

2020A 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

2020A 期に採択された長期利用課題について、2022A 期に2年間の実施期間が終了したことを受け、第73、74回 SPring-8 利用研究課題審査委員会長期利用分科会（2022年12月13日、12月19日開催）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、2020A 期に採択された長期利用課題5課題のうち1課題の評価結果は2023夏号に掲載する予定です。

- 課題1 -

課題名	放射光 X 線を用いた巨大な自己集合中空錯体群の構造解明と機能創出
実験責任者(所属)	藤田 誠 (東京大学)
採択時課題番号	2020A0168
ビームライン	BL26B1, BL41XU
利用期間/配分総シフト	2020A~2022A/38 シフト

[評価結果]

本長期利用課題では、自己集合中空錯体の結晶構造解析が実施された。この種の錯体は溶媒から隔離された内部空間を有する構造体を構築でき、その空間サイズは蛋白質をも内包できる規模に及ぶ。この特徴的な空間を活用した物質変換や分子のカプセル化等を既の実現しており、さらに多様な構造構築とそれに基づいた機能獲得が期待されている。当課題期間内の目標として以下の3件が掲げられた：(1) 合成有機分子を配位子とする既存の構築原理に基づく M_nL_{2n} 型巨大中空錯体 (M: 金属、L: 配位子) のさらなる拡張、(2) タンパク質内包錯体の構造解析、(3) ペプチド等を配

位子とする新規な巨大中空錯体の開発と構造解析。前者2件は当初より高難度な試みであることが想定されたが、それでも(1)において新規の大型錯体の結晶が得られたこと、(2)においては多種類のタンパク質分子の内包と有機溶媒中での構造安定化および錯体の結晶化に成功していることなどの進捗が見られている。(3)にあたるペプチドを配位子とする巨大中空錯体の研究においては大きな進展があり、新規 $M_{60}L_{60}$ 組成の超分子の調製と結晶構造決定に成功、新たな構築原理に基づく巨大中空分子集合体の合成が実現された。以上のように当該長期利用課題で得られた成果として5報の論文が掲載され、多数の口頭発表も実施されていることから、全体としてその目標を達成していると評価され、本長期利用課題の実施は成果創出に意義があったと認められる。

なお、成果の一部は発表準備段階にあり、今後の情報発信が待たれる。また、これらの成果は現時点でいずれも基礎研究の段階にあり、具体的な化学・生物学分野への波及効果や応用には、長期的な試みがさらに必要となると想定される。今後の進展を期待したい。

[成果リスト]

(査読付き論文)

[1] SPring-8 publication ID = 40590

Y. Domoto *et al.*: ““Eggs in Egg Cartons”: Co-crystallization to Embed Molecular Cages into Crystalline Lattices” *Chemical Science* **11** (2020) 10457-10460.

[2] SPring-8 publication ID = 41919

Y. Domoto *et al.*: “A Highly Entangled $(M_3L_2)_8$ Truncated Cube from the Anion-Controlled Oligomerization of a π -Coordinated M_3L_2 Subunit” *Journal of the American Chemical Society* **143** (2021) 8578-8582.

[3] SPring-8 publication ID = 43207

Y.Domoto *et al.*: “Amplification of Weak Chiral Inductions for Excellent Control over the Helical Orientation of Discrete Topologically Chiral (M₃L₂)_n Polyhedra” *Chemical Science* **13** (2022) 4372-4376.

－ 課題2 －

課題名	高強度金属材料の超高サイクル疲労における内部微小き裂発生・進展機構
実験責任者(所属)	中村 孝 (北海道大学)
採択時課題番号	2020A0172
ビームライン	BL20XU
利用期間/配分総シフト	2020A~2022A/69シフト

[評価結果]

本長期利用課題は、従来は破壊につながらないと考えられていた小さな歪が、107回を超えて繰り返されることによって発生する超高サイクル疲労破壊の機構を解明するため、超高張力鋼やチタン合金等の高強度金属の疲労における内部微小き裂の発生および進展を、位相コントラスト結像型 X 線 CT を活用し、200 nm を越える空間分解能で、数~数十ミクロンの大きさの内部き裂を可視化することを主たる目的として実施された研究である。

ビームライン内で疲労試験を可能とする in-situ 試験システムを開発し、対象とするき裂の確認に成功するとともに、その進展や開閉口挙動をリアルタイムで計測することにも成功した。その結果、内部疲労き裂の発生寿命および進展速度を解明することができた。さらに、疲労き裂と基地組織を同時に観察する CT 観測技術の確立にも成功するとともに、き裂の発生・進展・停留に及ぼす周辺組織の影響も明らかにすることができた。また、モンテカルロ法を用いた超高サイクル疲労を評価する計算手法も開発した。

