

第26回日本放射光学会年会・ 放射光科学合同シンポジウム(JSR13)学生発表賞審査結果について

第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(JSR13)
放射光学会行事幹事 松田 巖(東京大学 物性研究所)

日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(年会・合同シンポ)学生発表賞とは、将来性・独創性のある優れた発表を行った学生を顕彰し、賞状を贈呈するものです。年会・合同シンポの精神に則り「全ての学生による発表」を対象としています。第26回年会・合同シンポ(JSR13)では、組織委員長、プログラム委員長、実行委員長、実行副委員長で学生発表賞選考委員会を組織し、本委員会により推薦された審査員による審査で選考が行われました。学生の1つの発表に対して4名の審査員を割り当て、専門分野別に計72名の方々に審査をお願いいたしました*。なお、各審査員には1人辺り7件程度の審査をしていただきました。

第26回年会・合同シンポ(JSR13)では学生発表賞対象が計104件あり、分野別の内訳は以下の通りです。

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など 口頭発表：11件、ポスター発表：30件
第2分野 VSX領域の固体・原子分子など 口頭発表：9件、ポスター発表：20件
第3分野 加速器装置・イメージングなど 口頭発表：5件、ポスター発表：29件
合計件数 JSR13：104件(JSR12：111件, JSR11：124件, JSR10：96件)

学生発表賞選考委員会では上記発表を対象に、審査員による採点の結果、以下の9名(各分野3名、あいうえお順)の方に学生発表賞を授与することに決定しました。受賞者の皆様は、これを契機に今後も放射光分野において益々活躍されることを期待しております。

【JSR13学生発表賞受賞者】

第1分野 X線領域の回折・散乱・分光など

- ・石井和栄(京工繊大院工)：マキシマムエントロピー法によるポリ-3-ヒドロキシブチレート結晶の分子鎖間相互作用の可視化の検討
- ・井上伊知郎(東大院新領域)：SPRING-8 BL40XUにおけるX-ray Cross Correlation Analysisの実現可能性の検討とコロイド分散系への応用
- ・河口智也(京大工)：粉末回折異常微細構造(PDAFS)法による測定高速化と解析方法の開発

第2分野 VSX領域の固体・原子分子など

- ・丹羽秀治(東大院工)：金属フタロシアニン由来酸素還元触媒のin situ軟X線発光分光
- ・紋谷祐爾(慶應大理工)：AP-XPSおよび偏光NEXAFSを用いたNドーピングTiO₂の研究
- ・山口貴司(阪大基礎工)：準二次元のフェルミ面を持つCeAgSb₂の軟X線ARPES

第3分野 加速器装置・イメージングなど

- ・小林 周(慶應・物理)：暗視野位相回復法によるコヒーレントX線回折パターンからの像再生
- ・関口優希(慶應・物理)：クライオ試料固定照射装置を用いて得られるXFEL-CXDIデータ処理ソフトウェアの開発
- ・徳江真紀(東大新領域)：アセチルコリン受容体のマイクロ秒1分子計測

尚、次ページ以降に各受賞者の研究要旨が本人の紹介と受賞コメントと合わせて掲載されております。是非ご覧ください。

*謝辞：審査にご協力いただいた先生方、このたびはご多忙にもかかわらずご協力いただき、誠にありがとうございました。今回の第26回年会・合同シンポ(JSR13)の講演会場において、学生と先生方との間で活発に議論が交わされる様子を拝見させていただきました。本来なら個別にて御礼申し上げるところですが、本紙面にて感謝の意を伝えさせていただきます。

JSR13 学生発表賞 第 1 分野

受賞者：石井和栄（発表番号12P070）

題目：マキシマムエントロピー法によるポリ-3-ヒドロキシブチレート結晶の分子鎖間相互作用の可視化の検討

講演者：石井和栄¹，櫻井伸一¹，杉本邦久²，高田昌樹^{2,3}，佐々木園^{1,2,3}

所属：¹京工織大院工，²JASRI/SPring-8，³理研播磨研/SPring-8

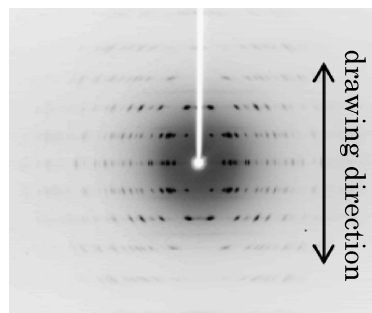


Fig. 1 Fiber diagram of a uniaxially-drawn P3HB film (X16) measured at 100 K.

1. 緒言

微生物由来の生分解性プラスチックである Poly (3-hydroxybutyrate) (P3HB) の結晶領域では、分子鎖の側鎖メチル基と隣接する分子鎖のカルボニル基の間で C-H...O 水素結合が形成される可能性があることが赤外吸収スペクトルデータに基づき報告されているが¹⁾その詳細は明らかにされていない。本研究は、一軸延伸試料に対する放射光の高輝度 X 線を利用した X 線結晶構造解析と Maximum Entropy Method (MEM)²⁾という情報理論に基づくコンピューター解析により、P3HB 結晶の分子鎖間で形成される弱い水素結合を可視化することを目的として実施した。単結晶の調製が難しいポリマーの結晶構造解析では、バルク試料を一軸延伸して得られる非晶を含む配向多結晶試料を用いるのが一般的であることから、本研究で得られる知見は MEM によるポリマー結晶の電子密度マッピング法を確立する上で重要である。

2. 試料および実験

試料として一軸延伸倍率が16倍の P3HB フィルムを用いた。P3HB の α 型結晶は、斜方晶系 ($a=0.576$ nm, $b=1.320$ nm, $c=0.596$ nm) で、空間群は $P2_12_12_1-D_2^5$ 、単位格子に 2_1 らせん構造の 2 本の分子鎖が充填された構造であることが報告されている³⁾。一軸延伸フィルムの繊維図形の測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B1 の高輝度 X 線ビーム、大型湾曲イメージングプレートカメラおよび多軸回折計を利用して実施した。入射 X 線の波長は 0.4793 Å、カメラ長 (円筒カメラの半径) は 191.3 mm、X 線の照射時間は 1200 s、試料温度は 100 K であった。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、16倍延伸 P3HB フィルムの繊維図形である。全ての反射がシャープで赤道線および層線上に検出されたことから、微結晶はフィルムの延伸方向に高配向していることが明らかになった。 α 型結晶に由来する反射のみならず β 型結晶に由来する反射とストリークが確認された。赤道線および各層線で複数の反射を扇方で囲みその範囲の強度を積分した。得られた強度プロファイルに対して結晶成分と非晶成分に最小自乗法でピーク分離し、反射の積分強度とその標準偏差 σ を評価した。斜方晶系で反射の指

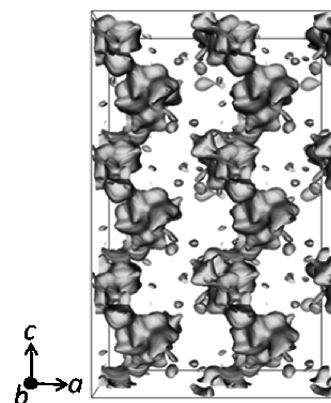


Fig. 2 Electron-density isosurface at a value of 1 electron per \AA^3 obtained on the way to visualize the 2, helical structure of a P3HB chain in the crystal state by MEM. ($R_{MEM}=35.8\%$, $1 e/\text{\AA}^3$)

数付けを行い、面間隔を求めて、格子定数 $a=0.5660$ nm, $b=1.2994$ nm, $c=0.5911$ nm を決定した。 hkl 反射の積分強度に対して吸収補正, L_p 補正, 多重度の補正, カメラ長補正を施して観測強度 $I_{obs}(hkl)$ とした。面間隔が等しい同一層線上の独立な反射は重なって観測されるため、それらの強度を正確に評価することができない。ここでは、Yokouchi らが報告した結晶構造³⁾に基づき観測強度を分配することでそれらの反射の $I_{obs}(hkl)$ を推定した。結晶構造解析は、以上の結果得られた316個の一連の hkl 反射の観測強度データを用いて行った。Yokouchi らが報告した結晶構造³⁾を初期構造モデルとして、等方性温度因子を用いて最小自乗法で原子座標を精密化した結果、 R 因子が 37.4% の最終構造モデルを得た。観測構造因子 $F_{obs}(hkl)$ 、結晶構造解析で決定した位相 $\phi(hkl)$ および $\sigma(F_{obs})$ を用いて、ENIGMA⁴⁻⁶⁾にて MEM による P3HB 結晶の電子密度解析を行った。Fig. 2 は、電子密度計算の過程で行った P3HB 結晶の等電子密度面 ($1 e/\text{\AA}^3$) のマッピングである。MEM では、観測量 ($F_{obs}(hkl)$) と計算値 (計算構造因子 $F_{cal}(hkl)$) の一致の程度を示す尺度として束縛関数 C が用いられおり、 $C=1$ は誤差の範囲で両者が一致していること表す。Fig. 2 に示すように、らせん

構造を有する P3HB 分子鎖の存在が示唆される電子密度イメージが得られたものの、構造解析の精度を表す R_{MEM} 因子は 35.8% で、束縛関数 C は 6.72×10^2 であった。電子密度計算はこの後も継続して行ったが収束せず、P3HB 結晶の観測構造因子から妥当な電子密度分布を求めることができなかった。MEM が導き出した解は入力データのみ依存することから、重なって観測される独立な反射の F_{obs} の推定方法やポリマー結晶の本質的な構造の乱れをどのように考慮するのかなどについて今後検討を行う予定である。

参考文献

- 1) H. Sato *et al.*: *Macromolecules* **41**, 4305–4312 (2008).
- 2) M. Takata: *Acta Cryst.* **A64**, 232–245 (2008).
- 3) M. Yokouchi *et al.*: *Polymer*. **14**, 267–272 (1973).
- 4) M. Sakata and M. Sato: *Acta Cryst.* **A46**, 263 (1990).
- 5) M. Takata and M. Sakata: *Acta Cryst.* **A52**, 287 (1996).
- 6) H. Tanaka, M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, T. Ishii and M. Sakata: *J. Appl. Cryst.* **35**, 282 (2002).



