

SPring-8/SACL A

INFORMATION 利用者情報



ISSN 1341-9668 SPring-8 Document D2015-003

Vol.20 No.1
Feb. 2015

SPring-8/SACLA Information

目次

CONTENTS

理事長室から ー国内の放射光施設を訪ねてー

Message from President - An Overview of Synchrotron Radiation Facilities in Japan -

(公財)高輝度光科学研究センター 理事長
President of JASRI

土肥 義治
DOI Yoshiharu

1

1. 最近の研究から / FROM LATEST RESEARCH

貴金属を全く使わず液体燃料から発電する燃料電池自動車
Pt-free, Zero-emission Vehicle Powered by a Liquid-feed Fuel Cell

ダイハツ工業株式会社 開発部
Research and Development Division, Daihatsu Motor Co., Ltd.

田中 裕久
TANAKA Hirohisa

2

(SPring-8 萌芽の研究アワード受賞 研究報告)
放射光 X 線マイクロトモグラフィー法によるマントル物質の融解温度の決定
Low Core-mantle Boundary Temperature Inferred from the Solidus of Pyrolite

東京工業大学 地球生命研究所
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology

野村 龍一
NOMURA Ryuichi

9

長期利用課題報告
超伝導元素の極限環境における構造物性
Structural Study of Elemental Superconductor at Extreme Conditions

大阪大学 基礎工学研究科附属極限科学センター
Center for Science and Technology under Extreme Conditions, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

清水 克哉
SHIMIZU Katsuya

12

平成21年度指定パワーユーザー(全6件)の活動紹介
FY2009 Power User Activity Reports

(公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部
User Administration Division, JASRI

16

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(1)
単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究
Study of Precision Structural Material Physics by a High-resolution Electron Density Distribution Analysis using a Single Crystal

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

澤 博
SAWA Hiroshi

17

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(2)
構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発
Development of Powder Diffraction Method for the Basis of Structural Materials Science

大阪府立大学大学院 理学系研究科
Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

久保田 佳基
KUBOTA Yoshiki

26

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(3)
放射光核共鳴散乱分光法の確立およびその物質科学研究への展開
Upgrading and Establishing of Nuclear Resonant Scattering Spectroscopy for Materials Science

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

瀬戸 誠
SETO Makoto

39

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(4)
超高压高温下における地球惑星深部物質の構造決定と複合同時測定による物性研究
Combined Analyses of Crystal Structures and Physical Properties of Deep Earth
and Planetary Materials at Ultra-high Pressure and Temperature

東京工業大学 地球生命研究所
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology

廣瀬 敬
HIROSE Kei

46

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(5)
X線天文学新展開のための次世代 X線望遠鏡システム評価技術の開発
Development of a System for Characterization of Next-generation X-ray Telescopes for Future X-ray Astrophysics

名古屋大学 現象解析研究センター
Center for Experimental Studies, Nagoya University
名古屋大学大学院 理学研究科
Graduate School of Science, Nagoya University

松本 浩典
MATSUMOTO Hironori
國枝 秀世
KUNIEDA Hideyo

52

平成21年度指定パワーユーザー活動報告(6)
赤外放射光の次世代利用研究構造: 高压・低温での強相関電子構造研究
および赤外近接場イメージング分光法の開発
Development of Synchrotron Radiation Based Infrared Spectroscopy at SPring-8:
High Pressure Infrared Studies and Infrared Near-field Imaging Spectroscopy

神戸大学大学院 理学研究科
Graduate School of Science, Kobe University

岡村 英一
OKAMURA Hidekazu

59

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

The 8th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSTR) Cheiron School 2014

東京大学 物性研究所
The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

原田 慈久
HARADA Yoshihisa

66

XRM2014 および Big Data Satellite Workshop 会議報告 12th International Conference on X-Ray Microscopy 2014 (XRM2014) and Big Data Satellite Workshop (公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 Research & Utilization Division, JASRI	竹内 晃久 TAKEUCHI Akihisa 上杉 健太郎 UESUGI Kentaro	69
IEEE Nuclear Science Symposium 2014 報告 Report on IEEE Nuclear Science Symposium 2014 (公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門 Controls and Computing Division, JASRI	佐治 超爾 SAJI Choji	74
SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 ～進化する光が拓く科学技術～ The SPring-8/SACLA Conference 2014 (公財)高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門(SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 実行委員長) Research & Utilization Division, JASRI	藤原 明比古 FUJIWARA Akihiko	78
第 7 回 SPring-8 萌芽の研究アワード／萌芽の研究支援ワークショップ報告 The 7th Workshop on the SPring-8 Budding Researchers Support Program / Winners of Budding Researchers Award SPring-8 萌芽の研究アワード審査委員会 委員長 Chair of The SPring-8 Budding Researchers Award Committee	鈴木 謙爾 SUZUKI Kenji	83
3. SPring-8/SACLA 通信／SPring-8/SACLA COMMUNICATIONS 2013A 期 採択長期利用課題の中間評価について Interim Review Results of 2013A Long-term Proposals (公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部 User Administration Division, JASRI		86
2011B 期 採択長期利用課題の事後評価について - 1 - Post-Project Review of Long-term Proposals Starting in 2011B -1- (公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部 User Administration Division, JASRI		88
SPring-8 運転・利用状況 SPring-8 Operational Status (公財)高輝度光科学研究センター 研究調整部 Research Coordination Division, JASRI		90
論文発表の現状 Statistics on Publications Resulting from Work at SPring-8 (公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部 User Administration Division, JASRI		92
最近 SPring-8 もしくは SACLA から発表された成果リスト List of Recent Publications (公財)高輝度光科学研究センター 利用推進部 User Administration Division, JASRI		96
分散制御フレームワーク MADOCA II を LabVIEW で LabVIEW Components for Control Framework "MADOCA II" (公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門 Controls and Computing Division, JASRI	松下 智裕 MATSUSHITA Tomohiro 古川 行人 FURUKAWA Yukito 松本 崇博 MATSUMOTO Takahiro	116
4. 談話室・ユーザー便り／USER LOUNGE・LETTERS FROM USERS SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 活動報告 SPRUC Activity Reports SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 庶務幹事／東京大学 物性研究所 The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo	原田 慈久 HARADA Yoshihisa	120
5. 告知板／ANNOUNCEMENTS 第 23 回 SPring-8 施設公開のご案内 Announcement of SPring-8 Open House		121
第 15 回 SPring-8 夏の学校 開催のご案内 - 最先端の放射光科学を学ぶ - SPring-8 Summer School 2015		122
平成 26 年度実施の水質汚濁防止法改正に伴う構造対応工事について Update Construction of the Drainage Pipe for the Scientific Research (独)理化学研究所 放射光科学総合研究センター エンジニアリングチーム 播磨事業所 研究支援部 総務課 Engineering Team for RIKEN SPring-8 Center / General Affairs Section of Harima Administrative Division, RIKEN		123

国内の放射光施設を訪ねて

公益財団法人高輝度光科学研究センター
理事長 土肥 義治



我が国には主な放射光施設として8施設があり、全国に分布している。東から、高エネルギー加速器研究機構のPF (2.5 GeV, 22BLs) とPF-AR (6.5 GeV, 8BLs) [村上洋一施設長]、分子科学研究所のUVSOR (0.75 GeV, 12BLs) [小杉信博施設長]、愛知県のAichiSR (1.2 GeV, 6BLs) [竹田美和所長]、立命館大学のRits SR (0.575 GeV, 14BLs) [太田俊明センター長]、兵庫県立大学のNew SUBARU (1.5 GeV, 9BLs) [宮本修二所長]、広島大学のHiSOR (0.7 GeV, 13BLs) [谷口雅樹センター長]、佐賀県のSAGA-LS (1.4 GeV, 9BLs) [上坪宏道所長]、そして共用施設のSPRING-8 (8 GeV, 57BLs) とSACLA (8 GeV, 2BLs) である。昨年の4月から7月にかけて上記施設を訪ね見学して、運営責任者の方々から放射光施設の現状と課題を伺ったのちに、人材の育成や研究開発の推進にあたり、互いに協力できる施設連携の在り方について意見を交換した。その概要を利用者の方々に報告したいと思う。

各施設の設定経緯、財政基盤、組織使命などは多様であり、施設の目指す方向も一様ではなく、PF・UVSORは大学共同利用施設、Rits SR・New SUBARU・HiSORは大学施設、そしてAichiSR・SAGA-LSは県営施設である。しかしながら、いずれの施設においても、SPRING-8と同様に、研究成果の最大化を目指して学術利用と産業利用を戦略的に実行されていた。施設の使命によって、学術研究と産業利用研究に対するビームタイムの配分割合は異なっているが、各施設はそれぞれの光子エネルギーの特性を生かした特徴的なビームライン技術の開発を進めていた。エネルギー領域の異なる各施設を有機的に連携すれば、世界に誇る総合的放射光施設群が我が国に形成でき、利用研究者にとって利便性は

極めて大きい。効果的な施設連携の在り方を考えながら、昨年10月に開催された第7回SPRING-8萌芽的研究支援ワークショップにおいて大学院生たちの研究発表を聞いていたところ、5名の発表者のうち2名が複数の施設(Rits SRとSPRING-8、SAGA-LSとSPRING-8)を利用して研究を進めていることを知り、若き研究者の挑戦的な姿勢に感心した。

放射光施設の産業利用連携は、平成25年度から文科省の支援により、光ビームプラットフォーム形成事業として、KEK-PFが代表機関となって実施されており、JASRIは産業利用に関して長年蓄積してきた経験をもとにこの連携事業に積極的に関与している。大学や研究機関の研究者の方々は、各施設のビームラインの特性を理解され、学術研究においても複数の施設を利用して優れた研究成果を創出されていることと思う。施設の責任者の方々と話し合い、次の事項を協力して進めることにした。

1. 施設間で研究者・技術者の交流と移籍を促進するとともに、放射光分野の研究者・技術者の育成を協力して進める。
2. 施設間で技術基盤の連携を促進し、技術の標準化を進めて、複数施設を利用する研究者の支援体制を強化する。

各放射光施設は、それぞれの光子エネルギー領域において独自のビームライン技術の開発に努力されており、また施設の責任者の方々から将来の構想を聞き感銘を受けた。帰りの道すがら短歌を詠み手帳に記した。

若葉萌ゆる森を見渡す居室にて

彼我の技術の意義論じ合ふ

雲雀啼く広き大学訪ねて

山の辺に建つセンターに来つ

学術の斯界拓きし科学者は

古稀過ぎてなほ世界と競ふ

木陰濃き研究所にて中庭に学問の香の漂ひ満つる

貴金属を全く使わず液体燃料から発電する燃料電池自動車

ダイハツ工業株式会社
開発部 田中 裕久

Abstract

地球温暖化を抑制するために低炭素社会の実現が望まれている。二酸化炭素排出量の20%に相当する運輸部門においては、電気自動車 (EV) や燃料電池車 (FCV) などの普及により、二酸化炭素の排出を電力や燃料生産側に集中させることが有効な手段だと考えられる。ここでは我々が現在取り組んでいる FCV 開発『CAFE プロジェクト』と、SPring-8のシンクロトン放射光を活用した技術開発について紹介する。核となる技術は、貴金属を全く使わない電極触媒、新規アニオン交換膜、液体燃料・水加ヒドラジン ($N_2H_4 \cdot H_2O$) から直接発電、の3つである。特に脱貴金属触媒の開発に対してはSPring-8のシンクロトン放射光を用いた in-situ XAFS による触媒の活性状態での微細結晶構造解析や、HAXPES を用いた触媒の化学状態解析を駆使して開発を加速してきた。この燃料電池は、貴金属を使わないことから低価格・省資源であり、液体燃料を用いるため扱いやすく、二酸化炭素を排出しない上にコンパクトで高出力であり、広く普及することが期待されている。特に水加ヒドラジンはポリエチレン容器で広く保管・流通しており、インフラの無い過疎地区でも使いやすい燃料電池車として、さらには生活電源や災害時の緊急発電用として一日も早く実現し、SPring-8の産業利用成果であるこの燃料電池が、人々の暮らしを支える技術として育っていくことを願う。

1. はじめに：答えの見つからない問い

「モノは人を幸せにするか？」材料開発を生業とする自分自身にとって永遠の問いであり、若き日にその答えを求めて世界を旅した。しかしながら、見渡す限り虚空なサハラ砂漠も、哲学者の棲息するギリシアも、唯一絶対神が加護する中東も、神々の宿るヒマラヤも、仏陀の聖地インドにおいても、迷える子羊を導く預言者は姿を現すことはなかった。

1年の放浪の後、答えの見つからない命題を「モノは人を幸せにする」という仮説に転じ、エンジニアに復帰すべくダイハツに漂着した。自動車開発の現場で様々な「モノ」を開発することにより、仮説が真か偽かを知りたいと願い、エネルギー・環境・資源を軸に、次なる仮説検証の旅を続けている。

「光」が波と粒子の両方の性質を持つように、「モノ」も物質と機能の両方を持っているのではないだろうか？見えるもの、触れ得るもの、計測できるものこそが存在するというならば、人を幸せにする「モノ」を訪ねるには、SPring-8の「光」を使って、これまで見えなかった「モノ」を計測することこそ、旅の道先案内人となってくれるだろう。

2. 環境と調和するクルマ

自動車は私たちの暮らしの中に溶け込み、生活に役立っているだけでなく、趣味のアイテムや家族の一員のように愛される存在にまでなっている。これからの持続性社会に向かって自動車が愛され続け、私たちの暮らす環境と調和していくためには自動車はどうあればいいのだろうか。

燃料電池車の開発を担当して、「ガソリンってなんて素晴らしい地球からの贈り物だろう」、「エンジンってなんて素晴らしい発明だろう」としみじみと感じ入る。石油はエネルギー密度が極めて高く大変運びやすい液体燃料であり、そして同時に樹脂や繊維の原材料としても広く利用され、社会に役立っている。また、内燃機関は機構・出力・信頼性・コスト全ての面で進化し続けており、ガソリンを燃料として供給する社会システムも含めて、その完成された姿を羨望するばかり。

では「何故、燃料電池車を開発したいの？そのモチベーションは？」と自問する。我々のこだわりは、資源に頼らずより持続性のある社会を実現すること。それは、世界中どこでも作ることができるエネルギーであ

る電気を使うこと。電気を運ぶ媒体としてエネルギー密度の高い液体燃料を利用し、貴重な貴金属資源を使わない燃料電池車の実現である(図1)。



図1 ダイハツ燃料電池車『FC商 CASE』
(2011年 東京モーターショー出展車両)

3. 燃料電池研究とFCV開発の歴史

燃料電池の歴史は自動車よりも古く200年にもおよぶ。1839年にWilliam Robert Grove卿が、硫酸中の2つの白金電極に水素と酸素を供給して発電に成功したことは有名である^[1]。この時はGas Voltaic Batteryと呼ばれていた。それに先立ち1802年にHumphry Davy卿が燃料電池の原理を発見したともいわれている^[2]。Fuel Cellの名称が使用されたのは1889年のLudwig MondとCharles Langerによる粗製水素と空気による発電実験以降である。

水酸化カリウム(KOH)を電解質に用いたアルカリ形燃料電池において、ケンブリッジ大学の教授であったThomas Baconは、1932年に水素と酸素を用いた発電研究に着手し、1959年には電気溶接用電源として5 kWという高い出力を発電したという記録が残っている^[3]。1960年代にはジェミニ宇宙船やアポロ宇宙船に水素と酸素を用いる燃料電池が搭載された。ジェミニはプロトン交換膜、アポロはアルカリ液電解質を用いた^[4]。燃料電池の歴史において、酸形とアルカリ形が共存してきた点は注目される。

燃料電池開発において、我が国にも古い歴史があることは注目される。1972年に(独)産業技術総合研究所(当時は工業技術院 大阪工業試験所)が、アルカリ形燃料電池車を実際に走行させたことが記録されている^[5](図2)。燃料には水加ヒドラジン($N_2H_4 \cdot H_2O$)を用い、空気を酸化剤として5.2 kWの電力を発生した。パナソニック(株)に並んでダイハツ工業(株)もこのプロジェクトに協力したこ



図2 アルカリ形燃料電池車：産総研1972年製^[5]

とが伝えられている。

プロトン交換膜を用いる水素燃料電池車の開発は1990年代後半から急速に進み、2009年9月にダイムラー、フォード、GM/オペル、ホンダ、ヒュンダイ/KIA、ルノー/日産とトヨタが共同で2015年までに燃料電池車を実用化するため協力し合う合意書を交わしたことを共同発表した。そしてついに2014年12月に燃料電池車「ミライ」がトヨタから市販された。日本の燃料電池技術は住宅用においても「エネファーム」としてすでに10万台以上普及しており、世界を大きくリードしている。燃料電池自動車においても日本が世界の先駆的役割を果たすことにより広く普及していくことが期待される。

4. 燃料電池開発の取り組み

4.1. CAFE プロジェクト

ダイハツの燃料電池研究開発における産官学共同の取り組みをご紹介します。“CAFE (Creation of Anionic Fuel-cell for the Earth) Project”と称し、大学や公的研究機関、民間企業が協力して新しいアニオン交換膜形燃料電池を開発することにより、持続可能な社会を実現させようというプロジェクトである(図3)。



図3 CAFEプロジェクト：地球に優しいアニオン形燃料電池の創生(イラスト 田中杏奈 2008年)

(独)日本原子力研究開発機構、(独)産業技術総合研究所、大阪大学、東京大学、東京工業大学、(株)インターリンク、大塚化学(株)、北興化学工業(株)そしてダイハツ工業(株)の各機関から1つもしくは複数の研究室が参画し、他にも山梨大学、九州大学、茨城大学、米国のニューメキシコ大学、ガス技術研究所(GTI)の協力も得て研究開発を推進している。

CAFE プロジェクトの研究開発の目的は、地球の資源的限界と抵触することなく、同時にインフラ整備などの負荷も少なく利便性に富み、普及しやすい燃料電池自動車(FCV)を実用化に結び付けることにある。核となる燃料電池技術は、(1)正負両極とも白金を用いない電極触媒、(2)OH⁻イオンが移動するアニオン交換膜、(3)液体(および水溶性固体)燃料を高密度なエネルギー貯蔵媒体として用い改質ではなく直接電子を取り出す技術を3本柱とし開発に取り組んでいる^[6-10]。

CAFE プロジェクトの活動範囲は貴金属フリー燃料電池を核とし、電極触媒、アニオン交換膜、セパレータ、スタックといった燃料電池技術開発の他、触媒界面反応やイオン伝導機構の解明を中心とするサイエンスの探究や、CO₂排出を極限まで抑えた液体燃料合成手法の開発、新燃料と燃料電池技術の社会受容性や貢献性の評価などの環境システム、エネルギー戦略と拡がりを見せている。

4.2. エネルギーキャリアとしての液体燃料

水素社会を実現するためには、様々なタイプの燃料電池が登場し、相互補完しながら用途を多岐に広げていくことが望まれる。そのためには、水素もしくは天然ガス改質による水素にはじまり、燃料の多様化が重要となる。水素を電子のキャリアとして用いるWE-NET(World Energy Network:水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術研究開発)の考え方をさらに進めて、水素を化学反応により液体の化学物質に変化させることにより、インフラも簡便となり、エネルギー需要側の使い易い形を実現できる。これにより、エネルギー需給両側の地理的・時間的ギャップを埋めてエネルギーを濃縮・平準化でき、再生エネルギー適用範囲の拡大に貢献できる。

運輸部門におけるCO₂排出削減に対する一番の課題は、個々の自動車が空間的に分散した場所にてCO₂を撒き散らすため回収・固定化が望めないことにある。非炭素系の燃料を用いてCO₂を全く排出しない燃料電池自動車を実現し、CO₂排出を燃料製

造工場側に集中できれば対策の幅が広がる。

燃料電池において様々な燃料を使っていく試みは大切である。自動車用燃料として何が有望であるかについて考えてみたい。Weimin Qianらは各種燃料の酸化反応における電気化学特性を比較報告している^[11]。

この中でヒドラジンは、 $\Delta G_0 / \Delta H_0$ が1を超え、燃料が持つ化学エネルギーを熱損失なく電気エネルギーに変換可能である。また、酸素との反応による理論起電力が1.61 Vと高く、燃料電池用に極めて有望な燃料といえる。特に炭素を含まず、発電によって発生するのは窒素ガスと水のみという点においてCO₂削減には大変好ましい。電子を貯蔵・搬送する化学物質としてもエネルギー密度が高く、小さな自動車にも搭載しやすい(図4)。

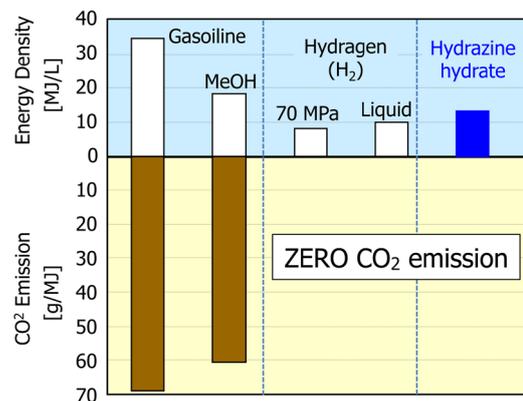


図4 燃料のエネルギー密度とCO₂排出量

ガソリンやメタノールはエネルギー密度が高いが、自動車などの移動体や、モバイルをはじめとする民生・家電品ではCO₂回収固定化が困難であり、その点では水加ヒドラジンやアンモニア水など炭素を含まない常温常圧液体燃料が優れていると判断される。特に水加ヒドラジンは引火しにくく、ポリエチレン容器でも流通していることから、インフラの無い過疎地区や災害時の緊急発電用の燃料としても扱いやすい。しかしながら、これら有用な液体燃料は反応性に富むが故に、人や生体・自然界に対する毒性や攻撃性も懸念される。これらを化学物質として安全性と社会受容性を評価し、継続して更新することは我々にとっても特に大切な使命と考えている。

4.3. 貴金属フリー・アニオン形燃料電池

固体高分子電解質膜を用いる燃料電池は、一般的に正電荷を持つ水素イオン(プロトン)のみが移動

できるプロトン交換膜を使用するため、強い酸性の環境となる。そのため、電極触媒として高い耐蝕性と触媒活性を兼ね備えた白金を使わざるを得なかった。我々は逆転の発想により、負電荷を持つ水酸化物イオン（アニオン）のみが移動できるアニオン交換膜を用いている（図5）。これにより燃料電池はアルカリ性雰囲気となり、触媒材料を幅広く選択することができるようになった。

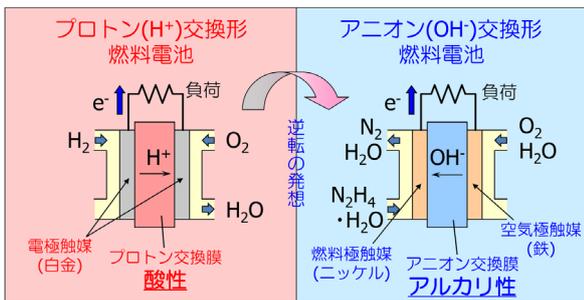


図5 プロトン交換形とアニオン交換形燃料電池

図6に我々の開発した貴金属フリー液体燃料電池の80°Cにおける発電特性を示す^[12]。アノードにはNiZn/C、カソードには鉄アミノアンチピリン錯体(Fe-AAPyr)を熱処理した触媒を新規に開発した。燃料は20%濃度の水加ヒドラジンに1モルのKOHを添加し、酸化剤としては空気を用いた。白金を全く使わず、遷移金属触媒のみで高い発電出力を示すことがわかる。電気化学探究のためにも高出力であることは有利であり、放射光を用いた解析により新たなアルカリ化学の知見を得ることが期待される。

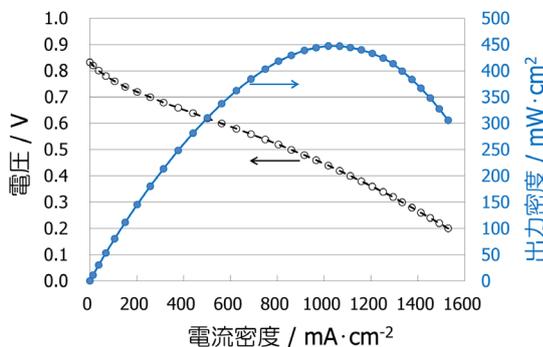


図6 燃料電池発電性能^[12]

5. 放射光を活用した燃料電池開発

5.1. in-situ XAFSによるカソード触媒のその場解析

「かんじんなことは、目に見えないんだよ。放射

光で見なくちゃ、ものごとはよく見えないってことさ。(L'essential est invisible pour les yeux. On ne voit bien qu'avec le synchrotron.)」星の王子様ならぬ光のおじ様のアドバイスにより、SPring-8にて燃料電池触媒の解析を開始した。

反応中のFe原子の配位数・価数変化を測定するため、SPring-8のBL14B2にて、その場X線吸収微細構造(in-situ XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)解析を実施した。試料はFe-AAPyr、測定電位は1.174 Vから0.324 V (vs RHE)の範囲とし、19素子SSD検出器を使用した蛍光法により鉄のK吸収端を測定した。電位によるXANESスペクトルのシフトがみられ、高電位から低電位になるにつれ、XANESスペクトルが低エネルギー側にシフトしていることがわかる^[13](図7)。

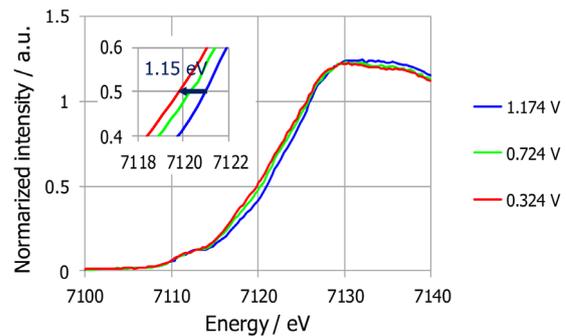


図7 in-situ 実験によるFe-K吸収端スペクトルの変化^[13]

また図8には、EXAFSスペクトルをフーリエ変換することにより得られたFeの周りの動径構造関数の変化を示す^[13]。Feの周りの第1近接ピークは軽元素C、N、Oなどによる配位構造を反映していると考えられる。高活性を示したFe-AAPyrは、電位変化に伴う配位数の変化が観察された。理論計算

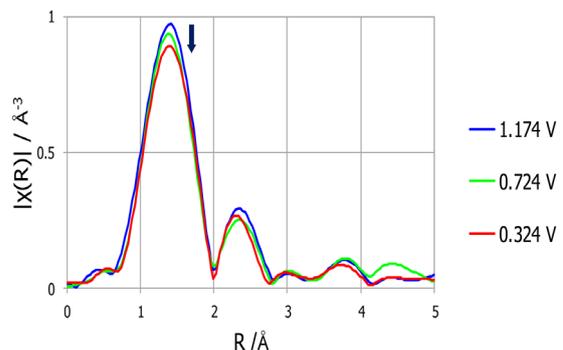


図8 in-situ EXAFSによる動径構造関数の変化^[13]

を併用して反応機構を考察すると、この配位構造の変化は高電位でFeに吸着した酸素が電位の低下に伴って還元され、OH⁻イオンとなり、脱離していく様子を示唆しているものと理解される。さらに研究を継続していく。

5.2. HAXPESによるカソード触媒の化学状態分析

SPring-8の高エネルギー・シンクロトロンX線を利用した硬X線光電子分光(HAXPES: Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)は、軟X線によるラポ光電子分光(XPS)に比べて検出深さが大きく、また深いエネルギー準位からの光電子を測定できることが特徴である。SPring-8のBL46XUにて、入射エネルギー7.94 keV、光電子出射角度80°の条件で、Fe-AAPyr電極触媒を構成する鉄、窒素、炭素、酸素それぞれの光電子スペクトルを測定した。測定で得られたN 1sスペクトルを図9に示す^[13]。これまでも酸素還元反応(ORR)活性に寄与する構造について議論されてきたが、焼成温度を変えた高活性なFe-AAPyrにおいては、5員環の窒素構造(Pyrrrolic)の割合が、6員環の窒素構造(Pyridinic)に比べて多いことがわかった。鉄が窒素に配位したキレート構造を持つ前駆体から、熱処理を経てカソード触媒を調製する際に、Pyrrrolicな窒素構造を維持させることが触媒活性を向上させ得る手法として重要と考えられる。

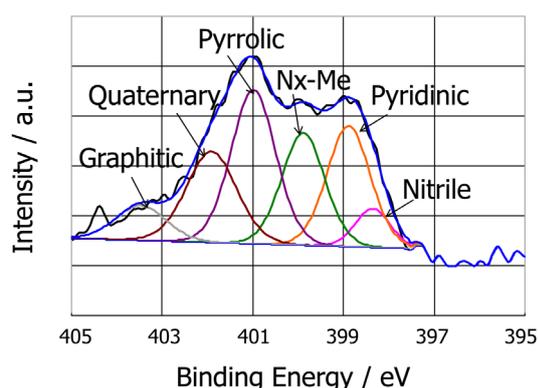


図9 HAXPESによるN 1sスペクトル^[13]

5.3. 放射光を利用した材料開発の取り組み

このように最先端のin-situシンクロトロン放射光解析を駆使して活性状態の触媒の微細構造を解析し、それを反映した触媒設計・実験・解析を繰り返して、高活性な触媒開発を進めてきた。さらには活性

種探索とともに、酸素・水酸化物イオン・電子のいずれもが拡散しやすい触媒構造を設計することも重要である。

液体燃料をエネルギーキャリアとして用いる新規燃料電池は取り扱いやすく実用には大きな恩恵をもたらすが、イオン交換膜を燃料が透過するクロスオーバー現象やシャント電流と呼ばれる液相を介する漏電など、実現への障害となる独自の課題も多い。これら全ては原子・イオンスケールで進行する電気化学反応に直接係わる課題で、解決には対症療法ではなく、基礎科学的な掘り下げが不可欠である。

これまでのアニオン交換膜の研究開発からイオン伝導を担う4級アンモニウム塩の低安定性と高含水性が、燃料透過と低耐久性の原因であることがわかってきた。量子ビーム(電子線・ガンマ線)によるグラフト重合・架橋法を利用した電解質膜の開発をブレイクスルー技術として、電解質膜に要求される機械特性・耐熱性・燃料バリア性に優れた高分子膜を選択し、新規4級塩を設計することにより、これらの課題解決に取り組んでいる^[14]。

同時に得られた電解質膜の構造解析を中性子やX線小角散乱や電子顕微鏡で詳細に解析することにより、ナノスケールからより高次の構造に渡る基礎・基盤科学的な理解を深めることを心掛けている。先行しているプロトン交換膜形燃料電池に比べて、アニオン交換膜形燃料電池は未踏の研究分野とさえいえ、基礎的な現象から理解を進めていくことが成功への唯一の道と考えている。

6. 多様な用途展開と Love Local

液体燃料をエネルギーキャリアとして自動車に充填することは、取り扱いが容易であり、エネルギー密度が高いため航続距離が長く、また燃料供給インフラにおいても魅力的である。従来からダイレクトメタノール燃料電池(DMFC)の開発も精力的に取り組まれてきた。過去においてもダイムラーが一人乗りのゴーカートにDMFCにて走行させたことを発表しているが、出力を得るためには白金を数百グラム使用したともいわれている。

我々は水加ヒドラジンをエネルギーキャリアとして用い、アノードにはNi系、カソードには最新のFe系電極触媒を用いた燃料電池スタックを搭載した2台の姉妹車を開発した。その1台は2011年の第42回東京モーターショーにガルウイングを持つ“FC商CASE”として出展した(図1)。Box On

Box のコンセプトをもとに FC システムを床下に搭載することにより、アッパーボディの設計に自由度を与えるものである。もう1台はダイハツ社内テストコースにて走行試験を実施してきた。我々が目指してきた液体燃料を用いた貴金属フリー燃料電池が実際の FCV として走行可能なことを実証できた。どちらも軽自動車のパッケージの中で4人乗車を実現できている。

2013年の第43回東京モーターショーには軽ピックアップトラック「FC凸Deck」を出展した。モーターショーに先立ち、SPring-8構内にて走行試験を実施し、その動画をダイハツブースのメインステージ・スクリーンにて披露した(図10)。



図10 『FC凸Deck』の走行@SPring-8

さらには灯油よりも引火性の低い水加ヒドラジンの特性を活かして、プラスチックボトルに充填した燃料をカートリッジ交換することにより、燃料電池発電機として手軽に使用できることも併せて展示した(図11)。家庭用だけでなく、屋外のイベントやキャンプ用の電源として長時間発電できる。水素社会の実現のためには、先行する水素燃料電池や天然ガス改質、あるいはダイレクトメタノール燃料電池



図11 燃料電池車『FC凸Deck』と家庭用発電機『FC Dock』(2013年 東京モーターショー出展)

と一緒に、補完し合いながら発展していくことが望まれる。

軽自動車は低価格で維持費も安価であることから、暮らしを支える身近な乗り物として、特に郊外や地方において家庭に数台といった使われ方をしている。ダイハツではオープンカーのコペンを中心に、地元へ根差しながら充実した暮らしを応援する「Love Local」活動を展開している。現在、我々が開発している燃料電池も貴金属を使わず低価格・省資源であり、液体燃料を用いるため扱いやすく、かつコンパクトで高出力である。燃料電池・軽自動車として、あるいは身近な発電機として暮らしを支えてくれるだろう。

7. まとめ

20世紀においては、日々の生活を支えるエネルギーは化石資源に、環境技術は貴金属資源に強く依存してきた。資源の安定的な確保が産業のみならず国家安全においても重要な課題である。これらの貴重な資源は地球上の限られた地域でしか産出されず、石油はアラビア半島の国々、貴金属は南アフリカとロシアの一部に限定される。稀少資源の利権に絡む侵略や征服、あるいは人種差別などが引き起こされてきたことも忘れてはならない。

これに対し、電気エネルギーは様々な方法で作出すことが可能であり、各地の気候や地形、経済活動などに応じた最適な方法、例えば太陽光・風力・水力・地熱・潮流・原子力などを選ぶことにより、基本的には世界の至る所で生み出すことのできる再生可能エネルギーといえる。この世界中で作ることのできる電気を様々なエネルギーキャリアによって持ち運び、広く普遍的に存在する元素からなる触媒にて再び電気として利用する。

この新しい燃料電池技術がもたらす世界により、これまでと同等以上の安全で快適な生活を維持し、かつ温室効果ガス排出を極限まで抑えることが21世紀の科学技術の目指す大きな方向性であると信じ、これを量産可能な技術で実現するため燃料電池の開発に取り組んでいる。この技術が資源にまつわる紛争の解消につながり、「モノは人を幸せにする」という仮説の証明となることを願う。

謝辞

この放射光を活用した燃料電池の技術開発に対して「ひょうごSPring-8賞(第12回)」を受賞させ

いただきました。身に余る光栄なことと心より感謝申し上げます。これもひとえに15年間に渡り放射光実験の手ほどきをしていただきました、(独)日本原子力研究開発機構・水木純一郎博士(現在は、関西学院大学教授)、西畑保雄博士と量子ダイナミクス研究グループの皆様、(株)豊田中央研究所の皆様、(公財)高輝度光科学研究センターの皆様のお陰であり、心から感謝申し上げます。また、CAFE (Creation of Anionic Fuel-cell for the Earth) プロジェクトのメンバーをはじめ、共同研究者各位に厚くお礼申し上げます。

SPring-8における触媒解析にはBL11XU、BL14B1、BL14B2、BL46XU、BL47XU、電解質膜の構造解析にはBL19B2など多くのビームラインを利用させていただいています。ここに掲載した放射光による実験は、SPring-8の重点産業化促進課題をはじめとする課題(2011B1802、2012A1774、2012A1775、2012B1731、2013A1643、2013A1644)により実施しました。

また、FC凸Deck走行試験と撮影にご協力いただきました、(独)理化学研究所、(独)日本原子力研究開発機構、(公財)高輝度光科学研究センターの関係各位に厚くお礼申し上げます。末筆になりましたが、一緒に燃料電池車の開発を続けているダイハツ工業(株)先端技術開発チームとモーターショーグループの仲間に深く感謝いたします。

この研究開発は、(独)科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素技術開発(ALCA)および戦略的創造研究推進事業(CREST)の支援を受けています。

参考文献

- [1] W. R. Grove: *Phil. Mag. Ser. 3* **14** (1839) 127-130.
- [2] H. Davy: *J. Natural Philosophy, Chemistry and the Arts (Nicholson's Journal)* **1** (1802) 144.
- [3] F. T. Bacon: *Int. J. Hydrogen Energ.* **10** (1985) 423-430.
- [4] Exhibited by the Smithsonian Museum. (<http://www.si.edu/>)
- [5] Exhibited by The National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Kansai Center, Japan. (http://www.aist.go.jp/index_en.html)
- [6] K. Yamada, K. Yasuda, N. Fujiwara, Z. Siroma, H. Tanaka, Y. Miyazaki and T. Kobayashi: *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 892-896.

- [7] K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, A. Oka, M. Taniguchi and T. Kobayashi: *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8024-8027.
- [8] H. Tanaka, K. Asazawa, T. Sakamoto, T. Kato, M. Kai, S. Yamaguchi, K. Yamada and H. Fujikawa: *ECS Transactions* **16** (2008) 459-464.
- [9] K. Asazawa, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Fujikawa, H. Tanaka and K. Oguro: *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) B509-B512.
- [10] H. Tanaka, K. Asazawa and T. Sakamoto, "Chapter11 Automotive Applications of Alkaline Membrane Fuel Cells" *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, Wiley-VCH, Edited by Z. Chen, J.-P. Dodelet and J. Zhang (2014) 389-421.
- [11] W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang and J. Zhang: *J. Power Sources* **154** (2006) 202-213.
- [12] A. Serov, M. Padilla, A. J. Roy, P. Atanassov, T. Sakamoto, K. Asazawa and H. Tanaka: *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 10336-10339.
- [13] 岸浩史、坂本友和、朝澤浩一郎、田中裕久、松村大樹、田村和久、西畑保雄、S. Alexey, A. Plamen: 自動車技術会 学術講演会前刷集 **2-14** (2014) 7-11.
- [14] K. Yoshimura, H. Koshikawa, T. Yamaki, Y. Maekawa, K. Yamamoto, H. Shishitani, K. Asazawa, S. Yamaguchi and H. Tanaka: *ECS Trans.* **50** (2012) 2075-2081.

田中 裕久 TANAKA Hirohisa

ダイハツ工業株式会社 開発部
〒520-2593 滋賀県蒲生郡竜王町山之上3000
TEL : 0748-57-1721
e-mail : hirohisa_tanaka@dk.daihatsu.co.jp

(SPring-8 萌芽的研究アワード受賞 研究報告)

放射光 X 線マイクロトモグラフィーによる マントル物質の融解温度の決定

東京工業大学 地球生命研究所
野村 龍一

Abstract

本研究では、地球マントルの代表的な物質であるパイロライトに対し、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧高温実験を行い、大気圧室温下に急冷させた回収試料中の熔融痕跡を X 線マイクロトモグラフィー法を用いて撮像することにより、マントル最下部圧力 (136 GPa) までの融け始めの温度 (ソリダス温度) を決定することに成功した。地球のマントル最下部は全球的には融けていないことから、マントルのソリダス温度はマントル最下部、さらにはその下に存在する地球外核の温度構造に上限を与える。地球外核は液体であることから、鉄合金として融点を大きく下げ効果を持つ水素が外核に大量に存在している可能性が示唆される。

1. はじめに

地球は、その中心部からコア (深さ 2,900~6,400 km)、マントル (深さ 約35~2,900 km)、地殻 (深さ ~5~35 km) の順番で層をなす玉ねぎ構造をしている (図1)。マントルは主に酸素、ケイ素、マグネシウム、鉄からなる岩石で構成されており、コアは主に鉄ニッケル合金でできている。コアはさらに液体の外核と固体の内核に分けられ、液体の外核がコアの体積の大部分 (約95%) を占めている。実験や理論による液体合金の物性研究と地震波観測によるコアの構造研究により、外核は鉄ニッケル合金よりも約10% 密度が低く、鉄やニッケルよりも軽い元素を多量に含むものと考えられている。硫黄、ケイ素、酸素、炭素や水素など、宇宙に豊富に存在する元素がコア中の軽元素候補としてよく研究されているが、過去60年以上にもおよぶ精力的な研究にもかかわらず、コアに含まれる軽元素は未だよく分かっていないのが現状である。

地球内部の温度構造は、有用な情報の一つである。マントル内部に関しては、マントルが対流していることから、浅いところから断熱温度勾配で変化していると理解でき、温度構造は比較的よく分かっている。これに対して、マントルとコアの間には熱境界層が存在しているため、コア内部の温度構造はあまりよく分かっていない。あとで述べるように、マン

トルの融け始めの温度 (ソリダス温度) は、コアの温度・組成に対し大きな制約を与えることから、マントルのソリダス温度を明らかにすることで、コアに関する重要な手掛かりが得られる。

本研究では、パイロライトと呼ばれる代表的なマントルの組成に対し、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧高温実験を BL10XU (2012B0087) にて、回収試料の X 線マイクロトモ

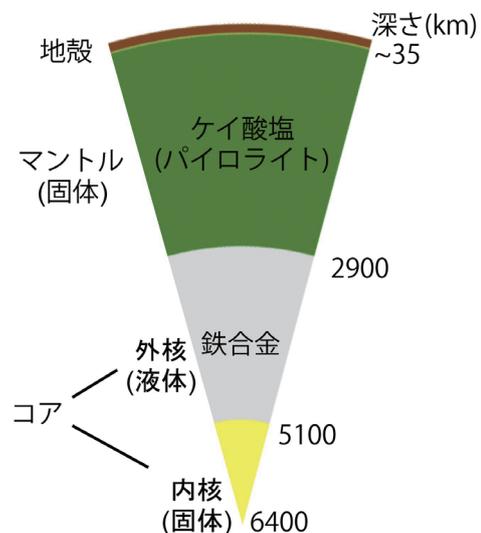


図1 地球の断面図

グラフィック撮影を BL47XU (萌芽的研究支援課題：2012B1706) にて行い、微小な急冷マグマを撮像することにより、ソリダス温度の決定に成功した。その結果、マントル最下部のソリダス温度は従来考えられてきた温度^[1]よりも約600 Kも低く、3570 ±200 Kであることが分かった^[2]。低いマントルソリダス温度は地球コアの温度・組成を強く制約する。本稿ではこの一連の研究成果について紹介する。

2. 実験と結果

2-1. 高圧高温実験

高圧高温実験は SPring-8 の BL10XU において、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルを用いて行った。出発物質にはパイロライト組成のゲルを用いた。パイロライトマントルの主要構成鉱物相であるブリッジマナイトの格子体積を高圧高温その場合粉末 X 線回折測定によって求め、圧力-体積-温度 (P - V - T) 状態方程式を用いて圧力を決定した。温度は試料の輻射スペクトルから見積もった。サンプルが目的の圧力・温度に到達した後、加熱レーザーを切ることで室温に急冷し、脱圧後サンプルを回収した。このような急冷回収試料分析は、より冷却速度が遅いマルチアンビルプレスなどで一般的に用いられている方法である。

2-2. X 線マイクロトモグラフィ撮影

我々の過去の研究により、マントル物質の部分融液は全下部マントル圧力下で FeO に富むことが分かっている^[3]。そのため、サンプル内の鉄の強い濃集を液体 (マグマ) のトレーサーとして用いることができる。

本研究では SPring-8 の萌芽的研究支援課題制度を利用し、高圧高温実験回収試料の CT 撮像を行った (BL47XU)。鉄の K 吸収端 (7.11 keV) を挟む 7 keV および 8 keV の2つのエネルギーを用いて撮像することにより、サンプル内の鉄の濃集を高空間分解能 (ボクセルサイズ：100 μm 以下のサイズの試料に対して約 70 nm) で識別することが可能である^[4]。本研究ではこの X 線マイクロトモグラフィ撮像技術を利用することにより、鉄に富むわずか 3% の部分融解度メルトの識別に成功した。その結果、パイロライトのソリダス温度をマントル最下部圧力 (136 GPa) で、3570 ±200 K と決定することに成功した (図2)。

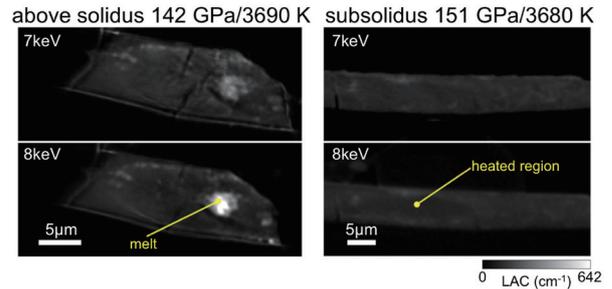


図2 高圧高温実験回収試料の CT 画像。画像の明るさは X 線吸収係数 (LAC) を表す^[2]。試料中の鉄 (K 吸収端：7.11 keV) の濃度が 7 keV と 8 keV で撮像された CT 画像の明るさの違いに大きく反映される。7 keV に比べ、8 keV でより明るい部分で鉄の濃度が高い。

3. 地球外核の温度と組成の制約

本研究で決定されたマントルのソリダス温度は従来考えられてきた温度よりも約600 Kも低く、地球深部の温度や組成を知る上で重要な役割を果たす。

マントル最下部は全球的には融けていないことが地震波観測から分かっているため、マントル物質の融解温度はコア-マントル境界の温度に上限を与える。こうして、コア-マントル境界を出発点として、外核内部の温度構造を制約することができる (図3)。

一方、外核は液体であることから、外核組成の全溶解温度 (リキダス温度) は外核温度よりも低い必要がある。一般に二元合金系では、固溶する相手によらず、共晶点に向かって融点が下がる。外核は鉄

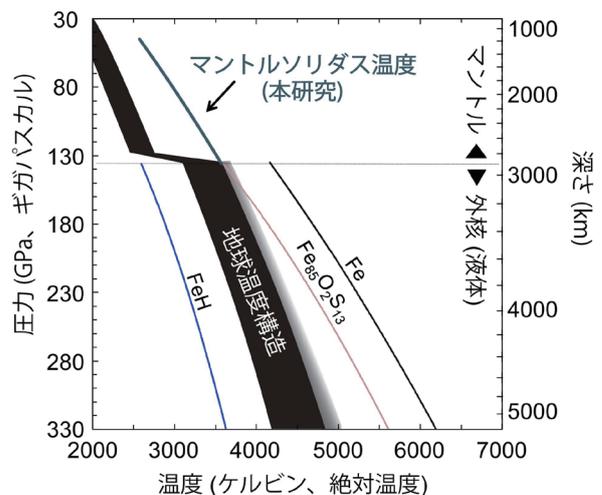


図3 本研究で明らかとなったマントルソリダス温度といろいろな鉄合金の全溶解温度 (リキダス温度)^[5,6,7]、地球深部温度構造。

ニッケル合金よりも約10%密度が低いことや、融点降下の割合はその不純物組成に大きく依存することを考慮することで、本研究で明らかとなった地球外核の冷たい温度構造からその化学組成を制約することができる。これまでよく研究されてきた硫黄やケイ素、酸素では必要な融点降下を引き起こすことができず^[6,7]、融点を大きく下げる効果を持つ水素が地球外核に多量(25 atm%)に溶けていることを示唆する(図4)。

地球は形成期、マグマオーシャン(マグマの海)に覆われていたとされている。水素はこのような高圧高温下では親鉄性元素としてふるまうため、マグマオーシャン中でマグマ(液体ケイ酸塩)と地球コア物質(金属鉄)が高温で反応し、水素が地球コアへ取り込まれた可能性が高い^[8]。

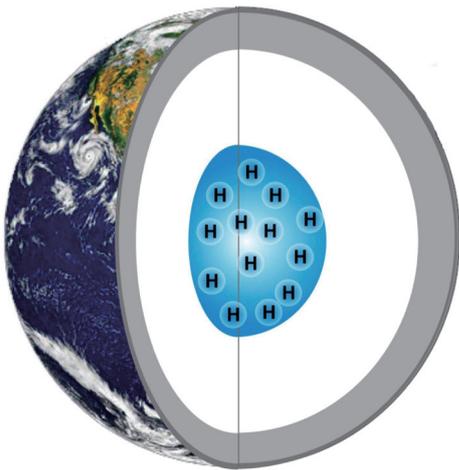


図4 地球コアの水素

4. まとめ

本研究では、レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルにX線マイクロトモグラフィ撮像法を組み合わせ、高圧高温を経験したサンプル内に鉄に富む微小な急冷メルトを識別することに成功した。その結果、代表的なマントル物質であるパイロライトのソリダス温度を最下部マントル圧力下まで決定することに成功した。この温度は従来予想されてきたソリダス温度よりも約600 K低く、地球コア-マントル境界、さらにはコア内部の温度構造に上限を与える。本研究によって決められた低い地球内部温度は、地球外核に合金の融点を大きく下げる効果を持つ水素が大量に含まれていることを示唆する。

参考文献

- [1] G. Fiquet *et al.*: *Science* **329** (2010) 1516-1518.
- [2] R. Nomura *et al.*: *Science* **343** (2014) 522-525.
- [3] R. Nomura *et al.*: *Nature* **473** (2011) 199-202.
- [4] A. Tsuchiyama *et al.*: *Geochimica et Cosmochimica Acta* **116** (2013) 5-16.
- [5] S. Anzellini *et al.*: *Science* **340** (2013) 464-466.
- [6] H. Terasaki *et al.*: *Earth and Planetary Science Letters* **304** (2011) 559-564.
- [7] G. Morard *et al.*: *Physics and Chemistry of Minerals* **38** (2011) 767-776.
- [8] T. Okuchi: *Science* **278** (1997) 1781-1784.

野村 龍一 *NOMURA Ryuichi*

東京工業大学 地球生命研究所
 〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1
 TEL : 03-5734-2715
 e-mail : nomura.r.ab@m.titech.ac.jp

長期利用課題報告

超伝導元素の極限環境における構造物性

大阪大学 基礎工学研究科附属極限科学センター
清水 克哉

Abstract

超伝導を示す元素の超高圧・極低温の極限条件下における構造を明らかにすることを目的とした。これは2010～2013年度にかけて実施した研究（以下、NEXT 研究）（日本学術振興会（JSPS）最先端・次世代研究開発支援プロジェクト：全元素の超伝導化）の実施に伴ったものである。物質の基本となる元素において、その究極の姿（超伝導性・結晶構造）を探求することにより、超伝導をはじめとした現象の普遍性や未知の可能性を見出し、物質科学の新しい魅力によって将来の科学技術の発展につなげることを目指した。

1. はじめに

「超伝導」は低温で物質の電気抵抗がゼロになる究極の物理現象であり、新しい超伝導体の発見は学術的にも産業的にも大きなインパクトを生んできた。しかし、どのような物質が超伝導になるのか、室温で実用できる超伝導体が存在するのか、未だ明らかではない。理論的には原子番号1の水素が超高圧力状態で室温超伝導体になるとされるが、実験的な検証はなされておらず、これらは100年前の「超伝導」発見以来の課題である。NEXT 研究の最終目標は全ての元素を超伝導化することであった。全元素のうち、半数が非超伝導元素である。その半数の残りの元素をくまなく調べ上げるという方法はとらず、元素の持つ様々な特徴を代表する性質を持つ、いわばマイルストーンとなるべき元素を5つ（水素、炭素、酸素、金、鉄）を選び、集中的にそれらの元素およびその関連元素の超伝導を研究した。これらの結果は図1に示すとおり、比較的高温の超伝導が元素でも発現することを発見したほか、周期表の端の元素の方が高い傾向を示すことなど、元素の超伝導性に普遍性や一定のルールが存在することを明らかにした。

本長期利用課題（以下、本課題）を総括して以下の3つの元素における成果と技術的開発の達成を挙げる事ができる。

- (1) リチウムの再金属（超伝導）相の発見
- (2) カルシウムの高温超伝導相の構造の解明
- (3) 金属水素流体の生成と相転移の検出

高圧状態では試料の量が極めて微少であるため、

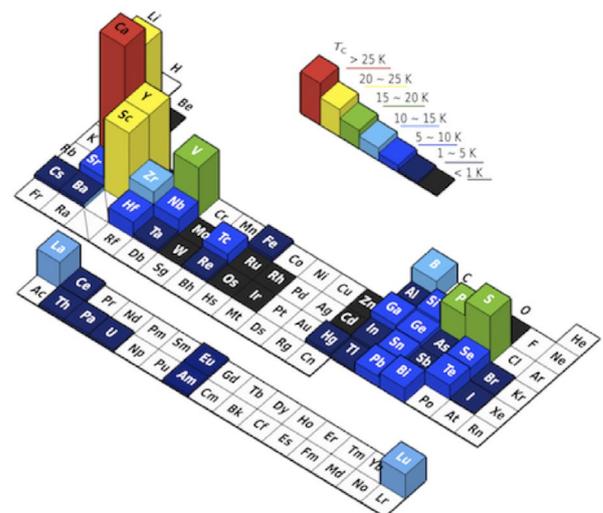


図1 元素の超伝導の立体周期表。柱の高さがその元素で観測された最高の超伝導転移温度を表す。

高強度でかつ良く集光された X 線を用いる必要があった。この条件のもとで結晶構造の測定を行うが、それと同時に超伝導を始めとした物性測定を同時に行えるようにすることで極限環境下の測定におけるデータの信頼度を向上させた（図2）。

2. 実験の経過

主な成果をその超伝導元素ごとに実験の経過と合わせて以下に記述する。

(1) リチウム

我々は金属水素のモデルとして高密度リチウムの超

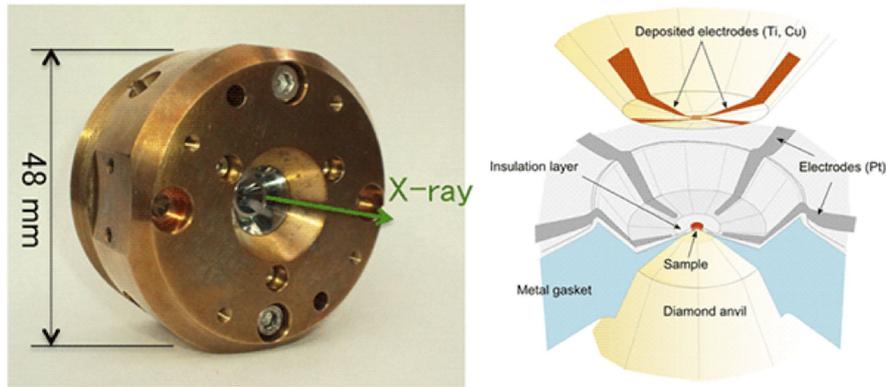


図2 結晶構造と電気抵抗を始めとした物性測定を同時計測するための高圧装置（ダイヤモンドアンビルセル）の外観（左）とその内部の電極配置の模式図（右）。試料を対向する一組のダイヤモンドアンビルの間に挟み込み、高圧力を加えながら電気抵抗とX線回折を同時に測定する。

伝導性を追求してきた。リチウムは最も基本的な金属元素であり、自由電子模型が良く当てはまるため、金属一般の物理的性質を理解する上でのモデル物質

として重要な役割を果たしてきた。これまでに、圧力下では電気抵抗率が急激に上昇することや、20 Kに迫る高い超伝導転移を起こすことを発見している。さらに最近では、80 GPaにおいて金属から半導体に転移することも発見し、自由電子模型から外れた多彩な物性を示すことを明らかにしてきた。本課題においては、金属-半導体転移よりさらに高圧領域において、当初の目的であった金属水素の模型となるべき再金属化と再超伝導化を探索した。

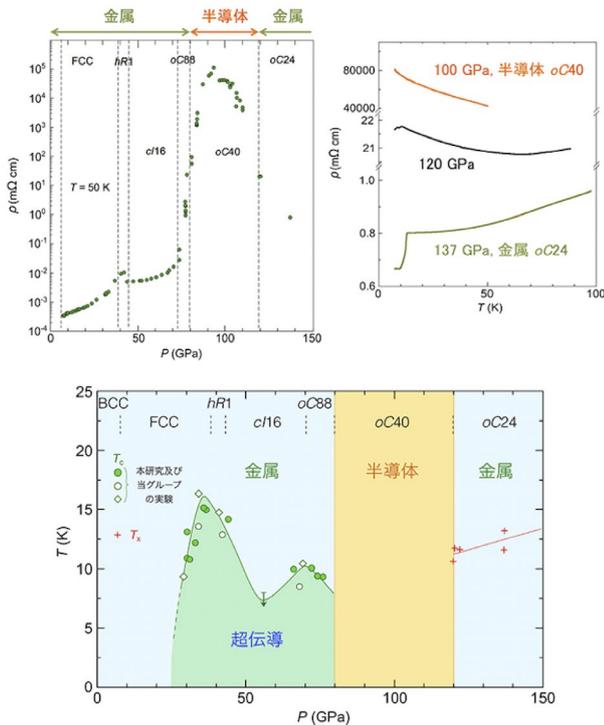


図3 リチウムの電気抵抗の圧力変化(左上)と温度変化(右上)。FCCなどの記号は結晶構造を表し、点線はそれらの境界圧力。(下) T_c は超伝導転移温度。金属(青色)の低温領域に超伝導相(緑色)がある。80から120 GPaまでは半導体(黄色)でそれ以上の圧力下では再金属化して金属(青色)になる。再金属相にも超伝導相(もしくは低温相)がある可能性があり、その境界線を赤色線で示している。

低温高圧力下において電気抵抗と結晶構造変化を同時測定した。結晶構造はこれまでに報告したとりの変化を示したが、123 GPaで相転移を確認し、同時に電気抵抗測定からこの相が金属状態であること^[1]、さらには超伝導を示すことを発見した(図3)。

本課題により、金属が圧力下で金属と半導体、そして超伝導体という性質の間を行き来する現象が実験的に明らかになった。基本的な金属元素であるリチウムの多彩な物性を手がかりに、金属一般についての理解がさらに深まることが期待される。

(2) カルシウム

カルシウムは圧力をかけることで、構造相転移をおこし、それとともに超伝導を発現する事が知られている。高圧力下ではさらに構造相転移を繰り返して、合計7つの結晶構造の存在が報告されている。これらの構造相転移のたびに超伝導転移温度は上昇し、最高圧相(VII相)では元素における最高温度(29 K)を示すことを我々は明らかにした^[2]。しかし、他の元素に比べて極めて高い理由は未だ明らかになっていない。この高温超伝導を示す結晶構造を

明らかにするために、高圧粉末 X 線回折実験を行った。241 GPa において VII 相の単相の回折パターンを得ることに成功し、リートベルト解析により結晶構造モデルを作成し、DFT 計算によりそのモデル安定性を評価した。既知のホスト-ゲスト構造の ab 面を 2×2 倍にしたモデルを作成し、ゲスト原子の原子座標を最適化したところ、実測の回折パターンを良くフィットできる構造モデルが得られた (図4)^[3]。

結晶構造を元に超伝導転移温度の計算をすることで、超伝導と結晶構造の関連性解明に重要な情報を与えることが可能となる。従来よりも高い転移温度を持つ物質の設計への応用が期待される。

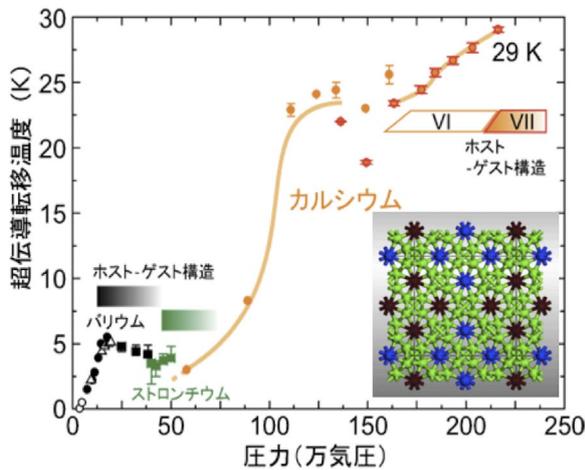


図4 カルシウムの超伝導転移温度の圧力変化。他のアルカリ土類金属とともに示している。(カルシウム: オレンジ色、ストロンチウム: 緑色、バリウム: 黒色)。挿入図はホスト-ゲスト構造の構造モデル図。

(3) 水素

固体金属水素は、超高圧下に存在するとされ、また室温程度の高温超伝導体になると理論予測されて久しいが、実験的困難からその実験的検証は達成されていない。NEXT 研究においてもその実現を目指したが、そもそも理論から必要と予測された超高圧力までの加圧は世界的にも未だ達成できていない。一方で、高温高圧下においては流体金属相が存在するとされている。将来の固体金属水素実現への技術的マイルストーンともなるべき技術開発として、ダイヤモンドアンビル中へのレーザー加熱による流体金属水素の生成とその検出を行った。

水素は拡散性や反応性が非常に高い元素であるため、圧力発生に用いるダイヤモンドアンビルはチタ

ンでコーティングし、レニウムガasketの内壁を食塩で覆って水素との反応を防いだ。水素ガスを低温で液化し、レーザー吸収材の金箔とともに試料室内に封入した。加熱はBL10XUで行い、水素と金箔、ガasketとの反応の有無を加熱前後のXRDおよび水素分子のラマンスペクトルから確認した。

各圧力において水素のレーザー加熱実験を行った結果、レーザー出力と温度の比例関係に変曲点が見られた。これらの変曲点において金属流体水素が生成されたと考えられる。水素の相図上にこの変曲点を描くと理論計算や他の高圧実験と良く一致した (図5)。流体水素状態中に絶縁体-金属相転移が存在することを明らかにした。今後、より高圧・低温へこの測定を進めることで、固体金属水素へ迫ることができる。

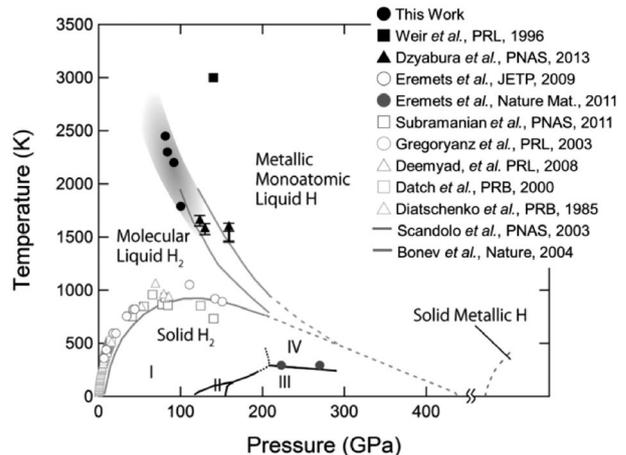


図5 水素の温度-圧力相図。実線は理論計算、記号は実験結果を示す。

3. まとめ

本課題の成果は、NEXT 研究において目標としていた、元素の超伝導化や高温超伝導の可能性と高圧力を使った物質機能開発法に、結晶構造データを加えることができた。これは高温超伝導体の製造やその他の機能開発においてより直接的に材料開発の指針を示すものである。同時に、未踏の高圧力における結晶構造を予測する理論の構築およびその精度向上に寄与する構造データを与えた。本課題と付随して行ってきたビームラインの高度化 (低温下物性同時測定など) は、本課題の成果に限らず、他の課題においても利用され技術的波及に貢献している。

元素といったシンプルな対象物の極限環境における結晶構造の計測は、今後も物質科学の重要な研究

手法として位置づけられるばかりでなく、究極の省エネルギー材料や高機能の電子デバイスを実現する材料開発に広く応用され貢献するものと期待している。

謝辞

本報告の成果は、日本学術振興会 (JSPS) 最先端・次世代研究開発支援プロジェクト (NEXT) : 全元素の超伝導化 (GR068) を通じ、長期利用課題 (課題番号2011B0038~2014A0038) により、SPring-8 BL10XU で得られたものである。

参考文献

- [1] T. Matsuoka, M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Takahama, K. Ichimaru, K. Mukai, K. Ohta, N. Hirao, Y. Ohishi, and K. Shimizu: "Pressure-induced reentrant metallic phase in lithium" *Phys. Rev. B* **89** (2014) 144103.
- [2] M. Sakata, Y. Nakamoto, K. Shimizu, T. Matsuoka, and Y. Ohishi: "Superconducting state of Ca-VII below a critical temperature of 29 K at a pressure of 216 GPa" *Phys. Rev. B* **83** (2011) 220512(R).
- [3] H. Fujihisa, Y. Nakamoto, M. Sakata, K. Shimizu, T. Matsuoka, Y. Ohishi, H. Yamawaki, S. Takeya, and Y. Gotoh: "Ca-VII: A Chain Ordered Host-Guest Structure of Calcium above 210 GPa" *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 235501.

