

## 2.2 各研究分野の将来構想

### 2.2.1 構造物性

構造物性とは、物質の物性・機能と結晶構造が強く関連した系について、その構造情報から機能の発現機構を解き明かす分野と理解する事が出来よう。物性のもっとも基本的な性質である電氣的・磁氣的性質を与える電荷、スピンの自由度に加えて、軌道の自由度も放射光を用いた一種の共鳴散乱（ATS 散乱）で解明できるようになったことは記憶に新しい。近年では、有機金属錯体物質の金属・絶縁体相転移現象を電荷秩序の形成と言う観点から共鳴散乱を用いて解明した研究が行われてきている。そして、その一歩先には、レーザー光などの照射によって誘起される秩序状態（励起状態）の解明が目前となっている。これは光誘起相転移現象として注目されていると同時に、すでに第2章 2.1 で詳述されている放射光パルス光源によって期待される構造物性の重要な研究分野である。構造物性の立場からは、物性を議論するために完全な構造解析が必要とは限らない。共鳴散乱による軌道・電荷の秩序状態を直接観測する方法は、いまやほぼ確立した回折手法となったが、放射光を用いた特定元素の吸収端付近のエネルギーを用いた局所対称性の融解、成長などを時分割で追いかけることによって、手軽かつ高い精度の情報を得ることができると期待される。このように切り口を変えると様々な側面が見えてくるのが構造物性研究の興味の尽きないところである。

ここでは構造物性の立場から、将来の研究の展開として期待される研究分野について列挙してみる。現在の延長線上の分野もあれば新しい分野もあり得る。もちろん、全ての分野を網羅しているわけではなく、また各々の分野は単一ではなくお互いに複合的な相関があり、新光源がこれらの分野に及ぼす影響をここで全て予言することは難しいと言うことを付け加えておく。

#### 2.2.1.1 放射光を用いた精密構造解析と電荷密度解析

放射光を用いることによって実験室系では得られない高い精度の情報を引き出すことができる。高輝度・高分解能の特性を引き出す回折装置を用いれば、水素のような軽元素であっても電子密度分布を議論することができ、また重い元素と軽い元素の両方を含むような結晶における電子状態を議論することも可能となる。情報理論をベースにした新しい解析方法であるマキシマムエントロピー法などの発展により、構造解析は結晶構造から単位胞内の電子分布状態の決定へと進化している。この研究は例えば分子性物質の分子上の電荷密度分布を直接観測、第一原理計算によるバンド計算結果との直接比較なども行える可能性を示唆するものであり、非常に大きな発展が今後期待される分野である。

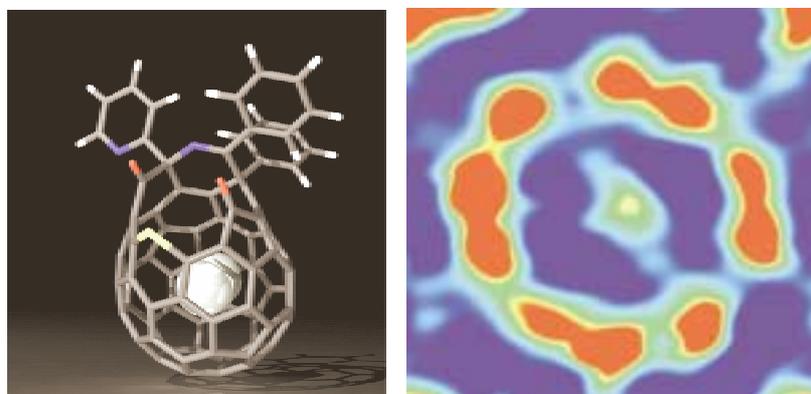


図 2.2.1 C60 を化学合成的に開口して水素分子を 1 つ入れた水素内包フラーレン(模式図：左)の放射光による電子密度解析 (右) [1]。

## ナノマテリアルの構造と電子状態

ナノマテリアルとして、例えば金属内包型フラーレンの構造や、カーボンナノチューブ中の分子の配列というテーマに関して、結晶を作製することなく電子顕微鏡で得られる実時間における実像は大きなインパクトを与える。しかし、新物質探索や電子状態に関する知見を得るためにはそれらの原子レベルでの構造情報が必要であり、これらの情報を引き出すためには現在でも放射光に依存せざるを得ない。新しい光源を計画する際には、今後ますます需要が広がっていくと予想されるナノマテリアル関連の研究に十分貢献が可能なスペックが必要である。例えば、より高輝度で分解能の高い放射光を用いれば、構造解析に必要な試料の体積は少なくなり、極少量の試料で十分な構造情報を得ることが可能となる。現在の放射光でも、水素の電子密度分布を直接観測することができ(図 2.2.1)、またより高いエネルギーの放射光を用いることによって、重原子を含む物質群の構造解析もより簡便になるであろう。このことは、現在比較的軽い元素で合成・応用を見込んでいる自己組織化クラスターや、その性質に磁性・誘電性などの多機能性を盛り込ませることを目指している物質群の開発において、重要な役割を演じることになると思われる。

一方、新光源によって得られる回折限界光を利用して展開されるオーバーサンプリング法を用いれば、物質を結晶化させることなくその構造データを得ることが出来るようになる。この手法が分子レベルでの物質のハンドリング技術とともに確立した際には、新物質探査の立場からも研究手法において革命的な進展を与えるであろう。

### 2.2.1.2 共鳴散乱を含む散乱実験による物性研究

遷移金属の  $d$  電子、ランタノイド系の  $f$  電子が担う電荷・軌道・スピンという自由度が複雑に絡み合って実現する興味深い物性の研究が、固体物性分野において最も注目されているテーマの一つとなっている。この分野における放射光 X 線の特性を駆使した研究は数多くの成果を挙げてきており、新光源においては引き続きこの分野の進展・強化を進めていく。この共鳴散乱を用いることによって、いわゆる構造解析を行わなくても局所電子状態の情報を精密に議論することが可能となる。特に通常の構造解析が困難である遷移金属を含む薄膜における物性制御と電子状態研究は、今後のデバイス開発の分野にも重要な位置づけとなる(図 2.2.2)。また、複数の自由度(電荷+スピン、電荷+軌道など)の縮退した系では、通常の手続きでは正しい電子状態の議論が難しいことがある。このような場合にも共鳴散乱の手法を相補的に利用し、元素種ごとの自由度の切り分けを行うことによって隠れた情報を引き出すことができる。この手法は、例えば生体中での遷移金属種の役割と機能を議論するための基礎的な手法の確立という観点からも重要となる。

