

# SPring-8

ISSN 1341-9668  
SPring-8 Document  
D2006-009

INFORMATION  
[利用者情報]

Vol.11 No.4 2006.7



  
JASRI

## SPring-8 Information

### 目次 CONTENTS

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

##### 第1期(2003A~2005B)パワーユーザー課題事後評価報告

Review of the First Batch of Power User Proposals

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

189

##### 第1期パワーユーザー活動報告(1)

光励起分子および光誘起現象の放射光構造解析、  
有機 - 無機複合化合物の精密構造解析

Synchrotron Radiation Structure Analyses of Photo-Excited Molecules and Photo-Induced  
Phenomena and Accurate Structure Analyses of Organic-Inorganic Hybrid Compounds

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
Graduate School of Material Science, University of Hyogo

鳥海 幸四郎  
TORIUMI Koshiro

191

##### 第1期パワーユーザー活動報告(2)

粉末結晶による精密構造物性の研究

Accurate Crystal Structure Physics Utilizing Powder Crystals

広島大学大学院 理学研究科  
Graduate School of Science, Hiroshima University

黒岩 芳弘  
KUROIWA Yoshihiro

202

##### 第1期パワーユーザー活動報告(3)

コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張に関わる実験的技術の整備及び開発

Development of Experimental Technique on the Expansion of the Field to Be Studied by Using  
Compton Scattering Method

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
Graduate School of Material Science, University of Hyogo

小泉 昭久  
KOIZUMI Akihisa

220

##### 第1期パワーユーザー活動報告(4)

核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた局所電子構造・振動状態の研究

Advancement of Nuclear Resonant Scattering Methods for the Studies of Local Electronic and Vibrational States

京都大学 原子炉実験所  
Kyoto University Research Reactor Institute

瀬戸 誠  
SETO Makoto

224

##### 第1期パワーユーザー活動報告(5)

地球深部物質の構造解析

Structural Analyses on the Materials in the Earth's Deep Interior

(独)海洋研究開発機構  
Japan Agency for Marine - Earth Science and Technology

巽 好幸  
TATSUMI Yoshiyuki

229

##### 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

233

##### 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

235

##### 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

237

#### 2 . 最近の研究から / FROM LATEST RESEARCH

##### 2002Aに採択され2004Bに終了した長期利用課題の研究紹介

Outline of Long-term Proposal (2002A-2004B)

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

245

##### 磁気コンプトンプロファイル測定による層状Mn酸化物の電子・軌道状態の研究

- 二次元再構成に焦点をあてて -

Study of Electronic and Orbital States in a Bilayer Manganite

- Focusing on Two - Dimensional Reconstruction of Magnetic Compton Profiles -

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
Graduate School of Material Science, University of Hyogo

小泉 昭久  
KOIZUMI Akihisa

245

ホタルの発光酵素（ルシフェラーゼ）の発光色制御機構の構造生物学的解明  
Structural Basis for the Color Control Mechanism in Firefly Luciferase

京都大学大学院 薬学研究科  
Kyoto University Graduate School of Pharmaceutical Sciences

中津 亨  
NAKATSU Toru  
加藤 博章  
KATO Hiroaki ..... 252

3 . 研究会等報告 / WORKSHOP AND COMMITTEE REPORT

第 9 回放射光装置技術国際会議（SRI 2006）報告  
The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2006)

(財)高輝度光科学研究センター 研究調整部  
Research Coordination Division, JASRI  
(財)高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
Beamline Division, JASRI

矢橋 牧名  
YABASHI Makina

備前 輝彦  
BIZEN Teruhiko

後藤 俊治  
GOTO Toshiharu

(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

小林 啓介  
KOBAYASHI Keisuke

鈴木 基寛  
SUZUKI Motohiro

(財)高輝度光科学研究センター 広報室  
Public Relations office, JASRI

(独)理化学研究所 播磨研究所  
Harima Institute, RIKEN

鈴木 昌世  
SUZUKI Masayo  
青柳 秀樹  
AOYAGI Hideki  
大橋 治彦  
OHASHI Haruhiko  
豊川 秀訓  
TOYOKAWA Hidenori  
鈴木 芳生  
SUZUKI Yoshio  
木村 滋  
KIMURA Shigeru  
大坂 恵一  
OSAKA Keiichi  
原 雅弘  
HARA Masahiro  
田中 義人  
TANAKA Yoshihito ..... 257

3 極ワークショップ報告  
The 10th SPring-8, ESRF, APS Workshop

(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

櫻井 吉晴  
SAKURAI Yoshiharu ..... 273

3 - Way X-ray Optics Workshop (XOW) の報告  
3 - Way X-ray Optics Workshop (XOW) IV

(財)高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
Beamline Division, JASRI

大橋 治彦  
OHASHI Haruhiko ..... 277

4 . 談話室・ユーザー便り / OPEN HOUSE・A LETTERS FROM SPring-8 USERS

SPring-8 利用者懇談会 - 研究会の活動始まる -

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
Graduate School of Material Science, University of Hyogo

坂井 信彦  
SAKAI Nobuhiko ..... 279

5 . 告知板 / ANNOUNCEMENT

最近のSPring-8 関係功績の受賞  
Award-winning Achievements on SPring-8

「SPring-8 利用者情報」送付先登録票 ..... 281

“SPring-8 Information” Subscription Request Form ..... 285

## 第1期 2003A ~ 2005B パワーユーザー課題事後評価報告

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用業務部

共用ビームラインの測定技術を熟知し、高度な研究成果が期待できる研究グループによる、先導的利用研究とビームライン整備および高度化、そして利用拡大をめざし2003年に設置されたパワーユーザー課題について、事後評価報告会（平成18年3月17日開催）を行いました。

事後評価手順は、各課題につき、予め提出されたパワーユーザー課題終了報告書を資料とし、代表者、もしくは副代表者による20分間の発表と10分間の質疑応答のあと、パワーユーザー選定委員会委員により次の審査項目に基づき評価を行いました。

- 1) 研究成果目標達成度
- 2) a) 科学技術的価値
- b) 科学技術的波及効果
- c) ユーザー開拓及び支援
- d) 測定技術開発
- e) 情報発信

以下にパワーユーザー選定委員会がとりまとめましたパワーユーザー5課題の評価結果を示します。各課題の研究内容につきましては、各実験責任者が執筆して「最近の研究から」に掲載しています。

対象となったのは第1期パワーユーザー課題の以下の5課題です。

- 「光励起分子および光誘起現象の放射光構造解析、有機 - 無機複合化合物の精密構造解析」  
BL02B1 代表者 鳥海幸四郎(兵庫県立大学)
- 「粉末結晶による精密構造物性の研究」  
BL02B2 代表者 黒岩芳弘(広島大学)
- 「コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張に関する実験的技術の整備及び開発」  
BL08W 代表者 小泉昭久(兵庫県立大学)
- 「核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた局所電子構造・振動状態の研究」  
BL09XU 代表者 瀬戸 誠(京都大学)
- 「地球深部物質の構造解析」  
BL10XU 代表者 巽 好幸  
(海洋研究開発機構)

[各課題評価結果]

「光励起分子および光誘起現象の放射光構造解析、有機 - 無機複合化合物の精密構造解析」  
BL02B1 代表者 鳥海幸四郎(兵庫県立大学)  
真空低温回折カメラの整備を行い、様々な測定法の工夫により低バックグラウンドで分子の光励起状態でのX線回折実験を行うことができるようにしたことで目標を十分に達成した。ただし、測定系の検出系の精度向上、試料ダメージの克服、装置のスループットについて、更なる検討を要する。論文数は多くはないが、質の高いオリジナル論文を輩出し、化学系ユーザーの利用拡大にも大きく貢献している。光励起下の構造解析という新しいサイエンスへの挑戦を行い、他のユーザーへの利用展開をしており、パワーユーザー課題としての役割を十分に果たした。

「粉末結晶による精密構造物性の研究」  
BL02B2 代表者 黒岩芳弘(広島大学)  
発表者 西堀英治(名古屋大学)  
「粉末結晶による精密構造物性」という新しい研究分野を開拓して、先導的で社会的にインパクトの高い研究成果を上げたことは高く評価できる。MEMによる構造解析により、物質の機能と構造の相関に関する高度な情報が得られるようになっており、粉末構造解析という古典的手法を精密構造物性の研究法へ変革させた成果は、多くの研究分野に波及効果を与えている。原著論文50報以上と論文の生産性は著しく高く、質も極めて優れている。また、潜在的なユーザーのSPring-8の誘導、サポート、さらには共同研究成果の創成といった、積極的でオープンなユーザー開拓がなされ、着実にパワーユーザー支援課題を増加させている。測定技術開発においても、測定用ソフトの整備のみならず、ガス吸着その場観測システムの開発や未知試料による粉末構造決定など、興味深い成果を挙げている。国際会議、国内会議への発表も多数であり、2件の学会賞、2件の論文賞、新聞報道など、広く情報発信にも貢献して



いる。総合的にどの面においても優れており、成果を目標としたパワーユーザーとして最も成功した例である。

「コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張に関わる実験的技術の整備及び開発」

BL08W 代表者 小泉昭久(兵庫県立大学)  
コンプトン散乱法を用いた研究は高エネルギーX線の物性研究への利用という点でSpring-8にとって科学技術的価値の高い研究である。その研究手法を、DAC導入による圧力下での測定を可能にし、磁気コンプトンプロファイル(MCP)の測定による磁性薄膜へ適用した点は評価できる。特に垂直磁気異方性と波動関数異方性の相関を観測する技術を開発した成果は価値が高い。一方、得られた情報の解釈が難しく他の研究手法に比べてコンプトン散乱の優位性が発揮できる対象を探索することが、科学技術的波及効果の広がりにつながるものと思われる。薄膜電子材料評価への展開はひとつの方向性であろう。ただ、本装置及び測定技術の他のユーザー利用への展開はやや不明確であり更なる努力を求めるものである。また測定技術開発については、Ni屈折レンズの早期の実用化が期待される。情報発信については論文数など、やや物足りない感がある。総合的には、パワーユーザー課題として概ね目標は達成されたと考えられるが、ユーザー拡大の更なる努力を必要とする。

「核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた局所電子構造・振動状態の研究」

BL09XU 代表者 瀬戸 誠(京都大学)  
研究目標については実験手法の基盤整備を行い、中高エネルギー領域における核共鳴散乱法の可能性を拡大した点で、また同位体の種類による電子、振動状態に関連する核共鳴散乱実験をYb同位体により成功した点で一応は達成されている。高エネルギー領域の核共鳴前方散乱の時間スペクトルを測定できるようにし、測定自由度を広げた点は、科学技術的価値は高い。また、波及効果として、超高压、パルス磁場印加、照射下などでの核共鳴散乱により、他分野への研究展開が可能である。ユーザー開拓については、非専門家の利用に向けての努力はなされているが、現時点では比較的限定されている。非弾性散乱実験が可能となったこともあり、今後の新規ユーザーの開拓が期待される。測定技術開発に

ついては、時間スペクトルの表示ソフト、ノイズ除去システム、新クライオスタットシステムの導入など新しい試みが行われている。発表論文数がやや少ないのが気になるが、増加の傾向にあるので、継続的、発展的な外部への成果発信を期待する。

「地球深部物質の構造解析」

BL10XU 代表者 巽 好幸

(海洋研究開発機構)

300万気圧2000KにおけるX線構造解析の開発目標を達成したことは高く評価できる。そして、地球科学における画期的な成果を得、Spring-8での特徴である高エネルギーX線を有効に利用した研究として、科学技術的価値が高い。また、鉄など他物質のX線回折実験への波及効果や、レーザー加熱システムの整備による地球科学以外の他分野での利用展開も期待できる。測定技術開発では世界最高の技術開発を達成しており、多くの学術的、社会的インパクトの高い論文を輩出し情報発信も十分に行われている。総合的に見て、極めて困難な技術開発に成功し、世界初の成果を多く輩出した点はきわめて高く評価できる。

〔第一期パワーユーザー課題総合評価〕

- 1) パワーユーザーのユーザー支援活動はJASRIに大きく貢献したことが確認された。
- 2) パワーユーザーの成果論文の発表数についてばらつきがあるが、装置・技術開発も含めて十分な成果をあげた。
- 3) パワーユーザー課題の成果として、BL02B1、BL02B2からと、BL09XUから、それぞれJSTのCREST型研究プロジェクトがスタートしたことは特筆に価する。

## 第1期パワーユーザー活動報告(1)

光励起分子および光誘起現象の放射光構造解析、  
有機 - 無機複合化合物の精密構造解析兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
鳥海 幸四郎

## (1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0888-PU0 (BL02B1)

## [課題名]

光励起分子および光誘起現象の放射光構造解析、  
有機 - 無機複合化合物の精密構造解析

## [実験責任者]

鳥海 幸四郎 (兵庫県立大学 (採択時は姫路  
工業大学))

## [実施シフト]

2003A0888- PU0	0シフト
2003B2888- PU1	51シフト
2004A3888- PU1	54シフト
2004B4888- PU1	48シフト
2005A5888- PU1	48シフト
2005B7001- PU1	42シフト

計243シフト

## [支援課題数]

2003A/ 0	2004 B / 4
2003B/ 4	2005 A / 3
2004A/ 2	2005 B / 2

## [BL調整来所件数]

2003A/ 0	2004 B / 3
2003B/ 2	2005 A / 0
2004A/ 2	2005 B / 3

## (2) 研究目標・目的

光励起構造解析用に開発した低温真空X線カメラの特徴を生かした次の3つのテーマについて、新たな研究分野の開拓と、低温真空X線カメラを使った実験の高度化およびユーザー支援の推進をめざした。

## 1) 光励起分子および光誘起反応活性種の単結晶構造解析の方法論の開発とその応用

物質に光を照射すると、物質中の原子や分子は光を吸収して電子励起され、化学反応、電子移動、

発光、物性変化等の種々の状態変化を起こす。これらは、植物の光合成反応、光触媒反応、光化学反応などを理解する上で重要な情報を提供する。これまでは、主として分光化学的手段でこれらの構造や電子状態が研究されてきた。しかし、これらの光化学反応や光誘起物性変化においては、電子状態の変化は分子・結晶構造の変化と連動して起こることが多く、化学反応や物性の制御・設計においては基底状態の分子構造や結晶構造のみならず、光励起に伴って起こる分子構造変化や光誘起反応活性種の構造を明らかにすることは重要と考えられる。

しかしながら、X線回折法を用いて結晶中の光励起分子の三次元構造を決定しようとする時、(1) 結晶中に生成する光励起分子の割合は高々数%程度と予想される、(2) 励起光は分子との相互作用が大きく、吸収極大波長の光は数ミクロン程度しか結晶中を透過しない、(3) 光照射に伴い結晶試料の温度が上昇し、光励起に伴う構造変化と温度上昇に伴う分子構造変化が重なってしまう、(4) 光励起に伴う構造変化が大きい場合には結晶格子が破壊される、などのことが予想され、通常の単結晶X線構造解析法ではきわめて困難と考えられる。これらの問題点を克服するためには、(a) 試料温度をできるだけ低温にして励起寿命を長くし、結晶中の励起分子濃度を高くする、(b) できるだけ高輝度なX線を用い、S/N比の高い高精度な反射強度測定を行う、(c) レーザー光照射に伴う結晶試料温度の上昇を防ぐ、(d) 光励起に伴う構造変化に対して、結晶格子が破壊されにくい結晶構造をもつ単結晶試料を作成する、などのことが必要である。ヘリウム温度領域でのX線回折実験では、真空断熱槽をもつクライオスタットタイプが通常用いられてきたが、X線窓材のベリリウムからのX線散乱によりS/N比の高い実験は

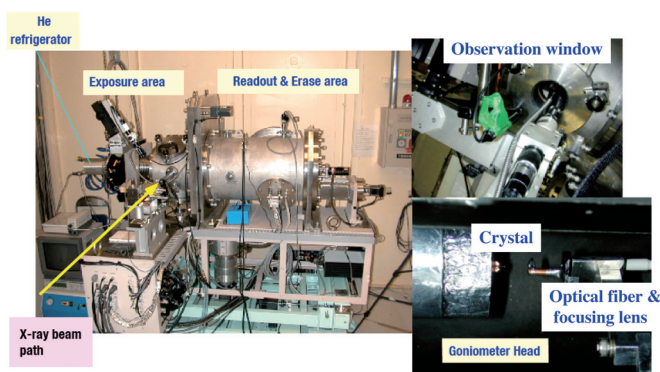


図1 低温真空X線カメラ

困難であった。このため、イメージングプレート検出器ごと真空断熱槽中に入れた低温真空X線カメラ（図1）を開発し、ヘリウム温度領域でもベリリウム窓や空気によるX線散乱の影響がない、S/N比の高い高精度な反射強度測定の実現に成功した。また、入射X線やX線検出器およびX線回折計の時間的・空間的なゆらぎに由来する反射強度測定上の系統誤差をできるだけ小さくするために、照射時と非照射時のX線回折像を1枚のIPフレーム上に繰り返し露光するIP多重露光法を開発し、高精度な反射強度測定を実現した。さらに、低温真空X線カメラをSpring-8のBL02B1ビームラインに設置して、高輝度X線の利用を可能にして、複核白金錯体の光励起構造解析などに成功した<sup>[1]</sup>。

光励起に伴う構造変化をX線回折法で研究する場合、パルスレーザーによる光励起（pump）とX線回折像の検出（probe）を時間軸で制御して反射強度を測定する時分割X線回折実験（Pump and probe stroboscopic experiment）が利用されることが多い。この方法では、照射に伴って生じる準安定状態、励起状態、固相反応中間体の生成などの可逆的な光励起過程についての構造解析が可能である。しかし、現在用いられているX線検出器（CCDやIP）は時間情報が得られない蓄積型検出器のため、照射後のある特定時間の構造を解析するには、X線源をパルス化して計測時間を認識する必要がある。また、放射光を用いても単バンチまたは極短時間に放射されるX線の強度は弱く、光励起 - X線回折像の測定サイクルを十分な統計精度が得られるまで何回も繰り返す必要があり、三次元構造変化を解析するには通常の

構造解析に比べ1桁以上の長時間測定が不可欠である。

一方、CWレーザーを用いて光励起定常状態で構造解析するという考え方もある。照射後に生成する光励起状態を考えると、寿命の短い励起一重項状態と、そのあとに項間交差によって生成する寿命の長い励起三重項状態がある。したがって、照射中に結晶中に存在する分子種を考えると、大部分は基底状態の分子であり、その中に少数の励起三重項状態が存在し、励起一重項状態やエネルギー失活途中の分子はほとんど存在しないと考えられる。低温真空X線カメラを用いて行っている光励起構造解析は、このような考えに基づいている。CWレーザーを用いた光励起構造解析では、レーザー用シャッターと入射X線用シャッターを同期させて、照射時と非照射時のX線回折像を繰り返し撮影する。照射による単結晶試料の温度上昇に伴う、照射時と照射していない時の温度差を減少させるため、シャッターの代わりに回転チョッパーを用いて、照射のonとoffを高速に繰り返す方法へ変更した。このような光励起構造解析の方法では、光励起直後の構造の時間変化を解析することはできないが、通常の構造解析の2倍程度の測定時間で光励起分子の構造を解析できるという大きな利点がある。この利点を生かして、できるだけ多くの物質系について光励起分子の構造を決定し、光励起分子構造から化学反応性や物性を解明する手法の確立をめざす。

## 2) 機能性金属錯体集合体の構造 - 物性相関の解明へ向けた放射光構造解析法の確立と応用

金属錯体を構成単位とする一次元金属錯体は、有機伝導体や酸化物伝導体などとは異なり、金属イオンの最外殻のd電子に由来する“金属イオン周りの配位構造とd電子配置との間の強い相関（電子格子相互作用）や磁性”に特徴がある。また、や電子のみが関与する有機化合物に比べて、金属錯体ではd電子が関係した配位結合や金属 - 金属結合など共有結合に比べて弱い結合が関係するため、分子構造は多様でフレキシブルであるという特徴がある。

最近、我々が合成したヨウ素架橋一次元複核白金混合原子価錯体Pt<sub>2</sub>(EtCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Iにおいて、部分酸化されていないPt(II)-Pt(III)混合原子価錯体にもかかわらず、室温付近では金属的挙動を示し、



205K付近で金属 - 半導体転移を示すことを明らかにした。この種の一次元MMX型混合原子価錯体では、一次元鎖上の金属の原子価状態に関連した多様な原子価秩序配列が考えられる。低温真空X線カメラを用いてX線回折パターンを観測したところ、一次元鎖方向において平均構造の2倍周期に対応するX線散漫散乱が観測された。さらに、X線回折パターンの温度変化の観測から、X線散漫散乱の形状が2次元秩序に対応する線状(室温)から、1次元秩序に対応する面状(205K付近の相転移点近傍)、さらに3次元秩序構造に対応するブラッグ点(130K以下)へ変化することが明らかになった。また、X線散漫散乱が超格子反射に変化した48Kにおいて、弱い超格子反射を含めた構造解析に成功し、一次元鎖上の原子価秩序配列が交互電荷分極状態であることを明らかにした。さらに、相転移点前後での各原子の熱振動(温度因子)の温度依存性を結晶構造解析から求めたところ、架橋ヨウ素の一次元鎖方向の熱振動が相転移点で不連続に大きくなることを明らかにした。これらの結果から、原子価の揺動と秩序配列が架橋ヨウ素の熱運動と密接に関係していることを明らかにした<sup>[2,3]</sup>。

このように、金属錯体を構成単位とする低次元金属錯体では、固体物性を理解する上で金属のd電子に関係した構造ゆらぎやダイナミクスが重要な要素であることが多く、散漫散乱や超格子反射の測定および極低温での結晶構造解析が重要な意味を持つ。BL02B1の低温真空X線カメラは、液体窒素温度以下の低温においても、バックグラウンドの低いX線回折像を容易に測定できるため、このような研究には極めて有利と考えられる。この有利さを種々の物質系に適用して、構造 - 物性相関の解明へ貢献することをめざす。

### 3) 微小結晶構造解析法の方法論の高度化と利用研究の推進

極微小結晶を用いた単結晶構造解析は、単に小さな単結晶しか得られない試料について構造解析を可能にするだけでなく、研究手段としてのX線構造解析法に本質的な変革をもたらす可能性がある。例えば、吸収極大波長の光は結晶表面から数ミクロンしか透過しないため、光励起構造解析ではできるだけ薄い結晶を用いて、高いS/N比で反射強度を測定することが重要である。微小結晶

を用いた光励起構造解析が可能になれば、研究対象となる化合物が拡大し、一般的な研究手法として確立することが期待される。また、結晶相反応の構造解析の分野では、反応に伴い結晶が崩壊することが多く、現状では単結晶を保持した固相反応についてのみ解析されている(例えば[4])。一方、粉末結晶解析を用いた固相反応の解析例は多く、粉末サイズの単結晶を用いた構造解析が可能になれば、広範な結晶相反応について系統的で詳細な構造解析が可能となり、化学反応過程を構造科学的視点から研究する新しい分野が展開できると期待される。

微小結晶構造解析法を確立し、以下のような研究分野に貢献することを目標として研究を進める。

- (a) 短寿命光励起状態の構造解析：吸光度の大きな光吸収についても光励起構造解析が可能となり、種々の物質について光励起構造解析を実現する。
- (b) 結晶相反応のリアルタイム構造解析：「単結晶を維持した幸運な構造解析」から「固相化学反応の系統的な構造化学研究の推進」を実現する。
- (c) 物性発現状態での構造解析：ミクロン領域の単結晶構造解析が実現すれば、結晶の一部分の構造解析が可能になり、ガス吸蔵反応などの結晶中を進行する反応についても構造の時間変化を追跡可能となる。また、強電場下での誘電体の構造解析や電流を流した状態での伝導体の構造解析など、電極が障害となって測定が困難な単結晶構造解析が、結晶試料の一部だけにX線を照射することによって比較的容易に反射強度測定が可能になり、種々の物性発現状態での構造解析が可能になる。
- (d) 機能性高分子化合物などの構造解析：機能性材料として重要な高分子化合物などは粉末構造解析しかできないことが多い。また、医薬品では実際に利用される粉末状態の構造が重要であることも多い。これらのニーズに答えるためにもできるだけ極微小結晶を用いた構造解析を実現する。

### (3) 研究・支援の内容

#### 1) 研究内容

#### (1-1) 光励起分子の単結晶構造解析

種々の単結晶試料について光励起構造解析を行ってきたが、種々の困難な問題点の克服を通して、下記の2つの試料について光励起状態の分子構造

について有意な結果が得られた。今後、光励起構造解析の方法論の改善により、種々の光励起構造解析に成功していくと期待され、化学反応や物性の理解に大きなインパクトを与えていくと考えられる。

(a) 無限鎖構造を持つヨウ化銅(I)錯体の光励起構造解析

Cu(I)とハロゲンイオンがつくる菱形ユニットがdiimine配位子で架橋されて無限鎖構造をとる  $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BL})]$  (X=halogen, BL=diimine) は、可視光を吸収して固体状態で強い発光を示す。この光励起過程は、共鳴ラマンスペクトルなどからCu(I)からdiimine配位子への電荷移動遷移に帰属されている。光励起過程を構造化学的に明らかにすることを目的として、 $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(4,4\text{-bpy})]$  について、BL02B1の低温真空X線カメラを用いて光励起構造解析を行った。照射に伴う反射強度変化の測定は、 $100 \times 80 \times 30 \mu\text{m}$ の単結晶を40Kに冷却し、時分割IP多重露光法により回転写真法で行った。励起光としてはHe-Cdレーザー光(442nm, 100mW)とグリーンレーザー(532nm, 100mW)を用い、50Hzの回転チョッパーを用いて放射光とレーザー光を同期して断続させて照射に伴う反射強度変化を測定した。照射時と非照射時の反射データについて別々に構造解析した結果、結合距離には有意な差は見られなかった。しかし、照射時の温度上昇の影響を補正した構造因子の変化分 ( $|F_{\text{on}}| - |F_{\text{off}}|$ ) を係数とした差フーリエ合成図を計算したところ、吸収帯に対応した442nmで光励起した場合、 $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ ユニットの面上の銅原子とヨウ素原子の近傍に有意な電子密度の山と谷が観測された(図2)。一方、吸収帯から外れた532nmで光励起した場合には有意な山は観測されなかった。この励起波長依存性から、 $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ ユニットの面上で観測された電子密度変化は光励起に伴う構造変化に対応することが強く示唆される。照射に伴う構造変化を定量的に解析するため、反射強度の変化量について最小二乗計算により励起分子の構造を求めたところ、照射に伴って銅原子およびヨウ素原子の約1.1%が移動し、銅-ヨウ素間距離は約0.2Å短くなり、I...I'間距離も約0.6Å短くなるという結果が得られた。一方、温度を変えて結晶構造解析した結果、光励起構造解析で観測された構造変化と類似の傾向が

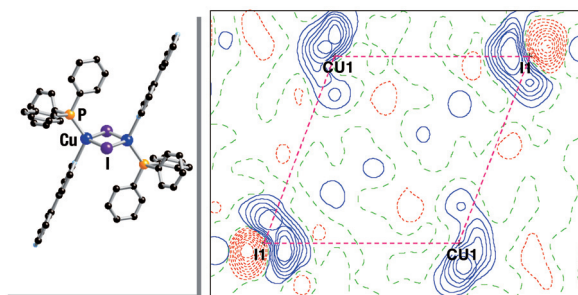


図2 Difference Fourier Syntheses based on  $(|F_{\text{on}}| - |F_{\text{off}}|) \exp(-i \phi_{\text{off}})$  of  $\{\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2(4,4\text{-bpy})\}$ .

見られた。このことより、光励起に伴う構造変化と温度上昇に伴う変化を如何に分離するかが重要であることが改めて明らかになった。現在、両者を分離する実験的および解析的な方法の確立を目指している(学会発表2を参照)。

(b) トランス-ジハロゲノロジウム(III)錯体の光励起構造解析

可視光を吸収して長寿命のリン光を発し、励起状態ではRh-X距離が伸びると予想されるピリジンが配位したトランス-ジハロゲノロジウム(III)錯体について、時分割IP多重露光法をもちいた光励起構造解析を行った。光励起構造解析には、光励起に伴う錯体分子の構造変化により結晶格子が壊れるのを防ぐため、かさ高い陰イオン( $\text{BPh}_4^-$ )を含む  $\text{trans-}[\text{RhX}_2(\text{py})_4](\text{BPh}_4)$  (X=Cl, Br, I)の平板状結晶を用いた。照射に伴う反射強度変化の測定は、BL02B1の低温真空X線カメラを用いて、単結晶試料を26~37Kに冷却し、励起光としては442nm(He-Cdレーザー光)、488nm(Arレーザー)、532nm(グリーンレーザー)を使って、22keVの放射光により行った。

$[\text{RhBr}_2(\text{py})_4](\text{BPh}_4)$  について吸収極大波長に近い442nmで照射したデータについて、照射に伴う構造因子の変化 ( $|F_{\text{on}}| - |F_{\text{off}}|$ ) を係数とした差フーリエ合成図を計算したところ、Rh-Br結合に垂直方向に正の電子密度が有意な山として現れた。また、照射時と非照射時の反射強度データを用いた構造解析結果を詳細に比較したところ、トランス位に配位したBrの温度因子のみが照射時において有意に大きくなっていることが明らかになった。これらの結果は、光励起に伴ってRh-Br結合が伸びるのではなく、結合軸に垂直な方向の振動がエンハンスされたこ

とを示唆している。

[RhBr $\frac{1}{2}$ (py) $\frac{1}{2}$ ](BPh $_4$ ) について今回得られた結果は、以前に行った結果をほぼ再現している。また、[RhI $\frac{1}{2}$ (py) $\frac{1}{2}$ ](BPh $_4$ ) の532nmで光励起した場合の差フーリエ合成図においても同様な結果が得られている。これらの結果より、トランス位のBrの振動励起は、熱によるものではなく、光励起に伴う構造変化が観測できたと考えられる(学会発表10を参照)。

#### (1-2) 機能性金属錯体集合体の構造 - 物性相関の解明へ向けた放射光構造解析

我々の研究室における機能性金属錯体集合体に関する放射光構造解析の主な成果に絞って述べる。放射光構造解析は、金属 - 配位子間の分子内電荷移動を利用した新しいタイプの一次元金属錯体の実現に大きく貢献した。

#### (a) 中性混合原子価単一成分伝導性高分子錯体 [Rh(C $_6$ Cl $_2$ O $_2$ (C $_4$ H $_9$ ) $_2$ )(CO) $_2$ ] の単結晶構造解析

ジカルボニルキレートロジウム (I) 錯体はd $^8$ 電子配置を持つ平面型構造であり、金属間の軌道の重なりによって一次元鎖構造をとることが知られている。このような系に配位子として酸化還元活性なジオキソレン配位子を導入し、金属のd $_{z^2}$ 軌道と配位子の軌道のエネルギーレベルを近づければ、ロジウムから配位子への電子移動によって混合原子価状態になることが期待される。このような物質の構築を目的として、電子吸引性のハロゲンを導入した3,6-ジ-*tert*-ブチル-4,5-ジクロロ-1,2-ベンゾキノ (3,6-DBBQ-4,5-Cl $_2$ ) を用いて、直接金属 - 金属結合を持つ一次元混合原子価錯体 [Rh(3,6-DBDiox-4,5-Cl $_2$ )(CO) $_2$ ] (Dioxは3,6-DBBQ-4,5-Cl $_2$ のセミキノネートあるいはカテコレート体を表す) の合成に初めて成功した。BL02B1の低温真空X線カメラを用いて56Kと室温で結晶構造解析を行った結果、図3のように、中性混合原子価単一成分伝導性高分子錯体であることを明らかにした。

XPSスペクトルからRh(I,II)混合原子価状態であることが示唆され、固体状態の電子スペクトルには15000cm $^{-1}$  から赤外領域にかけて、Rh(I) Rh(II)や (SQ) (Cat) の原子価間電荷移動遷移 (IVCT) に帰属される複数の強いブロードな吸収が観測された。また、室温での電気伝導度

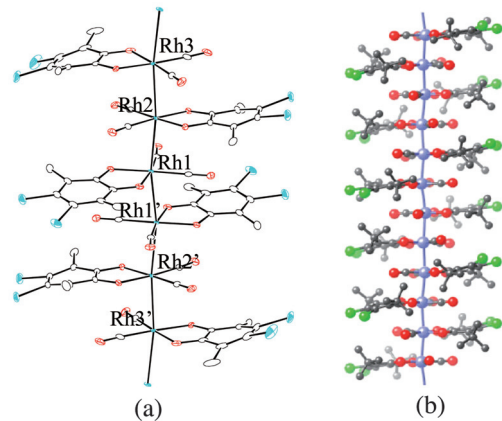


図3 中性混合原子価単一成分伝導性高分子錯体 [Rh(C $_6$ Cl $_2$ O $_2$ (C $_4$ H $_9$ ) $_2$ )(CO) $_2$ ] の構造。(a) 56Kでの結晶構造、(b) 一次元鎖構造。

は 17~34Scm $^{-1}$ と中性錯体にもかかわらず非常に高い値を示しており、Rh(I,II)混合原子価状態であることを支持する。しかし、抵抗率の温度依存性からは半導体であることが明らかになった。

302Kでの結晶構造解析の結果、錯体分子はスタaggerド配座で積層し、Rh-Rh結合により一次元鎖構造をとっていることが明らかになった。高伝導性を示す室温ではロジウムの一次元鎖はユニフォームではなく、錯体分子が一次元鎖内で三量体を形成していることが分かった(Rh-Rh距離: 三量体内2.8629(2)~2.8625(2)Å, 三量体間 2.8942(3)~2.8984(3)Å)。一方、56Kでは三量体が六量体へ変化することが明らかになった(Rh-Rh距離: 六量体内 2.8059(3)~2.8180(2)Å, 六量体間 2.8592(3)Å)。室温では三量体あたり一つのRh(II)が存在し、このRh(II)の対電子が低温では対を形成するとともに二量化し、六量体となると考えられる(論文発表2を参照)。

#### (b) 一次元混合原子価複核ニッケル(II,III)錯体のスピン-パイル転移の結晶構造解析

一次元MMX型複核金属錯体 [M $\frac{1}{2}$ (RCS $_2$ ) $_4$ ] (M = Pt, Ni; R = アルキル基) は、複核金属錯体を構成単位とした形式的酸化数が+2.5のハロゲン架橋一次元混合原子価錯体であり、以下のような多様な原子価秩序状態が可能な一次元電子系として特徴づけられる。

平均原子価状態:



電荷分極状態:



-X M<sup>2+</sup> - M<sup>3+</sup>-X M<sup>2+</sup> - M<sup>3+</sup>-X-

電荷密度波状態:

-X M<sup>2+</sup> M<sup>2+</sup> X-M<sup>3+</sup>-M<sup>3+</sup>-X-

交互電荷分極状態:

-X M<sup>2+</sup> - M<sup>3+</sup>-X-M<sup>3+</sup> - M<sup>2+</sup> X-

一次元MMX型複核白金錯体 [Pt<sub>2</sub>(RCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] は、RCS<sub>2</sub><sup>-</sup> 配位子の側鎖のR基の長さを変えることによって一次元鎖間の相互作用が影響を受け、パイエルス転移を含む結晶構造と物性の顕著な変化を観測している。白金と同じd電子数と配位構造を持つニッケルの一次元MMX錯体 [Ni<sub>2</sub>(RCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] を合成し、その構造と物性を調べた。SPring-8低温真空カメラを用いた26Kでの単結晶構造解析、X線回折像の温度変化の測定、および物性測定から、[Ni<sub>2</sub>(RCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R = Et, n-Pr) においては、白金錯体とは異なりパイエルス転移ではなく、スピン・パイエルス転移が観測されることを明らかにした。

[Ni<sub>2</sub>(RCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R = Et, n-Pr) についてSQUIDを用いて磁化率の温度依存性を測定したところ、47K以下で磁化率の急激な減少が観測された。これはスピン・格子相互作用によって一つのスピンを持つ複核金属ユニットどうしが二量化して磁性を失うスピン・パイエルス転移と考えられた。BL02B1の低温真空X線カメラを用いて[Ni<sub>2</sub>(EtCS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] についてX線回折像を測定したところ、スピン・パイエルス転移に伴い低温相では二倍周期の格子長に対応する超格子反射が観測された。この超格子反射を含めて26Kでスピン・パイエルス相の単結晶構造解析を行ったところ、二倍周期構造である交互電荷分極状態に類似した一次元鎖構造を明らかにすることに成功した(学会発表3を参照)。

### (1-3) 微小結晶構造解析

構造未知の新奇化合物について、極微小な単結晶を用いた構造解析に成功している。キラルな有機化合物を付加したC60フラーレン誘導体は、極めて大きな円偏光二色性を示し、その絶対構造と円二色性スペクトルとの相関に興味を持たれていた。しかし、他のフラーレン化合物と同様に、極めて薄い板状結晶しか得られないため、厚さ2ミクロンの単結晶試料(100×75×2μm)について低温真空X線カメラを用いて反射強度を測定したところ、構造解析に成功した(図4)。この結果、

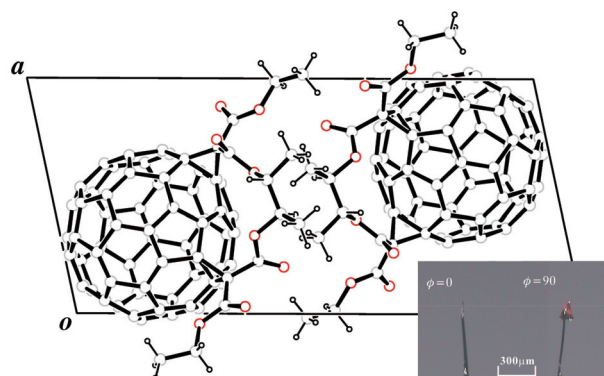


図4 キラルなフラーレン誘導体の結晶構造と構造解析に用いた微小結晶試料

C60フラーレンに付加したキラルな有機化合物の詳細な立体構造の解明に成功し、円偏光二色性と立体構造の相関の解明に貢献した(論文発表3を参照、東北大学多元研 原田教授との共同研究)。

長鎖アルキル基をもつ脂肪族アルコールのキラルエステル化合物について、長波長X線(1.4546Å (8.5keV))と低温真空X線カメラを組み合わせ、タンパク質並みの大きな格子定数(c=84.399Å)をもつ微小結晶(200×20×5μm)の構造解析(R=0.079)に成功した。このキラルエステルは、アセチレン体では光学分割が容易であるため、接触還元することにより長鎖アルキル基をもつキラルアルコールの合成が可能となる(東北大学多元研 原田教授との共同研究)。

### 2) ユーザー支援内容

以下のようなユーザー支援を行い、ユーザーの研究目的にあった低温真空X線カメラの利用、データの確実な取得、およびハイスループット化に対応した。

#### (2-1) ユーザー支援の具体例

ユーザー支援は、低温真空X線カメラの利用経験の浅いユーザーと頻繁に利用しているユーザーを区別して行った。利用経験の浅いユーザーに対しては、研究目的から測定試料の性質までユーザーと情報交換をした上で、測定方法の細かい指導から解析方法まで実験グループに加わって対応した。

一方、結晶学の専門家であり放射光利用経験も

豊富であるが、低温真空X線カメラの性能を最大限に利用したX線回折実験を行うために、共同研究として一緒に実験をした例もある。物質・材料研究機構の山本昭二博士とP型正20面体対称Zn-Mg-Ho準結晶について、S/N比の高い回折像から多くの反射強度測定に成功し、山本氏により構造解析が進行中である。この結果は、山本氏により9-th International Conference on Quasicrystals (2005年5月、米国)で発表され、論文発表5として報告された。

海外ユーザーへの支援例としては、台湾国立大学のYu Wang教授グループへの支援がある。結晶解析の専門家であるが、極低温における光誘起スピン転移状態の構造解析という特殊な実験であったため、研究内容に立ち入って共同研究を行った。低温での光照射によって生成する準安定な鉄錯体の高スピン状態の構造解析に成功した。

利用頻度が高いユーザーに対しては、必要以上に研究内容に関与しないように、装置の利用に関する支援のみを行うようにしている。京都大学北川進教授のグループに対する支援がその例であり、現在ではユーザー支援はトラブル対応のみになっている。

## (2-2) 新規ユーザーの獲得に向けたPU課題での共同研究の推進

新規ユーザー獲得と放射光構造解析の必要性の高い研究に対応するため、積極的に共同研究を行っている。特に結晶構造解析のニーズが高い科学研究費特定研究「配位空間の化学」の研究メンバーと共同研究を行っている。一例として、筑波大学の太田寛紀教授グループと共同で、三安定性鉄四核錯体について40Kで光誘起準安定状態の構造解析に成功している。このような研究成果を宣伝することにより、SPring-8を利用した結晶構造解析の利用促進を図っている。

## (2-3) ハイスループット化に向けた問題点

ユーザー支援を行って明らかになってきたのは、低温真空X線カメラを用いた微小結晶構造解析の問題点である。第1の問題としては、放射光で測定可能な微小結晶の回折パターンを実験室系ではまったく測定できないことである。このため、測定可能な試料の選択に時間がかかったり、また放射光で回折像を測定して初めて双晶である

ことが明らかになって構造解析ができなかった例も少なくない。第2の問題としては、目的の結晶試料が結晶溶媒を含む場合、結晶の崩壊を防ぐためにガラスキャピラリー中に溶媒とともに封入するため、ガラスキャピラリーと溶媒からの散乱X線が大きく、低温真空X線カメラの特性が失われて良質な反射強度データが収集できないことである。最近注目されているホスト-ゲスト化合物の構造解析では日常的に起こる問題であり、このような結晶解析では、窒素冷氣吹き付け型低温装置を附属した通常のX線回折計の方が有利である。京都大学の北川進教授グループの試料が一つの典型であり、真空中では結晶が崩壊することが多く、ガラスキャピラリー中に結晶を封入して測定しているため、十分な精度で構造解析できないことが多いと聞いている。これらの問題は、有機化合物や有機金属化合物の微小結晶構造解析のユーザーにとっては深刻な問題であり、SPring-8としての対応が期待される。

## 3) 測定技術開発など、その他内容

主として以下の6点について、低温真空X線カメラの利用に関係した高度化を行い、光励起構造解析および微小結晶構造解析の精度向上およびハイスループット化への対応を行った。

### (3-1) 回転式チョッパーを用いた時分割IP多重露光法の開発(光励起構造解析の高度化)

X線構造解析から短寿命の光励起状態の分子構造を決定するとき、「光照射に伴う結晶全体の温度上昇に伴う構造変化」を、「光励起に伴う構造変化」から如何にして分離するかが、光励起構造解析を成功させる上での鍵になることが明らかになってきた。このため、小澤は回転式チョッパーを用いて励起光と入射X線を同期させて断続させ(50Hz程度)、光照射時と非照射時の反射強度変化を繰り返し測定する時分割IP多重露光法を開発した(図5)。この方法により、光照射時と非照射時の結晶試料の温度差を1/3以下に減少させ、構造因子の差( $|F_{on}| - |F_{off}|$ )を係数としたフーリエ合成図における温度の影響を小さく抑えることに成功した。この時分割IP多重露光法を用いることにより、光励起構造解析の信頼性が向上し、無限鎖構造を持つヨウ化銅(I)錯体の光励起構造解析などにおいて有意な結果を得ることが可能になった。

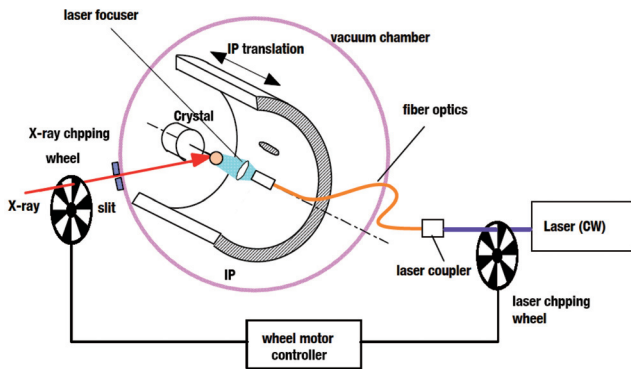


図5 回転式チョッパーを用いた時分割IP多重露光法

(3-2) 種々のCWレーザーの導入と光励起構造解析における励起波長依存性の実験（光励起構造解析の高度化）

光励起構造解析では、解析する試料ごとに光励起する吸収帯の波長および吸光度が異なり、最適な波長のレーザーの利用が不可欠である。我々は、科学研究費補助金を利用して、He-Cdレーザー（325nm, 442nm）、Arイオンレーザー（488nm）、グリーンレーザー（532nm）および色素レーザー（600～700nm）を購入し、最適な波長の励起用レーザーを使用した光励起構造解析を行うようになっている。

(3-3) レーザー照射系の改良（光励起構造解析の高度化）

低温真空X線カメラにおいては、単結晶試料へのレーザー照射は光ファイバーを利用して、X線カメラの回転軸に平行に照射している。試料への照射強度を高めるため、また試料以外の部分を照射して試料温度を余分に上げないために、照射系を改良して、レーザー光をレンズで適切に集光して試料に照射している。

(3-4) 長波長X線を利用した微小結晶構造解析の実現（微小結晶構造解析の高度化）

軽元素のみからなる有機化合物の結晶解析では、X線の散乱能の観点から、長波長X線の利用が微小結晶構造解析には有利である。このため、真空パスの整備を行うとともに、長波長X線の有効性の評価を行った。この結果、シチジン標準結晶では、1.55ÅのX線を使うと5マイクロン角の微小結晶でも構造解析が可能であること