清水 克哉 *SHIMIZU Katsuya*

大阪大学 基礎工学研究科附属極限科学センター
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3
TEL : 06-6850-6675
e-mail : shimizu@stec.es.osaka-u.ac.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー（全 6 件）の活動紹介

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用推進部

パワーユーザー制度は、平成 15 年度より導入され、公募・審査を経て指定（指定期間は最大 5 年間）されました。平成 26 年度からは、これまでの「パワーユーザー」の名称および一部運用を変更し、「パートナーユーザー」として運用しています。

今号では、指定期間（平成 21～25 年度）が終了した 6 パワーユーザーによる 5 年分の活動報告を掲載します。なお、審査委員会による当該パワーユーザーの事後評価（平成 26 年 5 月 27 日開催）の結果につきましては、「SPRING-8 利用者情報」Vol.19 No.3（2014 年 8 月号）の 251～254 ページに掲載しました。

[パワーユーザー活動報告]

- (1) 澤 博（名古屋大学）
- (2) 久保田 佳基（大阪府立大学）
- (3) 瀬戸 誠（京都大学）
- (4) 廣瀬 敬（東京工業大学）
- (5) 國枝 秀世（名古屋大学）
- (6) 岡村 英一（神戸大学）

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (1)

単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究

名古屋大学大学院 工学研究科
澤 博

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0083/BLO2B1										
PU 氏名 (所属)	澤 博 (名古屋大学)										
研究テーマ	単結晶高分解能電子密度分布解析による精密構造物性研究										
装置整備	大型湾曲 IP カメラの整備										
利用研究支援	当該装置を用いた共同利用研究の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	48	54	48	54	51	33	48	54	45	39	474
支援課題数	1	4	2	0	0	1	1	1	0	0	10

(2) PU 活動概要

本計画は、超伝導・巨大磁気抵抗・金属絶縁体転移などの興味深い物性を示す超伝導体・強相関系酸化物・分子性結晶・誘電体材料・熱電変換材料などの幅広い物質群を対象として、これらの物性の起源となる電荷秩序・軌道秩序などの電子系と、非調和熱振動に代表される格子系の情報を物性の起源を解明しうる精度をもって同時に観測することで、BLO2B1の大型湾曲 IP カメラでしか成し得ない新たな構造物性研究の分野の創生を目標として、必要な精度に到達するためのデータ測定・処理・解析法の高度化、試料の物性発現に必要な温度などの外場を制御するアクセサリの整備を BL 担当者と協力して行ってきた。本計画の研究進展の状況と成果を、物理・化学・材料科学分野の国内・国外の多数の学会・研究会で発信し、科学研究費補助金の特定領域研究、新学術研究の計画班メンバーとして多くの共同研究を手がけ、SPring-8 BLO2B1 を利用した新たな構造物性研究を幅広く展開した。これらの成果について簡単に報告する。

① PU 利用研究課題について

本 PU 課題は、実施開始年度の直前に共用施設として設置された新しい回折計を立ち上げることから始まった。このビームラインは、SPring-8 の最も初

期から稼働が始まったため、光学コンポーネントなどの状態を確認するため、単色化された X 線の安定性、エネルギー分解能などを定期的に観測することから始めた。この結果、最初の 2 年間近くは多くの不具合が見つかり、JASRI によって光学コンポーネントの交換などの対処の結果、現状では安定した光を得ることができている。

一方、同様に SPring-8 仕様の特注のイメージングプレート (以下、IP) 回折計にも多くの不具合が見つかった。特に、放射光ならではの広い強度ダイナミックレンジをカバーするための仕組みには、本質的な不具合が内在していることがわかり、JASRI の協力を経て最適な解析とするデータ処理のためにさらなる装置改造を施した。このデータを解析するためのソフトウェアの開発なども必要となった。後述するが、この装置改造およびソフトウェアの開発を独自に検証した結果、現状広く使われているメーカー提供の画像処理ソフトウェアには、いくつもの欠陥が存在していることが明らかとなった。このことが、長い期間にわたって超精密電子密度解析の再現性が取れなかった原因であり、今後のこの分野への重要な知見を得られるであろうことがわかった。

本計画では無機・有機を問わず、様々な物質群を対象とした構造物性研究を展開し、超精密解析以外にも多岐にわたる成果が上がった。以下では、(1)

3d 軌道電子の観測に関わるもの、(2) 分子性導体の精密構造解析に関わるもの、(3) Li@C₆₀ の分子構造決定に関するもの、(4) ヤンテラー歪みを生じない銅酸化物の発見に関するもの、(5) 新しい蛍光体の開発に関するもの、(6) 誘電性結晶の電場効果、(7) 超伝導体に関わるもの、の7つに分けて説明を行う。

(1) ペロブスカイト型 RTiO₃ における Ti³⁺:3d 軌道電子の観測

新しい回折実験手法を提唱するためには、まず標準的な物質について検証してその精度を議論する必要がある。そこで、遷移金属3d 電子の軌道状態の直接観測を試みた。マンガン酸化物に代表される巨大磁気抵抗効果のように、伝導性・磁性の源である3d 電子が生み出す物性が、その軌道状態に大きく依存することは周知の事実である。本研究では、単なる装置／手法の検証以上の成果が得られることが期待される。ここでは、多くの理論・実験的研究が行われており、3d 軌道状態に関する多くの蓄積があるペロブスカイト型チタン酸化物 RTiO₃ (R: 希土類) を対象として取り上げた。ペロブスカイト型チタン酸化物 RTiO₃ は、R の種類によって低温で強磁性もしくは反強磁性が現れるが、電子相関によって局在した Ti³⁺ の1つの3d 電子の軌道状態が重要なパラメータであることが提唱されている。強磁性を示す物質と反強磁性を示す物質において、Ti 3d 電子の微小な軌道状態の差を検出できる高い精度で実験と解析ができれば、この問題に対して直接的な結論を提示できると期待される。

測定データの逆フーリエ変換による電子密度分布解析ではフーリエ打ち切りの効果のため、電子密度分布の正確な再現は不可能であり、また、原理的に全電子密度分布の再現しかできないことから、3d 電子1個の空間分布に関する情報を引き出すのは困難である。一方、3d 電子密度の空間分布を再現する手法として多極子展開法があるが、フィッティングパラメータが多いために偽の局所解に落ち込みやすく、正確な解析は極めて困難である。本研究ではマキシマムエントロピー法 (以下、MEM) と多極子展開を組み合わせた新手法を提案した。MEM を用いて再現した全電子密度分布の情報から、多極子展開によるフィッティングパラメータの少ない閉殻電子の項のみを取り出し差し引くことにより、バイアスの少ない価電子密度分布を得ることができる。

ただし、データ推定的手法である MEM を用いていることから、高統計精度・高分解能のデータ収集と高度なデータ処理が必要となり、得られた電子密度分布を解析解と比較検討し、データの正当性を検証する必要がある。

高統計な測定のために、消衰および吸収効果の小さい微小結晶を用いた。さらに、集光によって引き起こされるエネルギー分解能の悪化が高精度な電子密度分布解析を行う上で致命的な問題となることを明らかにし、光学素子の特性と調整方法を詳細に検討し、光学パラメータの最適化を行った。また超精密解析には高角領域まで S/N 比の高い Bragg 反射強度の観測が必須であることから、試行錯誤の結果、試料サイズは 40 μm 角程度が最適であり、*d* > 0.25 Å 領域で十分な統計精度をもつデータの収集に成功した。

得られたデータに対して IP のフェーディング効果や斜入射効果などの各種データ補正を行った後、3d 電子の空間分布を可視化することに成功した (図1)。また、3d 電子の分布を、*t_{2g}* 軌道の線形結合として表すことで、各軌道の寄与を表す量子パラメータの抽出にも成功した。一方、得られた高精度の結晶構造パラメータを基に、波動関数を解析的に導出した結果、実験解とほぼ同一の波動関数が得られた。以上の結果については、日本物理学会第65回年次大会 (2010年3月: 岡山市) をはじめとした多くの口頭発表を行っており、現在論文執筆中である。

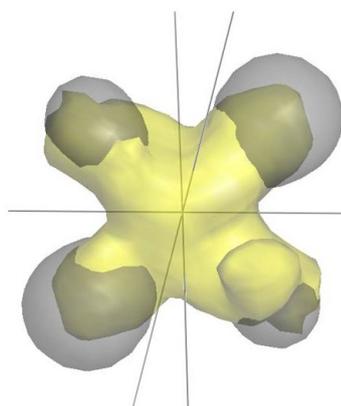


図1 YTiO₃ の Ti 3d 電子密度分布

(2) 分子性導体の精密構造解析

凝縮系の物質としても注目されているのは分子性結晶であり、様々な分野でその将来性が謳われているため、その電子状態を精密に解析する試みも行っ

た。分子性結晶の無機系物質との大きな違いとして、フロンティア軌道の空間的な広がりがあげられる。このため、分子性結晶における電子相関は弱く、局所的な対称性が系の物性を大きく左右する。近年では、 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃, EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ など幾つかの系で量子スピン液体状態の発現が示唆されており、無機系結晶とは異なる格子条件・軌道状態が新奇電子物性の発現にどのような役割を果たしているかを明らかにすることは、量子スピン液体の物理の理解、機能性物質のデザインの方向性構築のために重要な知見を与える。本PU課題では、BEDT-TTF や [Pd(dmit)₂]₂系など、様々な格子条件をもつ複数の系を対象に精密構造解析を実施してきた。以下では特に顕著な成果が得られた電荷秩序を示す分子性導体について簡単に述べる。

分子性導体 (TMTTF)₂PF₆の精密電子密度分布解析

擬一次元有機導体 (TMTCF)₂X (C = S, Se; X = PF₆, AsF₆, SbF₆) は、1980年に有機物で初めて超伝導が観測された系を含む、低温高圧下で多彩な電子相が現れる低次元物性物理学の重要な対象物質として精力的に研究が行われてきた。一連の系の中で、構造的な研究が様々な角度から最も多く行われてきた (TMTTF)₂PF₆ に着目して測定を行った。この系は、250 K で二量化にともなう金属-絶縁体転移を起こし、18 K でスピンパイエルズ転移を起こす。近年の誘電率測定、NMR 測定により 65 K 以下での電荷秩序状態が報告されているものの、その小さな電荷移動量の直接的な決定は困難であった。(TMTTF)₂PF₆ の電荷秩序状態を直接観測することを目標として単結晶電子密度解析を行った。分子性結晶において難しいのは、分子に帰属する電子が空間的にどの範囲を占めているかを判断することである。我々は解析の結果得られた電子密度分布のトポロジカル解析によって各原子の空間帰属を決定し (Atomic Basin)、TMTTF 分子の電荷量を見積もった。その結果、Mott 絶縁相で全て等しかった TMTTF 分子の電荷量は、電荷秩序相では二量体内に 0.12e⁻ の電荷移動が生じていることを定量的に求めた。さらに、この電荷密度分布が量子化学計算による TMTTF 分子の HOMO の分布と定性的に一致していることも明らかとなり、確かに精密解析が分子性結晶中の分子軌道を直接観測できる可能性を示唆している。

(3) Li@C₆₀の分子構造決定

C₆₀の金属内包フラーレン M@C₆₀ は、M = La, Y, Ba など合成の報告があるものの、トルエンなど通常のフラーレン溶媒に難溶であり純度を上げることが極めて難しいために、単離されたものは Er@C₆₀ などごく少数に限られていた。(株)イデアルスターを中心としたグループは、プラズマイオン照射により生成した Li@C₆₀ の SbCl₆ との錯塩の結晶化に世界で初めて成功した。この結晶の結晶構造解析により、Li@C₆₀ の分子構造を決定するために、単結晶回折データの測定を行った。解析の結果、フラーレンケージの複雑なディスオーダー構造と内包された Li の複数の占有位置を精密に決定することに成功した (図2)。Li@C₆₀ は結晶内で +1 価の陽イオンのように振る舞っていることがわかった。このことは Li@C₆₀ が電気的に活性であることを示しており、外場に応答することが期待される。実際、PF₆ 塩に電場をかけることで、Li⁺ イオンがその位置が変化することを直接観測することに成功した。

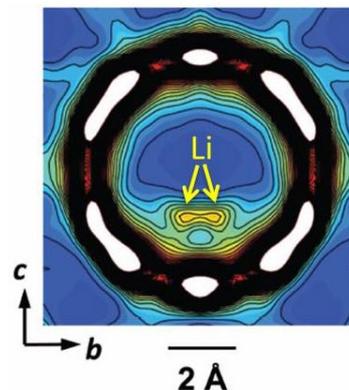


図2 Li@C₆₀の電子密度

(4) 低温までヤンテラー歪みを起こさない銅酸化物の発見

溶液中の孤立遷移金属イオンのように、熱的な揺らぎが相互作用の異方性に打ち勝つ場合には電子軌道の自由度は縮退し球状を保つ。しかし、結晶中では強い Coulomb エネルギーの異方性による自発的対称性の破れが縮退を解き結合を作るため、軌道の自由度は維持できない。一方、スピン系において反強磁性的相互作用に幾何学的自己矛盾がある場合には、エネルギー最少の秩序状態を妨げる液体状態が実現し、現在の物性物理学の大きな研究テーマとなっている。「結晶場」に応答する電子軌道の自由度

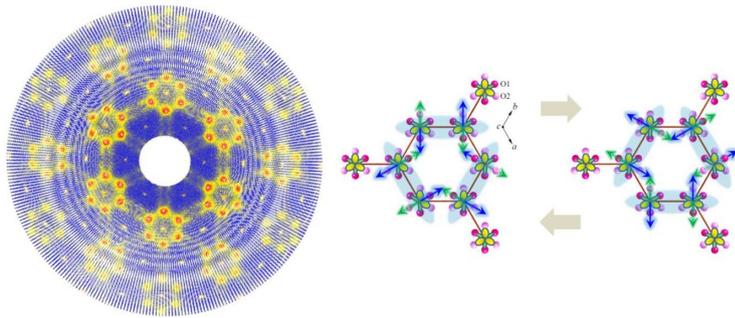


図3 ハニカム格子を示す散漫散乱（左）と、スピン-軌道液体を説明する模式図（右）

は、ノイマンの原理に基づく物性の異方性と結晶点群の関係、外場応答の際の系の次元性を記述する重要な項目である。結晶中の軌道自由度が低温まで固化しない状態（軌道液体状態）は、90年代に理論的に予測された。いくつかの遷移金属酸化物において、実現の可能性が実験的に指摘はされたが、未だ確立していない。こうした状況の中で、我々は銅酸化物 $6H\text{-Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ において、 Cu^{2+} の量子スピン液体の実現が短距離秩序をもつハニカム状格子で生じていることを明らかにした。さらに、ヤンテラー活性なCuによる軌道秩序をとまなう格子歪みが最低温まで抑制された成分が含まれており、3つの異なる量子化軸をもつ軌道状態が量子的に絡み合って安定化する「軌道液体状態」が実現している可能性を指摘した^[13](図3)。

(5) 発光ダイオード (LED) 照明に使う新しい蛍光体 CL_MS の開発

企業との共同研究として、応用を見据えた基礎物性研究の例をあげる。現存の白色LEDは、青色チップと青色光を黄色光に変換する黄色蛍光体 (YAG 蛍光体) ($(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) との組み合わせにより実現している。しかし、(1) 不快な眩しさを与えやすい、(2) 各白色LEDの発光色がバラつく、(3) 蛍光体の価格が高い、などの問題点があり、これらを改良した新しい蛍光体の開発が求められている。このような問題点に立脚して、小糸製作所および東工大の細野研究室と協力して紫色光を黄色光に変換可能な新しい蛍光体 CL_MS の開発を行った。この系は、安価な原材料から合成可能であり、励起発光スペクトルの幅が広いこと発色の再現性に優れていること、内部量子効率 90% 以上と非常に高

い値を示す、湿度の変化に強いなど多くの優れた特長を有している。中でも最大の特徴は青色蛍光体と混合したとき、青色蛍光の再変換による色ずれが起きない点であり、市販品では実現しない安定した発光色を実現できる。本課題で明らかになった構造情報を元に、密度汎関数を用いて発光サイトの解析を行った結果、CL_MS 蛍光体の大きな層状結晶による歪みが重要な役割を果たしていることが明らかになった。

(6) 誘電体結晶の電場印加下の静的・動的構造計測

誘電体に外部から電場を印加するとマクロに伸縮・変形する。これは逆圧電効果と呼ばれており、センサーやアクチュエータなどの圧電素子に幅広く応用されている。これらの素子には主としてチタン酸鉛とジルコン酸鉛の固溶体であるPZT強誘電性セラミックスが用いられているが、鉛は有害であることから速やかな代替物質への置き替えが望まれている。最近では、強誘電性セラミックスだけでなく、強誘電性単結晶中に形成される分域構造を制御することにより高い圧電性を有する物質の開発も行われるようになってきた。しかし、電場が印加されたときに発生するマクロな歪みがどのようなミクロな歪みに起因するか、さらには歪みが電場印加の瞬間からどのようなタイムスケールで応答するかに関しては、実験的にはほとんど明らかにされておらず、新規材料開発の妨げとなっている。このような機構を明らかにするために、電場誘起の格子歪みが、 $10^{-3}\sim 10^{-5}$ と極めて小さい構造変化について、電場を印加しながら静的・動的な構造計測をBL02B1で行った。具体的には、(a) 静電場印加構造計測、および (b) 高繰り返しシングルバンチ切り出しチョッパーを用いた電場を印加した強誘電体結晶の時分割構造計測に取り組み、これらを用いた研究および支援活動を行った。このような構造解析の手法が確立されれば、誘電・圧電材料に限らず、外場応答する物質の機能と結晶構造を一对一对応するという実験研究分野が開拓できると期待している。さらに、動作している電子デバイス内部の材料の挙動を非破壊で構造評価できるようになるため、実用材料開発や故障解析の観点において、産業界への波及効果も高いと考えられる。

以下、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についてその内容を示す。

(a) 強誘電体結晶の静電場印加構造計測

近年、強誘電体材料の圧電性を向上する試みとして、自発分極とは異なる方向への分極処理による効果が盛んに研究されている。従来、外部電場による強誘電体の物性変化の研究は電気計測に頼るものが大きかった。しかし、どのような機構で優れた圧電特性が生じるかを明らかにし、圧電材料の設計指針を確立するには、①電場による自発分極の回転や分域壁の応答、②電場による本質的な格子歪み、電場誘起相転移による格子変形の有無などを明らかにし、これらが材料全体の圧電性に対してそれぞれどの程度の寄与をもつかを明らかにすることが必要である。そのため、電極を塗布した単結晶平板試料を用い、電場を印加しながら放射光 X 線回折スポットを観測し、分域や格子定数の電場依存を調べた。研究対象は、鉛系の材料である PZN-PT 単結晶 (25880 : SPring-8 研究成果番号、以下同様)、鉛系の代替材料として期待される $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 単結晶 (26173、23988、23986、23985) とその BaTiO_3 との固溶体 (25882、23989) などである。振動写真法によって数百個の回折スポット位置を大型イメージングプレート測定し、強誘電分域 (結晶学的には双晶構造) の存在比や各分域の格子定数を決定することにより、マクロな歪みがどのようなミクロな歪みによって発生するかを決定することに成功した。特に、図4に示すような $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ の非 180° 分極回転について、放射光実験と第一原理計算に基づいて議論した論文 (26173) は、*Physical Review B* の Editors' Suggestion に選定され、高い評価を受けた。

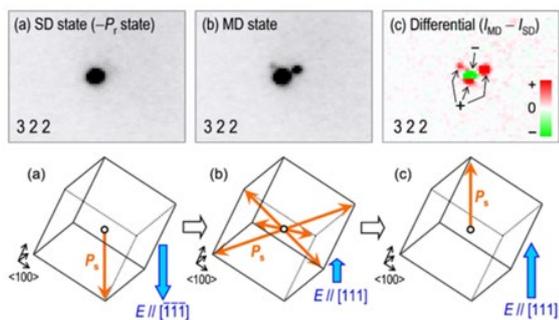


図4 静電場印加実験により明らかになった $(\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ の分極回転機構 (26173 より引用)。

(b) 電場を印加した強誘電体結晶の時分割構造計測

SPring-8から発生する放射光のパルス性を利用すれば、原理的には数10 psec オーダーの時間分解能の測定が可能である。これにチョッパーを組み合わせ、周期的な外場を与えられた結晶のある瞬間の現象を繰り返し露光することにより、バンディングマグネットビームラインである BL02B1 であっても十分な回折強度の時間分解計測が可能であると考え、まずリングのパルスと非同期で X 線チョッパーを稼働し、マイクロ秒オーダーの時間分解測定に取り組んだ。

4 μsec の時間分解能で測定できるよう上流に X 線チョッパーを設置した。強誘電体 BaTiO_3 単結晶 (正方晶系) の分極方向である c 軸に平行に 600 Hz で交番する矩形電場を印加した。この電場により、 BaTiO_3 中の自発分極は 600 Hz で 180° 反転を繰り返すので、その半周期 (約 1,600 μsec) 中に起こる現象を調べた。その結果、図5に示すように、分極反転の後、結晶格子は電場の無機に大きく引き伸ばされるように歪み、さらにその後、圧電振動が起こり、バネのように伸縮を繰り返しながら一定のサイズに収束することがわかった。このような瞬間的な結晶格子の 10^{-4} Å オーダーの変形を、マイク

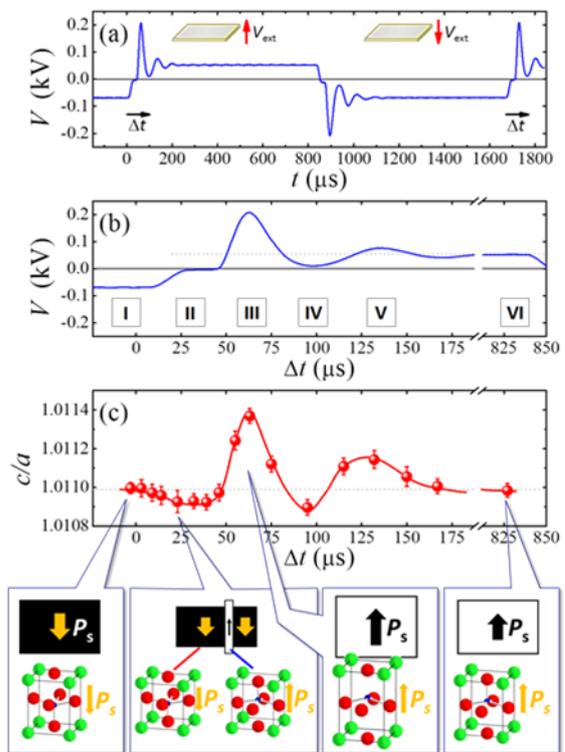


図5 時分割構造計測により明らかになった BaTiO_3 の圧電振動時の格子歪み。

ロ秒の時間分解能で観測することに成功した。本研究の成果は、*Japanese Journal Applied Physics* に掲載され、*JJAP* の10月期・11月期の2ヶ月連続で Top 20 Most Downloaded Articles になるとともに、*JJAP* 編集委員会が推薦する2011年の注目論文“Spotlights”に選出された。2012年には、第34回(2012年度)応用物理学会優秀論文賞が、2011年に *JJAP* に投稿された論文の中で唯一授与された。

これまで、このような時分割構造計測は、薄膜やセラミックス試料を用いたものが主流で、試料中の基板や粒界の影響を含む現象を観測していた。単結晶試料を用いたマイクロ秒レベルでの時分割回折実験の手法を確立したことによって、基板などの影響を受けない圧電体本来の性質を測定できるようになった。この研究の後、SPring-8の能力を最大限に生かした数10 psec オーダーの時間分解能の計測にも取り組んでいる。

(7) 新奇鉄系超伝導の探索・構造解析

本申請課題の開始とほぼ時を同じくして、東工大の細野氏らによって鉄をベースとした最高転移温度56 Kの超伝導体が発見され、物性物理分野に大きな衝撃を与えた。鉄系超伝導体には、 BaFe_2As_2 に代表される122型や、 LaFeAsO に代表される1111型など多彩な構造が存在する。共通して Fe_2As_2 層間には、BaイオンやLaOなどの絶縁層がスペーサーとして挿入されているという特徴があり、新たなスペーサーの開発から超伝導転移温度 T_C を向上させようという取り組みが行われている。本研究では、ヒ素が $4p^3$ 電子状態に由来した多彩なネットワーク構造を形成することに着目し、ヒ素のネットワーク構造を利用した新超伝導体の探索・構造物性研究に着手した。以下の成果は岡山大学の野原研究室との共同研究である。

まず、Ca-Fe-Pt-As 四元系超伝導体の構造解析を行った。この超伝導体は、Ptのドーパ量の違いによって転移温度が13 Kから最高で38 Kに達する。本研究では、Pt量に依存して T_C が大きく変動する超伝導体の構造を明らかにするため、SPring-8での単結晶および粉末X線回折実験を行った。 T_C が異なる2つの試料について、構造同定を行った。この結果、この系には、 T_C が38 Kの試料(α 相)、13 Kの試料(β 相)の二つの相が存在することが明らかとなり、いずれも Fe_2As_2 層の間に2枚のCa層と Pt_nAs_8 層が挿入された構造をもつことを

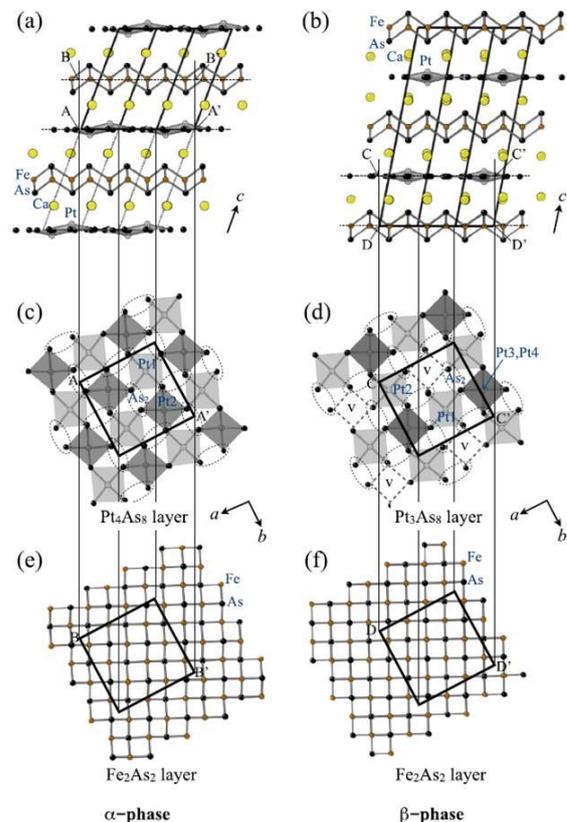


図6 Ca-Pt-Fe-As系超伝導体の結晶構造

明らかにした(図6)。 α 相、 β 相ともに結晶系はTriclinic、空間群は $\bar{P}1$ だった。 α 相の化学組成は、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5(x-0.36)$ で、 β 相では1/4のPtが周期的に欠損しており($n=3$)、化学組成は、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5(x-0.16)$ となる。共有結合性の強い Pt_nAs_8 層は高い電気伝導性を示すことが考えられ、これは従来の鉄系超伝導体のスペーサーにはなかった特徴である。この研究成果は、*J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 093704に掲載され、Editors' Choiceに選出された^[7]。

同様の構造をもつCa-Fe-Ir-As四元系超伝導体の構造についても2013A期に明らかにすることに成功した。Pt系との最大の違いはIrが $5d^7$ の電子状態に由来した自由度を有している点である。第一原理計算からは層間のスペーサー層が電気伝導に寄与する新しいタイプの鉄系超伝導が実現していることが明らかになった。また、層間には平面四配位の IrAs_4 面が存在し、これは無機系における初めての報告である。構造解析結果を含めた新超伝導の報告は、*Scientific Reports* **3** (2013) 3101-1-5に掲載された。

上記二物質は層間に2価をもつヒ素のダイマーを

有している。ヒ素の価数を1価にすることができれば、ダイマーによる一次元鎖を形成した新しいスペーサーを用いた物質設計指針に基づき、112型鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ を発見した。FeAs 層の層間では確かに1価の As によるジグザグ鎖が存在する新鉄系超伝導体の実現を見出した (図7)。MEM 電子密度解析を行い、As ダイマーの結合電子の可視化によりその電子状態を確認した。鉄系超伝導体の転移温度記録をもつ LaFeAsO 系とよく似たフェルミ面を持ち、実際に高い超伝導転移温度を有すること、さらに La 量が抑えられたことにより実用的な面でも重要な物質である^[14]。

以上のように、しばらく停滞気味であった鉄系超伝導体の新物質が続々と発見され、BL02B1において構造同定が行われている。

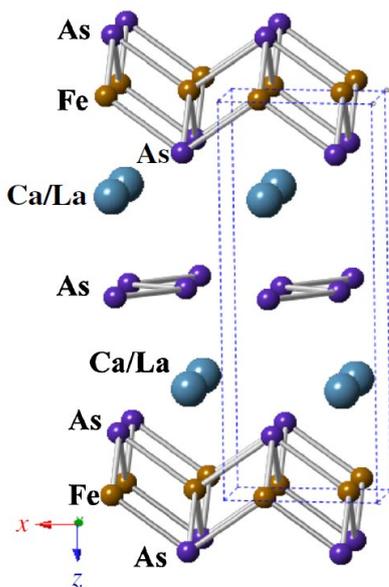


図7 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ の結晶構造

② 実験ステーション設備の開発および高度化について

先に述べたように本課題を進めるにあたって、毎回のビームタイムにわたって放射光 X 線の評価のための測定を行い、同条件でのデータの蓄積を続けてきた。その方法として、① X 線の強度と空間分布はピンホールスキャンによる入射光のプロファイルチェック、②実質的な強度は標準試料としてルビーとダイヤモンド単結晶の回折測定、③エネルギー分解能は CeO_2 粉末による測定である。この結果、毎回の測定データがどの程度の解析に耐えられ

るかといった指標となり、また装置、光学系の不具合、安定性などについて多くの知見を得ることができた。

Si(311) 二結晶分光器のスタディ

強度の強い X 線を取り出すため、Si(111) 分光結晶をサジタル集光して実験を行ってきたが、光結晶のアンチクラスティックバンドによるエネルギー分解能の悪化が精密構造解析を行う上で問題となっていた。集光に必要な分光結晶の曲率半径は分光結晶の傾斜角におよそ比例する。Si(311) の方が Si(111) に比べて分光結晶の曲率半径を2倍程度大きくできることから、Si(311) 二結晶分光器を JASRI によって導入してもらい、このスタディを行った。その結果、エネルギー分解能が上がっただけでなく光学調整の再現性が大きく改善され、Si(111) で不可能な 35 keV 以上の高エネルギー光を利用できるようになった。

低温装置の完備

電子物性を議論するためには試料を低温に保つ必要がある。この BL では最初にヘリウムガス吹付装置を導入し室温以下 20 K までの温度域の測定を可能とした。精密解析のためには、微弱ピークを高い統計精度で測定する上で空気散乱が障害となる。試料周りを He 置換する He ガスパージユニットを JASRI と共同開発してこの問題を解決した。現状では、低角領域で 1/3 以下の空気散乱の改善が観測されている。微弱な超格子反射や散漫散乱などの測定に威力を発揮すると期待される。次に、20 K 以下での測定について多くの要望があることから、2011A には極低温冷凍機を JASRI / 理研とともに共同開発した。この結果、真空封止の窓材からの散乱を抑えながら最低到達温度 7 K までの測定が可能となった。

電場印加下の静的・動的構造計測システムの整備

BL02B1 の汎用性を拡大するために、温度以外の実験条件、特に電場を印加しながらの静的・動的構造計測のための整備を行った。イメージングプレート固有の角度分解能は 0.03° 程度であるが、広い角度範囲の単結晶回折スポットを用いて最小自乗法を行うことにより、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 程度の格子歪みの検出が可能であることがわかった。このような検討の結果、静電場を印加しながらの構造計測については通

常の単結晶測定と同様に測定が可能となった。さらに、電場による微小な角度変化を検出するため、CCD 検出器へのロングアームの取り付けを提案し、約 0.01° の角度分解能の測定が可能となった。さらに、このような静電場下の構造計測を進展させ、JASRI と協力して回折計の上流に X 線チョッパーを設置し、外部電場と同期した時分割構造計測システムの構築に取り組んだ。蓄積リングと非同期の計測では、マイクロ秒で強誘電体の格子歪みの時間変化の計測を行うことに成功し、挿入光源を用いないビームラインであっても十分に時分割構造計測が可能であることを示すことができた。今後 BL02B1 では、本格的な時間分解測定を行うだけでなく、さらに高輝度放射光を用いた測定準備のための測定も行うとよいと思われる。なお、パンチと同期した単結晶構造解析についても徐々に成果が得られつつあることを付け加えておく。

測定条件最適化シミュレーションの作成

単結晶回折では反射強度を個別に測定することから、測定時間が大幅に必要となる。大型の IP を用いることで、1 枚の 2 次元画像上に数百～数千の反射を記録することが可能であるが、画像処理によって各反射の強度を正確に見積もるためには、放射光の光の質に応じた処理が必要となり、実験室系と同様な測定では十分ではないことがわかった。そこで我々は、測定時間と観測強度数が最適になるシミュレーションを行って、精密解析に耐えるデータセットを得られるようなソフトウェアを開発した。まだまだ改良の余地はあるものの、当初より 3～4 割程度の時間短縮が可能となっている。

画像処理ソフトウェアの問題点および解決策

本装置で得られた IP 上の回折パターンは、広いダイナミックレンジに対応するために 2 本の光電子倍増管を用いて回折強度が読み出され、ローレンツ-偏光因子、斜入射補正、フェーディング補正などを経て 2 次元の強度データとする。本回折計はリガク製の Rapid 用のソフトウェアで処理が可能であり、現在も一般ユーザーはこれを用いている。回折 X 線強度は原子散乱因子の二乗から計算されるが、この原子散乱因子は原子の持つ電子数に比例すると考えてよい。従って、例えば原子の価数の変化は原子番号 Z に対して $1/Z^2$ の強度の差を観測できればよい。我々は、広いダイナミックレンジ (10^6 カウ

ント以上) の回折データを用いることで、ユニットセル内の総電子数に対して $1/1000$ の精度で電子密度 ($e/\text{\AA}^3$) を解析することを試行してきた。このような測定・解析は実験室系の装置で行うことが困難であり、放射光 X 線を扱う特殊事情である。我々は何度も精密解析のための測定を行ってきたが、つい最近まで解析の再現性がなかった。すなわち、測定時期、試料依存性、測定条件、波長などによって、電子密度の空間分布形状およびその値などが異なるという困難に遭遇した。本回折計では、2 本の光電子倍増管から得られる生データを全てデジタル化し出力するように改造を行ってあるため、その解析データについて詳細に検討が可能となっている。現状で市販の画像処理ソフトウェアに不具合が見つかり、このために解析結果の再現性が得られないことがわかった。先に述べた、Ti の $3d$ 電子の可視化、分子性結晶の分子軌道分布の定量化などの解析は、現在全て新しいソフトウェアで解析を行いつつ、これらの再現性について検証している。

以上のように、現状でもいくつかの問題点が残っているが、装置立上の観点からは十分な整備がなされて、多くの成果が排出可能なビームラインとなったのではないであろうか？今後、多くの共同利用研究が進むことを期待したい。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 19214
K. Sugimoto *et al.*: “Extremely High Resolution Single Crystal Diffractometry for Orbital Resolution using High Energy Synchrotron Radiation at SPring-8” *AIP Conference Proceedings* **1234** (2010) 887-890.
- [2] SPring-8 publication ID = 19466
S. Aoyagi *et al.*: “A layered ionic crystal of polar Li@C_{60} superatoms” *Nature Chemistry* **2** (2010) 678-683.
- [3] SPring-8 publication ID = 19467
S. Maki *et al.*: “Experimental charge density study of

- (DBr-DCNQI)₂Cu for metallic phase by synchrotron X-ray diffraction” *Physica B* **405** (2010) S321-S323.
- [4] SPring-8 publication ID = 19468
G. Eguchi *et al.*: “Crystallographic and Superconducting Properties of the Fully Gapped Noncentrosymmetric 5d-electron Superconductors CaMSi₃ (M = Ir, Pt)” *Physical Review B* **83** (2011) 024512.
- [5] SPring-8 publication ID = 19903
C. Moriyoshi *et al.*: “Synchrotron Radiation Study on Time-Resolved Tetragonal Lattice Strain of BaTiO₃ under Electric Field” *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (2011) 09NE05.
- [6] SPring-8 publication ID = 20215
G. Eguchi *et al.*: “Superconducting properties of noncentrosymmetric CaIrSi₃” *Physica C* **470** (2010) S762-S763.
- [7] SPring-8 publication ID = 20216
S. Kakiya *et al.*: “Superconductivity at 38 K in the iron-based compound with platinum-arsenide layers Ca₁₀(Pt₄As₈)(Fe_{2-x}Pt_xAs₂)₅” *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 093704.
- [8] SPring-8 publication ID = 21236
S. Aoyagi *et al.*: “Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted C₆₀ with Encapsulated Lithium Cation” *Angewandte Chemie International Edition* **51** (2012) 3377-3381.
- [9] SPring-8 publication ID = 24529
K. Kimura *et al.*: “Quantum fluctuations in spin-ice-like Pr₂Zr₂O₇” *Nature Communications* **4** (2013) 1934.
- [10] SPring-8 publication ID = 24530
Y. Sado *et al.*: “Structure of Tm@C₈₂(I) Metallofullerene by Single-Crystal X-ray Diffraction Using the 1:2 Co-Crystal with Octaethylporphyrin Nickel (Ni(OEP))” *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 6437-6442.
- [11] SPring-8 publication ID = 24531
M. Moriya *et al.*: “Molecular Ionics in Supramolecular Assemblies with Channel Structures Containing Lithium Ions” *Chemistry - A European Journal* **18** (2012) 15305-15309.
- [12] SPring-8 publication ID = 24532
H. Daicho *et al.*: “A novel phosphor for glareless white light-emitting diodes” *Nature Communications* **3** (2012) 1132.
- [13] SPring-8 publication ID = 24534
S. Nakatsuji *et al.*: “Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice” *Science* **336** (2012) 559-563.
- [14] SPring-8 publication ID = 25322
N. Katayama *et al.*: “Superconductivity in Ca_{1-x}La_xFeAs₂: A Novel 112-Type Iron Pnictide with Arsenic Zigzag Bonds” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 123702.
- [15] SPring-8 publication ID = 25323
K. Kudo *et al.*: “Superconductivity in Ca₁₀(Ir₄As₈)(Fe₂As₂)₅ with Square-Planar Coordination of Iridium” *Scientific Reports* **3** (2013) 3101.
- [16] SPring-8 publication ID = 27962
N. Katayama *et al.*: “Synchrotron X-ray Diffraction Study of Structural Phase Transition in Ca₁₀(Ir₄As₈)(Fe_{2-x}Ir_xAs₂)₅” *Journal of the Physical Society of Japan* **83** (2014) 113707.
- [17] SPring-8 publication ID = 27963
T. Usui *et al.*: “Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in DyFe₃(BO₃)₄” *Nature Materials* **13** (2014) 611-618.

澤 博 SAWA Hiroshi

名古屋大学大学院 工学研究科

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-4453

e-mail : z47827a@cc.nagoya-u.ac.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (2)

構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発

大阪府立大学大学院 理学系研究科
久保田 佳基

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0084/BL02B2										
PU 氏名 (所属)	久保田 佳基 (大阪府立大学)										
研究テーマ	構造物性研究の基盤としての粉末回折法の開発										
装置整備	粉末結晶回折装置の整備および高度化										
利用研究支援	粉末結晶回折装置を用いた共同利用研究の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	48	54	48	54	51	33	48	54	45	39	474
支援課題数	12	11	11	9	7	9	5	10	5	6	85

(2) PU 活動概要

1) 研究目標・目的

本 PU グループは、代表者 久保田佳基と西堀英治 (名古屋大学工学研究科・准教授、現筑波大学数理解物質系物理学域・教授)、黒岩芳弘 (広島大学理学研究科・教授) により構成される。本 PU 課題では、SPring-8 を用いて初めて可能となる多孔性材料へのゲスト分子吸着構造解析、電荷軌道秩序可視化のための超精密構造解析、医薬品などの多自由度を持つ分子性結晶の未知構造解析、非鉛圧電材料の精密構造解析などの先端的な粉末構造物性研究を推進する。そして、それらを進めるために必要となる物性同時測定を始めとする測定技術開発や装置の高度化を行うことで、次世代の SPring-8 を用いた粉末構造物性研究のグランドデザインを策定し、それを推進していくことを目標とする。申請者らが BL02B2 にて培ってきた、引用数 100 を超える論文は 16 報ながらも総引用数が 3,500 を超える影響力の大きなものである。これらの成果をベースとして申請者らの新奇性と独創性の高い研究成果を原著論文・学会・研究会などで発表する。そして、さらに申請者らが、試料合成や物性測定の専門家が多数集う特定領域研究や新学術領域研究などの大型プロジェクト研究に参画し、SPring-8 の有用性をアピールしていくことで新規ユーザーを開拓する。それら

の活動を通して、様々な実験環境や測定システムに関するユーザーの要望を取り入れながら、機器開発を含めた実験計画の立案、実験支援、解析支援を行い、次世代の構造物性研究の基盤としての粉末回折のビームライン (BL) や研究分野を提案する。

これまでの BL02B2 における研究成果を見渡してわかるように、対象とされる物質はセラミックス、多孔性配位高分子、医薬品有機結晶、金属間化合物、有機導体、炭素化合物など多様であり、粉末回折法は非常に幅広い分野をカバーしている。これは BL の戦略として、特に結晶構造解析が専門ではない物性研究者をターゲットとして、測定が簡便にでき、統計精度の高いデータが得られるイメージングプレートを用いた大型デバイシェラーカメラが製作・運用された結果である。それに加えて、多様化するユーザーの要望に応える形で、高温・低温、光照射やガス雰囲気の下、薄膜など特殊環境での測定技術開発が進められてきた。

現在、粉末回折専用の共用 BL は BL02B2 のみであり、一般ユーザーにとってビームタイム獲得は難しくなっている。2004 年の BL 評価においても第 2 の粉末回折 BL が提言され、2 つの BL は従来の汎用性を重視した BL と特殊環境下での実験を重視した BL のように住み分けをすることが必要であろうと述べられている。将来的には現在の単なる粉

末回折という括りだけではなく、例えば、化学反応、セラミックス・高温材料などのような、物質や目的に特化したグループ、BLの提案も視野に入れながら、申請者らがこれまで進めてきた先端的な精密構造物性研究を継続し、構造物性研究の基盤としての粉末回折法という立場から測定技術や装置の開発を推し進める。

BL02B2における現在のスペックを考えると、極めて質の高い回折データにより静的な構造を精度良く調べることが基本となるが、1つの方向性としては、種々の条件下における測定技術の開発が挙げられる。これまで光照射やガス雰囲気の下での測定が進められているが、外場応答のその場測定は物性研究者からの要望が非常に多い。また、測定状態のモニターも重要なテーマである。すなわち、物性を発現していると考えられる状態で回折データと物性を同時測定することは結果の信頼性を高める有効な手段である。

もう1つは測定や解析の精度を向上し、今以上に精密な電子密度を含めた構造データを得る研究がある。PU制度が始まって以来申請者らが行ってきた実験の結果からわかったことは、中・高角度領域のデータを精度良く測定することが自由度の多い有機結晶などの未知な構造解析においてキーとなること、そして、 $d = 0.2 \text{ \AA}$ に迫る領域のデータを持つてすれば、理論計算と定量的に対比可能な高精度の電子密度分布を得られることである。このようなことはエネルギー分解能が極めて高いSPring-8の高輝度放射光だからできることであり、従来のConfirmationを中心とした研究から一歩先へ進んだ研究を展開できる。

以上のように先端的かつ社会的にもインパクトのある研究成果の創出を目指し、ユーザーの要望を取り入れながら測定技術の開発、装置の高度化を推進する。

2) 研究成果

本課題では、SPring-8の利用により、初めて可能となる先端的な粉末構造物性研究を推進しつつ、物性同時測定を始めとする測定技術開発や装置の高度化を行うことで、SPring-8を用いた次世代粉末構造物性研究のグランドデザインを策定することを目標として、新奇性と独創性の高い研究成果の創出、ユーザー支援、新規ユーザーの開拓を進めてきた。そして、本PU課題と支援課題を合わせて査読付き論文111報が発表されている。その中には、社会的なインパクトが大きく、学術的にも評価が高い

とされている *Science* や *Nature* 系学術雑誌の論文も数報含まれている。インパクトファクターが高い学術雑誌の論文数は以下のとおりである。*Science* 1報、*Nature Mater.* 2報、*Nature Chem.* 1報、*Nature Commun.* 1報、*Sci. Rep.* 1報、*Phys. Rev. Lett.* 1報、*Phys. Rev. B* 10報、*Adv. Mater.* 1報、*Angew. Chem. Int. Ed.* 4報、*J. Am. Chem. Soc.* 9報。

以下に本PU課題の成果の中から主なものを示す。

2-a) ガス吸着多孔性配位高分子の構造研究

多孔性配位高分子は、金属イオンと有機分子の配位結合により構成される結晶物質であり、規則配列したナノサイズの細孔を持つ。この物質は、極めて高い設計性や柔軟な骨格構造などの特徴を持ち、従来の多孔性材料とは一線を画する新しい物質である。申請者らの共同研究グループは、2002年にSPring-8の高輝度放射光を用いて細孔内に吸着したガス分子の整列構造を明らかにし (R. Kitaura *et al.*, *Science* 2002)、これが本物質の構造研究の大きなブレイクスルーとなった。

この物質を用いた応用研究は実に様々なものがあり、ガス貯蔵以外にも、ガスの分離・精製や触媒、ナノ空間を用いた物質合成などが挙げられる。その中でも物理分野の研究者として興味深いものは、この物質が作る様々なナノ空間を利用したクラスターの形成や、それらとナノ細孔との相互作用、その低次元構造による特異な物性に関する研究である。酸素分子 O_2 は、分子間力に静電的相互作用だけでなく磁氣的相互作用が大きく関与していることから、制限された空間内で形成される O_2 クラスターの構造と磁性の關係に着目した。Fig. 1に示すように、Cu-CHD細孔内で、窒素分子 N_2 は Shifted-parallelのS型の配列をとるのに対し、 O_2 は20 Kにおいて平行なH型の配列をとっていることが示された。熱的に励起された90 Kでは、quintet状態のS型が混在するため、MEM電子密度はブロードなS型の分布を示していると解釈された。この結果は、 O_2 ダイマーの分子配列と磁氣的相互作用とが密接に関わっていることを示しており、小林らが提唱した磁場誘起再配列機構 (T. C. Kobayashi *et al.*, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 2005) を支持するものである。そして、そのモデルに基づいて酸素吸着Cu-CHDおよびCPL-1の磁化測定のデータが統一的に解釈された (Fig. 2)。両者にはギャップパラメーターに大きな違いがあり、CPL-1の方がCu-CHDに比べ

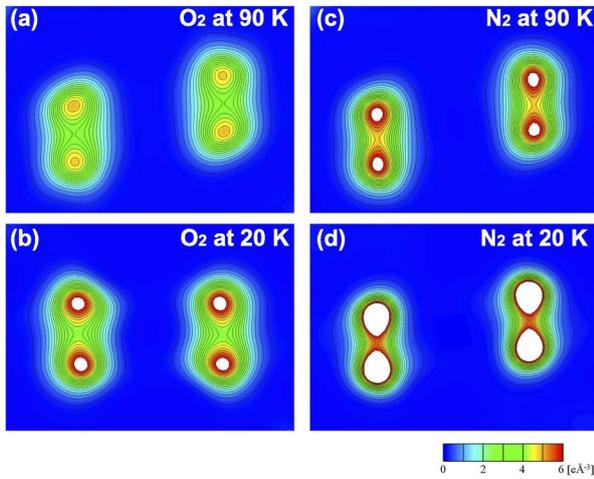


Fig. 1 Cu-CHD に吸着した酸素分子および窒素分子の MEM 電子密度分布

て、細孔ポテンシャルが O₂ 分子の分子間ポテンシャルに対してより大きな影響を与えていることが示唆された (A. Hori *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013)。本研究は、多孔性配位高分子において大きな興味の一つであるゲスト-ホスト相互作用を定量的に考察した初めての成果であるといえ、本物質の物理学的研究に対して大きな波及効果があると考えられる。

また、新規多孔性配位高分子が示す選択的なガス

吸着特性についても新しい知見が得られている。多孔性配位高分子の細孔は、気体分子と同程度の大きさを持つことからガス分子の分離や精製への利用が期待されている。大気中から、窒素、酸素ガス分子を得ることや、二酸化炭素や窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に影響があるとされるガス分子を除去することは、産業的にもそして環境問題の観点からも大変重要である。しかし、酸素と窒素は分子サイズや物理化学的性質が似ているため、それらの効率的な分離はきわめて難しい組み合わせの一つである。多孔性配位高分子 Zn(TCNQ-TCNQ)bpy は、酸素に対して電子的に相互作用可能な TCNQ (Tetracyanoquinodimethane) 分子を配位子に持つため、そのような相互作用を持たない窒素に比べて、酸素を選択的に取り込むことができる。そして、この物質がガス分子を取り込むときに、骨格構造が柔軟に変形することが粉末回折データからわかった (Fig. 3)。このような酸素分子と窒素分子の電子状態の違いを利用したガスの分離は新しい概念であり、産業的にも、また、学術的にもインパクトが大きな成果であった。この研究成果は *Nature Chem.* 誌に掲載され (S. Shimomura *et al.*, *Nature Chem.* 2010)、その被引用数はすでに 100 を超えている。

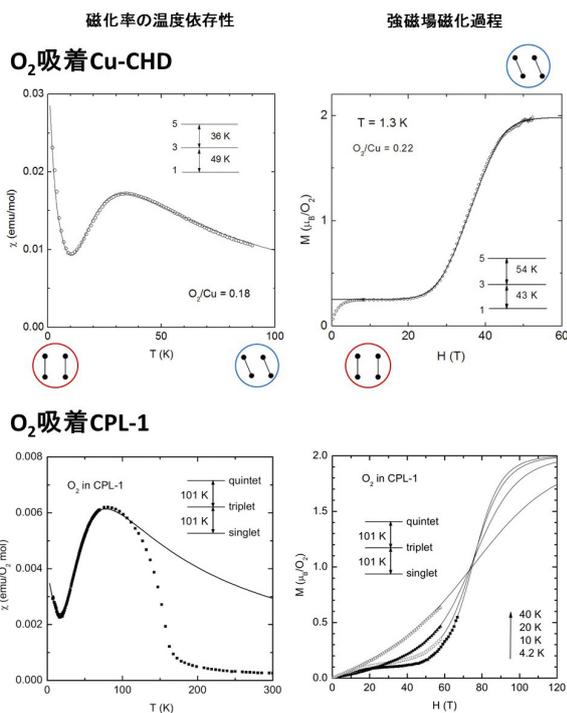


Fig. 2 酸素が吸着した Cu-CHD と CPL-1 の磁気測定

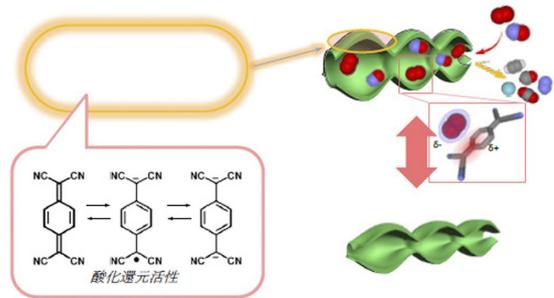


Fig. 3 酸素分子と電子的に相互作用する多孔性配位高分子のガス吸着のイメージ図

一方、多孔性配位高分子の構造柔軟性を利用してガスセンシング機能を持つ物質を合成することに成功した。ゲスト分子の吸脱着により骨格構造が変化し、それと同期して細孔内に導入した発光性分子のコンフォメーションやパッキングが変化して発光をコントロールできる (Fig. 4)。本研究では発光性高分子である distyrylbenzene (DSB) をレポーター分子として導入した多孔性配位高分子複合体を合成した。この複合体は大気中の主要ガス成分において、窒素、酸素、アルゴンは吸着せず、CO₂のみを選択