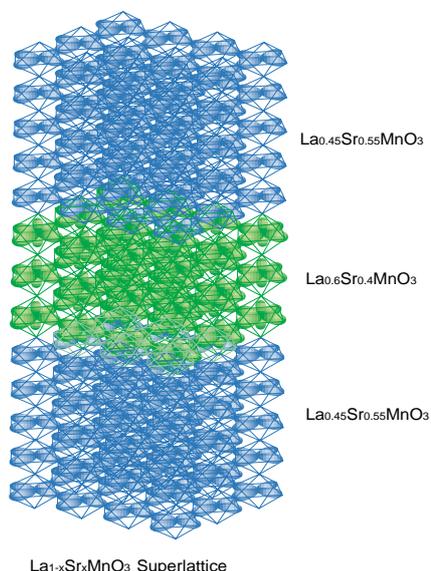


図 2.2.2 放射光共鳴散乱によって決定された組成を制御した薄膜の軌道超格子[2]。

## 共鳴散乱を利用した軌道秩序の研究

古くから知られていた隠れた秩序変数といわれた軌道の自由度は、放射光による観測が可能となって世界中で多くの研究成果が発表されている。また、この手法は局所対称性の変化に敏感であることから、応用範囲がまだまだ広がるであろうと考えられる。遷移金属の  $d$  軌道の秩序状態の研究までは第 3 世代の光源が十分な威力を発揮したが、四極子秩序や八極子秩序からの信号強度は桁違いに弱いために、第 3 世代光源といえども十分な信号強度を得ることは難しい。エネルギー領域は  $0.8\sim 15\text{keV}$  でアクチノイド、ランタノイドなどの物理的に興味深い元素種の吸収端を網羅し、エネルギー分解能も  $\Delta E/E < 10^{-4}$  が分光測定には必要となろう。

基底状態の縮退した  $f$  電子系では軌道の広がり狭く格子との結合も小さいために、格子変形を伴わずに軌道秩序を実現する可能性がある。強的な四極子秩序状態では、一様に配列した四極子モーメントの Jahn-Teller 歪を通して秩序変数を観測することが出来るが、反強的な四極子秩序状態では  $q = 0$  の波数以外に秩序変数があり、原子変位は必ずしも期待できない。代表的な物質である  $\text{CeB}_6$  では比熱や弾性定数に現れる低温異常は反強的な四極子秩序状態として解釈されているが、放射光による共鳴散乱によって初めて明らかとなった。このような系における秩序変数の直接観測は四極子による相転移現象を明らかにするために大変重要であり、新光源による放射光共鳴散乱がこのような系のより詳細な物理を明らかにしていくと考えられる。

## 共鳴散乱を利用したポンプ・プローブ実験

平衡状態・基底状態の研究に加えて、将来は外場応答、励起状態の研究が構造物性研究においてますます大きな比率を占めていくと考えられる。新光源の輝度の向上やディテクターの開発が進んだとしても、全構造解析をこれらの条件で全て追いかけるのはマシンタイムの制限からも簡単ではないであろう。しかし、上に述べたように共鳴散乱を用いることで、着目している元素種の局所対称性・局所電子状態の変化を様々な条件下で精度良く測定することは極めてマッチングが良いであろう。

### 2.2.1.3. 多重極限下での構造物性

物性の制御の観点から、様々な外場応答に関する構造的な情報を引き出すことは大変重要である。放射光施設では高圧下・高磁場下での X 線回折散乱実験を用いて構造物性研究を行っている。例えば、マルチフェロイクスと呼ばれる誘電性と磁性の絡み合った物質は、基礎物性としての興味だけでなく応用面からも注目されているが、この研究を行うためには電場、磁場と散乱測定が有効に機能していなければならない。このような多重極限下での散乱実験に関する研究はより重要な位置づけとなるであろう。

#### 外場による相転移と電子状態のその場観察

高磁場低温、高圧高温、あるいは高電場極低温など複合条件下での輸送現象、磁性などの物性を調べる手段の発達とともに、その電子状態の解明は要求を増してきている。高圧下で誘電率に異常が出ることにこだわり、バナジウムブロンズの圧力下での積層周期の変化を放射光 X 線回折によって明らかにしたのが図 2.2.3 である。スピン系で予言された競合する相互作用が引き起こす悪魔の華の描像が格子系でも生じることを明らかにした。このようなある条件下での平衡相安定状態を調べるだけでなく、分散曲線など励起状態を決定する必要性はますます高まってきた。これまで、中性子散乱実験の独壇場であったこの分野においても、X 線高分解能非弾性散乱実験をベースにした  $\text{meV}$  オーダーのフォノンやサブ  $\text{eV}$  オーダーの価電子励起を測定し、その分散関係  $S(q, \omega)$  とその温度依存性から物性を議論する研究は第 3 世代光源で開花した。この分野では、放射光による物質群への適用範囲が広がり今後 10 年以上にわたって多くの興味深い研究成果があがるであろう。新光源はこれらの物性物理学からの要求にこたえられるべきスペックを備えるべきである。

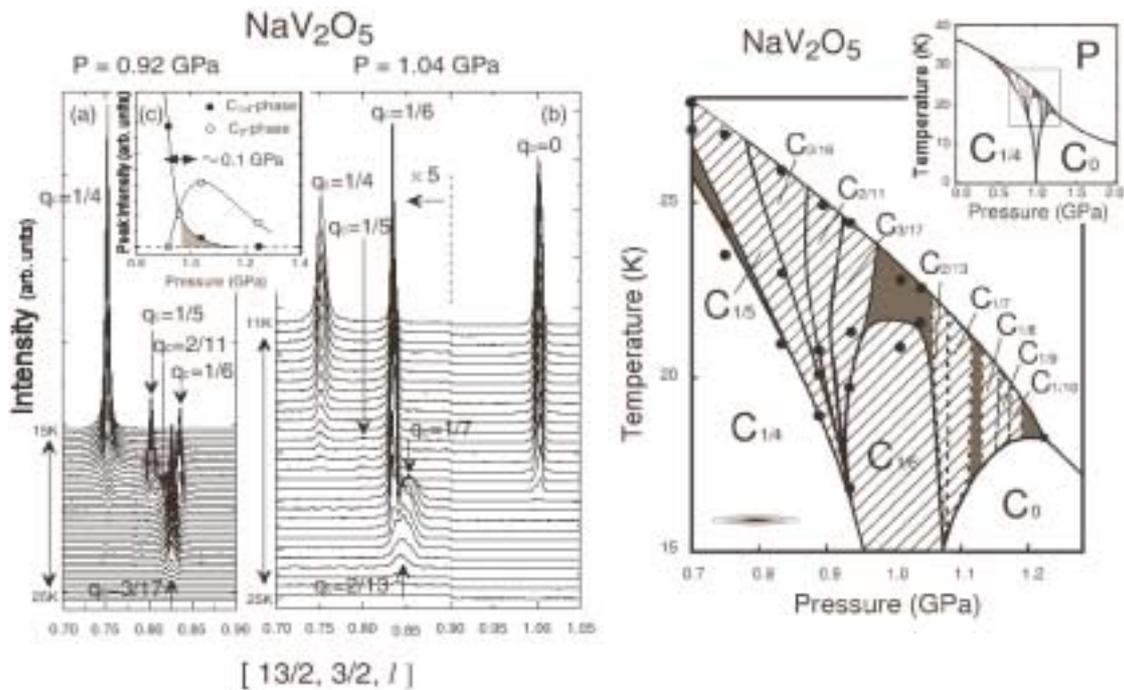


図 2.2.3 高圧下放射光散乱によって明らかにされたバナジウムブロンズの示す“悪魔の華” [3]。

### 表面・界面および制限された空間での電子自由度秩序の研究

固体表面、固体-液体界面、固体-固体界面は触媒や電気化学の分野などに代表される重要な研究対象である。例えば、液体-固体界面では界面を跨る電位勾配の中での電子、イオンの移動や吸着、界面そのものの化学変化など非平衡状態の大舞台であり、このような反応フロントの解明は大変注目される。新光源の放射光源を用いれば様々な元素種の状態の変化の直接観測や、表面フォノン状態の測定を可能としていくものと期待される。これらの非平衡状態、励起状態の研究は基礎・応用の両面にわたり発展が期待される。光誘起現象として回折実験で検知されつつある表面融解現象を表面フォノン状態の変化として捕らえる事も夢ではないであろう。

