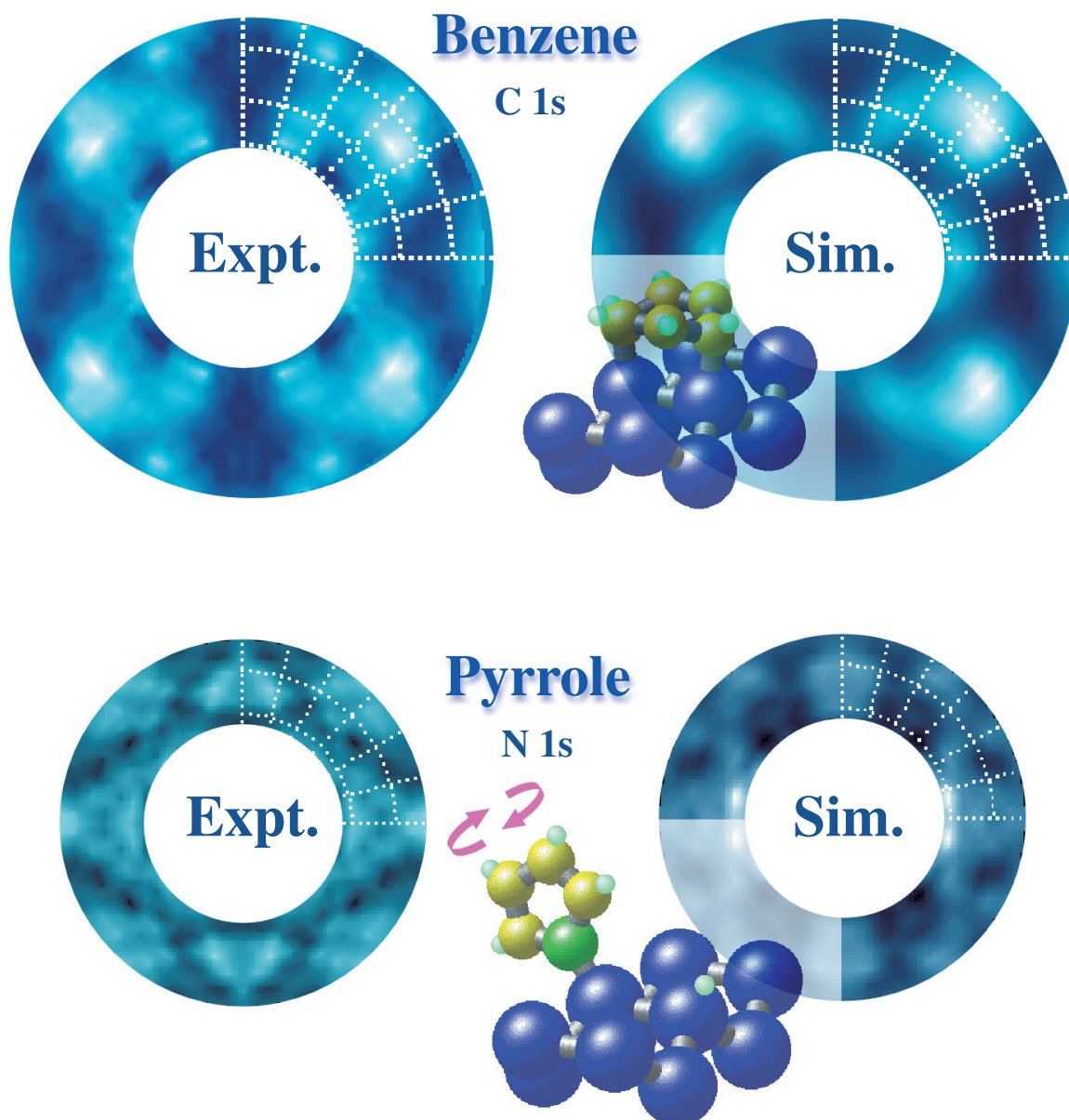


PHOTON FACTORY NEWS

<http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/>

Vol.21 No.3
NOV 2003

- EF-hand蛋白質CBP40のCa²⁺結合および非結合状態の立体構造
- 真空紫外領域での内殻励起発光MCD
- Si(001)表面上に吸着したベンゼン及びピロールの光電子回折による研究
- エステル化合物で見られる内殻遷移特有のサイト選択的結合切断



目 次

施設だより	松下 正	1
現 状		
入射器の現状	榎本 収志	2
PF光源研究系の現状	小林 正典	3
物質科学第一・第二研究系の現状	野村 昌治	4
PFユーザーミーティング報告	松下 正	5
PFユーザーミーティングに出席して	佐々木 聡	6
BL-10C協力研究員による小角散乱装置のささやかな改良	野島 修一、渡邊 康、猪子 洋二	7
改造後のPF-ARを利用して	小林 康浩	9
お知らせ		
平成16年度前期フォトン・ファクトリー研究会の募集	松下 正	10
入出構ゲートの運用の一部変更について		10
PF-AR及び構造生物実験準備棟の自転車置き場の新設について	岡本 渉、加藤 龍一	11
予定一覧		11
人事異動・新人紹介		12
物質構造科学研究所・構造生物学研究センター 博士研究員および技術員募集		13
運転スケジュール		14
最近の研究から		
EF-hand蛋白質CBP40のCa ²⁺ 結合および非結合状態の立体構造	岩崎わかな、田之倉 優	15
Metal-free and Ca ²⁺ -bound Structures of a Multidomain EF-hand Protein, CBP40, from the Lower Eukaryote <i>Physarum Polycephalum</i>		
真空紫外領域での内殻励起発光 MCD	高山 泰弘	20
MCD for X-ray Emission of Core Excitation in VUV Region		
Si(001) 表面上に吸着したベンゼン及びピロールの光電子回折による研究	下村 勝	27
Structure of Benzene and Pyrrole Adsorbed on Si(001) Studied by Photoelectron Diffraction		
エステル化合物で見られる内殻遷移特有のサイト選択的結合切断	和田 真一、隅井 良平、木崎 寛之、松本 吉弘、関谷 徹司、田中健一郎	31
Site-Selective Bond Breaking of Core-Electron Excitation Measured in Ester Compounds on Surface		
研究会等の報告／予定		
応用物理学会結晶工学分科会2003年・年末講演会「放射光で測る・探す・作る」		39
PF研究会「ナノテクノロジーと高分解能電子分光」のお知らせ		39
「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」報告	桜井 健次・平野 馨一	40
ワークショップに参加して(1)	田淵 雅夫	42
ワークショップに参加して(2)	鳥飼 直也	42
第6回XAFS討論会報告	藤川 高志	43
PF研究会「放射光核共鳴散乱研究の展開」の報告	岸本 俊二・張 小威	44
ユーザーとスタッフの広場		
SRI2003報告その1 - 新光源、時分割測定、VSX関連技術など -	間瀬 一彦	45
SRI2003報告その2 - 各施設の将来計画の印象 -	飯田 厚夫	46
SRI2003報告その3 「International Workshop on X-ray Science with Coherent Radiation」報告	平野 馨一	48
海外滞在記 - Berkeleyの丘から -	荒木 暢	50
CSSTN参加報告	間瀬 一彦	51
平成15年度 防災・防火訓練について	小林 正典	51
PF懇談会だより		
XAFSユーザーグループミーティング報告	島田 広道	52
掲示板		
放射光セミナー		53
第34回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第		53
第35回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第		53
第36回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第		53
編集委員会から		54
巻末情報		55

(表紙説明) ベンゼン及びピロール吸着 Si(001) 表面の実験による PED パターンとシミュレーションによる PED パターンの比較。実験によるパターンを、図中の構造モデルを用いたシミュレーションパターンがほぼ再現できている。(最近の研究から「Si(001) 表面上に吸着したベンゼン及びピロールの光電子回折による研究」より)

施設だより

物質構造科学研究所副所長 松下 正

10月18日の朝日新聞夕刊2面に、「ニュートリノ実験計画一国の「C評価」に小柴さん反論へ」という見出しの記事が昨年ノーベル物理学賞を受賞された小柴先生の写真入りで報道されました。これは大強度陽子加速器計画(J-PARC)のうちのニュートリノ実験施設が2007年度からの第2期計画として予定されていたものを2004年度からの建設スタートに前倒しをするという内容の概算要求に対して、総合科学技術会議がCランクの評価を与えたことに関するものでした。文科省のホームページを見ると「平成16年度概算要求における科学技術関係施策の優先順位について」という報告があり、その2ページにJ-PARCの評価があり既定の第1期計画についてはA評価ですが、ニュートリノ実験計画の前倒しに対してC評価が与えられています。このような評価は総合科学技術会議が文科省の担当課などからヒアリングを行い、サイエンティフィックな評価というよりは財政的な見地からの評価も加えて行ったものと思われます。ニュートリノ実験計画に関しては、サイエンティフィックにはJ-PARCの国際アドバイザーコミッティーなどできわめて高い評価がなされていますので、KEKキャンパスの多くの方々が関与しているプロジェクトに関して、小柴先生をはじめ関係者の皆様のご努力が良い方向への転換をもたらすことを願っています。

放射光研究施設を含む物構研関連の業務についても総合科学技術会議の一部メンバーおよび外部専門家の方々によるヒアリングの機会が9月にありました。文科省の担当課である量子放射線課が説明を行う際に専門的な質問がある場合を想定して物構研からは小間所長と私がその場に同席しました。このヒアリングの結果は、「独立行政法人の主要業務に対する見解」として発表されていますが、このカテゴリーのものにはS,A,B,Cの評点はついておらず、コメントのみが示されています。上述の「見解」報告書の9ページにKEKに関連する記述があり、その一部として「既存放射光施設等における独創的・先端的基礎研究の推進」業務に対しての見解が次のような3項目として示されています。○3種類の測定用線源(注:放射光、中性子、ミュオンのこと)は先端的な物質・生命科学に不可欠なものである。放射光施設としては、別にSPring-8(Super Photon ring 8 GeV)があるものの利用者の需要は大きく、特にPF-AR(Advanced Ring for Pulsed X-Rays)は、大強度のパルスX線源として世界的にもユニークなものである。○成果については、国内で最も測定効率の高いタンパク質構造解析装置の開発成功等、優れたものをあげている。○現在ある各装置の利用状況、利用者の研究動向を踏まえ、拡張・整理等して効率的な業務運営体制を築き、現在の活発な研究活動を着実に維持すべきである。

これらの見解では、特にPF-ARの位置づけがポジティブに言及されており、また国内でもっとも効率の高いタンパク質解析装置とはPF-AR・NW12のタンパク質構造解析ビームラインのことです。3番目のコメントは、2001年に実施したPFの外部評価の報告書の内容に沿ってビームラインの見直し作業をしていることを説明する資料を提出しているため、そのような作業を肯定的にとらえてもらった結果と想像しています。

PF-ARに関する上述のようなコメントは、真空系改造をはじめとしてこの数年間にわたり加速器の性能向上に努めてきた放射光源系、加速器研究施設のスタッフ、ビームラインの整備をしてきた物質科学第1・第2研究系のスタッフの皆さんの努力に対してなされたように感じられ嬉しく思います。

このように整備され性能が安定してきたPF-ARからのパルスX線の利用をさらに積極的に進めるために光誘起相転移を起こす物質の構造変化を時分割X線回折実験により明らかにするという計画を物構研客員教授の東工大・腰原伸也教授とPFスタッフが練っておりましたが、今回、科学技術振興機構(旧科学技術振興事業団)の戦略的創造研究推進事業総括実施型研究(ERATO型)の研究領域「非平衡ダイナミクス」としてスタートすることが決まり、PF-AR・NW14にアンジュレータービームラインの建設が可能となりつつあります。最近の厳しい予算状況のなかでは、新しいビームラインの建設は容易でないため、このような外部資金によるビームライン、実験装置の建設により研究が推進されることは大変好ましいことといえます。NW14の建設には既存のRFキャビティーの移設といった加速器にかかわる作業も必要ですので、光源系、加速器研究施設のスタッフの方々の協力をお願いします。

この数年間にPF-ARでNW2、NW12の整備を行い利用に供してきた経験にもとづくと、適切なX線光学系と組み合わせることによりPF-ARというエミッタンスが比較的大きなリングでもアンジュレータービームラインの威力は大変大きなものであるという実感を持ちます。まして、すでに36nm-radのエミッタンスを実現し今後27nm-radでの運転の可能性があるPF2.5GeVリングにアンジュレータービームラインを増設できれば、それにかかるコストに比べて効果と影響はVUV・軟X線領域でもX線領域でも大変大きなものになります。これまで色々な機会と場において2.5GeVリングの直線部増強の有効性と必要性を訴えてきましたが、できるだけ早い機会にぜひとも実現したいと考えています。ユーザーの皆様にも直線部増強後のPF2.5GeVリングのアンジュレータービームラインの有効な利用についてプランを考えていただきたいと思います。

現 状

入射器の現状

電子・陽電子入射器
加速器第三研究系主幹 榎本收志

概況

7～9月の運転日程は以下の通りであった。

7月 1日 夏期保守開始

9月 1日 入射器立上げ

9月 22日 PF 入射開始

10月 1日 PF-AR 入射開始

夏期運転は電力の問題もあり、保守は昨年、今年と7月初めから始まった。一方、入射器立上げは、昨年は8月16日とあわただしかったが、今年は、PF運転開始3週間前の9月1日から始まった。これは、衝突点検出器の更新などでKEKB運転開始が10月半ばとなったためである。入射器保守、立上げは予定通り進められた。

夏期保守

入射器の保守は例年行っている保守が中心で、特に大きな工事などはなかった。KEKB用電子銃およびPF用電子銃保守、クライストロン交換5台(管不良は1本)、高周波窓3個交換。高周波電源の点検・保守、IVR交換11台、サイラトロン10本交換。陽電子集束用パルスコイルの交換、8電極プロファイルモニタの設置、計算機保守などを2ヶ月の間に完了した。

入射器保守と並行して、施設関係では、ギャラリー空調、低速陽電子空調工事、雨水漏れ補修、床塗装などの工事を行った。工事期間に時間的制限があり、施設部にはずいぶんお骨折りいただき、大変感謝している。

RF源の大電力調整 — レンズとディップ法 —

9月1日から9月15日の一般公開まではRF源の大電力調整を主に行った。RF源の大電力保守の中で、夏に必ず行っていることのひとつが、通称、サイラトロンの「レンジング」と呼ばれる作業である。これは、約60台あるRF電源で大電力パルススイッチとして用いるサイラトロンと呼ばれる電子管の調整のことである。KEKB開始以前は夏期の一般保守のあと1か月程度の期間をとって、レンジングを行っていたが、KEKB開始後は、RF電源が増える一方、保守期間が短くなったため、24時間体制で保守期間を短縮して実行している。

また、今夏から、クライストロンのカソードの寿命を調査するためにディップ法とよばれる方法を新たに採用した。これは、クライストロンに高電圧をかけた状態で、1分程度の短時間ヒータ電源を遮断してカソード電流の変化(ディップ=へこみが生じる)をみる方法である。従来の方法は、少しずつヒータの電流を変えながら、カソード電

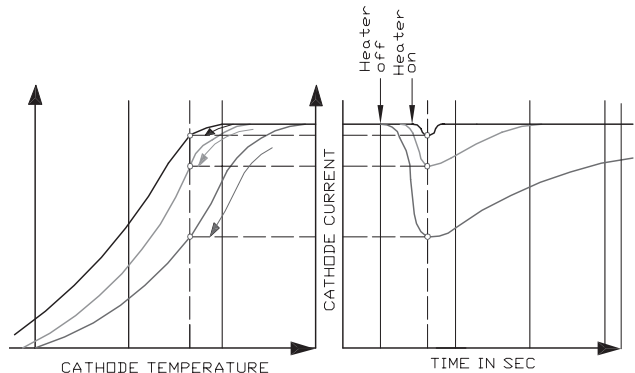


図1 左が従来のクライストロン陰極のエミッション試験のグラフで、横軸が陰極温度、縦軸が陰極電流を示す。右が短時間ヒータ電流を切るディップ法のグラフで、横軸が時間、縦軸が陰極電流である。陰極が劣化するとディップが深くなっていく。

流の変化をみる方法で、温度が安定するまで時間がかかった。これまではクライストロン1本分のデータをとるために数時間を要したが、ディップ法ならばあっという間に測定できるのが特長である。一方、これまで採用してこなかったのは、ヒータを切ると電流が減って、電圧が上昇するため、クライストロンを痛める心配があったからである。この方法は、数十年前の古い論文にみられるが、これは小電力の電子管に関するもので、われわれの知る限り、大電力クライストロンで行っているという話は聞かない。しかし、最近、使用済みのクライストロンを利用して予備試験を行った結果、十分安全な試験条件で、カソードの劣化を判定できることがわかったため、採用に踏み切った訳である。今夏、この方法を用いて全数のクライストロンの寿命を調査した結果、入射器上流部で1本、余命の少ないと思われるクライストロンを発見した。このクライストロンは既に3万8千時間使用しており、目標の運転時間を越えていたが、ひきつづき運転に用いることにした。クライストロンの交換には3～4日かかるが、このクライストロンの場合、最悪スタンバイ(待機)状態でも運転続行が可能と判断したためである。尚、ディップ法の大電力クライストロンでの応用は、今年の第28回リニアック技術研究会で、入射器の中尾克巳氏によって発表された。

低速陽電子源

低速陽電子利用実験施設は、来年度からの全国共同利用に向けて、運用の安全なシステムの確立、制御システムの整備、実験のための運用などを放射光研究施設と協力して進めている。9月24日から、月曜から金曜まで週5日、朝9時から夜21時までの予定で、運用を開始した。入射器の担当は、陽電子生成用の専用リニアックの運転、維持となっている。

Cバンド加速管の設置

KEKBの将来計画(Super KEKB)が始動した場合、電子陽電子のエネルギーをシフトし、陽電子のエネルギーを現在の3.5 GeVから8 GeVにする可能性があることを受けて、

陽電子加速部のエネルギーを2倍化するためのR&Dを行っている。その方法としてはいろいろ考えられるが、入射器の技術開発要素として意義のある課題として、加速周波数を2倍にして加速効率を上げる方法を取り上げ、昨年度から、本格的に研究開発を開始した。

昨年度はRF源の開発を進めた。パルス電源（モジュレータ）は充電部にインバータ方式のコンパクトなDC電源を用いたものである。インバータ電源方式は、リニアコライダやATF用として先行開発されてきたものであるが、サイクロトロン等のノイズによる誤作動があり、安定性の面ではまだ完成されたものではない。また、現用の入射器電源を有効利用して改造できるように考慮して、新規設計を行った。Cバンド大電力クライストロンはリニアコライダ用として開発され、既に商業製品となっているものを採用した。駆動用のRF源としては、将来8本程度の大電力クライストロンを駆動することを考え、商用の小電力クライストロンの周波数を調整して、クライストロンを新制作した。

今年度に入って、この電源を用いて、RFフランジと導波管、RF窓、ダミーロード、電力分配器、加速管などの重要なコンポーネントの開発を順調に進め、7月半ばから加速管の大電力試験を行った。入射器は夏期保守中も、日中と準夜の運転シフトをつづけ、8月末、現在の入射器の加速電界の2倍にあたる40 MV/mに相当するフルパワーの導入を達成した。

これまでの大電力試験はすべてベンチで行われてきたが、9月に入り、高周波電源をクライストロンギャラリーに、また、加速管をビームラインに設置し、新しいCバンド加速モジュールを構築した。場所は、ただ一つ空白となっていた、第4セクターの4番目の加速モジュールの位置である。10月1日に初めてRFを投入し、現在順調にコンディショニング中でまもなく加速試験を行うことが可能になると思われるが報告は次回にゆずる。

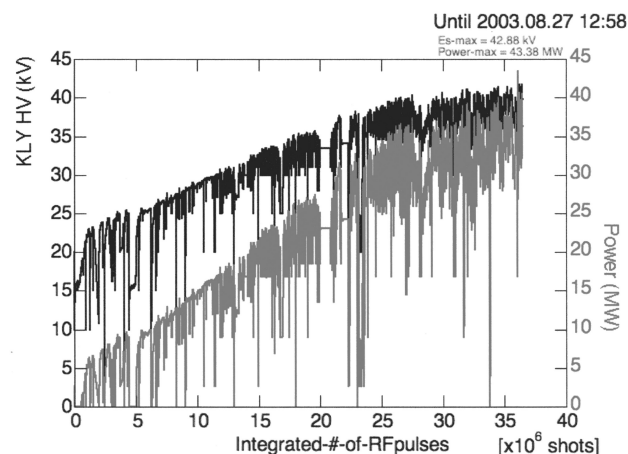


図2 加速管の大電力試験。横軸は投入したRFパルス（幅500ナノ秒）の数。下側のグラフと縦軸右はRFのピーク電力を示す。

PF 光源研究系の現状

放射光源研究系主幹 小林正典

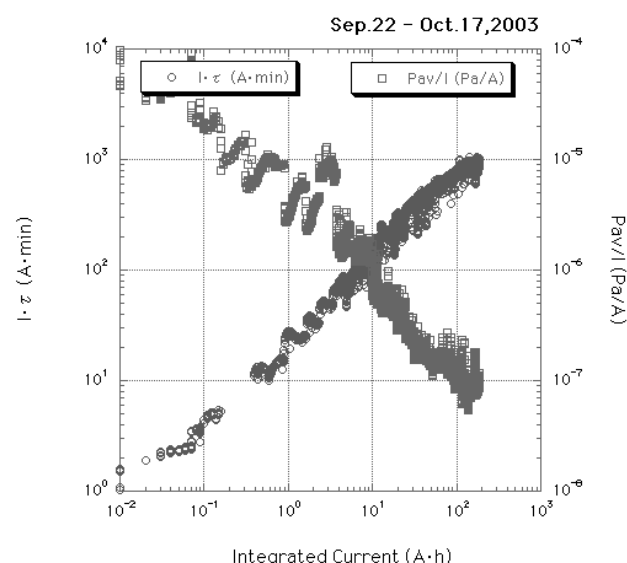
PF リング

連休明けの5月6日（火）から運転を開始した春のユーザー運転は6月30日（月）朝に終了し、夏のシャットダウンに入った。この期間中の中の主要な作業は(1)通常のメンテナンス作業の他に、(2)PFリングの最後の直線部に挿入光源を新たに設置すること、(3)PFリング直線部増強計画を前進させることである。増強計画については機構からの特別経費の措置により4極電磁石を製造することを進めているが、PF内部の努力によって集めた予算を使ってリング内部の改造を進めた。

9月18日（木）午後からの総合動作試験を経て、9月22日（月）9:00からPFリングの立ち上げを開始した。9月29日（月）9:00からは光軸確認を行い、引き続いて2.5GeVマルチバンチモードのユーザー運転に入った。12月15日（月）からは3.0GeV運転を行い、12月24日（水）朝に運転を終了する予定である。今回の立ち上げは、夏季シャットダウンでの真空を破っての作業範囲が広がったことを反映して $I\tau$ の値はいつになく小さい。ユーザー運転当初は1日2回の入射をせざるをえなかったが、 $I\tau$ も順調に増加し、10月7日以降は1日1回入射となっている。

夏の作業

この夏の作業については4-5直線部に挿入光源を設置したが、この新挿入光源の搬入・設置にあたって、#28の円偏光アンジュレーターと基幹チャンネルBL-27の一部を一時撤去し、新光源搬入後に円偏光アンジュレーターとBL-27を元の状態に復旧させた。また、4-5直線部に挿入光源を設置するスペースを生み出すために、4-5直線部にある4極電磁石位置を偏向電磁石よりにシフトさせる必要



PF 立ち上げにおける $I\tau$ の変化

があった。旧4極電磁石の搬出、ベースプレートの新設、新4極電磁石の設置作業を行った。この区間にある真空ダクトを新造せず使用中のダクトを現場で切断し、新たなQ用ダクトを現場溶接する作業を行った。リングの対称点にある18-19直線部においても同様の作業を行った。基幹チャンネルBL-18、28について改造作業を行った。

これらの改造計画の全貌については前号で「直線部増強計画の進捗状況と今後の予定」として報告されている。先に述べたように、計画で必要とする新4極電磁石の量産を機構特別経費によって進めている。また偏向電磁石～4極電磁石の間に設置される新型真空ダクト1本を内部努力による経費で量産に先行して製造している。それに付随するRFシールド付きベローズの一部も製造している。必要な残り予算を獲得して、直線部増強計画の現場作業（およそ6ヶ月の運転停止が必要）をいつから始められるかを可能な限り速やかにユーザーに示すようにしていきたい。

PF-AR リング

5月8日に運転再開したPF-ARリングの運転を6月30日朝まで行った後、夏のシャットダウンに入った。前期の運転で不調となった西側APS型RF空洞#3はデチューンしてパワーを投入しないで運転していたが、シャットダウン期間中に内部を内視鏡で調査した。疑わしいものとして多連のチューナーの一部に、放電によるものか、変色していたものが見つかった。これを予備品と交換し、本来の4台運転が可能ないように導波管を組み替える作業を行った。空洞に設置されていて排気速度が減少していたスパッタイオンポンプの保守を行い排気速度の確保を行った。この作業のために西側RF区間を大気開放したが、その後の排気は順調に進んだ。

10月1日（水）からPF-ARリングの立ち上げを開始したが、入射エネルギー3.0GeV、60mAで西側RF空洞のコンディショニングを進めている。6.5GeVまで加速した場合に、前期の運転で経験した周期的放電現象が改善されたか否かを見極めて、予定どおり4台の空洞で運転をするか、前期と同様に変則3台の空洞で運転するかを判断することにしていた。しかし残念ながら放電の回数を減少させることはできなかったため、変則3台運転でユーザー運転を行うことにした。ビームラインNE-5でのBBSベローズからのリークは部品交換によって対応を済ませている。

物質科学第一・第二研究系の現状

物質科学第二研究系主幹 野村昌治

運転・共同利用実験

平成15年度第二期（9～12月）の運転は9月18日にインターロック総合動作試験を行った後、2.5GeV PFリングは9月22日から運転を再開し、29日に光軸確認後共同

利用を再開した。またPF-ARリングは10月1日から運転を再開し、同様に10月6日から実験を再開した。PFリングは夏の停止期間中に大きな作業を行ったため当初はビーム寿命が短く、1日2回の入射を余儀なくされたが、運転を継続するとともに真空も改善し、10月7日からは従前通り1日1回の入射となった。

夏の停止期間中にはPF光源棟の冷却水システムの改修、光源棟1、2階トイレの改修等の工事が行われ、9月中旬からは研究棟1、2階のトイレ改修工事が行われている。研究設備だけでなく、研究アメニティについてもバランスを見ながら順次改修を進めていきたいと考えているのでユーザーの皆様の意見を聞かせて頂きたい。

マルチポールウィグラーを光源とする構造生物学研究用のビームラインBL-5が建設され、安全確認のための光導入試験後、立ち上げ作業が順調に進んでいる。11月には実験装置も設置され、調整、テストの後、来年度から一般公開される予定である。

前号で紹介したBL-28の更新作業は順調に調達手続きが進んでいる。このビームラインで使う実験装置設計に関連したPF研究会が12月19、20日に予定されている。

本誌20巻4号に記したように既存のビームラインについてそのカテゴリー分け作業を進めている。この状況については研究棟から光源棟へ行く廊下に掲示をし、PF-PACでも御議論頂いているが、一般ユーザーの方々からもご意見を頂きたい。残念ながらビームラインの中には需要や成果としての報文が極端に少ないものも見受けられる。最近、総合科学技術会議では「費用対効果を厳格に検証した上で、ビッグサイエンスの実施や継続の適否について、専門的な立場からとともに、国民的な観点も踏まえて判断し、我が国の発展の源泉となるものについて、効果的・効率的に推進する。」という議論がなされている。PF、PF-ARはSPring-8の数分の1の予算、要員で運用されており、効率性という面では高いが、国民に対する成果のアピールという面ではまだまだ不足していると認識している。PFとしては検討を基に限られた資源から最高最大のアウトプットを出せるよう努めたい。また同様の責務はユーザーの皆さんにも課されていることを認識して頂きたい。更にPFと共同して成果を国民にアピールする努力もお願いしたい。

8月5日にはPFの将来計画に関するユーザーミーティングが開催された。当日の様子については別稿を参照して頂きたいが、厳しい予算、マンパワーの中で、少しでも高度の研究を出来る環境を構築したいと努力している。特にPFリングの直線部増強を行い、アンジュレーターを光源とするビームラインを整備するに当たっては多数のビームラインの移設、改造が必要となることに理解を賜りたい。

人の動き

公募番号物構研02-4の結果については本誌21巻1号で報告している、足立伸一氏が8月1日付で着任され、既にNW2を中心に外部ユーザーと協力しながら常時シングルバンチ運転されているPF-ARの特徴を生かした時分割X

線回折の立ち上げ作業がスタートしている。

9月1日には間宮一敏さんが研究機関研究員として着任された。今後小出常晴氏とともに軟X線領域に於ける偏光を駆使したナノスケール磁性体等の研究をして頂く。本公募は時間的制約から本誌に掲載することが出来なかった。今後も同様の事はあり得るのでPFの人事公募に関心のある方はwebに注意して頂きたい。

一方で、伊藤健二氏と原子分子の光電離過程の研究を行っていた彦坂泰正さんが7月31日で任期を終了された。9月末まで協力研究員として引き続き研究を行った後、10月1日付けで分子科学研究所UVSOR施設助手として着任された。今後も放射光科学の発展に邁進されることと期待する。

おねがい

最近、日本の大企業での事故が多発しているが、これらはPFにとっても他人事ではない。一度大事故が起これば日本の放射光利用研究にも大きな影響を与えることが避けられない。機構では10月21日に防災訓練を実施したが、これに参加できなかった方も避難路の確保、確認に注意して頂きたい。また、加速器を使う施設では火災、感電等をはじめとする電気事故に特段の注意を払う必要がある。日頃からブレーカー容量より大きな許容電流の配線をする、蛸足配線をしない、ベーキング前に絶縁の確認をする、配線には行き先、配線元を明示する等気を付けて安全確保に努めて頂きたい。

PF ユーザーミーティング報告

物質構造科学研究所副所長 松下 正

PFの将来計画に関しては、1997年頃のPF-IIという4GeVリングの可能性の議論を経て、昨年からはEnergy Recovery Linacを光源とする検討が行われ、2003年3月には検討報告書を出版した。ERLはまだ技術的に解決すべき点もあり、今年度は原理実証機のデザインに関する検討を高エネ機構加速器研究施設と協力して開始している。

一方で「極紫外・軟X線高輝度光源計画を東京大学において実現することが困難になった場合にPFとして何を出来るか検討して欲しい」、「VUV・SX域はPFユーザーの15～20%であり、東大案を引き継ぐのではなく、X線領域のユーザーにもメリットがある計画を作る」、「補正予算が付くのであれば積極的に取り組む」という趣旨の小間所長の要請に基づき、PF内に放射光将来計画検討タスクフォースを作り議論を行ってきた。8月5日にユーザーミーティングを開催して、その中間報告を行った。計画の継続性を保つため予算の上限を300億円とする案と補正予算に対応可能な案の二つを検討した。

いくつかの案が検討されたが、仮に新光源を建設する場合には、既設のPFリング、PF-ARリングと新リングの三

つを同時に運転、維持・管理を行っていくことはマンパワ一的にも、予算的にも困難が伴うことも予想され、既存リングの一方あるいは双方をシャットダウンする可能性も検討する必要がある。しかしながらPFには2700名強のユーザーがおり、PFのビームライン、実験装置がこれらのユーザーの方々のための重要な研究ツールとして機能していることを考えると、VUV・SX領域のユーザーの方々はもとよりX線領域の放射光を利用するユーザーも含めたPFユーザー全体の皆様と意見を交換することが必要であり、8月5日にユーザーミーティングを開催した。

現状

PFにはVSX関係21、X線関係38のステーションがあり（時分割使用はまとめて1とカウント）、その内挿入光源ラインはVSX関係で実効4本、X線関係で実効7本である（タイムシェアを0.5と計数）。第二世代光源であるため挿入光源数が少ない点が改良すべき点である。

PFの特徴として職員数と比較してビームライン数が多いことが上げられ、新光源を含め三つの光源施設を運転し、共同利用に供することは非現実的と考えられる。また、PFは先進的、先端的なハードウェアを持つ施設であると共に物質・生命科学に有用で使い易い施設としての機能も併せ持つ必要がある。

新光源案

以下に記すいくつかのケースを想定して検討を行った。

- 東京大学で検討されていたのと同じエネルギーの1.8GeVリングを建設し、既存PFを3GeV化する案、
- 3GeVクラスのリングを建設する案、
- 2.5～3GeVリングを建設し、PF-ARを整備する案、
- 2.5GeV新リングを建設する案、
- PF-ARトンネル内に2GeVリングを建設し、PFを3GeV化する案、
- 既存施設の増強を行いERLへ繋げる案。その結果、2.7GeV、周長383.7mの蓄積リングを提案した。この光源の特徴は限られた周長、予算の中で14.5m×2本、5.5m×14本、2.0m×16本と多数の直線部を配置したことである。このためエミッタンスはやや大きく、当初12.6nm-rad、最終的に約7nm-radとなっている。周長288mのSLSには12本しか直線部がないことと比較して頂きたい。

建屋デザインやコストの詳細を検討するには至っていないが、建屋、加速器、ビームライン等のコスト削減、既設ビームラインの移設、運転当初に稼働出来るビームライン数やその後の整備計画等の課題が残っている。

直線部増強

直線部増強については本誌でも何回か紹介され、現在準備作業が進行中であるが、比較的少額の予算で4～6本の直線部を増やすことが出来る。また、既存直線部はその長さを延伸でき、より長い挿入光源を設置することが可能となる。従来はPF単独の計画として進めてきたが、極紫外・軟X線高輝度光源計画の測定器部分の前倒しとして補正予

算で実現する可能性も見込まれたため、物性研と共同作業として進めることを提案した。

PFには7本の直線部があるが、今回は鉛直ウィグラーのBL-14と構造生物用に新設されたBL-5を除く中・長直線部5本(BL-2、13、16、19、28)に極紫外・軟X線用の挿入光源、ビームラインを整備し、同時に短直線部にX線用のビームラインを整備する計画である。上記の5本の直線部にある極紫外・軟X線域のアクティブな既存のアクティビティは新しいラインで発展させることが出来る。一方、X線関係のアクティビティについては短直線部3本(BL-1、3、17)にミニポールアンジュレータを光源とするビームラインを整備して移転、発展を図る。またPF-ARの西側のRFキャビティを移設して蓄積リングに新たに挿入光源を設置出来る直線部を生み出し、NW14を整備することで発展させる。

更に、これら3本のラインと干渉するがアクティブなビームラインの移転先を作るという多段階の作業が必要であり、これらの案を示した。

補足

残念ながら、初秋の補正予算は実現せず、選挙に入り、年内に補正予算が組まれるが見通しが立たない状況になっている。あらゆる可能性を活用してアンジュレータービームラインの整備を進めるべく準備作業を進めている。

PF ユーザーミーティングに出席して

PF懇談会会長 佐々木 聡

2003年8月5日に、PF施設とユーザーとの意見交換会が開催されたので出席した。ERL (Energy Recovery Linac) 計画へ発展させる途中段階で、新リング建設や既存リング改造の計画が急浮上してきている。このため、施設側から緊急の状況説明があり、ユーザーとの意見交換がなされた。当日は、PF懇談会とユーザーグループ代表者会議を中心に、拡大合同委員会(意見交換会)を設定して臨んだ。施設側から物構研所長・副所長をはじめとする関係者が、ユーザー側からはPF懇談会運営委員・幹事、ユーザーグループ代表者、実験課題責任者の一部の方が出席された。その他に、物構研運営協議委員会やPACの委員も出席され、参加者は多数にのぼった。

施設側報告にあるように、東京大学が全国統合計画案として推進している極紫外・軟X線高輝度光源計画(1.8GeVリング)の動向に関する話であった。土地問題や国立大学法人化により東京大学単独での計画実現が困難な場合に、PFで引き受けるとしたら何が出来るかという仮定の上での検討結果が示された。物構研として魅力的な300億円規模の2.7GeVリング案と補正予算に対応する直線部増強計画案であった。その中で小間所長からは、「昨年度来PFではERLについての検討がなされており、また

PFにおけるVSX域のユーザーは15～20%であり東大案をそのまま物構研に作ることは適当でなく、X線域を含めたアクティビティも上がる案を作りたい。一方、補正予算で一部着手出来るならば、直線部増強との整合性も良く、積極的に進めたい」という趣旨の見解が示された。

上記二つの計画案について、松下副所長から、現状認識、計画案、利用研究の方向性、運営上の問題点などについて、詳細な説明があった。出席者からの要望により、説明に使われたOHPのコピーがPFホームページに掲載されている。アドレスは<http://pfwww.kek.jp/outline/0805usermtg.html>である。

その後、2時間程度の質疑応答があった。ここでは、その主だったものを羅列してみたい。

(1) なぜ、2.7GeV蓄積リング(周長383.7m)か? 予算が大きくなり過ぎても非現実的であり、アンジュレーターからX線が取り出せ、その領域を使うユーザーにメリットがあることに配慮したとの回答であった。この計画では低エミッタンス(4nm-rad)が実現できず、コヒーレンスのいい光や30eV以下の光もベストの状態では期待できず、7割実現との意見があった。2.7GeVリングの先端性をどう捉えるか、現在のPFリングの置き換えと言われないうためにはどうするのか、といった意見が出された。

(2) 新リングができれば、どの既存リングをシャットダウンするのか? 施設内で3通りの意見があり順位付けができていないとの回答であった。一方で、新リングの維持には20億円程度が必要であり、シャットダウンの話は必ず出てくるとのことである。加速器グループからは、今のリングを運転しつつ、新リングの建設に対応できるとの返答があった。PF-ARリングの去就については、色々な意見が出された。

(3) 補正予算を受け入れると2.7GeV計画は遠のくのか? 強く要求できないため、ある意味で遅れるだろうとの回答があった。

(4) 補正予算による計画の実施でどの程度満足できるのか? 分野により満足度は違う。PFは全国的な視野で計画を考えて欲しいとの要望が出された。VUV-SXでは今のPFリングを使う限り、輝度・ULの数・トップアップ運転などで満足できない部分が出てくるようである。要求額に満たないときの優先順位について質問があり、提示された予算内訳表の上から順に優先度が高いとの回答があった。

(5) 東京大学からの概算要求との関連はどうなるのか? 両機関の間で基本的な事項については一致している上、物性研支所との協定もまだ有効であるとの回答であった。物性研側からもきちんとした対応をとるとの話がでた。これと関連して、全国統合計画案である点も考慮すべきとの意見が出された。

ユーザーミーティングの最後に、PF懇談会を通じて、ユーザーの意見を集約することとなった。しかし、残念ながら、9月末までという補正予算は実現しないことになった。近い将来、放射光に光が見えてくることを熱望して、報告を終わりたい。

BL-10C 協力研究員による 小角散乱装置のささやかな改良 —マイクロイオンチェンバーの導入と 論文に載らないデータの収集—

東工大院理工 野島修一
食総研 渡邊 康
阪大院基礎工 猪子洋二

1. はじめに

溶液用小角散乱ステーション BL-10C では、タンパク質と合成高分子を主な研究対象として、年平均 40 強の課題実験が行われている。BL-10C は協力ビームラインであり、ユーザーグループの中のワーキンググループメンバー (WG) が協力研究員として運営の一部を担っている。WG の大きな仕事としてビームラインや小角散乱装置 (酵素回折計) の改良がある。6 年前の PF リングの高輝度化の際には光学系と酵素回折計の大改造を行ったが、日頃はユーザーフレンドリーなステーションを目指して試料周りを中心にささやかな改良を行っている。最近行った改良のひとつにマイクロイオンチェンバー (MIC) を使った吸収モニターの導入があるのでこれについて紹介する。