石井和栄

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
バイオベースマテリアル学専攻修士課程
1年

【略歴】

2012年3月京都工芸繊維大学工芸科学部
高分子機能工学課程卒業。2012年4月
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科
バイオベースマテリアル学専攻入学。

【受賞のコメント】

この度は、JSR13学生発表賞に選出して頂いたことを大変光栄に思います。本研究でご指導いただいております佐々木園准教授と櫻井伸一教授、一軸延伸試料を調製いただきました岩田忠久教授、繊維図形の測定でご協力いただきました中村佳恵氏と杉本邦久博士、MEMについてご指導を賜りました高田昌樹教授に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。本賞を励みにして、今後もより一層の努力を重ねていきたいと思っております。

JSR13 学生発表賞 第1分野

受賞者：井上伊知郎（発表番号14P059）

題目：SPring-8 BL40XU における X-ray Cross Correlation Analysis の実現可能性の検討とコロイド分散系への応用

講演者：井上伊知郎¹、篠原佑也^{1,2}、渡部慧¹、雨宮慶幸^{1,2}

所属：¹東大院新領域、²JST-CREST

近年の放射光光源の高輝度化によって、コヒーレント X 線を用いた実験手法の開発及び、その応用が急速に進展している¹⁾。なかでもコヒーレント X 線散乱を用いた実験手法は、次世代光源の特性を最大限に活用する手法として今後の発展に大きな期待が持たれている。コヒーレントな X 線が物質に入射すると照射位置全体の散乱波が干渉し、スペックルパターンと呼ばれる粒状の散乱パターンが観測される²⁾。スペックルパターンは試料全体の構造情報を反映しており、散乱像における強度分布やその時間発展の様子から試料の静的・動的な構造情報が引き出せることから、様々な実験手法が開発されている。

近年、Wochner ら³⁾によって提案された X-ray Cross Correlation Analysis (XCCA) という手法は、スペックルパターンの方位角方向の相関関数から系の局所的な対称性を引き出す手法である^{4,5)}。液体、コロイド、非ニュートン流体などといった中距離秩序が存在するような系においては、局所的な構造が物性の発現に大きな影響を及ぼすため XCCA はこれらの物質における構造の理解において多大なる貢献を及ぼすことが期待される。

現在 XCCA は ESRF 及び、LCLS において実験の報告がなされているものの、国内においては我々の知る限りその実験報告は無い。そこで今回、我々は SPring-8

BL40XU において XCCA の実験装置を立ち上げ、粒径 110 nm の濃厚コロイド分散系（体積分率 45%）をモデル試料として用いて XCCA 実験を試みた。

今回立ち上げた実験装置の概略は以下のとおりである。まず、試料に照射される X 線の断面全体を空間的にコヒーレントにするために 5 μm 径のピンホールスリットを試料の上流に設置し、さらにこのピンホールからの寄生散乱を除去するために 25 μm 径のピンホールスリットを試料と 5 μm 径のピンホールスリットの間に設置した。そして試料の 3 m 下流に間接入射型 CCD 検出器（蛍光体+レンズ+CCD）を設置して小角散乱領域の散乱像を測定した。このとき、全方位角の 2 次元小角散乱像を測定するためにビームストップとして 4 mm 径の円形ビームストップを用いた。

この実験装置によって測定された、モデル試料のスペックル状の散乱像を Fig. 1 に示す。散乱ベクトル $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ 付近に見られる散乱強度のピークがコロイド粒子の

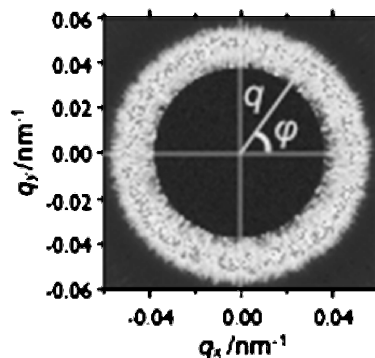


Fig. 1 モデル試料からのスペックル状の散乱像。

参考文献

- 1) K. A. Nugent: *Adv. Phys.* **59**, 1 (2010).
- 2) M. Sutton *et al.*: *Nature* **352**, 608 (1991).
- 3) P. Wochner *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 11511 (2009).
- 4) M. Altarelli *et al.*: *Phys. Rev. B* **82**, 104207 (2010).
- 5) R. P. Kurta *et al.*: *Phys. Rev. B* **85**, 184204 (2012).
- 6) M. Sutton: *C. R. Phys.* **9**, 657 (2008).
- 7) I. Inoue *et al.*: *Opt. Express* **20**, 26878 (2012).

最近接粒子間距離に対応しており、中距離秩序が存在するとすればこの q 付近のスペックルパターンがその秩序構造に関する情報を与えるものと期待される。発表においては試料の様々な位置から測定されたスペックルパターンにおける方位角方向の相関関数 $C(q, \Delta) = \langle I(q, \varphi) I(q, \varphi + \Delta) \rangle_{\varphi} / \langle I(\varphi, \varphi) \rangle_{\varphi}$ の測定結果や $C(q, \Delta)$ の \cos 級数展開の結果について紹介して、実験装置の妥当性についての議論を行った。

XCCA はその応用対象、解析方法、実験手法などに渡って多くの検討課題が残っているものの、従来の散乱法では分からなかった情報にアプローチ出来る（出来そう）という点で魅力的である。今後、この研究の延長として X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)⁶⁾ や X-ray Speckle Visibility Spectroscopy (XSVS)⁷⁾ といったコヒーレント X 線を用いた動的構造解析法と組み合わせた実験手法の検討を行いたいと考えている。

謝辞

本研究は SPring-8 萌芽の研究支援課題として実施された (課題番号: 2012A1562)。実験を支援して頂いた太田昇博士、青山光輝博士にお礼を申し上げる。



井上伊知郎

東京大学大学院新領域創成科学研究科
雨宮研究室 修士 2 年

【略歴】

2011 年東京大学工学部物理工学科卒業。現在、同大学院新領域創成科学研究科修士課程在学中。2013 年 4 月より同博士課程に進学予定。東京大学統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT)

コース生。

【受賞のコメント】

去年に引き続いて学生発表賞に選出して頂いたことを大変光栄に思います。審査を担当して頂いた先生方に厚く御礼を申し上げます。また、研究を指導していただいた雨宮慶幸教授と篠原佑也助教、実験を手伝ってくれた研究室の後輩の渡部慧君に感謝します。本賞を励みにして、より一層の努力を重ねていきたいと思っております。ありがとうございました。

JSR13 学生発表賞 第 1 分野

受賞者: 河口智也 (発表番号 14P070)

題目: 粉末回折異常微細構造 (PDAFS) 法による測定高速化と解析方法の開発

講演者: 河口智也¹, 徳田一弥¹, 島田康気¹, 大石昌嗣¹, 松原英一郎¹, 福田勝利², 谷田肇², 水木純一郎³, 内本喜晴⁴, 小久見善八²

所属: ¹京大工, ²京大産官学, ³関学, ⁴京大人環

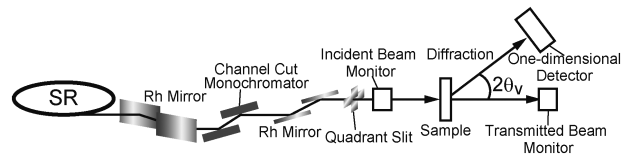


Fig. 1 BL28XU の光学系

DAFS 測定的高速化と、反復計算を用いない直接解による解析法の開発を行った。

1. 緒言

回折異常微細構造 (Diffraction Anomalous Fine Structure: DAFS) 法は XRD と XAFS を組み合わせた回折分光手法であり、観測する回折線を選ぶことで、XAFS 法の特徴にさらに原子のサイト選択・空間選択性が付与された局所構造解析手法である^{1,2)}。DAFS 法のこのような特徴は、蓄電池電極材料などの、複相・多元素系が一般的な実用材料の解析に極めて有効である。しかし、DAFS 測定はこれまで実験と解析の両面で難しさが指摘されてきた。まず第一に DAFS の測定には長い時間、例えば一日程度を要すること、第二に得られたスペクトルの解析が複雑な反復計算によるフィッティングが必要なこと³⁾、第三に測定対象として主に単結晶や薄膜が用いられてきたことなどが挙げられる。そこで本研究では、粉末試料を用いた

2. 実験

DAFS 測定は SPring-8 BL28XU で行った。BL28XU の光学系の概略図を Fig. 1 に示す。本ビームラインは 3 mm ギャップのチャンネルカットモノクロメーターを用いて、エネルギー変更に伴う試料位置でのビーム高さの変化を最小限に抑えている点の特徴である。検出器には一次元検出器 Mythen を用いた。これらを粉末試料と組み合わせることで測定的高速化を目指した。試料には XAFS 標準試料の Ni 箔と、BN で希釈しペレットにした Fe_3O_4 粉末を用いた。

3. 結果と考察

DAFS 測定では、注目する元素の吸収端近傍における

回折強度のエネルギー依存性を測定する。ここで、中心対称を有する結晶に対する構造因子は次の様に書ける。

$$F(\mathbf{G}, E) = \sum_m \{f_{0m}(\mathbf{G}) + f'_m(E) + if''_m(E)\} \times \exp(-M_{m, \mathbf{G}}) A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) = |F(\mathbf{G}, E)| \exp\{i\phi(E)\} \quad (1)$$

