

# 11本目以降を目指して

## ◇「スーパーハイフラックスビームライン」

— SPring-8の3本の小角散乱ビームラインから —

生体高分子（非結晶）サブグループ

JASRI実験部門 八木直人

大阪大学基礎工研究科 猪子洋二

昨年（平成8年）以来、生体高分子（非結晶）サブグループでは、SPring-8において、タイプの異なった3本のビームラインを中心とした長期利用計画を持っています。

### 理研ビームライン(BL45XU)

一本は、理化学研究所が建設している構造生物学研究理研ビームライン I (BL45XU)の小角散乱のステーションです。このビームラインは既にコミッショニングが始まっており、理研の藤沢さんの努力によって、7月には  $2 \times 10^{12}$  cps以上（100mA運転時）のフラックスを持つことが確認されました。垂直偏光アンジュレータからのX線（波長1.0Å近辺）をダイヤモンドモノクロメータで単色化し、2枚のミラーで水平垂直両方向にビームを2:1に縮小集束します。このビームラインはミラー後のビームパスが長いため、小角領域のバックグラウンドの除去が容易で、高い小角分解能が期待されます。

現在は試料から検出器までの距離が最大1.5mと比較的小さいので、その真価を発揮するには至りませんが、ハッチを後方に延ばして試料から検出器までを10m程度まで取れるようになれば、世界一の高分解能小角散乱ビームラインとなります。

理研はこのビームラインのビームタイムの一部を共同利用実験に使用することに同意して下さっているので、10月からしばらくのコミッショニング期の後、共同利用課題の実験も行われます。実験のサポート体制や検出器など、不確定な要素はありますが、SPring-8の最初の小角散乱ビームラインとして成果が期待されています。

### スーパーハイフラックスビームライン

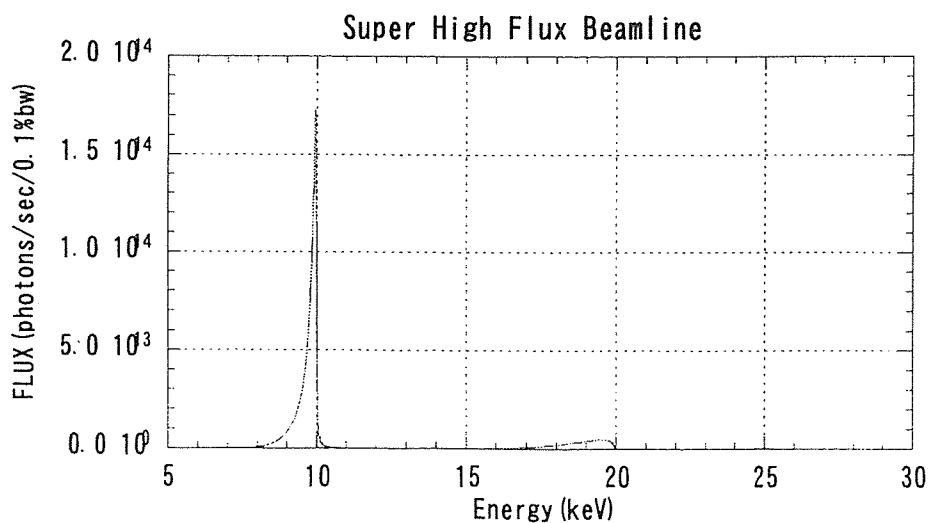
BL45XUは高分解能小角散乱ビームラインとしては高性能ですが、アンジュレータが短くダイヤモンドのバンド幅が狭いため、X線フラックスとしては  $10^{13}$  cps程度が限界と思われます。ビームが小さくフラックス密度が高いため、第二世代放射光の小角散乱ビームラインに比べればずっと強力ですが、マイクロ秒オーダーの高い時間分解能を必要とする実験（例えば、筋収縮、光受容、蛋白分子のフォールディングの研究など）では、より高いフラックスが必要です。この目的で生体高分子（非結晶）サブグループが提案したのが、「スーパーハイフラックスビームライン」（Super High Flux Beamline for Structural Biology）です。

従来の小角散乱ビームラインでは、BL45XUと同様に、X線を単色化するために結晶モノクロメータを使っていました。このため0.01%以上のエネルギー分解能が得られていまし

