

■JSR2015企画講演報告

企画講演 1 『放射光が築く構造生物研究の未来像』

松垣直宏 (高エネルギー加速器研究機構),
山本雅貴 (理化学研究所)

企画要旨

21世紀は「生命科学」の時代とも言われ、生命機能の基本原理の究明とともに、そこから得られる知見の医療や産業など広い分野への応用展開が期待されている。遺伝子情報を基に生産され複雑な生命機能を司るタンパク質分子の機能解明を目標に、盛んに構造生物研究が進められている。放射光を利用した結晶構造解析の技術的進展は目覚ましく、原子レベルでの構造解析手法として近年大きく発展してきた。一方でX線自由電子レーザー(XFEL)の登場により、結晶構造解析も大きな転換期を迎えている。本企画では、新たな局面を迎えた構造生物研究について、XFEL・放射光それぞれの現状を俯瞰して特徴や問題点の理解を深めるとともに、相補的な役割分担を含めた放射光構造生物学の近未来像について議論した。

企画参加人数 約90名

講演構成

1. 「趣旨説明」 山本雅貴 (理研) 10分
司会: 松垣直宏 (KEK-PF)
2. 「SACLAにおけるシリアルフェムト秒結晶構造解析プラットフォームの構築」 登野健介 (JRSI) 20分
3. 「シリアルフェムト秒X線結晶解析(SFX)が明かすタンパク質構造」 溝端栄一 (阪大) 20分
4. 「マイクロビームによるタンパク質微小結晶構造解析」 平田邦生 (理研) 25分
5. 「長波長放射光を利用したタンパク質結晶構造解析の展開」 山田悠介 (KEK-PF) 25分
6. 「タンパク質機能構造解析におけるXFELの可能性—無損傷X線結晶構造解析から高速時分割解析への展望—」 吾郷日出夫 (理研) 25分
7. 「先端放射光を用いたチャンネル・トランスポーターの高分解能構造解析と分子機構の解明」 石谷隆一郎 (東大) 35分
8. 「総合討論」 10分

講演概要

企画提案者の山本雅貴氏からの趣旨説明に引き続き、松垣直宏の司会によりSACLA, SPring-8, KEK/PFのタンパク質結晶構造解析を話題とした講演・討論が進められた。

まず登野健介氏から、SACLAの約30%のビームタイムがシリアルフェムト秒結晶構造解析(SFX)やパイオイメージング等の生命科学研究に利用されている現状が報告

された。XFELの特徴である10フェムト秒の極超短パルスX線レーザーによる“Measure before destroy”としてのダメージフリーでかつ微小結晶からの測定を可能にするSFXの手法や、汎用測定装置(DAPHNIS)開発の現状と将来計画が紹介された。

続いて溝端栄一氏はSACLAにおけるSFXの現状を報告した。微結晶の調整法や必要なサンプル量を激減させることが可能なグリースを用いた実験手法とともに、これまで放射線損傷により解析が難しかった一酸化炭素型ミオグロビンや完全酸化型の亜硝酸還元酵素の構造解析が報告された。また、タンパク質の機能解明に重要なダイナミクス研究に向け、時分割SFXへの取り組みも紹介された。

平田邦生氏は、タンパク質結晶構造解析用として世界最小かつ最高光子密度を実現したSPring-8のBL32XUにおける結晶構造解析について紹介した。1 μm 角に 10^{11} 光子/秒を集めるBL32XUでは10 μm サイズの膜タンパク質からの回折データ測定を実現しているが、一方で重篤な放射線損傷が引き起こされる。効率的に微小結晶から高分解能構造を得るための測定・解析手法が報告され、また高品質微結晶作成技術の重要性についても議論された。

休憩を挟んだ後半のセッションは、まず山田悠介氏によるKEK/PFでの長波長放射光を利用したタンパク質結晶構造解析に関する講演から始まった。S-SAD法による位相決定を波長3 \AA 近傍のX線を利用して行うことの得失と、その克服に向けたBL-1Aでの装置開発が紹介された。また、異常分散効果を利用してLH1-RC複合体中のカルシウム原子位置を特定するなど、機能解析に重要なタンパク質補欠因子の情報取得についても議論された。

吾郷日出夫氏は、「機能をありのままの構造で解析する」という視点で無損傷かつ高分解能での構造解析の重要性について説明し、SFXとは異なる大型結晶を使ったSACLAでの無損傷結晶構造解析について手法・装置開発から実際の解析例までを紹介した。これまでチトクロム酸化酵素や光合成中心IIの無損傷解析に成功しており、金属活性中心の精密かつ正確な機能性構造が解明されている。光合成中心IIについては前日の沈建仁氏の特別講演でも詳細が紹介されていた。