が明らかになった。また、1.45ÅのX線を利用して格子定数が約85Åの有機化合物の微小結晶（200×20×5μm）について構造解析に成功した。

(3-5) リブなしモノクロメータの試用、入射X線の集光度の高度化試験（微小結晶構造解析の高度化）

低温真空X線カメラを使った微小結晶構造解析において、従来から問題となっていた入射X線ビームの集光の向上に向けて、リブなしモノクロメータを利用した集光度の高度化試験を行った。この結果、X線ビームの水平方向の広がりが3000μmから220μmと狭くなり、試料位置でのX線強度が1桁以上向上することが期待される。また、微小結晶構造解析では、結晶試料以外の支持棒等によるX線散乱がS/N比を下げる原因となっている。これらのことより、リブなしモノクロメータの導入により、データ精度の向上やハイスループット化が期待される。

(3-6) 新しい解析ソフト（HKL2000）の導入（微小結晶構造解析の高度化）

SPring-8の高輝度X線を利用すると微小結晶についても構造解析が可能になる。しかし、これまでの低温真空X線カメラを利用した微小結晶構造解析から、微小結晶しか得られないものは一般的に結晶性が悪いことが多いことが分かってきた。このような場合、ブラッグ反射の半値幅が広く、一枚のIPフレームでは積算できない。このため、複数のIPフレームについても反射強度を積分できる新しい解析ソフト（HKL2000）を導入した。これにより、結晶性の悪い微小結晶の構造解析にも対応できるようになると期待される。

(4) 研究成果目標達成度の自己評価

1) 光励起構造解析について

複核白金(II)錯体 ( $n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{H}_2[\text{Pt}(\text{pop})_4]$  ( $\text{pop}=\text{H}_2\text{O}_5\text{P}_2^{2-}$ ) についての光励起構造解析の成功の後、複核白金(III)錯体を含めて種々の金属錯体および有機化合物について光励起構造解析を試みてきた。しかし、レーザー照射に伴う結晶試料の温度上昇、試料冷却に伴う結晶性の劣化、照射に伴う結晶試料の崩壊などの困難な問題により、光励起構造に関する有意な結果がなかなか得られなかった。

しかし、2つの回転チョッパーを用いて放射光



とレーザー光を同期させて断続させる時分割IP多重露光法の導入により、レーザー光の照射時と非照射時の結晶試料の温度差の低減に成功した。また、結晶試料の支持棒への接着方法についてノウハウが蓄積され、試料の冷却時によく見られた結晶性の劣化の問題もほぼ克服された。このような光励起構造解析における測定法の改善により、光励起構造解析の信頼性、再現性が高まった。このような背景のもと、無限鎖構造を持つヨウ化銅(Ⅰ)錯体などについて有意な光励起構造変化を観測できるようになった。さらに、無限鎖構造を持つヨウ化銅(Ⅰ)錯体については、光励起構造と光物性との相関も示唆され、単に“光励起構造が見えた”という段階から“光励起構造から光物性や光化学反応機構を解明する”段階に進みつつあると考えられる。

また、我々のCWレーザー光を用いた光励起構造解析法は、欧米で利用されている時分割X線回折実験(Pump and probe stroboscopic experiment)に比べて測定時間が短いため、多くの結晶試料について光励起構造解析することが可能であり、今後の光励起構造と機能・物性・反応性との相関の解明には有利と考えられる。

## 2) 機能性金属錯体集合体の構造 - 物性相関の解明について

低温真空X線カメラの最大の特徴は、低温においても極めてバックグラウンドが低くS/N比の高いX線回折像が測定できることであり、散漫散乱や超格子反射の解析が構造 - 物性相関の解明に重要な意味を持つ場合、例えば低次元化合物の構造解析には大変有利である。この特徴は、一次元金属錯体の原子価秩序配列と物性相関に関する我々の研究においては極めて有効に機能した。また、物質・材料研究機構の山本昭二氏らの準結晶の構造解析、岡山大学の野上由夫氏やJASRI(現岡山大学)の池田直氏らのガンダルフィーカメラ法を利用したトポロジカル結晶の構造解析などにおいても顕著な成果を上げている。しかし、測定可能な最低温度が20K程度であるため、物性物理の研究者のニーズとのミスマッチがあった。この点に関しては、野上氏や池田氏らの努力により、10K以下まで測定可能な新しいクライオスタットが開発されており、今後の利用研究が期待される。

## 3) 微小結晶構造解析について

厚さが2ミクロンと極めて薄い板状晶のキラルなフラーレン誘導体の構造解析にも成功しており、一定の評価は得られると思われる。しかしながら、BL02B1の光学ハッチのミラーおよびサジタルモノクロメーターによる入射X線の集光が十分ではないため、結晶位置でのビームサイズは300(W)×300(H)ミクロン程度と広く、また強度分布にもモノクロメーターのリブの形状が現れている。このため、シチジン標準結晶を用いたテスト実験では、10ミクロン角程度の有機結晶では通常の解析精度が得られるが5ミクロン角程度になると構造は決定できるが解析精度は不十分という結果が得られている。

一方、リブなしモノクロメーターを利用した集光実験がJASRIの安田らによって行われ、結晶位置でのビームサイズが1桁小さくなり、微小結晶に照射されるX線強度が1桁以上強くなることが期待される。低温真空X線カメラでは、結晶を支持する棒に入射X線が当たらなければ試料の蛍光X線以外にバックグラウンドの原因はない。この意味からも、入射X線の集光度が向上すれば、偏向電磁石のビームラインにおいても数ミクロン角の有機結晶の構造解析をルーチン的に進める可能性がある。この方向での高度化を進めたい。

## 4) ユーザー支援について

低温真空X線カメラのユーザー支援については、化学関係は我々が対応しているが、物理関係はビームライン担当の池田直氏が主として対応し、ユーザーへのきめ細かな対応と、負荷の分散を行ってきた。

準結晶の構造解析など低温真空カメラの特徴が十分に生かされる研究においては、ユーザーの満足度は高い。一方、研究対象が金属錯体を用いたホスト-ゲスト化合物などの場合、結晶試料を真空中におくとゲスト分子が結晶中から抜けて結晶が崩壊するため、ガラスキャピラリー中に結晶試料を封入して測定されていることが多い。このような場合には低温真空カメラの特徴が十分に発揮されず、目的を達成できないことも多い。この問題に関連して、化学分野の研究者分布を見ると合成化学者が約半数と考えられ、これらの研究者は合成した化合物の構造決定のためX線構造解析を利用する頻度が増加している。しかし、結晶作成

は一般に水溶液や有機溶媒から行うため結晶溶媒を含むことが多く、これらのユーザーのニーズに対応するためには低温真空X線カメラとともに、大気中で利用可能な微小結晶用のX線回折計の利用を選択できることが理想と考えられる。このような利用形態が実現すればさらにハイスループット化が進むと思われる。

最後に、パワーユーザー制度の利点を強調しておきたいと思う。光励起構造解析は、先駆的な研究の一つと考えられ、予想を超えた種々の困難さに遭遇したために信頼性のある結果を得るのに時間がかかった。しかし、パワーユーザー制度のお陰で、光励起構造解析という新しい実験手法の開拓に十分な時間をかけることが許された。このため、光励起構造解析で信頼性のある実験結果が得られるようになったと思われ、大きな意義があったと考えられる。

#### (5) 成果リスト

##### (論文発表)

1. M. Mitsumi, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Tadokoro, H. Kawamura and K. Toriumi "Rational Syntheses of Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complexes Using Redox Reaction of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  Cluster with *o*-Benzoquinone", *Chem. Letters* **33**(8), 970-971 (2004).
2. M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, T. Yokoyama, H. Tanaka, S. Kuroda and K. Toriumi, "A Neutral Mixed-Valent Conducting Polymer Formed by Electron Transfer between Metal d and Ligand Orbitals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4164-4168 (2005).
3. S. Kuwahara, K. Obata, K. Yoshida, T. Matsumoto, N. Harada, N. Yasuda, Y. Ozawa and K. Toriumi, "Conclusive Determination of the Absolute Stereochemistry of Chiral C60 Fullerene *cis*-3 Bis-Adducts by X-ray Crystallography and Circular Dichroism", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2-5 (2005).
4. M. Tadokoro, Y. Ozawa, M. Mitsumi, K. Toriumi and T. Ogura, "Raphide Crystal Structure in *Agave Tequilana* Determined by X-ray Originating from Synchrotron Radiation", *Chem. Letters* **34**(2), 236-237 (2005).
5. H. Takakura, A. Yamamoto, T. J. Sato, A. P. Tsai, Y. Ozawa, N. Yasuda and K. Toriumi, "Ab

*Initio* reconstruction of p-type icosahedral Zn-Mg-Ho quasicrystal structures", *Phil. Mag.* **86**, 621-627 (2006).

##### (主な学会発表)

1. M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Tadokoro and K. Toriumi, "Novel Linear Chain Mixed-Valence Rhodium-Dioxolene Complex Formed by Frontier Orbital Control", ICC36 (México, 2004) O 6.06.
2. Y. Ozawa, S. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, K. Tsuge, H. Araki and Y. Sasaki, "Photo Excited State Crystallography of Iodo-bridged Dicopper (I) Complex", 20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, 2005/8.
3. K. Toriumi, M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, N. Ikeda, N. Yasuda and Y. Ozawa, "Spin-Peierls Transition in Halogen-Bridged Mixed-Valence MMX Chain Compounds", 20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, 2005/8.
4. M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa and K. Toriumi, "Single-Component Molecular Conductor Formed by Electron Transfer between d and Orbitals", 20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, 2005/8.
5. N. Yasuda, Y. Ozawa, K. Toriumi, S. Kuwahara, K. Obata, K. Yoshida, T. Matsumoto and N. Harada, "Microcrystal X-ray Analysis using LTV Camera at SPring-8 BL02B1 Beamline", 20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, 2005/8.
6. Y. Wang, C.F. Sheu, I-J. Hsu, Y-C. Lin, B.N. Wang, K. Toriumi and Y. Ozawa, "Pump and Probe the Structure and Electronic Configuration of LIESST State", 20th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Florence, 2005/8.
7. S. Yoshida, Y. Ozawa, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, K. Tsuge, H. Araki and Y. Sasaki, "X-ray Structure Analysis of Photo Excited State of Iodo-Bridged Dicopper (I) Complex", First International Symposium on Chemistry of Coordination Space -

ISCCS 2005, Okazaki, 2005/11.

- 8 . M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi and T. Yokoyama, " Neutral Mixed-Valent Conducting Polymer Formed by Electron Transfer between Metal d and Ligand Orbitals ", First International Symposium on Chemistry of Coordination Space -ISCCS 2005, Okazaki, 2005/11.
- 9 . M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa and K. Toriumi, " Single-Component Molecular Conductor Formed by Electron Transfer between Metal d and Ligand orbitals ", The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), Honolulu, USA, 2005/12.
- 10 . 合内佑紀、長谷川三紗、小澤芳樹、満身 稔、鳥海幸四郎、安田伸広、" ヨウ素が配位したロジウム(III)ピリジン錯体の光励起構造解析 ", 日本結晶学会年会 (姫路、2005) .

#### 参考文献

- [ 1 ] Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, H. Uekusa, and Y. Ohashi : *Chem. Letters* **32** (2003) 62-63.
- [ 2 ] M. Mitsumi, T. Murase, H. Kishida, T. Yoshinari, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Sonoyama, H. Kitagawa, and T. Mitani : *J. Am.Chem. Soc.*, **123** (2001) 11179-11192.
- [ 3 ] M. Mitsumi, K. Kitamura, A. Morinaga, Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, Y. Iso, H. Kitagawa, and T. Mitani : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002) 2767-2771.
- [ 4 ] M. Kawano, T. Takayama, H. Uekusa, Y. Ohashi, Y. Ozawa, K. Matsubara, H. Imabayashi, M. Mitsumi, and K. Toriumi : *Chem. Letters* **32** (2003) 922-923.

鳥海 幸四郎 TORIUMI Koshiro

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 物質科学専攻  
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1  
TEL・FAX : 0791-58-0155  
e-mail : toriumi@sci.u-hyogo.ac.jp



第1期パワーユーザー活動報告(2)

粉末結晶による精密構造物性の研究

広島大学大学院 理学研究科  
黒岩 芳弘

(1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0889-PU0 (BL02B2)

[実験責任者]

黒岩 芳弘 (広島大学 (採択時は岡山大学))

[パワーユーザー]

黒岩 芳弘 (広島大学)

久保田 佳基 (大阪府立大学)

西堀 英治 (名古屋大学)

坂田 誠 (名古屋大学)

[実施シフト]

2003A0889-PU1 0シフト

2003B2889-PU1 33シフト

2004A3889-PU1 36シフト

2004B4889-PU1 33シフト

2005A5889-PU1 36シフト

2005B7002-PU1 30シフト

計168シフト

[支援課題数]

2003A/7 2004B/10

2003B/5 2005A/12

2004A/5 2005B/13

[BL調整来所件数]

2003A/1 2004B/0

2003B/0 2005A/0

2004A/1 2005B/2

(2) 研究目標・目的

X線回折の手法は原子の結合状態を電子密度分布の中に直接可視化できる実験手段である。格子定数や原子位置だけを問題にする構造解析から一歩進んで、電子密度レベルで精密構造解析を行うことができれば、構造解析は電子論的な立場から物性を議論する場の主役になることができる。一方、量子論の舞台上で構造物性を議論するためには第一原理電子構造計算が示す結果と対比できるぐらいの精密な電子

密度分布が要求される。我々は、そのような精密電子密度分布を実験から求め、それに基づいた「精密構造物性学」を展開する目的で、SPring-8 BL02B2粉末実験専用ビームラインの立ち上げに協力してきた。精密な電子密度分布を得るためには、多くの精密な回折データを測定する必要があるが、SPring-8のような第3世代の放射光実験施設が建設され、高エネルギーX線を用いた透過法による粉末回折実験ができるようになったことは実験面において最も重要な進展であった。また、解析面では、マキシマムエントロピー法(MEM)とRietveld法を組み合わせた新しい粉末解析法の方法論が確立され、飛躍的に大きな研究成果が得られるようになった。ビームラインを立ち上げた比較的初期の段階で一定の成果が得られる環境がそろったが、ユーザーの実験に対する要求は、年々、多様化し複雑化する傾向にあった。また、優れたアイデアや新奇な機能性材料をもちながら実験・解析法に不慣れなため、課題申請できないグループの存在も聞こえていた。

本研究課題では、次の3項目の達成を目標・目的とする。

1. SPring-8 BL02B2での「粉末結晶による精密構造物性の研究」において、先導的な社会的にインパクトのある研究成果をあげる。

2. 当該装置を用いたユーザー支援と新規ユーザー開拓を行い、これらのグループとの共同研究を推進する。

3. 粉末結晶回折装置の整備と測定技術開発を行い、ビームラインの高度化に協力する。

本研究では、最終的には、SPring-8 BL02B2が精密構造物性学における高スループットを実現する世界的な研究拠点になることを目指している。そのために、ビームラインの立ち上げメンバーであり、実験装置の特性をよく理解している申請者らがパワーユーザー(PU)となり、既存の実験装置の性能を十分に発揮させながら様々な興味ある物質に対して

構造研究を行う。この種のルーティン的な実験では、BL02B2常設の大型デバイシャカメラとイメージングプレートを組み合わせて、迅速にかつ精密な粉末回折データを収集し、MEM/Rietveld法により精密電子密度分布を求める。一方、ルーティン的ではない新たな実験分野への対応を図るために、チームライン担当者と協力して、実験ステーション設備の開発および高度化を行う。また、利用研究の推進と分野拡大のためにユーザー支援と新規ユーザーの開拓も同時に行う。このようなグループとは、共同研究の関係を結び、チームライン担当者やSPring-8スタッフと協力しながら実験技術やデータ解析に関する支援を行う。

### (3) 研究・支援の内容

#### 1) 研究内容

PUとして世界最高性能の第三代放射光施設SPring-8の特性を生かした粉末X線回折構造研究の更なる発展・展開を目指し、「マキシマムエントロピー法を用いた粉末構造研究」と「遺伝的アルゴリズム(GA)を用いた放射光粉末による分子性結晶の未知構造決定」の2つのテーマについて研究を進めてきた。

この2つのテーマに関して、PU課題の中で実施した研究成果と支援課題の中で共同研究の形で実施した研究成果のうち、主なものについてテーマ別に分けて以下にその内容を記す。

#### (1-1) マキシマムエントロピー法を用いた粉末構造研究

##### (a) $Zn_4Sb_3$ の精密構造決定(登録番号: 6218、6219)

エネルギー利用の省力化、効率化が求められる今日において、廃熱から電気を得ることができる熱電変換材料は、エネルギー問題の解決法の一つとして注目されている。熱電変換材料の特性は、 $zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$  (ここで、 $T$ は温度、 $S$ はゼーベック係数、 $\sigma$ は電気伝導度、 $\kappa$ は熱伝導度)で示される性能指数によって決定される。この式から、性能の高い熱電変換材料には、高いゼーベック係数と高い電気伝導度、及び低い熱伝導度が要求される。1997年に  $-Zn_4Sb_3$ が、150 から400 の領域で、p型の熱電変換材料として高い熱電性能指数 $zT$ を持つことが報告された。 $-Zn_4Sb_3$ の400 における熱電性能指数 $zT$ は、1.3であり既に実用化されているPbTeに代わる物質として注目

を集めている。 $-Zn_4Sb_3$ の高い性能指数は、他のp型熱電変換材料と比較して半分以下の著しく低い熱伝導度に起因していた。より高性能熱電変換材料の開発の指針として、 $-Zn_4Sb_3$ の持つ低い熱伝導度の原因の解明が望まれてきた。熱伝導度と関係の深い  $-Zn_4Sb_3$ の結晶構造はMayerらによって1978年に報告された。この構造には、 $Zn_4Sb_3$ の組成比を合わせるために、11%がZnで89%がSbであるZn、Sb両方の原子が占有するサイトが存在した。この構造に基づき、第一原理計算が行われたが、低い熱伝導度の機構は解明されなかった。

最近、 $-Zn_4Sb_3$ の試料密度の測定から、高い熱電変換性能を示す試料の密度は $6.36\text{gcm}^{-3}$ であり、Mayerらが報告した構造の密度( $6.09\text{gcm}^{-3}$ )と異なっていることが判明した。このことは、 $-Zn_4Sb_3$ の高い熱電変換性能を生み出す低い熱伝導度の機構解明のためには、Mayerらが報告した構造では不十分であり、より確度の高い構造情報が必要なことを示している。この  $-Zn_4Sb_3$ を詳細構造の決定を目的としてSPring-8で精密X線構造解析を行った。SPring-8で得られた放射光粉末X線回折データのMEM/Rietveld法による解析を行ったところ、3つのZnのinterstitial siteを持ち、MayerらのモデルよりもX線回折データと高い一致度を示し、組成、密度などの他の測定値とも矛盾しない構造を求めることに成功した(図1)。このinterstitial siteの存在のために結晶中にはZnの欠損が存在し、Znがdisorder構造をとる事が判明した。このdisorderしたZnによって、フォノン

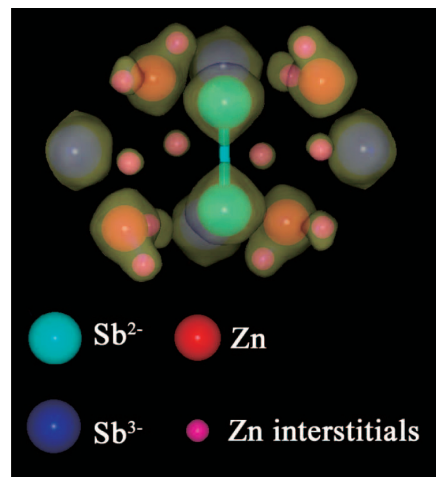
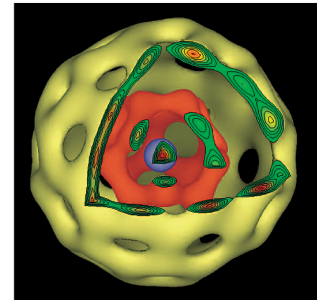


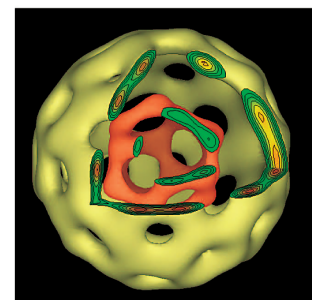
図1  $-Zn_4Sb_3$ の構造

の伝播が抑制され熱伝導度が低下すると考えられる。この結果に関しては、Cargnoniらによって構造に基づく第一原理計算が行われ、計算に基づく熱伝導度を含めた熱電変換材料に必要な物性値がすべて実験値と一致することが確認され、最終的に低い熱伝導度の機構が解明された。

熱電材料の構造研究に関しては、この研究以外にNiをドーブした $\text{CoSb}_3$ の研究（登録番号：9021）、Ge、GaクラスレートにおけるSr、Baドーブに伴う構造の温度変化（登録番号：9014）など幾つかの研究例がある。Sb、Ge、Gaなどの重原子を含む熱電変換材料の構造研究にとって、高エネルギーX線が利用可能なSPring-8でのデータ測定は極めて有利である。重原子の試料の吸収を避けて、微量試料から高い統計精度のデータが得られるためである。また、これらの材料は結晶系がcubicやhexagonalなど対称性、高エネルギー粉末回折でも反射の重なり合いはそれほど問題にならない。今後も熱電材料の構造研究に関しては継続していく。



(a)  $(\text{Y}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$



(b)  $\text{Y}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$

図2 MEM電子密度分布

(b) Y2金属内包フラーレンの $\text{C}_2$ 内包構造（登録番号：9016）

金属内包フラーレンは、ナノテクノロジー材料として最も注目されている物質の一つである。フラーレンに内包する金属原子の種類や個数を変えることにより、特性の異なったナノサイズの分子の生成が可能である。最近、 $^{13}\text{C}$ -NMR及び吸収スペクトルの結果から、 $\text{Y}_2$ 金属内包フラーレン $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ が炭素を内包している可能性が示された。 $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ の17本のNMRシグナルを説明する $\text{C}_{84}$ ケージは、存在しておらず、 $\text{C}_{80}$ から $\text{C}_{84}$ の中で $\text{C}_{82}-\text{C}_{3V}$ 異性体のみがこのシグナルを満たしていた。また、 $\text{Y}_2\text{C}_{82}(\text{III})$ においても、同じ17本のNMRスペクトルが観測された。このことから、 $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ と $\text{Y}_2\text{C}_{82}(\text{III})$ は同じケージ構造をもつと推測された。しかしながら、内包 $\text{C}_2$ に関するNMRシグナルが得られていないこと、2個の金属による対称性の低下から17本のシグナル得られるとは考えにくいことからX線回折による構造の解明が望まれていた。本研究では、 $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ と $\text{Y}_2\text{C}_{82}(\text{III})$ の構造決定を目的として、SPring-8の放射光粉末X線回折データのMEM/Rietveld法による解析を行った。

$\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ と $\text{Y}_2\text{C}_{82}(\text{III})$ の粉末回折パターンは

ピーク強度の関係・ピーク位置共に非常に類似していた。また、LeBail法により求めたそれぞれの格子定数も各軸 $1/100\text{\AA}$ 程度の違いしかなかった。これらの粉末X線回折データをMEM/Rietveld法により解析したところ、 $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ がY原子2個と炭素原子2個を内包した $(\text{Y}_2\text{C}_2)\text{C}_{82}(\text{III})$ であることがわかった。また、 $\text{Y}_2\text{C}_{84}(\text{III})$ は炭素を内包していない $\text{Y}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ であった。 $(\text{Y}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ 、 $\text{Y}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ の分子構造は、どちらも、 $\text{C}_{82}-\text{C}_{3V}$ のフラーレンケージを持ち、内包Y原子が20箇所にDisorder状態で存在した。また、 $(\text{Y}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ の $\text{C}_2$ はケージの中心に円形の1つのピークとして観測された（図2）。これらのことと、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定で、17本のシグナルが観測されたことから、2つのYとCはケージ内で高速に動いていると考えられる。 $\text{C}_2$ やYが一箇所に局在した場合 $\text{C}_{3V}$ の対称性を満たさず、シグナル数は一般に17本より増加するためである。

本研究によって、同じNMRシグナルを示す2種類の金属内包フラーレン $(\text{Y}_2\text{C}_2)@\text{C}_{82}(\text{III})$ と $\text{Y}_2@\text{C}_{82}(\text{III})$ の構造が明らかになった。Y原子位置、フラーレンの炭素配列もほぼ同じであり、 $\text{C}_2$ の内包構造のみが異なる2金属内包フラーレ



ンの発見は、今後の内包フラーレンの物性研究、応用研究に大きな知見を与えると考えられる。なぜなら、分子サイズなどがほぼ同一で、わずかに特性の異なったフラーレンが生成可能なことが示されたためである。また、これまで、炭素数が違う金属内包フラーレンと考えられてきた物質についても構造解析が必要なことも判明した。今後、金属内包フラーレンを炭素内包の有無も踏まえて分類しなおすことにより、金属内包フラーレンの生成に対する理解も進むことが期待される。

金属内包フラーレンに関しては、 $Y_2$ 金属フラーレン以外にも $Gd@C_{82}$  (登録番号：6208)、 $Eu@C_{82}$  (登録番号：9015) などに関して、原著論文の形で成果が上がっており、Phys. Rev. BやAngew. Chem. Int. Ed. など物理・化学分野でインパクトファクターの高い雑誌に掲載されている。これらの結果に関しては、2005年5月にケベックで行われたECS Meetingにて招待講演を行った。また、 $Y_2$ 金属フラーレンの研究において、 $C_2$ の内包構造を検出するには最低 $d > 1.7 \text{ \AA}$ の範囲のデータが必要なが判明した。過去の幾つかの研究について、この分解能の問題を考慮していない結果が見られるため、SPring-8でのデータ再測定、再解析も進めている。これらの一部は原著論文を投稿中である。

(c) 多孔性配位高分子ナノ細孔への吸着ガス分子の観測 (登録番号：7272、9033)

多孔性配位高分子は、金属イオンと有機分子を組み合わせることができる結晶性固体である。この物質は極めて均一なナノスケールの細孔構造を持ち、その優れた吸着特性を利用して、天然ガスなどの燃料の低圧で安定な大量吸蔵や燃料電池への応用、 $CO_2$ など温暖化ガスの選択的吸着、有害物質の分離といった様々な応用が考えられ、次世代の素材として大きな期待が寄せられている物質である。この物質は、特殊な条件を一切用いなくても、1気圧、室温の条件で化学合成できることから、産業化も容易である。そして、組み合わせる金属イオンと有機分子を変えることにより様々な大きさや形の細孔構造を自在に設計、合成することができる。これまでは、気体分子が細孔のどの位置に、どのような向きに吸着されるか全くわかっていなかったが、PU設置に先行して2002年からスタートした京都大学の北川進グループ、JASRIと

の共同研究において、SPring-8の放射光を用いた粉末回折実験とMEM/Rietveld法により、細孔内に吸着した気体分子の直接観測に世界で初めて成功した。この後、共同研究を継続し、PU課題や支援課題において種々の配位高分子、ガス分子の吸着構造に関する先導的研究が現在に至るまで続けられている (登録番号：6600、7281、7283、9034)。成果の中からここでは、水素分子およびアセチレン分子の吸着構造について報告する。

(c-1) 多孔性配位高分子のナノ細孔に吸着した水素分子の直接観測 (登録番号：7272)

水素は環境に対する負荷が少なく、地球上に無尽蔵に存在するので、次世代のクリーンエネルギー源として期待されている。そして、その利用のために水素ガスを大量にかつ効率的に貯蔵する技術の開発が求められている。近年、大量の水素ガスを吸着する多孔性配位高分子の合成の報告が急速に増えているが、水素分子がナノ細孔内のどのような位置に吸着しているかはこれまで全く明らかにされていなかった。水素はX線散乱能が低いため、これまでX線を使って水素の構造決定することは難しいとされてきたが、粉末結晶構造解析ビームラインBL02B2において、銅配位高分子 $CPL-1(Cu_2(pzdc)_2(pyz))$  (ここで $pzdc=pyrazine-2,3-dicarboxylate$ ,  $pyz=pyrazine$ ) に水素ガスを吸着させた状態で高精度の粉末回折データを測定し、得られた回折データを情報理論に基づく新しい電子密度解析法を用いてイメージングを行った。その結果、細孔内に吸着した水素分子を直接観測することに世界で初めて成功した。

図3は水素分子吸着状態での配位高分子細孔部

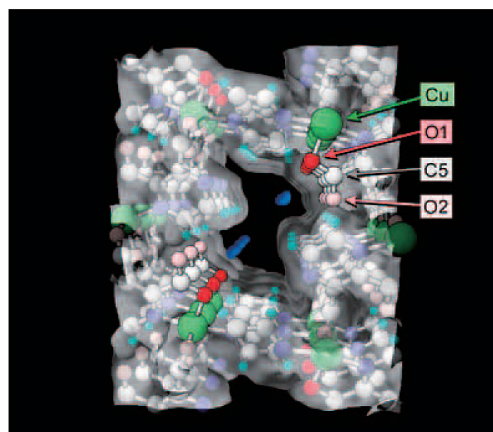


図3 水素吸着CPL-1のMEM電子密度分布

分の電子密度分布であり、骨格構造の原子モデルが重ねて描いてある。水素分子は細孔の中央ではなく、少し細孔壁に寄った位置に存在している。水素分子は細孔壁と化学結合を作るのではなく、細孔とは独立に存在し、出し入れが容易な状態で吸着されていることがわかる。そして、水素分子は銅原子に結合した酸素原子（図中赤で示している原子）の近くに存在しており、金属原子 - 酸素原子の構造ユニットが何らかの水素を誘引する効果を持っているのではないかと考えられる。また、この物質の細孔壁面は平坦ではなく凹凸があり、水素分子は細孔壁のくぼみの部分にすっぽりはまるように存在していることがわかった。つまり、この物質では水素分子の大きさと、細孔のくぼみの大きさがちょうどうまくフィットして、細孔壁からの引力を効果的に受けていると考えられる。

本研究の結果は、水素分子の吸着初期段階における構造情報を与え、水素貯蔵物質としての多孔性配位高分子の設計指針を与え得るものである。今後、この設計指針に基づいた高性能水素貯蔵物質の合成が期待され、将来の水素エネルギー利用技術の発展に貢献できるものと考えられる。本研究の成果は化学分野で最もインパクトファクターが高い雑誌の一つであるドイツ科学雑誌 *Angewandte Chemie International Edition* に掲載され、その号の表紙を飾った。また、掲載に際しプレス発表を行い、日経産業新聞をはじめ数紙に取り上げられた。

#### (c-2) 多孔性配位高分子へのアセチレン分子の高密度濃縮（登録番号：9033）

アセチレンは燃焼時に多量の熱を発生するので、金属の溶接や切断に用いられるバーナーの燃料として用いられている。また、化学合成においては様々な化学反応の出発物質として大変重要な物質である。アセチレンは不飽和3重結合を持つため極めて反応性が高く、0.2MPa程度の低い圧力下でも常温で爆発する。そのためアセチレンガスを貯蔵するにはこの圧縮限界圧力（Compression Limit）以下の圧力で充填・貯蔵しなければならない。一方で、高純度ガス精製のためにはアセチレン分子とCO<sub>2</sub>分子の分離が重要となるが、分子の大きさや沸点、吸着挙動などが非常に似ているため、これまでは効率良く分離することは難しか

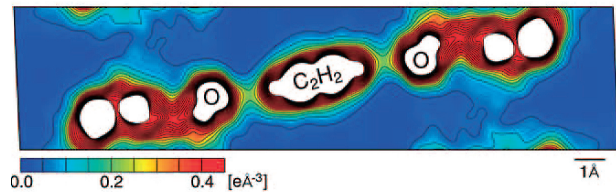


図4 アセチレン吸着CPL-1のMEM電子密度分布

った。しかし、北川進グループで作製した多孔性配位高分子CPL-1にアセチレンガスを吸着させたところ、CO<sub>2</sub>に比べてはるかに大量に、かつ圧縮限界圧力のおよそ200倍にも相当する高密度で吸収された。この特異な吸着特性のメカニズムを解明するために、放射光粉末回折法を用いて吸着したアセチレン分子の構造を調べた。

構造解析の結果、アセチレンは細孔あたり1分子が分子軸をチャンネルに対してほぼ垂直に向け、これまで我々が明らかにしてきた酸素分子などの棒状分子とは全く違った配列をとっていた。分子軸の向きは相対する細孔壁にある非結合酸素原子を結ぶ線に沿っていることがわかった。図4は両方の酸素原子を含む断面の電子密度分布である。酸素原子とアセチレン分子の水素原子との間には電子密度のつながりが観測された。以上の結果から、アセチレン分子は細孔壁の酸素によって水素結合で両側から捉えられ、一定距離をおいて整列することにより分子同士が反応することなく高密度に濃縮された状態が実現しているものと考えられる。

アセチレンはノーベル賞を受賞した白川博士らが発見した伝導性ポリアセチレンの原料であり、また医薬品など様々な有機化合物の元となる重要な基本分子である。従来はアセチレンを使用するためには有機溶剤に溶解させて濃縮、運搬する必要があったが、この物質を用いることにより有機溶剤の必要がなくなり、純粋で高密度のアセチレンを安全かつ簡便に取り扱う事が可能となり、アセチレンを核とした物質科学の発展が期待される。またナノ孔物質中の吸着活性点の配列様式をオーダーメイドに変えることにより、他の分子に対しても、アセチレンと同様の選択的な吸着や高密度濃縮を実現することが可能となることから、有害物質の分離、温室効果ガスの除去といった環境問題を解決し得る次世代のナノ機能材料開発への一つの道が開けたといえる。以上のようにこの研



研究成果は化学合成、機能性吸着材料、エネルギー利用技術といった、科学分野のみならず社会的にも大きなインパクトを与えるものであり、世界的に評価の高いイギリス科学雑誌Natureに掲載された。

また、この研究に付随して、アセチレン吸着は2段階で起こることが明らかになっている。これまで、飽和吸着状態に関しては、吸着ガス分子ならびに骨格の構造情報が明らかにされてきたが、柔軟性が高い骨格構造を持つ配位高分子における吸着の研究は、今後は吸着過程の解明が重要な課題となる。この系については吸着中間相の構造解析により吸着過程に関する知見が得られつつあり、結果については現在論文投稿準備中である。

(d) ペロブスカイト型誘電体の立方晶の結晶構造と相転移との関係 (登録番号: 6916、8465)

化学式が $ABO_3$ と書ける化合物の中で、ペロブスカイト型誘電体を探索する際には、一つの指針がある。 $t = (r_A + r_O) / 2(r_B + r_O)$ で定義されるパラメータ (tolerance factor) の値がほぼ1になる元素の組み合わせを選ぶとその構造はペロブスカイト型構造となる場合が非常に多い。ここで、 $r_A$ 、 $r_B$ 、 $r_O$ はそれぞれA、B、O原子のイオン半径である。また、 $t$ の値によりどのようなソフトモード変形が起こりやすいかといったことまで予測可能である。 $t > 1$ の時には、B原子のサイト周りに空間的なゆとりがあり、ゾーン中心に帰属する $_{15}$ モード変形が起こりやすい。従って、強誘電体はこのようなトレランスを持つ物質群の中から見つかる場合が多い。一方、 $t < 1$ の時には、A原子のサイト周りに空間的なゆとりがあり、ゾーン境界に帰属する $M_3$ や $R_{25}$ モードに対応するモード変形が起こりやすい。従って、反強誘電体になる場合がある。このような寛容因子による相転移の分類は経験的に知られているものであるが、非常に多くのペロブスカイト型誘電体の相転移を分類することができる。この考え方が指摘する空間的なゆとりと実際のペロブスカイト型誘電体の結合状態、およびそれらと相転移との関係を系統的に整理することは相転移を電子構造物性論の立場から議論する上で非常に重要であると考えてきた。

(d-1) 電子密度分布の特徴から相転移を予想する (登録番号: 6916)

PU課題の中で、様々な種類のペロブスカイト型誘電体の電子密度分布を放射光粉末回折実験により調べてきた結果、立方晶の電子密度分布の特徴をその物質の相転移に関連づけて整理できることがわかってきた。

常誘電相 (立方晶) では、多くの場合、A原子はイオンのB原子とO原子の間には共有結合が観測される。その中で、ゾーン境界型の相転移をする物質では、例外なく、O原子の電子密度分布がB-O間の共有結合に対して垂直な方向に伸びるという異方性が観測された。これは酸素八面体の回転に関連した特徴であり、B原子の周りが窮屈という構造上のトレランスと密接な関係がある。この特徴を電子密度分布の中に見出せばそのペロブスカイト型誘電体はゾーン境界型の相転移をすると予想できる。また、B-O間の電子密度の高さから、相転移温度の高低までも予想可能であることを見出した。強誘電相転移をするペロブスカイト型誘電体ではその立方晶において、B-O間の電子密度が高いものほど相転移温度が高いことがわかった。一方、反強誘電相転移をするものでは、逆に、B-O間の電子密度が高いものほど相転移温度が低いことがわかった。誘電体の物性は長距離のクーロン力と短距離の反発力とのデリケートなバランスに因るが、共有結合の形成が後者を弱める方向に働くと考えると理解されることを示した。

誘電体研究では従来、格子系を取り扱ってきた。従って、その物性については微視的な原子配置や巨視的な外形変化等の構造に関する静的・動的性質を調べればある程度理解できるという意味で、構造物性研究の恰好の対象であった。本研究では、このような従来の誘電体研究に電子論的な議論を取り入れ、結合状態と相転移に関する相関が $ABO_3$ 型ペロブスカイト全般に敷衍できる可能性を示した。この成果は、非常に高い評価を得、Pb系ペロブスカイト ( $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $PbHfO_3$ ) についてまとめた論文 (登録番号: 6916) が2004年に出版された強誘電体の相転移に関する論文の中で最も優れた論文として池田賞論文賞を受賞した。また、国際会議の招待講演もいくつか受けた。ここで示したような研究成果が得られたのは、PU課題のような継続課題を得て長期的な研究計画が立てられたことに因る。現在、レビュー論文を投稿する準備をしている。



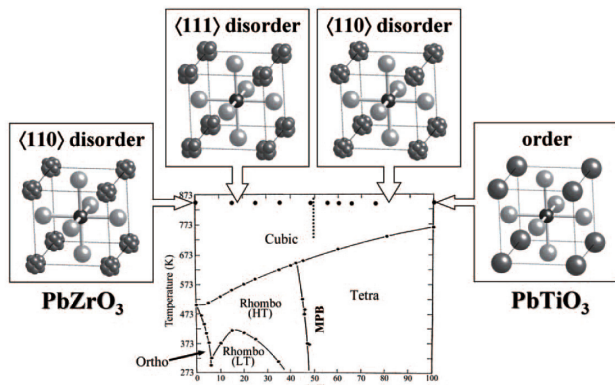


図5 PZTのcubic相におけるPb原子disorder状態 (850 K)

(d-2) PZTの相転移を特徴付けるPb原子の熱的挙動 (登録番号: 8465)

(d-1) では、クラシカルなペロブスカイト型誘電体について、立方晶の精密構造研究の成果を示した。ここでは、それらを互いに固溶させることにより誘電特性あるいは圧電特性をより高めたペロブスカイト型酸化物について、同様の実験を行い、立方晶の結晶構造と相転移との関係について得られた成果を示す。

反強誘電体 $\text{PbZrO}_3$ と強誘電体 $\text{PbTiO}_3$ の固溶体である $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) は、組成比が1対1の付近にMPB (morphotropic phase boundary) を持つ。このMPB近傍でPZTは非常に優れた圧電特性を示し、様々なデバイスに応用されている。その相図は極めて複雑な様相を呈するが、高温相の結晶構造については立方晶系に属する、所謂一般によく知られたペロブスカイト型構造であると見做されてきた。解析の結果、図5に示すように、PZTの立方晶の結晶構造はPbイオンの熱的挙動に注目すると同一の構造ではないことを見出した。エンドメンバーである $\text{PbZrO}_3$ の立方晶ではPbイオンは、(0,0,0) サイトから  $110$  方向にわずかに変位した等価な12サイトを等確率で占有するようなdisorder状態にあり、Ti原子の濃度が増すとその方向は  $111$  に変化した。さらにTi原子の濃度が増すと、50%Ti以上の組成において再び  $110$  方向へと変化した。もう一方のエンドメンバーである $\text{PbTiO}_3$ では、Pbイオンは(0,0,0) サイトにorderしていた。図5を見ると、cubic相で1対1の組成比付近 (50%Ti) に境界があるよう

に見える。また、この立方晶でPb原子の変位方向が変化する境界と低温相の相境界とはうまく対応していることから、PZTにおけるMPB形成はAサイトのPb原子の熱的振る舞いと密接な関係があるように思われる。

この研究成果は、Pbのような重元素を含む試料に対して入射X線に35keV(0.354Å)の高エネルギー放射光を用いることにより、消衰効果や吸収効果等の強度補正を必要としない統計精度が十分のデータを測定することにより得られた。また、構成原子の熱的挙動に敏感な高角の反射強度を広い逆格子空間の中で測定できたことにも因る。これら一連のPb系ペロブスカイト型誘電体の相転移の起源に関する結晶学的研究に対して、日本結晶学会から学術賞を受賞した。

(e) マキシмумエントロピー法を用いた粉末構造研究に関するその他の研究

(e-1) 粉末回折データの確度・精度の評価

マキシмумエントロピー法を用いた粉末構造研究の基盤となる、BL02B2で得られた粉末回折データの確度・精度の評価についても、結合電子の影響が大きく、理論・実験共に確度の高い研究が多数行われているシリコンやダイヤモンドを用いて進めている。現状、IPの検出限界近く(100,000カウント程度)まで測定した低角データで0.1%以下、数千カウントの高角でも10%以下の精度で強度データが得られることが判明している。データ全体を用いた構造研究としては1%前後の精度である。この研究に対しても、現在、成果を原著論文としてまとめている。また、この研究の一部は、2004年7月にマサチューセッツにて行われた精密電子密度解析に関するGordon会議の招待講演にて発表した。この発表の反響は大きく、例えばフランスLune大学のP. Rabillerは、この講演を聴きSpring-8に課題申請を行っている。MEMを用いた構造研究に求められる次の展開は、データ分解能や回折積分強度に基づく電子密度分布の精度・定量性の評価と、軌道を占有する電子量算出などの物理パラメータの導出であろう。今後は、こうした方向を踏まえた研究を先端材料の構造研究とともに進めていく。

(e-2) 相変化光ディスク材料の構造解析 (登録番号: 7276、7277、8366)

現在、DVD-RAM、Blu-ray disc等の書換型光ディスクに用いられる相変化材料としてGeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>擬二元系化合物がよく知られている。これはSb-Te化合物に第3元素としてGeを添加して得られるNaCl型構造を基本とする単純な結晶構造が高速相変化に重要な役割を演じていると考えられている。しかし、実用化の現状とは逆に、ベースとなっているSb-Te化合物でさえ結晶構造は未解明の部分が多い。我々は25at.%Te組成付近にNaCl型構造を基本とする一連の長周期層状構造を見出し、それらの構造解析に成功した。組成Sb<sub>2n</sub>Te<sub>3</sub>と層数(2n+3)との関係が明らかにされ、より優れた特性をもつ相変化材料の探索、開発に重要な知見を与えるものと考えられる。本研究は松下電器グループとの共同研究により進められ、現在も継続進行中である。

#### (e-3) シリカメソ多孔体の構造解析

メソスケールの細孔をもつシリカは界面活性剤を用いた自己組織化により合成される。この物質は大きさや形状が制御されたメソ孔を持つことからDDS(Drag Delivery System)を始めとして様々な応用が期待されている。しかし、この物質自体はアモルファスであるため、その構造解析は高分解能電子顕微鏡観察によるものが主流である。細孔壁の微細な構造、さらには細孔に取り込まれた分子の構造情報を得るために、Stockholm大学の寺崎治グループと共同研究のもと、放射光回折法による構造解析を試みている。BL02B2のガス吸着システムを利用してガス吸着による回折強度の変化は観測できた。現在、メソ孔のより詳細な構造およびガス吸着構造について解析を進めているところである。

#### (e-4) 透明電子活性材料C12A7

ナノポーラス結晶12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C12A7)は、いわゆるアルミナセメントの構成成分の一種であるが、結晶は無色透明で、その構造は大きさがおよそ5 Åのケージから成る。このケージ内に包摂されたO<sup>2-</sup>イオンをO<sup>-</sup>やH<sup>-</sup>などのアニオンに置き換えることにより、電子伝導性の発現や、酸化プロセスや電子放出源への応用を始めとして注目されている材料である。この物質はERATO「細野透明電子活性プロジェクト」で開発研究が進められたが、包摂イオンの構造情報は明らかにされて

いない部分が多く、我々は東工大の細野秀雄グループ、JASRIと共同で放射光粉末回折法による構造研究を進めている。予備的な解析結果であるが、包摂イオンを引き抜いたエレクトライドについては電子密度解析により、電子はケージ内に局在することなく一様な分布をしていることが明らかになった。

