

## BL40XU 高フラックス

ビームラインBL40XUは、モノクロメーターを使用せず光源であるヘリカルアンジュレーターから的一次光を2枚の垂直水平ミラーで集光し、高フラックスX線の利用を目的としたビームラインである。高フラックスを生かした実験の代表例は時分割実験であり、本年度もさまざまな時分割共同利用実験が実施され、その支援を行なった。また、マイクロビームの使用も多かった。第2ハッチでは、12条戦略課題としてCRESTによる支援を受けた研究が行われた。

### 1. 実験ハッチ1

非結晶を対象とした時分割X線回折実験では、以前から引き続いて骨格筋や心筋への応用が行われた<sup>[1,2]</sup>。骨格筋においては、BL40XU以外では測定が困難だったトロポニン由来の反射の高時間分割(1ミリ秒)測定が可能となった。骨格筋の収縮は細胞内カルシウム濃度によって制御されており、トロポニンはカルシウムを結合して収縮蛋白を制御するカルシウムセンサーである。トロポニン反射の強度測定が可能になったことにより、これまで蛍光色素による細胞内カルシウム濃度測定に基づいた計算からしか求められなかったトロポニンへのカルシウム結合が、直接測定できるようになった。これは収縮制御のメカニズムを解明する上で大きな進歩をもたらした。また、金ナノ結晶をラベルしたタンパク質分子からのラウエ回折点を追跡する一分子計測法も、応用実験の種類が増加している。この他に、本ビームラインの準単色性を生かしたQuick-XAFS実験の応用も広がりつつある。

マイクロビームX線を用いた空間的な局所領域からのX線回折・散乱測定も数多く行われている。生物関係では、多くの脳疾患の原因となっているアミロイド纖維の研究が行われた。米粒の澱粉質の局所構造解析も行われている<sup>[3]</sup>。産業利用に関しては、毛髪の回折実験が前年に引き続いて多いが<sup>[4]</sup>、歯のエナメル質に関する研究も行われた。歯の初期う食においてはエナメル質の直下にあるハイドロキシアパタイト結晶が細菌の作る酸によって溶解され、100ミクロン程度の厚さの低密度の層が生じる。この層からの広角回折はハイドロキシアパタイト結晶に由来し、その強度は結晶量に比例するので、失われた結晶量を広角回折から推定することができる。また小角散乱はハイドロキシアパタイト微結晶間の隙間に由来するもので、溶解によって隙間が増加すると強度が著しく増大する。この測定は初期う食の研究法として画期的なものであり、今後の研究の展開が期待される。

### 2. 実験ハッチ2

実験ハッチ2では所内スタッフによるCREST/JST支援を

受けた研究(反応現象のX線ピンポイント構造計測:研究代表者 高田昌樹主席研究員)が行われており、サブミクロンサイズの集光X線を利用した微小領域計測および、シングルバンチを利用したピコ秒時間分解能での時間分解測定を可能にするピンポイント構造計測装置の開発を行っている。また、ピンポイント構造計測装置を利用した構造や反応プロセスの計測を通じ、新原理・新現象を探索することを目的としている。

集光X線を利用した研究では、デバイス上に作成された微細パターンのスキャニングやサブミクロンサイズの粉末試料1粒からの構造解析法を開発している<sup>[5]</sup>。また、時間分解測定を利用した研究では、DVD相変化記録媒体のレーザー照射によってナノ秒時間スケールで起こる消去プロセス(アモルファー結晶相変化過程)のリアルタイム観察を行ってきた<sup>[6]</sup>。

DVD材料の研究は、前年度までに測定試料位置をX線の積算ごとに回転移動させて、常に新しい試料が測定位置に現れるようするためのパルスモータを使用した回転試料ステージを開発し、300ns以降の相変化過程を報告している。今年度は300ns以下の結晶化初期段階の相変化過程を明らかにすることを目標に研究を行った<sup>[7]</sup>。