研究成果については、これまでに 3 報の学術論文と 8 報の国際会議プロシーディングスが発表されている。また、開発された高速疲労試験システムやき裂の CT 観測技術は、本研究で対象とした金属疲労分野のみならず、広範な材料研究にも利用できることから、高精度な材料評価技術の確立に大きく貢献していると考えられる。今後は、本研究で得られた膨大なデータについて、様々な視点からの更なる解析を期待したい。

以上の通り、本課題は当初目的とした各項目におい

て十分な進捗が認められるのみならず、他分野への波及効果も認められることから、長期利用課題として期待通りの成果が挙げられたものと判断される。

[成果リスト]

(査読付き論文)

[1] SPring-8 publication ID = 43031

G. Xue *et al.*: “Initiation and Propagation of Small Fatigue Crack in Beta Titanium Alloy Observed through Synchrotron Radiation Multiscale Computed Tomography” *Engineering Fracture Mechanics* **263** (2022) 108308.

[2] SPring-8 publication ID = 44537

T. Nakamura: “In situ Observation of Small Fatigue Cracks in High-strength Metals using Synchrotron Radiation Micro and Nano Computed Tomography” *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Steels, ICAS 2022* (2022) 184-187.

[3] SPring-8 publication ID = 44553

K. Setsu *et al.*: “Three-dimensional Observation of Small Fatigue Cracks Growth Process in a Beta Titanium Alloy Ti-22V-4Al using Multiscale Synchrotron Radiation Computed Tomography” *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Steels, ICAS 2022* (2022) 132-135.

[4] SPring-8 publication ID = 44554

T. Yamazaki *et al.*: “The Formation Process of Multiple Facets in Internal Fatigue Fractures of (α+β) Ti-6Al-4V” *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced Steels, ICAS 2022* (2022) 136-139.

[5] SPring-8 publication ID = 44555

K. Setsu *et al.*: “Initiation and Propagation Process of Small Fatigue Crack in Beta Titanium Alloy via Multiscale Synchrotron Radiation Computed Tomography” *Final Brief Paper of the Eighth International Conference on Very High Cycle Fatigue, VHCF8* (2021) Paper No. 2B11.

[6] SPring-8 publication ID = 44556

S. Modi *et al.*: “A Trial for Detecting Small Fatigue Cracks Initiating from Non-metallic Inclusions in Precipitation-hardened Stainless Steel” *Final Brief Paper of the Eighth International Conference on Very High Cycle Fatigue, VHCF8* (2021) Paper No. 2B12.

- [7] SPring-8 publication ID = 44557
 H. Morishita *et al.*: “Analysis of Fatigue Life Distribution of Ti-6Al-4V Based on the Initiation and Propagation Behaviors of Small Internal Cracks” Final Brief Paper of the Eighth International Conference on Very High Cycle Fatigue, VHCF8 (2021) Paper No. 5A03.
- [8] SPring-8 publication ID = 44561
 T. Yamazaki *et al.*: “Classification of Internal Fatigue Crack Growth Stages of ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-4V by Fractographic Analysis Focusing on Multiple Facet Formation” *Final Brief Paper of the Eighth International Conference on Very High Cycle Fatigue, VHCF8* (2021) Paper No. 4B10.
- [9] SPring-8 publication ID = 44833
 F. Yoshinaka *et al.*: “Characterization of Internal Fatigue Crack Initiation in Ti-6Al-4V Alloy via Synchrotron Radiation X-ray Computed Tomography” *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* (2023) Online published 03 Feb. 2023.
- [10] SPring-8 publication ID = 44834
 H. Morishita *et al.*: “Fatigue Life Distribution Analysis of $\alpha+\beta$ Titanium Alloy Based on the Initiation and Propagation Behaviors of Small Internal Cracks” *材料 (Journal of the Society of Materials Science, Japan)* **71** (2022) 997-1004.

— 課題3 —

課題名	宇宙地球化学試料のマイクロ XRF-XAFS 研究の新展開: 高エネルギー領域への展開や超伝導転移端検出器の導入
実験責任者(所属)	高橋 嘉夫 (東京大学)
採択時課題番号	2020A0174
ビームライン	BL01B1, BL37XU
利用期間/配分総シフト	2020A~2022A/117 シフト

[評価結果]

本長期利用課題は、天然鉱物中の希土類元素の局所分析精度を向上させるため、蛍光 X 線分析を中心とした X 線分光計測において障害となってきた、妨害元素の影響を低減させる手法の開発を目的としている。また、開発された手法は地球惑星科学および環境分野の様々な研究に適用され、希土類元素の精緻な分析を通じて新たな知見が得られている。