#### (e-5) Pd/Ptコアシェル型ナノ粒子の水素吸蔵

高い水素吸蔵能を持つPdと水素分解、透過性に優れたPtを組み合わせたコアシェル型ナノ粒子は、高密度の水素吸蔵材料として期待されている。BL02B2のガス導入システムを用いた粉末回折データのその場測定より、水素の吸蔵、放出過程でコアシェル型から固溶体型への変化が観測された。特にこの変化は水素放出過程で起こることがその場測定により明らかになった。シェルの厚さや吸蔵、放出時の温度をパラメータとして構造変化についてのデータを収集している。これらの一部については現在論文投稿準備中である。本研究は九大北川宏グループとJASRIとの共同研究で現在も継続進行中である。

#### (e-6) ナノ結晶の構造と相転移

チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)は、結晶構造が室温で正方晶であり、すぐれた強誘電特性を示すことからコンデンサー等のエレクトロニクスデバイスにおいて主要な材料として使われている。しかし、強誘電体メモリー等、最近の強誘電体ナノデバイス開発過程の中で、室温でも立方晶のまま強誘電性を示さないBaTiO<sub>3</sub>が存在することが広く知られるようになってきた。MEM/Rietveld解析を行い、このようなBaTiO<sub>3</sub>ナノ微粒子1粒の構造は、粒子サイズに係わらず核が正方晶で表層の約8nmが立方晶のcore/shell型の構造をしていることを見出した(登録番号:8464)。

一方、強弾性体CsZnPO<sub>4</sub>は、mmサイズの単結晶は相転移するがμmサイズの粉末は相転移しないことを我々が以前発見していた。この相転移における巨大サイズ効果についても実験を行い、その起源がドメインの形成にあることを東京工業大学応セラ研と行ってきた従来の研究成果とまとめて固体物理に解説記事を書いた。その成果は、表紙に掲載されるほど注目された。

(e-7) 無容器法で作成したチタン酸バリウム系酸化物の巨大誘電率と結晶構造の関係

静電浮遊法により通常の立方晶BaTiO<sub>3</sub>を雰囲気制御下で熔融凝固したBaTiO<sub>3</sub>結晶は六方晶の対称性を持ち、室温での誘電率が100,000以上、損失が0.01以下で、通常のBaTiO<sub>3</sub>（室温の誘電率は約3,000）の誘電率より遥かに高い。一方、同じ方法でBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/バルクガラスを作成することも可能であり、このアモルファス試料が高温で結晶化する時に、誘電率が10,000,000以上にも上昇する。特筆すべきは、その誘電率が発散した状態を室温にクエンチできることであり、次世代の非Pb系高誘電材料として大きな期待が寄せられている。2005B期に、アモルファス状態から何らかの結晶相が析出した状態（相と命名）が高誘電性を示すことを見出し、その成果の一部を論文投稿し、受理された。全くの結晶やアモルファス状態では誘電率は相当低いので、相での析出物が誘電特性に非常に大きな役割を果たしていると思われる。現在、BL02B2で結晶構造、BL04B2でアモルファス構造を調べる共同研究を試料作成元である宇宙航空研究開発機構およびJASRIと推進している。

(1-2) 遺伝的アルゴリズムを用いた放射光粉末による分子性結晶の未知構造決定

(a) 単成分からなる分子性金属の構造決定（登録番号：6325）

これまで、1種類の中性分子からなる分子性金属の実現は、分子間反発エネルギーの増加によりバンドが形成されにくいとため不可能であると考えられてきた。2001年にこの常識を覆す特性を持った単一中性分子からなる分子性金属Ni(tmdt)<sub>2</sub>（tmdt:trimethylene-tetrathiafulvalene-dithiolate）が合成された。Ni(tmdt)<sub>2</sub>は、常温で400S/cmという高い電気伝導度を持ち、0.6Kまで金属的な振る舞いを示す。この報告以来、単一中性分子からなる金属・磁性体・超伝導体材料合成の期待から、Ni(tmdt)<sub>2</sub>の配位子や中心金属を変えた多くの類似物質の合成が行われている。これらの研究から、伝導性で磁気モーメントを持つCu(dmdt)<sub>2</sub>、半導体的な電気伝導を示すPd(dt)<sub>2</sub>などの生成が報告された。これらの物質の多彩な物性を理解するためには、構造情報が重要である。しかし、電解により合成されるこれらの物質は、試料量が微

量であり単結晶試料が得られないものが多い。このため、SPring-8の粉末回折データを用いた遺伝的アルゴリズム（GA）による粉末構造決定の研究を進めてきた。これらの構造決定の中からPd(dt)<sub>2</sub>の*ab-initio*構造決定について紹介する。

SPring-8で得られた粉末回折データのピーク位置からPd(dt)<sub>2</sub>の格子定数をもとめた。その結果、monoclinicの格子と格子定数を決定した。消滅側から空間群をP2<sub>1</sub>, P2<sub>1</sub>/mに絞り込んだ。格子体積から単位格子中の分子数について検討した。既知構造の類似物質Ni(tmdt)<sub>2</sub>は単位格子の体積が543.7Å<sup>3</sup>で、その中に1分子が入っている。格子定数から、Pd(dt)<sub>2</sub>の単位格子の体積は、918.3Å<sup>3</sup>であった。また、1分子の長さを計算したところ、Ni(tmdt)<sub>2</sub>は23.09Å、Pd(dt)<sub>2</sub>は18.48Åでありその比率は約0.80倍であった。このことから、Pd(dt)<sub>2</sub>は単位格子に2分子入るとした。GAによる構造決定を行い、R<sub>wp</sub>=13.8%の解を得た。GAの解の結晶構造を初期構造としてRietveld解析を行い最終的に、R<sub>wp</sub>=3.6%、R<sub>f</sub>=6.0%の精度で構造を求めた。Pd(dt)<sub>2</sub>の電気伝導度の特性は、室温で0.3S/cmから温度の低下により低下し半導体的である。決定した結晶構造(図6)を基に、強束縛近似バンド計算が0.001~0.5eVの範囲でHOMO-LUMOギャップの値を変えて行われた。その結果、いずれの場合においてもHOMO由来バンドとLUMO由来バンドの間にエネルギーギャップが見られ、この物質の半導体的挙動を説明できた。これは、本研究で求めた構造が定性的に物性を説明しうることを示している。

単成分からなる分子性金属の構造決定については、Au(tmdt)<sub>2</sub>やZn(tmdt)<sub>2</sub>、Co(dt)<sub>2</sub>など多数の成果（成果番号：6054、3659、3658）が上げること成功している。これらの研究で、単成分が

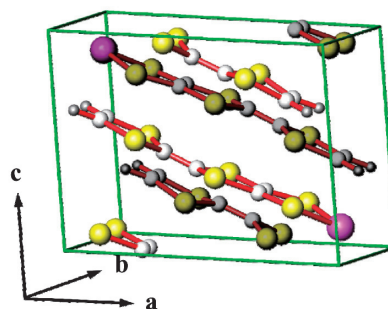


図6 Pd(dt)<sub>2</sub>の結晶構造



らなる分子性金属の電気伝導度と構造の関連が解明されつつある。最近では中心の金属を2種類に変えた混晶の物質も生成され、化学分野だけでなく物理分野でも注目を集め始めている。

#### (b) 医薬品関連物質コハク酸プレドニゾロンの構造決定

創薬分野において医薬品の粉末試料からその構造を決定することが望まれている。多大な手間と、時間を要する単結晶試料の作成が不要となれば、生成物の確認、新薬の開発の加速が期待できるためである。また、医薬品は、粉末もしくは粉末を押し固めた錠剤として使用するため、粉末の構造が製造プロセスでも望まれている。実際に使用されている医薬品についても粉末しか得られないため構造が知られていない物質が多い。日本薬局方の薬品名から有機化合物ケンブリッジのデータベースを検索したところ、構造が未知にも関わらず医薬品として用いられている物質が多数存在する。分子の原子数とともに例をあげると、Indometacin(41原子)、Clinofibrate(72原子)、Prednisolone Succinate(65原子)などがある。本研究では、これら我々が開発発展させてきたSPring-8 BL02B2の回折データを用いたGAによる構造決定の医薬品に対する性能評価として、Prednisolone Succinate(コハク酸プレドニゾロン)の構造決定を行った。

最初に室温でSPring-8において測定した粉末回折データのみを用いて構造決定を行ったが、幾つかの局所解に陥り、正解を得ることが出来なかった。そこで、ガス噴きつけ高温・低温装置を用いて100Kから400Kの範囲で回折パターンの温度依存性を測定し、格子定数、結晶系をより高い確度で決定し、最終的に信頼度因子 $R_{wp}=1.3\%$ 、 $R_1=3.9\%$ の精度で構造を精密化することに成功した。この信頼度因子の値は、既知物質のRietveld解析に匹敵しており、局所解から抜け出し正解にたどり着くことが出来たことがわかる。この精密化のプロセスにはCCDCなどのデータベースの情報を最大限に利用し、MEMの利用さらにはMEM、Rietveld法の手法改良など極めて高度な技術が要求された。

コハク酸プレドニゾロンは、1種類の分子からなるにもかかわらず、結晶学的に非等価な2つの分子が非対称単位に存在した。そこで2種類の分

子について、その分子構造の違いを調べた。分子モデルをコハク酸部、プレドニゾロン部と分けて考えた場合、特にコハク酸部に違いが見られた。6つの炭素と1つの酸素からなるコハク酸の一次元鎖のうち、プレドニゾロン部との接合部から最も遠い2つの炭素の位置が大きく異なっていた。以上のことから、コハク酸プレドニゾロンは結晶を形成する際、コハク酸部分が異なった2種類の分子となることがわかった。さらに、この分子は水素結合を介して分子同士が2次元的な面を形成すること、この面の積層に伴い水素結合部が変形し非対称な2分子が結晶中に生まれることが判明した。

現在、世界的に放射光を用いた医薬品の粉末X線構造決定が行われているが、実際に正解にたどり着いている例は、Peter Stephensなどの高度な粉末X回折の知識を有した一部の専門家によるものばかりである。本研究から、この理由の一つは、医薬品の解析にはGAやシミュレートドアニーリング(SA)、モンテカルロ(MC)などの実空間法だけでは全く不十分で、高度な粉末構造精密化技術が必要となることにあることが判明した。このことは、最近の論文でも指摘されており、例としては、KIANGらによって行われたマレイン酸エナラプリルの構造決定などがある。今後はこのことを認識した上での戦略的な手法開発が必須であると考えられる。

#### (c) GAを用いた未知構造決定に関するその他の研究

これらの研究の基盤となるGAを用いた構造決定システムに関しては、2005年に特許を出願した。また、GAを用いた研究についても、前述した成果以外にも金属錯体、有機導体、イオン性液体関連物質などについて研究を進めており、幾つかの研究については原著論文として成果が上がっている。特に、我々が構造決定した $[EM]_2FeCl_4$ の構造を含めた論文は、2005年11月号のBull. Chem. Soc. Jpn.誌のBCSJ賞受賞論文として掲載された。また、フェロセン-アントラキノン共役接合錯体の研究例では、分子を構成する原子数86の世界的最小規模の粉末としては最大規模の構造決定に成功した。この研究についても、現在、成果をまとめている。

未知構造決定の研究を進めて感じているのは、分子性結晶の放射光を用いた構造研究が未だ極め

て発展途上であることである。IUCr2005でBNLのPeter StephensがKeyNote講演で示していたように“Refine, Refine, Refine, Refine, Refine・・・”とまさに専門家の知識と技量を集約した極めて高度な解析技術が求められる。これは放射光を用いるとデータの精度が高まり、実験室系では誤差に埋もれて見逃されていた構造の間違いがくっきりと浮かび上がることによる。このデータに対し、正確な構造を探索するには、GAやSA、MCによる実空間法だけでは全く不十分であり、精密化・モデル構築を含めたシステム開発の重要性を感じている。今後は、これらの開発が急務の課題である。

## 2) ユーザー支援内容

ユーザー支援は、2003A期から2005B期までの各期において、1期7～13グループ(平均8.7グループ)に対して行った。各期シフト数は39～51シフトであり、1期平均は約42.5シフトとなる。具体的な支援内容は、測定用の試料調整法の指導、測定用の最適キャピラリーサイズ等の情報の提供、実験時の装置・ソフトの操作方法に関する指導、温度変化や波長等の実験条件の最適化等である。実験用の試料調整・キャピラリー封入等の準備に支援が必要な場合には、マシンタイムの前に、PUメンバーが支援者の研究室に行く、もしくは、支援者にPUメンバーの研究室に来ていただく形で支援した。支援課題のマシンタイムには、必ずPUメンバーが実験に参加し、マシンタイムの最初から最後まで責任を持って対応した。マシンタイム終了後の測定データの解析方法に関しても助言、指導の形で支援した。この場合にも、状況によっては、PUと支援者が相互に研究室に出張する形で対応した。

ユーザー開拓は、主に、学会や研究会の会場で潜在的なユーザーにSPring-8の利用を紹介する形で進めた。特に、SPring-8の利用で研究が飛躍的に進むと考えられる場合には、そのようなグループと学会後に個別で話をするなどしてSPring-8を利用するよう積極的に働きかけた。PUメンバーの公表論文や学会発表によりSPring-8利用に興味を持ったグループには、課題申請の情報等を知らせるだけでなく、それらのグループが有機的にSPring-8を利用できるよう様々な形で支援した。例えば、PUメンバーと研究分野・測定方法が類似しており、実験支援が十分に行えると判断した場

合には、PUメンバーが共同研究者として加わり、課題申請書の作成についても助言した。また、研究分野・測定方法から直接の支援が困難と判断した場合には、JASRI側にユーザーを紹介する形で対応した。この場合には、PUメンバーの理解の範囲内で、ユーザーの実験のポイントについて研究の意義や論文・解説をJASRI側に送付して詳しく説明するよう努めた。このようにして開拓した全てのユーザー数は3年間で17グループ以上に上る。

これらの支援・ユーザー開拓で得られた成果は、全くの支援直後では動向を知らない場合もあるため全て把握出来ているわけではない。把握している範囲内でも、幾つかの原著論文の形で成果が上がっている。例を挙げると、成果リストの最後に挙げた論文登録番号、8949、7820、8590、7821、8951などがある。

## 3) 測定技術開発など、その他内容

PU課題、支援課題を実行していく上で生じた問題点や改良点については、常にビームライン担当者に提案、相談し、改善に努めた。例えば、回折制御プログラムについて、測定条件設定や誤操作防止対策などについて提案を行い、ビームライン担当者の協力を得ながら改善を図った。その結果、現在、長時間にわたる連続測定を快適にプログラムできる環境が実現している。一方、BL02B2での粉末回折実験のバリエーションを多様化させ、PUグループを含む他のユーザーの高度な利用要求に対応するために、以下に記すような試料環境を調整・制御するアクセサリーの新規導入・立ち上げを行った。

### (3-1) ガス吸着システム

構造物性研究を中心課題としたBL02B2では、測定環境として試料温度を調整するシステムが当初から完備されていた。このシステムを用いて温度制御を行いながら、かつ、試料周りのガス雰囲気も制御した状態でデータ測定を可能とするガス吸着システムの開発を行った(図7)。この測定技術開発は、京大北川進グループ、岡山大小林達生グループとBL担当者ら施設側との共同研究の中で推進された。開発したシステムは、キャピラリーの中の試料を外気から遮断し、真空またはガス雰囲気に保つための試料ホルダーおよびガス導入ライン、調整用バルブ、ゲージから構成されている。

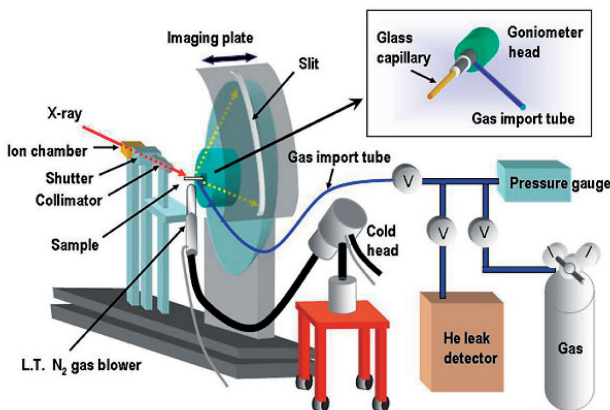


図7 ガス導入システム模式図

このシステムにより真空またはガス雰囲気での「その場測定」が可能となり、既存の温度調整装置と組み合わせることによりガス圧力と温度をパラメータとした条件下での測定が可能になった。

多孔性配位高分子に関する実験課題では、ガス吸着および脱着による回折データの変化を同一試料でその場測定することに成功した。また、真空引き加熱することで、合成後に細孔内に含まれている水分子などのゲスト除去も容易にできるようになった。このシステムを利用してX線回折による吸着ガス分子の観測という世界に類を見ない先導的な研究が現在も引き続き推進されている。また、支援課題で行ったPt/Pdコアシェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性に関する研究では、水素吸蔵、放出サイクルにおける回折データのその場測定を行い、コアシェルから固溶体への構造変化は水素放出過程に起こることを明らかにした。この成果は水素圧力を変えて封入した個々の試料の測定からは得難いものであり、本システムを用いたその場測定により初めて明らかになった成果であると自負できる。

本システムが立ち上がり、ガス吸着を始めとする成果が学会等で発表されるに伴い、ガス雰囲気中での回折データ測定を希望するユーザー、あるいは骨格構造を持つ物質にガス分子やイオンを内包する材料の構造解析を希望するユーザーが増えてきた。そのような新規ユーザーに対しても共同研究体制をとり、測定、解析における万全のサポートを継続している。

### (3-2) ヘリウムガス吹付け型低温装置(Helijet)

BL02B2では試料の温度変化については、窒素

ガス吹付け型低温および高温装置、ヘリウム循環型クライオスタットを用いることにより、およそ10Kから1000Kまでの温度領域での測定が可能である。2004年にビームラインに導入されたヘリウムガス吹付け型低温装置は窒素温度以下、20Kまでの測定を通常のガス吹き付け測定とほぼ同じ状態で行うことを可能にした。また、基本的に吹き付け法はクライオスタットに比べて窓材による強度の減少を抑え、バックグラウンドノイズの少ないデータを得ることができると、複数の試料を測定する場合、試料交換に要する時間が短縮されることなど利点は多い。PUグループはBL担当者の指導を受け本装置の使用方法を習得し、PU課題および支援課題の中で状況に応じて本装置を用いた測定を行ってきた。

例えば、ガス吸着実験では、より低い温度での回折データの測定が確度の高い構造情報を与えるが、ヘリウムガス吹付け装置の導入以前は、窒素ガス吹付け装置を用いた90Kまでの測定を行ってきた。一方、クライオスタットを使えば10Kまでの実験が可能であるが、クライオスタットの中の試料にガスを導入することは難しく、吹付け型低温装置の利用は大きなブレイクスルーとなった。現在、窒素温度以下で生じる導入ガス分子のバルクの散乱を実験的あるいは解析的に除去する改善策を、色々なトライアルを通して検討しているところである。

### (4) 研究成果目標達成度の自己評価

研究目標・目的に掲げた、「1. 研究成果」、「2. ユーザー支援・開拓」、「3. 装置整備・測定技術開発」を総合して、本パワーユーザー課題の達成度を100点満点のうち80点と自己評価する。満点に満たない部分は、特に、2と3の評価項目について満足できない点があるためである。

「1. 研究成果」に関しては、PUメンバーが主導的に行った研究およびユーザー支援により行われた研究の成果を合わせて、53報以上の学術論文、6件の招待講演、4件の受賞が得られており当初目標は達成できたと考えている。学術論文の中にはNature誌、Nature Materials誌、Angew. Chem. Int. Ed.誌などの飛びぬけてインパクトファクターの高い学術雑誌も含まれており、数件の新聞報道等もなされている。したがって「1. 研究成果」に関しては当初目標は達成できたと考えている。



「2. ユーザー支援・開拓」については、17の独立な新規ユーザーグループの開拓、1期平均42.5シフトの支援実験とその量に関しては評価できる。しかしながら、全ての開拓・支援が成果に繋がったとは言いがたい部分もある。開拓してもその後の研究成果の把握やサポートが十分でなかった点も見られた。この部分は改善すべき点であると考えている。

「3. 装置整備・測定技術開発」について、ガス吹き付け装置などNature誌に掲載される成果を生み出す装置・技術を開発したことは評価できる。He吹き付け装置についても同様である。しかし、これら以外の従来同様の測定をするための常設装置とソフトウェアについてはBL担当者にその保守と整備をほとんど任せていた感がある。事実BL調整の来所は、3年間で4件しかなかった。現状でBL02B2の汎用の測定装置とソフトウェアはよく整備されていると思われる。しかし、今後はユーザー個々の意見を組み入れる形でより特殊な実験にも対応できるソフト・ハードの開発を行うことになるであろう。PU課題の中だけでこのような長期にわたるタフな装置整備・測定技術開発を行うにはマシンタイム期間が短くタイトであるので、如何に目前の成果達成とバランスさせるかが今後の課題であると考えている。

以上のことから、2と3の項目で10点ずつ減点し、総合評価で80点とした。

#### (5) 成果リスト

1. 9016 E. Nishibori, S. Narioka, M. Takata, M. Sakata, T. Inoue, H. Shinohara, "Entrapping C<sub>2</sub> molecule into pentagonal-dodecahedral Y<sub>2</sub>-cage in (Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) @C<sub>82</sub>(III) metallofullerenes.", *ChemPhysChem* **7**(2006) 345-348.
2. 未登録 Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, "Conducting and magnetic properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI) salts containing paramagnetic irons: Liquids [EMI](MCl<sub>4</sub>)-Cl-III] (M = Fe and Fe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>) and solid [EMI]<sub>2</sub>[(FeCl<sub>4</sub>)-Cl-II].", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **78** (2005) 1921-1928.
3. 8444 H. Fujishita, Y. Ishikawa, A. Ogawaguchi, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "A study of structures and order parameters in antiferroelectric PbHfO<sub>3</sub> by synchrotron radiation.", *Journal of the Physical Society of Japan*. **74** (2005) 2743-2747.
4. 未登録 E. Dova, R. Peschar, M. Takata, E. Nishibori, H. Schenk, AF. Stassen, JG. Haasnoot, "Low-spin state structure of [Fe(chloroethyltetrazole)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> obtained from synchrotron powder diffraction data.", *Chemistry-A European Journal*. **11** (2005) 5855-5865.
5. 未登録 K. Yamamoto, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, "Single-component molecular conductor [Zn(tmdt)<sub>2</sub>] and related Zn complexes." *Chemistry Letters*. **34** (2005) 1090-1091.
6. 8293 K. Hori, Y. Iwai, M. Yano, R. Orihara-Furukawa, Y. Tominaga, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, "Phase relationships of crystalline polymorphs of mesogenic 4-cyano-4'-heptyloxybiphenyl (70CB) and 4-cyano-4'-octyloxybiphenyl (80CB).", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. **78** (2005) 1223-1229.
7. 8026 S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki, M. Takano, "Pressure/temperature/substitution-induced melting of A-site charge disproportionation in Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5).", *Physical Review B* **72** (2005) 045104.
8. 9014 A. Bentien, E. Nishibori, S. Paschen, BB. Iversen, "Crystal structures, atomic vibration, and disorder of the type-I thermoelectric clathrates Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Si<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, Ba<sub>8</sub>In<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>, and Sr<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>." *Physical Review B* **71**(2005) 144107.
9. 7799 S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO<sub>3</sub> as a ferroelectromagnet.", *Solid State Ionics*

- 172 (2004) 557-559.
10. 9021 M. Christensen, BB. Iversen, L. Bertini, C. Gatti, M. Toprak, M. Muhammed, E. Nishibori, "Structural study of Fe doped and Ni substituted thermoelectric skutterudites by combined synchrotron and neutron powder diffraction and ab initio theory." *Journal of Applied Physics* **96**(2004) 3148-3157.
11. 6219 F. Cargnoni, E. Nishibori, P. Rabiller, L. Bertini, GJ. Snyder, M. Christensen, C. Gatti, BB. Iversen, "Interstitial Zn atoms do the trick in thermoelectric zinc antimonide,  $Zn_4Sb_3$ : A combined maximum entropy method X-ray electron density and ab initio electronic structure study." *Chemistry-A European Journal* **10**(2004)3862-3870.
12. 6328 M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, H. Shinohara, "Charge density level structures of endohedral metallofullerenes by the MEM/Rietveld method.", *FULLERENE-BASED MATERIALS: STRUCTURES AND PROPERTIES STRUCTURE AND BONDING* **109** (2004)59-84.
13. 6218 GJ. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, BB. Iversen, "Disordered zinc in  $Zn_4Sb_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties.", *Nature Materials* **3**(2004) 458-463.
14. 6106 H. Fujishita, Y. Ishikawa, A. Ogawaguchi, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "Temperature dependence of structures and order parameters in antiferroelectric  $PbHfO_3$ .", *Ferroelectrics* **301**(2004)139-143.
15. 6054 A. Kobayashi, E. Fujiwara, W. Suzuki, M. Sasa, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Okano, H. Fujiwara, H. Kobayashi, "Recent progress in development of single-component molecular metals.", *Journal De Physique IV* **114**(2004) 419-424.
16. 6208 E. Nishibori, K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Tanaka, H. Kato, H. Shinohara, "Anomalous endohedral structure of  $Gd@C_{82}$  metallofullerenes.", *Physical Review B* **69**(2004)113412.
17. 6234 T. Ishimasa, K. Oyamada, Y. Arichika, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, "Structure analysis of Zn-Mg-Ho icosahedral quasicrystal by modified Rietveld method using ellipsoid and sphere windows.", *Journal of Non-Crystalline Solids* **334**(2004) 167-172.
18. 未登録 H. Shimotani, T. Ito, Y. Iwasa, A. Taninaka, H. Shinohara, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "Quantum chemical study on the configurations of encapsulated metal ions and the molecular vibration modes in endohedral dimetallofullerene  $La_2@C_{80}$ .", *Journal of the American Chemical Society*. **126**(2004) 364-369.
19. 未登録 M. Saitoh, M. Sano, M. Fujita, M. Sakata, M. Takata, E. Nishibori, "Studies of capacity losses in cycles and storages for a  $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$  positive electrode.", *Journal of the Electrochemical Society* **151**(2004) A17-A22.
20. 5804 M. Tsubota, F. Iga, T. Nakano, K. Uchihira, S. Kura, M. Takemura, Y. Bando, K. Umeo, T. Takabatake, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato, Y. Ohishi, "Hole-doping and pressure effects on the metal-insulator transition in single crystals of  $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$  ( $0.37 \leq x \leq 0.41$ ).", *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 3182-3188.
21. 6325 W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Okano, H. Kobayashi, "Structures of a single-component palladium complex with extended TTF-type dithiolate ligands, bis (tetrathiafulvalenedithiolato) palladium determined by powder X-ray diffraction.", *Chemistry Letters* **32** (2003) 1106-1107.
22. 5813 T. Noritake, S. Towata, M. Aoki, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "Charge density measurement in  $MgH_2$  by synchrotron X-ray diffraction.", *Journal of Alloys and Compounds*

- 356**(2003), 84-86.
23. 5081 K. Kirihara, T. Nagata, K. Kimura, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, "Covalent bonds and their crucial effects on pseudogap formation in alpha-Al(Mn,Re)Si icosahedral quasicrystalline approximant.", *Physical Review B* **68**(2003) 014205.
24. 6111 S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata. "Suppression of A site charge disproportionation in  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$ .", *Physica B-Condensed Matter* **329**(2003) 813-814.
25. 6324 T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano, M. Takano, "Monoclinic distortion in the insulating phase of  $\text{PrNiO}_3$ .", *Physica B-Condensed Matter* **329**(2003) 866-867.
26. 3659 A. Kobayashi, W. Suzuki, E. Fujiwara, H. Tanaka, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Y. Okanao, H. Kobayashi, "Development of single-component molecular metals based on extended-TTF dithiolate ligands.", *Synthetic Metals* **135** (2003) 511-513.
27. 未登録 M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, C.R. Wang, H. Shinohara, " $\text{Sc}_2$  dimer in IPR-violated  $\text{C}_{66}$  fullerene: a covalent bonded metallofullerene.", *Chemical Physics Letters* **372** (2003) 512-518.
28. 3675 K. Matsuno, T. Katsufuji, S. Mori, M. Nohara, A. Machida, Y. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kitazawa, H. Takagi, "Charge ordering and spin frustration in  $\text{AlV}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ .", *Physical Review Letters* **90** (2003) 096404.
29. 3658 W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara, H. Kobayashi, "Highly conducting crystals based on single-component gold complexes with extended-TTF dithiolate ligands.", *Journal of the American Chemical Society* **125** (2003) 1486-1487.
30. 6327 M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, H. Shinohara, "Synchrotron radiation for structural chemistry - Endohedral natures of metallofullerenes found by synchrotron radiation powder method.", *STRUCTURAL CHEMISTRY* **14** (2003) 23-38.
31. 6600 S. Horike, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. Iijima, K. Endo, Y. Kubota, M. Takata, "Motion of Methanol Adsorbed in Porous Coordination Polymer with Paramagnetic Metal ions", *Chem. Commun.* (2004) 2512.
32. 7281 R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T.C. Kobayashi, S. Horike, M. Takata, "Guest Shape-Responsive Fitting Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework", *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 14063-14070.
33. 7283 R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T.C. Kobayashi, "Rational Design and Crystal Structure Determination of 3-D Metal-Organic Jungle-Gym-like Open Framework", *Inorg. Chem.* **43** (2004) 6522-6524.
34. 7276 T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Kubota, "Crystal structures of stable and metastable  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , an intermetallic compound in  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudobinary system", *Acta Cryst. B* **60** (2004) 685-691.
35. 7272 Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T.C. Kobayashi, "Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed onto a Microporous Coordination Polymer", *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 920-923.
36. 8366 K. Kifune, Y. Kubota, T. Matsunaga, N. Yamada, "Extremely long period stacking structure in Sb-Te binary system", *Acta Cryst. B* **61** (2005) 492-497.
37. 9033 R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, "Highly Controlled Acetylene Accommodation in a Metal-



- Organic Microporous Material”, *Nature* **436** (2005) 238-241.
38. 9034 R. Kitaura, R. Matsuda, Y. Kubota, S. Kitagawa, M. Takata, T.C. Kobayashi, M. Suzuki, “Formation and Characterization of Crystalline Molecular Arrays of Gas Molecules in a 1-Dimensional Ultramicropore of a Porous Copper Coordination Polymer”, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 23378-23385.
39. 未登録 T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, M. Takata, “Single Structure Widely Distributed in a GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Pseudobinary System: A Rock Salt Structure is Retained by Intrinsically Containing an Enormous Number of Vacancies within its Crystal”, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 2235-2241.
40. 8981 K. Takase, T. Shimizu, K. Makihara, H. Sato, H. Negishi, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Utsumi, A. Wada, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, “Electrical Resistivity and Photoemission Spectra of Layered Oxysulfide (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O)Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S”, *Physica B* **329-333** (2003) 898-899.
41. 8982 K. Takase, T. Shimizu, K. Makihara, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekikawa, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Utsumi, “Structural Defects Effect on Ferromagnetism of Layered Oxysulfide (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O)Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S”, *Physica B* **329-333** (2003) 961-962.
42. 6743 Y. Yamamura, N. Nakajima, T. Tsuji, A. Kojima, Y. Kuroiwa, A. Sawada, S. Aoyagi, S. H. Kasatani, “Drastic Lowering of the Order-Disorder Phase Transition Temperatures in Zr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8-y</sub> (M = Sc, Y, In) Solid Solutions”, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104107(1-6).
43. 6916 Y. Kuroiwa, H. Fujiwara, A. Sawada, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, H. Kawaji, T. Atake, “Distinctive Charge Density Distributions of Perovskite-Type Antiferroelectric Oxides PbZrO<sub>3</sub> and PbHfO<sub>3</sub> in Cubic Phase”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 6799-6802.
44. 6222 H. Kasatani, H. Ootaka, S. Aoyagi, A. Kimura, Y. Kuroiwa, “Charge Density Study on the Ferroelectric Phase in LiTaO<sub>3</sub> by Synchrotron Radiation Powder Diffraction”, *Ferroelectrics* **304** (2004) 163-166.
45. 7128 Y. Kuroiwa, H. Fujiwara, A. Sawada, H. Kawaji, T. Atake, “Disorder in the Cubic Phase of PbHfO<sub>3</sub> Studied by High Energy Synchrotron-Radiation Diffraction”, *J. Korean Phys. Soc.* **46** (2005) 296-299.
46. 8464 A. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, H. Kawaji, T. Atake, “Size Effect on Crystal Structure and Chemical Bonding Nature in BaTiO<sub>3</sub> Nanopowder”, *J. Thermal Anal. Calorimetry* **81** (2005) 627-630.
47. 8465 Y. Kuroiwa, Y. Terado, S. J. Kim, A. Sawada, Y. Yamamura, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, “High-Energy SR Powder Diffraction Evidence of Multisite Disorder of Pb Atom in Cubic Phase of PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 7151-7155.
48. 未登録 J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, Y. Kuroiwa, “Fabrication of BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass – Ceramics with Unusual Dielectric Properties during Crystallization”, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2169-2173.
49. 8949 M. Tachibana, H. Kawaji, T. Atake, “Heat Capacity and Magnetic Properties of Pyrochlore Hg<sub>2</sub>Os<sub>2</sub>O<sub>7</sub>”, *Solid State Commun.* **131** (2004) 745-748.
50. 7820 M. Inoue, T. Atake, H. Kawaji, T. Tojo, “Structural and magnetic properties of the phase transition in absorbed and non-absorbed copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate”, *Solid State Commun.* **134** (2005) 303-306.
51. 8590 H. Kawaji, Y. Jobayashi, T. Atake, T. Toji, N. Sakai, H. Yokokawa, “Heat Capacity of Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> and the Effects of Dissolution of Water/Hydrogen”,

- Thermochim. Acta **431** (2005) 49-52.
52. 7821 M. Tachibana, K. Kiyama, M. Yoshizawa, H. Kawaji, T. Atake, "Strongly Correlated Behavior in Magnetoresistive  $Fe_{1-x}Cu_xCr_2S_4$  Spinels", Phys. Rev. B **71** (2005) 180403(R1-4).
53. 8951 T. Tachibana, K. Akiyama, H. Kawaji, T. Atake, "Lattice Effects in Multiferroic  $RMn_2O_5$  (R = Sm-Dy, Y)", Phys. Rev. B **72** (2005) 224425(1-4).
- (プロシーディングス、解説 等)
1. 6326 坂田誠、西堀英治、高田昌樹、"マキシマムエントロピー法による電子密度分布"、熱測定 **31**、(2004) 29-31.
2. 未登録 西堀英治、G. Jeffrey Snyder, Bo Brummerstedt Iversen, "マキシマムエントロピー法による高性能熱電変換材料 - $Zn_4Sb_3$ の構造"、日本結晶学会誌 Vol.47(2005) 204-210.
3. 未登録 西堀英治、成岡晋太郎、坂田誠、高田昌樹、井上崇、篠原久典、"イットリウム2金属内包フラーレンにおける、2金属2炭素内包構造"、豊田研究報告 No58 (2005) 167-172.
4. 7277 T. Matsunaga, N. Yamada, "Crystal Structure and Bonding Nature of  $Ge_8Sb_2Te_{11}$ , a Suitable Material for High-Speed, High-Density Phase-Change Recording", Proceedings of Phase Change Optical Information Storage (PCOS2004).
5. 8968 K. Takase, O. Shoji, K. Sato, S. Koyano, Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, Y. Takahashi, Y. Takano, K. Sekizawa, "Structural Studies of Layered Magnetic Semiconductor  $(La_{1-x}Ca_xO)Cu_{1-x}Ni_xS$ ", AIP Conf. Proc. 772 (2005) 325-356.
6. 4927 黒岩芳弘、澤田昭勝、青柳忍、"ペロブスカイト型酸化物誘電体の電子密度分布" 固体物理 Vol.38(2003) 488-496.
7. 7738 黒岩芳弘、"ペロブスカイト型誘電体の相転移を類別する立方晶の結晶構造"、日本結晶学会誌 Vol.47(2005) 147-153.
8. 8953 山下勲、川路均、阿竹徹、黒岩芳弘、澤田昭勝、"誘電体結晶の構造相転移における巨大サイズ効果 - 強弾性体  $CsZnPO_4$ の相転移における特異なサイズ効果 -"、固体物理 Vol.40(2005) 493-502.
9. 未登録 坂田誠、西堀英治、青柳忍、黒岩芳弘、久保田佳基、高田昌樹、加藤健一、"BL02B2に設置された大型デバイ-シェラーカメラについて"、SPring-8利用者情報 **10**(2005) 191-193.
- (口頭発表 (招待講演など主だったもののみ))
1. 未登録 E. Nishibori, et al., "The Endohedral Nature of Lanthanide Endohedral Mono-metallofullerene,  $M@C_{82}$  (M=La,Ce,Gd,Eu,Er,Lu)" (Invited Talk). The Electrochemical Society, Inc. 207th Meeting (May 15-20, 2005, Quebec City).
2. 未登録 E. Nishibori, "Recent progress of MEM charge density study from powder diffraction at SPring-8" (Invited Talk). Gordon Research Conference 2004 on Electron Distributions and Chemical Bonding, (July 4-9, 2004, Mount Holyoke College, Massachusetts, USA).
3. 未登録 E. Nishibori, "The Structures of Y and Ti Di-Metal Carbide Endohedral Metallofullerenes." (Invited Talk). The Electrochemical Society, Inc. 205th Meeting (May 9-13, 2004, San Antonio, Texas, USA).
4. 未登録 黒岩芳弘、"ペロブスカイト型誘電体の電子密度分布の特徴と相転移との関係" (招待講演) 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム (Sep 27-29, 2005、大阪府立大学、大阪)。
5. 未登録 Y. Kuroiwa, A. Kimura, A. Sawada, S. Aoyagi, H. Tanaka, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, "SR Diffraction Evidence for the Covalent Bonding Nature and the Ferroelectric Phase Transition in Perovskite Oxides" (Selected Paper). 10th European Meeting on Ferroelectricity (Aug. 3-8, 2003, Cambridge, UK).

6. 未登録 Y. Kuroiwa, H. Kowaka, A. Kimura, A. Sawada, H. Kasatani, K. Kitamura, "Bonding Nature in Ferroelectric Crystals LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>" (Selected Paper). 8<sup>th</sup> Int'l Symp. on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (Aug. 24-27, 2004, Tsukuba).
7. 未登録 Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata, M. Takata, "Electron Charge Density Study on the Phase Transitions in Perovskite-Type Oxides" (Invited Talk). 8<sup>th</sup> Russia/Cis/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (May 15-19, 2006, Tsukuba).
8. 未登録 Y. Kuroiwa, "High-Energy Synchrotron-Radiation Powder Diffraction Study of Ferroelectric Materials" (Invited Talk). 6<sup>th</sup> Japan-Korea Conference on Ferroelectricity (Aug. 17-20, 2006, Sendai).

(受賞)

1. 未登録 西堀英治 "放射光粉末X線回折法による精密結晶構造解析法の開発と展開", 日本結晶学会進歩賞受賞講演、2005年12月6日、日本結晶学会2005年度年会、姫路。
2. 未登録 吉田幸大、他 "Conducting and magnetic properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI) salts containing paramagnetic irons: Liquids [EMI](MCl<sub>4</sub>)-Cl-III] (M = Fe and Fe<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>) and solid [EMI]<sub>2</sub>[(FeCl<sub>4</sub>)-Cl-II]." Bull. Chem. Soc. Jpn. BCSJ賞2005年11月15日。
3. 7887 黒岩芳弘、他。"Inrecognition of Excellent X-ray Work on Cubic Phases of Perovskite-Type Oxides", 第1回池田賞論文賞(登録番号6916)、2004年5月26日、第21回強誘電体応用会議、京都。
4. 9038 黒岩芳弘 "ペロブスカイト型誘電体の相転移の起源に関する結晶学的研究", 日本結晶学会学術賞受賞講演、2005年12月6日、日本結晶学会2005年度年会、姫路。

(特許)

1. ハイブリッドGAによる複数パラメータの最適化方法、その応用技術たる放射線回折データに基づく物質構造の推定方法、ならびに両方法の関連発明。  
出願国 : 日本  
出願日 : 2005年12月5日  
出願番号 : 特願2005 - 350770  
出願人 : 国立大学法人名古屋大学  
発明者 : 坂田誠、西堀英治

黒岩 芳弘 *KUROIWA Yoshihiro*

広島大学大学院 理学研究科 物理科学専攻  
〒739-8526 東広島市鏡山1-3-1  
TEL : 082-424-7397 FAX : 082-424-7398  
e-mail : kuroiwa@sci.hiroshima-u.ac.jp



第1期パワーユーザー活動報告(3)

## コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張に関わる 実験的技術の整備及び開発

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
小泉 昭久

(1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0890-PU0 (BL08W)

[課題名]

コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張  
に関わる実験的技術の整備及び開発

[実験責任者]

小泉 昭久 (兵庫県立大学 (採択時は姫路工  
業大学))

[実施シフト]

2003A0890-PU0	0シフト
2003B2890-PU1	21シフト
2004A3890-PU1	27シフト
2004B4890-PU1	24シフト
2005A5890-PU1	48シフト
2005B7003-PU1	42シフト

計162シフト

[支援課題数]

2003A/ 0	2004 B/ 2
2003B/ 1	2005 A/ 2
2004A/ 2	2005 B/ 1

[BL調整来所件数]

2003A/ 0	2004 B/ 0
2003B/ 1	2005 A/ 1
2004A/ 1	2005 B/ 1

(2) 研究目標・目的

上記の課題名にもあるように、コンプトン散乱法を用いた研究の範囲拡張に関わる実験的技術の整備及び開発を目的とした。以下に、具体的に示す。

1) 磁性多層膜における磁気コンプトンプロファイル (MCP) 測定: 磁性多層膜・薄膜試料は、応用的観点からも興味を持たれている物質であり、コンプトン実験に携わる研究者の間でも、今後の研究対象として、国際的に関心が寄せられている。

このような状況に逸早く対処するため、磁性多層膜試料における磁気コンプトン散乱測定の実行可能性について検証すると共に、測定手法として確立することを目的とした。

2) 低温・高圧力下でのMCP測定: 磁気コンプトン散乱法は、磁性を担う電子を運動量空間で観測する手段である。一方、圧力は格子定数を減少させることで、バンド幅や混成効果を直接変えることが可能な外部変数である。圧力と磁気コンプトン散乱法を組み合わせることで、バンド幅や混成効果を変えることによる磁性を担う電子の特徴 (遍歴性や局在性) の変化を直接測定可能な実験手法を確立することを目的とした。

3) Ni屈折レンズの開発: 上記の目的にも関連し、基板上の磁性薄膜や、ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた高圧下磁性試料の磁気コンプトン散乱実験を効率よく行うために、円偏光した175keVのX線の縦方向を集光し、試料位置で縦5μm以下のX線ビームが得られるNi屈折レンズを開発することを目的とした。

(3) 研究・支援の内容

1) 研究内容

磁性多層膜における磁気コンプトン散乱測定 (前述研究目標・目的の1))

今回のパワーユーザー課題において、薄膜試料のコンプトンプロファイルの測定手法が確立した。実用材料の異方的特性 (磁気ストレージ材料における垂直磁気異方性) と波動関数の異方性との関連をatomicな波動関数のモデルを用いて明らかにした。

以下具体的に示す。

Pd/Co人工格子の垂直磁気異方性

Pd/Co人工格子は垂直磁気異方性を示し、次世代垂直磁気ストレージ材料の候補の一つである。

Pd/Co人工格子の磁気異方性の起源は、Co-3d電子の波動関数の異方性に起因しており、その異方性はCo-3d電子の磁気量子数  $m = 2, 1$  の分布に起因していることを始めて実験的に指摘した。これまで、X線磁気円二色性の実験から、垂直磁気異方性を有するPd/Co人工格子のCo-3d電子の軌道磁気モーメントに異方性があり、理論的にはCo-3d電子の磁気量子数  $m = 2$  に起因することが指摘されていた。

#### TbFeCoアモルファス合金の垂直磁気異方性

TbFeCoアモルファス合金は光磁気記録材料として現在実用化されている。最近になってその大きな垂直磁気異方性が着目され、新たな垂直磁気記録材料の研究も進められている。しかし、等方的であるはずのアモルファス合金がなぜ垂直磁気異方性を示すのか、その起源は明らかではない。本課題では、ほぼ組成が等しい、垂直磁気異方性を示す薄膜と、示さない薄膜とでMCP測定を行った。その結果、各試料でMCPの形状が異なることがわかったが、いずれの試料においてもプロファイルの異方性（膜面に垂直及び平行な方向で測定されたMCPの差）は観測できなかった。このことは、TbFeCoアモルファス合金の垂直磁気異方性が、Co/Pd人工格子と異なり、波動関数の異方性に起因するものではないことを示唆している。

#### Gd/Fe磁性多層膜のMCP測定

Fe/Gd磁気多層膜はFeとGd間に反強磁性的な相互作用が存在することから、多様な磁化過程が出現する。そのことから基礎科学的に興味を持たれてきた。本研究は相互作用の強さを人為的に制御することを目的として、層間に非磁性のAl膜を挿入し、その効果を磁気コンプトンプロファイル法、X線円二色性測定法およびパルク磁化測定法により定量的に評価した。この研究により、Al挿入膜が磁気多層膜の磁性に及ぼす効果を定量的に評価することに初めて成功し、今後の応用に必要となる数値的データを得た。

#### 波及効果

薄膜材料の波動関数の「形」を観測する手法が確立されたこと。今回は垂直磁気異方性に視点を置いて磁気ストレージ材料に着目したが、電子機器に利用されている材料に薄膜が多い（誘電体、

有機フィルムなど）ことから、新しい分析手法が開拓されたと考えられる。

#### 2) ユーザー支援内容

- ・上記のTbFeCo：アモルファス合金の実験は、PUメンバーが行っている共同研究の中から新規ユーザーを開拓し、PU課題の中で実施した。
- ・「低次元導体 $ZrTe_3$ のコンプトンプロファイル測定」(課題番号：2005A0435)：

電子運動量密度の観点から、実験と理論計算を定量的に比較することにより、その電子状態を議論することを目的に行った高分解能コンプトン散乱実験において、測定及びデータ処理についての支援を行った。

- ・「高分解能コンプトン散乱による $Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO_4$ のメタ磁性転移における軌道状態の研究」(課題番号：2005B0140)：

電子の二次元運動量密度分布の変化から、多様な相を生み出す軌道状態の役割を明らかにすることを目的とした。磁場強度に依存した高分解能コンプトンプロファイルの2次元再構成測定において、測定及びデータ解析についての支援を行った。

- ・特定の課題に対する支援ではないが、MCP測定において使用する超伝導マグネットへのHeトランスファーの補助や、解析プログラムの整備等、ソフト面での活動も行い、その一部はBL08Wのホームページで公開されている。

#### 3) 測定技術開発など、その他内容

低温・高圧力下での磁気コンプトンプロファイル測定（前述研究目標・目的の2））

本研究では、単結晶 $Fe_2P$ 試料、加圧にはダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用い、高圧力下磁気コンプトンプロファイル(MCP)測定の可能性の検証を行った。測定に用いた $Fe_2P$ は、六方晶系に属し局所対称性の異なる2種類のFeのサイトが存在する。常圧力下では強磁性金属( $T_c=209K$ )であるが、低温で圧力を加えることで反強磁性相へと転移する。さらに、その反強磁性相で[0001]軸に磁場を印加すると、メタ磁性転移を起こすことが知られている。加圧に用いたDACには、2mm キュレット、1.3mm厚さの2組のダイヤモンドと、ガスケットには非磁性体であるリン青銅とを用いた。

DACからの磁気コンプトン散乱成分がないこ

とを実際に確認し、試料の測定を行った。最適なガasket及び試料サイズの検討を行い、加圧試料には、(0001)面に切り出した0.6mm × 0.5mm円筒型のFe<sub>2</sub>P単結晶を使用した。圧力媒体としては、フッリナートを使用し、準静水圧条件を実現した。MCP測定は、試料の[0001]軸方向に2.5Tの磁場を印加し、温度50Kの2.5GPaで行った。その結果、24時間の測定時間で十分なSN比のMCPを得ることができた。

また、この結果を用いてDACからの電荷散乱強度を見積もり、高圧下でのMCP測定の実行可能性についても検討した。その結果、試料自体の磁気散乱比(磁気散乱強度 ÷ 電荷散乱強度)が、およそ0.7%以上を示すと期待できるものであれば、DACを用いたMCP測定を行うことができると考えられる。

Ni屈折レンズの開発(前述研究目標・目的の3)):

本開発は、シミュレーションによる集光性能と屈折レンズの諸パラメータの最適化、Fe合金屈折レンズの試作と集光性能の評価、Ni製屈折レンズの製作、の3段階からなる。シミュレーションの結果、縦方向の集光で3μmのビームサイズが得られることを確認し、Fe合金屈折レンズの試作機を用いた実験により、シミュレーションは実験結果をよく再現することを確認した。本試作機は長めの集光距離になっているため集光位置でのビームサイズは測定できていないが、屈折レンズから離れるにしたがってビームサイズは小さくなり、実験ハッチ最下流で約30μmのビームが得られた。この集光特性はレンズ形状から理論的に予測される集光サイズとよい一致を示している。この結果は、シミュレーション結果が示すように、現状の設計で5μ以下の集光が可能であることを示唆している。

現在、Ni屈折レンズの製作を行っている。Fe合金屈折レンズ試作機では、レンズ最薄部での形状変形が認められたが、Ni屈折レンズではこの変形問題はほぼ解決されている。このNi屈折レンズの評価実験は2006Aに実施される予定である。

(4) 研究成果目標達成度の自己評価

1) 磁性多層膜における磁気コンプトン散乱測定: 一般ユーザーに提供できる測定と解析手法の両面において、それらの基盤が確立できたため、80%

の達成度と判断する。研究が進められている多層膜系、合金系、アモルファス系の垂直磁気ストレージ材料の測定を概ね網羅された(Pt/Co、Pd/Co、TbFeCo、SmCo合金)。一方、今後、

1. 引き続き新しい薄膜材料の測定及び新規コ - ザ - の開拓を行う必要がある。  
2. 解析モデルとしてatomicな波動関数を用いていたが、今後は、化学結合を考慮した理論計算を検討したい。実用材料を測定するので、band計算(結晶材料)やクラスター計算(アモルファス材料)の結果からプロファイルを求め、実験と比較する必要があると考えられる。

2) 高圧力下の磁気コンプトン散乱測定: DACを用いた低温・高圧力下磁気コンプトン散乱測定に世界で初めて成功した。従って、本PU課題で十分に目標が達成された。

3) Ni屈折レンズの開発: 本開発は3年計画で実施されており、PU終了時は2年目にあたる。

現在、最終段階の「Ni製屈折レンズの製作と評価」に入ったところであり、ほぼ当初計画に沿って進んでいる。

(5) 成果リスト

(査読有論文)

1. 8086 R. Chai-Ngam, N. Sakai, A. Koizumi, H. Kobayashi and T. Ishii, "Experimental Study on Interlayer Magnetic Coupling in Sputtered Al/Fe/Al/Gd Magnetic Multilayer Films. I", J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005)1843-1848.
2. 7147 M. Ota, H. Sakurai, F. Itoh, M. Itou and Y. Sakurai, "Magnetic Compton Profiles of Fe Thin Film and Anisotropy of Co/Pd Multilayer", J. Phys. Chem. of Solids. **65** (2006)2065-2070.
3. 9037 H. Sakurai, M. Ota, F. Itoh, M. Itou, Y. Sakurai, and A. Koizumi, "Anisotropies of magnetic Compton profiles in Co/Pd multilayer system", Appl. Phys. Lett. **88** (2006)062507.

