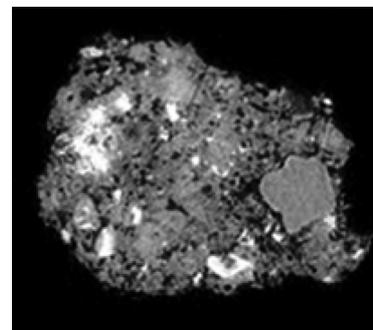


(c) 構造材料中の亀裂とその周囲の損傷可視化^[11]

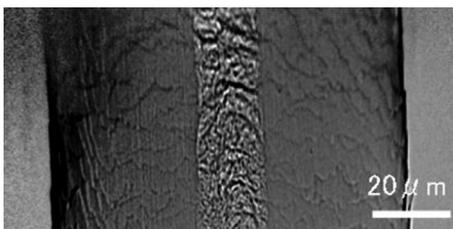
図3 最近の代表的な材料科学・材料工学分野のイメージング例 (研究会報告より抜粋)



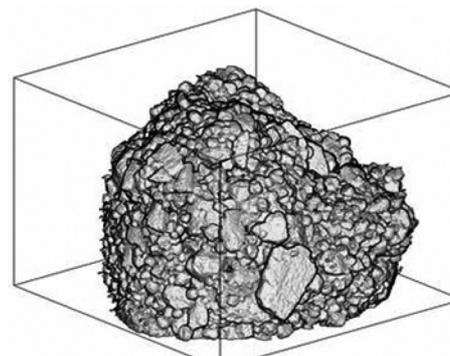
(a) スタッドレスタイヤのテトラポット状フィラーの可視化^[3]



(b) コンクリート系材料の断層像^[12]



(c) ヒト毛髪の断層像^[3]



(d) 造粒顆粒の3D像^[13]

図4 最近の代表的な産業利用分野のイメージング例 (研究会報告より抜粋)

「CT撮像から再構成解析への一連の流れ：実践編」

JASRI 上栢真之

「マイクロトモグラフィー再構成画像の吸収係数補正とその応用」阪大 土山明，産総研 中野司、JASRI 上杉健太郎

「結像マイクロCTの現状～ゾーンプレート結像光学系の理論など～」JASRI 鈴木芳生

2. 議事、連絡事項など

第3回研究会

開催日時 平成19年2月28日(水) 13:00~17:00

開催場所 中央管理棟1階講堂

次第

1. 2006AB期の結像型CTにおける成果報告

「ヒト毛髪(X線CT観察)カネボウ化粧品・基盤技術研究所 井上敬文

「結像型高分解能X線CTを用いたゴム中のフィラー構造の観察」SRI研究開発株式会社 岸本浩通

「スターダスト計画によってもたらされた彗星塵サンプルの初期分析」大阪大学大学院 土山明，JASRI 上杉健太郎

「各種金属材料の組織観察」豊橋技術科学大学 戸田裕之

「球状グラファイト、アルミナ系共晶組織の3次元構造観察」大阪大学大学院 安田秀幸

2. 基礎講習

「結像CT：基礎とSPring-8での現状」JASRI 竹内晃久

3. 議事、連絡事項など



研究会風景

5. 今後の活動予定

本年度も昨年通り、年3回のペースで研究会・報告会活動を行う予定である。特徴的な技術の実施報告などを含めたテーマ色のある研究報告の他、基礎的な事項の紹介、解説を行う講習会的なもの、SPring-8施設側からの撮像技術などの開発状況の紹介を織り交ぜて、どのようなレベルのユーザーにも有益な研究会活動を目指している。また、本年度後半、ないしは来年度には研究会活動を兼ねた国際ワークショップ的なものを企画しており、ESRFやAPSなど海外の施設での技術開発や各種応用研究の状況に関する情報をも得られるものとする予定である。

参考文献

- [1] E. Toyota, K. Fujimoto, Y. Ogasawara, T. Kajita, F. Shigeto, T. Matsumoto, M. Goto and F. Kajiya : *Circulation*, **105**(2002) 621.
- [2] T. Sera, K. Uesugi and N. Yagi : *Respir Physiol Neurobiol*, **147**(2006) 51.
- [3] X線マイクロナノトモグラフィー研究会：第10回SPring-8シンポジウム (2006)183.
- [4] T. Nakamura, A. Tsuchiyama, T. Akaki, K. Uesugi, T. Nakano and T. Noguchi : *Meteoritics & Planetary Science*, submitted. (2007).
- [5] T. Morishita, A. Tsuchiyama, T. Nakano and K. Uesugi : *Jour.Geol.Soc.Japan*, **109**(2003) .
- [6] M. Uesugi and K. Uesugi : *Antarctic Meteorites XXX, A119* (2006).
- [7] H. Yasuda, I. Ohnaka, S. Fujimoto, N. Takezawa, A. Tsuchiyama, T. Nakano and K. Uesugi : *Scr. Met.*, **54** (2006) 527-532.
- [8] H. Tsuritani, T. Sayama, K. Uesugi, T. Takayanagi, Y. Okamoto and T. Mori : *Proc. of 13th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, **13** (2007) 303-308.
- [9] M. Kobayashi, H. Toda, K. Uesugi, T. Ohgaki, T. Kobayashi, Y. Takayama and B.-G. Ahn : *Phil. Mag.* **A86**(2006) 4351.
- [10] T. Ohgaki, H. Toda, M. Kobayashi, K. Uesugi, M. Niinomi, T. Akahori, T. Kobayashi, K. Makii and Y. Aruga : *Phil. Mag.* **A86**(2006) 441.
- [11] L. Qian, H. Toda, K. Uesugi, T. Kobayashi, T. Ohgaki and M. Kobayashi : *Appl. Phys. Lett.*, **87**(2005) 241907.
- [12] 人見尚、三田芳幸、斉藤裕司、竹田宣典：

SPring-8におけるX線CT像によるモルタル微細構造の観察、コンクリート工学年次論文集、**26** (2004) 645-650.

[13] T. Morita and H. Yamahara : PHARM TECH JAPAN, **22** (2006) 141.

戸田 裕之 (TODA Hiroyuki)

豊橋技術科学大学 生産システム工学系

〒411-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

TEL : 0532-44-6697 FAX : 0532-44-6690

e-mail : toda@tutpse.tut.ac.jp

上杉 健太郎 (UESUGI Kentaro)

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-0833 FAX : 0791-58-0830

e-mail : ueken@spring8.or.jp

高分子薄膜・表面研究会の現状

九州大学 先導物質化学研究所
 高原 淳
 財団法人高輝度光科学研究センター
 利用研究促進部門 佐々木 園

1. 研究会設立の目的

近年、高分子は構造材料だけではなく、有機EL、有機FET、有機メモリー材料などの電子材料分野、接着・塗装分野、印刷分野などにおける幅広い用途で薄膜としての応用が急速に展開されており、高分子科学にとっても新しい局面を迎えている。高分子は、Åからμmに及ぶ異なるスケールで秩序構造（階層構造）を形成することが知られているが、この階層構造を精密に制御することで、物性制御と新規機能性の発現が可能となる。

結晶性高分子に対しては、薄膜状態における材料物性と密接に関連する、結晶構造、結晶の配向性、微結晶のサイズと凝集状態、結晶化度、非晶状態の分子鎖の広がりなどの静的構造特性と結晶化、熱処理、製膜過程における動的構造特性を分子レベルで解明することは、結晶性高分子薄膜の構造・物性制御と新規機能性高分子薄膜の開発に必要不可欠で、産学両方にとって極めて重要な研究テーマである。一方、結晶性、非晶性に関わりなく、高分子薄膜では接触雰囲気あるいは物質との界面領域の膜全体に対する体積分率がいたるため、表面・界面近傍のエネルギー状態や化学・物理的相互作用が膜全体の構造に与える影響が大きい。これらの影響因子の一つ一つに対し、研究者個々で実験室の装置を用いて解明し体系化していく事は、相当な時間と労力を要することは説明するまでもなく、さらに十分な精度も得られない。SPring-8の高輝度、高コヒーレンスの光を用いて研究を行うことにより、精度及び方向性において飛躍的な進展を遂げさらなる未踏領域の開拓を図ることができることは、これまでの利用を通じて疑いのないところである。

本研究会は、有機・高分子薄膜材料の合成、構造・物性、プロセス工学に関わる研究者がSPring-8に集結し、有機・高分子薄膜に対して放射光を利用した薄膜X線回折・散乱法（GIWAXD・GISAXS法など）、X線反射率法、イメージング法などに基づ

くナノ・メソスケールの静的・動的実験手法・解析法を確立することにより、高分子科学と高分子産業におけるブレークスルーとなる先端的研究を展開することを目的として、2006年4月に発足した。

2. 2006～2007年度の研究会活動

本研究会のメンバー数は約40名で、2006年4月～2007年6月初旬までに下記の活動を実施した。プログラムに講演と全体会議を盛り込み、いずれも盛会であった。

2006年7月7日(金) SPring-8構造生物学研究棟
1F大セミナー室

第1回ポリマーサイエンス分野研究会合同会議
(第1回高分子薄膜・表面研究会)

2006年8月26日(土) SPring-8中央管理棟 1F講堂
第2回高分子薄膜・表面研究会

2006年9月30日(土) SPring-8普及棟中会議室
第2回ポリマーサイエンス分野研究会合同会議
(第3回高分子薄膜・表面研究会)

2007年3月24日(土) SPring-8普及棟中講堂
第3回ポリマーサイエンス分野研究会合同会議
(第4回高分子薄膜・表面研究会)

2007年6月1日(金) SPring-8普及棟中講堂
JASRI/SPring-8講演会「女性研究者が手がける有機・高分子材料科学 - 放射光利用研究の現状と将来 -」

(利用者懇談会(高分子科学研究会 & 高分子薄膜・表面研究会)協賛)