微量な希土類元素の分析感度を向上させる方法として、実験責任者のこれまでの研究を進展させる形で 2 種類の手法が導入され、それぞれ以下の成果が得られている。

① 40 keV 以上の高エネルギー X 線を利用した K 端ナノ分析

近年 BL37XU に整備された高エネルギー X 線用ナノ集光光学系を活用し、遷移金属など主成分元素由来の信号強度が小さくなる、40 keV 以上の希土類 K 端分光ナノ計測が試みられた。分光器のデチューンやハイパスフィルタを合わせて利用することで、幅広いエネルギー帯に吸収端を持つ元素を Si の結晶面を変えずに分析することに成功している。本手法により、新たな希土類鉱床として期待される粘土鉱物中の希土類元素の存在形態や、リュウグウ試料の分析による太陽系始原物質の生成過程に関する新しい知見が得られている。

② 超伝導転移端検出器 (TES) を用いた高分解能 L 端計測

産業技術総合研究所が所有する TES を BL37XU に持ち込み、TES の高いエネルギー分解能 (~5 eV) を利用することで、従来の半導体検出器では分離検出できなかった微量な希土類元素の L 線を利用した、蛍光 X 線分析や高分解能 XAFS 計測に成功している。本手法の導入により、福島原発由来の放射性セシウムを含んだ微粒子の生成過程や、地中でのウランの環境動態などにおいて、新たな知見が得られている。

一連の研究の結果、10 報以上の学術論文が発表されるとともに、多数の招待講演や 3 件のプレスリリースが実施され、活発な情報発信も行われている。

本課題は、微量な希土類元素を精緻に分析する新たな手法の導入によって、社会的関心も高い地球惑星科学および環境分野の研究を進展させ、個々には波及効果も期待できる成果が数多く得られている。一方で、課題全体を俯瞰すると極めて総花的であり、長期利用課題がどのように有効に活用されたのかが必ずしも明瞭ではないが、総合的には当初の目標はほぼ達成されている。

[成果リスト]

(査読付き論文)

[1] SPring-8 publication ID = 41933
 H. Suga *et al.*: “A New Constraint on the Physicochemical Condition of Mars Surface during the Amazonian Epoch Based on Chemical Speciation for Secondary Minerals in Martian Nakhilites” *Minerals* **11** (2021) 514.

[2] SPring-8 publication ID = 41936
 S. Yamada *et al.*: “Broadband High-energy Resolution Hard X-ray Spectroscopy using Transition Edge Sensors at SPring-8” *Review of Scientific Instruments* **92** (2021) 013103.

[3] SPring-8 publication ID = 41937
 B. Gankhurel *et al.*: “Comparison of Chemical Speciation of Lead, Arsenic, and Cadmium in Contaminated Soils from a Historical Mining Site: Implications for Different Mobilities of Heavy Metals” *ACS Earth and Space Chemistry* **4** (2020) 1064-1077.

[4] SPring-8 publication ID = 41939
 M. Nagasawa *et al.*: “Local Structure of Rare Earth Elements (REE) in Marine Ferromanganese Oxides by Extended X-ray Absorption Fine Structure and Its Comparison with REE in Ion-adsorption Type Deposits” *Chemistry Letters* **49** (2020) 909-911.

[5] SPring-8 publication ID = 43741
 B. Gankhurel *et al.*: “Arsenic and Uranium Contamination of Orog Lake in the Valley of Gobi Lakes, Mongolia: Field Evidence of Conservative Accumulation of U in an Alkaline, Closed-basin Lake during Evaporation” *Journal of Hazardous Materials* **436** (2022) 129017.

[6] SPring-8 publication ID = 43742
 S. Natori *et al.*: “High-Energy Resolution Fluorescence Detected X-ray Absorption Spectroscopy for the Speciation of Fe in Aerosol Samples” *Minerals* **12** (2022) 536.

[7] SPring-8 publication ID = 43743
 A. Minoda *et al.*: “Cell Population Behavior of the Unicellular Red Alga *Galdieria sulphuraria* during Precious Metal Biosorption” *Journal of Hazardous Materials* **432** (2022) 128576.

[8] SPring-8 publication ID = 43745
 J. Sun *et al.*: “New Insights into the Distribution and

Speciation of Nickel in a Myanmar Laterite” *Chemical Geology* **604** (2022) 120943.

[9] SPring-8 publication ID = 43746
 Y. Yokoyama *et al.*: “The Uptake of Selenite in Calcite Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations” *Science of The Total Environment* **802** (2022) 149221.

[10] SPring-8 publication ID = 43748
 H. Qin *et al.*: “Scandium Immobilization by Goethite: Surface Adsorption versus Structural Incorporation” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **294** (2021) 255-272.

[11] SPring-8 publication ID = 44588
 A. Yamaguchi *et al.*: “Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy Measurements and *ab initio* Molecular Dynamics Simulations Reveal the Hydration Structure of the Radium(II) Ion” *iScience* **25** (2022) 104763.