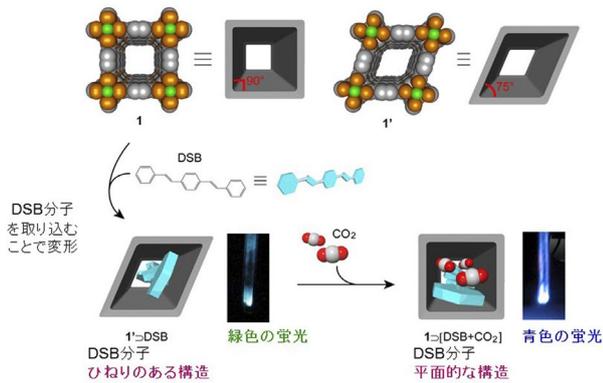


Fig. 4 CO₂導入によるホスト骨格構造とレポーター分子 (DSB分子) の変形

的に吸着することがわかったが、粉末回折法により 195 Kにおける CO₂導入過程のホストの構造変化を調べたところ、吸着ガス圧力の増加にともなう、骨格構造は連続的に変形していることがわかった (Fig. 5)。そして、IR 測定より、DSBの立体構造 (ひねり度合い) 変化が骨格構造の変化と同期的に起こっていることがわかった。この複合体は CO₂吸着に応答して蛍光挙動を連続的に変化させ、吸着後に CO₂を減圧除去すれば、もとの状態に戻ることもわかった。すなわち、CO₂の導入圧に応じた蛍光挙動の変化を利用することにより、センサーとして機能することが明らかになった。本研究成果は多孔性配位高分子の最大の特徴の1つである構造柔軟性と発光性高分子をうまく組み合わせた新しいガスセンシング法を提案したものであり、*Nature Mater.*誌に掲載された (N. Yanai *et al.*, *Nature Mater.* 2011)。

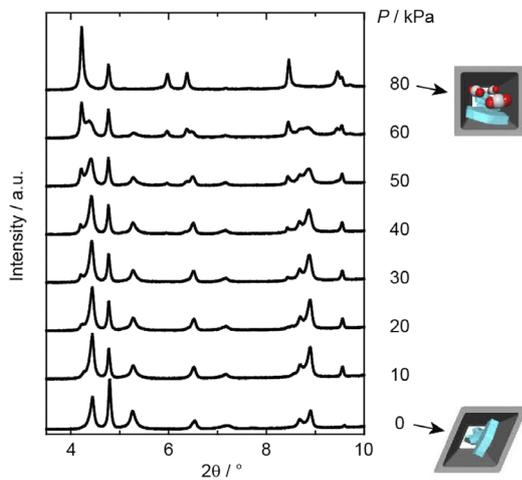


Fig. 5 CO₂導入による粉末回折パターンの変化

以上のように多孔性配位高分子の構造と機能に関する研究では、PUとBLスタッフ、共同研究者の連携により整備された粉末回折データのガス吸着その場測定システムを活用することにより先端的な研究成果が得られており、ここに示した以外にも多数の論文が発表されている。

2-b) スピネル酸化物 FeV₂O₄の構造・磁気相転移
スピネル酸化物 FeV₂O₄は、Fe²⁺ (A サイト)、V³⁺ (B サイト) イオンがともに軌道自由度を持ち、低温下で逐次構造相転移と多段の磁気相転移を示す。FeV₂O₄の結晶構造は、室温の正スピネル構造から温度降下にもとない、140 Kで正方晶 HT ($c < a$)、110 Kで斜方晶、60 Kで再び正方晶 LT ($c > a$)に転移する。そして、110 Kの転移はフェリ磁性転移をとともない、60 Kでは non-collinear なフェリ磁性への転移をとともなうが、60 K以下の結晶構造および V³⁺の軌道状態には報告に差異が存在する。Fe²⁺と V³⁺の軌道自由度と相転移の相関を解明するため、AおよびBサイトに軌道自由度を有さない Mn²⁺、Fe³⁺を段階的に置換した Fe_{1-x}Mn_xV₂O₄、および Fe_{1+x}V_{2-x}O₄の結晶構造と磁性を調べた。

Fig. 6に本研究で得られた Mn²⁺置換体の構造磁気相図を示す。Mn²⁺をドーピングすると、 $x = 0.3$ で立方晶から正方晶 HT ($c < a$)の構造相転移 (T_S)が消失し、代わりに正方晶 LT ($c > a$)がフェリ磁性転移温度 T_{N1} で出現した。この結果は、Fe²⁺の協力的 Jahn-Teller 効果 ($3z^2-r^2$ 軌道) が希釈され、代わりにスピン軌道相互作用 (x^2-y^2 軌道) が支配的になったためと考えられる。さらに、 $x = 0.6$ 近傍で

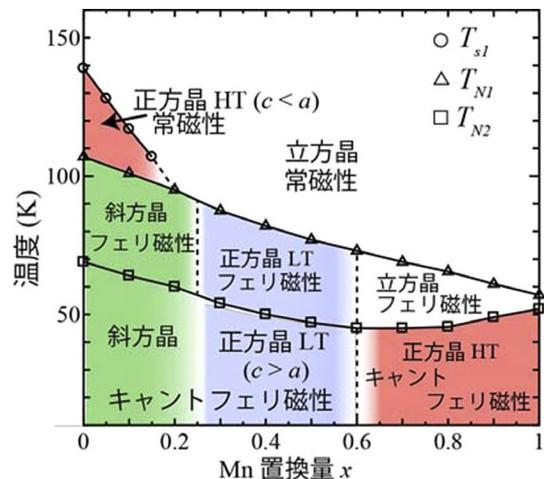


Fig. 6 Fe_{1-x}Mn_xV₂O₄の構造・磁気相図

フェリ磁性転移温度 T_{N1} にもなった構造相転移は消失し、 $x > 0.6$ の領域ではキャントフェリ磁性温度 T_{N2} で正方晶 HT ($c < a$) が出現した。結晶構造解析の結果 (Fig. 7) によれば、 FeO_4 の四面体の歪みは、 $x = 0.6$ でほぼ消失し、 Fe^{2+} における軌道整列の長距離秩序が、 $x = 0.6$ で破壊されていることが示唆される。一方で、 Fe^{3+} の置換体 $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_{2-x}\text{O}_4$ の実験結果において、 $x = 0.25$ 近傍で T_{N2} にもなった c 軸方向へ小さな VO_6 八面体の歪み (0.01~0.02 Å 程度) が消失することがわかった。これはキャントフェリ磁性にもなって V^{3+} の軌道整列が生じていることを示唆しており、歪みの方向を考慮すると Nii らにより提案されている複素軌道整列状態が生じていると考えられる。 Mn^{2+} の置換体においても、 $x = 0.6$ まで同様の VO_6 八面体の歪みが観測されたが、 $x > 0.6$ 以上ではその歪みの方向が変化した。この歪みは MnV_2O_4 で提案されている A-type ($yz + zx$) の軌道整列によるものと考えられる。このように FeO_4 の四面体の歪みの消失とともに VO_6 八面体の歪みの方向の変化を考慮すると、 Fe^{2+} の軌道整列が V^{3+} の軌道整列の安定性に関与していると示唆された。この研究では、微小な八面体の歪みを観測し、軌道整列に関する知見を得た。構造パラメーターから 0.01~0.02 Å 程度微小な歪みを観測したことから見て、統計精度の高い回折データが得られる BL の特徴を活かした成果であると言える (S. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2014, S. Kawaguchi *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* 2014)。

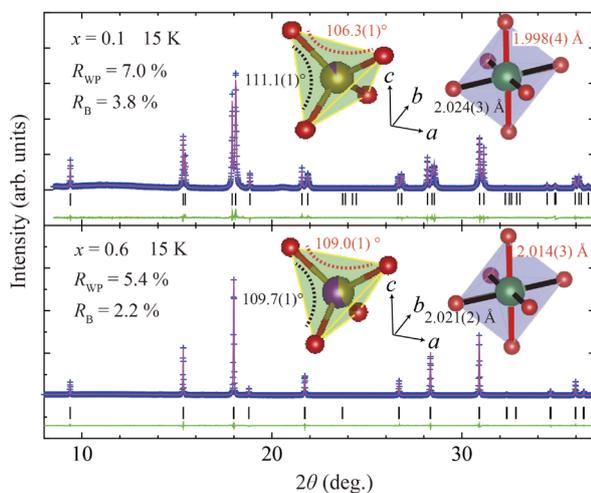


Fig. 7 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の Rietveld 解析の結果

2-c) 粉末試料からの未知構造決定法の展開

これまで進めてきた粉末試料からの分子性材料の未知構造決定については、開発したソフトウェアの販売、世界最高自由度となる 45 自由度の構造決定 (M. Moriya *et al.*, *Chem. Eur. J.* 2012, Inside cover)、80 原子を超える大型分子の構造決定 (S. Maki *et al.*, *Acta Cryst. C* 2013, Cover Picture & Highlighted Article) など様々な方面へと展開した。

BL02B2 で得られる分子性物質の粉末回折データから遺伝的アルゴリズムを用いた実空間法による構造を決定するシステムについては、Crystal Profiler の名前で三菱化学系のソフトウェア会社である (株) 菱化システムより 2010 年から販売を開始した。Graphic Processing Unit (GPU) を用いて計算速度を高めた本システムに SPring-8 で得られるデータを組み合わせることで、医療粉末など他の市販ソフトでは構造決定が困難な物質の構造決定をも可能とするシステムになっている。欧米製のソフトウェアがほとんどを占める構造解析分野において純国産のソフトウェアとして注目を集めた。

GPU で加速したシステムの性能を最大限に活用して、45 自由度からなる Li イオン電池固体電解質材料の構造を決定することに成功した。Li イオン電池の研究において、分子性の固体電解質は、軽量で形態に柔軟性を持つこと、液漏れがなく安全性が高いことから注目を集めている。名古屋大学の守谷博士のグループがボロンを含む全く新しいタイプの分子性固体電解質を開発した。Li のイオン伝導度は調べられたものの、本当に試料が Li を伝導するのか、表面だけの伝導ではないのかなど疑義があり、構造の決定が望まれていた。この試料の構造を BL02B2 で得られた粉末回折データのみから決定するとともに、電解質としての機能を発揮する 100 °C までの構造の温度依存性を明らかにした。この物質は全く新しいタイプの分子性固体電解質として特許出願している (含ホウ素化合物、電解質材料、及びリチウムイオン電池、出願国：日本、出願日：2009 年 8 月 25 日、出願番号：特願 2009-194588、出願人：国立大学法人名古屋大学、発明者：守谷誠、余語利信、橋本渉、北口比呂、澤博、西堀英治)。明らかにされた構造から、Li イオン 3 個と $\text{B}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3\}_2$ 分子 1 分子および $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (TFSI) 2 分子が Unit を組んでいることを明らかにした。高分子でなく複数の分子が結びついて Unit を形成するのは分子性固体電解質としては初めて見つかった構造である。こ

の Unit がファンデルワールス力で結びついて結晶を構成していた。結晶の構造をさらに調べると結晶の b 軸に沿って Li の 1 次元の伝導パスが存在していることがわかった。BL02B2 で得られた高精度の粉末回折データと、本 PU 課題で開発された高速計算システムを組み合わせるにより、多自由度を持つ結晶構造の粉末未知結晶構造解析が可能となった。

以上のように本 PU 課題では、SPring-8 および BL02B2 の特長を活かし、PU メンバー各自が専門とする対象物質について研究を推進し、質・量ともに確保された成果を創出した。本 PU 課題および支援課題を含めた 5 年間の論文数 111 報は、1 年あたりおよそ 22 報であり、これは BL02B2 で年間に創出される論文数のおよそ 38% にあたる。そして、SPring-8 で 1 年間に創出される BL あたりの論文数およそ 17 報の 1.3 倍である。これらの論文の中には学術雑誌の Editor's Choice や Highlighted Article、Cover Picture に選定されたものや、Top 20 Most Downloaded Articles となったものなどが 11 報あり、高い評価を受けた。また、解説記事等 15 件、国内外の招待講演等 34 件、特許 1 件など論文以外にも各研究分野で高い評価を受けた。そして、受賞関係では、本 PU 課題期間中にメンバーの西堀が文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞し、学生・大学院生の学会におけるポスター賞などの受賞も 9 件に上る。プレスリリースは 9 件行い、学術的、社会的にインパクトのある成果とそれらを創出した SPring-8 の有用性を広く社会にアピールすることにも努めた。さらに、共同研究も含めて 12 報の博士論文が提出されており、人材育成にも貢献している。このように本 PU 課題の成果は、SPring-8 における研究成果創出に大きく貢献した。

3) ユーザー支援

支援課題申請者らが目的のデータを測定し、論文発表までできるように、実験の計画・実施、解析を支援した。5 年間の支援課題総数は 85 件であった。支援課題と PU 課題を合わせて、ユーザータイムの平均 40% 程度のビームタイムにおいて PU グループが実験に参加し、BL の円滑な運営と成果の創出に貢献した。

支援課題には PU グループが開拓した新規ユーザーの課題が 13 件含まれており、その中には海外の 3 研究グループの課題も含まれる。特筆すべきこ

ととして、インドの Dhananjai Pandey 教授グループの SPring-8 での実験を支援するために、日本学術振興会の二国間交流事業（共同研究）の予算を 2010 年度と 2011 年度に獲得し、旅費や滞在費の支援も行ったことが挙げられる。

事業名：インドとの共同研究 振興会対応機関
DST

研究課題名：ペロブスカイト型マルチフェロイック物質の相転移と分極構造の可視化研究

日本側代表：黒岩芳弘（広島大学）

インド側代表：Dhananjai Pandey (IIT(Banaras Hindu University))

また、研究基盤を構築できていない若手研究者に対して SPring-8 を利用した成果創出が可能となるよう積極的に支援した。例えば、新規開拓ユーザーの中で、末國晃一郎助教（北陸先端科学技術大学院大学）は助教に着任直後の若手研究者であり、PU メンバーが参加した研究会をきっかけに共同研究が立ち上げられ、研究代表者としての課題申請に至った。この課題の成果は、自然界に存在する鉱物テトラヘドライトが示す熱電変換特性に関するものであり、*J. Appl. Phys.* 誌に論文掲載された (K. Suekuni *et al.*, *J. Appl. Phys.* 2013)。この成果はプレスリリースされただけでなく、読売や朝日などの全国紙を含む合計 9 誌の新聞に取り上げられ、社会的なインパクトも非常に大きかった。

このように新規開拓した研究グループを含め、支援課題を通して、新規物質や機能性材料の合成や物性研究を行っている研究者らと共同研究を推進し、学術的・社会的に評価の高い研究成果が多数創出された。

4) 測定技術開発など

測定技術開発については、主として以下を行った。

4- a) X 線チョッパーを用いた電場印加時分割実験の試み

静電場印加下での構造歪みの計測がうまく行えることがわかったので、次のステップとして、誘電体セラミックに電場が印加された瞬間からの動的な格子歪みの変化を測定するために、SPring-8 で開発された水平回転型 X 線チョッパーを用いて、

BL02B2において電場印加下時分割構造計測を試みた。バンチモードとして、Dモード(1/7-filling + 5 bunches)を用いた。

チョッパー使用にあたりいくつかの問題点が明らかとなった。BL02B2のX線ビームは水平面から4 m·rad上向きに入射される。そのため、チョッパーの回転軸を鉛直方向から4 m·rad傾ける必要があり、チョッパーの回転が安定しないことがわかった。このような状況では、実験ハッチ扉の開閉による室温の変化によってもチョッパー駆動が不安定になった。一方、BL02B2ではキャピラリー封入した粉末試料の測定を標準とするため、水平方向の集光は行っていない。そのため、このような発散ビームでは、チョッパーの窓に効率よくX線パルスを通すことが困難であった。BL02B2でチョッパーを使用する場合は、回転軸を水平方向にしても同程度に高速回転できる鉛直回転型X線チョッパーを開発する必要があることを提案した。このテスト測定では、Fig. 8に示す1.4 MHzのトレインカラーモードで測定を試みた。

テスト測定にはチタン酸バリウムセラミックスを用いた。セラミックス(=粉末試料)からの瞬間的回折強度は極めて弱いため、繰り返し電場反転を起こさせながら同じ位相の強度をイメージングプレートに多重露光する必要がある。試料には、静電場実験と同様に、このような長時間の繰り返し電場反転にも耐えられる積層セラミックコンデンサ型に加工

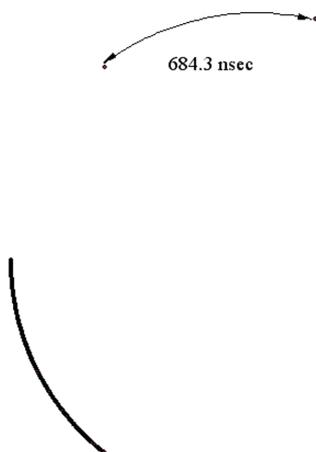


Fig. 8 SPring-8のDモード
全周を7等分し、1/7には連続して85 mA相当の電子が入り、残りの部分は等間隔5カ所に各3 mA相当のバンチがある。

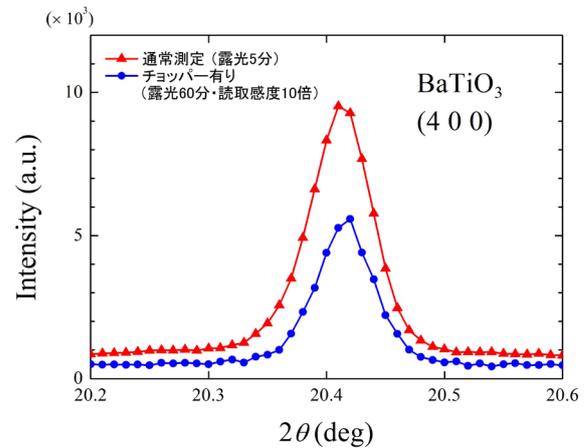


Fig. 9 BaTiO₃(立方晶相)の回折プロファイル
チョッパー有りの測定では、イメージングプレートの読み取り感度を通常の10倍とした。通常の測定と比較して、1/200程度の強度となることがわかった。

したセラミックス棒を用いた。Fig. 9に、チタン酸バリウムの回折プロファイルを通常測定のプロファイルと比較したものを示す。通常の5分露光の測定に匹敵する強度を得るには、測定時間を約20倍、イメージングプレートの読み取り感度を10倍にする必要があることがわかった。つまり、チョッパーを使用すると通常の1/200程度の強度となることがわかった。一方、水平方向のサジタルフォーカスがうまく機能するモノクロメータを備えたBL02B1で同様のテスト測定を行ったところ、チョッパーを傾ける必要がなく、極めて効率よく実験を行うことに成功した。したがって、このようなBLでは現状のまま、通常の水平回転型X線チョッパーを導入すれば、粉末試料に対しても時分割実験ができることがわかった。

4- b) ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた高压実験の試み

台湾の研究グループとの共同研究において、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた高压実験を試み、スピン転移を示すCo錯体の4.2 GPaにおける粉末回折データを得ることができた(Fig. 10)。物性研究において高压下の測定の要望は多い。SPring-8には高压実験用BLとしてBL10XUが唯一存在するが、必ずしも高压実験専用BLほどの高精度のデータではなくても十分に有用であるケースもあり、他のBLにおいてもDACを設置することができれば簡単な実験は可能である。ユーザーの幅

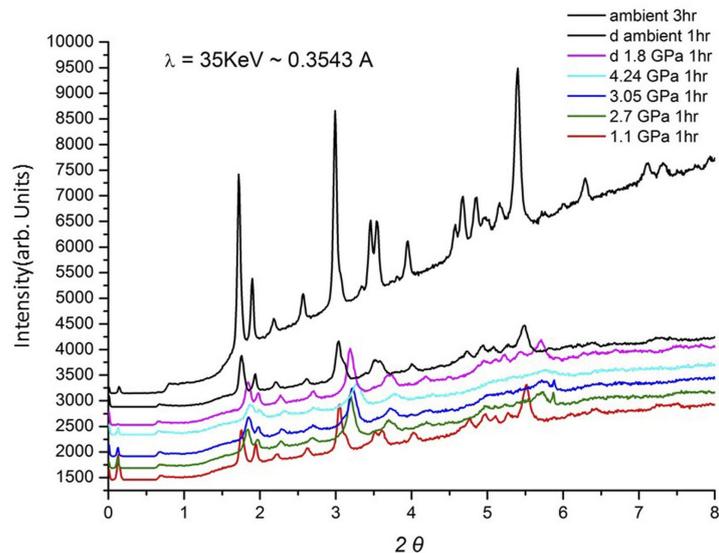
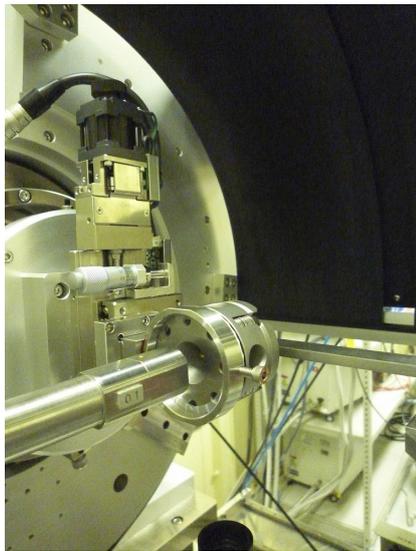


Fig. 10 デバイシャーカメラに設置された DAC (左) と Co 錯体の高圧下粉末回折データ (右)

広いニーズに応えるためにもこのような取り組みは有用であると考えられる。

4-c) BL02B1 との複合活用による成果創成

BL02B2には、大気下で安定な試料の粉末回折データの温度変化測定はシステムとして完備されており、目的とするデータを確実に測定することができる。一方で、結合長の高精度計測や構造決定、微弱な超格子反射の測定などは、BL02B2を用いて未だなかなか困難である。本PU課題のメンバーは、BL02B2とBL02B1の2本のBLのPUを務めた西堀PU (~2008Bまで)の継続メンバーであり、メンバーの何名かは、BL02B1のPUメンバーと同じ研究室に所属していたため、BL02B2とBL02B1を融合して活用した研究も推進した。その成果は、*Science* 誌、*Nature Commun.* 誌、*Angew. Chem.* 誌などのインパクトの高い成果へと繋がっている。

5) 本課題のまとめ

始めに先端的な粉末構造物性研究の推進について述べる。本PU課題および支援課題を含めた5年間の発表論文は111報あり、その内容は、近年注目されている多孔性配位高分子、新規超伝導体、強誘電性物質、単分子有機伝導体など幅広い物質を対象とし、また、手法もRietveld解析や精密電子密度解析、未知結晶構造解析など様々である。それらの中には、*Science* 誌や*Nature Mater.* 誌を始めとする評

価の高い雑誌の論文も含まれており、質・量ともに十分なものであると考えている。

ユーザー支援については、PUビームタイムうまく活用して、ユーザーが成果を出せるように実験から解析、論文投稿まで綿密なサポートに努めた。その結果、支援課題においても新規物質や物性に関して多数の成果が得られた。PUメンバーが参加した研究会などをきっかけとして開拓された新規ユーザーは、海外のグループも含めて13グループであった。今後特に、X線回折を専門としない物質合成や物性を専門とする研究者に対しても積極的に働きかけ、さらなる潜在的なユーザーの新規開拓に努力すべきと考えている。

BL装置開発として、結晶構造・誘電率同時計測システムと電場印加時分割実験システムを構築した。その結果、電子デバイスが動作している環境下で、結晶構造と電気物性を同時計測できるようになったことは、産業的にもデバイスの故障解析において重要な意味を持つと期待される。また、X線チョッパーを利用した時分割測定については、実験条件や問題点が明らかにされ、粉末結晶による電場印加下時分割測定の目途が立った。

6) 粉末回折BLのグランドデザイン

最後に本PU活動から導かれるグランドデザインについて述べる。SPring-8の共用開始当初の頃と比較すると、現在では物性測定などにおいてPhysical

Property Measurement System (PPMS) を始めとして温度変化の一連の測定は汎用化してきている。また、成果を挙げている多くの SPring-8 ユーザーには、複数の BL を使いこなしているケースが多く見られる。このような状況に鑑みれば、今後、BL02B2 は、EXAFS や簡単な単結晶の実験なども可能な“物質科学のための複合計測 BL”になっていくことが望ましい。例えば、SPring-8 のタンパク質結晶構造解析 BL では、試料中の金属イオンを同定するための XAFS 測定が単結晶データを測定するセットアップのまま平易にかつ迅速に行えるシステムが運用されており、BL02B1 では粉末・単結晶両者を測定することが可能となっている。BL02B2 は現状の装置のままでもタンパク質 BL と同様の XAFS システムは容易に導入可能であり、また、簡単なソフトウェアを作成するだけで単結晶構造解析も可能であると考えられる。対象物質として、無機、低分子、高分子材料まで含めた生体を除くほとんどの材料をカバーする BL02B2 にとって、粉末回折を核に多様な測定を（専用 BL と比べて精度は落ちたとしても）平易に可能にすることは物質科学の成果をこれまで以上に挙げていくために重要である。

放射光科学の進歩と同様に物質科学の進歩は著しい。強相関電子系、熱電変換材料、強誘電体、多孔性配位高分子などいずれの物質系においても新規機能や新規材料が見出され急速に発展を続けている。申請者らは、BL の円滑な運用と成果創出のために SPring-8 に協力する形でスタートした PU 制度において3期、計11年にわたり活動してきた。その中では、特定領域研究や新学術領域研究、CREST や ERATO などの大型プロジェクトに参画しながら研究分野の動向を把握し、上記のような BL の高度化を常に考えてきた。その結果、本 PU 課題および支援課題を含め100報を超える研究成果を挙げることができ、また、粉末回折 BL の新しい方向性を見出した。今後も申請者らの経験とアイデアを活かし、これまで以上に BL の研究成果創出力をアップし、SPring-8 を活用した物質科学研究に貢献する所存である。

(3) 成果リスト（査読有り論文）

SPring-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。（その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。）

- [1] SPring-8 publication ID = 15261
C. Moriyoshi *et al.*: “Charge Density Study on Phase Transition in BaTi₂O₅ Ferroelectric” *Japanese Journal of Applied Physics* **48** (2009) 09KF06.
- [2] SPring-8 publication ID = 17193
S. J. Kim *et al.*: “Direct Observation of Deuterium in Ferromagnetic Zn_{0.9}Co_{0.1}O : D” *Physical Review B* **81** (2010) 212408.
- [3] SPring-8 publication ID = 18435
S. J. Kim *et al.*: “An Electrostatic Potential Study of Asymmetric Ionic Conductivity in Li₂B₄O₇ Crystals” *Current Applied Physics* **11** (2011) 649-652.
- [4] SPring-8 publication ID = 18593
S. Bureekaew *et al.*: “Control of Interpenetration for Tuning Structural Flexibility Influence Sorption Properties” *Angewandte Chemie International Edition* **49** (2010) 7660-7664.
- [5] SPring-8 publication ID = 19464
H. Svendsen *et al.*: “Multipole Electron-Density Modelling of Synchrotron Powder Diffraction Data: the Case of Diamond” *Acta Crystallographica Section A* **66** (2010) 458-469.
- [6] SPring-8 publication ID = 19465
B. Zhou *et al.*: “Single-Component Molecular Conductor [Cu(tmdt)₂] Containing an Antiferromagnetic Heisenberg Chain” *Inorganic Chemistry* **49** (2010) 6740-6747.
- [7] SPring-8 publication ID = 19468
G. Eguchi *et al.*: “Crystallographic and Superconducting Properties of the Fully Gapped Noncentrosymmetric 5d-electron Superconductors CaMSi₃ (M = Ir, Pt)” *Physical Review B* **83** (2011) 024512.
- [8] SPring-8 publication ID = 19691
R. Matsuda *et al.*: “Temperature Responsive Channel Uniformity Impacts on Highly Guest-Selective Adsorption in a Porous Coordination Polymer” *Chemical Science* **1** (2010) 315-321.
- [9] SPring-8 publication ID = 19891
H. Tanida *et al.*: “Possible Long-Range Order with Singlet Ground State in CeRu₂Al₁₀” *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 043708.
- [10] SPring-8 publication ID = 19892
H. Tanida *et al.*: “Anisotropic Transport Properties of CeRu₂Al₁₀” *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 063709.

- [11] SPring-8 publication ID = 19893
H. Tanida *et al.*: “Existence of Fine Structure inside Spin Gap in CeRu₂Al₁₀” *Journal of the Physical Society of Japan* **79** (2010) 083701.
- [12] SPring-8 publication ID = 19894
H. Tanida *et al.*: “Electronic Structure and Localized Lanthanide Character of LnT₂Al₁₀ (T = Ru, Os)” *Physical Review B* **84** (2011) 115128.
- [13] SPring-8 publication ID = 19895
C. Moriyoshi *et al.*: “Charge Density Study of Metastable State in BaTi₂O₅ with Fivefold Coordinated Ti” *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 09ME10.
- [14] SPring-8 publication ID = 19896
E. Magome *et al.*: “Non-Centrosymmetric Structure of LuFeO₃ in Metastable State” *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 09ME06.
- [15] SPring-8 publication ID = 19897
H. Natsui *et al.*: “Nanosized Hexagonal Mn- and Ga-doped BaTiO₃ with Reduced Structural Phase Transition Temperature” *Applied Physics Letters* **98** (2011) 132909.
- [16] SPring-8 publication ID = 19898
Y. Mishima *et al.*: “Characterization of Carbon Composite LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ Cathodes” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **18** (2011) 122002.
- [17] SPring-8 publication ID = 19907
S. Bhattacharjee *et al.*: “Temperature-induced Isostructural Phase Transition, Associated Large Negative Volume Expansion, and the Existence of a Critical Point in the Phase Diagram of the Multiferroic (1-x)BiFeO₃-xPbTiO₃ Solid Solution System” *Physical Review B* **84** (2011) 104116.
- [18] SPring-8 publication ID = 19973
S. Wada *et al.*: “Phase Diagram and Microstructure Analysis of Barium Titanate – Potassium Niobate System Piezoelectric Ceramics” *Key Engineering Materials* **421-422** (2010) 34-37.
- [19] SPring-8 publication ID = 19974
K. Yamato *et al.*: “Crystal Structure Analysis of Barium Titanate – Bismuth Perovskite-type Oxide System Ceramics and Their Piezoelectric Property” *Key Engineering Materials* **421-422** (2010) 38-41.
- [20] SPring-8 publication ID = 19975
S. Kondo *et al.*: “Particle Structure Analysis of Highly-dispersed Barium Titanate Nanoparticles Obtained from Barium Titanate Oxalate Nanoparticles and Their Dielectric Properties” *Key Engineering Materials* **421-422** (2010) 506-509.
- [21] SPring-8 publication ID = 19976
K. Yamato *et al.*: “Crystal Structure Analysis of High T_C Barium Titanate – Bismuth Perovskite-Type Oxide System Ceramics and their Piezoelectric Property” *Key Engineering Materials* **445** (2010) 23-26.
- [22] SPring-8 publication ID = 19977
S. Kondo *et al.*: “Preparation of Barium Titanate Nanoparticles by Particle Growth Control” *Key Engineering Materials* **445** (2010) 171-174.
- [23] SPring-8 publication ID = 19978
S. Wada *et al.*: “Piezoelectric Properties of High Curie Temperature Barium Titanate – Bismuth Perovskite-type Oxide System Ceramics” *Journal of Applied Physics* **108** (2010) 094114.
- [24] SPring-8 publication ID = 20216
S. Kakiya *et al.*: “Superconductivity at 38 K in Iron-Based Compound with Platinum-Arsenide Layers Ca₁₀(Pt₄As₈)(Fe_{2-x}Pt_xAs₂)₅” *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 093704.
- [25] SPring-8 publication ID = 20219
R. S. Solanki *et al.*: “Ground State of (Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.530}Ti_{0.470})O₃ in the Morphotropic Phase Boundary Region: Evidence for a Monoclinic Cc Space Group” *Physical Review B* **84** (2011) 144116.
- [26] SPring-8 publication ID = 20229
B. Zhou *et al.*: “Structural Anomalies Associated with Antiferromagnetic Transition of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)₂]” *Inorganic Chemistry* **48** (2009) 10151-10157.
- [27] SPring-8 publication ID = 20230
B. Zhou *et al.*: “Single-Component Molecular Conductor [Pt(tmdt)₂] (tmdt = trimethylenetetrafulvalenedithiolate) - An Advanced Molecular Metal Exhibiting High Metallicity” *Advanced Materials* **21** (2009) 3596-3600.
- [28] SPring-8 publication ID = 20231
E. Fujiwara *et al.*: “Structures and Physical Properties of Highly Conducting Single-Component Molecular Conductors Containing Se Atoms”

- European Journal of Inorganic Chemistry* **12** (2009) 1585-1591.
- [29] SPring-8 publication ID = 20232
K. Yoshida *et al.*: “Specific Surface Area and Three-Dimensional Nanostructure and Specific Surface Area Measurements of Porous Titania Photocatalysts by Electron Tomography and Their Relation to Photocatalytic Activity” *Microscopy and Microanalysis* **17** (2011) 264-273.
- [30] SPring-8 publication ID = 21236
S. Aoyagi *et al.*: “Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted C₆₀ with Encapsulated Lithium Cation” *Angewandte Chemie International Edition* **51** (2012) 3377-3381.
- [31] SPring-8 publication ID = 21672
K. Kifune *et al.*: “Crystallization of the Chalcogenide Compound Sb₈Te₃” *Acta Crystallographica Section B* **67** (2011) 381-385.
- [32] SPring-8 publication ID = 21808
S. J. Kim *et al.*: “Ferromagnetism in ZnCoO due to Hydrogen-Mediated Co-H-Co Complex: How to Avoid the Formation of Co Metal Cluster?” *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (2012) 12196-12202.
- [33] SPring-8 publication ID = 22881
S. Kawaguchi *et al.*: “Structural Analysis of Spinel Compound CuV₂S₄ with Incommensurate Charge-Density Wave” *Journal of Physics: Conference Series* **391** (2012) 012095.
- [34] SPring-8 publication ID = 22972
K. Suekuni *et al.*: “High-performance Thermoelectric Mineral Cu_{12-x}Ni_xSb₄S₁₃ Tetrahedrite” *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 043712.
- [35] SPring-8 publication ID = 23610
Y. Kobayashi *et al.*: “Room-Temperature Proton Transport and its Effect on Thermopower in a Solid Ionic Semiconductor, TTF₂COONH₄” *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) 5089-5096.
- [36] SPring-8 publication ID = 23819
S. Kawaguchi *et al.*: “Structural Properties in Incommensurately Modulated Spinel Compound CuV₂S₄” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 064603.
- [37] SPring-8 publication ID = 24029
C. Moriyoshi *et al.*: “Site-selective Calcium Substitution in BaTi₂O₅: Effect on the Crystal Structure and the Ferroelectric Phase Transition” *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 014706.
- [38] SPring-8 publication ID = 25066
A. Masuno *et al.*: “Stabilization of Metastable Ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ by Breaking Ca-site Selectivity via Crystallization from Glass” *Scientific Reports* **3** (2013) 3010.
- [39] SPring-8 publication ID = 25202
T. Matsunaga *et al.*: “Structural Transformation of Sb-based High-Speed Phase-Change Material” *Acta Crystallographica Section B* **68** (2012) 559-570.
- [40] SPring-8 publication ID = 25728
S. Maki *et al.*: “Perfectly Ordered Two-Dimensional Layer Structures Found in Some Endohedral Metallofullerenes” *Crystal Growth & Design* **13** (2013) 3632-3636.
- [41] SPring-8 publication ID = 25867
E. Magome *et al.*: “Structural Study of Heat-Treated BaTiO₃-KNbO₃ Nanocomposites with Heteroepitaxial Interface by Synchrotron Radiation Powder Diffraction” *Journal of the Ceramic Society of Japan* **121** (2013) 602-605.
- [42] SPring-8 publication ID = 25868
E. Magome *et al.*: “Crystal Structure of BaTiO₃-KNbO₃ Nanocomposite Ceramics: Relationship between Dielectric Property and Structure of Heteroepitaxial Interface” *Japanese Journal of Applied Physics* **51** (2012) 09LE05.
- [43] SPring-8 publication ID = 25870
C. Moriyoshi *et al.*: “Origin of Composition Variation of Ferroelectric Phase Transition Temperature in (Ba,Ca)TiO₃ by Synchrotron Radiation Powder Diffraction” *Japanese Journal of Applied Physics* **52** (2013) 09KF02.
- [44] SPring-8 publication ID = 25871
S. Kawamura *et al.*: “Electronic Polarization in KNbO₃ Visualized by Synchrotron Radiation Powder Diffraction” *Japanese Journal of Applied Physics* **52** (2013) 09KF04.
- [45] SPring-8 publication ID = 25873
A. Singh *et al.*: “Evidence for Diffuse Ferroelectric Phase Transition and Cooperative Tricritical Freezing of Random-Site Dipoles Due to Off-Centered Bi³⁺

- Ions in the Average Cubic Lattice of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ” *Physical Review B* **85** (2012) 064116.
- [46] SPring-8 publication ID = 25874
K. Kuroda *et al.*: “Experimental Verification of PbBi_2Te_4 as a 3D Topological Insulator” *Physical Review Letters* **108** (2012) 206803.
- [47] SPring-8 publication ID = 25876
R. S. Solanki *et al.*: “Antiferrodistortive Phase Transition in Pseudorhombohedral $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.550}\text{Ti}_{0.450})\text{O}_3$: A Combined Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction Study” *Physical Review B* **86** (2012) 174117.
- [48] SPring-8 publication ID = 25877
Y. Mishima *et al.*: “MEM Charge Density Study of Olivine LiMPO_4 and MPO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries” *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 2608-2615.
- [49] SPring-8 publication ID = 25878
M. Sera *et al.*: “Crystal Structure and Anisotropic c - f Hybridization in $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ ($T = \text{Ru}, \text{Fe}$)” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 024603.
- [50] SPring-8 publication ID = 25884
A. Singh *et al.*: “Evidence for Local Monoclinic Structure, Polarization Rotation, and Morphotropic Phase Transitions in $(1-x)\text{BiFeO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ Solid Solutions: A High-Energy Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study” *Physical Review B* **88** (2013) 024113.
- [51] SPring-8 publication ID = 25885
A. Singh *et al.*: “Visualization of Bi^{3+} Off-Centering in the Average Cubic Structure of $(\text{Ba}_{0.70}\text{Bi}_{0.30})(\text{Ti}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})\text{O}_3$ at the Electron Density Level” *Applied Physics Letters* **103** (2013) 121907.
- [52] SPring-8 publication ID = 25888
R. Sasai *et al.*: “Abnormally Large Thermal Vibration of Chloride Anions Incorporated in Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$)” *Chemistry Letters* **42** (2013) 1285-1287.
- [53] SPring-8 publication ID = 25889
R. S. Solanki *et al.*: “Evidence for a Tricritical Point Coinciding with the Triple Point in $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: A Combined Synchrotron X-ray Diffraction, Dielectric, and Landau Theory Study” *Physical Review B* **88** (2013) 184109.
- [54] SPring-8 publication ID = 26174
A. Miura *et al.*: “Bonding Preference of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Niobium-Based Rock-Salt Structures” *Inorganic Chemistry* **52** (2013) 9699-9701.
- [55] SPring-8 publication ID = 26237
S. Kawaguchi *et al.*: “Anomalous magnetization behaviour in a single crystal of vanadium spinel FeV_2O_4 ” *Journal of Physics: Condensed Matter* **25** (2013) 416005.
- [56] SPring-8 publication ID = 26241
S. Kawamura *et al.*: “SXR D Charge Density of KNbO_3 Ferroelectric Perovskite” *Ferroelectrics* **462** (2014) 1-7.
- [57] SPring-8 publication ID = 26252
K. Kifune *et al.*: “Crystal structures of X-phase in the Sb-Te binary alloy system” *Crystal Research and Technology* **48** (2013) 1011-1021.
- [58] SPring-8 publication ID = 26269
H. Sakamoto: “Studies on Syntheses and Porous Properties of Coordination Polymers Constructed by Dicarboxylate and Pyridyl Derivatives” Doctor Thesis (Kyoto University) (2010).
- [59] SPring-8 publication ID = 26270
N. Yanai: “Studies on Syntheses and Properties of TCNQ based Porous Coordination Polymers” Doctor Thesis (Kyoto University) (2011).
- [60] SPring-8 publication ID = 26271
S. Shimomura: “Controlling Polymer Properties in Coordination Nanospaces” Doctor Thesis (Kyoto University) (2011).
- [61] SPring-8 publication ID = 26272
H. Sakamoto *et al.*: “Systematic Construction of Porous Coordination Pillared-Layer Structures and Their Sorption Properties” *Chemistry Letters* **39** (2010) 218-219.
- [62] SPring-8 publication ID = 26274
R. Matsuda *et al.*: “Microporous Structures Having Phenylene Fin: Significance of Substituent Groups for Rotational Linkers in Coordination Polymers” *Microporous and Mesoporous Materials* **189** (2014) 83-90.
- [63] SPring-8 publication ID = 27632
C. Moriyoshi *et al.*: “Off-centering of a Bi Ion in Cubic Phase of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ” *Japanese Journal of Applied Physics* **53** (2014) 09PD02.

[64] SPring-8 publication ID = 27729

E. Nishibori *et al.*: “Crystal Structure of (Z)-1-(ferrocenylethynyl)-10-(phenylimino)anthracen-9(10*H*)-one from Synchrotron X-ray Powder Diffraction” *Acta Crystallographica Section E* **70** (2014) 573-576.

久保田 佳基 KUBOTA Yoshiaki

大阪府立大学大学院 理学系研究科
〒599-8531 大阪府堺市中央区学園町1-1
TEL : 072-254-9193
e-mail : kubotay@p.s.osakafu-u.ac.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (3)

放射光核共鳴散乱分光法の確立およびその物質科学研究への展開

京都大学 原子炉実験所
瀬戸 誠

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0086/BL09XU										
PU 氏名 (所属)	瀬戸 誠 (京都大学)										
研究テーマ	放射光核共鳴散乱分光法の確立およびその物質科学研究への展開										
装置整備	核共鳴吸収・散乱分光器の開発ならびに整備										
利用研究支援	当該分光器を用いた共同利用研究支援、測定スペクトル解析ソフトの充実および解析サポート										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	48	54	48	54	51	33	48	54	45	39	474
支援課題数	2	2	2	4	5	2	2	3	1	4	27

(2) PU 活動概要

(2-1) 研究目標・目的

これまでの物質科学研究では、バルク状態の平均的な特性を測定することが多かったが、現代における精密物質科学研究では特定元素や特定サイトの高精度な測定を求められることが多くなってきた。例えば、ナノ構造物や多層膜等の場合には、表面・界面等の特定部分だけの情報が重要となっており、鉄構造物の表面さび等のように自然環境下に置かれた試料の表面からの深さに依存した状態を測定することも大変重要である。また、超高圧、超高温、超低温、強磁場といった通常ではアクセスしにくいような極限環境下試料の測定も必要とされている。本 PU 課題では、元素およびサイトの特定という概念を軸にして、放射光と核共鳴励起過程双方の有する性質を利用することで、放射光核共鳴散乱法の新しい分光法としての基盤技術を確立し、これまで困難であった高エネルギー領域における核共鳴散乱・吸収測定を可能とする方法を開発すること、および原子核の励起準位が有する neV オーダーの線幅という特徴を活かした超高分解能分光法を確立することを目標とした。また、これらを用いた物質科学研究を展開していくことも目的とした。

(2-2) 実施した研究・支援の内容

1. 放射光吸収メスバウアー分光法の開発研究

メスバウアー分光法では、原子核のまわりの電子構造および磁性についての情報を、これらが原子核へ与える微細な変化を通して得ることができる。そのため、元素 (同位体) を特定しての測定が可能であるが、放射光のエネルギー選択性・高輝度特性を利用することで、微小領域、薄膜、高磁場および超高圧下での測定といった先進的なメスバウアー分光が可能となる。これまで、このような測定を実現すると期待されている放射光吸収メスバウアー分光法の開発を行ってきた^[1]。この方法では、放射性同位体線源を用いた通常のメスバウアースペクトルと似た吸収型のエネルギースペクトルが得られるため、これまでに蓄積された多くのデータや解析方法が適用可能で、これまでの時間領域測定法よりも近づきやすいものとなっている。しかしながら、限られたビームタイムの中で効率的な測定を行うためには、検出効率向上が必要とされていた。そこで本 PU 課題において新しい検出方法の開発研究を実施した。

この放射光吸収メスバウアー分光法では、散乱体試料中の共鳴励起を起こした原子核から脱励起に伴って放出される γ 線や蛍光 X 線を検出することで測定を行っているが、これに加えて内部転換過程

に伴って放出される電子は検出されていなかった。そこで、この電子の検出も行うことで効率向上を図った。そのために散乱体と検出器との間に電子を遮る窓のないクライオスタットと APD (アバランシェ・フォトダイオード) 検出器とを一体化した分光システムを構築した (図1)。このシステムを用いることで、これまでの方法に比べて5倍もの検出効率で、 ^{174}Yb メスバウアースペクトルの測定に成功した (図2)。さらにこのような検出効率向上に加え、脱励起後の散乱を検出する時間範囲を選択することで、実効線幅が自然幅の70%程度までに抑制されており、高分解能測定が可能であることを実証することもできた^[6]。これによって、これまで難しかった Yb の価数分離等を明らかにすることができるようになった。この放射光吸収メスbauer分光システムの有効性は、 ^{174}Yb だけに限定されるものではなく、他の核種においても高効率測定が可能となっている。現在、PU 課題によって開発を行った放射光吸収メスbauer分光器は、BL09XU において利用可能となっているが、世界的にも唯一の装置となっている。現在までに放射光吸収メスbauer分光器が測定されている元素を表1に示すが、これら以外にも、 ^{133}Cs 、 ^{193}Ir 、 ^{197}Au 、 ^{145}Nd 、

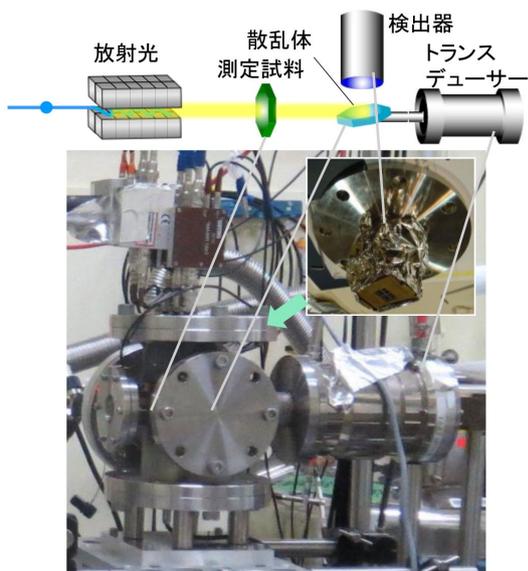


図1 電子検出放射光吸収メスbauer分光システム。測定試料を透過した放射光は散乱体で共鳴吸収された後にγ線、蛍光X線、内部転換電子を放出するが、これらは窓のないAPD検出器で検出される。散乱体は冷却された状態で速度トランスデューサーにより駆動される。

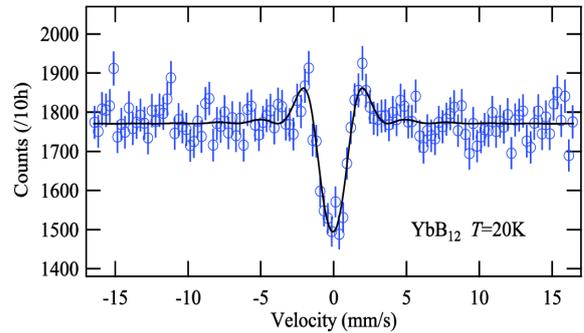


図2 ^{174}Yb メスbauer分光器。透過体と散乱体とともに YbB_{12} 。透過体と散乱体の温度はそれぞれ20 Kと26 K。○は実験データ、曲線はフィットを示す。

^{234}Np などといった様々な分野で関心を持たれている核種を始めとした放射光で励起可能なほぼ全てのメスbauer核種の測定が可能と考えられる。

この放射光吸収メスbauer分光法を用いたものとして、 ^{125}Te 放射光メスbauer分光法を用いた Fe(Te, Se)系の Te の電子状態に関する研究が実施された。試料は超伝導を示さない母物質である FeTe およびその Te サイトを Se で置換を行った超伝導体 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ を用いた。FeTe の Te サイトにおいては、Fe サイトが磁気転移を示す温度 (65 K) 付近から超微細磁場に起因すると考えられる線幅の増加が観測された。図3に10 Kでの ^{125}Te 放射光吸収メスbauer分光器を示す。また、超伝導体 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ の場合には、シングルラインスペクトルが観測され、ドーピングによって磁性が抑制されていることが確認された^[7,8,12]。この他にも、 ^{61}Ni 放射

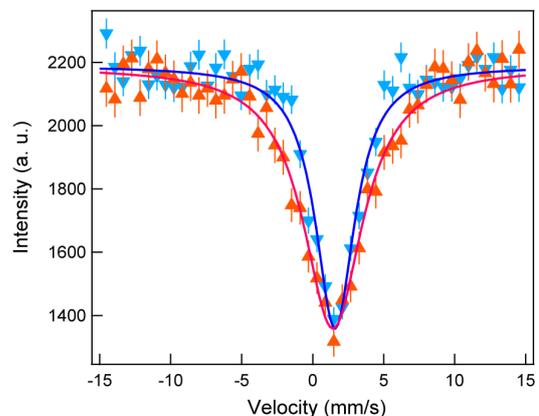


図3 ^{125}Te 放射光吸収メスbauer分光器 (青▽: $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 、赤△: FeTe、測定温度10 K)。曲線はフィットを示す。

表1 これまでに放射光吸収メスbauer分光法が測定されている元素を赤字で示す。青い背景の元素は、これまでに放射光で核共鳴励起が観測されているもので、緑の背景の元素は、これまでにメスbauer効果は観測されているが放射光による核共鳴励起が行われていない元素。

1 H																	2 He																	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																	
55 Cs	56 Ba											72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
87 Fr	88 Ra											104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo								
																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
																		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

光吸収メスbauer分光法によるナノ Ni の水素吸蔵過程についての研究が実施されている。

放射光吸収メスbauer分光法を用いた一般課題に対する研究支援としては、¹⁵¹Eu 放射光吸収メスbauer分光法を用いた Eu 水素化物についての研究が行われ、これまで希土類金属水素化物の中で Eu だけ存在していなかった3価の水素化物が高圧化において存在することが示された^[R-1]。また、この他にも EuRh₂Si₂における Eu の価数の高圧下における温度変化に関する研究が行われている。Eu のメスbauer効果測定は放射性同位体 (RI) を用いても可能であるが、高圧下での測定は極めて困難であるのに対し、放射光吸収メスbauer分光法を用いることによって短時間での測定が実現されている。また、RI 線源では困難な薄膜の測定においてもこの方法は有効であり、⁵⁷Fe 放射光吸収メスbauer分光法を用いて、通常の正のスピンの極物質とは異なって、Minority スピンの電子が電気伝導を担っていることからスピントロニクス分野で注目を集めている負のスピンの極物質 Fe₄N 多結晶薄膜の Fe の局所状態の温度依存性を調べたところ、60 K

と 12 K の間で相転移が存在することを示唆するスペクトルの変化が得られた^[R-2]。カリウム (⁴⁰K) のメスbauer効果測定は適当な RI 線源が存在しないため大変難しいが、放射光の利用によって比較的容易に可能である。⁴⁰K 放射光吸収メスbauer分光法による研究としては、いわゆる磁性元素が含まれていないにもかかわらず低温で反強磁性を示すアルミノケイ酸塩ゼオライトの一種であるソーダライト中の K についての測定が行われた。その結果、Néel 温度以下で有意な線幅の増大が見られ、反強磁性秩序状態における s 電子による hyperfine 磁場を初めて直接観測することに成功した^[R-3]。この他にも、¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer吸収分光法による重い電子系超伝導物質 YbAlB₄ の価数揺動ダイナミクスに関する研究、⁶¹Ni 放射光吸収メスbauer分光法によるリチウムイオン二次電池正極材料中の Ni イオンの充放電による挙動に関する研究、¹⁸⁹Os 放射光吸収メスbauer分光法による 5d 遷移金属フラストレーション磁性体であるパイロクロア酸化物 Cd₂Os₂O₇ における反強磁性状態スピン配列に関する研究^[R-4] などに対しての支援が実施された。

2. 核共鳴非弾性散乱法の高度化およびその応用研究

核共鳴非弾性散乱法は、物質中の特定元素に關与する振動だけを抽出して測定可能である。よって、大きな分子中の特定部分の状態や微量不純物の振動状態などのような他の方法では困難な研究が可能となる。また、赤外吸収分光法やラマン分光法においては選択則によって観測されない振動モードが存在するが、核共鳴非弾性散乱法にはそのような制限はない。本PU 課題では核共鳴非弾性散乱測定法の高度化を実施し、これを活かして未だ解明されていない生体関連物質における Fe 活性中心の構造に関して、二核非ヘム鉄酵素における高原子価鉄-オキソ中間体の分子構造とその高酸化反応メカニズムの解明^[R-5]、単核非ヘム鉄酵素ハロゲナーゼ SyrB2 (シリノマイシン生合成酵素2) における Fe (IV) = O 中間体とその活性化機構の解明^[R-6] に関する研究支援を実施した。これらの他にも鉄酵素に関する研究が実施され成果が得られている^[R-7,R-8]。

3. neV 超高分解能準弾性散乱分光器の開発

neV オーダーの超高分解能準弾性散乱測定を高効率で実施するために、角度分解型の検出器および測定回路系の開発研究を実施した。検出器としては、16 ch 多素子 APD を2組使用することで、8角度 (1角度あたり4素子使用) において同時測定を行えるようになった。さらに、ドップラー運動を行わないマルチライン方式の開発も行った。これは、これまでの準弾性散乱測定法ではシングルラインの励起準位を用いていたため eV オーダーの放射光の幅の neV 程度の領域しか利用していなかったのに対し、マルチライン準位を採用することで測定効率の向上を実現したものである。これにより、放射光を効率良く利用できる効果とドップラー運動に伴う速度誤差の減少によって、これまでよりも短時間で測定精度を向上させることが可能となった^[2,4,5,11]。

以下に、neV 超高分解能準弾性散乱分光器を用いて行った研究について紹介する。

3-1. neV 超高分解能準弾性散乱分光法による *o*-terphenyl の緩和時間に関する研究

液体中では分子は比較的自由的な拡散を行っているが、凝固点以下の温度の過冷却状態では、マイクロスケールで固体的な領域が生じていると考えられている。その証拠として液体が拡散する振る舞いの変化や、固体的な特徴を有する分子のホッピング緩

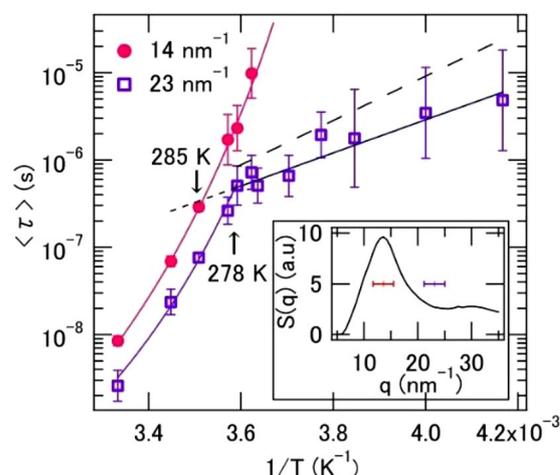


図4 平均緩和時間の温度依存性。中の四角の差し込み図は緩和時間を測定した運動量移行 q の値 14, 23 nm^{-1} の静的構造因子との対応を示す。長い破線は誘電緩和で得られた slow β 緩和時間。

和過程の出現などが知られている。このような変化は一般に 100 ns 程度の時間スケールで、原子・分子スケールの領域において起こるが、このような領域での運動を微視的に観測することには多くの制約があったため、液体がどのようにしてこれらの特徴を帯びてくるのか良く分かっていなかった。そこで、開発を行った neV 超高分解能準弾性散乱分光器を用いて典型的なガラス形成物質 *o*-terphenyl の緩和時間の温度依存性および運動量移行依存性測定を実施した。測定の結果得られた緩和時間の温度依存性を図4に示す。 $q = 14 \text{ nm}^{-1}$ では緩和時間は冷

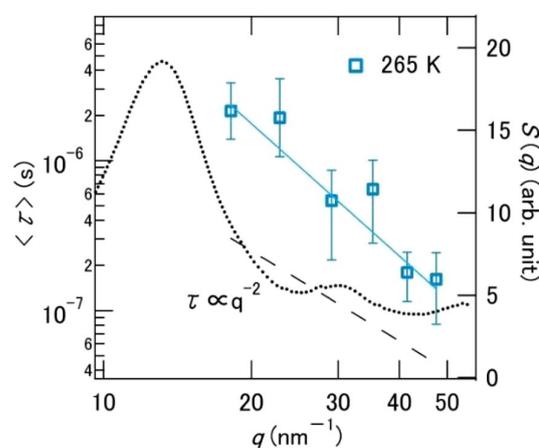


図5 265 K における平均緩和時間の q 依存性。短い破線は静的構造因子、長い破線は緩和時間が q^2 に従う場合の傾きを示す。

却に伴い発散するように変化しているが、これは拡散過程の振る舞いに一致していることから、拡散により分子間構造が緩和するという描像に一致する。一方、 $q = 23 \text{ nm}^{-1}$ では緩和時間は、高温側では発散挙動を示すが、途中で温度依存性が変わり低温側ではslow β 過程として知られるホッピング運動による緩和の振る舞いと一致した。これは、局所的な緩和のメカニズムが拡散運動からホッピング運動へと変化することを示しており、このときの温度278 Kは、固体的な領域が生じ始めるとされる温度290 Kよりも十分低いことが明らかになった。これより、ホッピング運動が生じるためには、290 Kからさらに低温で十分に固体的な領域が発達する必要があることが示された。

さらにホッピング運動の詳細な状態を調べるため265 Kでの局所的な構造の緩和時間の q 依存性を調べた。その結果を図5に示す。液体中で自由拡散が成り立っている場合、緩和時間は q に関する指数が、-2のべき乗則に従うことが分かっているが、この温度ではべき指数が、-2.9となり異常な緩和の振る舞いが明らかになった。これは、ホッピング運動が空間的に制限された局所的な緩和であることを示している。

これらのことから、液体が冷却に伴い固体的な性質を帯びてくる証拠を与えたばかりでなく、過冷却液体の分子運動の変化が段階的に起こることを明らかにすることができた^[9,10,11]。

3-2. neV 超高分解能準弾性散乱分光法による両親媒性液晶における相分離の研究

液晶分子の形成する重要な相状態の1つであるスメクティック相では、分子は運動性を有したまま層状の秩序構造を作っているが、層の中では液晶分子は比較的自由に拡散しているのに対し、層間の移動はある程度制限されている。一方、分子が会合するようにデザインされた両親媒性の液晶分子は、この分子が微視的に会合するような層秩序構造を形成する場合は、層内では自由に動くことは可能だが、層間の運動をした際には分子が隣の層内で安定な向きとは反対向きになるため、そのような運動はかなり

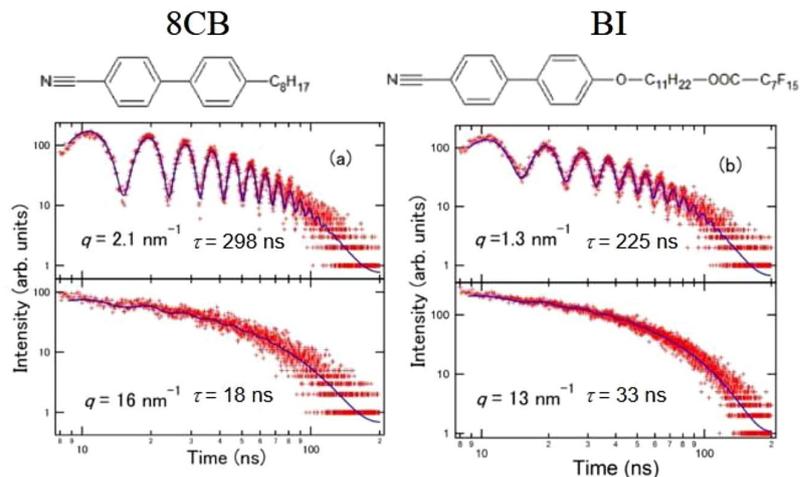


図6 (a) 8CB と (b) BI の化学構造および測定時間スペクトルと緩和時間(τ)の運動量移行依存性。それぞれ、上側は分子間構造、下側は層間構造に対応している。

起こりにくくなると考えられている。しかしながら、そのような秩序の微視的なメカニズムについては未だ解明されていない。また、層状構造の相分離等についても微視的な観点からは十分に調べられてはいない。そこで、典型的なサーモトロピック液晶である8CBと分子スケールで会合するようにデザインされた両親媒性液晶(BI)に対して、層間の構造および層内の分子間の構造に対応した運動の緩和時間の測定を行った。図6に8CBとBIの化学構造、測定スペクトルおよび得られた緩和時間を示す。緩和時間の測定結果から、8CBとBIで、層間の構造に対応した運動の緩和時間と層内の分子間の構造に対応した運動の緩和時間の比はほぼ同じオーダーであることが分かった。部分的にフッ素化した両親媒性液晶(BI)のスメクティック相においては、フッ素鎖と炭化水素鎖が相分離をしている可能性が示唆されていたが、本研究によりフッ素鎖と炭化水素鎖とが特に相分離を起こさずに層構造を形成していることが示された^[3,11]。

(2-3) まとめ

装置開発に関しては、主として放射光吸収メスバウアー分光法の開発研究およびneV準弾性散乱法の開発研究を実施し、それぞれについて、ほぼ計画どおり開発が進み、当初と比較して大幅な測定効率向上を達成した。核共鳴散乱法は、物質内における各元素(同位体)を特定した測定が可能であるが、

この特徴は必要とされる元素の測定が可能になってこそ、大いに発揮されるものであるが、本研究により放射光で励起可能な多くのメスバウアー核種において有効な分光法を確立し、物質科学研究への展開が可能となったものと考えられる。さらに、neV分解能の準弾性散乱法の開発により、既存の方法では測定することが困難であった運動量-エネルギー領域の測定が可能となった。実際に、これらの分光法を使った研究が実施され、一般共同利用研究にも利用されて成果も出始めており、今後の発展が期待される。

(2-4) 参考文献

- [R-1] T. Matsuoka, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, Y. Yoda, K. Shimizu, A. Machida and K. Aoki: *Physical Review Letters* **107** (2011) 025501.
- [R-2] K. Mibu, M. Seto, T. Mitsui, Y. Yoda, R. Masuda, S. Kitao, Y. Kobayashi, E. Suharyadi, M. Tanaka, M. Tsunoda, H. Yanagihara and E. Kita: *Hyperfine Interactions* **217** (2013) 127-135.
- [R-3] T. Nakano, N. Fukuda, M. Seto, Y. Kobayashi, R. Masuda, Y. Yoda, M. Ogura, M. Mihara and Y. Nozue: International Conference on the Application of the Mössbauer Effect (ICAME2013), Opatija, Croatia, Sept. 1-6, 2013.
- [R-4] J. Yamaura, H. Ohsumi, K. Sugimoto, S. Tsutsui, Y. Yoda, S. Takeshita, A. Tokuda, S. Kitao, M. Kurokuzu, M. Seto, I. Yamauchi, K. Ohgushi, M. Takigawa, T. Arima and Z. Hiroi: *Journal of Physics: Conference Series* **391** (2012) 012112.
- [R-5] K. Park, C. B. Bell III, L. V. Liu, D. Wang, G. Xue, Y. Kwak, S. D. Wong, K. M. Light, J. Zhao, E. E. Alp, Y. Yoda, M. Saito, Y. Kobayashi, T. Ohta, M. Seto, L. Que Jr. and E. I. Solomon: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110** (2013) 6275-6280.
- [R-6] S. D. Wong, M. Srnc, M. L. Matthews, L. V. Liu, Y. Kwak, K. Park, C. B. Bell III, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, S. Kitao, M. Seto, C. Krebs, J. M. Bollinger and E. I. Solomon: *Nature* **499** (2013) 320-323.
- [R-7] K. Park, T. Tsugawa, H. Furutachi, Y. Kwak, L. V. Liu, S. D. Wong, Y. Yoda, Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu, M. Seto, M. Suzuki and E. I. Solomon: *Angewandte Chemie International Edition* **52** (2013) 1294-1298.
- [R-8] Y. Kwak, W. Jiang, L. M. K. Dassama, K. Park, C. B. Bell III, L. V. Liu, S. D. Wong, M. Saito, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, Y. Yoda, E. E. Alp, J. Zhao, J. M. Bollinger Jr., C. Krebs and E. I. Solomon: *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013) 17573-17584.
- (3) 成果リスト (査読有り論文)
- SPring-8利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PUとして支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)
- [1] SPring-8 publication ID = 17273
M. Seto *et al.*: “Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation” *Journal of Physics: Conference Series* **217** (2010) 012002.
- [2] SPring-8 publication ID = 19586
M. Saito *et al.*: “Development of Time-Domain Interferometry for the study of glass formers” *Journal of Physics: Conference Series* **217** (2010) 012147.
- [3] SPring-8 publication ID = 21750
M. Saito *et al.*: “Small and Large Angle Quasi-Elastic Scattering Experiments by Using Nuclear Resonant Scattering on Typical and Amphiphilic Liquid Crystals” *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 023001.
- [4] SPring-8 publication ID = 21751
M. Saito *et al.*: “Time-Domain Interferometry Experiments Using Multi-Line Nuclear Absorbers” *Hyperfine Interactions* **206** (2012) 87-90.
- [5] SPring-8 publication ID = 21752
M. Saito *et al.*: “Improvement of Efficiency of Time-Domain Interferometry Method Using Two Driven Nuclear Absorbers” *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 123001.
- [6] SPring-8 publication ID = 25944
R. Masuda *et al.*: “Synchrotron radiation-based Mössbauer spectra of ¹⁷⁴Yb measured with internal conversion electrons” *Applied Physics Letters* **104** (2014) 082411.
- [7] SPring-8 publication ID = 26016
M. Kurokuzu *et al.*: “¹²⁵Te Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy of Fe₁₁Te and

FeTe_{0.5}Se_{0.5}” *Journal of the Physical Society of Japan*
83 (2014) 044708.