さらに2007年度後半に、高分子科学研究会と合同で研究会を開催する予定である。

本研究会は、SPring-8に高分子材料(ソフトマター)にスベックを特化した、挿入光源を利用したX線散乱ビームライン(BL)を実現するための活動に協力している。2007年1月、専用BL「フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン」計画趣意書が施設に提出された。本趣意書は、3月21日

に開催された専用施設検討委員会（柿崎明人東大教授委員長）により承認を得た（3月22日、SPring-8 課題選定委員会（福山秀敏委員長）へ評価報告）。2007年3月中旬から、JASRIの協力を得て、本ビームラインの建設・運営を担う産学連合コンソーシアムの立ち上げに向けた活動が開始されている。本計画の実現に向けて、産学関係者のご支援とご協力をお願い致します。

3. 研究活動例

SPring-8における有機・高分子薄膜と膜表面の構造研究は、BL02B2、BL13XU、BL40B2、BL45XU、BL46XUなどのBLで実施されている。主な実験法は、図1に示すように、X線を試料の全反射臨界角（ θ_c ）近傍の角度（ α_i ）で試料表面に入射して、表面あるいは薄膜からのブラッグ反射を検出する微小角入射広角X線回折（GIWAXD）法である。図2は、平滑な表面を有するPE膜における表面からのX線のしみ込み深さに対する α_i 依存性である。 $\alpha_i < \theta_c$ の時には、エバネッセントX線を利用して膜表面近傍からの回折・散乱データを得ることができる。BL13XUでは、X線反射率（XR）測定に基づき、薄膜の膜厚や分子凝集構造も検討されている。一方、欧米と韓国の放射光施設では、近年、微小角入射小

角X線散乱（GISAXS）法（図1）の発展が目覚ましく、SPring-8でも2005年度からGISAXS実験法及びそれとGIWAXD法とを組み合わせた微小角入射小角・広角X線散乱（GISWAXS）法の確立を目指して様々な試みがなされている。放射光の高輝度X線と前述の実験法を利用することにより、有機・高分子薄膜特有の多様な階層構造情報をナノ～メソスケールで得ることが可能である。以下にSPring-8で実施された研究報告を例に挙げて、当該分野の最近の研究活動を紹介する。

(1) 結晶性高分子薄膜表面の結晶構造評価^[1,2]

結晶性高分子は固体状態で結晶領域と非晶領域が混在した複雑な階層構造を形成することが知られているが、固体表面領域の階層構造については顕微鏡観察に基づく形状情報に基づき考察がなされていたケースが大半であった。図3(a)は、SPring-8のBL13XUにおいて測定された高密度ポリエチレン（HDPE）薄膜のin-plane（面内）GIWAXDプロファイルである。実験に用いたPE薄膜は、ディップコーティング法によりシリコン基板上に数百nmの厚みで製膜した。図3(b)は前述の試料に対して、ラボで測定したin-plane GIWAXDプロファイルである（散乱ベクトル： $q = 4 \sin \theta / \lambda$ 、 2θ ：散乱角、

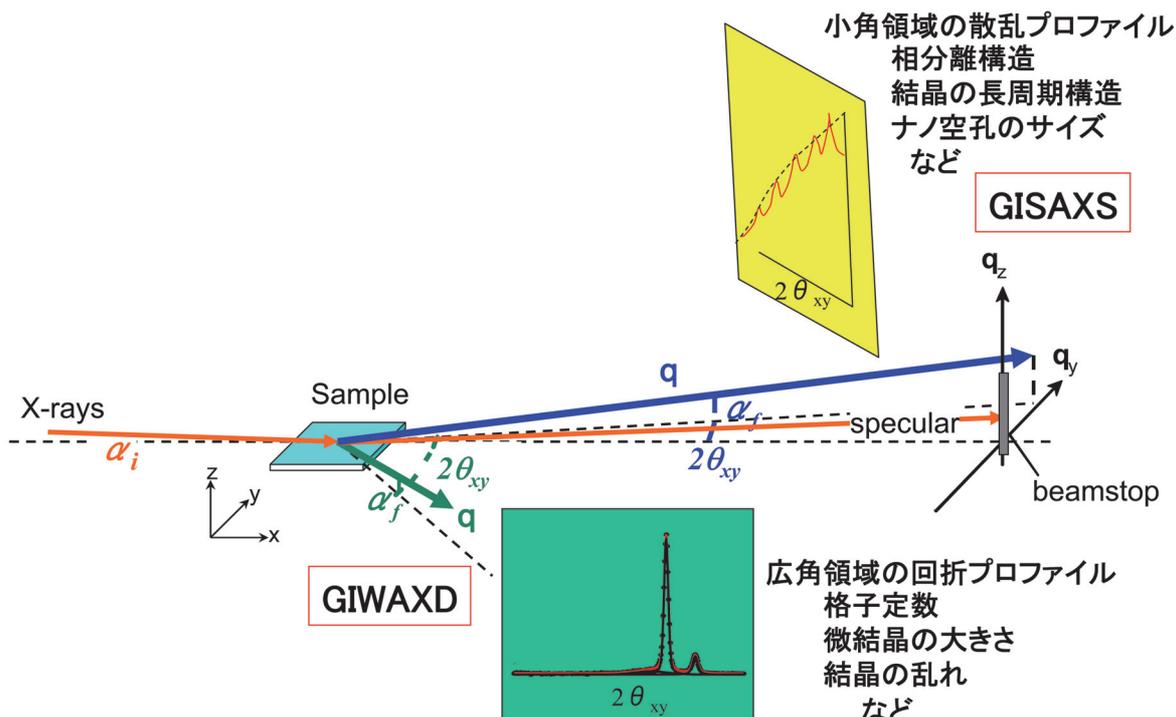
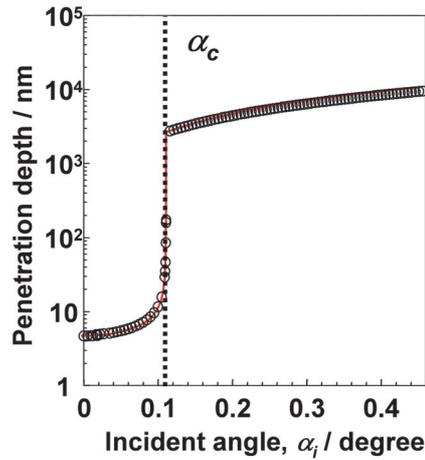


図1 GIWAXD法および GISAXS法の模式的説明



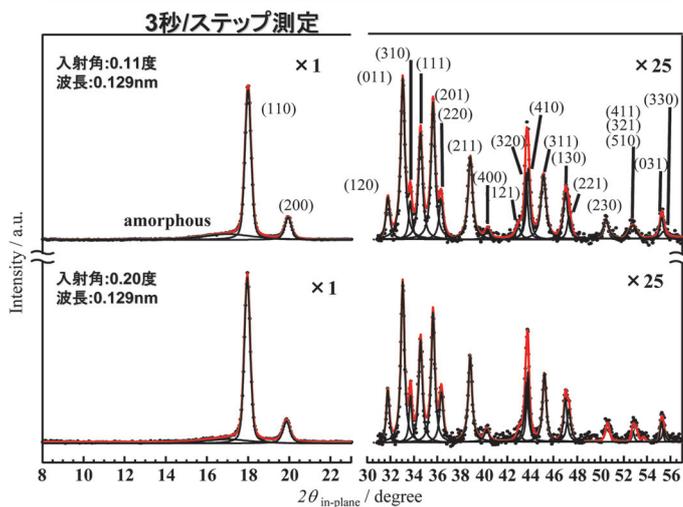
入射X線の波長
λ = 0.125 nm

X線エバネッセント波の侵入深さ, l :
$$l = \frac{1}{\sqrt{2k\{\sqrt{(\alpha_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_c^2 - \theta^2\}}}$$

α_c : critical angle
 k : wave vector (= $2\pi / \lambda$)
 $\beta = \mu\lambda / 4\pi$
 μ : mass absorption coefficient

図2 ポリエチレン固体膜表面からのX線侵入深さの入射角依存性

(a) アンジュレータ放射光ビーム



(b) 実験室装置

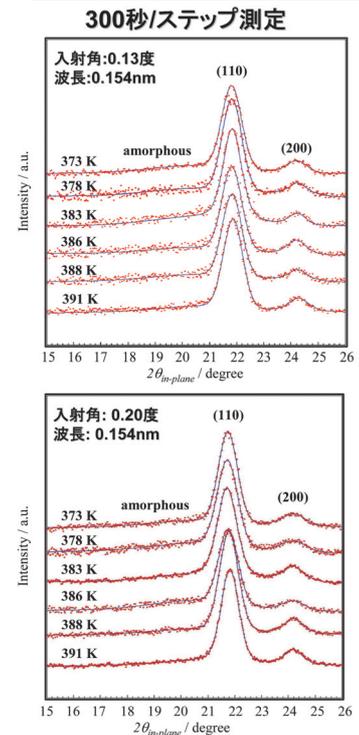


図3 アンジュレーターBL(BL13XU)と実験室装置で測定した高密度ポリエチレン薄膜の面内GIWAXDデータの比較

：入射X線の波長)。両者を比較すると、放射光を利用した実験の方が、極めて短い時間(測定時間はラボの1/100倍程度)で、広角領域の高次の回折まで分解能良くそしてS/N良く検出されていることが判る。放射光GIWAXDデータに基づき、PE薄膜表面近傍の結晶の格子定数、結晶の乱れ、見かけの結晶化度が薄膜全体(バルク)のそれらと比較検討されている。

(2) 含フッ素高分子薄膜表面の濡れ特性に及ぼす表面分子鎖凝集構造と分子鎖運動性の影響^[3,4]