2. MIC の導入

放射光を用いた散乱・回折実験において入射 X 線強度をモニターすることは不可欠だが、試料による入射 X 線の吸収 (試料の透過係数) をリアルタイムで考慮する必要もある。なぜなら合成高分子の相転移過程 (後述) のように状態変化に伴って試料密度が刻々と変化する場合や、塩濃度を変えながらタンパク質溶液からの散乱を測定する場合など、透過係数の異なる試料からの散乱・回折プロファイルを比較することが多いためである。透過係数を求めるには、試料を透過した X 線強度を直接、または、間接的に測定すれば良い。このための装置を酵素回折計に組み込むに当たっては、(1) 小角側のバックグラウンドを増やさないと (2) 散乱曲線と吸収係数の同時測定ができることを条件とした。最初は、ビームストッパーからの 2 次散乱をプロポーションナルカウンター (Ar 封入) で計測 (ボックスキャタリングモニター、BSM) していたが、この方式は安定性と S/N 比に難があった。しかし、3 年ほど前に硬 X 線ビーム強度モニターとして厚さ 2 cm の薄型イオンチェンバー (マイクロイオンチェンバー、MIC) が開発され [1] 市販 (帝国電機、MIC-T20) されたので、これを試みることにした。この MIC を試料セル直後に設置し、通常の 5 cm 厚のイオンチェンバー (IC) をセル直前に置いて、入射 X 線の強度を測定することで試料の透過係数を求める。

図 1 は酵素回折計の試料槽台に取り付けられた MIC の様子である。窓 (50 μm 厚のカプトン膜) を外し大気下で使用している。付加電圧は 1.6 kV で MIC からの出力電流をデジタルマルチメータ \rightarrow V/F コンバーター \rightarrow スケーラ

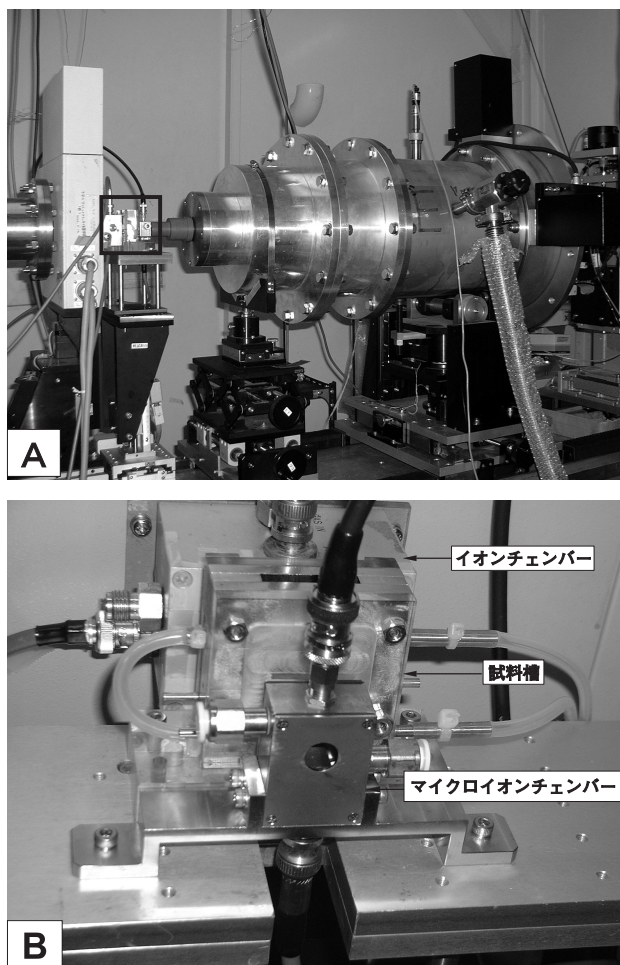


図 1. A: 酵素回折計全体像。入射 X 線は左から右へ透過する。B: A の黒い四角で囲まれた部分を斜め上から眺めた図。紙面の裏から表へ入射 X 線が透過する。

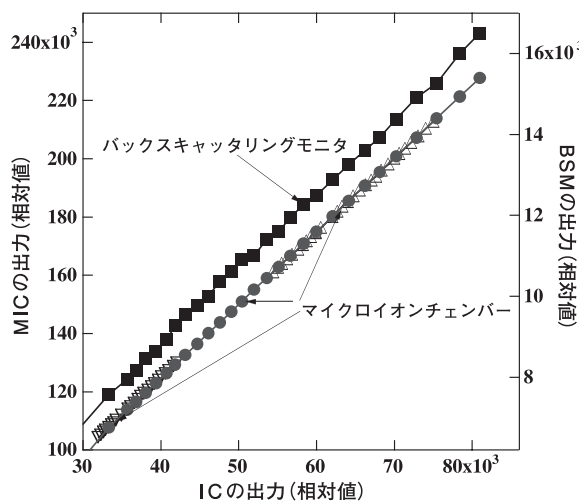


図 2. 入射 X 線強度 (IC の出力) に対する MIC と BSM の出力。●、△、▽ は測定時間の相違を表わす。(本文参照)

\rightarrow PC の流れで処理し散乱データファイルに書き込んでいる。図 2 は MIC の直線性を調べるため、試料前の IC の出力に対して試料後の MIC の出力をプロットしたものである。測定はシングルパンチ運転のビームを使って 7 時間 (●) および 2 時間 2 回 (△、▽) の連続測定を行った。

直線性と再現性が見て取れる。比較のため BSM からの出力 (■) も同図に示してあるが、全体的な直線性はあるものの局所的にはバラついているのが分かる。現在ではこの MIC を用いて試料の透過係数を求めるシステムが構築されている。

3. MIC を用いた合成高分子の相転移過程の追跡

MIC を合成高分子の相転移過程の観察に用い、試料の透過係数変化を測定した例を紹介する。

親水性鎖と疎水性鎖、結晶性鎖と非晶性鎖、剛直な鎖と柔らかい鎖など、1 分子内に相反する性質を持つ長い (大きい) 分子をほぼ設計通りに合成できる点が合成高分子研究の特徴である。このような高分子では異なる鎖間の斥力により、数 10 nm のくり返しを持つ高次構造 (マイクロ相分離構造) が出現する [2]。結晶性 - 非晶性 2 元ブロック共重合体は異なる 2 つの鎖のみから成る線状高分子であり、結晶性鎖の融解温度以上では、上述のマイクロ相分離構造を形成する。温度を下げると鎖の結晶化が始まるが、この時ミ

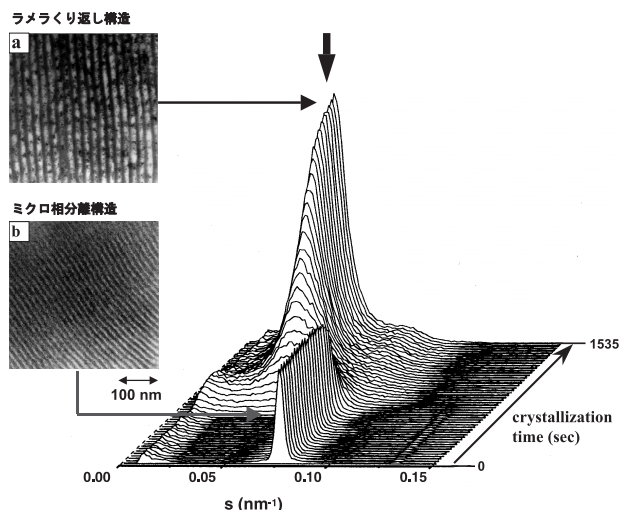


図 3. 結晶性 - 非晶性 2 元ブロック共重合体の急冷に伴うマイクロ相分離構造 → ラメラくり返し構造転移過程の時分割 SAXS 曲線。s = 0.08 nm⁻¹ 付近の小さな散乱ピークはマイクロ相分離構造に起因し、太い矢印が示す散乱ピークはラメラくり返し構造に起因する。1 回の測定時間は 10 秒である。

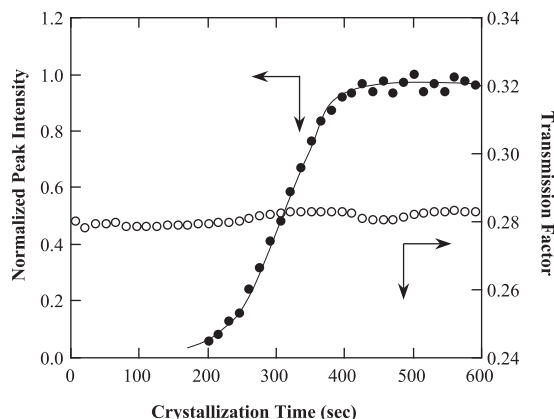


図 4. ラメラくり返し構造からの規格化した散乱ピーク強度 (●、図 3 の矢印のピーク) と試料の透過係数 (○) の相転移時間依存性。

クロ相分離構造を完全に破壊して結晶化に都合の良い新しい高次構造 (ラメラくり返し構造) を形成することが知られている [3]。すなわち、急冷に伴ってマイクロ相分離構造 (液体) → ラメラくり返し構造 (固体) の相転移が起こる。2 つの構造のくり返し周期、規則性、電子密度コントラストは異なるので、それぞれの構造からの小角散乱 (SAXS) 曲線は大きく異なる。この相転移過程の典型的な時分割 SAXS 曲線を図 3 に示す [4]。

さて、図 3 の時分割散乱曲線を補正するには、各時刻における試料の透過係数が必要になる。MIC を導入するまではこれらの値を実測することは不可能であったので、最終構造の透過係数を測定し、相転移過程を通じてこの値は一定であると仮定してきた [5]。しかしまったく異なる高次構造を持つ試料の透過係数が同じである保証はない。MIC を用いれば、前述のように各時刻における試料の透過係数をリアルタイムで測定することができる。図 4 に透過係数の相転移時間依存性を示す。同図に示したラメラくり返し構造からの (規格化した) 散乱ピーク強度は相転移の進行度の目安である。透過係数は転移過程を通してほぼ一定であり、今まで用いてきた暗黙の仮定 (すなわち、透過係数は相転移過程を通して変化しない) が妥当であったことが分かる。現在では、それぞれの散乱曲線測定時の透過係数を自動的に計算し、これを用いた散乱強度補正プログラムが利用可能である。

4. おわりに

BL-10C の WG は所外のユーザーから成り、酵素回折計の維持・管理・改良を行っている。しかし、WG は全国各地に散らばっており、かつ、それぞれ本務の仕事を持っている。そのため、内部スタッフが全面的に運営しているステーションに比べると、装置の改良や各ユーザーへの対応が遅れがちである。しかし使いやすいステーションを目指して、ここ数年ささやかではあるがいくつかの改良を行ってきた。本稿で紹介した MIC の導入もその一例である。今後も少しずつではあるが、BL-10C がより使いやすいステーションとなるよう、酵素回折計のささやかな改良を計画している。

謝辞

BL-10C の所内担当者である小林克己先生には、無理なお願いや急な仕事をいつも快く引き受けていただいております。この場を借りて感謝いたします。

引用文献

[1] K. Sato and M. Maeno, *SPring-8 Annual Report*, 147-148 (1999).
 [2] 松下裕秀、高分子、**45**, 746 (1996).
 [3] 谷本智史、野島修一、高分子加工、**51**, 290 (2002). 小島拓士、五十嵐一郎、野島修一、機能材料、**23**(7), 33 (2003).
 [4] S. Nojima, S. Yamamoto, and T. Ashida, *Polym. J.*, **27**, 673

(1995).

S. Nojima, N. Kikuchi, A. Rohadi, S. Tanimoto, and S. Sasaki, *Macromolecules*, **32**, 3727 (1999).

- [5] 高分子学会編、高分子構造 (2) 散乱実験と形態観察、2.3 放射光 X 線解析、共立出版 1997.

改造後の PF-AR を利用して

京都大学原子炉実験所 小林康浩

私は PF-AR で核共鳴散乱を用いた物性研究を行っています。核共鳴散乱は単色化された放射光 (数~数十 keV) を用いて励起した原子核から放射される光を観測する手法です。測定に用いる核の励起準位の寿命は数 nsec から数百 nsec で、放射光の入射から寿命分だけの時間遅れで放射される光を観測します。このため核共鳴散乱を観測するためには十分にバンチ間隔が空いたパルス光が必要であり、PF-AR は核共鳴散乱実験に適した光源であると言えます。

私は大学院生だった 6~7 年前から PF-AR での放射光実験に参加してきました。当時は蓄積電流の寿命が 60~90 分であったため、絶えず装置を見張るためには少なくとも 3~4 人が必要となり、大がかりで大変な実験だという印象を受けました。ただ、当時は核共鳴散乱の実験ができる大強度の放射光施設は国内には他になく、この程度の大変さは当たり前という気持ちもありました。

その後、SPRING-8 の供用が始まりそちらでの実験に参加することも多くなったのですが、バンチ間隔の問題から励起準位の半減期が 98 nsec である ^{57}Fe の核共鳴前方散乱タイムスペクトル測定を PF-AR へ課題申請し、改造後の PF-AR で実験を行うこととなりました。

PF-AR リングの改造によって受けた最大の恩恵は実験参加人数が少なく済むようになったことだと思います。規模が小さな研究室にとってはこれまでの PF-AR での実験は総力戦であり、他の実験や用事を全てストップさせて KEK へ行く必要がありましたが、実験参加人数が減るとマシントイムの日程に対する制限が緩くなり、より実験がしやすくなったと言えます。当然、寿命が長くなることにより装置の安定性が高まり、実験そのものもやりやすくなっていると言えます。改造前には頻発していたという印象が強いリングのマシントラブルも今のところ遭遇していません。

実際に実験を行った印象では、改良後の PF-AR は核共鳴前方散乱測定については SPRING-8 と比べても有利な光源と言えます。単バンチかつ 1.2 μsec という長いバンチ間隔が定常的に得られる光源は世界的に見ても他になく、海外からも研究者を集めることができる施設であると思います。また核共鳴前方散乱では、広く行われている RI 線源を用いたメスバウアー分光をはじめとする核をプローブとした物性研究と同様に、核の超微細構造についての情報を

得ることができるため、これらの手法を用いて研究を進めてきた人にとって理解しやすく取っ付きやすい測定方法です。強い指向性を持つ放射光は、RI 線源では困難であった線源や検出器を試料の近くに置くことができない実験、例えば大型のクライオスタットやマグネットを使用した極限条件下での測定などでは非常に有利になります。その一方で核共鳴前方散乱測定と X 線光学の手法とを組み合わせることにより構造測定的な手法を用いながら電子状態を測定することが可能であり、今後も新たな測定手法が生み出されると思います。

お知らせ

平成 16 年度前期 フォトン・ファクトリー研究会の募集

物質構造科学研究所副所長 松下 正

物質構造科学研究所放射光研究施設（フォトン・ファクトリー）では放射光科学の研究推進のため、研究会の提案を全国の研究者から公募しています。この研究会は放射光科学及びその関連分野の研究の中から、重要な特定のテーマについて1～2日間、高エネルギー加速器研究機構のキャンパスで集中的に討議するものであります。年間6件程度の研究会の開催を予定しております。

つきましては研究会を下記のとおり募集致しますのでご応募下さいますようお願いいたします。

記

1. 開催期間 平成 16 年 4 月～平成 16 年 9 月
2. 応募締切日 平成 15 年 12 月 19 日（金）
〔年 2 回（前期と後期）募集しています〕
3. 応募書類記載事項（A 4 判、様式任意）
 - (1) 研究会題名（英訳を添える）
 - (2) 提案内容（400 字程度の説明）
 - (3) 提案代表者氏名、所属及び職名（所内、所外を問わない）
 - (4) 世話人氏名（所内の者に限る）
 - (5) 開催を希望する時期
 - (6) 参加予定者数及び参加が予定されている主な研究者の氏名、所属及び職名
4. 応募書類送付先
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所事務室
TEL：029-864-5635

* 封筒の表に「フォトン・ファクトリー研究会応募」と朱書のこと。

なお、旅費、宿泊費等については実施前に詳細な打ち合わせのうえ、支給が可能な範囲で準備します（1 件当たり上限 50 万円程度）。

また、研究会の報告書を KEK Proceedings として出版していただきます。

入出構ゲートの運用の一部変更について

皆様も既にご承知の通り、8 月 1 日より入出構ゲートを運用しております。これまでは、車両入構証交付済の車両は、本機構発行の ID カード（身分証明書、放射線業務従事者用カード、図書室利用カード）で入出構が可能でしたが、カード読み取り機のシステムの不具合により、10 月 1 日以降は ID カード使用を中止し、入出構ゲート専用カードのみ使用可能と致しました。

つきましては、共同利用実験や研究会等でご来構の場合、次の手順で入出構をお願い致します。

インフォメーションセンターにて入構手続き。



車両入構証、入出構ゲート専用カードを受け取る。
ゲート開放時は、車両入構証をダッシュボード等の見やすい位置に提示して、ゲート閉鎖時は入出構ゲート専用カードでゲートを開けて通行。



車両入構証、入出構ゲート専用カードをカード返却口にて返却。

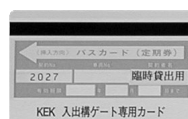
なお、ゲート開放時間帯、閉鎖時間帯は下記の通りです。

- ゲート開放時間帯（平日のみ）
8:00～10:00、11:30～13:30、16:00～19:00
- ゲート閉鎖時間帯
平日 10:00～11:30、13:30～16:00、19:00～8:00
土曜日、日曜日、祝祭日は終日

お問い合わせ先：総務部経理課用度第二係
TEL: 029-864-5154



入出構ゲート閉鎖時

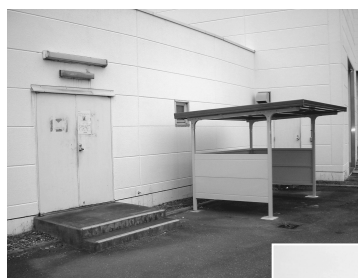


入出構ゲート専用カード（左）と臨時車両入構許可証（右）

PF-AR 及び構造生物実験準備棟の自転車置き場の新設について

技術部物質科学 岡本 渉
物質科学第二研究系 加藤龍一

一昨年の PF-AR リングの高度化、AR 北棟におけるビームライン新設、AR 北西棟新築とそのビームラインの新設に伴い、今まで以上に PF-AR 棟で研究活動を行うスタッフ、ユーザーの数が増加してきました。これに伴い、PF-AR に 2 カ所と構造生物実験準備棟に 1 カ所、それぞれに屋根付きの駐輪場を設置いたしました。どうぞ御利用下さい。



PF-AR NE 棟



PF-AR NW 棟



構造生物実験準備棟

予 定 一 覧

2003 年

- 12 月 19 日 平成 16 年度前期フォトン・ファクトリー研究会公募締切
- 12 月 19 日ー 20 日 PF 研究会「ナノテクノロジーと高分解能電子分光」
- 12 月 20 日 応用物理学会結晶工学分科会 2003 年・年末講演会「放射光で測る・探す・作る」
- 12 月 24 日 PF、PF-AR 平成 15 年度第二期ユーザー運転終了

2004 年

- 1 月 8 日ー 10 日 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
(物質・材料研究機構材料研究所、エポカルつくば)
- 1 月 16 日 PF 平成 15 年度第三期ユーザー運転開始
- 1 月 19 日 PF-AR 平成 15 年度第三期ユーザー運転開始
- 3 月 19 日 PF-AR 平成 15 年度第三期ユーザー運転終了
- 3 月 23 日 PF 平成 15 年度第三期ユーザー運転終了
- 3 月 24 日ー 25 日 第 21 回 PF シンポジウム

最新情報は <http://pfwww.kek.jp/spice/getscht.txt> でご覧下さい。

物質構造科学研究所・構造生物学研究センター 博士研究員および技術員募集

<p>【研究室紹介】当センターは若槻教授をヘッドとして2000年春に発足した新進の研究室で、助教授1名、助手5名の研究スタッフの他、ポスドク等研究員6名、研究支援者10名、博士課程大学院生3名が現在のメンバーである。本センターは放射光X線結晶構造解析ビームラインの建設、運営、共同利用ユーザーのサポート、ロボティクスを用いた構造解析高度化のための新規技術開発を鋭意進めると共に、細胞内輸送と糖鎖修飾の分子機構を明らかにするため、それらに関わる蛋白質の構造プロテオミクス研究に取り組んでいる。その成果の一部、糖タンパク質輸送に関わるタンパク質の解析結果は既に有力誌に発表されている (<i>Nature</i> 415, 937-941, 2002, <i>Nature Structural Biology</i>, 9, 527-531, 2002, <i>Nature Structural Biology</i> Vol. 10 No. 5, p.386-p.393, May 2003)。</p>
<p>【業務内容】</p> <p>① 博士研究員、テクニシャン</p> <p>当センターの研究テーマに沿って、自立的に研究を行うことを期待する。具体的には</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 組換えDNA技術による蛋白質の大量発現系の構築 (2) その蛋白質精製法の確立と精製蛋白質の生化学的性質の研究 (3) 結晶化と放射光ビームラインを用いたX線結晶構造解析 (4) 構造情報に基づいた生化学的・細胞生物学的解析 <p>などを行い、最終的には生命の分子機構の解明や、構造に基づいた創薬や新しい医療法の開発を目指す。</p> <p>② テクニシャン</p> <p>蛋白質構造解析の補助(回折実験、構造解析等)として・放射光実験施設での回折データ収集・回折データの処理及び評価・構造解析を行い、業務の補助を行う。</p> <p>③ 博士研究員、テクニシャン</p> <p>結晶構造解析(位相決定法)に関するアルゴリズム・方法論の開発を行う。</p>
<p>【応募資格】①②③に共通。大卒以上。蛋白質構造解析の知識があることが望ましいが、経験がなくても蛋白質の構造解析に情熱を注げる方であれば可。物理の素養はある方が良い。博士研究員については、学位を取得しているか、取得見込みのこと。</p>
<p>【募集人員】それぞれ若干名</p>
<p>【提出書類】履歴書、業務経歴書、博士研究員の場合は主要論文の別刷りと今までの研究概要。可能であれば指導教官の推薦書。</p>
<p>【着任時期】決定次第</p>
<p>【待遇】科学技術振興調整費、あるいはタンパク3000プロジェクト予算による雇用なので、年度毎更新。給与や休日は本研究機構の規定による。</p>
<p>【書類提出・送付先】〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・構造生物学研究センター・センター長 若槻壮市 Tel : 029-879-6178, Fax : 029-879-6179, http://pfweis.kek.jp/index_ja.html</p>
<p>【連絡先】若槻教授室、秘書、永田直美 TEL : 029-879-6178 Email : naomi@post.kek.jp 業務に関する問い合わせ先：</p> <ol style="list-style-type: none"> ① 加藤龍一 TEL : 029-879-6177 Email : ryuichi.kato@kek.jp ② 鈴木 守 TEL : 029-864-5649 Email : suzuki@pfweis.kek.jp ③ 松垣直宏 TEL : 029-864-5647 Email : mtgk@pfweis.kek.jp
<p>【付記】本応募による博士研究員は、放射光ビームラインの維持等に関わる業務にはタッチしません。詳しくは直接お問い合わせ下さい。</p>

運転スケジュール(Dec./'03~Mar./'04)

E : ユーザー実験
M : マシINSTAディ
MA : メンテナンス
B : ボーナスタイム
T : 立ち上げ
SB : シングルバンチ

12月		PF	PF-AR	1月		PF	PF-AR	2月		PF	PF-AR	3月		PF	PF-AR
1(月)	MA/M		M	1(木)				1(日)	E		E	1(月)		M	M
2(火)	B		B	2(金)				2(月)	M		M	2(火)		B	B
3(水)				3(土)				3(火)	B		B	3(水)			
4(木)				4(日)				4(水)				4(木)			
5(金)	E		E	5(月)				5(木)				5(金)		E	E
6(土)				6(火)				6(金)	E		E	6(土)			
7(日)				7(水)				7(土)				7(日)			
8(月)	M		M	8(木)				8(日)				8(月)		M	M
9(火)	B		B	9(金)				9(月)	M		M	9(火)		B	B
10(水)				10(土)				10(火)	B (SB)		B	10(水)			
11(木)				11(日)				11(水)				11(木)			
12(金)	E		E	12(月)				12(木)				12(金)		E	E
13(土)				13(火)				13(金)	E (SB)		E	13(土)			
14(日)				14(水)	T/M			14(土)				14(日)			
15(月)	M		M	15(木)				15(日)				15(月)		M	
16(火)	B (3GeV)		B	16(金)			T/M	16(月)	MA/M		M	16(火)		B (3GeV)	B
17(水)				17(土)	E		T/M	17(火)	B		B	17(水)			
18(木)				18(日)				18(水)				18(木)			E
19(金)				19(月)	M		E	19(木)				19(金)			
20(土)	E (3GeV)		E	20(火)	B		B	20(金)	E		E	20(土)		E (3GeV)	
21(日)				21(水)				21(土)				21(日)			
22(月)				22(木)				22(日)				22(月)			
23(火)				23(金)	E		E	23(月)	M		M	23(火)			
24(水)				24(土)				24(火)	B		B	24(水)			
25(木)				25(日)				25(水)				25(木)			
26(金)				26(月)	M		M	26(木)				26(金)			
27(土)				27(火)	B		B	27(金)	E		E	27(土)		STOP	STOP
28(日)	STOP		STOP	28(水)				28(土)				28(日)		STOP	STOP
29(月)				29(木)				29(日)				29(月)			
30(火)				30(金)	E		E					30(火)			
31(水)				31(土)								31(水)			

スケジュールは変更されることがあります。最新情報はPFホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>) の「PFの運転状況／長期スケジュール」 (<http://pfwww.kek.jp/unten/titlej.html>) をご覧ください。

最近の研究から

EF-hand 蛋白質 CBP40 の Ca^{2+} 結合および非結合状態の立体構造

岩崎わかな^{1,2}、田之倉優²

¹理研・播磨研・理論構造生物学研究室、²東京大学大学院農学生命科学研究科

Metal-free and Ca^{2+} -bound structures of a multidomain EF-hand protein, CBP40, from the lower eukaryote *Physarum polycephalum*

Wakana IWASAKI^{1,2}, Masaru TANOKURA²

¹RIKEN Harima Institute, ²Graduate School of Agricultural and Life Sciences, University of Tokyo

1. はじめに

カルシウムは全ての細胞と細胞外液に分布しており、分泌・代謝・発生・免疫・脳機能など、生体内の様々な刺激応答反応において、普遍的なシグナル物質として働いている。これら Ca^{2+} の作用は、 Ca^{2+} 結合蛋白質を介して発揮される。 Ca^{2+} 結合蛋白質は多岐に渡るが、 Ca^{2+} 結合様式の相違から、EF-hand 蛋白質、 Ca^{2+} /リン脂質結合蛋白質などに分類されている。中でも EF-hand 蛋白質は、細胞内の Ca^{2+} シグナルトランスデューサーとして主要な役割を担うものが多い。本稿で述べる Ca^{2+} -binding protein 40 (CBP40) は、下等真核生物である真性粘菌 *Physarum polycephalum* の変形体から精製された、新規の EF-hand 蛋白質である [1]。

真性粘菌は環境条件により、アメーバ、孢子、変形体と形状を変える。変形体は数十 cm にも達する巨大な多核の単細胞生物で、内部では非常に速い原形質流動が起きているため、生体運動のモデル生物の一つとして古くから研究素材にされてきた。このような特徴を持つ変形体が外力により損傷を受けた場合、原形質が噴出し、単細胞であるために致命的な事態に陥ってしまうように思える。しかし実際には、膜が損傷を受けても迅速に修復がなされる。膜の修復機構については長年不明であったが、最近になって、変形体からトランスグルタミナーゼ (TGase) が発見され [2]、知見が得られ始めた。TGase は Gln と Lys 間での架橋形成を触媒する酵素であり、血液凝固や細胞接着などにおいて重要な役割を果たす。変形体の TGase の基質となるのが、CBP40 である。CBP40 および TGase は変形体に特異的に発現し、アメーバ体には発現していない。CBP40 は、損傷を受けた部位の膜直下や、膜の伸長部位には特に濃縮されて存在する [3]。変形体にダメージを与えると、TGase が活性化されて CBP40 が架橋され、会合体を形成する [2]。TGase が存在しなくても、CBP40 は Ca^{2+} を結合すると会合し、巨大な凝集体を形成する性質がある。変形体の迅速な膜修復には Ca^{2+} と CBP40 が必須であることが明らかにされている [3]。CBP40 は、 Ca^{2+} 依存的に凝集し、TGase に架橋されることによって、損傷

部位をふさぐ役割を果たしていると考えられる。

CBP40 は C 末端領域に 4 つの EF-hand モチーフを含み、その N 末端側に 220 残基の配列が付加している。変形体細胞においては、CBP40 の一部はプロテアーゼによって分解され、N 末端 32 残基を欠失した CBP40 Δ となる。CBP40 は Ca^{2+} を結合すると会合して沈殿するが、CBP40 Δ は Ca^{2+} を結合しても会合しない。CBP40 Δ は、カルモジュリンの 10 倍以上高い Ca^{2+} 親和性を示す [4]。本研究は、CBP40 Δ の Ca^{2+} 遊離型・ Ca^{2+} 結合型両構造の X 線結晶解析を行い、EF-hand と他のドメインの相互作用について、また、 Ca^{2+} 高親和性および CBP40 の会合機構について、知見を得ることを目的とした [5]。

2. 実験

2.1 発現・精製と結晶化

CBP40 Δ は、大腸菌内で大量発現させ、陰イオン交換・疎水・ゲルろ過カラムにかけて精製した。精製作業は全て、50 mM EDTA を加えた緩衝液中で行った。結晶化条件の探索は、リザーバーに EDTA 10 mM または CaCl_2 10 mM を加えた条件の 2 種類を試した。 CaCl_2 を加える場合は、EDTA 共存下で精製した CBP40 Δ 溶液を、バッファー交換によって EDTA を除いてから結晶化に使用した。検討の結果、EDTA 共存下で硫酸アンモニウムを沈殿剤とした条件において、直径 0.6 mm、厚さ 0.3 mm の六角板状の Ca^{2+} 遊離型結晶が得られた [6]。

Ca^{2+} 結合型結晶は、作成が非常に困難であった。沈殿剤として硫酸を用いた場合、 Ca^{2+} を共存させると、結晶が丸みを帯び、形が崩れる傾向があった。数十個のハンギングドロップの中から数個だけ六角板状結晶が得られたが、分解能 5.0 Å の反射しか与えなかった。他の条件を探索したところ、リン酸 Na, K 塩の条件において、六角柱状の結晶が析出した。蛋白質溶液とリザーバー溶液を混合すると、まずリン酸カルシウムの結晶が析出するが、インキュベートを続けるうちにリン酸カルシウムの結晶は次第に消滅し、2 年後に蛋白質の結晶が析出した。この結晶は分解能 4.4 Å、 Ca^{2+} 遊離型結晶と同じ空間群であり、格子定数も

ほとんど同じであった (Appendix)。条件最適化を試みた
が、再現性よく結晶を得ることは困難であった。そこで、
EDTA を加えずに精製した蛋白質を用いて、 Ca^{2+} 遊離型結
晶と同じ条件下 (ただし EDTA は加えない) で結晶を作
成し、この結晶を 2 mM CaCl_2 溶液中に 4 日間ソーキング
することにより、 Ca^{2+} を導入した。ソーキングの間、結晶
が割れたりひびが入ったりすることはなかった。

2.2 結晶構造解析

回折強度データの収集には、PF の BL-6A、BL-6B を利
用した。本結晶は 3.0 Å 分解能までの反射しか与えなかつ
たため、結晶化条件および精製法を更に検討したが、改善
は見られなかった。回折データは、室温で収集したものを
解析に用いた。100 K で測定した場合、分解能は 2.7 Å ま
で改善されたが、電子密度は室温のものの方が良好だつ
たからである。 Ca^{2+} 遊離型結晶の構造を、水銀誘導体とサマ
リウム誘導体を用いて、多重重原子同型置換法により決定
した。 Ca^{2+} 結合型結晶は、 Ca^{2+} 遊離型構造をプローブとし
て用いて、分子置換法により構造を決定した。統計値の詳
細を Appendix に示す。

3. 結果と考察

3.1 CBP40 Δ の立体構造

Fig. 1 に Ca^{2+} 結合型の構造を示す。全体構造は、N 末端
の coiled-coil、C 末端の EF-hand ドメイン、両者を連結す
る intervening ドメインから構成されていた (Fig. 1)。

coiled-coil ドメインの 2 本のヘリックスを、ヘリックス 1、
2 と呼ぶことにする。ヘリックス 1 は 23 残基、ヘリックス
2 は 40 残基から成り、長さが大きく違うのが特徴である。

intervening ドメインは、6 本のヘリックスから成る。
coiled-coil との連結部に、RGD 配列が存在する (Fig. 1a)。
RGD 配列は、細胞接着活性を持つコンセンサス配列とし
て知られているが、CBP40 の RGD が実際に機能を持つか
については、不明である。また、intervening ドメイン中には、
グリコサミノグリカン鎖の結合配列 SGXG も存在するが、
実際に糖鎖が付加するかどうかは不明である。

EF-hand ドメインは、4 つの EF-hand (EF1-EF4) から構成
されていた。オミットマップを調べたところ、 Ca^{2+} 結合型
構造においては、4 つの EF-hand ループ上に、強い電子密
度が現れた。一方、 Ca^{2+} 遊離型構造においては、ほとんど
電子密度が見られなかった。誘導プラズマ原子発光分析
により残存 Ca^{2+} 量を定量したところ、結晶中の蛋白質対
 Ca^{2+} のモル比は 1 対 0.094 であることが分かった。これは、
4 つの Ca^{2+} 結合部位それぞれについて、平均して 2.4% の
占有率で Ca^{2+} が残っていることに相当する。この量は無
視できると判断し、得られた 2 つの構造を、それぞれ Ca^{2+}
遊離型構造および Ca^{2+} 結合型構造であると結論付けた。

Ca^{2+} 結合型構造においては、4 つの EF-hand は、い
ずれも典型的な pentagonal bipyramidal 様式で Ca^{2+} を配位
していた (Fig. 2)。EF1 では、例外的に E ヘリックスがル
ープとなっていたが、配位部位の局所構造は EF2-4 と変わら

ず、 Ca^{2+} の電子密度も明瞭に認められた。典型的なヘリ
ックス—ヘリックス構造でなくても、配位部位の局
所構造さえ保持されていれば、問題なく Ca^{2+} を結合で
きるであろう。EF-hand ドメイン全体の構造は、カルパ
インなどの penta-EF-hand (PEF) ファミリーと似ていた (Fig.
3)。ただし、CBP40 では、PEF ファミリーと異なって、5
つめの EF-hand は存在しない。EF1 と EF2、EF3 と EF4 は、
EF-hand ループ同士が短い逆平行 β -sheet を形成し、対を
作っている。これらの対を、EF1/2、EF3/4 と表記するこ
とにする。カルモジュリンでは、EF1/2 と EF3/4 の間のリ
ンカーが 8 残基と長い。このリンカーは、溶液中では柔軟
なループ構造をとり、EF1/2 と EF3/4 が独立に運動でき
ようになっている [7, 8](Fig.3c)。一方、CBP40 Δ や PEF
ファミリーでは、EF1/2 と EF3/4 の間には、わずかに 1 残基
があるのみである (Fig. 2ab)。その結果、EF1/2 と EF3/4 と
の間の独立性が失われているのが大きな特徴である。

3.2 Ca^{2+} 遊離型構造と Ca^{2+} 結合型構造の違い

両構造は、EF-hand ループにおいてわずかに違いが見
られた以外は、ほぼ同じであった (Fig. 4)。 Ca^{2+} 結合型構造
は、 Ca^{2+} をソーキングした結晶を用いて決定されたもので
あるから、結晶中のパッキングの影響により、 Ca^{2+} 結合に
伴う構造変化が抑えられている可能性は否定できない。し
かし、2.1 で述べたように、わずかに得られた Ca^{2+} との共
結晶は、 Ca^{2+} 遊離型結晶と空間群が同じで格子定数もほぼ
同じであったことから、本来 Ca^{2+} 結合による大きな構造
変化はないと考えられる。構造変化が小さい理由としては、
CBP40 Δ は EF1/2 と EF3/4 の間のループが無く、EF1/2 と
EF3/4 が相互作用して安定な球状構造を作っているため、
カルモジュリンのような大きな構造変化が起こりづらいと
いうことが考えられる (Fig. 3)。実際、カルパインのドメ
イン VI も、CBP40 Δ と同様に、 Ca^{2+} を結合してもほとん
ど構造が変化しない。

3.3 EF-hand ドメインと、coiled-coil および intervening ドメインとの相互作用

現在までにおびただしい数の EF-hand 蛋白質の立体構造
が決定されているが、それらの大部分が EF-hand ドメイン
単独の構造解析である。CBP40 Δ のように EF-hand が Ca^{2+}
依存的な調節機能を持ち、かつ EF-hand 以外のドメイン
を持つ蛋白質の立体構造解析例は、m-カルパイン [9, 10]
や BM-40 [11] などにとどまり、例は少ない。CBP40 Δ の
EF-hand ドメインは、intervening ドメインと広面積で相互
作用しており、分子全体では、やや扁平な円盤状の形状と
なっているのが特徴である。(Fig. 5)。ドメイン間の疎水性
相互作用が、EF-hand ドメインが構造を安定に保持し、高
い Ca^{2+} 親和性を持つのに必要な役割を果たしていると思
えられる。

CBP40 の 1-211 残基とカルモジュリンとのキメラ蛋白
質は、カルモジュリン単独に比べて 100 倍以上高い Ca^{2+}
親和性を示すようになる [4]。この結果から、CBP40 の N

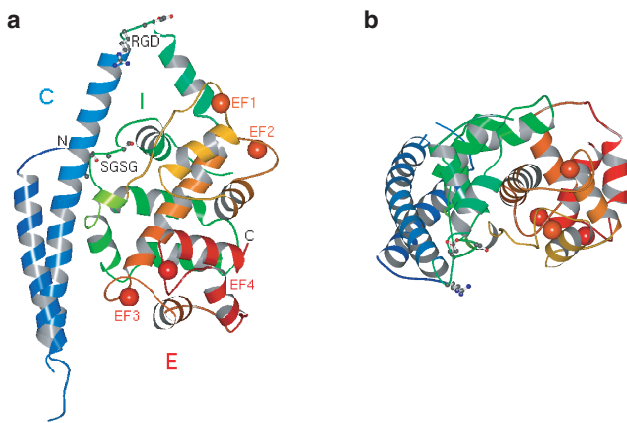


Figure 1

Overall fold of the Ca^{2+} -bound form of CBP40 Δ . Side (a) and top (b) views. The bound Ca^{2+} ions are represented as spheres. The coiled-coil (C) and intervening (I) domains are shown in blue and green, respectively. EF-hand motifs in the EF-hand (E) domain from EF1 to EF4 are represented by a gradation from orange to red.

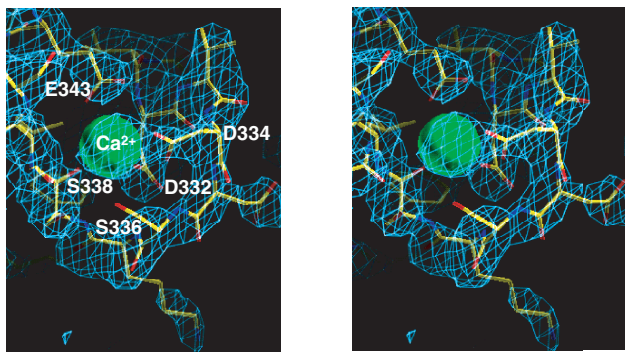


Figure 2

The final $2F_o - F_c$ map contoured at 1.2σ around the EF4-loop of the Ca^{2+} -bound form. The residues involved in the Ca^{2+} coordination are labeled. Water molecules are not modeled for lack of resolution.

