

PF 共同利用の研究 4 件, 文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞

2013 年 4 月 23 日

平成 25 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰の受賞者が発表され, KEK のフォトンファクトリー (PF) を共同利用した研究により, 相馬 清吾氏 (東北大学 原子分子材料科学高等研究機構), 二瓶 雅之氏 (筑波大学), 沼田 倫征 (ともゆき) 氏 (産総研 バイオメディカル研究部門), 若林 裕助氏 (大阪大学) が若手科学者賞を受賞しました。この表彰は, 科学技術に関する研究開発, 理解増進等において顕著な成果を収めた者について, その功績を讃えることにより, 科学技術に携わる者の意欲の向上を図り, もって我国の科学技術水準の向上に寄与することを目的に行われています。

PF を共同利用した研究による受賞は, 次の 4 名です。

相馬 清吾 氏 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構 助教)

「スピン分解光電子分光装置の開発と機能材料の電子構造の研究」

相馬氏は, スピントロニクス研究に必要な電子材料の電子構造を実験的に決定する「スピン分解光電子分光」の装置開発を行いました。これまで光電子分光法では, 電子スピンの検出が極めて困難でしたが 超低ノイズ型のモット検出器や, 高輝度キセノンプラズマ放電管などの要素技術を開発, 組み込むことで分解能を向上させました。この装置を使いトポロジカル絶縁体などのスピン偏極度を高精度で決定しました。

二瓶 雅之 氏 (筑波大学数理物質系 准教授)

「多重外場応答性金属多核錯体の創出と機能発現に関する研究」

二瓶氏は, 単分子磁性 (分子一つで磁石となる性質) を光で制御できる物質を世界に先駆けて開発しました。分子磁性の光変換の実現には, 分子合成戦略の確立が課題でした。二瓶氏は, ヘテロメタル多核錯体における異なる電子状態間のエネルギー差を論理的に制御する手法を確立し, PF での測定により各電子状態を明らかにしました。これは, 分子回路に不可欠なスイッチング分子素子の新たな開発手法を提案するものであり, 分子ナノテクノロジーの実現に大きく貢献するものです。

沼田 倫征 氏 (産業技術総合研究所 バイオメディカル研究部門 主任研究員)

「転移 RNA 修飾酵素の構造と機能の研究」

沼田氏は, 遺伝暗号の解読に関わる転移 RNA を修飾す

る酵素を同定, 立体構造から機能を解析し, この酵素が行う触媒反応の仕組みを解明しました。転移 RNA の修飾ヌクレオシドは, 遺伝情報の正確な解読に重要なものです。また, 修飾が欠損すると重篤な疾患を引き起こすことも知られており, 疾患原因の究明が期待されます。

若林 裕助 氏 (大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授)

「微視的構造観測による機能材料表面近傍における物性の研究」

若林氏は, 電子デバイスなどへの応用が期待される機能材料の構造を, 0.01 nm 以下という精度で, 非破壊かつ物質表面から内部まで連続的な観測に成功しました。電子デバイスは, 物質の表面近傍の性質を利用しており, この構造を原子レベルで決定することは, 新しいデバイス開発に不可欠です。若林氏は, 放射光の表面 X 線解析法を用い, 有機半導体の複雑な構造や, 遷移金属酸化物の構造を決定し, 物性起源を解明しました。

満汐孝治氏, 第 14 回原子衝突学会 若手 奨励賞を受賞

2013 年 5 月 9 日

第 14 回原子衝突学会若手奨励賞を満汐孝治 (みちしおこうじ) 東京理科大学助教が受賞しました。この賞は, 原子衝突および関連分野で優れた研究を行った若手研究者に対して贈られるものです。表彰式は, 11 月 16, 17 日に理化学研究所で開催される原子衝突学会年会にて行われる予定です。

受賞対象の研究は「ポジトロニウム負イオンの光脱離とポジトロニウムビーム生成への応用」です。満汐氏は東京理科大学大学院理学研究科在学中, 長嶋泰之教授の指導のもと, 高エネルギー加速器研究機構低速陽電子実験施設の陽電子ビームを利用して, 陽電子 1 個と電子 2 個の束縛状態であるポジトロニウム負イオンの研究を行ってきました。研究では, ポジトロニウム負イオンにレーザー光を照射し, 電子 1 個を剥ぎ取って光脱離を引き起こす研究を世界に先駆けて成功させました。またこの手法を利用して, 生成が難しかったエネルギー可変ポジトロニウムビームの生成を成功させました。

この成果はポジトロニウム負イオンの性質解明の上で重要な研究です。また今後, ポジトロニウムビームを用いた物性研究に利用されることが期待されています。

PF ユーザーの西川恵子教授が紫綬褒章を受章

2013年6月14日

千葉大学大学院融合科学研究科の西川恵子教授が、物理化学分野の研究における功績により、2013年春の紫綬褒章を受章されました。

西川教授は、規則構造を持たない乱れた系を定量する物理量として「ゆらぎ」の概念をいち早く提唱し、それを測定する手段のひとつとして、フォトンファクトリーの旧 BL-15A および現 BL-6A の X線小角散乱法を用いるというユニークな研究を長年続けられました。最近では特に、気体と液体の両方の性質を合わせ持つ「超臨界流体」の構造研究に取り組まれ、多くの業績を挙げていらっしゃいます。



イタリア放射光施設 Elettra での実験

広島大学大学院総合科学研究科 梶原行夫

昨年度、日本学術振興会／広島大学の「組織的な若手研究者等海外派遣プログラム」を利用して、イタリア・ローマ大学サピエンツァ校を拠点として約2ヶ月間（2012年12月下旬から2013年の3月上旬）欧州に滞在する機会を得ました。またこの滞在期間中にイタリア放射光施設 Elettra で液体の非弾性紫外線散乱（IUVS）実験を行ったので、その体験記を報告します。なお私は SPring-8 のユーザーなので、施設利用の感想は SPring-8 との比較が主となりますがご了承下さい。

Elettra はスロベニアとの国境近く、トリエステ郊外の高台にあります。トリエステには ICTP という理論研究所があり、頻繁に国際会議が主催されているので、その際に訪れた方もおられるかも知れません。私自身も15年ほど前のある国際会議で初めてトリエステの街を訪れましたが、その時点では郊外に放射光施設があることは全く知りませんでした。また研究面以外についていうと、トリエステは夏場の観光地として知られ、ビーチやヨットハーバーに数多くの方が訪れているようです。また冬は冬で内陸でのウィンタースポーツを楽しむ人々の中継地点となっているようです。さらに聞いたところでは、(イタリアで)非合法の？ 娯楽のために、近隣の国々に向かう人々もいるとか。また illy というコーヒー会社の本社があり、特にエスプレッソが好んで飲まれます。Elettra 構内にも食堂の横に喫茶コーナーがあり、私たちも毎昼食後エスプレッソを楽しみました。