最後の講演者は石谷隆一郎氏で、急速な進歩を遂げている膜タンパク質の結晶構造解析について報告があった。その進歩はLCP法と呼ばれる脂質中での膜タンパク質結晶化技術と放射光高輝度マイクロビーム技術の両面から支えられたものである。その成果としてチャンネルロドプシン、多剤排出輸送体、 $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ 交換輸送体、膜組み込み

タンパク質など数多くの重要な膜タンパク質について、高分解能構造を基にした構造・機能解析についての研究が紹介された。

総合討論では、従来3~4 Å分解能が限界であった膜タンパク質等の高難度構造解析が2 Å分解能に迫る勢いで向上している背景には、良質な結晶作成技術の発展があることが指摘された。また、高等生物の膜タンパク質など結晶化の困難なサンプルが多数存在するなど今後の課題についても指摘があった。機能解析の面では分解能の最終目標はプロトンの可視化であること、また如何に基質遷移状態の構造解析を進めて機能に迫るのかという点についても議論された。XFELは、時分割SFX等タンパク質の機能ダイナミクスに迫る有効なツールとして期待されていた。総合討論に十分な時間を確保できず議論を深めることができなかったのは、今回の反省点である。

学会2日目の午前を通しての企画講演であったが、構造生物学関係者のみならず他分野からも多くの参加者が得られ、我が国の放射光・XFELを使った結晶構造解析による構造生物学の最先端研究を紹介する大変良い機会を得られたものと確信している。

企画講演2『放射光で解き明かす蓄電池反応』

雨澤浩史（東北大学多元物質科学研究所）、
内本喜晴（京都大学大学院人間・環境学研究科）

企画趣旨

近年、環境・エネルギー問題の解決に向けて電気自動車等の移動体やスマートグリッドの本格普及に向けて、大型蓄電池の開発が活発に行われている。そのために、放射光X線を利用した蓄電池反応の解析が有効であり、オペランド解析を含めた多くの研究が行われつつある。本企画では、放射光を用いた蓄電池研究についての講演を企画し、新たな計測技術の適用について議論することにより、今後の放射光を用いた新たな研究展開を図る。

講演構成

0. 「趣旨説明 ～放射光で解き明かす蓄電池反応～」
雨澤浩史（東北大学 多元物質科学研究所）
1. 「蓄電池材料解析における新たな展開」
松原英一郎（京都大学 工学研究科）
2. 「大気非曝露硬 X 線光電子分光による SEI 被膜の解析」
今井英人（日産アーク）
3. 「蓄電池反応の時空間分解 XAFS 解析」
片山真祥（立命館大学 工学研究科）
4. 「*In situ* 放射光 XRD 及び XAFS を用いたリチウム二次電池の劣化・耐久性解析」
佐々木巖（豊田中央研究所）
5. 「次世代 Li 過剰正極材料の放射光を用いた研究」
藪内直明（東京電機大学 工学研究科）
6. 「軟 X 線分光による蓄電池材料のオペランド電子状態解析」
朝倉大輔（産業技術総合研究所）

講演概要

本企画講演は、大型蓄電池における反応に関する研究、特に、放射光 X 線を利用した研究にスポットを当て、新たな計測技術の蓄電池研究への適用について議論することにより、今後の放射光を利用した新たな研究展開を図ることを目的とした。近年の蓄電池研究に対する高い関心からか、当日は130名を超える参加者があり、講演終了後も活発な議論が交わされた。

今回の企画講演では、蓄電池研究の分野でご活躍の6名の先生、研究者の方々をお呼びした。筆者による企画講演の趣旨説明に続き、特別講演として、京都大学の松原英一郎先生に「蓄電池材料解析における新たな展開」についてご講演を頂いた。松原先生が立ち上げにご尽力された蓄電池解析専用ビームライン SPring-8, BL28XU と、そこで実施された X 線回折と X 線吸収分光を組み合わせたご研究の成果を中心に、ご紹介頂いた。LiFePO₄ 正極での Li 脱挿入反応時の正極構造変化が価数変化に遅れて生じる現象を例に、複数の計測技術の併用が可能な放射光利用研究の有用性が強調された。日産アークの今井英人氏は「大気非曝露硬 X 線光電子分光による SEI (solid electrolyte interphase) 被膜の解析」と題し、蓄電池の中でも未知な部分の多い SEI について、化学結合状態の情報も含めて定量化する試みをご紹介頂いた。立命館大学の片山真祥先生による「蓄電池反応の時空間分解 XAFS 解析」では、蓄電池電極反応解析における空間・時間分解能測定のそれぞれの重要性が指摘され、分散型 XAFS 法による空間-時間分解同時測定を用いた成果についてご講演頂いた。豊田中央研究所の佐々木巖氏には「*In situ* 放射光 XRD 及び XAFS を用いたリチウム二次電池の劣化・耐久性解析」と題し、企業研究者の立場から、蓄電池の劣化、耐久性評価に放射光を適用した研究をご紹介頂いた。東京電機大学の藪内直明先生は「次世代 Li 過剰正極材料の放射光を用いた研究」と題し、酸化物イオンの固体酸化還元反応を利用する新しい高容量正極の構造、反応についてご講演頂いた。産業技術総合研究所の朝倉大輔氏による「軟