(プロシーディングス等)

1. A. Andrejczuk, Y. Sakurai and M. Itou, "A Compound Refractive Lens for 175-keV for Magnetic



Compton Profile Measurement at SPring-8 ”, to be published in JJAP, Conference Series (2006).

(口頭発表(招待講演など主だったもののみ))

1. 第46回高圧討論会「低温・静水圧下での磁気コンプトン散乱による $\text{Fe}_2\text{P}$ の磁性電子の観測」  
梅村純平、小林寿夫、風神 豊、小泉昭久、永尾俊博、伊藤真義、大石泰生、上床美也、坂井信彦.
2. 5<sup>th</sup> International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2004), “Advances in Magnetic and High-resolution Compton Scattering (Invited)”  
(September 19-24, 2004, Argonne, Illinois, USA) Y. Sakurai.

(特許)

特願2004-290664 出願日 平成16年10月1日  
特願2005-255565 出願日 平成17年9月2日

小泉 昭久 *KOIZUMI Akihisa*  
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1  
TEL : 0791-58-0529 FAX : 0791-58-0146  
e-mail : akihisa@sci.u-hyogo.ac.jp

第1期パワーユーザー活動報告(4)

核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた  
局所電子構造・振動状態の研究

京都大学 原子炉実験所  
瀬戸 誠

(1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0891-PU0 (BL09XU)

[課題名]

核共鳴散乱法の高度化研究とそれを用いた  
局所電子構造・振動状態の研究

[実験責任者]

瀬戸 誠(京都大学)

[実施シフト]

2003A0890-PU0	0シフト
2003B2891-PU1	42シフト
2004A3891-PU1	54シフト
2004B4891-PU1	48シフト
2005A5891-PU1	54シフト
2005B7004-PU1	42シフト
計240シフト	

[支援課題数]

2003A/ 0	2004 B / 1
2003B/ 1	2005 A / 1
2004A/ 1	2005 B / 1

[BL調整来所件数]

2003A/ 0	2004 B / 6
2003B/ 2	2005 A / 3
2004A/ 2	2005 B / 1

(2) 研究目標・目的

核共鳴散乱法は元素およびサイトを選択した電子状態および振動状態測定を行う事が可能であるという特徴を有している。本研究は、核共鳴散乱法をより多くの核種で効率的に実施するための光学系・検出器系の開発研究および光照射下での測定などといったこれまでよりも広範な環境下での測定を行うことを目的としたものである。特に、これまで実行が困難であった中高エネルギー領域における核共鳴散乱法の可能性を拡大していくことも大きな目的とした。さらに、物質中における局所的な電子状態およ

び振動状態の測定を行い、特定元素(原子)の局所的な状態と物性との相関について明らかにしていくことも目的とした。この他に、核共鳴散乱法を専門家以外の研究者にも広く利用してもらえるように、装置およびソフトウェアの整備を行っていくことも目的の1つであった。

(3) 研究・支援の内容

1) 研究内容

主として、核共鳴散乱測定可能元素を拡大するための研究ならびにその方向性についての研究を実施した。また、元素およびサイトを選択した電子状態および振動状態測定を効率的に実施するための光学系・検出器系の開発研究を実施し、それらを用いて、物質中における局所的な電子状態および振動状態の測定を行い、特定元素(原子)の局所的な状態と物性との相関についての研究を行った。

一般に、元素には幾つかの同位体が存在するが、これらの同位体の違いに対する電子状態や化学結合等の性質は、多くの場合ほぼ同一と見なして差し支えない。しかしながら、異なった同位体における原子核としての性質は必ずしも似通っているとは限らず、その励起状態のエネルギーや寿命も異なったものとなっている。このような同位体それぞれに対して核共鳴散乱測定が可能であれば、測定目的に最適な同位体を選択することが可能となるため、測定の自由度が広がるものと考えられる。逆に、同位体の違いに起因する微細な電子状態や振動状態等の違いを区別しての測定も可能になる。我々はこのような目的のために、核共鳴励起が可能であると考えられる同位体が幾つか存在する希土類元素Ybの核共鳴散乱測定を行った。Ybの同位体の励起状態のエネルギーは70keV以上

である事より、これまでにこのような高いエネルギー領域の核共鳴散乱研究はあまり行われておらず、核共鳴散乱法の可能性を広げるといふ観点からも重要なものと考えられる。今回の測定では、非干渉性核共鳴散乱を測定したため、核共鳴前方散乱等のコヒーレント散乱の場合に観測される寿命のスピードアップ等を観測することなく、比較的容易に励起状態の寿命を決定することができる。測定を行ったのは、 $^{171}\text{Yb}$  (第2励起状態)、 $^{172}\text{Yb}$  (第1励起状態)、 $^{174}\text{Yb}$  (第1励起状態)、 $^{176}\text{Yb}$  (第1励起状態)の4種類の同位体である。試料はエンリッチしていない金属Ybであり、これらの中に自然存在比で含まれている同位体の核共鳴散乱測定を行うことで、励起状態のエネルギー測定と時間スペクトル測定による寿命測定を実施した。その結果、励起エネルギーと寿命は、以下のように求められた。

$^{171}\text{Yb}$ 、第2励起状態：

$75.878 \pm 0.007\text{keV}$ 、 $1.55 \pm 0.12\text{ns}$

$^{172}\text{Yb}$ 、第1励起状態：

$78.737 \pm 0.004\text{keV}$ 、 $1.71 \pm 0.13\text{ns}$

$^{174}\text{Yb}$ 、第1励起状態：

$76.465 \pm 0.006\text{keV}$ 、 $1.76 \pm 0.04\text{ns}$

$^{176}\text{Yb}$ 、第1励起状態：

$82.154 \pm 0.006\text{keV}$ 、 $1.82 \pm 0.09\text{ns}$

エネルギーの校正はAu、Pt、IrのK吸収端を利用して行った。これらの値は、これまでに報告されている同位体の値とよい一致を示しており、放射光核共鳴散乱測定に初めて成功したものと考えられる。今後、この方法を利用した新しい研究展開が期待出来るものと考えられる。

放射光核共鳴前方散乱法は、原子核のコヒーレントな励起を行うことで共鳴的に前方方向へ散乱されるX線を検出することにより、非常に効率のよい測定が可能なる方法である。このとき、原子核と電子系との超微細相互作用を利用する事で、特定原子の電子構造や内部磁場等についての情報を得る事が可能となる。これまで放射光核共鳴前方散乱測定は、光学系や検出器系の問題から主として30keV程度以下のエネルギー領域で行われていた。しかしながら、原子核の第一励起状態が30keV以上のものも数多く存在しており、このようなエネルギー領域での測定を実現することが急務であるものと考えられる。我々はその第一励起

状態が37.147keVである $^{121}\text{Sb}$ の核共鳴前方散乱の測定を行い、時間スペクトルを測定することに成功した。試料としては $^{121}\text{Sb}_2\text{O}_3$ を用い、測定温度は4.7Kであった。得られた時間スペクトルにおいて電気四重極子相互作用に基づく量子ビートが観測された。このスペクトルをフィットして得られた値は、放射性同位体線源を用いたメスbauer分光法から求められた値と良く一致しており、この方法により超微細相互作用がメスbauer分光法と同程度の精度で測定可能であることが確かめられた。今後、超高压下のような極限環境下測定や全反射測定等の放射光の特質を生かした研究への可能性が開かれたものと考えられる。

一般に、d電子数が4~7個であるような遷移金属錯体において、配位子場が強く、縮重していたd軌道が大きく分裂した場合、低い軌道に電子が収容され低スピン状態が基底状態となる。一方、この配位子場が弱く、分裂が小さい場合には、電子はスピン角運動量最大となるような配置をとり高スピン状態となる。しかしながら配位子場の強さがこの中間であるような場合には、基底状態が高スピン状態と低スピン状態のどちらにも近いものとなり、温度などの外部条件の変化に伴って高スピンと低スピン状態との間に転移を生じる場合がある。このようなものはスピנקロスオーバー錯体と呼ばれているが、外部条件として、温度だけでなく、加圧や光照射によってもスピנקロスオーバー転移が誘起される事が知られている。特に、光誘起スピン転移を示す物質は、新しい機能性デバイスとして大きな注目を集めているが、鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}(\text{2-pic:2-picolylamine})$ は、低温において低スピン状態であるが、光照射によって低スピン状態から高スピン状態への転移を起し、十分温度が低ければその状態が保持されるLIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) 効果と呼ばれる興味深い現象を示す。この準定常な高スピン状態と高温における高スピン状態の局所構造が異なっているという報告がラマン分光法によりなされていた。一方、XAFSやX線回折測定の結果からはそのような局所的な変形については観測されなかった。核共鳴非弾性散乱法では、ラマン散乱法で得られるような振動状態の測定が可能であるが、特定原子に關与した振動状態の測定が可能であり、鉄錯体 $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2\text{EtOH}$ におけ



る遷移金属イオン (Fe) の振動状態を直接観測できる。よって、このような研究に対して重要な知見を与える事が期待される。そこで、外部光源による光をクライオスタット内の試料に照射しながら核共鳴非弾性散乱を測定出来る環境を整備し、測定を行った。本研究ではFe原子の状態を調べるため、 $^{57}\text{Fe}$ 核共鳴非弾性散乱法を用いた。また、熱的に誘起された高スピン状態と光誘起された高スピン状態に相違があるかどうかを調べることを目的としたため、光照射せずに高スピン状態が実現している150Kと光照射しない場合には低スピン状態となるものの水銀ランプによる光照射によって高スピン状態が実現している35Kにおいて測定を行った。また、比較のために、35Kにおいて光照射せずに低スピン状態となっている場合の測定も実施した。実際にこのようなスピン状態が実現していることはメスバウアー効果測定により確認した。35Kにおいて光照射せずに測定したスペクトルにおいては40meVから50meVの間に大きなピークが観測される。それに対して150Kにおいて測定したスペクトルでは40meVから50meV付近のピークは消失し、25meVから32meV付近にピークが観測され、35Kで光照射せずに測定したスペクトルとは大きく異なったものとなっている。ところが、35Kにおいて光照射により低スピン状態から高スピン状態へ変化させた状態のスペクトルにおいては、150Kにおいて測定された熱的誘起高スピン状態のスペクトルとほぼ同じ領域にピークが観測された。このことより、スピン状態変化を起こしている $[\text{FeN}_6]$ 部分に関しては、大きな変化はないものと考えられる。また、 $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]$ に関して、第一原理分子軌道計算法 (Gaussian03) を用いて、振動状態スペクトル計算も実施したところ、計算されたスペクトルは、測定スペクトルをほぼ再現することが出来た。今回の結果より、遷移金属イオンであるFe周辺に関しては、熱的誘起高スピン状態と準安定な光誘起高スピン状態とはほぼ同じであるという結論を得ることが出来た。

これらの研究の他に、ノイズ除去システムの改良等や検出器系の最適化により、ppmオーダーの微量Fe不純物の局所フォノン状態密度測定が可能となった。これを用いて、金属およびZn系半導体中における希薄不純物の局所振動状態に関する

研究を実施した。また、混合原子価化合物の場合のような同じ元素でありながら異なった電子状態の原子を特定してその振動状態を測定することが可能な方法である、サイトを特定した局所フォノン状態密度測定方法の開発を行っているが、この方法は測定効率の問題から、これまでのところ室温での測定に限定されていた。そこで、相転移現象等の温度変化測定にも使用できるように、クライオスタットを用いた低温測定における効率の向上を図ってきた。これを用いる事で、混合原子価鉄化合物 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) の研究を行った。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) におけるAサイトとBサイトは同じFe原子でありながら異なった電子状態を有しているが、フェルベー転移によるこれらのサイトの局所的な状態変化を測定する事が出来た。

## 2) ユーザー支援内容

放射性同位体線源を用いたメスバウアー分光法等と比較して、放射光核共鳴散乱法が優れた点は幾つか存在するが、その中でも超高压下測定と測定核種の選択の自由度が挙げられる。しかしながら、これまでの超高压下核共鳴散乱測定は殆どが30keV以下の核種に限定されてきた。そこで、より高いエネルギーでの測定を実施可能とすることは重要であると考えられる。そこで、このような比較的高い励起準位を有する核種の超高压下核共鳴散乱測定を希望する新規ユーザーに対して、その予備的な測定も含めて、パワーユーザー課題の中で研究開発を実施し、光学系および検出器系に必要なとされる条件等を得る事が出来た。

さらに、これまで核共鳴散乱測定を全く実施した事のない新規ユーザーの超高压下核共鳴散乱測定の支援を行った。この他に既存ユーザーで、光学・検出器系およびクライオスタット等の測定環境に関して支援を必要とするユーザーに対して、装置の整備および実験時における支援を行った。

## 3) 測定技術開発など、その他内容

核共鳴散乱測定データ解析のためのソフトウェア整備を行った。放射光核共鳴散乱法では、電子系と原子核との超微細相互作用を用いることで電子状態の測定を行うことが可能である。測定方法としては、試料からの前方方向 (入射ビーム下流側) へのコヒーレントな散乱の時間依存性を観測

するものが一般的である。超微細相互作用を用いる同種の分光法として、放射性同位体を線源として用いるメスバウアー分光法が知られているが、その解析方法については既に確立されたものとなっている。メスバウアー分光法がインコヒーレントな過程であるのに対し、核共鳴前方散乱法は励起状態原子核からのコヒーレントな散乱であるため、異なったアプローチが必要とされる。測定試料に不均一がなく一様な場合には、観測される散乱は単一のコヒーレント散乱であるとして取り扱ってよいが、例えばDAC等を使った超高压下試料において圧力分布等の不均一がある場合には、不均一状態を反映したそれぞれ異なったコヒーレント前方散乱がインコヒーレントに重なって観測される場合が存在する。このように核共鳴前方散乱は、試料の厚さ分布等の不均一性に非常に敏感であるため、電子状態のみならず試料に関する非常に多くの情報を含むことになるが、逆にそのことがデータ解析を複雑なものとしている。そこで、このような状態の解析を実施するために、これまでに開発されてきたソフトウェアの改良を実施した。また、放射光核共鳴前方散乱測定を行ったことがないような研究者でもデータ解析を容易に実施できるようにGUIを備えた核共鳴前方散乱時間スペクトル表示ソフトウェアの開発も行った。さらに、核共鳴非弾性散乱スペクトルからフォノン状態密度や力定数、運動エネルギー等といった物理量の解析等を行うソフトウェアの開発を実施し、インストールを行っている。

また、前述したように、微量不純物測定のためのノイズ除去システムの改良等や検出器系の開発・最適化、低温測定下において効率的にサイトを特定した非弾性散乱測定が可能な検出器系とクライオスタットシステム、外部光源による試料の照射が可能なクライオスタットシステムの開発・整備等を実施した。

#### (4) 研究成果目標達成度の自己評価

装置開発および測定技術に関しては、微量不純物測定のためのノイズ除去システムの改良および外部光源による試料の照射が可能なクライオスタットシステムの開発・整備などを含め、当初予定していた計画を実行する事が出来たものと考えられる。これらの装置を利用した研究に関しては、幾つかの結果が得られているが、解析等が遅れているため現時点

で未発表のものが多い。

元素選択性を拡大するための高エネルギー領域における核共鳴散乱法の開発研究については、幾つかの核種に対しての励起実験により、その特性や測定最適条件について多くの情報を得る事が出来た。また、非弾性散乱測定のための光学系および検出器系についての研究も実施し、特に検出器系に関しては積層型APD等の現時点における幾つかの可能性をテストしてみた結果、より現実的な研究展開のためには、これまでの延長線上ではない新たな研究開発が必要である事が明らかになったと同時にその方向性についても明確にする事が出来た。また、光学系に関しても今後のアプローチとして幾つかの有力な方法に絞る事が可能な段階となってきた。しかしながら、装置開発および測定技術に関しては、本来の多元素選択核共鳴散乱法の完成という目標に関していえば、その方向性が明らかになったとはいえ、まだ途上にあると言わざるを得ない。

測定データ解析用ソフトウェアについては、必要とされる機能およびGUIを有したソフトウェアの整備をひととおり行うことが出来た。また、ユーザーの間にそれほど浸透してはいないようであるが、保守管理を含めてなるべく広く使われるような体制をとっていく必要が有るものと考えられる。

また、新規核共鳴散乱利用者の拡大という点では、パワーユーザー課題内で新規ユーザーの研究を開始してきているが、まだまだ大きな拡がりを見せているとは言えないため、今後さらなる努力が必要であるものと考えている。

#### (5) 成果リスト

( 査読有論文 )

- [1] 9597 G. Juhasz, M. Seto, Y. Yoda, S. Hayami and Y. Maeda  
“ NRIS Study on the [FeN<sub>6</sub>] Core in Photo-Induced High-Spin State of [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>EtOH ” Chemical Communications (2004) 2574.
- [2] 7125 S. Kishimoto, Y. Yoda, Y. Kobayashi, S. Kitao, R. Haruki and M. Seto “ Evidence for Nuclear Excitation by Electron Transition on <sup>193</sup>Ir and its Probability ” Nuclear Physics A, **748** (2005) 3.
- [3] 5120 S. Tsutsui, Y. Kobayashi, Y. Yoda, M. Seto, K. Indoh and H. Onodera

“  $^{149}\text{Sm}$  Nuclear Resonant Scattering of  $\text{SmB}_2\text{C}_2$  ”  
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **272-276** (Pt. 1) (2004) 199.

- [4] 未登録 R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Haruki, and S. Kishimoto  
“ Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation by Yb Nuclides ”  
J. Phys. Soc. Jpn., submitted.

( プロシーディングス等 )

( 口頭発表 ( 招待講演など主だったもののみ ) )

( 特許 )

- [1] 9600 瀬戸 誠  
“ 短寿命核を用いた凝縮系物性の研究 ”  
京都大学原子炉実験所第39回学術講演会、熊取町、2005年1月26、27日.
- [2] 9601 瀬戸 誠、北尾真司、小林康浩、春木理恵、依田芳卓、三井隆也、石川達雄  
サイトを特定した核共鳴非弾性散乱  
「放射線と原子核をプローブとした物性研究の新展開」専門研究会報告書(VI), KURRI-KR-118 (2004) 1-3.
- [3] 9602 M. Seto  
“ Nuclear Inelastic Scattering ”  
Nuclear Resonance Scattering Symposium  
“ Twenty years of NRSSR, the ESRF and future perspectives ”, Grenoble, France, September 2, 2005.
- [4] 9603 瀬戸 誠  
“ 放射光核共鳴散乱法による物質科学研究の展開 ”  
放射光セミナー、高エネルギー加速器研究機構、つくば市、2005年10月28日.

瀬戸 誠 SETO Makoto

京都大学 原子炉実験所 粒子線基礎物性研究部門  
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目1010-1  
TEL : 072-451-2445 FAX : 072-451-2631  
e-mail : seto@rri.kyoto-u.ac.jp



第1期パワーユーザー活動報告(5)

地球深部物質の構造解析

独立行政法人海洋研究開発機構  
巽 好幸

(1) [採択時課題番号/ BL]

2003A0892-PU0 (BL10XU)

[課題名]

地球深部物質の構造解析

[実験責任者]

巽 好幸 (海洋研究開発機構 (採択時は海洋科学技術センター))

[実施シフト]

2003A0892-PU0	0シフト
2003B2892-PU0	0シフト
2004A3892-PU1	15シフト
2004B4892-PU1	24シフト
2005A5892-PU1	24シフト
2005B7005-PU1	21シフト
計84シフト	

[支援課題数]

2003A/ 1	2004 B/ 4
2003B/ 1	2005 A/ 5
2004A/ 3	2005 B/ 8

[BL調整来所件数]

2003A/ 0	2004 B/ 0
2003B/ 2	2005 A/ 0
2004A/ 0	2005 B/ 0

(2) 研究目標・目的

われわれのグループは、本パワーユーザー課題の研究と長期利用課題の研究を同時期に行っていた。このうちパワーユーザー課題では、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压高温の発生とX線その場観察実験に関する技術開発ならびに関連する機器の高度化、さらには超高压高温下における相転移の研究を目的とした。

また300万気圧以上の超高压下における高温(2000K以上)の実験を技術開発の目標として設定した。それは、地球のマントルと外核の境界は135万気圧、さらに外核と内核の境界は330万気圧に位

置しており、この目標の達成は地球の最下部マントルおよび金属核の物質学的な理解に不可欠と考えたからである。

(3) 研究・支援の内容

1) 研究内容

本課題で行われた技術開発と機器の高度化の結果、われわれは地球のマントル最深部の超高压高温状態(135万気圧・2500K)におけるX線回折実験をルーチンで行うことができるようになった。このことはマントル最下部層の主要構成鉱物MgSiO<sub>3</sub>ポストペロフスカイト相を発見し、観測される地震波速度異常の成因を解明するなど、これまで地球内部でもっとも謎めいた領域とされてきたD”層の理解を急速に進めるきわめて大きな貢献を果たした。さらに、300万気圧・2000Kというこれまでの高温実験(2000K以上)では世界最高圧力の実験が可能になったことにより、SiO<sub>2</sub>のあたらしい超高压相(パイライト型立方晶構造)の発見に至った。

ここではパイライト型SiO<sub>2</sub>(シリカ)相の発見につき、やや詳しく述べる。この成果はScience誌に掲載されている。シリカは地球の地殻やマントル中に含まれるもっとも主要な酸化物であり、また工業的にも広い用途がある。それゆえ、その構造相転移は、地球科学のみならず、物質科学、固体物理の分野でも大きな関心を集めている。シリカの多形は実験的に古くから数多く知られていた。また超高压下では立方晶の構造をとることが、理論計算により1980年代から予測されていた。しかしながら予測されていた立方晶構造相への相転移圧力は約200万気圧であり、そのような超高压下の実験はこれまでまったく行われていなかった。今回合成されたパイライト型と呼ばれる立方晶構造相は、これまで知られていたどのシリカ鉱物よりも密度

が大きい。271万気圧における密度は $6.6\text{g/cm}^3$ であり、常圧における石英の密度( $2.6\text{g/cm}^3$ )の2倍を大きく超えている。ただし、この新相の安定な圧力領域はすでに地球のマントルの圧力範囲(135万気圧以下)をはるかに超えており、残念ながら(?)地球内部には存在し得ない。しかし、シリカは太陽系全体、さらにはおそらく多くの系外惑星の主要成分であり、今回発見された立方晶構造相は天王星や海王星の中心核を形成している可能性がある。

このように、われわれのグループは現在すでに320万気圧以上の実験に成功しており、内核(330万気圧以上)や地球の中心(364万気圧)まであと一步のところにいる。このように、実験室で地球中心核の環境の再現を可能にしたことは、地球科学的にきわめて大きなメリットがある。たとえば内核条件における純鉄や鉄合金のX線回折実験により、内核物質の結晶構造と密度、化学組成を明らかにすることができる。われわれは純鉄の高温相については、すでに内核に近い条件でのデータ取得に成功している。近い将来、核まで含めた固体地球の標準的な物質モデルを世界ではじめて構築することができるであろう。

## 2) ユーザー支援内容

われわれのグループの佐多がSPring-8に常駐し、BL10XUに設置されたレーザー加熱システムを用いた研究の支援を行った。レーザーの光学系の調整には時間がかかるため、ユーザータイムを有効に活用すべく、佐多はユーザータイム開始前にすでに調整を終え、さらに実験中もかなり長時間付き添っていた。このことは一般ユーザーの実験を効率的に進めるのにきわめて大きな貢献を果たしたと考えている。事実、本パワーユーザー課題がはじまってから、レーザー加熱システムを用いた研究の課題申請が大きく増加した。現在では全ビームタイムの約半分程度がレーザーを用いた実験に当てられている。

現在、このようなレーザー加熱システムを用いた高温高压実験は地球科学の研究が圧倒的に多い。しかし100万気圧・2000Kを超える実験がルーチン化され、300万気圧を超える圧力での高温実験まで可能になったことは、物性物理、材料科学など他分野の研究にも大きなメリットがあるはずであり、今後の積極的な利用を期待している。

## 3) 測定技術開発など、その他内容

本パワーユーザー課題では、超高压高温の発生とその場X線回折測定を可能にするため、BL10XUに設置されている測定機器の高度化を行った。具体的には、加熱用にNd:YLFレーザーと、回折計としてX線CCDカメラを導入した。約150万気圧を超えると試料の大きさは直径30ミクロン以下になる。加熱用レーザーの集光径がこれよりはるかに大きいとダイヤモンドアンビルが容易に割れてしまう。あたらしく導入されたNd:YLFレーザーは、集光性と安定性に優れたレーザーである。このレーザーを導入してはじめて、150万気圧以上における高温実験が可能になった。またX線CCDカメラはわずか数秒で回折データの取得と読み込みができるため、短時間で物質が変化していく高温実験には大いに有益である。併設されているイメージングプレートではひとつのデータ取得に通常10分以上かかるのと対照的である。現在両者は目的に応じて容易に切り替えが可能になっている。

また微少試料から短時間で質の良いX線回折データを取得するにあたって、JASRIの大石を中心に開発・改良されたX線集光システムは大きな武器となった。本集光システムはX線の強度を上げるばかりでなく、ビームの平行性がきわめて優れているため、ごく微小領域からのみの回折データが得られる。具体的には回折データの中にガスケットからの回折線が入らないことは、研究上大きなメリットである。同種の実験を行っているアメリカのAPRでは、必ずガスケットの回折線が入ってしまい、試料のそれと重なってしまっているのと対照的である。

## (4) 研究成果目標達成度の自己評価

本パワーユーザー課題では、300万気圧以上の高温実験を最大の目標に掲げていた。本課題開始時には100万気圧以上と2000K以上の高压高温下におけるその場X線観察の実験例は世界的に見てもきわめて限られていた。またわれわれのグループはその直前にやっと100万気圧を超える高温実験に成功したところであった。すでに述べてきたように、本研究課題の結果、現在までに300万気圧・2000K以上の高温実験に成功しており、目標を達成することができた。当初の状況を考えるとやや大きい目標設定であったことを考えると、技術開発はきわめて順調に

進んだと言えるだろう。またこのような高圧高温発生技術は2本のNature論文と2本のScience論文に代表される研究成果につながっており、本課題は当初の計画以上の成果を挙げたと考えている。

(5) 成果リスト

1. 6361 M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub>, *Science*, **304**, 855-858, 2004.
2. 6519 T. Iitaka, K. Hirose, K. Kawamura, M. Murakami, The elasticity of MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite phase at the Earth's lowermost mantle, *Nature*, **430**, 442-445, 2004.
3. 6517 A. R. Oganov, and S. Ono, Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO<sub>3</sub> in Earth's D" layer, *Nature*, **430**, 445-448, 2004.
4. 6362 T. Kurashina, K. Hirose, S. Ono, N. Sata, Y. Ohishi, Phase transition in Al-bearing CaSiO<sub>3</sub>-rich perovskite: implications for seismic discontinuities in the lower mantle, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **145**, 67-74, 2004.
5. 6338 J.-F. Lin, O. Degtyareva, C. T. Prewitt, P. Dera, N. Sata, E. Gregoryanz, H.-k. Mao and R. J. Hemley, Crystal structure of a high pressure-temperature phase of alumina by *in situ* X-ray diffraction, *Nature Materials*, **3**, 389-393, 2004.
6. 7601 K. Hirose, K. Kawamura, S. Tateno, N. Sata, Y. Ohishi, Stability and equation of state of MgGeO<sub>3</sub> post-perovskite phase, *American Mineralogist*, **90**, 262-265, 2005.
7. 7603 M. Murakami, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, Post-perovskite phase transition and crystal chemistry in the pyrolitic lowermost mantle, *Geophysical Research Letters*, **32**, L03304, doi:10.1029/2004GL021956, 2005.
8. 9029 K. Hirose, N. Takafuji, N. Sata, Y. Ohishi, Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle, *Earth and Planetary Science Letters*, **237**, 239-251, 2005.
9. 8714 S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, Phase relations in Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> to 180 GPa: Effect of Al on post-perovskite phase transition, *Geophysical Research Letters*, **32**, L15306, doi:10.1029/2005GL023309, 2005.
10. 8176 Y. Kuwayama, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, The pyrite-type high-pressure form of silica, *Science*, **309**, 923-925, 2005.
11. 7091 S. Ono, K. Funakoshi, Y. Ohishi, E. Takahashi (2005) In situ X-ray observation of phase transition between hematite-perovskite structures in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Phys. Condens. Matter*, **17**, 269-276.
12. 7158 S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi (2005) A high-pressure and high-temperature synthesis of platinum carbide, *Solid State Commun.*, **133**, 55-59.
13. 7622 S. Ono, M. Shirasaka, T. Kikegawa, Y. Ohishi (2005) A new high-pressure phase of strontium carbonate, *Phys. Chem. Mineral.*, **32**, 8-12.
14. 8157 A. R. Oganov, S. Ono (2005) The high pressure phase of alumina and implications for Earth's D" layer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102**, 10828-10831.
15. 8448 S. Ono, A. R. Oganov (2005) In situ observations of phase transition between perovskite and CaIrO<sub>3</sub>-type phase in MgSiO<sub>3</sub> and pyrolitic mantle composition, *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 914-932.
16. 8774 S. Ono, Y. Ohishi (2005) Phase transformation of perovskite structure in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high pressures and high temperatures, *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, 1714-1720.
17. 7863 H. Yusa, M. Akaogi, N. Sata, H. Kojitani, Y. Kato, Y. Ohishi, Unquenchable hexagonal perovskite in high pressure polymorphs of strontium silicates, *American Mineralogist*, **90**, 1017-1020, (2005).
18. 8845 S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, Y. Ohishi, High-pressure behavior of MnGeO<sub>3</sub> and CdGeO<sub>3</sub> and the post-perovskite phase transition, *Physics and Chemistry of Minerals*, **32**, 721-725, 2006.
19. 9030 K. Hirose, R. Sinmyo, N. Sata, Y. Ohishi, Determination of post-perovskite phase transition boundary in MgSiO<sub>3</sub> using Au and



- MgO internal pressure standards, *Geophysical Research Letters*, **33**, L01310, doi:10.1029/2005GL024468, 2006.
20. 9031 S. Shieh, T. Duffy, A. Kubo, G. Shen, V. Prakapenka, N. Sata, K. Hirose, Y. Ohishi, Equation of state of the post-perovskite phase synthesized from a natural (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> orthopyroxene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **10**.1073/pnas.0506811103, 2006.
21. 8857 S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi (2006) Structural properties of CaIrO<sub>3</sub>-type MgSiO<sub>3</sub> up to 144 GPa, *Am. Mineral.*, **91**, 475-478.
22. 8967 S. Ono, T. Kikegawa, Y. Ohishi (2006) Structural property of CsCl-type sodium chloride under pressure, *Solid State Commun.*, **137**, 517-522.
4. The 2<sup>nd</sup> Workshop on Mantle Composition, Structure, and Phase Transitions, April 2003.  
“ Mineralogy of the deep lower mantle determined by in-situ X-ray diffraction measurements ”
5. Goldschmidt Conference, September 2003.  
“ Mineralogy under the deep lower mantle conditions determined by in-situ X-ray measurements ”  
“ Geochemical consequences of core-mantle thermal and chemical interactions ”
6. Spring Meeting, American Geophysical Union, May 2004.  
“ Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO<sub>3</sub> ”
7. Gordon Conference, June 2005.  
“ Experimental perspectives of the lowermost mantle; phase transition and chemical reaction with the core ”
8. COMPRES Meeting, June 2005.  
“ Chemical evolution of the lowermost mantle ”

( プロシーディングス等 )

23. 廣瀬敬・河村雄行、MgSiO<sub>3</sub>のポストペロブスカイト相転移の発見と地球の最下部マントル、高圧力の科学と技術、14巻、265-274、2004。
24. 廣瀬敬、マントル最下層物質の結晶構造の発見、パリティ、19巻(12)、58-61、2004。
25. 廣瀬敬、マントル最下層の新鉱物、パリティ、20巻(1)、56-57、2005。
26. 廣瀬敬・河村雄行、MgSiO<sub>3</sub>のポストペロブスカイト相の発見、固体物理、40巻(2)、51-59、2005。
27. 廣瀬敬、地球惑星内部物質の放射光結晶学、日本結晶学会誌、47巻(4)、247-252、2005。
28. 廣瀬敬、マントル最深部の新鉱物の発見、科学、8月号、1024-1028、2005。

( 口頭発表 ( 招待講演など主だったもののみ ) )

1. Fall Meeting, American Geophysical Union, December 2001.  
“ Melting and Chemical Fractionation at CMB ”
2. International Mineralogical Assembly, September 2002.  
“ Role of Phase Transitions in Dynamics of the Earth's Deep Interior ”
3. Fall Meeting, American Geophysical Union, December 2001.  
“ Phase transitions and dynamics at 660-km depth and mid-lower mantle ”

また以下の特別セッションと国際ワークショップを本課題の成果をもとに組織した。

Fall Meeting, American Geophysical Union, December 2004, Special session “ Discovery of post-perovskite phase transition in the deep lower mantle ”

International Workshop on “ Post-perovskite Phase Transition in the Earth's Deep Mantle ” (the Post-perovskite Conference), October 2005, at Tokyo Institute of Technology.