### スマートマテリアル (smart materials) の機能と構造

新素材開発の最先端では外場応答や機能発現に関わる励起状態、準安定状態の情報が必要とされている。短パルス高輝度放射光は最近開発が進み始めたスマートマテリアルなどの複合物質に対して強力なプローブとなる。スマートマテリアルとはセンサーとアクチュエーターの両方の機能を併せ持つような単一でありながら複合的である物質と位置づけられる。このような物質群は非常に多くの元素種により構成され、これらの研究には広いエネルギー範囲の放射光を用いた時分割測定やナノビームによる局所状態の観測が、サブピコ秒の時間応答とサブミクロンの空間分解能を実現したときに初めて有効に活用されると予想される。

### ナノ構造を有する磁性体の磁気構造や励起状態の研究

磁性の問題に有効な放射光による測定手段は、非共鳴・共鳴磁気散乱、吸収分光(磁気円二色性)、磁気コンプトン散乱など、ここ十年の手法の進歩が目覚ましい。これらは、共鳴を用いた磁性元素種の特定やスピン-軌道角運動量の分離、スピン間の二体相関関数など中性子回折とは異なった展開が可能である。これらの測定は、理論的にはかなり昔から指摘されてきたが、第3世代の放射光施設によって構造物性研究に有効であることが分かってきた。現状ではまだデータの蓄積が十分ではないが、高輝度、高

分解能の新光源がこの分野の新しい展開を促進することは明らかである。例えば、空間分解能が高ければ、磁区の内部構造や磁壁の構造などを観測することが可能となる。非共鳴の磁気散乱を行う場合には数百 keV 以上のエネルギーの放射光による散乱が有効であり、更に偏光特性の高精度な制御も重要な因子となる。また、最近では磁気スペckルパターンが第 3 世代光源からのコヒーレント光を利用して観測された。コヒーレンスが十分高ければ同時多重励起過程における電子相関の決定も可能となるであろう。

#### 表面・界面磁性の状態と外場応答の研究

磁気多層膜に対するミクロなプローブとしての放射光は、基礎研究だけでなく応用的な見地からも大変重要な分野であると位置づけられる。磁気相転移に関する磁気スペckルパターンは電荷によるスペckルパターンと比較することによって、磁気揺らぎの起源を可視化することが可能となるであろう。また、マルチフェロイクスと呼ばれる強誘電性と磁性を併せ持つ物質に対して、X 線非相対的二色性を放射光で測定されることが明らかとなった。これは局所ひずみと磁性のベクトル積に敏感な手法であり、界面や中心対称性の破れた生体磁性などにも威力を発揮すると考えられる。

澤 博 (KEK・PF・放射光科学)

#### **参考文献**

[1] H. Sawa et al., *Angew. Chem.*, (2005) anie.200462850.

[2] T. Kiyama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72** (2003) 785.

[3] K. Ohwada et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87** (2001) 086402-1.

## 2.2.2 構造生物学

### 2.2.2.1 概要

X線回折・散乱を用いた構造生物学は第二世代、第三世代放射光X線施設の充実により過去20年の間に、単に構造を見る科学から構造と機能の関連を解き明かす科学として飛躍的な進歩を見た。ヒトゲノムプロジェクトやその他の広範囲なゲノム解析の成果を受けて、ポストゲノム科学の主要な担い手として35以上の構造ゲノムプロジェクトが全世界で進行中である。迅速に数多くの構造解析を行うためのハイスループット技術開発も急速に進歩し、試料調整や結晶化の比較的やさしい微生物由来のタンパク質の構造解析は数多くの成果があがりつつある。今後の研究の重点は構造解析の困難な真核生物、特にヒトの健康に関わるタンパク質やそのネットワークの解析にシフトして来ている。また、タンパク質のシングルドメインの構造解析に変わって、タンパク質-タンパク質、タンパク質-DNA、タンパク質-RNA間の相互作用を複合体の構造解析のような、より機能に結び付ける研究が主流となりつつある。これら、高等生物由来のタンパク質や複合体は一般に結晶化が困難であり、得られたとしてもミクロン程度かそれ以下の超微小結晶であることが多い。現存の第三世代の放射光では数ミクロン程度の結晶の構造解析が限界で、これら超微小結晶については解析不可能であり、現在の構造生物学研究の大きなボトルネックの1つとなっている。新たな光源の開発により数十から百ナノメートル程度の超高輝度ビームが得られるようになると、超微小結晶を用いた回折実験も可能になると考えられる。これにより、これまで解析不可能とされていた多くのタンパク質分子やその複合体の構造解析が可能になり、分子生物学の分野のみならず、細胞生物学、医学、薬学の分野においても極めて大きな飛躍となる。また、さらに Super Storage Ring, ERL, X-FEL のような光源によってマルチドメインタンパク質や超分子複合体の単分子、ウイルス単体やオルガネラ単体の構造解析研究が実現すれば、構造生物学の新領域の開拓に繋がるであろう。これらナノメートルオーダーのサンプルの回折実験で問題になるのはナノスケールのビームサイズ、サンプルサイズに対応したサンプルのハンドリング技術であり、この技術開発も光源の開発とともに進めていかななくてはならない。

短時間しか存在しない transient な複合体の構造解析の場合においては、結晶化がきわめて困難であり、単分子構造解析法が確立されるまでは、X線小角散乱を用いることで溶液中でしかも生体内とほぼ同様の条件下で複合体の全体構造を解析することができる。加えて、次世代放射光から得られる高輝度のビームを使えば、ミリ秒未満の時分割領域で溶液X線散乱や筋肉などの単繊維のX線回折実験も可能となるであろう。

このように次世代の放射光X線を用いた構造生物学では、さらに解析対象と解析手法がブラッグ反射の領域からオーバーサンプリングを必要とする非結晶サンプルへ移行するであろう。そこで開発されるべき新規技術、方法論は、逆にX線散乱を用いた筋肉やマルチドメインタンパク質の構造解析における将来の方向と合致するところがあり、結晶、非結晶の両分野の融合により、構造生物学において新たな飛躍が期待される。

### 2.2.2.2 目的指向型構造ゲノムプロジェクトと将来に残る重要問題

ゲノム計画の爆発的な進展に伴い、膨大な数のタンパク質をコードする遺伝子の塩基配列が明らかになりつつある。今後はこのような膨大な一次元データをいかにして細胞機能の理解につなげ、さらに生体機能の発現、医学利用等に発展させていくかがポストゲノム科学の緊急課題として問われている。その中核を成すのが、長年の構造生物学の進歩をもとに現在急速に研究が展開されている構造ゲノム科学である。そこでは絨毯爆撃的にタンパク質の基本構造を解いていく網羅的構造ゲノム科学と、ある特定の生物学的機能をターゲットとした目的指向型構造ゲノム科学の二つの考え方がある。いずれの場合も