- [8] SPring-8 publication ID = 26184
M. Kurokuzu *et al.*: “Development of ¹²⁵Te Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy” *Hyperfine Interactions* **226** (2014) 687-691.
- [9] SPring-8 publication ID = 26235
M. Saito *et al.*: “Slow Dynamics of Supercooled Liquid Revealed by Rayleigh Scattering of Mössbauer Radiation Method in Time Domain” *Hyperfine Interactions* **226** (2014) 629-636.
- [10] SPring-8 publication ID = 26236
M. Saito *et al.*: “Slow Processes in Supercooled *o*-terphenyl: Relaxation and Decoupling” *Physical Review Letters* **109** (2012) 115705.
- [11] SPring-8 publication ID = 26256
M. Saito: “Development of Time-Domain Interferometry Method Using Nuclear Resonant Scattering and Its Applications” Doctor Thesis (Kyoto University) (2012).
- [12] SPring-8 publication ID = 26257
M. Kurokuzu: “Studies on Iron Chalcogenide by Mössbauer Spectroscopy and Nuclear Resonant Inelastic Scattering” Doctor Thesis (Kyoto University) (2014).
- [13] SPring-8 publication ID = 26259
T. Kanaya *et al.*: “Relaxation transition in glass-forming polybutadiene as revealed by nuclear resonance X-ray scattering” *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 144906.

瀬戸 誠 *SETO Makoto*

京都大学 原子炉実験所
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2-1010-1
TEL : 072-451-2445
e-mail : seto@rri.kyoto-u.ac.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (4)

超高压高温下における地球惑星深部物質の構造決定と
複合同時測定による物性研究

東京工業大学 地球生命研究所
廣瀬 敬

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0087/BL10XU										
PU 氏名 (所属)	廣瀬 敬 (東京工業大学)										
研究テーマ	超高压高温下における地球惑星深部物質の構造決定と複合同時測定による物性研究										
装置整備	レーザー加熱超高压高温回折実験に向けた装置開発										
利用研究支援	当該装置を用いた共同利用研究の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	48	54	48	54	51	33	48	54	45	39	474
支援課題数	6	8	3	6	0	0	0	0	4	3	30

(2) PU 活動概要

1) 研究内容

A. 地球中心圧力・温度の発生に向けた技術開発

地球コアの中心は、364 GPa・5000 K 程度の超高压・超高温下にある。本研究グループはレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた超高压・高温発生とその場 X 線観察に向け、技術開発を長年続けてきた。PU 開始時にはすでに 300 GPa において 2000 K までの高温実験に成功していたが、地球コアの温度は 4000 K 以上であるため、より高温の発生とその場 X 線回折 (XRD) 実験を最大の技術開発目標としていた。高集光・高安定・高出力のファイバーレーザーの導入、高压発生用のアンビル材とサンプルの間の熱的絶縁材の最適化などにより、2009B 期には、377 GPa・5700 K までの超高压・超高温下における X 線回折実験を世界に先駆け成功させた。このことは、地球内部に存在するあらゆる物質の合成と構造解析が可能になったという意味でも画期的なことである。

B. 内核 (固体金属コア) の結晶構造

上記の技術開発を成功させたのち、コア物質 (鉄

もしくは鉄合金) の結晶構造決定と相転移の研究を精力的に行った。内核の超高压・超高温下 (> 330 GPa、~5000 K) で、結晶構造解析が行われたことはこれまでなかった。以下に 2 つの主な成果を示す。

B-1. 鉄の状態図

地球中心相当の圧力温度発生に成功後、鉄についての XRD 実験を重ね、内核全域 (すなわち地球中心まで) における状態図を作成した。過去には、より低圧低温の実験や理論計算を基に、内核を構成する鉄の結晶構造についてさまざまな説があった。しかし今回の結果、内核全域にわたって、鉄は六方最密充填 (hcp) 構造をとることがわかった (図 1)。

内核には強い地震学的異方性が観測されている。これはコア中の「流れ」がもたらす、結晶の選択配向に起因する。結晶構造が決まったことにより、内核中に存在するダイナミクス (流れ) についての理解が進むことが期待される。これらの結果は、S. Tateno *et al.* (2010 *Science*) に報告した。

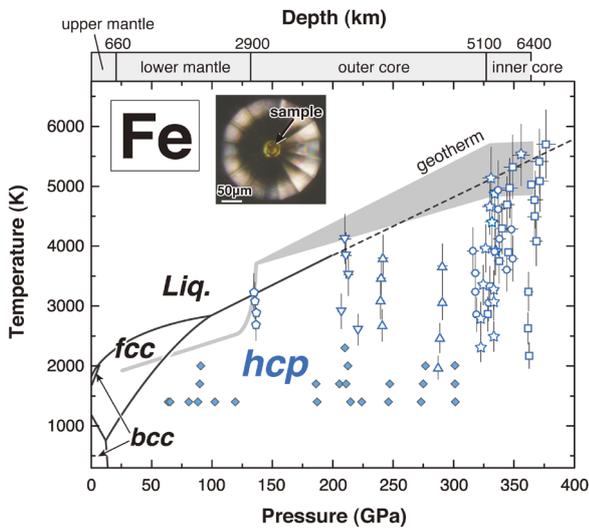


図1 Feの状態図。fcc：面心立方格子構造、bcc：体心立方格子構造、hcp：六方最密充填構造。

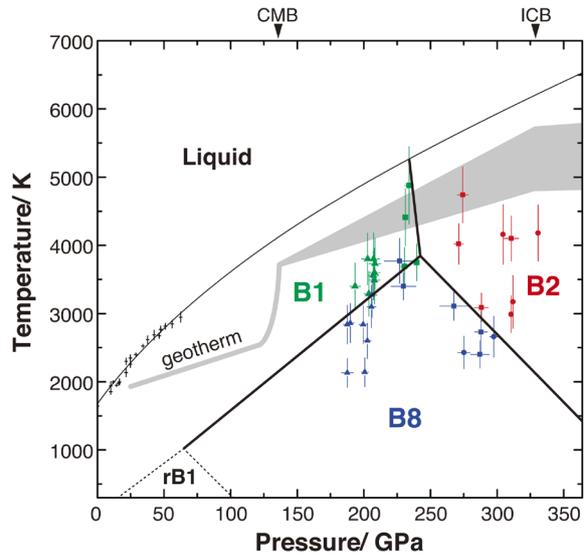


図2 FeOの状態図

B-2. FeO の状態図

純鉄の状態図を発表したのち、同様の超高压・超高温下の X 線回折実験を基にして、鉄に不純物（酸素、ニッケル、硫黄、シリコン）が入った系の状態図の研究を進めた。地球の外核（液体コア）は、鉄を主成分とし、少量のニッケルに加え（5 - 10%）、原子比にして20%程度の軽元素を含むと考えられている。なかでも酸素は、最も有力なコアの軽元素の1つと広く考えられてきた。以下にまずFeOに関する結果を報告する。

FeO は常圧下で B1 (NaCl 型) 構造をとり、高压相として rhombohedral B1 (rB1) 相と B8 (NiAs 型) 相がこれまで知られていた (図2)。今回、330 GPa・4200 K までの XRD 測定を行ったところ、B1 相が 240 GPa・4000 K (外核の中部に相当) 以上で CsCl 型 (B2) 構造相に相転移することを初めて明らかにした。相転移に伴う密度増は約 2% であり、また相境界は負の勾配を持っている (図2)。このような相転移は一般に対流を妨げる効果があることが知られている。酸素を含む液体鉄中でも、酸素近傍の局所構造は圧力とともに変化し、固体と同様の振る舞いを持つことが期待されることから、外核中で、負の圧力/温度勾配を持つ構造転移 (密度変化) が起き、対流が上下2層になる可能性がある。そこでコアの対流に関する数値シミュレーションを行ったところ、成層構造をなすことが

確認された。このことは地球磁場を形成するダイナモ作用の理解、コアの冷却スピード (熱史) にとって重大な意味を持っている。これらの結果は、H. Ozawa *et al.* (2011 *Science*) に報告した。

C. 超高压下における物性測定

C-1. FeO の構造変化、スピン転移、金属化

本 PU 課題では、超高压下における XRD と他の物性の複合測定により、相転移に伴う物性変化の研究を目的の1つとした。ここではまず、NiAs 型 (B8) 構造の FeO について報告する (図3)。過去に行われた理論計算や XES 測定により、FeO は高压下でスピン転移を起こすことが知られていたが、結晶構造の変化との関連性はわかっていなかった。そこで我々は、FeO の高压相である B8 構造相につき、BL10XU で構造 (normal B8-type or inverse B8-type: それぞれ鉄が Ni 位置と As 位置にいるもの) と体積 (high-spin or low-spin)、さらには電気伝導度の同時測定、また同サンプルについて BL12XU の発光分光測定に基づくスピン状態の測定を行った。その結果、120 GPa において、B8 構造の FeO はスピン転移を起こし、同時に結晶構造の変化 (inverse B8-type から normal B8-type へ) と金属化をも起こすことが明らかになった。これらの成果は、K. Ohta *et al.* (2010 *Phys. Rev. B*) と H. Ozawa *et al.* (2011 *Phys. Rev. B*) に報告した。

さらに常温常圧でも安定な NaCl 型 (B1) 構造

の FeO の電気伝導度の温度依存性を高圧高温下で測定したところ、結晶構造が変わらないまま、70 GPa・1900 K で絶縁体から金属へ転移することが明らかになった (図3)。これらの成果は、K. Ohta *et al.* (2012 *Phys. Rev. Lett.*) に報告した。

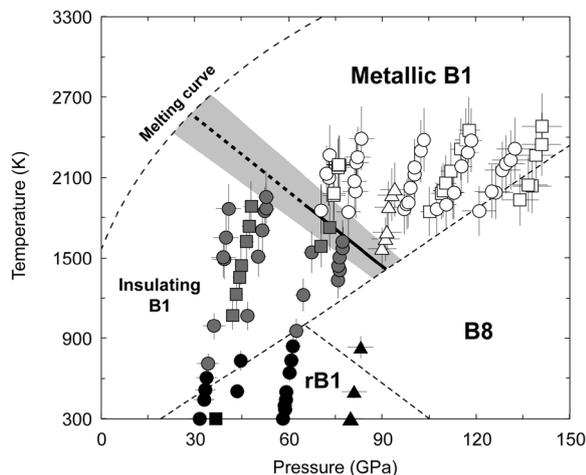


図3 FeO の結晶構造変化と金属化の結果

C-2. ブリルアン散乱測定による下部マントル鉱物の弾性波速度測定

本 PU 課題では、高圧高温下におけるブリルアン散乱測定による下部マントル鉱物の弾性波速度測定を進めた。また XRD の同時測定により、高温下での圧力の精密決定、剛性率と縦波速度の導出を可能にした。

下部マントル鉱物の弾性波 (地震波) 速度は過去に実験室で測定された例がほとんどなかった。下部マントルは主に MgSiO₃ ペロフスカイト相、MgO ペリクレス、CaSiO₃ ペロフスカイト相の3つから構成されているが、本 PU 課題では3つすべてに関して、その横波速度を高圧、さらには高圧高温で測定することに成功した。高圧高温測定については、2700 K において 91 GPa までのデータ取得に成功した。

本研究で取得した横波速度を相当する下部マントルの観測値と比較すると、MgSiO₃ ペロフスカイト相と MgO ペリクレスが、93 : 7 の比で存在している場合に、観測値を最もよく説明することがわかった。この混合物の化学組成は太陽系の平均化学組成 (Mg / Si ~ 1.0) に近い一方、上部マントルの組成と大きく異なっている (上部マントルと同じ組成であれば、70 : 30)。すなわち、地球のマントル

は 660 km を境に、上下で化学組成が異なっている可能性がある。これらの成果は、M. Murakami *et al.* (2012 *Nature*) に報告した。

C-3. 鉄のスピン転移に伴う鉄分配の変化

2つの代表的な下部マントル鉱物に含まれる鉄は、常温ではおよそ 70 GPa 付近でスピン状態が、high-spin から low-spin へと変化することが知られている。本 PU 課題では、超高温の発生が可能な BL10XU のレーザー加熱システムを用いて、マントル物質の融解実験を行った。また BL12XU にてシリケートガラスの発光分光測定を行った。その結果、液体シリケート中の鉄は、75 GPa 付近でスピン転移を起こし、液体中へ鉄が大きく濃集するようになることが明らかになった。また、①鉄の濃度は密度を大きく左右するため、75 GPa (深さ 1,800 km) を境に、マグマは周囲の固体マントルよりも重たくなること、②マントルの底で観測される地震波速度の超低速度層中では、マグマは重力的に安定であること、などがわかった。これらの成果は、R. Nomura *et al.* (2011 *Nature*) に報告した。

C-4. マントルの融解温度とコアの温度・化学組成

マントルの融解温度、特にソリダス温度 (融解が始まる温度) はマントル中の温度構造を制約する重要な物性である。加えて、マントルの底は少なくとも全地球規模では融解していないため、典型的なマントル物質 (パイロライト) のソリダス温度はコア最上部の温度に上限値を与える。今回 BL10XU における回折測定と BL47XU における X 線トモグラフィ法の組み合わせにより、パイロライトのソリダス温度を精密に決定したところ、マントルの底で 3600 K 程度と、従来の実験結果よりも 500 K 低い値を得た。さらに外核は比較的低い温度でありながら液体である必要があるため、このことは外核中の軽元素も強く制約する。すなわち本研究により、コアの温度は最上部で 3600 K 以下、最下部で 4900 K 以下、また外核には水素とシリコンが大量に含まれていると推定された。これらの成果は、R. Nomura *et al.* (2014 *Science*) に報告した。

2) ユーザー支援内容

①ユーザー開拓について

本研究グループは、代表者の競争的資金を使って BL10XU の高度化に貢献し、またすべてを一般ユー

ザーにも開放、かつ必要に応じてユーザータイム中の支援まで行うことにより、ユーザーの利用拡大に努めてきた。本PU期間中の具体的な高度化として、i) 高圧高温 DAC 実験のための新しいレーザー加熱システムの導入と、ii) 超高压下における X 線回折実験に向けた新規 X 線集光光学系の導入、の2つを行った。

上記、i) に関しては、加熱用に2本のファイバーレーザー (SPI 社製) を導入した。試料の両面加熱の際、片面ずつ独立の出力制御が可能になり、試料室内の温度不均質を減じるのに大きく貢献した。また、出力が以前と比べて2倍になったことにより、高温発生が容易になった。このレーザーの導入は、世界に先駆け地球中心の圧力温度発生を可能にした最も重要な装置の1つである。現時点で、BL10XU は世界で唯一、内核に相当する超高压・超高温下の XRD 実験が行われているビームラインである。本研究グループ以外にも東北大学・愛媛大学などのグループがほぼ同じ圧力温度範囲の実験を行っており、ユーザーの利用拡大に貢献した。

また、BL10XU では回折計として、イメージングプレートに加え、X 線 CCD カメラを日常的に使っている。これは前者に比べて読み取り速度が圧倒的に速いため、超高温下における回折データ取得のみならず試料探針などにも大変便利であり、ほぼすべてのユーザーによって使用されている。これも本PU 課題代表者の持ち込み装置である。本PU 期間中に付随する冷却水循環装置を交換するなどの措置を講じた。

上記、ii) に関して、従来 BL10XU の X 線ビーム径はおよそ6ミクロン (半値幅) もあり、競合する海外の放射光施設における同種のビームラインのビーム径が数ミクロンであるのに比べてかなり大きいというデメリットがあった。すなわち、BL10XU におけるレーザー加熱実験の最大の問題は、X 線ビーム径が比較的均質な温度分布が達成されている試料面積よりも大きい、ゆえに X 線観察領域の温度のばらつきが大き過ぎるということであった。そこで本PU 課題では、2010A-2010B 期にビームライン担当の大石氏と共同で、X 線を集光するための2段式屈折レンズの開発を行った。さらに2012B-2013B 期には、X 線集光系の新規設計と導入を行った結果、DAC 試料上の X 線ビーム径が6ミクロンから2ミクロンへと大きく改良された。これにより、より精密な相転移境界 (融点も含め) の決定

や、高温の状態方程式の構築が可能になった。さらに、試料が極微小な室温の超高压実験においても、ガスケットの影響のない、きれいな回折パターンの取得ができるようになった。これらもユーザーの利用拡大に貢献した。

②ユーザー支援について

BL10XU の全ビームタイムのうち、およそ半分がレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル (LHDAC) 実験である。本研究グループは、このレーザー加熱システムを用いた研究のユーザー支援を行っている。上記の通り、本グループは同システムの設計・導入・高度化・維持・管理にあたりと同時に、佐多永吉 (海洋研究開発機構研究員) が2010年3月末まで SPring-8 に常駐、その後は小澤春香 (海洋研究開発機構研究員) を中心に、他のグループのユーザー支援を行った。

レーザー加熱システムに関する利用者支援は、ビームタイム前のレーザー光学系の調整とユーザータイム中の直接サポートの両方を行っている。まず前者は、ユーザータイムを有効に活用するために必須の作業である。小澤は常にユーザータイム開始前にレーザー光学系の調整を完了させている。また比較的規模の大きい修理や調整は点検調整期間に行った。また、不慣れな一般ユーザーに対して行ったユーザータイム中の支援は、実験の効率化に大きな貢献を果たした。実際、レーザー加熱システムの不具合による実験の中断は起こらなかった。

また2013年には、上記の X 線のマイクロビーム化に成功し、ユーザー利用が開始された。これに伴い、2013A-2013B 期には多くのグループに対してユーザータイム中の支援を行った。

3) 測定技術開発などその他内容

本PU 課題期間中の本研究グループの測定技術開発の成果として、①地球中心を超えた超高压・超高温下における X 線回折実験の成功と、② X 線のマイクロビーム化、の2つが挙げられる。地球中心部に位置する内核 (固体コア) に相当する超高压・高温下での静的圧縮実験が行われているのは世界でも SPring-8 の BL10XU のみである。これは長年にわたる BL10XU のシステム高度化の賜物と言える。

上記のように、X 線のマイクロビーム化の効果も大きい。2010A-2010B 期と2012B-2013B 期の2回に分けて、当グループとビームライン担当者の

大石氏が共同で行った、2段式屈折レンズを使った X線集光系の開発により、DAC 試料上の X線ビーム径が半値幅にしておよそ6ミクロンから2ミクロンへと大きく改良された。このことによって、相転移境界や融点温度を高精度で決定することが可能になった。また集光度が格段に向上したことから、超高圧下にある極微小試料からも良好な X線回折パターンを取得が可能になった。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 17603
N. Sata *et al.*: “Compression of FeSi, Fe₃C, Fe_{0.95}O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth’s core” *Journal of Geophysical Research* **115** (2010) B09204.
- [2] SPring-8 publication ID = 17667
S. Tateno *et al.*: “The structure of iron in Earth’s inner core” *Science* **330** (2010) 359-361.
- [3] SPring-8 publication ID = 17793
Y. Asahara *et al.*: “Thermoelastic properties of ice VII and its high-pressure polymorphs: Implications for dynamics of cold slab subduction in the lower mantle” *Earth and Planetary Science Letters* **299** (2010) 474-482.
- [4] SPring-8 publication ID = 17905
K. Ohta *et al.*: “High-Pressure Experimental evidence for metal FeO with normal NiAs-type structure” *Physical Review B* **82** (2010) 174120.
- [5] SPring-8 publication ID = 17963
E. Sugimura *et al.*: “Simultaneous high-pressure and high-temperature volume measurements of ice VII and its thermal equation of state” *Physical Review B* **82** (2010) 134103.
- [6] SPring-8 publication ID = 19145
R. Nomura *et al.*: “Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth’s deep mantle” *Nature* **473** (2011) 199-202.
- [7] SPring-8 publication ID = 19146
S. Imada *et al.*: “Stabilities of NAL and Ca-ferrite-type phases on the join NaAlSiO₄-MgAl₂O₄ at high pressure” *Physics and Chemistry of Minerals* **38** (2011) 557-560.
- [8] SPring-8 publication ID = 19191
R. Sinmyo *et al.*: “The valence state and partitioning of iron in the Earth’s lowermost mantle” *Journal of Geophysical Research* **116** (2011) B07205.
- [9] SPring-8 publication ID = 19997
H. Ozawa *et al.*: “Spin crossover, structural change, and metallization in NiAs-type FeO at high pressure” *Physical Review B* **84** (2011) 134417.
- [10] SPring-8 publication ID = 20250
R. Nomura *et al.*: “Precise determination of postishovite phase transition boundary and implications for seismic heterogeneities in the mid-lower mantle” *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **183** (2010) 104-109.
- [11] SPring-8 publication ID = 20251
K. Hirose *et al.*: “Deformation of MnGeO₃ post-perovskite at lower mantle pressure and temperature” *Geophysical Research Letters* **37** (2010) L20302.
- [12] SPring-8 publication ID = 20385
H. Ozawa *et al.*: “Phase transition of FeO and stratification in Earth’s outer core” *Science* **334** (2011) 792-794.
- [13] SPring-8 publication ID = 20875
K. Ohta *et al.*: “Experimental and theoretical evidence for pressure-induced metallization in FeO with rocksalt-type structure” *Physical Review Letters* **108** (2012) 026403.
- [14] SPring-8 publication ID = 21440
M. Murakami *et al.*: “A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data” *Nature* **485** (2012) 90-94.
- [15] SPring-8 publication ID = 21498
T. Komabayashi *et al.*: “In-situ X-ray diffraction measurements of the *fcc-hcp* phase transition boundary of an Fe-Ni alloy in an internally heated diamond anvil cell” *Physics and Chemistry of Minerals* **39** (2012) 329-338.
- [16] SPring-8 publication ID = 21946
K. Ohta *et al.*: “Lattice thermal conductivity of MgSiO₃ perovskite and post-perovskite at the core-mantle boundary” *Earth and Planetary Science Letters* **349-350** (2012) 109-115.

- [17] SPring-8 publication ID = 22260
Y. Kudo *et al.*: “Sound velocity measurements of CaSiO₃ perovskite to 133 GPa and implications for lowermost mantle seismic anomalies” *Earth and Planetary Science Letters* **349-350** (2012) 1-7.
- [18] SPring-8 publication ID = 22754
E. Sugimura *et al.*: “Experimental evidence of superionic conduction in H₂O ice” *The Journal of Chemical Physics* **137** (2012) 194505.
- [19] SPring-8 publication ID = 23816
L. Dai *et al.*: “Sound velocities of Na_{0.4}Mg_{0.6}Al_{1.6}Si_{0.4}O₄ NAL and CF phases to 73 GPa determined by Brillouin scattering method” *Physics and Chemistry of Minerals* **40** (2013) 195-201.
- [20] SPring-8 publication ID = 23822
M. Noguchi *et al.*: “High-temperature compression experiments of CaSiO₃ perovskite to lowermost mantle conditions and its thermal equation of state” *Physics and Chemistry of Minerals* **40** (2013) 81-91.
- [21] SPring-8 publication ID = 23824
J. Kato *et al.*: “High-pressure experiments on phase transition boundaries between corundum, Rh₂O₃(II)- and CaIrO₃-type structures in Al₂O₃” *American Mineralogist* **98** (2013) 335-339.
- [22] SPring-8 publication ID = 23905
K. Hirose *et al.*: “Composition and state of the core” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **41** (2013) 657-691.
- [23] SPring-8 publication ID = 25007
H. Ozawa *et al.*: “Decomposition of Fe₃S above 250 GPa” *Geophysical Research Letters* **40** (2013) 4845-4849.
- [24] SPring-8 publication ID = 25126
C. Kato *et al.*: “NAL phase in K-rich portion of the lower mantle” *Geophysical Research Letters* **40** (2013) 5085-5088.
- [25] SPring-8 publication ID = 25740
R. Nomura *et al.*: “Low core-mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite” *Science* **343** (2014) 522-525.
- [26] SPring-8 publication ID = 26277
S. Imada *et al.*: “Compression of Na_{0.4}Mg_{0.6}Al_{1.6}Si_{0.4}O₄ NAL and Ca-ferrite-type phases” *Physics and Chemistry of Minerals* **39** (2012) 525-530.
- [27] SPring-8 publication ID = 26278
S. Tateno *et al.*: “The structure of Fe-Ni alloy in Earth’s inner core” *Geophysical Research Letters* **39** (2012) L12305.
- [28] SPring-8 publication ID = 26280
Y. Asahara *et al.*: “Acoustic velocity measurement for stishovite across the post-stishovite phase transition under deviatoric stress: implications to the seismic feature of subducting slabs in the mid-mantle” *American Mineralogist* **98** (2013) 2053-2062.
- [29] SPring-8 publication ID = 26281
K. Hirose: “Deep Earth mineralogy revealed by ultrahigh-pressure experiments” *Mineralogical Magazine* **78** (2014) 437-446.
- [30] SPring-8 publication ID = 26888
R. Nomura: “Chemical Evolution and Stratification of the Primordial Mantle and Core” Doctor Thesis (Tokyo Institute of Technology) (2014).
- [31] SPring-8 publication ID = 26894
R. Caracas *et al.*: “Identifying the spin transition in Fe²⁺-rich MgSiO₃ perovskite from X-ray diffraction and vibrational spectroscopy” *American Mineralogist* **99** (2014) 1270-1276.
- [32] SPring-8 publication ID = 27492
S. Tateno *et al.*: “Melting Experiments on Peridotite to Lowermost Mantle Conditions” *Journal of Geophysical Research* **119** (2014) 4684-4694.

廣瀬 敬 HIROSE Kei

東京工業大学 地球生命研究所
〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1
TEL : 03-5734-3528
e-mail : kei@elsi.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (5)

X 線天文学新展開のための
次世代 X 線望遠鏡システム評価技術の開発

名古屋大学 現象解析研究センター
松本 浩典
名古屋大学大学院 理学研究科
國枝 秀世

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0088/BL20B2										
PU 氏名 (所属)	國枝 秀世 (名古屋大学)										
研究テーマ	X 線天文学新展開のための次世代 X 線望遠鏡システム評価技術の開発										
装置整備	X 線天体観測装置の評価技術の高度化										
利用研究支援	当該装置を用いた利用実験の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	36	54	48	54	56	33	48	53	45	39	466
支援課題数	0	0	0	1	0	2	0	1	1	1	6

(2) PU 活動概要

2.1 ASTRO-H 硬 X 線望遠鏡 (HXT)

X 線は周波数が金属のプラズマ振動数よりも大きく、直入射ではほとんど反射されない。従って宇宙観測用 X 線望遠鏡は、反射鏡をバウムクーヘン状に並べた Wolter-I 型の斜入射光学系の形をとる (図 1)。これまでの X 線望遠鏡は、全反射の原理を使って X 線を反射しており、従って、 $E > 10$ keV の X 線に対しては臨界角が非常に小さくなり、反射効率が極端に低かった。そのため、 $E > 10$ keV の X 線を用いた宇宙の撮像観測は、未開拓の領域であった。

日本が 2015 年度に打ち上げ予定の ASTRO-H 衛星には、我々が開発・製作した硬 X 線望遠鏡 (Hard X-ray Telescope; HXT) が 2 台搭載され、1 台目を HXT1、2 台目を HXT2 と呼ぶ (図 2)。HXT1 と HXT2 は全く同じデザインであり、口径 450 mm、焦点距離 12 m、反射鏡の総ネスト数 213 である。これまでの X 線望遠鏡との最も大きな違いは、反射鏡内面に Pt と C の多層膜を採用している点である。これにより、ブラッグ反射で、 $E > 10$ keV の高エネルギー X 線でも反射出来る (図 3)。多層膜の層厚が一定の場合、入射角に対して決まったエネ

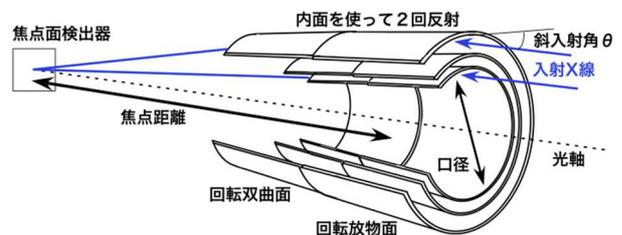


図 1 Wolter-I 型斜入射光学系



図 2 ASTRO-H 衛星搭載硬 X 線望遠鏡 (Hard X-ray Telescope; HXT)。写真は HXT1。

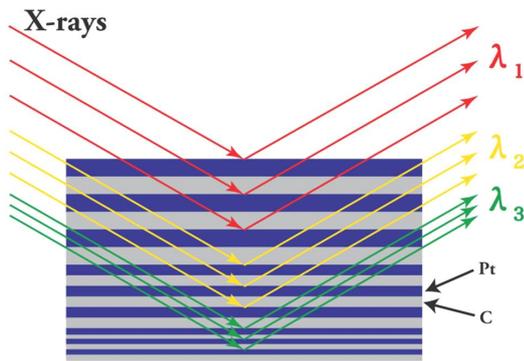


図3 多層膜によるブラッグ反射の概念図。
 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 は波長の異なるX線を表す。

ルギーのX線しか反射出来ない。そこで、深さ方向に厚さを徐々に変化させ、色々なエネルギーのX線を反射出来るようにする。これをスーパーミラーと呼ぶ。スーパーミラーの採用により、HXTは、 $E = 10 - 80 \text{ keV}$ のX線を反射集光出来るようになった。HXTの焦点面には、SiとCdTeを利用した半導体撮像検出器(Hard X-ray Imager; HXI)が設置される。HXT + HXIのシステムで、硬X線による宇宙の撮像分光観測がスタートする。例えば、ほとんどすべての銀河の中心には巨大ブラックホールが存在すると考えられているが、もし厚い星間物質で覆われていると、通常の電磁波は吸収されてしまい、観測することが出来ない。しかし透過力の強い硬X線ならば、厚い物質を貫通出来る。ASTRO-H HXTでは、このような厚い物質で覆われた未発見の巨大ブラックホールの探査が進むと期待される。

HXTを組み上げる際には光学調整を行う。またHXT組み上げ後は、有効面積、角度分解能といったHXTの基本的な性能を、ASTRO-H打ち上げ前に地上で測定しなければならない。これらには、平行度の高い、 $E = 10 - 80 \text{ keV}$ のX線ペンシルビームを使う。現実的な時間内で測定を行い、さらにシステムティックな誤差を低く抑えるには、強く安定したビームが必要である。これらの条件を満たすX線ビームラインは、世界中でもSpring-8 BL20B2しかない。そこで我々は、ASTRO-H HXTの開発のみならず、それに続く次世代

のX線望遠鏡開発も念頭に置いたX線望遠鏡性能評価システムをBL20B2に構築するべくPU課題申請を行い、採択され、2009年度より活動を行ってきた。本記事では、その活動内容の一部を報告させていただく。

2.2 研究内容

2.2.1 焦点距離12 mの光学系の特性測定システムの確立

望遠鏡特性を測定するために、BL20B2ハッチ内で、HXTと検出器をそれぞれ精密移動台に搭載し、HXTの全面を単色化したペンシルビームで走査する(図4)。具体的には、X-Y軸移動、方位角、仰角、光軸回転の5自由度を持つステージを設置し、これに口径45 cm、重量70 kgの望遠鏡を搭載し、固定X線ビームに対して操作する。焦点面検出器としてはイメージンシファイアやX線シンチレーターを使用し、望遠鏡ステージと同期して3軸に移動するステージに搭載した。それぞれの制御精度は約 $2 \mu\text{m}$ 、約1秒角である。2009年A/B期にはまずHXT試作ハウジングに反射鏡を組み込み、多層膜反射鏡の測定と望遠鏡としての特性測定法を確立した。

2.2.2 望遠鏡評価方式の確立

飛翔体に搭載した望遠鏡は、飛翔前に単色で平行度の良いX線を照射し、その集光効率、結像性能を正確に測定しておく必要がある。これにより観測された焦点面検出器で得られる情報から、天体の本来の強度分布、スペクトルを求めることが出来る。

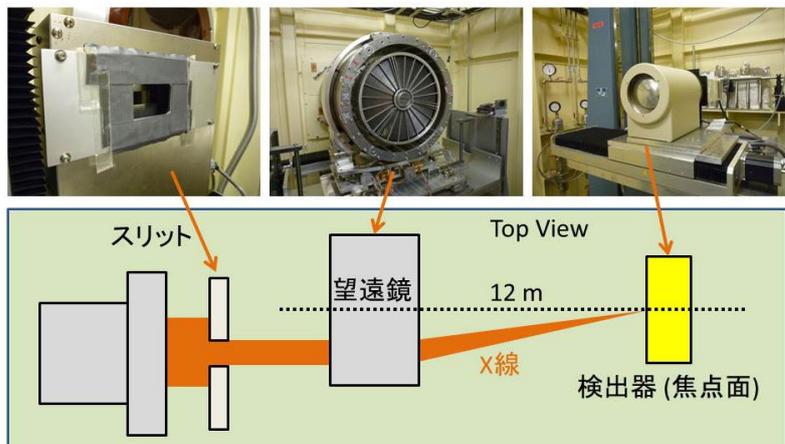


図4 BL20B2での実験セットアップの概念図

SPring-8 BL20B2は高い単色性で平行度の高く強いビームが得られ、特性測定に最適である。

我々は、これまでの衛星搭載 X 線望遠鏡、気球搭載硬 X 線望遠鏡の特性試験の経験から、以下の項目の測定が必要であると考え、SPring-8を用いた測定計画を立案した。

- ・有効面積のエネルギー依存性と入射角依存性 (視野)
- ・結像性能 (Half Power Diameter; HPD)
- ・迷光

2.2.3 望遠鏡開発アドバイザー

ASTRO-H HXT では望遠鏡開発を進めている諸外国の専門家を招聘し、望遠鏡開発、特性測定計画についてのアドバイスを受けることにした。2010年2月20～23日には7名の研究者を日本に招聘し、望遠鏡を開発している名古屋大学の実験室を見せるとともに、SPring-8に招き、測定システムを見せ、特性測定計画を説明した。その目的は、ASTRO-H HXT 計画実施へのアドバイスを受けるとともに、SPring-8に設置した宇宙観測 X 線望遠鏡性能評価システムを紹介することであった。これまでの望遠鏡較正試験は、軟 X 線に限られたり (宇宙科学研究所、ESA 試験装置)、拡散光しか出ない (MPE: Panther) などの制限があった。SPring-8に我々が構築した計測システムの優れた点を知ってもらい、将来的に硬 X 線望遠鏡較正の世界標準システムとして認知されることを目指した。この結果、このときのアドバイザーの1人である Giovanni Pareschi 博士 (イタリア、ブレラ天文台) が開発中の望遠鏡の特性測定の実験を、2010年に SPring-8で実施することとなった。

2.2.4 光学調整法の確立と改良

HXT は、0.2 mm 厚のアルミ基板の上下端を、アライメントバーに刻んだ溝にはめ込むことで反射鏡の入射角を規定し、焦点へ集光する。光学調整は結像が最も鋭くなるように、アライメントバーの位置を調整することで行う。X 線望遠鏡は反射鏡2段で X 線を反射して結像するため、2段の反射鏡の傾きを調整する必要がある。組み上げ手順としては、まず下段に反射鏡を詰めて焦点調整を行った後、上段の反射鏡を詰めて2段反射後の焦点を最適化する調整を行う。

これらの調整において、当初は一旦焦点面像を測

定し、そのずれを直すべく、望遠鏡をステージから外して、マイクロメータで測定しながらアライメントバーの位置決めを行った。収束するまでこの調整を繰り返すため、長い時間が必要であった。これを改善するため、望遠鏡鏡筒にピエゾアクチュエータを取り付け、リアルタイムで撮像と調整を実施することにし、大幅に効率化した。

2.2.5 搭載用望遠鏡の特性測定結果

BL20B2では、非常に平行度の高い X 線ビームを得ることが出来る。また、HXT の焦点距離に対応して、検出器 (イメージインテンシファイア、CCD) を望遠鏡から 12 m 離しておくことが出来る。図5のように座標軸を設定し、X 線望遠鏡を種々の位置に傾けて X 線を照射し、性能評価を行う。しかし、直径約 40 cm の HXT 全体に同時に X 線を照射することは出来ない。そこで、例えば 10 mm × 10 mm の X 線ビームを作り、図6のようにモザイク状にビームを当て、HXT の性能評価を行っている。

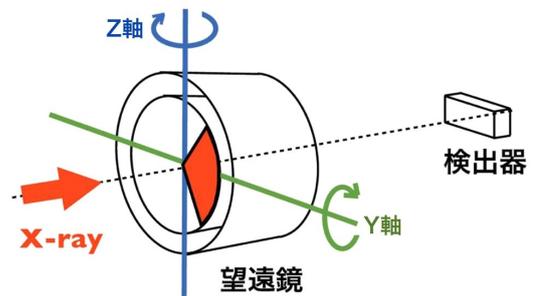


図5 性能評価実験での座標系

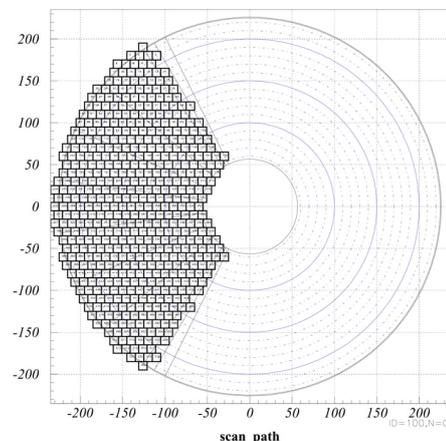


図6 HXT へのビーム照射パターンの一例。小さな四角が 10 mm × 10 mm の X 線ビームに対応。1 セグメント全体をカバー。

主な測定項目は、1. 結像性能、2. 有効面積、3. 視野 (vignetting function)、4. 迷光、である。各種目の測定エネルギーは、表1の通りである。

上記の他に、HXT2に対しては、E = 20 - 70 keV の範囲で ΔE = 1 keV 刻みで有効面積のエネルギー依存性を調査した。これは、ブラッグ反射による微細構造の有無を調査するためである。

表1 HXT性能評価の測定X線エネルギー

	測定X線エネルギー (keV)					
	20	30	40	50	60	70
結像性能	2	1, 2	1, 2	1, 2	1, 2	1, 2
有効面積	2	1, 2	1, 2	1, 2	1, 2	1, 2
視野		1		1, 2		
迷光		1, 2			2	

「1」はHXT1、「2」はHXT2を表す。

光軸決定と視野

HXTの光軸を、有効面積が最大になるX線入射方向、と定義する。光軸を決めるためには、有効面積のX線入射角依存性 (= vignetting) を調べる必

要がある。HXTの有効面積は、

$$(\text{HXT 有効面積}) = (\text{HXT 開口面積}) \times (\text{反射像 X 線カウント数}) / (\text{直接光 X 線カウント数})$$

の式で求める。まず、HXTの各セグメントに対して vignetting を求める。HXT2の第二セグメントの vignetting を図7に示す。

次に、各セグメントの vignetting を合成して、望遠鏡全体の vignetting を計算し、望遠鏡の光軸方向を決める。HXT1では30 keV と 50 keV の2つのエネルギーで vignetting を測定しているが、50 keV の vignetting の方が幅が狭い。従って光軸はHXT1、HXT2ともに50 keV の vignetting で決定した。図8にHXT2全体の vignetting を示す。望遠鏡視野を vignetting の半値幅と定義すると、HXT2の場合、50 keV のX線に対して5.6分角となった。数値シミュレーションでは5.3分角と予想されており、ほぼ同等の数値が得られた。

有効面積

光軸が決定したので、光軸に対する有効面積を求めた (図9)。HXT1、HXT2の間に大きな差は見られない。また、HXT1、HXT2ともに、要求値である30 keV で150 cm²、50 keV で55 cm²を上回っていることを確認した。測定値を理論モデルと比較すると、界面粗さ~0.41 nm、throughput ~0.75と概ね一致することがわかった。ここで throughput とは、理論モデルと実測値の比である。HXTに特有のものではなく、あすか衛星以降の多重薄板型X線

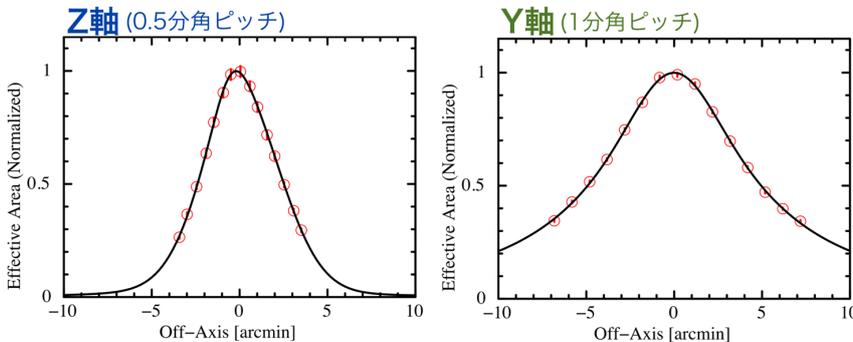


図7 HXT2の第二セグメントの vignetting

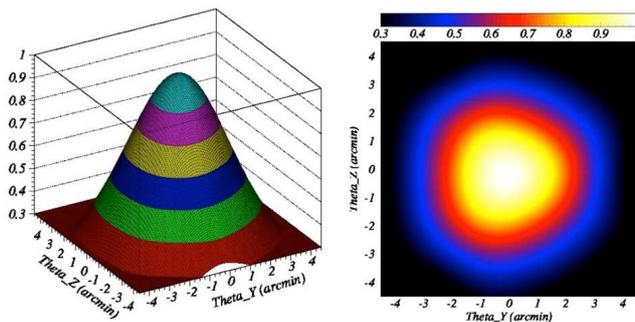


図8 50 keV のX線に対するHXT2全体の vignetting

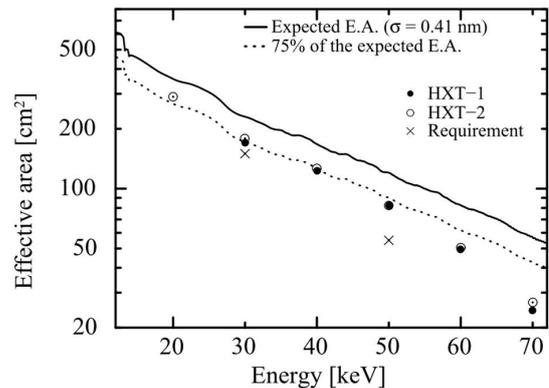


図9 HXTの光軸での有効面積

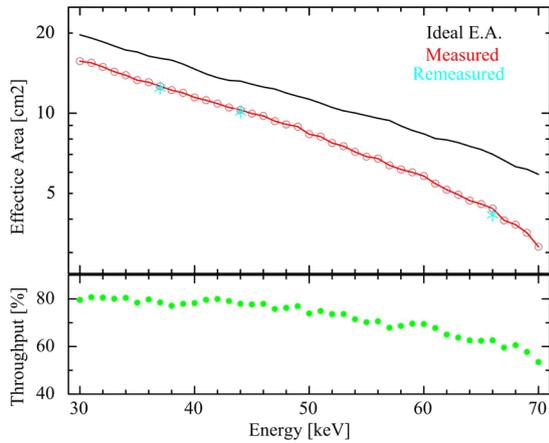


図10 HXT2の有効面積のエネルギー依存性の詳細測定。測定値を赤、理論モデル値を黒、throughputを下段に示す。再現性確認のための再測定は水色で示している。

望遠鏡で常に観測されている。その起源は不明だが、反射鏡フォイルの微妙な形状ゆがみによるケラレなどに起因すると推測している。

HXT2に関しては、 $\Delta E = 1$ keV 刻みでの、エネルギー依存性も測定した (図10)。37 keV、44 keV、66 keV では2回測定を行っており、これらから再現性は、1~5%程度と見積もられた。ブラッグ反射に起因する複雑な構造が懸念されていたが、数%以下のレベルであることが確認された。また、throughputが高エネルギーにいくにつれてなだらかに落ちていくことがわかる。throughputの起源

解明への手掛かりの一つとなるだろう。

結像性能

焦点面では、図11 (左) のような像が得られる。結像位置を中心とする半径の円を描き、その円に含まれる光子数を計測する。全光量の半分を含む円の直径を Half Power Diameter (HPD) と呼び、これを結像性能の指標とする。各エネルギーの X 線に対し、図11 (右) のような HPD が得られた。HPD の結像性能に対して HPD = 1.7 分角が要求されているので、概ね要求通りの性能が出ていることがわかる。また、エネルギーが高くなるほど結像性能が良くなっていることがわかる。これは、臨界角度の X 線エネルギー依存性に起因していると考えられる。低いエネルギーの X 線は臨界角度が大きいため、望遠鏡全面で反射されるのに対し、高いエネルギーの X 線は内側の反射鏡しか有効に反射しない。外側のフォイルは円周方向のサイズが大きく、それだけ形状もゆがみやすい。それゆえ、低エネルギー X 線に対する角度分解能は、高エネルギー X 線に対して若干悪くなる傾向にあると考えられる。

迷光

正規の2回反射以外の経路をたどって検出器に届く X 線を迷光と呼ぶ。これを防ぐため、HXT は上段にプリコリメータ (Pre-Collimator; PC) を搭載している。

PC の効果を確認するため、望遠鏡を 12 分角、20

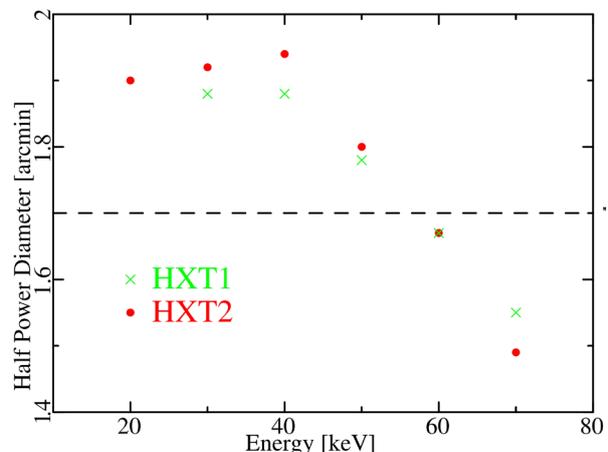
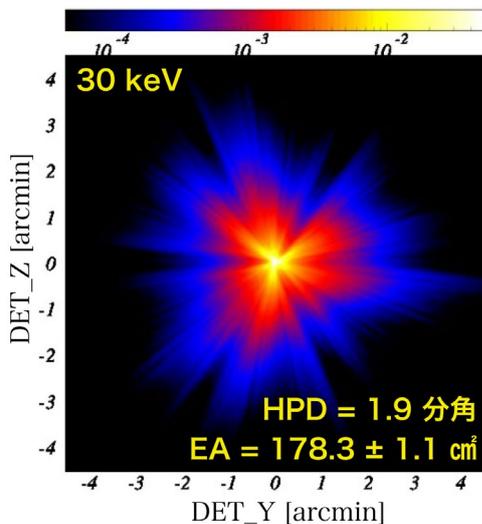


図11 (左) HXT2の30 keV X 線に対する焦点面像。(右) 各エネルギーの X 線に対する HPD。典型的な不定性は0.1 分角。1.7 分角の点線は目標値を示す。

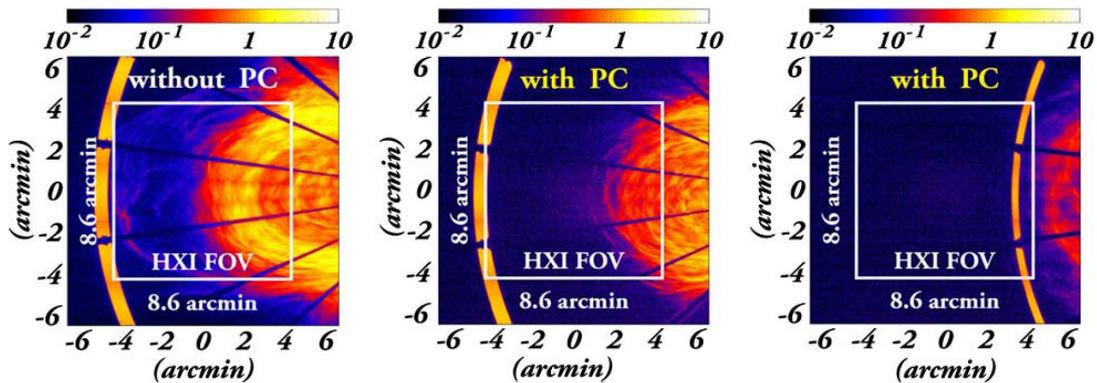


図12 E = 30 keVのX線に対するHXT1の迷光測定。(左)12分角、PCなし、(中)12分角、PCあり、(右)20分角、PCあり。白い四角は検出器(HXI)サイズ。

分角傾けてX線を照射し、検出器位置に届いてしまうX線を測定した。HXT1に30 keVのX線を照射した場合の例を図12に示す。このように、PCを搭載すると確かに迷光が減っていることが確認出来た。12分角の場合、PCを搭載すると迷光は40%減る。20分角の場合、ほぼすべての迷光を防ぐことが出来た。

2.2.6 ユーザー支援

将来のX線天文学に向けて、軽量かつ高解像度のX線望遠鏡が望まれている。そのために、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)による反射鏡基板開発が試みられている。CFRP基板なら、Wolter-I型望遠鏡の二次曲面を容易に再現出来るので、角度分解能の向上が期待出来る。この計画は平成24年度より、独立行政法人科学技術振興機構 研究成果展開事業(先端計測分析技術・機器開発プログラム)に、研究課題「CFRPを用いた超軽量精密光学素子の開発」代表 國枝秀世として採択された。このプログラムの一環として、実験責任者 粟木久光「CFRP基板を用いた軽量次世代硬X線望遠鏡の性能評価」が、2012B期、2013A期、2013B期に採択され、BL20B2によるX線照射実験を行った。我々はBL20B2のPUとして、この実験をサポートした。

ASTRO-H Soft Gamma-ray Detectorに搭載される高精細金属コリメータの性能評価には、平行度の高いX線ビームが必要である。そのために、2011年11月に我々のPUとしての実験時間の一部を使

用して、コリメータへのX線照射実験を行った。その結果、所定のX線透過率を持っていることがわかった。

2011B1010「衛星搭載用硬X線ガンマ線撮像検出器の応答測定」実験責任者 国分紀秀(宇宙科学研究所)の実験をPUとしてサポートした。これは、HXTの焦点面に置く検出器Hard X-ray Imager(HXI)にX線を照射し、性能評価する実験であり、所定の性能が出ていることを確認した。

2010B1551「Hard X-ray (< 80 keV) characterization of a high angular resolution (20 arcsec) optic prototype for the New Hard X-ray Mission」実験責任者 Daniele Spiga(ブレラ天文台)の実験を、PUとしてサポートした。我々が構築したX線望遠鏡評価システムを利用して、図4のようなセットアップでX線照射実験を行った。

2.3 まとめ

以上のように、本PU研究期間でHXTの地上較正実験はほぼ想定通り進めることが出来た。そして、HXTはほぼ想定通りの性能を持っていることがわかり、安心して先のステージへと進むことが出来る。ASTRO-Hは2015年度の打ち上げが予定されており、我々はHXTが大きな成果を生み出すことを楽しみにしている。また、国際共同研究を含む各種の共同研究への発展も行うことが出来た。これらの成果は、BL20B2担当の上杉健太郎氏、鈴木芳生氏らの多大な尽力に負うところが非常に大きい。ここに厚く御礼申し上げます。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 25795
Y. Yao: “Theoretical Analysis, Design and Fabrication of Supermirrors for Hard X-ray Telescopes” Doctor Thesis (Nagoya University) (2010).
- [2] SPring-8 publication ID = 27150
T. Miyazawa *et al.*: “Recent Results of Hard X-ray Characterization of ASTRO-H HXT at SPring-8” *Proceedings of SPIE* **8443** (2012) 84435C.
- [3] SPring-8 publication ID = 27151
H. Mori *et al.*: “The Pre-Collimator for the ASTRO-H X-ray Telescopes: Shielding from Stray Lights” *Proceedings of SPIE* **8443** (2012) 84435B.
- [4] SPring-8 publication ID = 27152
H. Awaki *et al.*: “Current Status of ASTRO-H Hard X-ray Telescopes (HXTs)” *Proceedings of SPIE* **8443** (2012) 844324.
- [5] SPring-8 publication ID = 27154
T. Miyazawa *et al.*: “The Current Status of Reflector Production and Hard X-ray Characterization for ASTRO-H/HXT” *Proceedings of SPIE* **8147** (2011) 814703.
- [6] SPring-8 publication ID = 27155
T. Miyazawa *et al.*: “Current Status of Hard X-ray Characterization of ASTRO-H HXT at SPring-8” *Proceedings of SPIE* **7732** (2010) 77323I.
- [7] SPring-8 publication ID = 27156
T. Miyazawa *et al.*: “Recent Results from Hard X-ray Telescope Characterization at SPring-8” *Proceedings of SPIE* **7437** (2009) 74371P.
- [8] SPring-8 publication ID = 28059
H. Awaki *et al.*: “The Hard X-ray Telescopes to be onboard ASTRO-H” *Applied Optics* **32** (2014) 7664-7676.