巽 好幸 TATSUMI Yoshiyuki

( 独 ) 海洋研究開発機構 地球内部変動研究センター 地球内部循環研究プログラム  
〒237-0061 神奈川県横須賀市夏島町2-15  
TEL : 0468-67-9760 FAX : 0468-67-9625  
e-mail : tatsumi@jamstec.go.jp

## 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18年4～5月の運転実績

SPring-8は4月21日から5月8日まで中間点検作業による運転停止期間として以下の作業・点検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
  - SSBT系電磁石電源改造作業
- (2) 蓄積リング関係
  - 長直線部ID改造作業
  - 2次元干渉計手直し
  - 歪み測定用ワイヤー設置工事
  - 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
  - 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
  - 安全系インターロックシステム定期検査
  - その他作業及び点検

平成18年5～6月の運転・利用実績

SPring-8は5月9日から6月16日まで6週間連続運転モード(セベラルバンチ運転)で第3サイクルの運転を実施した。但し、6月12日から15日までは5年毎の安全法定検査対応の運転を行いユーザーへの放射光の提供は行わなかった。

第3サイクルでは落雷による停止、入射損失電子数積算値の減少によるトップアップ運転の中断等があったが全体としては順調な運転であった。総放射光利用運転時間(ユーザータイム)内での故障等による停止時間(down time)は約0.66%であった。

放射光利用実績については、実施された共同利用研究の実験数は合計290件、利用研究者は1494名で、専用施設利用研究の実験数は合計152件、利用研究者は451名であった。

### 1. 装置運転関係

- (1) 運転期間
  - 第3サイクル(5/9(火)～6/16(金))
- (2) 運転時間の内訳
 

運転時間総計	約860.5時間
装置の調整及びマシンスタディ等	約260.5時間
放射光利用運転時間	約596時間
故障等によるdown time	約4時間
総放射光利用運転時間(ユーザータイム= + ) に対するdown timeの割合	約0.66%
- (3) 運転スペック等
  - 第3サイクル(セベラルバンチ運転)
    - ・11 bunch train × 29
    - ・2/21-filling+18 bunches
    - ・入射は1分毎(セベラルバンチ時)にTop-Upモードで実施
    - ・蓄積電流 8 GeV、～100mA
- (4) 主なdown timeの原因
  - 損失電子数積算値減少の調査のための中断
  - 瞬時電圧降下によるアポート
  - ID及びRF-BPMの不具合によるアポート
- (5) トピックス

5月10日の9時頃に蓄積リングの入射損失電子数の積算値が減少した。直ちにトップアップ運転を中断し調査を行い、積算装置の健全性を確認し運転を再開した。

6月8日の13時半頃に落雷による瞬時電圧降下の影響で、蓄積リングの電磁石電源及びRF等がダウンしビームがアポートした。アポート中にも落雷による瞬時電圧降下が数回あり、天候の回復を待ち機器の健全性を確認し運転を再開した。

6月12日から15日まで原子力安全技術センターによる5年毎の安全法定検査を行い、特に問題なく検査を終了した。

## 2. 利用関係

## (1) 放射光利用実験期間

第3サイクル(5/13(土)～5/27(土))  
(5/29(月)～6/9(金))

## (2) ビームライン利用状況

## 稼働ビームライン

共用ビームライン(R&D含む)	25本
理研ビームライン	7本
専用ビームライン	14本
加速器診断ビームライン	2本
共同利用研究実験数	290件
共同利用研究者数	1494名
専用施設利用研究実験数	152件
専用施設利用研究者数	451名

## (3) トピックス

5月25日11時頃の軌道調整中にID及びRF-BPMのプログラムの一部に不具合がありアポート信号が発報した。28日のBL及び測定系調整時にプログラムの修正を行い復旧している。

## 今後の予定

- (1) 6月24日から7月25日まで5週間連続運転モードで第4サイクルの運転(セベラルバンチ運転)を実施している。第4サイクルの運転・利用実績については次号にて掲載する。
- (2) 7月26日から9月11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。
- (3) 夏期長期運転停止期間後の運転再開は9月12日からの予定で10月26日まで第5サイクルの運転を行う。但し、9月12日から9月19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い予定である。9月19日から10月23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。



## 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 (2006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	total	
Public Beamlines	BL01B1 : XAFS	(1997.10)			15	17	34	24	17	17	26	11	161	
	BL02B1 : Single Crystal Structure Analysis	(1997.10)		2	5	3	9	15	13	9	9	2	67	
	BL02B2 : Powder Diffraction	(1999. 9)				15	26	35	46	37	27	8	194	
	BL04B1 : High Temperature and High Pressure Research	(1997.10)		3	4	9	13	17	8	21	9	1	85	
	BL04B2 : High Energy X-ray Diffraction	(1999. 9)					6	15	8	17	10	4	60	
	BL08W : High Energy Inelastic Scattering	(1997.10)	2	5		4	14	5	10	9	8	5	62	
	BL09XU : Nuclear Resonant Scattering	(1997.10)			5	5	4	10	13	5	6	1	49	
	BL10XU : High Pressure Research	(1997.10)		2	10	12	20	21	19	20	27	8	139	
	BL13XU : Surface and Interface Structure	(2001. 9)							7	12	17	5	41	
	BL19B2 : Engineering Science Research	(2001.11)							6	14	20	7	47	
	BL20B2 : Medical and Imaging	(1999. 9)				4	14	16	12	24	5	2	77	
	BL20XU : Medical and Imaging	(2001. 9)						2	12	4	6	1	25	
	BL25SU : Soft X-ray Spectroscopy of Solid	(1998. 4)		2	6	14	17	23	13	30	30	4	139	
	BL27SU : Soft X-ray Photochemistry	(1998. 5)		3	2	8	10	19	16	23	34	5	120	
	BL28B2 : White Beam X-ray Diffraction	(1999. 9)				1	1	1	9	7	8	1	28	
	BL35XU : High Resolution Inelastic Scattering	(2001. 9)				1	2			5	6	4	18	
	BL37XU : Trace Element Analysis	(2002.11)								1	12	10	3	26
	BL38B1 : Structural Biology	(2000.10)					1	3	13	25	27	7	76	
	BL39XU : Magnetic Materials	(1997.10)		4	8	7	18	5	11	15	11	1	80	
	BL40B2 : Structural Biology	(1999. 9)				1	15	23	29	31	28	9	136	
	BL40XU : High Flux	(2000. 4)			1	1	3	3	3	9	9	2	31	
	BL41XU : Structural Biology	(1997.10)	1	1	13	14	21	30	35	44	40	8	207	
	BL43IR : Infrared Materials Science	(2000. 4)						5	1	5	6	10	1	28
	BL46XU : R & D	(2000.11)				1			3	6	3	7	5	25
BL47XU : HXPES - MCT	(1997.10)		2	4	9	13	9	5	16	19	2	79		
Public Use at Other Beamlines	BL11XU : Quantum Dynamics	(1999. 3)						3	3	1	1	1	9	
	BL14B1 : Materials Science	(1998. 4)				2	2	9	5	1	2		21	
	BL15XU : WEBRAM	(2002. 9)								2	2	1	5	
	BL19LXU : RIKEN SR Physics	(2002. 9)								1	1		2	
	BL22XU : Quantum Structural Science	(2004. 9)									1	1	2	
	BL23SU : Actinide Science	(1998. 6)				1	2	1	4	2	4		14	
	BL29XU : RIKEN Coherent X-ray Optics	(2002. 9)								1			1	
	BL44B2 : RIKEN Structural Biology	(1998. 5)			1		2	2	1	2	2		10	
BL45XU : RIKEN Structural Biology	(1997.10)			1	2	6	5	9	9	5		37		
subtotal			3	24	75	131	258	300	344	435	425	106	2101	
Contract Beamlines	BL11XU : Quantum Dynamics			1	1	3	3	2	3	7	5	3	28	
	BL12B2 : NSRRC BM	(2001. 9)					1	3	12	11	1		28	
	BL12XU : NSRRC ID	(2003. 2)							1		5		6	
	BL14B1 : Materials Science			2		2	4	7	5	7	4	1	32	
	BL15XU : WEBRAM	(2001. 4)					2	10	2	4			18	
	BL16B2 : Industrial Consortium BM	(1999. 9)					9	3	1	1	2	3	19	
	BL16XU : Industrial Consortium ID	(1999. 9)				1	1	1	1	4	4	2	14	
	BL22XU : Quantum Structural Science									1	3	1	5	
	BL23SU : Actinide Science			2	1	2	13	11	11	13	5	3	61	
	BL24XU : Hyogo Prefecture ID	(1998.10)		2	3	13	21	17	10	11	7	1	85	
	BL32B2 : Pharmaceutical Industry	(2002. 9)								6	3	1	10	
	BL33LEP : Laser-Electron Photon	(2000.10)		2	2	3	3	2	1				13	
BL44XU : Macromolecular Assemblies	(2000. 2)					1	9	10	16	17	4	57		
subtotal			0	9	7	24	58	65	57	81	56	19	376	
RIKEN Beamlines	BL17SU : Coherent Soft X-ray Spectroscopy									2	5		7	
	BL19LXU : SR Physics			1			4	3	2	11	5	1	27	
	BL26B1 : Structural Genomics								2	18	30	3	53	
	BL26B2 : Structural Genomics								1	5	4		10	
	BL29XU : Coherent X-ray Optics				2	15	9	18	11	13	1		69	
	BL44B2 : Structural Biology				4	13	19	20	29	22	18	3	128	
	BL45XU : Structural Biology		1	2	4	17	16	14	21	20	14	2	111	
subtotal			1	3	8	32	54	46	73	89	89	10	405	
NET Sum Total			63	60	99	182	369	364	416	531	498	111	2693	

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](http://www.spring8.or.jp/ja/users/intellectual_property/article/publicfolder_view) )に2006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（2006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)	161	33	19	213
	BL02B1	Single Crystal Structure Analysis (1997.10)	67	11	12	90
	BL02B2	Powder Diffraction (1999. 9)	194	14	28	236
	BL04B1	High Temperature and High Pressure Research (1997.10)	85	8	24	117
	BL04B2	High Energy X-ray Diffraction (1999. 9)	60	6	16	82
	BL08W	High Energy Inelastic Scattering (1997.10)	62	6	20	88
	BL09XU	Nuclear Resonant Scattering (1997.10)	49	11	15	75
	BL10XU	High Pressure Research (1997.10)	139	11	24	174
	BL13XU	Surface and Interface Structure (2001. 9)	41	6	18	65
	BL19B2	Engineering Science Research (2001.11)	47	19	17	83
	BL20B2	Medical and Imaging (1999. 9)	77	39	32	148
	BL20XU	Medical and Imaging (2001. 9)	25	11	10	46
	BL25SU	Soft X-ray Spectroscopy of Solid (1998. 4)	139	1	23	163
	BL27SU	Soft X-ray Photochemistry (1998. 5)	120	8	14	142
	BL28B2	White Beam X-ray Diffraction (1999. 9)	28	7	7	42
	BL35XU	High Resolution Inelastic Scattering (2001. 9)	18	3	3	24
	BL37XU	Trace Element Analysis (2002.11)	26	3	8	37
	BL38B1	Structural Biology (2000.10)	76	6	7	89
	BL39XU	Magnetic Materials (1997.10)	80	6	33	119
	BL40B2	Structural Biology (1999. 9)	136	6	22	164
BL40XU	High Flux (2000. 4)	31	4	16	51	
BL41XU	Structural Biology (1997.10)	207	2	23	232	
BL43IR	Infrared Materials Science (2000. 4)	28	10	10	48	
BL46XU	R & D (2000.11)	25	2	3	30	
BL47XU	HXPES・MCT (1997.10)	79	26	23	128	
Public Use at Other Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics (1999. 3)	9	2		11
	BL14B1	Materials Science (1998. 4)	21	1	6	28
	BL15XU	WEBRAM (2002. 9)	5	5	3	13
	BL19LXU	RIKEN SR Physics (2002. 9)	2			2
	BL22XU	Quantum Structural Science (2004. 9)	2			2
	BL23SU	Actinide Science (1998. 6)	14		9	23
	BL29XU	RIKEN Coherent X-ray Optics (2002. 9)	1			1
	BL44B2	RIKEN Structural Biology (1998. 5)	10		2	12
BL45XU	RIKEN Structural Biology (1997.10)	37	5	6	48	
Subtotal			2101	272	453	2826
Contract Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics	28		2	30
	BL12B2	NSRRC BM (2001. 9)	28			28
	BL12XU	NSRRC ID (2003. 2)	6	4		10
	BL14B1	Materials Science	32	6	16	54
	BL15XU	WEBRAM (2001. 4)	18		7	25
	BL16B2	Industrial Consortium BM (1999. 9)	19	7	23	49
	BL16XU	Industrial Consortium ID (1999. 9)	14	3	21	38
	BL22XU	Quantum Structural Science	5			5
	BL23SU	Actinide Science	61	13	49	123
	BL24XU	Hyogo Prefecture ID (1998.10)	85	10	28	123
	BL32B2	Pharmaceutical Industry (2002. 9)	10		1	11
	BL33LEP	Laser-Electron Photon (2000.10)	13	22	3	38
	BL44XU	Macromolecular Assemblies (2000. 2)	57		12	69
Subtotal			376	65	162	603
RIKEN Beamlines	BL17SU	Coherent Soft X-ray Spectroscopy	7			7
	BL19LXU	SR Physics	27	4	7	38
	BL26B1	Structural Genomics	53	1	9	63
	BL26B2	Structural Genomics	10	1	8	19
	BL29XU	Coherent X-ray Optics	69	12	9	90
	BL44B2	Structural Biology	128	2	8	138
	BL45XU	Structural Biology	111	4	24	139
Subtotal			405	24	65	494
NET Sum Total			2693	634	821	4148

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](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18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、チームライン、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](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

## The Journal of Biological Chemistry

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	チームライン	実験責任者	タイトル
Tomoko Nishino	8352	280 (2005) 24888-24894	2002A0368	BL40B2	西野 武士	Mechanism of the Conversion of Xanthine Dehydrogenase to Xanthine Oxidase
			2002B0285	BL40B2	西野 武士	
			2003B0810	BL38B1	西野 武士	
			2003A0812	BL41XU	西野 武士	
Rey-Ting Guo	8636	279 (2004) 4903-4912	C04A1008	BL12B2	Wang Andrew H.-J.	Crystal Structure of Octaprenyl Pyrophosphate Synthase from Hyperthermophilic <i>Thermotoga maritima</i> and Mechanism of Product Chain Length Determination
Wen-Lin Lai	8637	279 (2004) 13962-13967	C04A1015	BL12B2	Liaw Shwu-Huey	The Functional Role of the Binuclear Metal Center in $\alpha$ -Aminoacylase. One-metal Activation and Second-metal Attenuation
Shwu-Huey Liaw	8638	279 (2004) 35479-35485	C04A1015	BL12B2	Liaw Shwu-Huey	Crystal Structure of <i>Bacillus subtilis</i> Guanine Deaminase The First Domain-Swapped Structure in the Cytidine Deaminase Superfamily
Jyung-Hung Liu	8639	279 (2004) 50465-50471	C04B1012	BL12B2	Hsiao Chwan-Deng	Crystal Structure of PriB, a Primosomal DNA Replication Protein of <i>Escherichia coli</i>
Tung-Ju Hsieh	8640	279 (2004) 55587-55593	C04A1016	BL12B2	Chan Nei-Li	Structure of the Topoisomerase IV C-terminal Domain: a Broken $\alpha$ -Propeller Implies a Role as Geometry Facilitator in Catalysis
Ryo Iwase	9347	280 (2005) 43141-43149	2002B0369 2003B0866	BL41XU BL41XU	今田 勝巳 今田 勝巳	Functionally Important Substructures of Circadian Clock Protein KaiB in a Unique Tetramer Complex
Masaru Goto	9427	280 (2005) 40875-40884	2002B0700	BL44B2	宮原 郁子	Crystal Structures of $^{14}C$ -Piperidine-2-carboxylate/ $^{14}C$ -Pyrroline-2-carboxylate Reductase Belonging to a New Family of NAD(P)H-dependent Oxidoreductases: Conformational Change, Substrate Recognition, and Stereochemistry of the Reaction
Lijun Liu	9440	281 (2006) 4254-4260	2003A0438	BL41XU	三木 邦夫	Crystal Structure of the C2 Domain of Class Phosphatidylinoside 3-Kinase C2



## Physical Review B

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Shigemasa Suga	8439	72 (2005) 081101(R)	2003B0136	BL19LXU	菅 滋正	Charge Dynamics in Strongly Correlated One-Dimensional Cu-O Chain Systems Revealed by Inelastic X-ray Scattering
			2004A0377	BL19LXU	菅 滋正	
Hidekazu Tanaka	9174	73 (2006) 094403	2005B0750	BL47XU	田中 秀和	Electronic Structure of Strained (La <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> )MnO <sub>3</sub> Thin Films with Room-Temperature Ferromagnetism Investigated by Hard X-ray Photoemission Spectroscopy
Souichiro Mizusaki	9177	73 (2006) 113101	2003A0329	BL08W	山口 益弘	Electron Momentum Density and the Fermi Surface of -PdH <sub>0.84</sub> by Compton Scattering
Ikuya Yamada	9234	72 (2005) 224503	2004A0378	BL02B2	東 正樹	Single-Layer Oxychloride Superconductor Ca <sub>2-x</sub> CuO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> with A-site Cation Deficiency
			2004B0537	BL02B2	東 正樹	
Hisashi Hayashi	9324	73 (2006) 134405	2004B0041	BL11XU	林 久史	Local Spin-Ordering in Antiferromagnetic as Well as Paramagnetic LaMnO <sub>3</sub> Phase Revealed by Polarized Spin-Selected 1s 3d Absorption Spectra
			2005A0172	BL11XU	林 久史	
Kouichi Hayashi	9374	71 (2005) 224104	2001A0069	BL39XU	林 好一	Inverse Fourier Analysis in X-ray Fluorescence Holography
Masayoshi Itou	9430	71 (2005) 125125	2002A0576	BL08W	伊藤 真義	Compton Scattering Study of the Silicon Clathrate Ba <sub>8</sub> Si <sub>46</sub> : Experiment and Theory

## Acta Crystallographica Section D

Kimihiko Mizutani	8600	61 (2005) 1636-1642	2005A0927	BL38B1	水谷 公彦	Structure of Aluminium-Bound Ovotransferrin at 2.15 Å Resolution
Tung-Ju Hsieh	8612	60 (2004) 564-566	C04A1016	BL12B2	Chan Nei-Li	Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Analysis of the C-terminal Domain of ParC Protein from <i>Bacillus stearothermophilus</i>
Yu-Jui Chang	8613	60 (2004) 1152-1154	C04A1015	BL12B2	Liaw Shwu- Huey	Crystallization and Preliminary Crystallographic Analysis of <i>Bacillus subtilis</i> Guanine Deaminase
			2003B1004	BL41XU	Liaw Shwu- Huey	
Yu-Ling Wang	8632	60 (2004) 1912-1915	C04A1014	BL12B2	Chen Chun- Jung	Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Analysis of a Cysteine-rich Secretory Protein (CRISP) from <i>Naja atra</i> Venom
P.-K. Lu	8633	60 (2004) 2067-2069	C04B1011	BL12B2	Sun Yuh-Ju	Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of Spermidine Synthase from <i>Helicobacter pylori</i>
Fadel A. Samatey	9349	60 (2004) 2078-2080	2001B0645	BL41XU	今田 勝巳	Crystallization and a Core Fragment of the Flagellar Hook Protein FlgE
			2001B0661	BL41XU	今田 勝巳	
			2001A0226	BL41XU	今田 勝巳	
			2000B0595	BL41XU	今田 勝巳	
			2000B0355	BL41XU	今田 勝巳	

## Acta Crystallographica Section F

Hirokazu Nishida	9202	61 (2005) 1100-1102	2004A0824	BL38B1	土屋 大輔	Overexpression, Purification and Crystallization of an Archaeal DNA Ligase from <i>Pyrococcus furiosus</i>
Hirokazu Nishida	9203	62 (2006) 253-256	2003A0008	BL41XU	森川 耿右	Stoichiometric Complex Formation of Proliferating Cell Nuclear Antigen (PCNA) with Its Interacting Protein: Purification and Crystallization of the Complex of DNA Polymerase and PCNA Monomer Mutant from <i>Pyrococcus furiosus</i>
Kazutoshi Takahashi	9336	62 (2006) 29-31	2005A0921	BL41XU	矢嶋 俊介	Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of the Catalytic Domain of the <i>Escherichia coli</i> tRNase Colicin D
Yumiko Hamano- Saijo	9348	61 (2005) 599-602	2003B0447	BL41XU	今田 勝巳	Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of C- terminal Cytoplasmic Domain of FlhA, a Membrane Protein Subunit of the Bacterial Flagellar Type Protein Export Apparatus
			2004B0853	BL41XU	今田 勝巳	

Japanese Journal of Applied Physics

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Katsuhiro Takao	9337	45 (2006) 3540-3543	2005A0488	BL13XU	小柴 俊	Growth of GaNAs/GaAs Multiple Quantum Well by Molecular Beam Epitaxy Using Modulated N Radical Beam Source
Miyagawa Hayato	9338	45 (2006) 3548-3551	2004B0372	BL13XU	小柴 俊	Structural Analyses of Fractional Monolayer (GaAs) <sub>m</sub> /(AlAs) <sub>n</sub> Superlattices by X-ray Resonant/Off-Resonant Scattering
Akihisa Takeuchi	9407	44 (2005) 3293-3298	2003B0276	BL20XU	鈴木 芳生	Two-Beam X-Ray Holography Using Prism Optics
Sadao Aoki	9444	44 (2005) 417-421	2000B0400	BL47XU	青木 貞雄	Production of Reflection Point Sources for Hard X-Ray Gabor Holography

Applied Physics Letters

Hiroshi Sakurai	9037	88 (2006) 62507	2004A3890 2004B4890	BL08W BL08W	小泉 昭久 小泉 昭久	Anisotropies of Magnetic Compton Profiles in Co/Pd Multilayer System
Lihe Qian	9191	87 (2005) 241907	2004B0457	BL47XU	戸田 裕之	Application of Synchrotron X-ray Microtomography to Investigate Ductile Fracture in Al Alloys
Eiji Kita	9290	88 (2006) 152501	2002A0638	BL02B1	喜多 英治	Structure and Random Anisotropy in Single-Phase Ni Nanocrystals

Journal of Molecular Biology

Kunio Hirata	9197	356 (2006) 945-954	2004A0019	BL38B1	平田 邦生	Structure Basis for Antitumor Effect of Aplyronine A
			2004A0029	BL38B1	平田 邦生	
Akiko Kita	9432	349 (2005) 1-9	2003A0437	BL41XU	三木 邦夫	Structure of a Cynobacterial BLUF Protein, TII0078, Containing a Novel FAD-binding Blue Light Sensor Domain
			2003A0762	BL40B2	三木 邦夫	
			2003B0863	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0676	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0675	BL40B2	三木 邦夫	
Satoshi Watanabe	9436	353 (2005) 1043-1054	2003B0863	BL41XU	三木 邦夫	Crystal Structure of Atypical Cytoplasmic ABC-ATPase SufC from <i>Thermus thermophilus</i> HB8
			2004A0676	BL41XU	三木 邦夫	
			2004B0838	BL41XU	三木 邦夫	
			2005A0854	BL41XU	三木 邦夫	
			理研	BL44B2		

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

Taro Tamada	9164	108 (2006) 3135-3140	2003A0221	BL41XU	黒木 良太	Homodimeric Cross-Over Structure of the Human Granulocyte Colony-Stimulating Factor (GCSF) Receptor Signaling Complex
			2003A0222	BL41XU	黒木 良太	
			2003A0749	BL38B1	黒木 良太	
Toshihiro Okada	9402	103 (2006) 6471-6476	2005B0400	BL41XU	福山 恵一	Crystal Structures of $\gamma$ -glutamyltranspeptidase from <i>Escherichia coli</i> , a Key Enzyme in Glutathione Metabolism, and Its Reaction Intermediate
Nobutaka Numoto	9435	102 (2005) 14521-14526	2003B0861	BL38B1	三木 邦夫	Structure of an Extracellular Giant Haemoglobin of the Gutless Beard Worm <i>Oligobranchia mashiko</i>
			2004A0674	BL38B1	三木 邦夫	
			2004B0837	BL38B1	三木 邦夫	
			2005A0853	BL38B1	三木 邦夫	
			2003B0464	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0205	BL41XU	三木 邦夫	
			2003A0437	BL41XU	三木 邦夫	
			2003B0863	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0676	BL41XU	三木 邦夫	
			2004B0838	BL41XU	三木 邦夫	
			2005A0854	BL41XU	三木 邦夫	
			C03A7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C03B7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C04A7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C04B7451	BL44XU	三木 邦夫	
C05A7451	BL44XU	三木 邦夫				
理研	BL45XU					

## Biopolymers

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Kenji Okuyama	9375	84 (2006) 181-191	2001A0234	BL40B2	奥山 健二	Revision of Collagen Molecular Structure
			2001B0126	BL40B2	奥山 健二	
			2002A0088	BL40B2	奥山 健二	
Kenji Okuyama	9376	81 (2006) 225-233	2004A0027	BL40B2	奥山 健二	Conformation of alloHyp in the Y Position in the Host-guest Peptide with the Pro-Pro-Gly Sequence: Implication of the Destabilization of (Pro-alloHyp-Gly) <sub>10</sub>
			C05A7207	BL44XU	奥山 健二	

## Journal of Applied Physics

Toshikazu Kubo	9273	99 (2006) 08G911	C05A3111	BL16XU	久保 登士和	Study of Stacking Fault Effect on Magnetic Anisotropy of CoPtCr-SiO <sub>2</sub> Perpendicular Media by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction
Yasuhiro Yoneda	9452	99 (2006) 74108	2004B0342	BL04B2	米田 安宏	Crystallization Process of Ferroelectric Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> from Amorphous State
			2004A0018	BL04B2	米田 安宏	

## Journal of the American Chemical Society

Yasujiro Taguchi	9300	128 (2006) 3313-3323	2005B0749	BL02B2	田口 康二郎	Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Li-doped Manganese-Phthalocyanine, Li <sub>x</sub> [MnPc] (0 < x < 4)
Yuming Xiao	9400	127 (2005) 14596-14606	2004A2032	BL09XU	Cramer Stephen	Normal Mode Analysis of <i>Pyrococcus furiosus</i> Rubredoxin via Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy (NRVS) and Resonance Raman Spectroscopy

## Materials Science Forum

Tomokazu Sano	8822	512 (2006) 349-354	2004B0020	BL13XU	佐野 智一	Femtosecond Laser Synthesis of the High-Pressure Phase of Iron
			2003B0725	BL13XU	佐野 智一	
Akihiko Kajinami	9147	502 (2005) 335-338	2003A0866	BL19B2	明珍 宗孝	<i>In-situ</i> X-ray Diffraction Measurement of Electrodeposition Process in Molten Salts
			2003B0948	BL19B2	明珍 宗孝	

## Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B

Toru Ozaki	8392	238 (2005) 255-258	2003A0584	BL28B2	尾崎 徹	White Beam X-ray Topographic Measurement of Spontaneous Strain in Strontium Titanate
			2003B0404	BL28B2	尾崎 徹	
Kouichi Hayashi	9373	238 (2005) 192-195	2003B0480	BL37XU	松原 英一郎	X-Ray Fluorescence Holography of 0.078 wt% Copper in Silicon Steel

## Physical Review Letters

Masato Kubota	8598	95 (2005) 026401	2001B0321	BL46XU	久保田 正人	Ferro-type Orbital State in the Mott Transition System Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> RuO <sub>4</sub> Studied by the Resonant X-ray Scattering Interference Technique
Stephen Dugdale	9429	96 (2006) 046406	2004A0332	BL08W	Dugdale Stephen	Observation of a Strongly Nested Fermi Surface in the Shape-Memory Alloy Ni <sub>0.62</sub> Al <sub>0.38</sub>

## Physics and Chemistry of Minerals

Shigeaki Ono	9301	33 (2006) 200-206	2004A3013	BL10XU	巽 好幸	The Stability and Compressibility of MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> High-Pressure Polymorphs
			2004B4892	BL10XU	巽 好幸	
Hitoshi Yusa	9317	33 (2006) 217-226	2004B0189	BL04B2	遊佐 斉	High-Pressure Transformations of Ilmenite to Perovskite, and Lithium Niobate to Perovskite in Zinc Germanate
			2005A0227	BL10XU	遊佐 斉	

## Soft Matter

Atsushi Takahara	9455	2 (2006) 415-421	2005A0755	BL02B2	高原 淳	Polystyrene-Grafted Titanium Oxide Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization and Their Application to Polymer Hybrid Thin Films
			2004A0320	BL02B2	高原 淳	
Kazuya Yamamoto	9456	1 (2005) 372-377	2003A0320	BL02B2	高原 淳	Transparent Polymer Nanohybrid Prepared by <i>in situ</i> Synthesis of Aluminosilicate Nanofiber in Poly(vinyl alcohol) Solution



## Analytical Sciences

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Chang-Jin Ma	9426	22 (2006) 415-419	2004A0061	BL37XU	東野 達	Elemental Distribution in Individual Rain Droplets Determined by a Combination of the Replication Method and the Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Microprobe Technique
			2001B0395	BL39XU	東野 達	
			2002A4029	BL39XU	早川 慎二郎	

## Angewandte Chemie International Edition

Hiromasa Kuorsaki	9379	44 (2005) 3861-3864	2003B0821	BL41XU	山縣 ゆり子	Irreversible Inhibition of Metallo-β-Lactamase (IMP-1) by 3-(3-Mercaptopropionylsulfanyl)-propionic Acid Pentafluorophenyl Ester
----------------------	------	------------------------	-----------	--------	--------	--

## Applied Physics A

Tatsuo Noritake	9414	83 (2006) 277-279	2005A0152	BL19B2	則竹 達夫	Crystal Structure Analysis of Novel Complex Hydrides Formed by the Combination of LiBH <sub>4</sub> and LiNH <sub>2</sub>
--------------------	------	----------------------	-----------	--------	-------	---

## Atmospheric Environment

Chang-Jin Ma	9422	39 (2005) 739-747	2001B0395	BL39XU	東野 達	A Case Study of the Size-Resolved Individual Particles Collected at a Ground-Based Site on the West Coast of Japan during an Asian Dust Storm Event
			2002A4029	BL39XU	早川 慎二郎	

## Biochimica et Biophysica Acta

Nobutaka Numoto	9433	1750 (2005) 103-117	2003B0861	BL38B1	三木 邦夫	Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Analysis of Extracellular Giant Hemoglobin from Pogonophoran <i>Oligobranchia mashikoi</i>
			2004A0674	BL38B1	三木 邦夫	
			2004B0837	BL38B1	三木 邦夫	
			2005A0853	BL38B1	三木 邦夫	
			2003B0464	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0205	BL41XU	三木 邦夫	
			2003A0437	BL41XU	三木 邦夫	
			2003B0863	BL41XU	三木 邦夫	
			2004A0676	BL41XU	三木 邦夫	
			2004B0838	BL41XU	三木 邦夫	
			2005A0854	BL41XU	三木 邦夫	
			C03A7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C03B7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C04A7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C04B7451	BL44XU	三木 邦夫	
			C05A7451	BL44XU	三木 邦夫	
	理研	BL45XU				

## Biophysical Journal

Ryushi Toh	9187	90 (2006) 1723-1728	2002B0142	BL40XU	横山 光宏	An X-Ray Diffraction Study on Mouse Cardiac Cross-Bridge Function In Vivo: Effects of Adrenergic Stimulation
			2003A0079	BL40XU	横山 光宏	
			2003B0015	BL40XU	横山 光宏	
			2004B0319	BL40XU	横山 光宏	
			2005A0455	BL40XU	篠原 正和	

## Bulletin of the Chemical Society of Japan

Shin-ichi Nagaoka	9323	79 (2006) 537-548	2002A0029	BL27SU	長岡 伸一	Chemical Shifts in ESCA and NMR: The Case of Bridged Trichlorosilyl-Trimethylsilyl Molecules
			2002B0101	BL27SU	長岡 伸一	
			2003A0023	BL27SU	長岡 伸一	
			2004A0055	BL27SU	長岡 伸一	

## Chemistry Letters

Naoki Sakakibara	9215	33 (2004) 264-265	2003A0539	BL37XU	高橋 嘉夫	Direct Speciation of Tin Compounds in Environmental Samples using Sn K-edge XANES
---------------------	------	----------------------	-----------	--------	-------	---

## e-Journal of Surface Science and Nanotechnology

Yoshiyuki Yamashita	9206	4 (2006) 280-284	2003B0209	BL27SU	山下 良之	Direct Observation of the Site-Specific Valence Electronic Structure at SiO <sub>2</sub> /Si(111) Interface
			2004A0345	BL27SU	山下 良之	

## The FEBS Journal

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Akemi Abe	9271	272 (2005) 6145-6153	C05A7104	BL44XU	神鳥 成弘	Complexes of <i>Thermoactinomyces vulgaris</i> R-47 - amylase 1 and Pullulan Model Oligosaccharides Provide New Insight into the Mechanism for Recognizing Substrates with $\alpha$ -(1,6) Glycosidic Linkages

## Journal of Alloys and Compounds

Ronnebro Ewa	9270	404-406 (2005) 68-72	2005A0905	BL19B2	境 哲男	Hydrogen Sites Analysed X-ray Synchrotron Diffraction in $Mg_7TiH_{13-16}$ Made at Gigapascal High-Pressures
-----------------	------	-------------------------	-----------	--------	------	--

## The Journal of Biochemistry

Kenji Okuyama	9377	138 (2005) 135-144	2001A0233	BL40B2	奥山 健二	Repetitive Interactions Observed in the Crystal Structure of a Collagen-Model Peptide, [(Pro-Pro-Gly) <sub>9</sub> ] <sub>3</sub>
			2002B0052	BL40B2	奥山 健二	
			C00B7104	BL44XU	奥山 健二	

## Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena

Ichiro Sakai	9242	144-147 (2005) 1011-1013	2002B0447	BL19B2	村井 健介	Aerodynamic Levitation Apparatus for Structure Study of High Temperature Materials Coupled with Debye-Scherrer Camera at BL19B2 of SPring-8
-----------------	------	-----------------------------	-----------	--------	-------	---

## Journal of Physics and Chemistry of Solids

Akihisa Koizumi	9140	66 (2005) 2183-2191	2002A0008	BL08W	小泉 昭久	Hole Concentration Dependence of Mn $e_g$ Orbital State in Bilayer Manganites Studied by Magnetic Compton Profile Measurement
			2001B0235	BL08W	小泉 昭久	
			2000B0205	BL08W	小泉 昭久	

## Journal of Power Sources

Hisataka Yakabe	9332	131 (2004) 278-284	2002A0705	BL19B2	矢加部 久孝	Evaluation of Residual Stresses in a SOFC Stack
--------------------	------	-----------------------	-----------	--------	--------	---

## Journal of Synchrotron Radiation

Toshihiko Oka	9219	13 (2006) 281-284	2003A0173	BL40B2	岡 俊彦	High-Resolution Powder Diffraction Study of Purple Membrane with a Large Guinier-Type Camera
			2003B0270	BL40B2	岡 俊彦	
			2004A0304	BL40XU	岡 俊彦	

## Journal of the Physical Society of Japan

Tsuneaki Miyahara	9218	75 (2006) 44707	2004A0414	BL25SU	宮原 恒あき	MCD Study on $Ce_xLa_{1-x}Ni$ : Difference between the "Local" and "Coherent" Kondo Effect
----------------------	------	--------------------	-----------	--------	--------	--

## Journal of the Society for Information Display

Tetsuo Honma	9193	13 (2005) 679-683	2004A0793	BL19B2	本間 徹生	Effect on Deoxidation of Doped Europium in Oxidized $BaMgAl_{10}O_{17}$
-----------------	------	----------------------	-----------	--------	-------	---

## Macromolecules

Tsukasa Miyazaki	9200	39 (2006) 2921-2929	2004B0103	BL40B2	宮崎 司	SAXS Studies on Structural Changes in a Poly(vinyl alcohol) Film during Uniaxial Stretching in Water
			2005A0014	BL40B2	宮崎 司	
			理研	BL45XU		

## Materials Transactions

Yuko Nakamori	9415	46 (2005) 2093-2097	2004B0441	BL19B2	砥綿 真一	Guidelines for Developing Amide-Based Hydrogen Storage Materials
------------------	------	------------------------	-----------	--------	-------	--

## Metallurgical and Materials Transactions A

Hiroyuki Toda	9459	37A (2006) 1211-1219	2003B0292	BL20B2	戸田 裕之	Quantitative Assessment of Microstructure and its Effects on Compression Behavior of Aluminum Foams via High-Resolution Synchrotron X-ray Tomography
			2003B0293	BL47XU	戸田 裕之	
			2004A0356	BL20B2	戸田 裕之	
			2004A0358	BL47XU	戸田 裕之	

### Nuclear Science and Techniques

著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
Masami Ando	9172	15 (2004) 129-139	2002A0309	BL20B2	宇山 親雄	Development of X-ray Dark-Field Imaging towards Clinical Application
			2002A0462	BL20B2	安藤 正海	
			2002B0621	BL20B2	安藤 正海	
			2002B0622	BL47XU	安藤 正海	
			2003A0353	BL20B2	安藤 正海	
			2003B0657	BL20B2	安藤 正海	
			2004A0484	BL20B2	安藤 正海	

### Physica B

Koji Arafune	9199	376-377 (2006) 236-239	2005A0385	BL37XU	大下 祥雄	Study on Defects and Impurities in Cast-Grown Polycrystalline Silicon Substrate for Solar Cells
--------------	------	---------------------------	-----------	--------	-------	---

### Review of Scientific Instruments

Akihisa Takeuchi	9409	73 (2002) 4246-4249	R01A0024	BL47XU	竹内 晃久	Submicrometer-Resolution Three-Dimensional Imaging with Hard X-ray Imaging Microtomography
------------------	------	------------------------	----------	--------	-------	--

### Science and Technology of Welding and Joining

Takahiro Osuki	9100	11 (2006) 33-42	2004A0257	BL46XU	米村 光治	Verification of Numerical Model to Predict Microstructure of Austenitic Stainless Steel Weld Metal using Synchrotron Radiation and Trans Vastrestraint Testing
----------------	------	-----------------	-----------	--------	-------	--

### X-ray Spectrometry

Yoshinori Nishiwaki	9339	35 (2006) 195-199	2000A0140	BL08W	二宮 利男	Nondestructive Discrimination of Small Glass Fragments for Forensic Examination using High Energy Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Spectrometry
			2000A0098	BL08W	中井 泉	
			1999B0222	BL08W	中井 泉	

### 日本ゴム協会誌 (Journal of the Society of Rubber Industry, Japan)

Atsushi Takahara	9413	79 (2006) 219-224	2005B0757	BL40B2	高原 淳	Characterization and Degradation Behavior of Segmented Poly(urethaneurea)s Prepared from Amino-acid Based Diisocyanate
------------------	------	----------------------	-----------	--------	------	--

### 溶接学会論文集 (Quatery Journal of the Japan Welding Society)

Yu-ichi Komizo	9101	24 (2006) 57-64	2004A0257	BL46XU	米村 光治	In-situ Observation of Phase Evolution in Fusion Welding of Hypereutectoid Carbon Steel
----------------	------	--------------------	-----------	--------	-------	---

### 博士論文

Isobe Shigehito	9190	広島大学 (2006)	2005A0918	BL19B2	市川 貴之	Hydrogen Storage Properties of Lithium-Nitrogen-Hydrogen System
Yukio Takahashi	9220	東北大学 (2004) 1-157	2003A0405	BL37XU	嶋 敏之	Study of Advanced X-ray Fluorescence Holography Method
			2003A0406	BL37XU	松原 英一郎	
			2003B0481	BL47XU	松原 英一郎	
Kazutaka Ikeda	9291	東北大学 (2006)	2005B0899	BL19B2	有賀 恭一	Synthesis and Hydriding Properties of Light Metal Hydrides with Amorphous and Perovskite-Related Structures
Yeonhwan Jeong	9173	北九州市立大学 (2006) 1-136	2005B0150	BL40B2	Jeong Yeonhwan	Supramolecular Structure of the Site-Assembled Aggregates Made from Low Molecular Weight Gelators
			2003A0314	BL40B2	櫻井 和朗	
			2003B0792	BL40B2	櫻井 和朗	
			2005A0680	BL40B2	櫻井 和朗	
			2005A0681	BL40B2	Jeong Yeonhwan	



課題以外の成果

**Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**

主著者名	研究成果番号	巻、発行年、頁		ビームライン	タイトル
Yasuhito Shomura	9434	60 (2005) 803-806	理研	BL44B2	Crystal Structure of Stilbene Synthase from <i>Arachis hypogaea</i>
Wakana Iwasaki	9437	61 (2005) 1121-1126	理研 理研	BL44B2 BL45XU	Crystal Structure of the Small Form of Glucose-Inhibited Division Protein A from <i>Thermus thermophilus</i> HB8
Tsuyoshi Nonaka	9438	61 (2005) 1137-1140	理研	BL44B2	Crystal Structure of Putative <i>N</i> -Acetyl- $\gamma$ -Glutamyl-Phosphate Reductase (AK071544) from Rice ( <i>Oryza sativa</i> )

**Acta Crystallographica Section F**

Jun Miura-Ohnuma	9439	61 (2005) 1058-1061	理研	BL44B2	Improved Expression, Purification, and Crystallization of a Putative <i>N</i> -acetyl- $\gamma$ -glutamyl-phosphate Reductase from Rice ( <i>Oryza sativa</i> )
Yuuichi Nishitani	9441	62 (2006) 419-421	理研	BL44B2	Purification, Crystallization, and Preliminary X-ray Diffraction Studies of <i>N</i> -Acetylglucosamine-phosphate Mutase from <i>Candida albicans</i>

**e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**

Masamitsu Takahashi	9331	4 (2006) 426-430	原研	BL11XU	Study of InAs/GaAs(001) Nanoisland Growth Process by in-situ and Real-Time X-ray Diffraction
---------------------	------	---------------------	----	--------	--

**Journal of Synchrotron Radiation**

John P. Sutter	9227	13 (2006) 278-280	装置技術	BL29XU	Nearly Perfect Large-Area Quartz: 4 meV Resolution for 10 keV Photons over 10 cm <sup>2</sup>
----------------	------	----------------------	------	--------	---

**The Journal of Biological Chemistry**

Masaru Goto	9424	280 (2005) 37246-37256	理研	BL44B2	Structural Determinants for Branched-Chain Aminotransferase Isozyme Specific Inhibition by the Anticonvulsant Drug Gabapentin
-------------	------	---------------------------	----	--------	---

**Physical Review B**

Kaori Kuzushita	9330	73 (2006) 104431	原研	BL22XU	Induced Orbital Polarization of Ga Ligand Atoms in UTGa <sub>5</sub> ( <i>T</i> =Ni, Pd, and Pt)
-----------------	------	---------------------	----	--------	--

**Physical Review E**

Masaru Takao	8595	72 (2005) 046502	加速器		Formulation of Nonlinear Chromaticity in Circular Accelerators by Canonical Perturbation Method
--------------	------	---------------------	-----	--	---

**Physics and Chemistry of Minerals**

Taku Okada	5952	31 (2004) 261-268	原研	BL14B1	Kinetics of the Graphite-Diamond Transformation in Aqueous Fluid Determined by in-situ X-ray Diffractions at High Pressures and Temperatures
------------	------	----------------------	----	--------	--

## 2002Aに採択され2004Bに終了した長期利用課題の研究紹介

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用業務部

2002A期、2002B期から特定利用課題（現：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、2004B期、2005A期に終了し、事後評価が実施され、その評価結果、成果リストについては、前回利用者情報（Vol.11, No.3）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〔課題名〕「高分解能（磁気）コンプトン散乱測定による巨大磁気抵抗物質の電子及び軌道状態の研究」について掲載いたします。

〔実験責任者〕

小泉昭久(兵庫県立大学(採択時は姫路工業大学))

〔課題名〕

高分解能（磁気）コンプトン散乱測定による巨大磁気抵抗物質の電子及び軌道状態の研究

〔課題番号/ビームライン/実施シフト〕

2002A0008-LD3-np	BL08W	36シフト
2002B2008-LD3-np	BL08W	38シフト
2003A3008-LD3-np	BL08W	44シフト
2003B4008-LD3-np	BL08W	39シフト
2004A5008-LD3-np	BL08W	42シフト
2004B6008-LD3-np	BL08W	36シフト

計235シフト

## 磁気コンプトンプロファイル測定による 層状Mn酸化物の電子・軌道状態の研究 - 二次元再構成に焦点をあてて -

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
小泉 昭久

## 1. はじめに

ペロフスカイトMn酸化物については、低温の強磁性金属（FM）相から絶縁相への転移温度 $T_c$ において巨大磁気抵抗効果（CMR）を示すことが報告されたのをきっかけにして<sup>[1]</sup>、実験的にも理論的にも精力的な研究が行われてきた。従来、低温のFM状態は、二重交換相互作用によって説明されてきたが<sup>[2]</sup>、CMRを含む伝導性や、温度やホール濃度に依存した複雑な磁気構造の変化、電荷・軌道秩序等は、電荷やスピンの自由度のみでは説明できず、軌道自由度の重要性も指摘されるようになった<sup>[3]</sup>。

磁性や伝導性を担うと考えられるMn-3d電子状態は、MnO<sub>6</sub>八面体の結晶場により $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道に分裂しているが、この系の物性を理解するためには、特に、 $e_g$ 軌道がどのような状態にあるかを知ることが必要であろう。放射光を利用した軌道物理の研究という点から言えば、X線共鳴散乱測定による軌道秩序の観測が良く知られていると思われるが、これは、試料中元素の吸収端エネルギーを持ったX線を利用して、軌道秩序による電子状態の空間的変調を調べるものである。我々は、これと相補的な情報を得る方法として磁気コンプトンプロファイル(MCP)

測定に着目し、層状Mn酸化物における軌道占有状態を調べることを目的に特定課題の採択を受けた。その期間中には、1) MCPのホール濃度依存性、2) MCPの異方性、3) MCPの温度変化、4)  $T_C$ におけるMCPの磁場依存性、5) MCPの二次元再構成、6) 高分解能コンプトンプロファイルの二次元再構成などの体系的な実験を行ってきたが<sup>[4]</sup>、本稿では、特にMCPの二次元再構成に焦点をあてて紹介する<sup>[5]</sup>。

## 2. MCPの特徴と測定、解析について

### 2-1. MCPの特徴

試料に入射されるX線のエネルギーが原子内の電子の束縛エネルギーよりも十分に高いとき、インパルス近似のもとに、磁気コンプトンプロファイル (MCP,  $J_{mag}(p_z)$ ) は次のように表される<sup>[6]</sup>。

$$J_{mag}(p_z) = \iint (\sum_i |\chi_{i\uparrow}(\mathbf{p})|^2 - \sum_j |\chi_{j\downarrow}(\mathbf{p})|^2) dp_x dp_y \quad (1)$$

ここで、 $p_z$ はX線の散乱ベクトル方向に沿った電子の運動量成分であり、 $\chi_i(\mathbf{p})$ は運動量表示の波動関数で、添え字は始状態における上向きスピン(下向きスピン)を持った*i*-番目の電子であることを表している。試料を強磁性体として、添え字の*i*や*j*で表される全ての占有状態についての和をとると、強磁性を担うスピンを持った電子のみがMCPに寄与することがわかる。従って、MCPの面積、即ち、プロファイル $p_z$ について積分した量は、スピン磁気モーメントの大きさに比例する。また、式(1)に示したように、MCPは、 $p_x, p_y$ についての二重積分の形ではあるが、波動関数を直接

的に反映したものとなっている。図1に $x^2-y^2$ 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道についての例を示すが、MCPの形が磁性電子の占有する軌道によって異なること、また、同じ軌道であっても観測方向によって異なることがお分かり頂けるであろう。実験的には、各軌道のプロファイルの重ね合わせとして観測される。試料に単結晶を用い、複数の結晶方位においてMCPを測定し、それらに対して再構成の解析を行うと、二次元或いは三次元のスピン運動量密度が得られ、結果として、磁性電子の占有状態を視覚化することが可能である。このような実験は、これまで、大きな磁気効果を示すFe試料( ~2% at BL08W, SPring-8) でしか行われていなかったが<sup>[7]</sup>、近年の放射光技術の進展により、磁気効果の小さい試料( ~0.5%) でも現実的なマシンタイムの範囲内で再構成測定が可能となっている。

### 2-2. MCP測定と結果

MCP測定は、BL08WのAハッチにおいて行った。試料は、層状Mn酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.35$ ) の単結晶で、低温では $\text{MnO}_2$ 面内に磁化が揃った強磁性である。測定の概略を図2に示す。まず、elliptical multipole wigglerにより発生される楕円偏向X線を175keVに分光し、試料に入射する。試料から178.5°に後方散乱されたX線を10素子Ge半導体検出器で測定する。このとき、試料には2.5Tの外部磁場が印加されており、一定の時間間隔で磁場方向を反転する。こうして試料の磁化を反転した時に測定される各コンプトンプロファイルの差を取ることで、MCPが得られる。図3(a)に、[100]軸と[110]軸の間で9°おきに測定され

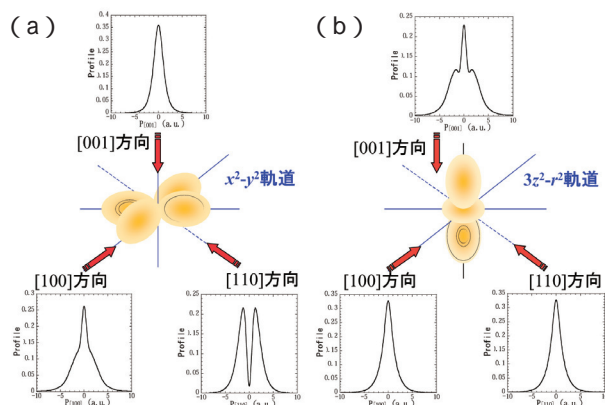


図1 プロファイルの軌道及び観測方向による違い (a)  $x^2-y^2$ 軌道とプロファイル (b)  $3z^2-r^2$ 軌道とプロファイル

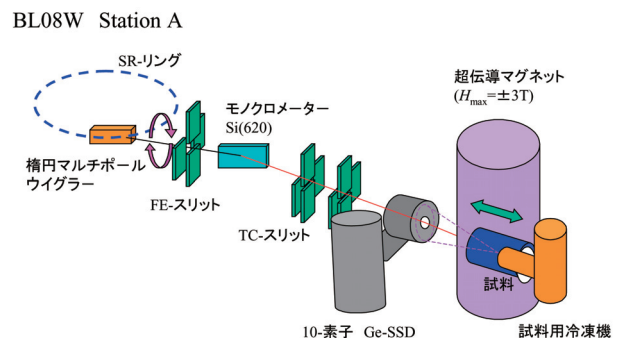


図2 MCP実験配置 (BL08W Aハッチ)