タンパク質の大量発現、精製、結晶化、結晶構造解析、もしくは NMR 構造解析を、バイオインフォマティクスを駆使しながらなるべく迅速に数多く解析することが謳われている。目的指向型構造ゲノム科学の場合はそれに加えて、得られた構造から機能との関連を分子生物学、細胞生物学、生化学的に解析することが重要である。世界各国で 35 以上の構造ゲノムプロジェクトが進められている中で、わが国では、平成 14 年度より文部科学省の「タンパク 3000 プロジェクト」における個別解析プログラムとして、7 つのテーマ（発生・分化と DNA の複製・修復、転写・翻訳、翻訳後修飾と輸送、タンパク質高次構造形成と機能発現、細胞内シグナル伝達、脳・神経系、代謝系）について全国の大学等の研究者達からなる 8 つの研究ネットワークが目的指向型構造ゲノム科学プロジェクトを進めている。そこでは研究者の創意と自主性により生物学的・医学的に重要なタンパク質の構造・機能解析を実施し、5 ヶ年プロジェクト終了後も構造生物学研究の拠点として機能するよう、X線結晶構造解析、NMR 構造解析、バイオインフォマティクス、医学、薬学、生化学等の分野の研究者が有機的チームを構成している。構造プロテオミクス解析関連技術の開発・整備を行うと共に、生物学的に重要なタンパク質について 5 年間で 500 の構造解析および機能解析を目指して研究進めている。プロジェクト開始後約 2 年余りの平成 16 年 5 月末の段階でタンパク 3000 プロジェクト全体で 1399 個の構造を、「個別的解析プロジェクト」ではそのうち 750 個の構造を決定している。

たとえば、高エネ機構が 8 大学、4 研究所と進めている「翻訳後修飾と輸送」に関する目的指向型構造ゲノムプロジェクトでは、真核生物におけるタンパク質の糖鎖修飾と細胞内輸送について構造・機能解析を進めている。真核細胞内でリボソームにより合成されたタンパク質は、付加されたシグナルをもとに、種々の輸送機構によってそれぞれの目的地に輸送されるが、これらの目的地にタンパク質を正確に分配し輸送することは、細胞が生命活動を営むための必須条件である。実際、これらの細胞内輸送に関わるタンパク質に変異が起り、誤った場所にタンパク質が輸送されることによって引き起こされる病気も多数存在している。従って、これらタンパク質輸送に関与するタンパク質群の機能を理解することは、基礎生物学と医学の両面から重要であり、分子細胞生物学の最重要分野の一つとして位置づけられている。

細胞内輸送で運び屋の実体であるクラスリン被覆小胞の制御を行うタンパク質として、ヒトでは 4 種類の AP 複合体と、近年見いだされた 3 種類の GGA タンパク質が知られている。ここで紹介する GGA タンパク質は 4 つのドメインからなり、それぞれが固有の機能を担っている（図 2.2.4）。

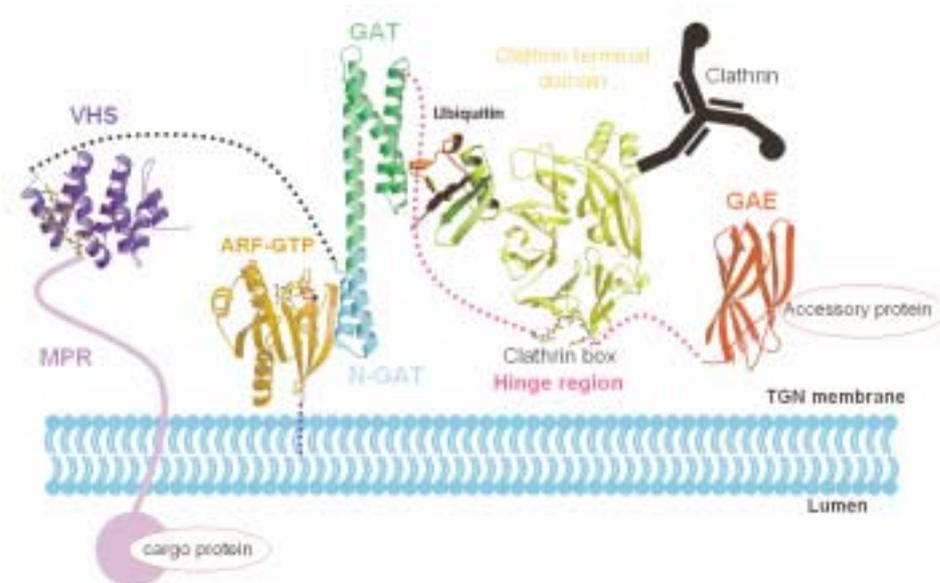


図 2.2.4 GGA タンパク質の各ドメイン構造と機能。

GGA タンパク質は 4 つの機能ドメイン(VHS、GAT、ヒンジ、GAE ドメイン)からなっており、それぞれが様々なタンパク質と相互作用することで、クラスリン被覆小胞の形成を制御している。

高エネ機構・構造生物学研究センターのプロジェクトでは、X線結晶構造解析の手法を駆使し、それぞれのドメインの結晶構造と目的タンパク質との複合体との結晶構造を決定し、それぞれの構造・機能について明らかにした[1-4]。

GGAのような複数のドメインからなるタンパク質で、各ドメインが他の分子と相互作用を行うことで細胞内輸送機能を発揮しているようなタンパク質の構造機能解析においては、タンパク質複合体全体の高分解能構造解析が重要である。X線結晶構造解析は分子量の大きなタンパク質複合体の高分解能構造解析に最も適しているが、GGAタンパク質に代表されるような輸送タンパク質とそれらの複合体全体を結晶化するのは極めて困難である。また、全ゲノムの約3割を占める膜タンパク質やそれらと他のタンパク質との複合体の構造解析は、現在のところハイスループットに主眼を置いた構造ゲノム科学プロジェクトではほとんどカバーされておらず、少数の専門家グループがしのぎを削って重要な膜タンパク質の結晶構造解析に臨んでいるのが現状である。これまで研究の進んでいる複合体膜タンパク質はサブユニットに分かれているものの、機能上サブユニットの組み合わせが変わらないようなものが多い。然るに、実際は細胞内の膜タンパク質は機能を複数のステップで行っており、各々のステップでサブユニットの組み合わせやパートナータンパク質が変わり、しかもそれが時々刻々と変わっていくことが多く、結晶解析用に大量に精製すること、またその後の結晶化が困難である。その最もよい例が真核生物の細胞内で細胞質と核を隔てている核膜に存在する巨大核膜孔複合体であろう（図 2.2.5）。現在のところ、クライオ電顕で単分子構造解析を行う技術が唯一の候補者であるが、電子線のサンプルに与える影響がX線のそれに比べて極めて甚大であることを考えると、ERLもしくはX-FELのような次世代放射光から得られるX線で単分子構造解析が行えるようになることが強く望まれる。上で述べたように、第三世代放射光X線では数ミクロン程度の微結晶の構造解析が限界であり、新光源によってサブミクロンの超微小結晶や単分子複合体が解析できるようになれば、生物学上、また医学・薬学上の貢献は計り知れない。

