

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。このビーム特性を活かして、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。本ビームラインには共同利用実験に供されている実験ハッチ1と、CREST研究プロジェクトにより建設された実験ハッチ2がある。

1. 実験ハッチ1

実験ハッチ1では、2010年度に引き続き非結晶試料の時分割X線回折、XPCS (X-ray Photon Correlation Spectroscopy)、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。今回はビームラインに備え付けのYAGパルスレーザーを利用し、ケージドカルシウム閃光分解に伴うカルモジュリン (CaM) の構造変化を0.5 ms時間分解能で測定したX線小角溶液散乱実験の例^[1]を紹介する。

CaMは真核細胞に存在するカルシウム結合蛋白で、多様な標的蛋白に作用して代謝、筋収縮、神経成長、免疫応答などの種々の細胞機能に関与する。この作用はCaMへのカルシウム結合が引金となり、標的蛋白を活性化するとともにCaM自身もダンベル状からコンパクトな球状へ構造変化を起こすことが知られていたが、カルシウム結合直後の速い構造変化を従来のストップフロー法を利用して測定するのは困難であった。YAGパルスレーザーを利用し、ケージドカルシウムの閃光分解を行えばカルシウム濃度を1 ms以内に最終濃度まで上昇させることができるが、X線散乱像測定にも同様の高時間分解能が要求される。

本実験では、検出器として高速CMOS型ビデオカメラ (Photron製、SA1.1、1024×1024ピクセル) に短残光型蛍光体P46をもつイメージングintensifier (浜松ホトニクス製、VP5445MOD) を組み合わせ、0.5 msの時間分解能で用いた。

BL40XUのX線輝度では1 ms程度で照射損傷が起こるため、CaM溶液を入れた石英セルを50 mm/sで移動させた。この高速移動する標的にX線と紫外線パルスを正しいタイミングで照射し、検出器も同期させるのが測定のポイントである。結果は、標的ペプチド (マストパラン) が存在していなくても閃光分解にCaMの慣性半径 (Rg、蛋白分子の形状を表す) の急激な減少が起こり、カルシウムの結合だけで標的ペプチド結合時以上にRgの減少が起こる

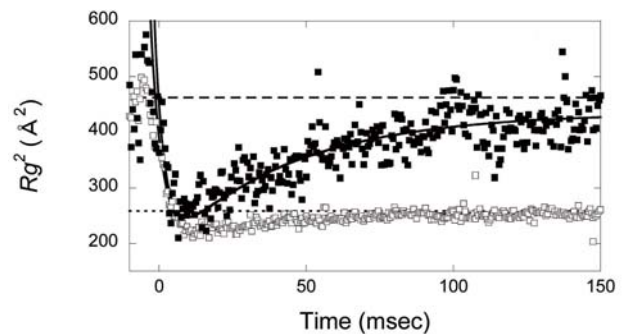


図1 CaMの慣性半径(Rg)の時間変化。時間0が閃光分解。白と黒の四角はそれぞれ標的ペプチドの存在下、非存在下を表す。

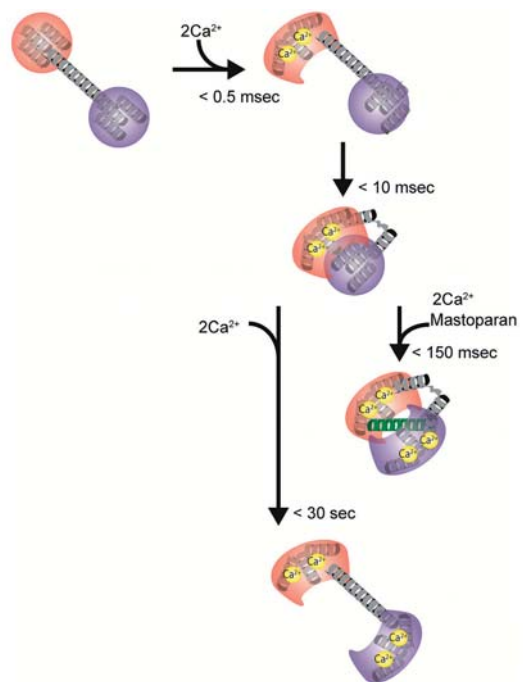


図2 今回の研究で明らかにされたCaMの構造変化のスキーム。図はそれぞれ文献[1]から引用。

ことが観察された (図1)。このことから、CaMが標的ペプチド (マストパラン) に結合する前、カルシウムのみが結合した極めて初期の時点で、以前知られていないコンパクトな形状をとることが明らかになった (図2)。

2. 実験ハッチ2

実験ハッチ2では、サブミクロンサイズの集光X線を用い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を利用した長期利用課題（次世代光ストレージ開発のための相変化微粒子材料のピンポイント構造計測：実験責任者 山田 昇（京都大学、課題申請時はパナソニック株式会社））が2010年度から実施されている。