たが、実験に要求されるエネルギー分解能は0.1～数%であるため、フラックスの面では損をしていました。より高いフラックスを得る方法としては、多層膜を用いるというアイデアもありますが、SPring-8のアンジュレータは長さが4.5mあり周期数を多く取れるためシャープなエネルギーピークを持ち、ビームの中心部を使うと一次光では半値幅2%以下になります。これは、多層膜の半値幅と同程度です。そこで、このエネルギーピークをそのままモノクロメータなしで用いるビームラインの可能性を検討しました。問題は高次光の寄与をどうやって減らすかですが、共同チームの北村さんがヘリカルアンジュレータを提案されました。この設計では、中心部 $10\mu\text{rad}$ 角のみを取り出すと、一次光のピークは半値幅で1.9%となります(下図)。二次光のピークは、一次光の数%の強度ですが、これを更に集光用の全反射ミラー2枚(水平・垂直方向)で取り除きます。フラックスは $6\times 10^{14}$  cpsで、おそらく世界最強の単色X線集光ビームラインとなります。エネルギー分解能を犠牲にすれば、より広い角度範囲のX線を使って更にフラックスを上げることも可能です。焦点でのビームサイズは光源サイズに依存しますが、水平0.3mm、垂直0.1mm程度と予想されます。一次光のエネルギーは、8～18keV程度の範囲で可変となります。

このビームライン計画は、平成8年度のビームライン検討委員会で承認されましたが、その高いフラックスゆえに多くのアプリケーションの可能性を持っているため、同委員会の中間答申(SPring-8利用者情報 平成9年5月号)によると、「構造生物学研究用にとられず、汎用の高輝度ビームラインとして建設」というコメントが付けられています。これは提案したサブグループとしてはあまり嬉しくはないのですが、汎用という条件の中でなるべく多くのサブグループメンバーの期待に沿えるようなビームラインにしてゆきたいと考えています。そのための検出器の準備などが、これからの課題となるでしょう。

このビームラインの設計は、SPring-8の低エミッタンスリングという特長を生かしたのですが、実は30m長直線部に同じ仕様のヘリカルアンジュレータを入れれば、半値幅1.3%、フラックス $4\times 10^{15}$  cpsという更に強力なビームラインを作れることがわかっています(第2回SPring-8国際ワークショップ「30m直線部」、平成9年8月、神戸)。これもとても魅力的な計画ですが、それにはまずこのスーパーハイフラックスビームラインで十分な成果を挙げる必要があります。



## 汎用偏向電磁石ビームライン

スーパーハイフラックスビームラインは、非常にユニークな、先端的な実験のためのビームラインです。試料の放射線損傷や熱負荷を考慮した、新しい実験が行われることが望まれています。その一方で、小角散乱は利用者の多い分野でもあります。小角散乱は、蛋白分子や高分子化合物の基本的な性質を調べる分析手段として広く使われており、静的な測定でも重要な情報を得られることがあります。このような、多くの利用者に対応できるビームラインとして生体高分子（非結晶）サブグループが提案しているのが、「X線小角散乱ビームライン」です。これは偏向電磁石からのX線と標準分光器を用いたビームラインで、水平方向はモノクロメータ第二結晶のサジタル集光、垂直方向の集光にはミラーを用います。光学系としてはBL02B2などと似た標準的なものですが、多くの研究者のニーズに応えるために、小角・広角同時測定のための検出器や、高精度の強度モニターなどに工夫を凝らしています。SPring-8の利用者を増やし、利用研究の底辺を広げるためにも、このようなビームラインの存在は重要です。さらに小角散乱ビームラインは産業界からの需要も多く、その意味でも重要な位置を占めるビームラインとなります。

このビームラインは、まだビームライン検討委員会には承認していただいていませんが、生体高分子（非結晶）サブグループとしては、今後ともこのビームラインを建設する方向で提案書を出していきたいと考えています。

## ◇21世紀の結晶化学へ

—11本目以降のBLを目指して—

「化学反応」SG世話人 名古屋工業大学 工学部

田中 清明

### 1. はじめに

「化学反応」SGは、低分子単結晶回折実験を専門とする結晶化学者の集団である。通常のX線発生装置とIPを検出器とするワイセンベルグカメラ、四軸回折計を組み合わせた迅速測定等、結晶化学の分野の分子性結晶の研究の進歩は目覚ましい。しかし、これらの進歩とそれに伴う解析法の進歩により、従来型光源の限界も明らかになりつつある。そこで、来年のことをいうと鬼が笑うというのが、本グループが21世紀の結晶化学を展望して結成された。SG構造相転移・粉末回折・散漫散乱とともに、結晶構造解析ビームライン(BL)を、千葉大学野田幸男教授を中心にして建設させていただき、微小結晶構造解析装置、真空カメラを製作した。しかし、このBLでは次に述べる、物理化学の研究者として重要と考える、また21世紀を展望した場合、重要と考えられる研究目的の多くは達成できないため、11本目以降のBL建設を目指している。