私と Elettra との接点は3年前に遡ります。以前論文 [1]

で IUVS の存在を知り、是非とも自分も使ってみたく思うようになっていましたが、全くツテがありませんでした。そこで2010年夏、ローマで開かれた液体およびアモルファス金属の国際会議（LAM14）に参加するついでに、まずは見学させてもらうことにしました。簡単な自己紹介を添えてメールでお願いしたところ、セミナーを通して議論もしようということで、快く（ビームライン担当者の当然の業務なのかも知れませんが）受け入れてくれました。このときの訪問では、少し前に物理学会で知り合っていた斎藤真器名君（当時、京大瀬戸誠研の D2）を誘って一緒に行きました（写真1）。この訪問で彼はこの IUVS グループのことが気に入り、その後グループリーダーの Masciovecchio 氏に直接自分を売り込んで昨年春、学位取得後にあっさりと（？）このグループのポスドクになってしまいました。なかなかの強者です。おかげで彼は今回の私の実験において強力な協力者になってくれました。

液体の非弾性散乱測定を行う理由は、動的構造因子 $S(Q,E)$ を得るところにあります。 $S(Q,E)$ からはダイナミクスに関するいろいろな情報を抽出できますが、我々が特に注目しているのは、音速（縦音響モード＝フォノンの速度）です。通常固体の結晶であれば、音速はマクロな手法（超音波）で測ってもミクロな手法（非弾性散乱）で測っても基本的に同じ値が測れますが、液体の場合は必ずしもそうはなりません。特に液体の水では、1970年代より、シミュレーションや非弾性中性子散乱で得られた音速（～3200 m/s）が、超音波速度（～1500 m/s）より2倍程度も速いという、所謂「速い音速」の論争が続いていました [2]。このミクロスコピックに得られる音速は、液体ヘリウムのように、通常の音波とは別のモードに対応しているのではないかという主張がなされ、その真偽が議論されていたのです。ただ1990年代半ばの非弾性 X線散乱（IXS）の登場により、これは通常の縦音響モードの速度の大きな Q 依存性であることが証明されました [3]。この「速い音速」問題に代表されるように、液体や非晶質などでは、ミクロスコピックの弾性的な粒子運動領域とマクロスコピックの粘性的な流体運動領域をつなぐ時間・空間スケールの



図1 2010年夏、斎藤君（右）と共に Elettra を初訪問。

ダイナミクスが重要となってくるのですが、現実には超音波や可視光の Brillouin 散乱などで測定できる空間領域 ($Q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$) と、非弾性 X 線散乱 ($Q > 1 \text{ nm}^{-1}$) の間には、測定手法の存在しないギャップ領域があり、これが研究の障壁となっています [4]。そのギャップ領域を一部測定可能にするのが IUVS で、Elettra は世界で唯一行える施設となっています。IUVS は、測定できる Q 、 E のレンジが非常に狭い、(紫外線的に) 透明な試料しか測れない、など欠点があり、私が普段利用している IXS と比較すると汎用性はかなり低いです。水の速い音速問題では非常にクリアな結果を提供しており [1]、ニッチな部分での利用が面白い実験手法となっています。また彼らのグループでは、併設された FEL (自由電子レーザー) を利用した 4 光波混合法によるダイナミクス測定の計画 (TIMER プロジェクト) も進行しており、成功すれば上記ギャップ領域をほぼ補完できることとなります [5]。FEL の利用では、極限環境下の物質の時分割測定を目指す TIMEX プロジェクトも (写真 2)。さらに、齋藤君の働きにより、今年度より放射光利用の共鳴ラマン散乱測定が供用開始となりました。共鳴ラマン散乱は、特定の結合モードをねらってダイナミクスを測定することができるので、特に入射光のエネルギーを広範囲に変化できる放射光を利用することで、複雑な物質のあらゆる結合 (は言い過ぎですが) に対応したダイナミクスを知ることが可能になると期待されます。

Elettra は 1994 年始動の放射光施設で、SPRING-8 などのビッグスリーや、3 GeV クラスの新型の第 3 世代放射光施設と比較すると性能面で見劣りすることは確か。他のビームラインスタッフと話をしていると「施設が古いからねえ」とボヤク声も聞かれました。ただ IUVS グループに関しては、他には無いニッチな測定手法で独自性を出しており、若手ながら Masciovecchio 氏の戦略性を感じる点も、私が彼らに接触を求めた理由です。