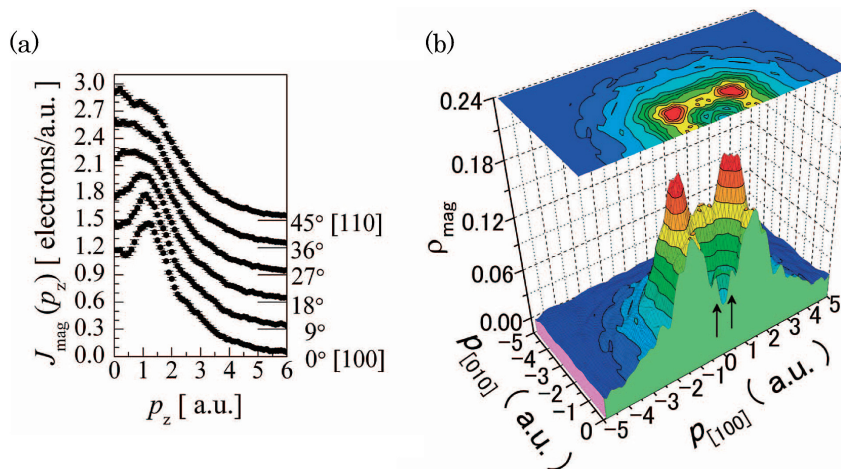


図3 MCPと二次元スピン運動量密度

(a)測定された各方向のMCP (b)MCPの再構成解析により求められた二次元スピン運動量密度

たMCPを示す。各MCPは、試料自身の吸収、散乱断面積、検出器の検出効率について補正してあり、原点で折り返して左右のプロファイルを平均したものである。また、横軸 $p_z$ は原子単位 (a.u.) で表されており、各測定方向に平行とお考え頂きたい。Mn酸化物の場合、MCPは、 $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道各々のスピン磁気モーメントの大きさに比例したプロファイルの重ね合わせであるが、観測方向によってMCPの形状が変化しており、上記の特徴を良く反映していることがお分かりいただけるであろう。

### 2-3. MCPの二次元再構成

図3(a)のMCPに対してdirect Fourier変換法による二次元再構成を行い<sup>[8]</sup>、その結果として得られた二次元スピン運動量密度 (2D-SMD)を図3(b)に示す。この解析の手順は次のとおりである。各方向のMCPは、一旦、Fourier変換により $r$ -空間の一次関数 $B(r)$ に変換される。次に、各 $B(r)$ 関数の間を補完して、二次元或いは三次元の $B(r)$ 関数を求める。この $B(r)$ 関数を逆Fourier変換して、再度、運動量空間に戻してやると、運動量密度 ( $p$ )が得られる。二次元再構成の場合には、運動量密度を観測面に垂直な方向について積分した  $(p_x, p_y) = \int (p) dp_z$  となる。従って、図3(b)は、Mn-3d軌道のスピン運動量密度を(001)面に射影したものとなっている。図中で、 $p_{[100]}$ 、 $p_{[010]}$ 軸に沿って2 a.u.付近に見られる谷状構造や原点付近の凹は、ドーパされたホールが $x^2-y^2$ 軌道や $3z^2-r^2$ 軌道に入っていることを表している。

### 3. 分子軌道計算、バンド計算との比較

#### 3-1. 分子軌道計算を用いた軌道占有状態の解析

2D-SMDの解析にあたって、始めに分子軌道計算の結果を用いて各軌道の占有数を見積もった。これまでの研究で、MCPを説明するにはMn-3d軌道とO-2p軌道の混成を考慮する必要があることが分かっている<sup>[4]</sup>。そこで、 $(\text{MnO}_6)^{3-}$ クラスターに対する分子軌道計算を行い、その結果として得られる波動関数を用いて、軌道毎に各測定方向のMCPを求めた。これらを実験の運動量分解能でコンボリューションした後に、上記と同様の手順で二次元再構成したものを図4(a-c)に示す。この内、 $t_{2g}$ の軌道については全て占有されていると考えられるため、 $xy$ 、 $yz$ 、 $zx$ 的な軌道の和として取り扱っている。Mn酸化物の磁化は、基本的にMn-3d電子のスピンに起因していると考えられるので、各軌道のスピン数を電子数としても差し支えないであろう。そこで、実験から得られた2D-SMDの積分強度を、ホール濃度 ( $x=0.35$ ) から見積もられる3d電子数である3.65に規格化し、図4(a-c)に示した各軌道の2D-SMDを用いたフィッティング解析を行った。図4(d)に、その結果を示す。また、これにより得られた軌道占有数は、 $x^2-y^2$ の軌道：0.39、 $3z^2-r^2$ の軌道：0.23、 $t_{2g}$ の軌道：3.03となった。 $t_{2g}$ の軌道の占有数が、ほぼ3となっていることから、分子軌道計算から求めた波動関数が混成軌道をかなり上手く表しているものと考えられる。Mn酸化物の強磁性金属相では、2つの $e_g$ 軌道のうち $x^2-y^2$ 軌道が占有数において優勢であることが、いくつかの理論的研究で指摘されている<sup>[9-11]</sup>。それ

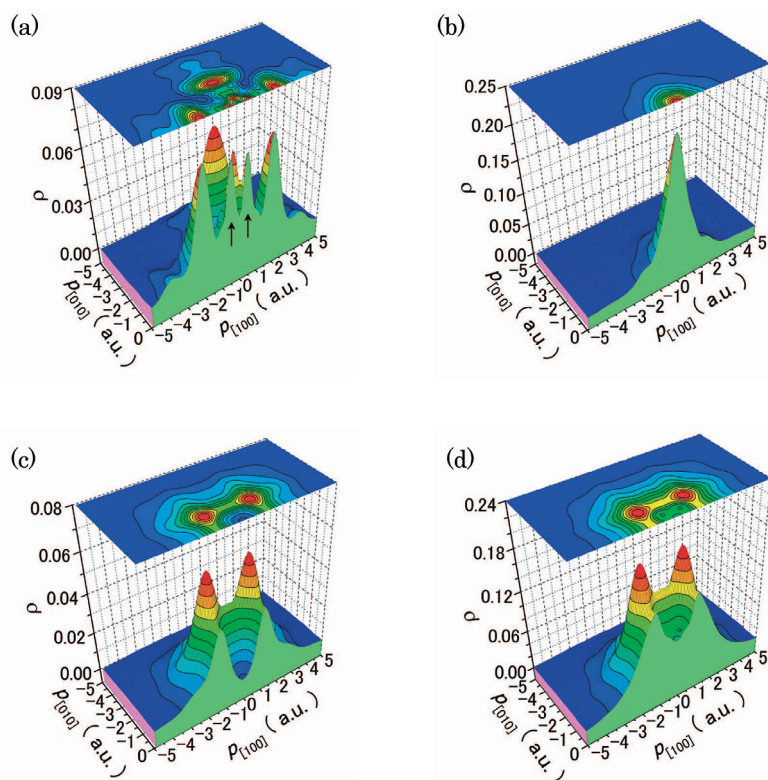


図4 分子軌道の二次元運動量密度

分子軌道計算から得られる波動関数を用いて計算された (a)  $x^2-y^2$  的分子軌道 (b)  $3z^2-r^2$  的分子軌道 (c)  $2g$  的分子軌道の二次元運動量密度 (d) 各分子軌道を実験にフィッティング解析した結果

らの中で、Okamotoらは、 $e_g$  電子間の相関やJahn-Teller的格子歪による $x^2-y^2$ 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道間のエネルギー分裂を考慮した計算を行い、強磁性状態における $e_g$ 軌道構造をパラメータ化している<sup>[10]</sup>。具体的には、パラメータの値が“1”の時は $3z^2-r^2$ 軌道に、“-1”の時は $x^2-y^2$ 軌道に揃った状態を表しており、“0”の時は両軌道が同等に占有されている状態を表している。比較のため、フィッティング解析の結果からパラメータに相当する値を見積もると“-0.26”となり、 $x=0.35$ に対する理論的パラメータ値“-0.25”と良い一致を示している。

### 3-2. バンド計算との比較とLCW解析

次に、局所スピン密度近似に基づくバンド計算を行い、その結果から求めた2D-SMDとの比較を行った。このバンド計算には、BL08Wに導入されているBANDS01というプログラムを使用した。計算において、Sr原子をBa原子で置き換え、La/Baサイトは“56.4”の核電荷を持った仮想原子に占有されていると仮定した。また、ハーフメタル状態を求めするために $U_{\text{eff}} = U - J = 2 \text{ eV}$ とした。分子軌道計算の

場合と同様に、バンド計算の結果として得られる波動関数から各方向のMCPを計算し、それらに二次元再構成の解析を施した。その結果として、図5(a)に、磁化に寄与する価電子帯の2D-SMDを示す。これを図3(b)に示した実験の2D-SMDと比べると、全体的な形は良く再現されているように見える。金属物質においては、波動関数は結晶格子の周期によるプロット関数で記述でき、従って、周期ポテンシャルによって決められるバンド構造が必然的に運動量密度に反映されているはずである。そこで、実験とバンド計算による両方の2D-SMDに対してLock-Crisp-West(LCW)法による解析を行い、運動量密度を $k$ -空間における占有数密度に変換したマップを求めてみた<sup>[12]</sup>。二次元の解析の場合、占有数密度は $N(k_x, k_y) = \sum_{G_x, G_y} (k_x + G_x, k_y + G_y)$ と表され、一連の逆格子ベクトル( $G_x, G_y$ )についての和をとる。実際の解析においては、 $a$ を格子定数( $3.8587 \text{ \AA} = 7.2918 \text{ a.u.}$ )として、2D-SMDを( $2/a, 2/a$ )の大きさで分割し、それぞれを第一ブリルアンゾーンに重ね合わせることで占有数密度を得た。図5(b)に実験(上半分)及びバ



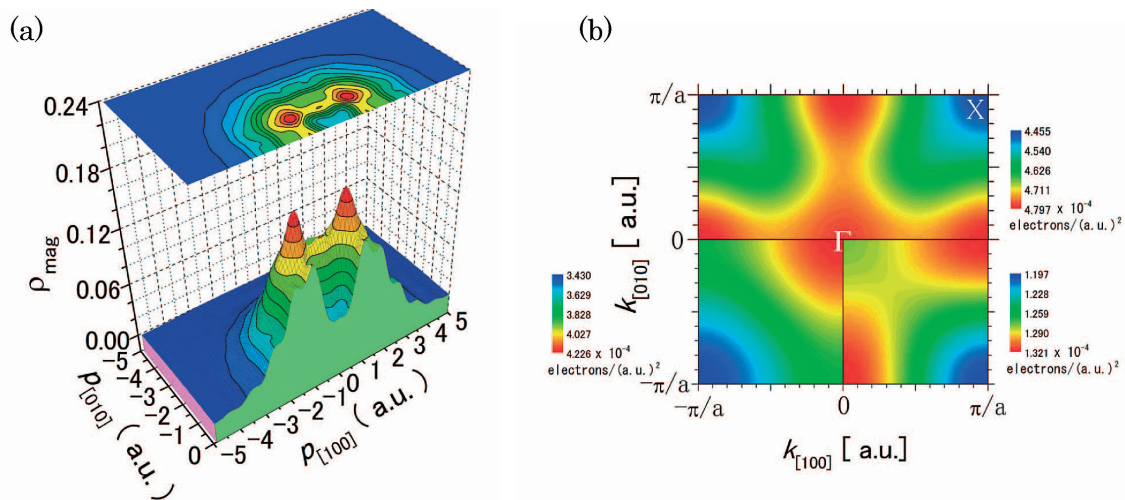


図5 バンド計算とスピン占有数密度

(a) バンド計算から得られる波動関数を用いて計算された二次元スピン運動量密度

(b) LCW解析の結果 (スピン占有数密度) 上半分: 実験、左下半分: バンド計算、右下半分:  $x^2-y^2$  的分子軌道

バンド計算 (左下半分) のスピン占有数密度 (以降、LCWマップと呼ぶ) を示す。LCW解析において、原子軌道で表せるような内殻電子状態や完全に詰まったバンドは、原理的にLCWマップ上には構造を示さず、ほぼ均一な分布となる。 $t_{2g}$  的なバンドは3つの電子で占められているため、LCWマップ上にはその寄与は現れず、従って、 $e_g$  的バンドの寄与が強調されているものと考えられる。点周りのelectron-pocketや、 $k_{[100]}$  軸と $k_{[010]}$  軸に沿って伸びる帯状の分布は $e_g$  的バンドの特徴を表しており、X点周りにはL字型の等高線でhole-pocketが現れているのが分かる。しかしながら、実験とバンド計算のLCWマップを比べてみると、 $(\pm 2/a, 0)$  や  $(0, \pm 2/a)$  付近に、今回行ったバンド計算だけでは説明するのが難しい強度の違いが見られる。この違いを考えるにあたり、もう一度、2D-SMDに立ち返り比較してみよう。図3(b)の矢印で示した小さいが鋭いピークは、図5(a)のバンド計算の2D-SMDには現れておらず、図4(a)に同じく矢印で示した $x^2-y^2$  的分子軌道の2D-SMDのピークと良く対応しているように見える。この試料の場合、Mn-3d軌道とO-2p軌道の混成効果は、Mn-Oの結合長に依存した振動的な構造としてMCPに重なって現れる。上記のピークは、混成効果を反映した振動構造の一部と考えられ、このようなデータにLCW解析を施した場合、バンドの寄与に重なって、分子軌道的な寄与も何らかの強度分布を伴ってLCWマップ上に現れるものと考えられる。そこで、

$x^2-y^2$  的分子軌道に対してもLCW解析を行ってみた。本来は、プロッホ状態で記述されるような金属の運動量密度に対して行うべき解析であるが、解析の結果は、図5(b)の右下半分に示したように、実験のLCWマップにおける密度の高い部分を良く再現している。この結果は、一部の $e_g$ 電子がバンドを形成し、残りは、 $T_c$ より十分低温においても、分子軌道的な局在状態にあることを意味しており、局在的ポーラロンの存在を示唆するものである。これまでも数多くの実験的及び理論的研究によって、Mn酸化物におけるポーラロンの存在が指摘されてきたが、その軌道的性質に言及した例はあまり多くないように思われる。中性子やX線を用いた回折実験では、電荷・軌道秩序が観測されており、 $3x^2-r^2$  軌道と $3y^2-r^2$  軌道が交互に並んだ秩序状態を軌道ポーラロンとして同定している研究がある<sup>[13]</sup>。このような秩序状態は $T_c$ 以下で消失してゆくが、MCP測定は軌道秩序の有無に関係なく軌道占有状態を観測できるはずであるので、LCW解析を $3x^2-r^2$  的分子軌道と $3y^2-r^2$  的分子軌道にも適用してみた。その結果は、 $x^2-y^2$  的分子軌道の場合と同様に、LCWマップの高密度部分を再現しており、低温で軌道秩序が消失した後でも、 $3x^2-r^2$  軌道と $3y^2-r^2$  軌道が混在したポーラロン状態が生き残っている可能性も考えられる。このようなポーラロン状態が分子軌道で説明されることは、最近、Ramakrishnanらによって報告されている理論モデルと関係しているかもしれない<sup>[14]</sup>。彼

らは、 $e_g$ 電子による伝導バンドと局在ポーラロンの共存状態を考え、金属絶縁体転移やCMRの系統的な説明を試みている。その中で、局在ポーラロンは、隣り合うMnサイト間を行ったり来たりして、そのサイト間の強磁性的相互作用に寄与しており、これをvirtual double-exchange processと呼んでいる。MCPは、強磁性に寄与している電子のスピンのみを反映していることから、 $e_g$ 電子の行ったり来たり動きを分子軌道として観測したものと考えられる。

#### 4. おわりに

以上、層状Mn酸化物の電子・軌道状態を調べることを目的に行ったMCPの二次元再構成実験とその解析結果について述べてきた。分子軌道計算及びバンド計算から得られる波動関数を用いてMCP、2D-SMD、LCWマップを計算し、 $e_g$ 電子の局在性と遍歴性という観点から実験結果と比較したところ、 $T_c$ 以下のFM相において、バンド的状态と局在ポーラロン状態が共存していることを示唆する結果が得られた。これは、一方向だけで測定されたMCPの解析からは得難い情報であり、再構成実験の有効性を示すものと言える。本稿では紹介できなかったが、高分解能コンプトンプロファイルの再構成実験を、FM相、 $T_c$ 以上の絶縁相、更に磁場を印加したCMR条件下で行っており、各状態で電子状態が大きく変化していることも見出している。

おそらく、コンプトン散乱という現象自体については、多くの方がご存知のことと思われる。しかし、これを実験手法として用いたときに、どのような情報が得られるのかについては、案外知られていないのが実情ではないだろうか。コンプトン実験には、温度（低温 or 高温）、磁場の有無、高圧、などの測定条件について大きな制約が無い。また、試料についても、その形態（固体、液体、気体）、結晶or非結晶によらず測定可能であり、試料表面についても特段の気を使わなくても良い。測定環境さえ整えてやれば、いろいろな分野で活用可能な測定手法であると言える。本稿がコンプトン散乱実験に対する理解の一助となり、少しでも興味を持って頂けたなら幸いである。

#### 謝辞

本特定課題における研究は、以下の方々によるご協力のもとに行うことができました。ここに感謝の

意を表します。坂井信彦、角谷幸信、永尾俊博、尾村朱美、河井友也、大谷幸子、小泉裕康、宮木智、馬越健次（以上、兵庫県立大（旧姫路工業大））、櫻井吉春、伊藤真義、鈴木昌世、豊川秀訓（以上、JASRI）、廣田和馬（東大、物性研）、村上洋一、有馬孝尚（以上、東北大）、浜田典昭、児玉崇（以上、東京理科大）（敬称略）

また、この研究の遂行・発表には、平成12年度・科学研究費「放射光・中性子・電子線を用いた軌道自由度観測技術の開発」及び財団法人ひょうご科学技術協会からの助成を頂きました。

#### 参考文献

- [ 1 ] R. von Helmolt, J. Wecher, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer : *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331-2333 ; S. Jin *et al.* : *Science*. **264** (1994) 413 ; A. Urushibara *et al.* : *Phys. Rev. B* **51** (1995-II) 14103 ; Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura : *Nature (London)* **380** (1996) 141.
- [ 2 ] C. Zener : *Phys. Rev.* **82** (1951) 403 ; P. W. Anderson and H. Hasegawa : *Phys. Rev.* **100** (1955) 675 ; P. G. de Gennes : *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [ 3 ] Y. Tokura and Y. Tomioka : *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 1 ; A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman : *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5144 ; T. Mizokawa and A. Fujimori : *Phys. Rev. B* **56** (1997-II) R493 ; H. Koizumi, T. Hotta and Y. Takada : *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4518.
- [ 4 ] A. Koizumi, S. Miyaki, Y. Kakutani, H. Koizumi, N. Hiraoka, K. Makoshi, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5589 ; A. Koizumi, T. Nagao, Y. Kakutani, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : *Phys. Rev. B* **69** (2004) 060401(R) ; A. Koizumi, T. Nagao, Y. Kakutani, N. Hiraoka, N. Sakai, T. Arima, K. Hirota and Y. Murakami : *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 2183 ; 小泉昭久・坂井信彦, 「固体物理」 <放射光X線による構造物性研究の最前線> 特集号, **37** (2002) 685.
- [ 5 ] A. Koizumi, T. Nagao, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : to be published in *Phys.Rev.B*.
- [ 6 ] M. J. Cooper *et al.* : *X-RAY COMPTON SCATTERING*. Oxford University Press Inc., New York (2004).
- [ 7 ] Y. Tanaka, N. Sakai, Y. Kubo and H. Kawata :



- Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1537 ; L. Dobrzynski and E. Zukowski : J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 8049.
- [ 8 ] Y. Tanaka *et al.* : J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 365 ; Y. Tanaka *et al.* : Phys. Rev. B **63** (2001) 045120.
- [ 9 ] S. Yunoki, T. Hotta and E. Dagotto : Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3714.
- [ 10 ] S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa : Phys. Rev. B **63** (2001) 104401.
- [ 11 ] A. M. Olé and F. L. Feiner : Phys. Rev. B **67** (2003) 092407.
- [ 12 ] D. G. Lock, V. H. C. Crisp and R. N. West : J. Phys. F: Met. Phys. **3** (1973) 561.
- [ 13 ] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara and Y. Tokura : Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4389 ; L. Vasiliu-Doloc *et al.* : Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4393 ; M. Kubota *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2202 ; B. J. Campbell *et al.* : Phys. Rev. B **67** (2003) 020409(R).
- [ 14 ] T. V. Ramakrishnan, H. R. Krishnamurthy, S. R. Hassan and G. Venketeswara Pai : Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 157203.

小泉 昭久 KOIZUMI Akihisa  
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1  
TEL : 0791-58-0529 FAX : 0791-58-0146  
e-mail : akihisa@sci.u-hyogo.ac.jp

## 研究紹介における著者名の訂正

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用業務部

利用者情報2006年5月号 ( Vol.11, No.3 ) に掲載された、筑波大学大学院 守友浩氏の長期利用課題の研究紹介 ( 表題：放射光X線粉末解析による光誘起現象の研究 ) について、長期利用分科会事務局における扱いで著者名を間違えて掲載してしまいました。関係者の皆様には多大なご迷惑をお掛けしましたことを深くお詫びし、以下のとおり訂正させていただきます。

誤) 筑波大学大学院数理物質科学研究科 守友 浩

正) 筑波大学大学院数理物質科学研究科 守友 浩、財団法人高輝度光科学研究センター利用促進部門 加藤健一

なお、ホームページでは既に修正済の記事が掲載されております。

# ホタルの発光酵素 ルシフェラーゼの 発光色制御機構の構造生物学的解明

京都大学大学院 薬学研究科  
中津 亨、加藤 博章

## 1. はじめに

初夏になるとホタルはお互いのコミュニケーションの手段として黄緑色の発光を行い明滅し、我々はこの幻想的な発光現象を見て楽しんでいる。ホタルやホタルイカに見られる生物発光現象はルシフェラーゼと呼ばれる発光反応を触媒する酵素タンパク質（発光酵素）と、ルシフェリンという発光のもとになる物質（発光基質）が反応することにより生じる。しかし生物によりルシフェラーゼやルシフェリンは全く違ったものであり、発光反応機構も異なっている。ホタルのルシフェラーゼによる発光反応は図1に示したような2段階で進行する<sup>[1]</sup>。まずルシフェリンのカルボキシル基がATPのγ位のリン酸部位を攻撃し、ルシフェリルAMP中間体を酵素中で一旦生成する。その後、酸素が中間体と反応した後、励起状態のオキシルシフェリンが生成し、これが基底状態のオキシルシフェリンに変わる際、エネルギーを黄緑色の発光として放出するというものである。1960年から70年代にかけて発光反応機構の解明が精力的に行われ、図1aのような反応機構であることがほぼ明らかとなった。このころまではルシフェリンやオキシルシフェリンを中心にした化学研究が中心であったが、1985年にアメリカ産ホタルのルシフェラーゼのクローニングが初めて行われ<sup>[2]</sup>、研究の中心はルシフェラーゼに向かい始めた。そして1996年にはアメリカ産ホタルルシフェラーゼの立体構造が明らかとなった<sup>[3]</sup>。しかしこの立体構造はリガンドが結合していない立体構造であったため、活性中心の構造は依然不明のままであり、実際にどのようにして発光反応が進行していくのかはほとんど未解明であった。

ホタルによる発光反応に関しては、2つの特徴が知られている。1つ目は量子収率が約90%と非常にエネルギーの変換効率が高いということ<sup>[4]</sup>、そし

て2つ目は発光色が黄緑色から赤色に変化するということである。反応のpHを中性から酸性に変化させると発光が赤色に変化することは約40年前には知られていた。さらに1991年にはキッコーマンの梶山らによりゲンジボタルのルシフェラーゼの286番目のアミノ酸Serを1残基Asnに変える（S286N変異）だけで発光色が赤色に変わるということも明らかとなっていた<sup>[5]</sup>。この発光色の変化は図1aのように、発光するときのオキシルシフェリンがケト-エノール互変異により変化し、その状態が違ふことで発光色が異なるという説、オキシルシフェリンの平面性の違いにより発光色が異なるといった説などいくつ

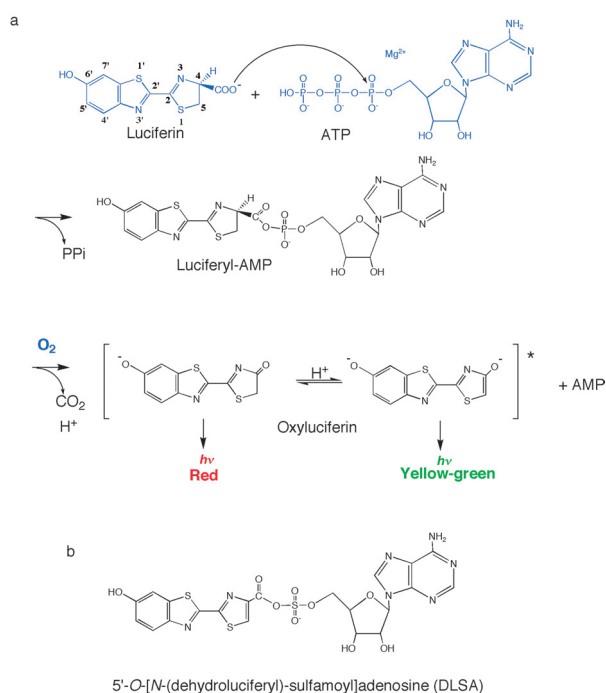


図1 a: ホタルルシフェラーゼの発光反応機構、b: 中間体アナログ

が存在していた。しかしこれらの説ではルシフェラーゼのS286N変異による発光色の変化を説明することができず、ルシフェラーゼが発光色を制御するメカニズムのなぞは深まるばかりであった。そこで筆者らはこの点に注目し、単にルシフェラーゼの酵素反応機構を明らかにするというだけでなく、どのような仕組みで発光色が制御されているのか、その仕組みまで明らかにすることを目標とした。その結果、日本の代表的なホタルであるゲンジボタルの黄緑色発光する野生型と赤色発光S286N変異体のルシフェラーゼの立体構造を決定し、それらの違いを見いだすことができた<sup>[6]</sup>。本稿ではホタルがどのようにして発光色を制御しているのか、そのメカニズムの解明を中心に紹介する。

## 2. SPring-8での実験

ゲンジボタルルシフェラーゼの結晶化はPEG4000を沈殿剤として用い、塩としてLiClを用いたときに良好な結晶が得られた。僅かな構造の違いを明確にすることを意識して改良を繰り返し、1.5~1.3 分解能という非常に高い分解能を有する結晶を得た。本結晶の回折強度データを収集する際、主にSPring-8のビームラインBL45XU-PXを利用させていただいた。本結晶は空間群が $P 2_12_12_1$ で格子定数が $a = 58$  ,  $b = 182$  ,  $c = 54$  と1軸が長い結晶であった。結晶は板状もしくは柱状であり、結晶が成長していくのはa軸方向であった。そのため、長い格子のb軸を測定の回転軸と一致させることが困難であったため、回折点をうまく分離できるかどうか心配であった。しかしBL45XU-PXの非常に平行性の良いX線、検出面積が大きいIR-AXIS V、さらには振動角が0.5度でも大丈夫であったゴニオメーター（後に0.3度でもデータ収集を行い、非常に良いデータが得られた）と非常に恵まれた環境のおかげで、質の良い高分解能回折強度データが収集できたことで細かな議論が可能な構造解析が達成された。

## 3. ホタルルシフェラーゼのX線結晶構造解析

ルシフェラーゼがどのようにして発光反応を行っているのかを理解するためには、実際に発光が行われている状態を見ることが最もよいと考えられる。しかしながらこの状態は励起状態であり、実際にその状態を結晶解析で捕らえることは不可能である。そこで、発光反応に伴うルシフェラーゼの一連の反応がどのように進行しているのか、ということをも

明らかにすることを目的として、(1) 反応前としてATP複合体、(2) 発光直前として中間体アナログ複合体、(3) 発光終了後として反応生成物（AMP-オキシルシフェリン）複合体のX線結晶構造解析を行った。ルシフェリルAMP中間体は酵素中でいったん作成されるので、完全な嫌気条件を作り上げることができれば、構造を直接捕らえることは可能であるが、実際にはそれは難しかった。そこでルシフェリルAMP中間体の構造を基に、図1bに示した中間体アナログ5'-O-[N-(dehydroluciferyl)-sulfamoyl] adenosine (DLSA)を合成し、構造解析に用いた。この化合物は構造を安定化するために、ルシフェリルAMP中間体ではP-O結合であるところをS-N結合にし、またルシフェリンの4,5位の炭素間を二重結合にして4位の水素を初めからなくした状態に変更した。この変更のおかげで、酸素による攻撃を受けない構造になっており、酸化される直前であたかも止まっているかのような状態にすることが可能であった。反応終了後の構造はあらかじめルシフェラーゼに対し基質すべてを与えて発光反応を進行させ、その後結晶化を行うということで、反応終了後の状態すなわち、オキシルシフェリンとAMPとの複合体を作り上げた。通常酵素は反応生成物を放出するが、ルシフェラーゼは反応生成物との結合が強く、生成物による阻害が非常に大きいことが知られており、この性質をうまく利用することができたのである。

構造決定は、すでに構造解析されているアメリカ産ホタルのルシフェラーゼの構造を用いた分子置換法により行った。ルシフェラーゼの構造はN末端のラージドメインとC末端側のスモールドメインから構成されているが、分子置換により解が得られた際、N末端ドメインの電子密度は観測できたもののC末端ドメインの電子密度はほとんど観測されなかった。そこで、N末端ドメインのみ分子モデルを構築し精密化を進めたところ、C末端ドメインの電子密度も現れ、すべての分子モデルを構築することができた。図2のようにゲンジボタルとアメリカ産ホタルの各ドメインの構造はほぼ同じで、両ドメイン間の配置だけが異なっていた。ゲンジボタルルシフェラーゼの構造においてDLSAは両ドメイン間の間に存在しており、ここが活性部位であることが初めて判明した。すなわち、リガンドが結合していないときは活性部位が空いた状態になっており、リガンドが結合するとドメインが77度の回転と7°の移動を伴って、閉まった状態になることがわかった。

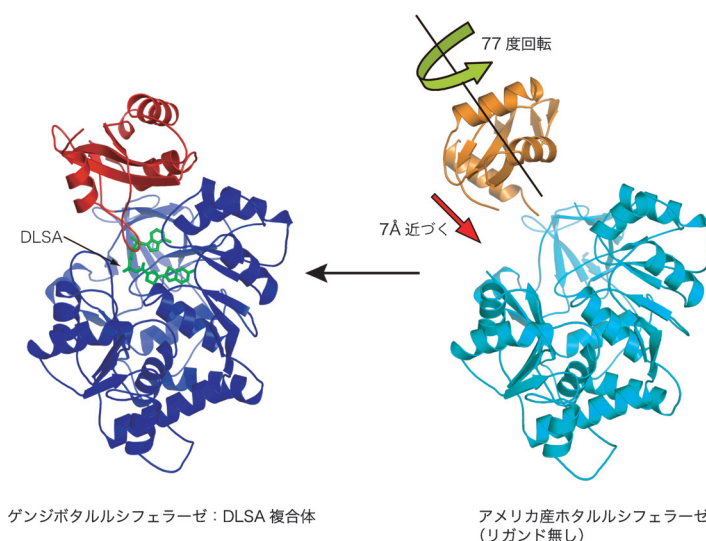


図2 ゲンジボタルルシフェラーゼ-DLSA複合体の3次元構造（左）とアメリカ産ホタルルシフェラーゼの3次元構造（右）

#### 4. ルシフェラーゼの発光反応機構

ゲンジボタルルシフェラーゼのリガンドが結合した3種類の構造を比較すると、反応前のATP複合体と発光反応後のAMP-オキシルシフェリン複合体の構造では大きな違いはなかった。しかしながら発光直前のDLSA複合体では図3aを見るとわかるようにIle288付近にだけ重要な動きが観測された。すなわち、Ile288のCの位置で1.5Åの動きがあり、側鎖を回転させながらルシフェリン結合部位の方へ移動していたのである。反応前後のATP複合体やAMP-オキシルシフェリン複合体ではSer286とGlu313が水素結合していたが、DLSA複合体ではこの水素結合は形成されておらず、Ser286は水を介してAsn231、Tyr257と水素結合していた。さらに、DLSAのベンゾチアゾール環を取り巻いている環境は非常に疎水性が高く、Ile288が発光直前に動くことで最終的に発光するときの疎水的な環境が完成すると考えられた。すなわち、野生型のルシフェラーゼはその反応に伴って構造変化を引き起こし、励起状態のオキシルシフェリンを非常に高い疎水的な環境下におき、黄緑色の発光を行うと考えられるのである。しかしながら、この動きは発光を行うために必要なことなのか、それとも黄緑色に発光するために必要な動きであるのかは、これら3つの構造解析では明らかにできなかった。

そこですでに赤色に発光することがわかっているS286N変異体についてDLSA複合体の構造解析を行った。その結果、図3bのようにS286N-DLSA複合体

の構造は野生型の反応終了後の構造と同じであり、S286N変異体ではIle288の動きは観測されなかった。これは野生型におけるSer286がAsnに変異したことで、Glu313との水素結合だけではなく、水との水素結合が増え、この水を介した水素結合ネットワークの形成がIle288の動きを妨げたのだと考えられた。S286N変異体は赤色発光を行うものであるから、Ile288の動きは黄緑色に発光するために必要であることが明らかとなった。さらに野生型とS286N変異体のDLSA複合体について図3cのようにvan der Waals interactionの比較を行った。野生型ではDLSAのベンゾチアゾール環はIle288の側鎖の3つの炭素原子と接触しているものの、S286N変異体ではIle288の動きが無いため、1つの炭素原子が接触しているだけであった。DLSAのベンゾチアゾール環を取巻くアミノ酸残基に関しIle288以外はほぼ同じ位置に存在していた。またDLSAの構造についても2つの構造においてほぼ同じであった。したがって両方の構造における違いはIle288の接触の仕方のみであることから、発光するときのオキシルシフェリンの結合部位に関する疎水性の程度の違いが発光色に大きく関係していると考えられた。これら結果を総合すると次のように考えられる。すなわち、黄緑色に発光する野生型のルシフェラーゼでは発光体のオキシルシフェリンをしっかりと握りしめ、励起状態から基底状態への変化に伴うエネルギーをしっかりと保っている。しかしながら赤色に発光する変異体では発光のときの握りしめ方が弱いため、この



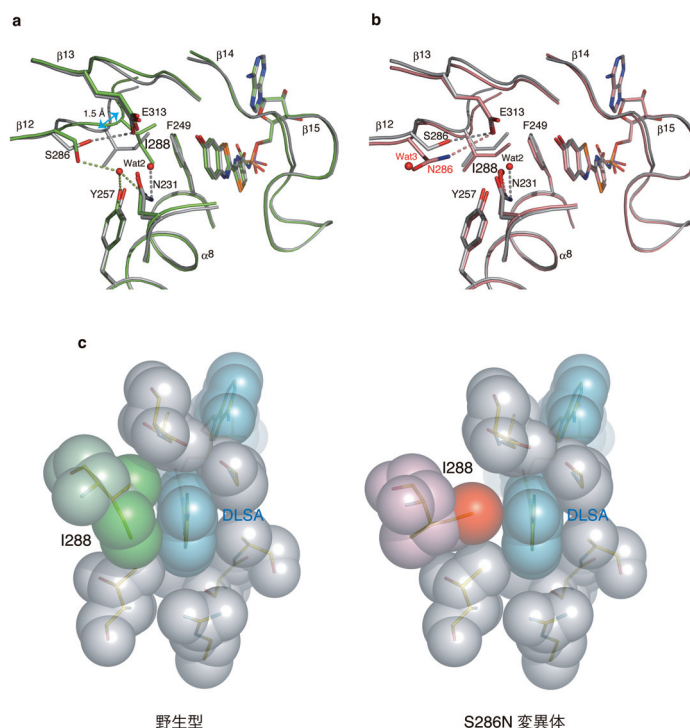


図3 ゲンジボタルルシフェラーゼのルシフェリン結合部位における構造比較

- a: 野生型ルシフェラーゼ-DLSA複合体（緑色）と野生型ルシフェラーゼ-AMP-オキシルシフェリン複合体（灰色）の比較
- b: S286Nルシフェラーゼ-DLSA複合体（桃色）と野生型ルシフェラーゼ-AMP-オキシルシフェリン複合体（灰色）の比較
- c: 野生型とS286NのDLSA複合体のvan der Waals interactionの比較、DLSAを青色、野生型のIle288を緑色、S286NのIle288を赤色で示した。ただしDLSAと接触している部分は濃い色、接触していない部分は薄い色で示した。

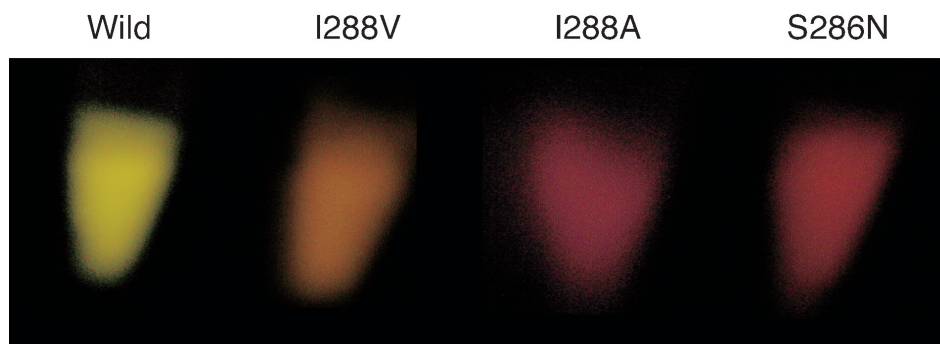


図4 野生型と3つの発光色変異体(I288V,I288A,S286N)による発光

エネルギーを振動（熱）として一部無駄に放出してしまい、エネルギーの低い（すなわち、波長の長い）赤色の発光になると考えられた。すなわち、酵素とリガンドとの空間的な配置が完璧であることが発光色制御の原理であることが予想された。

さらにこのことを確認するため、野生型のルシフェラーゼを用いてI288V、I288Aという変異体を作成した。この変異体であればたとえ288番目の残基

が動いたとしても、オキシルシフェリンを取り囲む疎水的で相補的な環境は不完全となり、Ile288が動かなかったときと同様に発光色が変化するはずだと考えたからである。I288V、I288A変異体の発光色を測定した結果、図4に示したようにその側鎖の大きさに合わせて発光色がよりエネルギーの低い（波長が長い）橙色、そして、赤色へと順番に変化していった。予想が的中したのだ。

## 5. 最後に

今回初めてホタルルシフェラーゼとルシフェリンの相互関係を明らかにできたわけであるが、実際に発光しているオキシルシフェリンの構造が黄緑色の時と赤色の時で同じであるのか違うのか、ということはまだわかっていない。さらにこれまでエネルギーが低い赤色に発光がシフトするルシフェラーゼはたくさん作られてきたが、エネルギーが高くなる青色に発光するルシフェラーゼは作成が可能なのか？可能であるならどのようにすればできるのか？など、まだまだ発光色の制御機構についてもその疑問は尽きない。またホタルがもつ最大の特徴である量子収率が高い理由について、ルシフェラーゼの活性中心のもつこの疎水的で相補的な環境が影響していると考えられるが、どうして90%もの高効率を生み出せるのかは不明であり、この理由についても是非これから明らかにしていきたい。

本研究は筆者らが理化学研究所播磨研究所メンブレンダイナミクス研究グループ速度論的結晶学研究チームに在籍時代に主に行ったもので、市山進研究員（現学習院大学助手）、小橋信行研究員（現理化学研究所吉田化学遺伝学研究室協力研究員）、中間体アナログを合成していただいた平竹潤京都大学化学研究所助教授との共同研究による成果である。またX線回折実験においてはSPring-8の理研ビームラインスタッフの方に多大なるご協力をいただいたことを、この場をお借りして感謝いたします。

## 参考文献

- [ 1 ] M. Deluca : Firefly luciferase. *Adv Enzymol Relat Areas Mol Biol* **44** (1976) 37-68.
- [ 2 ] J. R. de Wet, K. V. Wood, D. R. Helinski and M. DeLuca : Cloning of firefly luciferase cDNA and the expression of active luciferase in *Escherichia coli*. *Proc Natl Acad Sci U S A* **82** (1985) 7870-3.
- [ 3 ] E. Conti, N. P. Franks and P. Brick : Crystal structure of firefly luciferase throws light on a superfamily of adenylate-forming enzymes. *Structure* **4** (1996) 287-98.
- [ 4 ] H. H. Seliger, and W. D. McElroy : Spectral emission and quantum yield of firefly bioluminescence. *Arch. Biochem. Biophys.* **88** (1960) 136-141.
- [ 5 ] N. Kajiyama and E. Nakano : Isolation and characterization of mutants of firefly luciferase which produce different colors of light. *Protein Eng* **4** (1991) 691-3.
- [ 6 ] T. Nakatsu, et al.: Structural basis for the spectral difference in luciferase bioluminescence. *Nature* **440** (2006) 372-6.