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表されるフルオロアルキル基含有化合物(R_f 化合物)は、表面自由エネルギーが小さく、各種液体に濡れにくく接着し難いという特有の性質を有している。中でも、繊維等の撥水撥油剤や種々の材料の表面改質剤としては炭素数8以上の長鎖 R_f アクリレート系ポリマーである。この化合物の熱安定性・力学特性は主鎖の炭化水素に依存する一方で、濡れ特性といった表面特性に関しては側鎖の化学構造に依存する。例えば、炭素数が6以下の短鎖 R_f 基では動的な撥水性が低下してしまうことが知られている。しかし、その詳細な機構は明らかにされていなかった。本田、高原らは、種々の R_f 基構造を有するフルオロアルキルアクリレート系ポリマーを合成し、表面分子凝集構造と表面物性の関係を評価し、その撥水性発現機構を初めて明らかにした。以下にその詳細を記す。

ラジカル重合により、PFA- C_y を合成した(図4)。y=1,2,4に関してはポリメタクリレー「PFMA- C_y 」も合成した。得られたPFA- C_y をフッ素系溶媒であるHCFC-225溶液(1wt%)からスピんキャスト

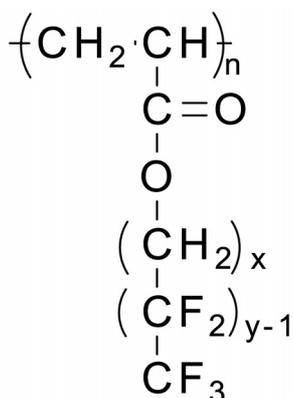


図4 ポリ(フルオロアルキルアクリレート)(PFA- C_y)の化学構造式

法(2000rpm, 30s)にてSiウエハー基板上に製膜した。調製した薄膜の表面特性ならびに構造を、動的接触角、広角X線回折(WAXD)測定、GIWAXD測定、X線光電子分光(XPS)測定に基づき評価した。面内GIWAXD測定はSPRING-8のBL13XUにて行った。

図5は、PFA- C_y 膜の面内GIWAXDプロファイル(入射角 $\alpha_i=0.1^\circ$)である。粉末回折測定では、 C_8 以上で R_f 基が二分子膜状に重なったラメラ構造と、 R_f 基の六方晶的なパッキングに由来するピークが観測されていた。薄膜においても C_8 以上で回折ピークが観測されたが、対称反射法ではラメラ構造に由来するピークのみが、面内GIWAXDでは主に R_f 基のパッキングに由来する回折が観測された。対称反射法では薄膜バルクの基板面に対して平行な格子面を、面内GIWAXD測定では薄膜表面の基板面に対して垂直な格子面を観測する。図6は、以上の測定結果に基づく C_8 以上のPFA- C_y 薄膜の表面近傍での R_f 基の配列モデルである。PFA- C_y 薄膜は C_8 以上でラメラ構造が基板に対して平行に積層し、 R_f 基が基板に対してほぼ垂直に配向した構造を形成していると考えられる。 C_8 に関しては熱処理後の薄膜についても測定を行った。対称反射法ではラメラからの回折が高次まで明瞭になり、GIWAXDプロファイルでは熱処理前は存在していたラメラ構造由来の回折が消失した。以上から熱処理により R_f 基の配向性と秩序性が向上していることが示唆された。

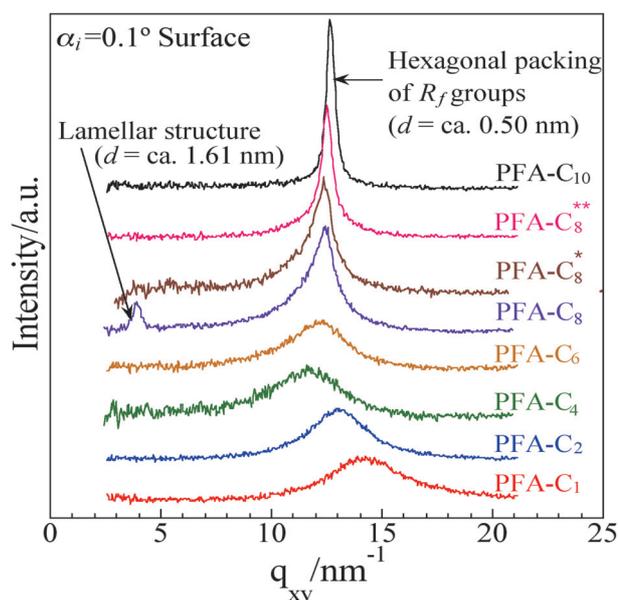


図5 PFA- C_y 膜の面内GIWAXDプロファイル(入射角 $\alpha_i=0.1^\circ$)

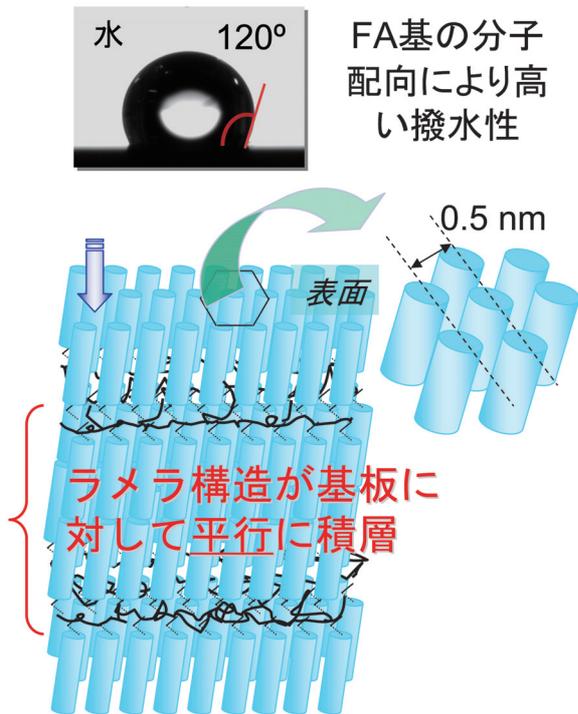


図6 C₈以上のPFA-C_y薄膜の表面近傍でのフルオロアルキル基の配列モデル

これらの結果より、C₈以上でR_f基が秩序構造を形成すること、後退接触角は表面の環境応答性の指針となることから、以下のPFA-C_y撥水性発現機構が提案される。すなわち、R_f基のC₈以上では側鎖の結晶化により分子鎖の運動性が低下し、水の接触による側鎖配向の再配列による後退接触角の低下が起こりにくいと考えられる。擬似水和状態(120min浸漬し、乾燥直後に測定)のPFA-C_y薄膜のXPS測定ならびに水中での接触角測定の結果もC₆以下のPFA-C_yでの表面再編成を支持した。

(3) ポリブチレンテレフタレート(PBT)の接着性におよぼす表面結晶凝集状態の影響^[5]

ポリブチレンテレフタレート(PBT)などに代表されるエンジニアリングプラスチックは、成形後の寸法安定性を向上させるため、ガラス転移点以上の温度で、長時間熱処理(以下「熱処理」)する必要がある。これまでに、PBTを熱処理するとエポキシとの接着性が低下することが明らかとなっているが、その発現機構などについて不明な点が多い。岡本、高原らは、熱処理がPBT膜表面における分子鎖凝集構造と接着性におよぼす影響について下記の検討を行った。

試料は添加剤フリーのPBT(Mw = 29k , Mw/Mn=1.81)を用いてSiウエハー上にスピノキャスト法により調製した。このPBT膜を減圧下453Kで熱処理した。接着剤にはエポキシ接着剤を用いて室温で7日間硬化した。接着強度試験後、PBTの破断面の表面形態を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察した。また熱処理前後のPBT膜表面及びバルクの結晶性をBL13XUにおけるin-plane及びout-of-plane(面外) GIWAXD測定で評価した。

熱処理時間の増加に伴い接着強度は低下した。接着強度試験後の破断面をAFMにより観察し、破壊領域と非接着領域の平均高さの差を破壊深さとして求めたところ、熱処理前の破壊深さは0(界面破壊)であったのに対し、熱処理20時間後は約4nm(PBTの凝集破壊)であることを確認した。この結果から熱処理によりPBT表面に力学的に弱い層(WBL)を生成することが示唆された。

WBLの詳細を明らかにするために、GIWAXD測定によりPBT膜の表面及びバルクの結晶性を評価した。面内GIWAXDプロファイルより見かけの結晶化度を求めた結果、熱処理によりPBTの結晶化は促進されるが、膜表面近傍の結晶性はバルクと比較して低下することが判った。さらに、図7に示すように、熱処理前後のGIWAXDプロファイルと比較すると、熱処理により(010)反射及び(100)反射の相対強度が面内及び面外GIWAXDプロファイルでそれぞれ増大した。このことから、熱処理により、PBT膜表面近傍では結晶格子のa軸及びb軸が膜表面に対しそれぞれ垂直及び平行に配向する傾向にあることが明らかになり、接着に関与するエステル結合のC=O官能基が膜内部にもぐりこむことが示唆された。これらの結果から、熱処理による接着性低下のメカニズムは、熱処理によりPBT膜表面近傍(膜表面から約4nmの厚みの領域)の非晶の体積分率が高くなり、C=O官能基は表面から内部にもぐりこむ、接着剤は非晶層に浸透して内部でC=Oと相互作用して接着する、そして、破壊時には結晶層と非晶層との間で破壊するため接着強度が低下する、と考察することができた。

(4) 共役系高分子摩擦転写薄膜における分子鎖の凝集状態及び配向性の評価^[6]

