

## BL40XU 高フラックス

本ビームラインはヘリカルアンジュレータを光源とし、分光器を使用せずに2枚の全反射ミラーでビームを集光することにより、擬似単色の高輝度X線ビームを使用できるビームラインである。このビーム特性を生かして、回折、散乱、XAFS、イメージングなど、多様な利用実験が行われている。

### 1. 実験ハッチ 1

実験ハッチ1では、2008年度に引き続き非結晶試料の時分割X線回折、1分子計測、Quick-XAFS、マイクロビーム回折実験等が行われている。今回はその中でも2009年度に開発された急速凍結生体試料用マイクロビーム小角・広角X線散乱同時測定装置について解説する。

水を含んだ微小な生体試料の構造解析を高空間分解能で行う需要が近年増大している。これをX線マイクロビームによる回折・散乱法で行う場合、散乱強度が小さいため露光が長時間に及び、試料のドリフトや照射損傷が問題になる。この問題を解決するのに最良の方法が、試料を急速凍結し、極低温のままX線マイクロビームを照射する方法である。BL40XUには、試料を液化プロパンで急速凍結し、液体窒素温度に保たれたクライオチャンバーにマウントして回折・散乱像記録を行うまでの一連の設備がある。

X線回折・散乱実験の対象としての凍結生体試料の良否は、氷晶が生じないようにいかにして急速に凍結を行うかに依存する。氷晶防止剤を用いない場合、良好な凍結が行われるのは液化プロパンのような冷媒に接する表面からわずか10  $\mu\text{m}$ 程度の範囲だと言われる。そこで、マイクロビーム実験で回折・散乱像の良否と凍結の良否を対応付けるには、生体試料の回折・散乱像を記録したその場所

( $\mu\text{m}$ 分解能で)氷の回折・散乱像を記録する必要がある。生体試料の回折・散乱像は実空間で数 nmから数十 nm ( $d$ -spacing) の小角領域で記録されることが多いのに対し、氷晶の格子定数は0.2 nm程度の広角領域のため、小角・広角領域の回折・散乱を同時に測定することになる。

図1はこの目的のために開発した装置<sup>[1]</sup>の概略である。クライオチャンバーは、特に試料の温度ドリフトが小さくなるよう設計されたOxford Instruments社製のMicrostatHiResIIを用い、微小なマイクロビームを実現するためピンホールを細いインバー製の管の先端に貼り付けてチャンバーの奥深く挿入し、試料に近づける改造を行っている。

広角領域の検出器は、中央に円形の孔を開けたイメージングプレート (IP) である。これを下流の真空パスのノーズ先端に取り付けた回転モータステージの上に固定する。IPの前には30°の扇形の開口部をもつ真鍮板を取り付ける。これでIPを回転させることにより、その都度読み取りをせずに最高12枚の広角回折・散乱像を記録することができる。もちろん真鍮板を取り去れば360°の画面で記録が可能になる。小角領域の回折・散乱像は従来どおり、真空パスの下流に設置した任意の検出器で記録する。

図2はこの装置を用い、急速凍結した筋肉細胞試料からIP上に記録された広角回折・散乱像である。それぞれの図で試料の表面から種々の深さで記録された回折・散乱像が30°の扇形に示されている。氷晶防止剤を加えなかった場合 (a) は表面近くを除き、凍結時の膨張により組織を破壊するhexagonal iceが大規模に生じているのが分かる。氷晶防止剤としてグリセロールを加えた場合 (b) はcubic iceといわれる有害性の低い氷晶が生じている。メチルペンタンジオールを加えた場合 (c) は氷が理想的なアモル