### 2. 研究課題

単結晶によるX線回折を利用して、固体の原子・電子構造およびその動的挙動の研究を行う。われわれの研究課題を列挙すると、①超精密構造解析、②光励起等の外部摂動による励起状態の結晶構造・電子状態、③固相内化学反応、④微小結晶構造解析である。異常

分散効果を利用する金属イオンの電荷決定等、他の魅力的な課題も今後現れてくるであろう。これらの課題は、a. 回折実験の対象となる物質が少ないため(励起分子数、微小結晶)、b. 測定時間が少ないため(迅速測定)、c. 消衰効果等の系統誤差が無視できる小結晶による精密測定(超精密解析)が必要であるために、いずれもX線源の輝度が高いほど効果的な実験ができる課題である。SPring-8のアンジュレーター光によるX線回折実験を必要としている。

#### (1) 超精密構造解析

精密測定において問題になるのは、吸収、消衰効果、多重反射等の結晶中のX線の行路長に比例する系統誤差である。そのため、単波長X線を直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の結晶に照射し、入射X線強度の経時変化を最小限に抑えつつ、統計誤差の0.1%以下の回折強度実験を行いたい。このためには、アンジュレーター光が最も有効に使用されるであろう。SPring-8の放射光は、高エネルギー側に強度の極大があるため、短波長回折実験が安定して行えるので、消衰効果がほとんど無視出来る。高輝度であるため、高角の強度の弱い反射も十分有意に測定できるため、温度因子が正確に求められる。また、入射波の平行性が高いため、多重反射の起こる確率が低いため、超精密測定には適している。

高精度測定を必要とする理由は、①分子軌道あるいは密度行列が、X線回折法で原理的には求められる。しかし、LCAO近似に基づく分子軌道法では、相異なる原子の原子軌道の積である2中心電子密度に対応する2中心散乱因子が、構造因子に占める割合が小さいため、原子数10個程度の簡単な有機結晶以外は研究の対象にならない。これを複雑な有機分子や遷移金属錯体でも、X線回折法による分子軌道決定ができるようにしたい。単一の分子軌道を求める理論と異なり、より通常の系に近い、多くの分子の凝縮体である結晶中での、基底状態のすべての物性が求められる。②最近、希土類化合物は近藤効果、高温超伝導体、ポリマー合成の高効率触媒等として多くの注目を集めているが、これら重原子化合物の電子密度解析は、今後、必要かつ重要になる。重原子化合物は、単位体積当たりのX線回折能が大きいいため、消衰効果、多重反射による強度変動が容易に1%を越える。また、高角の反射強度も容易には減衰しない。このため、短波長、高輝度放射光による回折実験は有効である。SPring-8では、これら重原子結晶が、現在の有機分子と同様に精密解析できると期待される。③イメージングプレート(IP)やMSGC等の優れた2次元検出器の出現による測定時間の短縮で、放射光の経時変化は大きな問題ではなくなった。以上のことから、従来型光源では実現できない超精密測定が実現出来る。

#### (2) 励起分子の構造および電子密度

化学の研究の重要な分野は化学反応の研究であり、化学反応を取り扱う上で、中間体である励起分子の構造および電子密度を知ることは大変重要である。その意味で、励起結晶学は間違いなく21世紀の重要課題の一つになるであろう。しかし、従来、励起分子の研究に主として使われる分光法では、相対的なエネルギー準位は測定出来るが、分子構造や電子密度の空間的情報は、基本的には回折法によらなければならない。励起結晶学が確立されると、分光法と回折法という2大実験法が合体した、新しい分野が創出されるであろう。励起結晶学では、①基底状態と励起状態の分子が混在する系を測定しなければならないこと、②励起分子の寿命はmsからnsと短く、また、励起分子数が少なく、基底状態と励起状態のわずかな差を検知しなければならないこと、③励起光の透過性が弱いため、微小または薄片状の結晶を使用する必要がある、等の困難があり、高輝度放射光による精密測定が

必要である。金属錯体の場合、ルビーの例でも明らかのように、励起分子数が多く実験も容易であるので、金属錯体の研究から初めて、将来はmsから $\mu$ s程度の半減期をもつ有機蛍・燐光体の励起状態の測定を行う予定である。