さて、実際の私の IUVS 実験については、初めてのこと

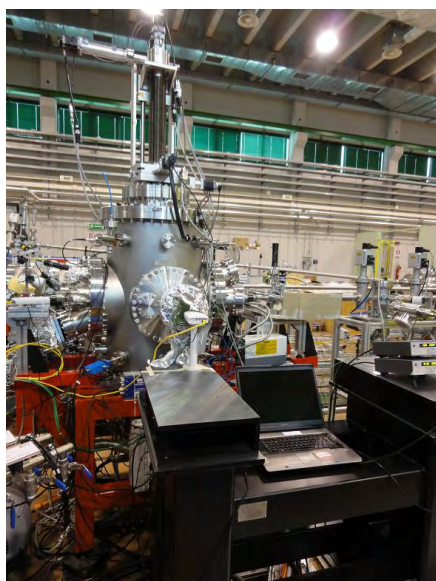


図 2 FEL 利用のプロジェクト、TIMEX の装置。

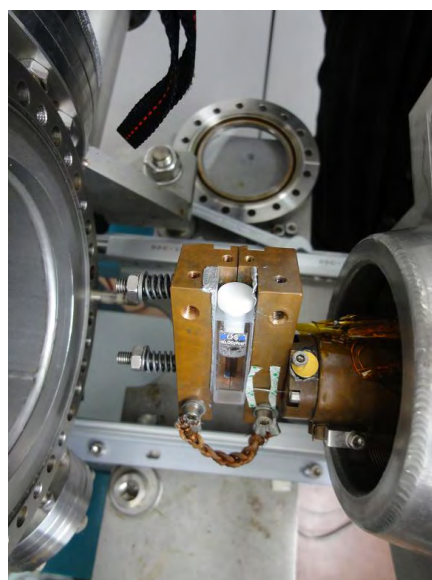


図 3 IUVS 装置、試料ホルダー。

もあり、極力簡単な試料にしました。いや、そうしたつもりだったのですが、やはり既に実験前からトラブルがありました。先方をお願いしていた試料の納入が期日に間に合いそうにないとの連絡が直前になって入り、滞在していたローマ大学で急遽調達してもらうことに。しかしこの試料どうも飛行機には乗せられないモノのようで、私はローマから電車で 5 時間以上かけてトリエステに行くハメに (予約していた飛行機はキャンセルが効かず航空費は無駄に)。自身の危機管理の甘さを認識しました。IUVS では試料は通常の分光器で用いられる石英キュベットをそのままセットできるようになっており (写真 3)、ユーザーが試料を持ち込んで簡単に実験ができるようになっています。また冷却システムも設置されており、今回は $+50^\circ\text{C}$ から -100°C までの測定を行いました。ただ実際の実験についてもトラブル続きでした。自動測定のマクロは非常に使いにくく、結局夜中も手動で温度変更するハメに。あるいは試料交換の際には真空チャンバーを乾燥窒素でパージしたいところですが、そのためのシステムが全く装備されていない、といった課題 (このあたりのテキトーさは、イタリア人ならではののでしょうか?) についても、イレギュラーな方法で対処せざるを得ませんでした。また、これは我々のような SPRING-8 世代が贅沢なだけなのかも知れませんが、Elettra の食堂は平日の昼間しか開いておらず、週末や朝晩は食事にも困る状況でした。また SPRING-8 では側室に簡易のソファベッドがおいてあり、適宜仮眠をとることも可能ですが、Elettra にはそういったモノはありませんでした (齋藤君は自前のテントをビームラインに持ち込んで仮眠を取っており、このあたりも強者でした)。宿泊施設についても付属のモノはなく、一般のホテルに滞在したのですが、これが一日 60 ユーロ (後で調べたらもう少し安いところもあったようですが)。しかも Elettra までは歩いて 30 分近く掛かります。2 週間 (私のビームタイム 1 週間 + 実験準備 3 日間 + 齋藤君のビームタイム 3 日間) の

滞在はコスト／距離的につらいものでした。ただ、このようにトラブルはいろいろありましたが、いずれもクリティカルなモノではなく、なんとか実験を乗り切り、一本論文が書けるだけのデータを取得できました。

今回の滞在では、改めて日本の施設 (SPring-8) の環境の良さを実感することになりました。ただ、Elettra はもうこりごり、ではなく、上述したように IUVS は世界で唯一の実験技術で、今後もニッチな利用価値がありますし、TIMER も非常に期待のもてる技術です (また、図らずも斎藤君をこのグループに引きずり込んでしまった責任(?) も感じてたり)。今後とも続くであろう彼らとの共同研究の第一歩として、貴重な経験になりました。

- [1] S.C.Santucci et al, Phys. Rev. Lett **97**, 225701 (2006); J. Chem. Phys **131**, 154507 (2009)
- [2] G. Ruocco, and F. Sette, J. Phys.: Condens. Matter **11**, R259 (1999)
- [3] F. Sette et al, Phys. Rev. Lett. **77**, 83 (1996)
- [4] F. Bencivenga, C.Masciovecchio, Nucl. Instr. Meth. A **606**, 785 (2009)
- [5] TIMER/TIMEX プロジェクトホームページ <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/fermi/fermi-beamlines/eis/eis-home.html>

SLS ADDRESS のビームタイムに参加して

放射光科学第一研究系 小林正起

2013年6月7日 - 11日の期間に、スイスの放射光施設 Swiss Light Source (SLS) の ADDRESS (ADvanced RESonant Spectroscopy) ビームラインで軟X線角度分解光電子分光の実験を行いました。本記事では、ADDRESS 及び装置の紹介と滞在所感を述べます。

スイスで3つの国立研究機関の一つである Paul Scherrer Institut の3 GeV 第三世代放射光施設である SLS は、真空紫外から硬X線領域の放射光を利用することができ、全

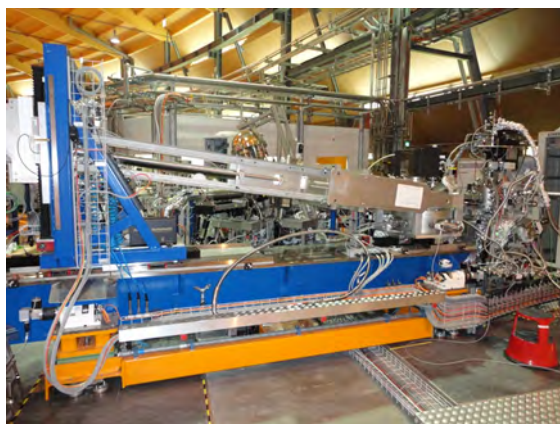


図1 ADDRESS に設置されている軟X線発光分光。

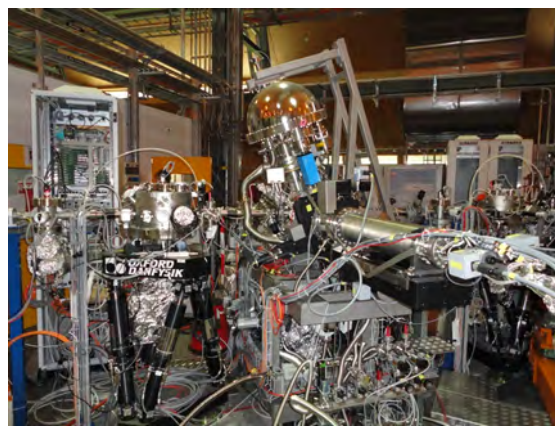


図2 ADDRESS に設置されている軟X線角度分解光電子分光。

部で12のビームラインを有しています。ADDRESSはその内の一つの軟X線専用ビームラインです。ADDRESSではAPPLE II型の挿入光源を採用しており、縦横の直線偏光に加えて左右円偏光を利用することが可能です。光学系は、入射光1 keVにおいて分解能 $E/\Delta E > 10000$ を達成されています。ADDRESSには軟X線発光分光 (Super Advanced X-ray Emission Spectrometer: SAXES, 図1) と軟X線角度分解光電子分光 (Soft X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: SX-ARPES, 図2) の2つのエンドステーションがあり、再集光ミラーの切り換えによって、それぞれのエンドステーションまで光を通すことができます。今回の実験はSX-ARPES エンドステーションで行いました。