Σ_m はサイト毎の和である。式中の f' , f'' は異常散乱項であり入射 X 線エネルギーが散乱原子の吸収端近傍の時に顕在化する。一般的な XAFS 測定では単位格子中に含まれる全ての異常散乱原子の f'' のエネルギー依存性の平均を観測する。一方 DAFS では、各サイトを占める原子の構造因子に対する寄与の違いから、 f'' をサイト別に分離し測定できる。しかし、実際に観測できるのは $|F(\mathbf{G}, E)|^2$ で表される散乱強度のエネルギー依存性であり、構造因子中の位相 ϕ は測定を通じて失われ、その結果、解析が困難となる。そこで本研究では、Eq. (2) で表される複素数の絶対値と偏角の間に成り立つ Kramers-Kronig の関係 (Logarithmic Dispersion Relation: LDR)⁴⁾ が構造因子に対しても成り立つと仮定することで構造因子中の位相を復元する解析手法を提案し、それをを用いて解析を行った。

$$\phi(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln |F(\mathbf{G}, E')|}{E^2 - E'^2} dE' \quad (2)$$

Fig. 2(a) に Ni 箔111回折線から得られた DAFS スペクトル、(b) に DAFS と XAFS それぞれから得られた f'' を示す。本研究では、Fig. 2(a) のスペクトルを得るのに326 s を要した。これまでの測定時間が1日のオーダーであるのと比べると、これは測定時間の大幅な短縮である。Ni 金属は FCC 構造を有し、単位格子中の独立なサイトは1つのみである。従って、測定と解析が正しく行われれば、DAFS から得られた f'' と XAFS のそれは一致するはずである。Fig. 2(b) ではそれぞれのスペクトルにおいて、吸収端の位置と吸収端直後の山の位置が良い一致を示すことから、本研究における測定手法及び解析手法は妥当であると考えられる。吸収端より高エネルギー側で DAFS より得られたスペクトルが低く偏移するのは Eq. (2) 中の無限積分における打ち切り誤差の影響であると考えられる。

Fe_3O_4 は逆スピネル構造を有しており、 $Fd\bar{3}m$ の空間群の 8a サイトと 16d サイトをそれぞれ Fe^{3+} と $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ が占めている混合原子価化合物である。先の Ni 箔の解析より本研究の解析法の妥当性が確認できたので、本手法を

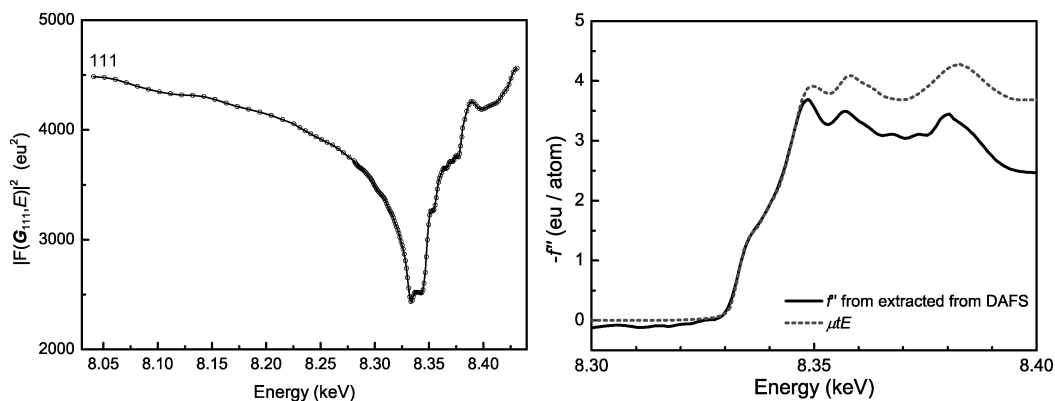


Fig. 2 (a) Ni 箔111回折線から得られた DAFS スペクトル。(b) DAFS と XAFS それぞれから得られた f'' 。

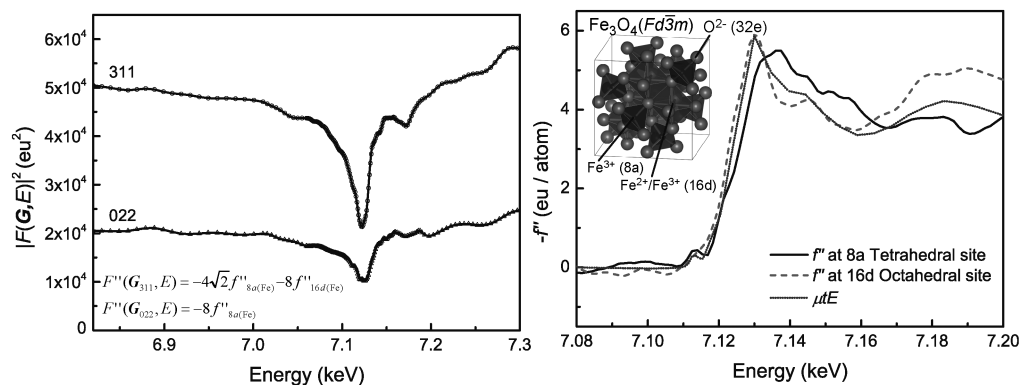


Fig. 3 (a) Fe_3O_4 311, 022回折線から得られた DAFS スペクトル。(b) サイト別の f'' と XAFS から得られた f'' 。

参考文献

- 1) H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).
- 2) L. B. Sorensen, J. O. Cross, M. Newville, B. Ravel, J. J. Rehr, H. Stragier, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Resonant Anomalous X-ray Scattering 389 (1994).
- 3) I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George: J. Am. Chem. Soc. **115**, 6302 (1993).
- 4) R. E. Burge, M. A. Fiddy, A. H. Greenaway and G. Ross: Proc. R. Soc. Lond. A **350**, 191 (1976).
- 5) S. Sasaki: Rev. Sci. Instrum. **66**, 1573 (1995).
- 6) K. Kobayashi, H. Kawata and K. Mori: J. Synchrotron Rad. **5**, 972 (1998).

用いて Fe_3O_4 中の Fe 原子の分光情報のサイト分離を行った。Fig. 3(a)に Fe_3O_4 の311, 022から得られた DAFS スペクトル, (b)にサイト別の f'' をそれぞれ示す。XAFS スペクトルからは Fe_3O_4 はプリエッジを有することが読み取れる。このようなプリエッジは, DAFS から得られた 8a サイトのスペクトルでは強く, 16d サイトでは弱く観測されたことから, 主に 8a サイトに起因すると考えられる。このことは, 四面体サイトである 8a サイトにおいては d 軌道と p 軌道の混成が可能であり, その結果プリエッジのエネルギーにおける双極子遷移が許容されることから理解できる。また, 吸収端のエネルギーは 8a サイトの方が 16d サイトより大きく, これは 16d サイトの Fe の平均価数が +2.5 価であるのに対し, 8a サイトでは +3 価であることと矛盾しない^{5,6)}。

本研究では, 粉末試料を用いて(1) DAFS の高速測定が可能であることと, (2)本手法で提案する解析法を用いることで, 比較的簡単に DAFS スペクトルが解析できることを示した。これにより, これまであまり実践されてこなかった DAFS の実用材料への応用のブレイクスルーが実現できたと考えている。本研究では詳しく述べなかったが, DAFS 測定は中心対称を持たない結晶系でも適用することができ, 空間選択性, サイト選択性に加えて, 粉末試料であっても偏光 XAFS と等価な測定が可能であり³⁾蓄電池電極材料を始めとする様々な実用材料に今後 DAFS 測定を応用していきたい。



河口智也

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
博士課程 1 回生

【略歴】

2010年3月京都大学工学部物理工学科卒業。2012年3月京都大学大学院工学研究科材料工学専攻修士課程修了。2012年4月より京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程に在籍。

【受賞のコメント】

この度は, 学生発表賞を頂いた事大変光栄に感じると共に, 本研究の発表をご覧いただいた皆様に大変感謝しております。また, 研究を指導していただいた松原英一郎教授, 水木純一郎教授, 福田勝利特定准教授を始めとする先生方, 並びに放射光施設において夜通しの実験を手伝って下さった松原研学生の皆様に, この場を借りて厚くお礼申し上げます。本賞を励みにして, より一層の努力を重ねて行きたいと思っています。ありがとうございました。

JSR13 学生発表賞 第2分野

受賞者: 丹羽秀治 (発表番号 5A005)

題目: 金属フタロシアニン由来酸素還元触媒の *in situ* 軟 X 線発光分光

講演者: 丹羽秀治¹, 原田慈久^{2,3}, 難波江裕太⁴, 池田隆司⁵, 寺倉清之⁴, 尾嶋正治^{1,3}

所属: ¹東大院工, ²東大物性研, ³東大放射光機構, ⁴東工大, ⁵原子力機構

1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は小型であり低温で動作することから実用化, 普及が期待されている。現状では, 遅い酸素還元反応 (ORR) を促進させるために ORR 活性の高い白金を正極触媒として用いている。しかしながら, 希少で高価な白金の使用はコスト, 大量生産の点から問題があり, PEFC 普及の妨げとなっている。そこで白金代替触媒として, 鉄フタロシアニン (FePc) などの含窒素大環状錯体由来するカーボン系正極触媒に近年注目が集まっている¹⁻⁵⁾。これらのカーボン系正極触媒は資源量が豊富で, 比較的安価という特徴があるが, 白金系触媒と