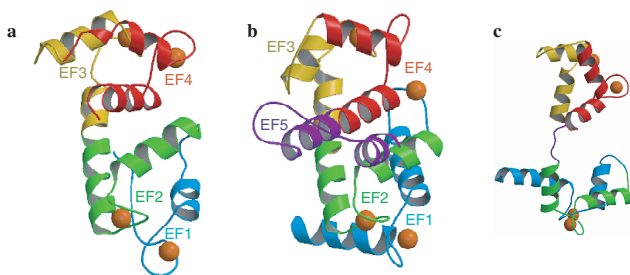


Figure 3

Comparison with other EF-Hand proteins. Ribbon representation of the EF-hand domain of CBP40 Δ in the Ca^{2+} -bound form (a), domain VI of calpain (b), and calmodulin (c) [7, 8]. EF-hand motifs are shown in cyan (EF1), green (EF2), yellow (EF3), red (EF4), and purple (EF5). In calmodulin, the eight-residue linker between EF2 and EF3 separates EF1/2 and EF3/4.

末端半分は、自己の EF-hand ドメインのみならず、キメラ中のカルモジュリンとも相互作用して、 Ca^{2+} 親和性を上昇させることが明らかになった。カルモジュリンは、単独では Ca^{2+} 親和性はあまり高くないが、標的ペプチドが共存すると親和性が上昇する。180 種以上のカルモジュリン結合コンセンサス配列が同定されているが、CBP40 の N 末

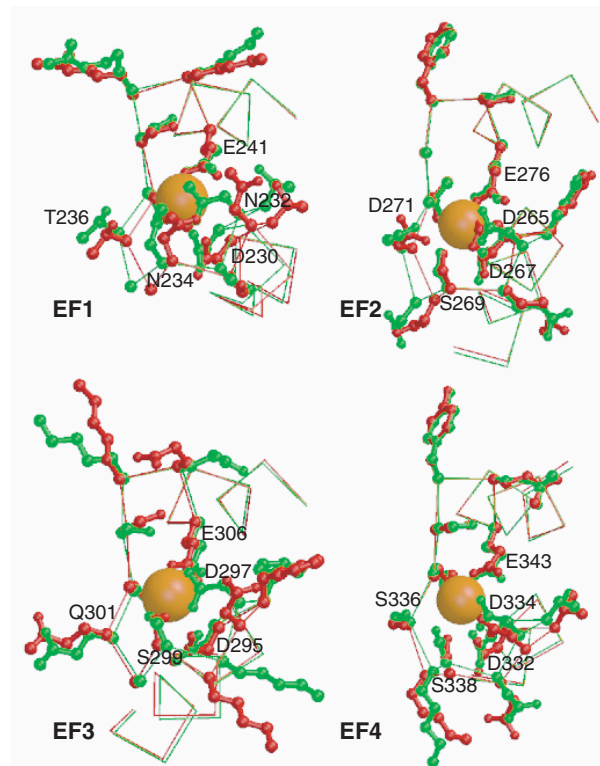


Figure 4

Superposition of the residues of four EF-hands involved in Ca^{2+} coordination in metal-free, in red, and Ca^{2+} -bound, in green, forms.

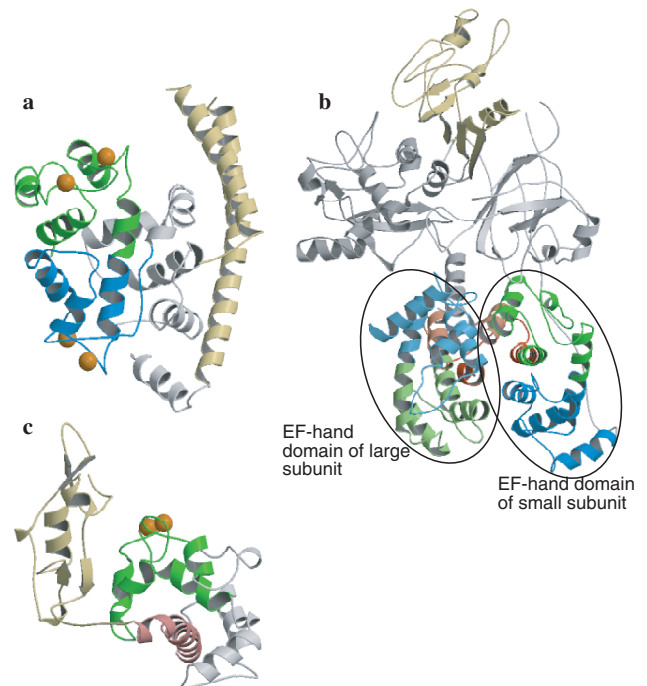


Figure 5

Interdomain contacts of the EF-hand domain within multidomain proteins. EF1/2, cyan; EF3/4, green; other regions, white and beige. (a) Globular structure of CBP40 Δ . (b) The Ca^{2+} -free form of m-calpain [9, 10]. The Ca^{2+} -bound form of m-calpain has not been determined because of aggregation. (c) The Ca^{2+} -bound structure of the folistatinlike (FS) domain (beige) and the EC domain of BM-40 [11]. The EC domain contains two EF-hands (green) and another three α helices (white and pink). The intramolecular interaction between the two EF-hands and the helix shown in pink resembles the intermolecular interaction formed by calmodulin and its target peptide.

端半分には、これらの配列は存在しなかった。CBP40には新規のカルモジュリン結合配列が存在するか、あるいは、既知の連続した配列とは異なり、立体構造に基づいてカルモジュリンを多点認識している可能性が考えられる。

3.4 Ca²⁺ 依存的な機能調節について

真性粘菌においては、細胞内の Ca²⁺ 濃度は 10⁻⁷ M であるが、細胞外の Ca²⁺ 濃度は 10⁻³ M 程度と高い。CBP40Δ の 4 つの Ca²⁺ 結合部位のうち、2 か所が特に Ca²⁺ 高親和性であることが知られている [4]。静状態の細胞内においては、CBP40 は 2 つの高親和性部位のみに Ca²⁺ を結合しているが、細胞が損傷を受けると、損傷部位の Ca²⁺ 濃度が上昇して残りの部位に Ca²⁺ が結合すると考えられる。その結果、CBP40 は巨大な凝集体を形成して、損傷部位をふさぐのであろう。CBP40Δ において、Ca²⁺ 結合による構造変化はほとんど見られなかった。では、CBP40 全長においては、どのように Ca²⁺ 依存的な会合がおこるのであろうか。CBP40 には、カルパインのような EF-hand 以外の Ca²⁺ 結合部位は存在しない。従って、Ca²⁺ 依存的な重合は、EF-hand ドメインのごく小さな構造変化によって制御されていると考えられる。我々は、会合機構について、以下の仮説を立てた。

3.1 に述べたように、CBP40Δ の coiled-coil のヘリックス 1 は、ヘリックス 2 に比べて 17 残基短い。しかし、二次構造予測によると、CBP40 全長においてはヘリックス 1 が N 末端側に延長され、ヘリックス 1 とヘリックス 2 は同じ長さになると予想される。CBP40Δ においては、ヘリ

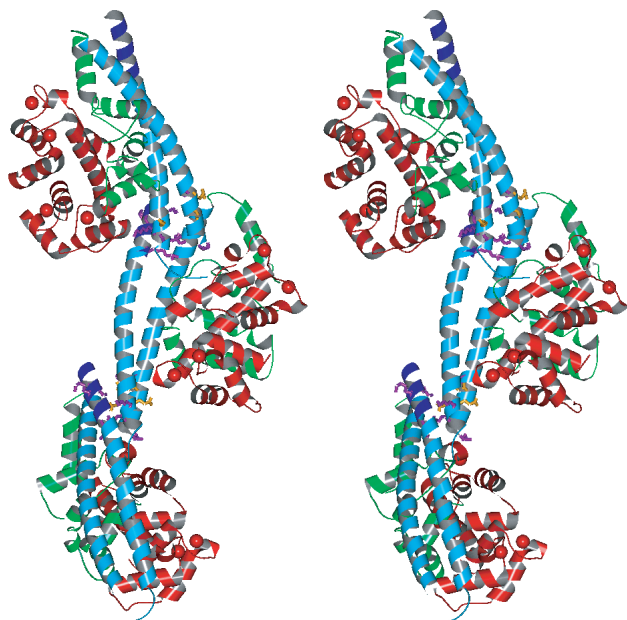


Figure 6
The model of the Ca²⁺-induced oligomer of CBP40 making intermolecular four-helix bundles, shown in stereo view. The coiled-coil, intervening, and EF-hand domains are shown in sky blue, green, and red, respectively. The additional N-terminal helix (Ala22-Lys32) is shown in navy. Residues 1-21 are not shown. Gln and Lys residues located on the intermolecular surfaces are shown as stick models in purple and yellow, respectively.

ックス 1 と 2 の長さが大きく違うので、両者間の相互作用が少ないため、標準的な coiled-coil に比べて少しコイルが緩み、ヘリックス 2 は intervening ドメインとの相互作用によって安定化されている。しかし CBP40 全長では、新たに加わったヘリックス 1 の N 末端部が、ヘリックス 2 と多くの残基において疎水性相互作用およびイオン結合を形成することが、helical wheel analysis から分かった。そのため、CBP40 全長では、CBP40Δ に比べて coiled-coil が安定化し、intervening ドメインに対する独立性が増すと考えられる。溶液中においては、Ca²⁺ 結合によってヘリックス 1 と 2 の相対配置が少し変化し、分子間で coiled-coil 同士が 4 本のヘリックスから成るバンドルを形成し、会合するのではないかと考えている。ヘリックス 1 と 2 の相対配置がごくわずかに変化するだけで、分子間でヘリックスバンドルを作ることは可能になる。Fig. 6 に会合モデルを示す。このモデルの分子間界面には、Gln と Lys が互いに近距離に存在する。これらの残基は、TGase によって架橋されて、会合体をより強固にすると考えられる。

4. まとめ

CBP40Δ の Ca²⁺ 遊離型および Ca²⁺ 結合型構造を決定した。両者の構造はほとんど同じであったが、得られた構造から、CBP40 全長の Ca²⁺ 依存的な会合様式について考察し、分子間でヘリックスバンドルを形成する会合モデルを提唱した。この会合モデルは、Ca²⁺ 結合に伴う構造変化がごくわずかでも形成可能であり、また、TGase による架橋に適していることから、信頼性の高いものであると考えている。しかしながら、この会合モデルを直接的に支持する実験的事実はまだない。変異体の会合実験や立体構造解析、Ca²⁺ を高親和性部位のみに結合した結晶の作成などが現在進行中である。変形体独自の膜修復機構を理解するためにも、また、Ca²⁺ 結合蛋白質および分子会合機構への一般的な興味からも、更に研究を進めていきたい。

引用文献

- [1] T. Okagaki, R. Ishikawa, and K. Kohama, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **176**, 564-570 (1991).
- [2] J. Mottahedeh and R. Marsh, *J. Biol. Chem.* **273**, 29888-29895 (1998).
- [3] A. Nakamura, N. Miki, S. Ogihara, Y. Hanyuda and K. Kohama, *Suppl. to Mol. Biol. Cell* **12**, 481a (2001).
- [4] A. Nakamura, T. Okagaki, T. Takagi, K. Nakashima, M. Yazawa and K. Kohama, *Biochemistry* **39**, 3827-3834 (2000).
- [5] W. Iwasaki, H. Sasaki, A. Nakamura, K. Kohama and M. Tanokura, *Structure* **11**, 75-85 (2003).
- [6] W. Iwasaki, H. Sasaki, A. Nakamura, K. Kohama and M. Tanokura, *J. Biochem.* **126**, 7-9 (1999).
- [7] M. Zhang, T. Tanaka and M. Ikura, *Nat. Struct. Biol.* **2**, 758-767 (1995)
- [8] H. Kuboniwa, N. Tjandra, S. Grzesiek, H. Ren, C.B. Klee

- and A. Bax, *Nat. Struct. Biol.* **2**, 768-776 (1995)
- [9] C.M. Hosfield, J.S. Elce, P.L. Davies and Z. Jia, *EMBO J.* **18**, 6880-6889 (1999).
- [10] S. Strobl, C. Fernandez-Catalan, M. Braun, R. Huber, H. Masumoto, K. Nakagawa, A. Irie, H. Sorimachi, G. Bourenkow, H. Bartunik, K. Suzuki and W. Bode, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97**, 588-592 (2000).
- [11] E. Hohenester, P. Maurer and R. Timpl, *EMBO J.* **16**, 3778-3786 (1997).

*Reprinted Structure, vol.11, Iwasaki et al and Tanokura, Metal-free and Ca²⁺-bound structures of a multidomain EF-hand protein, CBP40, from the lower Eukaryote *Physarum polycephalum.*, pp.75-85, Copyright (2003), with permission from Elsevier.

(2003年9月19日原稿受付)

著者紹介

岩崎わかな Wakana IWASAKI
理化学研究所播磨研究所 基礎科学特別研究員
〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

TEL: 0791-58-2912

FAX: 0791-58-2913

e-mail: wiwasaki@spring8.or.jp

略歴：2000年東京大学大学院理学研究科博士課程修了、2000年理化学研究所播磨研究所協力研究員、2000年同基礎科学特別研究員。理学博士。

田之倉優 Masaru Tanokura

東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻教授
〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

TEL: 03-5841-5165

FAX: 03-5841-8023

e-mail: amtanok@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

略歴：1979年東京大学大学院理学研究科博士課程修了、1980年大分医科大学助手、1988年順天堂大学講師、1989年東京大学理学部講師、1994年東京大学生物生産工学研究センター教授、1998年東京大学大学院農学生命科学研究科応用生命化学専攻教授。

最近の研究：Ca結合タンパク質と生物分子モーターの構造生物学、発生・分化とDNAの複製・修復の構造ゲノム科学、発光マシーナリーの構造生物学。

(Appendix)

Table 1 Crystallographic statistics

Data collection	Native 1 (Metal-free)	Native 2 (Ca ²⁺ -bound)	Sm (NO ₃) ₃	HgCl ₂
Data set	Native 1 (Metal-free)	Native 2 (Ca ²⁺ -bound)	Sm (NO ₃) ₃	HgCl ₂
Space group	<i>P</i> ₃ ₂ ₁	<i>P</i> ₃ ₂ ₁	<i>P</i> ₃ ₂ ₁	<i>P</i> ₃ ₂ ₁
Unit cell parameters				
<i>a</i> (Å)	64.4	64.4	64.5	65.0
<i>c</i> (Å)	207.2	209.4	209.3	208.0
Resolution (Å)	3.0	3.1	3.1	3.3
Reflections				
(total / unique)	38752 / 9795	34014 / 13647	44752 / 10183	58759 / 10278
Completeness (%)	91.7	97.1	97.8	98.5
<i>R</i> _{merge} (%)	6.4	9.7	9.9	10.5
MIR Analysis				
<i>R</i> _{iso} (%) ^a			26.4	26.4
Phasing power (centric / acentric)			1.17 / 1.39	0.99 / 1.12
Refinement	Metal-free	Ca ²⁺ -bound		
<i>R</i> _{cryst} / <i>R</i> _{free} ^b	0.244 / 0.260	0.249 / 0.293		
Resolution range (Å)	10.0-3.0	10.0-3.1		
Rms deviations				
Bonds (Å)	0.013	0.010		
Angles (°)	1.92	1.38		
Average <i>B</i> -factors (Å ²)				
Main chain	41	33		
Side chain	42	34		
<i>B</i> -factors of the four Ca ²⁺ ions (Å ²)		31 (EF1), 22 (EF2), 35 (EF3), 30 (EF4)		

$$^a R_{\text{iso}} = \frac{\sum |F_{\text{derivative}} - F_{\text{native}}|}{\sum F_{\text{native}}}$$

^b $R_{\text{cryst}} = \frac{\sum_{\text{hkl}} |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}|}{\sum_{\text{hkl}} |F_{\text{obs}}|}$. *R*_{free} was calculated as for *R*_{cryst} but on 5% of the data excluded from the refinement.

真空紫外領域での内殻励起発光 MCD

高山泰弘

東京都立大学大学院理学研究科

MCD for X-ray emission of core excitation in VUV region

Yasuhiro TAKAYAMA

Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University

1. はじめに

1-1. 磁気円二色性

磁性体に光を入射したとき、入射光が右、左円偏光のいずれであるかによって応答が異なる現象を磁気円二色性 (Magnetic Circular Dichroism: MCD) という [1]。放射光の利用によってエネルギー可変かつ十分な円偏光度を持つ光が得られるようになり、15 年程前から内殻励起吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) について MCD 測定が行われるようになった。当初は、偏光電磁石から軌道面のやや上または下に放出される放射光を利用して円偏光を得ていた [2]。その後、ヘリカルアンジュレーターに代表される挿入光源技術の進歩によって [3]、円偏光度が 100% に近く輝度も極めて高い放射光が真空紫外から硬 X 線領域において得られるようになり、XAS-MCD 測定が盛んに行われるようになった。また、Thole らによる XAS-MCD に関する磁気総和則の発見が更なる XAS-MCD 発展のきっかけとなった [4]。磁気総和則を用いると、化合物中における特定元素、特定軌道の磁気モーメントを軌道、スピン部に分けて評価することが可能である。これが、試料振動法、SQUID などの一般的な磁化測定にはない、XAS-MCD 測定の最も重要な特徴である。

1-2. 発光分光法

近年の放射光の高輝度化とともに、内殻励起発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) が行われるようになった。XES は、試料に光を入射した後に試料からの発光スペクトルを測定する分光法で、XAS が 1 光子の関与する 1 次光学過程を検出するのに対し、XES では 2 光子の関与する 2 次光学過程を検出する [5]。XES は XAS に比べて摂動論的に次数が 1 次高い過程であるので、一般的に検出される信号が微弱である。また、XAS におけるエネルギー分解能は試料への入射光のエネルギー分解能 (= ビームライン分光器の分解能) で決定されるが、XES では試料への入射光のエネルギー分解能だけでなく、発光スペクトルを検出するための分光器 (= スペクトロメーターの分解能) が大きく影響する。最近の真空紫外線から軟 X 線領域での XES 測定でのエネルギー分解能は、最高でも 5000 程度、標準的には 100 ~ 1000 程度である。また、XAS 測定装置に比べて、XES 測定装置はスペクトロメーター部がついている分だけ高価なものになる。これまで XES 研究の発展を妨げてきた主たる要因は、(1) 検出される信号が微弱

である、(2) エネルギー分解能が低い、(3) 装置建設に多額の資金が必要、の 3 点といえるであろう。それでも、XES 測定を行う動機は極めて大きなものである。まず、第一に XAS は入射光のエネルギーのみの関数であるのに対して、XES は入射光と発光エネルギーの 2 変数関数であるため、XAS よりも電子状態に関する情報を遙かに多く含んでいる。特に、入射光が真空紫外線から X 線の領域では、入射光エネルギーを内殻準位と価電子準位のエネルギー差に合わせることで特定の多重項状態に共鳴励起し、その状態からの遷移を観測する共鳴 XES (Resonant XES: RXES) 測定が可能となる。RXES を行うことで、特定元素の特定軌道に関する情報を得ることができる。XES では、光だけがプローブおよび検出に使われるので、真空紫外線、軟 X 線領域でも数 100 Å 以上試料の内部まで電子状態を観測できる。また、始状態と終状態の電子数が等しいため、始状態と同じ電子数のハミルトニアンでの励起状態を直接観測できる。さらに、始状態から終状態への移行において双極子遷移が 2 度起きるため、始状態と終状態の選択則が XAS と異なっている。例えば 3d 遷移金属においては *d-d* 励起、希土類金属においては *f-f* 励起が直接観測でき、3d 電子、4f 電子の電子状態の研究手段として極めて有効である。

放射光を用いた XES-MCD については、Co、Fe、Ni の L 吸収端付近で最初の測定が行われた [6,7]。以来、硬 X 線領域での実験例は報告されているが [8-10]、真空紫外・軟 X 線領域での測定例は極めて少ない。本稿では、筆者らが 5 年程前から行ってきた真空紫外領域での XES-MCD 測定装置開発、および PF BL-28A での XES-MCD 測定について解説する [11,12]。2 章では、XES-MCD 測定装置および測定方法について解説する。続く 3 章で、典型的な局在磁性体である Gd を中心とした希土類金属の 4d-4f 共鳴励起 XES-MCD の測定例、さらに 4 章では、遍歴磁性体である Co、Ni の 3p-3d 共鳴励起 XES-MCD の測定例について紹介する。5 章では、最近行った Gd/Co 多層膜の XES-MCD、XAS-MCD による磁化評価について紹介する。

本稿で紹介する XAS 測定は全て TEY 法によって測定した。従って、XAS や XAS-MCD を TEY、TEY-MCD と記述する箇所があるので注意していただきたい。また、MCD 測定での偏光、磁石配置を plus または minus 配置で記述した。plus (minus) 配置は、試料へ磁場を +z 方向に印加したときに、入射光スピンの z 成分が +1 (-1) であることを示している。MCD を強度として数値で表す場合には、

MCD 強度 = (plus 配置 - minus 配置) / (plus 配置 + minus 配置) で定義し、これは -1 から +1 までの値をとる。

2. 実験装置、測定方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は大きく分けて、試料準備槽、磁石槽、スペクトロメーター槽から成る。試料準備槽でヤスリがけなどの表面処理をされた試料は、導入棒で磁石槽に移される。薄膜試料については、別の装置で作製した薄膜試料を一度大気にさらした状態で試料準備槽に移し、表面処理は行わずそのまま測定に用いた。装置内は、ターボポンプおよびイオンポンプによって超高真空に保たれている。磁石槽の真空度は 1×10^{-9} Torr 程度である。

2-1. 磁石槽

磁石槽には、磁石とその駆動系および試料を保持するための銅製のホルダーがある。Fig. 2 に磁石と試料の位置関係を示した。磁石には、馬蹄形をした NdFeB 系永久磁石を用いている。試料を磁石のギャップ間に置くことで、1.2 T の磁場を試料に印加でき、磁石を上下に直線運動させ印加磁場方向を反転させる。磁石には一辺が 5 mm の正方形の窓が開いており、その窓を通して放射光が試料に入

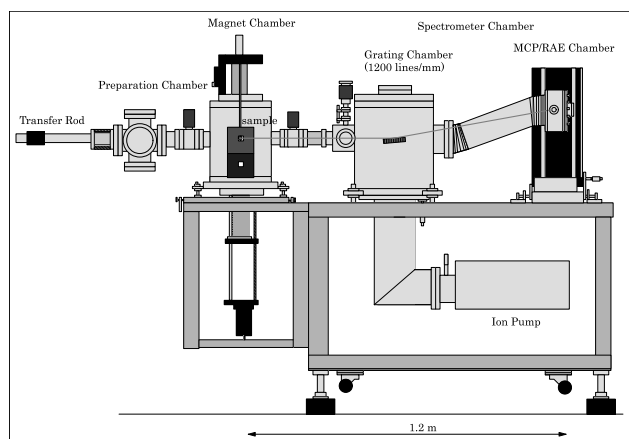


Figure 1
Illustration of the instrument for the XES-MCD measurement. The instrument is composed of the preparation chamber, magnet chamber and spectrometer chamber.

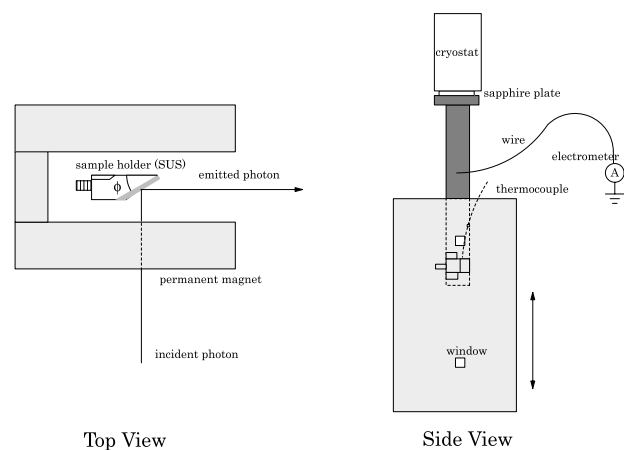


Figure 2
Illustration of the configuration of the magnet and sample holder.

射する。BL-28A では Fig. 1 の紙面の表側から放射光が入射する配置となっている。試料を固定するための銅製のホルダーは、サファイヤ板を間に挟んでクライオスタットと接している。ホルダー全体が電氣的に浮いた状態になっており、ホルダーにとりつけたワイヤーが真空槽と絶縁された状態で真空の外に引き出されている。これを電流計につなぐことで、TEY 法による XAS-MCD が測定できる。現在の試料冷却能力は液体窒素を用いて約 100 K 程度であるが、冷却器をヘリウムクライオスタットに交換中で 30 K 以下まで冷却可能となる予定である。

2-2. スペクトロメーター槽

スペクトロメーター槽内部には、回折格子と二次元検出器が設置されている。60 ~ 240 eV および 240 ~ 1200 eV の光を分光するのに適した刻線密度 1200 lines/mm と 2400 lines/mm の二種類の不等間隔球面回折格子が設置されており、これらは真空中で切り替えが可能である。今回報告するデータは全て 1200 lines/mm の回折格子を用いて測定した。この回折格子への入射光角度は 87° で、+1 次回折光を二次元検出器で検出する。このスペクトロメーターの特徴は、ローランド型の分光器とは違って、回折光のフォーカス位置がほぼ垂直面上にあることである。

二次元検出器は、5 段の Micro Channel Plate (MCP) の下に Resistive Anode Encoder (RAE) を取り付けられたものである。空間分解能は約 60 mm で有効径は 25 mm である。検出器に強力な弾性散乱光が入ると検出器を破損する恐れがあるため、検出器のカウントレートがおよそ 500 cps 以下になるように入射光強度を調整している。光子エネルギー 60 eV を中心とした場合約 30 eV の幅、120 eV を中心とした場合約 50 eV の幅でスペクトルを測定することが可能である。XES 測定でのエネルギー分解能は、弾性散乱ピーク幅からの見積もりによると、発光エネルギー 60 eV 付近で 0.15 eV 以下、発光エネルギー 120 eV 付近で 0.4 eV 以下である。

3. 希土類金属の 4d-4f 共鳴 XES-MCD

希土類金属磁性体は典型的な局在磁性体として、XAS-MCD の測定が始まった初期の頃から盛んに研究が行われてきた物質である。Gd³⁺ は、単元素で常温でも強磁性を示す希土類金属で、基底状態では 4f 電子が 7 個でスピン角運動量のみ有限の値をもつ。Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺ は 4f 電子をそれぞれ 8、9、10 個もっており、常温では常磁性状態であるが低温では螺旋磁性などの複雑な磁性状態をとる。これらの磁性の起源は、4f 電子間に伝導電子を媒介して RKKY 相互作用が働くためであると考えられている。今回紹介する実験において、全ての測定は約 100 K で行われた。また、試料への光の入射角度 ϕ は 70° の斜入射とした (Fig. 2 参照)。

3-1. Gd の XAS およびその MCD

Fig. 3 に Gd バルク試料についての XAS-MCD を示す。

MCD スペクトルは微弱であるため 10 倍してある。図中のアルファベットは XES-MCD 測定での励起エネルギーを表す。Gd³⁺ の始状態の電子配置は 4f⁷ で、LS 結合の表示で ⁸S_{7/2} の状態をとる。光吸収後の電子配置は 4d⁹4f⁸ である。4d-4f XAS は光吸収後の 4d 正孔のスピ軌道相互作用が小さいため、3d-4f XAS のようにスペクトルが大きく 2 つに分裂することはない。低エネルギー側に強度の弱い pre-threshold ピークが複数あり、高エネルギー側には裾を引いた非対称な giant ピークが存在する。pre-threshold ピークに対応する終状態は、⁸S_{7/2} からの双極子遷移が不可能な LS 結合成分を多く含んでおり、弱いスピ軌道相互作用によって僅かに遷移が許容されている。高エネルギー側の giant ピークに対応する終状態は、双極子遷移可能な LS 結合成分を多く含んでおり、4f 電子の直接励起と 4d 正孔生成後の 4d-4f⁸ super-Coster Kronig 過程との干渉のために Fano 型のプロファイルを示している [13,14]。XAS に pre-threshold ピークと giant ピークが現れるのは、ほとんどの希土類金属 4d-4f XAS に共通する特徴である。得られた吸収およびその MCD スペクトル形状は、過去に S.

Muto らによって得られた実験結果および H. Ogasawara らによって計算された結果と一致している [14,15]。

3-2. Gd の XES およびその MCD

Fig. 3 中のアルファベットで示された励起エネルギーで XES-MCD を測定した結果が Fig. 4 である。XES 強度は励起光エネルギー依存性が極めて強いので、それぞれのスペクトルは左のアルファベットの後に書かれた数字だけ拡大されている。XES およびその MCD について、横軸 Energy Shift は発光エネルギーから励起エネルギーを差し引いたもので定義されている。つまり Energy Shift 0 eV は弾性散乱に相当する。いずれの励起エネルギーにおいても (準)弾性散乱ピーク強度は極めて強く、非弾性散乱ピーク強度の 1000 ~ 10000 倍程度もある。Energy Shift -20 eV 付近にみられるいくつかの非弾性散乱ピークは、4d-4f 励起後に生成した 4d 正孔に 5p 電子が遷移したことによるものである。従って、これはトータルでは 5p から 4f への励起に対応し、その励起エネルギーにマイナスをかけたものが、ピーク位置での Energy Shift に対応する。特に、XAS での終状態 ⁸D に共鳴励起する C の場合には、Energy Shift -22 eV 付近の非弾性散乱ピークに極めて大きな MCD が現れている。4d-4f XAS では高々 -10% 程度の MCD 強度が現れたにすぎないが、この非弾性散乱ピークの MCD 強度は -30% 程度にもおよぶ。励起エネルギーが吸収端に届かない A や B の場合にも、主に ⁸D の仮想中間状態を介して、微弱であるが -22 eV 付近にピークが観測される。また、C よりも励起エネルギーが高い場合の XES については、励起エネルギーの増加とともに Energy Shift が減少 (絶対値は増加) していく成分がある。これは、発光エネルギーが一定の 5p-4d の蛍光成分 (Fluorescence あるいは Normal X-Ray Emission) である。

さらに、F のエネルギーで励起した場合には -20 eV 付近の 5p-4d 発光に加えて、Energy Shift -5 eV 付近に数本のピークが現れている。F の励起エネルギーでは、スピが一つ反転した中間状態 (XAS の終状態 ⁶D) に共鳴励起される。この状態から、スピ多重度が減ったまま 4f から 4d

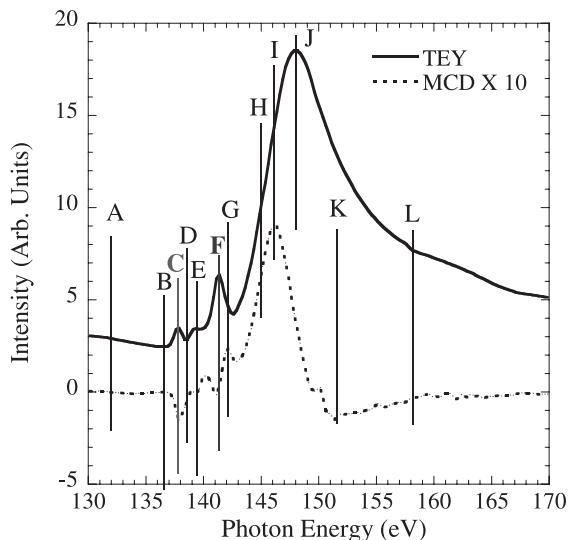


Figure 3
XAS and MCD for Gd in the 4d-4f excitation region. The vertical lines in the figure denote the excitation energy for the XES in Fig. 4.

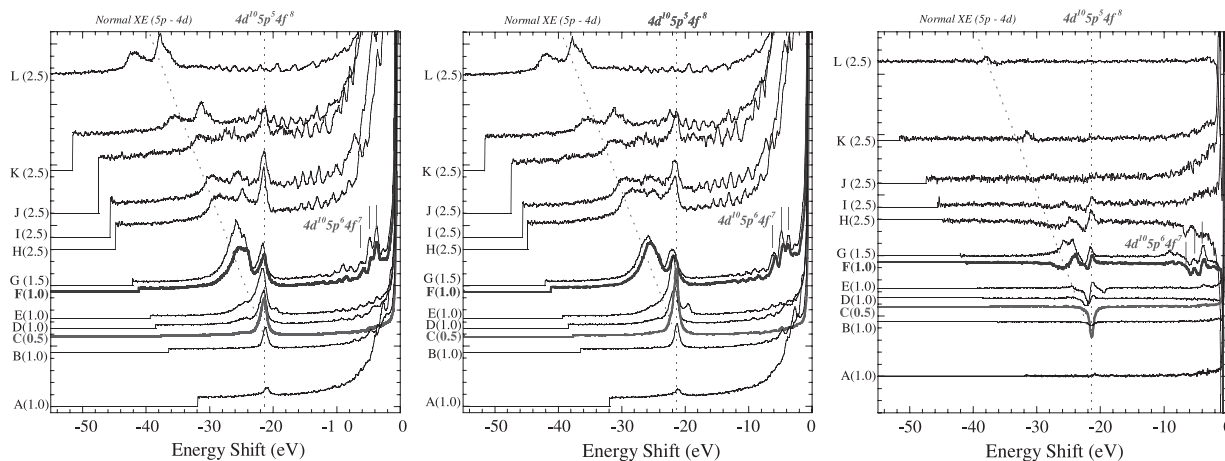


Figure 4
XES and MCD for Gd in the 4d-4f excitation region. The left, center and right figures are spectra for the plus configuration, minus configuration and MCD, respectively. An extremely large MCD appears in the inelastic peak of -22eV for the excitation energy C.

に遷移した結果、これらのピークが現れる。つまり、始状態はスピン8重項状態であるが、終状態でスピンの複数列反転した状態をとり、結果として $f-f$ 励起に伴うピークが現れる[16,17]。これらの発光のピークにも明瞭なMCDが現れている。

3-3. スペクトル計算、磁気モーメントの評価

GdのXAS-MCDの計算では、 $4f^7$ から $4f^8$ への遷移のみを扱い、連続帯への遷移については、実験をうまく説明する q 値を持つFanoプロファイルを使うことで考慮した。希土類金属の $4f$ 電子は局在性が強いために、スペクトルは原子模型でよく説明できる。XESでの中間状態については、 $4d$ 正孔が $5p$ または $4f$ 電子によって埋められる過程のみを取り扱い、Kramers-Heisenbergの式を用いてXESおよびXES-MCDを計算した[11,18,19]。ただし、簡単のため中間状態間の干渉効果は無視した。試料は、自己吸収効果等が無視できる程無限に薄い薄膜であると仮定した。Fig. 5とFig. 4を比較すると、Energy Shift -20 eV付近の $5p$ から $4d$ へのXESおよびそのMCDは理論計算と実験結果は非常によく一致している。励起エネルギーがFの時に現れる-5 eV付近のピークについても理論計算で再現しているが、スペクトル形状、強度などの一致はあまりよくない。これは、弾性散乱の裾が非常に強いこと、自己吸収効果の影響などのためであると考えられる。また、理論計算には $4d$ 電子が連続帯に励起される過程を含めていないので、蛍光成分は現れていない。

希土類金属の $4d-4f$ XAS-MCDについては、光吸収によって生成される $4d$ 正孔のスピン軌道相互作用が小さいために、磁気総和則のうち“スピン総和則”を適用することができず、磁気総和則を用いて磁化を評価するのは不可能である。また、XES-MCDについては、スピン、軌道モーメントを評価できるような磁気総和則は見つかっていない。希土類金属は $4f$ 電子の局在性が強く、基底状態はほぼフント基底状態で記述される。印加した磁場によりゼーマン分裂が起き磁化が生じると考えると、有効温度 $1/\beta$ によって状態の占有のされ方が一意的に決まる。フント基底

状態の全角運動量を J_i 、ランダウの g 因子を g_i 、印加磁場を H 、ボーア磁子を μ_B とすると、全角運動量の $J_z = M$ ($-J_i \leq M \leq J_i$)の成分が占有される確率 $P(M)$ は $\exp(\beta g_i \mu_B H M)$ に比例する。それぞれの $J_z = M$ 成分でスペクトルを計算し、重み $P(M)$ をかけて足し合わせることで有効温度 $1/\beta$ でのスペクトルが計算される[20]。実験で得られたスペクトルを再現するように有効温度 $1/\beta$ を決めれば、試料の磁化は $\mu = \sum P(M) g_i \mu_B M$ で与えられる。つまり、フント基底状態を仮定して、有効温度 $1/\beta$ のみを未知数とすることで、試料の磁化を評価できる。Gdの場合には、 $J_i = 7/2$ 、 $g_i = 2$ である。

この方法によって、Gd、Tb、Dy、Hoについて一原子あたりの磁化を評価した結果をTable 1に示す。Gdについては、バルク試料、薄膜試料(表面を20 ÅのPtでコート)について測定した。また、SPRING-8 BL25SUで測定したGd $3d-4f$ TEY-MCDから評価した磁化も比較のために示してある[21]。Gd Bulk以外の $4d-4f$ TEYについては、磁化を定量的に評価できるほど精度の良い測定ができなかったため、磁化はおおよその目安だけを示した。一般に、TEYから評価される磁化の方がXESから評価される磁化よりも小さくなっている。これは、TEYがXESに比べて表面敏感であり、試料の表面では内部よりも磁化しにくいためであると考えられる。とくに、Gdの薄膜試料は表面をPtでコートしてあるため、TEYのMCDは誤差に埋まるほど小さいものであった。そのような状況下でも、XESには

Table 1 Magnetic moment of the rare-earth samples per atom estimated by the TEY-MCD and XES-MCD.

Sample	$\mu_{\text{TEY}} (\mu_B)$	$\mu_{\text{XES}} (\mu_B)$
Gd Bulk	0.42	1.8
Gd 500Å film	~ 0	0.94
Gd 1000Å film	~ 0	1.0
Gd Bulk $3d-4f$ TEY	1.6	
Tb Bulk	< μ_{XES}	2.3
Dy Bulk	~ μ_{XES}	0.37
Ho Bulk	~ μ_{XES}	0.67

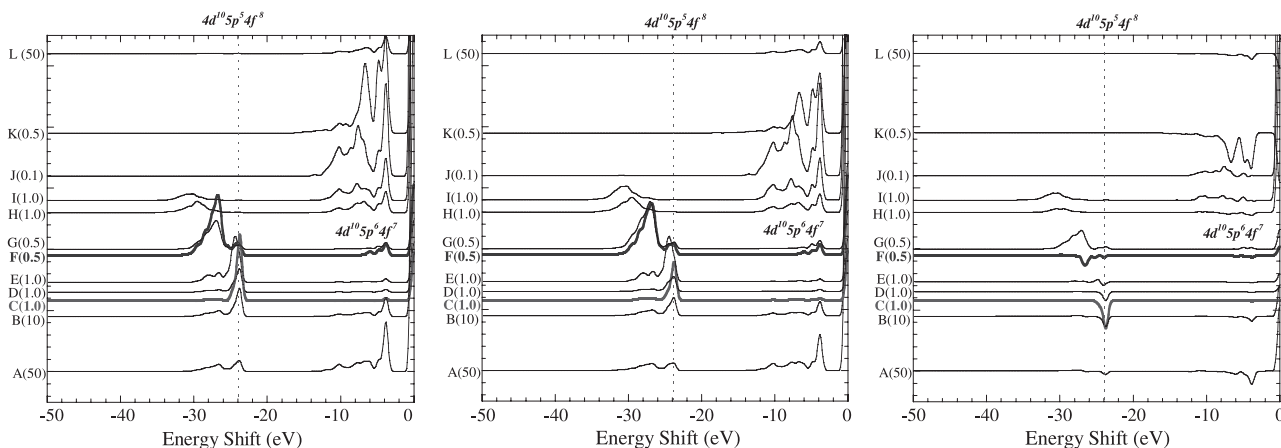


Figure 5 Theoretical calculation of the XES and MCD for Gd. The left, center and right figures are spectra for the plus configuration, minus configuration and MCD, respectively. The magnetic moment of Gd per atom is assumed to be $1.8 \mu_B$. The alphabets in the figures denote the excitation energies in Fig. 3.