SLSでのビームタイムを獲得するためには、年2回機会があるSLSへの申請を行い、PRCと呼ばれる外部審査会で課題が査定されて、採択されればビームタイムを得る流れになります。スタッフに聞いたところによると、採択の困難さはビームラインによって大きく異なるようです。なお、ビームタイムが採択されても、旅費の支給はありません。施設にゲストハウスはあるのですが、込んでいて宿が取れないこともあります (今回は宿の手配が遅れてしまいゲストハウスが取れなかったので、最寄り駅のホテルに滞在することになり、実験するに当たりとても困りました…)

SX-ARPES エンドステーションで特筆すべきことは、ソフトウェアにあります。ビームラインとマニピレータ及びアナライザーを制御できる自作のアプリケーションがあり、シークエンスを組んで複数のスキャンを組み合わせた長時間測定をすることも可能です。ソフトウェアではビームラインの状態を常に把握しており、ビームがダンプしたら自動でスキャンを止め、ビームが正常に回復したらスキャンを再開するようにプログラムされています。深夜のロングスキャン中にダンプが生じてデータを取りこぼしがなく、安心して眠ることが出来ました。その他にも、ADDRESSではとても輝度の高い軟X線が利用できるので、通常測定時間が大変長くなるSX-ARPES測定も、十分なデータをビームタイム中で取ることが出来ました。また、装置の設計もユーザーフレンドリーで、特に大きなミスもなく実験を完遂できました。

今回の測定には関係がありませんが、ADRESSにある SAXES (図1) は世界最高レベルの分解能をほこる大型軟 X線発光分光器で、それまでの分解能を約5倍まで向上し、分解能におけるブレイクスルーを成し遂げました。これにより、これまでに観測が困難であった、固体試料における低エネルギー励起や分子における振動励起構造の観測が可能になりました。近年、超高分解能軟X線発光分光はとてもホットな実験手法であり、SAXESは競争率が高くSLSで最もビームタイムが取りにくいエンドステーションだと聞きました。

筆者は、昨年10月までSLSに日本学術振興会特別研究員(PD)の身分で滞在して研究を進めておりました。今回のSLS滞中で久しぶりに昔のメンバーと再会を果たしました。約半年ぶりの再会でしたが、多くの若いメンバーが新しい職場(ヨーロッパ内の別の国)へ移っており、競争社会の厳しさを感じました。互いの近況を話し合い、最近の研究テーマや成果に関して議論する多くの機会を得て、別の視点での意見を頂き新たなアイデアが生まれたことは、ビームタイムと同様に今回の滞中で大きな成果です。ビームタイムや国際会議で彼らと再び会えた時には、自分の研究成果を話せるようになりたいとも思え、新たな気持ちで研究を頑張りたいと思いました。

イギリス RAL 滞在記

慶應義塾大学理工学部 千葉文野

2012年6月末から9月中旬まで、イギリスのラザフォード・アップルトン研究所(RAL, 図1)に滞在する機会がありました。この研究所の中性子散乱施設ISISには、私が博士課程1年の学生であった2000年から縁があり、2007~2008年には長期滞在もさせていただきました(図2)。2007年の滞在時には、理研のミュオンの方々を始めとして日本人グループと交流することも多かったように思いますが、今回の滞在では、期間が3か月ということもあって、できうるかぎりイギリス人研究者や現地の装置担当者の皆様と過ごすことにしました。おかげで、中性子散乱の装置担当グループとの新しい繋がりができ、また、中性子散乱分野からスピアウトした、燃料電池の研究グループとも毎日昼食を共にしたり、一緒にスポーツ(ラウンダーズという野球のようなスポーツです)をするように誘っていただくなど親しくなりました。これらに加えて、たまたまロンドン五輪と期間が重なっていたため、職場にも何か高揚感があり、五輪のトーチリレーが下宿の前を通るなど、かけがえのない体験をすることもできました。五輪は皆で成功させるという意識が感じられ、職場の中堅以上の方々ボランティア活動のため、ロンドンに出向いていたのも印象的でした。TVでも、ボランティア活動についての報道が多く見られました。



図1 ラザフォード・アップルトン研究所(RAL)。手前の四角い建物2棟が中性子実験施設(ISIS)、右側のリングが放射光施設(Diamond)。



図2 2008年の同僚の誕生日パーティ。クイズゲームなどで語学力というよりも文化的な知識が求められる。

この滞りをきっかけに、2013年10月には中性子散乱のためのビームタイムを7日間もいただくことができました。思い返せば、2000年に初めて滞したときに出会った方々は、日本人研究者も含め、私の人生を変えた皆様といっても過言ではなく、海外で広く交流するということの重要性を感じます。あの時はRALにはまだ放射光施設もなく、食堂もずっと小さいものでした。小さい食堂の前の、十数部屋しかない小さい宿舎に泊まって実験したのですが、今ではすべてが様変わりしました。中でも食堂の強化は素晴らしいものがあります。美味しくなりました。それでも外れはあります。味がしないのは、今でも時々あることです。思えば2000年頃には、私は日本の運転免許も持っておらず、自分がイギリスで車を運転するなど想像もできませんでしたが、今回は、当たり前のように、空港から長期レンタカーをしてオックスフォードの街をドライブし、ゲーグルのストリートビューで見えておいた下宿をすぐに見つけ、快適に生活をスタートできました。行ったことのない海外の下宿への道順を予習できる、便利な世の中になりました。

RALで仕事をすると、夜遅くまで研究室に残らない風習なので、毎日美しいオックスフォードの川沿いなどをランニングする時間が得られ、体力もついて心もリフレッシュし、素晴らしかったです。そのように過ごしていると、2000年頃の日本の研究室にこもっていた自分が別人のように感じられました。写真(図3)は、今回帰国する直前に撮ったもので、仲良くなった皆さんからプレゼントをいただいたところです。私(右から二番目)の隣には、若い学生さんがいますが、夏休みを利用して自主的に研究に来ていたUCL(University College London)の学生さんで、ロンドンでの新学期に向けて、皆さんにいったんお別れを告げているところです。このメンバーは実は、一番右に写っているSteve BenningtonというUCLの客員教授も兼ねている人が立ち上げた会社(図4)で研究をしているメンバーで、写っていない方々も含め、イギリスのいわゆる有名大学で学位を取った皆さんなのですが、このような非常に小さいベンチャー企業で働いてみようという風潮があるのが、日本の有名大学卒の学生さん達の典型的な考え方とは異なるところではないかと感じました。また、ベンチャーを立ち上げて、たとえ失敗しても、それがプラスに評価されるように感じました。全体的に、皆さん若いのに大変しっかりしていて、驚きます。