松本 浩典 MATSUMOTO Hironori

名古屋大学 現象解析研究センター
〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL : 052-788-6268
e-mail : matumoto@u.phys.nagoya-u.ac.jp

國枝 秀世 KUNIEDA Hideyo

名古屋大学大学院 理学研究科
〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL : 052-788-6268
e-mail : kunieda@u.phys.nagoya-u.ac.jp

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (6)

赤外放射光の次世代利用研究推進：高圧・低温での強相関電子構造研究および赤外近接場イメージング分光法の開発

神戸大学大学院 理学研究科
岡村 英一

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0089/BL43IR										
PU 氏名 (所属)	岡村 英一 (神戸大学)										
研究テーマ	赤外放射光の次世代利用研究推進：高圧・低温での強相関電子構造研究および赤外近接場イメージング分光法の開発										
装置整備	BL43IR の高圧赤外分光装置の整備・高度化、近接場分光装置の開発・整備										
利用研究支援	当該装置を用いた共同利用研究の支援										
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計
PU 課題実施シフト数	36	48	48	48	48	33	48	54	45	39	447
支援課題数	2	0	0	1	0	0	0	0	4	2	9

(2) PU 活動概要

(2-1) 本 PU 課題の全体構想について

放射光 (Synchrotron Radiation; SR) の利点である高輝度性を長波長の赤外領域で活用する赤外 SR 利用研究は、1990 年代以降世界各地で急速に発展し、本 PU 課題申請時では、赤外 SR 研究はもはや珍しいものではなくなっていた。すなわち回折限界で、波長程度 (中赤外で 10 μm 程度) の空間分解能での顕微赤外分光は世界各地の SR 施設で可能になっていた。そこで本 PU 課題では、赤外 SR の高輝度性が威力を発揮する応用として以下の 2 つの研究テーマ、

- ・ 高圧・低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究
- ・ 100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域を併せ持つ「赤外近接場イメージング分光」の開発

を選び、5 年間というまとまった期間にわたって集中的に研究を行い、SPring-8 における赤外 SR 利用研究を大きく発展させることを目標とした。以下に 2 つの研究テーマの構想、課題開始時の状況や具体的技術目

標などをより詳しく述べる。なお本研究課題のうち実験技術開発については、(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI) の BL43IR 担当スタッフである池本夕佳氏、森脇太郎氏と共同研究として行った。

(2-2) 研究構想：高圧・低温での赤外分光による強相関物質の電子構造研究

高圧力の印加は、原子間距離やイオン半径を等方的に縮めることで、様々な物性を連続的に制御できる。特に強相関電子系では圧力が劇的な物性変化を誘起する機会が多いため、その起源が強い関心を集めている。物性の起源となるフェルミ準位近傍の電子構造 (バンド構造、状態密度) をエネルギーの関数として調べるためには、赤外分光、光電子やトンネル分光などの手法が必要である。しかし光電子、トンネル分光は高圧実験が技術的に困難である。赤外分光についても高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセル (DAC) では 0.1 mm 程度の微小試料しか使えないため、従来の低輝度な赤外光源 (黒体放射光源) による実験は容易でなかった。本研究では SPring-8 の高輝度赤外 SR による分光実験を行い、強相関 f 電子系や d 電子系が高圧・低温で示す興味深い電子状態を明らか

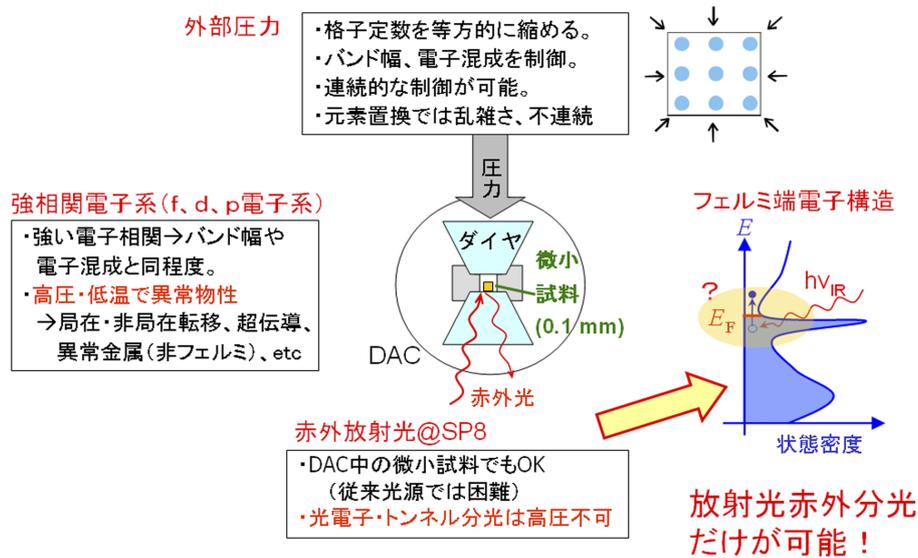


図1 高圧・低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究の概要

にすることを旨とした。図1に以上の概念図を示す。

<当初の具体的技術目標>

課題開始当初、既に BL43IR の顕微赤外分光装置と DAC を用いて高圧赤外分光を行っていたが、室温での測定が中心であり、低温測定はまだ本格的に行っていなかった。また DAC での反射率 $[R(\omega)]$ 測定は、通常と異なり、試料とダイヤモンドの境界面で行われるため、従来のフィッティングや Kramers-Kronig 変換などのデータ解析法はそのまま使えない。そこで以下を具体的技術目標とした。

- (i) DAC を用いて試料に高圧を印加した状態で、かつ液体ヘリウム温度に至る低温において、金属的な強相関 f 電子系や d 電子系物質の $R(\omega)$ を数% かそれ以上の精度で測定する測定技術の確立。
- (ii) DAC で測定した $R(\omega)$ から $\epsilon(\omega)$ や $\sigma(\omega)$ を導出するためのデータ解析手法の開発。
- (iii) 以上により、様々な強相関 f 電子系、d 電子系の高圧赤外分光実験を系統的に行う。

(2-3) 研究構想：赤外近接場イメージング分光法の開発

顕微フーリエ変換赤外分光法 (顕微 FT-IR) は広い振動数範囲にわたる分子の指紋振動数を同時測定することができ、かつ空間分解でマッピング測定ができるため、特に有機デバイスの強力な分析法として、基礎科学・産業界で広く普及している。しかしその空

間分解能は波動光学の回折限界により波長程度の約 10 ミクロンに限られていた。一方、近年急速に発展した近接場光学 (NSOM) 技術を用いれば回折限界を超える空間分解能が可能だが、NSOM 信号は微弱なため、強力だが単色のレーザー光源が必要になり、FT-IR のような広いスペクトル領域が得られない問題があった。本研究では以上の問題を解決するため、高輝度な赤外 SR と散乱型 NSOM および FT-IR を用いることで、回折限界を超えて従来より 2 桁高い 100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域の両方を兼ね備えた「赤外近接場イメージング分光法」の開発を目指した。当初の研究構想図を図2に示す。

<当初の具体的技術目標>

- (i) プロブ先端からの散乱光は弱く、しかも有機物の指紋領域 (中赤外領域) では、FT-IR のビームスプリッターが可視光を通さないため、赤外光が目に見えない。この条件で散乱光を検出器で検出するための、光学系調整手法の模索と確立。
- (ii) 検出した散乱光のほとんどは単純な散乱光であり、近接場光は微弱である。ロックインアンプを用いた変調分光により、近接場光成分を抽出する手法を確立する。

なお、この近接場分光テーマは JASRI との共同研究に加えて、大阪大学理学研究科の石川迪雄、中嶋悟 両氏とも共同研究を行った。

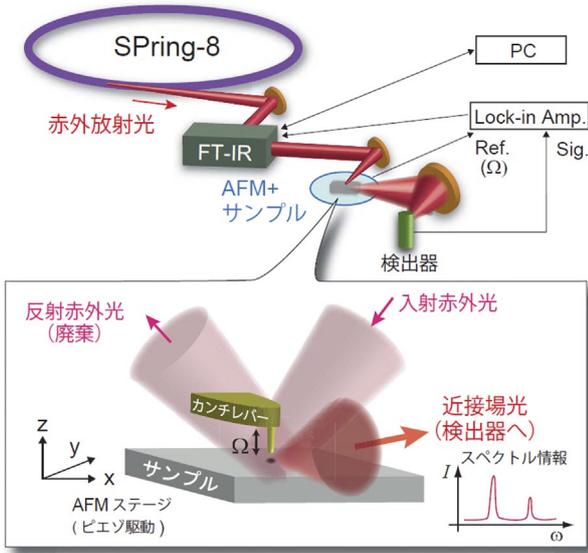


図2 赤外近接場分光実験の構想概念図。AFMは原子間力顕微鏡の略。AFMのプローブを振動数 Ω で振動させて散乱光をロックイン検出し、 Ω と同期した近接場信号と単純な散乱光を区別する。

(2-4) 実施した研究・支援の内容

(2-4-1) 高圧・低温での赤外分光による、強相関物質の電子構造研究

<高圧・低温での反射スペクトル $R(\omega)$ の測定精度向上>

図3(a)に概要を示すBL43IRの長作動距離顕微鏡で、試料位置に図3(b)のようにDACと液体Heフ

ロー型クライオスタットを挿入した。またこの顕微鏡は圧力モニタのためのルビー蛍光測定光学系も内蔵しており、「その場」でルビー蛍光測定を行える。またクライオスタットはモーター駆動のXYZステージに載っており、試料位置を微調整できる。本研究の対象物質はほとんどが金属的物質で、透過測定が困難なため、図4のように試料をダイヤモンド面に密着させ、反射率 $R(\omega)$ を測定した。

以上の配置で、当初測定対象とした CeRhIn_5 、 CeCoIn_5 の両物質に対して低温で $R(\omega)$ を実際に測定した。ところが温度や圧力を変えると、 $R(\omega)$ の温度変化は小さいはずなのに $R(\omega)$ が大きく変化してしまう。スペクトルの再現性も悪い。PU課題の1年目から2年目にかけては、どうすれば上手く測定できるか、試行錯誤を繰り返し、様々な方法を試した。その結果、かなり再現性良く、また数%程度の精度で $R(\omega)$ を測定できるようになった。最も効果のあった改善点は、圧力や温度を変える際に「試料の高さ (Z) を一定に保つ」という、言わば当たり前のことであったが、これが難しかった。クライオスタットは温度を変化させると当然クライオスタットの軸 (X) に沿って伸縮するが、この時 Z も同時にかなり動いてしまう。クライオスタットの窓とダイヤモンドを通して観察する試料像は不明瞭で、試料像のピントだけを頼りに試料高さを一定に保つのは難しい。結局、試料上に見えるSRビームのスポット形状をモニタ上にマーカーペンでスケッチしておき、それが同じ形状になるように毎回 Z を調整する

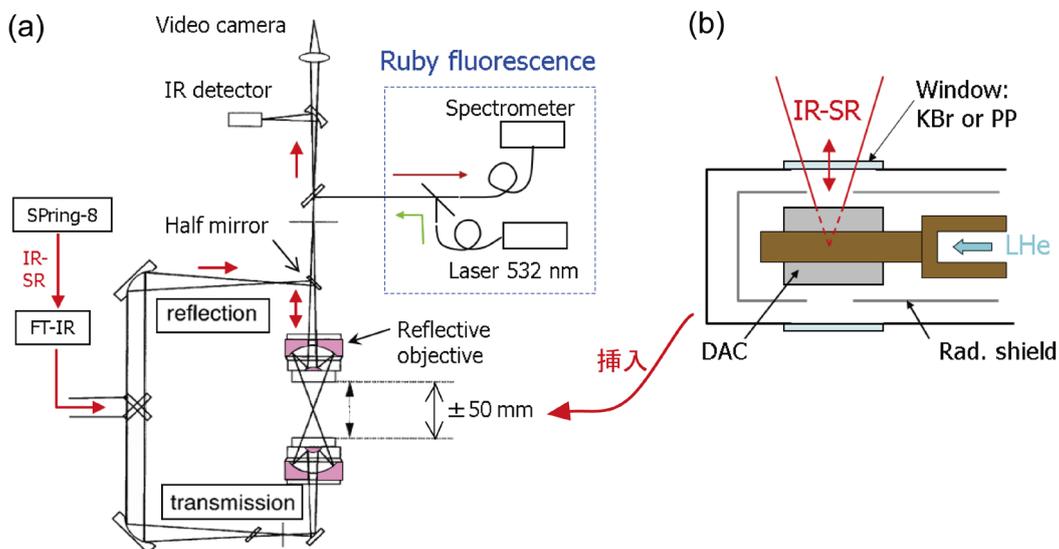


図3 (a) BL43IRの赤外顕微鏡の概念図、および、(b) クライオスタットの拡大図。

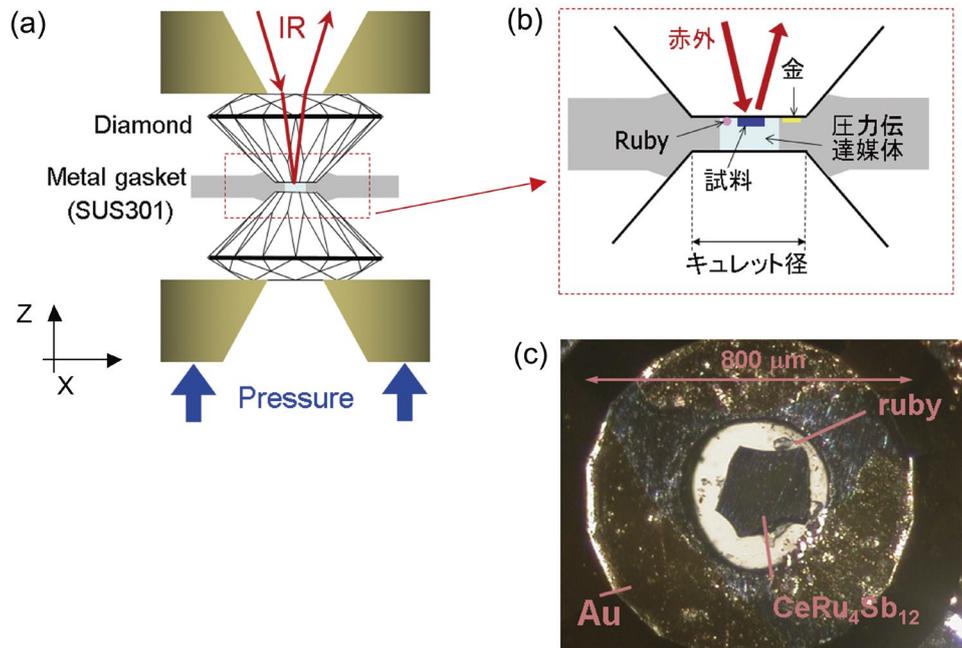


図4 DACを用いた $R(\omega)$ 測定概念図。(a)全体図。(b)試料部分の拡大図。(c)実際に試料を取り付けて、上方から顕微鏡で撮影した写真。なおキュレット面とガスケットに挟んだ金 (Au) フィルムは、 $R(\omega)$ 測定の際の反射標準として用いる。

ことで、試料の高さを保つ方法に行き着いた。これでPU課題2年目からはデータの再現性および $R(\omega)$ 測定精度が向上し、金属物質でも温度変化を数%程度以上の精度で測定できるようになった。

< DACで測定した $R(\omega)$ のデータ解析手法について >

DACでの反射スペクトル測定では、通常の空气中や真空中での実験と異なり、 $R(\omega)$ が試料とダイヤモンドの境界面で測定されるため、データ解析には注意が必要である。試料面と透明媒質の間での $R(\omega)$ は以下のように表される。

$$R(\omega) = \left| \frac{n_0 - \hat{n}(\omega)}{n_0 + \hat{n}(\omega)} \right|^2 = \frac{(n_0 - n_1)^2 + n_2^2}{(n_0 + n_1)^2 + n_2^2} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{n}(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$ は試料の複素屈折率、 n_0 (実数) は媒質の屈折率である。この式より同じ試料を測定しても、 $n_0 = 1$ である真空の場合と、 $n_0 = 2.4$ であるダイヤモンドの場合で、 $R(\omega)$ が顕著に異なる場合があることがわかる。また $R(\omega)$ から複素誘電関数 $\epsilon(\omega)$ や光学伝導度 $\sigma(\omega)$ などの光学関数を導出する際によく用いられるKramers-Kronig (KK) 関係式について、ダイヤモンドのような媒質との境界で測定された場合は従来の式と異なってくることも知られていた。そこで本研究では、ダイヤモンドの影響を考慮し

た $R(\omega)$ の解析法として、以下の2つを用いた。

- ダイヤの屈折率を考慮したDrude-Lorentz (DL) フィッティング。自由電子に対するDrudeモデルや束縛電子に対するLorentzモデルを使って、(1)式でダイヤモンドの屈折率 $n_0 = 2.4$ を用いて $R(\omega)$ を計算し、測定された $R(\omega)$ データをフィッティングして光学関数を求めた。
- 修正KK解析。本PU課題において、ダイヤモンドに対して測定された反射スペクトル $R_D(\omega)$ にも用いることができる「修正KK解析法」を考案した。この方法は、ダイヤモンドに対して測定された $R_D(\omega)$ から従来の(本来 $R_D(\omega)$ には使えない)KK関係式で求めた $\sigma(\omega)$ が、真空中で測定された $R_0(\omega)$ から求めた正しい $\sigma(\omega)$ に一致するように、 $R_D(\omega)$ にある修正を施す、近似的方法である。金属や絶縁体など様々な物質のデータで本手法を試したが、1 eVよりも低エネルギー領域では正しい結果が得られた。本研究で対象とする強相関電子系では、 $R(\omega)$ の温度変化、圧力変化はほぼ1 eV以下の領域に限られており、本手法は有効である。この修正KK解析手法については、研究成果の論文4に詳しく報告している。

＜以上の実験方法、解析手法で得られた結果＞

以上の実験手法を用いて、様々な物質の高圧・低温における赤外分光実験を行った。すなわち、圧力下で半導体へクロスオーバーする $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 、圧力誘起超伝導体 CeRhIn_5 、高圧下で $T_c = 34 \text{ K}$ の超伝導を示す SrFe_2As_2 、常圧での金属絶縁体転移が高圧で消失する $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 、加圧により低温で金属→絶縁体→金属というリエントラント挙動を示す Pr 化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 、高圧で磁気秩序する重い電子系 YbNi_3Ga_9 、エキシトニック絶縁体である可能性が指摘される Ta_2NiSe_5 などについて、高圧・低温での赤外分光を行い、その電子状態を考察した。ここでは例として、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の結果を簡単に紹介する。

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は充填スクッテルダイト構造を持つ物質で、常圧・室温では金属だが、60 K 以下で絶縁体に転移する。相転移の機構は、f 電子の結晶場状態と cf 混成が深く関わる、非従来型の電荷密度波 (CDW) 形成による。電気抵抗の測定結果より、この絶縁体状態は高圧下で抑制されることが報告されていた。そこで常圧から 14 GPa の圧力範囲、室温から 9 K の温度範囲で、 $R(\omega)$ の測定を行った。図 5 に示すように、常圧では 60 K での金属絶縁体転移に対応して、低温で $\sigma(\omega)$ にギャップが成長している。しかし、8 GPa では 9 K でもギャップは完全に開かず、部分的なギャップとなっている。さらに高圧の 14 GPa では、60 K → 30 K でギャップ成長の兆候が見えるが、その後、9 K では Drude 的な成分が表れて、明確に金属化していることがわかる。14 GPa かつ 9 K という極限的環境で光学伝導度を測定したこの結果は、*Phys. Rev. B* (2012) で報告した。

(2-4-2) 赤外近接場イメージング分光法の開発
 ＜課題初期の結果＞

まず、図 2 の概念図とおり、BL43IR の FT-IR からの赤外 SR を AFM 先端に照射し、信号を測定することから始めた。非常に強い単純散乱光から近接場光を抽出するため、AFM のプローブを、 $\Omega = 32 \text{ kHz}$ で振動させ信号をロックイン検出した。ここで検出した信号が近接場光であるかの判断基準として、以下 2 点をチェックした。

- ・ アプローチカーブ、すなわち試料とプローブ先端の距離に対する信号強度の依存性。近接場信号の場合アプローチカーブは、試料・プローブ間距離が我々のプローブ先端直径 (100 nm) 程度の距離で急激に変化するはずである。

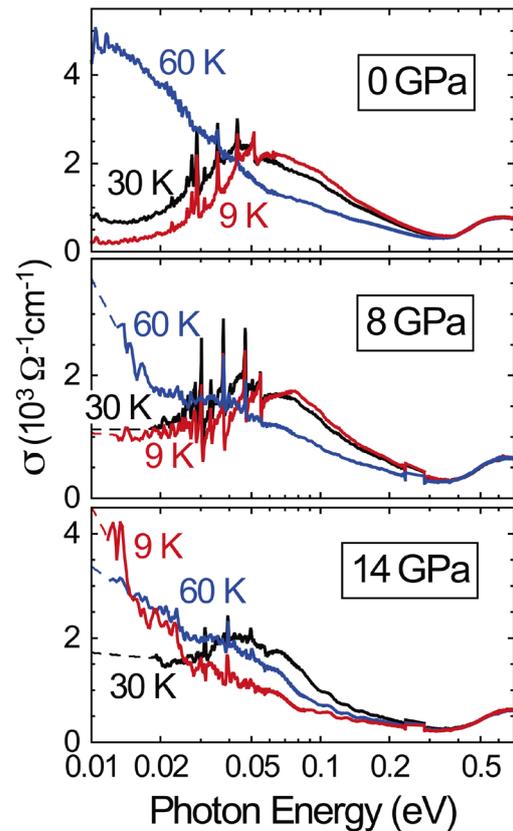


図 5 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の高圧における $\sigma(\omega)$ 。圧力増加により、低温でのエネルギーギャップが抑制されていく様子が、明確に捉えられている。

- ・ エッジスキャン、すなわち絶縁体基板上に形成した金属膜のエッジに垂直に 1 次元スキャンしながら信号を記録する。近接場信号であればエッジにおいて、プローブ先端径程度の空間スケールで、信号が急激に変化するはずである。

アプローチカーブとエッジスキャンのいずれも、信号が単純散乱光であれば、波長 (10 μm) 程度の空間スケールでゆっくり信号が変化するはずである。測定を行った結果を図 6 に示す。

ここで検出に用いたのは、ロックインアンプの高調波 2 Ω 成分である。基本波 1 Ω の場合は、変化がずっと緩やかであり、単純散乱光がほとんどであることがわかった。これは、プローブの先端以外から散乱される光も、プローブ全体が振動するために Ω で変調を受けるからである。一方近接場光は試料・プローブ間距離に対する依存性が非常に非線型なため、2 Ω で近接場成分がよく分離できたと考えられる。しかし図 6(a) から明らかなように、スペクトル

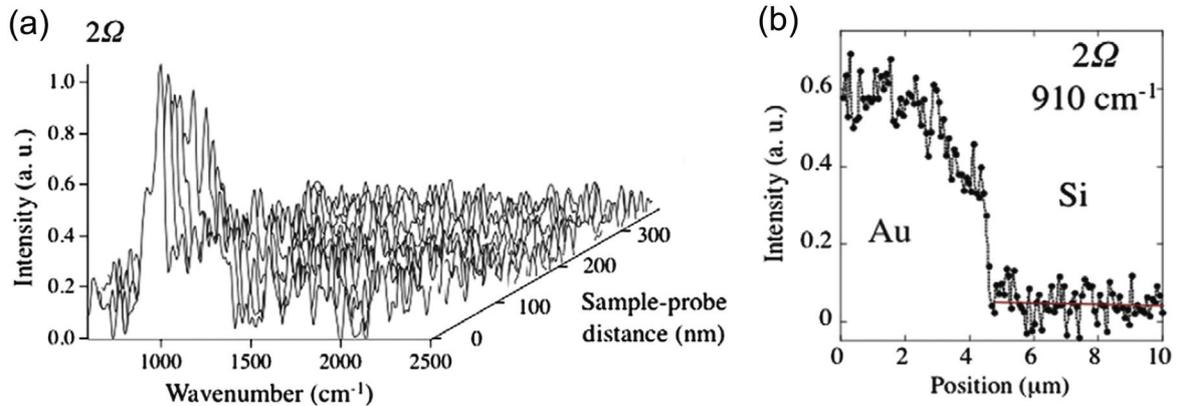


図6 金ミラーに対する (a) アプローチカーブ、および (b) エッジスキャン。検出したのは Ω の2倍波成分である。(a)、(b) いずれも、プローブ先端直径である100 nm程度で強度が急激に変化しており、近接場信号が検出できていることがわかる。Opt. Commun. (2012) より。

にはノイズが非常に多く、実用的な測定を行うにはS/N比は大きく不足している。

<非対称 FT-IR への変更>

以上の結果より、BL43IRの装置の抜本的な改良が必要と思われた。ちょうどこの頃ドイツのNeaspec社が、赤外レーザーを光源に用いたテーブルトップ型の赤外近接場装置を強力にマーケティングし始めており、我々の知るところとなった。この装置ではこの分野のパイオニアであるFritz Keilmannのデザインである「非対称 FT-IR」を採用していた。この配置では、FT-IRのマイケルソン干渉計の内側にAFMのプローブを入れ、先端から散乱された近接場光と、鏡から反射された参照光を干渉させてインターフェログラムを得る。この手法の利点は大きく2つある。すなわち、

- (a) 参照光と近接場光を干渉させることにより、従来の方法（我々が初期に用いた、FT-IRの外側にAFMをおく方法）に比べて、2桁程度の信号増強が見込まれた。
- (b) 散乱光の強度だけでなく位相シフトも測定でき、誘電関数などの光学関数が求まる。

そこでBL43IRの近接場分光装置にも、この非対称 FT-IR 配置を採用することにした。FT-IRは光学ベンチの上に、光学部品を並べて自作した。FT-IRの可動鏡はNeaspec社の製品で使われているのと同じメーカーのピエゾステージを用いた。ロックインアンプから得られた2倍波成分でアプローチカー

ブを測定したところ、プローブ先端径である100 nm程度で消える信号が得られることから、近接場成分を検出できていることがわかった。これをフーリエ変換して得られたスペクトルは、以前の対称 FT-IR のデータと比べて数倍のS/N比の改善が得られている（未出版データ）。しかし現状では、実用的分光法とするにはまだS/N比が大きく不足しており、大幅な改善が必要である。

<近接場スペクトルのS/N比が改善しない原因について>

非対称 FT-IR 配置でもS/N比が大きく改善しない原因について、以下2点を考えている。

- ・ビームの振動：2012年後半から2013年にかけて、実験ステーションでSRビームが顕著に振動する現象が頻繁に見られた。肉眼でもわかるぐらいビームスポットが揺れており、光学チョッパーを前に立てて観察したところ、約29 Hzで振動していることがわかった。JASRIスタッフのその後の調査により、この揺れはフロントエンド冷却水の振動に起因しており、さらに、ビーム輸送系に接続されたイオンポンプの固定が不十分なために、振幅が増大していることがわかった。イオンポンプを固定するなどの対策を行った結果、顕著なビーム振動は低減した。しかし従来のビーム振動は残っている。
- ・FT-IRの干渉効率の不足：2012年頃より、米国Advanced Light Source (ALS)でも赤外近接場分光の実験が開始された。ALSでは我々と同

様、非対称 FT-IR 方式の装置を用いたが、我々と異なり市販の FT-IR の可動鏡と制御ソフトを用いて、非対称 FT-IR を構築した。その結果、高い S/N 比で、ブロードバンドな近接場スペクトルを得ることに成功している。市販の FT-IR の可動鏡は非常に安定でビームスプリッターの干渉効率も高く、また FT-IR 附属ソフトがそのまま使えるためデータのフーリエ解析も精度が高い。このことより推測すると、我々の装置では可動鏡の駆動精度が低く、これが S/N 比を下げているのであろう。

今後は以上の問題を改善して S/N 比を向上させる必要がある。ビーム振動を完全になくすのは不可能であるため、ビーム強度をモニタして active feedback をかけるビームスタビライザーを導入するしかないと考え、2013 年度に購入を済ませている。また FT-IR の性能向上について、将来的には ALS 同様に市販の FT-IR を改造して装置に組み込みたい。今後は、ビームスタビライザーで光強度を安定させること、そして干渉計の干渉効率を向上させること、そして中赤外レーザー (CO₂ レーザー) を副光源として組み込み、SR のビームタイム以外の時間に NSOM 装置自身の調整を十分行うことなどにより、実用的な分光法へ近づけていきたいと考えている。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 18624
Y. Ikemoto *et al.*: “Near-Field Spectroscopy with Infrared Synchrotron Radiation Source” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **9** (2011) 63-66.
- [2] SPring-8 publication ID = 19551
H. Okamura *et al.*: “Optical Conductivity and Electronic Structure of CeRu₄Sb₁₂ under High Pressure” *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 084718.
- [3] SPring-8 publication ID = 19552
H. Okamura *et al.*: “Suppression of Metal-Insulator Transition in PrRu₄P₁₂ under High Pressure Studied by Infrared Spectroscopy” *Journal of the Physical*

Society of Japan **80** (2011) SA092.

- [4] SPring-8 publication ID = 21568
H. Okamura: “A Simple Method for the Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Spectra Measured with Diamond Anvil Cell” *Journal of Physics: Conference Series* **359** (2012) 012013.
- [5] SPring-8 publication ID = 21578
H. Okamura *et al.*: “Pressure suppression of unconventional charge-density-wave state in PrRu₄P₁₂ studied by optical conductivity” *Physical Review B* **85** (2012) 205116.
- [6] SPring-8 publication ID = 21656
Y. Ikemoto *et al.*: “Development of scattering near-field optical microspectroscopy apparatus using an infrared synchrotron radiation source” *Optics Communications* **285** (2012) 2212-2217.
- [7] SPring-8 publication ID = 23656
S. Kimura and H. Okamura: “Infrared and Terahertz Spectroscopy of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 021004.
- [8] SPring-8 publication ID = 24485
H. Okamura *et al.*: “Pressure Suppression of Spin-Density-Wave Gap in the Optical Conductivity of SrFe₂As₂” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 074720.

岡村 英一 OKAMURA Hidekazu

神戸大学大学院 理学研究科
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
TEL : 078-803-5650
e-mail : okamura@kobe-u.ac.jp

The 8th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSSRR) Cheiron School 2014

東京大学 物性研究所
原田 慈久

1. AOFSSRR と Cheiron School の歩み

日本は、PF、UVSOR、HiSOR、SPRING-8、ニューズバル、立命館大学SRセンター、佐賀シンクロトロン、あいちシンクロトロンなど、極めて多くの放射光施設と1万数千人規模の放射光ユーザーを抱え、放射光大国と呼ばれている。日本において放射光は、基礎科学から先端物質開発等の応用まで幅広く科学コミュニティに浸透し必要不可欠な存在となっている。一方、アジア・オセアニア地域では、オーストラリアのAustralian Synchrotron、台湾のTLS/TPS、韓国のPLS、中国のSSRF/BSRF/NSRL、タイのSIAM、シンガポールのSSLS、インドのINDUS I, II と各国の放射光施設の整備が進んでおり、2014年大晦日には台湾の次世代リングTPSでfirst lightが捉えられたという知らせも届いた。アジア・オセアニアにおいても放射光は必要不可欠なツールとして認識され、欧米諸国の放射光施設がそうであったように、国家間の垣根を越えてユーザーが行き来する時代が到来しつつある。

この状況下、日本はアジア・オセアニア地域において放射光科学のリーダーシップを執る使命を負っている。そこで、日本放射光学会が中心となって各国に呼びかけ、2006年にAsia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research(以下、AOFSSRR)が結成された。その活動目的はアジア・オセアニア地域における放射光の研究連携と若手人材育成であり、主たる活動はワークショップと放射光スクールの開催である。ワークショップではアジア・オセアニア地域の放射光科学の現状と将来について情報交換を行い、施設を持たない地域との研究協力について話し合い、毎回アジア・オセアニア地域の放射光科学の推進を後押しする内容の“コミュニケ”を採択している。放射光スクールはアジア・オセアニア地域の若手研究者や技術者を集めて、放射光の座学から実地演習まで、全てのことを学べる場となっている。アジア・オセアニア地域において

将来の放射光科学を支え、開拓してゆく人材を育成するというイメージは、ギリシャ神話に出てくる半人半馬の怪物であるケンタウロス族の賢者であるケイロン(Cheiron)に通じる。ケイロンは、ヘラクレスには武術、アスクレピウスには医術、カストールには馬術を授けるなど、各人に適した知識、技術を与えた不死の存在であった。そこでこの放射光スクールは“Cheiron School”と名付けられて、今に至っている。

Cheiron Schoolは、AOFSSRR発足の翌年、2007年から理研、高エネ研、JASRIの共催により毎年SPRING-8で開催されており、今年で第8回目を数える。参加者はAOFSSRRに加盟する各国の若手研究者の中から5名前後が選ばれ、この他に特別推薦枠がある。日本からの参加者も毎年10数名あり、全体で60~70名前後の参加者数となっている(表1参照)。今年度はアフリカ地域の3名の学生を加えて(図1参照)、参加者数76、参加国15と、ともに過去最大となった。

表1 Cheiron School 参加者数と参加国の推移

	開催日	参加者	参加国	国名
第8回	2014/9/23~10/2	76	15	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド・マレーシア・ベトナム・インドネシア・アルジェリア・カメルーン・南アフリカ
第7回	2013/9/24~10/3	67	11	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド・マレーシア・ベトナム
第6回	2012/9/24~10/3	59	11	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド・マレーシア・ベトナム
第5回	2011/9/26~10/5	65	11	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド・マレーシア・ベトナム
第4回	2010/10/9~18	68	11	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド・マレーシア・ベトナム
第3回	2009/11/2~11	55	9	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド
第2回	2008/9/29~10/8	66	9	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本・ニュージーランド
第1回	2007/9/10~20	48	8	オーストラリア・中国・インド・韓国・シンガポール・台湾・タイ・日本

当初、加盟8カ国で始まったCheiron Schoolは、その重要性が認識されて徐々に参加国数、参加者数が増えている。

Cheiron Schoolには放射光のイロハを学ぶ座学(講義)と実地演習(ビームライン実習)があり、



図1 AOFSSR 2014は、IYCrの援助を受けて Joint Workshopとして開催され、UNESCO から推薦された3名の学生が南アフリカ、カメルーン、アルジェリアから特別推薦枠で参加した。

さらに“Meet the experts”と呼ばれる、少人数のクラスに分かれて専門家と直に話をすることが用意されている。講義は AOFSSR 加盟国のみならず、世界中で放射光科学を牽引する話し上手な専門家たちを講師に迎えている。内容は放射光の歴史に始まり、発生原理（偏光電磁石、アンジュレータ）からビームラインまで、光を作り、取り出すところの話があって、X線コヒーレンス、X線結晶構造解析、粉末構造解析、XAFS、X線頭微分光法、赤外分光、X線小角散乱、軟X線分光、原子分子分光など、光の利用に関する幅広い内容が網羅されている。1科目が80分前後で全24科目もあり、放射光についてこれほど一気に学べる場は他にはないだろう。まだ SPring-8 サイトに XFEL 光源のなかった第一回目（2007年）から XFEL に関する講義もあり、今は座学の後に対応する施設として SPring-8 と SACLA の両方の見学がセットされている。ビームライン実習は最後の方の2日間の日程で組み込まれている。各



図2 Cheiron School 2014の講師陣

自が選んだ2つのテーマをもとにビームラインが割り振られ、実際にビームを用いた実験を体験することができる。

この他、初日には各参加者が工夫を凝らしたスライドとともに自分をアピールする自己紹介タイムとウェルカムレセプション、最終日前日にはフェアウェルレセプション、中日にはティーセレモニー、丸一日かけて文化交流のための京都エクスカーションの企画があり、参加者同士が交流を深めるための仕掛けが多数用意してある。最終日のフェアウェルレセプションで、約10日間のプログラムを終えて強い絆で結ばれた多国籍の若者たちがアルコール片手にエキサイトする姿を見ていると、まさに今、日本でアジア・オセアニアの放射光科学の将来を牽引する若者たちが育っているのだという気持ちにさせられる。この光景を見た日本の若手研究者や学生たちは少なからず刺激を受けると言う。彼らが将来のアジア・オセアニア地域の放射光科学を支えてゆくものと期待される。

次に、実際に Cheiron School 2014に参加した日本人研究者（九州大学大学院 総合理工学府 博士課程2年、内山智貴氏）の生の声をお届けする。



図3 2日目に行われた SACLA の見学ツアーの様子

2. 参加者の声 ～ Cheiron School 2014を終えて～
 「とんでもない世界に足を踏み入れてしまった。」
 2011年11月に私（当時修士1年）が初めて SPring-8 BL14B2で実験を実施した時に思ったことです。実験中は見たことがない名詞・聞いたことがない言語が飛び交い、試料交換作業と睡魔との戦いで精一杯

だったのを覚えています。Cheiron Schoolに参加することは放射光実験を始めた当初の私の目標の1つでした。

今日まで放射光施設で実験した回数は30回を超え、今では実験責任者として実験を行い、さらには後輩を指導する立場になりました。この3年間の放射光実験で専門とするX線吸収分光法(XAS)のみならず、放射光の発生から光学技術まで第12回SPring-8夏の学校、学会発表、インターンシップを通じて学び、専門家の方々と十分に議論できるまでに自らを高められたと考え、第8回Cheiron Schoolに参加するに至りました。放射光発生の原理から応用までそれぞれの分野の専門家から講義を受けることができ、さらに、世界最高性能を誇る放射光を利用した実習に参加することができる本プログラムは、今後XAS以外の分析も将来視野に入れている私にとって絶好の機会でした。講義において英語は何ら障害にはなりませんでしたが、やはりここまで専門性が高まると分野の壁が立ち上がり、ついて行くので必死でした。しかし不思議とそれが一切苦痛ではなく、いつもの大学の居室とはまた違う雰囲気も幸いしてか、むしろ未知の分野に対する新鮮な感覚を覚えました。ビームライン実習では以前から興味があったBL27SU(軟X線XAS)とBL46XU(硬X線光電子分光)で貴重な経験をさせていただきました。また、他大学の学生・海外の学生・研究者と交流を持つこともCheiron Schoolの魅力の一つでした。海外の放射光施設のビームライン担当者の方も参加されており、Cheiron Schoolのレベルの高さを窺い知ることができました。確かにカリキュラムは(毎日深夜までの酒宴も含め)放射光実験さながらのハードなものでしたが、研究分野に違いはあるものの、放射光という同じ共通項を持った研究者の方々と情報交換できるのは、非常に有意義で見識も広がったように感じます。彼らとはCheiron School終了後も手紙やSNSで連絡を取り合ったり情報交換を行ったりしています。

今回のCheiron Schoolは、私の狭くて深い知識に幅とさらなる深みを持たせるためのきっかけを与えてくれる最高の機会でした。また、3年前のあの時初めてSPring-8に足を踏み入れた時からの成長を改めて実感できる機会でもありました。そして今回を機に国内外に多くの友人を持つことができたのも大きな収穫でした。

最後に、第8回Cheiron School期間中は実行委員の方々や講師の先生方、ビームライン担当者の方々に大変お世話になりました。改めて感謝申し上げます。また、特別推薦枠として放射光学会には交通費等の経済的支援をいただきましたこと感謝申し上げます。



図4 日本・オーストラリア・ニュージーランドチームと放射光普及棟の前にて。
(一番左が内山氏、写真提供：内山智貴氏)

原田 慈久 HARADA Yoshihisa

AOFSRR Secretary General (2015年1月～)

東京大学物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター

軌道放射物性研究施設

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1 蓄積リング棟A28

TEL : 0791-58-1973

e-mail : harada@issp.u-tokyo.ac.jp

XRM2014 および Big Data Satellite Workshop 会議報告

公益財団法人高輝度光科学研究センター
 利用研究促進部門 竹内 晃久、上杉 健太郎

2014年10月26～31日の期間、オーストラリアのメルボルンにて、XRM2014が開催された。また、それに先立って、10月25～26日には Big Data Satellite Workshop が同市で開催された。本稿では、この2つの会議について報告したい。

1. XRM2014に関する報告

第12回 X線顕微鏡国際会議 (The 12th International Conference on X-Ray Microscopy, XRM2014) が、2014年10月26～31日まで、オーストラリア・メルボルンの Melbourne Convention and Exhibition Centre で開催された (図1、2)。この会議は、第1回が1983年にドイツ・ゲッチンゲンで開催され、2回目の1987年以降3年毎に開催、2005年には日本・姫路で第8回の国際会議が開催された。2008年スイス・チューリッヒでの開催以降は、この研究分野の加速する進展事情を考慮して、2年毎の開催となり、2010年アメリカ・シカゴ、2012年中国・上海を経て本会議の開催となった。

会議日程は、初日がレセプション、2日目から最終日が本会議であり、中日は、セッションが午前中で終了し、夕方からバンケット、最終日もセッションは



図2 ポスターセッションの様子。

午前中のみで、午後はメルボルン郊外の放射光施設 Australian Synchrotron の見学ツアーがプログラムされた (図3)。

初日のレセプション会場は、本会議の会議場前で行われた。今回の会議では、アブストラクト集は印刷せず、電子ファイルの配布のみという試みがなされ、その浮いた費用で、会場にバリスタを招聘するという粋な (?) 計らいもなされた。ア



図1 XRM2014の会場となった Melbourne Convention and Exhibition Centre。

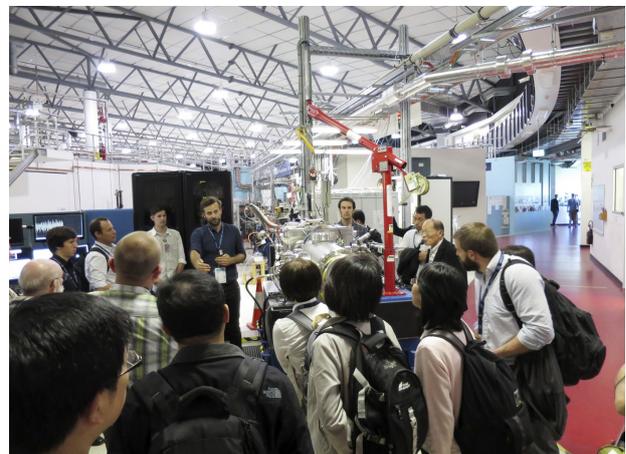


図3 Australian Synchrotron 見学ツアーの様子。

ブストラクト集は、Web からダウンロード可能である^[1]。4日目のバンケットはメルボルン市内の Rydges Melbourne Hotel の Broadway Room という会場で開催された。参加者は皆、ジャズの生演奏とオーストラリアワインに酔いしれつつ、メルボルンの夜を楽しんだ。また、ここでは、次々回の XRM2018開催地発表というサプライズ演出がなされた。XRM は2年毎の開催ということから、十分な準備期間の確保のために、会議開催中に次々回の開催地が決定される。開催地決定方法は、伝統的に参加者各1票ずつの投票で決定されるが、発表は最終日の Closing Ceremony 中でされるのが通例だった。プレゼンターの Ian McNulty 氏から、“Tokyo”、というつかみのジョークで一旦会場が沸いた後、2つの候補地（アメリカ・ニューヨークとカナダ・サスカチュワン）の間で票が接戦だったことが述べられ、開催地はサスカチュワンに決定したと発表された。

XRM 本会議でなされた全ての話題について触れることは本報告書では不可能であるため、筆者が特に印象を感じた話題について報告する。今回は口頭発表が73件（うち、招待講演21件）と、それとは別に、X線顕微鏡の分野において、世界的に大きな功績を挙げつつも他界された Steve Wilkins 教授と Alan Michette 教授のための記念講演が特別に行われた。XRM では伝統的に口頭発表の平行セッションは行わない方針であったが、開発・応用を含め、X線顕微鏡分野の研究内容の多様化を受け、前々回より一部平行セッションが組み込まれるようになり、今回も48件は2つのセッションに分かれての発表となった。ただ、例えば Bio imaging と Phase のセッションなど、おそらく一方に興味を持つ人であれば他方も興味があるであろうテーマが平行になったりと、非常に悩まされるケースもあった。着実に性能を高めてきた X線顕微鏡は、現在利用者、利用分野も格段に増えてきており、ここ数回の会議の間にアプリケーションの報告例がかなりの割合を占めるようになった。本会議では、全22件のオーラルセッションのうち、10件がアプリケーションに関するセッションであった。利用例は細胞、生物、材料、鉱物などの他、環境、エネルギー、特に電池の報告例は前回の頃から非常に多くなっており、これらの分野における世界的な関心の高まりが伺える。

ポスター発表は計240件の登録があり、3日目（124件）と5日目（116件）の夕方にポスターセッ

ションがプログラムされた。前回は毎日セッションが行われたが、今回のように1日おきにすることでポスターの見落としが少なくじっくり見ることができた。

XFEL 関連については、前回の会議では相当の時間を割いて各地の XFEL 施設関連の報告がなされたが、今回は全体の印象として既に多々ある光源の中の1つといった趣で裾野への広がりを見せており、最先端技術利用の浸透の速さを思い知らされた。

前回から特に大幅な裾野の広がりを感じたのは Ptychography（タイコグラフィ）であろう。これは、レンズを使わずコヒーレントな X線を照射した試料の回折強度データから繰り返し演算によって試料の情報を得る Coherent Diffraction Imaging (CDI) の技術を応用して、試料への照射領域をオーバーラップさせながらスキャンし、そのオーバーラップ部分の情報をを用いることで位相回復の精度を格段に向上させる技術である。これらの手法は、2008年スイスでの会議から開発や利用例の報告が急激に増えてきたが、今回はオーラルだけで15件、また、専用のセッションも設けられた。基礎技術、応用ともに内容もバリエーション豊かであった。空間分解能は5 nm 程度とのことであるが、もう少しで1 nm ハーフピッチが見えそう、とスライドに出している発表もあった。応用例では、半導体、骨、クライオ CT を用いた細胞への利用などがあった。他の3D イメージング手法である投影型 X線 CT、ホロトモグラフィ、FIB-SEM と Ptychographic X-ray CT を組み合わせることで、チョークの構造をマルチスケールで観察する発表もあった。また、Ptychography を利用して、光学素子の特性（集光ビームサイズ、収差）を評価する報告例も多くあり、これまでのナイフエッジスキャン法やテストパターンによる評価法と並ぶ素子評価法として広く市民権を得てきた感がある。

今回よく耳にしたキーワードの1つに、“multimodal imaging”あるいは“simultaneous imaging”がある。これは一度の測定で試料に関するより多くの情報を得るために、従来の吸収コントラストと、軽元素や有機系試料に感度が高い位相コントラスト、さらに暗視野や小角散乱コントラストを同時に測定してしまうというものである。技術的に特に新しいものではなく、実際これまでもこの類の発表はあったが、今回特に発表が多かった背景には X線顕微鏡が本格的に利用フェーズに入り、利用者のニーズに沿った

開発が各地で行われている証左であろう。また、前述した Ptychography でこれが可能であることも大いに関係していると思われるが、これにさらに別の検出器を置いて蛍光 X 線や吸収端構造も同時に測定しようという報告も多くあった。また、必ずしも同時測定でない場合もあるが、SEM や蛍光顕微鏡などとの組み合わせの例も見受けられた。目的として共通するのは、それぞれの持つ長所と短所をうまく相補することでこれまで見えなかったもの、できなかったものを可能にしようということである。ただ、ベースとなる走査型光学系で 3DCT 測定を行う際はどうしても測定時間が膨大になる。蛍光 X 線による各元素の美しい 3DCT 像のムービーも多く見られたが、大抵はスキャン数、あるいは CT 投影数が極端に少なく、しかも測定時間が数~10 時間程度かかっている。これらのシステムの多くは、ポジションセンサなどで位置補正を行いながら測定するのが主流なので、ドリフトの影響などをほとんど考えなくてもよいことも、長い測定時間に対する抵抗感を薄くしているのかも知れない。それこそ発表や論文などに使うような、記念碑的なデータは取れるかもしれないが、実用的とは言い難い。最終日の発表で、シートビーム照射と X 線カラーカメラを使うことでスキャンなしで試料の任意の断面の蛍光 X 線像を測定し、一方向のスキャンのみで 3D の蛍光 X 線イメージングを行う報告があったが、このようにスキャン軸を減らすような手法が測定の短時間化の 1 つのヒントになるのではないだろうか。

CT についても in-situ、ex-situ、time-resolved など、いわゆる 4D-CT において、それぞれ多くの報告があった。Advanced Light Source (ALS) の D. Parkinson 氏らは、2000 K の条件で測定が可能な試料セルを開発し、高温高圧下でマイクロオーダーの空間分解能で数分での測定を可能にし、セラミックの合成欠陥など多くの利用例を紹介していた。また、ユーザー利用に近い技術として、Swiss Light Source (SLS) では、試料交換ロボットとレーザーを用いた試料の自動位置調整機構（試料のあおりを修正し、試料が回転中心上にくるように自動で設定する）により、大量の試料がほぼ自動で CT 測定できるシステムを紹介していた。SLS の K. Mader 氏は、この装置を使ってこれまで 1,000 以上の試料について CT 測定を行い、得られた 3 次元骨微細構造を使って形態学の観点から骨粗鬆症などの遺伝的リスクを調べるといった壮大な研究を報

告し、これが今回の Werner Meyer-Ilse Memorial Award の受賞講演となった。CT 関連の報告で個人的に一番衝撃を受けたのは、ハエが飛んでいる間の筋肉の動きを動画で紹介した、SLS の G. Lovric 氏らの報告である。time-resolved CT は、測定の方法として大きく 2 通りに分けられる。1 つは比較的ゆっくりした動きのものを高速 CT を繰り返して測定する方法。もう 1 つは、周期的な動きをする被写体に対し、動きの任意のフェーズにタイミングを合わせて各投影像を記録していく方法で、synchronized CT などと呼ばれる。後者は観察可能な試料に制限はあるものの、非常に高速な動きを 3D で測定することが可能である。本報告では 2.5 秒の間に 8,000 枚の投影像を測定し、空間分解能 3 ミクロン、時間分解能 300 μ 秒を達成している。

光学素子開発に関しては、今回も幾つか面白い報告があった。スイス Paul-Scherrer Institute (PSI) のグループは毎回色々とユニークなフレネルゾーンプレート (FZP) を報告しているが、今回は、I. Mohasci 氏らにより、line-doubled FZP と double-sided FZP の組み合わせによる色々なパタンの FZP が紹介されていた。line-doubled FZP はレジストで作成された FZP パタン表面に重金属を蒸着させることによって、パタン厚さを同じにしたまま実効的に倍ピッチの重金属 FZP を作るというもので、double-sided FZP はメンブレンの表裏両方に FZP パタンを作成することで実効的なパタン厚さを倍にするというものである。これらを組み合わせることによって、ゾーンパタン深さと幅の比（アスペクト比）が通常の技術的限界の 4 倍まで可能になる。さらに、表と裏のパタンを適当に違うものにすることによって multi-level FZP を作ることも可能で、6.2 keV で 50% を超える集光効率が得られたとの報告があった。さらに、表裏のパタンを意図的に半ピッチずらしたパタンを組み合わせることによって、実効線幅をさらに半分にすることができ、これによって 7 nm のスポットサイズが得られたとの報告があった。SLAC の A. Sakdinawat 氏らは、vertical directionally-controlled metal-assisted chemical etching (V-MaCE) という方法を用いて線幅 25 nm に対してアスペクト比 50 以上というとんでもない FZP、あるいは spiral zone plate を作成し、その SEM 写真を発表していた。金属触媒で基盤上にまずパタンを形成し、それらが wet etching の際にもとに沈んでいくのを利用すること

で高いアスペクト比が可能とのことである。今回は作成した素子を実際に利用したデータは見られなかったが、これが実用化されればFZPにおいてまた一段階ブレークスルーが起きそうに思える。ドイツ Institut für Röntgenphysik の M. Osterhoff 氏は、Kirkpatrick-Baez (KB) ミラーとマルチレイヤー FZP の2段光学系で集光スポットサイズ5 nm 以下という報告をしていた。マルチレイヤー FZP は、リソグラフィで作成する方法と比べると、高いアスペクト比と小さい再外線幅の加工に対して技術的に優位であると言われている。しかしながら、ゾーン数の多い大きな素子を作ることに限っては技術的に難しいことが難点である。彼らは無理に大きい素子を作らず、ある意味開き直って小さくても線幅の細かい素子の作成に注力し、この素子を有効に活用するために、前段のKBで一旦集光したビームを利用することで高い利用効率と微小集光スポットを実現している。同様な2段光学系として、KBミラーの集光点にクロス配置した waveguide を設置し、これを仮想光源とすることで、高分解能かつスペckルのないホログラフィの報告が同じグループの M. Bartels 氏らによってなされていた。この分野は日本からも毎回多く報告がなされており、兵庫県立大の高野秀和氏が全反射型 FZP を使った10 nm オーダー二次元集光の報告を、また、大阪大の松山智至氏より Advanced KB システムを用いた achromatic な結像顕微鏡の報告があり、タングステン微粒子を試料に用いて XANES イメージングの利用例などを示していた。

さて、前述したように測定の multimodal 化、multidimension 化が進み、測定も早くなっていくと、データは質も容量も大変なことになってくる。共著の上杉より後述紹介のある Big Data Satellite Workshop を主催した M. Stanpanoni 氏が、本会議においても Big Data について問題提起をしていた。一足早く大容量データ化の道を進んでいる電波天文関連の研究者の忠告を引用し、現状 TB/h (毎時テラバイト) 程度であるが、すぐに TB/s (毎秒テラバイト) の時代はやってくる、そのとき我々は膨大な量のデータとどう向きあっていくべきか。究極的には、クラウドの利用、コンピュータによるスクリーニングの自動化、といったことが必要であり、今のうちからこれらを準備しておくべきとのことであった。

学会の総評としては、数回前より言われていることであるが、一時期ものすごい勢いのあった高分解能化

の更新といった内容については、多少勢いは落ちてきている印象はある。ただし、頂上の高さがあまり変わりなくても、ずいぶんと9合目10合目あたりの人数が増えた印象だ。数年前は数名に限られていたサブ10 nmの世界が、今回の発表では多くの報告例があった。数十 nm 分解能の報告はもはや驚きはなく、多くがアプリケーションとしての報告であった。Ptychography がものすごい勢いで汎用化されていったことも大きいですが、自分が思っていた以上のスピードで、X線顕微鏡とその周辺技術の性能は底上げされ、広く浸透していることが伺いしれた。X線顕微鏡の技術が洗練されるにつれ、立ち位置が徐々に明確になり、他の手法と組み合わせて長所短所を補完し合うなどの手法も多く報告されるようになってきた。X線顕微鏡が、光学顕微鏡や電子顕微鏡などのように分析ツールとして、本会議に参加しているコミュニティ以外から注目されるようになるには、今後、より一層アプリケーション側の人材との連携や発掘が重要になってくる。とはいえ、言っていることが矛盾するが、「他所から買ってきた装置を使ってこんなことあんなことをやってみて」というような話ばかりが増えてきた印象があった。昨今、やはり、基礎的な要素技術に関する話や、ある意味突拍子もないアイデアの話が出てこない学会では寂しい。実は、前回まではアプリケーションのセッションが回を追う毎に徐々に増える傾向があったが、今回は久しぶりに前回よりも基礎的な内容のセッションの割合が増えた。そういう意味では今後もまだまだこの学会は活性化していくのではないかな。

2. Big Data Satellite Workshop に関する報告

XRM2014が実施される直前の10月25~26日に Big Data Satellite Workshop が開催された。会場は Melbourne University 内の Laby Theatre である。建物内には実験物理に多大な寄与をしたであろう機器が展示されている。中でも1970年製の透過型電子顕微鏡 JEOL 100CX が光学系の部分をむき出しにされた状態で展示されていたのはインパクトがあった(図4)。