共役系高分子は、その優れた電氣的・光学的特性や容易な加工性から有機電界発光ダイオード(OLED)や有機薄膜太陽電池(OPV)等の様々な光電子デバイ

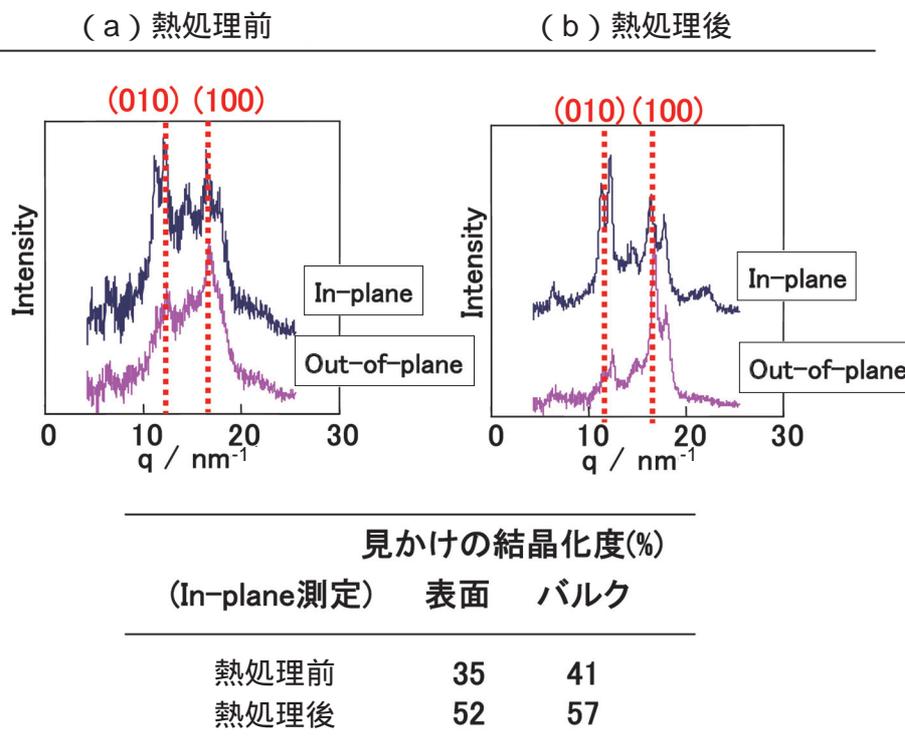


図7 熱処理前後のPBT膜の面内および面外GIWAXDプロファイルと見かけの結晶化度

スへの応用展開が期待されている。その光・電気物性は、高分子主鎖方向に非局在化した電子に由来したものであり、高効率な機能発現において主鎖の配列を制御することは重要である。永松、吉田らは、OLEDやOPV材料として用いられるポリフェニレンビニレン誘導体(PPVs)に着目し、ポリジオクチロキシフェニレンビニレン(poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylenevinylene): DOPPV)について、摩擦転写法により配向膜を作製し、その膜内での詳細な分子配向を放射光GIWAXD測定により評価した。

図8に摩擦転写法の模式図を示す。DOPPV高分子粉末を錠剤成型機にてディスク状に加圧成型し、そのDOPPVディスクを100に加熱したSiウェハー上に圧着掃引することにより摩擦転写膜を得た。得られた薄膜内でのDOPPVの詳細な分子配置を、BL13XUにおけるGIWAXD測定により評価した。図8に示すように摩擦転写方向に対して3方向の散乱ベクトル(q)、すなわち面外方向 q_z 、面内垂直方向 q_y 、そして面内平行方向 q_x をそれぞれ定義して、DOPPV膜からのGIWAXD測定を行った。

摩擦転写法により高分子主鎖は、掃引方向に高度に一軸配向していることを光学特性より確認した。GIWAXD測定により高分子主鎖、アルキル側鎖及

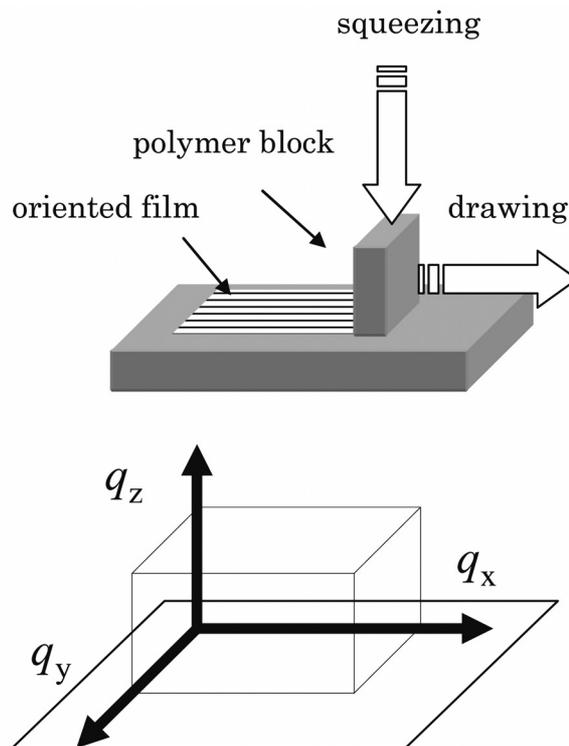


図8 摩擦転写法の模式図

び分子面の配向方向を調査した。図9に示すように、DOPPV摩擦転写膜は q_x , q_y , q_z の3方向でそれぞれ異なるGIWAXDプロファイルが観測された。この結果はDOPPV分子が膜内において3次的に整列配置していることを示している。 q_z 方向には分子面の面間隔に相当する(010)反射を示し、 q_y 方向には側鎖により隔たれた主鎖間隔に相当する(100)反射を、 q_x 方向には高分子主鎖の繰返し周期に相当する(001)反射をそれぞれ示している。DOPPV分子は摩擦転写薄膜内において、高分子主鎖を掃引方向に配向しているだけでなく、アルキル側鎖及び分子面もそれぞれ配向していることを明らかにした。

図10は(100)反射及び(001)反射のロックアップカーブである。 $q = 0 \text{ deg.}$ が q_y 方向に相当する(100)反射のロックアップカーブより、掃引方向に対して高分子主鎖が半値幅13度の配向分布を持っていることを確認した。ラビング膜上に配向させた液晶性高分子の配向分布は70度近くあることを考えると、この13度という配向分布は非常に狭く、摩擦転写法によって高度に分子配向した高分子配向膜が得られることがわかった。一方 $q = 0 \text{ deg.}$ が q_x 方向に相当する(001)反射のロックアップカーブは非常にユニークな分布を示した。この双晶のような配向分布はDOPPV主鎖のパッキング様式に起因しており、主鎖ユニットがその繰返し周期の半分だけずれてパッキングしていることが示唆された。

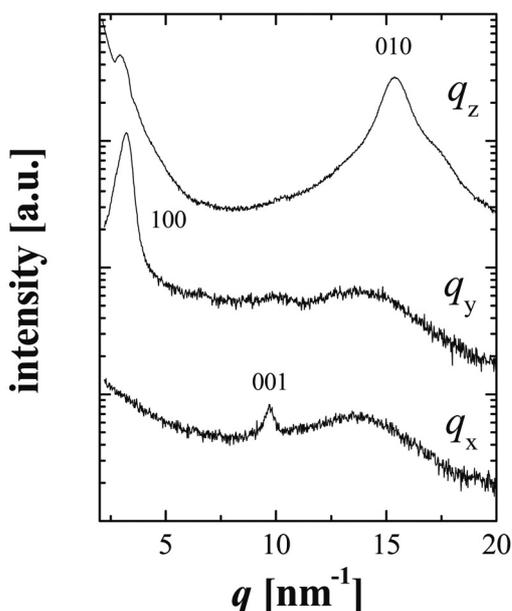


図9 DOPPV摩擦転写膜のGIWAXDプロファイル

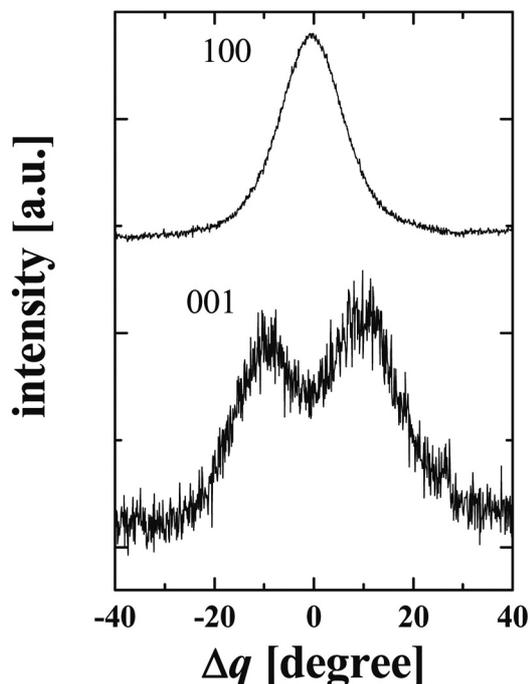


図10 DOPPV摩擦転写膜の(100)反射及び(001)反射のロックアップカーブ

本研究の結果から、SPring-8の高輝度X線を利用したGIWAXD測定が高分子超薄膜の構造評価に極めて有用であることが確認できた。

(5) 高分子薄膜に対するGISAXS及び微小角入射小角・広角X線散乱 (GISWAXS) 法の構築^[7,8]

ナノ～メソスケールで構造物制御された機能性薄膜材料を開発するためには、薄膜の静的構造特性のみならず製膜過程や種々の外部条件下における動的構造特性を解明する必要があり、そのための評価・解析法の開発は重要なテーマである。佐々木・増永・奥田・高原・高田らは、BL40B2にて高分子薄膜に対する*in-situ* GISAXS及びGISWAXS実験法の確立に取り組んだ。図11は、310Kから段階的に加熱して熱処理を行う間に*in-situ*測定した、HDPE薄膜(膜厚:約400nm)のGISWAXSプロファイルである。Siウエハー上で溶融・等温結晶化したHDPE薄膜における、分子及びラメラ晶の配向性とラメラ積層構造周期の熱処理温度依存性を評価することに成功した。今後、GISAXS法及びGISWAXS法をキネティクス研究へ展開する予定で、試験研究をすでに始めている。