明瞭な MCD が観測され磁化を十分な精度で評価することが可能である。Bulk 試料と薄膜試料の XES での磁化の違いは、試料形状による磁化されやすさの違いによるものである。また、Gd の 3d-4f TEY-MCD は比較的バルク敏感であるために XES と同じ程度の磁化が評価されている。しかし、Gd のキュリー温度は 293 K であり、100 K 程度の温度では飽和磁化 $7 \mu_B$ に近い値が得られるはずであろう。なぜ、MCD で評価される磁化が $2 \mu_B$ 程度の小さい値になるのか分かっていない。最近、XAS-MCD で評価される磁化と、SQUID などの標準的な磁化測定法で評価される磁化の不一致が数例報告されており [22,23]、内殻励起による高エネルギー分光 MCD 測定から磁化に関するどのような情報が得られるのか、という本質的な問題を今後解決する必要があるだろう。

4. 3d 遷移金属の 3p-3d 共鳴 XES-MCD

3d 遷移金属の Co, Ni は常温で強磁性を示す。価電子帯は、自由電子に近い 4s 電子と比較的遍歴性の強い 3d 電子からなり、3d 電子間の交換相互作用によって up-spin バンドと down-spin バンドが分裂し、3d 電子が磁性を担っていると考えられている。3d 電子間のクーロン相互作用は数 eV 程度で、Ni の共鳴光電子スペクトルや 2p-3d XAS-MCD でこのクーロン相互作用に起因する 2 正孔束縛状態のサテライトが観測されている [24,25]。3d 遷移金属の 2p-3d および 3p-3d XAS-MCD は過去に非常に多くの測定例があり、3d 遷移金属の磁性についての有力な研究手段となっている。また、Fe, Co, Ni について、2p-3d XES で MCD が観測された例が報告されており [6,7]、そのスペクトル解釈に関する研究も行われている [26]。しかし、これまで 3d 遷移金属について 3p-3d 励起による XES や XES-MCD 測定は全くなされていなかった。

Fig. 6 に、Co, Ni バルク試料の 3p-3d TEY およびその MCD を示す。Co, Ni とも吸収スペクトルは明確な構造のない階段状の関数になっており、吸収端付近で大きな正の MCD が現れる。図中の A, B, C, D の 4 つの励起エネルギーについて 3p-3d 共鳴励起 XES-MCD 測定を行った。3d 遷移金属の 3d 準位と 3p 準位の間エネルギー準位をもつ電子は存在しないので、3p 電子励起後に生じる発光は、3d 電子あるいは伝導体の 4s 電子が 3p 正孔と結合するこ

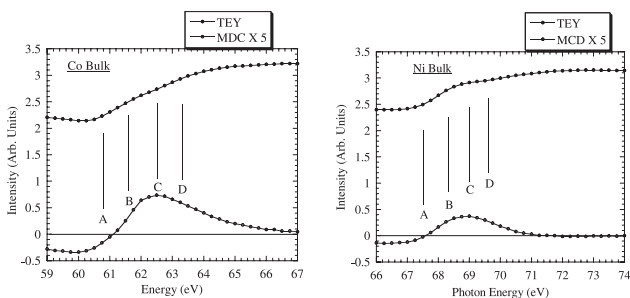


Figure 6 XAS and MCD for the Co (left) and Ni (right) bulk samples. The excitation energies for the XES are indicated in the figures.

とで生じる。Fig. 7 および Fig. 8 から分かるように、XES は希土類の 4d-4f XES と同様に (準)弾性散乱強度が極めて強く Energy Shift $-2 \sim -3$ eV 程度まで裾を引いている。また、Co については -0.6 eV に、Ni についてはやや不明瞭であるが $-0.7 \sim -0.8$ eV に、幅の狭いピークが現れている。この非弾性散乱ピークの強度は試料形状依存性 (薄膜、多層膜、バルク等) を持つことから、結晶場励起 (*d-d* 遷移) に起因すると考えられる。ピーク位置は弾性散乱から -1 eV 以内にあり、かつ弾性散乱の裾が比較的大きな MCD を持つため、この非弾性散乱ピークに関する MCD の有無についてははっきりとしない。さらに、Co については -3.9 eV 付近、Ni については -4.6 eV 付近に中心をもつ、幅の広いピークが観測された。これらのピークは結晶場励起と比較して、強度は非常に弱くピーク幅は非常に広い。同様なピークは、価数揺動系の Ce 化合物などでも観測されており [27,28]、電荷移動型の励起によるピークであると考えられる。このピークについても、強度が非常に弱いため MCD の有無についてはよく分からない。希土類金属で観測されたような非弾性散乱ピークの明瞭な MCD は、3d 遷移金属強磁性体の非弾性散乱では観測されなかった。しかし、Fig. 9 に示すように発光の積分値である全蛍光収量 (Total Fluorescence Yield: TFY) スペクトルには、TEY-MCD と比較して非常に大きな MCD が観測された。TFY と TEY はよく似た振る舞いを示すが、MCD の形状は互いに大きく違っている。これは、TFY についても吸収強度が強い励起エネルギー付近では、自己吸収の影響を強く受けるためによるものと思われる。

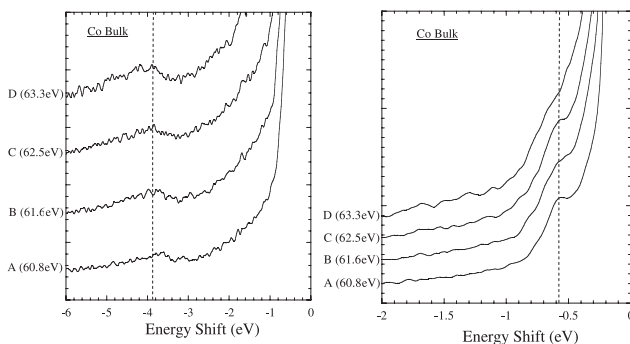


Figure 7 XES for the Co bulk sample. A broad peak and another sharp peak are found at the energy shift of -3.9 eV and -0.6 eV, respectively.

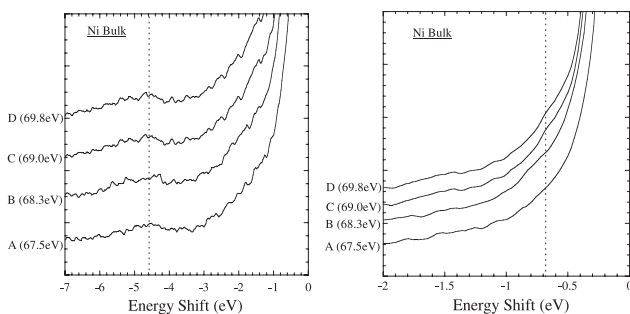


Figure 8 XES for the Ni bulk sample. A broad peak and another unclear peak are found at the energy shift of -4.6 eV and -0.7 eV, respectively.

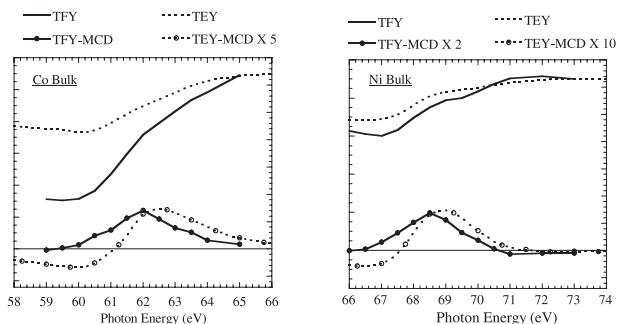


Figure 9
Comparisons of TEY and TFY for Co (left) and Ni (right). The MCD spectra for the TEY and TFY are very different each other.

5. Gd/Co 多層膜の XAS-MCD および XES-MCD による磁化評価

希土類金属と 3d 遷移金属からなる合金、アモルファス、多層膜等中では、希土類金属の 4f 電子と 3d 遷移金属の 3d 電子の磁気モーメントが互いに逆向きに結合して、フェリ磁性状態をとることが知られている [1]。工業的な応用としては、1970 年代に GdCo 合金薄膜が補償温度を用いた記録媒体として利用できることが示され、現在では Tb、Fe、Co から成るアモルファス薄膜が、光磁気ディスク (MO) として実用化されている。このようなフェリ磁性体中において、希土類金属の 4f 電子、3d 遷移金属の 3d 電子の磁気モーメントが、物質の組成比、形状、温度などにどのように依存するのかを調べることは極めて重要であり、その目的には MCD 測定が最も適している。過去に行われた、Gd と Co の合金や Gd と Co の多層膜による MCD 測定によると、合金、多層膜共に Gd の 4f 電子と Co の 3d 電子の磁気モーメントは常に反強磁性的に結合し、磁気モーメントの優勢な方が磁場方向を向く [21,29]。また、約 100 K の温度では、Gd の原子数濃度が約 20 ~ 30% の間で Gd、Co の磁気モーメントが同時に反転することが分かっている。ただし、XAS-MCD による磁化の評価は比較的敏感であり、表面と内部の状態が様でない多層膜では正しく磁化が評価されていない可能性がある。今回我々は、Gd/Co 多層膜を作製し、バルク敏感性の極めて高い XES-MCD による磁化評価を行った。

5-1. 試料、磁気モーメントの評価法

Gd/Co 多層膜は、MBE 法によって作製した。Si (111) 基板上に Co、Gd、Co、Gd ... の順に薄膜を積層し、一番上は Gd となるようにする。更に酸化を防ぐため、その上に Pt を 20 Å 蒸着した。作製した試料のパラメータを Table 2 に示す。測定温度は約 100 K で、試料への入射光角度 ϕ は直入射に近い 20° である。

Gd については、4d-4f XES で 3D 中間状態に共鳴励起した場合の 5p-4d 発光を測定し、原子模型による MCD スペクトルの計算との比較から磁気モーメントを評価した (3 章参照)。また、比較のために表面感度が非常に高い 4d-4f TEY-MCD も測定し、原子模型による理論計算によって磁気モーメントを評価した。

Table 2 Parameters of the Gd/Co multilayers created by the MBE method.

	Total thickness	Gd atomic density
Co 500 Å	500 Å	0 %
[Gd 8 Å/ Co 24 Å]×20	640 Å	13 %
[Gd 11 Å/ Co 15 Å]×25	650 Å	25 %
[Gd 11 Å/ Co 13 Å]×27	648 Å	28 %
[Gd 11 Å/ Co 12 Å]×28	644 Å	30 %
Gd 500 Å	500 Å	100 %

Co については 3p-3d の XES-MCD および TEY-MCD 測定から磁化評価を行った。ただし、Co の非弾性散乱ピークにはほとんど MCD が見られないため、XES-MCD は励起エネルギー 61.5 eV での弾性散乱ピーク強度 (~ TFY) の MCD を用いた。磁化の評価は、Co が 100% のときの磁化を $1.72 \mu_B$ とし、XES および TEY の MCD 強度が磁化に比例するとして、Co が 100% の MCD と多層膜の MCD の比率から、多層膜の磁化を評価した。

5-2. スペクトルおよび磁気モーメント

Fig. 10 に、多層膜中の Gd および Co の一原子あたりの磁気モーメントの濃度依存性を示す。比較のために、過去に行われた Gd/Co 多層膜の Gd 3d-4f TEY-MCD および Co 2p-3d TEY-MCD から評価した磁気モーメントも示した。Gd の 4d-4f TEY、3d-4f TEY、4d-4f XES とよく似通った濃度依存性を示しているように見えるが、4d-4f TEY で評価される磁化は極めて小さく (図では 30 倍されていることに注意)、また 4d-4f TEY、3d-4f TEY、4d-4f XES の順に全体として正の成分を多く含んでいるように見える。Co については、Co 100% (Gd 0%) のときの磁気モーメントが同じようになるように規格化したために、磁気モーメントの大きさはどの測定法でも大差なく、また濃度依存性もよく似通っている。

Gd について 3 つの測定結果の違いは、多層膜中の各層の磁化され方の違い、および測定法の表面感度によると考えられる (Fig. 11)。まず、作製した多層膜の表面は 20 Å の Pt でコートされ、その下は常に Gd 層となっている。この Gd 第一層目と内部の Gd 層では磁化状態が大きく違っている可能性がある。内部の Gd 層は、上下に Co 層があるので Co 層と強く反強磁性結合できる。したがっ

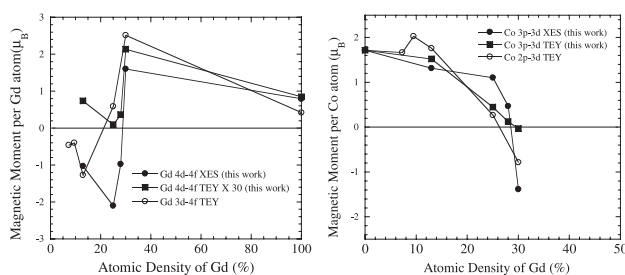


Figure 10
The magnetic moment for Gd (left) and Co (right) per atom in the Gd/Co multilayer estimated from the different measurements. The magnetic moment per Gd atom estimated from 4d-4f TEY is multiplied by 30.

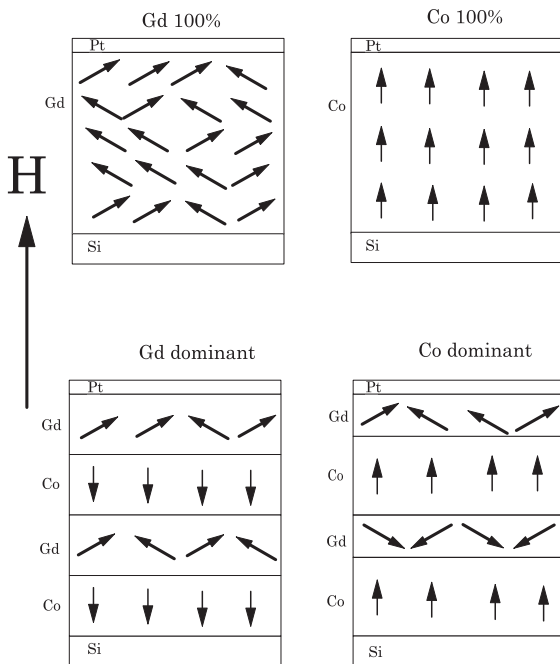


Figure 11
Schematic explanation of magnetic states of Gd and Co layers in the Gd/Co multilayer. The thick and thin arrows denote the magnetic moments for Gd and Co atoms, respectively.

て、Coの磁気モーメントが優勢なとき、内部のGd層は容易に磁場と逆の方向を向くであろう。一方Gd第一層目は、片面しかCo層と接していないため反強磁性結合が弱く、磁気モーメントが磁場方向を向く可能性がありうる。Gdの4d-4f TEY測定では、表面敏感であるためGd第一層目が多く寄与する。また、Gdの3d-4f TEY測定は、比較的バルク成分を観測できるが、それでも表面層の影響を強く受けている。従って、真の多層膜内部の磁化状態測定にはXES-MCDが最適であるといえる。XES-MCDとXAS-MCDを組み合わせることで、表面と内部の磁化状態について少なくとも定性的な情報が得られることが分かる。薄膜についてのバルク敏感な磁化評価としては、ファラデー効果[30]や磁気カー効果[31]による測定例も報告されており、これらの測定法とXES-MCD測定の比較も興味のある課題である。

6. まとめ

以上、これまで行ってきた希土類金属および3d遷移金属を試料とした真空紫外領域でのXES-MCDについて簡単に説明した。XES-MCDは、電子状態、磁性状態について非常に多くの情報を提供してくれるにもかかわらず、様々な理由によって未だ実験例が極めて少ない分野であるといえる。本稿が、XES-MCDユーザーを少しでも増やす機会になれば非常に喜びである。

7. 謝辞

本稿で紹介した研究は、東京都立大学大学院理学研究科の宮原恒豆氏、石井広義氏、塩澤秀次氏、大坪英雄氏、吉田徹夫氏、中村聡氏および日本原子力研究所の岡本淳氏と

の共同研究によって行われた。BL-28Aでの実験では、ビームライン担当者の小出常晴氏、真中浩貴氏に大変お世話になった。XES-MCD測定装置は、東京都立大学からの援助(東京都立大学特別研究費)を受けて建設された。

引用文献

[1] 佐藤勝昭,「光と磁気」朝倉書店(1988).
 [2] C. T. Chen et. al, Phys. Rev. B **42** (1990) 7262.
 [3] S. Yamamoto et. al., Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2672.
 [4] B. T. Thole et. al., Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1943.
 [5] A. Kotani and S. Shin, Rev. Mod. Phys. **73** (2001) 203.
 [6] C. F. Hauge et. al., Phys. Rev. B **48** (1993) 3560.
 [7] L.-C. Duda et. al., Phys. Rev. B **50** (1994) 16758.
 [8] M. H. Krish et. al., Phys. Rev. B **54** (1996) R12673.
 [9] T. Iwazumi et. al., Phys. Rev. B **56** (1997) R14 267.
 [10] T. Nakamura et. al., Phys. Rev. B **62** (2000) 5301.
 [11] Y. Takayama et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 340.
 [12] Y. Takayama et. al., Surf. Rev. & Lett. **9** (2002) 837.
 [13] U. Fano, Phys. Rev. **124** (1961) 1866.
 [14] H. Ogasawara and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1995) 1394.
 [15] S. Muto et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1179.
 [16] J.-J. Gallet et. al., Phys. Rev. B **56** (1996) R14267.
 [17] A. Moewes et. al., Phys. Rev. B **58** (1998) R8059.
 [18] H. Kramers and W. Heisenberg, Z. Phys. **31** (1925) 681.
 [19] M. Nakazawa, Ph. D. thesis, University of Tokyo (1998).
 [20] J. B. Goedkoop et. al., Nucl. Instr. And Meth. **A273** (1998) 429.
 [21] H. Ishii et. al., Photon Factor Activity Report **17B** (1999) 114.
 [22] T. Miyahara et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 2977.
 [23] H. Shiozawa et. al., J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2079.
 [24] D. Chandesris et. al., Phys. Rev. B **27** (1983) 2630.
 [25] T. Jo and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **43** (1991) 8771.
 [26] T. Jo and J.-C. Parlebas, J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1392.
 [27] S. M. Butorin, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 574.
 [28] M. Magnuson et. al., Phys. Rev. B **63** (2001) 075101.
 [29] T. Hatano et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78** (1996) 217.
 [30] T. Hatano et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101** (1999) 287.
 [31] K. Saito et. al., Surf. Rev. Lett. **9** (2002) 943.

(2003年9月17日原稿受付)

著者紹介

高山泰弘 Yasuhiro TAKAYAMA
 東京都立大学大学院理学研究科 助手
 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1
 TEL: 0426-77-1111 (内線 3256)
 FAX: 0426-77-2483
 e-mail: takayama@phys.metro-u.ac.jp

略歴：1998年総合研究大学院大学数物科学研究科研究科博士課程修了、1998年高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設COE研究員、1998年東京都立大学大学院理学研究科助手。理学博士。

最近の研究：内殻励起発光および吸収MCD測定による磁性研究。逆光電子分光。放射光の高次コヒーレンス。

Si(001) 表面上に吸着したベンゼン及びピロールの光電子回折による研究

下村 勝
静岡大学電子工学研究所

Structure of Benzene and Pyrrole Adsorbed on Si(001) Studied by Photoelectron Diffraction

Masaru SHIMOMURA
Research Institute of Electronics, Shizuoka University

1. はじめに

近年、機能を有する有機分子を半導体単結晶基板上に配向させることで、新たな有機—無機ハイブリッドデバイスを作製しようとする試みが注目されている。例えば、有機分子の重合反応による導電性の発現を利用すれば、半導体基板に良く配向した導電性ナノワイヤーの形成が期待される。また、化学反応に基づく分子構築技術を生かせば、センサーとして駆動する機能性分子をナノスケールで半導体表面に自己組織化させることが可能となるかもしれない。このような応用のためには、原子レベルでの接合界面の解明が重要である。我々はこれまで単結晶シリコン基板上に単純な有機分子を吸着させ、その構造の詳細について光電子回折 (PED) を用いて調べてきた [1,2]。有機分子の吸着については、高分解能エネルギー損失分光 (HREELS) や X 線吸収微細構造 (XAFS) 等が効果的に用いられてきたが、光電子回折は、結合距離のみならず、吸着分子の下地基板への配向に対しても敏感であるという他の手法には無い特徴がある。また、光電子波の回折現象に基づくために、光電子放出原子周辺の局所構造に対して敏感な手法であり、低速電子回折 (LEED) や反射高速電子回折 (RHEED) のように広範囲にわたる単一周期ドメインを有する必要が無い。このため、長周期構造はないが、個々の分子は基板に良く配向している吸着系に対しては特に有効に用いられることが期待される。

ここでは、単純な芳香族化合物であるベンゼン及びピロールを用いて、これらの Si(001)(2×1) 表面への吸着について調べた結果について紹介する。これらの結果は、ベンゼンやピロールを基本骨格に持つ様々な派生分子の吸着のプロトタイプとしても有力な情報となる。

ベンゼンの Si(001)(2×1) 表面への吸着構造としては、これまでに幾つかのモデルが示されているが、多くのグループによって Fig. 1a に示した SB モデルが支持されていた [3-6]。このモデルでは、ベンゼン分子の 1,4 位の炭素がダイマーを形成する二つのシリコン原子とそれぞれ σ 結合したモデルで、結果的に 1,4 シクロヘキサジエンに類似した構造をとっている。しかし近年、理論計算や STM による実験により [6-12]、この SB 構造は準安定構造であり、吸着後分単位で、より安定構造である、4 本の σ 結合による TiB 構造 (Fig. 1b) 又は TwB 構造 (Fig. 1c) に変化するという報告もある。以上のように、吸着構造に関して完全に一致した見解が得られているわけではなく、光電子回折等の

実験による検証は意義深い。

また、ピロールは窒素を含む 5 員環による芳香族分子であり、これらが重合してできたポリピロールは導電性ポリ

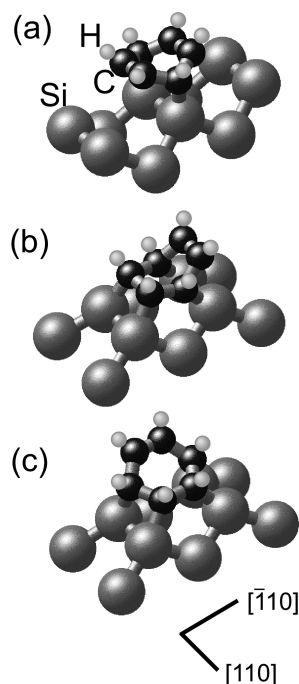


Figure 1
Structural models of benzene adsorbed on Si(001)(2×1) surface. Models (a), (b), and (c) correspond to the SB, TiB, and TwB models, respectively. Large gray spheres, black spheres, and small gray spheres correspond to silicon, carbon, and hydrogen atoms, respectively.

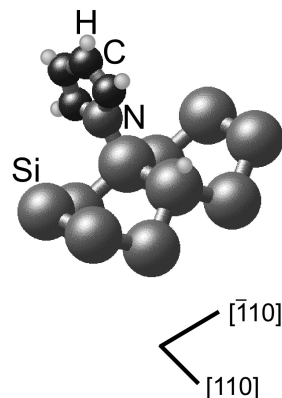


Figure 2
Structural models of pyrrole adsorbed on Si(001)(2×1) surface. Large gray spheres, black spheres, medium gray spheres, and small gray spheres correspond to silicon, carbon, nitrogen, and hydrogen atoms, respectively.

マーとしてよく知られている物質である。このピロールを Si(001)(2×1) 表面に吸着させると、窒素原子に結合していた水素がダイマーの片側のシリコンと結合し、芳香族性を失っていない N-ピロール骨格が完全に残ったままもう一方のシリコンと結合するモデル (Fig. 2) が提案されている [13-16]。しかし、この吸着構造に関しては振動分光、光電子分光と第一原理計算による報告のみであり、回折等による詳細な構造解析はまだ報告されていない。

2. 実験

実験は、アンジュレータビームライン BL-13C に独自のエンドステーションを持ち込んで行った。PED では光のエネルギーを変化させるエネルギースキャンモードと光電子の取り出し角を変化させる角度スキャンモードがあるが、ここでは後者によって得られたデータのみを示す。光のエネルギーを一定とし、固定された角度分解電子エネルギー検出器 (VG, CLAM4, 許容角度: ±4°) に対する試料表面の角度 (極角: θ , 方位角: ϕ) の関数として、光電子 (ベンゼンでは C 1s, ピロールでは C 1s と N 1s) の強度分布を測定した。我々のエンドステーションでは、測定と θ , ϕ モータの制御を全てコンピュータで制御した。この強度分布を数値的に表現するために、異方性を $\{I_{\theta}(\phi)/I_{\text{avg } \theta}(\phi)\}/I_{\text{avg } \theta}(\phi)$ として定義した。 I_{θ} と $I_{\text{avg } \theta}$ はそれぞれの θ における光電子強度とその平均値である。ここでは、すべての θ における異方性をステレオ投影によって濃淡表示する。なお、ここで示す図はすべて下地のシリコンダイマーの結合方向が $\phi=0^{\circ}$ ([110] 方向) に相当する。このようにして求めた実験による PED パターンと構造モデルを想定して得られたシミュレーションによる PED パターンを比較し、構造モデルについての妥当性を議論した。シミュレーションには多重散乱を考慮した MSCD コード [17] を用いた。実験とシミュレーションの比較は、パターンの特徴の再現性に加えて、文献 18 に定義される信頼性因子 (R 因子) によっても評価した。

試料にはミスカット角の極めて小さい Si(001) 単結晶基板を用いた。下地表面として用いた (2×1) 単分域表面は、超高真空中において、1250°C で数秒間、さらに 1000°C で 10 分間の試料加熱により得られた。有機分子は、リークバルブ又はパルスドーズを介してガス状で供給した。基板温度はすべて室温で行った。

3. 結果と考察

3-1. ベンゼンの吸着構造

吸着分子の結合長や結合角などの構造を求めるには、光電子の運動エネルギーが数百 eV 以下のエネルギー領域での測定が有効である。このエネルギー領域では後方散乱や多重散乱等の前方散乱以外の効果も比較的顕著であるため、光電子放出原子 (エミッタ) から見て表面平行方向や下地方向の構造情報も含んでいる。Fig. 3、及び Fig. 4 に運動エネルギーがそれぞれ ~100eV と ~200eV の場合の C 1s PED パターンを示す。これらは C 1s ピークの積分値

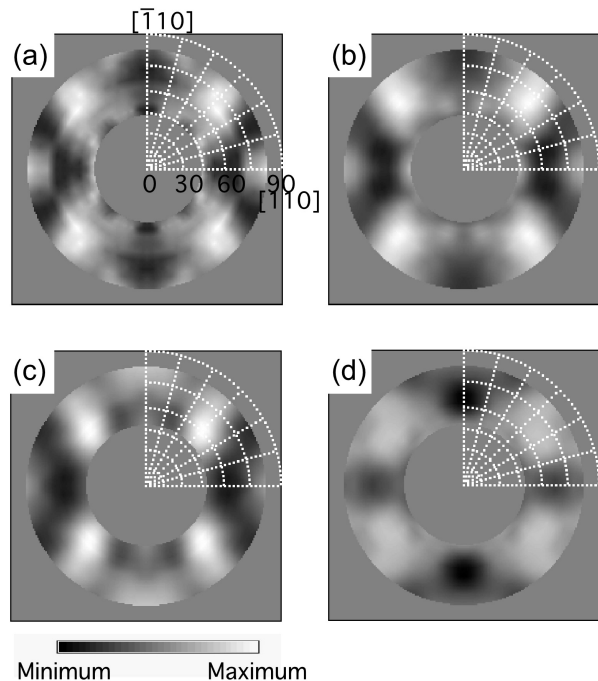


Figure 3 Stereographic plots of experimental (a) and simulated (b-d) PED patterns at $E_{\text{kin}} = \sim 100$ eV. The patterns (b), (c), and (d) correspond to the SB, TiB, and TwB models of Fig. 1.

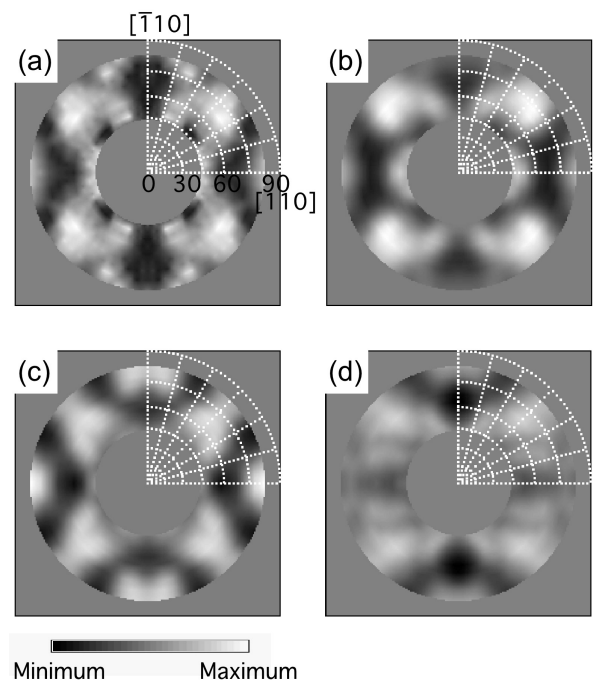


Figure 4 Same as Fig. 3 but $E_{\text{kin}} = \sim 200$ eV.

Table 1 R-factor values for the models in Fig.1.

Kinetic energy (eV)	SB (100%)	TiB (100%)	TwB (100%)	TiB+TwB (50%+50%)
~ 100	0.16	0.24	0.24	0.20
~ 200	0.16	0.23	0.23	0.21

の強度から異方性を求めた。また、これらのパターンは、モデルの構造パラメータを考えられる結合長及び結合角の範囲で変化させ、R 因子が最も小さくなった場合の結果である。Fig. 3 と Fig. 4 の R 因子の値を Table 1 に示す。シミ

レーションが実験パターンの主要な特徴を再現していること、及び R 因子の値から SB モデルが他のモデルよりも良好な結果を与えていることが分かる。第一原理計算 [11] では TiB と TwB のエネルギー差が小さいため、これらの混合モデルも計算してみたが、Table 1 に示したように SB モデルに比べ R 因子の値はそれでもなお大きいものであった。

以上のように、室温でベンゼンを飽和吸着させた場合、吸着後数時間経過した測定にも関わらず吸着構造は SB モデルが主であることが分かった。これは STM や理論計算で示されていた SB 構造から TiB/TwB 構造への変化は生じていないことを意味する。しかし、構造変化の活性化エネルギーはおおよそ 1.0eV と計算されており [11]、基板温度等の実験条件の微妙な違いが大きく影響すると考えられる。つまり、STM の実験における基板温度が我々のものと若干異なる可能性があること、また STM の電流が構造変化への刺激として働いている可能性があることによって異なる結果が導かれたものと考えられる。また、計算では単一分子の吸着を考慮しており、近接分子の影響は無視されている。今回のように飽和吸着した場合の結果とはその点で異なる可能性がある。

続いて、SB モデルにおける構造パラメータの変化を R 因子を用いて調べた。最表面の炭素を C、ダイマーと結合した炭素を C_d と表記することとし、C-C 結合距離、C-C_d 結合距離、C-C_d-C 結合角をパラメータとして R 因子の変化を求めた。その結果、最も R 因子を小さくできる C-C 結合距離は $1.30 \pm 0.10 \text{ \AA}$ となった。構造モデル上、C-C 結合は二重結合であるはずで、PED の最適値は理論的な二重結合の長さと同様と一致した。また、R 因子は C-C_d 結合距離に関して $1.30\text{-}1.60 \text{ \AA}$ 間、C-C_d-C 結合角に関して $85\text{-}115^\circ$ の間はほとんど変化なかった。よって、これらの構造パラメータについては本条件での PED パターンの感度は小さいと考えられ、ここでは詳細な議論は行なわない。

3-2. ピロールの吸着構造

Fig. 5 にピロールを飽和吸着させた場合の C 1s (運動エネルギー ~ 115eV) 及び N 1s (運動エネルギー ~ 131eV) の光電子スペクトルを示す。N 1s は単一成分の Voigt 関数でフィットでき、表面上のピロールが単一種の環境にあることが分かる。一方 C 1s はおよそ 0.8eV 離れたほぼ等強度の 2 つの Voigt 関数でフィットでき、提案されているモデルから考えて、単純に分子内の 4 つの炭素のうち窒素と直接結合した炭素と、そうでない炭素に帰属できると考えられる。実験による C 1s の各成分及び N 1s の PED パターンを Fig. 6a-c に示す。図のように N 1s PED パターンは、明瞭な C_{2v} 対称のパターンが得られ、その異方性も ~ 25% と高い値であったのに対し、C 1s PED パターンは両成分共に 10% 以下の異方性しか持たないことが分かった。この結果は、Fig. 2 のモデルにおいて、窒素原子が基板に固定されているのに対し、炭素原子は N-Si 結合を軸に回転していることに由来すると考えられる。この回転のため、

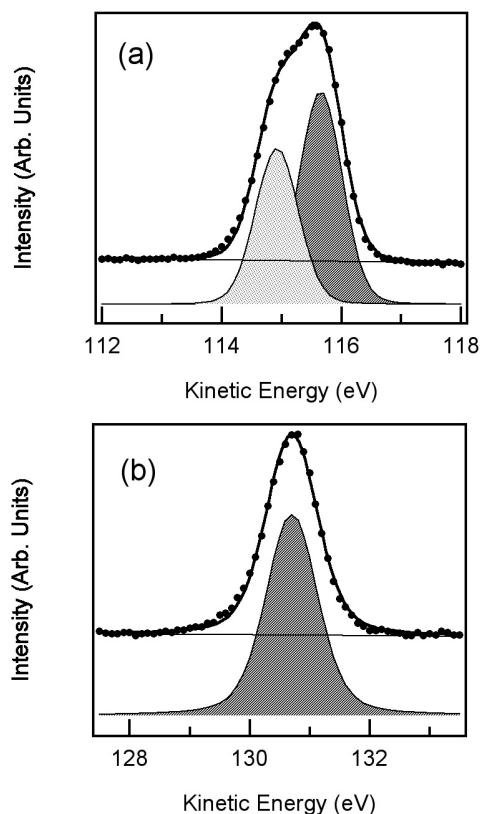


Figure 5
Typical (a) C 1s and (b) N 1s photoelectron spectra of the pyrrole adsorbed Si(001)(2×1) surface taken at detection angle of surface normal with their curve fittings.

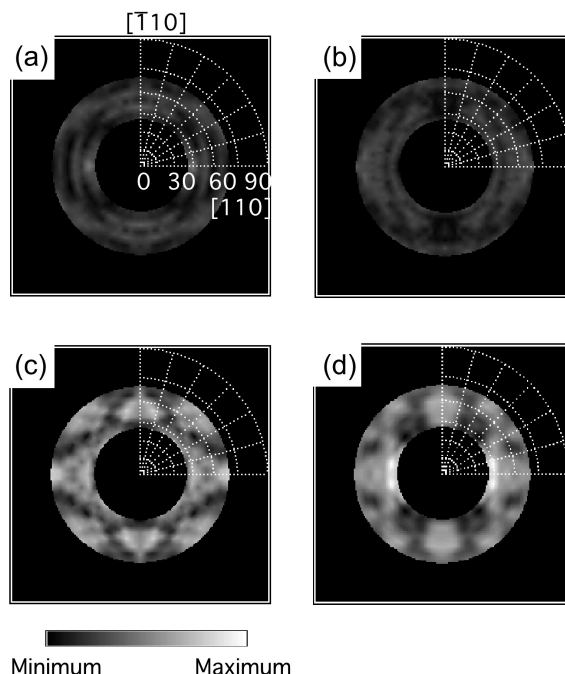


Figure 6
Stereographic plots of experimental (a-c) and simulated (d) PED patterns for the pyrrole adsorbed Si(001)(2×1) surface. The patterns (a) and (b) correspond to high and low kinetic energy components of the C 1s spectrum in Fig. 5(a), respectively. The patterns (c) and (d) correspond to the experimental and simulated one for N 1s, respectively. The C 1s and N 1s patterns were taken at the photon energies of 400 and 515 eV, respectively.

C 1s における 2 種類の成分のいずれも非常に小さい異方性しか持たない。

この分子の回転を考慮した PED パターンの計算は、回転のスナップショットの平均値で求めることができると考えられるが、その計算は膨大と成る。そこで、ここでは炭素による回折効果が分子の回転によってほぼ一様になると近似し、窒素原子のみがダイマーの片側に吸着しているモデルを仮定してシミュレーションを行った。この結果を Fig. 6d に示す。荒い近似のためこの R 因子の値はまだ大きい、それでもパターンの特徴は再現されており、Si ダイマーに対する N 原子の位置はおよそ理論計算のそれと一致している。

以上のように PED の結果はこれまでに提案されている構造モデルを支持する結果となった。この構造は、吸着後もピロール分子の基本骨格、及び芳香族性が保たれており、基板上に吸着したピロールをうまく反応させることが出来れば、強力に基板に固着されたポリピロールの形成が可能となるかもしれない。また、Si-N 結合は Si-C 結合よりも熱的に安定であり、他の有用な分子を基板に固着させるための接着剤としての期待も高い。

4. まとめ

本研究では PED を用いて Si(001)(2×1) 表面上にベンゼン及びピロールが吸着した際の構造について調べた。その結果、ベンゼンでは TiB や TwB またはその混合モデルよりも SB モデルのシミュレーションパターンが実験による PED パターンと最も良く一致した。ピロールでは N 1s に比べて、C 1s の PED パターンの異方性が非常に小さいことが分かった。これは、N-H 結合が解離しシリコンダイマーに吸着したモデルにおいて、Si-N 結合を軸に吸着分子が回転していることに起因すると考えられる。光電子スペクトルの結果や窒素と下地のみを仮定したシミュレーションの結果からもこのモデルが支持される。

5. おわりに

本研究は河野省三教授、虻川匡司助教授、後藤忠彦氏、宗像学氏、高野亨氏、池嶋祐介氏（以上、東北大多元研）、S.M. Widstrand 氏、L. Johansson 博士（以上、Karlstad 大、Sweden）、福田安生教授（静岡大電子研）による共同研究である。

引用文献

- [1] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono, *Surf. Sci.* **504**, 19 (2002).
- [2] M. Shimomura, M. Munakata, K. Honma, S. M. Widstrand, L. Johansson, T. Abukawa, and S. Kono, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 499 (2003).
- [3] Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **95**, 6870 (1991).
- [4] S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widra, H. Dröge,

- H. -P. Steinrück, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **108**, 5554 (1998).
- [5] U. Birkenheuer, and U. Gutdeutsch, and N. Rösch, *Surf. Sci.* **409**, 213 (1998).
- [6] M. J. Kong, A. V. Teplyakov, J. G. Lyubovitski, and S. F. Bent, *Surf. Sci.* **411**, 286 (1998).
- [7] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, *Phys. Rev. B* **57**, R4269 (1998).
- [8] R. A. Wolkow, G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, *Surf. Sci.* **416**, L1107 (1998).
- [9] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, R. A. Wolkow, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 305 (1998).
- [10] G. P. Lopinski, T. M. Fortier, D. J. Moffatt and R. A. Wolkow, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1037 (1998).
- [11] P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, and F. Toigo, *Phys. Rev. B* **62**, 1596 (2000).
- [12] W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. B* **63**, 085314 (2001).
- [13] K. Seino, W. G. Schmidt, J. Furthmüller and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **66**, 235323 (2002).
- [14] M. H. Qiao, Y. Cao, J. F. Deng, and G. Q. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **325**, 508 (2000).
- [15] X. Cao, S. K. Coulter, M. D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3759 (2001).
- [16] H. Luo and M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 219 (2001).
- [17] Y. Chen, F.J. Gracia de Abajo, A. Chassé, R.X. Ynzunza, A.P. Kaduwela, M.A. Van Hove and C.S. Fadley, *Phys. Rev. B* **58**, 13121 (1998).
- [18] M. Shimomura, T. Abukawa, M. Higa, M. Nakamura, S. M. Shivaprasad, H. W. Yeom, S. Suzuki, S. Sato, J. Tani, and S. Kono, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 953 (1998).