企画講演「放射光が解き明かす蓄電池反応」の会場風景

X線分光による蓄電池材料のオペランド電子状態解析」では、氏等によって開発された蓄電池用 *in situ* セルを用い、これまで困難とされてきた液系蓄電池の軟X線オペランド分光測定の研究をご紹介頂いた。各先生方によるご講演は、測定手法がX線回折、X線吸収分光、X線光電子分光、軟X線発光分光など、測定対象も正極、負極、界面生成物などと、非常に多岐に渡る内容であった。最近のトレンドであるオペランド解析を含め、いずれも放射光を使わなければ知り得なかった成果を多く含むご講演ばかりで、蓄電池研究における放射光利用の有用性、重要性を改めて実感した。

蓄電池反応解析に放射光を利用した研究は、ここ数年、わが国はもちろん、海外の研究機関からも報告例が急増している。今回の企画講演が、放射光を利用した蓄電池研究のプレーヤーを増やし、我が国における放射光研究、蓄電池研究の益々の発展に繋がる一助になることを期待する。末筆ではあるが、今回の企画講演の実施にあたり、ご講演頂いた皆様、日本放射光学会ならびに第28回年会実行委員会の皆様はじめ、関係各位のご協力に感謝の意を表す。

企画講演3『XAFS関連研究の現状と今後の展望』

横山利彦（自然科学研究機構分子科学研究所）

田淵雅夫（名古屋大学シンクロトロン光研究センター）

高橋嘉夫（東京大学大学院理学系研究科）

朝倉清高（北海道大学触媒化学研究センター）

企画趣旨

東日本の3 GeV リングや新 SPring-8 計画の進展を踏まえ、日本 XAFS 研究会光源検討委員会を中心に、XAFS 分野の研究の将来とそれに必要な光源に関する議論が進んでいる。これを受けて本企画講演案では、現時点での最先端の手法で XAFS 研究を行っている講演者を迎え、XAFS 研究の現状を確認することで、将来光源に関する議論をいっそう深めていく機会を提供する。

講演構成

司会 木村正雄（KEK-PF）

1. 「趣旨説明・光源検討委員会での将来光源に関する議論」 横山利彦（分子研）10分
2. 「空間分解 XAFS 計測による触媒材料構造解析」 唯美津木（名大）25分
3. 「in-situ XAFS で捉えられるものと今後の課題」 近藤 寛（慶応大）25分
4. 「顕微 XAFS・高感度 XAFS の到達点と今後の展望」 高橋嘉夫（東大）25分
5. 「時分解 XAFS の到達点と今後の展望」 野澤俊介（KEK-PF）25分
6. 「磁性分光研究の到達点と今後の展望」 鈴木基寛（SPring-8）25分
7. 「軟 X 線領域の XAFS 分析の現状と今後の展開」 為則雄祐（SPring-8）25分

8. 「総括一次世代の為に」 朝倉清高（北大）10分
企画参加人数 約115名

講演概要

KEK-PF の木村正雄氏の司会のもと、はじめに、分子研の横山利彦が本企画の趣旨説明を述べた。本企画は、近い将来の先端放射光源を用いて XAFS 分野でどのような新しいサイエンスが生まれるかを検討することを目的とし、日本 XAFS 研究会が2014年にまとめた提案書（前会長：朝倉清高、現会長：横山利彦）をさらに進めて議論できる機会であることが示された。今回は、現状で最先端の XAFS 測定法を用いた研究を精力的に推進している6名の講師の方々に、はじめの3件は主として利用者の立場から、後半の3件は放射光施設・ビームライン担当の立場から、現状の最先端研究紹介と近い将来の展望についてお話をいただいた。