中津 亨 NAKATSU Toru

京都大学大学院 薬学研究科 構造生物薬学分野  
〒606-8501 京都市左京区吉田下阿達町46-29  
TEL : 075-753-4606 FAX : 075-753-9272  
e-mail : nakatsu@pharm.kyoto-u.ac.jp

加藤 博章 KATO Hiroaki

京都大学大学院 薬学研究科 構造生物薬学分野  
〒606-8501 京都市左京区吉田下阿達町46-29  
TEL : 075-753-4617 FAX : 075-753-9272  
e-mail : katohiro@pharm.kyoto-u.ac.jp

## 第9回放射光装置技術国際会議（SRI 2006）報告

財団法人高輝度光科学研究センター 研究調整部  
鈴木 昌世  
財団法人高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
青柳 秀樹、矢橋 牧名、備前 輝彦  
大橋 治彦、後藤 俊治、豊川 秀訓  
財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門  
鈴木 芳生、小林 啓介、木村 滋  
鈴木 基寛、大坂 恵一  
財団法人高輝度光科学研究センター 広報室  
原 雅弘  
独立行政法人理化学研究所 播磨研究所  
田中 義人

### 1. はじめに

SRI2006コーディネータ  
(財)高輝度光科学研究センター  
研究調整部 鈴木 昌世

日韓共同開催となったSRI2006は、5月25日～6月2日の期間、韓国の大邱市にあるEXCOセンターに於いて開催された。登録者は、26カ国から、814名を数えた。登録者数上位3カ国は、日本(237名)、韓国(204名)、米国(82名)であった。放射光科学・技術に連なる国際的コミュニティから最大規模の参加者を得て開催された国際会議と考える。ここに、SRI2006を成功裏に閉会できたことを関係

者・参加者各位に深く御礼申し上げたい。また、既に報告したが<sup>[1]</sup>、SRI2006を成功に導いた韓国側関係者の並々ならぬ努力に敬意を表したい。

第9回を迎えた今回、SRI2006は、放射光源、自由電子レーザー、ビームライン装置、実験技術等の進展、並びにナノ領域やフェムト秒に関連する計測技術の最新動向を主たるテーマとして開催され、放射光の発生や利用に関する新たなコンセプトの創出を志向し、装置や技術の開発に携わる世界中の研究者や技術者に、情報交換及び国際協力促進の場を提供することを目指した。

こうした広範な領域を網羅する為に、Technical Program Committee (TPC) とLocal Organizing



Sunggi Baik教授(POSTECH, SRI 2006議長(右))と吉良 爽理事長(JASRI, SRI2006副議長(左))  
(放射光学会の御厚意により放射光学会誌第19巻4号より転載)



SRI 2006の会場となったEXCOセンター  
(放射光学会の御厚意により放射光学会誌第19巻4号より転載)

Committee (LOC) は、以下のように多彩なセッションを準備した。各セッションには独自性が認められ、領域毎の特色が反映されたプログラムとなった。本稿には、13セッションの詳細を掲載した。詳細を掲載したセッションには、“\*”を施した。是非、ご参照戴きたい。

- ( 1 ) Plenary Session\*
- ( 2 ) SR-Sources and Advanced Sources (I) \*
- ( 3 ) SR-Sources and Advanced Sources (II) \*
- ( 4 ) Insertion Devices\*
- ( 5 ) Beamline and Optics (I) \*
- ( 6 ) Beamline and Optics (II) \*
- ( 7 ) Detectors \*
- ( 8 ) Time-Resolved Techniques\*
- ( 9 ) Micro/Nanoscopy\*
- ( 10 ) SR for Nano Science and Technology\*
- ( 11 ) Lithography and Micromachining
- ( 12 ) Industrial Applications\*
- ( 13 ) Surface and Interface Analysis
- ( 14 ) Magnetism and Spintronics\*
- ( 15 ) Chemistry and Materials Science\*
- ( 16 ) Life and Medical Science
- ( 17 ) Facility Report

さらに、SRI2006は、放射光科学・技術に関するプログラム以外に、以下の企画を盛り込んだ。

- ( 18 ) Light Sources in Developing Countries\*
- ( 19 ) Manufacture 's Forum
- ( 20 ) Vendor Exhibition
- ( 21 ) 最優秀ポスター賞

「Manufacture 's Forum」は、放射光科学・技術の進展に関して、その一翼を担う関連企業各位に、製品紹介を含めて、研究開発の成果をご紹介いただく場として設定された。研究者、技術者のみならず、御参加いただいた企業各位の間で、情報交換が少しでも促されれば幸いである。

また、「最優秀ポスター賞」は、若手研究者がポスターセッションで発表したポスターから、各セッションのcorresponding chair、session chair各位にご投票願ひ、上位5名を選抜した。将来の放射光科学技術を担う若い研究者を少しでも激励できればと考える。Dr. Sakhorn RIMJAE (Fast Neutron

Research Facility, Thailand)、Dr. Hirokatsu YUMOTO (Osaka University)、Mr. Nobuaki TAKAHASHI (Nara Institute of Science and Technology)、Dr. Yoshinori HISAO (LASTI, University of Hyogo)、Mr. Sascha P. HEUSSLER (Singapore Synchrotron Light Source)が受賞した。

## 2. Plenary Session

(独)理化学研究所 播磨研究所 田中 義人  
(財)高輝度光科学研究センター  
ビームライン・技術部門 矢橋 牧名



J.Feldhausの講演の様子

Opening sessionの後の最初のPlenaryは「Operation of the VUV-FEL at DESY and First Scientific Experiments」と題したJ. Feldhaus (DESY)による講演 [V1-001]であり、DESY

のVUV-FELの動作状況と、芽が出始めた実験についての報告があった。この施設は最近、“FLASH” (Free-Electron Laser in Hamburg)と名付けられたようだ。現時点で短波長記録(1次光)としては、2006年4月26日に電子ビームエネルギー700MeVで、波長13.1nmが達成されている。既に2005年の夏からユーザー実験がはじまっており、2005年冬の統計として、64%がユーザー運転に当てられている。現在のユーザー運転でのパラメータは、波長32nm、パルス長20~40fs、パルス当たりのエネルギーは最大150μJ(平均5~10μJ)、飽和には達せず、非線形領域にかかったところで運転されている。実験ステーションは5本のランチに分かれており、ポンププローブ用の可視レーザーが導入可能である。

後半は、ユーザー実験の報告がなされた。2002年に30のプロポーザルがあり、その内29が採用された。関係する研究者の数は200人を超えている。ビームタイム不足が深刻なため、ビームのスイッチングやステーションの相乗り等でしのぐ必要があるとのこと。個々の実験として、希ガスの電離に基づくビーム強度モニター、多光子過程によるArの多価イオン生成、高いエネルギー密度によるアブレーション、シングルショット照射によるコヒーレント回折等が紹介された。固体の光電子分光は現時点ではまだ結果が出ていない。また、Ti:sapphire(波長800nm、



パルス幅100fs)、Nd:YLF(523nm、12ps)パルスレーザーとの相互相関(cross-correlation)実験について、希ガスのイオン化、100fs精度のEOサンプリングが紹介された。タイミングジッターは380fs(rms)程度のような。

特に印象的だったのはコヒーレント回折実験の紹介である。シングルショットの回折像から、位相回復アルゴリズムを用いて元の像に戻すことに成功している。また、セカンドショットの回折像は最初と比べ大きく変化しており、「破壊的」実験ということである。この結果は後のいくつかの講演でも引用された。



K.Hodgsonの講演の様子

次に、K. Hodgson (SLAC)による「Structural Biology and Synchrotron Radiation from the 3rd to the 4th Generation」と題した講演があった[V1-002]。

Macromolecular Crystallographyのレビューでは、Protein Data Bank(PDB)の資料を提示し、近年の構造解析データ数の急増には放射光の貢献が大きいことを示した。特に最近、ロボットを用いた自動化と遠隔操作によって構造解析の効率が著しくあがっていることに触れ、Stanford auto-mountingシステム(SAM)稼働の様子を動画で紹介した。その他、イオンチャンネルやメンブレン等についてのトピックス紹介、分子像全体を得るための、電顕やSAXSと結晶構造解析の組み合わせが紹介された。

後半は、第4世代光源であるX線自由電子レーザー(XFEL)に絡んだ話題で、2009年稼働を目指すLCLS計画(\$380M 予算化)が簡単に紹介された。期待されるサイエンスとして、フェムト秒化学・生物とシングルショットイメージングについて触れられた。後者については、前述のFLASHにおける波長32nmでのコヒーレント回折実験が再び紹介された。XFELを用いたフェムト秒の非周期現象の構造解析法開発による、タンパク質分子の構造解析への期待が伺えた。

### 3. SR-Source and Advanced Sources (I)

(財)高輝度光科学研究センター  
ビームライン・技術部門 青柳 秀樹

本セッションは、蓄積リングをベースとした放射光光源と他の発光原理に基づく光源を対象としたも

のである。具体的には、新しく建設された第三世代光源の現状、既存の光源の現状、レーザー・スライシングを利用するなどしたピコ秒からフェムト秒のパルス光源、コンプトン散乱や制動輻射等を利用した光源などについての発表が行われた。本セッションの発表件数は、口頭発表で10件(そのうち2件は招待講演)、ポスター発表で30件強であった。口頭発表は5月30日の午前中に行われ、ポスター発表はその日の午後3時から3時間が割り振られた。なお、FEL及びERL等についてはSR-Source and Advanced Sources(II)に分類されており、挿入光源(Insertion Device)についても単独でセッションが組まれた。

2件の招待講演として、SOLEILとDiamondにおけるコミッションの現状報告が午前の最初に30分ずつ割り振られ、本セッションの口火を切る形となった。SOLEIL(ソレイユ、太陽の意)は、パリ郊外に建設された中型放射光施設(電子ビームエネルギー2.75GeV、周長354m)で、“Status of the commissioning of SOLEIL”(登壇者:ME Couprie、Synchrotron SOLEIL)が報告された。Diamondはイギリスの中型放射光施設(3.0GeV、562m)で、“Status of the commissioning of Diamond”(登壇者:R.P. Walker、Diamond Light Source)が報告された。両施設とも、既に建物及び加速器の建設は完了しており、線型加速器のコミッションは昨年(2005年)の夏から始まっている。現在、蓄積リングのコミッションの真っ最中で、双方が鎬を削るコミッション競争をしているかのようであった。ユーザーへの供用についても2007年初頭の同時期を両施設が予定しているとのことであった。蓄積リングのコミッションの段取りとして、SPring-8のように挿入光源を最初から設置しているSOLEILに関しては順調な印象を受けた。一方、Diamondでは挿入光源の設置はこれからで、かつ冷却水系の問題のため現時点で電子ビームのエネルギーが700MeVに抑えられているので、スケジュール管理が非常に難しいのではないかと感じた。ちなみに、SPring-8のコミッションは、線型加速器でのファーストビームが10年前の1996年(平成8年)8月8日に観測され、それから14ヵ月後の1997年10月にはユーザーへの供用が予定通り開始された。

一般口頭発表(15分/件)は8件であった。そのうち3件はレーザー光を利用するもので、コンプトン散乱を利用する“Sources of the X-ray based on

compton scattering”(登壇者：V. Androsov、NSC KIPT) レーザー電場の包絡線のピークでのトムソン散乱を利用する“Generation of single attosecond UV/XUV pulses via the interaction of femtosecond high-power laser with electron bunch”(登壇者：SY Chung、POSTECH) レーザー・スライシングを利用する“Operating the first undulator-based fs X-ray source on a storage ring”(登壇者：K. Holladack、BESSY)の報告があった。また、3ピコ秒以下の電子ビームを蓄積することに成功している“Circulation of short and intense electron bunch in New SUBARU storage ring”(登壇者：Y. Shoji、LASTI Univ. of Hyogo)は、すべての放射光ビームラインに短パルスを供給可能という点でレーザー光を利用する技術とは一線を画す。その他の口頭発表としては、台湾の放射光施設(TLS、NSRRC)におけるトップアップ入射の概要、スイスの施設(Paul Scherrer Institut)における実験ハッチ内で利用できるCVDダイヤモンドを利用したプロファイルモニターに関する報告がなされた。そして本セッションの最後に、立命館大学などから制動輻射等を利用する小型光源MIRRORCLEに関する報告が2件なされた。

午後のポスター発表については、紙面の都合上すべてについて触れることはできないため、日本からの報告についてのみ簡単に紹介する。KEKからは、2005年に実施されたPFの2.5GeVリング直線部の増強に関連する報告が4件あった。PFリングの3分の2以上の四極電磁石やビームダクトの刷新に伴う制御系の増強、四極電磁石電源の増強、電磁石のアライメント、及びコミッションについての報告であった。四半世紀の運転実績のあるPFが、近年建設された諸外国の最新の施設に匹敵する機能を獲得したことをアピールするものであった。また、PF-AR(6.5GeV)についての最新情報も報告された。UVSOR-IIからは、テラHz領域の干渉性シンクロトロン放射に関する報告がなされた。限られた既存の設備を最大限に利用し、かつ最小限の投資で難しい実験に成功したということは、実験屋のお手本であろう。名古屋大学のNSSRからは、産学連携で計画されている新しい運営体制をもつ小型放射施設の計画が報告された。兵庫県の新SUBARUからは干渉性シンクロトロン放射の観測について報告された。佐賀県のSAGA-LSでは原子核実験のためのコンプトン散乱を利用した光源についての検討が報

告された。日本大学のLEBRAではパラメトリックX線放射に基づく波長可変単色X線源を用いた研究が進んでいることが報告された。立命館大学からはMIRRORCLE-6Xの性能についての報告があったが、今後の明確な方法による光量の測定に興味もたれる。

#### 4. SR-Sources & Advanced Source (II)

(財)高輝度光科学研究センター

ビームライン・技術部門 矢橋 牧名

本セッションは、XFEL、ERLといった新しい放射光源に関するレビューと報告が行われた(オーラル8件、ポスター11件)。オーラル会場には多くの聴衆が詰めかけ、新光源に対する高い関心を伺わせた。以下に報告を記す。

T. Shintake(理研/SPring-8)が「Review of High Gain FELs」と題してFELのレビュー講演を行った。FELに必要なマシンパラメータが示され、最近の話題として、FLASH(旧TTF-VUV)におけるレーザー発振が波長13.1nm(2006年4月27日)で確認されたことが紹介された。SCSS計画のスケジュール・マシンパラメータが示され、250MeVのテスト機のコミッションの様子も動画で紹介された。特に、バンチングをさせた状態でもビームが非常に安定であることが指摘された。次にFELの原理について、結晶回折と比較しながら解説が行われた。すなわち、SASEとSeeded FELはそれぞれモザイク結晶と完全結晶からの回折に対応している。エネルギー保存則の議論が行われ、最後に、FELには地盤の安定性が非常に重要であることが強調された。

K.-J. Kim(ANL)が「Ring and ERL-Based sources」と題してリング光源のレビュー講演を行った。蓄積リングの短パルス化の目的で、クラブキャビティ及びダイポールキックを用いたパルス圧縮手法が紹介された。APS蓄積リングに導入した場合、前者は1ps、後者は8psの短パルス化が可能であると試算されている。続いて、蓄積リングの高輝度化の議論を行った。基本要素は、低エミッタンス、長尺アンジュレータ、高カレントである。例えば、NSLS-IIの計画では、3GeV、500mAで、低エミッタンス化のために1.8T、50m長のダンピングウイグラーが用いられる。2×APS(APSのアップグレード計画)では、傾斜場をもつスプリット型のダイポールマグネットを導入し収束力を強くすることでエ

ミッタンスを現在の数十分の一に低下させ、輝度を3桁高める。後半は蓄積リング以外のリング光源に関する話で、まず、レーザーコンプトン散乱を用いたテーブルトップ光源の概念が紹介された。続いてERL光源の紹介がなされた。ERLにおいては様々な運転モードの切り替えが可能である。またERLはビーム形状が円形であるため、クロスアンジュレータによる偏光切り替えが可能である。技術的な課題として、電子銃のエミッタンスを0.1 mm・mradまで抑える必要がある。

J. Arthur (SLAC) がLCLS計画の現状を報告した。マシンパラメータ、基本デザインに続いて、詳細なスケジュールが示された。入射器は、現時点において50%以上完成しており、2006年秋にコミッショニングを開始する予定である。BC-1、BC-2はそれぞれ2006年秋、2007年秋にインストールされる。アンジュレータはプロトタイプが既につくられており、2007年夏からインストールされる。フロントエンドを含むX線ビームラインは基本デザインが完成しており、2007年夏からインストールされる。加速器のコミッショニングは2008年のはじめから開始され、春以降にアンジュレータに電子ビームが通り、冬には最初のXFEL実験が行われる予定である。

S. Gruner (Cornell Univ.) がコーネル大学のERL計画の現状について報告を行った。ジェファソンラボとの共同研究が2001年に開始され、現在Phase Iのプロジェクトが実行されている(\$30M/2005~2006年)。これは、ERLの基本性能をチェックし、Phase IIに向けたスタディを行うもので、このR&Dは2011年まで行われる予定である。Phase IIは実機に相当し、2011~2015年に建設が予定され、ユーザー運転は2015年以降である。まず、Phase Iの個々のコンポーネントのデザインが紹介された。電子銃としてはDCフォトカソードタイプが採用されている。GaAsカソードの寿命を上げるため超高真空が必要となり、高レートで排気が行われる(20m<sup>3</sup>/s)。加速空洞は、高次モードを外部に排出することで不安定性を抑制するように設計されている。続いてPhase Iの現時点でのデザインが紹介された。5GeV運転で18本のID-BLが予定され、ハイフラックス、ハイコヒーレンス、短パルスのモード切り替えが可能である。超伝導キャビティの加速勾配は冷凍機の能力(コスト)とトレードオフの関係にあり、現在は16MV/mとなっている。バンチコンプレッションにより50fsを切るパルス長が期待さ

れ、コヒーレントフラクションは70%を超える。光学素子については引き続き検討が必要である。最後に、いくつかのサイエンティフィックケースが紹介された。

この他の講演は、以下の通りである。E. Sedden (Daresbury Lab) が4GLS計画について、G. Klipanov (Budker Institute) がMARSについて、H. Zen (Kyoto Univ.) がトモグラフィック手法を用いたエミッタンス計測について、N. Toyosugi (Photon Production Lab. Ltd.) がMIRRORCLEの軟X線発生についてそれぞれ報告を行った。

## 5. Insertion Devices

(財)高輝度光科学研究センター

ビームライン・技術部門 備前 輝彦

水曜に行われたInsertion Deviceのオーラルセッションは、Kitamura氏(理研/SPring-8)による“The prospect and development of cryogenic permanent undulators”の発表で始まった。永久磁石を低温にすると磁束密度、保磁力(耐放射線性に関係する)とも大きく向上する。CPMU(Cryogenic Permanent Magnet Undulator)は、永久磁石を低温(~140K)で用いるアンジュレータであり、現在の真空封止型アンジュレータ技術の多くがそのまま応用できる。ここでは、CPMU型アンジュレータについての概念とSPring-8における実験結果、課題等について説明がなされた。引き続きTanabe氏(NSLS)による“X-25 Cryo-ready In-vacuum Undulator at the NSLS”では、NSLS(USA)におけるCPMUの製作、ギャップ計測方法、磁場計測方法についての発表があった。SPring-8のCPMUは磁石冷却をクライオクーラーによる直接冷却で行っているが、NSLSではガス循環法により行う計画である。上下磁石列のギャップ計測については、従来のエンコーダ等による間接的計測方法では、磁石列サポート部等の熱収縮による寸法誤差を避けることができないため直接的な計測方法が求められている。Tanabe氏は、ビューポートを介してレーザー光を真空中に導入し、磁石列ギャップを通過した光量によりギャップ値を計測するアイデアを提案したが、この方法は直前のKitamura氏が紹介した案とキーエンス社製計測器を使用する点まで同じであり、偶然の一致に皆驚いたものである(このことは、世の中によく知られている既存の技術の組合せでCPMU



の実現化が可能であるということを示している)。

Manini氏 (SAES getters) は、“Non Evaporable Getter (NEG) Coating for Vacuum in Synchrotron radiation Facilities”の発表で、真空槽内面にNEGコーティングを行うことが、アパーチャーの狭い挿入光源用の真空槽に有効であると述べた。NEGコーティングチャンバについては、ずいぶん前から報告がなされているが、価格的な問題(?)でなかなか普及していないように思える。Hobi氏 (ACCEL) は、“Development of Superconducting Undulators at ACCEL”で、巻き線技術、冷凍技術等の紹介を行った。4Kを維持するための熱負荷対策は前回のSRIからあまり進んでいないような印象を受けた。ESRFでのSuperconducting Undulator (SCU)の計画はなくなったとのことであった。

翌日木曜のセッションでTanaka氏 (理研/SPring-8) は、“Status of R&Ds for undulators with high-Tc bulk super-conductors”でCPMUの次のアンジュレータである高温超伝導バルク磁石を用いたアンジュレータの紹介を行い、高温超伝導バルク磁石の性能評価結果について、バルク材の強度を上げることが課題であると発表した。現在はバルクに樹脂含浸することにより強度を上げている。Rossmanith氏 (ANKA) は、“First year operation of a superconductive undulator at ANKA and future plans”で、2005年3月にSCUによるfirst beamを出したと報告した。ギャップは8、12、16mmである。先のACCELの発表によると最小ギャップにおける磁場は0.5Tとのことであった。アンジュレータのクライオスタットは二重の真空構造になっており、ビーム用真空と断熱用真空に分かれている。ANKAでは4台のSCUを運用する予定であるとのことであった。Mezentsev氏 (Budker INP) は、“Superconducting Insertion Devices for Light Sources at Budker INP”で、これまでBudker INPが製作したsuperconducting wave length shifter、superconducting bending magnet、superconducting wigglerの紹介を行った。SPring-8で実験を行ったsuperconducting wigglerもBudker INP製である。Marcouille氏 (SOLEIL) は“Design, Construction and Magnetic Measurements of the HU64 (OPHELIE2) Undulator at SOLEIL”で電磁石アンジュレータの報告を行った。Bahrtdt氏 (BESSY) は、“Preparing the BESSY APPLE-Undulators for Top-Up Operation”で設置されている7台の

APPLE devicesをシムによりTop-Up Operationに合うように調整する話を報告した。

水曜日のポスターセッションでは、約30件の発表があった。うち超伝導関係が5件、他は挿入光源のデザイン、建設報告、計算、放射線損傷であった。超伝導については、NSRRC (台湾) が3件、他はANKA (ドイツ) とCLS (カナダ) である。地域別でみるとアジアが14件 (SPring-8、KEK、LASTI、PAL、NSRC、NSRRC、SINR) ヨーロッパ9件 (DESY、ANKA、SOLEIL、SLS)、ロシア2件、カナダ2件、企業6件 (Advanced Design Consulting、USA社5件、SAES getters社1件) であった。台湾は超伝導挿入光源に力を入れており数台を運用する予定とのことであった。

最後に、セッションは異なるがBeamlines and Optics (II) において、理研がPALに提供している真空封止型リボルバアンジュレータとビームラインの現状についてKoo氏から報告があったが、未だ本格的には運用されていないようであった。

## 6. Beamline and Optics (I)

(財)高輝度光科学研究センター

ビームライン・技術部門 大橋 治彦

BEAMLINES AND OPTICS (I) には主として軟X線、真空紫外、赤外領域のビームラインや実験装置に関する講演が分類され、口頭発表が21件 (招待講演3件)、ポスター発表が70件であった。

2日目の午後から始まったこのセッションは、分子研のT. Hatsui氏による迫力ある招待講演で幕を開けた。液体試料などの電子物性の詳細に迫りうる軟X線発光法の分解能の向上に際して、明るい分光系が必須であることを示し、透過型回折格子、ウォルターミラー、アバランシェ素子を内蔵したCCD検出器を用いた新機軸の軟X線発光分光器の開発状況が報告された。3日目の朝8時半からは、K. Amemiya氏により不等刻線回折格子を用いた偏角可変分光器と後置集光光学系の設計コンセプトが丁寧に紹介された。入手可能な光学パラメータを意識しつつ、十分な性能が確保できる光学系として設計されており、すでにPFでの試験運転が進められている。また、このセッションの締めくくりの招待講演として、R. Follath氏は3keV以下の領域のFELビームライン光学系の設計指針を示した。ビームライン光学系をいくつか提案し、超高分解能を狙うビー



ムラインでは  $E/\lambda = 250,000$ 、短パルスビームラインでは  $t = 10 \sim 20$ fsを設計目標値として示した。

回折格子をこれまでより高いエネルギー領域（2～数keV）で扱う講演が10件近くあり目をひいた。Carl Zeiss社のK. F. Heidemann氏、BESSYのF. Senf氏、ELETTRAのD. Cocco氏らはブレード回折格子を用い、SOLEILのF. Polack氏らのグループ、JAEAのM. Koike氏らのグループはそれぞれ回折格子上に多層膜を形成する方法で、それぞれ数keV領域での高い回折効率を得られることを示した。また、赤外・テラヘルツ領域のビームラインについて、パイオニア的存在であるUVSORの他、CLS、BESSY、SSLS、SOLEILなどの施設からも報告があり、このエネルギー領域のビームラインの充実が感じられた。

日本や韓国はもとより、NSRC（タイ）、BSRF（中国）、NSRRC（台湾）などアジア各国の放射光施設からの講演が目立った。また、新たに建設が進む上海の放射光施設関係者が熱心に情報収集する様が印象的であった。

## 7. Beamline and Optics (II)

(財)高輝度光科学研究センター  
ビームライン・技術部門 後藤 俊治

本セッションではX線ビームラインおよびX線光学系の話題全般について広く取り扱われた。今回の会議は15のテクニカルセッションに細分化されたが、本セッションは、全発表件数800件近くのうち130件をカバーする大きなセッションとなった。Synchrotron Radiation Instrumentationの一つの柱といっても良いだろう。初日と二日目に行われた5つのユニットからなるオーラルセッションは、おおざっぱに分けると(1)ビームライン全般の話題、(2)X線光学系の話題、(3)K-Bミラーを中心としたナノメータ集光技術、(4)多層膜およびその他光学素子、および(5)光学素子計測技術およびその他計測技術というようにまとめられ、プログラムが組まれた。ナノビーム集光へ向けた技術開発が一つの大きな流れとなっている。以下では、ごく一部であるが講演の概要について紹介したい。

APSのShvyd'ko氏による講演では、コリメータ+エネルギー分散素子+エネルギー選択素子の3つの結晶を組み合わせた高エネルギー分解能を有するモノクロメータ・アナライザが紹介された。これに

より、10keV程度のエネルギー領域でも高エネルギー分解能を持つスペクトロメータが実現でき、最近多く建設されている3～4GeVの中規模リングにおける非弾性X線散乱実験が可能となることが示された。今回、ナノビーム集光光学系に関する話題が多く取り上げられた。大阪大学の三村氏による招待講演では、大阪大学とSPRING-8の共同で開発が進められているK-Bミラーに関し、ミラー表面の精密研磨技術、高精度の表面検査技術、およびSPRING-8の1kmビームラインを用いることにより着実に集光ビームサイズが小さくなってきたことが示された。2001年に180nmからスタートし、現在では25nmの集光を達成している。ESRFのMorawe氏により多層膜の製作と広範なバンドパス幅制御およびナノビーム集光への応用に関する招待講演があった。これとHignette氏の講演は対をなすものであり、ESRFのID19においてGraded Multilayer K-Bミラーにより40nmの集光が実現していることが示された。しかしながら、ミラーを機械的に湾曲させ楕円面を形成する方法はもう限界にきており、今後は大阪大学のように研磨により精密に楕円面に加工していく必要がある。研磨加工技術が進み良い基板が得られるようになることと多層膜の形成技術のさらなる発展があれば理論上5nmまでの集光が可能であると述べられた。一方、APSのKang氏により多層膜ラウエレンズを用いて、現状19nmの集光が実現されたことが示された。いずれの集光光学系に関しても回折限界とのたたかいが続けられることになるだろうが、3年後の次回のSRIにおいては、10nm以下の集光が実現できていることを予感させた。

今回、光学素子の形状測定技術に関しても焦点があてられた。APSのAssoufid氏はその招待講演の中で、この10年におけるミラーの表面粗さとスロープエラーがどのように推移してきたかをまとめた。表面粗さとしては当初0.5nm程度であったが現在0.1nmレベルまで改善し、スロープエラーとしては当初5マイクロラジアンだったものが1マイクロラジアンをきりはじめていることが示された。各放射光施設においてLong Trace Profilerや干渉計などの光学素子の表面形状計測装置が用いられているが、同じミラーを持ち回り計測することにより、互いの装置の性能を確認するとともに、数値を共通に使えるものにしようという動きがある。いわゆるRound-Robin Projectと呼ばれるもので、その一つはESRF～APS～SPRING-8+大阪大学において進め

られている。現在、これを含め世界中で三つの Round-Robin Projectが進められているとのことである。計測技術の進展にともない光学素子の性能が向上していくことを期待したい。ESRFのZiegler氏はIn Situでのシェアリング干渉計を用いた光学素子の評価手法について報告した。また、大阪大学によりK-Bミラーの表面形状を焦点位置のビームプロファイルから逆に解く方法が提案されており(三村氏、湯本氏の講演による)このAt wavelengthの評価方法は十分実用になるものであるということであった。in situ評価、At wavelength評価も含め、今後の光学素子の性能向上に重要な役割を果たしていくものと考えられる。

初日の午後に行われたポスターセッションは、一部キャンセルがみられたもののなかなかの盛況であった。学生を対象としたベストポスター賞には5人が選ばれたが、本セッションから大阪大学の湯本氏のK-Bミラーによるナノメータ集光に関する発表が選ばれた。現在X線集光技術の最先端にいるチームの一員として当然の受賞と言えるであろう。

## 8. Detectors

(財)高輝度光科学研究センター  
ビームライン・技術部門 豊川 秀訓

Detectorsのセッションは5月29日に開催され、午前の口頭発表5件、午後の口頭発表5件及びポスター発表35件がプログラムに掲載された。招待講演は2演題で、Graafsma (DESY)によるレビュートーク「X-ray Detectors and detector developments for synchrotron radiation」と、谷岡(NHK放送技術研究所)による「HARP: A highly sensitive pickup tube using avalanche multiplication in an amorphous selenium photoconductive target」の講演が行われた。

Graafsmaは、先ず、放射光の創世記から第三世代放射光源が稼動に至る過程で、光源の強度が3年で約1桁増と飛躍的な進展を遂げたのに対し、検出器の許容強度を1桁増すには倍以上の年月を要して困難を伴ったが、近年着実に性能が向上し追いついてきていると指摘した。有望な検出器としては、

Parallel readout CCD's、 Hybrid counting pixel detectors、 Si drift detectors、 Avalanche Photodiode arrays、 Diamond based detectorsを取り上げ、最後にX線自由電子レーザ

ーが更に検出器開発を後押しするであろうとコメントで締めくくった。一方、HARP tubulは、NHKがテレビカメラ用として開発した高感度撮像管をKEK-PFと共同でX線カメラとしての応用を試みている検出器である。現状では有感面積が限られているものの、PFでは評価実験が行われていると聞いていたので実験結果を期待していたが、講演では原理及びテレビカメラとしての性能の紹介に終始し、X線の結果が殆ど無かったのが残念だった。

他の口頭発表は、「Performance and applications of the PILATUS detector systems (Broennimann, PSI)」、「The hybrid pixel single photon counting detector XPAD (Hustache-Ottini, Synchrotron Soleil)」、「Detectors for Diamond Light Source (Wright, DLS)」、「Characterization and Use of a Two-dimensional Multiwire Gas Proportional Chamber for X-ray Photon Correlation Spectroscopy (Dierker, BNL)」、「Development of high efficient and high speed X-ray detectors using modern nanomaterials (Cholewa, Singapore Synchrotron Light Source)」、「High-Resolution Superconducting Tunnel Junction X-ray Spectrometers (Friedrich, Lawrence Livermore National Laboratory)」、「Polarization Effect of Synchrotron Radiation X-ray Source on Position Resolution of a Two-dimensional Multiwire Gas Proportional Chamber (Tae Joo Shin, PAL)」の7件(他1件キャンセル)。

PILATUSとXPADは、Graafsmaによるレビュートークでも有望視される検出器として紹介された hybrid pixel detectorで、ここ1、2年で読み出し集積回路及びセンサーと回路の接合技術が飛躍的に進歩し、成熟した技術になりつつある。PILATUS計画では、有感面積42.4cm×43.5cmの大型検出器が完成目前で、他の計画をリードしている。同計画による小型ピクセル検出器は、PSI-JASRI国際協力によりSPring-8にも導入済みで、ポスター発表「Methodological Study of a Single Photon Counting Pixel Detector at SPring-8 (豊川、JASRI)」があった。XPAD計画では、単一モジュール型のXPAD3検出器が来年の1月に完成の予定である。今回はピクセル検出器に関する発表は少なかったが、ESRFはCERNのMEDIPIX計画下で同様のピクセル検出器開発を進めている他、X線自由電子レーザーでは積分読み出し型のピクセル検出器の

開発が検討されており、次回のSRIでは多くの成果・計画が発表されるであろう。

## 9. Time-Resolved Techniques

(独)理化学研究所 播磨研究所 田中 義人

当セッションは、5月30日、31日の2日にわたり開催された。オーラル16件、ポスター23件の発表があった。オーラルセッションは、大まかに、1. フェムト秒光源による超高速時間分解測定法、2. ピコ秒時間分解測定法(ポンプ・プローブ法)、3. その他の時間分解測定法および様々な分野での活用、に分類されていた。以下、ポスター発表もこの分類に含めて報告する。

### 9-1. フェムト秒光源による超高速時間分解測定法

まず、SPPSにおけるフェムト秒時間分解X線回折実験について、A. M. Lindenberg [G1-001] (招待講演)、D. A. Reis [G1-002]らにより報告された。SPPSとはSLACの線形加速器で発生させた28.5GeV、80fsの電子バンチに挿入光源を設置した超短パルスX線光源である。X線パルスのタイミングにはジッターがあるが、電気光学効果を利用して電子バンチの到達時間をショットごとに精度よく記録しておいて、回折強度をその到達時間を考慮してプロットしていく方法がとられている。ピスマスをフェムト秒レーザーで励起した際に生じる光学フォノンの振動による回折強度変化を、80fsの精度で得ている様子を示し、この手法の有効性を示した。その他、レーザーで誘起された液相のダイナミクスについて最近得られた結果も紹介された。ただ、SPPSはこれからXFEL建設のため利用できなくなる。

蓄積リング中の電子にフェムト秒レーザーを導入して短パルス光を得るバンチスライスについては、ALS [G1-004] P. Heimann、BESSY [G1-003] K. Hollmack、およびSLS [G1-005] P. Beaudからの報告があった。ALSでは、バンチスライスを20kHzの高繰り返しレーザーで行い、軟X線領域の超高速吸収分光実験や、さらにはウィグラーを用いて硬X線のビームラインを整備する計画が示された。BESSY、SLSでは、繰り返し1kHzのフェムト秒レーザーをバンチに同期させてスライスを行っており、その様子はTHz光の強度でモニターされているようだ。バンチスライスもついに普及し始めたかという印象だ。

### 9-2. ピコ秒時間分解測定法(ポンプ・プローブ)



M. Wulff (ESRF) による招待講演

M. Wulff [G3-014] (招待講演) が、ESRFにおける $\text{CCl}_4$ 中の $\text{I}_2$ など、液相の化学物質についてのレーザーポンプ・X線プローブ回折実験を紹介した。試料まわりについては、溶液をジェットにして流すことにより、容器からのバックグラウンドを除去する工夫がなされていた[G3-039]。また、アン

ジュレタ光にシャッターと冷却多層膜集光ミラーのみを導入したビームラインが紹介された。パルスあたりの光子数は $10^9$ 個になるそうだ。

フェムト秒レーザーによって半導体結晶に導入されたひずみのダイナミクスに関しては、APSでの、GaAsとAlGaAs薄膜層の境界面での音響パルス伝搬のピコ秒X線回折実験の紹介があった[G3-012] S. H. Lee)。また、ひずみをコヒーレントX線回折法で見た場合の計算と、その、レーザーとX線の空間オーバーラップ調整技術への応用の可能性が示された[G3-013] E. M. Dufresne)。音響パルスエコーについてはSPRING-8での結果が報告された[GP-036]。

X線回折以外では、SLSにおける金属錯体のピコ秒時間分解XAFSが紹介された[G3-015] R. Abela)。また、SLSのパルスを用いた時間分解PEEMによる磁気ダイナミクスの観測例が紹介された[G3-016] J. Raabe)。これは、放射光に同期させたピコ秒レーザーでパルス磁場のスイッチを行い、ある遅延時間後に放射光パルスを照射、単バンチからの放射光を切り出せるゲート付きMCPを用いてPEEMを行うというものである。また、E. C. Landahl [G2-007]により、APSでKrガスをレーザーで強励起した際のクーロン爆発の様子や、強光電場による軌道配向を、蛍光X線検出により調べた例が紹介された。

実験技術として印象に残ったのは、現方式の、繰り返し1kHzのレーザー励起、インコヒーレントX線プローブから、繰り返し数十MHzでのコヒーレントX線(またはマイクロビーム)プローブ方式が検討されるようになったことである(APS [G3-013]、SPRING-8 [GP-028])。

### 9-3. その他の時間分解測定法および様々な分野での活用

APSで行われている燃料噴射用ノズルにおける



ガスジェットの時間分解イメージングがK. Fezzaaにより紹介された[G2-006]。70keVのX線で、ノズル内のガスの状態を観測したものである。今は、330ns程度の時間分解能であるが、将来は150psを目指すようだ。また、H. Kim[G2-011]により、ミセルに対してphoton correlation spectroscopyを行った実験の紹介があった。時間分解能はCCDで決まっており、約10msである。

ALSでのXMCD研究において、時間分解能1psをもつレーザースイッチを用いたX線ストリークカメラが活用されている例が紹介された（[G2-009] A. T. Young）。一方で、蓄積リングのRF信号に同期させたRF磁場変化による磁性の時間応答を周波数解析する手法も紹介された（[G2-010] B. V. Waeyenberge）。

時間分解XEOL（X-ray excited optical luminescence）がF. Heigl[G2-008]により紹介された。放射光パルスによって励起された際に生じる可視の蛍光をTACを用いて数nsの時間分解能で寿命を求めるものである。ZnOナノワイヤーの欠陥準位における寿命測定などが紹介された。

ポスターではエネルギー分散型XAFS（ESRF [GP-029]、SPRING-8 [GP-019]、[GP-027]、PF [GP-025]）や高速EXAFSの発表が数多くみられ、ダイナミクス研究への興味を感じ取ることができた。

最後に全体を通して、利用実験内容は現時点ではまだ限定的であるものの、多くの放射光施設、実験ステーションで高速時間分解測定装置整備が随分進んだという印象を強く受けた。



ポスターセッションの様子

## 10. Micro/Nanoscopy

(財)高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 鈴木 芳生

最初から変わったセッション名であるが、誤植ではない。最近はやりのナノテクとの関連もあります

が、X線顕微鏡の分解能が100nmを切り、10nmに近づいて来たことから、最近microscopyだけでなくnanoscopyという表現が使われるようになってきたもので、一種のjargonと言って良いと考えられる（可視光のnear field顕微鏡で使われたほうが古いかもしれない）。もちろん辞書にnanoscopyという単語は載っていない。

このセッションにおけるホットな話題は次の4点に集約出来る。nm分解能、位相計測、3次元（CT）、コヒーレント回折顕微鏡、である。SRIでX線顕微鏡であれば、まず分解能がどこまで行ったかが最重要課題であるが、セッションの最初の講演でChao（ALS）が15nm分解能（軟X線結像顕微鏡）を示した。光学素子は電子線描画と金のウエットプロセスによるFZPであるが、LSIの多層配線と同じようなプロセスにより電子線露光での近接効果の問題を回避させたことがポイントである。硬X線領域の結像顕微鏡に関しては、Tang（SSRC、台湾）と、Goo（Yonsei大学 - PAL）などから30nm程度の分解能が報告された。どちらも光学素子はFZPである。実はこの二つの装置はどちらもZenrnike型の位相コントラストが可能になっている。これはChaoの発表でも触れられていたが、分解能向上は必然的に微細な試料の観察に行きつき、軟X線硬X線にかかわらず吸収コントラストで観察できる限界を超えつつあるということに対応していると言えるだろう。マイクロプローブに関しては硬X線領域で集光ビームサイズ25nmを全反射Kirkpatrick-Baez光学系で達成したことが石川（理研 / SPRING-8）から報告された。これは原子レベルでの精密表面研磨による全反射鏡がキーテクノロジーである。硬X線領域のマイクロビームに関しては同様のKB光学系でESRF（Hignette）やAPS（Ice）からも70nm程度の集光ビームサイズが報告された。APSではミラー加工を研磨でなく反射面のdeposition制御で行っており、白色X線マイクロビームであることも興味深い。また、屈折レンズ（Schroer、Dresden大学-ESRF）でも50nm程度の分解能が可能になっている。もちろんFZPでも100nm以下のプローブサイズは容易に達成されている（Takano、兵庫県立大 / SPRING-8）。しかしながら、硬X線領域で100nm以下のマイクロプローブが出来ているとはいえ、ほとんどの応用研究は1 $\mu$ m前後の分解能で行われているのが現状である。X線ナノビームを本当のユーザー実験に結びつけるのはこれからの課題である。



位相計測に関して、これまでよく知られた方法としてはBonse-Hart干渉計や伝搬による微分位相コントラスト（屈折コントラスト法）等があったが、最近Talbot効果を利用した微分位相コントラストが百生（東京大学）とDavid（PSI）により独立に報告されていた。今回このTalbot干渉計（回折格子干渉計とも呼ばれている）に関して上記二つのグループから多数の発表があり、屈折レンズの波面誤差計測に応用された結果なども示された（Weitkamp、ISS/ANKA）。空間コヒーレンスや単色性に対する制限が非常に緩いので、色々な応用が期待できる。硬X線干渉顕微鏡に関してはZernike法だけでなく、Twin FZPによる2ビーム干渉顕微鏡（小山、兵庫県立大）、二つのFZPの正負回折光を利用したコモンパス干渉計（渡辺、筑波大/Spring-8）、FZP対物レンズにプリズムや全反射鏡を組み合わせたホログラフィー顕微鏡（鈴木、Spring-8）、プリズムを用いたshearing干渉顕微鏡による位相計測（櫻井、兵庫県立大）など新しい光学系の発表もあり、ここ数年で位相計測の分野は着実に進展しているようである。

CTによる三次元計測はもはや普遍的な手法になっている。数えてみたらこのセッションの発表中約1/4に何らかの形でCT（あるいは類似の手法）が含まれていた。その中で興味深いものとして、Baumbach（カールスルーエ）のcomputed laminographyと名付けられた方法があった。その内容は古典的な手法であるトモシンセシスをデジタル化したものと考えて良いようであるが、純粋なCTアルゴリズムでは不可能な平面的に広がった試料に対して不完全投影集合から断層像を求める試みである。いずれにしても分解能を向上させる以上検出器サイズによる視野制限は不可避であり、CTにおける不完全投影からの像再生（ローカルトモグラフィ）はこれから重要な方法になって行くと考えられる。

コヒーレント回折顕微鏡に関しては二つの招待講演（Jacobsen、Stony Brook と石川、理研）があり、ポスター発表もあった。蛋白単分子のイメージングのような究極の目標もあり今注目されている手法である。そのための課題は、放射線損傷（空間分解能とのトレードオフ）と解の信頼性である。放射線損傷に関してはfsシングルパルス露光の可能性が議論されiterationの収束性に関しては色々なケーススタディが行われている段階であるが、5年後にXFELが動き出すときに私たちはその結果を見ることが出

来るのかもしれない。

今回のSRIは規模として過去最大であったように思われるが、反面SRIにマッチしていない発表も多かったように感じられた。装置技術や手法でない明らかな応用研究がかなりの割合を占めていた。連続するひとつの国際会議であっても次第に姿を変えていく場合もあるが、本来の主旨に立ち返るのも大事である。SRIにずっと参加し続けている立場として今回のSRIでは特にその印象が強かった。

#### 11. SR for Nano Science and Technology

（財）高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 小林 啓介

2つの口頭と1つのポスター、計3つのセッションがあり、各々に10件および13件の発表があった。その内の2件は招待講演であった。招待講演の一つはArgonne National Laboratory（ANL）のG. B. Stephensonが“Synchrotron Nanoscience Research at the Center for Nanoscale Materials”というタイトルで行った。Center for Nanoscale MaterialsはDOEがナノサイエンスを強力に推進する目的で設立した5つのセンターの内の1つで、APSに隣接して建物が建設されX線領域のナノ収束ビームラインを利用した研究が2008年からユーザー利用が始まろうとしている。BioNanocomposites、Electronic & Magnetic Materials & Devices、Nanopatterning、Nanophotonics、X-ray imaging/ Nanoprobe、Theoryなどのグループが組織され準備が進められている。これらの中からDNAにTiO<sub>2</sub>を組み込んでDNAの切断や細胞内プローブに使う試み、InGaN量子井戸型LEDにおける相分離によるInのクラスタリングの検出、磁気ナノドットの磁区構造とそのダイナミクスの観察、チョッパーを用いた時間分解手法の開発、強誘電メモリーデバイスにおける格子構造ダイナミクスの測定などの予備実験結果が紹介された。また、FZPを超えるナノビーム発生手段としてスポットサイズの目標を5nmにMultilayer Laue lensの開発が進められている。もう一件の招待講演はEli Rotenberg（ALS、NSLS）によるものでタイトルは“NanoARPES: Towards Angle-Resolved Photoemission on the 50nm Scale”であった。スルーブットが非常に高い高分解能軟X線光電子分光法によって、高速データ処理によってバンド分散をほぼreal timeで表示することが出来る。FZPを使った

ナノ収束軟X線励起によって価電子帯スペクトルの2次元マッピングを行い、材料評価にも利用している。将来的には50nm空間分解能のマッピングが実用レベルで可能であるという報告であった。この他に一般講演でも収束ビームを利用した分光(JP-014)や回折(J2-008)の発表があり、ナノサイエンス・テクノロジー研究手段として、広く使われてゆく傾向が明確になってきている。また、APSからGISAXビームラインについての発表(J1-005)があり、また、GISAX - 反射率を全ての散乱波の干渉を取り入れた計算機シミュレーションによって解析し、ポリマーや金属酸化物ナノ薄膜構造を決める手法について(J1-003)の報告があった。GISAXがナノ薄膜解析の手段として発展してゆくことが予想された。その他、解析手法的にはSAX/WAX/DSCの時間分解測定によってソフトマターの遅い構造変化のダイナミクスを調べる(JP-015)、STMなどの局所プローブとX線分光法を組み合わせる(J2-007)、高分解能硬X線光電子分光(JP-013)等の発表があった。ナノサイエンステクノロジー利用研究は大別するとプロセスの手段として放射光を利用するもの、放射光を測定手段とするものに分かれる。前者についてはあまり面白いものはなかったが、後者の中で奈良先端大学院大学-HiSORのグループからの発表で、Siのp型反転層内の2次元正孔ガスのサブバンドの分散構造を放射光高分解能光電子分光法で調べた結果(J1-004)は非常に印象が強かった。

## 12. Industrial Applications

(財)高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 木村 滋

Industrial Applicationsのセッションは、5月30日の午前中にオーラルが4件(含む招待講演2件)と、5月31日のポスターセッション(15:00~18:00)で20件(日本からの発表12件)の発表があっただけで、他のセッションと比較すると発表件数が非常に少ないとの印象をもった。SRI全体が装置開発に重きがある国際会議であるためどちらかというところでは少ない傾向にあるが、それにしてももう少しオーラルの発表が多くても良かったのではないかという印象であった。ここでは、オーラルで発表された4件について内容および感想を述べる。

[L1-001] State-of-the-art Facilities for Industrial

Applications at ESRF, by G. Guilera et al. (ESRF)

ESRFのDr. Guileraらは、ESRFのXAFSビームライン2本(BM29、ID24)での産業利用について発表を行った。これらのビームラインは特に産業利用専用のビームラインということではなく、マシンのうち産業界からの利用がかなり多いので(10~20%程度)、このセッションで発表したようであった。産業界ユーザーの中には、トヨタ、ダイハツなどの日本の企業も含まれているとのことであった。講演内容としては、標準的なXAFSビームラインであるBM29と分散XAFSビームラインであるID24の説明であった。BM29はエネルギー範囲4~74keVが利用可能な標準的なXAFS用ビームラインであるが、試料周りの環境を、高圧、高温低温、ガス雰囲気、など色々に変えられるため、様々な産業応用に利用されていると発表していた。一方、ID24の方は、分散XAFSのビームラインで、湾曲モノクロによる集光によりビーム径約5 $\mu$ m角を達成している。CCDを検出器として用い、2msecの時間分解能での測定が可能とのことであった。さらに、赤外吸収(FTIR)、質量分析、紫外可視分光装置との複合化が進んでおり、構造情報だけでなく、電子構造や運動エネルギーに関する情報も同時に測定が可能になっているところに特長があった。

[L1-002] Ultrafast X-ray Imaging of Fuel Sprays, by J. Wang (APS)

APSのDr. Wangからはマイクロ秒の時間分解能を持つ各種イメージング技術を使ったディーゼルやガソリンエンジンの燃料スプレーの研究が紹介された。トピックスとしては、1) 高圧高速ディーゼル燃料噴霧により発生する衝撃波をX線ラジオグラフィで可視化した研究、2) ノズルから噴霧されたガソリン燃料スプレーの断面を超高速X線CTで可視化した研究、3) 高エネルギーX線を利用した位相コントラストイメージング法により、3mm厚の鉄を通して高圧燃料入射チャンバー内の燃料入射プロセスを可視化した研究、の3件が紹介された。第3世代放射光光源ならではの最先端のイメージング技術を産業応用に結びつけている点で興味深い発表であった。

[L1-003] Application of SR-TXRF to Trace Impurity Analysis of Si wafer, by P. Pianetta (SSRL/SLAC)