今回の滞在では、同僚を自分のアパートに泊めてあげたり、また別の同僚とはパブで色々なことを語り合ったりして、結果的にイギリスの実験施設の人間関係やシステムの抱える問題点について、一歩踏み込んだ理解ができました。イギリスでは、幼い頃からの教育なのか知りませんが、外面的には非常にポジティブで社交的な紳士・淑女が多いように思われますが、意外と内面では鬱々と悩んでいることも多いようで、そういう意味では建前と本音があり、日本と文化が似ているのかもしれませんが。いずれにせよ、こうして海外の研究者と交流することは、研究面でも生活面でも大いに視野が広がって、本当にありがたく、ためになります。特に親しくなった同僚には、今後うまく人生をわたっていくために、この本を読めといったアドバイスをもら



図3 帰国前に行われたお別れパーティーでの様子。右から二番目が筆者。



図4 Steve Benningtonらの起こした会社 Cella Energy が、2012年7月に Farnborough Air Show に出典した時のブースの様子。会社自体は RAL の中にあり、数部屋を使用しています。

ったりしましたが、そういった本は欧米のインテリ層には大変有名であっても、日本ではあまり知られていないものもあり、インターネットで世界が繋がった今になっても、日本はやはり島国で文化が孤立ぎみであるように感じました。

実験では思わぬ発見もありました。今後の研究は少し、その路線で展開してみようと思っています。かなり実用的な内容です。自分が実用的な研究をするとは渡英前には思ってもみませんでした。もちろん基礎研究も引き続き楽しみたいと思います。また、アメリカの研究者との議論をインターネットのTV会議を使って週に1回行っていたのも印象的で、それも大変良い経験になりました。

今年は10月にISISで本格的に中性子散乱実験を行います。その準備も兼ねて8月に一度RALに滞在しますので、次号では、最近のISISのユーザーとしての視点から、滞在記を再び執筆したいと思います。

このような貴重な機会を下さった、日本学術振興会、また、慶應義塾大学の皆様に、深く感謝しています。こういった御恩を忘れず、将来は必ず、若い世代に還元しなければと思います。

Molecular geochemistry of arsenic and selenium in calcite (カルサイト中のヒ素及びセレンの分子地球化学)

広島大学大学院理学研究科 横山 由佳

【博士号取得大学】

広島大学大学院理学研究科 (2013年3月)

【実験を行ったビームライン】

BL-4A, BL-9A, BL-12C



【論文趣旨】

本博士論文は、環境中において普遍的に存在するカルサイト (CaCO₃) が、毒性元素であるヒ素 (As) 及びセレン (Se) の環境挙動に与える影響を評価することを目的とした分子地球化学的研究である。具体的には、大型放射光施設を利用した X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定と量子化学計算による分子シミュレーションを行った結果に基づき、(1) カルサイト中の As 及び Se の共沈構造、(2) カルサイトへの As 及び Se の価数別の分配挙動とそれを規定する化学的要因、(3) 天然カルサイトへの As の分配挙動とその環境化学的重要性、の3つについて記した。

Fig. 1 は北海道幌延地域で採取されたカルサイト (FF-calcite 相) と周辺の堆積岩 (Matrix 相) 中の As の局所状態を、蛍光 X 線 - X 線吸収微細構造 (μ -XRF-XAFS) によって調べた結果である。様々な鉱物が共存する中、カルサイトだけが As を五価として固定していた [1]。同地層は酸素分圧の低い環境 (還元的環境) 下にあるため、地下水中の As は三価であり、この As はカルサイトへ取り込まれる過程で五価へと酸化されたと考えられる。この現象は“錯体の形成が誘発する酸化還元反応 (Complexation-induced redox reaction, CIRR)”として、室内実験でも確認されている [2]。このようにカルサイトは、還元的環境下において As を五価として固定できる数少ない鉱物であり、また、他の共存鉱物 (硫化鉄など) に比べて一度取り込んだ As を溶出しにくいいため、固定相として As の環境挙動に与える影響は大きい。地下水ヒ素汚染問題では近年、還元的環境下で生成する二次鉱物への As の分配が地下水中のヒ素濃度を規定するとして関心が寄せられており [3]、このような実試料を用いた研究は、ヒ素汚染機構の理解の向上に貢献すると期待される。

[1] Y. Yokoyama et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012099 (2013).
 [2] Y. Yokoyama et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **91**, 202–219 (2012).
 [3] A. Horneman et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3459–3473 (2004).

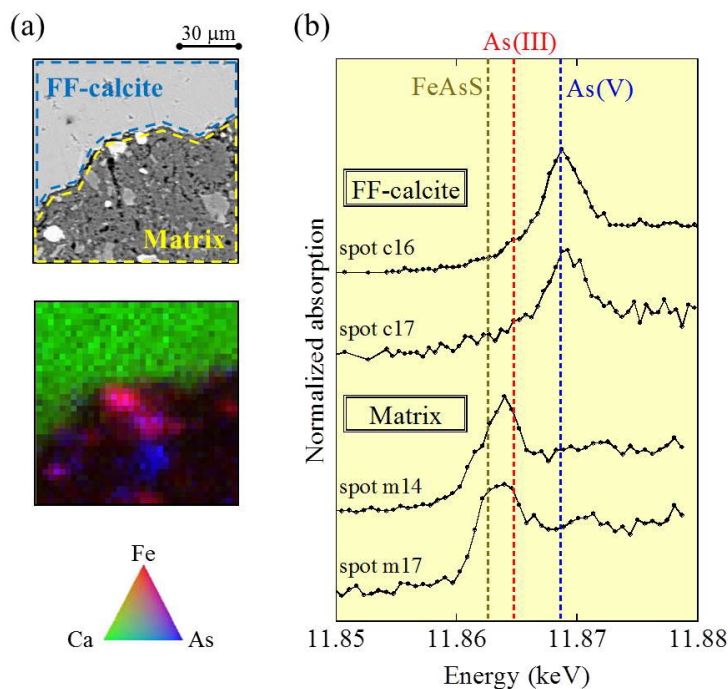


Figure 1 (a) Backscatter electron (BSE) image and correspondent XRF map showing the distributions of As, Ca, and Fe as tricolor map. (b) Normalized As K-edge μ -XAFS spectra for individual spot within FF-calcite and matrix phases.