結晶化初期段階では、構造変化にともなう散乱強度変化がわずかであるため、高精度な強度測定を行う必要がある。そのため、X線集光技術と組み合わせることにより、ディスク試料1枚当たりのデータ積算回数を増やし、散乱強度のS/N比を向上させることにした。また、測定を行う上で、X線とレーザーを試料上の同じ位置に照射することが最も重要であり、照射位置のズレの原因であるディスク回転による面ズレも小さくする必要が生じた。

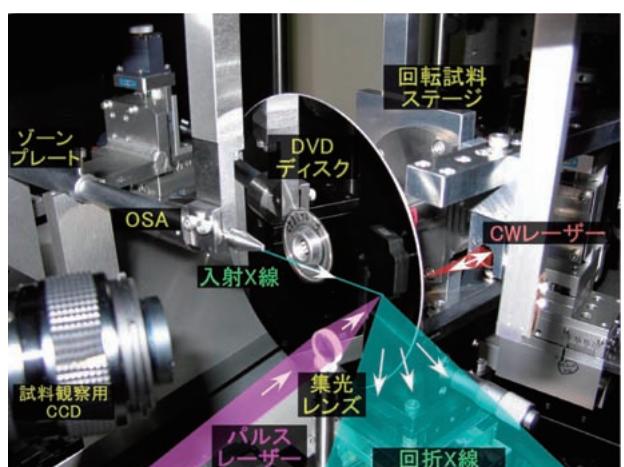


図1 スピンドルモータを使用した1kHz測定用回転試料ステージ

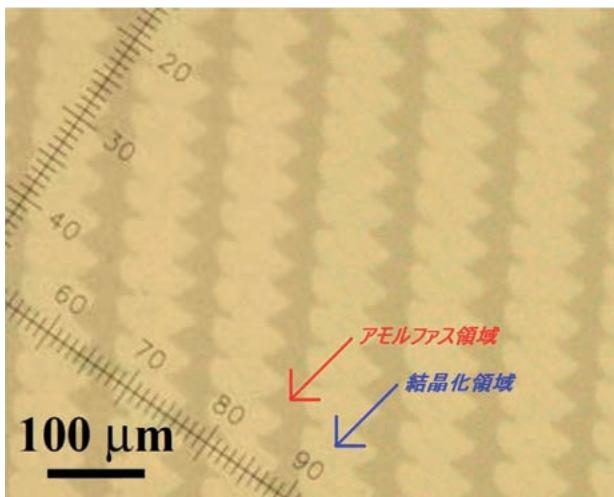


図2 DVDディスク表面の顕微鏡写真。明るい部分がレーザー照射によって結晶化した領域、暗い部分がアモルファス領域である。

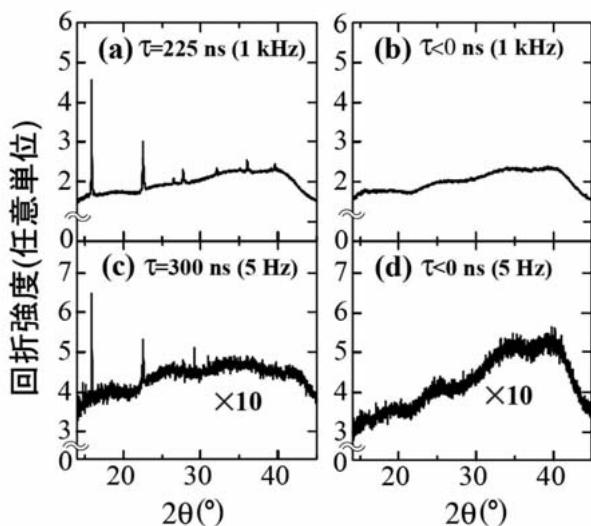


図3  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 試料の時間分解測定回折プロファイル。(a) (b) は1kHz、(c) (d) は5Hzの繰り返し周期で測定し、遅延時間( $\tau$ )の近いデータを比較した。