(2003 年 9 月 19 日原稿受付)

著者紹介

下村 勝 Masaru SHIMOMURA



静岡大学電子工学研究所 助手

〒432-8011 浜松市城北 3-5-1

TEL: 053-478-1347

FAX: 053-478-1651

e-mail: romshimo@rie.shizuoka.ac.jp

略歴：1997 年静岡大学電子科学研究科博士課程修了、1997 年東北大学科学計測研究所（現 多元物質科学研究所）助手、2002 年静岡大学電子工学研究所。工学博士。

最近の研究：原子、分子吸着半導体表面の研究。

趣味：ゴルフ。楽器演奏。茶道。

エステル化合物で見られる内殻遷移特有のサイト選択的結合切断

和田真一、隅井良平、木崎寛之、松本吉弘、関谷徹司、田中健一郎
広島大学理学研究科物理科学専攻

Site-Selective Bond Breaking of Core-Electron Excitation Measured in Ester Compounds on Surface

Shin-ichi WADA, Ryohei SUMII, Hiroyuki KIZAKI,
Yoshihiro MATSUMOTO, Tetsuji SEKITANI, Kenichiro TANAKA

Department of Physical Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

1. はじめに

軟X線領域の放射光を用いた研究は、内殻電子遷移の特徴を利用してこれまで数多くなされている。なかでも軟X線吸収分光 (XAS, NEXAFS) や光電子分光 (XPS)、オージェ電子分光 (AES) 等といったエネルギードメインでの分光法は、分析手法としてはもはやスタンダードなものとして定着した。一方で分子分光をベースとした内殻励起分子の解離や脱離反応も気相や表面吸着分子、凝縮分子、高分子等で幅広く研究されているが、その内殻遷移の特異性がその後の反応ダイナミクスにどのように反映しているかはいまだ未整理のままであるように思われる。

そもそも内殻電子励起は、内殻電子自身が分子内で非常に局在していることから、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、その束縛エネルギーは化学結合環境を含めた原子種固有のものである。このため内殻励起によって分子内の特定の原子を選択的に励起することができる。この内殻励起は高エネルギーでの遷移過程であるため、非常に早い時間領域 ($< 10^{-14}$ s) での失活過程が起こる。特に第2周期に代表される軽元素では無輻射失活である Auger 崩壊 (2電子遷移) が励起原子近傍で支配的に起こり、多くの場合2正孔状態を生成する。この Auger 終状態自身もまた不安定であり、2正孔間のクーロン反発が引き金となるイオン性解離もしくは脱離の分解過程へと続く。この内殻励起に起因したイオン性解離は、初期共鳴励起の情報—すなわちどの原子からどの反結合性軌道へ励起したか—とこととその局所性—を保持し得ることを示しており、内殻共鳴励起を利用したサイト選択的な化学結合切断の可能性を示唆している。これは化学反応の制御、分子内の特定の化学結合を光で自在に切断する「分子メス」を目指した観点からも、非常に興味深い現象であると言える。

これまで我々はこの内殻電子遷移の局所性、励起サイト選択性に着目して、種々の表面分子系で内殻励起イオン脱離反応の研究を進めてきた。特にポリメチルメタクリレート ($[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3]_n-$, PMMA) 高分子薄膜では、内殻電子を選択的に特定の反結合性軌道へ共鳴励起すると、側鎖官能基でのイオン脱離は大きく促進することが分かり [1]、我々は PMMA を顕著なサイト選択的イオン脱離反応を示すプロトタイプとしてこれまで一連の研究を進め

てきた [2-6]。また、この結果をふまえて PMMA の側鎖と同じエステル基を末端官能基にもつ自己組織化単分子膜 (SAM) を作成し、その内殻励起イオン脱離反応における励起状態依存性を調べた [7,8]。本稿では最近の結果及び考察をふまえて紹介したい。

2. 実験手法

実験は PF BL-7A に飛行時間型イオン質量分析器 (TOF-MS) を装備した真空チャンバーを搬入して行った。実験装置の概略図を Fig. 1 に示しているが、一般的な TOF 計測システムを採用している [9]。全電子収量 (TEY) スペクトルは放射光照射中の試料電流を測定することによって得ており、ここでは吸収スペクトルと等価であるとして扱っている。全イオン収量 (TIY) スペクトル及び各脱

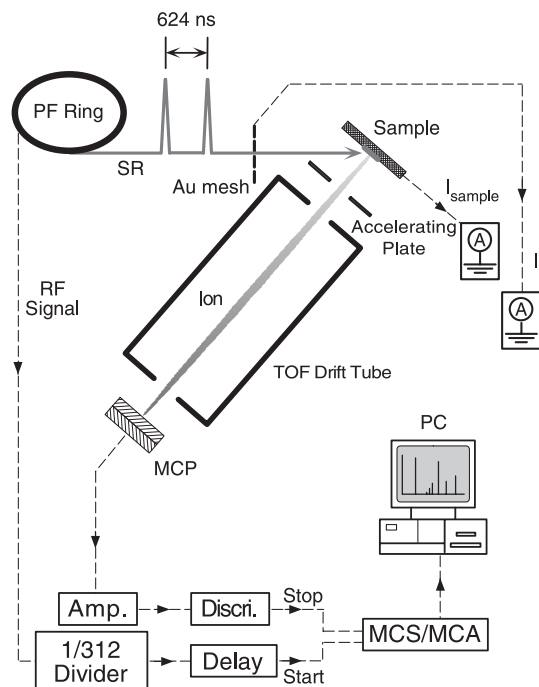


Figure 1
Schematic drawing of experimental setup for detection of total electrons and desorbing ions, which mainly consists of pulsed SR light (624 ns interval), time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS), and data acquisition system. Incidence angle of SR is 25° from a sample surface. A: ammeter, Amp.: fast-preamplifier, Discr.: discriminator, MCS/MCA: multi channel scaler and multi channel analyzer.

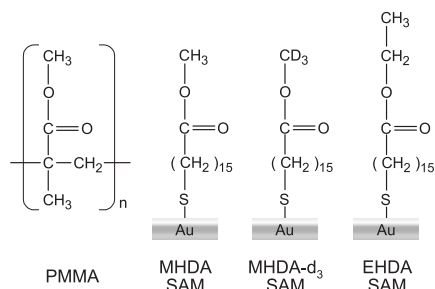


Figure 2
Schematic molecular structures of ester compounds used in this experiment.

離イオンについての部分イオン収量 (PIY) スペクトルは、TOF-MS 検出器を用いて脱離イオンを検出することによって得ているが、TIY の場合はイオンを質量選別することなく検出し、PIY スペクトルは種々の励起エネルギーで質量選別した TOF スペクトルから得た。この TOF スペクトルを得るためには、光もしくはそれに同期した信号をトリガーにとる必要があるとともに、光照射 (イオンの脱離) から検出まで数百から数千 ns のインターバルを必要とする。そのため、TOF 測定実験ではシングルパンチ運転によるパルス放射光を利用しており、RF シグナルの 1/312 分周信号 (624 ns 間隔) をトリガーとして測定している。

試料としては PMMA 高分子薄膜 (~500Å) と、メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜 ($\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$, MHDAs SAM)、その重水素置換体 ($\text{CD}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$, MHDAs- d_3 SAM)、エチルエステル修飾 SAM ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{15}\text{S}/\text{Au}$, EHDA SAM) を用いた。SAM の作成は、各チオールのエタノール溶液に Au(111) 表面を浸すことによる湿式法で行った。Fig. 2 に今回用いた試料の分子構造を示す。図では簡略した形で構造を示しているが、PMMA 薄膜の場合は立体配位がランダムなアタクティックポリマーをスピコートすることで作成しており、薄膜中ではランダムな分子配向をしている。一方、SAM ではメチレン鎖が 40° 程傾き、最上表面で配向して単分子膜が形成されている。これらのことは NEXAFS の偏光依存性から容易に確認することができる。

3. 結果と考察

3-1. 炭素内殻励起で見られる選択的イオン脱離

Fig. 3 に (a) PMMA 薄膜、(b) MHDAs SAM、(c) EHDA SAM の炭素 1s 領域で測定された TEY スペクトル及び TIY スペクトルと、TIY を TEY で割ることによって得られるイオン脱離効率 (IDE) スペクトルを示す。TEY での各遷移は図中に示すように帰属されており、PMMA では主に側鎖官能基によるピークで、SAM では末端官能基によるピークに加えて Rydberg 遷移や 293 eV 周辺でのブロードな σ^* 共鳴といったメチレン長鎖に由来する構造 [10] で構成されていることが分かる。一方 TIY スペクトルは TEY と異なり、約 289 eV に鋭いピークを示すのが大きな特徴である。PMMA のこのピークは、吸収スペクトルでははっきりとしない側鎖メトキシ部での反結合性軌道である σ^*

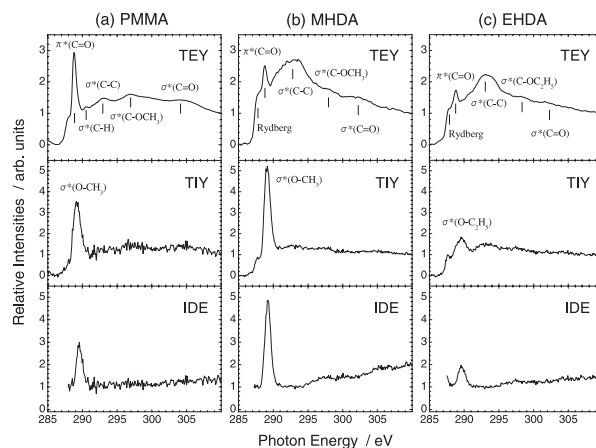


Figure 3
Total electron yield (TEY), total ion yield (TIY) and ion desorption efficiency (IDE) spectra of (a) PMMA thin film, (b) MHDAs SAM and (c) EHDA SAM in C K-edge region. Assignments are indicated in each spectrum. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface.

(O-CH₃) への遷移 ($\sigma^*(\text{O-CH}_3) \leftarrow \text{Cl}_1\text{s}(\text{OCH}_3)$) に対応することが分かっており、この遷移でイオン脱離が効率よく起きていることが分かる。この炭素領域での特徴的なピークは SAM でも顕著に現れており、同じ σ^* 共鳴遷移と帰属することができる。これは後の TOF 測定の結果からも検証することができる。

各試料で比較してみると、MHDAs SAM の脱離効率は PMMA に比べておよそ 2 倍増大していることが分かる。無配向な PMMA 薄膜に比べて膜最表面にメチルエステル基を配向させている MHDAs SAM では、その効率が大きくなっていることを示している。一方 EHDA SAM は MHDAs に比べおよそ 1/4 に効率は減少している。これは末端官能基がメチルエステルからエチルエステルに変わったことで脱離するイオン種が重くなり (後の TOF 測定参照)、そのため脱離途中で再中性化反応が起こりやすくなったためと考えられる。なお、どの試料も高エネルギーになるにつれて IDE が増加するのは、多正孔状態を経由することによってイオン脱離が促進されているためと考えられる。

この脱離イオン種を調べるために TOF 測定を行い、各種脱離イオン収量の励起エネルギー依存性 (PIY スペクトル) を得た。各試料で得られた代表的なイオン種の PIY スペクトルを Fig. 4 に示す。PMMA、MHDAs SAM 共に O-CH₃ 間の反結合性軌道である $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ への共鳴励起 (289.4 eV) で CH_n^+ ($n=1-3$) イオンが特異的に脱離していることが分かる。一方 PMMA での OCH_3^+ や MHDAs SAM の C_2H_3^+ や C_2H_5^+ (または OCH^+) といった、励起先と直接関わりのない部位から脱離したイオンの形状はほぼ TEY スペクトルと一致しており、吸収量に比例した脱離しか起こっていない。このような脱離イオン種の実験的選択性は、反結合性軌道に内殻電子を供与することでその結合性が弱められイオン性解離を促進するという、内殻共鳴励起による選択的結合切断の特徴を如実に示している。また、脱離量が多い H^+ イオンでもこの $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移で収量の増大

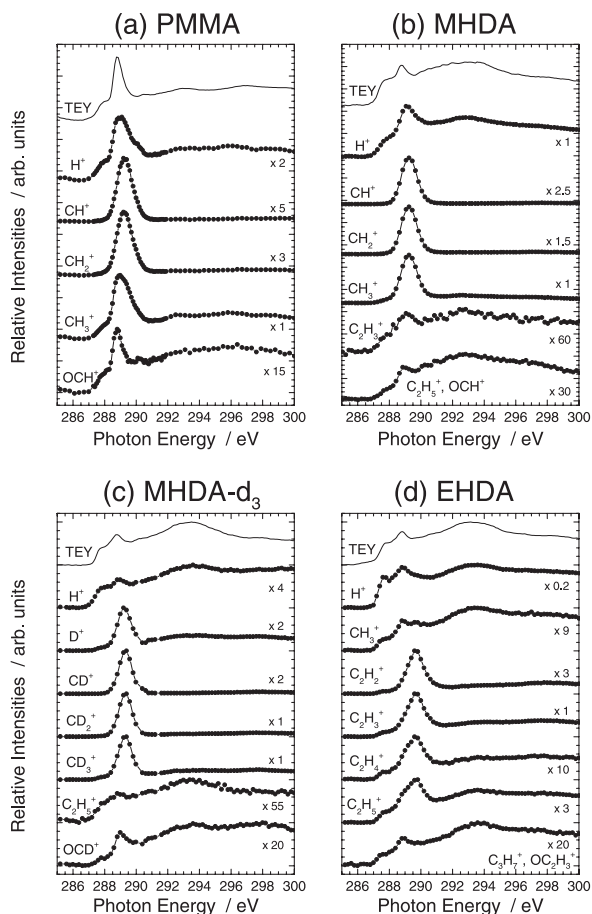


Figure 4 Typical PIY spectra of (a) PMMA thin film, (b) MHDA SAM, (c) MHDA-d₃ SAM and (d) EHDA SAM in C K-edge region. The TEY spectra are also shown at tops. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides.

があることが、TEY スペクトルに比べて高エネルギー側にシフトした H⁺ PIY スペクトルのピークとして見ることができる。Fig. 4(c) に示す末端メトキシ基の重水素置換体 (MHDA-d₃ SAM) での結果から明らかなように、メトキシ基由来の D⁺ イオンは CD_n⁺ イオン同様 σ*(O-CD₃) 励起で効率よく脱離しているのに対して、メチレン鎖から生じる H⁺ イオンの脱離は TEY スペクトルと同様の振る舞いを示す。これは、メトキシ基の炭素からその隣の O-C 間反結合性軌道への共鳴励起が内殻励起ゆえに非常に局所的に起こっており、その後の Auger 崩壊、イオン性解離・脱離を経ても、励起サイト及びその局所性といった初期メモリーが保持されたまま反応が進んでいることを示している。内殻共鳴遷移の特異性が反応ダイナミクスにストレートに反映した端的な例といえる。

選択的な脱離を示す一連の CH_n⁺ イオンを見た場合に、PMMA、MHDA SAM 及び重水素体いずれの場合も n が小さくなるほど、即ち水素原子が剥離したもののほど σ*(O-CH₃) の選択性が高くなっていることが分かる。次節で詳しく考察するが、内殻励起後に誘起されるイオン脱離には内殻励起反応過程に直接的に由来している直接過程（この場合 σ*(O-CH₃) 共鳴励起の大部分）とそうでない間接過程

の 2 種類に分類することができ、選択性の善し悪しはこの 2 成分の比率で言い表すことができる。この σ*(O-CH₃) ← C1s(OCH₃) 励起では励起もとの炭素原子を含んだイオンが選択的に脱離しており、このような局所性が保たれている反応では脱離するイオン側に高エネルギーが保持されるため、フラグメンテーションが起こりやすくなると考えられる。一方間接過程で水素の剥離を伴ったイオン脱離を引き起こすには更なるエネルギーを要するため、n が小さいほどその確率は下がる。これらが要因となって、n が小さい CH_n⁺ イオンほど選択性が高く現れていると考えられる。EHDA (Fig. 4(d)) でも同様に一連の C₂H_m⁺ (m=2-5) イオンが σ*(O-C₂H₅) ← C1s(OC₂H₅) 共鳴励起で選択的に脱離しているが、やはり m が小さいものほど選択性は高くなっている。本稿では詳述しないが、酸素領域で選択的に CH_n⁺ イオンを脱離させる σ*(O-CH₃) ← O1s(OCH₃) 共鳴励起の場合ではそのような傾向を示さず、上記とは逆の解釈をあてはめることができ非常に興味深い現象である。

3-2. 選択的イオン脱離過程の定量的評価

これまで述べてきた内殻共鳴励起の特徴であるサイト選択性は、しかしながら必ずしもイオン脱離反応に反映されるとは限らない。この主な要因として 2 つ挙げることができる。軟 X 線の照射によって生成された内殻励起状態は、直ちに崩壊して Auger 終状態に至るが、この Auger 状態も高励起状態（通常の共鳴励起では 1 価イオンの励起状態）であるため、エネルギーの緩和が容易に起こると予想される。この統計的なエネルギーの再分配によって引き起こされたイオン性の解離過程では、どの脱離イオンも励起状態の性質に左右されることなく単に吸収強度に比例した収量をもつことになる。2 つ目の要因として、いわゆる X 線誘起電子刺激脱離 (XESD) が挙げられる [6,11]。例えば凝縮試料に軟 X 線を照射すると電子が放出されるが、それは表面分子においてのみ起こる現象ではなく、当然その深部でも吸収が起こり Auger 電子や 2 次電子は放出される。そういったバルク中で生成した高エネルギー電子は他の分子に衝突し、化学結合の切断を引き起こすことができる。特に最表面で生成した解離イオンは容易にイオンのままで脱離することになる。こういった緩和過程や XESD 過程は内殻共鳴励起による原子や結合の選択性といった初期メモリーを消失させるとともに、ランダムな解離過程を引き起こすことになり、結果としてイオンスペクトルは吸収 (TEY) スペクトルを単に模倣したものになる。この間接過程によるイオン脱離は実際には非常に優勢な過程で、直接過程によるイオン量を遙かに凌駕することがあり [12]、内殻励起特有の直接的イオン脱離現象に関する情報を曖昧にしてしまう。しかしながら顕著な選択性を示すイオン脱離反応でこれまでそういった議論はあまりなされておらず、この間接過程の寄与を踏まえた定量的な議論が、表面分子系では顕著に見られる内殻励起特有のサイト選択性を考察していく上で今後必要である。スペクトルに見られる直接過程と間接過程の成分比には、脱離過程まで含めての内殻遷移の

局所性や分子内及び分子間の環境など様々な要因が複雑に寄与していると考えられるが、ここでは上記炭素領域でのPIY測定 (Fig. 4) の結果をもとに考察する。

間接過程を経て脱離するイオンは、先に述べたように吸収強度に比例すると考えると、そのスペクトルはTEYと同一と見なすことができる。一方直接過程によるサイト選択的成分は、例えば Fig. 4 のCH⁺ またはCD⁺ イオンで見られるような特定の共鳴遷移でのみピークをもつと考えられる。従って測定された各脱離イオンのPIYスペクトルをTEYスペクトルとCH⁺ (CD⁺) イオンのPIYスペクトルとの合成で再現することにより、そのイオン脱離をもたらす直接過程と間接過程を評価することができる。その際、間接過程をもたらすσ*共鳴遷移成分はピークフィッティングから評価している。Fig. 5(a)にMHDA SAMの炭素領域でのTEYスペクトルのフィッティング例を示す。斜線成分がサイト選択性を示すσ*遷移成分になる。

Fig. 5(b)と(c)にPMMAとMHDA SAMで測定したCH₃⁺のPIYスペクトルでの解析例を示す。○でプロットしたものがPIYスペクトルで、実線がそのPIYスペクトルを再現するようにTEYとCH⁺のPIYとの合成で再現したスペクトルである。Fig. 5(b)のPMMAでは、○プロットと実線が非常に良い一致を示しており、この手法の有効性が分かる。実線のスペクトルの再現に用いたCH⁺のPIY成分は灰色のスペクトルで、灰色で塗りつぶした部分がσ*(O-CH₃)成分に相当している。TEY成分は点線で示し

ており、斜線で塗りつぶした部分がそのうちのσ*(O-CH₃)成分になる。従ってσ*(O-CH₃)遷移における直接的なサイト選択的イオン脱離は灰色部分に相当し、間接的に生成されたイオン脱離は斜線部分に相当することになる。このPMMAのCH₃⁺イオン脱離の場合ではσ*(O-CH₃)遷移での直接過程は65%で、間接過程の寄与は35%と見積もれる。また○プロットと実線との良い一致から、直接イオン化も含めた他の全ての遷移では、間接過程を経てイオン脱離が引き起こされていると考えられる。一方MHDA SAM (Fig. 5(c))では同様にしてσ*(O-CH₃)遷移での直接過程が90-95%、間接過程が5-10%と求まり、数字の上からもSAMでは選択性が大きく向上していることが分かる。ここでSAMの場合、高エネルギー側では合成スペクトル(実線)がPIY(○)とずれてきている。これはイオン化しきい値(~290eV)を超えるほど光電子の運動エネルギーが高まることや、shake-upやshake-off過程といった多電子遷移が起こることにより、イオン性解離が引き起こされやすくなるためと考えられる。Fig. 3のIDEスペクトルが高エネルギーになるにつれて上昇することに対応している。他の脱離イオンやSAMでも同様に評価できるが、代表してFig. 5(d)にMHDA-d₃ SAMでのD⁺イオン脱離を示す。この図の場合では間接成分を過大評価して再現しているが、それでもσ*(O-CD₃)遷移での直接成分は約90%と求まり、MHDA SAMでのCH₃⁺と同程度の選択性を有していることを意味している。解離ダイナミクスを検討する上で非常

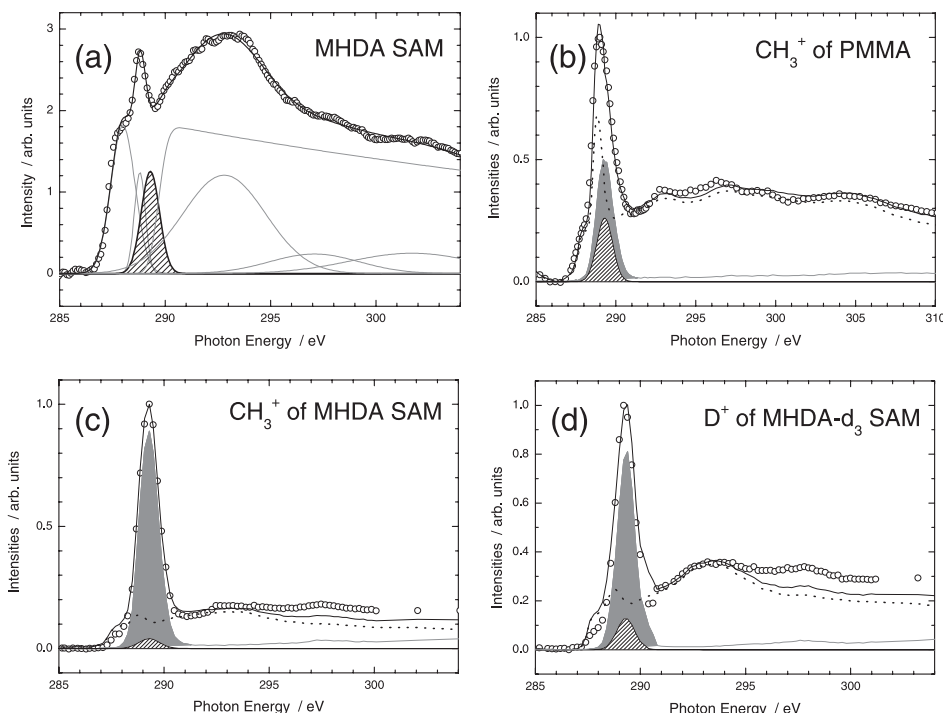


Figure 5
 (a) An example of peak-fitting analysis for TEY spectrum of MHDA SAM in C K-edge region. Slash-marked peak corresponds to the component of σ*(O-CH₃) excitation. (b) - (d) Typical examples of quantitative estimation for PIY spectra (○) of (b) CH₃⁺ of PMMA, (c) CH₃⁺ of MHDA SAM and (d) D⁺ of MHDA-d₃ SAM. Shaded peaks are intensity-modified PIY spectra of each CH⁺ (CD⁺ for (d)), which correspond to the components from direct dissociation processes at σ*(O-CH₃) (σ*(O-CD₃ for (d)) excitations. Dotted lines are modified TEY spectra for each sample and slash-marked peaks are σ*(O-CH₃/O-CD₃) components of the TEY spectra, which correspond to the components from indirect dissociation. Solid lines are reproduced PIY spectra by composition of the modified PIY and TEY spectra.

に興味深い結果である。

このようにサイト選択的な直接解離過程と非選択的な間接解離過程の2つの解離プロセスの分岐比を評価することができたが、ここで重要なことはSAMの場合は単分子膜であることから、その間接解離過程は主にエネルギー再分配による非局在化によっているであろうということである。特に今着目した $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 共鳴遷移はSAMの最上表面に位置する末端官能基で局所的に起こっているため、 CH_3^+ や D^+ イオン脱離に見られるわずかな間接過程成分はほぼこの統計的緩和過程によっており、この分子系自身もつ本質的な性質であると考えられることができる。

3-3. 酸素内殻励起で見られる選択的イオン脱離

酸素領域でも内殻共鳴励起特有のサイト選択的イオン脱離が観測されている。Fig. 6には(a) PMMAと(b) MHDA SAMの代表的なスペクトルを示している。最上段のスペクトルが両試料でのTEYスペクトルで、酸素領域では当然のことながら非常に似通ったスペクトル構造を示している。中段が CH_3^+ イオンの、下段が OCH^+ のPIYスペクトルである。スペクトルから明らかなように、ピークAで CH_3^+ が選択的に脱離しており、ピークBでは OCH^+ の脱離が増大している。ピークAはエーテル結合部位の酸素1sからメトキシ基の反結合性軌道への遷移($\sigma^*(\text{O-CH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$)と帰属でき、この共鳴遷移によってメチル基のイオン性解離が促進されている。また、ピークBで

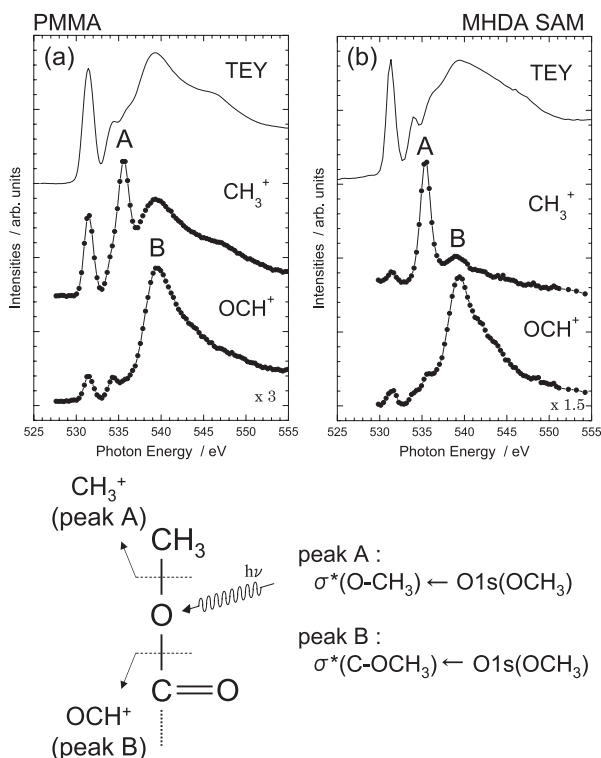


Figure 6 TEY spectra and representative PIY spectra of CH_3^+ and OCH^+ for (a) PMMA thin film and (b) MHDA SAM in O K-edge region. Spectra were measured at the SR incidence angle of 25° from the surface. Intensities of spectra are multiplied approximately by numeral values given in right sides. (Lower part) Schematic drawing of site-selective bond breaking in methyl-ester group induced by resonant core excitations.

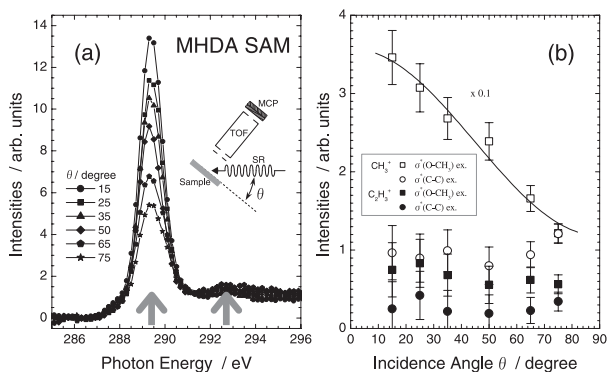
は $\sigma^*(\text{C-OCH}_3) \leftarrow \text{O}1s(\text{OCH}_3)$ 遷移が起こることでメトキシ基のイオン性解離を引き起こしており、エネルギーの安定性からそのフラグメントイオンとして OCH^+ が検出されている。このようにわずかに数eVのエネルギー差しかもたない2つの共鳴遷移でサイト選択的な脱離現象が酸素領域では観測されている。又、炭素領域と同様にMHDA SAMではPMMAに比べ選択性が向上していることが、特に CH_3^+ イオンの比較から分かる。

3-4. PIY スペクトルにおける偏光依存性

SAM構成チオール分子はメチレン鎖間の分子間力を介して基板上にほぼ立った状態で吸着しており、そのため、末端官能基は高密度・高配向で最上表面に並んでいることになる。したがってSAMの内殻共鳴遷移は偏光依存性を有し、TEYスペクトルは顕著な偏光角度(入射光角度)依存性を示す。ここではその後の反応ダイナミクスを経たイオン脱離現象でも偏光依存性が保持されるのかどうか、またどのような情報がそこから得られるのかを調べる目的で、MHDA SAMの内殻励起イオン脱離反応における偏光依存性を調べた[7,8]。

実験は原研・関口哲弘博士との共同研究として、同氏が開発した偏光角依存測定用TOF装置[13,14]を備えた実験チャンバーを用いてBL-11Aで行った。Fig. 7(a)にMHDA SAMでの炭素領域における CH_3^+ イオンの入射角依存性を示す。入射角度は図中の差込絵のように試料表面からの角度 θ で表しており、この角度は表面垂直からの偏光ベクトルの角度に一致する。 15° から 75° まで測定を行った結果、図のように $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移では大きな角度依存性を示すのに対して他の遷移やイオン化では依存性をあまり示していない様子が分かる。これらPIYスペクトルにおいて、矢印で示した2カ所の遷移に対してピークフィッティングで抽出した CH_3^+ イオンの収量、 $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 成分(\square)と $\sigma^*(\text{C-C})$ 成分(\circ)のプロットをFig. 7(b)に示す。選択的な脱離を示した $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移では角度依存性を示すのに対し、非選択的な脱離、すなわち内殻励起後の間接的な過程によって脱離を起こす $\sigma^*(\text{C-C})$ 遷移では角度依存性を示していない。サイト選択性を全く示さなかったメチレン鎖由来の C_2H_3^+ イオンにおいても、同様に $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 成分(\blacksquare)と $\sigma^*(\text{C-C})$ 成分(\bullet)をFig. 7(b)に示している。この場合は $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移においても偏光依存性を示さないことが分かる。即ち3-2節で前提としたイオン性解離における2つの間接過程、エネルギー緩和とXESD過程が、サイト選択的な内殻共鳴遷移のメモリーを失わさせ、ランダムな解離・脱離を引き起こしていることを裏付けている。

Fig. 4(b)でサイト選択的なイオン脱離を示した CH_n^+ イオン($n=1-3$)の $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移成分はいずれも偏光依存性を示す。また、酸素領域でも同様にサイト選択性を示す特定のイオンの特定の共鳴遷移成分だけが角度依存性を示す。ここではFig. 7(b)に示した CH_3^+ の $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移成分の偏光依存性について考察する。放射光が斜入射、すなわち電場ベクトルが表面垂直方向に近いほど $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$



$$I = A \left[P \left(\cos^2 \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \alpha \right) + (1-P) \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \right]$$

Figure 7

(a) PIY spectra of CH_3^+ in carbon core-excitation of MHDA SAM at the different incidence angles of SR from the surface. (b) Incidence angle dependences of integrated PIY intensities of CH_3^+ and C_2H_3^+ ions for the net $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ and $\sigma^*(\text{C-C})$ excitations of MHDA. Intensities of CH_3^+ ion are multiplied by 0.1. Inserted curve indicates the fitting result by the formula [15] at the angle α of 35° . A: normalization factor, P: degree of linear polarization (0.9 in this experiment), θ : angle of electric field vector (incidence angle), α : angle of transition dipole moment from the surface normal.

遷移で CH_3^+ イオンの脱離が増大していることから、この $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移での双極子モーメント方向は表面垂直方向に近いことが分かる。ここで脱離する際の CH_3^+ イオンの再中性化は、配向した最上表面では入射角度に依存しないと考えると、単分子吸着系での内殻吸収スペクトルで通常適用されている、入射角と遷移双極子モーメントの配向角との関係式 (Fig. 7 参照) [15] をイオン収量に適用することができ、遷移モーメントが表面垂直からなす角 α が $35 \pm 5^\circ$ の時、図の曲線のように実験結果をよく再現した。MHDA SAM の場合、赤外分光によりメチレン長鎖の傾斜角は垂直方向から 38° 、 O-CH_3 結合の場合は約 14° と報告されている [16]。ここで見積もられた遷移モーメントは、近似的にはメトキシ部炭素 1s 軌道から見た $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 軌道の電子分布であり、この σ^* 軌道の性質ゆえに遷移モーメントは結合軸よりもより傾いた方向にあると考えられる。入射角を変えた TEY スペクトルのピークフィッティング解析からも当然遷移モーメントの配向角度を見積もることはできる。しかしながらここで取り上げた $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移は TEY スペクトル中ではクリアなピークとして現れていないため、このような手法ではフィッティングの仕方によってはかなりの曖昧さを出してしまうことになり、注意が必要である。様々なダイナミクスを経た後のイオン収量からでも、サイト選択性を示す成分であれば内殻共鳴遷移に関する明快な情報を引き出すことが可能と考えられる。

このように個々の脱離イオン収量の偏光依存性を調べることで、イオン脱離のダイナミクスに関する情報を得ることができるとともに、サイト選択的脱離を示す共鳴遷移の情報も得ることができ、非常に有用な測定手法であると考えられる。そこで我々が通常用いている TOF 測定装置でも様々な入射光角度で測定ができるよう現在装置の改良を行い、調整・評価を進めている。ここでは現段階で得られ

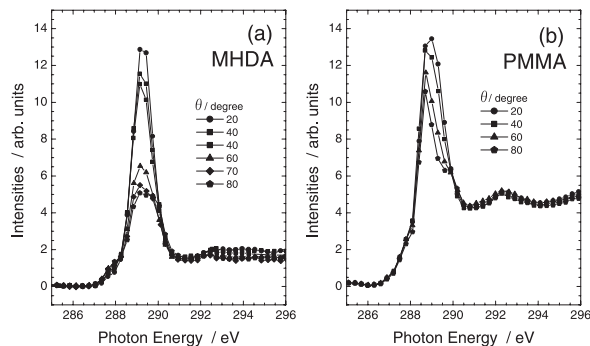


Figure 8

Typical examples of incidence angle dependences of PIY spectra of CH_3^+ measured for (a) MHDA SAM and (b) PMMA by using correction electrodes equipped on both sides of samples and the usual TOF-MS.

ている結果をもとに簡単に記す。

放射光の入射角度を変えるには試料を回転させることで行うが、通常 TOF 装置は実験チャンバーに取り付けているため、試料を回転させることで TOF 装置が試料表面垂直からずれるほど極端にイオン信号は減少してしまい、イオン検出による広い入射角変化の測定は困難であった。そこで我々は試料の左右両側に補正電極板を設け、脱離イオンの飛行を変化させることで TOF 検出器へイオンが取り込まれやすいようにし、既存の実験チャンバーでも脱離イオンの入射角依存性を調べられるようにしている。ただこの手法でも可変角度範囲に限りがあるため、放射光から試料を見て 30° と 65° の 2 つの位置に同一の TOF 装置を配置し、広角度の入射角測定を可能にしている。現在、各角度での補正電場及び TOF 電場の最適条件出しを終了し、角度依存 TOF 測定を SAM や PMMA において進めている。一例として Fig. 8 に炭素領域で測定した (a) MHDA SAM 及び (b) PMMA での CH_3^+ イオンの PIY スペクトルを示す。Fig. 8(a) の MHDA SAM は Fig. 7(a) の結果と同様の角度依存性を示しており、本システムのような通常用いられるイオン TOF システムに簡易な変更を加えることで、脱離イオンの偏光依存性を調べられることが確認できる。Fig. 8(b) には PMMA の PIY スペクトルを示している。上述したように本実験で用いた PMMA 薄膜はアタクティックポリマーをスピコートすることで作成しているため、薄膜中で側鎖官能基はランダムに配向していることになる。しかしながらスペクトルから明らかのように選択性を示す $\sigma^*(\text{O-CH}_3)$ 遷移成分 (289eV のピークのうち右側成分) は入射角依存性を示しており、入射角度が浅いほど脱離強度が高くなるという MHDA SAM と同様の傾向を示していることが分かる。PMMA で無配向ながら入射角依存性を示すのは、側鎖官能基部位が表面上で比較的飛び出ているもののみが中性化や再結合をせずにイオンとしてそのまま脱離し易いという、イオン脱離現象の優位性によっていると考えられる。すなわち、選択性を示す脱離イオンはある程度表面上に飛び出た官能基部位からに限られていることになる。これは、比較的高い運動エネルギーをもったイオンの脱離ダイナミクスを調べるといった観点からも研

究を広げることができ、興味深い結果である。

4. 最後に

以上のように、内殻共鳴励起特有のサイト選択性は表面分子系のイオン脱離反応において顕著な形で見出すことができる [17]。しかしながらここで述べてきたことは初期内殻共鳴遷移と各種脱離イオンとの相関を調べただけに過ぎず、更に様々な角度から多角的に検討すべき課題がまだいくつもある。例えば我々が既に取り組んでいる研究を以下に挙げる。

①内殻励起イオン脱離反応の途中のプロセスとして非常に重要な役割を担う Auger 崩壊過程とイオンとの相関を調べる (Auger 電子-イオン・コインシデンス計測) を行うことによって、初期電子遷移・Auger 崩壊・イオン脱離と続く内殻励起イオン脱離反応の一連の過程を詳細に検討することができる。本稿で挙げた PMMA[3,4] や MHDA SAM[18] では、内殻共鳴遷移に依存した特定の Auger 崩壊 (スペクテーター型 Auger 崩壊) を経て選択的なイオン脱離が促進されていることが分かった。特定の化学結合における反結合性軌道への内殻電子の励起による結合力の低下と、その結合性軌道における 2 正孔の生成に起因したクーロン反発により、サイト選択的なイオン脱離が促進されていることが明らかになった。②また、イオンとしての脱離過程ばかりこれまで述べてきたが、脱離するのはイオンよりも遙かに中性種の方が多いと考えられている。脱離中性種検出による考察は、電荷移動を伴わない直接的な解離過程やエネルギー緩和による間接的な解離過程、脱離の際のイオンの再中性化過程など、内殻励起脱離反応の全貌を解明する上で非常に重要な知見を与えうると考えられる。我々は超短パルスレーザーを用いたイオン化法により中性種を検出する手法を用いており、例えば PMMA ではどの中性種でも選択的な脱離を起こさないという結果を得ている [19]。これは内殻励起のサイト選択性を顕現するにはイオン性解離過程が重要な役割を担っていることを示唆している。これらの実験は広島大学の放射光施設 HiSOR の BL13 において現在進めている研究である。③更にこれらの実験結果を踏まえた理論的側面からのアプローチとして、*ab initio* 計算による内殻励起スペクトルの解析や、Auger スペクトルの解析 [5] を広島大学化学専攻の高橋修助手らとの共同研究で進めている。

最後に、筆者や共同研究者の関口哲弘博士以外にも多くの研究室の学生の協力があって、本研究を遂行することができたことを感謝します。また、本研究は学振未来開拓学術研究「光科学」(JSPS-RFTF-98P-01202) の一環として行われました。

引用文献

- [1] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.* 100, 5988 (1994).
- [2] T. Sekitani, E. Ikenaga, K. Fujii, K. Mase, N. Ueno, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 101-103, 135 (1999).
- [3] E. Ikenaga, K. Isari, K. Kudara, Y. Yasui, S.A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Tanaka, K. Mase, and S. Tanaka, *J. Chem. Phys.* 114, 2751 (2001).
- [4] E. Ikenaga, K. Kudara, K. Kusaba, K. Isari, S.A. Sardar, S. Wada, K. Mase, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116, 585 (2001).
- [5] E. O. Sako, Y. Kanameda, E. Ikenaga, M. Mitani, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, S. Wada, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116, 591 (2001).
- [6] K. Tanaka, E.O. Sako, E. Ikenaga, K. Isari, S. A. Sardar, S. Wada, T. Sekitani, K. Mase, and N. Ueno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 119, 255 (2001).
- [7] S. Wada, E. O. Sako, R. Sumii, S. Waki, K. Isari, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 199, 361-365 (2003).
- [8] S. Wada, R. Sumii, K. Isari, S. Waki, E. O. Sako, T. Sekiguchi, T. Sekitani, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* 528, 242-248 (2003).
- [9] K. Tanaka, M. C. K. Tinone, H. Ikeura, T. Sekiguchi, and T. Sekitani, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 1474 (1995).
- [10] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, Ch. Woll, W. Braun, C. Hellwig, and C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* 248, 129 (1996).
- [11] D. Coulman, A. Puschmann, U. Hofer, H. -P. Steinruck, W. Wurth, P. Feulner, and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 93, 58 (1990).
- [12] R. Jaeger, J. Sohr, and T. Kendelewicz, *Surf. Sci.* 134, 547 (1983).
- [13] T. Sekiguchi, Y. Baba, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Imamura, M. Matsubayashi, and H. Shimada, *Appl. Surf. Sci.* 169-170, 287 (2001).
- [14] T. Sekiguchi, H. Ikeura-Sekiguchi, M. Imamura, M. Matsubayashi, H. Shimada, and Y. Baba, *Surf. Sci.* 482-485, 279 (2001).
- [15] J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Surface Sciences vol.25 (Springer, Berlin, 1992) p.276.
- [16] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 558 (1990).
- [17] 例えば気相孤立分子よりも表面分子系の方が内殻共鳴励起によるサイト選択性は発現しやすい。本稿ではなぜ表面でのイオン脱離においてサイト選択性が反映されやすいのかは詳述していないので、Ref.1,2,6 を参照されたい。
- [18] T. Sekitani, K. Kusaba, K. Morita, Y. Nanbu, K. Isari, E. Ikenaga, S. Wada, and K. Tanaka, *Surf. Sci.* 532-535, 267 (2003).
- [19] S. Wada, Y. Matsumoto, M. Kohno, T. Sekitani, and K. Tanaka, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* in press.