4. 研究会活動の今後の方向性

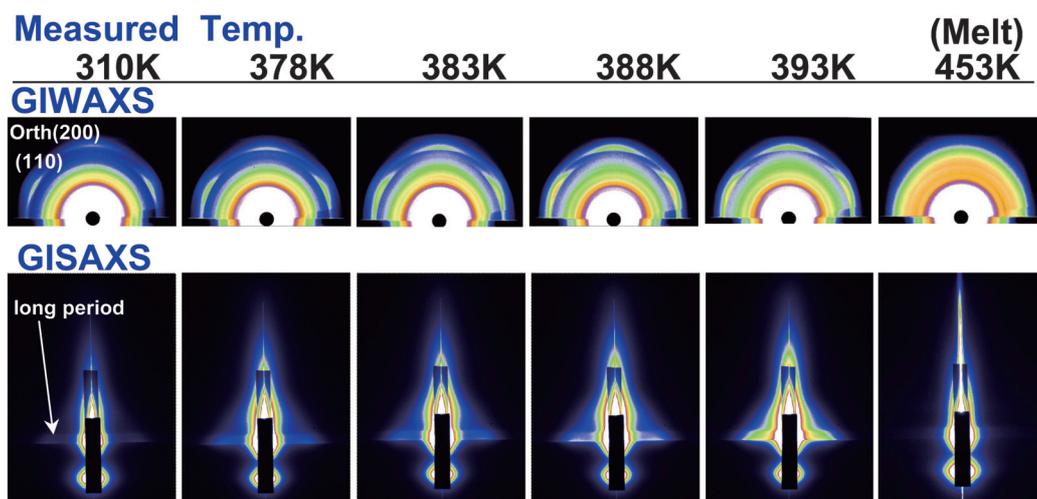


図11 310Kからの段階的熱処理過程における高密度ポリエチレン薄膜（膜厚：約400nm）の *in-situ* GISWAXSプロファイル

前述のように、本研究会は発足以来活発な活動を行っている。放射光利用研究は、高分子最先端科学と高分子産業に有用であるが、現状では既存の装置と制限されたマシンタイムで、高分子材料に特化した実験の実施及び実験法の構築は容易ではない。新規高分子材料の開発には、放射光を利用した新しい構造物性研究の流れを作り出す必要があると思われる。SPRING-8において、有機・高分子薄膜及び表面の動的構造、ナノ～サブミクロンスケールそして極小・局所（表面・界面）領域に対する計測技術の向上、高分子構造物性研究の活性化、そして、産学連合による放射光の有効利用を促進するために、本研究会は目的意識を持って活動を展開していく予定である。

謝辞

本紹介記事にデータをご提供頂いた、現デンソー(株)岡本泰志博士、九州工業大学 永松秀一博士に深く感謝します。

参考文献

- [1] H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama : *Macromolecules*, **36** (16),(2003) 5905-5907.
- [2] H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara and T. Kajiyama : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29** (1), (2004) 251-254.
- [3] K. Honda, M. Morita, H. Otsuka and A. Takahara : *Macromolecules*, **38** (2005) 5699.

- [4] K. Honda, H. Yakabe, T. Koga, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka and A. Takahara : *Chem. Lett.*, **37**(2005)1024-1025.
- [5] 岡本泰志、泉 隆夫、青木孝司、加藤和生、田中敬二、佐々木園、高原 淳、梶山千里 : *日本接着学会誌*, **43** (7) (2007) 279-284.
- [6] S. Nagamatsu, M. Misaki, M. Chikamatsu, T. Kimura, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki and K. Yase : *J. Phys. Chem. B* **111**(17), (2007) 4349-4354.
- [7] S. Sasaki, H. Masunaga, H. Tajiri, K. Inoue, H. Okuda, H. Noma, K. Honda, A. Takahara and M. Takata : *J. Appl. Cryst.*, **40** (2007) s642-s644.
- [8] S. Sasaki, H. Masunaga, H. Tajiri, H. Okuda, K. Inoue, A. Takahara and M. Takata : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**(1), (2007) 193-197.

高原 淳 *TAKAHARA Atsushi*

九州大学 先導物質化学研究所
〒819-0395 福岡市西区元岡744
TEL : 092-802-2517 FAX : 092-802-2518
e-mail : takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

佐々木 園 *SASAKI Sono*

(財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-0833 FAX : 0791-58-1873
e-mail : sono@spring8.or.jp

「固体分光」研究会活動報告

名古屋大学大学院 工学研究科
曾田 一雄

1. 活動方針

「固体分光」研究会は、それ以前に活動していた3つのサブグループ「固体電子物性」、「赤外物性」および「コヒーレント軟X線」のメンバーを中心に2006年度に新たに発足いたしました。

本研究会では、SPring-8としては比較的低エネルギー領域に属する赤外から真空紫外線・軟X線を経て硬X線までの高輝度光を利用した、新しく先端的な固体分光分野を開拓することを目的としています。特に、赤外から硬X線までの広い範囲の光子エネルギーを利用する研究及び自由電子レーザー利用とは異なったコヒーレンスを積極的に利用した研究を押し進めようとしています。また一方で、開発した新しい固体分光法を用いたナノ次元からの物性評価を通じて、情報・磁性・電子デバイスなどの新しい機能性材料の創製を推進することも目指しています。

前身の「固体電子物性」サブグループは、高エネルギー光電子分光の有用性にいち早く気づいて、その高分解能化に努めてこられた菅 滋正 大阪大学教授をリーダーとしてSPring-8光源の完成当初から先行ビームラインの一つ、高分解能軟X線固体分光ビームラインBL25SUとその実験ステーション、「高分解能光電子分光」、「内殻吸収磁気円二色性」、「二次元光電子分光」を立ち上げ、世界をリードする研究成果を排出してきました^[1]。現在、前述の実験ステーションに「光電子顕微鏡」ステーションを加えた4つの実験ステーションが常駐し、課題採択を得難い人気のビームラインとなっています。

「赤外物性」サブグループでは、放射光光源の高輝度性に着目し、赤外領域における放射光利用を推進されてきた難波 孝夫 神戸大学教授の下、高エネルギー光源に世界に先駆けて赤外物性ビームラインBL43IRと「赤外顕微分光」や「磁気光学分光」などの実験ステーションを整備し、順調に研究成果を上げてきました。放射光を用いた赤外顕微分光は、その有用性が認められ、世界の放射光施設へ広がっ

ています^[2]。

「コヒーレント軟X線」サブグループでは、実際のビームラインの建設までには至っていませんが、宮原 恒昱 首都大学東京教授を代表としてSPring-8にある30m長直線部を利用して長尺の真空紫外線・軟X線アンジュレータを光源としたビームラインの建設とその非常に高いコヒーレンス性の利用を目指していました。

これらのサブグループでは、いずれにしても、“高”エネルギー放射光光源のもつ“低”光子エネルギー領域におけるポテンシャルの高さに着目し、SPring-8内部スタッフと外部ユーザーが一丸となって整備することでその性能を最大限引き出そうとしてきました。

本研究会では、これまでのサブグループの開拓精神を引き継ぎ、硬X線利用を主体とした“構造解析”とは異なった先端放射光固体分光技術とその応用を拓こうと活動しています。

2. 活動状況

2-1. 研究会活動

2006年度には、「固体分光研究会（第1回ミーティング）」（2006年10月開催）、「SPring-8 BL43IRの現状と今後の利用研究」（2006年12月開催）、「SPring-8の高エネルギー固体分光とその将来」（2007年2月開催）と題する3つの会合を開催しました。第1回研究会では、主として固体光電子分光分野の現状と課題をまとめ、今後の「固体分光」研究会の活動方針を検討しました。その後、第2回研究会で赤外分光分野の現状と将来計画について検討し、第3回研究会では、高エネルギー分光分野の将来と最近発振に成功したX線自由電子レーザーの利用研究について検討しました。

固体分光研究会が関係する中心的な共用ビームラインBL25SU及びBL43IRは、ともにユニークなビームラインであり、建設チームによって精力的に整備

されるにしたがって、その有用性が認められ、ユーザーの裾野も拡がりつつあります。

特に、軟X線固体分光ビームラインBL25SUでは、図1に見るように、ナノテク支援や産業利用支援の重点推進に伴い、産業利用に関連した内殻吸収磁気円二色性分光(MCD)分野の課題が大きく増加しました。これは、MCD技術の有効性に対する認識の高まりとともに、重点的にMCD測定装置を高度化し、汎用性を高めた成果の一つです。また、赤外分光ビームラインBL431Rでも、建設グループを中心とした利用から、放射光の高輝度性を活かした赤外顕微分光の有用性が認識され、建設グループ以外のユーザーによる顕微分光装置を利用した課題が着実に増えています。

このような利用の拡大によって、これまでに開発された先端分光技術を汎用的に利用できる装置の必要性も生じてきましたが、申請数の増加のために優れた課題でも採択され難いという弊害も生じ始めたと言われました。そこで研究会では、“低”エネルギー・ビームラインのさらなる充実が必要と考え、そのための独自の資金調達や今後の活動についても検討しているところです。

これまでの研究会で、たとえば、高圧などの特殊環境を必要としない、汎用赤外顕微鏡を設けた「汎用赤外顕微分光」実験ステーションの増設や他の既存の軟X線ビームラインにおける固体分光分野利用

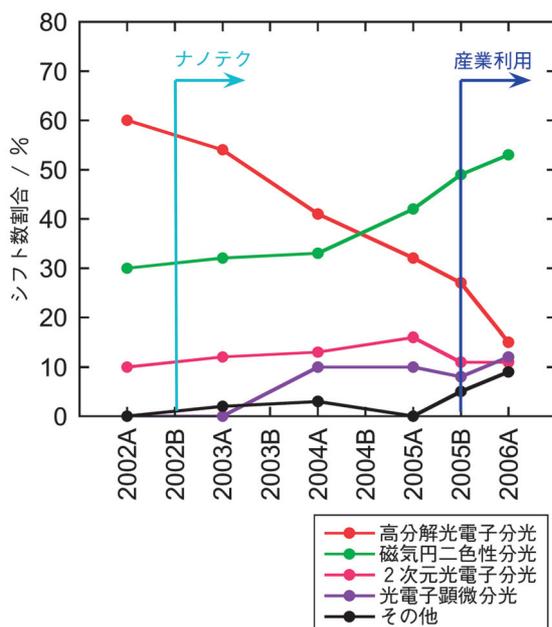


図1 BL25SUにおける分野別採択課題シフト数の推移

の可能性について提案がありました。一方、固体分光分野に関する科学研究費補助金特定領域研究への応募について提案があり、研究会メンバーも参加することになりました。また、新たなビームラインの建設が難しい状況の下、BL25SUに見られるような特定分野によるビームタイムの寡占については、課題選定において分野間のバランスにも配慮するよう要望書を課題選定委員会宛に提出し、施設側と一体となって問題解決に努めています。