－ 課題4 －

課題名	ミリ秒時間分解能マルチビーム 4DX線トモグラフィの開発とその応用
実験責任者(所属)	矢代 航 (東北大学)
採択時課題番号	2020A0176
ビームライン	BL28B2
利用期間/配分総シフト	2020A~2022A/117シフト

[評価結果]

本課題は、白色 X 線ビームを回折によりマルチビーム化し、試料の回転を伴わない高効率な CT 測定技術を確立したうえで、応用研究を展開することを目指したものである。この技術は、ミリ秒オーダーの高い時間分解能と 10 μm の空間分解能を目標としており、既存の X 線 CT 技術を大きく凌駕するものとなる。実現されれば、空間 3 次元に時間軸を加えた 4 次元 X 線 CT として、広く学術・産業への応用展開が期待できる。また、マルチビーム技術の派生技術の有効性の検証も目的の一つとされた。

具体的には、検出器の画素サイズを 20 μm から 10 μm に高度化するとともに、マルチビーム結晶に起因するドリフトの問題を解決した。また、π 偏光マルチビームで問題となる高散乱角のビームイメージの S/N 比の向上に関しても、光学系・検出器・解析技術のそれぞれの面から高度化が図られた。最終的に 0.5

ミリ秒の時間分解能、14 μm 程度の空間分解能に到達しており、技術開発に関する目標は十分に達成できたと認められた。限定的ではあるが応用実験も行われており、結果の解析と成果発表が期待される。さらに、開発したマルチビーム技術を元素・価数識別 CT 技術へ展開する可能性についても実証されている。

本課題の成果は、4次元 CT 技術そのものの先進性に加え、基礎研究にとどまらず、産業基盤技術の向上にも資するという意味でも重要である。4次元 CT には広い応用が想定され、多様な試料への適用が実現すれば、大きな波及効果を生むことができる。また、開発された光学系や解析手法などの要素技術についても、様々な X 線分析技術への展開が見込まれる。技術開発に重きが置かれているため論文数は少ないが、多くの学術的会合等で積極的に発表しており、今後も成果の発信が期待できる。特に応用面での研究成果の発表が技術の普及のために有効であるため、積極的な取り組みが求められる。

以上のように、本課題では高いレベルで研究目標が達成され、時空間分解能の高い 4次元 CT 観測技術の確立に向けて大きな成果を挙げたと高く評価された。応用事例はまだ十分とは認められないが、2年の実施期間で応用までを目指す計画は非常に挑戦的なものであり、総合的な評価を大きく下げることは無かった。今後、応用研究が進んで成果が発表されると、より高いインパクトをもたらすことが期待できる。

[成果リスト]

(査読付き論文)

- [1] SPring-8 publication ID = 40564
W. Yashiro *et al.*: “Fabrication of Multi-Blade Crystals for Hard-X-ray Multi-Beam Imaging System” *Japanese Journal of Applied Physics* **59** (2020) 092001.
- [2] SPring-8 publication ID = 42673
S. Harasse *et al.*: “Regularized Phase Shift Estimation in X-ray Grating Interferometry” *OSA Continuum* **4** (2021) 2813-2820.
- [3] SPring-8 publication ID = 42674
W. Yashiro *et al.*: “Exploring Frontiers of 4D X-ray Tomography” *Applied Sciences* **11** (2021) 8868.
- [4] SPring-8 publication ID = 44564
W. Voegeli *et al.*: “Sub-second Multi-energy X-ray Tomography using a Multi-beam Optical System and Detector” *Japanese Journal of Applied Physics* **61** (2022) 098002.
- [5] SPring-8 publication ID = 44565
H. Kudo *et al.*: “Fundamental and Trend of Tomographic Image Reconstruction: from Analytical Reconstruction Method, through Compressed Sensing, to Deep Learning” までりあ (*Materia Japan*) **61** (2022) 7-14.
- [6] SPring-8 publication ID = 44566
W. Yashiro: “Millisecond-Order X-ray Tomography Using Synchrotron Radiation” 計測と制御 (*Journal of the Society of Instrument and Control Engineers*) **60** (2021) 192-196.
- [7] SPring-8 publication ID = 44698
W. Voegeli *et al.*: “Development of Multi-beam Optics for Time-resolved X-ray Tomography: from π -polarization to σ -polarization” *Journal of Physics: Conference Series* **2380** (2022) 012063.
- [8] SPring-8 publication ID = 44699
W. Yashiro *et al.*: “Millisecond-Order Temporal-Resolution Synchrotron X-ray Tomography without Sample Rotation” *Journal of Physics: Conference Series* **2380** (2022) 012121.