有機蛍・燐光体のように、励起分子数が多くても全分子数の1%程度である場合、励起分子内電子密度を測定するためには、基底状態を十分精密に解析しておく必要がある。この意味で、励起結晶学は超精密解析と不可分の関係にある。

### (3) 固相内化学反応

固相内では原子周辺の場合の変動が小さいので、製薬工業で重要である分子の絶対配置を制御する不斉合成等に最適であることが分かり、固相内化学反応の研究は最近急速に盛んになった。固相内での分子構造の経時変化を追跡する研究も、結晶学のなかでも大きな分野に成長してきた。現在、通常型光源で未知結晶の構造が1時間程度で決定出来る段階にあり、反応中間体の構造も実測されている。放射光実験ではこれが数秒以下に短縮出来るので、研究の対象も広がり、新しい知見が得られるであろう。

### (4) 微小結晶構造解析

これは結晶構造解析BLで、真空カメラを製作し、直径10 $\mu$ mの結晶の構造解析を目標に準備を進めているが、直径1 $\mu$ m以下の結晶も対象にする。現在、 $\phi$ -軸の最適回転範囲決定のシミュレーションプログラム、強度データ変換プログラム等の整備をSG「化学反応」内で進めている。真空下での強度測定は低ノイズ測定が可能であるので、超精密構造解析にも適用出来るのではないかと考えている。既に作成した通常型光源に装着して使用する真空カメラで精密測定をめざした予備実験を行っている。

## 3. ビームライン

結晶構造解析BLでは、予想以上に短時間に結晶に光を当てることができた。基本的には真空封止型X線アンジュレーターを光源とするBLを建設したい。ミラーやモノクロメーター類も熱負荷の問題等十分研究された標準的なものを使用する。ミラーあるいはモノクロメーターにより集光する場合としない場合の二通りの光学系を準備したい。各々の場合の多重反射がどれだけの影響を持つかは、シミュレートできるので今後検討していきたい。

光のエネルギー範囲は、5~50keV、エネルギー分解能 $\Delta\lambda/\lambda$ は $10^{-4}$ 程度で、試料位置でのビームサイズは0.1x0.1mm<sup>2</sup>~0.5x0.5mm<sup>2</sup>程度が必要である。ビームの発散角は、光の平行性がいいという放射光の長所を生かし、また、前述の多重反射の観点から見ても、小さい方がいい。

## 4. 回折計

SG内でワーキンググループを結成して検討中であるが、最終案はでていない。基本的には、励起結晶回折実験のためには、He循環型のポンプを使用した10K程度まで試料が冷却できる装置が必須である。次に、検出器はIPとCCD(将来的にはMSGC)を比較検討している。SG内のメンバーの研究室に両方の装置があるので、実験を行い比較する予定である。IPの場合は、10K近辺で真空にしたチェンバー内にIPを挿入し、低ノイズ・高精度測定を行う。CCDの場合は、チェンバー外に置かなければならないので、チェンバーの壁による散乱X線のノイズをどうするか検討中である。基本的にはMSGCを視野に入れてMSGCの有効利用が可能な装置を製作することになる。

## 5. おわりに

結晶構造解析BLの立ち上げ実験の結果は、われわれを勇気づけるものであった。特に真

空カメラの結果は、入射ビーム強度が本来のものより低かった点を割り引いても、低ノイズであり、今後の実験に期待がもてる。化学の分野では、たとえば、keto-enol互変異性のようによく知られてはいるが、そこに回折法のメスの入っていない問題は数多くある。結晶化学の分野の最近の広がり発展をSPring-8でさらに確実なものにし、21世紀につなげたいと念願している。

## ◇物質中の構造揺らぎ・乱れの動的観測は可能であろうか？

筑波大学 物理工学系  
大嶋 建一

物性物理学の分野において、物質に内在する構造揺らぎ・乱れ、相転移の解明は不可欠となっている。従来からさまざまな実験的工夫を凝らして測定・解析が行なわれ、通常の状態ではその手法がほぼ完成されたといってもよからう。しかし、先端物質の開発競争においては、非常に小さな単結晶、僅かな量の粉末・薄膜でしか得られない場合が多く、限界が見えてきた。さらには外場を加えた場合の時間に依存した構造変化に起因する散乱強度の測定は動的性質を調べるために必要であるが、従来の測定方法では困難である。我々は第三世代光源であるSPring-8からの放射光の特徴つまり高輝度、高分解能、高エネルギー放射光、パルス性、を利用すれば、従来の実験的困難さが克服されることを期待する。