これまでの研究成果やビームラインの整備状況についてその一端を次節で紹介しますが、これらの他にも光電子顕微鏡や赤外顕微鏡による微小領域観察やイメージング、種々の時分割測定など、新しい分光手法による研究も提案されています。今後も、“低”エネルギー分光分野が“高”エネルギー光源を支える大きな柱の一つとして発展するよう、固体分光研究会は積極的に活動したいと考えます。

2-2. 最近の研究から

まず、ビームラインBL25SUの3つの先行実験ステーションで得られた最近の研究例を簡単に紹介し、ビームラインの実験装置の現状を見ましょう。詳しい内容は、原著論文や他の解説を参照してください。

ビームラインBL25SUでは、その高安定性、高輝度性、高分解能性により、特に、バルク敏感高分解能軟X線光電子分光の分野においては、世界をリードしてきました。

図2に最近可能となった軟X線角度分解光電子分光法を用いて大阪大学の矢野 正雄 氏が報告したCeRu₂Ge₂の3次元フェルミ面形状^[3,4]を示します。この物質は、強相関物質と呼ばれ、Ceの4f電子状態をほぼ1個の電子が占有してCeサイトに局在したように振る舞うため、8 K以下の低温で強磁性を示します。この強磁性相におけるフェルミ面は従来のドハース・ファンアルフェン効果を用いた手法で知られていましたが、20Kにおける常磁性相については本手法で初めて実験的に明らかになったものです。その結果、常磁性相では4f電子状態がわずかにフェルミ面の形成に寄与していることが分かりました。

ご存知のように、材料の多くの性質(電氣的、磁氣的、光学的、機械的特性など)は、フェルミ準位付近の電子状態によって決定され、フェルミ面形状を調べることは、材料機能の発現機構を理解し、制御するのに役立ちます。従来の光電子分光法が試料

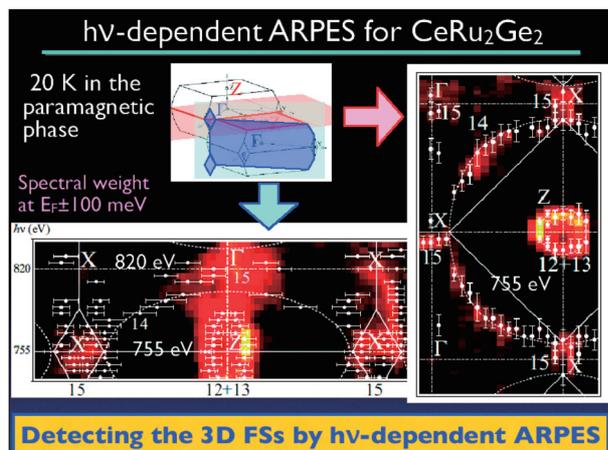


図2 軟X線角度分解光電子分光法によるCeRu₂Ge₂の3次元フェルミ面形状の直接観察(関山明氏提供)

図中央上にCeRu₂Ge₂のブリルアンゾーンが示されている。光電子の励起光子エネルギー $h\nu$ を755eVに固定して光電子の放出角度分布を測定することによってブリルアンゾーンの赤色で示された面におけるフェルミ面の断面が図右のように求められる。一方、青色で示した面でのフェルミ面形状は図の左下のようなになる。試料表面に垂直方向の波数ベクトル(図の縦軸)は励起光子エネルギーを変化させることで変えることができる。

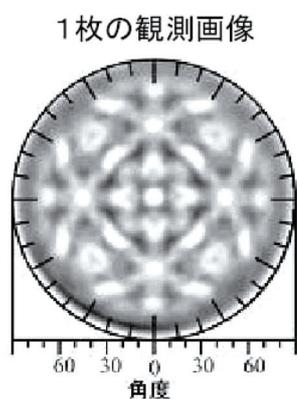
表面の状態に敏感であったのに対し、軟X線光電子分光では、表面の影響を小さくして試料内部(バルク)の電子構造を調べることができます。たとえば、Fe基ホイスラー合金系熱電材料への応用例として文献^[5,6]をご覧ください。この系では、電子構造が試料表面と内部では大きく異なっており、安定で高分解能であるBL25SUの軟X線光電子分光を用い

て初めて熱電特性と電子構造の関係が明らかになりました。

図2で紹介している光電子放出の角度分布を測定する角度分解モードでは、さらに、エネルギー分散(材料内電子の運動量(波数ベクトル)とエネルギーとの関係)を直接観測することが可能です。特に、軟X線光電子分光では、その大きな検出表面深さ(高いバルク敏感性)から、光電子を励起する光子エネルギー $h\nu$ を変えることによって試料表面に垂直な方向の分散関係も明らかにでき、図2に示すように、フェルミ面を3次元的に可視化できるようになりました。ドハース・ファンアルフェン測定では、フェルミ面の断面形状が明らかにできますが、その断面が波数空間のどの位置にあるかはわかりません。角度分解光電子分光では対照的に3次元的に波数を決定できます。これも軟X線光電子分光法の利点です。

しかし、今回のフェルミ面観察では、割り振られたビームタイム(測定時間)の間に必要な測定強度を得るため、エネルギーと角度の分解能を犠牲にしています。装置の改良やビームタイムの配分法の改善だけでなく、新しい軟X線ビームラインの建設が望まれる理由の一つです。

「2次元光電子分光」実験ステーションでも、「高分解能光電子分光」実験ステーション同様、2次元表示型光電子分析装置を用いた原子配列の観察において世界に先駆けた成果を生み出しつつあります。2次元表示型光電子分析装置は、大門寛奈良先端科学技術大学院大学教授が長年開発を続けてき



新理論

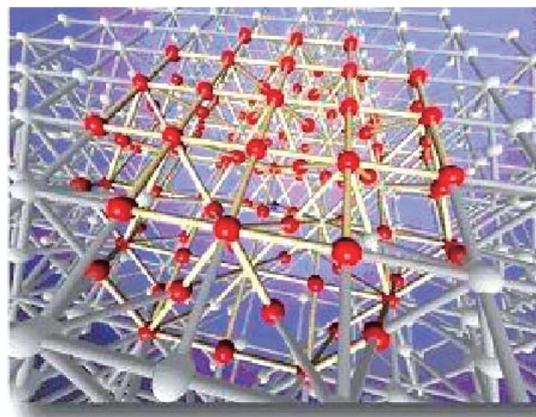


図3 オージェ電子ホログラムによるCu単結晶表面の3次元原子配列の可視化(松下智裕氏提供)。開発した新しい理論を用いると、1枚の観測画像(左)から3次元原子配列(右)を求めることができる。この例では102個のCu原子が再現できた。

た装置で、図3の左に示すように、試料から放出される光電子あるいはオージェ電子の角度分布を2次元イメージとして一度に観測することができます。

これまでも、左・右円偏光励起の2枚の画像から表面原子配列を立体視できることが報告されています^[7,8]が、ここに紹介する例は、高輝度光科学研究センターの松下 智裕 博士らが最近開発したアルゴリズムによって1枚の2次元画像からCu単結晶の表面近傍における原子配列を再構築(図3右)したものです^[9,10]。従来の方法では、フーリエ変換を用いるため、原子配列を可視化するのに電子の運動エネルギーを変えた複数の画像が必要でしたが、今回開発された新しい方法によると、BL25SUの2次元表示型光電子分析装置によって0.1秒で得られる画像1枚から原子配列が可視化でき、将来、触媒反応などで、触媒表面上における原子の動きを追うことができる画期的な手法となると期待されます。

「内殻磁気円二色性」実験ステーションでは、高輝度光科学研究センターの中村 哲也 博士らが開発した電磁石MCD測定システムが加わることによってその高度化と汎用性が向上し、応用上重要な成果を得ています。ビームラインBL25SUでは、光源にツイン・ヘリカル・アンジュレーターという新しいアイデアを採用しています。これによって、試料に入射する円偏光軟X線の回転向きを10Hzあるいは1Hzの繰り返しで反転することができます。磁気円二色性分光では、図4の下図に示すように、円偏光度の相違による軟X線吸収強度の違いから試料を構成する原子種毎に磁化を評価できます。電磁石MCD測定システムでは、磁場を変化させた測定が可能であり、保持力の評価もできます。

ここに紹介する結果は、今田 真 大阪大学准教授らが報告したFePt薄膜の垂直磁化に関するものです^[11]。垂直磁化材料は、次世代磁気記録媒体として原子レベルで高密度に情報を記録できるとされ、磁気異方性が高く安定なFePt規則合金は、垂直磁化記録材料の有力候補として期待されています。今回の報告では、室温で垂直磁化が保持される限界のFePt薄膜厚さが図4の上図に示すような3原子層の厚さであることが分かりました。これは、次世代記録デバイスを開発する上で貴重な情報です。

今回の測定で用いられた試料は、(FePt)_n薄膜(膜厚n = 1 ~ 10)であり、MgO(001)単結晶基板上に成長させた40nm厚さのPt(001)の上にFeとPtを交互に1層ずつ積層させ、さらに保護膜として厚さ