最初の唯美津木氏は、排ガス浄化触媒や燃料電池電極触媒などに関する顕微 XAFS を用いた研究紹介を行った。触媒の不均一性をいかに捕らえるかが重要であり、2次元顕微 XAFS（空間分解能~100 nm レベル）を用いた触媒1粒子観測、ラミノグラフィ法を用いた3次元顕微 XAFS による空間的不均一性の観測（化学状態イメージング）、触媒動作下での観測などを通して、触媒の劣化プロセスなどの不均一性解明が新たな材料開発に必須であることが強調された。続いて、近藤寛氏は、表面化学に注目した表面化学反応のミリ秒時分割測定とガス雰囲気下での軟 X 線 XAFS 測定の先端研究を紹介し、併せてガス雰囲気下の光電子分光についても言及があった。現状放射光で輝度は限界に近く（放射線損傷）、今後のさらなる高速化等に向けては検出法の抜本的改良が必要であるとの主張であった。他にも方向性として、状態選別、空間分解、表面第1層のみの情報抽出、ガス雰囲気下での気相スペクトル除去などが挙げられた。3番目の高橋嘉夫氏は、地球科学・環境科学における微視的視点の重要性を述べた。昨今の重要課題である Cs の土壌蓄積に関する環境特異性（福島とチェルノブイリの相違）などがその例として挙げられた。走査型透過軟 X 線顕微鏡（STXM）による化学状態イメージングと蛍光 X 線分析・X 線回折との併用が強調された。また、軟 X 線・硬 X 線を敷居なく利用できることの重要性、特に、炭素化合物の官能基イメージングなどが地球科学的にも必要であることが改めて強調された。

後半は測定器系の観点からの講演が3件あった。野澤俊介氏は、ピコ秒・フェムト秒高速時間分解測定による光励起状態の直接観察に関して、自身の研究のみならず現状をレビューした。溶液中での金属錯体などの励起状態、光触媒における励起種追跡などを対象とし、可視・赤外などの他のポンププローブ法の併用も有効であると強調した。現状の時間分解能は、通常のリング運転モードでは100 ps レベル、バンチスライスで100 fs が可能であり、SAC-LA などの X 線自由電子レーザーを用いて200-500 fs、近

うちに安定した 100 fs 以下の計測が可能となる現状が示された。続いて、鈴木基寛氏は、先端偏光可変硬 X 線源を用いた磁性分光に関して紹介した。洗練されたダイヤモンド移相子を用いた高速偏光切替技術、KB ミラーを用いたナノ集光ビーム (~100 nm) の生成と数 10 nm の磁性ドット観測、超高圧・強磁場・極低温あるいは高温などの多重極限条件下での XAFS-XMCD 計測 (圧力は 200 GPa に成功し、400 GPa を目指している) について言及した。磁性ドットにおいても不均一性が強調された。最後の為則雄祐氏は、軟 X 線吸収分光における先端的傾向をサーベイする講演を行った。現在注目されている新展開として、近藤氏の話題と共通する雰囲気制御、不可逆過程 (繰り返し測定できない過程) 追跡、時空間的不均一性追跡、ナノ集光ビームを用いた顕微 XAFS の現状が示された。時間・空間分解能のさしあたりの目標を 1 ps, 1 nm 目標とし、時空間双方分割の重要性が強調された。今後の新たな展開としては、回折限界光源を用いた軟 X 線フーリエ変換干渉分光の可能性を挙げた。軟 X 線分光での我が国の危機的状況を何とか打開したいという強い意欲が感じられた。

最後に、朝倉清高氏が本企画を総括した。科学技術立国を掲げる我が国において、世界各国との相対的競争力の低下が強く懸念されている中、今後数十年にわたって世界をリードする成果を挙げ続けるため、既存放射光施設がその後継施設に大きな欠格期間を持たずに移行できるよう高輝度放射光源の建設が実現されることを切望した。ユーザーのユーザーによるユーザーのための新放射光源を期待したいとして締めくくった。

企画講演 4 『放射光産業利用の成果と将来に向けた取り組み』

伴 弘司 (KEK-PF), 佐野則道 (JASRI)

企画趣旨

放射光施設と大型レーザー光施設の共用を促進し、高度利用支援を行おうとする光ビームプラットフォーム事業が昨年度から開始され、放射光の産業利用が加速しつつある。そこで本企画はその現状を企業ユーザーの先端的な利用事例や放射光施設の報告を通して俯瞰し、今後の放射光の産業利用の方向性や将来展望を議論することを目的とした。

企画参加人数 約70名

講演構成

司会 平井康晴 (九州シンクロトロン光研究センター)