比べて活性が低いという問題がある。白金の性能に匹敵するカーボン系正極触媒を開発するには, 触媒設計の指針となる ORR 活性点を解明することが極めて重要である。ORR 活性点の候補は, 1) 残存する金属-窒素サイトであるという主張³⁾と, 2) 窒素修飾されたエッジなどの特異的な炭素サイトが寄与するという主張^{4,5)}の両方がある。本研究では, 大気圧環境下で燃料電池触媒の電子状態を観測することができる *in situ* 軟 X 線発光分光 (XES) 測定システムを新しく開発し, ORR の第一反応である酸素吸着による電子状態変化を観測し, カーボン系正極触媒の活性サイトについて調べた。

2. 実験

FePc 及びコバルトフタロシアニン (CoPc) とフェノール樹脂 (PhRs) を原料として, 不活性ガス雰囲気下で 5 時間, 600°C, 650°C 及び 800°C で熱処理を行い, FePc 由来触媒及び CoPc 由来触媒を合成した。

SiN 真空隔離膜を用いて大気圧雰囲気下で測定が可能な *in situ* セルを設計, 製作した。酸素還元活性を評価する回転ディスク電極測定時と同一の条件でナフィオンと混合

した試料を SiN 膜の大気側にドロップキャスト法にて薄く塗布した。in situ XES 測定は、SPring-8 東京大学物質科学アウトステーションビームライン BL07LSU の超高分解能発光分光装置を用いて行った⁶⁾。1 atm の Ar 及び O₂ 雰囲気下、室温にて各試料の Fe 2*p*, Co 2*p* XES 測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に Ar 及び O₂ 雰囲気下で測定した FePc 由来 600 °C 焼成試料 (Fe600) の Fe 2*p* XES 及び CoPc 由来 650 °C 焼成試料 (Co650) の Co 2*p* XES スペクトルを示す。高い ORR 活性を示す Fe600 の Fe 2*p* XES スペクトル形状は前駆体 FePc のものと大きく異なっており、これまでに行った XAFS 測定結果と合わせて考えると熱処理により発達したグラファイト構造の中に Fe 原子が N 原子に配位した Fe-Nx サイト³⁾として取り込まれていることが示唆された。酸素雰囲気下では Fe600 の *dd* 励起強度は大きく減少し、グラファイト構造内の Fe-Nx サイトで酸素吸着が起こり、Fe の 3*d* 軌道から O₂ の π^* 軌道への電荷移動が起こっていることが明らかになった。一方、Fe600 よりも少し低い ORR 活性を有する Co650 の Co 2*p* XES スペクトルでは、酸素雰囲気下で Co の価電子帯状態密度の変化が観測されたが、Co から O₂ への明瞭な電荷移動は観測されなかった。Miedema らによると、前駆体の FePc 分子の酸素吸着は O-O 結合が弱くなる side-on 配位で起こ

り、Fe から O₂ への電荷移動が生じるが、CoPc 分子の酸素吸着は end-on 配位で起こり、Co から O₂ への電荷移動は生じない⁷⁾。よって、前駆体の場合と同様に考えると、Fe600 の Fe-Nx サイトに side-on 吸着した酸素分子の O-O 間結合は、Co600 の Co-Nx サイトに end-on 吸着した酸素分子の O-O 間結合よりも電荷移動の分だけ弱くなっていると考えられ、酸素吸着状態の違いが両者の ORR 活性の違いと関連していることが示唆された。

以上のように、軟 X 線領域において大気圧環境下で触媒の電子状態を観測することができる in situ XES 測定システムを新たに開発し、酸素吸着による電子状態変化から金属種による酸素吸着状態の違いを議論した。今後クラスター計算との比較により詳細な酸素吸着形態および ORR 活性についての知見を得るとともに、さらに燃料電池発電中の電子状態を観測できる *operando* XES 測定システムを開発し、発電中のカーボン系正極触媒の電子状態観測により詳細な ORR 活性メカニズムを明らかにしていく予定である。

謝辞

本研究は NEDO の「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/カーボンアロイ触媒」に係る委託を受けて行ったものです。東京工業大学の寺倉清之特任教授、難波江裕太助教、日本原子力研究開発機構の池田隆司博士には試料の合成、実験結果の解釈等において多くのご協力をいただきました。この場を借りて感謝します。

参考文献

- 1) D. Yu *et al.*: J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2165 (2010).
- 2) F. Jaouen *et al.*: Energy Environ. Sci **4**, 114 (2011).
- 3) M. Lefèvre *et al.*: Science **324**, 71 (2009).
- 4) Y. Nabaie *et al.*: ECS Trans. **25**, 463 (2009).
- 5) J. Ozaki *et al.*: Electrochim. Acta **55**, 1864 (2010).
- 6) Y. Harada *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 7) P. S. Miedema *et al.*: J. Phys. Chem. C **115**, 25422 (2011).

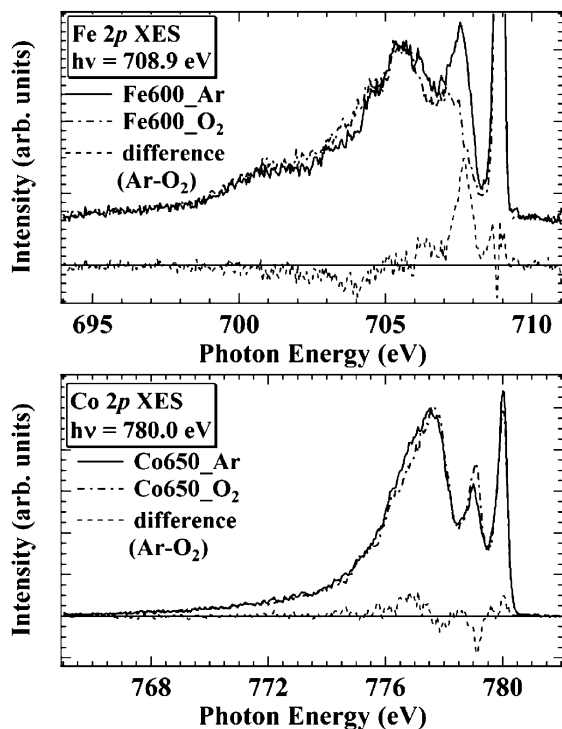


Fig. 1 Fe600の Fe 2*p* XES 及び Co650の Co 2*p* XES。



丹羽秀治

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程

【略歴】

2008年3月東京大学工学部応用化学科卒業。2010年3月東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻修士課程修了。現在、同大学院博士課程在籍。日本学術振興会特別研究員。

【受賞のコメント】

この度はJSR13学生発表賞を受賞させていただき、大変嬉しく思います。日頃ご指導いただいている東大院工応用化学の尾嶋正治教授、東大物性研の原田慈久准教授をはじめ、共同研究者の皆様がこの場を借りて感謝申し上げます。この賞を励みに、今後も精力的に研究を続けたいと思います。

JSR13 学生発表賞 第2分野

受賞者：紋谷祐爾（発表番号 4A004）

題目：AP-XPS および偏光 NEXAFS を用いた N ドープ TiO₂ の研究

講演者：紋谷祐爾¹，吉田真明¹，豊島遼¹，鈴木和馬¹，長坂将成²，山根宏之²，阿部仁³，雨宮健太³，間瀬一彦³，小杉信博²，近藤寛¹

所属：¹慶應大理工，²分子研，³高エネ研

1. 緒言

N ドープ TiO₂¹⁾ は、太陽光エネルギー有効利用のために実用化が期待されている可視光応答光触媒の一つである。そのため、近年盛んに研究が行われており¹⁻⁴⁾、その生成には NH₃ 雰囲気下でドーピング反応を行うことが有効であるとされている^{2,3)}。ただし、N ドープ TiO₂ の生成前後の比較による研究¹⁻⁴⁾ は数多くなされているが、TiO₂ への N ドーピング過程や、生成物の構造については明確な結論が出ていない。そこで本研究では、rutile TiO₂ (110) 単結晶基板をモデルとして用い、準大気圧 X 線光電子分光法 (AP-XPS) により NH₃ 雰囲気下での窒素ドーピング過程を追跡・解明し、また X 線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) を用いることで生成した N ドープ TiO₂ の構造についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験

AP-XPS の測定は KEK-PF の BL7A と 13A で行った。1.0 Torr の NH₃ ガス雰囲気下で試料を 820 K に加熱しつつ、価電子帯および N 1s 領域を測定し、時間変化を調べた。また、偏光 NEXAFS の測定は分子研 UVSOR の BL3U で行った。TiO₂ 表面における原子列方向 ([001]) とそれに直交する方向 ([1 $\bar{1}$ 0]) に X 線の電場ベクトルが沿うように直線偏光放射光を入射し、それぞれ直入射と斜入射での比較を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に示す価電子帯領域の XPS では、価電子帯上端が時間経過とともにシフトし、最終的に 0.6 eV 程度低エネルギー側にシフトした。一方、Fig. 2 に示す N 1s 領域では、まず気相種として、反応ガスである NH₃ に加えて、加熱によりアンモニアが分解して生成する N₂ が観測された。また表面種としては、吸着 NH₃ (c-NH₃) に加えて、ドーパされた窒素種によると思われるピーク (d-N) が観測された。この d-N ピークは価電子帯の経時変化と対応して強度が増大し、偏光 N-K NEXAFS と DFT 計算の結果から N および NH に帰属される可能性が高いと考えられた。さらに、XPS, DFT 計算, 偏光 NEXAFS の結果を総合すると、ドーパ窒素種が酸素サイトを置換し、特に NH 種については N-H 結合が N-Ti 結合の作る面と垂直に近い形で存在していることが示唆された。