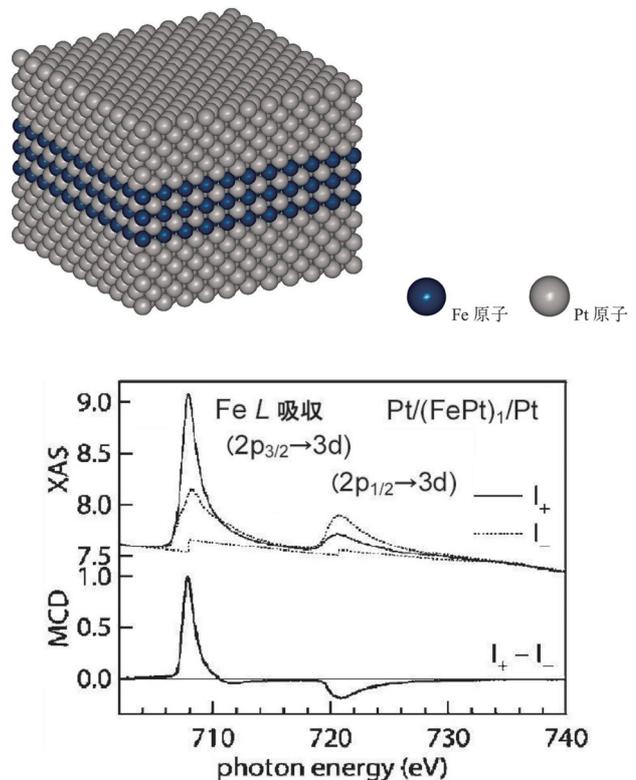


図4 厚さ3原子層($n = 3$)の $(\text{FePt})_n$ 薄膜試料のモデル図(上)と厚さ1原子層($n = 1$)の $(\text{FePt})_n$ 薄膜のFe L吸収端における軟X線吸収スペクトル(XAS)と磁気円二色性スペクトル(MCD)(下)(今田 真 氏提供) 測定温度は、この薄膜が強磁性相にある20Kである。円偏光した軟X線の吸収を測定すると、円偏光のスピンの(電場の回転方向を示す)と磁化の向きとが平行あるいは反平行の場合、 I_+ あるいは I_- となり、 I_+ 内殻吸収端で相違、つまり、磁気円二色性($I_+ - I_-$)を示す。この積分強度から構成原子種ごとに磁化が評価できる。

1nmのPt(001)薄膜で覆って作製されています。このように多くのPt原子の中に埋もれたFe原子の磁化情報を原子レベルで精度よく測定できるのは、BL25SUビームラインシステムの新しいアイデアと高い安定性のおかげです。特に、信号の差分をとるため、システムの安定性は非常に重要です。

最後に、赤外分光ビームラインBL43IRにおける最近の顕微分光への取り組みについて研究会報告から紹介しましょう。

放射光を用いた赤外顕微分光の利点は、光源の高輝度性に由来しています。波長10 μm より短い(波数1000 cm^{-1} あるいは光子エネルギー $h\nu \sim 0.1\text{eV}$ より

高い)領域では、市販の装置を用いて空間分解能50 μm 程度で分光測定や特定の吸収帯を用いた2次元分布画像が簡単に取得できます。しかし、波長がこれより長い領域や波長程度の空間分解能における測定には高輝度の放射光源が必要となり、微小試料の測定とともに、測定対象が数 μm から数10 μm で不均一に分布する場合には、赤外顕微分光とその2次元マッピングが有用となります。その具体的な研究例は文献[2]をご覧ください。

このような利点の下、現在の「赤外顕微分光」実験ステーションでは、反射・透過配置の通常の赤外分光手法を用いて測定が行われていますが、さらに赤外放射光の高輝度性を活かすため、高輝度光科学研究センター 池本 有佳 博士らは、赤外近接場分光装置を組み上げ、予備実験を行っています。この装置では、原子間力顕微鏡のカンチレバーに小さな窓を設け、これに赤外放射光を集光することで窓から洩れ出た近接赤外場を作り、その反射を測定します。回折限界以下の空間分解能で2次元イメージングが可能となると期待されます。

3. おわりに

「固体分光」研究会では、SPring-8が持つ高輝度性・広いエネルギー領域・コヒーレンスを最大限に利用した先端固体分光研究とこれを利用した物性評価・機能性材料創製について科学的・技術的検討を行い、これらの課題の実現に向けて活動しています。具体的に当研究会の念頭にあるビームラインは、現存のものとしては主として高分解能軟X線アンジュレータ・ビームラインBL25SUおよび赤外分光ビームラインBL431Rであり、新規のものとしては真空紫外線・軟X線長尺アンジュレータ・ビームラインです。測定手法としては、主として光電子分光、光電子回折、軟X線分光、赤外(顕微)分光、光電子顕微鏡を対象としています。

これらは、他の研究会とも大きな重なりがあり、これまでも増して多くの分野の方々と交流を深めていきたいと考えます。この拙文が皆様の興味を引き、研究会への積極的なご参加とともに、“低”エネルギー分光ビームラインの増強にご協力・ご理解をいただければと存じます。

最後になりましたが、拙文をまとめるに当たり、分子科学研究所 木村 真一 氏、神戸大学 岡村 英一 氏、大阪大学 今田 真 氏並びに関山 明 氏、高

輝度光科学研究センター 松下 智裕 氏並びに室 隆桂之 氏にご協力を頂きました。ここに心から感謝いたします。

参考文献

- [1] SPring-8利用者情報 **10**(2005)384とそこにある文献を参照してください。
- [2] 木村 真一、池本 夕佳、「放射光赤外顕微分光とイメージング」、放射光 **18**(2005)290.
- [3] 関山 明、矢野 正雄、今田 真、菅 滋正、室 隆桂之、「軟X線角度分解光電子分光による物質の3次元電子構造の解明」、SPring-8利用者情報 **12**(2007)180.
- [4] M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki and S. Suga : “ Three-Dimensional Bulk Fermiology of CeRu₂Ge₂ in the Paramagnetic Phase by Soft X-Ray *hν*-Dependent (700-860eV) ARPES ”, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 036405.
- [5] 曾田 一雄、八木 伸也 : 「機能材料開発に使われる放射光」、日本工業出版「光アライアンス」第16巻第12号(2005)1。
- [6] K. Soda, H. Murayama, K. Shimba, S. Yagi, J. Yuhara, T. Takeuchi, U. Mizutani, H. Sumi, M. Kato, Y. Nishino, A. Sekiyama, S. Suga, T. Matsushita and Y. Saitoh : “ High-resolution soft x-ray photoelectron study of density of states and thermoelectric properties of the Heusler-type alloys (Fe_{2/3}V_{1/3})_{100-y}Al_y ”, Phys. Rev. **B71** (2005) 245112.
- [7] 松井 文彦、加藤 有香子、郭 方准、松下 智裕、大門 寛 : 「円偏光二次元光電子分光による原子構造の立体写真撮影」、表面科学**26**(2005) 746.
- [8] H. Daimon : “ Stereoscopic Microscopy of Atomic Arrangement by Circularly Polarized-Light Photoelectron Diffraction ”, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2034.
- [9] SPring-8ホームページ、リサーチハイライト「ナノの世界を電子ホログラムで覗く - 触媒反応などの表面での反応現象の可視化に向けた新技術の開発 - 」 http://www.spring8.or.jp/ja/current_result/press_release/2007/070313 .
- [10] T. Matsushita, F. Z. Guo, F. Matsui, Y. Kato and H.

Daimon :“ Three-dimensional atomic-arrangement reconstruction from an Auger-electron hologram ”, Phys. Rev. B**75** (2007) 085419.

[11] S. Imada, A. Yamasaki and S. Suga :“ Perpendicular magnetization of $L1_0$ -ordered FePt films in the thinnest limit ”, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 132507.

曾田 一雄 *SODA Kazuo*

名古屋大学大学院 工学研究科

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-4683 FAX : 052-789-5155

e-mail : j45880a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp

最近のSPring-8 関係功績の受賞

平成19年度「文部科学大臣表彰・科学技術賞（開発部門）」を独立行政法人理化学研究所 石川哲也放射光科学総合研究センター長が受賞

文部科学省では、科学技術に関する研究開発、理解増進等において顕著な成果を収めた者について、その功績を讃えることにより、科学技術に携わる者の意欲の向上を図り、もって我が国の科学技術水準の向上に寄与することを目的とする科学技術分野の文部科学大臣表彰を定めている。開発部門は、我が国の社会経済、国民生活の発展向上等に寄与し、実際に利活用されている画期的な研究開発若しくは発明を行った研究者に対して贈られる賞である。

受賞者紹介

石川 哲也 独立行政法人理化学研究所 播磨研究所
放射光科学総合研究センター長

功績名：大型放射光X線光学系の開発

石川氏は、世界一の第3世代放射光源であるSPring-8の建設以前には未開発であった数々のビームライン技術を実用化した。この技術が世界標準となった今では、世界中の放射光施設のユーザーがその恩恵を受けている。このような「大型放射光X線光学系の開発」への功績が高く評価され、今回の受賞となった。

授賞式は4月17日に東京虎ノ門パストラルにおいて行われた。

「本多記念研究奨励賞」を財団法人高輝度光科学研究センター 中村哲也主幹研究員が受賞

本多記念研究奨励賞は、わが国の金属・磁性研究の礎を築かれた、本多光太郎博士の学徳を顕彰するために設立された財団法人本多記念会が設けている賞で、金属に関連する研究で優れた業績を上げた若手研究者を対象として贈られる賞である。

受賞者紹介

中村 哲也 財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 主幹研究員

功績名：放射光を用いた新しい磁気測定に関する研究

磁性体は身の回りのさまざまな場面に役立っていますが、その磁性体の構成元素に円偏光をあてると、円偏光の回転方向と磁化の方向に応じて光の吸収強度に差が現れる。この磁気円二色性現象は、SPring-8のような高輝度放射光施設における物質研究の有力な手法になっている。中村氏はSPring-8において、サンプルの温度が可変で、磁界も1.9テスラまで連続的に変化させることができる装置を開発し、多くの興味深い磁性体の研究を行ってきた。また、磁気円二色性のみならず放射光を用いた他の手法による磁性研究も推進している。これらの功績が大きく評価され、今回の受賞となった。