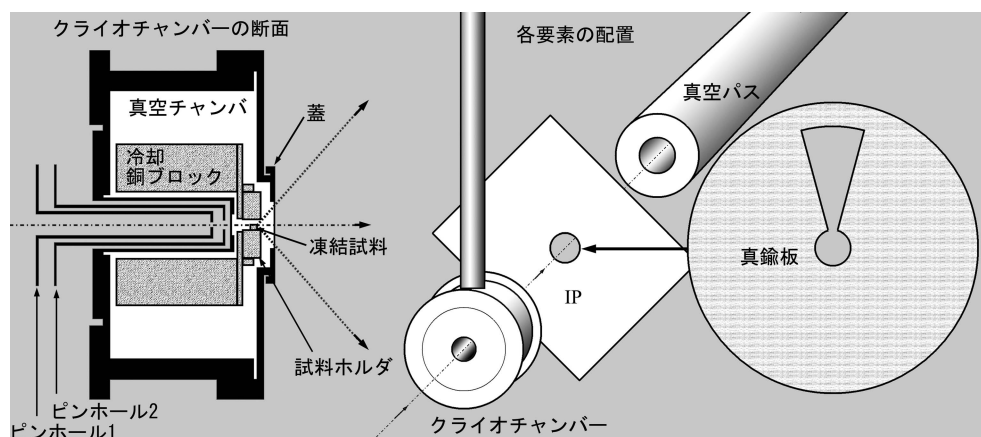


図1 マイクロビーム小角・広角X線散乱同時測定装置の構造 (文献<sup>[1]</sup>より)

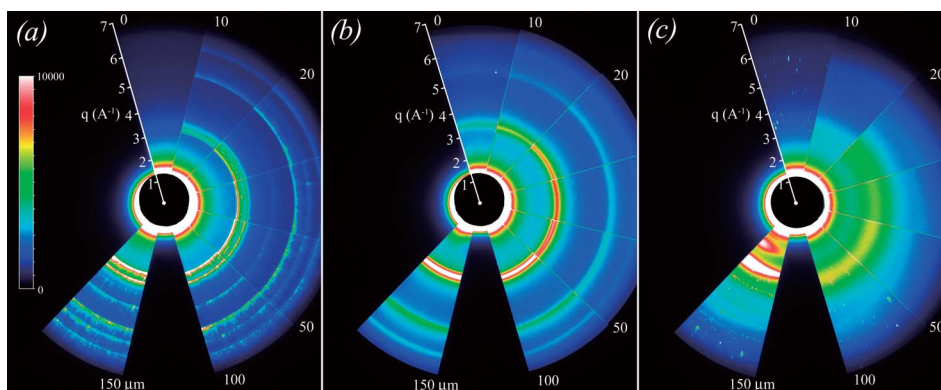


図2 記録された氷の広角領域回折・散乱像 (文献<sup>[1]</sup>より)

ファスの相にあることが分かる。小角領域回折像も細部まで良好に記録されていた。

この小角広角同時測定装置は筋細胞以外の種々の凍結生体試料に応用できるほか、クライオチャンバーを外せば常温用のマイクロビーム測定装置として使えるので、凍結試料・生体試料以外の、例えば高分子試料の小角・広角同時測定にも応用できるだろう。

## 2. 実験ハッチ 2

実験ハッチ 2 では所内スタッフによる JST-CREST 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) が推進されており、サブミクロンサイズの集光 X 線と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が行われた。

前年度までに、集光 X 線を利用し、粉末試料 1 粒からの構造解析法の開発<sup>[2]</sup>や、時間分解測定と組み合わせて、DVD 相変化記録媒体のナノ秒時間スケールで起こるアモルファス-結晶相変化過程の観察を行ってきた<sup>[3]</sup>。

今年度は、コバルト-鉄シアノ錯体薄膜試料のサブナノ秒時間スケールで進行する光誘起相転移現象による構造変化をピコ秒時間分解 X 線回折とフェムト秒時間分解吸収の同時測定によって観察した<sup>[4]</sup>。

測定したコバルト-鉄シアノ錯体試料は、 $\text{Na}_{0.77}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$  (NCF90) および  $\text{Na}_{0.16}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  (NCF71) である。

格子ダイナミクスを測定するため、X 線パルス (波長 1.03350(1) Å、パルス幅 40 ps、繰り返し 948.98 Hz) をプローブとした。また、レーザーパルス (波長 800 nm、パルス幅 130 fs、繰り返し 948.98 Hz) を、励起光と過渡吸収測定のプロープに分け、プローブはサファイア基盤を使用して白色光パルスとした。過渡吸収実験は、条件確認のため各 X 線回折実験の直前に、時間分解 X 線回折測定はイメージングプレートを使用して行った。