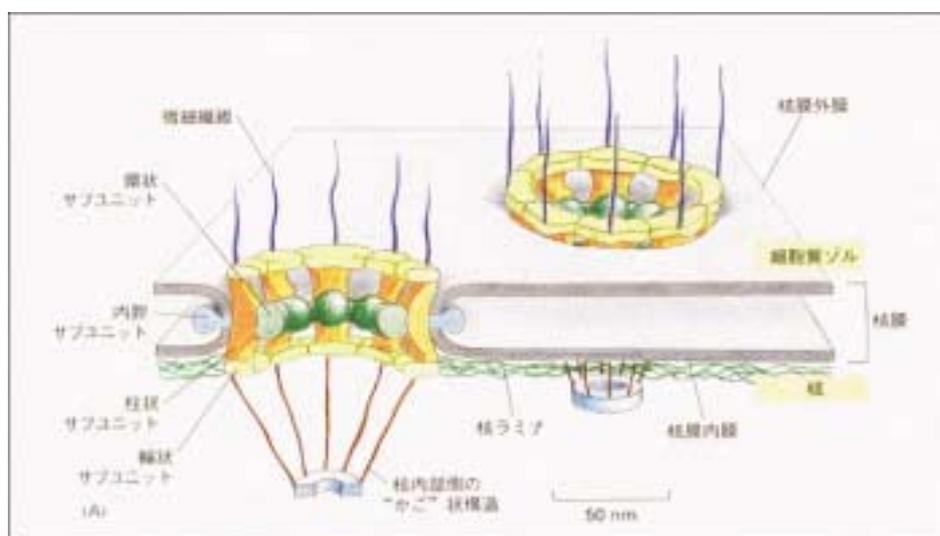


図 2.2.5 核膜孔複合体の模式図（Alber ら、細胞の分子生物学、第 4 版、670 ページより引用）。

### 2.2.2.3 超微小結晶および単分子の高分解能構造解析

#### 1. 超微小結晶の高分解能構造解析

高輝度のX線を数十～数百ナノメートルまで集光したX線ビームによって超微小結晶の構造解析が可能になると考えられる。先に述べたようにタンパク質の構造解析において結晶化は大きなボトルネックであり、超微小結晶を用いた構造解析が行えるようになれば、これまで解析不可能であったタンパク質

に対しても構造決定を行うことができるようになり、構造生物学の研究領域を広げることができるだけでなく、生物学的、医学的にも意義深い研究に発展することが期待される。高輝度X線を数十ナノメートルにまで効率よく集光するためには、コヒーレントで縦横のビームサイズが同じようなX線源が望ましく、さらに、これで得られるX線を必要なだけ超微小結晶に照射することでS/Nをあげることが可能になるであろう。また、回折実験の特性上、時間、波長ともよく制御され安定したX線が供給されることが非常に重要である。

超微小結晶の構造解析に際しては、サンプルの可視化とハンドリングの問題が非常に重要である。放射光施設のタンパク質X線構造解析用ビームラインで現在広く使われている光学顕微鏡では数ミクロンの結晶を可視化するのが限度である。ミクロン以下の微小結晶の場合には特にコントラストが悪くなるため、その可視化のためには、顕微鏡の倍率を高くするだけでなく、トリプトファンからの蛍光や偏光フィルターを併用することが考えられる。さらに、3次元オブジェクトとして結晶の動きを追うことができる全焦点カメラはミクロン以下の超微小結晶の可視化に有効であろう。

またナノスケールの結晶に対してナノスケールのビームを照射し、3次元の回折像を得るためには、サンプルのハンドリング技術の開発も必要である。これまでのような最低でも数十ミクロン以上はある結晶を拾うような通常の回折実験に使われているループでは、超微小結晶の操作は不可能であり、新しいデバイスの開発が必要である。現在、最も広く行われている単色X線を用いた振動法による結晶構造解析では、ループに入った結晶にX線ビームを当てながら結晶をある角度ずつ回転させ、その間に得られるX線回折像を2次元検出器でデータ収集する方法を用いる。完全な3次元データとするためには、回転角範囲が全体として連続かつ必要な逆格子空間を網羅的にサンプリングしている必要がある。また、データ精度をできる限り上げるためには結晶の回転中にX線ビームが常に結晶の中心に当たっていることも同様に重要である。この場合にはサンプルの小ささから、実験中常に回転中心をX線ビームの中心に合わせておくことや、超微小結晶の一つ一つをナノスケールのビーム中心に持ってきて、なおかつその向きを正確に制御することは極めて困難である。レーザーピンセットと電磁場によるタンパク質の配向の組み合わせにより新しい方法の開発が可能となるかもしれない。

構造生物学研究センターでは科学技術振興調整費「蛋白質X線結晶構造解析の高度化に資する基盤整備」(平成13~15年度)で、現在の放射光でもより測定が高精度短時間で行え、次世代放射光の特性にも適合するような高速でしかも高感度な2次元X線検出器X線HARPの基礎開発と回転誤差1ミクロンの微小結晶用回折実験装置の開発を行ってきた。この成果を踏まえ、平成16年度からは、科学技術振興機構の先端計測分析技術・機器開発事業「X線HARPを用いた生体超高分子構造機能解析装置」として、上記X線HARP検出器のプロトタイプ開発と、ミニポールアンジュレータ光源を用いたマイクロフォーカスビームライン、微小な超分子複合体結晶用の回折実験装置等の開発を行っている。

これらの技術は、従来のタンパク質の結晶構造解析にも応用が可能であり、汎用性が非常に高い。超微小結晶の解析が可能となれば、これまでの結晶化での結晶の成長という過程が必要ではなくなり、比較的結晶化の容易なタンパク質に対してもよりハイスループットな構造解析が可能となる。また、X線の高輝度化にともない、結晶の放射線損傷が大きな問題となっているが、ビームサイズの小さなX線を使うことで、1つの結晶を複数個所に分けて回折データを収集することが可能となり、放射線損傷の影響を抑えることができることも大きなメリットである。

## 2. 単分子の高分解能構造解析

オーバーサンプリング法については2.1.2節で詳細な記述があるので、ここでは、構造生物学研究に関連したことのみを述べる。一般にタンパク質結晶の格子定数は数ナノメートルから超高分子複合体で百ナノメートル程度であり、通常の数ミクロンから数百ミクロンの結晶の各辺あたり少なくとも数百のタンパク質もしくは複合体が規則正しく並んでいる。結晶サイズが小さくなるにつれて各辺の分子数が少なくなり、ブラッグ反射を生ずるような反射波のconstructive additionが有効でなくなる。この結果、ブ