我々は従来より散漫散乱SGを結成し、活動してきた。そして構造相転移SG（代表者：野田幸男氏）、化学反応SG（代表者：田中清明氏）、粉末回折SG（代表者：虎谷秀穂氏）の3つのグループと共同で結晶解析ビームライン（BL02B1）を建設し、装置の立ち上げを行っているところである。光彩No. 12（1996年12月）38-39ページでは我々の前SG代表者の前田裕司氏がSGの研究内容を紹介しており、それを再度述べる必要はなかろう。では、近い将来SPring-8からの光源を用いてどのような研究を散漫散乱SGが目指しているかの一例を示す。一般に、我々が観測する物性量は時間、空間に平均されたものである。一方、動的測定とは外場を加えた時の時間変化を調べるものであり、あまりにも速い現象を観測することは不可能であろう。従って、測定手段に比べて同程度の緩和時間を持つものが対象となろう。私達はここ数年マルテンサイト変態を示す金属ナトリウムやIn-Tl合金、Au-Cd合金の相転移の研究を行っている。その研究の中で、転移点直上でも時間を経過すれば突然変態が起こるといふ、いわゆる潜伏時間、を見いだした。この現象は磁性体、高分子、生物学、病理学の分野でも見られ、共通性があるのは興味深い。ではそのような潜伏時間の中にどのような動的構造変化が生じているのかが興味の対象となる。なぜかという、マルテンサイト変態のような一次相転移の初期の核形成、成長を調べる方法はその変態の速さのためにその測定方法が無かったといえる。その点、潜伏時間は秒から時間の単位なので、時間スケールを引き延ばす事が出来る事は非常に有利な点である。実際、この動的揺らぎを観測するために、我々は金属ナトリウム単結晶をもちいて中性子小角散乱法により研究を試みた。その結果によれば、散乱強度の温度変化に、局所的な揺らぎに起因すると思われる異常な強度変化を見いだした（Abe *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 1860）。

ところで、ESRFではアンジュレーター源から発生したコヒーレント放射光を利用して、規則-不規則合金 $\text{Fe}_3\text{Al}$ の $\text{B}_2-\text{D0}_3$ 相転移温度直上で時間に依存した規則格子反射の動的揺らぎを観測した例があり、我々が目指している測定には非常に参考になる (Brauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2010)。今後、外場下での動的な測定が主流になるであろうから温度制御、観測方法、組成揺らぎの無い良質な単結晶の作成等も含めて開発の余地は残されているであろう。ぜひ、このような実験がSPring-8からの放射光源を用いて実施される事を望む。

このほかにも実施したい実験がある。最近水木氏(原研)を中心に行われているDAFS法を用いての不規則合金中の構造揺らぎの空間分布の様子を調べる事である。通常、熱平衡の状態ではたぶん一種類の相関関数で構造揺らぎを表現出来るであろう。3:1の組成では $L1_2$ 型の、1:1の組成では $L1_1$ 型規則構造を示すCu-Pt合金では組成に応じて100逆格子点付近と1/2、1/2、1/2逆格子点位置に微弱な散漫散乱が出現し、しかも組成に応じて強度が変化する。もし、異なる種類の相関関数が存在するのであれば、それぞれの位置のDAFSパターンが異なるであろうし、同一の相関関数であれば同じパターンが現れるであろう。PFでもこの実験を試みようとしたが実現していない。このような測定が高輝度X線源であるSPring-8で測定が可能になれば、in-situでの構造揺らぎの研究の分野に幅が広がると思われる。

## ◇赤外物性にとってSPring-8は現代の戦艦大和か？

神戸大学 理学部

難波 孝夫

赤外物性SGはSPring-8の偏向電磁石部から得られる高輝度赤外線を利用して従来実行困難であった実験を可能にしようという目的で赤外物性実験専用のビームライン建設を提案してきました。ここで云う赤外線とは波長にして概ね1ミクロン( $1\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$ )より長い領域の光を指し、SPring-8のうたい文句である大型X線光源の観点からしたら随分と低エネルギーの光の利用となります。従って、SPring-8で赤外物性研究と聞くと多くの人は一瞬奇異の念に捕られるかも知れません。その疑問の端的な表現が表記「SPring-8は現代の戦艦大和か？」です。ここでいう「戦艦大和」とは目的にそぐわない無用の長物を表しています。超弩級の戦艦大和の建造は当時の当事者にとっては考えに考えたあげくの真面目な戦略上の結論であったのでしょうが客観的に見ればこれは従来の戦術の延長思考しか念頭に浮かべることが出来ず、新しい発想による戦術を生み出せなかった当時の人達(社会)の思考形態が辿り着いた一つの到達点であったと思われる。新しいものを取り入れ、発想の転換を図る柔軟な思考に欠けたいわば剛直化した社会の産物でした。そこで「11本目以降を目指して」という事で原稿依頼された折にその紙面を借りて多少なりともSPring-8による赤外線利用への誤解を解きたいと考えた次第です。