まずはインフラの話から。Workshop は、ホスト国であるオーストラリアのプロジェクト MASSIVE の紹介から始まった^[2]。スペック詳細は当該 Web サイトを参照していただくとして、いくつかの特徴を紹介する。A. 検出器用 PC からダイレクトに MASSIVE にデータが保管できる。B. ユーザーはリモートデスクトップでログインし、データ処理を行うことが



図4 1970年製の透過型電子顕微鏡 JEOL 100CX。
どうやって切り取ったのか興味ある。

できる。C. 複数の有償ソフトウェアもユーザーが利用可能である。これらは計算機環境を十分に整えることができないユーザーには大変有益なシステムである。Chris Jacobsen氏 (APS) はアメリカの放射光施設のほとんどがエネルギー省に所属し、そのノード間はESnet5^[3]で接続され、スーパーコンピュータへのアクセスが容易であることを示した。APS内の話として、基本的にネットは10 Gbitになっていること、100 TB/monthのデータを生み出しているビームラインがあること、HDF5形式のファイルフォーマットがスタンダードになりつつあることを示した。

次に現場からのデータ生成に関していくつか紹介する。Anton Bary氏 (DESY) は、FLASHでの回折データ取得に関して講演した。回折像はパルス毎に取得される。8時間の計測で400万枚の画像が撮れるが、そのうち9%が回折像あり(Hit)で、そのうちさらに44%でindex化される。つまり400万枚のうち利用されるのは160,000枚程度。データ量としては320 GB程度とのこと。今後は、このスクリーニングをいかに自動化して、解析に注力していくかが課題である、としていた。Kevin Mader氏 (SLS) は、SLS Tomcat ビームライン (CT 専用) の現状と解析

ソフトに関して紹介した。CTの最大速度は約10 Hz程度で、およそ8 GB/sに相当する。計算機への転送レートは明らかにされなかったが、計測時間<解析時間となっているのは明らかである。彼らはこれに対応するためにSparkというpythonベースのソフトを製作した。このソフトはlaptop → desktop → cloudと簡単にスケールアップが可能で、例えばgoogleやAmazonのクラウドでも利用可能である。これは計算コストを下げるのには有効であるが、どう転送するかは別の問題である。

まとめ。X線顕微鏡の分野では光源や光学系の最適化のみならず検出器の性能向上により、計測に要する時間が極端に短くなってきた。筆者の感覚では5年前の1/10程度になっている。計算機もGPGPUの進歩により似たような進化をしているが、問題は転送であろう。10 Gbit ネットはようやく低価格化が進み始めたが、この速度であつても早晚行き詰まることは明白である。これはどの講演者も指摘している。より重要なのはデータを転送する前に、スクリーニングや圧縮をする技術をいかに取り入れるか。Chris Ryan氏 (CSIRO) は、MAIA detectorにイベントモードを取り入れ、データ転送量を大幅に減らせることを示した。また、Stefan Vogt氏 (APS) も、回折像に関しては早期の自動index化が重要であると指摘した。Marco Stampanoni氏 (SLS, ETH) は、Workshopのまとめの中で、すべてのデータを保管する意味はあるのか。あるとすればどのようにデータ保管や持ち帰りをするのか。と、いわゆる生データ≠意味のあるデータ、を示し今後検討すべき課題を示した。

[1] <http://www.xrm2014.com/program/>

[2] MASSIVE : <https://www.massive.org.au/>

[3] ESNet : <http://www.es.net/>

竹内 晃久 TAKEUCHI Akihisa

(公財)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
e-mail : take@spring8.or.jp

上杉 健太郎 UESUGI Kentaro

(公財)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
e-mail : ueken@spring8.or.jp

IEEE Nuclear Science Symposium 2014 報告

公益財団法人高輝度光科学研究センター
制御・情報部門 佐治 超爾

1. IEEE Nuclear Science Symposium 概要

IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers) は、アメリカの電気・電子工学技術の学会であり、“アイトリプルイー”と呼ばれる。ここでは様々な関連技術の標準規格を定めており、例えば無線 LAN の標準規格 (IEEE 802.11) は馴染みがあると思われる。その分科会である Nuclear & Plasma Sciences Society 主催の国際会議 IEEE Nuclear Science Symposium (NSS) が、アメリカ、シアトルの Washington State Convention Center にて、2014年11月8～15日の日程で開催された。本会議は様々な分野 (放射光、素粒子・原子核、宇宙、核融合、ホームランドセキュリティ等) における放射線計測、データ収集およびデータ解析をカバーしており、そこで取り上げられる要素技術は、様々なタイプのセンサー、アナログとデジタル回路、コンピューティング、ソフトウェア等と多岐に渡る。

今回の会議は、

- Analog and Digital Circuits
- Computing and Software
- Gaseous Detectors
- Radiation Damage Effects and Radiation Hard Devices
- Photo-detectors and Radiation Imaging Detectors
- Detectors for Synchrotron Radiation and FEL Instrumentation
- Instrumentation for Nuclear Security Applications
- Nuclear Physics Instrumentation
- Semiconductors Tracking and Spectroscopy
- Trigger and Front-end Systems
- Astrophysics and Space Instrumentation
- High Energy Physics Instrumentation
- Scintillators and Scintillation Detectors
- Data Acquisition and Analysis System
- Neutron Detectors and Instrumentation
- New Concepts in Solid-State Detectors
- Ultra Fast Detectors

という話題でセッションが構成された。プログラム詳細についてはウェブサイトを参照していただきたい^[1]。本会議に投稿されたアブストラクト数は約800であり、発表の内訳は、Oral : 34%、Poster : 46%、Reject : 12%、Withdrawn : 8%であった。



会場となった Washington State Convention Center

プログラムは、プレナリーセッションの後に、3トラックに分かれたパラレルセッション、その合間にポスターセッションが行われた。ポスターセッション会場は、全ての発表を一度に掲示できるスペースがあり、2日間の発表を互い違いに配置することにより、十分な発表スペースも確保していた。また、会期中は全てのポスターが常時掲示されていたため、気になるポスターをじっくりと閲覧できたことも大変有効であった。

会議で特にユニークだったのは、ペーパーレスカンファレンスと称し、会場ではスケジュールやアブストラクト集の紙媒体を一切配布しなかったことである。その代わりに会議専用が開発されたモバイルアプリ (iPhone、Android 等に対応) をダウンロードする必要がある。これも時代の流れと思うが、現地で全体概要を確認し、興味ある発表を探すのには不適切であったため今後の課題と思われる。



口頭発表会場

2. プレナリーセッション

プレナリーセッションでは、CERNよりヒッグス粒子についての理論と実験についてのレビュー、NASAより火星探査車 Curiosity の開発と現状、他 Concentrated Solar Power と呼ばれる鏡やレンズを用いて広い範囲の太陽光を収束する発電プラント、ダークマター探索等、普段触れることのない広い分野の話題について興味深く聞くことができた。

3. パラレルセッション

ここでは放射光実験に関連する発表を中心に報告する。

検出器：

European XFELで利用が計画されている検出器が複数報告された。まずイギリスのRAL(ラザフォード・アップルトン・ラボラトリー)よりチャージ積分型検出器LPD(Large Pixel Detector)について報告があった。ピクセルサイズ500 μm 、ピクセル数1 Mの検出器を目指している。4.5 MHz(600 μsec 間に2,700ショット)の高フレームレート動作のために、検出器内部に512フレームのバッファ領域を持っている。ダイナミックレンジは 10^5 photon/pixelである。同じくチャージ積分型のAGIPDは、DESYが主体となり、PSI、ボン大学等で共同開発されている検出器で、ピクセルサイズは200 μm である。4 Kの比較的小さいピクセル数の検出器であるが、こちらも内部に352フレームのバッファ領域を持ち、最大6.5 MHzで動作可能である。すでにビームテストにて最大動作速度で良好な結果が出ていることが報告された。さらにチャージ積分型のDSSC検出器についても報告された。エネ

ルギー閾値を設定可能なシングルフォトン検出機能と、 10^4 photon/pixelの広いダイナミックレンジを両立することが特徴である。こちらも4.5 MHzの動作が可能である。

SLACより、LCLS-II用の次世代検出器ePIXについて報告があった。既存の検出器CSPADと異なる新たな検出器プラットフォームの下で2種類の検出器(ePIX100、ePIX10k)を開発しており、それぞれ高空間分解能(50 μm)かつ低ノイズ対応、高ピークシグナル対応(ピクセルサイズ100 μm)に使い分けるとのことであった。検出器単体ではそれぞれ135 Kピクセル、34 Kピクセルであるが、これを複数並べて最終的に2~8 Mピクセルにする。フルフレームで120 Hz、ROIにより1 kHzまで対応する。

RALより1 keV以下の低エネルギーX線をターゲットとしたCMOS検出器PERCIVALについて報告があった。20 bitのダイナミックレンジを持ち、最大フレームレートは120 Hzである。検出器のデータ伝送帯域は、38 Gbps以上になるとのことである。その他APSから50-140 keV高エネルギー領域をターゲットとしたシンチレータ型検出器の報告があった。

SPring-8からは2件の報告があった。SACLAよりMPCCD検出器のアップグレードについて、センサーの厚さを300 μm にすることで10 keVのエネルギー領域でも検出効率が向上したMPCCD phase IIIと、ダイナミックレンジをシフトしピークシグナルは下がるが60 e⁻の低ノイズを達成したMPCCD phase III-Lの2種類の検出器を実験に合わせて選択することが報告された。次に、CdTeを用いたフォトンカウンティング型検出器は、数十keVの高エネルギーに対応し、ASICにコンパレータを搭載し、エネルギー弁別を可能とする。現在までの開発の経緯が示され、さらに従来の8倍に相当する8.2 mm \times 40.2 mmに大型化したセンサーの性能について報告された。

データ収集用ハードウェア：

SLACより、汎用データ収集ハードウェアプラットフォームについて報告があった。高エネルギー物理実験、XFEL実験での利用を目的とし、広帯域のデータ収集や低遅延信号処理、大規模アプリケーションに対応するための複数ノード接続に特徴がある。処理の例として、多チャンネルセンサーの情報

を集約し、反応したチャンネル（ピクセル）の分布等を算出し、該当イベントの解析や取捨選択をデータ収集とともにリアルタイム処理できる。1枚のボードに通信ユニット1枚、データ処理ユニット3枚装着できる高密度システムを開発し、このボードを1シャーシに最大14枚搭載可能である。さらに複数のシャーシを結合したスケールアウト運用も可能である。バックプレーンプラットフォームには、Advanced TCAが採用された。これは、十分な基板実装面積やホットスワップ等をサポートするマネジメント機能が充実しており、すでに市場が確立されている等の理由によるとのこと。従来の各実験に合わせて専用のボードを開発する手法から、汎用性を持たせて様々な実験に投入できる手法への転換を図っている。

SPring-8からは、広帯域と柔軟なハードウェア構成を両立させる放射光利用実験用データ収集フロントエンドシステムについて報告された。これはセンサーと計算機の間配置され、データ収集とデータ形式変換をリアルタイム処理するハードウェアデバイスである。特徴は、入出力インターフェースの変更が可能であること、帯域20 Gbpsのデータ取得とデータ処理を同時に達成できることである。今回、放射光実験で広く用いられているCamera Link (CL) インターフェースを製作した。CL規格(Base/medium/full、tap数、カメラ設定用シリアル通信、トリガー信号処理等)に対応した設計であるため、多くのCLカメラと組み合わせて使用することが可能である。データ収集システムは、伝送エラー検出によるデータの正当性の確保と、200時間を超える長期安定動作を達成している。会議では、他放射光施設で採用している商用カメラやメーカー固有の特性等について情報交換し、有意義であった。

データ収集用ソフトウェア：

DESYより、放射光利用系データ解析ソフトウェアKaraboについて報告があった。これはデータフローマネジメント、分散処理を含むデータ解析のタスク制御をするソフトウェアフレームワークである。European XFELでは前述のとおり大量の画像データ、例えば1秒に最大2,700枚の画像が創出される。この莫大なデータをそのままストレージ・システムに保存するには多くの問題がある。まず、一般的にストレージ・システムは計算機のCPUメモリ等と比較して書き込み速度が遅いため保存するだ

けでも困難が伴う。同様に保存したデータを再度読み出して解析することも難しい。さらに、ディスク領域も無限に存在するわけではない。このため、検出器から出力されたデータがストレージ・システムに保存されるまでの間に必要な解析も、同時に実行するon-the-fly処理が重要となっている。データの前処理によって必要な画像のみを抽出し、下流の帯域やデータサイズを抑制することが可能である。また、多センサー構成の大型検出器では、1回の撮像で複数の画像が同時に得られるため、これを分散コンピュータ環境で処理することがある。画像解析処理の流れや分散データ処理の手続きをこのソフトウェアで統合的に構築・運用できる。本ソフトウェアは2015年に一般公開される予定とのことなので、少し先ではあるが、興味ある方は試してみたいかだろうか。

APSからは、同じくon-the-fly処理を行うためのリアルタイム並列コンピューティング技術について報告があった。ここではスペックル画像の取得のためFCCD2検出器が使用され、その性能は960×90ピクセルの画像を1,000フレーム毎秒で撮像できるものである。高フレームレートで数十分間の連続撮像が必要であるため、その間に保存しなければならないデータサイズは数百GBにおよぶ。ディスクの書き込み帯域と容量を抑制するためにリアルタイムのデータ圧縮が必要であり、その処理をGPU搭載計算機と複数のCPUコアによる並列コンピューティングで達成している。圧縮後はデータが20%になる。データ処理に用いるハードウェアの選定について興味深い報告があり、圧縮機能を達成するため、FPGAでの実装、汎用CPUとGPUを組み合わせた実装、を比較したが、開発期間が1/4で済むため最終的には後者を選定したとのことである。

対してブラジルのリオグランデ・ド・スル連邦大学、LBNL等によるイメージ処理プラットフォームの報告では、CPU、GPU、FPGAを融合したシステムを目指している。ただし、システム構築が複雑になるため、モデル駆動工学というソフトウェア開発手法を取り入れ、抽象化された概念でシステム構築している。モデリングした結果から自動的にC言語(CPU)、OpenCL(GPU)、VHDL(FPGA)等のコードをそれぞれ生成することが可能とのことである。手順としては、まず要求機能を洗い出し、それを元にモデルを構築、システムの効率化と確認を経た後にコードが生成される流れである。要求機能の例と

して、バックグラウンド除去、ゲイン補正等が挙げられていた。

4. おわりに

放射光利用実験においても、高エネルギー物理実験のようにイベントレートを高めるために加速器・検出器の高速繰り返し、および広角の信号を取得するために検出器の多センサーによる大面積化が進んでいる。結果として検出器が出力するデータの広帯域化は避けられず、放射光利用実験のポテンシャルを十分引き出すために、デジタルデータ変換後のデータハンドリングの高度化が必須であると改めて認識した。創出されるデータ量の増大に伴い、データ処理は従来のソフトウェアのみの対処では困難になってきている。このため各施設が、FPGA、CPU、GPU を効率良く組み合わせ、現在だけでなく近い将来の要求性能に対応できるシステムを模索している。

高エネルギー物理実験では、実験の目的が限定されるため、システム構築後の変更が発生しにくい。しかし、放射光利用実験では、実験に合わせて柔軟にデータ処理系を最適化する要求があり、各施設がこの要求に挑戦している。広帯域・多チャンネル化を満足しつつ、柔軟なデータ処理系の構築によりサイエンスのアウトプットを向上することが重要であると感じた。

本報告にあたり、同会議に参加した高輝度光科学研究センター 制御・情報部門 豊川氏とXFEL利用研究推進室 亀島氏より有益なコメントをいただきました。感謝いたします。

[1] <http://nssmic2014.npss-confs.org/>

佐治 超爾 SAJI Choji

(公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-0980
e-mail : saji@spring8.or.jp

SPring-8/SACLA コンファレンス 2014

～進化する光が拓く科学技術～

公益財団法人高輝度光科学研究センター

利用研究促進部門

藤原 明比古

(SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 実行委員長)

1. はじめに

SPring-8、SACLA の登録施設利用促進機関である (公財)高輝度光科学研究センター (JASRI) は、2014年12月1日 (月)、JP タワー ホール & コンファレンスにおいて、『SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 ～進化する光が拓く科学技術～』を開催した。

JASRI では、施設の現状報告や学術界の利用成果報告を目的とした「SPring-8シンポジウム」(1997年から)、産業界ユーザーの交流を目指した「SPring-8産業利用報告会」(2004年から)を開催してきた。2009年から2011年までは、学術と産業分野との交流による相乗効果を目指し、これら2つの会を合同で開催することで利用研究の活性化を図った。その後、学術界・産業界の利用者全員で組織する SPring-8ユーザー協同体 (SPring-8 Users Community: SPRUC) の創設に伴い、2012年からは、SPRUC、JASRI、(独)理化学研究所 (理研) と会議開催地の SPRUC 代表機関の共同主催により、ユーザーの科学技術的交流の場として、「SPring-8シンポジウム」を開催している。

このような SPring-8に関連した会議の趣旨、開催状況や国による SPring-8の評価などを鑑み、JASRI は、2013年度より、SPring-8の拡大・進化、新たな利用研究開拓の場として、装いを新たにしたコンファレンスを開催することとした。一方、X線自由電子レーザー (XFEL) 施設 SACLA は2011年度より供用開始し、これまでの光では得られない研究成果を創出し、世界の XFEL 拠点としての位置づけを盤石にしつつある。そこで、第2回となる今回のコンファレンスでは、SPring-8に加え、次期放射光光源、ならびに、SACLA も議論の対象とし、施設の最新情報、利用研究成果の講演やポスター発表を行った。

今回のコンファレンスは、JASRI の主催、理研、

SPRUC、SPring-8利用推進協議会の共催、(公社)応用物理学会、(国)大阪大学核物理研究センター、(国)大阪大学蛋白質研究所、(公社)化学工学会、(国)京都大学産官学連携本部、(一社)軽金属学会、(一財)高度情報科学技術研究機構、(公社)高分子学会、(財)国家同步放射研究中心、産業用専用ビームライン建設利用共同体、(一社)触媒学会、(公社)石油学会、(一社)セメント協会、(一財)総合科学研究機構、(公社)電気化学会、(国)電気通信大学、(国)東京大学放射光連携研究機構、(株)豊田中央研究所、(公社)日本化学会、(公社)日本金属学会、日本結晶学会、日本結晶成長学会、(一社)日本原子力学会、(独)日本原子力研究開発機構、(公社)日本顕微鏡学会、日本高圧力学会、日本鉱物科学会、(公社)日本材料学会、(一社)日本生物物理学会、(公社)日本セラミックス協会、日本ゾル-ゲル学会、(一社)日本蛋白質科学会、日本中性子科学会、(一社)日本鉄鋼協会、(公社)日本表面科学会、(一社)日本物理学会、(公社)日本分析化学会、(一社)日本分析機器工業会、日本放射光学会、(公社)日本薬学会、光ビームプラットフォーム、(公)兵庫県立大学産学連携・研究推進機構、(独)物質・材料研究機構、フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体、粉体工学会、(一社)粉体粉末冶金協会の協賛、文部科学省の後援のもとで開催した。

2. オープニング

主催者を代表して、JASRI の熊谷教孝専務理事から挨拶があり、コンファレンスが開会した。熊谷専務理事は、SPring-8において、学術における論文の質・量と産業界の利活用とが、ともに、定量的に高く評価できる現状、SACLA に関しては、傑出した成果が創出されている状況を報告した。今後、学術界・産業界の連携を通じた課題解決へ向け、さらなる利活用への期待が述べられた。

施設者の理研を代表して放射光科学総合研究センターの石川哲也センター長から挨拶があり、放射光科学が大きく貢献した近代結晶学が創成から100周年となり、2014年が世界結晶年（IYCr2014）であることが示され、SPring-8/SACLAによるこれから100年の展望が示された。次に、SPring-8の順調な運転と成果の蓄積について触れた後、アップグレードへの取り組み状況と展望が示された。SACLAに関しては、世界の中でも特長のあるXFEL施設としての位置づけとその成果創出について触れられた。最後に、世界の高エネルギー光科学を牽引する施設として世界のトップランナーであり続けるために、利用者、登録施設利用促進機関との連携による施設運営の指針が示された。

文部科学省の科学技術・学術政策局から来賓として出席いただいた岸本康夫次長（写真1）より、経済再生に向けた我が国の科学技術の重要性が示された。その中で、SPring-8が最先端大型研究施設として位置づけられ、積極的な活用に向けた体制構築が行われていることが紹介された。また、SACLAからの世界的成果の創出が進んでいること、今後の施設の拡充予定が示され、学術・産業の発展に向けたさらなる貢献への期待が述べられた。最後に、本コンファレンスが、新しい科学の展開、イノベーションの創出として重要な位置づけである点をご評価いただいた。



写真1 文部科学省 科学技術・学術政策局 岸本康夫 次長の挨拶

3. 科学技術講演

セッション1、3、4では、それぞれ、SPring-8の先端活用例、次期放射光光源への展望と期待、SACLAによって拓かれた新しい科学の成果につい

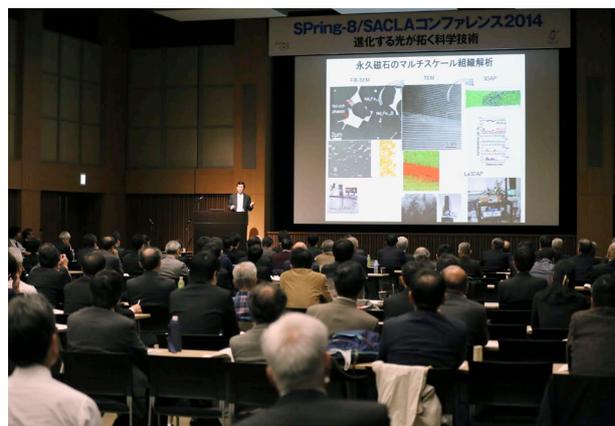


写真2 講演会場

での講演をプログラムし、SPring-8/SACLAで展開している光科学の最先端を議論する場とした（写真2）。各セッションでは、前回同様、それぞれの施設の最新動向を紹介し、今後の利活用に向けた情報提供が行われた。

セッション1の前半は、JASRI 加速器部門、および、光源・光学系部門の後藤俊治部門長より、SPring-8における安定かつ制御性の高い光源特性とそれを担保する技術基盤のセッションアドレスで始まった。東京大学の山添誠司氏は、高エネルギーX線回折とX線吸収分光の融合により、特異な科学的性質を示すナノクラスターの構造決定の成果を紹介した。山添氏は、第1回（2008年）萌芽的研究アワードの受賞者でもあり、SPring-8の人材育成プログラム卒業生の活躍が印象的であった。住友ゴム工業の岸本浩通氏は、実用タイヤの材料設計のために、SPring-8放射光のコヒーレント成分を活用し、X線光子相関分光法でゴム材料のダイナミクスを明らかにした成果を紹介した。また、SPring-8とJ-PARC、京の連携利用による新材料創出への展望も示された。

セッション1の後半は、JASRI 利用研究促進部門の高田昌樹部門長が座長を務め、2件の講演があった。物質・材料研究機構の宝野和博氏は、我が国が強力に推進する元素戦略プロジェクトでの高性能磁石開発の研究を紹介した。講演では、SPring-8の軟X線、硬X線のナノビームを活用したX線磁気円二色性（XMCD）による磁気特性の解明、X線回折による磁石作製過程の相形成理解へのアプローチが紹介された。神戸大学の片岡徹氏は、分子標的がん治療薬の開発について最近の動向を概観しつつ、SPring-8を活用したX線結晶解析により、薬剤結

合部位が無いとされてきたがん治療薬分子標的分子 Ras において、高次構造の遷移状態によりその部位の出現を見出した成果を紹介した。また、全米の巨大プロジェクトとの熾烈な競争環境に対抗する神戸大、理研、SPring-8の連携体制を紹介した。

セッション3では、SPring-8高度化計画検討委員会の石川哲也委員長より、セッションアドレスとして放射光施設の世界的動向が紹介された。リング型次期光源の世界的な動向として、マルチバンドアクロマットによる低エミッタンス化の方向性が示された。今後、「何が起きているかではなく、何故起きているか知る」ための光源開発の展望が述べられた。理研の田中均氏は、SPring-8-II 計画として目指す光源について概観した。講演では、キーワードをコヒーレンス性の利用としたうえで、アップグレードプランにおける境界条件のもとでの概念設計と計画、展望が示された。京都大学の小野輝男氏は、今後さらなる応用が期待されるスピントロニクス of 先端研究の動向を紹介したうえで、研究を加速するために必要な先端放射光光源の特性と次期光源への期待が示された。さらに、今後の飛躍的な科学技術の発展には、先端放射光利用を基点とした分野融合の重要性を示した。

セッション4では、JASRI XFEL 利用研究推進室の後藤俊治室長より、セッションアドレスとして、XFEL SACLA の光源特性と最新の利用研究動向が紹介された。理研の玉作賢治氏は、XFEL の非常にピーク強度が高く、パルス幅の短い X 線による内殻2重イオン化状態の形成や2光子吸収の観測例を示した。また、観測した現象の考察を発展させ、既成概念を超えた新しい高エネルギー光科学への期待と展望が示された。京都大学/理研の岩田想氏は、タンパク質の構造解析が創薬研究推進におけるボトルネックの1つであり、迅速な構造決定の重要性を示した。そのうえで、SACLA の活用が試料凍結や放射線損傷の問題を解決する新しい構造解析手法を提供することを示し、その有用性を事例によって示した。今後の技術開発により、反応ステップを追跡する手法など、SACLA のさらなる利活用の将来展望が示された。

4. 萌芽的研究アワード授賞式・受賞講演

セッション2では、大学院生が実験責任者として課題を推進する「萌芽的研究支援課題」の中から、自主性と独創性において特に優れた課題に授与される萌芽的研究アワードの授賞式(写真3)と受賞講



写真3 萌芽的研究アワード授賞式

演が行われた。冒頭、SPring-8萌芽的研究支援プログラム担当である JASRI 利用研究促進部門の木村滋グループリーダーより、本課題の概要と課題を通じた人材育成の取り組みが紹介された。また、SPring-8萌芽的研究アワード審査委員長である特殊無機材料研究所の鈴木謙爾代表理事より、挑戦的で主体性を重視した審査基準と形式的な研究にとどまらない若手研究者育成の場の重要性が示された。

第7回目のアワードを受賞した東京工業大学の野村龍一氏は、地球内部の物質の研究において、従来行われてきたレーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置を用いた X 線回折実験に加え、複数波長での CT 観察を行った研究成果を紹介した。実験結果から、地球外核には融点を下げる効果を持つ水素が大量に溶けているという新しい解釈を提案し、これが受賞対象の成果となった。

5. ランチタイムポスターセッション

セッション1とセッション2の間の昼休憩時間を利用して、萌芽的研究支援ワークショップで発表された全ての成果と、SPring-8、SACLA の概要、利用システム、先端計測を支える基盤技術の開発動向、利活用成果事例を紹介するポスターセッションを開催し、参加者の利用相談の機会とした(写真4、5)。

6. クロージング

JASRI 土肥義治理事長は、SPring-8、SACLA を活用した科学・技術の新しい展開が集約された会議であったとコンファレンスを振り返った。また、より一層の利活用成果の創出へ向けた JASRI の今後の取り組み姿勢を示し、閉会とした。

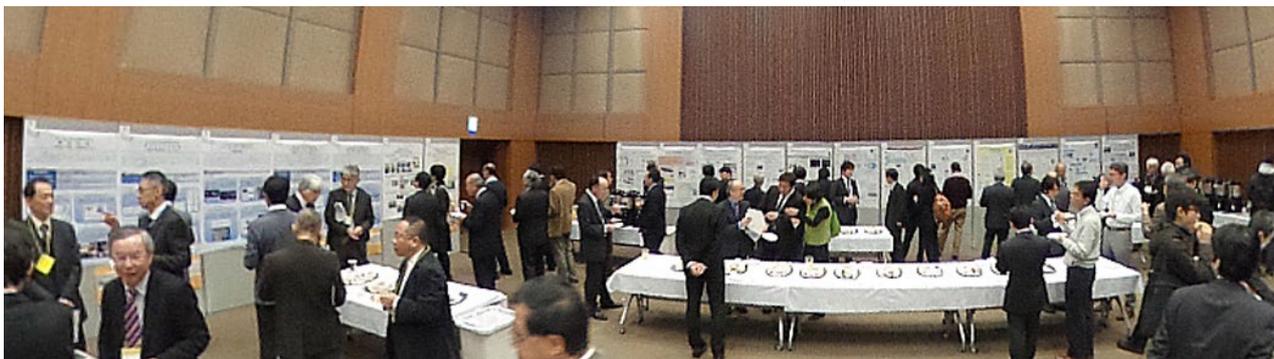


写真4 ポスター会場



写真5 ポスター会場での施設紹介、利用相談

7. おわりに

登録施設利用促進機関 JASRI のミッションである利用研究成果の最大化に向け、先端放射光と X 線自由電子レーザーの利用研究の拡大・進化、新たな利用研究開拓の場として開催した『SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 ～進化する光が拓く科学技術～』は、180名の参加者によって盛況のうちに閉幕した。本企画が、今後の利活用の深化と成果の創出につながることを期待する。

最後に、開催のたびに企画の充実化を進めてきた SPring-8/SACLA コンファレンスは、施設内外の多くの方々の有形無形のご支援によって成功裏に終わりましたことをご報告し、講演者、参加者、関係者の皆様方に感謝の意を表します。

SPring-8/SACLA コンファレンス 2014 プログラム

開会

司会：高田 昌樹
高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 部門長

09:30-09:50 開会挨拶

熊谷 教孝
高輝度光科学研究センター 専務理事
挨拶
石川 哲也
理化学研究所 放射光科学総合研究センター
センター長
来賓挨拶
岸本 康夫
文部科学省 科学技術・学術政策局 次長

セッション1 SPring-8光源の先端活用の進展

司会：後藤 俊治
高輝度光科学研究センター 加速器部門、光源・光科学系部門 部門長

09:50-10:00 セッションアドレス「世界一安定な放射光源、SPring-8」

後藤 俊治
高輝度光科学研究センター
～イノベーション創成へ～

10:00-10:30 講演「放射光複合分析による有機配位子保護金クラスターの構造解明」

山添 誠司
東京大学

10:30-11:00 講演「X線光子相関分光法によるゴム材料の
ダイナミクス計測と実用化材料設計」

岸本 浩通
住友ゴム工業

(11:00-11:10 休憩)

司会：高田 昌樹

高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 部門
長

～ Solving Problem ring 8 GeV として ～

11:10-11:40 講演「元素戦略による高性能磁石開発の展望」

宝野 和博
物質・材料研究機構

11:40-12:10 講演「分子標的がん治療薬の開発と SPring-8」

片岡 徹
神戸大学

ランチタイムポスターセッション

12:10-13:45 ポスター：施設紹介、利用案内、萌芽的研究
支援課題成果

セッション2 人材育成プログラム：萌芽的研究アワード授賞
式・受賞講演

司会：八木 直人

高輝度光科学研究センター タンパク質結晶解析推進
室 室長

13:45-14:05 SPring-8萌芽的研究アワード審査委員長による
概要説明・講評

鈴木 謙爾
特殊無機材料研究所 代表理事

14:05-14:20 講演「放射光 X線マイクロトモグラフィー法に
よるマントル物質の融解温度の決定」

野村 龍一
東京工業大学

セッション3 次期放射光光源によって拓かれる科学

司会：石川 哲也

SPring-8高度化計画検討委員会 委員長

14:20-14:30 セッションアドレス「放射光施設の世界的動向」

石川 哲也
理化学研究所

14:30-15:00 講演「SPring-8-II計画として目指すべき光源」

田中 均
理化学研究所

15:00-15:30 講演「ナノデバイス科学が求める光源性能」

小野 輝男
京都大学

(15:30-15:40 休憩)

セッション4 SACLA が拓く新しい科学

司会：後藤 俊治

高輝度光科学研究センター XFEL 利用研究推進室
室長

15:40-15:50 セッションアドレス「SACLAで観る世界」

後藤 俊治
高輝度光科学研究センター

15:50-16:20 講演「強いX線で何が見えるのか？」

玉作 賢治
理化学研究所

16:20-16:50 講演「シリアルフェムト秒結晶構造解析による
生命現象の理解」

岩田 想
京都大学/理化学研究所

クロージング

16:50-17:00

土肥 義治
高輝度光科学研究センター 理事長

藤原 明比古 FUJIWARA Akihiko

(公財)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

e-mail : fujiwara@spring8.or.jp

第7回 SPring-8 萌芽的研究アワード/ 萌芽的研究支援ワークショップ報告

SPring-8 萌芽的研究アワード審査委員会
委員長 鈴木 謙爾

1. はじめに

SPring-8では、将来の放射光科学研究の発展を担う若い人材を育成することを目的として、平成17年度より、「萌芽的研究支援プログラム」を実施しています。本プログラムは、一般課題と同じ基準による課題審査に基づき、大学院生が実験責任者として主体的にSPring-8を利用した研究遂行を支援する内容となっています。開始以来、9年にわたり約400課題が実施され、質・量ともにレベルの高い成果発表が行われています。本萌芽的研究支援プログラムは、これまで3度にわたって行われた外部有識者による評価^{*1}において、大学院生が研究者になるための主体的な能力開発に取り組む姿勢を積極的にサポートする意義深いプログラムであると、高い評価を受けております。特に、平成26年10月10日付で報告を受けた第3回目の外部評価では、本プログラムは、“若手研究者の育成にとって今後も必要不可欠な制度”との総合評価を受けました。

平成20年度に設置された、「SPring-8萌芽的研究アワード」は、萌芽的研究支援プログラムの一環であり、同プログラムを活用して優秀な成果を上げた実験責任者を表彰し、奨励してきました。また、アワード審査の口頭発表にあわせて、様々な研究分野にわたる萌芽的研究支援課題の成果をポスター発表し、JASRIスタッフや発表者との交流を図るため、「萌芽的研究支援ワークショップ」を開催しています。SPring-8がカバーする多様な利用研究に触れてもらい、幅広い視野と価値観を持った研究者に成長してもらうことを目的に支援しています。

2. 萌芽的研究支援ワークショップ：萌芽的研究アワード審査

SPring-8萌芽的研究アワードは、過去2年間に実施された萌芽的研究支援課題を対象に、以下の3つの項目に基づき、第一次審査として応募書類審査と、

ワークショップにおける第二次審査（口頭発表：発表時間20分、質疑応答10分）により審査を行い、受賞者を決定します。

- ① 研究テーマの新規性・独創性・発展性
- ② 研究成果におけるSPring-8の有効性
- ③ 実施体制における主体性

第7回目となる今回は、後述の通り10月28日にキャンパス・イノベーション東京で開催されたワークショップにおいて、第一次審査を通過した5名による研究成果発表（第二次審査）が行われ、地球・惑星科学、物質・材料科学、生命科学、化学など広い研究分野にわたるテーマで、マイクロCT、蛋白質結晶構造解析、赤外顕微分光、XAFSなど多彩な研究手法を用いた内容でした。発表はSPring-8の特性を活かすための独自の工夫を凝らした研究プロセスについて紹介され、それがチャレンジングなテーマの遂行にどのように効果的であったかという情熱的な議論から、実験成果を根気よく積み上げて取り組み、最後の結論を導き出したものまで、学生の多様な個性が発揮されたものとなりました。

審査は、人材育成の観点から、着想、発想の自主性を重視し、ディスカッションでは専門分野の異なる学術界・産業界の審査委員からの多角的な質問に対しても、明確な議論が展開されるなど、本プログラムの趣旨が成果を上げつつあることがうかがえ、審査委員による採点集計結果をもとに議論した結果、1名の受賞者を決定しました。

第7回 SPring-8萌芽的研究アワード 受賞者

野村 龍一^{*2}

東京工業大学 地球生命研究所 研究員(現所属)
「放射光X線マイクロトモグラフィー法によるマントル物質の融解温度の決定」

^{*1} http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/committees/reports/bud_res_sup_report/

^{*2} <http://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=32183>

3. 萌芽的研究支援ワークショップ：ポスターセッション

アワード審査に合わせて10月28日に開催されたワークショップには、約30名の参加があり、ポスターセッションによる活発な議論が行われました。

2012A期の課題応募資格拡大により、発表者数とともに発表者の学年幅が広がり、ポスターセッションのみの参加者2名を加えて、博士課程1年からポスドク、助教まで7名の非常に多様で、バラエティに富んだ発表がありました。発表者らはJASRI利用研究促進部門のスタッフや専門分野の異なる他の参加者と交流することができました。

4. おわりに

萌芽的研究アワードは回を重ねるごとに、研究テーマの応募分野はますます広がり、プレゼンテーションの技術も向上してきました。今回、残念ながらアワード受賞に該当しなかった方々も、受賞者と優劣つけ難い研究成果を発表されています。これまでの応募者の多くが、学位取得、および企業、大学、公的研究機関でのポスト獲得にも成功されています。これらのことは、この萌芽的研究支援プログラムの趣旨がユーザーに着実に根付き、目標としている一定の成果を挙げていることの現れといえます。

また、前述のワークショップの際、土肥理事長からのコメントにありましたように、発表者の中にはSPring-8以外の放射光施設も連携して活用しており、若い研究者達のこの行動力を心強く思っています。

なお、今回のアワード受賞者は、12月1日に東京で開催されましたSPring-8/SACLAコンファレンス2014^{*3}において表彰され、受賞講演が行われました。あわせて、先のワークショップで発表されたすべての研究成果が、ポスター展示されました。このように、萌芽的研究が、学术界・産業界の研究者の目に触れ、新たな研究交流の場となること、また、次の世代の学生が本プログラムについての理解を深め、自らの応募を後押しする機会となることを期待しております。

○アワード受賞候補者研究タイトル一覧

1. 「放射光X線マイクロトモグラフィー法によるマントル物質の融解温度の決定」
野村 龍一 (東京工業大学 地球生命研究所)
2. 「放射光XAFSによる水素吸蔵ナノ粒子の分析」
小川 智史 (名古屋大学大学院 工学研究科)
3. 「La-Fe-Pd系ペロブスカイト型酸化物の合成、XAFSによるキャラクタリゼーションとその触媒特性」
内山 智貴 (九州大学大学院 総合理工学府)



*3 <http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2014/141201/>

4. 「pH に依存した ADP リボース加水分解酵素の微細構造変化」

古池 美彦 (大阪市立大学大学院 理学研究科)

5. 「生体由来グアニン結晶における磁場配向と光反射現象に対する高輝度赤外分光解析」

水川 友里 (広島大学大学院 先端物質科学研究科)

○ポスター発表研究タイトル一覧 (アワード受賞候補者重複分を除く)

1. 「高圧合成法による新規ニオブ酸リチウム型 ScFeO_3 の合成と物性評価」

河本 崇博 (京都大学大学院 工学研究科)

2. 「配向制御を行った導電性高分子 PEDOT/PSS の WAXD・GIWAXD 構造解析」

本間 優太 (東北大学 金属材料研究所)

○萌芽的研究アワード審査委員会 (平成26年10月28日現在)

委員長 鈴木 謙爾 公益財団法人特殊無機材料研究所 代表理事

委員 岡田 明彦 住友化学株式会社 先端材料探索研究所 材料物性科学グループ 研究グループマネージャー

委員 上村みどり 帝人ファーマ株式会社 生物医学総合研究所 課長

委員 栗原 和枝 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構および多元物質科学研究所 教授

委員 高田 昌樹 公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門長

委員 鈴木 昌世 公益財団法人高輝度光科学研究センター 研究調整部長

委員 八木 直人 公益財団法人高輝度光科学研究センター タンパク質結晶解析推進室長

鈴木 謙爾 *SUZUKI Kenji*

(公財)特殊無機材料研究所 代表理事
東北大学 名誉教授

SPring-8 萌芽的研究支援事務局

(公財)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 : 0791-58-2730

e-mail : houga@spring8.or.jp

2013A 期 採択長期利用課題の中間評価について

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用推進部

第50回 SPring-8利用研究課題審査委員会長期利用分科会（平成26年10月）において、2013A 期に採択された2件の長期利用課題の中間評価が行われました。

長期利用課題の中間評価は、実験開始から1年半が経過した課題の実験責任者が成果報告を行い、長期利用分科会が、対象課題の3年目の実験を実施するかどうかの判断を行うものです。以下に対象課題の評価結果および評価コメントを示します。

- 課題1 -

課題名	膜能動輸送体の結晶学的研究
実験責任者(所属)	豊島 近 (東京大学)
採択時の課題番号	2013A0049
利用ビームライン	BL41XU
評価結果	3年目を実施する

[評価コメント]

本課題は、濃度勾配に逆らってイオンを輸送するイオンポンプの作動機構をX線結晶構造解析により解明することを目指している。

対象とするイオンポンプは、ATPの加水分解のエネルギーを利用してイオン輸送を行う (A) Ca^{2+} -ATPase と (B) $\text{Na}^+ \text{K}^+$ -ATPase、および、ピロリン酸の加水分解のエネルギーを利用してイオン輸送を行う (C) H^+ -PPase の3種類である。さらに、当該ポンプが作動する脂質二重膜の可視化も目指している。

(A) Ca^{2+} -ATPase では、これまでに構造決定した10個の中間体構造に加えてE1状態とE2状態の構造解析に成功し、結晶化の対象の拡大や変異体解析等を含め、研究が進展している。特に、E309変異体の解析では、水素結合ネットワークのわずかな違いが機能発現に重要な大きな構造変化をもたらすことを明らかにし、X線結晶構造解析で得られる高精度構造解析の重要性を証明した。(B) $\text{Na}^+ \text{K}^+$ -ATPase では、当該ポンプの厳密な Na^+ 選択能と反応サイクル性を明らかにするために、 $\text{E1} \cdot \text{AlF}_4 \cdot$

$\text{ADP} \cdot 3\text{Na}^+$ の2.8 Å分解能の構造解析を行い、その機構解明に成功した。また、創薬候補化合物との複合体のX線結晶構造解析も行い、組織特異性の高い薬剤開発も目指している。また、(C) H^+ -PPase では、生理的条件の緩衝液に結晶を浸漬することで、これまでと異なる生理的条件での結晶構造を解析し、従来提唱されてきた機構とは異なる機構を明らかにした。さらに、脂質二重膜の可視化では、コントラスト変調法を利用して、 Ca^{2+} -ATPase の4つの状態での解析を行い、膜貫通ヘリックスの運動に伴って境界脂質が連動するタイプと分子全体が脂質二重膜に対して傾斜するタイプがあることを明らかにした。

以上のように、本課題では、イオンポンプの反応サイクル中間体構造を着実に解析し、ほぼ計画通りに研究が進展している。また、脂質二重膜の可視化にも果敢に挑戦し、X線結晶構造解析の新たな側面の開発に取り組んでいる。よって、本課題は最終年度も継続して実施することを推薦する。

- 課題2 -

課題名	外場によって誘起される原子・分子ダイナミクスマルチモード時分割構造計測
実験責任者(所属)	青柳 忍 (名古屋市立大学)
採択時の課題番号	2013A0100
利用ビームライン	BL02B1
評価結果	3年目を実施する

[評価コメント]

本課題は、物質の電場応答のダイナミクスを精密結晶構造の立場から明らかにすることが目的であり、この実験技術が確立されれば物理、化学、生物における基礎研究ばかりでなく材料、医療等の応用分野にもインパクトを与えることが期待できる。また、MHz領域の時分割測定技術開発は従来技術を凌ぐ野心的なテーマであり、その実現のためSPring-8の特性を最大限に引き出すことへの意欲が

感じられる。

本課題採択の際に審査委員会より、測定技術開発と並行して当該技術の特徴が効果的に活用できる測定対象を探索することが提案されていたが、この提案を反映して、課題申請時の計画には予定されていなかった水晶の圧電振動の時分割 X 線構造解析を行い、意義の高い研究成果を得ている。また、当初から計画されていた内包フラーレン化合物の物性探索も着実に進め、計画どおり、もしくは計画以上の進捗が認められる。

以上のことから、本課題は最終年度も継続して実施することを推薦する。なお、最終年度に予定している電場以外の外場の利用と並行して、温度など試料環境制御に関する検討も併せて行われることを期待する。

[成果リスト]

(査読あり論文)

[1] SPring-8 publication ID = 27483

H. Ueno *et al.*: “Kinetic Study of the Diels–Alder Reaction of $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ with Cyclohexadiene: Greatly Increased Reaction Rate by Encapsulated Li^+ ”
Journal of the American Chemical Society **136**
(2014) 11162-11167.

2011B 期 採択長期利用課題の事後評価について - 1 -

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用推進部

2011B 期に採択された長期利用課題について、2014A 期に3年間の実施期間が終了したことを受け、SPring-8利用研究課題審査委員会長期利用分科会による事後評価が行われました。

事後評価は、長期利用分科会が実験責任者に対しヒアリングを行った後、評価を行うという形式で実施し、SPring-8利用研究課題審査委員会で評価結果を取りまとめますが、当該課題の実験責任者は、同一研究テーマの課題を2014B 期からの長期利用課題として新たに申請したため、その面接審査と同時に最終期（2014A 期）終了前に当該課題のヒアリングを第49回長期利用分科会（平成26年7月）において行いました。その後、当該課題の最終期（2014A 期）が終了後、実験責任者より改めて提出された、全期間の研究結果をまとめた最終版の「長期利用課題終了報告書」およびヒアリングの結果を踏まえ、長期利用分科会による最終的な評価結果がとりまとめられました。

以下に評価を受けた課題の評価結果を示します。研究内容については本誌12ページの「最近の研究から」に実験責任者による紹介記事を掲載しています。

なお、2011B 期に採択された長期利用課題3課題のうち残り2課題については、平成27年3月頃に事後評価を実施し、評価結果は「SPring-8/SACLA 利用者情報」Vol.20 No.2（2015年5月号）に掲載する予定です。

課題名	超伝導元素の極限環境における構造物性
実験責任者(所属)	清水 克哉 (大阪大学)
採択時課題番号	2011B0038
ビームライン	BL10XU
利用期間/配分総シフト	2011B~2014A/195シフト

[評価結果]

本課題は、全元素の超伝導化という目標に向けて、超伝導を示す元素の高圧・極低温下における構造を

解明することを目的としている。これは高度な実験技術を駆使した、極めて先導的な物性物理学研究である。本課題では、主に次の2つの成果が得られている。(1) リチウムの超伝導相の発見。リチウムは密度に応じて結晶構造を変え、圧力を加えていくと超伝導体からいったん半導体になり、さらに高圧にすることで再び超伝導体に戻ることを発見した。これは、物質が密度に応じて半導体にも金属にもなりうることを立証するものである。(2) カルシウムは元素として最も高い温度で超伝導となるが、その超伝導状態における結晶構造を解明し、これが単一元素でありながら複雑かつ新しいホスト-ゲスト構造を持つことを発見した。これら2つの成果は物質の本質的な物性理解に貢献するものであり、新たな学術領域を開拓し、多くのプレスリリースにつながっている。また、流体水素から流体金属水素の生成を捉えるなど、今後の発展につながる成果も得られている。この研究には高度なマイクロビーム技術、超高圧・低温実験技術が必要であり、BL10XUにおけるこれら基盤技術の向上に貢献したことも評価できる。

以上のように本研究は波及効果が大きく科学技術的価値の高い長期利用課題として、その目的を十分に達成したと判断される。

[成果リスト]

(査読あり論文)

[1] SPring-8 publication ID = 24385

T. Ishikawa *et al.*: “First-principles Molecular Dynamics Simulation for Calcium under High-pressure: Thermodynamic Effect on Simple Cubic Structure” *Journal of the Physical Society of Japan* **81** (2012) 124601.

[2] SPring-8 publication ID = 24394

T. Ishikawa *et al.*: “First-Principles Molecular Dynamics Study on Simple Cubic Calcium: Comparison with Simple Cubic Phosphorus” *High Pressure Research* **32** (2012) 11-17.

- [3] SPring-8 publication ID = 24395
T. Ishikawa *et al.*: “First-principles Study on Superconductivity of Solid Oxygen” *High Pressure Research* **32** (2012) 457-463.
- [4] SPring-8 publication ID = 27113
T. Matsuoka *et al.*: “Pressure-Induced Reentrant Metallic Phase in Lithium” *Physical Review B* **89** (2014) 144103.

SPring-8 運転・利用状況

公益財団法人高輝度光科学研究センター
研究調整部

◎平成26年9～11月の運転・利用実績

SPring-8は9月24日から11月1日までセベラルバンチ運転で第5サイクルの運転を行い、11月4日から11月29日までセベラルバンチ運転で第6サイクルの運転を実施した。第5～6サイクルではRF各stのCav反射異常によるアボート等による停止があったが、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、第5サイクルは約0.6%、第6サイクルは約0.3%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、第5サイクルは合計334件、利用研究者は1,633名で、専用施設利用研究の実験数は合計237件、利用研究者は1,025名であった。第6サイクルは合計268件、利用研究者は1,307名で、専用施設利用研究の実験数は合計207件、利用研究者は881名であった。

1. 装置運転関係

(1) 運転期間

第5サイクル (9/24 (水)～11/1 (土))

第6サイクル (11/4 (火)～11/29 (土))

(2) 運転時間の内訳

第5サイクル

運転時間総計 約911時間

①装置の調整およびマシンスタディ等

約240時間

②放射光利用運転時間 約667時間

③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=②+③)

に対する down time の割合 約0.6%

第6サイクル

運転時間総計 約603時間

①装置の調整およびマシンスタディ等

約51時間

②放射光利用運転時間 約550時間

③故障等による down time 約2時間

総放射光利用運転時間(ユーザータイム=②+③)

に対する down time の割合 約0.3%

(3) 運転スペック等

第5サイクル (セベラルバンチ運転)

・4/58-filling + 53 bunches

・1/14-filling + 12 bunches

・203 bunches

・11 bunch train × 29

第6サイクル (セベラルバンチ運転)

・11 bunch train × 29

・1/14-filling + 12 bunches

・11 bunch train × 29

・入射は電流値優先モード (2～3分毎 (マルチバンチ時) もしくは20～40秒毎 (セベラルバンチ時)) の Top-Up モードで実施。

・蓄積電流 8 GeV、～100 mA

(4) 主な down time の原因

・RF 各 st Cav 反射異常

2. 利用関係

(1) 放射光利用実験期間

第5サイクル (10/2 (木)～11/1 (土))

第6サイクル (11/5 (水)～11/29 (土))

(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 26本

専用ビームライン 19本

理研ビームライン 9本

加速器診断ビームライン 2本

第5サイクル

共同利用研究実験数	334件
共同利用研究者数	1,633名
専用施設利用研究実験数	237件
専用施設利用研究者数	1,025名

第6サイクル

共同利用研究実験数	268件
共同利用研究者数	1,307名
専用施設利用研究実験数	207件
専用施設利用研究者数	881名

◎平成26年12月～平成27年1月の運転・利用実績

SPring-8は12月2日から12月19日までセベラルバンチ運転で第7サイクルの運転を実施した。

12月20日から1月12日まで冬期点検調整期間とし、加速器やビームラインに係わる機器の改造・点検作業、電気・冷却設備等の機器の点検作業を行った。

◎今後の予定

SPring-8は1月13日から2月17日までセベラルバンチ運転で第8サイクルの運転を実施する。第7サイクルおよび第8サイクルの運転・利用実績については次号にて掲載する。

論文発表の現状

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部

年別査読有り論文発表登録数 (2014年12月31日現在)

*利用推進部が別刷等で、Spring-8/SACLA を利用したという記述が確認できたものを原則カウント

Spring-8

Beamline Name		Public Use Since	~2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Total	
Public Beamlines	BL01B1	XAFS	1997.10	133	32	39	35	54	58	57	73	58	67	65	671
	BL02B1	Single Crystal Structure Analysis	1997.10	61	15	10	10	10	11	19	12	18	33	29	228
	BL02B2	Powder Diffraction	1999. 9	164	44	45	46	65	65	64	80	56	88	47	764
	BL04B1	High Temperature and High Pressure Research	1997.10	76	12	12	14	14	18	18	20	16	13	8	221
	BL04B2	High Energy X-ray Diffraction	1999. 9	48	12	20	40	17	25	28	22	28	24	25	289
	BL08W	High Energy Inelastic Scattering	1997.10	49	10	17	15	7	7	11	20	17	12	10	175
	BL09XU	Nuclear Resonant Scattering	1997.10	44	8	11	12	11	9	8	13	13	10	11	150
	BL10XU	High Pressure Research	1997.10	107	29	20	33	32	24	34	30	27	18	18	372
	BL13XU	Surface and Interface Structure	2001. 9	19	21	14	21	25	18	18	22	6	14	13	191
	BL14B2	Engineering Science Research II	2007. 9					2	15	25	30	31	37	40	180
	BL19B2	Engineering Science Research I	2001.11	20	20	19	19	21	20	18	35	50	29	28	279
	BL20B2	Medical and Imaging I	1999. 9	75	13	16	15	22	13	12	25	28	23	8	250
	BL20XU	Medical and Imaging II	2001. 9	19	7	8	20	23	23	34	25	20	36	20	235
	BL25SU	Soft X-ray Spectroscopy of Solid	1998. 4	106	40	20	42	24	20	20	24	21	23	24	364
	BL27SU	Soft X-ray Photochemistry	1998. 5	85	46	40	25	36	13	19	31	15	30	19	359
	BL28B2	White Beam X-ray Diffraction	1999. 9	19	8	8	15	15	14	9	15	9	19	11	142
	BL35XU	High Resolution Inelastic Scattering	2001. 9	16	5	3	13	19	4	8	12	9	13	8	110
	BL37XU	Trace Element Analysis	2002.11	13	11	11	13	12	12	20	21	13	26	17	169
	BL38B1	Structural Biology III	2000.10	49	38	47	42	41	48	46	45	58	53	36	503
	BL39XU	Magnetic Materials	1997.10	70	10	10	19	13	26	13	19	18	16	12	226
	BL40B2	Structural Biology II	1999. 9	113	37	32	46	22	29	41	40	38	54	37	489
	BL40XU	High Flux	2000. 4	19	10	12	14	9	11	10	13	17	34	15	164
	BL41XU	Structural Biology I	1997.10	182	61	66	69	57	79	63	63	51	64	38	793
	BL43IR	Infrared Materials Science	2000. 4	17	10	5	8	12	10	5	8	10	8	10	103
	BL46XU	Engineering Science Research III	2000.11	13	8	14	12	18	12	16	21	16	22	19	171
	BL47XU	HAXPES・MCT	1997.10	60	26	24	27	20	26	23	26	16	35	20	303
Public Use at Other Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics	1999. 3	5	1	2	1	4						13	
	BL14B1	Materials Science	1998. 4	20	4	3	7	3	3	2	2	1		1	46
	BL15XU	WEBRAM	2002. 9	6	4	7	7	5	2	1	1	1		1	35
	BL17SU	RIKEN Coherent Soft X-ray Spectroscopy	2005. 9				1	2	3	1	7	6	8	7	35
	BL19LXU	RIKEN SR Physics	2002. 9	1	3	1									5
	BL22XU	Quantum Structural Science	2004. 9		1	3		1					1		6
	BL23SU	Actinide Science	1998. 6	10	5	10	13	4	2	2			3	2	51
	BL26B1	RIKEN Structural Genomics I	2009. 4								3	6	2	5	16
	BL26B2	RIKEN Structural Genomics II	2009. 4							1		5	3	3	12
	BL29XU	RIKEN Coherent X-ray Optics	2002. 9	2	1	3	2	4	1					1	14
	BL32XU	RIKEN Targeted Proteins	2010.10								3	5	7	8	23
	BL44B2	RIKEN Materials Science	1998. 5	8	1										9
	BL45XU	RIKEN Structural Biology I	1997.10	35	5	6	11	4	10	7	9	5	7	7	106
Subtotal			1664	558	558	667	628	631	653	770	688	832	623	8272	

Beamline Name		Public Use Since	~2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Total	
Contract Beamlines	BL03XU	Advanced Softmaterials	2009.11						1	4	8	20	13	46	
	BL07LSU	University-of-Tokyo Synchrotron Radiation Outstation	2009.11						1	5	6	9	9	30	
	BL08B2	Hyogo Prefecture BM	2005. 9						1	1	3	3	1	9	
	BL11XU	Quantum Dynamics		20	10	7	13	7	7	9	6	11	10	9	109
	BL12B2	NSRRC BM	2001. 9	40	24	15	8	8	7	9	5	14	10	7	147
	BL12XU	NSRRC ID	2003. 2	1	5	6	6	8	5	15	9	14	8	11	88
	BL14B1	Materials Science		28	7	9	11	18	15	17	17	9	9	8	148
	BL15XU	WEBRAM	2001. 4	36	3	13	14	15	29	35	48	40	52	44	329
	BL16B2	Sunbeam BM	1999. 9	14	2	7	5	3	5	5	5	3	2	3	54
	BL16XU	Sunbeam ID	1999. 9	8	5	6	4	2	5	5	2	2	2	2	43
	BL22XU	Quantum Structural Science		1	4	13	12	5	9	15	10	8	12	17	106
	BL23SU	Actinide Science		53	8	10	14	25	21	15	22	19	17	26	230
	BL24XU	Hyogo Prefecture ID	1998.10	82	9	7	12	7	8	5	6	7	7	4	154
	BL28XU	RISING	2012. 4										3	9	12
	BL31LEP	Laser-Electron Photon II	2013.10											1	1
	BL32B2	Pharmaceutical Industry (2002. 9 - 2012. 3)		6	3	2	4	6	1	2	3				27
	BL33LEP	Laser-Electron Photon	2000.10	17	3	2	2	3	5	8	2	3	4	2	51
	BL33XU	Toyota	2009. 5								2	5	2	6	15
BL36XU	Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells	2013. 1										1	5	6	
BL44XU	Macromolecular Assemblies	2000. 2	39	26	31	27	22	30	20	47	52	49	29	372	
Subtotal			345	109	128	132	129	147	163	194	204	220	206	1977	
RIKEN Beamlines	BL17SU	Coherent Soft X-ray Spectroscopy		2	5	4	9	18	13	9	6	11	3	3	83
	BL19LXU	SR Physics		21	6	11	12	5	10	3	4	8	8	8	96
	BL26B1	Structural Genomics I		20	35	24	20	23	14	12	5	8	7	1	169
	BL26B2	Structural Genomics II		6	5	7	6	19	6	16	17	18	13	4	117
	BL29XU	Coherent X-ray Optics		59	17	8	20	14	9	11	5	13	14	3	173
	BL32XU	Targeted Proteins									2	9	8	6	25
	BL44B2	Materials Science		108	19	18	20	14	10	8	12	11	13	9	242
	BL45XU	Structural Biology I		96	19	16	14	15	9	8	5	5	7	2	196
Subtotal			312	106	88	101	108	71	67	56	83	73	36	1101	