授賞式は5月11日（金）に東京神田の学士会館において行われた。

「アレキサンダー・フォン・フンボルト研究賞」を愛媛大学 入船徹男 地球深部ダイナミクス研究センター長が受賞

アレキサンダー・フォン・フンボルト研究賞は、ドイツのフンボルト財団によって1972年に創設された賞であり、文系・理系を問わず、幅広い研究分野において国際的に優れた研究業績をあげた研究者に対して贈られる賞である。

受賞者紹介

入船 徹男 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター長

この賞は受賞者のこれまでの研究業績全体に対して授与されるもので、これまで入船氏が行ってきた

- (1) マントルと海洋プレート物質の高温高压相転移
- (2) SPring-8や超高压装置を用いた地球深部物質の性質の解明
- (3) 超高硬度ナノダイヤモンド（HIME-DIA）の合成と応用

などの研究成果が総合的に評価されたものである。

授賞式は2008年4月にドイツにおいて行われる予定である。

「平成18年度高分子学会賞」を京都大学化学研究所 金谷利治教授、名古屋大学大学院工学研究科 松下 裕秀教授が受賞

高分子学会賞は高分子科学、技術（工学、工業化技術を含む）に関する独創的かつ優れた業績を挙げた研究者に対して贈られる賞である。

受賞者紹介

金谷 利治 京都大学 化学研究所 教授

功績名：高分子結晶化と高次構造形成機構の精密解析と制御

高分子材料は金属材料、セラミック材料とならび我々の生活に必要な不可欠な材料である。高分子は結晶性高分子と非晶性高分子に大別されるが、ともに材料としてそれぞれの特性があり重要である。結晶性高分子の場合は結晶の構造およびその高次構造が物性に大きく影響を及ぼすことが知られているが、非晶性高分子においても、透明性の制御などでは非晶中の構造が大きな問題となる。これらの高分子材料の構造を制御し、高性能・高機能材料の創製はこれまでも求められてきたが、結晶性高分子と非晶性高分子の研究の流れはあまり交わることがなかった。

金谷氏は、中性子や放射光の高輝度X線を利用して、高分子結晶化過程の研究を行うと同時に、非晶構造やガラス転移の問題について同時に研究を進めてきた。その結果、非晶高分子にもある種の構造が存在することを示すと同時に、結晶化過程においても結晶核生成以前において非晶構造中に構造形成があり、それが最終的な高次構造を大きく支配していることを見出した。これは、「中間相」を経由する新たな結晶化機構研究領域の開拓につながり、今後の高分子結晶化研究の方向性を示す先駆的な仕事となった。これらの功績が大きく評価され、今回の受賞となった。

（高分子学会誌「高分子」 56巻5月号（平成19年5月発行）より一部転載）

受賞者紹介

松下 裕秀 名古屋大学 大学院工学研究科 教授

功績名：複合高分子の精密分子設計と階層的多相構造制御

複合高分子は、高度情報化社会で必要とされる高機能物質への要求の一端を背負っており、ブロック共重合体は担い手の一つである。ブロック共重合体とその凝集状態で示す周期的な自己組織化構造については、半世紀近い研究の歴史があり、機能材料への応用も試みられて久しい。

松下氏は、分子構造の明確な試料を用いて複合系高分子が分子の凝集状態で示す多相構

造に関する先端的な研究を展開し、アルキメデスパターンなど多くの階層的新規モルホロジーの構築に成功することで、国際的にも注目される大きな功績を挙げ、例えばChemical & Engineering News誌 Vol.85(21)にも紹介されている。その研究の特徴は、研究目的にかなった試料の分子設計から調製・分子特性評価、多相構造制御まですべてを通して自らの手で完遂させたことにあり、世界的にもあまり類を見ない。同氏が研究遂行上で最重要視した点は、異種高分子間のトポロジカルな結合性と、その空間的拘束が生み出す階層的な凝集構造特性との関連である。そして、アニオン重合技術を基盤として、種々特色のある単分散ポリマー・コポリマーの精密合成・分離に成功し、それらが凝集状態で作るミクロ相分離構造を綿密に調べた。構造解析においては、常に顕微鏡による実空間の観察と、大型放射光のX線散乱や中性子散乱等の散乱法を相補的に用いて新規な階層的凝集構造の確固たる証拠を示した。これらの功績が大きく評価され、今回の受賞となった。

(高分子学会誌「高分子」 56巻5月号(平成19年5月発行)より一部転載)

SPring-8供用10周年について

独立行政法人理化学研究所
財団法人高輝度光科学研究センター

平成19年10月でSPring-8は供用開始から10年となります。これまでSPring-8を我が国の代表的放射光施設の一つとして運営してこられたのも皆様のおかげでございます。

この記念すべき年にあたり、SPring-8では記念行事を実施します。平成19年10月20日に、これまでのSPring-8の活動のご報告と、これからの展開を紹介する記念シンポジウムを播磨科学公園都市で開催することを計画しています。

詳細は後日公表いたします。



10周年記念ロゴマーク

第4回産業利用報告会のご案内

1. 開催期間：平成19年9月11日～12日
2. 開催場所：総評会館（東京都千代田区神田駿河台3-2-11）
3. 主催者：(財)高輝度光科学研究センター（JASRI）
産業用専用ビームライン建設利用共同体(SUNBEAM CONSORTIUM)
(財)ひょうご科学技術協会（HSTA）
共催：SPring-8利用推進協議会
4. 趣旨：(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)は産業の振興への貢献を大切な使命と考え、共用ビームラインを用いて産業界ユーザーに積極的な支援を行っております。また、いくつかの専用ビームラインでも広範な産業利用が行われています。
今年もSPring-8における産業利用成果を紹介し、産業界ユーザー相互およびSPring-8スタッフとの交流を目的とする産業利用報告会を行います。特に、共用ビームラインを利用した報告は2006B期の戦略活用プログラムでの成果を中心に、広い分野での利用成果に関する報告会を予定しています。
本報告会は産業用専用ビームライン建設利用共同体、兵庫県、JASRIそれぞれの発表会（報告会）をジョイントして構成したもので、口頭発表・ポスター発表および合同懇親会を行います。最近の産業利用状況・成果を知るのに絶好の機会ですので奮ってご参加ください。
5. 問い合わせ先：(財)高輝度光科学研究センター
研究調整部 研究業務課 垣口、濱中
TEL：0791-58-0839 FAX：0791-58-0988

「SPring-8利用者情報」送付先登録票

“SPring-8 Information” SUBSCRIPTION REQUEST FORM

(財)高輝度光科学研究センター 利用業務部図書情報課 「SPring-8 利用者情報」事務局
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL: 0791-58-2797 FAX: 0791-58-2798

“SPring-8 Information” Secretariat, Library and Information Sec., User Administration Div.
Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198 JAPAN
TEL: +81-(0)791-58-2797 FAX: +81-(0)791-58-2798

いずれかを で囲んで下さい。 新規・変更・不要 (既に本誌がお手元に届いている場合は、新規の登録は不要です。)

Please check the appropriate box.

Add my name Change my subscription information Stop my subscription

フリガナ			
氏名 Name			
勤務先/所属機関 Affiliation	(旧勤務先) (Previous Affiliation)		
部署 Department/Division		役職 Job Title	
所在地 Address	〒		
TEL		FAX	
E-mail			

その他の方で送付を希望される方は、本票に必要事項を記入のうえ、図書情報課 (Fax: 0791-58-2798)までお送り下さい。

If you wish to subscribe to the "SPring-8 Information," please fill out and send this form to the Library and Information Section by fax at +81-791-58-2798.

本誌は、SPring-8の利用者の方々に役立つ様々な情報を提供していくことを目的としています。ご意見、ご要望等ございましたら、ご連絡ください。

The SPring-8 Information aims at providing useful information for SPring-8 users. If you have any comments or suggestions, please feel free to contact us.

上記の個人情報(名前、メールアドレス、連絡先等)は、SPring-8利用者情報誌発送以外の目的では利用いたしません。

We only use the personally identifiable information above (name and e-mail/postal addresses) to send you the "SPring-8 Information." We will not use the information for any other purposes.

ご意見/ご要望：
Comments and suggestions:

「裏表紙」、「談話室/ユーザ便り」募集について

「裏表紙」の写真・「談話室/ユーザ便り」に読者の皆様からの投稿をお待ちしております。特に「ぶらり散歩道」には播磨地方に関係した情報をお寄せ下さるようお願い致します。

「裏表紙」、「談話室/ユーザ便り」とも宛先は事務局まで

SPring-8 利用者情報 編集委員会

委員長	的場 徹	利用業務部
委員	坂尻佐和子	企画室
	辻本 繁樹	研究調整部
	平野 志津	利用業務部
	淡路 晃弘	広報室
	藤田 貴弘	加速器部門
	佐野 睦	ビームライン・技術部門
	岩本 裕之	利用研究促進部門
	廣沢 一郎	産業利用推進室
	八尾裕香子	施設管理部
	鳥山 喜章	安全管理室
	鳥海幸四郎	利用者懇談会 編集幹事(兵庫県立大学)
	森本 幸生	利用者懇談会 編集幹事(京都大学)
事務局	松本 亘	利用業務部
	山田 正人	利用業務部

SPring-8 利用者情報

Vol.12 No.4 JULY 2007

SPring-8 Information

発行日 平成19年(2007年)7月16日

編集 SPring-8 利用者情報編集委員会

発行所 財団法人 高輝度光科学研究センター
TEL 0791-58-0961 FAX 0791-58-0965

(禁無断転載)



朝もやの中で

(撮影 : 京都大学大学院 瀬戸秀紀氏)



財団法人 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都^{こうと}1-1-1
[広報室] TEL 0791-58-2785 FAX 0791-58-2786
[総務部] TEL 0791-58-0950 FAX 0791-58-0955
[利用業務部] TEL 0791-58-0961 FAX 0791-58-0965
e-mail : sp8jasri@spring8.or.jp
SPring-8 homepage : <http://www.spring8.or.jp/>