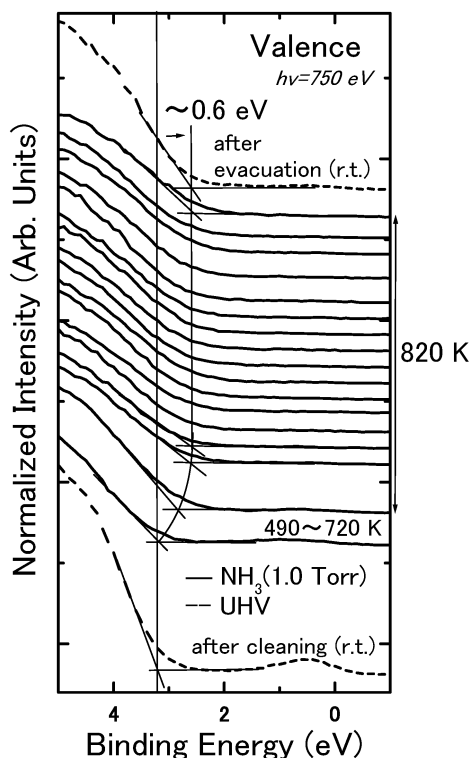


Fig. 1 NH₃ 雰囲気下での反応中 (1.0 Torr, 820 K) とその前後 (UHV) での価電子帯 XPS スペクトル

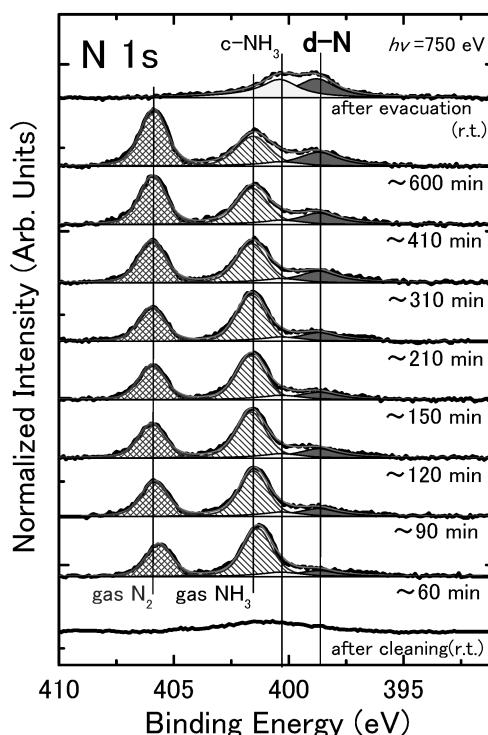


Fig. 2 NH₃ 雰囲気下での反応中 (1.0 Torr, 820 K, 時間は反応開始からの経過時間) とその前後 (UHV) での N 1s XPS スペクトル

謝辞

本研究は、PF-PAC No. 2008G354および2010G151, 2012S2-006と、UVSOR-協力研究プログラム23-612および23-246の課題にて行われた。

参考文献

- 1) R. Asahi *et al.*: *Science* **293**, 269 (2001).
- 2) O. Diwald *et al.*: *J. Phys. Chem. B* **108**, 6004 (2004).
- 3) Z. Zhang *et al.*: *J. Catal.* **276**, 201 (2010).
- 4) Y. Kim *et al.*: *J. Phys. Chem. C* **115**, 18618 (2011).



紋谷祐爾

慶應義塾大学院理工学研究科基礎理工学専攻博士課程 1年

【略歴】

平成22年3月、慶應義塾大学理工学部化学科卒業。平成24年3月、慶應義塾大学院理工学研究科基礎理工学専攻修士課程修了。現在、同大学院博士課程在学。

【受賞のコメント】

学生発表賞の対象だということを発表当日知りましたが、特に緊張することもなく普段通りに発表でき、またこのような素晴らしい賞をいただくことができてとても光栄です。普段より熱心にディスカッションを行なってくださった研究室スタッフの方々に感謝するとともに、実験の際にご協力を頂いた放射光施設のスタッフの方々や同じ実験グループのメンバーに感謝したいと思います。この受賞を飛躍への一歩とし、より良い研究成果へと結びつけることができれば嬉しいです。

JSR13 学生発表賞 第2分野

受賞者：山口貴司（発表番号12P038）

題目：準二次元のフェルミ面を持つ CeAgSb₂ の軟 X 線 ARPES

講演者：山口貴司，池田真司，畠山千佳，瀧本寛人，

森健雄，藤原秀紀，木須孝幸，保井晃^A，

斉藤祐児^A，山上浩志^{A,B}，海老原孝雄^C，関山明

所属：阪大基礎工，^A原子力機構量子ビーム，^B京産大理，^C静岡大理

1. 緒言

今日、Ce 化合物の中でも Ce4f 電子が局在している系に対しては、Ce を La に置換した場合のバンド計算が、実験結果（ARPES スペクトル）をよく再現すると報告されている。しかし、他の Ce 局在系の化合物に比べて磁気転移温度が高く¹⁾、Ce4f 電子が強く局在していると考えられる CeAgSb₂ に関しては、dHvA 測定の結果ではフェルミ面形状が LaAgSb₂ のそれと異なる²⁾。CeAgSb₂ はブリルアンゾーンの半分程度の大きさである準二次元のフェルミ面を持ち、バンド計算との比較から CeAgSb₂ のフェルミ面は LaAgSb₂ のフェルミエネルギーをシフトさせた場合のフェルミ面と対応すると報告されている²⁾。これらのことから我々は、バルク敏感な軟 X 線角度分解光電子分光（ARPES）を行うことにより、CeAgSb₂ と LaAgSb₂ のフェルミ面近傍の電子構造の差異を解明することを目的としている。

2. 実験

我々は、軟 X 線 ARPES を SPring-8 BL23SU で行った。サンプルは、Flux 法を用いて作製された単結晶 CeAgSb₂ 及び LaAgSb₂ を用いた。清浄表面は、(001)面

を 1.1×10^{-8} Pa 下で劈開することで得た。また ESCA により、サンプルの清浄性を確認した。測定温度は CeAgSb₂ に対して常磁性相である 10 K、励起光エネルギーは CeAgSb₂ に対して 725 eV、LaAgSb₂ に対しては 715 eV で測定した。

3. 結果および考察

LaAgSb₂ と CeAgSb₂ の Γ -X 対称ラインでの APRES スペクトルを Fig. 1 に示す。両者の比較から、LaAgSb₂ と CeAgSb₂ の価電子帯のバンド構造に概ね変化は見られない。それに対し CeAgSb₂ は LaAgSb₂ に比べて、フェルミ準位近傍の光電子強度が著しく弱いことが確認された。また CeAgSb₂ において Γ -X 対称ラインと Z-R 対称ラインでの ARPES スペクトルを比較すると、CeAgSb₂ はより準二次元のフェルミ面を持つことが確認された。LaAgSb₂ と CeAgSb₂ の Γ -X 対称ラインでの角度積分スペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、CeAgSb₂ のフェルミ面近傍の光電子強度が LaAgSb₂ のそれに比べ弱いものの、CeAgSb₂ の角度積分スペクトルには、Ce4f 電子が存在することによりフェルミ準位近傍に肩構造を持つことが確認できる。これらの実験結果より、LaAgSb₂ と CeAgSb₂ のフェルミ準位近傍の電子構造の差異に、Ce4f 電子が寄与していると考えられる。

4. 今後の展望

今回の測定により、LaAgSb₂ の Γ -X-M 面におけるフェルミ面が、バンド計算²⁾と定性的に対応することが確認できた。しかし、スピン軌道相互作用を考慮した第一原理計算²⁾と、低エネルギー ARPES により得られた実験結果³⁾を再現するタイトバインディングを用いたバンド計算⁴⁾では、Z-R-A 面でのフェルミ面形状が大きく異なる

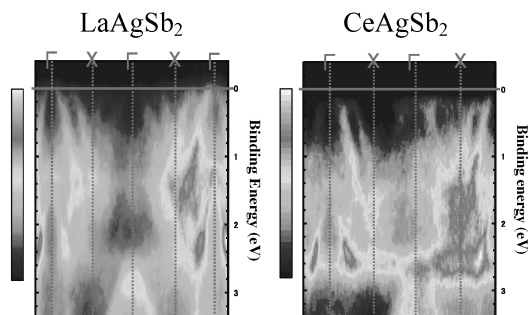


Fig. 1 Γ -X 対称ラインでの ARPES スペクトル

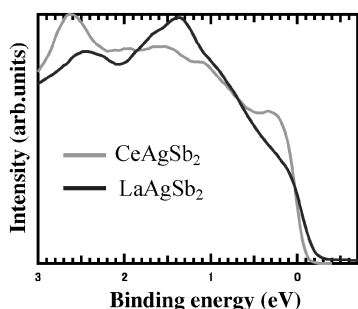


Fig. 2 Γ -X 対称ラインでの角度積分スペクトル

る。これより LaAgSb₂ に対して Z-R-A 面でのフェルミ面マッピング、また kz マッピングを行うことで、理論計算結果の妥当性を明らかにする。これにより CeAgSb₂ のバンド分散をより正確に再現する理論計算を決定付けることができ、また LaAgSb₂ と CeAgSb₂ の対称ラインの

ARPES スペクトルを比較し、Ce3d-4f 共鳴スペクトルと対応させることで、Ce4f 電子がフェルミ面に与える影響を定量的に議論する。

謝辞

本研究は軟 X 線 ARPES を SPring-8 BL23SU にて行った。ご協力してくださいました原子力機構量子ビームの斉藤祐児先生、保井晃博士研究員、またサンプルを提供してくださいました静岡大理の海老原孝雄先生に、この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Takeuchi *et al.*: Phys. Rev. B **67**, 064403 (2003).
- 2) Y. Inada *et al.*: Phil. Mag. B **82**, 1867 (2002).
- 3) T. Arakane *et al.*: J. Magn. Magn. Mater. **310**, 396 (2007).
- 4) K. D. Myers *et al.*: Phys. Rev. B **60**, 13371 (1999).