(原稿受付：2003年10月2日)

著者紹介

和田真一 Shin-ichi WADA

広島大学理学研究科 物理科学専攻 助手

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7401

FAX: 0824-24-7401

e-mail: swada@sci.hiroshima-u.ac.jp

略歴：1997年東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了、通産省産業技術融合領域研究所博士研究員を経て、1998年より広島大学理学研究科助手。博士（理学）。最近の研究：光化学、分子分光学、簡単な分子系での化学反応動力学。

趣味：ドライブ、映画鑑賞、音楽鑑賞。

田中健一郎 Kenichiro TANAKA

広島大学理学研究科 物理科学専攻 教授

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: tanaka@sci.hiroshima-u.ac.jp

略歴：1974年東京工業大学理工学研究科化学専攻博士後期課程修了、1974年ヨーク大学博士研究員、1976年分子科学研究所助手、1985年高エネルギー物理学研究所助教授、1995年広島大学理学研究科教授。理学博士。

最近の研究：表面光化学反応、光イオン化とその後続過程の研究、放射光化学。

隅井良平 Ryohei SUMII

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程後期 在学 (D3)

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: sumii@hiroshima-u.ac.jp

木崎寛之 Hiroyuki KIZAKI

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程前期 在学 (M2)

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: kizaki@hiroshima-u.ac.jp

松本吉弘 Yoshihiro MATSUMOTO

広島大学理学研究科 物理科学専攻 博士課程前期 在学 (M2)

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: omachu@hiroshima-u.ac.jp

関谷徹司 Tetsuji SEKITANI

広島大学理学研究科 物理科学専攻 助教授

〒 739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1

TEL: 0824-24-7396

FAX: 0824-24-7401

e-mail: sekitani@sci.hiroshima-u.ac.jp

略歴：1993年京都大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了、1993年高エネルギー物理学研究所助手、1995年広島大学理学研究科助手、1998年広島大学理学研究科助教授。博士（理学）。

最近の研究：表面科学、放射光科学。

研究会等の報告／予定

応用物理学会結晶工学分科会 2003 年・年末講演会 「放射光で測る・探す・作る」

◇日時：2003 年 12 月 20 日（土）13:00～17:30
◇場所：学習院創立百周年記念会館 3F 小講堂
（東京都豊島区目白 1-5-1、JR 山手線目白駅下車徒歩 3 分
TEL:03-3986-0221（代）

放射光とは、光速に近いスピードの荷電粒子（電子など）が磁石などで曲げられる時に放射される極めて強くまた極めて波長範囲の広い光（マイクロ波から X 線まで）です。日本は世界有数の「放射光大国」で、世界最大の放射光施設（SPring-8）から世界最小の施設（立命館大 AURORA）まで揃い、大きな成果を上げています。年末講演会では、これらの成果の内から身近で分かりやすいものを取り上げつつ、放射光の驚異的な威力を知って頂きたいと企画しました。

是非、お誘い合わせの上、お気軽に最先端の科学と技術を聞きにお越し下さい。

プログラム

1. はじめに（13：00～13：15）
「最先端の科学を分かりやすく」
竹田 美和（名古屋大学・工学研究科）
2. 放射光とはどんなもの？何に使える？
（13：15～14：15）
「放射光とその威力」
松井 純爾（姫路工業大学・理学研究科）
..... 休 憩
3. 放射光はどこまでも追跡する（14：30～15：30）
「放射光を用いた科学捜査」
村津 晴司（兵庫県警・科学捜査研究所）
4. 放射光でタンパク質・酵素の仕組みを探る
（15：30～16：30）
「巨大分子ータンパク質・酵素ーの結晶成長と構造解析」
山根 隆（名古屋大学・工学研究科）
5. 放射光でモノ作りもできる（16：30～17：30）
「放射光によるナノ・マイクロマシンの作製」
杉山 進（立命館大・理工学部）

■参加受付：当日受付（事前登録の必要はありません）

■参加費：（テキスト代・消費税込）当日会場にてお支払いください。

結晶工学分科会会員 * 1,000 円
応用物理学会・協賛学会会員 1,500 円
学生 500 円 高校生以下無料
一般 2,000 円

* 結晶工学分科会賛助会社の方は結晶工学分科会会員扱いとします。

■問合せ先：竹田 美和（名古屋大学工学研究科）
藤崎 芳久（東京工業大学フロンティア研）
TEL:052-789-3363 FAX:052-789-3239
TEL:045-924-5874 FAX:045-924-5147
E-mail:takeda@numse.nagoya-u.ac.jp
E-mail:fujisaki@pi.titech.ac.jp
伊丹 文子（応用物理学会事務局）
TEL:03-3238-1043 FAX:03-3221-6245
E-mail:divisions@jsap.or.jp

◆主催：応用物理学会結晶工学分科会

◆協賛：応用物理学会教育・公益事業委員会、
日本放射光学会、立命館大学 SR センター、
フォトン・ファクトリー、SPRING-8

PF 研究会 「ナノテクノロジーと高分解能電子分光」の お知らせ

前号でもお知らせした通り、下記の要領で PF 研究会「ナノテクノロジーと高分解能電子分光」を開催致します。

日時：平成 15 年 12 月 19（金）、20 日（土）

場所：KEK 物質構造科学研究所 4 号館セミナーホール

提案代表者：

尾嶋正治、小野寛太、藤森 淳、高桑雄二、近藤 寛
（PF 懇談会 4 ユーザーグループの合同開催）

参加申込み：

参加申込みは随時受け付けておりますが、宿舎、旅費のサポートをご希望の場合は 11 月 28 日（金）までにお願ひ致します。実験中のため部屋はツインに限らせていただきますので、ご了承下さい。参加申込みは当研究会ホームページ（<http://pfwww.kek.jp/pf-seminar/nano.html>）の参加申込みフォームよりお申込下さい。

懇親会：

12 月 19 日には懇親会を予定しております。ふるってご参加下さい。参加をご希望の方はフォームにて 12 月 8 日（月）までにお願ひ致します。

ポスターセッション：

ポスターセッション参加者を募集しておりますので、ふるってご応募下さい。参加ご希望の方は 12 月 8 日（月）までにフォームにてお申し込み下さい

プログラム（20 件発表）

【12 月 19 日（金）】

13:00～13:10 開会挨拶（尾嶋正治）

セッション 1：Instrumentation 関連（座長 1：高桑）

1）13:10～13:30 小野寛太（PF）

新ビームラインの位置づけ

- 2) 13:30 ~ 14:00 雨宮健太 (東大理)
 ビームライン設計
- セッション2: カーボンナノテクノロジー (座長2: 近藤)**
- 3) 14:00 ~ 14:30 久保佳美 (NEC 基礎研究所)
 カーボンナノホーン燃料電池の開発と放射光解析
- 4) 14:30 ~ 14:50 石井広義 (都立大理)
 カーボンナノチューブの高分解能光電子分光
 —コーヒーブレイク: ポスターセッション: 約20件—
- セッション3: 磁性ナノテクノロジー (座長3: 藤森)**
- 5) 15:30 ~ 16:00 田中厚志 (富士通研究所)
 高密度磁気記録デバイスとナノテクノロジー
- 6) 16:00 ~ 16:20 中辻 寛 (東大物性研)
 磁性ドットのXAS/MCD
- 7) 16:20 ~ 16:40 岡林 潤 (東大工)
 磁性ナノ構造/半導体の光電子分光
- 8) 16:40 ~ 17:00 佐藤宇史 (東北大理)
 高温超伝導体のARPES: ナノスケールのゆらぎ
- 9) 17:00 ~ 17:20 横谷尚睦 (東大物性研)
 強相関系のナノ領域フェルミオロジー
- 10) 17:20 ~ 17:40 組頭広志 (東大工)
 強相関酸化物ナノ構造のPLD+*in situ* PES
- セッション4: Siナノテクノロジー (座長4: 尾嶋)**
- 11) 17:40 ~ 18:10 白田宏治 (東芝研究開発センター)
 極限微細MOSLSIの動向と極薄ゲート絶縁膜の開発
 —懇親会—

【12月20日(土)】

セッション4: Siナノテクノロジー (座長4: 尾嶋) 続き

- 1) 9:00 ~ 9:20 坂本一之 (東北大理)
 Si表面初期酸化、MAX-II事情
- 2) 9:20 ~ 9:40 遠田義晴 (弘前大理)
 Si初期窒化のリアルタイム光電子分光
- 3) 9:40 ~ 10:00 高桑雄二 (東北大多元研)
 Ti表面初期酸化: ナノ構造光触媒への応用
- 4) 10:00 ~ 10:20 下村 勝 (静岡大)
 半導体表面吸着ナノ構造の光電子回折

セッション5: 放射光新技術 (座長5: 小野)

- 5) 10:20 ~ 10:40 島田賢也 (広島大放射光)
 HiSORにおけるナノ物質の高分解能光電子分光
- 6) 10:40 ~ 11:00 近藤 寛 (東大理)
 時間分解光電子分光
- 7) 11:00 ~ 11:20 関山 明 (阪大基礎工)
 バルク敏感光電子分光
- 8) 11:20 ~ 11:40 奥田太一 (東大物性研)
 放射光励起STM
- 9) 11:40 ~ 12:00 間瀬一彦 (物質構造科学研究所)
 コインシデンス分光
- 12:00 ~ 12:10 ポスター賞の表彰、
 まとめと閉会挨拶 (藤森)

また、研究会の報告書はKEK Proceedingsとして出版致します。

「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」報告

物質・材料研究機構 桜井健次
 物質科学第一研究系 平野馨一

X線反射率ユーザーグループでは、毎年1回程度、ワークショップを開催して研究成果の交流やこれからの新しい研究についての情報交換を行っています。今年名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーを会場として、7月21日(月)から23日(水)までの3日間、「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」を開催しました。参加者数は、当日参加を含めて50名、講演のプログラムは後に示すように招待講演や討論企画を中心とする26本で編成しました。

わが国では、これまで残念ながら、X線(放射光)や中性子の反射率法による研究を主に討論する場はきわめて限られていました。そこで、反射率法や関連技術に何らかの興味や関心を持つ人々を一堂に集めて、研究の現状と将来構想を話し合うということがまずワークショップの重要な意義であります。今回は、それに加え、特に、昨今、社会的ニーズの高まっているナノサイエンスやナノテクノロジーの基本ツールとして反射率法を本格活用してゆく方向性を概観したいという問題意識で開催されました。このため、半導体、金属、セラミックス、ソフトマテリアル、磁性体、多層膜等、多様な材料におけるナノ構造の作製や機能の制御に専門的に携わっておられる先生方にご講演をお願いしました。

本ワークショップでは、ナノ材料の開発や基礎研究において、いままさにこれから実際に解決してゆかなくてはならない課題を明らかにするとともに、それらに対していかに取り組むかという構想を議論する機会をもつことができたことが大変有意義でした。解析技術に主に関わる人々の間では、ややもすれば、その技術が得意とする対象ばかりを選び、確実にできることだけをやるとうとする風潮が強い



ワークショップ会場での様子



懇親会での様子

ようです。更に未解決で答えを求められている課題よりも、むしろ他の何らかの方法によって既に答えがわかっているものや予想のできているものを確認するのが主になるようなテーマがむしろ増えているように感じられます。もちろん、これらが一概に悪いということではありませんが、未解決の困難な課題に何とかして答えをだそうとするチャレンジがもっと活発になることが、これからは重要ではないでしょうか。本ワークショップでは、反射率法の技術がそのような取り組みを通して一層高度化されるのではないかと期待感を持つことができ、たいへん良かったのではないかと思います。

本ワークショップで討論された詳細な内容については、日本MRSの英文ジャーナルTrans. Mater. Res. Soc. Japanの本年12月号にプロシーディングスとして26本の論文が出版される予定ですので、関心のある方はお求めください。最後に、本ワークショップを財政面で援助して下さった文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトセンター、応用物理学会東海支部、ならびに会場を提供して下さった竹田美和教授、田淵雅夫助教授はじめ、名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリーのご関係の皆様感謝いたします。

プログラム：

7月21日(月)

13:30 開場

14:30～17:30 プレワークショップ

「反射率・表面散乱の理論・ソフトウエアの課題」

桜井健次 (NIMS)、上田和浩 (日立)、

松野信也 (旭化成)、表 和彦 (理学電機)

～19:30 夕食・懇親会

7月22日(火)

9:00～9:10 桜井健次 (NIMS)

「ワークショップ開催の趣旨について」

9:10～9:50 竹田美和 (名大)

「GaInP/GaAs/GaInPの成長プロセスと界面構造およびそのデバイス特性への影響 - X線 CTR 散乱測定が明らかにする -」

9:50～10:30 知京豊裕 (NIMS)

「次世代集積回路における新材料/Si界面の問題点とその解決法」

10:30～10:50 休憩

10:50～11:30 木村 滋 (SPRING-8)

「放射光による次世代LSI材料の評価-現状と課題-」

11:30～12:10 武田全康 (原研)

「中性子・X線の相補利用による磁性人工格子の磁気界面の乱れの定量的評価」

～13:30 昼食休憩

13:30～14:10 奥田浩司 (京大)

「GISAXSによる合金表面近傍層の多相構造解析」

14:10～14:50 木村正雄 (新日鐵)

「金属表面反応のin-situ観察と反応制御への展開」

14:50～15:10 休憩

15:10～15:50 平野辰巳 (日立)

「X線・電顕による磁性多層膜のナノ構造解析」

15:50～16:30 佐藤成男 (日産アーク)

「液/液界面および固/液界面のエネルギー分散型X線反射率法」

16:30～16:50 平野馨一 (KEK・PF)

「次世代放射光とコヒーレンス利用研究」

16:50～17:10 鳥飼直也 (KEK・KENS)

「J-PARC大強度パルス中性子源における水平型反射率計の概要とその利用研究」

～19:30 夕食・懇親会

19:30～22:30 徹底討論

「X線・中性子のおかげでわかったこと、まだわからないこと」

水沢まり (NIMS)、田淵雅夫 (名大)、飯村兼一 (宇都宮大)、高橋 真 (NIMS)、谷 克彦 (リコー)

7月23日(水)

9:00～9:40 御田村紘志・今柴東洋子 (名大)

「X線反射率による有機・無機ナノコンポジット薄膜の構造決定」

9:40～10:20 白瀧浩伸 (旭化成)

「ポーラスシリカ薄膜におけるナノ構造制御とキャラクター化」

10:20～10:40 休憩

10:40～11:20 高原 淳 (九大)

「X線・中性子をプローブとする有機・高分子超薄膜の表面ナノ構造解析」

11:20～12:00 宮崎 司 (日東電工)

「気体透過性高分子薄膜の表面ナノ吸着層」

～13:30 昼食休憩 (名古屋大学VBL実験設備見学)

13:30～14:10 竹中久貴 (NTT-AT)

「多層膜X線反射鏡及び深さ方向分析用積層膜作製と評価」

14:10～14:50 松尾二郎 (京大)

「クラスターイオンビームによるナノプロセス」

14:50 ~ 15:10 休憩

15:10 ~ 15:50 柳原美広 (東北大)

「軟X線発光分光による光学、磁性多層膜界面の評価」

15:50 ~ 16:30 川村朋晃 (NTT)

「半導体結晶成長・ナノ構造形成のリアルタイム観察」

16:30 ~ 16:40 桜井健次 (NIMS) 「連絡事項」

16:40 解散

ワークショップに参加して (1)

名古屋大学 田淵雅夫

2003年7月21日から23日に名古屋大学VBLにおいて開催された「X線・中性子による薄膜ナノ構造および埋もれた界面の先端解析技術に関するワークショップ」に参加させていただいた。

私自身は、X線CTR散乱測定の実験をPFで行なうようになって10年近いが、X線反射率ユーザーグループの活動に直接参加させていただいたのは、実際のところこれが初めての経験であった。それにも関わらず、今回のワークショップでは会場での実務を行なう開催者側の人間として参加させていただき、多くの方々との交流の機会を持てたことも含めて貴重な経験を積ませていただいた。

会は、二日間のメインワークショップとそれに先立つ半日のプレワークショップという形で開催された。メインワークショップには最終的には約50名が参加され、常時40名以上が会場で議論に参加しておられた。プレワークショップは休日に開催されたにも関わらず、すでに30名以上が参加され、プレワークショップ後の、場所を変えての懇親会にもほぼ全員が参加された。このグループの活動に参加したのが初めての私にも、ユーザーズグループの方々の連携が非常に強いことや、熱心に活動を盛り上げようとしておられるのが、はっきりと伝わってくるワークショップであった。

プレワークショップでは「反射率・表面散乱の理論・ソフトウェアの課題」と題して反射率・表面散乱の解析に関して現状の問題点を、理論的な側面に重点を置いて議論された。どちらかといえば実験を中心に研究をしている私にとって、この時点ではやや難解な議論にも思えたが、振り返ってみると全ての参加者の発表・討論の背景にこのプレワークショップでの議論が見え隠れしており、ワークショップ全体を統一する一本の筋を提供する極めて貴重な議論であったことがわかる。

メインワークショップにおける、発表の内容は、対象物質の面では金属材料や半導体材料からソフトマテリアルにおよび、一方で測定系そのものの話も聞けるような幅の広いものであった。この様に、開発すべき物や物質などがターゲットではなく、そのための手段である測定や解析がターゲットのワークショップでは、測定法や解析法そのものに強い関心を持つ人と、測定対象に関心を持つ人に分離したり、測定対象に関心を持つ人の間でも各々の興味の対

象が異なるために共通する論点が少なく、議論が散漫になることがまま見受けられる。しかし、本ワークショップに関しては、先に述べたプレワークショップにおいて形の異なる問題の背景にある共通の課題を認識する枠組が提供されており、非常に充実した議論が展開された。

私自身が発表の機会をいただいたのは、「X線・中性子のおかげでわかったこと、まだわからないこと」というタイトルでメインワークショップ初日の夜に開催された徹底討論会の場であった。ここでは、はっきりと測定対象の物にターゲットを絞り、タイトル通りそれぞれの分野での到達点と、予想される今後の展開、あるいは困難についてその解決法の提案なども交えた議論が進められた。討論会形式の進行で発表者が5名であったにも関わらず、予定を大幅に越えて2時間半近くを消費するセッションとなった。

一部繰返しになるが、ワークショップ全体を通しての感想を述べれば、適切なプログラム編成と参加者の熱意によって密度の高い議論を行なうことができ、各発表に関して掘り下げた議論を行ないながら、同時に自身の抱える問題点を振り返って考えることのできる充実したワークショップであった。最後に、今後もこの会が継続的に発展していくことを強く望みます。

ワークショップに参加して (2)

物構研 中性子科学研究施設 鳥飼直也

二年前にKEKで開催された、X線反射率ユーザーグループによる第一回ワークショップ以来、二度目の同ワークショップへの参加となった。このワークショップへの参加は、桜井氏(物材機構)を中心とするX線反射率ユーザーグループに声を掛けて貰ったことはもとより、国内にX線・中性子の区別なく反射率法をキーワードとするコミュニティ基盤の成熟が必要であり、X線と中性子の相補利用により新たに出来ることがあるという、彼等の熱意に共感したことによっている。恥ずかしい話であるが、それまでKEKという同じ敷地の中に居ながら、全くと言って良いほど、X線(PF)反射率ユーザーとの交流はなかった。その点では大きな進展と言えるが、今回のワークショップにおけるプログラムを見ても、中性子ユーザーによる発表は全18件のうち5件と少なく、数的に対等な相補利用はまだまだこれからのように感じる。ただし、今回発表を行った中性子ユーザーの方々は、皆すでにX線と中性子の両プローブを自身の研究に活かされていることを付記しておきたい。

今回のワークショップでの発表を聞き、X線をプローブとして用いた研究で進んでいると感じたのは、非鏡面反射や斜入射回折を利用した面内構造の解析についてである。一般に、これらの測定には、輝度が高く、平行性の高いビームが必要とされる。しかし、中性子は線源強度が低いために、測定例は幾つかあるものの、X線を使って行われて

いるほど中性子ではまだ普及していないのが現状である。また、時分割測定的面においても、X線では、極めて短い時間単位での反射率測定が可能であり、それに伴い、高速でのデータ処理・解析技術はX線の方が先行しているように感じる。

私自身は、このワークショップで、いま計画が進行中のJ-PARC (Japan Proton Accelerator Research Complex, http://jkj.tokai.jaeri.go.jp/index_j.html) プロジェクトの大強度パルス中性子源 (加速器出力: 1MW) に設置提案している試料水平型中性子反射率計についての発表を行った。このJ-PARC パルス中性子源の実現により、現在の KENS の数百倍の入射中性子強度を見込むことができ、中性子による可能性が一気に広がる。しかしながら、それでもなおビーム輝度・平行性の観点では、X線には及ばず、むしろ、それらお互いのプローブの特徴を活かすことにより、両プローブの新たな相補利用研究が発展することを期待する。その手始めとして、お互いのプローブを用いて何が出来るかを理解するために、X線ユーザー (桜井グループ) に実際に中性子反射率計 (PORE) を使って測定して貰うことが既に始められている。このような活動を継続していくことにより、国内の反射率コミュニティがさらに発展することを期待する。

第6回 XAFS 討論会報告

実行委員長 千葉大学自然科学研究科 藤川高志

9月25日(木)から27日(土)の3日間にわたって表記の討論会が千葉大学自然科学研究科大会議室で開催された。例年は7月後半から8月前半にかけて開催されるが、今年はXAFSの国際会議XAFS12が6月22-27日にSwedenのマルメで開催されたため、大きく日程を後へシフトさせた。しかしあいにくその時期は多くの他の学会と重なっているため発表件数が若干減少した。

本討論会の特色として、「単一セッションで全ての講演



講演中の田中氏

を聴くことが可能」を挙げることが出来る。今回もそれを維持できたが、昨年同様日程としてはぎりぎりである。これも本討論会の特色であるが、特別講演(毎回3件ほど)は、本討論会の常連ではなくこの討論会では話をなかなか聴けないでしかも関連がある研究を活発にやっている方に依頼していた。今回もそれを踏襲してプログラム委員の推薦を基に次の3件の特別講演を依頼した。

- 25日、西畑保雄氏 (原研・SPRING-8) 「自動車排ガスを浄化するインテリジェント触媒の放射光による研究」、
- 26日、小出常晴氏 (KEK・PF) 「MCDにおける薄膜の磁性に関する研究」、
- 27日、田中智氏 (大阪府立大) 「X線吸収・発光スペクトルにおけるバイブロニック効果」

3講演とも基礎から始めて、最新の成果まで分かりやすく解説していただき、聴衆に強いインパクトを与えた。

一般講演は「触媒」11件、「液体構造」4件、「材料科学」4件、「生物・環境」3件、「XMCD」4件、「理論」4件、「関連分野」8件、「化学への応用」5件、「物理への応用」3件となっていた。これをみると我が国のXAFS研究者の中でも触媒研究者の活躍ぶりがよく反映されている。「関連分野」はX線光電子回折、高速NEXAFS、偏光全反射XAFS測定など多岐にわたっていた。この2つの分野を除くと講演数はほぼ同数で、そのいずれの分野も高い水準の講演ばかりであった。今後ともある分野がなくなるような事態は避けねばならない。一旦無くなった分野が再生するには長い時間を要するであろう。その観点からすればXAFSを利用する生物・環境分野の研究者が我が国にかなりいるにも関わらず発表件数が少なすぎた。

企業の研究者の発表は5件と少ないにも関わらず質は確実に向上しており、以前は時々見られた「XAFSの限界を超えた議論」は無くなり、XAFSの特色をうまく捉えた研究がそろっていた。XAFSの第一線の研究者が企業研究所にも育った事を示している。

学生による研究発表の質の向上も目を見張るものがあった。今回から学生の研究活動を奨励するために student 奨励賞を設けた。審査対象としては発表時点で在学中で、かつ自ら審査を希望した者に限定した。今回14名の応募があり9名の審査員の採点結果と審議の結果次の3名が受賞した。氏名、所属・学年、講演題目を記す。

- 松村大樹 (東大院理D3) 「XMCD及びXPSで見たCO吸着が引き起こすCo/Pd(111)スピン再配列」Co薄膜での磁化方向がCO吸着によって大きく変化することをCoL_{2,3}-XMCDとC1s化学シフトを比較して議論した。
 - 荒井礼子 (千葉大院自然科学D1) 「XAFSにおける共鳴効果の重要性について」非平衡Green関数を用いた多体理論を用い、XAFSでの共鳴効果を議論した。
 - 鈴木あかね (東大院理D3) 「時間分割DXAFS法を用いた担持Rhクラスターの動的構造変化の解明」100msの高速時分割DXAFS法によってCO吸着とRhクラスターの表面分散過程を議論した。
- 受賞者以外の講演も質が高く、もう少し掘り下げていけ

ば来年以降の受賞につながると期待できる講演もいくつも見られた。今年の質を維持するためにもDコースを持つ研究室は少なくとも2～3名の学生を本討論会へコンスタントに参加させることが不可欠であろう。この点でも東大の太田研究室からは5名の参加を頂き、多大なご協力を頂いた。しかし会場にいる学生からの質問は非常に限られていてもっと討論会に積極的に参加して欲しいとの意見が賞の選考委員会であがった。いずれにしろ若い後継者の養成は重要な課題である。

本討論会の講演要旨は1件につき2ページ（特別講演は4ページ）のかなり詳しい内容なので、ここで紹介出来なかった講演内容については要旨集をご覧になるよう勧めたい。まだ若干残部があるので、Eメールアドレス tfujikawa@faculty.chiba-u.jp、Tel & Fax : 043-290-3699 まで問い合わせさせていただきたい。

PF 研究会 「放射光核共鳴散乱研究の展開」の報告

物質科学第二系 岸本 俊二、張 小威

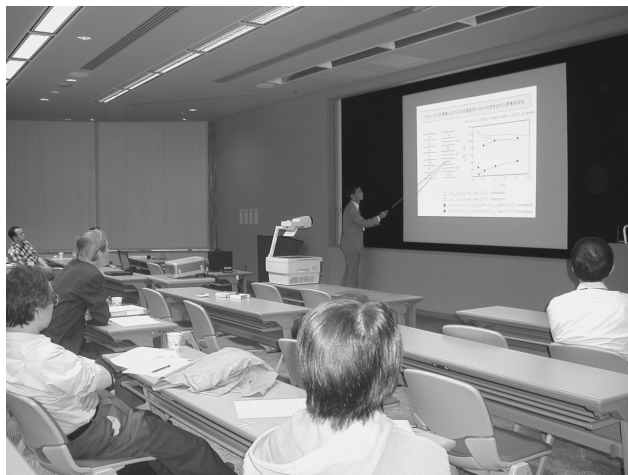
秋のユーザー運転開始早々の2003年10月7日（火）、KEK 4号館1階のセミナーホールにて上記の研究会が開催されました。この研究会は、1990年秋に真空封止型アンジュレータが設置されて以来、放射光による原子核共鳴励起現象を利用する研究において世界的な進展をもたらす成果をあげてきたPF-ARリング挿入光源ビームラインNE3での研究のさらなる展開を積極的にはかるためのものでした。

最初に挨拶していただいた京都大学・瀬戸氏には本研究会の呼びかけも行っていただきました。瀬戸氏は、PF-ARリングの特徴である1.26マイクロ秒という時間間隔をもった単バンチ運転を生かして超微細相互作用を用いた電

子状態測定、いわゆる「メスバウアー効果」を用いた研究の魅力を紹介していただきました。メスバウアー時間分光法は放射光の高輝度性とあいまって他の手段では実現できない超高压下や微小試料の研究で今後も威力を発揮すること、超高温、超低温、強磁場など試料環境を変えて物性を探るうえでも検出器配置の点で有利なことを指摘されました。放射光の偏光特性などとあわせ特徴ある研究が実際に行われていることも紹介していただきました。午前のセッション後半、東大生産研・岡野氏の表面科学での応用や磁性体単結晶の高周波磁気弾性波の観察（原研・三井氏）のようにその具体例が紹介されました。NE3担当者の張は、鉄-57やクリプトン-83のように励起エネルギー10keV程度、100ナノ秒前後の比較的長い寿命をもった核種を利用する研究を中心にビームラインの光学系の整備（高分解能モノクロメータとそれに合わせた集光ミラー系導入）、また時間領域でデータ解析を行うソフトウェア整備を進めることなど、さらに成果を上げるための方向性を示しました。シリコンAPDアレイ検出器の開発も高度な実験要求にこたえる道であることについて岸本が報告しました。6.5GeV運転中のバンチ純度確保の努力が帯名氏はじめPF光源系スタッフによって取り組まれておりリング自体の性能向上も続いています。

午後のセッションではダイヤモンドアンビルを用いた超高压下での核共鳴散乱（阪大・那須氏）、高圧力・強磁場下での研究例としてFeSの量子物性（姫工大・小林氏）研究の状況が報告されました。磁性材料への応用を考えた核共鳴小角散乱（京大・小林氏）、生体物質中の鉄原子の運動を解明する手法の検討（KEK・春木氏）、鉄を含む化合物の光励起状態を時間分解メスバウアー法で探る可能性（九大・Juhasz氏）などは今後を担う若手研究者からの発表でした。東大・小島氏は圧力によって電荷移動相転移を起こす鉄化合物、京大・壬生氏はスズ-119をプローブとして金属多層膜の磁性を探るなど、新しい材料開発につながる興味深い話題を提供していただきました。これらの研究においても試料環境を変えやすく表面や低濃度でも分析しやすいなどメスバウアー時間分光法の特徴を生かせばさらに発展させられるのではないかと期待が膨らみました。最後に東邦大・高橋氏からは鉄錯体のスピン状態の変化を探る研究を通して「化学屋の夢」を話していただきました。「非専門家にも開放」されれば潜在的なニーズが多いこと、磁場・高压下測定の要求やさらに中間励起状態を観測するなど新しい測定法の開発も期待していること、ただし試料をもってくれば装置や解析ソフトがそろっており半日程度でデータがえられるような「使いやすさ」を希望しているとのことでした。

ここで紹介できなかった講演も含め放射光による核共鳴散乱研究の今後の展開への期待をあらためて抱かせる議論ができたのではないかと思います。協力していただいたすべてのみなさまに感謝いたします。なお、本研究会の内容はKEK Proceedingsとして近日中に出版される予定です。



講演中の様子

ユーザーとスタッフの広場

SRI2003 報告その1 —新光源、時分割測定、VSX 関連技術など—

物質科学第一研究系 間瀬一彦

第 8 回 International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2003、ホームページ：<http://www.sri2003.lbl.gov/>) が 2003 年 8 月 25 ~ 29 日にサンフランシスコにて開催されました。会議は 1 時間の全体講演、30 分の招待講演 (2 会場平行)、ポスター発表 (昼と夕方) で構成されており、運営も手際よく快適でした。本稿では全体講演と招待講演の内容を中心に筆者が関心を持っている話題 (将来計画、時分割測定、VSX 関連技術など) を報告いたします。飯田主幹、平野氏の SRI2003 報告も併せてご覧ください。また、放射光学会誌 16-6 にも石川哲也氏 (理研)、宮原恒昱氏 (都立大理)、鈴木芳生氏 (JASRI) による報告が掲載されます。プロシーディングスは American Institute of Physics (AIP) から出版される予定で、AIP の WWW からアクセスできるようになるそうです。

放射光源、挿入光源、ビームライン

次世代の放射光源に関しては Free Electron Laser (FEL)[1, 2] と Energy Recovery Linac (ERL)[2, 3] の話題が重点的に取り上げられました。輝度、コヒーレンス、短パルス特性においてリング型放射光源をはるかに上回るため、コミュニティの期待は高まっております。低エミッタンス電子銃の開発など技術的課題は依然として残されておりますが、加速器研究、利用研究、技術開発の検討は進んでいるとの印象を受けました。X-FEL に関しては DESY、SLAC、SPring-8 など、ERL に関しては CHESS、原研などの取組みが紹介されておりました。Daresbury Lab. は赤外から極端紫外領域の次世代光源計画として ERL と赤外 FEL、真空紫外 FEL などから構成される 4GLS プロジェクト [4] を報告しておりました。

一方、第 3 世代リングは、Top-up 入射などの新しい技術が確立し安定性も経済性も向上しているため、依然として主役の位置を占めております。DESY は PETRA を第 3 世代の蓄積リング PETRA III (6 GeV、100 mA、1 nm-rad、アンジュレーター 13-15 本) に改造する計画 [5] を報告し、MAX-Lab は周長 285 m の 1.5GeV と 3.0GeV の第 3 世代蓄積リング (周長 285 m、500 mA、0.86 nm-rad (1.5GeV) 0.3 nm-rad (3.0GeV)、直線部 12、MAX-IV 計画) [6] を紹介しておりました。また、変わったところでは、広帯域遠赤外 THz のコヒーレント放射光の発生に関する話題 [7] も取り上げられておりました。この領域は他に良い光源がないので将来性があります。

SOLEIL (2.75GeV) の Marcouille らは 3 種の電磁石を組



活気に満ちたポスター会場の様子

み合わせた可変偏光アンジュレーター HU640 (周期長 640 mm、5eV 以上) [8] を紹介しておりました。3 種のコイルに流す電流を調整することで任意の偏光を発生させることができる点が特長です。製作とコミッショニングは従来のアンジュレーターと比べてはるかに大変そうですが、試料位置で希望通りの偏光が得られます。一方、SPring-8/理研の原らは 1 対の APPLE-2 型アンジュレーターを備えた軟 X 線ビームライン (BL23SU) において、電子軌道変動を押さえ込みながら左右の円偏光を高速で切り替える研究を報告しました [9]。また、超伝導マグネットを用いたウイグラー、アンジュレーター、ミニポールアンジュレーター、バンディングの研究も招待講演、ポスターにおいて多数報告されておりました。

SLS と BESSYII のグループは可変偏角平面回折格子斜入射分光器に直入射用のミラー 1 枚を組み込んだビームライン (5-250eV、分解能 10000 以上、 10^{12} - 10^{13} ph/s) をポスターで紹介しておりました [10]。調整はむつかしそうですが、直入射領域から斜入射領域まで高輝度光を供給するビームラインは魅力です。また、NSRRC (台湾) の H.S. Fung らは非球面不等間隔アクティブ回折格子から出射した軟 X 線 (400-1200 eV、楕円偏光) を試料に照射し、軟 X 線発光を非球面不等間隔アクティブ回折格子で分光して

位置敏感検出器で測定することにより、効率は従来の10～100倍、分解能は10000以上という驚異的な軟X線発光分光用ビームラインのアイデアを報告しておりました。

利用研究

今回のSRIでは時分割測定関連の話題が多数取り上げられました。P. Fischerは $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ のミューメタル薄膜にマイクロコイルでパルス磁場(<100ps)を印加した際のスピンドイナミクスを、磁気透過X線顕微鏡を用いてサブピコ秒の時間分解能で測定した研究を報告しました。また、S.B. Choeはフェムト秒レーザーをphotoconductiveスイッチに照射してパルス電流を発生させ、サブナノ秒時分割X線光電子顕微鏡(X-PEEM)を用いて磁性薄膜試料のvortexダイナミクスを観察した動画を紹介しました。他にもX線回折、吸収分光法、X線共鳴磁気散乱などを用いたサブナノ秒時分割測定、フェムト秒レーザーを用いてサブピコ秒の放射光を切り出す手法[11]などが紹介されました。また、J. ArthurはSLACのライナックによって供給される～80 fs、28.5 GeVのパルス電子をアンジュレーターに導入して 2×10^7 photons/パルスのX線を得ることに成功したことを報告しました。

J. Spenceは全体講演において周期構造をもたない試料のスペックル回折パターンから位相を回復して実像を再生する手法に関して解説しました。コヒーレント電子ビームではすでにカーボンナノチューブの原子分解像が得られており[12]、軟X線(ALS、2.1 nm、 $E/\Delta E=500$)では50 nmの金ナノクラスターの鮮明な像が得られております[13]。軟X線領域では空間分解能は劣りますが、照射による試料の損傷はX線領域の場合より小さいので有望とのことでした。J. Lüningらは共鳴磁気散乱と位相回復法を組み合わせるCo/Pt多層膜の磁区構造を再構築する研究を報告しておりました。また、C. Masciovecchio (Trieste)は真空紫外域(5-11eV)での非弾性散乱により液体やガラスの集団励起を調べる研究を報告しておりました。これも高輝度光源でなくてはできない研究です。検出器に関しては高エネルギー物理実験グループとの共同開発による高速読出しが可能なピクセルアレイ型検出器などが紹介されておりました。

おわりに

会議に参加してこの分野が成熟してきたことを感じました。招待講演では複数の分野の専門家が参加した大きなプロジェクトの成果が増えております。一方、ポスターでも標準的なビームライン、エンドステーションの建設の報告は減少しているように思います。スタッフ数と予算面で大きなハンデを負うPFが今後どのように放射光利用研究手法開発を進めてゆくべきか悩ましいところです。次回のSRI(韓国、慶州)ではオリジナリティの高い成果が日本から数多く発表されることを願っております。

参考文献

[1] 北村英男、新竹 積、石川哲也、放射光 **16** (2003)

- 65.
- [2] 羽島良一、放射光 **14** (2001) 323.
- [3] 放射光将来計画検討報告— ERL 光源と利用研究—、高エネルギー加速器研究機構、2003。
- [4] <http://www.4gls.ac.uk/>、2003年4月に原理実証機の建設を含む3年間の予算が認められた。
- [5] http://www.desy.de/pr-info/News/petra_e.html.
- [6] <http://maxsun5.maxlab.lu.se/acc-phys/projects/max4/>. MAX-Labの現状に関しては[野村昌治、PF NEWS **21**(2) (2003) 43]参照。
- [7] http://infared.als.lbl.gov/pubs/PAC2003-CSR_Model.pdf.
- [8] http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e02/PAPERS/TU_PLE029.pdf参照。
- [9] SPring-8のBL23SUに関しては安居院あかねら、放射光 **14** (2001) 17; 松下智裕ら、放射光 **15** (2002) 303を参照。
- [10] <http://sls.web.psi.ch/view.php/beamlines/sis/optics/index.html>、<http://sls.web.psi.ch/Annual/1999/SLSAR99-21.PDF>参照。
- [11] R.W. Schoenlein et al., Science **287** (2000) 2237.
- [12] J. Zuo et al, Science **300** (2003) 1419.
- [13] H. He et al., Phys. Rev. B **67** (2003) 174114.