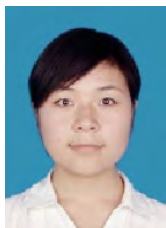
Structural factors of biogenic Mn oxide affecting sorption of Co^{2+}

Qianqian Yu

Advanced Science Research Center,
Japan Atomic Energy Agency

【博士号取得大学】

Kyushu University



【実験を行ったビームライン】

BL-12C, BL-9A

【論文趣旨】

Biogenic Mn oxide differs from the abiotic Mn oxide mineral and is one of the so-called "geomimetics". The existence of biogenic Mn oxide plays an important role in the biogeochemical cycling of other heavy metals in natural water systems [1, 2]. In the present work, the structure of biogenic Mn oxide produced by fungus *Paraconiothyrium* sp. WL-2, which was isolated from a constructed wetland in Kaminokuni, Hokkaido, Japan [3], was characterized by XAFS spectra (Fig. 1). The structural factor of biogenic Mn oxide affecting Co^{2+} sorption was investigated.

The primary product of the Mn bio-oxidation is hexagonal birnessite with a turbostratic structure. XAFS analysis demonstrated that the biogenic Mn oxide consists of octahedral sheets with Mn(IV) as the central metal and some vacant sites. Mn(III) atoms are coordinated to some of the vacant sites in the interlayer. The sorption of Co^{2+} by the biogenic Mn oxide is higher than Zn^{2+} . The excess sorption of Co^{2+} than Zn^{2+} is nearly the same as the excess release of Mn from the biogenic Mn oxide. These results strongly suggested that the interlayer Mn(III) can oxidize the sorbed Co^{2+} to Co^{3+} , resulting in excess removal of Co^{2+} compared to Zn^{2+} by biogenic birnessite.

- [1] Yu, Q., Sasaki, K., Tanaka, K., Ohnuki, T. and Hirajima, T., (2013) Geomicrobiology Journal, DOI: 10.1080/01490451.2013.774075.
- [2] Yu, Q., Sasaki, K., Tanaka, K., Ohnuki, T. and Hirajima, T., (2012). Chemical Geology, 310–311(5): 106-113.
- [3] Takano, K., Itoh, Y., Ogino, T., Kurosawa, K., Sasaki, K., (2006) Limnol. 47, 2457-2461.

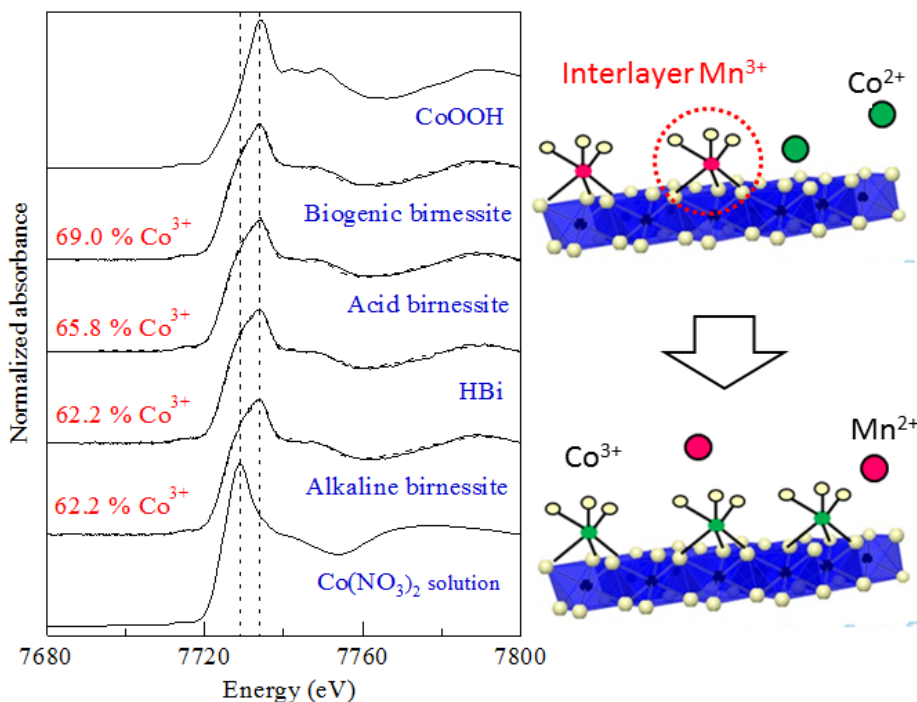


Figure 1 Co K-edge XANES spectra of Co sorbed biogenic and abiotic Mn oxides (solid curve), overlapped with fitting result (dashed curve). Co K-edge XANES spectra of 100 mM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solution and CoOOH were also plotted as references.

修士論文紹介コーナー

鉄系超伝導体における不純物効果の光電子分光による研究

東京大学大学院理学系研究科 鈴木博人

【修士号取得大学】

東京大学

【実験を行ったビームライン】

BL-2C, 28A



【論文趣旨】

超伝導は長い間物性物理学研究の中心課題であり続けてきた。2008年に日本で鉄を含む高温超伝導体 LaFeAsO が発見された。後を追うように BaFe_2As_2 系の物質群が発見され、それ以降超伝導機構解明の研究が加速している。

BaFe_2As_2 系物質の超伝導は、母体の反強磁性金属 BaFe_2As_2 に電子またはホールを供給することによって発現

する。例えば、Fe原子の一部を一つ原子番号の大きいCoに置き換えると電子が供給され、超伝導が現れる。これとの類推から、Fe原子の一部を一つ原子番号の小さいMnに置き換えれば、系に正の電荷が供給され、超伝導が発現すると考えられる。しかしながら実際にはドーピングを重ねても超伝導は発現しない。この原因を調べるため、本研究ではこのMn原子の局所的な状態を光電子分光によって調べた。図1a,bにFe, Mnの2p-3d共鳴のエネルギーを用いて測定した価電子帯のスペクトルを示す。Mnの共鳴を用いた際にFeの共鳴に見られたオージェ電子のピークが見られないことから、Mn 3d電子は局在性が強いことがわかる。図1cに実験的に求められたFe 3dとMn 3dの部分状態密度を示す。Mn 3dはフェルミエネルギーにギャップをもち、Fe 3dと一体のバンドを形成しないため、MnドーピングはFeAs面に正の電荷を供給できない。また、エネルギーレベルと電子数の考察から、Mn元素に局所的な磁気モーメントが存在することが示唆され、これにより母物質の反強磁性秩序を抑制できない。この二つの要因により、超伝導が発現しないと考えられる。