山口貴司

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻関山研究室 博士前期課程 1 年

【略歴】

2012年兵庫県立大学理学部物質科学科卒業。2012年大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻入学。

【受賞のコメント】

この度は、JSR13学生発表賞という名誉ある賞を頂き、恐縮するとともに大変光栄に思います。日頃からご指導頂いております関山明先生、木須孝幸先生、藤原秀紀先生、ならびに共同研究者の方々に、厚く御礼申し上げます。この受賞を励みに、今後も研究に精進していきたいと思っております。

JSR13 学生発表賞 第 3 分野

受賞者：小林周（発表番号12P097）

題目：暗視野位相回復法によるコヒーレント X 線回折パターンからの像再生

講演者：小林周^{1,2}、高山裕貴^{1,2}、笠口友隆^{1,2}、中迫雅由^{1,2}

所属：¹慶應・物理、²理研・播磨

1. はじめに

コヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray diffraction Imaging: CXDI) 実験では、非結晶試料の回折パターンに対して位相回復を行い、試料投影電子密度像を再生する。例えば、我々の研究室では、Hybrid-Input-Output (HIO) アルゴリズム¹⁾と Shrink-Wrap (SW) アルゴリズム²⁾を実装した反復的位相回復ソフトウェア^{3,4)}が像再生に適用されてきた。しかし、CXDI 実験では、ビームストッパーや検出器の飽和等によって、試料概形情報を含む極小角回折領域の記録が容易ではない。そのため、それが欠損した回折パターンから、如何に効率良く正しい投

影像を再生できるかが、CXDI 構造解析の成否を決することになる。昨年、Martin らは、暗視野位相回復法 (Dark Field Phase Retrieval: DFPR) という像再生アルゴリズムの利用を提案した⁵⁾。この手法は、高角領域の回折データから試料概形の再現を行うもので、古くは電子顕微鏡分野で利用されてきた方法である⁶⁾。LCLS では、煤粒子の像再生に DFPR が適用された。しかし、実験に用いた X 線の波長は 1.0 nm と長かったため、Ewald 球の曲率を考慮した場合、投影定理が不成立な回折パターンに対して、正確な像再生がなされているのか定かではなかった。

本研究では、DFPR を、研究室でこれまでに用いていた HIO-SW ソフトウェアに実装し、タンパク質分子像再生シミュレーションを行うと共に、今後の実験での利用も含めながら、その有効性について検討した。

2. 暗視野位相回復法の原理

ビームストップ領域が欠落した回折パターンには、通常の HIO-SW を適用する⁷⁾が、欠落領域が大きくなると、

正解像に辿り着くことが困難である。この点のある程度克服できるものとして、DFPRの利用が提案された。

DFPRでは、構造振幅の高角領域にマスク関数 $M(\vec{S})$ として、以下のガウス関数を乗ずることで高角領域に強度重心をもつ回折データを作成し、それをHIO-SWに入力することで実行される。

$$M(\vec{S}) = \exp[-(\vec{S} - \vec{\alpha})^2 \chi^2 / 2]$$

$\vec{\alpha}$ は逆空間でのマスク関数の中心位置、 χ はマスク関数の標準偏差である。マスク関数を乗じた構造因子 $F(\vec{S})$ から再生される暗視野像(Dark Field Image: DFI) $\rho_{\text{dark}}(\vec{r})$ は、ガウス関数と電子密度 $\rho(\vec{r})$ の畳み込みとなる。

$$\rho_{\text{dark}}(\vec{r}) = \text{FT}^{-1}[M(\vec{S})F(\vec{S})] = \text{FT}^{-1}[M(\vec{S})] \otimes \rho(\vec{r})$$

$$\text{FT}^{-1}[M(\vec{S})] = \exp\left(-\frac{2\pi^2\vec{r}^2}{\chi^2}\right) \exp(-2\pi i\vec{r} \cdot \vec{\alpha})$$

FT⁻¹は、逆 Fourier 変換である。マスク関数は高分解能情報を含む高角領域を強調するが、ガウス関数の畳み込みは、微細構造を平滑化する働きがあるので試料概形像が得られる。従って、DFIは、回折パターンの全観測領域から、HIO-SWによって明視野像(Bright Field Image: BFI)再生する際の良い初期モデルとなるであろう。

3. タンパク質分子像再生シミュレーション

本研究のタンパク質像再生シミュレーションでは、試料最大長約130 Åのタンパク質 Protein Disulfide Isomerase (PDI, PDB ID: 2B5E)の立体構造モデルから回折パターンを計算した³⁾。欠落のない回折パターンより再生されるべき投影像を Fig. 1(a)に示す。本研究では、試料概形情報を含んだ小角領域を欠損した回折パターンから像再生を試みるので、故意に回折パターンから小角領域を欠損した。欠損領域は、その規模に応じて、Area A, Area Bの2種類を用意した (Fig. 1(c))。これらの回折パターンに、単一あるいは複数マスクを施し、DFPRを試みた。複数マ

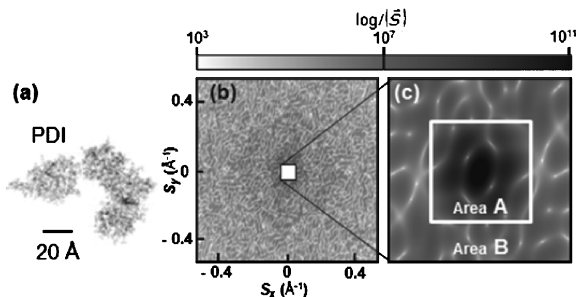


Fig. 1 Projection image (a) and diffraction pattern of PDI (b) used in DFPR simulation. Panel (c) shows the areas A and B removed in the simulation.

スクを用いた場合、像再生でのデータ量が増加し、信頼できる像を得易くなると期待された。なお、再生像の評価には、指標 γ を用いた⁷⁾。 γ が十分に小さければ、正確な像が再生されたと判断した。

4. 結果と考察

Area A を欠損した回折パターンに単一マスクを乗じた場合 (Fig. 2(a)) のDFPRでは、Fig. 2のように反復計算回数が増すごとに指標 γ が減少し、試料概形をよく反映した DFI 再生に成功した。一方、Area B まで欠損領域を拡大した場合、単一マスクでは、信頼できる像再生に至らなかった (Fig. 3(a))。そこで、複数マスクを利用してデータ量の増加を図ったところ、試料概形を十分に反映した DFI を再生できた (Fig. 3(b))。これより、像再生の際に利用できるデータ量はDFPRの成否に強い相関があると考えられる。

従来のHIO-SWでは、逆空間原点から干渉縞一層を欠落しただけで、像再生が困難になることが多く、Area B

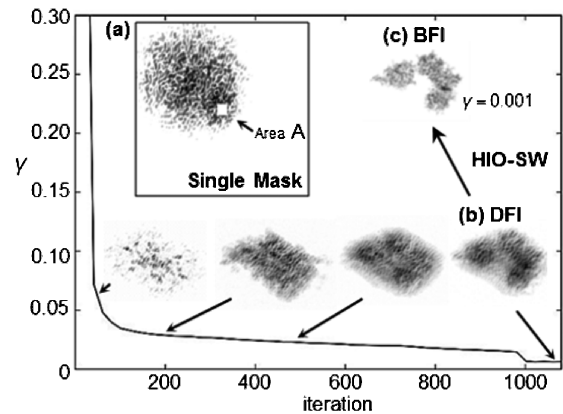


Fig. 2 Variation of γ value and retrieved molecular image of PDI in the course of DFPR simulation for a single-masked diffraction pattern lacking Area A.

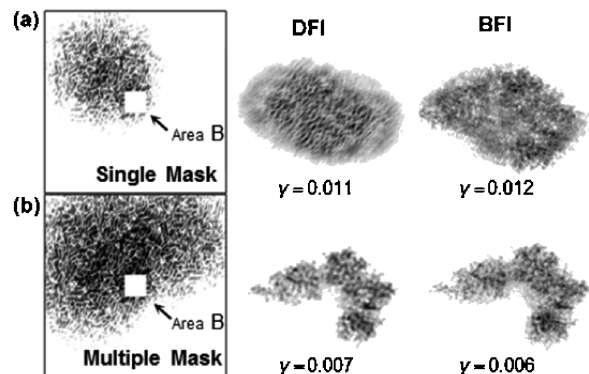


Fig. 3 Images retrieved from diffraction pattern lacking Area B (left column). The resultant DFI and BFI images using single-mask (a) and compared with those obtained using multiple-mask (b).

の様に五層の干渉縞を欠損した場合には、像再生は不可能であった。それ故、CXDI 実験において、ビームストップや検出器のダイナミックレンジ不足で、極小角領域が欠損した回折パターンからの像再生に DFPR が効果を有すると評価できる。実際、X 線自由電子レーザーを用いた実験データでは極小角領域の欠損が大きい場合が多く、今後、SACLA で取得した回折パターンの像再生に有効であると期待される。現在、DFPR の物理数学に新しい考えを導入すると共に、ノイズに強い像再生法⁸⁾を実装中であり、次年度の実用化を目指している。

参考文献

- 1) J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).
- 2) S. Marchesini *et al.*: Phys. Rev. B. **68**, 140101 (2003).
- 3) W. Kodama and M. Nakasako: Phys. Rev. E **84**, 021902 (2011).

- 4) T. Oroguchi and M. Nakasako: Phys. Rev. E, in press.
- 5) A. V. Martin *et al.*: Opt. Express **20**, 13501-13512 (2012).
- 6) A. V. Crewe *et al.*: Science **168**, 1338-1340 (1970).
- 7) 中迫ら: 放射光 **26**, 11-25 (2013).
- 8) A. V. Martin *et al.*: Opt. Express **20**, 16650-16661 (2012).