図 3 は、(422) 回折線付近を拡大した時間分解 X 線回折パターンである。NCF90 ではピークがわずかに低角側に

シフトするのに対して、NCF71 では高角側にシフトしている。格子定数を正確に評価するために、 $2\theta$  が  $10 \sim 70^\circ$  の回折パターン全体に対して Rietveld 解析を行い、格子変化をプロットした (図 4)。

それぞれの試料は面心立方格子に属し、室温での電子配置は、NCF90 が  $\text{Co}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ 、NCF71 が  $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  であるが、

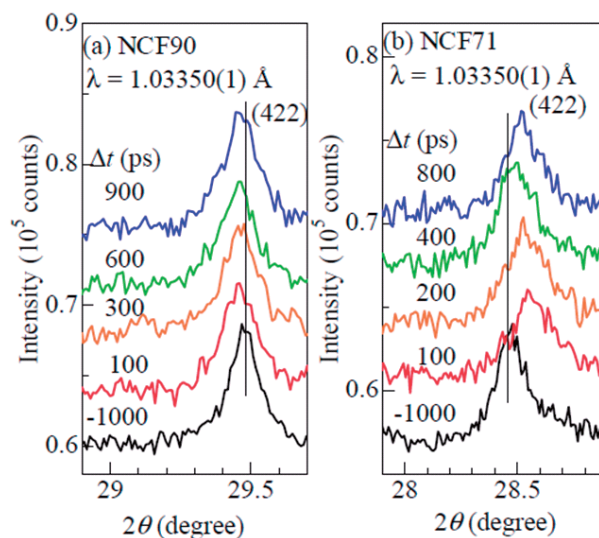


図3 (422) 回折線の時間分解 X 線回折パターン

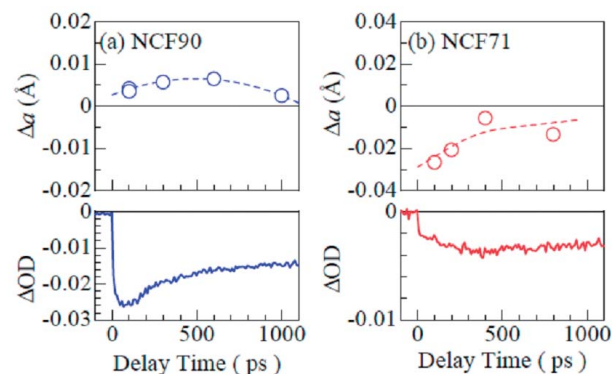


図4 遅延時間に対する格子定数の変化  $\Delta a$  と  $\Delta \text{OD}$

レーザーパルスによる光励起は、これらの電子配置を局所的に反転させる。時間分解測定の結果から、NCF90では、反転状態でわずかに格子膨張を誘起している。これは、 $\text{Co}^{2+}$ のイオン半径が $\text{Co}^{3+}$ のイオン半径より大きいことと整合するが、温度上昇効果も考慮されなければならない。反対にNCF71では、反転状態で格子収縮を誘起している。この格子収縮は $\text{Co}^{2+}$ の小さなイオン半径と整合するとともに、温度効果では説明することはできず、准安定相への光誘起相転移と解釈している。

このようにピンポイント構造計測装置は、40 psの時間分解能で1%以下の格子定数の変化を測定することが可能になっている。光励起による電荷移動とマクロな格子変形との関連を明らかにすることができれば、光誘起相転移を深く理解することができ、その効率や速度を高める指針が得られると期待される。

#### 参考文献

- [1] H. Iwamoto: J. Synchrotron Rad. **16** (2009) 336-345.
- [2] N. Yasuda et al.: AIP Conference Proceedings **1234** (2010) 147-150.
- [3] Y. Tanaka et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 03A001.
- [4] Y. Fukuyama et al.: Appl. Phys. Express **3** (2010) 016601.

利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ  
岩本 裕之、太田 昇  
八木 直人  
利用研究促進部門 ナノテクノロジー利用研究推進グループ  
安田 伸広