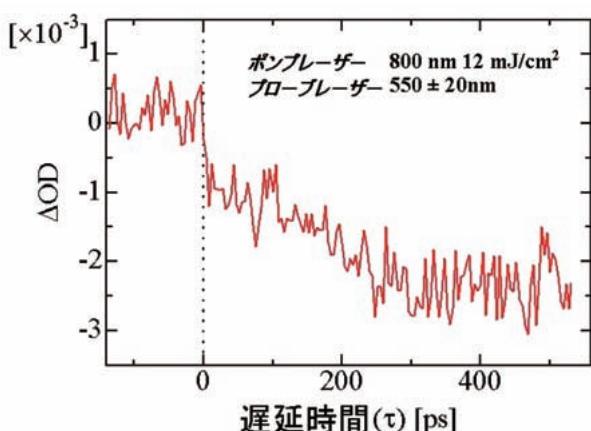


図4  $\text{Na}_{0.84-\delta}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta = 0.49$ ) 過渡吸収測定結果

これらの課題を解決するために、今年度新たにスピンドルモータを使用した回転試料ステージ（図1）を開発した。繰り返し周期はパルスマータ回転ステージ使用時の5Hzから1kHzに高速化し、面ブレ量は100μmから10μmに抑制することに成功した。また、面ブレの抑制により、レーザースポット径30μm、X線スポット径3.5μmのビームを使用できるようになり、ディスク1枚当たりのデータ積算回数は $3.0 \times 10^4$ 回から $1.8 \times 10^6$ 回と大幅に増加した。一方、ディスク1枚の測定に要する時間は100分から30分に短縮化された。図2はDVD材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 試料を1kHzで時間分解測定した後のディスク表面の顕微鏡写真である。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の時間分解測定による回折プロファイルを図3に示している。図3 (a) (b) は1kHzで測定したデータ、図3 (c) (d) は前年度に5Hzで測定したデータである。データ積算回数の増加によりS/N比が大幅に向上升しており、現在、結晶化初期段階の構造変化の詳細な議論を進めている。

DVD材料の研究と平行して、コバルト-鉄シアノ錯体膜のサブナノ秒で進行する光誘起相転移現象による構造変化の時間分解計測研究も行っている<sup>[8]</sup>。今年度はフェムト秒レーザーによるレーザーポンプ・レーザープローブ測定を実験ハッチ内のピンポイント構造計測装置上で行えるよう整備を行った。これはレーザーポンプ・放射光プローブ測定を行う前に確実に光誘起現象が起こっていることを確認するために必須の装置である。

図4はこの装置を利用して測定した $\text{Na}_{0.84-\delta}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta = 0.49$ ) 薄膜試料の過渡吸収の結果である。レーザー照射後300psにわたって $\Delta\text{OD}$ の変化が観測され、実験室系での測定結果を再現した状態でX線測定を行うことが可能となった。

来年度は、これら一連のシアノ錯体のレーザーポンプ・放射光プローブ測定を行い、光誘起相転移現象による構造変化の研究を進めて行く予定である。

#### 参考文献

- [1] T. Matsuo and N. Yagi : Journal of Molecular Biology, **383** (2008) 1019-1036.
- [2] T. Tamura et al.: Biophysical Journal, **96** (2009) 1045-1055.
- [3] A. Kubo et al.: Journal of Cereal Science, **48** (2008) 92-97.
- [4] 伊藤ら：放射光 **21** (2008) 80-86.
- [5] N. Yasuda et al.: J. Synchrotron Rad., **16** (2009) 352-357.
- [6] 木村滋, 田中義人 : 日本結晶学会誌, **50** (2008) 354-358.
- [7] Y. Tanaka et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 03A001.
- [8] Y. Moritomo et al.: J. Phys. Conf. Ser., **148** (2009) 012028.

利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ

八木 直人、太田 昇

利用研究促進部門 構造物性 I グループ

安田 伸広