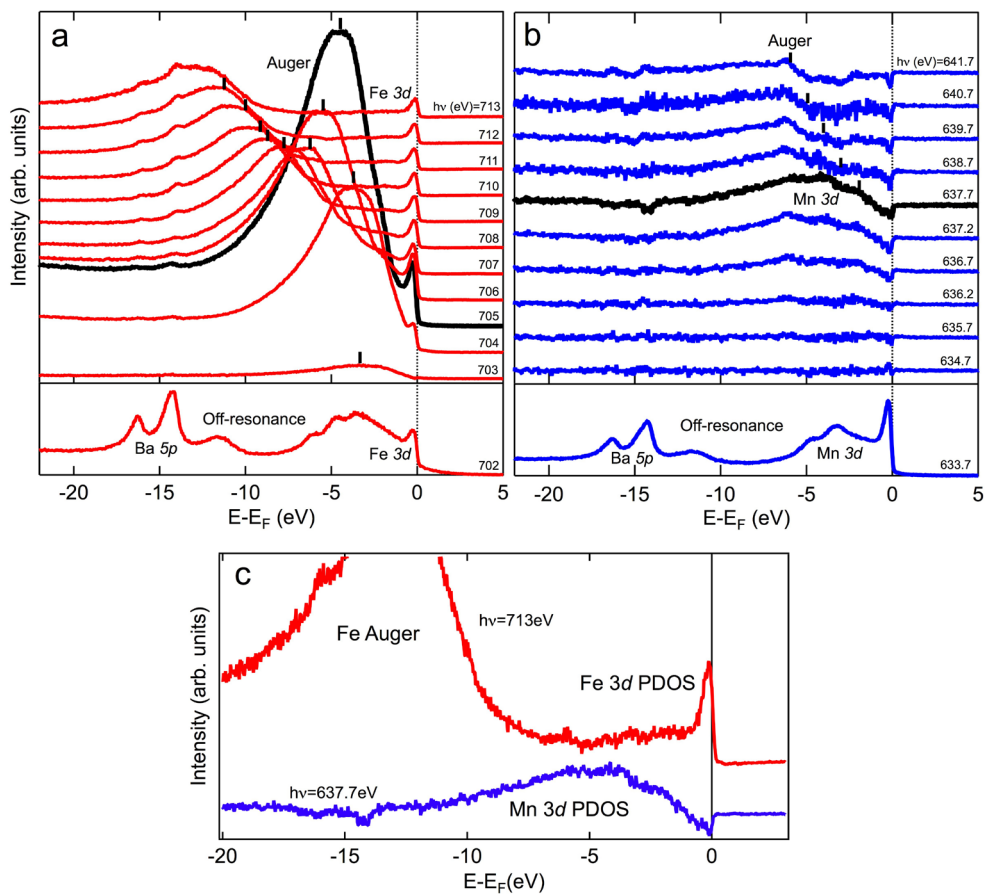


図1 (a,b)Mnドーピング BaFe_2As_2 の価電子帯光電子分光スペクトルの変化。Fe(Mn) L_3 吸収端付近の光エネルギーで測定した。下部に示す非共鳴スペクトルを差し引いてある。(c) 実験的に測定されたFe 3d, Mn 3dの部分状態密度。

修士論文紹介コーナー

マウスおよびヒト SMP30/GNL の X 線結晶構造解析

総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究科
物質構造科学専攻 原田彩佳

【修士号取得大学】

東京電機大学 工学研究科
物質工学専攻

【実験を行ったビームライン】

BL-5A, BL-17A, AR-NE3A



【論文趣旨】

Senescence Marker Protein 30(加齢指標タンパク質 30)は、加齢にともない減少するタンパク質としてラットの肝臓から発見された分子量約 30 kDa のタンパク質である [1,2]。これまでの研究から、SMP30 はアスコルビン酸合成経路上の酵素であるグルコノラクトナーゼ (GNL) と同一であり、生体内ではアスコルビン酸合成に関与することが示されている [3]。SMP30/GNL は L- グロン酸から L- グロノ- γ -ラクトンへのラクトン環の閉環反応を触媒するが、これまで SMP30/GNL- 基質複合体の構造情報が不足していたため、触媒反応機構は明らかになっていなかった [3]。そこで、基質類似体として SMP30/GNL の基質/生成物である L- グロン酸、L- グロノ- γ -ラクトンの構造の一部を

含む化合物 (1,5-anhydro-D-glucitol (1,5-AG), キシリトール, グルコース) を使用し、ソーキング法により基質類似体結合型の結晶を作製した。PF BL-5A, PF BL-17A, PF AR NE-3A にて結晶からの回折強度データを収集し、X線結晶構造解析法にて計 6 つの結晶構造を決定した [4]。構造解析の結果、キシリトールが活性中心を覆う lid loop と活性中心との間にできた基質結合ポケットに、丸く折りたたまれた状態で配位結合していることを見いだした。キシリトールは基質である L- グロン酸の構造の一部と共通の構造を持つことから、SMP30/GNL- キシリトール複合体の結晶構造から、SMP30/GNL- L- グロン酸複合体構造を推定した。このモデル構造から、活性中心の金属イオンの配位子である Asp204 が触媒塩基として基質の 4 位 OH を脱プロトン化し、4 位 O が 1 位の OH 基を攻撃することで γ -ラクトン環を形成するという反応機構が考えられた (図 1)。基質ポケット内で L- グロン酸を環状化反応に有利な構造へと誘導するマウス SMP30/GNL は γ -ラクトン環形成反応を行うのに適した構造的な特徴を持っていることが示唆された。

Reference

- [1] Ishigami A. *et al.* (2007) *Geriatr Gerontol Int* 7: 316–325.
- [2] Maruyama N. *et al.* (2010) *Geriatr Gerontol Int* 10 Suppl 1: S88–98.
- [3] Kondo Y. *et al.* (2006) *Proc Natl Acad Sci U S A* 103: 5723–5728.
- [4] Aizawa S. *et al.* (2013) *PLoS ONE* 8(1): e53706. doi:10.1371/journal.pone.0053706