SRI2003 報告その2

—各施設の将来計画の印象—

物質科学第二研究系 飯田厚夫

1) SRI '03 のキーワード

前項の間瀬氏の報告に続き、SRI 2003の印象を主に各施設の将来計画の動向を中心に報告します。今回の会議の主題の設定は「高輝度・可変偏光・超短パルス光源とその分光学・顕微分光・イメージング・コヒーレント散乱・微小領域回折への応用」となっていました。第3世代リングの成果・評価が定着しつつあり、しかし一方で第3世代以降の放射光科学の展開を模索する段階にある時期に開催された今回のSRIとしては妥当な設定と思われます。プログラムの構成から今回のSRIの特徴をもう少し詳しく見てみましょう。

Plenary sessionは、初日(8/24)のP.Elleume(ESRF)のRing型光源の新しい動向、S.Gruner(CHESS)のERL(Energy Recovery Linac)開発の現状に始まり、2日目はJ.Hastings(SSRL)のFELとP.Bucksbaum(U. Michigan)の超高速実験の話題および利用実験の立場からA.Manceau(CNRS)の環境化学への応用の紹介がありました。3日目はやはり利用研究の側からG.Sawatzky(UBC)による固体物性への応用、G.Ice(ORNL)のギターパフォーマンス付のX線微小領域法による材料評価、下村氏(原研)の高圧研究のレビューが行われました。会議の実質的な最終日(金曜日は施設見学に当てられた)の4日目には、G.Debysire(RAL)

の検出器の（開発にまつわる）話と J.Spencer (ASU) の Coherent Imaging と続きました。Parallel session のテーマは、Source, Beamlines, Microscopy, Time-resolved studies, Insertion Device, Optics, Detectors, Techniques、一方 Poster session の Topics は High brightness radiation, New sources, Ultrashort pulse, Imaging, New Optical designs, Spectroscopy, Future challenge, diffraction/scattering となっていました。Plenary session の構成は、新光源の話から利用研究のレビューまで含んだバランスの取れたものでしたが、Parallel session や Poster session に利用研究の発表は少なく、利用研究の動向はこの会議からは見えにくくなってきています。この傾向はしばらく前の SRI から顕著になっており、ある意味では放射光科学の成熟を示すものと思われま。様々なトピックスが提示されましたが、各施設の将来計画の動向に関連した報告を Plenary Talk を中心に紹介します。

2) リング型光源の計画

P.Ellaume はリング型光源の限界と可能性をまとめ、いくつかの実例を、既存リングの upgrade (ALS の高電流化・full energy injection など、PETRA の第3世代リングへの改造計画 PETRA III)、中規模リング計画 (Soleil、Diamond、NSLS II、MAX IV など)、野心的な開発 (超短パルス、リング型光源の極限への挑戦、など) に分けて紹介していました。PETRA III は既存リングの第3世代リング (6 GeV, 1 nrad, ID 数 13~15 本) への改造計画です。DESY は FEL とリングを両方とも持とうという野心的な計画のようです (SSRL もその方向です)。また NSLS II は第3世代リングの新設計画 (3 GeV, 1.5 nrad, 0.5 A) でしたが、PF と NSLS は状況の共通点も多く特に興味深いものでした。他に私の良く知らない計画もありましたが、計画の段階にはかなり差があるようです。最近では先進性の観点から直線加速器に注目が集まっていますが、リング型光源は汎用性の高い新第3世代光源として、また放射光の極限を迫る光源としても検討が進んでおり、今後も放射光利用の王道のようにも思えます。

3) ERL と FEL

リング型光源限界を突破するものとして考えられているのが、それぞれ位置づけは異なりますが、ERL と FEL です。ERL については、PF でも昨年度将来計画のための検討を行ったものです。ERL 放射光計画を先頭に立って CHESS で進めている S.Gruner の講演では、リング型光源では実現できない ERL の特徴である高輝度、短パルス、小さな水平エミッタンス (丸いビーム) の説明とそれを利用した研究の概要が述べられ、開発の現状が紹介されました。CHESS では 5 GeV 級の X 線領域に最終目標を置いた計画が立てられていますが、PF も同様な目的の計画であると紹介されていました…。ERL は前回の SRI で重要な将来計画の一つと広く認識されるようになり、今回も重要なトピックスのひとつであったことは間違いありません。しかし、何しろまだ技術的な問題が実験的に詰められておらず、

実証器の実現が期待されるどころです。

一方 SASE FEL は、前回の SRI 2000 でも DESY での発表を受けてハイライトになっていました。本会議主催施設の一つである SSRL は、X-FEL 計画を強力に進めています。J.Hastings からは LCLS 計画の紹介とともに、LCLS の前段階として、超短パルスを狙った SLAC を用いた SPPS (sub ps pulse source) 計画の報告がありました。既に今年 5~6 月に commissioning run が行われています。この他、Parallel session では、TESLA Test Facility (DESY) および SCSS (SPring-8) の計画が紹介されていましたので X 線領域を目指した SASE FEL の 3 つのプロジェクトの発表が行われたことになります。勿論軟 X 線領域の BESSY II、4 GLS (Daresbury Lab.) などの報告もありました。またピコ秒以下の超短パルスの計画は、パルス発生の提案・実験がいくつかの施設から行われていましたし、利用研究もポンププローブを始めとして未知の時間領域での高速現象に興味が集まっていました。光源開発も利用研究の展開もこれからの領域であり、放射光のフロンティアの一つであることは間違いが無いようです。

4) その他

2~3 の講演を紹介したらスペースがなくなってきました。バランスを欠いた紹介になりました。興味のある方は各施設のホームページを調べてみてください。ホームページからも多くの場合 (労力を厭わなければ) 詳しい情報が見つかります。ほとんどの主要施設は、計画の段階には大きな差があるものの、upgrade 計画と将来計画を 2 本立てで持っているようです。PF も upgrade 計画は、成熟度の



図. SRI 2003 の会場となった、Yerba Buena Arts Center, San Francisco (大きな矢印)。道の反対側 (左手) が近代美術館 (MOMA)。東 (上方) に見えるのがサンフランシスコ湾。

高い直線部増強計画を持っていますので、この具体化と将来計画への取り組みを一層進める必要があるでしょう。また、これまでのSRIのトピックスを見ても放射光科学・施設に時とともに変わる流れは確かに存在するので、柔軟な計画を持ちタイミング良く提案することが必要と思われました。

会議は形式張らないものでしたが、ペーパーレスの時代とは言え、やはりアブストラクト集は配ってほしいというのが注文です。片手で持てるプログラムしか配られませんでしたので帰りのバッグも軽いままでしたが、何か印象も軽くなってしまいました。Abstractは以下のURLで見えます。ProceedingsもCD-Rでの配布になるそうです。

(http://lbl.confex.com/lbl/sri2003/techprogram/meeting_sri2003.htm)

SRI2003 報告その3 「International Workshop on X-ray Science with Coherent Radiation」報告

物質科学第一研究系 平野馨一

8月22日と23日の二日間にわたって、標記のWorkshopがバークレーで開催された。このWorkshopはSRI2003のSatellite Meetingとして設けられたもので、Q. Shen (CHESS, Cornell)、J. Spence (Arizona State/LBNL)、J. Arthur (SSRL, Stanford)の三人がWorkshop Chairを務めた。このような研究会が開催された背景には、X線自由電子レーザー(XFEL)[1,2]やエネルギー回収型ライナック(ERL)[3,4]といった次世代光源に対する関心の高まりと、第三世代光源におけるコヒーレンス利用研究の急速な発展があると思われる。このような世界的潮流のせい、X線

のコヒーレンスに関する研究会が最近よく開催されるようになってきている。たとえば、「International Workshop on Noncrystallographic Phase Retrieval」という国際会議がこのWorkshopの約二ヶ月前にオーストラリアのケアンズで開催されているし、国内でも昨年秋には「X線位相利用計測における最近の展開」(提案代表者:東大・百生敦)というPF研究会[5]、今年春には物理学会で「X線・中性子線による干渉計測の最近の展開」(提案者:物構研・平野馨一)というシンポジウムが行われている。さらに、来年1月の日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムでは、「コヒーレントX線で見えてくる世界」(提案者:東大・百生敦)という企画講演が開催される予定である。

さて、標記のワークショップは全部で七つのセッションから成っていた。初日はQ. Shenによる短い問題提起の後、四つのセッションが持たれた。最初のセッション「New Sources and Tutorial」では、S. GrunerがERLについて、J. HastingsがXFELについて概観し、B. Lengelerがコヒーレンスの基礎に関する講義を行った。二番目のセッション「Coherent Diffuse Scattering」では、まずM. SuttonがX線強度相関分光法に関する講演を行い、ポリスチレン中の金微粒子による小角散乱の実験結果を示した。次にG. Grubelが光子相関分光法の講演を行い、コロイドや液晶といったComplex Fluidsに関する実験結果を紹介した。J. Goedkoopは磁気スペckルの観察例を示し、「位相回復法を用いれば数nmの分解能で磁気構造を観察することができる」[6]という注目すべき指摘を行った。このセッションでは、質疑応答中になされた、「パルス光のXFELよりも連続光のERLの方が測定可能な時間領域を広く取れるので有利である」というコメントが印象的であった。三番目のセッション「Coherent Diffraction on Nanocrystals」では、I. RobinsonがX線コヒーレント回折によるナノ結晶の外相測定について発表した。次に、J. SpenceがX線と電子線に



参加者の集合写真 (Q. Shen 博士の御厚意により掲載)

よるコヒーレント散乱について講演し、電子線でカーボンナノチューブの二重壁を原子分解能でとらえた見事な実験結果を紹介した。さらに、試料の外形に関する情報が無くても像を再生することができる、「Shrinkwrap」HiO アルゴリズムの紹介もなされた。コヒーレント散乱と位相回復による構造決定法はまだ生まれたばかりの揺籃期にあるため、拡張や改善の余地がたくさん残されている。J. Spence や J. Goedkoop の講演はそのいくつかの方向性を示した点で非常に意義深い。他にも様々な拡張法を考えることができよう。たとえば、従来の手法では試料の電子密度分布しか得られないが、吸収端近傍の異常分散を利用すれば、特定元素の密度分布の取得 (element mapping) や化学状態密度分布の取得 (chemical-state mapping) も可能であろう [7]。初日最後のセッション「X-ray Optics for Coherence」では、SPRing-8 の石川がコヒーレンス保存のための光学素子の現状と、Takagi-Taupin 方程式に基づくコヒーレンスの伝搬理論を紹介した。特に興味深かったのは、Plasma CVM と EEM で表面処理を施したミラーによる KB- 集光光学系である。15 keV の X 線に対して垂直方向で 180 nm、水平方向で 90 nm という回折限界に近いビームサイズが得られており、その応用例として走査蛍光 X 線顕微鏡による癌細胞の観察結果が紹介された。続く三名は、Zone Plate による X 線顕微鏡と、Young の干渉実験によるコヒーレンス測定について発表した。

二日目は三つのセッションが持たれた。午前前半のセッション「Phase Contrast Microscopy」では、まず C. Jacobsen が X 線顕微鏡、ホログラフィー、コヒーレント X 線散乱等々といった幅広い分野を簡潔に網羅した。P. Cloetens は波動伝搬による位相コントラストイメージング (Holo-tomography) と、KB 集光光学系による走査蛍光 X 線顕微鏡について紹介した。コヒーレンスの保存に関する話では、光源と検出器の間にあるすべてのものが位相物体として振る舞うことから、「No optics is best optics !」という従来の主張が繰り返された。K. Nugent は波動場とコヒーレンス関数の測定について講演した。強度輸送方程式を用いるこの方法の利点は一義的に解が求まることであるが、それは波面に不連続点が無い場合に限られる。渦のように位相場に特異点が存在すると、特殊な場合を除いて解は一義的には求まらない。A. Peele はこの問題に光を当てるために spiral phase plate を作成し、それによって生じる渦巻き状の波動場の挙動を実験的に調べている。午前後半のセッション「Holography and Interferometry」では、まず C. David が linear zone plate と shearing 干渉計について発表した。次に、当初の予定では A. Snigirev がフーリエ変換ホログラフィーについて話すはずだったが、トラブルで渡米が遅れたため、代わりに M. Drakopoulos が high-q resolution の小角散乱について発表した。SPRing-8 の矢橋は強度干渉計について講演し、その応用例として光源の垂直方向のエミッタンスとサイズ、それにパンチ長の測定結果等について示した。P. Cloetens の「No optics is best optics !」という言葉を意識してか、「We do need optics !」と強調する場面

も見られたが、それには筆者も同感であった。ただ今後の方向性を冷静に考えると、「No optics」という至極単純な方向と洗練された Optics を駆使する職人芸的な方向とに二極分化していくのではないかと感じないでもない。午後のセッション「Coherent Diffraction Imaging」は D. Sayre の講演と共に始まった。オーバーサンプリングによる構造解析の可能性を初めて指摘したのは彼であり、50 年も昔の 1952 年のことである [8]。その後、位相回復アルゴリズムの発明や高輝度光源の登場により、ようやく最近になってそのアイデアが実を結ぶに至ったわけである。OHP を一枚も使わず、ただ原稿を読み上げるだけの素朴な講演だったが、そのことを思うと実に感慨深かった。続いて J. Miao がオーバーサンプリング法によるイメージングの原理と実験結果について講演した。オーバーサンプリングで原子分解能を目指そうとすると、まず問題になるのが放射線損傷である。M. Howells が示したグラフによると、液体窒素冷却した蛋白質の場合、10nm 程度の空間分解能が限界のようである。無機の試料の場合は条件が緩くなるので、1nm 程度まで大丈夫だろうとのことであった。ただし、最終的な結論を出すには、データの蓄積による議論のさらなる精密化が必要であろう。S. Hau-Riege は Hydrodynamic model による放射線損傷のシミュレーション結果を紹介したが、これについてもさらなる精密化が必要だと思われる。

Workshop 全体を振り返って見ると、実に内容の濃い有意義な Workshop であったと言える。Summary Talk で J. Arthur が「Interest in the use of coherence is exploding」「The future looks bright」と言っていたが、まったく同感である。次世代光源の登場が近未来に控えていることを考えると、コヒーレンス利用研究への関心は今後もますます高まっていくに違いない。この分野のさらなる発展に期待したい。

参考文献

- [1] "LCLS the First Experiments", Ed. By G. K. Shenoy and J. Srohr, Stanford Linear Accelerator Center, Stanford (2000).
- [2] "TESLA Technical Design Report Part V: The X-ray Free Electron Laser", Ed. By G. Materlik and Th. Tschentscher, Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg (2001).
- [3] "Study for a proposed phase I energy recovery linac (ERL) synchrotron light source at Cornell University", Ed. By S. M. Gruner and M. Tigner, Cornell University, New York (2001).
- [4] 「放射光将来計画検討報告 — ERL 光源と利用研究 —」編集 諏訪田剛 飯田厚夫、2003 年 3 月、高エネルギー加速器研究機構
- [5] http://pfwww.kek.jp/pf-seminar/pf_future2/index.html
- [6] T. O. Mentese, C. Sanchez-Hanke and C. C. Kao : J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 90.
- [7] K. Hirano : Trans. Mater. Res. Soc.-J in press.
- [8] D. Sayre : Acta Cryst. **5** (1952) 843.

海外滞在記 — Berkeley の丘から—

McMaster University 荒木 暢

一昨年の11月より、軟X線顕微分光の研究のため利用しているALS (Advanced Light Source) について紹介します。ALSは、CaliforniaのBerkeley (San Franciscoから地下鉄(BART: Bay Area Rapid Transit)で約30分)にあるLawrence Berkeley National Laboratoryの中にある第3世代の放射光施設です。この10月にあったユーザーミーティング(年1回開催)では、10周年ということもあり、「ALS 10-YEAR RETROSPECTIVE」と題したセッションも設けられていました。Berkeleyは多数のノーベル賞受賞者を輩出しているUniversity of California, Berkeley (UCB)で有名ですが、街の中央から丘の上に向かってUCBのキャンパスが広がっており、Berkeley Labは、その丘の上に位置しています。そのお陰で、研究所からサンフランシスコ湾を見渡した眺めはとてきれいで、素晴らしい夜景がピームタイムの疲れを癒してくれます。但し、月一金曜日の日中は、ダウンタウンと研究所の間でバスのサービスがあるためいいのですが、歩いて(または自転車)で登ってくるとなると一苦勞です。最後まで自転車で上がってくる人も見かけますが、少なくとも私には無理でした。(以下の研究所のWebサイトからQuickTime Movieなどが見られますから時間がある時にどうぞ。<http://www-library.lbl.gov/teid/tmPhoto/gallery/QTVR/PhotoQtvr.htm>)

Sept.11の後北米に渡ってALSで実験を行うようになってから、もうすぐ2年になります。私の正式な所属はMcMaster University (MAC)のDepartment of Chemistryで、ALSではVisiting Scholarとして研究を行っています。MACはCanadaのOntario州のHamilton(ナイアガラの滝から車で1時間ほど、Torontoからも同じくらい)にあり、Prof. Adam HitchcockのもとでResearch Associateとして働いています。最初の半年は、Hamiltonに住んで、ピームタイムの度にALSに出張していました。東から西へ時差3時間の移動で、同じ出張の実験でもPFの時は楽だったな—と思ったものでした。結局、半年で4往復した後、Berkeleyに引っ越しました。

ALSの運転は、マルチバンチ(通常1.9GeV)の時は、午前9時、午後5時、午前1時の3回の入射となっています。電流値は、入射直後で400mA、入射直前で200mAといったところ、この他にマルチバンチ(1.5GeV)と2バンチの運転があります。

さて、一番の違いですが、それは光の強度、分解能といったscientificなものではなく、フィルムバッジを付ける必要がなく、実験ホール内で飲食が出来るということでしょう!実は、初めてのピームタイムまで全く知らなかったため、これには本当に驚きました。もう今はすっかり慣れてしまったので日本に帰ることになったら逆に大変ですね。つい先日、お腹がすいてきたころに何かいいおいがしてくるなど思っていたら、近くのピームラインでピザ

を囲んでいるグループがいました。実験ホール内は空調のために喉が渇きやすいですから、実験に支障がなければ飲み物がとれるとありがたいですね。

ではこの辺で、私の研究内容について紹介させて下さい。

学生時代から、ずっと軟X線吸収分光法(NEXAFS)を用いた機能性有機材料の研究をしてきました。真空蒸着膜・Langmuir-Blogett膜、自己組織化単分子膜といった様々な手法で薄膜化した試料中の分子の配向や吸着状態を研究してきたのですが、ビームサイズ1mmφ程度の2次元面内の平均的な情報を見ていることになるため、次のステップとしてMicroscopyがやりたいと思い、現在のグループに参加しました。

軟X線の顕微分光法は、1)X線をKB mirrorまたはZone Plateなどを使ってマイクロンからサブマイクロンサイズに絞り、試料を走査することで像を得るものと、2)X線は集光せずに用い、電子レンズ系を使って拡大投影するものの二つに分けることが出来ます。1)としては、STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy), SPEM (Scanning Photoemission Microscopy)が、2)としてはPEEM (Photoemission Electron Microscopy)が挙げられます。

私が主に実験を行っているのは偏向電磁石を光源にしたBeamline5.3.2です。Polymer STXMと呼んでおり、その名前の通り、ポリマーの主なる元素C, N, OのK吸収端を含む250-700 eVのエネルギー領域をカバーし、エネルギー分解能: E/ΔEが5000で、集光した試料位置でのPhoton fluxが 10^7 - 10^8 photon/sです。空間分解能は、集光に用いるZPで決まりますが、現在使用しているものでは35 nmを達成しています。

STXMでは、この他にBeamline7.0.1より移設・改造が施されたBeamline11.0.2のものを利用しています。BL11は、EPU (Elliptical Polarization Undulator)を光源としており、より輝度が高く、可変偏光かつ150-1000 eVの広いエネルギー領域をカバーしています。どちらのSTXMでも共通のWindows上で動く測定プログラムが利用でき、とてもユーザーフレンドリーな環境が実現されています。STXMでは試料を透過してきたX線を検出し、試料を走査することでイメージを得ますから、試料の形態・環境に制限が少ないことが利点です。軟X線が透過するSi₃N₄を窓材にしてセルを構成することで、水のある環境での測定も可能です。我々のグループでは、例えば、河川の浄化に有効とされるバクテリアと藻類からなる複合膜(Biofilm)の測定などをこのウェットセルを用いて行っています。

表面感度が必要、またはX線の透過しない試料については、PEEM (beamline7.3.3.1)を利用しています。例えば、微量のたんぱく質が相分離したポリマー膜表面に吸着した試料はもちろん、PEEMでは光電子(2次電子)を検出しますから、真空中での測定になりますし、試料には導電性が必要となるなどの制限があります。STXM興味のある方は文末の文献などを参照してください。

ALSに、この他にも第3世代光源の特徴を生かした様々なMicroscopyが設置されています(Visible, IR

Spectromicroscopy, Micro XPS, Micro X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence Microscope, Imaging X-Ray Microscopy, EUV Lithography Mask Inspection など ; <http://www-als.lbl.gov/als/microscopes/> 参照)。今年のユーザーミーティングにおいて「Recent Advances in Synchrotron-Based Microscopy」という Workshop が SSRL との共催でありました。この WS の要旨が下記のサイトから Download できます (http://www-als.lbl.gov/als/usermtg/xrm_workshop.pdf)。

最後に、もうすぐ3年目を迎えることになります。何とかやってこれたのは周りの方々の励ましとご指導のおかげだと思っています。ここで特に名前を挙げませんが、全てのお世話になった方々、温かく送り出してくださった方々に心より感謝いたします。

Beamline5.3.2 & STXM についての参考文献

T. Warwick, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, M. Kritscher, T. Tylicszak, S. Fakra, A. P. Hitchcock, P. Hitchcock, H.A. Padmore, A New Bend Magnet Beam Line for Scanning Transmission X-ray Microscopy at the Advanced Light Source, *J. Synchrotron Radiation* 9 (2002) 254-257.

A.L.D. Kilcoyne, T. Tylicszak, W.F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E.G. Rightor, G.E. Mitchell, A. P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, H. Ade, Interferometrically controlled Scanning Transmission Microscopes at the Advanced Light Source, *J. Synchrotron Radiation* 10 (2003) 125-136.

CSSTN 参加報告

物質科学第一研究系 間瀬一彦

2003年9月7～10日にドイツの Ringberg 城（マックスプランク研究所の会議場として使われているお城、<http://www.rzg.mpg.de/ringberg-castle/> 参照）にて開催された Coincidence Studies of Surfaces, Thin Films and Nanostructures (CSSTN, Chairpersons: J. Berakdar (Halle), J. Kirschner (Halle)) に参加したので報告いたします。CSSTN は表面におけるコインシデンス研究に関する初めての国際会議で、主題は電子-電子、オージェ電子-光電子、電子-イオン、電子-光子、光子-光子コインシデンス分光法を用いた表面研究でした。詳細についてはホームページ (www.mpi-halle.mpg.de/csstn) をご覧ください。密度の高い交流ができるように、宿泊、食事、会議のすべては町から離れた Ringberg 城で行なわれ、参加者は30名でした。日本からの参加者は強相関物質の電子状態の第一原理計算研究をされている F. Aryasetiawan 氏（産総研）と筆者の二人だけでした。

放射光を用いるコインシデンス分光としてはオージェ電子-光電子コインシデンス分光 (Auger-photoelectron coincidence spectroscopy, APECS) と電子-イオンコインシ

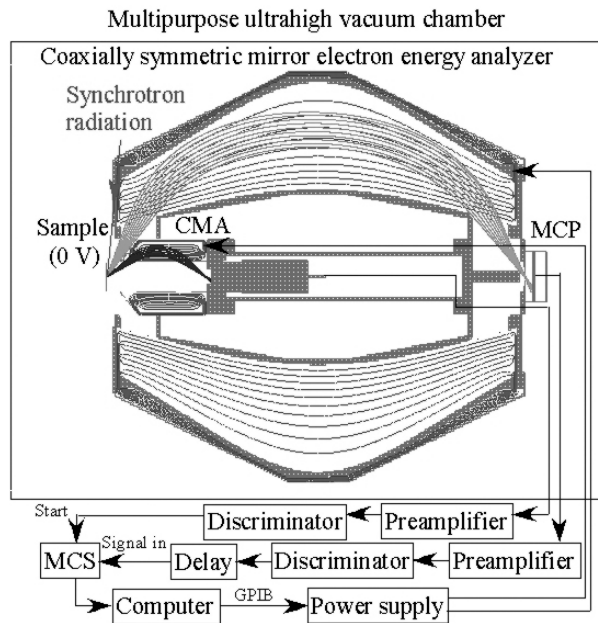


図. KEK で開発した新しい APECS 装置。光電子は外側の同軸対称鏡型エネルギー分析器で検出し、オージェ電子は内側の円筒鏡型エネルギー分析器 (CMA) で検出する。PF-12A で性能評価を行なった。特許出願中。

デンス (Electron-ion coincidence, EICO) 分光が代表的です。Rutgers 大の R. A. Bartynski 教授は TiO_2 、 MnO など金属酸化物のサイトを選別した APECS 研究について報告し、Roma 大の G. Stefani 教授は角度分解 APECS により光電子の特定の軌道角運動量を持つ部分波に対応するオージェを測定できることを示しました。筆者は EICO 分光研究について報告するとともに KEK 工作センターと協力して開発した新しい APECS 装置(図)を紹介しました。この装置は、構造が単純で操作性が高い上に、シグナル/バックグラウンド比が従来の装置より 10 倍優れております。講演は幸い好評でほっとしました。

会議の終わりにこれから定期的に表面コインシデンス分光の国際会議を開催することが提案されました。また、本会議のプロシーディングは WILEY 社より "Coincidence Studies of Surfaces, Thin Films and Nanostructures" という単行本として来年4月に発行される予定です。表面研究においてコインシデンス分光は非常にマイナーですが、これを契機に発展してゆくことを願っております。

平成 15 年度 防災・防火訓練について

物構研防災・防火担当主幹 小林正典

今年度の機構全体の防災・防火訓練は、10月21日(火)午後実施されました。放射光施設での防災訓練では、80名以上のユーザーの方のご参加をいただき、避難や安否確認の訓練が実施されました。訓練に関して、ご理解とご協力をいただいたことを心よりお礼申し上げます。訓練後に



図1. PFの緊急時避難場所（PF駐車場脇広場）に集まる参加者。



図2. 「安否確認表」に記入するユーザーの皆さん。

皆さまからご提出いただきましたアンケートなどをもとに、より適切な防災・防火体制の構築を行なっていきたいと考えています。貴重なお時間をいただき、本当にありがとうございました。また、来年4月からは新法人に移行するわけですが、今まで以上にユーザー及びスタッフの安全確保が求められるようになります。今後とも、より一層の防災・防火に対するご協力を改めてお願い申し上げます。

PF懇談会だより

XAFS ユーザーグループミーティング報告

産業技術総合研究所 島田広道

第6回 XAFS 討論会(2003年9月25～27日、千葉大学)に合わせて、9月25日に表記会合が千葉大学西千葉キャンパスで開催されました。参加者は24名で、PF将来計画やXAFSの今後の展開などについて約2時間にわたって活発な議論が交わされました。

会合では、まず、北大の朝倉先生から去る8月5日に開催された「将来計画に関するPFとユーザーの意見交換会」について報告いただきました。PFの野村先生と東大の太田先生から周辺状況についての補足説明があり、どのような計画にせよ、それによって特徴あるサイエンスをどう展開していくのかを示していかないと実現していくのは難しいだろうとのコメントがありました。

出席者からは、PF将来計画に不確定要素が多い状況下、引き続きXAFSユーザーグループから次世代XAFS研究に求められる光源性能についての要望をとりまとめていくとともに、XAFS研究の具体的な将来展開を提示したり、アピール性の強い成果を発信し、放射光利用研究におけるXAFS研究の意義を明確化していくことが必要であろうとの意見が出されました。続く議論では、アピール性の強い成果の発信例として、これまでに幅広いアウトプット実績がある触媒分野からの発信強化、注目度の高い科学雑誌上での発表、「放射光学会誌」、「PF Activity Report (Part A)」などによるXAFS以外の分野の放射光研究者への宣伝、各研究者個人のホームページによる“草の根”広報活動などが有効であろうとの声も聞かれました。

また、大型競争的資金を獲得しての新たなXAFS分析分野の展開の必要性も唱えられましたが、他方多くのユーザーの研究指向性を考えると、むしろ応用分野の研究に能動的に取り組み、リーダーシップを持ってXAFSの有用性をアピールすべきではないかとの意見も出されました。XAFSの応用が特に強く期待される分野として、環境(微量状態分析)、生態・生物が例示され、このような分野への応用研究は結果的に注目を集める機会が多くなるとの声も聞かれました。

そのほか、実験者への旅費支給が話題となりました。SPring-8では旅費支給が廃止されましたが、アカデミックユーザーの多いPFでは学生の実験機会を確保するためにも是非継続して欲しいとの声が強く出されました。



放射光セミナー

題目：結晶構造に基づく RalA-Sec5 相互作用の解析
 講師：深井周也氏（東京工業大学大学院生命理工学研究科生命情報専攻）
 日時：2003 年 8 月 20 日（水）15:30～16:30

題目：X-ray Non-Reciprocal Directional Dichroism and X-ray Non-Reciprocal Diffraction
 講師：有馬孝尚氏（筑波大学物質工学系）
 日時：2003 年 9 月 18 日（木）10:00～12:00

題目：グリコサミノグリカン糖鎖の生合成と機能発現
 講師：菅原一幸氏（神戸薬科大学薬学部）
 日時：2003 年 10 月 24 日（金）14:00～15:00

題目：「非平衡ダイナミクス」分野開拓を目指して
 講師：腰原伸也氏（東工大学大学院理工学研究科物質科学専攻）
 日時：2003 年 10 月 24 日（金）15:30～17:00

題目：MMX 錯体と電荷移動錯体の光誘起相転移におけるコヒーレンス
 講師：米満 賢治氏（分子科学研究所理論研究系）
 日時：2003 年 11 月 11 日（金）13:30～14:30

最新の情報はホームページ (<http://pfwww.kek.jp/pf-seminar/>) をご覧下さい。

第 34 回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第

日時：平成 15 年 6 月 16 日（月）13:30～（管理棟大会議室）

議事：

1. 報告
 - ① 所長報告、② 各施設等報告、③ その他
2. 協議
 - ① 法人化後の機構の運営体制等について
 - ② 教官公募（案）について（物質科学第三研究系 助教授または助手 1 名）
 - ③ その他

第 36 回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第

日時：平成 15 年 9 月 16 日（火）13:30～（管理棟大会議室）

議事：

1. 報告
 - ① 所長報告、② 各施設等報告、③ その他
2. 協議
 - ① 中期目標・中期計画（案）について
 - ② ベラルーシ国立大学との学術交流協定更新について（継続）
 - ③ 教官公募（案）について 中間子科学研究施設 助手 1 名
 - ④ その他

第 35 回物質構造科学研究所運営協議員会議事次第

日時：平成 15 年 7 月 25 日（金）13:30～（管理棟大会議室）

議事：

1. 報告
 - ① 所長報告、② 各施設等報告、③ その他
2. 協議
 - ① 平成 15 年度後期放射光共同利用実験課題審査結果について
 - ② 平成 15 年度下期中性子光共同利用実験課題審査結果について
 - ③ つくばキャンパス将来構想委員会の答申について
 - ④ その他

編集委員会から

PF ニュース送付希望の方へ

PF ニュースでは送付申し込み登録制度を導入しております。送付をご希望の方はお手数ですが、PF ニュースホームページ (<http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/>) の登録フォームよりお申し込み下さい。登録の有効期限は毎年年度末(3月末)までとさせていただきますので、次年度も送付を希望される方は改めて登録が必要です。ホームページ上の更新フォームにてお申し込み下さい。送付先に変更がなければ、お名前と登録番号の入力だけで更新できます。また、更新フォームには簡単なアンケートがありますのでご協力をお願い致します。

今まで自動的に送付されていた過去の課題責任者並びに課題参加者、現在有効課題に参加している方(課題責任者のみ自動的に送付)は登録が必要ですが、下記の方々のご登録いただかなくても自動的にPF ニュースが送付されます。

1) PF 懇談会会員

会員期間中はPF ニュースを送付します。年度末の更新手続きは必要ありません。

2) 共同利用実験課題責任者

課題の有効期間中はPF ニュースを送付します。複数の課題をお持ちの場合、送付期間は自動的に最新課題の有効期間まで更新されます(送付は1冊です)。有効課題の期間が切れるとPF ニュース送付登録は消去されます。購読の継続を希望される方は登録フォームにてご登録下さい。

3) 図書館や図書室等

これまで通り寄贈いたします。

4) 物構研評議員、物構研運営協議員、放射光共同利用実験課題審査委員

委員任期中はPF ニュースを送付致します。

5) 加速器奨励会役員・評議員・賛助会員

これまで通り加速器奨励会事務局より送付致します。

6) PF にメールボックスをお持ちの方

これまで通りメールボックスに配布致します。

また、PF ニュースでは下記のカテゴリーで皆様からの投稿をお待ちしております。詳細は事務局またはPF ニュースホームページをご覧ください。

【最近の研究から】

PF で行われた実験、研究の成果をお寄せ下さい。

【建設・改造ビームラインを使って】

特にビームラインの改良点、他のビームラインとの比較、要望等を是非お聞かせ下さい。

【ユーザーとスタッフの広場】

海外放射光施設に滞在、訪問された方、また国際会議等に参加された方、どうぞご投稿下さい。

【PF 懇談会だより】

ユーザーグループのミーティング、活動・運営報告等がありましたらお寄せ下さい。

宛 先

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所 放射光研究施設内
PF ニュース編集委員会事務局
TEL: 029-864-5196 FAX: 029-864-2801
E-mail: pf-news@pfqst.kek.jp
URL: <http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/>

編集後記

編集委員になる前もPF ニュースは比較的読んでいたつもりでしたが、編集作業を始めてみてまだまだ読み足りないことを思い知らされました。さらりと読み流していた記事一つでも、編集作業では奥の奥まで考えた上の産物です。じっくりと味わって読んでみてはいかがでしょうか。編集委員の専門は多岐に渡っておりますが、それでもすべての分野を網羅しているものではありません。PF で得られた成果を分野外の人にもわかってもらうきっかけのチャンスですので、編集委員から記事掲載について話があった場合は遠慮なさらずご快諾いただくようお願いしたいのはもちろん、編集委員会にご自身から積極的に記事を送り込んで頂くのも大歓迎です。(N.I.)