赤外分光は材料評価の有力な手段として使われていますが現在でも黒体輻射光源が主流です。最近ではようやく放射光利用の赤外分光が世界の各所で行われるようになり、従来型の光源利用では困難であった実験が実施されて成果が挙げられて来ています。放射光の

赤外線利用を目指したビームラインが分子科学研究所に建設され始めた当初は「何故放射光か」ということ自体のコンセンサスを得ることが大変重要でした。しかし、今ではそのコンセンサスも得られていると思います。

初めて我が国の分子科学研究所で始まった放射光の赤外線利用がその後世界の各地の放射光施設（NSLS, MAX-I, Super-ACO, SRS, SRC。又、現在DAFNEにも建設中）に広まって行った理由は従来型の光源に比べて光の光源サイズとリングに対する縦方向の発散角が遥かに小さいために生ずる実験上のメリットが研究者に認められたことに他ならないと思われます。最近のニュース（SRN第10巻第1号、P.16）によりますと米国ブルックヘブン国立研究所の放射光施設NSLS（VUVリング）では新たに赤外BLが5本、合計9本の観測システムが立ち上がりようとしています。圧倒的な物量作戦であり、我が国の赤外線利用の鼎の軽重が問われていると考えます。これに立ち向かうには全く新しい方式を考え出して対抗するしかありません。つまり、赤外線利用分野でも激しくなりつつある外国との競争において我が国のリーダーシップを確保してゆくには赤外線発生までも含めた発想の転換が必要であるというわけです。もう一度初心に戻って考えてみますと、今世界で行われている赤外線利用のリングはいわば小型リングとも云えるもので、高い蓄積電流のリングの偏向電磁石のごく近くに集光鏡を設置し、出来るだけ大きな集光角で赤外線を集める方式を採っています。これは小型リングの偏向電磁石の曲率半径が小さいと（黒体輻射光源に比べたら遥かに小さいが）縦方向の発散角が大きくなるため、止むを得ずそうしているわけです。分子科学研究所の赤外ビームラインのシステムもこの方式です。SPring-8の基本パラメーターを入手した我々はSPring-8の偏向電磁石が持つ40メートルという世界最大の曲率半径に注目しました。計算では赤外線縦方向発散角はその曲率半径の三分の一乗で小さくなるのが分かります。従って、小型リングに比べてより平行光束に近いシャープな赤外線が得られることになり、（大型放射光施設での赤外線利用はチャレンジャブルな課題ではあるが）今世界で行われている小型リングでの赤外放射光利用分野に新境地を開くことが出来るであろう、という戦略を立てたわけです。これが赤外ビームライン建設を目指している理由で、SPring-8は我々にとって「目的にそぐわない戦艦大和では無い」と考える所以です。幸いなことに赤外ビームラインはSPring-8の第Ⅱ期計画で建設することがふさわしいビームラインの候補に挙げられ、SG一同建設の意欲を掻き立てられているところです。

極低エネルギー励起（meVのオーダー）である赤外分光は物質の多様な構造と物性の解明に不可欠の手法です。それと同時に、もう一つの使命は本来持っている放射光利用研究の多様性を増進することであると思われます。放射光施設はガンマー線から赤外線までの幅広い光を利用する複合研究センターであることがいわば目的を絞り切った素粒子実験に対抗しうる1つの方策ではないかと考えますが如何？

我々のSGではこれまでの何回かの検討により、SPring-8で早急に実行すべき課題として

1. 超伝導磁石を用いた高磁場中での物質の電子構造の研究
2. 低温・高圧力環境下での物質の相転移と電子状態の研究
3.  $1\mu\text{eV}$ 以下の超高分解能振動分光法による物質の原子スケールでの電子構造の解明
4. 顕微赤外分光法による微小単結晶の局所分析
5. 赤外時間分光法による表面・界面の狭い領域における反応に関する研究

等を考えています。いずれも小型リングの赤外線利用に比べて全ての実験条件を数倍から一桁引き上げることが出来ます。