ラッグ反射の間に観測される散乱強度が無視できなくなり、オーバーサンプリングを行うことができるようになる。

オーバーサンプリングによる位相回復の方法を用いて、J.Q.Miao らが Rubisco という分子量約 50 万の比較的大きなタンパク質単分子についてシミュレーションを行った結果を図 2.2.6 に示す[5]。図 2.2.6(a), (b)は既に普通の方法で解かれた Rubisco の結晶構造からシミュレーションにより単分子回折像を計算したものであるが、ここで特に注意する必要があるのは、ここでは計算上すべての分子の向きがあらかじめわかっていると仮定していることである。先に述べたように、実際にはレーザーピンセット等を用いて単分子もしくはナノクリスタルの配向を制御することが考えられるが、その配向が一度以下の精度でわかっている場合はありえず、逆格子空間内でのサンプリングにかなりの誤差が出ると考えられる。このほかにマスマスペクトロメトリーの技術を利用して、ランダムな配向で飛ばした分子の X 線回折イメージを、数十万枚記録し、その回折イメージのクラス分けから単分子の 3 次元回折像を計算する方法も考えられる。もうひとつ重要な点は、計算上、S/N を上げるために数十万の回折イメージを計算しなければならないことで、これは、通常の振動法では百程度でよいのに比べると 3 桁多い。にもかかわらずこのシミュレーションのオーバーサンプリング法による結果はもとの結晶構造を見事に再現している (図 2.2.6(c))。

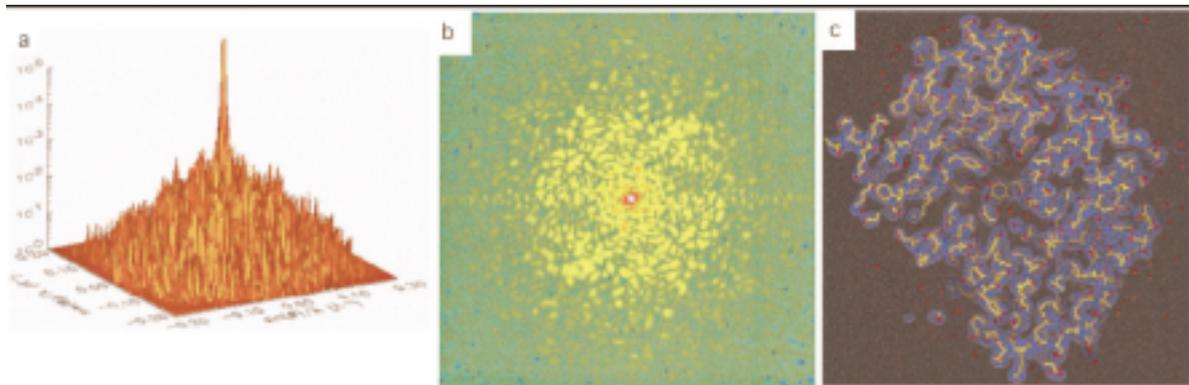


図 2.2.6 Simulated diffraction images ((a) & (b)) and a structure of Rubisco protein solved by the oversampling method from the simulated diffraction data (c) [5].

X-ray energy:	12 keV
Integrated X-ray intensity	$3 \times 10^{12} / \text{\AA}^2$ ( $3.8 \times 10^6 / \text{\AA}^3$ )
Detector	100 mm by 100mm (128 by 128 pixel)
Sample to detector distance:	100 mm
Resolution limit at the rim of the detector:	2.2 \AA

### 3. X線によるダメージ

X-FEL の場合に単パルスで構造解析を行おうとすると X 線によるダメージが極めて大きいことがモデル計算で既に詳細に調べられている。それによると、たとえば Stanford 大学の LCLS から得られるとされる X-FEL のビームをリゾチーム単分子に照射した場合、同じ光子数にしても露光時間が長すぎると極めて重篤なダメージがあることがわかった (図 2.2.7) [6]。X-FEL はピーク輝度にして ERL よりも何桁も高いことから、たとえ X-FEL 単パルスでも構造解析は極めて難しいということになるが、逆に ERL や Super Storage Ring の場合はナノビームの平行度、エネルギー分解能は十分であるはずなので、必要に応じて測定を繰り返すことで X 線によるダメージをある程度コントロールできるであろう。

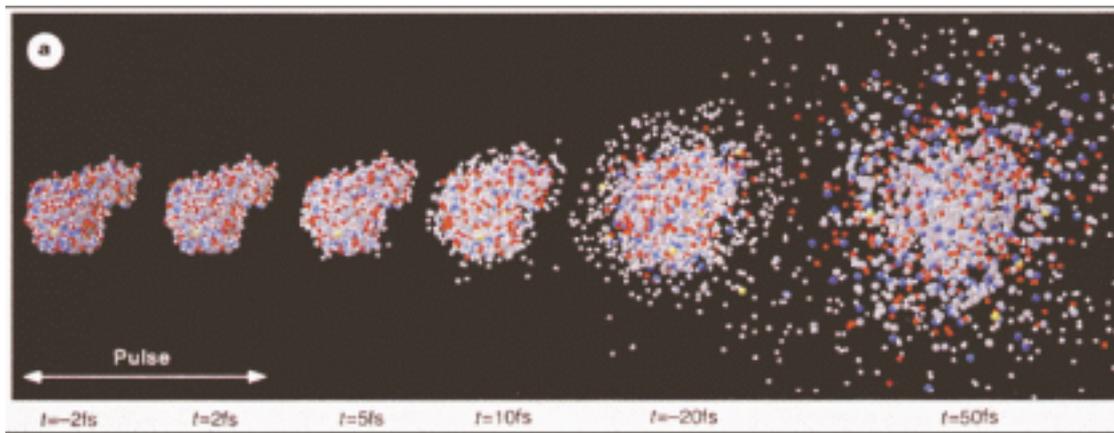


図 2.2.7 FEL からの X 線強度を想定したリゾチーム分子の崩壊過程[6]

## 参考文献

- [1] T. Shiba *et al.*, *Nature*, 415 (2002) 937.
- [2] T. Nogi *et al.* *Nature Struct. Biol.*, 9 (2002) 527.
- [3] T. Shiba *et al.*, *Nature Struct. Biol.*, 10 (2003) 386.
- [4] T. Shiba *et al.*, *Traffic*, 5 (2004) 437.
- [5] J. Q. Miao *et al.*, *PNAS*, 98 (2001) 6641.
- [6] R. Neutze *et al.* *Nature*, 406 (2000) 752.