SSRLのDr. Pianettaは招待講演として全反射蛍光X線分析によるSi基板上の重金属汚染の検出に関する発表を行った。現状、SSRLでは $10^8$ atoms/cm<sup>2</sup>程度までの汚染レベルの検出が可能になっており、実験室系の装置と比較して2桁弱の優位性があることを示していた。ただし、Si基板表面をフッ酸で溶かし、広い面積の微量金属元素をX線の照射範囲に集める濃縮法と呼ばれる測定法を使った場合、実験室系の装置と比較して2~3割しか優位性がないことも発表しており、SR-TXRFによって産業利用を推し進めるのは困難ではないかとの印象を持った。事実、ESRFでは建設当初、産業利用の目玉としていたTXRFを撤去し、別のビームラインに変更したと聞いている。今後は、基板エッジでのCu汚染の測定など、実験室と比較して微小なビームが利用できる点を活かした測定の方法に放射光利用の優位性があるのではないかという印象であった。

[L1-004] Nanotechnology and Industrial Applications of Hard X-ray Photoemission Spectroscopy, by K. Kobayashi et al. (JASRI/SPring-8)

JASRIの小林啓介氏は、SPring-8での硬X線光電子分光法の応用研究について招待講演した。現状では、6~10keVの励起X線に対応できるよう光電子分光器が改造され、定常的に100meVの分解能で薄膜界面が評価できるようになっている。この硬X線光電子分光法を使った典型的な研究例として、1) High-kゲート絶縁膜研究、2) ハードディスク保護膜、3) HD-DVD記録層、4) 透明電極膜、などに関する研究例を紹介し、薄膜のバンドギャップ測定や界面の電子状態を調べる研究が産業利用に非常に有効に使われていることを紹介した。

### 13. Magnetism and Spintronics

(財)高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 鈴木 基寛

Magnetism and Spintronicsのセッションでは、13件の口頭発表と17件のポスター発表が行われた。口頭発表はバラエティに富んでおり興味深い内容が目白押しであった。測定手法から主なキーワードを挙げると、「パルス強磁場」、「軟X線発光」、「フェムト秒磁気ダイナミクス」、「XMCDによる磁気共鳴現象の観測」、「共鳴軟X線散乱」、「コンビナトリアルin situ光電子分光」、「多重遷移過程での

XMCD」、「硬X線直線二色性」、「磁気スベックル」のようになる。

今回のハイライトは何といても「フェムト秒分解能での磁気ダイナミクスの観測」であろう。このテーマに関して、LBNLのScholl氏とBESSYのDurr氏から2件の口頭発表があった。これまでの放射光による時分割測定は、放射光パルスの時間幅(数10ps)で時間分解能が制限されていた。彼らはALSとBESSYでそれぞれ独自に開発した手法によってこの時間分解能の壁を打ち破り、一気にサブピコ秒の分解能を達成した。ともにフェムト秒レーザーの照射直後に起こる磁化の消失と緩和過程を数psの時間スケールで観測することに成功している。従来の磁気ダイナミクス測定ではパルス磁場等を試料に印加した直後の磁化過程を観測していたが、今回の測定では逆に、元々磁化していた試料にレーザーを照射することによって磁化が消えた後の過程を観測している点にも特色がある。

ALSのアプローチはきわめて高速な検出器を用いる方法である。すなわち、試料に当てる放射光パルスの時間幅は従来のままだが、パルス幅よりも十分時間分解能の高いストリークカメラを検出器として用いることで、放射光が当たっている間の現象を逐次記録していく。パルスの中を検出器によって分割して測定するイメージである。一方、BESSYのアプローチは放射光のパルス幅自体をピコ秒以下に狭めるバンチスライシングという方法である。この方法では、蓄積リングの電子バンチにフェムト秒レーザーを打ち込むことで、バンチ内の限られた時間幅に存在する電子のエネルギーを変化させる。こうして作り出したエネルギー分散を利用して、偏向電磁石でその部分の電子だけからの放射光を取り出す。こうすることにより300fs程度のきわめて時間幅の短いX線パルスを生成することができる。フェムト秒レーザーを使って電子バンチの時間方向を輪切りにするイメージである。なお、BESSYでは偏向電磁石でより分けられたバンチをアンジュレータに導入し、フェムト秒のアンジュレータ光パルスを得ている。

アプローチは異なるがALSとBESSYで同程度の性能が出ているようであり、実験データの質もよく似ていた。磁気ダイナミクスの観測にはともに軟X線磁気円二色性(MCD)の信号を用いている。薄膜試料に対する透過配置での測定というのも同じであった。試料はALSではFe/Gd多層膜、BESSYで



はNi薄膜を用いていた。BESSYの結果では、Niに対してXASデータからポンプレーザーによって生成されたホールの緩和過程を、MCDデータから磁化の消失と緩和過程を求め、さらにsum ruleを使うことでスピンと軌道モーメントの緩和時間の差が示された。これらの結果から3d価電子、3dスピン、格子の間での相互作用の大きさ（緩和時間）を評価することに成功していた。それぞれの緩和時間は、100fsから500fsのオーダーである。

このセッションでの日本人の口頭発表が、東京大学 尾嶋氏の一件だけだったのが少し寂しく感じられた。一方、ポスター発表では半数が日本からの発表であった。内容も、X線磁気反射率による元素選択磁化測定（奈良先端大学 児玉氏）、マイクロXMCDによる磁性ドットの評価（JASRI 高垣氏、東京大学 谷内氏）、ユニバーサル硬X線偏光子システム（東京大学 上工地氏）など若手の健闘が目立った。

#### 14. Chemistry and Materials Science

（財）高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 大坂 恵一

Chemistry and Materials Scienceのセッションでは、オーラル16件、ポスター70件の発表および活発な討論が行われた。特にポスター発表では、放射光の専門家だけではなく、一般ユーザーによる発表が数多く見られた。このことは、放射光利用が一般的な分析・解析ツールとしてmaterials scientistに充分認知されていることを強く印象づけるものである。

オーラル発表ではまず、XPCS (X-ray Photon Correction Spectroscopy) による分析に関する講演が相次いで行われた。UCSDのSinhaは、シリコン基板上的ポリスチレン系有機液体薄膜の表面および界面のラフネス評価について報告した。これは、試料表面に対する入射線の視斜角を変えることによって、液体表面および液体/基板界面のラフネス動的な変動を捉えることができたという点で、興味深かった。また、ESRFのRobertらは、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 水コロイドにおける磁場中での液体-ガラス相転移を、XPCSを用いてダイナミカルに捉えることに成功した。加えて、さらに強力な光源であるXFELおよび高性能の検出器の必要性を主張していた。

これらの他にも、磁場だけではなく、電場や荷重など、外場に対する応答に関する実験・解析の紹介

が多く見られたのも特徴的であった。たとえば、POSTECHのParkらの実験では、6~18keVの白色マイクロビーム（ビームサイズ $3.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$ ）を用いたラウエ像の解析から、電場中の $\text{BaTiO}_3$ 単結晶内に $90^\circ$ 向きが異なるドメインの存在が見出された。彼らはその生成原因を局所的な歪みと関連付けて解析している。

Univ. Manchesterからの2講演は、DaresburyにおけるEXAFS・XANES測定の自動化・ハイスループット化に関するものであった。対象物質はPt、Au系などの触媒試料である。まず、Beesleyは、ロボットによる試料交換装置を開発し、96サンプルのEXAFS測定を16時間で行うことが可能であることを報告していた。また、試料周りの雰囲気（ガス）と温度を自在に変えることによって、触媒試料の特性評価をin situで行うことが可能であることが強調されていた。しかしながら、ガスおよび温度を個々のサンプルに応じて換えられるようにするなど、さらなる改良が必要とも感じられた。引き続きTsapatsarisの講演では、測定のさらなる迅速化のためには、高速度・高精度で駆動するモノクロメータの開発が必要であることが示された。加えて、大変ユーザーフレンドリーな装置制御ソフトが紹介され、参考にすべき点があると感じた。

広島大学のHosokawaは、ESRF BM02における異常散乱測定による非晶質物質の局所構造解析について、 $\text{As}_2\text{Se}_3$ カルコゲナイドガラスの例を挙げて紹介した。講演の中で、SSD検出器はdead timeが長く、エネルギー分解能が充分ではないため、第3世代放射光における異常散乱測定には不向きであるということが示された。これに替わるものとして、湾曲Ge（あるいはInSb）アナライザ結晶とシンチレーションカウンタを組み合わせた検出システムを開発し、十分なエネルギー分解能（50~70eV）を得たことを報告した。また、高分解能データを得られることによって、1サンプルあたりの解析に要する時間が大幅に短縮された（2週間 1日）ことも強調しており、ハイスループット化を意識した内容であると感じられた。

その他、新しく開発・設置されたビームライン・装置の現状についての報告もいくつか見られた。シンガポールのSSLSからは、反射率測定、回折測定、軽元素分析を可能とした多目的ビームラインXDD (X-ray Development & Demonstration) が紹介されていた。また、DORIS IIIに新しく設置された高



分解能Johan型スペクトロメータで測定された3d遷移金属 - 希土類化合物の非弾性散乱実験の結果も報告された。

発表全体を通して感じたことは、materials scientistの視点から考え設計された計測装置が今後の放射光利用の発展に不可欠であるということである。また、セッションの特性上、幅広い領域から多岐にわたる発表があり、知見を広げる絶好の機会になった。

#### 15. Light Sources in Developing Countries

(財)高輝度光科学研究センター  
広報室 原 雅弘

今回、放射光装置技術国際会議で初の試みとして発展途上国の光源(Light Sources in Developing Countries)と題するセッションが月曜の午後一杯開かれ、大勢の参加があった。SSRLのWinickの熱心な呼びかけで実現した。ブラジル・韓国・台湾・アルメニア・中東ヨルダンのSESAME計画・タイなどから、計画・建設経過、現状・社会に与えた影響などの報告を受けた。インドの現状もあり、南アフリカでも建設を考えているとしてiThemba LABSから特別に参加者があった。

ブラジルからはCampinas(人口100万人)にあるLNLSからTavaresが報告した。1985年に設計開始、88年建設開始、線型加速器から蓄積リングの完成まで時間と費用がかかったが、稼働し成果を上げている。国としてはコストが高すぎ、専門家もいなかったし、利用者もない状況で出発した。運営・技術・科学の間をうまく調整しながら稼働までこぎ着けた。現在では国の研究者の数が増え、科学技術の成果(出版)も増え、全体としては国のMulti-User施設として成功したといえる。

韓国からは浦項製鉄所が放射光施設を建設することを決め、実際に建設に至るまでの歴史を話した。施設建設に伴って、海外で活躍していた研究者が自国に帰り、毎年博士を自国で生み出すようになった。またPAL建設後他のBig Scienceがやりやすくなった。

台湾(NSRRC)は準備と建設が1986年から1993年。改造で1.3GeVから1.5GeVにし、超伝導空洞を導入し、Top-up入射を実現した。軟X線までの放射光は台湾で、硬X線放射光はSPRING-8で、中性子はオーストラリアで利用する体制ができた。サイエンスの成果(出版)は確実に増えてきた。

アルメニアの放射光プロジェクトCANDLE SLS

は予定していた発表者ツァカノフ氏が参加できず、スタンフォードのWinick氏が代わりに発表した。計画のレビューパネルが2002年開かれ、施設の概要を議論した。US\$48Mかけて建設をすることが決まった。2006年7月でプロトタイプを作り、2007年11月で建設、2011年から運転を行う予定。アルメニアのCANDLEに対する投資は欧州の科学団体にも大きな励みとなる。

SESAMEは中東における第3世代放射光施設で、元々ドイツのBESSY Iを移設してアラブとイスラエルの平和と協力の象徴にしようと始まったが、UNESCOの強力な支援もあって、ヨルダンに建物がほぼ完成し、建設が着々と進められている。BESSYのシンクロトロンが移設されてSESAMEの2.5GeVシンクロトロンとして利用される。残りは新たに製作されることになり、バーレーン、ヨルダン、パレスチナなどの諸国で分担することになっている。

タイの放射光施設は日本の筑波にあったSORTECを移設して建設された。40MeV線型加速器、1GeVシンクロトロン、1GeV蓄積リングで1本のビームラインが稼働している。気候による機器の不具合を修理しながら運転までこぎ着けた。エネルギーは1.3GeVまで増強し、ビームラインも増やした。今までUS\$15Mかかった。運転コストは年100Mパーツかかっている。

最後にパネルディスカッションが行われ、放射光施設の建設や運転・利用を通して、先進国から途上国への技術移転、知識の移転が行われることが重要であるとの意見が出た。研究者の海外流出が止まり、博士を自国で取得する人数が増加したという例をインドの放射光施設INDUS-I、INDUS-IIが話した。放射光施設は建設フェーズでは金がかかるが、運転・維持・修理・教育にはそれほどかからない。今までは建設に費用をかけすぎて、運転する時になって資金不足に陥る例があった。

#### 参考文献

[1] 鈴木 他：放射光 Vol.19, No.4 (2006). (掲載予定)

鈴木 昌世 SUZUKI Masayo

(財)高輝度光科学研究センター 研究調整部  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL: 0791-58-0925 FAX: 0791-58-0878  
e-mail: msyszk@spring8.or.jp

青柳 秀樹 AOYAGI Hideki

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : aoyagi@spring8.or.jp

矢橋 牧名 YABASHI Makina

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : yabashi@spring8.or.jp

備前 輝彦 BIZEN Teruhiko

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : bizen@spring8.or.jp

大橋 治彦 OHASHI Haruhiko

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : hohashi@spring8.or.jp

後藤 俊治 GOTO Toshiharu

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : sgoto@spring8.or.jp

豊川 秀訓 TOYOKAWA Hidenori

(財高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : toyokawa@spring8.or.jp

鈴木 芳生 SUZUKI Yoshio

(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 : yoshio@spring8.or.jp

小林 啓介 KOBAYASHI Keisuke

(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 : 0791-58-0971 FAX : 0791-58-0994  
e-mail : koba\_kei@spring8.or.jp

木村 滋 KIMURA Shigeru

(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 : 0791-58-0919 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : kimuras@spring8.or.jp

鈴木 基寛 SUZUKI Motohiro

(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 : m-suzuki@spring8.or.jp

大坂 恵一 OSAKA Keiichi

(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 : 0791-58-2570 FAX : 0791-58-0830  
e-mail : k-osaka@spring8.or.jp

原 雅弘 HARA Masahiro

(財高輝度光科学研究センター 広報室  
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-2758 FAX : 0791-58-2886  
e-mail : hara@spring8.or.jp

田中 義人 TANAKA Yoshihito

(独理化学研究所 播磨研究所  
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1  
TEL : 0791-58-2806 FAX : 0791-58-2807  
e-mail : yotanaka@riken.jp

### 3 極ワークショップ報告

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用研究促進部門 櫻井 吉晴

第10回 3 極ワークショップ ( Three-Way Meeting ) が2006年 6 月20日、21日の 2 日間、ESRFで開催された。参加登録者名簿がないので、20日に開かれた夕食会参加者名簿を代用すると、ワークショップ参加者数は57名であった。内訳は、ESRFから29名、APS 8 名、SPring-8 20名であった。外せぬ用事でAPSのGibson所長は参加できなかったが、最後に、Mills氏 ( APS ) から次回 3 極ワークショップはAPSで開催する旨のアナウンスがあった。

3 極ワークショップの議題は主催者であるESRFから提案され、それをSPring-8とAPSが承認するかたちで決められた。詳細は、本文最後のプログラムを見て頂くとして、今回の特徴は、施設の老朽化

( “ Aging of accelerator components ” ) が議題として取り上げられたことである。3 極の中で最初に稼動したESRFでは、放射光によるクロッチアブソーバー等の損傷が明らかになり、損傷部品の交換を速やかに行っている。また、ESRFで使用しているものと同型の加速器用電源が欧州内の他施設で故障していることから、その対応を考えているという話を夕食会の同席者から聞いた。現在、SPring-8において深刻化していないが、施設の老朽化対策の必要性を感じたワークショップであった。

ワークショップは各施設の状況報告から始まった。SPring-8の状況をここで報告する必要はないと思われるが、吉良理事長の話の中で、産業界の利用がSPring-8で着実に拡大している事実を統計データ



ESRFの守衛所 ( 坂尻撮影 ) : ESRF(この道路の突き当り)とILL ( 左のドーム ) の構内に入るためにはこの守衛所で入構許可証をもらう。以後は、この入構許可証を提示するだけで入れる。ちなみに、ユーザーはこの守衛所で、入構許可証と一緒に食堂のカードと宿舎の鍵をもらう。その後、ユーザーはそのままビームラインへ直行できる。いつもは、1 ~ 2名の守衛員で対応し、車用のバーを開閉したり、ユーザー対応したり、入構者に挨拶を返したり、と忙しそうである。



に基づいて説明していることが印象的であった。APSの現状についてはMills氏が報告した。2010年に施設のアップグレードの可能性があり、エネルギー省（DOE）に提出するアップグレード案をこの夏に作成するとのことである。また、一般ユーザーの拡大を進めており、その数はCATユーザーと同規模の年間総数4,500名に達している。ESRFはサイエンスオリエンテッドのアップグレードとして、ナノサイエンス、ポンププローブ、極端条件を中心に行っている。サイエンスパートナーとの協力による先端科学に特化したビームラインの設置、ナノフォーカス、蓄積リングの安定化を目指したR&D、また約1/3のBLの再構築アップグレードや約1/3のBLの建物等の物理的拡張を実施するとのことである。

加速器関係の議題として、加速器機器の老朽化（“Aging of accelerator components”）の他、加速器の最近のハイライトと高度化（“Accelerator complex; recent highlight and future development”）、トップアップ運転（“Top-up; experience and future plans”）が取り上げられた。ESRFやAPSにとってトップアップ運転は将来計画の一つであり実用化になっていない。ご存知のようにSPRING-8は既に2年

近い経験があり、トップアップ運転でリードをしている。ESRFのあるユーザーは、サイエンスディレクターにトップアップ運転の実現を強く要望しているが、加速器関係者はトップアップ運転よりも高蓄積電流化の方に興味があるようだと話していた。

利用系の議題はいずれも施設サイドとして重点化している項目であった。マイクロ・ナノ集光（“Micro and nano focusing”）、極端条件（“Extreme conditions; science and techniques”）、イメージング（“X-ray imaging”）をテーマとして、各施設から発表があった。中でも、Baruchel氏（ESRF）が報告した卵の化石（恐竜か、鳥類か不明）の内部観察（“X-ray imaging”）は印象に残る。骨の破片をひとつひとつ抽出して示し、これから、不明の生き物の骨格を再構築するとのことである。また、挿入光源の議題として“High energy insertion devices”の議題が取り上げられた。この背景には、第3世代中型放射光施設の台頭に対するESRFの戦略を反映しているように思える。Diamond Light Source, Swiss Light Source, Synchrotron SOLEIL の場合、10keV以下の領域ではESRFの放射光特性に勝るとも劣らない性能が期



山の中腹にあるレストラン、La Corne d'Or、での夕食会の風景（坂尻撮影）：日本人が固まらないようにとの配慮かどうかかわからないが、座席指定であった。テーブルにあった白ワインは地元産で、この辺の土壌にしてはよいワインと隣席のフランス人たち（ESRF）が言っていたが、味はよくわからなかった。適度のアルコールとフランス人の話好きのため、3時間半はあっという間に過ぎた。

待されている。ESRFの独自性、優位性を保つために、中型施設では手の出ない高エネルギー領域の開拓を目指す戦略は当然に思える。

最後に、まとめとして各施設の代表者が話をした。石川氏 (SPring-8) が講演内容をX線自由電子レーザー計画に変更し、試験加速器においてレーザー光の発振に成功した旨を示唆するまとめをした。また、SPring-8、APS、ESRFの共同開発テーマとして、Baron氏 (SPring-8) から、アバランシェ検出器をベースにした高速X線検出器開発の提案がなされた。

### 3 極ワークショップ・プログラム

6月20日(火)

- Session 1 Facility status reports
- 1.1 SPring-8 A. Kira (SPring-8)
  - 1.2 APS D. Mills (APS)
  - 1.3 ESRF W. G. Stirling (ESRF)
- Session 2
- 2.1 Aging of accelerator components
    - 2.1.1 Radiation damage in SPring-8 storage ring  
H. Yonehara (SPring-8)
    - 2.1.2 Components aging of the Advanced Photon Source  
J. Quintana (APS)
    - 2.1.3 Review of equipment ageing problem and damage due to radiations at the ESRF: facts and solutions  
L. Hardy (ESRF)
  - 2.2 Top-up; experience and future plans
    - 2.2.1 Top-up operation at the SPring-8  
M. Takao (SPring-8)
    - 2.2.2 Top-up: incremental changes  
R. Gerig (APS)
    - 2.2.3 Experience and perspective at ESRF  
J. L. Revol (ESRF)
- Session 3
- 3A.1 Optics Workshop report
  - 3A.2 Micro and nano focusing
    - 3A.2.1 XRF analysis of biological specimens using

X-ray microbeam

Y. Terada (SPring-8)

3A.2.2 Multilayer Laue lens – A path towards nanofocusing of X-rays  
J. Maser (APS)

3A.2.3 Nanofocusing and organization  
J. Susini (ESRF)

3B High energy insertion devices

3B.1 Cryogenic undulator development at SPring-8  
T. Tanaka (SPring-8)

3B.2 Development of the superconduction undulator at the APS and plans for future APS storage ring  
E. Gluskin (APS)

3B.3 Development of high energy undulator at ESRF  
J. Chavanne (ESRF)

Session 4 Extreme conditions; science and techniques

4.1 Inelastic X-ray scattering from liquids at high temperature and pressure  
A. Baron (SPring-8)

4.2 Inelastic X-ray spectroscopy under extreme conditions  
E. Alp (APS)

4.3.1 Structure determination under extreme conditions at ID27  
M. Mezouar (ESRF)

4.3.2 30T pulsed magnetic fields at ESRF; pressure and future plans  
P. v. d. Linden (ESRF)

6月21日(水)

Session 5 Accelerator complex; recent highlight and future developments

5.1 Upgrading of signal processing of the SPring-8 BPM system  
T. Fujita (SPring-8)

5.2 Accelerator components of APS upgrade planning  
R. Greig (APS)

5.3.1 Upgrade of the ESRF X-ray source: lattice developments  
A. Ropert (ESRF)

5.3.2 Upgrade of the ESRF X-ray source: RF-related developments

J. Jacob (ESRF)

Session 6 X-ray imaging

6.1 Element-specific magnetic imaging and micromagnetometry using hard X-rays

M. Suzuki (SPRING-8)

6.2 Emerging developments in X-ray microscopy and imaging at the APS

G. Long (APS)

6.3 Advances in X-ray imaging at the ESRF

J. Baruchel (ESRF)

Session 7 Synchrotron radiation instrumentation: optics, detectors, sample environment, computing.....

7.1 Summary and outlook

T. Ishikawa (SPRING-8)

7.2 Instrumentation developments at the APS

D. Mills (APS)

7.3 Highlight projects of ESRF's Instrument Support Group

P. Fajardo (ESRF)

Session 8

8.1 Discussion:

8.2 Concluding remarks

*櫻井 吉晴 SAKURAI Yoshiharu*

(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 : 0791-58-2750 FAX : 0791-58-0830

e-mail : sakurai@spring8.or.jp



## 3-Way X-ray Optics Workshop (XOW) IVの報告

財団法人高輝度光科学研究センター  
 ビームライン・技術部門 大橋 治彦

第10回三極ミーティング(2006年6月20日~21日)に先立ち、第4回X線光学ワークショップ(XOW-IV, Organizers: C. Morawe, S. Goto, A. Macrander, C. Brun, E. Jahn and D. Davison)が、2006年6月19日にESRFにて開催された。本ワークショップは三極ミーティングの分科会として位置づけられ、ESRF、APSそしてSPring-8におけるX線光学分野の情報交換や人材交流を目的としている。2001年11月にESRFで第1回が開催され、2003年5月にAPS、2004年11月にSPring-8にて開催されている。今回の参加者は30名弱であった(写真1)。

最初に、S. Goto (SPring-8), A. Macrander (APS) そして C. Morawe (ESRF) が、各施設の光学系の現状を紹介した。ナノフォーカス光学系はいずれの施設においてもホットトピックスであり、引き続きひとつのセッションが設けられた。

H. Mimura (Osaka Univ.) は独自開発の研磨方法により製作した高精度非球面ミラーによりSPring-8で25nmの集光結果を示し、応用例として蛍光X線分析による細胞内の元素マッピングを紹介

した。J. Maser (APS) は、 $WSi_2/Si$ の1588層の多層膜をスライスしたラウエレンズにより、効率33%の集光性能を示した。またO. Hignette (ESRF) は、台形平面ミラーの機械ベントによる手法で非球面KB集光系を構築し、41nmのプロファイルを得ており、ID19、ID22でユーザ利用されていることを報告した。また、APSとESRFでは、新しい多層膜成膜装置の開発状況がそれぞれの担当者から詳細に報告された。K. Tamasaku (SPring-8) は、ダイヤモンド表面を機械研磨に加え、大阪大学で開発されたPCVM (Plasma Chemical Vaporization Machining) 処理することで、ロッキングカーブの裾ダレの解消を示した。

光学素子のオフラインでの評価については、前回のワークショップ(XOW-、2004年11月於SPring-8)に引き続き、Round Robin Testの現状をA. Macrander (APS), A. Rommeveaux (ESRF), H. Ohashi (SPring-8) が報告した。X線用のさまざまな仕様のミラーを3つの施設で持ちまわり“round robin”、表面形状 (slope error, figure



写真1 3-Way X-ray Optics Workshop IVの参加者

error) 粗さ (microroughness) を対象に、測定や解析方法の標準化を議論しつつ、現場担当者相互の技術交流を深めている。昨年まで実施された 1<sup>st</sup> Round Robinでは、2枚の高精度平面ミラーと、1m長のトロイダルミラーについて、三施設の計測結果が見事に一致することが示された。2<sup>nd</sup> Round Robinではナノフォーカスを実現した高精度楕円面ミラーが測定対象とされた。現状で入手しうる最も高精度なX線非球面ミラーに対して、現在の標準的な測定装置 (Long Trace Profiler : LTP) による計測限界がよいよ強く認識され、共通の評価技術開発が話題となった。

講演会に引き続き、全体討論が行われ、データ、ソフトウェア、サンプル、スタッフのさらなる協力体制の推進が合意された。具体的テーマとしてX線ミラーのRound Robin Testの継続、多層膜テスト試料の交換などが今後実施される。また、Be窓、研磨手法、1kmビームラインでの実験なども議論となった。

ESRFの光学グループ・ラボの見学ツアーでは、既存の多層膜成膜装置、結晶の研磨・加工室や光学素子評価用クリーンルームに加えて、新規導入の大型多層膜成膜装置用の実験室 (建設中) を案内された。ESRFでは建屋も含め新規投資が着実に進められている点が印象的であった。その後、Grenobleの夜景が一望できるBastille城址で深夜まで親交を温め合った。次回は2007年にAPSでの開催が予定されている。

### 3-Way X-ray Optics Workshop (XOW) IV program

08:40-08:45 Welcome C. Morawe ( ESRF )

#### Session 1 ( Chair: A. Freund )

08:45-09:10 Overview of optics at SPring-8 S. Goto ( SPring-8 )

09:10-09:35 Optics fabrication and metrology at the APS: a status report A. Macrander ( APS )

09:35-10:00 Overview of optics development at ESRF C. Morawe ( ESRF )

10:00-10:30 Coffee break + Posters ( Entrance Hall )

#### Session 2 ( Chair: C. Morawe )

10:30-10:50 Hard X-ray nano-focusing with ultra precisely figured mirrors H. Mimura ( Osaka University )

10:50-11:10 Nanofocusing programme with reflective

optics at ESRF O. Hignette ( ESRF )

11:10-11:30 Nanometer focusing of X-rays using diffractive optics: concept, limits and approaches J. Maser ( APS )

11:30-11:50 Silicon nano-focusing lenses for high energy X-rays A. Snigirev ( ESRF )

11:50-13:00 Lunch

#### Session 3 ( Chair: S. Goto )

13:00-13:20 Round-Robin results of SPring-8 H. Ohashi ( SPring-8 )

13:20-13:40 Results of aspheric Round-Robin measurements and other developments at the APS metrology laboratory A. Macrander ( APS )

13:40-14:00 Second Round-Robin between the APS, SPring-8 and ESRF metrology laboratories focused on aspheric mirrors A. Rommeveaux ( ESRF )

14:00-14:20 Reflectivity and stress responses of W/B4C and Ru/B4C multilayers upon isothermal treatment C. Borel ( ESRF )

14:20-14:50 Coffee break + Posters ( Entrance Hall )

#### Session 4 ( Chair: A. Macrander )

14:50-15:10 Results from and design of the APS rotary deposition system R. Conley ( APS )

15:10-15:30 Design and status of the new ESRF multilayer deposition system J.-C. Peffen ( ESRF )

15:30-15:50 Characterization of IIa diamond K. Tamasaku ( SPring-8 )

15:50-16:10 Status of the characterization of HPHT type IIa diamonds for X-ray optical applications at the ESRF J. Härtwig ( ESRF )

16:10-17:00 Posters + Discussion ( Entrance Hall )

17:00-18:30 Optics Laboratories Visits

19:30-22:30 Dinner at the " Bastille " in Grenoble

大橋 治彦 OHASHI Haruhiko

(財)高輝度光科学研究センター ビームライン・技術部門

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

TEL : 0791-58-0831 FAX : 0791-58-0830

e-mail : hohashi@spring8.or.jp

## SPring-8利用者懇談会 - 研究会の活動始まる -

SPring-8 利用者懇談会 会長  
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
坂井 信彦

SPring-8での研究活動をより活性化し、また社会により広く伝えることを念頭に置き、昨年度SPring-8利用者懇談会（利用懇）は新たに研究会組織を企画しました。そして本年3月に利用者より各種研究会の申請を受け、34の研究会を承認しました。ついでこの7月にそれら研究会は2カ年計画書を提出して、いよいよ活動を開始しました。各研究会は利用懇から財政的支援を得ることができます。またSPring-8の特定された研究員との間に相談窓口を持っていて、利用者は具体的な実験手法や実験装置の相談ができます。

表1に研究会の概要をまとめました。提出された活動計画から活動の内容を示す主要な語句を読み取り提示してみました。それぞれの研究会の活動の方向性がわかって戴けるかと思いますが、提出文書だけでは研究会の意図が十分に読み取れていないことを危惧します。今後、HPないしは「SPring-8利用者情報」に研究会紹介が連続掲載される予定なので、それをご覧ください。大半の研究会はこの夏から秋にかけて会合を予定しています。ご関心のある研究会への参画の機会を逸さないよう特にHPにご注意ください。また、どの研究会にも所属しておられない

表1 研究会の2006、2007年度の活動計画の概要

分野名称	研究会名称	活動計画の主たる内容
イメージング	X線マイクロ・ナノトモグラフィー研究会	実験技術情報交換、研究紹介、学協会との共催推進
	マイクロ・ナノイメージングと生体機能研究会	エンドユーザーの開拓、BL整備、HP整備
	X線トポグラフィ研究会	結晶性物質回折イメージングの開発・改良、産業利用
エネルギー・環境	顕微ナノ材料科学研究会	ナノ材料科学の発展、ナノテクノロジー支援事業との共催研究会
	X線スペクトロスコーピー利用研究会	勉強会 兼 SG打ち合わせ
	表面・薄膜ナノ構造研究会	研究者交流、表面物質構造科学分野の創生
バイオ・ソフトマター	結晶化学研究会	利用者拡大、情報交換
	タンパク質結晶品質評価研究会	タンパク結晶の品質評価の総合的・統一的議論の場
	X線構造生物学研究会	放射光構造生物学の今後の方向性を探る
ポリマーサイエンス	ソフト界面科学研究会	研究者間の総括的意見交換と議論
	小角散乱研究会	第13回小角散乱国際会議参加、高分子科学研究会と合同研究会
	高分子科学研究会	研究交流の活性化、講演会、関連企業の実験支援、若手育成
安全・安心社会構築	高分子薄膜・表面研究会	積極的な成果発信、大型外部資金への申請・獲得、若手育成
	金属疲労損傷評価研究会	成果報告、意見交換
	科学捜査研究会	セミナー開催、研究発表、討論、日本法科学技術学会学術集会参加
情報・磁性デバイス	ナノ組織損傷評価研究会	ナノレベルの材料損傷解明、産業界メンバ - と議論
	キラル磁性研究会	磁性関連測定技術の情報共有、「情報・磁性デバイス」分野間連携
	ナノ・デバイス磁性研究会	X線磁気光学プローブの活用促進、情報発信
新産業育成	磁性分光研究会	磁性情報デバイス研究の促進、複合的磁気測定手法の提案、
	スピン・電子運動量密度研究会	「情報・磁性デバイス」分野内情報交換
	放射光応力・ひずみ評価研究会	放射光応力評価、X線利用手法の討論・検討
先端科学開拓	赤外光励起による新物質プロセス研究会	意見交換、情報交換、新産業への萌芽模索、BL提言
	高圧物質科学研究会	研究成果の共有、先導・先駆研究の方向性議論、地球惑星科学研究会と合同研究会
	核共鳴散乱研究会	あたらな利用者獲得、最新情報交換
	核励起研究会	実験企画立案
	不規則系物質先端科学研究会	HP立ち上げ、情報・意見交換、外的競争資金獲得、講習会開催
	構造物性研究会	物質機能の可視化、他分野との合同研究会
	凝集体の動的構造研究会	研究成果・提案に関する議論、他測定手法との比較検討
	原子・分子の内殻励起研究会	研究状況・成果・動向の調査、研究対象・実験手法の検討、外部資金獲得
	理論研究会	理論家と実験家との連携強化
	超精密結晶構造因子測定とその展開研究会	電子密度分布の超精密測定、測定手段の検討、研究体制の確立
地球惑星科学	固体分光研究会	物性評価・機能性材料創生、新規測定手法の検討
	軟X線実験技術研究会	外部予算獲得、X線自由電子レーザー利用促進研究課題の申請
	地球惑星科学研究会	高圧物質科学研究会と合同研究、交流・情報共有



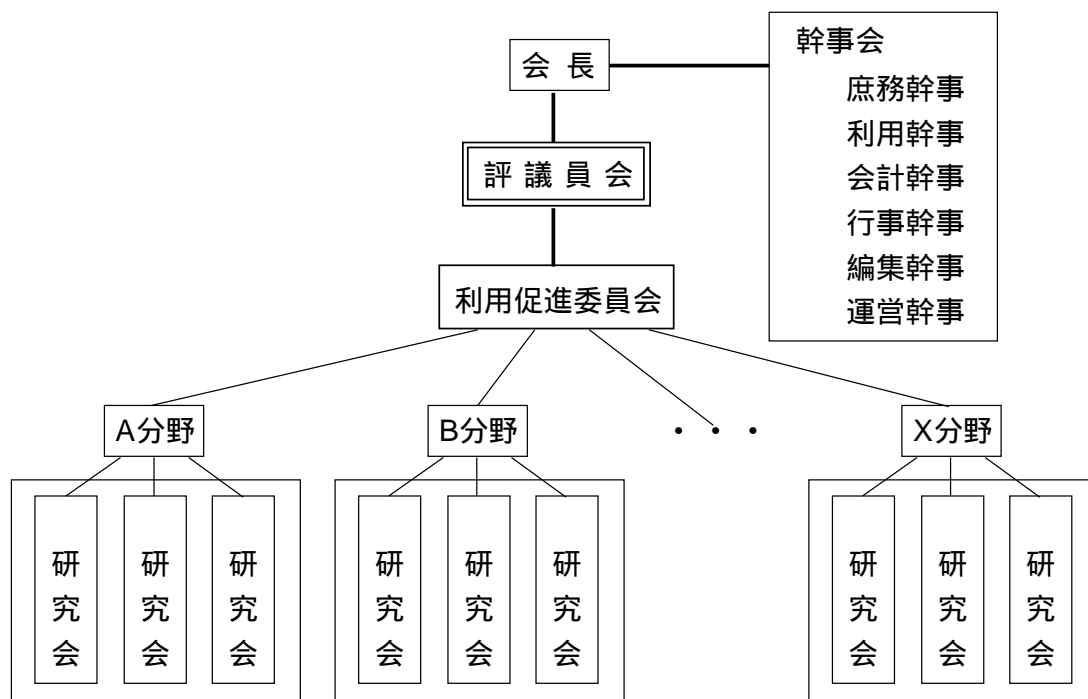


図1 SPring-8 利用者懇談会組織図

会員の方は、関連する研究会に登録されて、有意義な情報の入手や支援を受けられることを望みます。

これら研究会の活動と利用懇の組織との関係を知っていることは、利用懇会員として重要です。図1に示しましたように各研究会は研究内容に関連性のある分野に区分されています。分野にはそれぞれ分野担当者がその分野に所属する研究会の取りまとめや相互の連絡を行うことになっています。各研究会は代表者・副代表者がその活動の世話をし、独自の活動を展開しています。研究会の全体的運営に関しては利用促進委員会が審議討論を行うこととし、その委員は分野担当者および評議員から選出された方々で構成されます。このような組織にしたことで、かつての運営委員会ないしは評議員会だけの組織よりも、利用者の研究活動が利用懇の運営により直接に反映できる組織になったと考えております。また、利用者とSPring-8施設担当者間の意思疎通も取りやすくなるものと期待されます。

活動計画書から読み取れる研究会の足並みは必ずしも揃っていません。具体的な目標を定めて活動を始動したところもあり、これから検討を始めるべく研究会を組織したグループもあります。社会的な広報活動などもどのように具体化するかも今後の検討課題と思われます。また、申請された

必要経費の総額が想定額を大幅に超過していることが分かり、2ヵ年の申請額が100万円を超える研究会に対しては、再検討を依頼することとなりました。利用懇としては利用促進委員会で研究促進のあり方や方向性について審議を重ね、また評議員会からの指示・提案あるいはSPring-8施設からの助言を受けて、2年後に好ましい成果を挙げることを期待しています。

坂井 信彦 SAKAI Nobuhiko  
 兵庫県立大学大学院 物質理学研究科  
 〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1  
 TEL : 0791-58-0144 FAX : 0791-58-0146  
 e-mail : n\_sakai@sci.u-hyogo.ac.jp



## 最近のSPring-8関係功績の受賞

平成18年度「文部科学大臣表彰・科学技術賞（研究部門）」を兵庫県立大学大学院生命理学研究科 吉川信也教授 村本和優助教授 伊藤恭子助手が受賞

この賞は我が国の科学技術の発展等に寄与する可能性の高い独創的な研究または発明を行った個人またはグループに与えられるものである。

### 受賞者紹介

吉川 信也	兵庫県立大学大学院	生命理学研究科	教授
村本 和優	兵庫県立大学大学院	生命理学研究科	助教授
伊藤 恭子	兵庫県立大学大学院	生命理学研究科	助手

功績名：チトクロム酸化酵素のX線結晶構造の研究

我々は肺から酸素を取り入れ、摂取した食物を燃焼させてエネルギーを得ている。摂取した食物を直接燃焼させてしまえば、熱が出るばかりで、細胞が利用できる形のエネルギーは得られない。そこで、細胞の中のミトコンドリアという器官には、呼吸鎖電子伝達系というしくみがあり、効率良くエネルギー変換を行っている。吉川教授らの研究グループでは、その過程で働いているチトクロム酸化酵素（呼吸酵素）というタンパク質の構造研究を行った。タンパク質の反応のしくみを明らかにするためには、まずその構造を決定することが不可欠である。そのためにはタンパク質の結晶を作成し、X線結晶構造解析により構造を決定する。ところが、呼吸酵素は脂質膜の中に埋まっただけでなく、全く水に溶けないため、結晶を作ることが困難であった。そこで「ウシ心筋の呼吸酵素を膜から取り出し、それを水の中に安定に存在させる」方法を長い年月をかけて開発を行った。さらに、SPring-8を用いたX線結晶構造解析により、その立体構造を解明した。このタンパク質の反応のしくみを明らかにすることによって、生命理学の中心課題であるだけでなく、今後は医薬品の開発にも重要な貢献をすると期待されている。これらの功績が高く評価され、今回の受賞となった。



左から伊藤助手、吉川教授、村本助教授

（取材協力：兵庫県立大学大学院生命理学研究科 小倉尚志教授）

## 平成18年度「文部科学大臣表彰・科学技術賞（開発部門）」を科学警察研究所 鈴木真一室長、滋賀県警察本部科学捜査研究所 鈴木康弘所長、科学警察研究所 笠松正昭研究員が受賞

この賞は、我が国の社会経済、国民生活の発展向上等に寄与する画期的な研究開発若しくは発明であって、現に活用されているものを行った個人若しくはグループ又はこれらの者を育成した個人に与えられるものである。

### 受賞者紹介

鈴木 真一	科学警察研究所	法科学第三部	化学第三研究室	室長
鈴木 康弘	滋賀県警察本部	科学捜査研究所		所長
笠松 正昭	科学警察研究所	法科学第三部	化学第三研究室	研究員

功績名：科学捜査技術における超高感度分析法の開発

近年、犯罪はますます、悪質・巧妙化する傾向にあり、犯行現場に目立った証拠となる物証が残されなくなっている。そのような状況の中で、犯行現場から採取された極微細な証拠物から犯罪を解明することが求められている。

上記受賞者の方々は、このような困難な状況を打破すべく、従来の実験室における分析装置では分析困難な、非常に微細な種々の科学捜査資料（亜硫酸結晶、ガラス片、ハンダ片、銃弾片等）を、SPring-8のシンクロトロン放射光を用いて非破壊的に、かつ、超高感度で分析する手法を開発し、新しい科学捜査手法を確立した功績が高く評価され、今回の受賞となった。

前述2件の授賞式は文部科学大臣の列席の下、4月18日に虎ノ門パストラルで行われた。



授賞式の写真

## 平成18年度「とやま賞」を独立行政法人日本原子力研究開発機構 片山芳則主任研究員が受賞

「とやま賞」は、富山県の置県百年を記念し、富山県の将来を担う有為な人材の育成に資する目的をもって昭和59年に創設された。受賞対象者は、富山県出身者、または富山県内在住者とし、学術研究、発明発見（技術開発・応用を含む）、芸術文化、スポーツの分野において、顕著な業績を挙げ、かつ、将来の活躍が期待される人に対して、賞状、奨励金を贈呈して、その活動を奨励することを本旨としたものである。

### 受賞者紹介

片山 芳則 独立行政法人日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門  
放射光科学研究ユニット 放射光高密度物質科学研究グループ  
主任研究員

片山氏は放射光と高圧装置を組み合わせた実験手法を開発し、液体や非結晶の構造の系統的な研究を行った。特に、液体リンが二つの異なった構造を持ち、約1万気圧、1000で急激な構造変化を起こすことをX線回折その場観察法によって初めて見出し、この構造変化が大きな密度の変化を伴うこと、変化に伴い相分離が起きることを明らかにした。これは、純物質において液体 - 液体1次相転移が起きる例があることを初めて直接的に示したものである。この成果は、液体の変化は連続的であるというこれまでの常識を覆す画期的なものであり、科学の広い分野に大きなインパクトを与えた。近年盛んになってきている高圧下での液体・非結晶の構造研究の先駆的な業績と評価されたのが今回の受賞理由である。

授賞式は平成18年5月11日（木）富山国際会議場メインホールにて行われた。



片山氏



## 第4回産学官連携功労者表彰「日本学術会議会長賞」 を独立行政法人日本原子力研究開発機構 西畑保雄 副主任研究員、ダイハツ工業株式会社 田中裕久 エクゼクティブ・テクニカル・エキスパートが受賞

産学官連携功労者表彰は大学、企業等における産学官連携活動において、大きな成果を収め、あるいは先導的な取り組みを行う等、産学官連携の推進に多大な貢献をした優れた成功事例に対し、その功績が称えられるもので、「日本学術会議会長賞」は、学術の視点から特に顕著な功績又は功労があったと認められる人へ贈られる賞である。

### 受賞者紹介

西畑 保雄 独立行政法人日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門  
放射光科学研究ユニット X線量子ダイナミクス研究グループ  
副主任研究員

田中 裕久 ダイハツ工業株式会社  
材料技術部 エクゼクティブ・テクニカル・エキスパート（ETE）

### 功績名：インテリジェント触媒の開発

受賞理由は、置かれた環境の変化を自ら察知し自己修復する機能により原理的に劣化しないという特性を有する「インテリジェント触媒の開発」である。これは環境浄化技術であるとともに大量の貴金属の省資源を可能とする革新的技術でもある。原子力機構によるSPring-8を用いた新しい科学的原理の発見と、その原理に基づいたダイハツによる新しい工業製品の開発が行われたところに特長を有するもので、「インテリジェント触媒」は2002年10月に実用化されて以来、累積200万台以上の自動車に搭載されるに至った。更に、本事例の新たな高性能触媒活性原理に基づいた異なる分野への研究展開も期待されると評価された。

授賞式は平成18年6月11日（日）に国立京都国際会館で開催され、日本学術会議の黒川清会長より賞状と盾が手渡された。



左から田中氏、西畑氏

# 「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	大島 行雄	企画室
	辻本 繁樹	研究調整部
	平野 志津	利用業務部
	原 雅弘	広報室
	高雄 勝	加速器部門
	佐野 睦	ビームライン・技術部門
	井上 勝晶	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
	大北 正勝	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
山田 正人		利用業務部

## SPring-8 利用者情報

Vol.11 No.4 JULY 2006

### SPring-8 Information

発行日 平成18年(2006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)



蓄積リング棟B2ゲート近くに咲く蛇結茨の花