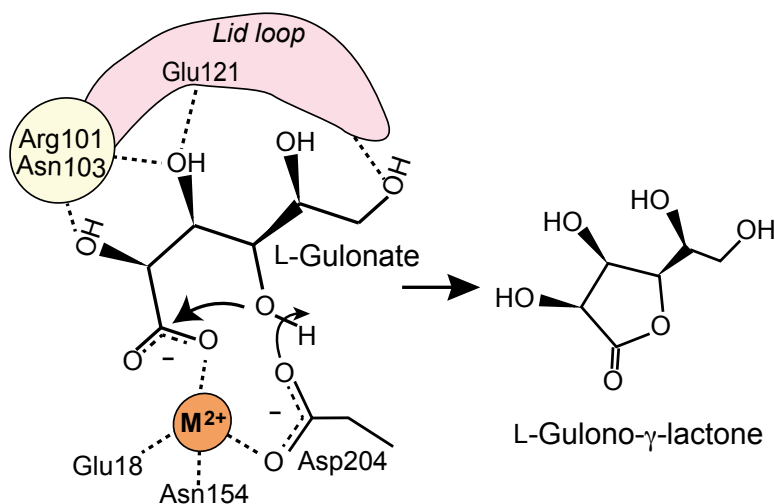


図 1 SMP30/GNL による触媒反応機構モデル

PF トピックス一覧 (4月～7月)

KEKでは2002年より「トピックス」、「ハイライト」、「プレスリリース」と題して最新の研究成果やプレスリリースなどを紹介していますが、PFのホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>)でも、それらの中から、またはPF独自に記事を作成して掲載しています。各トピックスの詳細は「これまでのトピックス」(<http://pfwww.kek.jp/topics/index.html>)をご覧ください。

2013年4月～7月に紹介されたPFトピックス一覧

- 4.05 藤田誠氏, 唯美津木氏, 日本化学会各賞を受賞
- 4.09 21番目のアミノ酸「セレノシステイン」の合成メカニズムを解明 ～星形の超巨大複合体～
- 4.12 理系女子キャンプ2013開催
- 4.23 PF共同利用の研究4件, 文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞
- 4.25 フォトンファクトリーの春休み
- 4.26 KEK物理学シリーズ6巻「量子ビーム物質科学」出版
- 4.26 ピコ秒時間分解X線溶液散乱法により, 分子構造の「対称性の破れ」を検出
- 4.30 【連載科学マンガ】カソクキッズ セカンドシーズン第8話「見るって, どういうこと?」が公開されました。
- 5.02 大学院説明会を東京<6/22(土)>とつくば<7/9(火)>で開催します。
- 5.07 科学技術週間の施設公開に約650人が来場
- 5.09 満汐孝治氏, 第14回原子衝突学会 若手奨励賞を受賞
- 5.09 第7回サマーチャレンジ(大学生のための素粒子・原子核, 物質・生命スクール; 8/16-24)の参加応募締切は5/16(木)です。
- 5.10 母乳のオリゴ糖からビフィズス菌増殖因子を切り出す酵素のしくみを解明
- 5.17 KEK公開講座「量子ビームで拓く惑星・地球科学」(6/29)の参加申込を受け付けています。
- 5.20 『ガリレオ』第6話に超伝導磁気浮上コースターが登場! - 超伝導って何だ?
- 5.24 物構研共同利用実験S型課題所長ヒアリングを実施
- 5.27 DNA組換えを制御する新しいタンパク質複合体の役割を解明
- 5.27 Photon Factory News Vol. 31 No. 1 May 2013がウェブに掲載されました。
- 5.29 コンパクトERL入射部にて電子ビームの加速に成功
- 5.31 第1回タンパク質X線溶液散乱講習会を開催
- 5.31 タンパク質分子の内部運動を1分子でリアルタイムに計測
- 6.10 電子のガラス状態を発見

- ガラス化メカニズムの普遍的解明へ大きく前進 -
- 6.14 PFユーザーの西川恵子教授が紫綬褒章を受章
- 6.18 電子のスピンと軌道の絡み合った共鳴状態の世界初の解明 - 新しい量子状態の存在を示唆する成果 -
- 6.27 タンパク質結晶構造解析の講習会を開催
- 7.01 【連載科学マンガ】カソクキッズ セカンドシーズン第9話「ミクロな世界を見る! ~生命の設計図・DNA」が公開されました。
- 7.02 公開講座「量子ビームで拓く惑星・地球科学」開催
- 7.09 強相関絶縁体における歪み誘起磁化の起源を解明
- 7.16 つくば市環境都市の推進に関する協定を締結
- 7.16 グラフェンと磁性金属の界面で起こる特異な電子スピン配列を発見 - グラフェンへのスピン注入の効率化に新たな指針 -
- 7.17 中東の研究者育成を支援 ~ SESAME スクール開催 ~
- 7.30 KEKキャラバン, 6月は東京, 福岡, 千葉, 岩手, 埼玉, 茨城に派遣

新しく博士課程に進級された学生さんへ PFニュースであなたの修士論文を紹介しませんか? 博士論文も歓迎します!

PFニュースでは, 新しく博士課程に進級された学生さんの修士論文の研究内容を紹介するコーナーを設けております。PFで頑張って実験されている博士課程の学生さん自身の紹介, また, その研究内容がアピール出来る場です。我こそはという博士課程の学生さんは, ぜひ下記のフォーマットに従い, あなたの修士論文の研究を紹介して下さい。また今年, 修士課程から博士課程へと進学する学生さんが所属される研究室の指導教員の方は, 積極的に学生さんにPFニュースへの投稿を勧めて頂ければ幸いです。

【投稿資格】PF/PF-ARのビームラインを利用した研究に関する修士論文を執筆し, 修士を取得した方。

【投稿フォーマット】

1. 修士論文タイトル
2. 現所属, 氏名, 顔写真
3. 連絡先メールアドレス(希望者のみで可)
4. 修士号取得大学, 取得年月
5. 実験を行ったビームライン
6. 論文要旨(本文1000文字以内)
7. 図1枚

【原稿量】

図とテキストで刷り上り1ページ(2カラム)。

【提出物・提出方法】

文字データと図表データをメール添付でPFニュース編集委員会事務局・高橋良美(pf-news@pfqst.kek.jp)までお送り下さい。