小林 周

慶應義塾大学理工学部物理学科 4 年

【受賞のコメント】

この度は JSR13 学生発表賞に選出して頂いたことを大変光栄に存じます。本研究を評価してくださり非常に嬉しく思っております。研究を指導して頂いた中迫雅由教授、笠口友隆助教、高山裕貴氏に、ここに深く感謝致します。これを励みに今後とも、より一層の努力を重ねていきたいと思っております。

JSR13 学生発表賞 第 3 分野

受賞者：関口優希（発表番号12P096）

題目：クライオ試料固定照射装置を用いて得られる XFEL-CXDI データ処理ソフトウェアの開発

講演者：関口優希^{1,2}、高山裕貴^{1,2}、笠口友隆^{1,2}、中迫雅由^{1,2}

所属：¹慶應・物理、²理研・播磨

1. はじめに

コヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray Diffraction Imaging: CXDI) は、非結晶粒子の構造解析に適用され始めた新しい実験手法である¹⁾。この手法では、高輝度 X 線をサブミクロン～ミクロンサイズの試料に照射して得られる回折強度パターンに反復的位相回復アルゴリズム²⁾を適用し、X 線入射方向への試料の投影電子密度像を得る。これまでの SPring-8 における実験を通じて、CXDI が結晶化が原理的に困難な材料及び生体粒子の構造解析に有効であることが示されてきた¹⁾。

2. SACLA における低温 CXDI 実験

我々のグループは、2012年より利用が始まった XFEL 施設 SACLA³⁾の BL3 において、クライオ試料固定照射装置“壽老号”⁴⁾を用いた低温 CXDI 実験を Fig. 1(a) のような配置で行なっている。実験では、ナノ材料粒子、細胞やオルガネラ等の生体非結晶試料を炭素または窒化珪素薄膜上に湿度制御下で散布し、急速凍結したものを試料としている⁵⁾。この試料を、寄生散乱を低減した集光 XFEL 光⁶⁾に対して並進移動させながら、10または 1 Hz で X 線パルス照射して、試料粒子が破壊される前に生じる回折パターンを記録する。試料粒子からの回折パターンが広い強度レンジに及ぶため、8 枚 (Octal) 及び 2 枚 (Dual) の

multi port CCD (MPCCD) 素子 (512×1024 pixels, 50 μm /pixel)⁷⁾で構成された検出器をタンデムに配置して、ダイナミックレンジを確保している。強度の弱い高角領域の回折パターンを前段の Octal が、強度の強い小角領域を、アテナータを挿入した後段の Dual が担当する。100~500 nm 程度の金属ナノ材料粒子であれば、シングルショットで 0.05 nm⁻¹ 程度までの良好な S/N を有した回折強度パターンが得られている。壽老号で採用されている上記の照射方法では、試料粒子への X 線ヒット率が 20~70% であり、高効率に大量のデータが収集でき、実際、数日間の実験で 20 MB の回折パターンが数 TB 分得られる。そのため、膨大なデータを自動かつ効率的に処理することが不可欠となってきた。本研究では大量の CCD 画像データを自動処理するためのソフトウェアパッケージを独自に開発し、実験での試用を始めたところである。

3. CXDI 実験データ自動処理ソフトウェアの開発

3.1 得られる実験データと必要な処理

取得された回折パターンには CCD の熱・読み出しノイズが含まれている。また、ビームストッパーや、検出器の間隙などにより回折強度データが欠落する。こうしたデータの欠落は像回復の可否を左右する。一方、SACLA では、完全コヒーレントな短波長 X 線が利用できるため、Ewald 球の半径が大きくなり、シングルショットの回折パターンの小角領域には、Friedel 則を反映したほぼ完全な中心対称性を観ることができる。この中心対称性を利用すれば、欠落部分の強度データを補完できる⁸⁾。これらを踏まえ、1.バックグラウンド減算及びヒットパターン抽出、2.中心対称性を利用した欠落領域補完、3. Octal-Dual データ統合、4.像回復の 4 つのステップからなるデータ処理を行う。以下では、Fig. 1(b) に示したフローチャートに沿っ

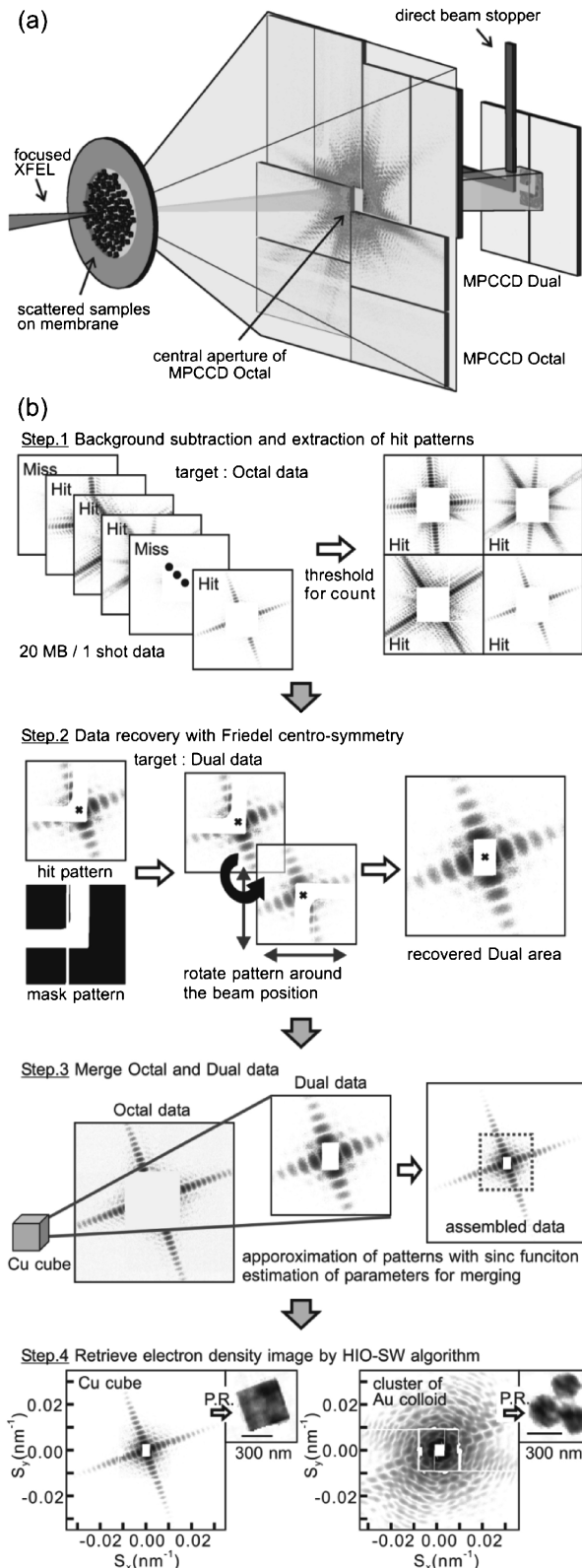


Fig. 1 (a) Schematic illustration of CXDI experiment using KOTOBUKI 1 at SACLA. (b) The protocol of the automated data processing software for CXDI experiments at SACLA.

て処理やアルゴリズムの概要を説明する。

3.2 バックグラウンド減算とヒットパターン抽出 (Fig. 1 (b) Step.1)

検出器に起因するノイズを引き去るため、暗電流データを100枚測定・平均してバックグラウンドパターンを作成する。バックグラウンド減算後、回折パターン毎に小角領域の強度の総和を指標として、X線パルスが試料粒子に当たったか否か (Hit・Miss) の判定を行う。

3.3 中心対称性を利用したデータ補完 (Fig. 1(b) Step.2)

まず、データ欠落領域のマスクパターンを作成する。1ショット毎に検出器上でのダイレクトビーム位置が微妙に揺らぐため、小角領域データから中心対称性が最も高くなる中心位置をパターン毎に決定する。次に、マスクパターン領域を、中心対称性に基づき、その対向領域の強度パターンで補完する。

3.4 Octal-Dual データ統合 (Fig. 1(b) Step.3)

立方体形状単粒子からの回折パターンは、矩形開口のFraunhofer回折⁹⁾で良く近似できる。そこで、適当な大きさの立方体形状単粒子からの回折パターンを測定し、OctalとDualのパターンをそれぞれ解析関数に対する非線形最小二乗法によって近似し、二つの検出器パターンの統合に不可欠な幾何学的パラメータなどを決定する。これによりDualの強度データをOctal強度にスケールし、Octalのピクセルサイズに強度を按分してOctal中心の開口部を埋め、二検出器の強度パターンが統合されることになる。我々は、簡単に作成でき、二検出器に解析に耐える回折パターンを与える銅キューブ粒子(360~500 nm)¹⁰⁾を作り、標準サンプルとしている。

3.5 像回復 (Fig. 1(b) Step.4)

以上の処理を経た回折パターンに対し、既に開発済みである位相回復ソフトウェア²⁾を適用して、投影電子密度像を回復する。

4. ソフトウェア開発の現状と将来

一連のデータ処理は、SACLAに設置されているクラスター計算機上で実行できる。Fig. 1(b)に示したように、このソフトウェアパッケージを用いることで、100~500 nmの金属粒子の回折パターンを分解能20 nm程度で像回復することが容易に可能となっている。そのため、例えば、サイズ効果を示すサブミクロン粒子の粒径分布の測定と構造解析等の産業利用が可能な状態にある。今後、実験と並行してデータ処理が可能となるようにGUI化と高度化を行い、SACLA-CXDI実験におけるユーザーフレンドリーなデータ処理環境を実現・提供する予定である。

参考文献

- 1) J. Miao *et al.*: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59**, 387–410 (2008).
- 2) W. Kodama and M. Nakasako: *Phys. Rev. E* **84**, 021902 (2011); 中迫ら: *放射光* **26**, 11–25 (2013); T. Oroguchi and M. Nakasako: *Phys. Rev. E*, in press.
- 3) T. Ishikawa *et al.*: *Nature Photon.* **6**, 540 (2012).
- 4) 中迫ら: *レーザー研究* **40**, 680 (2012).
- 5) Y. Takayama and M. Nakasako: *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 054301 (2012).
- 6) H. Yumoto *et al.*: *Nature Photon.* **7**, 43 (2013).
- 7) 初井ら: *放射光* **25**, 82–88 (2012).
- 8) R. Xu *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **18**, 293–298 (2011).
- 9) W. M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics 7th (expanded) edition* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- 10) C. H. Kuo *et al.*: *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3773–3780 (2007).