これまでの研究では、実デバイスの膜厚に近い100 nm厚の $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 試料を使用したレーザーポンプ放射光プローブ時間分解測定実験が行われ^[2]、また、高密度記録を可能にするナノ微細ドットパターンの放射光による回折測定によって、その加工プロセスも確立させている。このような薄膜やナノ微細ドット試料から十分な信号強度を測定し、時間分解測定を行えるようにするために、準単色光を直接利用したマイクロビームの利用や、X線とレーザーの交差精度を向上させるためのフィードバック制御回転試料ステージの開発も行われた。2012年度は、ナノ微細ドットパターンを使用してレーザーポンプ放射光プローブ時間分解測定実験が行われた^[3]。

ナノ微細ドットは、 $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{90}$ をナノインプリント技術によって高さ、直径ともに50 nmに加工したものである。また、結晶化速度の向上と試料の効率的なレーザー光吸収のためにSb膜層及びAg膜層を挿入した多層構造になっている（図3）。

X線はアンジュレタからの $\Delta E/E \sim 2\%$ の準単色光（ $\lambda = 0.8266 \text{ \AA}$ 、Photon flux 5.5×10^9 photons/sec）をゾンプレートによって、サンプル基板上でのビームサイズが縦1.98 μm 、横16.6 μm になるように集光した。また、結晶化レーザー（ $\lambda = 800 \text{ nm}$ 、パルス幅300 ps）は基板上でX線に対して十分大きな縦10 μm 、横100 μm になるよう集光した。

また、時間分解測定を行うためにX線はX線チョッパーを使用して5 bunches + 1/7 fillingモードのトレイン部分を切り出し、684.3 nsの時間幅を持つ1 kHzのパルスX線として利用した。レーザー照射による結晶化過程はアバランシェフォトダイオード検出器（APD）とマルチチャンネルスケラ（MCS）を使用して時間分解能1.6 nsの回折強度変化として記録した。

図4はレーザーパルスの強度をそれぞれ、238、212、186、160 nJにして結晶化させた時の0 1 2反射の回折強度の時間変化をAPD-MCSで測定したものである。1つのプロファイルの測定にかかる時間は100秒程度であり、レーザーのパルス強度によって回折強度プロファイルの形状が変化していることがわかる。特にレーザー照射後に回折強度が増加し始める約70 nsという時間はレーザーポンプレーザープローブによる反射率測定の結果とも一致していた。

このようなナノ微細ドットパターンはプラズモニク近接場光と組み合わせることで将来的には1 GB/secを超える書き換えスピードと、1ディスクあたり数TBの大容量

を実現できると考えられ、高密度・低消費電力を満たすエコでグリーンな記録メディアの候補となっている。より高性能なナノ微細ドットの開発には現状のBL40XUではフラックスが足りないため、X-FELやSPring-8 IIなどの利用が必要不可欠である。その場合にBL40XUで開発された放射光測定技術は有効な手法として期待される。

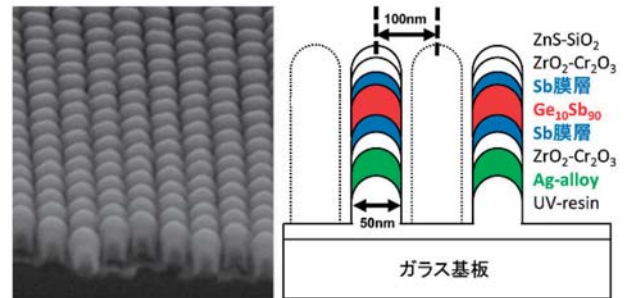


図3 ナノ微細ドット試料

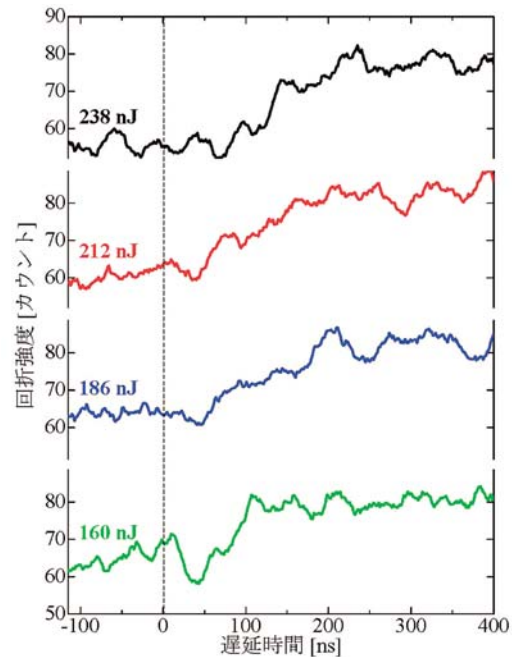


図4 レーザー強度ごとの0 1 2反射の回折強度の時間変化プロファイル

参考文献

- [1] Y. Yamada et al.: *Biochemistry*, **51** (2012) 3963-3970.
- [2] N. Yasuda et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **84** (2013) 063902.
- [3] N. Yamada et al.: *Adv. Optical Mater.*, (2013) in press.

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、岩本 裕之

ナノテクノロジー利用研究推進グループ

安田 伸広