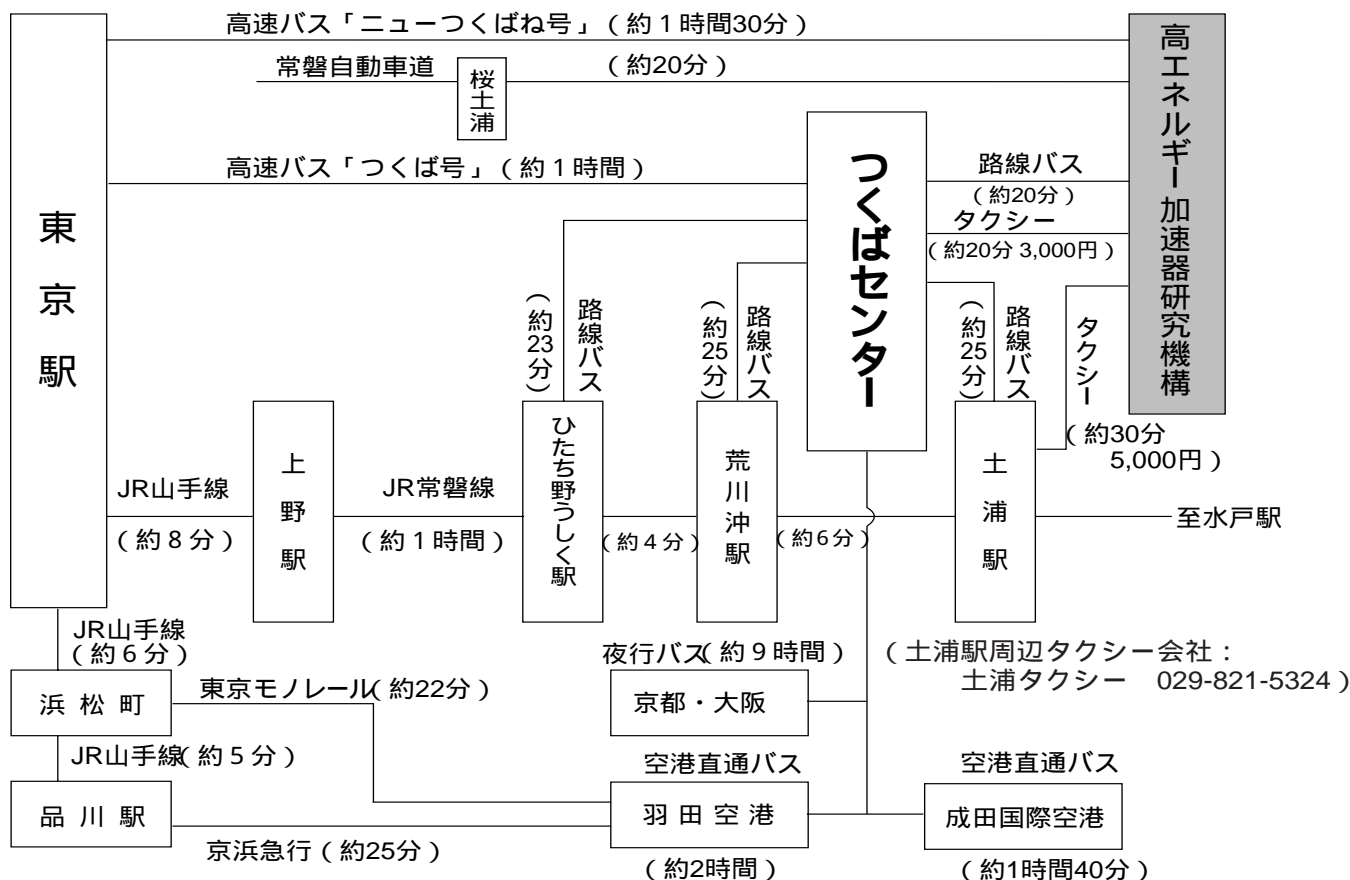
編集委員

委員長 雨宮健太 東京大学大学院理学系研究科
副委員長 兵藤一行 物質構造科学研究所
委員 一國伸之 千葉大学工学部
上田和浩 (株)日立製作所日立研究所
小野寛太 物質構造科学研究所
川崎政人 物質構造科学研究所
澤 博 物質構造科学研究所
神保雄次 山形大学大学院理工学研究科

杉山 弘 物質構造科学研究所
高橋良美 物質構造科学研究所(事務局)
長嶋泰之 東京理科大学理学部
永田宏次 東京大学大学院農学生命科学研究科
羽多野忠 東北大学多元物質科学研究所
原 一広 九州大学大学院工学研究院
宮内洋司 物質構造科学研究所

巻末情報

KEKアクセスマップ・バス時刻表



(KEK周辺タクシー会社：大曾根タクシー029-864-0301) (確認日：2003.10.28)

高速バス (問い合わせ先：関鉄学園サービスセンター 029-852-5666 JRバス東京営業センター 03-3215-1468)

高速バス時刻表 [ニューつくばね号]

所要時間 約1時間30分

2002年10月15日改正

運賃 東京駅 高エネルギー加速器研究機構(KEK)：1,470円(5枚綴り回数券6,100円)

東京駅八重洲南口 KEK(筑波山行き)	
東京駅	KEK
07:20	08:45
09:10	10:35
11:10	12:35
12:50	14:15
14:50	16:15
16:40	18:05
18:40	20:05
20:20	21:45

KEK 東京駅日本橋口行き			
KEK	上野駅	東京駅日本橋口	
	平日のみ	平日	休日
06:02	08:00	08:20	07:50
08:00	09:55	10:15	09:45
10:15	12:10	12:30	12:00
12:15	14:10	14:30	14:00
14:20	16:05	16:25	16:05
16:05	17:50	18:10	17:50
17:40	19:25	19:45	19:25
19:30	21:15	21:35	21:15

上下便、高速道路後のバス停：谷田部、谷田部営業所、農林団地中央、果樹試験場入口、松代四丁目、自動車研究所、東光台研究団地、東光台一丁目、国土地理院、土木研究所、大穂支所、高エネルギー加速器研究機構、北部工業団地入口、筑波支所前、常陸北条、筑波山

高速バス発車時刻表 [つくば号]

1999年10月1日改正

運賃 東京駅 つくばセンター：1250円（5枚綴り回数券5200円）
 所要時間 東京 つくば65分 つくば 上野90分（平日） つくば 東京110分（平日）
 つくば 東京80分（日祝日）

東京駅八重洲南口 つくばセンター行		
時	平 日	日 祝 日
5		
6	00 30	00 30
7	00 20 40 50	00 20 40 50
8	00 10 30 40 50	00 10 30 40
9	00 10 30 40 50	00 10 30 40
10	00 10 30 40 50	00 10 30 40
11	00 10 30 40 50	00 10 30 40
12	00 10 30 40 50	00 10 30 40
13	00 10 30 40	00 10 30 40
14	00 10 30 40	00 10 30 40
15	00 10 30 40 50	00 10 30 40 50
16	00 10 20 30 40 50	00 10 20 30 40 50
17	00 10 20 30 40 50	00 00 10 20 30 40 50
18	00 00 10 20 30 40 50	00 00 10 20 30 40 50
19	00 10 20 30 40 50	00 00 10 20 30 40 50
20	00 00 10 20 30 40 50	00 00 10 20 30 40 50
21	00 10 20 30 40 50	00 00 10 20 30 40 50
22	00 10 20 30 40 50	00 10 20 30 40 50
23	00 00	00 00

つくばセンター 東京駅日本橋口行		
時	平 日	日 祝 日
5	15 30 45	15 30 45
6	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
7	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
8	00 12 24 36 48	00 10 20 30 40 50
9	00 10 20 30 40 50	00 10 20 30 40 50
10	00 10 20 30 40 50	00 10 20 30 40 50
11	00 12 24 36 48	00 10 20 30 40 50
12	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
13	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
14	00 10 20 30 40 50	00 12 24 36 48
15	00 10 20 30 40 50	00 12 24 36 48
16	00 10 20 30 40 50	00 12 24 36 48
17	00 10 20 30 40 50	00 12 24 36 48
18	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
19	00 12 24 36 48	00 12 24 36 48
20	00 15 30 45	00 15 30 45
21	00 15 30	00 15 30
22		
23		

上りは、平日のみ上野駅経由
 上下便、つくば市内でのバス停：竹園二丁目、千現一丁目、並木一丁目、並木大橋

JR 常磐線 (土浦駅発着)(問い合わせ先：土浦駅 029-822-9822)(2001年12月1日改定)

所要時間 土浦駅 - 上野駅 (普)約70~80分〔1,110円〕 (快)約60分 (特)約50分〔1,110円+950円(特急料金)〕
 (運賃) 土浦駅-荒川沖駅 約6分〔190円〕 土浦駅-ひたち野うしく駅 約10分〔190円〕

JR常磐線上り					
土浦発	上野着	種別	土浦発	上野着	種別
5:20	6:28		9:44	10:28	特
5:45	6:54		9:58	11:08	
6:06	7:06	特	10:10	11:24	
6:10	7:20		10:21	11:04	特
6:24	7:41		10:28	11:41	
6:31	7:28	特	10:36	11:50	
6:41	7:58		10:47	12:08	
6:46	7:57		11:07	12:22	
6:50	7:52	快	11:21	12:04	特
6:58	8:11		11:27	12:40	
7:02	8:07		11:37	12:53	
7:03	8:04	快	11:48	13:09	特
7:08	8:17		12:07	13:25	
7:11	8:18		12:16	13:31	
7:12	8:23		12:21	13:04	特
7:20	8:33		12:33	13:49	
7:21	8:33		12:48	14:09	
7:29	8:39		13:07	14:22	
7:31	8:40		13:21	14:04	特
7:35	8:52		13:27	14:42	
7:44	8:52		13:35	14:50	
7:45	8:45	快	13:49	15:01	
7:59	8:55	特	14:07	15:21	
8:04	9:17		14:21	15:04	特
8:20	9:10	特	14:27	15:40	
8:25	9:40		14:48	16:01	
8:34	9:25	特	15:07	16:20	
8:52	10:07		15:21	16:05	特
9:10	9:59	特	15:25	16:33	
9:12	10:20		15:35	16:53	
9:29	10:40		15:49	17:02	
9:38	10:50		15:53	16:35	特

JR常磐線下り					
上野発	土浦着	種別	上野発	土浦着	種別
5:10	6:13		11:03	12:19	
6:03	7:13		11:16	12:28	
6:30	7:34		11:30	12:12	特
6:46	7:57		11:34	12:51	
7:00	7:39	特	11:50	13:01	
7:02	8:07		12:03	13:20	
7:30	8:15	特	12:16	13:28	
7:35	8:42		12:30	13:14	特
7:48	8:59		12:34	13:48	
7:49	8:59		12:50	14:01	
8:00	8:50	特	13:03	14:19	
8:07	9:13		13:16	14:29	
8:12	9:25		13:30	14:13	特
8:13	9:25		13:34	14:48	
8:19	9:33		13:50	15:01	
8:27	9:37		14:03	15:09	
8:30	9:19	特	14:16	15:28	
8:36	9:41		14:30	15:15	特
8:42	9:56		14:34	15:47	
8:48	9:56		14:50	16:01	
8:48	10:04		15:03	16:18	
9:02	10:10		15:16	16:28	
9:10	10:23		15:30	16:13	特
9:13	10:25		15:34	16:48	
9:25	10:44		15:50	17:02	
9:30	10:18	特	16:16	17:28	
9:49	11:01		16:30	17:12	特
10:03	11:19		16:38	17:49	
10:16	11:28		16:50	18:01	
10:30	11:13	特	17:11	18:23	
10:34	11:48		17:30	18:13	特
10:50	12:01		17:33	18:45	

土・休日運休 土・休日運転
 特 特急 快 通勤快速(荒川沖駅、ひたち野うしく駅には止まりません。)
 (土浦駅23:26発の「我孫子行き」を利用すると、取手駅または我孫子駅乗り換えて上野駅に24:36到着。)

つくばセンター KEK間

2003年3月16日改正

所要時間 約20分 運賃 430円 (KEK - 土浦駅間の料金は760円) つくばセンター乗り場1番

18系統：土浦駅東口～つくばセンター～KEK～筑波テクノパーク大穂 C8A系統：つくばセンター～KEK～筑波テクノパーク大穂
61系統：つくばセンター～KEK～筑波駅 71系統：つくばセンター～(西大通り)～KEK～下妻駅 (筑波大学は経由しません)

系統	土浦駅東口	つくばセンター	KEK	系統	土浦駅東口	つくばセンター	KEK	系統	KEK	つくばセンター	土浦駅東口	系統	KEK	つくばセンター	土浦駅東口
18	06:57	07:14	07:32	61		×14:25	×14:41	61	07:39	08:00		61	×13:54	×14:15	
18	×07:50	×08:07	×08:25	18	×14:10	×14:27	×14:45	71	07:43	08:05		71	14:48	15:10	
61		08:30	08:46	C8		15:15	15:30	C8	08:08	08:26		C8	×15:20	×15:39	
71		08:40	08:53	71		15:30	15:43	71	08:38	09:00		61	15:34	15:55	
C8		08:50	09:05	61		16:05	16:21	C8	×09:05	×09:24		71	15:43	16:05	
71		09:20	09:33	71		16:40	16:58	18	09:40	10:00	10:22	C8	16:10	16:29	
C8A		×09:30	×09:46	C8		16:40	16:55	61	09:49	10:10		61	×16:29	×16:50	
61		10:15	10:31	61		×17:00	×17:16	71	10:18	10:40		61	16:44	17:05	
71		10:50	11:03	C8		×17:20	×17:35	C8	×10:30	×10:49		71	17:08	17:30	
C8		×10:55	×11:10	61		17:20	17:36	71	11:31	11:50		61	17:29	17:50	
71		12:00	12:13	71		17:45	17:58	61	11:34	11:55		C8	17:40	17:59	
61		12:00	12:16	C8		18:10	18:25	18	×11:40	×12:00	×12:22	61	×17:59	×18:20	
18	12:10	12:27	12:45	61		18:10	18:26	61	12:39	13:00		C8	×18:10	×18:29	
61		13:20	13:36	61		×18:30	×18:46	61	×12:54	×13:15		18	19:00	19:20	19:42
61		×13:25	×13:41	C8		×18:40	×18:55	C8	13:25	13:44		71	19:08	19:30	
71		14:00	14:13	71		19:40	19:53	71	13:28	13:50		C8	×19:30	×19:49	
61		14:20	14:36	C8		×20:00	×20:15	61	13:49	14:15		18	×20:50	×21:10	×21:32

(×は土曜・休日運休、 は土曜・休日運転)

土浦駅 つくばセンター

(2003年3月16日改正)

所要時間 約25分 (特急バス 土浦 つくばセンター約15分 つくばセンター 土浦約20分)

運賃 510円 つくばセンター乗り場3番

の時刻表にも土浦駅 つくばセンター間の(18系統)が掲載されていますので、ご参照下さい。

土浦駅発					つくばセンター発				
05:30	08:20	11:45	14:45	17:45	06:24	10:39	13:54	16:54	20:24
05:45	08:30	12:00	15:00	18:00	07:04	10:54	14:09	17:09	20:39
06:00	08:45	12:15	15:15	18:15	07:24	11:09	14:19特	17:19特	21:09
06:10	09:00	12:20特	15:20特	18:20特	07:34	11:19特	14:24	17:24	21:39
06:20	09:15	12:30	15:30	18:30	×07:35	11:24	14:30二	17:39	22:00
06:30	09:20特	12:35二	15:45	18:50	07:54	11:39	14:39	17:54	22:09
06:40	09:30	12:45	16:00	19:05	07:59	11:54	14:54	18:09	22:39
06:50	09:45	13:00	16:15	19:10	08:14	12:09	15:06	18:19特	
07:00	10:00	13:15	16:20特	19:30	08:34	12:19特	15:09	18:29	
07:05	10:15	13:20特	16:20二	19:47	08:54	12:24	15:19特	18:49	
07:20	10:20特	13:30	16:30	20:15	09:09	12:39	15:24	19:04	
07:30二	10:30	13:30二	16:45	20:40	09:19特	12:54	15:39	19:09	
07:40	10:45	13:45	17:00	21:15	09:24	13:09	15:54	19:19	
07:55	11:00	14:00	17:15	21:45	09:39	13:19特	16:09	19:29	
08:00	11:15	14:15	17:20特	22:15	09:54	13:24	16:19特	19:49	
08:10	11:20特	14:20特	17:25	22:40	10:09	13:39	16:24	20:04	
08:15	11:30	14:30	17:30		10:24	13:45	16:39	20:20	

(凡例)
無印 平日・土・祝日ともに運行
土・日祝日運休
土・日祝日運行
× 土・日祝日・休校日運休
二 土浦二高経由
特 特急バス
(土浦-吾妻-つくばセンターのみ停車)

ひたち野うしく駅 つくばセンター

(2003年7月16日改正)

所要時間 約23分 運賃 500円 (発時刻のみ)

平日						土曜・日祝日					
ひたち野うしく駅発			つくばセンター発			ひたち野うしく駅発			つくばセンター発		
06:55	12:02	●17:12	06:20	11:28	●16:43	07:35	13:03	18:20	06:57	12:33	17:45
●07:07	●12:23	17:29	●06:35	●12:00	16:57	●07:51	●13:28	18:36	●07:20	●13:00	18:05
07:29	12:51	17:44	06:53	12:21	17:07	08:17	14:02	●19:01	07:42	13:33	●18:32
07:52	13:10	17:56	07:12	12:40	17:19	08:40	14:25	19:29	08:03	13:49	18:55
●08:15	●13:23	●18:20	●07:40	●12:49	●17:45	●08:55	●14:44	19:47	●08:23	●14:09	19:10
08:40	13:43	18:35	08:01	13:12	17:56	09:26	15:05	●20:02	08:54	14:32	●19:30
08:54	14:03	18:50	08:17	13:30	18:17	●09:53	15:24	20:21	●09:20	14:57	19:46
09:10	●14:25	19:02	08:28	●13:48	18:24	10:13	15:57		09:39	15:23	
●09:20	14:44	●19:17	●08:45	14:05	●18:48	10:35	●16:23		10:06	●15:52	
09:37	15:05	19:33	08:59	14:31	18:59	●11:01	16:44		●10:24	16:10	
09:58	●15:24	19:50	09:22	●14:48	19:20	11:23	17:06		10:48	16:36	
●10:20	15:43	20:10	●09:48	15:12	19:40	11:44	17:24		11:09	16:49	
10:34	16:02	●20:29	10:02	15:31	●19:47	12:09	●17:45		11:33	●17:12	
10:56	●16:28	20:50	10:23	●15:52	20:13	●12:30	18:03		●11:59	17:30	
●11:24	16:44	21:05	●10:48	16:10	20:30						
11:44	16:57	●21:25	11:05	16:24	●20:57						

ひたち野うしく駅 つくばセンター(直行バス)

ひたち野うしく駅発	つくばセンター着	つくばセンター発	ひたち野うしく駅着
07:40	08:00	17:28	17:48
07:55	08:15	17:58	18:18

(凡例)

●印...JRバス関東
印...土曜・日祝日および
8/14・15・12/30・31運休
建築研究所行

夜行バス

よかっぺ関西号〔水戸・つくば 京都・大阪〕

運行時刻表

2001年12月19日改定

水戸・つくば 京都・大阪		大阪・京都 つくば・水戸	
土浦駅東口	22:24	あべの橋駅 (JR天王寺駅)	21:30
つくばセンター	22:48	上本町駅バスセンター	21:47
並木大橋	22:55	近鉄なんば駅西口 (OCATビル)	22:02
京都駅八条口 (近鉄改札前)	6:05	京都駅八条口 (近鉄改札前)	23:04
近鉄なんば駅西口 (OCATビル)	7:04	並木大橋	6:14
あべの橋駅 (JR天王寺駅)	7:25	つくばセンター	6:21
ユニバーサルスタジオジャパン	7:55	土浦駅東口	6:43

料金表 (大人)

区	間	片道運賃	往復運賃
土浦駅東口・つくばセンター・並木大橋	京都駅八条口	8,900円	16,020円
土浦駅東口・つくばセンター・並木大橋	近鉄なんば駅西口以降	9,700円	17,460円

乗車券

- ・予約制。1ヶ月前より予約受付。乗車券は3日前までに購入。
- ・予約・問い合わせ先：関鉄学園サービスセンター 029-852-5666 予約受付時間 (毎日 9:00~17:00)
- 近鉄バス 06-6772-1631 予約受付時間 (毎日 9:00~19:00)
- インターネット予約 <http://www.kintetsu-bus.co.jp/>
- <http://www.j-bus.co.jp/>
- ・水戸・土浦間の時刻、小人料金、詳しい搭乗場所については上記問い合わせ先へ。

空港直通バス

羽田空港 つくばセンター

1999年6月1日開業

所要時間：約2時間 (但し、渋滞すると3時間以上かかることもあります。)

運賃：1,800円

つくばセンター発		羽田空港着		羽田空港発		つくばセンター着	
5:30	13:00	7:10	14:40	8:40	15:20	10:30	17:10
6:20	14:00	8:20	15:40	9:30	16:30	11:20	18:20
7:00	15:00	9:00	16:40	10:35	17:55	12:25	19:45
8:00	16:00	10:00	17:40	11:35	19:20	13:25	20:50
9:30	16:40	11:30	18:20	13:00	20:20	14:50	21:40
11:40	17:40	13:40	19:10	14:20	21:20	16:10	22:40

平日日祝日とも上記時刻表

羽田空港乗り場：1階到着ロビーバス乗り場12番

上下便、つくば市内でのバス停：竹園二丁目、千現一丁目、並木一丁目、並木大橋

問い合わせ：029-836-1145 (関東鉄道) / 03-3790-2631 (京浜急行)

成田空港 つくばセンター (土浦駅東口行)

(AIRPORT LINER NATTS)

1999年12月16日改正

所要時間：約1時間40分 運賃：2,540円

乗車券購入方法：

成田空港行：予約制。1カ月前から予約受付。乗車券は3日前までに購入。

予約センター電話：029-852-5666 (月~土：8:30~19:00 日祝日 9:00~19:00)

つくばセンター方面土浦駅東口行：成田空港 1F 京成カウンターにて当日販売

つくばセンター発		成田空港着		成田空港発		つくばセンター着	
6:20	13:25	8:00	15:05	7:20	16:15	9:00	17:55
7:20	14:35	9:00	16:15	9:05	17:20	10:45	19:00
8:50	15:50	10:30	17:30	10:35	18:40	12:15	20:20
10:20	17:35	12:00	19:15	12:50	20:00	14:30	21:40
11:55		13:35		14:35		16:15	

平日日祝日とも上記時刻表

上下便の全バス停：土浦駅東口、つくばセンター、ひたち野うしく駅、新利根町、成田空港

つくば市内宿泊施設

(確認日: 2003. 10. 28)



アーバンホテル
<http://www.urbanhotel.co.jp/uhotel.html>
 TEL(029)877-0001 6,500円~(税別)
 (6/1新館オープン 38部屋 うち12部屋は喫煙可 7,500円~)

にいはいり旅館
 TEL(029)864-2225 3,700円~(税別)

トレモントホテル
 TEL(029)851-8711 7,854円~(税サービス料込)

筑波研修センター
 TEL(029)851-5152 3,600円~(税込)

オークラフロンティアホテルつくば
<http://www.okura-tsukuba.co.jp/index2.html>
 TEL(029)852-1112 10,972円~(税込)

ルートつくば
 TEL(029)860-2111 6,825円~(朝食付・税込)

オークラフロンティアホテル
 つくばエポカル
<http://www.okura-tsukuba.co.jp/index2.html>
 TEL(029)860-7700 10,972円~(税込)

ホテルニューたかはし竹園店
 TEL(029)851-2255 5,500円~(税別)

ホテルデイリーイン
<http://www.yama-nami.co.jp/>インターネット予約5%引き
 TEL(029)851-0003 5,800円(税別)

ビジネスホテル山久 5,000円~(税別)
 TEL(029)852-3939 6,000円~(2食付・税別)

ビジネスホテル松島(新館)6,500円~(税込)
 TEL(029)856-1191 和6,800円(3人~)
 (風呂・2食付・税込)
 (本館)6,000円~(税込)
 和6,300円(3人~)(2食付・税込)

ホテルグランド東雲(新館)7,350円~(税込)
 TEL(029)856-2212(本館)6,300円~(税込)

つくばスカイホテル
<http://www.yama-nami.co.jp/>インターネット予約5%引き
 TEL(029)851-0008 6,000円~(税別)

学園桜井ホテル
<http://www.gakuen-hotel.co.jp/>
 TEL(029)851-3011 6,350円~(税・サービス料(200円)別)

ビジネス旅館二の宮
 TEL(029)852-5811 5,000円~
 (二人部屋のみ 2食付・税込)

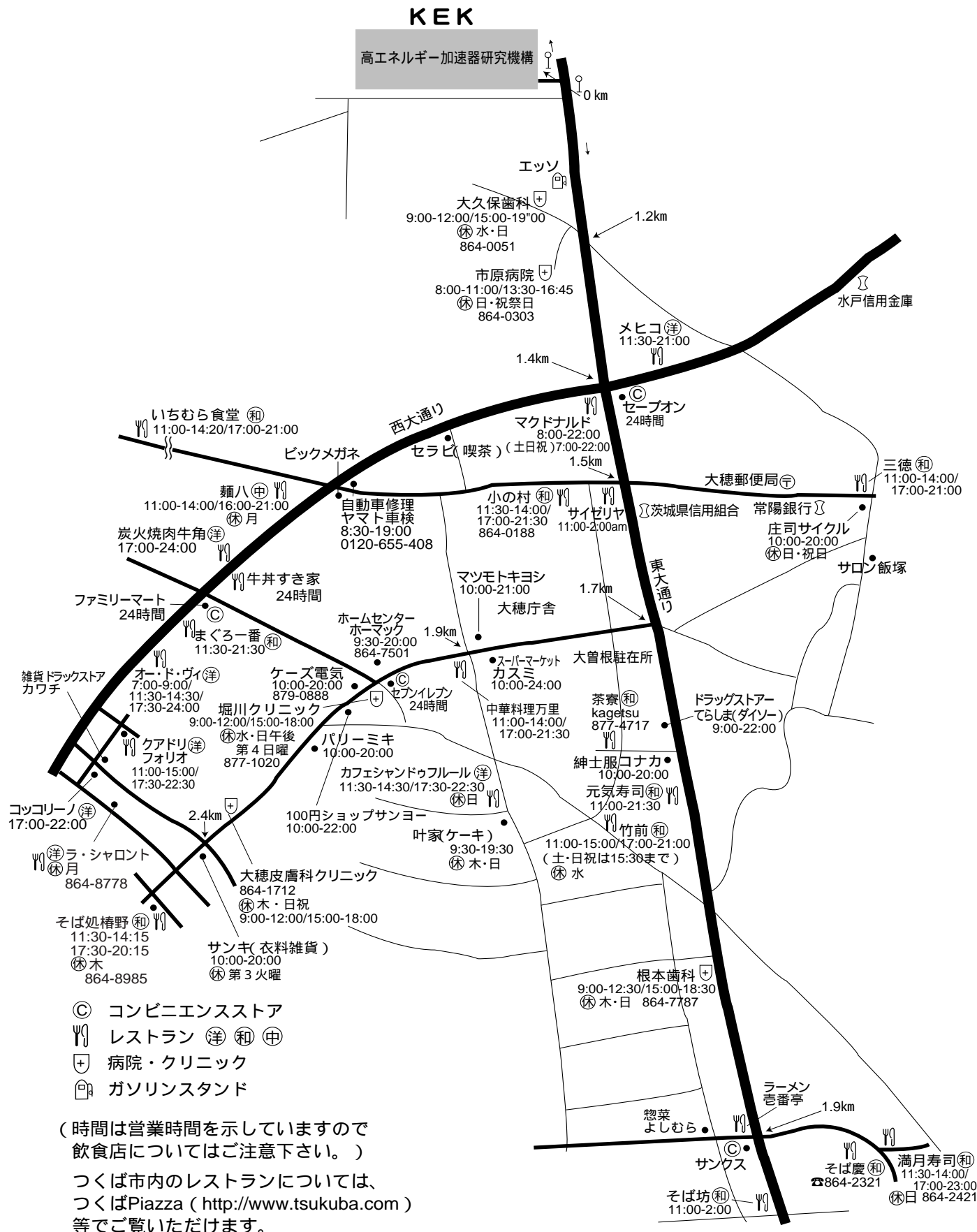
ペンション学園
 TEL(029)852-8603 4,700円~(税込)
 21,000円(7日以内・税込)

ホテルスワ
 TEL(029)836-4011 6,825円~(税込)
 6,090円(会員・税込)

KEK周辺生活マップ

(確認日：2003.10.28)

放射光研究施設研究棟、実験準備棟より守衛所までは約800m



KEK内福利厚生施設

ユーザーの方は、これらの施設を原則として、機構の職員と同様に利用することができます。各施設の場所は後出の「高エネルギー加速器研究機構平面図」をご参照下さい。

図書室（研究本館1階 内線3029）

開室時間：月～金 9:00～17:00

閉室日：土、日、祝、12/28～1/4、蔵書点検日
機構発行のIDカードがあれば開室時間以外でも入館可能。詳しくは下記URLをご覧ください。

(<http://www-lib.kek.jp/riyou/index.html>)

保健室（医務室）（内線 5600）

勤務時間中に発生した傷病に対して、応急処置を行うことができます。健康相談（第二・第四月曜日午後）も行っており、希望者は、事前に保健室へ申し込んでください。

場 所 管理棟 1階

開室時間 8:30～17:00（月曜日～金曜日）

食 堂「カフェテリア」（内線 2986）

営 業 月曜日～金曜日

ただし祝日及び年末年始は休業

朝食 8:10～9:30

昼食 11:30～13:30

夕食 17:00～19:00

レストラン「くらんべりい」（内線 2987）

場 所 職員会館 1階

営 業 月曜日～金曜日

ただし祝日及び年末年始は休業

朝食 8:00～9:30（オーダーストップ 9:15）

昼食 11:30～13:30（オーダーストップ 13:15）

夕食 17:00～20:30（オーダーストップ 20:00）

昼の弁当配達サービス

月曜日～金曜日及び営業している土曜日

（注文は当日午前9時30分まで。メニューは450円、500円、600円の三種で日替わり。）

＊ ＊土曜日の食事＊ ＊

上記の食堂とレストランが隔週交替で営業しています。朝食 8:00～9:30（オーダーストップ 9:15）

昼食 11:30～13:30（オーダーストップ 13:15）

軽食コーナー（Do Do Cafe）（内線2195）

30席程度でサンドイッチ等の軽食をメインにしています。17時以降はアルコール飲料も用意。

場 所 国際交流センター

営 業 月～金 8:00～22:00

ただし祝日及び年末年始は休業

・モーニングタイム 8:00～11:00

・ランチタイム 11:00～14:00

・ティータイム 14:00～17:00

・ナイトタイム 17:00～22:00

理容室（内線3638）

理容室の利用は予約制になっています。理容室に予約簿が置いてありますので、利用する時間、氏名、所属及び内線電話番号を記入して申し込んでください。なお、電話による予約も可能です。

場 所 職員会館 1階

営 業 月～金 9:00～17:00

第二、第四土曜日 9:00～17:00

ただし祝日及び年末年始は休業

予約受付 9:00～16:30

料 金 カット 2,200円

売 店（内線3907）

日用品、雑貨、弁当、牛乳、パン、菓子類、タバコ、切手等を販売しています。また、DPEや宅配便の取次ぎも行っています。

場 所 職員会館 1階

営 業 月～金 10:00～18:30

ただし祝日及び年末年始は休業

書 店（内線2988）

書籍・雑誌。

場 所 国際交流センター

営 業 月～金 10:00～17:00

ただし祝日及び年末年始は休業

自転車貸出方法（受付 [監視員室] 内線3800）
自転車の貸出方法が下記の通り変更になっていますので、ご注意ください。

- ・貸出は実験ホール入口の監視員室で行う。
- ・貸出は一往復を単位とし、最長半日とする。
- ・使用後は所定の自転車スタンドへ戻し、鍵は監視員室へ速やかに戻す。

常陽銀行ATM（食堂入口脇）

取扱時間：9:00～18:00（平日）

9:00～17:00（土）

日・祝日の取扱いはありません。常陽銀行以外の金融機関もカードのみの残高照会、引出しが可能です。

郵便ポスト（計算機棟正面玄関前）

収集時間：17:00（平日のみ）

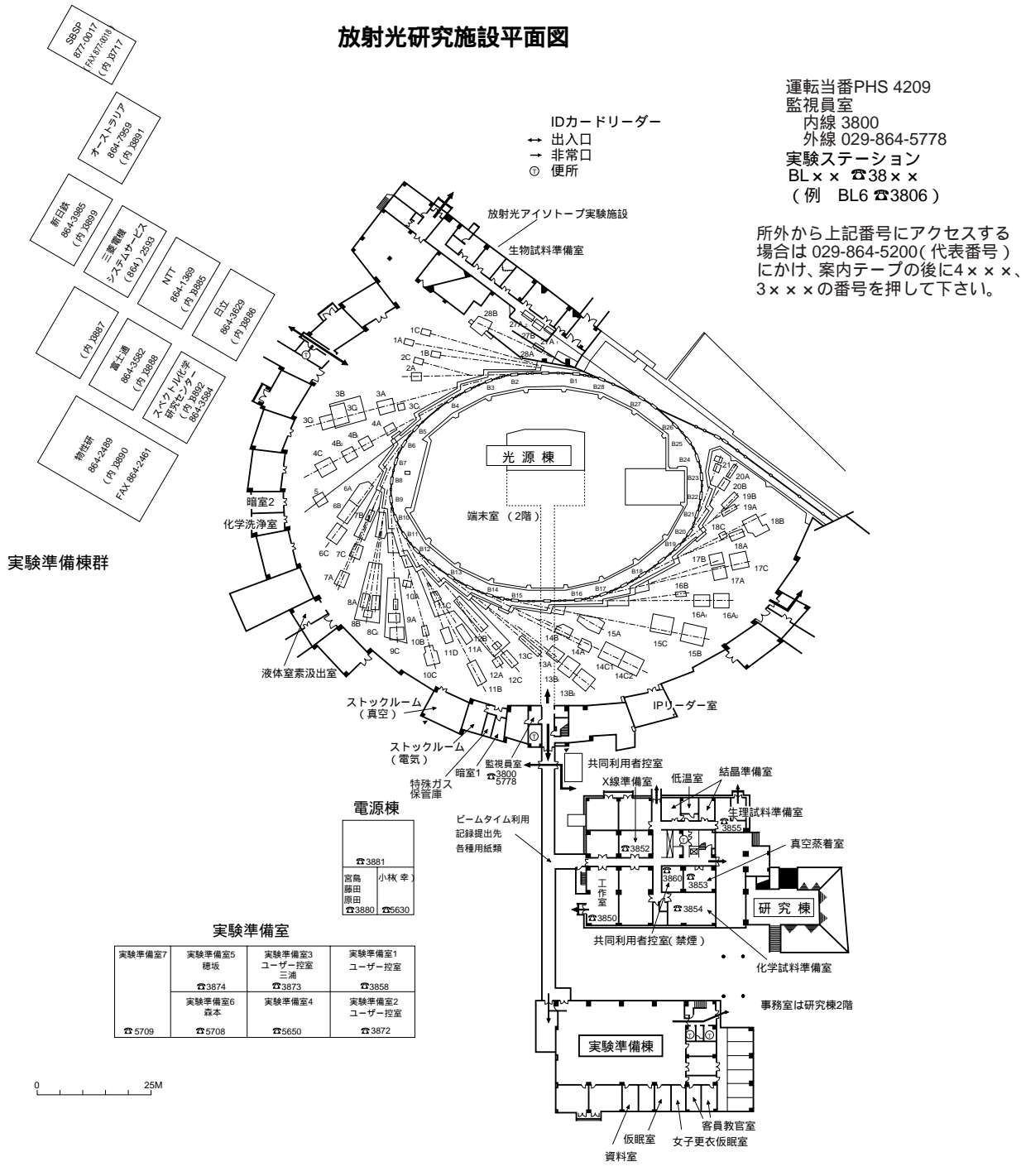
ドミトリー、ユーザーズオフィスについては、ホームページ(<http://pfwww.kek.jp/publications/pfnews/dorm.pdf>)をご覧ください。

ビームライン担当一覧表 (2003. 11. 1)

ビームライン ステーション	光源 形態	ステーション / 実験装置名	担当者	BL担当者 担当者 (所外)
		(共同利用、 建設 / 立ち上げ中、 所外、 協力BL)		
BL-1	B M		小野	
BL-1A		結晶分光型六軸回折・極限条件下ワイセンベルグカメラ	澤	
BL-1B		極限条件下粉末X線回折装置	澤	
BL-1C		XUV不等間隔平面回折格子分光器	小野	
BL-2	U		北島	
BL-2A		軟X線 2 結晶分光ステーション	北島	
BL-2C		軟 X 線不等間隔平面回折格子分光器	柳下	
BL-3	B M		東	
BL-3A		収束単色・白色 X 線ステーション	田中	
BL-3B		XUV 24m球面回折格子分光器 (SGM)	東	
BL-3C1		白色 X 線ステーション	安達・河田	
BL-3C2		X線光学素子評価ステーション	安藤	
BL-3C3		X線磁気回折装置	安達・河田	
BL-4	B M		澤	
BL-4A		収束単色・白色 X 線ステーション	飯田	
BL-4B1		極微小結晶・微小領域回折装置	大隅	
BL-4B2		多連装粉末 X 線回折装置	田中	井田 (名工大)
BL-4C		結晶分光型六軸回折計	若林	
BL-5	M P W		鈴木 (守)	
BL-5		タンパク質結晶構造解析ステーション	鈴木 (守)	
BL-6	B M		鈴木 (守)	
BL-6A		タンパク質結晶構造解析ステーション	五十嵐	
BL-6B		巨大分子用実験ステーション	鈴木 (守)	坂部 (SBSP)
BL-6C		巨大分子用実験ステーション	鈴木 (守)	坂部 (SBSP)
BL-7	B M		伊藤 (雨宮：東大)	
BL-7A		軟X線不等間隔平面回折格子分光器	伊藤	雨宮 (東大)
(東大・スペクトル)				
BL-7B		瀬谷波岡分光器	伊藤	雨宮 (東大)
(東大・スペクトル)				
BL-7C		収束単色 X 線ステーション	岩住	
BL-8 (日立)	B M		間瀬 (尾形：日立)	
BL-8A		軟X線平面回折格子分光器 (SX700)	間瀬	尾形 (日立)
BL-8B		広帯域XAFSステーション	間瀬	尾形 (日立)
BL-8C2		白色 X 線ステーション	間瀬	尾形 (日立)
BL-9	B M		野村	
BL-9A		XAFSステーション	野村	
BL-9C		収束単色・白色 X 線ステーション	野村	
BL-10	B M		小林 (克)	
BL-10A		垂直型四軸 X 線回折装置	田中	
BL-10B		XAFSステーション	宇佐美	
BL-10C		溶液用小角散乱ステーション	小林 (克)	野島 (東工大)
BL-11	B M		北島	
BL-11A		軟X線不等間隔回折格子分光器	北島	
BL-11B		軟X線 2 結晶分光ステーション	北島	
BL-11C		固体用瀬谷波岡分光器 (SSN)	小野	
BL-11D		軟X線可変偏角分光器	小野	
BL-12	B M		伊藤	
BL-12A		軟 X 線 2m斜入分光器 (GIM)	柳下	
BL-12B		高分解能極紫外垂直分散分光器 (6VOPE)	伊藤	
BL-12C		収束単色 X 線実験ステーション	野村	

BL-13	MPW / U	間瀬
BL-13A	レーザー加熱超高压実験ステーション	亀卦川
BL-13B1	XAFS測定装置	亀卦川
BL-13B2	高温高压X線実験装置	亀卦川
BL-13C	軟X線50m-CGM分光器	間瀬 島田（産総研）
BL-14	VW	岸本
BL-14A	二結晶収束単色X線ステーション	岸本
BL-14B	精密X線回折実験ステーション	平野
BL-14C1	白色・単色X線ステーション	兵藤
BL-14C2	高温・高压実験ステーション	亀卦川
BL-15	BM	河田
BL-15A	X線小角散乱ステーション	鈴木（守） 若林（阪大）
BL-15B1	高速X線トポグラフィ・X線磁気散乱	杉山
BL-15B2	表面X線回折実験ステーション	杉山
BL-15C	精密X線回折ステーション	平野
BL-16	MPW / U	澤
BL-16A1	白色・単色多目的強力X線実験ステーション	若林
BL-16A2	結晶分光型六軸回折計	若林
BL-16B	XUV高分解能球面回折格子分光器(H-SGM)	足立（純）
BL-17（富士通）	BM	飯田（淡路：富士通 029-864-3582）
BL-17A	2結晶単色X線ステーション	飯田 淡路（富士通）
BL-17B	白色VUVステーション	飯田 淡路（富士通）
BL-17C	白色・単色X線ステーション	飯田 淡路（富士通）
BL-18	BM	柳下（木下：東大物性研 029-864-2489）
BL-18A （東大・物性研）	表面・界面光電子分光実験ステーション	柳下 木下（東大物性研）
BL-18B	タンパク質結晶構造解析ステーション	鈴木（守）
BL-18C	超高压下粉末X線回折計	亀卦川
BL-19（東大・物性研）	U	柳下（木下：東大物性研 029-864-2489）
BL-19A	スピン偏極光電子分光実験ステーション	柳下 木下（東大物性研）
BL-19B	分光実験ステーション	柳下 辛（東大物性研）
BL-20	BM	伊藤
BL-20A	3m直入射型分光器	伊藤
BL-20B(ANBF)	多目的単色・白色X線回折散乱実験ステーション	大隅 G. Foran(Australia) 029-864-7959
BL-27	BM	小林（克）
BL-27A	放射性試料用軟X線実験ステーション	小林（克）
BL-27B	放射性試料用X線実験ステーション	宇佐美
BL-28	EMPW / HU	小出
BL-28A	円偏光XUV定偏角分光器	小出
BL-28B	円偏光X線実験ステーション	岩住
PF-AR		
AR-NE1	EMPW / HU	河田
AR-NE1A1	磁気コンプトン散乱・高分解能コンプトン散乱ステーション	河田
AR-NE1A2	臨床応用	兵藤
AR-NE1B	軟X線10m縦分散斜入射分光器	小出
AR-NE3	U	張
AR-NE3A	高分解能X線分光装置、高速X線検出装置	張
AR-NE5	BM	兵藤
AR-NE5A	医学診断用2次元撮像装置	兵藤
AR-NE5C	高温高压実験ステーション	亀卦川 草場（東北大金研）
AR-NW2	U	河田
AR-NW2A	時分割XAFS及び大強度XAFSステーション	河田
AR-NW12	U	松垣
AR-NW12A	タンパク質結晶構造解析ステーション	松垣

放射光研究施設平面図



PF-AR平面図