関口優希

慶應義塾大学大学院基礎理工学専攻修士課程1年

【受賞のコメント】

この度の受賞は多くの皆様のご支援の賜物にほかなりません。日頃からご指導頂いております中迫教授、笠口助教、高山氏、共同実験者の理研・播磨の山本基盤研究部長、引間博士、阪大の高橋准教授、鈴木氏、神津精機の星氏の他、SACLAでの実験の際にお世話になっている全ての方々、特にJASRIの亀島博士と城地博士にこの場をお借り致しまして厚く御礼申し上げます。これを励みに致しまして、今後も研究に精進して参りたいと存じます。

授、鈴木氏、神津精機の星氏の他、SACLAでの実験の際にお世話になっている全ての方々、特にJASRIの亀島博士と城地博士にこの場をお借り致しまして厚く御礼申し上げます。これを励みに致しまして、今後も研究に精進して参りたいと存じます。

JSR13 学生発表賞 第3分野

受賞者：徳江真紀

題目：アセチルコリン受容体のマイクロ秒1分子計測

講演者：徳江真紀¹、関口博史²、星指健太郎¹、小林寿珠子³、Cai Weiyang³、下山よしこ³、西野有里⁴、八木直人²、太田昇²、宮澤淳夫⁵、久保泰³、佐々木裕次¹

所属：¹東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻、²JASRI/SPring-8、³産業総合技術研究所脳神経情報研究部門、⁴兵庫県立大学理学部

1. 諸言

近年、日本では急速に高齢化が進み老化予防策の必要性が高まっている。直接的に老化現象のメカニズム解明をするのではなく、高齢者の自立的生活維持に関する研究も盛んに行われている。その中の一つに、ある速度以上の歩行の重要性が注目されており、筋肉と神経の間の伝達効率を下げない等もその研究目標となっている¹⁾。私たちの身体の神経筋接合部にはアセチルコリン受容体と呼ばれるタンパク質が存在し、身体が運動する上で重要な役割を果たしており、類似のチャンネルタンパク質分子は、脳神経系を司る非常に重要な機能性分子でもある。

アセチルコリン受容体の一種であるニコチン性アセチルコリン受容体 (nAChR) は、脂質二重層に存在する5つのサブユニットからなるリガンド開閉イオンチャンネルタンパク質である (Fig. 1)。nAChRの構造は2003年、宮澤ら²⁾に解かれたが、結晶状態で固定された構造であり、本質的なタンパク質の機能発現を理解するためには、静的な立体構造情報に加えてnAChRの分子内運動を計測する必要があった。nAChRは開、閉、そして脱感作の3状態を取ると考えられている。nAChRにアセチルコリン (ACh) が結合したとき、閉状態から開状態になりカチオンを通す。2012年 N. Unwin ら³⁾が開状態のnAChRの構造を結晶化し、nAChRが開く時、 α サブユニットが β サブユニット

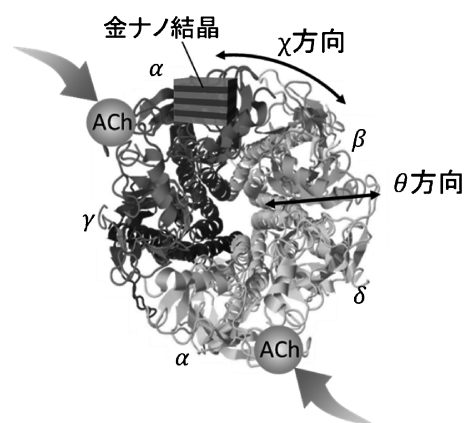


Fig. 1 アセチルコリン受容体の構造と運動方向 (タンパク質データバンク (2BG9))

に近づき、 β サブユニットは押し出されるように θ 方向に運動することが提唱された (Fig. 1)。一方、脱感作状態はAChが結合しているのにカチオンが通らない状態で、私達の身体はこの現象を使って電流が過剰に流れること防いでいる非常に重要な状態である。しかし、この分子運動は構造的に観測されていない。

2. 実験

マイクロ秒で分子内運動を高精度計測できる現在唯一の1分子計測法であるX線1分子追跡法 (Diffracted X-ray Tracking: DXT, Fig. 2に原理図) を用いて⁴⁾、AChRの1分子マイクロ秒時間分解測定を行った。DXTは20–80 nm程度の金ナノ結晶と標的分子に結合させ、照射したX線の金ナノ結晶による回折点を追跡することで標的分子の分子内運動を観測する手法である。DXTは3つの特徴があり、タンパク質分子内部運動を測定するのに適している。溶液中で測定可能で、回転 (χ 方向) とチルト (θ 方向) の運動が高精度測定可能で、そしてマイクロ秒の時間分解能を持つ。本研究ではシビレエイ由来の膜状態のnAChR

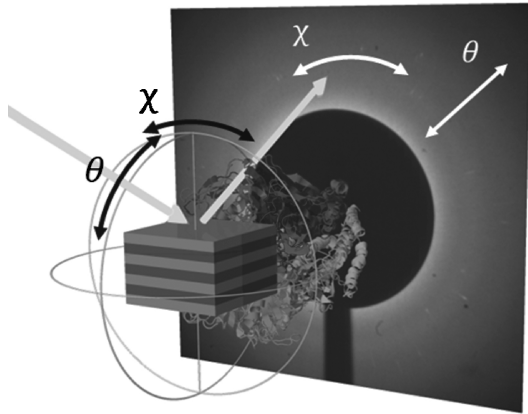


Fig. 2 DXT原理図。nAChRに金ナノ結晶が結合しており、照射されたX線の回折像が観測できる。 θ , χ はFig. 1の θ , χ 方向に対応する。nAChRが結合している金基板を省略した。

の α サブユニットに金ナノ結晶を標識し、リガンドとしてAChやカルバミルコリン(CCh)を加えた。CChはnAChRの脱感作状態に成りづらいと考えられている。一方、AChを加えた時は脱感作状態をとっていることが多いと考えられる。(1)nAChRのみ(リガンドなし)、(2)CCh存在下でのnAChR、(3)ACh存在下でのnAChRの分子内運動をDXTにより、100 μ sの時間スケールで1分子計測した。運動の θ 方向、 χ 方向はFig. 1やFig. 2の θ , χ に対応している。

3. 結果と考察

一つの回折点の軌跡がどの程度運動変位したか調べるため、1.5 msあたりの θ 及び χ の角度変位を求め、二次元ヒストグラムにした。Fig. 3では(1)及び(2)条件における二次元ヒストグラムの差分をとった。Fig. 3より、ACh存在下では χ 方向にのみnAChRの運動が活性化されたことを確認できた。また、CCh存在下では、 χ 方向、 θ 方向ともにnAChRの運動は活性化された。このことから、nAChRは開運動するとき、 α サブユニットを両方向に動かし、脱感作運動では χ 方向にのみ動かしていると考え

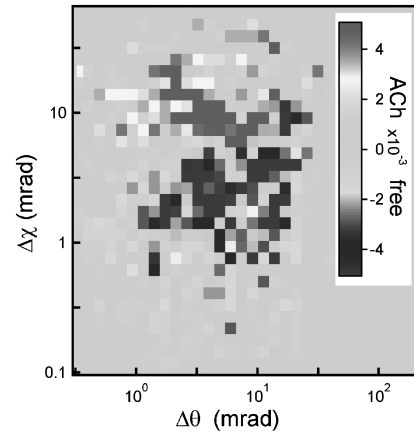
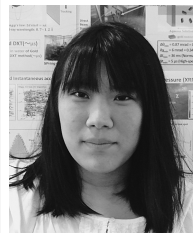


Fig. 3 1.5 ms間のnAChRのACh存在下と非存在下条件のnAChRの θ , χ 方向の運動の相関性

られる。これによって世界で初めて、脱感作運動を構造的運動として観測できた。

参考文献

- 1) 鈴木隆雄：『超高齢化社会の基礎知識』、講談社、2012。
- 2) A. Miyazawa *et al.*: Nature **949-955**, 423 (2003).
- 3) Nigel Unwin *et al.*: J Mol Biol. 422, **617-634** (2012).
- 4) Y. C. Sasaki *et al.*: Physical Review E, **467-468** (2001).



徳江真紀

東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻修士課程1年

【略歴】

2012年3月千葉大学工学部ナノサイエンス学科卒業。2012年4月東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻入学。

【受賞のコメント】

この度は、この研究を評価して頂き、ありがとうございます。名誉ある賞を選出されたことを大変光栄に思っております。これもひとえに、佐々木教授、関口研究員、一柳助教、星指さんを始めとする日頃ご指導頂いている方々のお陰です。深くお礼申し上げます。これを励みに今後も精進を重ねたいと思います。