1. 「趣旨説明」

伴弘司 (KEK-PF), 佐野則道 (JASRI) 10分

2. 「化粧品・化粧品開発における放射光と中性子を利用した皮膚角層の構造解析」

久米卓志 (花王株式会社) 25分

3. 「高強度レーザーと放射光が連携した計測手法」

足立伸一 (KEK-PF) 25分

4. 「SPring-8 豊田ビームラインでの放射光産業利用」

妹尾与志木 (株式会社豊田中央研究所) 25分

5. 「産業利用を主目的とする放射光施設の整備・運用とその利用状況」

竹田美和 (あいち SR) 20分

6. 「放射光と中性子を用いた有機材料の構造解析」

古屋和彦 (富士フイルム株式会社) 20分

講演概要

冒頭、企画提案者の一人であり光ビームプラットフォームのコーディネーターの伴が本企画の趣旨説明を行った。先端研究施設の共用を進める文科省施策の歴史、光ビームプラットフォームの紹介、大企業が先導する利活用実績の現状などが示された。

まず花王の久米氏が、化粧品や洗剤などに広く用いられている界面活性剤による皮膚角層構造の変化を放射光と中性子を用いて解析している現状を紹介した。日用消費財メーカーの研究開発において欠くべからざる視点から、消費者の手洗いの実態に合った時間領域での経時変化追跡における放射光の優位性が述べられた。また、1) SPring-8 と J-PARC において角層積層試料の 2 次元散乱解析、および 2) J-PARC において重水素化物を利用したコントラストマッチングを用いて、界面活性剤水溶液に浸漬した角層試料に共存するケラチンマイクロフィブリルとミセルの散乱関数を分離できることが示された。

次に PF の足立氏が、PF-AR 硬 X 線ビームライン NW14A や SACLA の BL3/EH2 における高強度パルスレーザーと同期させた時間分解回折、散乱、分光測定を紹介した。レーザー装置は外部信号による同期動作を比較的容易に実現できるため、レーザー光と放射光とが同期したフェムト秒からピコ秒の時間領域での測定事例の報告事例が報告されるようになってきた。レーザーアブレーションや溶液内の光化学反応測定などに関連した事例に基づき、材料研究への展望が示された。

豊田中研の妹尾氏は、専用ビームライン BL33XU で最近開発された金属材料用測定手法の中から、以下の 3 例を紹介した。1) 走査型 3D-XRD は、細い入射ビームを試料上に走査することで、実用的な mm サイズの材料内



部の結晶方位分布を得る手法である。2) 回転型スパイラルスリットは、回折応力測定のための2次元検出器用スリットで、従来法に比べ回折位置と回折角の精度が高い。3) 鋼材焼き付き現象その場解析法は、XRDと光学顕微鏡観察を鋼材摺動部のその場同時観察を可能とした。

あいちSRの竹田氏は、産業利用を主目的とするあいちSRの整備、運用、利用状況を解説した。地域の要請を受けて建設された施設ならではの利用制度（成果占有中心、企業希望に応じて利用料金が異なる等）は、中部地区の企業のみならず、関東圏（20%）や関西圏（16%）の企業の利用を促している。

最後に富士フィルムの古屋氏は、SPring-8とJ-PARCを相補的に利用した有機材料の構造解析を2例紹介した。1) 銅フタロシアンニンの結晶構造は、粉末XRD（BL19B2）により骨格構造とパッキング、中性子回折により水素位置が決定された。PEG修飾リボゾームの膜構造の解析では、SAXSでは溶媒である水にグリセリンを添加、SANSでは重水により、其々コントラスト変調を実現した。放射光や中性子施設でのデータをマスターデー

タと位置づけ、広範なラボ機による随時評価により研究開発スピードに対応する利用戦略は、企業利用者らに大いに参考になったものとする。

総括

放射光学会年会での産業利用分野の発表数が例年全発表数の1-2%程度に過ぎない中で、約70名の参加者を集められたことは一定の評価は出来ると思われる。今回のプログラムではマルチプローブ技術等の先端的な技術に重心を置いたため、一部の熟練ユーザーには興味を持って聞いていただけたように想像している。その反面、聴衆の皆さん全体に対して企画講演として持ち帰ってもらいたい強いメッセージを発信できなかったと自省している。これはプログラム策定の段階で企画の目的や聴衆対象の設定などが未消化であったためであり、今後の検討課題と感じている。講演終了後に「潜在的なマスメーカーにはもっと簡単なことでも利用できるという事もアピールした方が良いのでは」というご意見も頂いた。今後の企画に際しては、このような視点も考慮すると良さそうである。