### 2.2.2.4 小角散乱を使ったライフサイエンスの研究

#### 1. タンパク質フォールディング

タンパク質のフォールディングを測定するのに、溶液中での X 線小角散乱は広く用いられている方法である。一般には、pH・温度・圧力・変性剤濃度などを変えた一定の条件下で測定を行い、溶液中での大きさ・外形などからそのタンパク質の立体構造がどのような状態であるかの情報を得、どのようにして立体構造が形成されているかについての知見を得ることができる。近年、このような時間的に静的な状態での測定だけでなく、ストップフローあるいはコンティニューアスフローと組み合わせた時分割測定を行うことで、サブマイクロ秒からミリ秒領域で生じる反応の詳細な情報が得られるようになってきている。このような測定のためにはよりフラックスの高い光源が必要である。また、測定を現実的なものにするためにはサンプルの消費量を少なくする必要があるのと同時に、試料混合に要する時間(不感時間)は混合溶液の容積に依存するため反応初期段階を測定するためには反応容積を減らす必要がある。そのため、より高輝度の光源を用いることが必要不可欠であり、そのような実験ステーションが整備されることによって必要な試料を激減することができる上、現在もなお不明瞭な点が多いサブナノ秒からマイクロ秒領域に生じる巻き戻り反応を観測できるようになることが期待される。

タンパク質のフォールディングが生理機能に重要であることは改めて述べる必要もないが、近年、それらと病気との関連が改めてクローズアップされてきている。アルツハイマー病はアミロイドタンパク

質の異常な凝集によるものであり、BSEはプリオンタンパク質の立体構造が変化したことによるものである。近年、試験管系においてアミロイド凝集機構をターゲットとした研究が精力的に行われているが、現在もなお、組織内におけるアミロイド凝集の誘発機構は明らかになっていない。現在はまだ実用化されていないが、今後サブナノサイズの高輝度のX線が利用できるようになれば、生きた組織に対して *in situ* 走査X線散乱測定を行うことで、生体内におけるアミロイド凝集誘発機構、さらにはフォールディングに起因する病気の発症前診断が可能になる可能性がある。

また、フォーカスを絞ったビームを用いることで細胞内の特定の領域について小角散乱測定を行うことができるようになれば、病気（がん化）や環境応答によって生じる細胞の変化を今までと全く異なる側面から測定することができるようになる。この新技術により基礎生物学において新しい知見が得られるとともに、予防医学や発症前診断といった医学的側面への応用も期待できる。

これらの研究のためには、照射面積を小さくしても十分なフラックスが得られるような輝度の高い光源が必要とされるであろう。

## 2. マルチドメインタンパク質とターゲットタンパク質の相互作用

タンパク質の多くは複数のドメインから構成されており、それぞれのドメインの機能の組み合わせで最終的な生理機能を発現していると考えられる。例えば、変異が起ると発ガンが誘発されるDNA修復遺伝子 MutS タンパク質では、DNA結合能がヌクレオチドによって変化することが生化学的解析によって明らかにされ、DNA結合部位とヌクレオチド結合部位が空間的に隔たっていることがX線結晶構造解析によって示され、ヌクレオチドの結合により溶液中でのタンパク質内のセグメントの配置が大きく変化することがX線小角散乱によって示された。また、細胞内のタンパク質輸送で重要な働きをするGGAタンパク質は複数のドメインでそれぞれ異なるタンパク質と相互作用することでその機能を発現させるが、その働きを理解するためには、あるドメインがターゲットタンパク質と相互作用したときに溶液中でマルチドメインタンパク質全体としてどのような構造変化が起き、他の信号出力ドメインの機能発現を制御しているのかを構造学的に検証することが必要である。シグナル伝達に関わるタンパク質群についても、その作用機構を理解するためには本質的に同じ状況にある。溶液中でのX線小角散乱は、この問題を解決する最も重要な手法のひとつである。NMRを用いても似た情報が得られるが、サンプルの同位体ラベルが必要である点・分子量の上限に制限がある点・測定や解析に時間がかかる点などで、X線小角散乱の方が優れている。従来のX線小角散乱測定では高い分解能で構造情報を抽出することが困難であったが、より広角側の散乱を測定できるステーションが整備されれば、現在よりもより高分解能な分子の形状を測定することができる。溶液中で自由にエフェクター分子との相互作用による形状変化を測定できるという点で、小角散乱は結晶構造解析では得られない情報を簡便に得ることができる。タンパク質の機能発現がその構造変化とは切り離しては考えられないことが明らかになってきた現在、X線結晶構造解析による情報を補完するものとして、小角散乱実験の意義はますます重要性を増すであろう。これらの利点をさらに生かすためには、測定ステーションの数を増やしていつでもすぐに測定できる環境を整えることが急務である。また、今まで以上に短時間で測定できるハイフラックス光源や高感度検出器の設置や解析ソフトの開発なども重要であろう。

現状では、細胞内でのタンパク質同士の相互作用を検証する方法としては、蛍光ラベルを併用したコンフォーカルレーザー顕微鏡によるイメージングを元にした局在解析において他にない。しかしながら、この方法では実際のタンパク質間の相互作用様式を分子論的に解析する分解能は得られない。将来的に、先に述べたような高輝度のサブナノX線が利用可能になれば、現在試験管系で行われている実験を生きた細胞に適応し、局在解析と同時に、細胞内で生じているタンパク質からタンパク質へ情報の流れを構造学的に検証することができることが期待される。

### 2.2.3 固体電子物性

固体内及び固体表面の電子状態の研究は、この約 20 年間にドラスティックに発展した。第 1 は言うまでもなく、銅酸化物における高温超伝導の発見とその起源解明、及びそれに刺激された遷移金属酸化物全体に関する研究の飛躍的な進歩である。今日これらの研究分野は「強相関電子系」と総称され、固体物理における新たな概念の創造さえも期待される。第 2 は、カーボンフラーレン・ナノチューブの発見・応用、及び清浄な固体表面や人工格子・多層膜・超薄膜・ナノクラスター・ナノワイヤーの人工製作と特性評価の発展である。この分野は「ナノサイエンス・ナノテクノロジー」として、21 世紀の科学・技術における最重要な柱の一つとされる。ところが最近、この 2 つの分野は、切っても切れない程に密接な関連のあることが、益々認識されつつある。即ち、高温超伝導体や超巨大磁気抵抗ペロブスカイト Mn 酸化物において、ナノスケールのストライプ構造や空間的相分離状態が見出され、これらが物質の電子状態に本質的な役割を果たすことが明らかになってきた。空間的構造と電子状態がもはや切り離せないのである。また逆に、ナノスケール物質が新たに製作されると、バルク固体では観測されなかった新奇な現象が次々に見出された（垂直磁気異方性、トンネル磁気抵抗など数多い）。ナノスケール物質では、表面・界面の原子の割合が、バルクに於けるより遥かに大きいから、表面・界面原子が物性を支配する。従って、表面・界面原子に対して、元素を特定し軌道を選択して、電子状態とナノスケール構造の相関を研究することが極めて重要になる。さらに、それらのダイナミックスを研究することの重要性は言を待たない。