SACLA

Public Beamlines	Beamline Name		Public Use Since	~2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Total
	BL3	XFEL	2012. 3											12	17

Hardware / Software R & D	279	23	29	15	10	26	20	20	22	40	4	488
---------------------------	-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	---	-----

NET Sum Total	2221	687	665	791	758	773	792	883	825	957	688	10040
---------------	------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-------

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等登録データベース (<http://user.spring8.or.jp/?p=748&lang=ja>) に 2014 年 12 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 または SACLA で行ったという記述が確認できたものを原則カウントしています。
 SPring-8 または SACLA での成果を論文等にする場合は必ずビームライン名および課題番号の記述を入れて下さい。

成果発表出版形式別登録数 (2014年12月31日現在)

*利用推進部が別刷等で、SPring-8/SACLA を利用したという記述が確認できたものを原則カウント

SPring-8

Beamline Name		Public Use Since	Refereed Papers	Proceedings	Other Publications	Total	
Public Beamlines	BL01B1	XAFS	1997.10	671	53	74	798
	BL02B1	Single Crystal Structure Analysis	1997.10	228	15	31	274
	BL02B2	Powder Diffraction	1999. 9	764	37	72	873
	BL04B1	High Temperature and High Pressure Research	1997.10	221	8	38	267
	BL04B2	High Energy X-ray Diffraction	1999. 9	289	13	39	341
	BL08W	High Energy Inelastic Scattering	1997.10	175	10	34	219
	BL09XU	Nuclear Resonant Scattering	1997.10	150	14	27	191
	BL10XU	High Pressure Research	1997.10	372	21	53	446
	BL13XU	Surface and Interface Structure	2001. 9	191	12	32	235
	BL14B2	Engineering Science Research II	2007. 9	180	7	24	211
	BL19B2	Engineering Science Research I	2001.11	279	41	71	391
	BL20B2	Medical and Imaging I	1999. 9	250	66	67	383
	BL20XU	Medical and Imaging II	2001. 9	235	87	86	408
	BL25SU	Soft X-ray Spectroscopy of Solid	1998. 4	364	16	51	431
	BL27SU	Soft X-ray Photochemistry	1998. 5	359	17	29	405
	BL28B2	White Beam X-ray Diffraction	1999. 9	142	13	19	174
	BL35XU	High Resolution Inelastic Scattering	2001. 9	110	6	11	127
	BL37XU	Trace Element Analysis	2002.11	169	20	31	220
	BL38B1	Structural Biology III	2000.10	503	10	42	555
	BL39XU	Magnetic Materials	1997.10	226	14	66	306
	BL40B2	Structural Biology II	1999. 9	489	11	82	582
	BL40XU	High Flux	2000. 4	164	14	52	230
	BL41XU	Structural Biology I	1997.10	793	3	75	871
	BL43IR	Infrared Materials Science	2000. 4	103	12	43	158
	BL46XU	Engineering Science Research III	2000.11	171	9	24	204
	BL47XU	HAXPES・MCT	1997.10	303	92	106	501
Public Use at Other Beamlines	BL11XU	Quantum Dynamics	1999. 3	13	2	2	17
	BL14B1	Materials Science	1998. 4	46	1	9	56
	BL15XU	WEBRAM	2002. 9	35	19	7	61
	BL17SU	RIKEN Coherent Soft X-ray Spectroscopy	2005. 9	35		26	61
	BL19LXU	RIKEN SR Physics	2002. 9	5		1	6
	BL22XU	Quantum Structural Science	2004. 9	6			6
	BL23SU	Actinide Science	1998. 6	51	4	15	70
	BL26B1	RIKEN Structural Genomics I	2009. 4	16		3	19
	BL26B2	RIKEN Structural Genomics II	2009. 4	12			12
	BL29XU	RIKEN Coherent X-ray Optics	2002. 9	14		1	15
	BL32XU	RIKEN Targeted Proteins	2010.10	23		1	24
	BL44B2	RIKEN Materials Science	1998. 5	9		3	12
	BL45XU	RIKEN Structural Biology I	1997.10	106	5	15	126
Subtotal			8272	652	1362	10286	

Beamline Name		Public Use Since	Refereed Papers	Proceedings	Other Publications	Total	
Contract Beamlines	BL03XU	Advanced Softmaterials	2009.11	46		4	50
	BL07LSU	University-of-Tokyo Synchrotron Radiation Outstation	2009.11	30		3	33
	BL08B2	Hyogo Prefecture BM	2005. 9	9			9
	BL11XU	Quantum Dynamics		109	6	8	123
	BL12B2	NSRRC BM	2001. 9	147	1	1	149
	BL12XU	NSRRC ID	2003. 2	88	6	3	97
	BL14B1	Materials Science		148	10	41	199
	BL15XU	WEBRAM	2001. 4	329	7	35	371
	BL16B2	Sunbeam BM	1999. 9	54	11	47	112
	BL16XU	Sunbeam ID	1999. 9	43	7	34	84
	BL22XU	Quantum Structural Science		106	2	25	133
	BL23SU	Actinide Science		230	43	86	359
	BL24XU	Hyogo Prefecture ID	1998.10	154	17	48	219
	BL28XU	RISING	2012. 4	12			12
	BL31LEP	Laser-Electron Photon II	2013.10	1			1
	BL32B2	Pharmaceutical Industry (2002. 9 - 2012. 3)		27		3	30
	BL33LEP	Laser-Electron Photon	2000.10	51	23	3	77
	BL33XU	Toyota	2009. 5	15	5	6	26
	BL36XU	Catalytic Reaction Dynamics for Fuel Cells	2013. 1	6			6
	BL44XU	Macromolecular Assemblies	2000. 2	372		32	404
Subtotal			1977	138	379	2494	
RIKEN Beamlines	BL17SU	Coherent Soft X-ray Spectroscopy		83	4	8	95
	BL19LXU	SR Physics		96	7	22	125
	BL26B1	Structural Genomics I		169	2	19	190
	BL26B2	Structural Genomics II		117	1	13	131
	BL29XU	Coherent X-ray Optics		173	14	33	220
	BL32XU	Targeted Proteins		25		2	27
	BL44B2	Materials Science		242	2	14	258
	BL45XU	Structural Biology I		196	5	39	240
	Subtotal			1101	35	150	1286

SACLA

Public Beamlines	Beamline Name		Public Use Since	Refereed Papers	Proceedings	Other Publications	Total
	BL3	XFEL	2012. 3	29		7	36
Hardware / Software R & D			488	488	437	1413	
NET Sum Total			10040	1168	1778	12986	

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 または SACLA で行ったという記述が確認できたものを原則カウントしています。
 SPring-8 または SACLA での成果を論文等にする場合は必ずビームライン名および課題番号の記述を入れて下さい。

最近 SPring-8 もしくは SACLA から発表された成果リスト

公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用推進部

SPring-8 もしくは SACLA 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/science/publication_database/

このデータベースに登録された原著論文の内、平成 26 年 10 月～12 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、詳細は上記検索ページの検索結果画面でご覧いただくことができます。また実施された課題の情報（課題番号、ビームライン、実験責任者名）も掲載しています。課題番号は最初の 4 文字が「year」、次の 1 文字が「term」、後ろの 4 文字が「proposal no.」となっていますので、この情報から以下の URL で公表している、各課題の英文利用報告書 (SPring-8 User Experiment Report) を探してご覧いただくことができます。

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/publications/user_exp_report/

今後も利用者情報には発行月の 2 ヶ月前の月末締めで、前号掲載分以降に登録された論文情報を掲載していく予定です。なお、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。

SPring-8 研究成果登録データベースに 2014 年 10 月～12 月に登録された論文が掲載された主な雑誌と掲載論文数

掲載雑誌	登録論文数	掲載雑誌	登録論文数
Physical Review B	10	Electrochemistry	4
Japanese Journal of Applied Physics	8	Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	4
Journal of the Physical Society of Japan	6		
Applied Physics Letters	5	Journal of Materials Chemistry A	4
Chemistry Letters	5	Journal of Physics: Conference Series	4
The Journal of Physical Chemistry C	5	Journal of Synchrotron Radiation	4
Journal of the American Chemical Society	5	Science and Technology of Advanced Materials	4

他全 140 誌、計 235 報

課題の成果として登録された論文

Physical Review B

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27493	Kenji Ohwada	90 (2014) 104109	2011B3713	BL22XU	大和田 謙二	Heterophase Fluctuations Near T_c in the Relaxor Ferroelectrics $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ($x = 0.09$) Studied by X-ray Diffuse Scattering and Coherent X-ray Scattering
			2011A3713	BL22XU	大和田 謙二	
			2010B3713	BL22XU	大和田 謙二	
			2009B3713	BL22XU	大和田 謙二	
			2009A3713	BL22XU	大和田 謙二	
27673	Toshio Miyamachi	90 (2014) 174410	2007B1731	BL25SU	今田 真	Spin Reorientation and Large Magnetic Anisotropy of Metastable bcc Co Islands on Au(001)
27710	Yasumasa Nozaki	88 (2013) 214506	2012B1281	BL02B2	陰山 洋	Muon Spin Relaxation and Electron/Neutron Diffraction Studies of $\text{BaTi}_2(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{O}$: Absence of Static Magnetism and Superlattice Reflections
27719	Hiroki Wadati	90 (2014) 205131	2010B1740	BL47XU	組頭 広志	Photoemission and DMFT Study of Electronic Correlations in SrMoO_3 : Effects of Hund's Rule Coupling and Possible Plasmonic Sideband
			2011A1624	BL47XU	和達 大樹	
27898	Shin-ichi Fujimori	86 (2012) 235108	2006B3808	BL23SU	藤森 伸一	Itinerant Nature of U $5f$ States in Uranium Mononitride Revealed by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy
27899	Tetsu Watanuki	86 (2012) 094201	2010A3701	BL22XU	綿貫 徹	Intermediate-Valence Icosahedral Au-Al-Yb Quasicrystal
			2010B3701	BL22XU	綿貫 徹	
27919	Ikuto Kawasaki	87 (2013) 075142	2011A3821	BL23SU	川崎 郁斗	Band Structure and Fermi Surface of UPd_3 Studied by Soft X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
27924	Shin-ichi Fujimori	89 (2014) 104518	2010B3824	BL23SU	藤森 伸一	Itinerant Magnetism in URhGe Revealed by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy
27942	Jin-Ming Chen	90 (2014) 035107	2013B4126	BL12B2	Chen Jin-Ming	Evolution of Spin and Valence States of $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ at High Temperature and High Pressure
			2013B4257	BL12XU	Chen Jin-Ming	
27967	Kensei Terashima	90 (2014) 220512(R)	2013A1324	BL25SU	横谷 尚睦	Proximity to Fermi-Surface Topological Change in Superconducting $\text{LaO}_{0.54}\text{F}_{0.46}\text{BiS}_2$

Japanese Journal of Applied Physics

26178	Takuto Kojima	53 (2014) 04ER20	2007A1712	BL37XU	新船 幸二	Nickel Distribution and Recombination Activity in As-Grown and Annealed Multicrystalline Silicon
			2007B1260	BL37XU	新船 幸二	
			2008A1360	BL37XU	新船 幸二	
27632	Chikako Moriyoshi	53 (2014) 09PD02	2011B0084	BL02B2	久保田 佳基	Off-centering of a Bi Ion in Cubic Phase of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$
			2012A0084	BL02B2	久保田 佳基	
			2012B0084	BL02B2	久保田 佳基	
			2013A0084	BL02B2	久保田 佳基	
27686	Yasuhiro Yoneda	53 (2014) 09PD01	2011B1129	BL04B2	米田 安宏	Local Structure Analysis of $\text{BaTiO}_3\text{-KNbO}_3$ Solid Solution
			2012A3607	BL14B1	米田 安宏	
			2012B1133	BL04B2	米田 安宏	
			2012B3607	BL14B1	米田 安宏	
27696	Tetsuya Koide	53 (2014) 05FC06	2012B1413	BL25SU	松井 利之	Magnetic Patterning of FeRh Thin Films by Energetic Light Ion Microbeam Irradiation
			2012A1174	BL25SU	松井 利之	
27929	Yoshio Suzuki	53 (2014) 122501	2008B1230	BL20XU	鈴木 芳生	X-ray Holographic Microscopy with Fresnel Zone Plate Objective Lens and Double-Diamond-Prism Interferometer
			2011A1335	BL20XU	鈴木 芳生	
27986	Takao Shimizu	53 (2014) 09PA04	2014A1290	BL13XU	舟窪 浩	Study on the Effect of Heat Treatment Conditions on Metalorganic-Chemical-Vapor-Deposited Ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Film on Ir Electrode
			2013B4702	BL15XU	舟窪 浩	
			2014A4703	BL15XU	清水 荘雄	

Journal of the Physical Society of Japan-1

26102	Hiroshi Hyodo	83 (2014) 034803	2009A1325	BL02B2	木村 薫	Self-Compensation Property and Bonding Conversion of V-and-Mg- or V-and-Li-Codoped β -Rhombohedral Boron
			2010B1684	BL02B2	住吉 篤郎	
26815	Takeshi Mito	81 (2012) 033706	2009B1544	BL39XU	水戸 毅	Mechanism of Field Induced Fermi Liquid State in Yb-Based Heavy-Fermion Compound: X-ray Absorption Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$
27485	Naohisa Happo	83 (2014) 113601	2009B1168	BL39XU	八方 直久	Distorted and Undistorted Atomic Sites in a Ferromagnetic Semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ Film Determined by X-ray Fluorescence Holography

Journal of the Physical Society of Japan-2

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27711	Takeshi Yajima	82 (2013) 013703	2012A1114	BL02B2	陰山 洋	Synthesis and Physical Properties of the New Oxybismuthides BaTi ₂ Bi ₂ O and (SrF) ₂ Ti ₂ Bi ₂ O with a d ¹ Square Net
27712	Takeshi Yajima	83 (2014) 073705	2012A1233	BL02B2	陰山 洋	Superconductivity in the Hypervalent Compound Ba ₂ Bi(Sb _{1-x} Bi _x) ₂ with a Square-Honeycomb Lattice
27962	Naoyuki Katayama	83 (2014) 113707	2012A0083	BL02B1	澤博	Synchrotron X-ray Diffraction Study of Structural Phase Transition in Ca ₁₀ (Ir ₄ As ₈)(Fe _{2-x} Ir _x As ₂) ₅
			2012B0083	BL02B1	澤博	
			2013A0083	BL02B1	澤博	
			2013B0083	BL02B1	澤博	

Applied Physics Letters

27547	Anli Yang	105 (2014) 153109	2012B4600	BL15XU	坂田 修身	The Valence Band Structure of Ag _x Rh _{1-x} Alloy Nanoparticles
			2012B4907	BL15XU	北川 宏	
			2013A4908	BL15XU	北川 宏	
27683	Ryu Yukawa	105 (2014) 151602	2009B7401	BL07LSU	松田 巖	Electron-Hole Recombination on ZnO(0001) Single-Crystal Surface Studied by Time-Resolved Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy
			2010A7401	BL07LSU	松田 巖	
			2010B7401	BL07LSU	松田 巖	
			2011A7401	BL07LSU	松田 巖	
			2011B7401	BL07LSU	松田 巖	
			2012A7401	BL07LSU	山本 達	
			2012B7401	BL07LSU	山本 達	
			2013A7401	BL07LSU	山本 達	
27730	Tetsuya Nakamura	105 (2014) 202404	2010B1783	BL25SU	広沢 哲	Direct Observation of Ferromagnetism in Grain Boundary Phase of Nd-Fe-B Sintered Magnet Using Soft X-ray Magnetic Circular Dichroism
			2011A1739	BL25SU	広沢 哲	
			2011B1789	BL25SU	広沢 哲	
			2012B1016	BL25SU	広沢 哲	
			2013A1012	BL25SU	広沢 哲	
			2013B1021	BL25SU	広沢 哲	
			2012B1941	BL25SU	中村 哲也	
2013B1430	BL25SU	中村 哲也				
27845	Ikuya Yamada	105 (2014) 231906	2012B3785	BL22XU	山田 幾也	"True" Negative Thermal Expansion in Mn-doped LaCu ₃ Fe ₂ O ₁₂ Perovskite Oxides
			2013B1063	BL02B2	山田 幾也	
			2014A1206	BL02B2	山田 幾也	
27941	Shi-Wei Chen	104 (2014) 082104	2013B4126	BL12B2	Chen Jin-Ming	Exchange Interaction Mediated Ferroelectricity in Multiferroic MnTiO ₃ with Anisotropic Orbital Hybridization and Hole Delocalization
			2013B4257	BL12XU	Chen Jin-Ming	

Chemistry Letters

27539	Yasuyuki Yamada	43 (2014) 1377-1379	2013B1415	BL02B1	山田 泰之	Crystal Structures of Stacked Ionic Assemblies of Tetracationic and Tetraanionic Porphyrins
			2013B1422	BL38B1	山田 泰之	
27614	Tamao Ishida	43 (2014) 1368-1370	2013A1820	BL14B2	大橋 弘範	Formation of Gold Clusters on La-Ni Mixed Oxides and Its Catalytic Performance for Isomerization of Allylic Alcohols to Saturated Aldehydes
			2013B1598	BL14B2	大橋 弘範	
27649	Masaaki Yoshida	43 (2014) 1725-1727	2011A1976	BL01B1	吉田 真明	In Situ XAFS Study of the Photoinduced Potential Shift of a MnO _x Cocatalyst on a SrTiO ₃ Photocatalyst
			2011B1080	BL01B1	吉田 真明	
			2012A1623	BL01B1	吉田 真明	
			2012B1229	BL01B1	吉田 真明	
27882	Genki Kubo	43 (2014) 1785-1787	2012B1690	BL40B2	藤井 翔太	Transformation from Multi- to Single-lamellar Vesicle by Addition of a Cationic Lipid to 1,2-Dilauroyl- <i>sn</i> -glycero-3-phosphocholine Explored with SAXS and TEM
			2012A1177	BL40B2	櫻井 和朗	
27994	Hikaru Takaya	43 (2014) 1167-1169	2013B1736	BL40XU	高谷 光	Synthesis and Self-assembling Properties of Pt-Complex-bound Oligo(glutamic acid)s
			2013A1705	BL40XU	高谷 光	
			2013A1798	BL14B2	高谷 光	
			2013A1661	BL02B1	山子 茂	
			2009A1805	BL19B2	高谷 光	
			2010A1721	BL19B2	畠山 琢次	
			2009A1577	BL40B2	高谷 光	
			2009B1463	BL40B2	高谷 光	
2011A1614	BL40B2	尾形 和樹				

The Journal of Physical Chemistry C

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27480	Masashi Nakamura	118 (2014) 22136-22140	2012B1126	BL13XU	中村 将志	Structural Dynamics of the Electrical Double Layer during Capacitive Charging/Discharging Processes
			2013A1116	BL13XU	中村 将志	
			2013B1210	BL13XU	中村 将志	
27626	Seiji Yamazoe	118 (2014) 25284-25290	2012B1527	BL28B2	山添 誠司	Preferential Location of Coinage Metal Dopants (M = Ag or Cu) in $[Au_{25-x}M_x(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ ($x \sim 1$) As Determined by Extended X-ray Absorption Fine Structure and Density Functional Theory Calculations
			2014A1458	BL01B1	山添 誠司	
			2013B1421	BL01B1	山添 誠司	
			2012B1074	BL01B1	山添 誠司	
			2014A1680	BL01B1	高野 慎二郎	
27648	Masaaki Yoshida	118 (2014) 24302-24309	2012B1986	BL01B1	宇留賀 朋哉	Photoexcited Hole Transfer to a MnO_x Cocatalyst on a $SrTiO_3$ Photoelectrode during Oxygen Evolution Studied by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy
			2011A1976	BL01B1	吉田 真明	
			2011B1080	BL01B1	吉田 真明	
			2012A1623	BL01B1	吉田 真明	
			2012B1229	BL01B1	吉田 真明	
27818	Nozomu Ishiguro	118 (2014) 15874-15883	2013A1039	BL01B1	吉田 真明	Rate Enhancements in Structural Transformations of Pt-Co and Pt-Ni Bimetallic Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by in Situ Time-Resolved X-ray Absorption Fine Structure
			2011B1018	BL39XU	横山 利彦	
			2012B1008	BL39XU	横山 利彦	
			2013A7820	BL36XU	唯 美津木	
			2013B7820	BL36XU	唯 美津木	
27872	Koichiro Asazawa	118 (2014) 25480-25486	2009B2083	BL14B2	山本 和矢	In Situ XAFS and HAXPES Analysis and Theoretical Study of Cobalt Polypyrrole Incorporated on Carbon (CoPPyC) Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells
			2009B1876	BL46XU	山本 和矢	
			2010A1758	BL14B2	朝澤 浩一郎	
			2010A1872	BL14B2	朝澤 浩一郎	
			2010A1869	BL46XU	朝澤 浩一郎	
2010A1762	BL47XU	山本 和矢				

Journal of the American Chemical Society

27483	Hiroshi Ueno	136 (2014) 11162-11167	2013B0100	BL02B1	青柳 忍	Kinetic Study of the Diels-Alder Reaction of $Li^+@C_{60}$ with Cyclohexadiene: Greatly Increased Reaction Rate by Encapsulated Li^+
27550	Carson J. Bruns	136 (2014) 12027-12034	2011A1933	BL26B2	佐藤 宗太	Emergent Ion-Gated Binding of Cationic Host-Guest Complexes within Cationic $M_{12}L_{24}$ Molecular Flasks
			2011A1102	BL38B1	佐藤 宗太	
			2011B0039	BL38B1	藤田 誠	
27608	Takahiro Kawamoto	136 (2014) 15291-15299	2010B1715	BL02B2	藤田 晃司	Room-Temperature Polar Ferromagnet $ScFeO_3$ Transformed from a High-Pressure Orthorhombic Perovskite Phase
			2012B1334	BL04B1	松下 正史	
			2013A1623	BL02B2	河本 崇博	
			2013B1662	BL04B1	河本 崇博	
27806	Kenta Fujita	136 (2014) 16902-16908	2013B1262	BL38B1	上野 隆史	Intracellular CO Release from Composite of Ferritin and Ruthenium Carbonyl Complexes
			2013B1382	BL38B1	安部 聡	
27972	Zewen Xiao	136 (2014) 14959-14965	2013B4704	BL15XU	神谷 利夫	Narrow Bandgap in β - $BaZn_2As_2$ and Its Chemical Origins
			2013B4703	BL15XU	戸田 喜丈	
			2013A4715	BL15XU	大橋 直樹	
			2013A4714	BL15XU	大橋 直樹	
2012B4612	BL15XU	大橋 直樹				

Electrochemistry-1

27503	Karthik Krishnan	82 (2014) 865-869	2012A1072	BL13XU	長尾 祐樹	Influence of Confined Polymer Structure on Proton Transport Property in Sulfonated Polyimide Thin Films
27630	Toshiaki Ina	82 (2014) 875-879	2012B1552	BL01B1	雨澤 浩史	Relationship between Local Structure and Oxide Ionic Diffusion of $Nd_2NiO_{4+\delta}$ with K_2NiF_4 Structure
			2007B1554	BL01B1	雨澤 浩史	
			2006A1693	BL01B1	内本 喜晴	
			2012A1675	BL01B1	折笠 有基	
			2012B1802	BL01B1	折笠 有基	
			2013A1701	BL01B1	折笠 有基	
27631	Yuki Orikasa	82 (2014) 897-900	2013B1751	BL01B1	折笠 有基	Direct Observation of Rate Determining Step for $Nd_2NiO_{4+\delta}$ SOFC Cathode Reaction by <i>Operando</i> Electrochemical XAS
			2012B1552	BL01B1	雨澤 浩史	
			2008B1663	BL01B1	雨澤 浩史	
			2011A1019	BL01B1	内本 喜晴	
			2014A1723	BL01B1	折笠 有基	
			2013B1751	BL01B1	折笠 有基	
2013A1701	BL01B1	折笠 有基				
2012B1802	BL01B1	折笠 有基				

Electrochemistry-2

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27910	Kentaro Yamamoto	82 (2014) 891-896	2010A1015	BL37XU	小久見 善八	Stabilization of the Electronic Structure at the Cathode/ Electrolyte Interface via MgO Ultra-thin Layer during Lithium-ions Insertion/Extraction
			2010A1016	BL01B1	小久見 善八	
			2010B1029	BL37XU	小久見 善八	
			2011A1012	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1022	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1023	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1037	BL01B1	小久見 善八	
			2012A7600	BL28XU	小久見 善八	
			2011B1019	BL47XU	小久見 善八	
			2012A1028	BL47XU	小久見 善八	
2009B1027	BL01B1	小久見 善八				

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena

27558	Tomohiro Matsushita	195 (2014) 365-374	2006B1019	BL25SU	松下 智裕	Features of Atomic Images Reconstructed from Photoelectron, Auger Electron, and Internal Detector Electron Holography using SPEA-MEM
			2007A1278	BL25SU	松下 智裕	
			2013A1440	BL25SU	松井 文彦	
27651	Hisashi Hayashi	196 (2014) 58-60	2008A1336	BL39XU	林 久史	Chemical Effects of $L\gamma_4$ Emission Spectra
			2009A1186	BL39XU	林 久史	
			2009A1187	BL39XU	林 久史	
			2010B1127	BL39XU	林 久史	
			2010B1129	BL39XU	林 久史	
			2012A1327	BL39XU	林 久史	
2012B1130	BL39XU	林 久史				
27747	Yingjie L.	196 (2014) 104-109	2010B1151	BL02B2	中井 生央	EXAFS Study of $Mn_{1.28}Fe_{0.67}P_{0.46}Si_{0.54}$ Compound with First-Order Phase Transition
27798	Kouichi Hayashi	195 (2014) 337-346	2009B1168	BL39XU	八方 直久	Applications of X-ray Fluorescence Holography to Determine Local Lattice Distortions

Journal of Materials Chemistry A

27533	Sou Taminato	2 (2014) 17875-17882	2010A1742	BL14B2	菅野 了次	Mechanistic Studies on Lithium Intercalation in a Lithium-Rich Layered Material Using Li_2RuO_3 Epitaxial Film Electrodes and <i>in situ</i> Surface X-ray Analysis
			2010A3672	BL14B1	菅野 了次	
			2011B3671	BL22XU	菅野 了次	
27551	Hemant Choudhary	2 (2014) 18687-18696	2012B1610	BL01B1	西村 俊	Tailored Design of Palladium Species Grafted on an Amino Functionalized Organozinc Coordination Polymer as a Highly Pertinent Heterogeneous Catalyst
			2013B1478	BL01B1	穴戸 哲也	
27914	Zhen-Dong Huang	2 (2014) 11578-11582	2011B1029	BL02B2	内本 喜晴	MgFePO ₄ F as a Feasible Cathode Material for Magnesium Batteries
			2012A1022	BL02B2	内本 喜晴	
			2012B1018	BL02B2	内本 喜晴	
			2013A1006	BL02B2	内本 喜晴	
27915	Kazuaki Kisu	2 (2014) 13058-13068	2013B1025	BL14B2	内本 喜晴	The Origin of Anomalous Large Reversible Capacity for SnO ₂ Conversion Reaction
			2013A1013	BL14B2	内本 喜晴	

Journal of Synchrotron Radiation

27707	Masato Hoshino	21 (2014) 1347-1357	2012B1353	BL20B2	星野 真人	Quantitative and Dynamic Measurements of Biological Fresh Samples with X-ray Phase Contrast Tomography
			2013A1169	BL20B2	星野 真人	
			2013B1228	BL20B2	星野 真人	
			2012A1643	BL20B2	築部 卓郎	
27903	Takaya Mitsui	19 (2012) 198-204	2012B1785	BL20B2	築部 卓郎	Grazing-incidence Synchrotron-Radiation ⁵⁷ Fe- Mössbauer Spectroscopy using a Nuclear Bragg Monochromator and its Application to the Study of Magnetic Thin Films
			2009A3501	BL11XU	三井 隆也	
			2009B3501	BL11XU	三井 隆也	
			2010A3501	BL11XU	三井 隆也	
			2010B3501	BL11XU	三井 隆也	
2011A3501	BL11XU	三井 隆也				
27959	Motohiro Suzuki	21 (2014) 466-472	2013A8014	BL3	鈴木 基寛	Polarization Control of an X-ray Free-Electron Laser with a Diamond Phase Retarder
27971	Masayoshi Ito	22 (2015) 161-164	2011B2004	BL08W	櫻井 吉晴	Compton Scattering Imaging of a Working Battery using Synchrotron High-Energy X-rays

RSC Advances

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27567	Xiaoli Sun	4 (2014) 39101-39109	2010B7254	BL03XU	高橋 功	Melting and β to α Transition Behavior of β -PBA and the β -PBA/PVPh Blend Investigated by Synchrotron SAXS and WAXD
27758	Mitsuhiro Arisawa	5 (2015) 676-683	2011B1761	BL27SU	有澤 光弘	Formation of Self-Assembled Multi-Layer Stable Palladium Nanoparticles for Ligand-Free Coupling Reactions
			2011B1952	BL14B2	有澤 光弘	
			2012A1621	BL27SU	有澤 光弘	
			2012A1770	BL14B2	有澤 光弘	
			2012B1751	BL27SU	有澤 光弘	
27857	Koji Ohara	5 (2015) 3063-3069	2013A1322	BL14B2	新井 聡史	Structural Modification by Adding Li Cations into Mg/Cs-TFSA Molten Salt Facilitating Mg Electrodeposition
			2012A1413	BL04B2	尾原 幸治	
			2012A1669	BL04B2	梅林 泰宏	
			2012A1682	BL04B2	上野 和英	
27918	Motoaki Matsuo	3 (2013) 1013-1016	2013A7600	BL28XU	小久見 善八	Formation of an Fe-H Complex Anion in YFe_2 : Adjustment of Imbalanced Charge by Using Additional Li as an Electron Donor
			2013B1009	BL04B2	小久見 善八	
			2012A3701	BL22XU	綿貫 徹	

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

27505	Tomoo Mizugaki	2 (2014) 2243-2247	2013B1505	BL14B2	金田 清臣	Direct Transformation of Furfural to 1,2-Pentanediol Using a Hydrotalcite-Supported Platinum Nanoparticle Catalyst
			2013B1842	BL14B2	金田 清臣	
			2014A1513	BL14B2	金田 清臣	
			2013A1026	BL14B2	金田 清臣	
27670	Tomoo Mizugaki	2 (2014) 574-578	2012B1869	BL14B2	金田 清臣	Highly Efficient and Selective Transformations of Glycerol Using Reusable Heterogeneous Catalysts
			2011A1763	BL14B2	金田 清臣	
27759	Anesh Gopal	2 (2014) 2613-2622	2013B1719	BL19B2	尾坂 格	Fluorination of Benzothiadiazole-Benzobisthiazole Copolymer Leads to Additive-Free Processing with Meliorated Solar Cell Performance
			2014A1530	BL46XU	尾坂 格	

Applied Surface Science

27436	Ya Xu	315 (2014) 475-480	2011B3806	BL23SU	許 亜	Effect of Water Vapor and Hydrogen Treatments on the Surface Structure of Ni_3Al Foil
			2012A3806	BL23SU	許 亜	
			2013A3873	BL23SU	許 亜	
			2013B3873	BL23SU	許 亜	
27482	Kenichi Ozawa	320 (2014) 177-182	2012B1855	BL46XU	小澤 健一	<i>In situ</i> Chemical State Analysis of Buried Polymer/Metal Adhesive Interface by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy
			2013B1559	BL46XU	小澤 健一	
27548	Anli Yang	320 (2014) 787-790	2011B4508	BL15XU	坂田 修身	Lattice Spacings and Domain Sizes of Room-Temperature Epitaxial $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.48$) Thin Films Grown on Ultra-Smooth Sapphire Substrates
			2012A4505	BL15XU	坂田 修身	
			2012B4505	BL15XU	Yang Anli	

Bulletin of the Chemical Society of Japan

26887	Kengo Shibata	87 (2014) 746-750	2010A1499	BL28B2	山添 誠司	Low-Temperature Synthesis of Perovskite-type (Na,K) NbO_3 through $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ Clusters by Dissolution-Precipitation Method
			2011B1330	BL28B2	山添 誠司	
			2008B1101	BL01B1	山添 誠司	
			2009A1401	BL28B2	山添 誠司	
27715	Masayoshi Kawashima	87 (2014) 874-881	2012A1061	BL01B1	森 浩亮	Synthesis and Characterization of Ir and Rh Complexes Supported on Layered $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ as a Heterogeneous Photocatalyst for Visible-Light-Induced Hydrogen Evolution
			2012B1058	BL01B1	森 浩亮	
27981	Ryotaro Matsuda	86 (2013) 1117-1131	2011B1413	BL02B1	松田 亮太郎	Design and Synthesis of Porous Coordination Polymers Showing Unique Guest Adsorption Behaviors

Inorganic Chemistry-1

27496	Ikuya Yamada	53 (2014) 10563-10569	2012B1986	BL01B1	宇留賀 朋哉	Valence Transition in Negative Thermal Expansion Material $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$
			2013A1042	BL27SU	山田 幾也	
			2013A1188	BL01B1	山田 幾也	
			2013A1689	BL27SU	藤田 晃司	
			2013A1691	BL01B1	藤田 晃司	
			2013B1063	BL02B2	山田 幾也	
			2014A1206	BL02B2	山田 幾也	
			2013A4600	BL15XU	阿部 英樹	
			2013B4905	BL15XU	山田 幾也	

Inorganic Chemistry-2

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27616	Ikuya Yamada	53 (2014) 11794-11801	2012A1002	BL25SU	山田 幾也	Charge-Order Melting in Charge-Disproportionated Perovskite $\text{CeCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$
			2012B1171	BL02B2	山田 幾也	
			2013B1063	BL02B2	山田 幾也	
			2014A1206	BL02B2	山田 幾也	
			2013A4600	BL15XU	阿部 英樹	
			2014A1224	BL25SU	西山 宣正	
27936	Cedric Tassel	52 (2013) 6096-6102	2011B1150	BL10XU	陰山 洋	Sr_2FeO_3 with Stacked Infinite Chains of FeO_4 Square Planes

Journal of Physics: Conference Series

26297	Mitsuharu Yonemura	425 (2013) 092004	2011B3786	BL22XU	米村 光治	Two-dimensional Time-resolved X-ray Diffraction Study of Liquid/Solid Fraction and Solid Particle Size in Fe-C Binary System with an Electrostatic Levitator Furnace
26698	Hisato Yabuta	518 (2014) 012001	2006B0147	BL46XU	高田 一広	Microscopic Structure and Electrical Transport Property of Sputter-Deposited Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide Semiconductor Films
			2006B0202	BL19B2	高田 一広	
			2007A1937	BL46XU	高田 一広	
			2007B1809	BL19B2	高田 一広	
27737	Kentaro Fujii	502 (2014) 012034	2009B3813	BL23SU	藤井 健太郎	Bond Cleavages of Adenosine 5'-triphosphate Induced by Monochromatic Soft X-rays
			2009B3814	BL23SU	藤井 健太郎	

Journal of Power Sources

27534	Hansen Chang	252 (2014) 1-7	2012B1679	BL14B2	鈴木 耕太	High-Pressure Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Transition Metal Oxides with Layered Rock-Salt Structure
27557	Hiroaki Konishi	269 (2014) 293-298	2012B1741	BL46XU	菅野 了次	Effect of Surface Li_3PO_4 Coating on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Epitaxial Thin Film Electrodes Synthesized by Pulsed Laser Deposition
			2012B1679	BL14B2	鈴木 耕太	
27884	Yasushi Idemoto	273 (2015) 1023-1029	2011A1853	BL19B2	井手本 康	Characterization, Average and Electronic Structures during Charge-Discharge Cycle in $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $0.4\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Solid Solution of a Cathode Active Material for Li-ion Battery

Physical Chemistry Chemical Physics

27293	Kohei Oka	16 (2014) 19702-19711	2014A3870	BL23SU	岡田 美智雄	The Effects of Alloying and Segregation for the Reactivity and Diffusion of Oxygen on $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$
			2013B3870	BL23SU	岡田 美智雄	
			2013A3870	BL23SU	岡田 美智雄	
			2012B3805	BL23SU	岡田 美智雄	
			2012A3805	BL23SU	岡田 美智雄	
			2011B3805	BL23SU	岡田 美智雄	
			2011A3805	BL23SU	岡田 美智雄	
			2010A3872	BL23SU	岡田 美智雄	
			2009B3873	BL23SU	岡田 美智雄	
			2009A3874	BL23SU	岡田 美智雄	
			2007A3807	BL23SU	寺岡 有殿	
			2007B3808	BL23SU	岡田 美智雄	
			2006B1625	BL23SU	岡田 美智雄	
2006A1609	BL23SU	岡田 美智雄				
27938	Ruchira Chatterjee	16 (2014) 20834-20843	2012A1245	BL41XU	沈 建仁	The Structure and Activation of Substrate Water Molecules in Sr^{2+} -substituted Photosystem II
			2012B1399	BL41XU	沈 建仁	
			2013A1166	BL41XU	沈 建仁	
			2013B1259	BL41XU	沈 建仁	
27940	H. Isobe	16 (2014) 11911-11923	2012A1245	BL41XU	沈 建仁	Generalized Approximate Spin Projection Calculations of Effective Exchange Integrals of the CaMn_4O_5 Cluster in the S_1 and S_3 States of the Oxygen Evolving Complex of Photosystem II
			2012B1399	BL41XU	沈 建仁	
			2013A1166	BL41XU	沈 建仁	
			2013B1259	BL41XU	沈 建仁	

Polymer-1

27744	Ya-Ting Hsieh	55 (2014) 6906-6914	2013A1477	BL40XU	高原 淳	Microscopy and Microbeam X-ray Analyses in Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with Amorphous Poly(vinyl acetate)
-------	---------------	------------------------	-----------	--------	------	--

Polymer-2

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27745	Koji Honda	55 (2014) 6303-6308	2010B1345	BL02B2	高原 淳	Effect of α -substituents on Molecular Motion and Wetting Behaviors of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films with Short Fluoroalkyl Side Chains
			2012B1231	BL40XU	高原 淳	
27746	Yuji Higaki	55 (2014) 6539-6545	2012A1023	BL40B2	高原 淳	Chain Stiffness and Chain Conformation of Poly(α -methylene- γ -butyrolactone) in Dilute Solutions

Proceedings of SPIE

27150	Takuya Miyazawa	8443 (2012) 84435C	2012A0088	BL20B2	國枝 秀世	Recent Results of Hard X-ray Characterization of ASTRO-H HXT at SPring-8
27154	Takuya Miyazawa	8147 (2011) 814703	2011A0088	BL20B2	國枝 秀世	The Current Status of Reflector Production and Hard X-ray Characterization for ASTRO-H/HXT
			2010B0088	BL20B2	國枝 秀世	
27156	Takuya Miyazawa	7437 (2009) 74371P	2009A0088	BL20B2	國枝 秀世	Recent Results from Hard X-ray Telescope Characterization at SPring-8

Scientific Reports

27588	Tomohiro Takayama	4 (2014) 6818	2012B3502	BL11XU	石井 賢司	Spin-Orbit Coupling Induced Semi-Metallic State in the 1/3 Hole-Doped Hyper-Kagome $\text{Na}_3\text{Ir}_3\text{O}_8$
			2013A3502	BL11XU	石井 賢司	
27814	Kaoru Kumazaki	4 (2014) 7299	2012B1146	BL32XU	塚崎 智也	Crystal Structure of <i>Escherichia coli</i> YidC, a Membrane Protein Chaperone and Insertase
			2012B1162	BL32XU	瀧木 理	
			2013A1128	BL32XU	塚崎 智也	
			2013A1168	BL32XU	瀧木 理	
27913	Yuki Orikasa	4 (2014) 5622	2013B1020	BL02B2	内本 喜晴	High Energy Density Rechargeable Magnesium Battery Using Earth-Abundant and Non-Toxic Elements
			2013A1006	BL02B2	内本 喜晴	
			2012B1018	BL02B2	内本 喜晴	
			2012A1022	BL02B2	内本 喜晴	
			2011B1029	BL02B2	内本 喜晴	
			2011A1021	BL14B2	内本 喜晴	
			2010B1036	BL14B2	内本 喜晴	
2012A1021	BL47XU	内本 喜晴				

高分子論文集 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology)

27736	Yuya Shinohara	71 (2014) 580-585	2008B1152	BL20B2	篠原 佑也	Micro Scale Distribution of Nanoparticles Studied with X-ray Near-Field Scattering
			2009B1234	BL20B2	篠原 佑也	
			2010A1108	BL20XU	篠原 佑也	
			2012B1030	BL20B2	篠原 佑也	
27823	Masatoshi Tosaka	71 (2014) 493-500	2010B1215	BL40XU	登阪 雅聡	Strain-induced Crystallization of Cross-linked Rubber
			2012A1044	BL40XU	登阪 雅聡	
			2013A1203	BL40XU	登阪 雅聡	
27908	Itsuki Saito	71 (2014) 586-592	2014A7214	BL03XU	宮崎 司	Perpendicular Orientation of Cylindrical Microdomains of FeCl_3 Doped Polystyrene- <i>b</i> -poly(2-vinyl pyridine) Thin Films
			2012B7266	BL03XU	宮崎 司	

ACS Catalysis

27627	Tatchamapan Yoskamtorn	4 (2014) 3696-3700	2014A1458	BL01B1	山添 誠司	Thiolate-Mediated Selectivity Control in Aerobic Alcohol Oxidation by Porous Carbon-Supported Au_{25} Clusters
27718	Kohsuke Mori	4 (2014) 4129-4135	2013B1041	BL01B1	森 浩亮	Creation of Nickel-Based Active Species within a Macroreticular Acidic Resin: A Noble-Metal-Free Heterogeneous Catalyst for Visible-Light-Driven H_2 Evolution from Water
			2014A1045	BL01B1	森 浩亮	

Acta Crystallographica Section F-1

27815	Kaoru Kumazaki	70 (2014) 1056-1060	2011A1125	BL41XU	瀧木 理	Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of YidC, a Membrane-Protein Chaperone and Insertase from <i>Bacillus halodurans</i>
			2011A1139	BL41XU	塚崎 智也	
			2011B1062	BL32XU	瀧木 理	
			2011B1280	BL32XU	塚崎 智也	
			2012A1093	BL32XU	瀧木 理	
			2012A1201	BL32XU	塚崎 智也	
			2012B1162	BL32XU	瀧木 理	
			2012B1146	BL32XU	塚崎 智也	
			2013A1128	BL32XU	塚崎 智也	

Acta Crystallographica Section F-2

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27906	Masahiko Kato	69 (2013) 1411-1414	2011A2031	BL38B1	加藤 悦子	Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Analysis of the Inhibitory Domain of the Tomato Mosaic Virus Resistance Protein Tm-1

Catalysis Today

26729	Lidan Deng	232 (2014) 33-39	2011B1393	BL01B1	穴戸 哲也	Effect of Reduction Method on the Activity of Pt-Sn/SiO ₂ for Dehydrogenation of Propane
			2012A1297	BL01B1	穴戸 哲也	
27873	Tomoki Uchiyama	(2014) Available online 13 Nov. 2014	2011B1865	BL14B2	西堀 麻衣子	Preparation and Characterization of Pd Loaded Sr-Deficient K ₂ NiF ₄ -type (La, Sr) ₂ MnO ₄ Catalysts for NO-CO Reaction
			2012A1459	BL01B1	寺岡 靖剛	
			2012B1702	BL01B1	内山 智貴	
			2013A1608	BL01B1	内山 智貴	

ChemCatChem

27680	Tomoyuki Kitano	6 (2014) 2011-2020	2009A1606	BL01B1	穴戸 哲也	Effect of High-Temperature Calcination on the Generation of Brønsted Acid Sites on WO ₃ /Al ₂ O ₃
27681	Lidan Deng	6 (2014) 2680-2691	2011B1393	BL01B1	穴戸 哲也	Dehydrogenation of Propane over Silica-Supported Platinum-Tin Catalysts Prepared by Direct Reduction: Effects of Tin/Platinum Ratio and Reduction Temperature
			2012A1297	BL01B1	穴戸 哲也	

FEBS Letters

27829	Daisuke Nakayama	585 (2011) 3020-3025	2009B1940	BL41XU	武田 壮一	Structural Basis of Coagulation Factor V Recognition for Cleavage by RVV-V
			2009A1959	BL41XU	武田 壮一	
27923	Saori Kamachi	589 (2015) 131-137	2011B6535	BL44XU	福山 恵一	Crystal Structure of the Catalase-Peroxidase KatG W78F Mutant from <i>Synechococcus elongatus</i> PCC7942 in Complex with the Antitubercular Pro-drug Isoniazid
			2012B6726	BL44XU	多田 俊治	
			2013A6828	BL44XU	多田 俊治	
			2013B6828	BL44XU	多田 俊治	
			2013B6863	BL44XU	和田 啓	
			2014A6963	BL44XU	和田 啓	
			2014B6963	BL44XU	和田 啓	

Hyperfine Interactions

27901	Ryo Masuda	204 (2012) 139-142	2011A3501	BL11XU	三井 隆也	An in situ Mössbauer Study using Synchrotron Radiation
			2011B3501	BL11XU	三井 隆也	
27902	Takaya Mitsui	204 (2012) 97-100	2009B3501	BL11XU	三井 隆也	Synchrotron Radiation ⁵⁷ Fe-Mössbauer Spectroscopy using Nuclear Monochromator
			2010A3501	BL11XU	三井 隆也	
			2010B3501	BL11XU	三井 隆也	
			2011A3501	BL11XU	三井 隆也	

IEEE Transactions on Magnetics

27834	Daiki Oshima	50 (2014) 3203407	2012B1759	BL25SU	加藤 剛志	Modifications of Structure and Magnetic Properties of L ₁₀ MnAl and MnGa Films by Kr ⁺ Ion Irradiation
27976	Yuri Mizukawa	50 (2014) 5001804	2013A1910	BL43IR	池本 夕佳	Synchrotron Microscopic Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analyses of Biogenic Guanine Crystals Along Axes of Easy Magnetization
			2013B1655	BL43IR	水川 友里	

IUCrJ

26622	Jungeun Kim	1 (2014) 155-159	2012A1456	BL02B2	金 廷恩	Evidence of Electronic Polarization of the As Ion in the Superconducting Phase of F-doped LaFeAsO
			2011A1142	BL02B2	金 廷恩	
			理研	BL44B2		
26624	Younghun Kim	1 (2014) 160-164	2011B2089	BL02B2	金 廷恩	Hierarchical Dielectric Orders in Layered Ferroelectrics Bi ₂ SiO ₅
			2010B2034	BL02B2	金 廷恩	

Journal of Alloys and Compounds

27713	Subodh Ganesanpotti	613 (2014) 370-374	2012B1336	BL02B2	陰山 洋	Superconductivity in LaPd ₂ As ₂ with a Collapsed 122 Structure
27904	Takaya Mitsui	580 (2013) S264-S267	2010B3501	BL11XU	三井 隆也	In situ Synchrotron ⁵⁷ Fe Mössbauer Spectroscopy of RFe ₂ (R = Y, Gd) Hydrides Synthesized under Ultra-High-Pressure Hydrogen
			2011A3501	BL11XU	三井 隆也	
			2011B3501	BL11XU	三井 隆也	

Journal of Applied Physics

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27761	Anna Stoesser	116 (2014) 134305	2014A1489	BL08W	Ghafari Mohammad	Influence of Interface on Structure and Magnetic Properties of Fe ₅₀ B ₅₀ Nanoglass
			2014A1337	BL40B2	Kamali-Moghaddam Saeed	
			2012B1297	BL04B2	Kamali-Moghaddam Saeed	
27852	Yuichi Akahama	116 (2014) 223504	2013A1086	BL10XU	赤浜 裕一	Equation of State of bcc-Mo by Static Volume Compression to 410 GPa
			2013B1172	BL10XU	赤浜 裕一	

The Journal of Chemical Physics

27633	Akitaka Yoshigoe	141 (2014) 174708	2007B3802	BL23SU	吉越 章隆	<i>In situ</i> Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study of the Oxidation of the Ge(100)-2×1 Surface by Supersonic Molecular Oxygen Beams
			2008A3804	BL23SU	吉越 章隆	
			2008B3804	BL23SU	吉越 章隆	
			2009A3804	BL23SU	吉越 章隆	
			2011A3804	BL23SU	吉越 章隆	
			2011B3802	BL23SU	吉越 章隆	
			2012A3802	BL23SU	吉越 章隆	
			2012B3802	BL23SU	吉越 章隆	
			2013A3802	BL23SU	吉越 章隆	
27657	Hiroyuki Shimada	141 (2014) 055102	2012A3810	BL23SU	横谷 明德	Nitrogen K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectra of Purine-Containing Nucleotides in Aqueous Solution
			2012B3810	BL23SU	横谷 明德	

The Journal of Physical Chemistry B

27609	Ryushi Fukuhara	118 (2014) 12451-12461	2012A1203	BL37XU	瀧上 隆智	Effect of Molecular Orientation on Monolayer and Multilayer Formations of Fluorocarbon Alcohol and Fluorocarbon- α,ω -diol Mixture at the Hexane/water Interface
			2012B1154	BL37XU	瀧上 隆智	
			2013A1339	BL37XU	瀧上 隆智	
27826	Takehiro Ohta	116 (2012) 13831-13838	2009A1450	BL09XU	太田 雄大	Axial Ligand Effects on Vibrational Dynamics of Iron in Heme Carbonyl Studied by Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy
			2010B1521	BL09XU	太田 雄大	

Journal of the Electrochemical Society

27605	Ryota Yuge	161 (2014) A2237-A2242	2012B1210	BL27SU	弓削 亮太	Remarkable Charge-Discharge Mechanism for a Large Capacity in Fe-containing Li ₂ MnO ₃ Cathodes
			2012A3346	BL08B2	戸田 昭夫	
			2012B3346	BL08B2	戸田 昭夫	
			2013A3346	BL08B2	戸田 昭夫	
27842	Masahiro Seo	161 (2014) H195-H202	2011B5320	BL16B2	稲葉 雅之	In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Study of Sn Underpotential Deposition on Ni from Perchloric Acid

Journal of the Vacuum Society of Japan

27479	Takumi Ohtsuki	57 (2014) 332-338	2012A1645	BL17SU	堀田 善治	Analysis of Magnetic Materials by Photoelectron Emission Microscopy Utilizing Circularly Polarized Synchrotron Radiation
			2012B1748	BL17SU	堀田 善治	
			2013A1699	BL17SU	堀田 善治	
			2013B1768	BL17SU	堀田 善治	
27484	Toyohiko Kinoshita	57 (2014) 339-347	2007A1835	BL17SU	新井 邦明	Domain Imaging of Antiferromagnetic Materials by Photoemission Electron Microscope with Linearly Polarized Lights
			2007B2007	BL25SU	木下 豊彦	
			2008A1723	BL17SU	新井 邦明	
			2008A1726	BL25SU	新井 邦明	
			2008A2052	BL25SU	木下 豊彦	
			2009A1667	BL17SU	新井 邦明	

JPS Conference Proceedings

27697	Mario Okawa	3 (2014) 017027	2011A1624	BL47XU	和達 大樹	Cu-O-Cr Hybridization Effects on the Electronic Structure of a Hole-Doped Delafossite Oxide CuCr _{1-x} Mg _x O ₂
			2011B1710	BL47XU	和達 大樹	
			2012B1003	BL47XU	大川 万里生	
27698	Tomoko Hishida	1 (2014) 012109	2011A1420	BL47XU	池永 英司	Buried Well-screened State in Photoemission Spectra of La _{1-x} Sr _x MnO ₃
			2011B1710	BL47XU	和達 大樹	

Macromolecules

研究成果番号	著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27486	Kohji Tashiro	47 (2014) 2052-2061	2011A1455	BL40XU	田代 孝二	Hierarchical Structural Change in the Stress-Induced Phase Transition of Poly(tetramethylene terephthalate) As Studied by the Simultaneous Measurement of FTIR Spectra and 2D Synchrotron Undulator WAXD/SAXS Data
			2012B1079	BL40XU	田代 孝二	
27520	Rintaro Takahashi	47 (2014) 6900-6910	2011B1068	BL40B2	寺尾 憲	Self-Association of the Thermosensitive Block Copolymer Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)- <i>b</i> -poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide) in Water-Methanol Mixtures

Surface and Interface Analysis

27808	Jiayi Tang	46 (2014) 1147-1150	2012A3808	BL23SU	小川 修一	Self-accelerating Oxidation on Si(111)7 x 7 Surfaces Studied by Real-Time Photoelectron Spectroscopy
			2013A3874	BL23SU	小川 修一	
27870	Satoshi Ogawa	46 (2014) 1143-1146	2013A1589	BL01B1	小川 智史	XAFS and XPS Study of Hydro-/Dehydrogenation Reaction of Mg-Pd Nanoparticles

放射線化学 (Radiation Chemistry)

27741	Masatoshi Ukai	94 (2012) 13-25	2005B3805	BL23SU	藤井 健太郎	Liquid-Microjet Synchrotron-Radiation Spectroscopy for Bio-molecules in Water Solution I
			2006A3804	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2006B3833	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2007A3820	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2007B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2008A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2008B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2009A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2009B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2010A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2010B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2011A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
27742	Masatoshi Ukai	97 (2014) 3-12	2005B3805	BL23SU	藤井 健太郎	Liquid-Microjet Synchrotron-Radiation Spectroscopy for Bio-molecules in Water Solution II
			2006A3804	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2006B3833	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2007A3820	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2007B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2008A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2008B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2009A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2009B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2010A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2010B3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
			2011A3810	BL23SU	鵜飼 正敏	
2011B3810	BL23SU	鵜飼 正敏				
2012A3810	BL23SU	横谷 明德				
2012B3810	BL23SU	横谷 明德				

ACS Applied Materials & Interfaces

27662	Keita Sekizawa	6 (2014) 10969-10973	2013B7022	BL33XU	野中 敬正	Structural Improvement of CaFe ₂ O ₄ by Metal Doping toward Enhanced Cathodic Photocurrent
-------	----------------	-------------------------	-----------	--------	-------	--

Acta Crystallographica Section A

27553	Magdalena Woinska	70 (2014) 483-498	2013B1056	BL02B1	Grabowsky Simon	Hirshfeld Atom Refinement for Modelling Strong Hydrogen Bonds
-------	-------------------	----------------------	-----------	--------	-----------------	---

Acta Crystallographica Section E

27729	Eiji Nishibori	70 (2014) 573-576	2008B0096	BL02B2	西堀 英治	Crystal Structure of (<i>Z</i>)-1-(ferrocenylethynyl)-10-(phenylimino)anthracen-9(10 <i>H</i>)-one from Synchrotron X-ray Powder Diffraction
			2009A0084	BL02B2	久保田 佳基	

Acta Materialia

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27602	Guang Zeng	83 (2015) 357-371	2014A1541	BL20B2	野北 和宏	The Influence of Ni and Zn Additions on Microstructure and Phase Transformations in Sn-0.7Cu/Cu Solder Joints
			2014A1540	BL20B2	野北 和宏	
			2013B1524	BL37XU	野北 和宏	
			2012B1440	BL37XU	野北 和宏	
			2011B1048	BL20XU	野北 和宏	

Advanced Materials Interfaces

27912	Yuki Orikasa	1 (2014) 1400195	2010A1015	BL37XU	小久見 善八	Origin of Surface Coating Effect for MgO on LiCoO ₂ to Improve the Interfacial Reaction between Electrode and Electrolyte
			2010A1016	BL01B1	小久見 善八	
			2010B1029	BL37XU	小久見 善八	
			2011A1012	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1022	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1023	BL37XU	小久見 善八	
			2011B1037	BL01B1	小久見 善八	

Angewandte Chemie International Edition

27735	Qing-Fu Sun	53 (2014) 13510-13513	2010B1423	BL38B1	佐藤 宗太	An M ₁₂ (L ¹) ₁₂ (L ²) ₁₂ Cantellated Tetrahedron: A Case Study on Mixed-Ligand Self-Assembly
			2011A1102	BL38B1	佐藤 宗太	
			2011A1933	BL26B2	佐藤 宗太	
			2010A1012	BL38B1	藤田 誠	
			2014A0042	BL41XU	藤田 誠	

APL Materials

27787	Kazuya Otsubo	2 (2014) 124105	2010B1535	BL13XU	大坪 主弥	Metal-organic Framework Thin Films with Well-controlled Growth Directions Confirmed by X-ray Study
			2011A1463	BL13XU	大坪 主弥	
			2011B1013	BL13XU	北川 宏	
			2012B1304	BL13XU	北川 宏	
			2012B1570	BL13XU	大坪 主弥	

Applied Catalysis B: Environmental

27615	Tamao Ishida	150-151 (2014) 523-531	2011B1001	BL14B2	春田 正毅	Supported Palladium Hydroxide-Catalyzed Intramolecular Double C-H Bond Functionalization for Synthesis of Carbazoles and Dibenzofurans
			2012A1454	BL14B2	大橋 弘範	
			2012B1075	BL14B2	大橋 弘範	

Applied Physics Express

27569	Kentaro Toyoki	7 (2014) 114201	2012B1769	BL25SU	白土 優	Equilibrium Surface Magnetization of α -Cr ₂ O ₃ Studied through Interfacial Chromium Magnetization in Co/ α -Cr ₂ O ₃ Layered Structures
			2013A1414	BL25SU	白土 優	

Archives of Biochemistry and Biophysics

28006	Koji Yamamoto	566 (2015) 36-42	2013A6862	BL44XU	山本 幸治	Structural Characterization of the Catalytic Site of a <i>Nilaparvata lugens</i> Delta-Class Glutathione Transferase
			2013B6862	BL44XU	山本 幸治	

Australian Dental Journal

27564	H. Kim	58 (2013) S41-S42	2012A1131	BL20B2	下田 信治	Estimation of Age Using Synchrotron-Radiation Micro-Computed Tomography of Japanese Mandibular Incisors for Forensic and Archaeological Application
-------	--------	----------------------	-----------	--------	-------	---

Basic Research in Cardiology

27646	Mikiyasu Shirai	109 (2014) 432	2011A1305	BL28B2	Schwenke Daryl	Pulmonary Vascular Tone is Dependent on the Central Modulation of Sympathetic Nerve Activity Following Chronic Intermittent Hypoxia
-------	-----------------	-------------------	-----------	--------	----------------	---

Biochemical and Biophysical Research Communications

27977	Tasuku Ito	447 (2014) 32-37	2011A1891	BL38B1	伏信 進矢	Crystal Structure of Glycoside Hydrolase Family 127 β -L-arabinofuranosidase from <i>Bifidobacterium longum</i>
			2011A1908	BL26B1	伏信 進矢	

Biochemistry

27726	Megha Subhash Deshpande	53 (2014) 4696-4703	2013A1851	BL38B1	長尾 聡	Formation of Domain-Swapped Oligomer of Cytochrome <i>c</i> from Its Molten Globule State Oligomer
-------	-------------------------	------------------------	-----------	--------	------	--

Biochimie

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27530	Tetsuya Masuda	106 (2014) 33-38	2012B1067	BL26B1	梶田 哲哉	Atomic Structure of Recombinant Thaumatin II Reveals Flexible Conformations in Two Residues Critical for Sweetness and Three Consecutive Glycine Residues
			2012B1539	BL26B1	三上 文三	
			2012A1048	BL26B1	梶田 哲哉	
			2011B1404	BL26B1	三上 文三	
			2011B1073	BL26B1	梶田 哲哉	
			2011A1417	BL26B1	三上 文三	
			2010A6538	BL44XU	三上 文三	

Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters

27508	Yukiko Hiraiwa	24 (2014) 4891-4894	2004B0890	BL41XU	千葉 健一	X-ray Crystallographic Analysis of IMP-1 Metallo- β -lactamase Complexed with a 3-aminophthalic Acid Derivative, Structure-based Drug Design, and Synthesis of 3,6-disubstituted Phthalic Acid Derivative Inhibitors
-------	----------------	------------------------	-----------	--------	-------	--

Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry

27935	Kosuke Oshima	76 (2012) 1252-1255	2011A6618	BL44XU	木村 誠	Thermodynamic Analysis of a Multifunctional RNA-Binding Protein <i>PhoRpp38</i> in the Hyperthermophilic Archaeon <i>Pyrococcus horikoshii</i> OT3
			2011B6618	BL44XU	木村 誠	

Cell Reports

27708	Masako Koyama	9 (2014) 983-995	2011A1093	BL41XU	松浦 能行	Structural Insights into how Yrb2p Accelerates the Assembly of the Xpo1p Nuclear Export Complex
			2011B1083	BL41XU	松浦 能行	
			2012B1291	BL41XU	松浦 能行	
			2013B1129	BL41XU	松浦 能行	

Chemical Communications

27717	Kohsuke Mori	50 (2014) 14501-14503	2013B1041	BL01B1	森 浩亮	Visible-Light-Enhanced Suzuki-Miyaura Coupling Reaction by Cooperative Photocatalysis with an Ru-Pd Bimetallic Complex
-------	--------------	--------------------------	-----------	--------	------	--

Chemical Physics Letters

27656	Hiroyuki Shimada	591 (2014) 137-141	2011B3810	BL23SU	鷗飼 正敏	Structural Changes of Nucleic Acid Base in Aqueous Solution as Observed in X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)
			2012A3810	BL23SU	横谷 明徳	

Chemical Science

27816	Lars Lauterbach	6 (2015) 1055-1060	2013B0103	BL09XU	Cramer Stephen	Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopy Reveals the FeS Cluster Composition and Active Site Vibrational Properties of an O ₂ -tolerant NAD ⁺ -reducing [NiFe] Hydrogenase
			2014B1032	BL09XU	Wang Hongxin	
			理研	BL19LXU		

Chemistry - A European Journal

27998	Takahiro Iwamoto	20 (2014) 14403-14409	2013A1705	BL40XU	高谷 光	Partial Charge Transfer in the Shortest Possible Metallofullerene Peapod, La@C ₈₂ C [11] Cycloparaphenylene
			2013B1736	BL40XU	高谷 光	
			2014A1717	BL40XU	高谷 光	
			2012B1797	BL27SU	高谷 光	
			2012A1625	BL40XU	高谷 光	
			2012B1790	BL02B1	山子 茂	

Chemistry of Materials

27507	Kotaro Fujii	26 (2014) 2488-2491	2013B1718	BL19B2	伊藤 孝憲	New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO ₄
			2012B1696	BL19B2	尾本 和樹	

ChemMedChem

27949	Hari Prasad Kokatla	9 (2014) 719-723	2013A1076	BL41XU	大戸 梅治	Structure-Based Design of Novel Human Toll-like Receptor 9 Agonists
			2013B1106	BL41XU	大戸 梅治	

ChemPlusChem

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27586	Rie Makiura	79 (2014) 1352-1360	2011A1656	BL13XU	牧浦 理恵	Towards Rational Modulation of In-Plane Molecular Arrangements in Metal-Organic Framework Nanosheets
			2011B1904	BL13XU	牧浦 理恵	
			2012A1668	BL13XU	牧浦 理恵	

ChemSusChem

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27833	Katsutoshi Sato	7 (2014) 3264-3267	2013B1771	BL01B1	永岡 勝俊	Inhibition of Ammonia Poisoning by Addition of Platinum to Ru/ α -Al ₂ O ₃ for Preferential CO Oxidation in Fuel Cells

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
26124	Yasuharu Nakagawa	443 (2014) 272-279	2011B1783	BL40B2	中川 泰治	Requirement of Charged Lipids for the Hexadecanol-Induced Gelation in the Phospholipid Bilayer System

Earth and Planetary Science Letters

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
26879	Yuki Shibazaki	313-314 (2012) 79-85	2010A1142	BL35XU	大谷 栄治	Sound Velocity Measurements in dhcp-FeH up to 70 GPa with Inelastic X-ray Scattering: Implications for the Composition of the Earth's Core
			2010B1185	BL35XU	大谷 栄治	

ECS Electrochemistry Letters

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27661	Yoshinari Makimura	3 (2014) A66-A68	2012A7008	BL33XU	野中 敬正	X-Ray Absorption and Diffraction Studies of LiNiO ₂ -Derivatives with or without Electrolyte at Elevated Temperature
			2012B7008	BL33XU	野中 敬正	

Electrochemistry Communications

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27921	Daisuke Asakura	50 (2015) 93-96	2012B7437	BL07LSU	朝倉 大輔	<i>Operando</i> Soft X-ray Emission Spectroscopy of LiMn ₂ O ₄ Thin Film Involving Li-ion Extraction/Insertion Reaction
			2013A7445	BL07LSU	朝倉 大輔	
			2013B7460	BL07LSU	朝倉 大輔	

Electrochimica Acta

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27897	Yasushi Idemoto	153 (2015) 399-408	2013B1549	BL14B2	井手本 康	Change in Local Structure of 0.4Li ₂ MnO ₃ -0.6LiMn _{1/3} Ni _{1/3} Co _{1/3} O ₂ During First Discharge Process
			2013A1631	BL14B2	井手本 康	
			2012B1736	BL14B2	井手本 康	
			2013A1222	BL04B2	井手本 康	
			2013B1167	BL04B2	井手本 康	

EMBO Reports

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27585	Alf Håkon Lystad	15 (2014) 557-565	2012B6744	BL44XU	水島 恒裕	Structural Determinants in GABARAP Required for the Selective Binding and Recruitment of ALFY to LC3B-Positive Structures

Environmental Science & Technology

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27760	Takashi Fujimori	48 (2014) 13644-13651	2012B1192	BL01B1	藤森 崇	Contrasting Effects of Sulfur Dioxide on Cupric Oxide and Chloride during Thermochemical Formation of Chlorinated Aromatics
			2010B1297	BL01B1	藤森 崇	

European Journal of Inorganic Chemistry

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27973	Pengyu Wang	2014 (2014) 4254-4257	2014A4900	BL15XU	小廣 和哉	Smart Decoration of Mesoporous TiO ₂ Nanospheres with Noble Metal Alloy Nanoparticles into Core-Shell, Yolk-Core-Shell, and Surface-Dispersion Morphologies
			2013B4900	BL15XU	小廣 和哉	
			2012B4603	BL15XU	下田 正彦	

The FEBS Journal

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27978	Satoshi Okada	281 (2014) 778-786	2011A1891	BL38B1	伏信 進矢	Structural and Mutational Analysis of Substrate Recognition in Kojibiose Phosphorylase
			2011A1908	BL26B1	伏信 進矢	

FEBS Open Bio

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27896	Hiroyuki Okano	4 (2014) 936-946	2013B6813	BL44XU	金谷 茂則	Structure and Stability of Metagenome-Derived Glycoside Hydrolase Family 12 Cellulase (LC-CelA) a Homolog of Cel12A from <i>Rhodothermus Marinus</i>

Frontiers in Physiology

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27590	Hiroyuki Iwamoto	5 (2014) 416	2009B1274	BL45XU	岩本 裕之	X-ray Diffraction from Flight Muscle with a Headless Myosin Mutation: Implications for Interpreting Reflection Patterns
			2010A1230	BL45XU	岩本 裕之	
			2010B1263	BL45XU	岩本 裕之	
			2011A1242	BL45XU	岩本 裕之	

Geophysical Research Letters

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27612	Koichiro Umemoto	41 (2014) 6712-6717	2011A1300	BL35XU	廣瀬 敬	Liquid Iron-Sulfur Alloys at Outer Core Conditions by First-Principles Calculations
			2011B1336	BL35XU	廣瀬 敬	
			2012A1237	BL35XU	廣瀬 敬	
			2012B1159	BL35XU	廣瀬 敬	

Heterocycles

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27997	Yuma Aoki	90 (2015) 893-900	2012A1636	BL27SU	高谷 光	Synthesis of 2,7-disubstituted 5,10-diaryl-5,10-dihydrophenazines via Iron-catalyzed Intramolecular Ring-closing C-H Amination
			2012B1797	BL27SU	高谷 光	
			2013A1685	BL27SU	高谷 光	
			2013B1115	BL27SU	高谷 光	
			2014A1740	BL27SU	高谷 光	
			2013A1798	BL14B2	高谷 光	
			2013B1736	BL40XU	高谷 光	
2014A1717	BL40XU	高谷 光				

High Pressure Research

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27754	Oscar Yagafarov	33 (2013) 191-195	2012A3606	BL14B1	Yagafarov Oscar	Energy-dispersive X-ray Diffraction Study of Liquid Gallium under High Pressure at Elevated Temperatures
			2011A3606	BL14B1	Yagafarov Oscar	
			2010B3604	BL14B1	Yagafarov Oscar	

IEICE Transactions on Electronics

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27685	Ichiro Hirose	E97-C (2014) 1089-1092	2008A1861	BL46XU	廣沢 一郎	Thickness of Crystalline Layer of Rubbed Polyimide Film Characterized by Grazing Incidence X-ray Diffractions with Multi Incident Angles
			2008A1924	BL46XU	廣沢 一郎	

Inorganica Chimica Acta

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27948	Masahiko Maekawa	426 (2015) 64-70	2013B1482	BL02B1	杉本 邦久	Dinuclear and Polymeric Copper(I) Ethylene Adducts Bridged by Bis-pyridyl Derivatives of 1,2,4-triazole and 1,2,4,5-tetrazine
			2012B1455	BL02B1	杉本 邦久	

International Journal of Radiation Biology

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27738	Kentaro Fujii	88 (2012) 888-894	2010A3813	BL23SU	藤井 健太郎	Observation of Cleavage in DNA and Nucleotides Following Oxygen K-shell Ionization by Measuring X-ray Absorption Near Edge Structure
			2010B3814	BL23SU	藤井 健太郎	
			2009B3813	BL23SU	藤井 健太郎	
			2009B3814	BL23SU	藤井 健太郎	

Journal of Applied Crystallography

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
26067	Keisuke Shimokita	47 (2014) 476-481	2012A7216	BL03XU	宮崎 司	Development of a Simultaneous Measurement System for SAXS-WAXD and the Thickness of Coating Films during Film Formation by Solvent Evaporation
			2012B7266	BL03XU	宮崎 司	

The Journal of Biological Chemistry

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27773	Ken-ichi Kosami	289 (2014) 28569-28578	2012A1248	BL41XU	大木 出	The Crystal Structure of the Plant Small GTPase OsRac1 Reveals Its Mode of Binding to NADPH Oxidase
			2013A1502	BL41XU	大木 出	
			2012B1544	BL41XU	大木 出	
			2012B6708	BL44XU	大木 出	
			2012A6708	BL44XU	大木 出	
2013B6807	BL44XU	大木 出				

Journal of Colloid and Interface Science

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
26122	Yasuharu Nakagawa	376 (2012) 146-151	2008A1472	BL40B2	中川 泰治	Mechanism of Gelation in the Hydrogenated Soybean Lecithin (PC70)/Hexadecanol/Water System
			2010A1689	BL40B2	中川 泰治	

Journal of Controlled Release

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27930	Peng Mi	174 (2014) 63-71	2012B1806	BL37XU	Cabral Horacio	Hydrothermally Synthesized PEGylated Calcium Phosphate Nanoparticles Incorporating Gd-DTPA for Contrast Enhanced MRI Diagnosis of Solid Tumors
			2011A1621	BL37XU	Cabral Horacio	

Journal of Crystal Growth

27743	Khan Dinh	411 (2015) 38-44	2011A2073	BL13XU	今井 康彦	Microscopic Crystalline Structure of a Thick AlN Film Grown on a Trench-Patterned AlN/ α -Al ₂ O ₃ Template
			2011B2095	BL13XU	今井 康彦	
			2012A1691	BL13XU	酒井 朗	
			2012B1786	BL13XU	酒井 朗	
			2013B1727	BL13XU	酒井 朗	

Journal of Drug Delivery Science and Technology

27880	Yasuko Obata	24 (2014) 713-718	2012B1127	BL40B2	小幡 誉子	Effect of p-menthane Derivatives on Skin Permeation of Paroxetine
			2013A1094	BL40B2	小幡 誉子	
			2014A1049	BL40B2	小幡 誉子	

Journal of Geophysical Research

27492	Shigehiko Tateno	119 (2014) 4684-4694	2011A0087	BL10XU	廣瀬 敬	Melting Experiments on Peridotite to Lowermost Mantle Conditions
-------	------------------	-------------------------	-----------	--------	------	--

Journal of Instrumentation

27920	Natsuki Tomida	9 (2014) C10008	2013B6101	BL31LEP	村松 憲仁	The TOF-RPC for the BGO-EGG Experiment at LEPS2
-------	----------------	--------------------	-----------	---------	-------	---

Journal of Medicinal Chemistry

27950	Euna Yoo	57 (2014) 7955-7970	2013A1076	BL41XU	大戸 梅治	Determinants of Activity at Human Toll-like Receptors 7 and 8: Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) of Diverse Heterocyclic Scaffolds
			2013B1106	BL41XU	大戸 梅治	
			2014A1123	BL41XU	大戸 梅治	

Journal of Molecular Biology

27601	Ayumi Takeshita-Koike	426 (2014) 3634-3641	2011B1136	BL32XU	荒川 孝俊	Crystal Structure of a Symmetric Football-Shaped GroEL:GroES ₂ -ATP ₁₄ Complex Determined at 3.8 Å Reveals Rearrangement between Two GroEL Ring
			2012A1472	BL32XU	荒川 孝俊	
			2013A1379	BL32XU	島村 達郎	
			2013B1184	BL32XU	島村 達郎	

Journal of Non-Crystalline Solids

27766	Anita Zeidler	407 (2015) 235-245	2007A1182	BL04B2	小原 真司	Structure of the Network Glass-Former ZnCl ₂ : From the Boiling Point to the Glass
			2008A1250	BL04B2	白杵 毅	

Journal of Photopolymer Science and Technology

26730	Seijiro Fukuta	27 (2014) 351-356	2012B1728	BL19B2	尾坂 格	"Face-On" Oriented π -Conjugated Polymers Containing 1,3,4-Thiadiazole Moiety Investigated with Synchrotron GIXS Measurements: Relationship between Morphology and PSC Performance
			2013A1196	BL46XU	東原 知哉	

The Journal of Physical Chemistry Letters

27668	Daisuke Asakura	5 (2014) 4008-4013	2011A7414	BL07LSU	朝倉 大輔	Distinguishing between High- and Low-Spin States for Divalent Mn in Mn-Based Prussian Blue Analogue by High-Resolution Soft X-ray Emission Spectroscopy
			2011B7417	BL07LSU	朝倉 大輔	
			2012A7430	BL07LSU	朝倉 大輔	

Journal of Physics and Chemistry of Solids

27807	Shigeaki Ono	76 (2015) 120-124	2010B1065	BL10XU	小野 重明	<i>In situ</i> Raman Spectroscopy of Cubic Boron Nitride to 90 GPa and 800 K
			2012B1004	BL10XU	小野 重明	

Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics

27540	Koji Motomura	46 (2013) 164024	2012A8036	BL3	上田 潔	Sequential Multiphoton Multiple Ionization of Atomic Argon and Xenon Irradiated by X-ray Free-Electron Laser Pulses from SACLA
-------	---------------	---------------------	-----------	-----	------	--

Journal of Physics: Condensed Matter

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27701	David Ernsting	26 (2014) 495501	2011A1483	BL08W	Giblin Sean	Calculating Electron Momentum Densities and Compton Profiles Using the Linear Tetrahedron Method

Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering

27663	Ayumi Shiro	7 (2013) 79-91	2011B3721	BL22XU	葛蒲 敬久	Internal Residual Stress Measurements of Tensile-Deformed Aluminum Single Crystals Using Synchrotron Radiation
			2012A3721	BL22XU	葛蒲 敬久	

Journal of Solid State Chemistry

27549	Atsushi Kondo	221 (2015) 126-131	2012B1069	BL02B2	近藤 篤	Anisotropic Thermal Expansion of a 3D Metal-Organic Framework with Hydrophilic and Hydrophobic Pores
			2013A1121	BL02B2	近藤 篤	

Journal of Solution Chemistry

27594	Takuya Miyazaki	43 (2014) 1487-1498	2012B1509	BL04B2	亀田 恭男	Conformation of ATP and ADP Molecules in Aqueous Solutions Determined by High-Energy X-ray Diffraction
			2011A1368	BL04B2	梅林 泰宏	

Journal of the Ceramic Society of Japan

27504	Yasushi Idemoto	122 (2014) 839-845	2012B1350	BL02B2	井手本 康	Investigation into Properties of Highly Functional Oxides using Quantum Beam and Thermodynamic Measurement
			2012B1736	BL14B2	井手本 康	
			2013A1283	BL02B2	井手本 康	
			2011A1853	BL19B2	井手本 康	
			2013B1120	BL02B2	井手本 康	

Journal of Thrombosis and Haemostasis

27830	Masashi Akiyama	11 (2013) 1399-1406	2010B2049	BL38B1	武田 壮一	Crystal Structure and Enzymatic Activity of an ADAMTS-13 Mutant with the East Asian-Specific P475S Polymorphism
-------	-----------------	------------------------	-----------	--------	-------	---

Langmuir

27537	Takumi Kusano	30 (2014) 11890-11896	2013A1622	BL40B2	草野 巧巳	Water-in-Ionic Liquid Microemulsion Formation in Solvent Mixture of Aprotic and Protic Imidazolium-Based Ionic Liquids
			2013A7212	BL03XU	権藤 聡	
			2014A7210	BL03XU	権藤 聡	

Macromolecular Symposia

27926	Shinichi Sakurai	327 (2013) 121-127	2009B1390	BL40XU	櫻井 伸一	Depth Profiling of Block Copolymer Nanostructures in Films by Small-Angle X-Ray Scattering Using an X-Ray Microbeam
			2011B1252	BL40XU	櫻井 伸一	
			2011B7251	BL03XU	坂本 直紀	

Materials Science Forum

27652	Daigo Setoyama	777 (2014) 142-147	2010B7002	BL33XU	林 雄二郎	Crystal Plasticity Finite Element Analysis Based on Crystal Orientation Mapping with Three-Dimensional X-ray Diffraction Microscopy
			2011B7002	BL33XU	林 雄二郎	
			2012A7002	BL33XU	林 雄二郎	
			2012B7002	BL33XU	林 雄二郎	

Nano Letters

27878	Andreas Biermanns	14 (2014) 6878-6883	2011B3574	BL11XU	Pietsch Ullrich	Role of Liquid Indium in the Structural Purity of Wurtzite InAs Nanowires That Grow on Si(111)
			2013A3503	BL11XU	高橋 正光	

Nanoscale

27638	Minoru Osada	6 (2014) 14227-14236	2013A4603	BL15XU	長田 実	Controlled Doping of Semiconducting Titania Nanosheets for Tailored Spinelectronic Materials
			2012B4608	BL15XU	長田 実	
			2012A4503	BL15XU	長田 実	
			2010A4608	BL15XU	長田 実	
			2008B3827	BL23SU	長田 実	

Nature

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
26129	Satomi Niwa	508 (2014) 228-232	2008B6848	BL44XU	大友 征宇	Structure of the LH1-RC Complex from <i>Thermochromatium tepidum</i> at 3.0 Å
			2009A1115	BL41XU	大友 征宇	
			2009A6909	BL44XU	大友 征宇	
			2009B1209	BL41XU	大友 征宇	
			2010A1092	BL41XU	大友 征宇	
			2010A6510	BL44XU	大友 征宇	
			2010B6510	BL44XU	大友 征宇	
			2011A6608	BL44XU	大友 征宇	
			2011B6608	BL44XU	大友 征宇	
			2012A6709	BL44XU	大友 征宇	
			2012B6709	BL44XU	大友 征宇	
2013A6809	BL44XU	大友 征宇				
2013B6809	BL44XU	大友 征宇				

Nature Communications

27568	Sho Tonegawa	5 (2014) 4188	2012A1182	BL02B1	芝内 孝禎	Direct Observation of Lattice Symmetry Breaking at the Hidden-Order Transition in UR ₂ Si ₂
			2012B1246	BL02B1	芝内 孝禎	
			2011B1897	BL02B1	芝内 孝禎	

Nature Materials

27963	T. Usui	13 (2014) 611-618	2013B0083	BL02B1	澤 博	Observation of Quadrupole Helix Chirality and its Domain Structure in DyFe ₃ (BO ₃) ₄
-------	---------	----------------------	-----------	--------	-----	---

Nature Structural and Molecular Biology

27506	Philip P. Chamberlain	21 (2014) 803-809	2012A6738	BL44XU	平野 良憲	Structure of the Human Cereblon-DDB1-lenalidomide Complex Reveals Basis for Responsiveness to Thalidomide Analogs
			2012B1205	BL41XU	平野 良憲	
			2012B6738	BL44XU	平野 良憲	

New Journal of Physics

27964	Lars-Philip Oloff	16 (2014) 123045	2013A8050	BL3	大浦 正樹	Time-Resolved HAXPES at SACLA: Probe and Pump Pulse-Induced Space-Charge Effects
			2013B8067	BL3	大浦 正樹	

Optics Express

27947	Chan Kim	22 (2014) 29161-29169	2011B4253	BL12XU	Noh DoYoung	Resolution Enhancement in Coherent X-ray Diffraction Imaging by Overcoming Instrumental Noise
			2012A4260	BL12XU	Noh DoYoung	
			2013A4258	BL12XU	Noh DoYoung	

Peptide Science

27526	Len Ito	49 (2013) 393-396	2012A1834	BL38B1	馬場 清喜	Binding of Vitamin B6 to Aromatic Amino Acid Surface Areas Increases the Solubility of Keratin
-------	---------	----------------------	-----------	--------	-------	--

Philosophical Magazine

27639	Konstantinos Karalis	94 (2014) 792-800	2011A1103	BL04B2	小原 真司	Experimentally Constrained Atomic Order Probing of a Si-Al Composite Glass
-------	----------------------	----------------------	-----------	--------	-------	--

Physics of the Earth and Planetary Interiors

26878	Yuki Shibazaki	228 (2014) 192-201	2009B1696	BL04B1	柴崎 裕樹	High-pressure and High-temperature Phase Diagram for Fe _{0.9} Ni _{0.1} -H Alloy
			2009B1184	BL04B1	寺崎 英紀	

PLoS One

27928	Hisashi Nagai	9 (2014) e110693	2011B1297	BL28B2	吉田 謙一	β ₂ -Adrenergic Receptor-Dependent Attenuation of Hypoxic Pulmonary Vasoconstriction Prevents Progression of Pulmonary Arterial Hypertension in Intermittent Hypoxic Rats
			2011A1305	BL28B2	Schwenke Daryl	
			2012A1400	BL28B2	Pearson James	
			2012A1229	BL28B2	吉田 謙一	
			2012B1771	BL28B2	吉田 謙一	
2012B1233	BL28B2	Schwenke Daryl				

Polymer Journal

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27927	Tien Nguyen	47 (2015) 37-44	2011B1262	BL40XU	櫻井 伸一	Three-dimensional Analysis of Spherulite Morphology in Poly(oxyethylene) and its Blends with Amorphous Poly(<i>d, l</i> -lactic acid) using X-ray Computerized Tomography

Proceedings of Modeling of Casting and Solidification Processes

27810	Tomoya Nagira	(2014) 261-264	2014B1090	BL20XU	柳楽 知也	Time-resolved X-ray Imaging of Deformation in Semi-Solid Alloys at High Solid Fraction
			2013B1242	BL20XU	柳楽 知也	
			2012B1173	BL20XU	柳楽 知也	
			2012A1110	BL20XU	柳楽 知也	
			2011B1096	BL20XU	柳楽 知也	
			2010B1242	BL20B2	柳楽 知也	
			2010A1420	BL20B2	柳楽 知也	

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

27907	Kazuhiro Ishibashi	111 (2014) E3486-E3495	2011A2031	BL38B1	加藤 悦子	Structural Basis for the Recognition-Evasion Arms Race between <i>Tomato mosaic virus</i> and the Resistance Gene <i>Tm-1</i>
			2013A6848	BL44XU	松村 浩由	

Review of Scientific Instruments

27611	Shunji Kishimoto	85 (2014) 113102	2013A1174	BL09XU	岸本 俊二	Nuclear Resonant Scattering Measurements on ⁵⁷ Fe by Multichannel Scaling with a 64-pixel Silicon Avalanche Photodiode Linear-Array Detector
-------	------------------	---------------------	-----------	--------	-------	---

Science and Technology of Advanced Materials

27820	Takayoshi Yokoya	13 (2012) 054403	2009A1515	BL25SU	横谷 尚睦	Te Concentration Dependent Photoemission and Inverse-Photoemission Study of FeSe _{1-x} Te _x
			2009B1757	BL27SU	横谷 尚睦	

Soft Matter

27881	Shota Fujii	10 (2014) 8216-8223	2013B1674	BL40B2	藤井 翔太	Micelles Consisting of Choline Phosphate-Bearing Calix[4]arene Lipids
			2014A1639	BL40B2	藤井 翔太	

Solid State Ionics

27497	Tomoyuki Tsujimura	262 (2014) 829-832	2013A1202	BL19B2	辻村 知之	Li-ion Conductive Phosphosilicate Glass Ceramics Synthesized by Ion Exchange
-------	--------------------	-----------------------	-----------	--------	-------	--

Surface Science

27541	Hirosuke Matsui	632 (2015) 98-102	2009B1769	BL25SU	松井 文彦	Local Atomic Configuration of Graphene, Buffer Layer, and Precursor Layer on SiC(0001) by Photoelectron Diffraction
			2010A1469	BL25SU	松井 文彦	
			2011A1471	BL25SU	松井 文彦	

Tetrahedron

27613	Tamao Ishida	70 (2014) 6150-6155	2011B1001	BL14B2	春田 正毅	Preparation of Microporous Polymer-Encapsulated Pd Nanoparticles and Their Catalytic Performance for Hydrogenation and Oxidation
-------	--------------	------------------------	-----------	--------	-------	--

Topics In Catalysis

27917	Morgan Scott	(2014) Published online 17 Dec. 2014	2011A1580	BL01B1	Scott Morgan	Structural Analysis of Rh-Pd/CeO ₂ Catalysts Under Reductive Conditions: An X-Ray Investigation
-------	--------------	---	-----------	--------	--------------	--

高圧力の科学と技術 (The Review of High Pressure Science and Technology)

26880	Yuki Shibazaki	23 (2013) 339-346	2010A1142	BL35XU	大谷 栄治	Sound Velocity-Density Relation Study for Iron Hydride using High Resolution Inelastic X-ray Scattering and X-ray Diffraction Methods
			2010B1185	BL35XU	大谷 栄治	

炭素 (Tanso)

27732	Jun Maruyama	2014 (2014) 165-168	2010B1780	BL14B2	丸山 純	A Carbonaceous Thin Film Containing N-coordinated Fe and Co with Catalytic Activity for Oxygen Reduction
-------	--------------	------------------------	-----------	--------	------	--

放射線 (Ionizing Radiation)

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27764	Akinari Yokoya	38 (2012) 55-60	2010B3811	BL23SU	横谷 明德	Spectroscopic Approaches to Study DNA Damage Induced in Genome Exposed to Ionizing and Its Enzymatic Repair
			2011A3815	BL23SU	岡 壽崇	
			2011B3815	BL23SU	岡 壽崇	
			2010A3814	BL23SU	藤井 健太郎	

博士論文 (National Hsinchu University of Education)

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27937	Chih Ming Lin	(2014)	2013B4129	BL12B2	Lin Chih Ming	Study of Iron or Zinc doped Indium Phosphide under High Pressure

博士論文 (大阪大学)

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	実験責任者	タイトル
27521	Atthawut Chanthaphan	(2014)	2011B3872	BL23SU	渡部 平司	Study on Bias-Temperature Instability in 4H-SiC Metal-Oxide-Semiconductor Devices
			2013A3872	BL23SU	渡部 平司	
			2014A3872	BL23SU	渡部 平司	

課題以外の成果として登録された論文

Japanese Journal of Applied Physics

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27853	Michio Okada	47 (2008) 3686-3691	原研	BL23SU	New Oriented-Molecular-Beam Machine for Surface Stereochemistry with X-ray Photoemission Spectroscopy
27855	Michihiro Hashinokuchi	47 (2008) 1672-1676	原研	BL23SU	Dissociative Adsorption of Nitric Oxide on Si(111)-(7×7) Surface

Chemical Communications

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27952	Vakayil K. Praveen	51 (2015) 1206-1209	理研	BL44B2	Translation of the Assembling Trajectory by Preorganisation: a Study of the Magnetic Properties of 1D Polymeric Unpaired Electrons Immobilised on a Discrete Nanoscopic Scaffold

IEEE Transactions on Nuclear Science

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27886	Togo Kudo	61 (2014) 1444-1450	装置技術		Development of Experimental Methodology for Highly Efficient Wafer-Level Evaluation of X-Ray Radiation Effects on Semiconductor Devices

International Journal of Pharmaceutics

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27763	Satya Ranjan Sarker	422 (2012) 364-373	理研	BL45XU	Evaluation of the Influence of Ionization States and Spacers in the Thermotropic Phase Behaviour of Amino Acid-Based Cationic Lipids and the Transfection Efficiency of Their Assemblies

IUCrJ

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27610	Casper Welzel Andersen	1 (2014) 382-386	理研	BL44B2	Location of Cu ²⁺ in CHA Zeolite Investigated by X-ray Diffraction Using the Rietveld/maximum Entropy Method

Journal of Molecular Liquids

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
26092	Yuka Horikawa	189 (2014) 9-12	理研	BL17SU	The Electronic Structure of Carbonate Ion in Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Emission Spectroscopy

Journal of Physics: Conference Series

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27762	Hiroshi Takahashi	247 (2010) 012021	理研	BL45XU	Small-Angle and Wide-Angle X-ray Scattering Study on the Bilayer Structure of Synthetic and Bovine Heart Cardiolipins

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27966	Akihiko Mizuno	774 (2015) 51-59	加速器		Reduction of Transverse Emittance in Electron Injectors Caused by Space Charge Effects

Physical Review Letters

研究成果番号	主著者	雑誌情報	課題番号	ビームライン	タイトル
27854	Michihiro Hashinokuchi	100 (2008) 256104	原研	BL23SU	Stereodynamics in Dissociative Adsorption of NO on Si(111)

分散制御フレームワーク MADOCA II を LabVIEW で

公益財団法人高輝度光科学研究センター
制御・情報部門 松下 智裕、古川 行人、松本 崇博

Abstract

前号 (Vol.19 No.4) にて、次世代 SPring-8制御フレームワーク MADOCA II (Message And Database Oriented Control Architecture II) について解説を行った。2014年にこのフレームワークを加速器制御に導入し、利用を開始した。複数のコンピューターを同期制御し、柔軟で堅牢な制御系を構築することができる。さらに、様々な OS や言語で動くように細心を払ってコーディングされており、Windows もサポートする。これにより SPring-8ユーザー実験でも利用できる下地が整った。ユーザー実験では LabVIEW による計測プログラムが多く使用されている。そこで、LabVIEW から MADOCA II を容易に利用できるように、VI ライブラリの開発を行った。LabVIEW で SPring-8の光源制御システムや複数の実験制御コンピューターを連動させた高度な実験プログラムが開発できるようになる。

1. はじめに

挑戦的な実験を新しく始めるには、装置の開発に加えて、制御プログラムを開発することがほぼ必須である。小規模な実験であれば、1つのコンピューターに検出器やモーターの制御線を繋ぎ込み、1つのプログラムで制御できるだろう。しかし、1つのコンピューターに数多くの機器を繋ぎ込んで高度な実験を行うのには限界がある。しかも、設計が悪ければ、実験が変わる時にコンピューターに繋ぐ配線を変え、プログラムを全て変更する必要に迫られるだろう。

これを解決する方法として、分散制御がある。1つのプログラム (コンピューター) で制御する機器の数を少なくし、複数のプログラム (コンピューター) を協調させて、全体を制御するのである。さらに、機器制御プログラムと実験の手順をコントロールするプログラムに役割を分けて製作する。こうすれば、実験の変更時においては、実験手順のプログラムだけ変更すれば良い。分散制御はプログラム開発負担を軽減し、短時間で堅牢製と柔軟性を同時に兼ね備えた実験制御を構築する方法の1つである。

分散制御するフレームワークは幾つか存在する。前号 (Vol.19 No.4) にて、解説した SPring-8制御フレームワーク MADOCA II^[1] もその1つである。これは SPring-8を制御する 400台以上のコン

ピューターを繋ぎ、安定的に運用できるレベルの堅牢製を持つ。これをユーザー実験で利用できるようになれば、実験プログラムの開発の負担を大きく軽減できる可能性がある。

SPring-8のユーザー実験制御では LabVIEW がよく使われる。そこで、MADOCA II を容易に利用できるようにするために、LabVIEW 用のコンポーネント開発を進めている。その状況について報告する。

2. MADOCA II

MADOCA II は分散制御フレームワークであり、複数のコンピューターが協調して動作するための通信規格でもある。下記の大きな特徴を持つ。

- 1) コンピューター間の通信メッセージには人間が読むことができる英語第5文型の S/V/O/C に沿った文字列を使う。
- 2) 制御対象機器には全てユニークなオブジェクト名 (O) を付与する。
- 3) S/V/O/C メッセージをフレームワークに送付すると、オブジェクト (O) を制御しているプログラムをフレームワークが探し出し、メッセージを伝達する。
- 4) コマンドのメッセージを送ると、必ず返事のメッセージが戻る。
- 5) メッセージに大きなサイズのデータを添付して送ることができる。

通信文字列は制御の専門家ではなく機器開発担当者に分かりやすいS/V/O/C形となっている。Sはメッセージを送ったアプリケーションを特定するためのもので、通常はフレームワークが自動的に設定する。MADOCA IIを使ったプログラムを作成する人はV/O/Cのみを考えれば良い。例えばBL25SUの挿入光源1のギャップを50.0 mmに設定するには、

```
put/bl_id25_gap_1/50.0mm
```

のように記述する。Vは動作を表し、putの場合は動作指令、getの場合は値取得になる。Oは操作対象機器名であり、ここではbl_id25_gap_1である。Cは操作内容であり50.0 mmの値を指定している。

図1にフレームワークの概略図を示す。MADOCA IIでは機器を制御するプログラムをEM2(Equipment Manager 2)と呼んでいる。メッセージを伝達するハブの役割をするサーバーがMS2(Message Server 2)である。MS2は常時起動しておく必要があり、パラメーターを与えると、別のコンピューター上のMS2へ接続する機能を持つ。

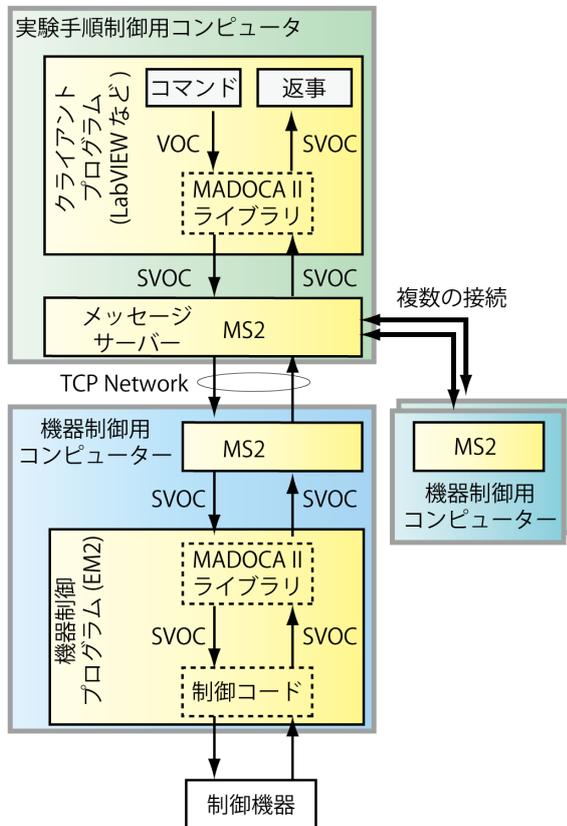


図1 MADOCA II フレームワーク概略図

機器制御プログラム (EM2) を起動すると、内部のMADOCA II ライブラリはMS2に繋いで、制御している機器のオブジェクト名(O)を登録する。登録されたオブジェクトのリストは接続した複数のMS2で共有される。

実験手順がプログラムされたクライアントを起動すると、MADOCA II ライブラリは同様にMS2に接続する。ここでV/O/Cのコマンドをライブラリに送ると、オブジェクト(O)を制御している機器制御プログラム (EM2) へと、メッセージを届けてくれる。EM2は届いたメッセージを解釈した後、返事をMS2に送出する。返事も自動的に伝達されてコマンド発行元に戻る。

さらに、S/V/O/Cメッセージに添付して大きなデータを送ることができる。添付データの構造は、ファイルシステムのようなデータ構造となっていて、データに対して、キー名(ファイル名のようなもの)を設定して格納できる。さらにフォルダーを作成することもできるため、複雑な構造を持つデータをそのまま送れる。コンピューターで使われるほぼ全てのプリミティブ型とその配列(文字列、整数、浮動小数点数、整数配列、浮動小数点配列)をサポートとする。これにより、複数のスペクトル、測定条件、画像や文字列など、巨大なデータを1つのメッセージで送ることができる。

3. LabVIEW コンポーネント開発

前述のようにSPring-8ではLabVIEWが実験制御で多用されている。したがって、LabVIEWをMADOCA II フレームワークと接続できれば大きな恩恵を得ることができる。そこで、MADOCA IIのLabVIEWコンポーネントのプロトタイプを2013年度に開発した^[2]。MADOCA IIで使用されているZeroMQなどのライブラリは、VIライブラリも提供されており、これを用いてLabVIEWでMADOCA IIの動作をプログラミングした。このプロトタイプにより、LabVIEWでの動作検証や通信性能などを確かめることができた。反面、VIで開発する難しさも浮き彫りにした。MADOCA IIは、C/C++言語で開発されている。C/C++のライブラリが変更されると、VIもそれにならって、プログラムを改修しなければならない。この実装作業は二度手間であり、多くの時間とコストを消費する。そこで、2014年度は製作方針を転換した。C/C++言語でLabVIEW用のダイナミックリンクライブラ

り (DLL) を開発し、LabVIEW からはその DLL の関数を呼び出すだけの構成にした。MADDOCA II の内部動作は DLL 関数が処理する。これにより、LabVIEW のプログラムは内部処理を気にすることなく、実験手順のプログラミングのみに専念できる。また、MADDOCA II の内部動作仕様が変更されても、新しいバージョンの DLL に差し替えるだけで、バージョンアップできる。

この方針を元に LabVIEW が利用できる形の DLL 関数群の設計と開発を行った。また、LabVIEW の開発ターゲットは、このライブラリを長期間利用する観点から、現時点での最新版 (2014) を選んだ。

LabVIEW のプログラミングをイメージしていたくために、提供予定の主な VI を下記に示す。ただし、開発中であるので、仕様が変更される場合がある点についてはご了承ください。



MS2_OPEN

メッセージサーバー (MS2) に接続する。



MSG_BUILD_INIT

メッセージを初期化する。



MSG_BUILD_INF

メッセージの V/O/C を設定する。



MSG_BUILD_VALUE

メッセージに添付するデータのキーと値のペアを設定する。データは文字列、整数、浮動小数点など複数の型をサポートする。



MSG_BUILD_ARRAY

メッセージに添付するデータのキーと配列のペアを設定する。データは複数の型をサポートする。



MSG_BUILD_OPENCHILD

メッセージの添付データに子フォルダーを作り、そこに移動する。



MSG_BUILD_CLOSECHILD

メッセージの添付データの作業中の子フォルダーを閉じて、親フォルダーに移動する。



MSG_CLIENT_SENDRECV

メッセージを MS2 に送り、返事を受け取る。



MSG_FETCH_INF

返事のメッセージから V/O/C を読み取る。



MSG_FETCH_VALUE

キーを指定して、返事メッセージに添付された値を読み取る。



MSG_FETCH_ARRAY

キーを指定して、返事メッセージに添付された配列を読み取る。



MSG_FETCH_OPENCHILD

返事メッセージに添付されたデータの子フォルダーに移動する。



MSG_FETCH_CLOSECHILD

添付データの作業中の子フォルダーを閉じて、親フォルダーに移動する。



MS2_CLOSE

MS2 との接続を終了する。

上記の VI を用いた、カメラ画像を取得するクライアントプログラムの例を図 2 に示す。カメラ画像を提供する機器制御プログラム (EM2) が MS2 にすでに接続されている状況を想定している。この EM2 が提供するカメラのオブジェクトの名前 (O) は、“camera” である。このプログラムを実行すると、MS2 に接続して camera に対して初期化コマンド (put/camera/init) を送り、続いて、画像取得コマンド (get/camera/acquire_image) を送る。その返事には測定条件や、画像データが添付される。画像の幅 (image_width) や高さ (image_height) を、対応するキーを指定して取得し、画像データは image_data をキーにして配列を得る。この配列を 2 次元配列に変換して、2DPicture に送って、表示する仕組みである。最後に MS2 への接続を閉じる VI が呼び出される。このように、機器制御やデー

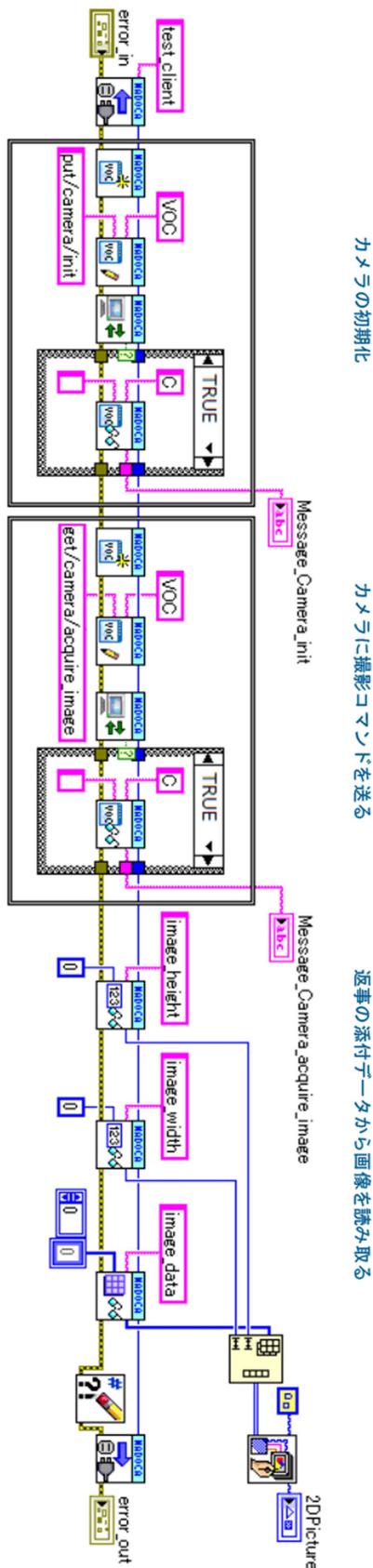


図2 カメラ画像取得するクライアントプログラムの例

タ転送を含む分散制御が、MADOCA II – LabVIEW の連携によって柔軟に実現できるようになる。

4. まとめ

容易な手続きで MADOCA II フレームワークの様々な関数群を利用できるような VI ライブラリの設計を行った。クライアント用の VI 群を紹介したが、LabVIEW で機器制御プログラム (EM2) も開発できる VI 群も同時に開発している。2015 年度からの利用を見込んでおり、これから数年かけて機能向上を図っていく予定である。

また、余談になるが、開発した DLL は LabVIEW だけでなく他の言語からも呼び出すことができる。C/C++ 言語はもちろんのこと、Python などのスクリプト言語にも対応する。すでに、幅広い応用が期待されている。

参考文献

- [1] T. Matsumoto *et al.*: “Next-Generation MADOCA The SPring-8 Control Framework”, Proceedings of ICALEPCS2013, San Francisco, California, USA, (2013) 944.
- [2] Y. Furukawa *et al.*: “MADOCA II Interface for LabVIEW”, Proceedings of ICALEPCS2013, San Francisco, California, USA, (2013) 410.

松下 智裕 MATSUSHITA Tomohiro

(公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-0930
e-mail : matusita@spring8.or.jp

古川 行人 FURUKAWA Yukito

(公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-1026
e-mail : furukawa@spring8.or.jp

松本 崇博 MATSUMOTO Takahiro

(公財)高輝度光科学研究センター 制御・情報部門
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
TEL : 0791-58-0980
e-mail : matumot@spring8.or.jp

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 活動報告

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 庶務幹事
東京大学 物性研究所

原田 慈久

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) が発足して早3年近くが経過しました。雨宮慶幸前会長の体制下で設置された企画委員会において、将来ビジョン白書の取りまとめや研究会組織の再編、SPRUCが主体となった大学院連合の検討など、様々な作業部会の活動が積極的に行われて参りました。昨年4月に高原淳会長の体制に受け継がれ、特に研究会組織を活性化させる目玉として設置された融合型研究分野の活動が本格化しました。本稿では2014年4月より始まった高原新体制における SPRUC の活動の現状についてご紹介します。

1. 分野融合型研究グループの発足について

研究会組織検討作業部会の提案を受けて、2014年4月、9月の評議員会での議論を経て、今年度より「分野融合型研究グループ」が発足しました。SPring-8の利活用を促進する仕組みとしては、研究分野を縦軸に、各ビームラインとの連携を横軸に展開する SPRUC 研究会の活動がある一方、広範な研究分野を網羅しつつ日々変化・進歩する科学コミュニティの中で、SPring-8のユーザーがカバーする研究分野はごく一部でしかありません。そこで、将来重要となるであろう未踏分野における SPRing-8の利用を掘り起こすために作られた仕組みが「融合型研究分野」と分野を牽引する「分野融合型研究グループ」です。分野の選定にあたっては、SPRUC 研究会組織顧問の先生方から俯瞰的立場より幅広い見地で助言をいただき、各分野に対して動向の把握、方針決定、活動支援のできるプログラムオフィサーが選ばれます。プログラムオフィサーは、研究テーマと研究代表者を選定し、研究チームが発足します。研究チームはイノベーションのシーズとなる融合分野を創成して新しい研究会を組織し、放射光利活用を活性化する役割を担います。この仕組みの中で最も重要なことは、これまで SPring-8とは縁のなかった研究分野で活躍する、既存のユーザーではない先端的研究者がメンバーとして加わることです。

研究グループの活動は2年間としています。これは網羅できる研究分野を増やすためであり、また期限を区切ることによって新陳代謝を図るためでもあります。2年間の活動で実質的な成果を挙げるためには、

SPring-8を多角的に利用するためのチャンネルが必要になります。現在 SPring-8では、分野融合型の研究を開拓・推進し、同時に新たな利用のニーズに応じて光源性能、実験技術の向上を図るための新利用制度が検討されています。研究グループがこの利用制度に応募し、採択された場合には上記の目的を適切に果たすことができるものと期待しています。分野融合型研究グループの詳細については下記サイトに説明スライドを掲示しています。

(<http://www.spring8.or.jp/ext/ja/spruc/multidisciplinary.html>)

2. 分野融合型研究ワークショップの開催

2015年2月19日に、秋葉原コンベンションホールに於いて、“SPring-8利用ワークショップ「2014年度 SPRUC 分野融合型研究ワークショップ」”を開催します。このワークショップでは、今年度より発足しつつある「ナノデバイス科学」「分子機能性材料」「原子分子生命科学」「実用」の4つの分野融合型研究グループで展開する研究を明確化し、今後の分野融合型研究の方向性についても議論し、新たなポテンシャルユーザーを発掘することを目指しております。

(<http://www.spring8.or.jp/ja/science/meetings/2015/150219/>)

3. 第4回 SPring-8 ユーザー協同体 評議員選挙

SPRUC 会則に則り、2015年3月末で任期を迎える評議員の改選選挙を12月4日～25日の日程で Web 電子投票により行い、15名の評議員が選出されました。評議員は2年任期、1年毎の半数改選となっております。

(http://www.spring8.or.jp/ext/ja/spruc/elected_person_4th.html)

原田 慈久 HARADA Yoshihisa

東京大学 物性研究所 極限コヒーレント光科学研究センター
軌道放射物性研究施設 播磨分室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1 蓄積リング棟 A28
TEL : 0791-58-1973
e-mail : harada@issp.u-tokyo.ac.jp

第23回 SPring-8 施設公開のご案内

理化学研究所と高輝度光科学研究センターは、理化学研究所播磨キャンパス内の各研究機関のご協力のもと、今年も「施設公開」を下記のとおり開催いたします。この施設公開は、周辺地域のみならず、施設とその成果をご覧いただき、研究活動について理解を深めていただくために、科学技術週間にちなんで毎年4月下旬に開催しているものです。

今年は「なにがすごいか見に行こう SPring-8とSACLA」をキャッチコピーに、SPring-8、SACLAをはじめとするキャンパス内の各施設・装置の公開や研究成果紹介、科学講演会、光科学に関する実験・実演など、施設をより身近に感じていただけるようなイベントを企画しております。

みなさまのご来場をお待ちしております。

記

- ◎日 時：平成27年4月26日（日）
9時30分～16時30分（受付は15時30分まで）
- ◎場 所：理化学研究所播磨キャンパス
- ◎内 容：装置・施設の公開、科学講演会、科学実演・工作、
研究成果紹介、見学ツアー など
- ◎入 場 料：無料
- ◎事前予約：不要

※当日、キャンパス内へのお車の乗り入れはできません。

播磨科学公園都市内の共同駐車場（無料）をご利用ください。
共同駐車場からは無料バスを運行する予定です。

【問い合わせ先】

第23回 SPring-8 施設公開実行委員会事務局

TEL：0791-58-0900 FAX：0791-58-0800

E-mail：sp8open2015@riken.jp

URL：http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/events/open_sp815/



第23回施設公開ポスター



前回の施設公開の様子



第15回 SPring-8 夏の学校 開催のご案内 —最先端の放射光科学を学ぶ—

開催日：2015年7月5日（日）～8日（水）（予定）

場所：大型放射光施設 SPring-8（兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1）

カリキュラム概要：基礎講座／応用講座／ビームライン実習

募集定員：60名程度

参加費：無料（但し宿泊費・交通費等は自己負担）

対象：❖大学院修士（博士前期）課程の学生。

（人数に余裕があれば学部4年生も受け入れます）

❖所属大学で放射線業務従事者として教育を受け、登録されていること。

❖主催大学の推薦枠あり。

参加登録受付期間：4月20日（月）10:00～5月15日（金）17:00まで（予定）

参加登録：WEBでの On-line 登録による参加申し込みとなります。

（応募者多数の場合は参加登録の内容をもとに選考させていただきます。）

詳しくは SPring-8 ウェブサイトをご覧ください。

<http://www.spring8.or.jp/ja/> ⇒ 「大学生・院生の方へ」 ⇒ 「夏の学校」 ⇒ 「第15回」

（Web サイトは3月下旬頃にオープン予定）

主催：兵庫県立大学大学院 物質理学研究科・生命理学研究科

関西学院大学大学院 理工学研究科

東京大学 放射光連携研究機構

岡山大学

（公財）高輝度光科学研究センター

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

（独）日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター、等

問い合わせ先：SPring-8夏の学校事務局

（公財）高輝度光科学研究センター 研究調整部

TEL：0791-58-0987 FAX：0791-58-0988

e-mail：2015summerschool@spring8.or.jp

平成 26 年度実施の水質汚濁防止法改正に伴う 構造対応化工事について

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター エンジニアリングチーム
播磨事業所 研究支援部 総務課

平成26年4月より実施しております表記工事につきまして、工事は平成27年3月末には完了いたしますが、ユーザーの皆様にはご不便をおかけしたかと思っておりますので、本工事の経緯につきまして少しご説明させていただきたいと思っております。

平成24年6月に水質汚濁防止法の一部を改正する法律が施行されました。これは平成13年、輸送用機械器具製造工場トリクロロエチレンの貯蔵タンクへの移し替え作業による地下水汚染や、平成19年、金属製品製造工場で溶液槽の配管つなぎ目の劣化により六価クロムが漏れ出し、床面の亀裂から地下浸透するという事件など、地下水汚染の事例が毎年確認されてきたことから法改正されることとなったものです。

環境省によると、地下水は都市用水の約25%を占める貴重な淡水資源であります。一方、地下水汚染は、地下における水の移動経路が複雑であるため、原因者の特定が難しく、自然の浄化作用による水質の改善が期待できないことから一度汚染すると回復が困難なのだそうです。

法改正では、有害物質による地下水の汚染を未然に防止するため、有害物質を使用・貯蔵する施設の設置者に対し、地下浸透防止のための構造、設備お

よび使用の方法に関する基準の遵守、定期点検およびその結果の記録・保存を義務付けています。

SPring-8では、研究排水に関連する施設、配管がこれに該当しますが、配管は総延長にして8 kmを超えます。これだけの工事となると予算が手当てできないため国に予算要求が必要となりますが、幸いにも平成25年度の補正で予算は手当てできました。翌年度への繰越を含めて約15ヶ月の予算です。

工事は法の趣旨に則り、配管に亀裂などが発生した際に研究排水が地中に染み込まないこと、排水が漏れ出たことが分かるようにすることを主眼として設計会社と仕様の検討を行い、自然流下配管と真空配管のシステムを組み合わせたものいたしました。

自然流下の配管については、地中にトレンチを設置し、その中に配管することで、仮に配管に亀裂などが発生しても地中に染み込むことがないようにし、また点検口を設けることで容易に状況確認ができるようにしました。また真空配管部については、配管内が陰圧となるため、仮に配管に亀裂が生じても外に排水が漏れ出さない構造となっており、もし亀裂などにより配管内の圧力が下がれば、その情報が中央制御室で確認できるようになっているため、至急の対応が可能となっています。さらに今回の工事では真空配管の管路を2本設置するなどのバックアップ構造としており、仮に管路に亀裂が入ってもすぐにもう1本の管路に切り替えることで排水ができなくなるような事態を回避できるシステムとなっています。

今回の工事で一番大変だったことは、岩盤の凹凸が予想以上に多かったことから岩の斫（はつり）作業が多く発生してしまったことです。蓄積リング周りの工事において岩盤が出ることは、当初より予想していたので、工事開始前に建設当時の地質調査記録を確認するとともに蓄積リング棟周りで10ヶ所程度の試掘調査を行い、本工事に臨みましたが、実際に掘削工事を始めてみると予想していなかった場



所で岩盤が出てきました。岩盤の斫作業はかなりの振動が発生するため、当然ビーム運転中は実施できません。そのため、当初の工事工程をビームタイムと重ならないようにしながら何度も入れ替えて工事を進めましたが、一部ユーザーの方にはご不便をかけることとなってしまいました。この場をお借りしてお詫び申し上げます。

皆様のお蔭をもちまして工事は無事に竣工を迎えられそうなところまで来ております。SPring-8は供用開始から17年、建物の建築開始から考えますと20年が経ち、設備の老朽化も進んできております。安定したビーム供給をするためには、今後も大きな設備工事を実施する必要がございますが、その際は何卒ご協力いただけますようお願いいたします。

SPring-8/SACLA 利用者情報 編集委員会

委員長	木下 豊彦	利用推進部
委員	淡路 晃弘	利用推進部
	岩本 裕之	利用研究促進部門
	大橋 治彦	光源・光学系部門
	大端 通	制御・情報部門
	梶 義則	安全管理室
	加藤 健一	SPring-8ユーザー協同体 (SPRUC) 編集幹事 (理化学研究所)
	河原 聡	研究調整部
	佐々木茂樹	加速器部門
	杉本 正吾	利用推進部
	長谷川和也	タンパク質結晶解析推進室
	藤原明比古	利用研究促進部門
	本間 徹生	産業利用推進室
	松原 伸一	XFEL利用研究推進室
	(以上、敬称略五十音順)	
事務局	小南 篤史	利用推進部
	前川 照夫	利用推進部
	山本 律	利用推進部
	菅尾奈穂子	利用推進部

SPring-8/SACLA 利用者情報

Vol.20 No.1 FEBRUARY 2015

SPring-8/SACLA Information

発行日 平成27年(2015年)2月13日

編集 SPring-8/SACLA 利用者情報編集委員会

発行所 公益財団法人 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)



SPring-8とSACLAが奏でる未来への協奏曲
ここからはじまる、新しい利用者情報

JASRI

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

〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1
[総務部] TEL 0791-58-0950 FAX 0791-58-0955
[利用推進部] TEL 0791-58-0961 FAX 0791-58-0965
e-mail : sp8jasri@spring8.or.jp
SPring-8 Web Site : <http://www.spring8.or.jp/>