高エネルギー・高輝度放射光が、上記の研究に関して強力なプローブを与えることは、既に良く認識されている。さらに、次世代放射光源により、超短パルスと高コヒーレンシーが得られれば、従来の放射光源では不可能だった実験も可能になるだろう。従来からでも、放射光を利用する固体・固体表面の研究手法は、極めて多彩である。VUV～軟 X 線域に限定しても、内殻吸収(XAS)、スピン・角度分解光電子分光(AR・SR・PES)、内殻吸収・発光・光電子放出の磁気円・線二色性(XMCD,XMLD)、光電子顕微分光(PEEM with XAS)、内殻励起軟 X 線発光(XES)等が代表的である。従って、次世代放射光源の利用研究では、超短パルスとコヒーレンスを、(少なくとも最初は)これらの従来型手法と組み合わせるのが自然である。超短パルスの利用提案は、比較的容易である。現在でも、レーザーやパルス放射光の利用研究がなされており、その延長線上で考えれば良いからである。即ち、実験手法として定性的には変わらず、時間スケールが 3～5 桁短くなるだろう。本報告書の別章に、それらが具体的に提案されている。これに対し、コヒーレンス利用研究としてホログラフィー、位相型顕微鏡、コヒーレント回折顕微鏡等が考えられ本報告書の別章に提案されているが、コヒーレンスをフルに利用する研究提案は、なかなか難しい。何故ならば、従来の放射光は自発放射であるから完全にインコヒーレントであり、そもそも我々は軟 X 線～X 線域のコヒーレント光を扱った経験などないからである。特に、電磁波ではなく光子という観点から位相の問題を扱うと、量子力学的に無矛盾な位相演算子がまだ見出されていない、という厄介な状況に直面する。従って、近未来に軟 X 線～X 線域のコヒーレント光を利用できた暁に、どんな全く新しいサイエンスが展開するかを現時点で見通すことが困難であることは、世界的にも認識されている。結局のところ、まずはコヒーレント光を使ってみよう、きっと何か全く新しい事が出てくるだろう、である。これは逆に、コヒーレント放射利用研究の将来性の高さを示唆すると考えることができよう。

本節は、固体・表面電子物性の研究を行っている PF スタッフが考えた、近未来放射光利用の展望と研究計画案を提示する。

小出常晴 (KEK・PF・放射光科学)

### 2.2.3.1 軟X線共鳴磁気散乱円二色性およびコヒーレント軟X線共鳴回折スペックル

本節では、円偏光軟X線を利用した共鳴磁気散乱と、コヒーレント（円偏光）軟X線共鳴回折スペックルパターンに焦点を当て、ナノスケール構造とその電子状態を研究する可能性を提案する。ここでは一般論を述べない。

X線回折・散乱を利用した実験研究は長い歴史を有し、膨大な物質の原子構造を解明するのに寄与した。特に、放射光の利用により、X線共鳴散乱・回折実験が可能になった。これらは、X線の波長（ $\sim 1-4 \text{ \AA}$ ）が固体内の原子間隔と同程度であることに大きく負っている。これに対し、波長がX線より1けた程度長い（ $\sim 1-4 \text{ nm}$ ）軟X線を利用した共鳴散乱・回折実験研究は極めて少なかった。しかし、最近 nm オーダーの周期構造を持つ（磁性）人工格子・ナノクラスター・ナノワイヤーを作製することが可能になり、それらを対象に軟X線共鳴（磁気）散乱・回折実験が新しい手法として期待され始めている。さらに強相関電子系において、電荷と軌道に関する相分離ストライプ構造が見出されたことは、この新手法の期待を高める。この実験手法は、入射光がインコヒーレントかコヒーレントかによって、与える情報の豊富さが異なる。当然ながら後者は前者を含む。

図 2.2.8(a)は、超巨大磁気抵抗効果で有名なペロブスカイト型 Mn 酸化物における、高分解能電子顕微鏡観察による電荷秩序ストライプ構造を示す[1]。図 2.2.8(b) は推測される電荷秩序分布を、図 2.2.8(c) は図(a)の特定領域をスキャンした反転強度分布を示す[1]。これより、ストライプ構造の周期（1.65 nm）は、正に軟X線の波長である。これと類似の相分離稿状パターンは、銅酸化物高温超伝導体でも見出されている。このような系に対し、図 2.2.9(a) に示す軟X線共鳴磁気散乱実験を行えば、相分離ストライプ構造に関する情報が得られるだろう。ここに、ストライプの周期が軟X線の波長と同程度だから、斜入射散乱測定ではストライプと入射光を同一面内に配置するのが良い（ストライプに直交する方向へ入射すると、実効的にストライプの周期が短く見える）。図の場合は、入射面内の角度 $\theta$ より、それと直交する角度 $\phi$ に関する散乱強度分布（ $q_x$  依存性）を検出する方が、得られる情報は多いだろう。

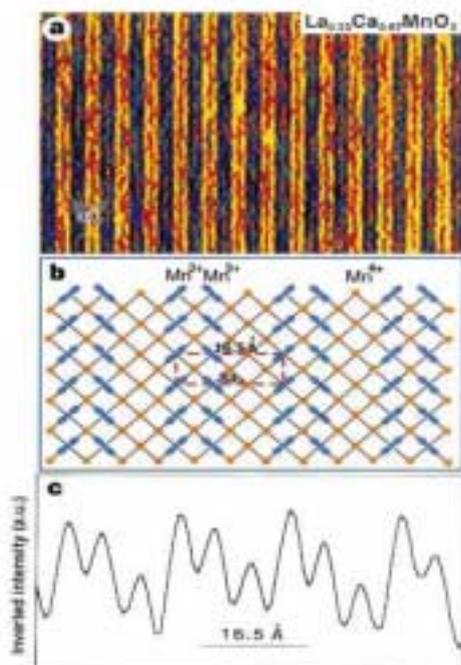


図 2.2.8 (a) $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$  の電子顕微鏡観察によるストライプ構造、(b) 推測される電荷秩序分布、及び(c) 図(a)の特定領域をスキャンした（逆）強度分布（文献[1]より）。ストライプの周期が 1.65nm（ $\sim$ 軟 X 線の波長） に着目されたい。

さらに、磁氣的構造に対しては、磁場を印加して軟X線円偏光を利用すれば、図 2.2.9(b) 上図のような光子ヘリシティに依存する散乱プロファイル ( $I_{\parallel}, I_{\perp}$ )、及び散乱の磁氣二色性 (図 2.2.9(b) 下図) が得られると期待される。実際、Dürr らは FePd 薄膜の強磁性クロージャードメイン構造に対して、このような実験が実際に可能であることを示した[2]。一般的には、図 2.2.9(b) 下図の1次散乱ピークにおける磁氣二色性は主に吸収の XMCD に、2次散乱ピークにおける磁氣二色性は主に吸収の XMLD に対応する (簡単のため図 2.2.9(b)では円偏光入射の場合のみを示した)。これらの偏光依存散乱プロファイルの解析から、ストライプドメイン構造やスピン依存電子状態に関する情報が得られると期待される。例えば図 1 の電荷ストライプのモデルが正しいならば、 $Mn^{3+}$ の領域には  $3d e_{\uparrow}$  電子がいるが、 $Mn^{4+}$ の領域には  $3d e_{\uparrow}$  電子がない。さらに  $Mn^{3+}$ 領域と  $Mn^{4+}$ 領域では、スピン磁氣モーメントの値が異なる。従って、円偏光散乱プロファイルはそれらを反映するはずである。この研究提案は、必ずしも新しいコヒーレント光源を必要としない。

図 2.2.10(a) は、入射円偏光軟X線が空間的にコヒーレントな場合の軟X線回折実験を模式的に示す。試料からの回折・散乱光は、フォスファースクリーンに投影され、CCD カメラで回折パターンが観測される。なお、既存の部分的にコヒーレントなアンジュレーター光では、完全な空間コヒーレンスを得るのにピンホールを用いる必要がある (当然ながら光強度は損をする)。しかし、近未来の FEL のように完全コヒーレント光ならば、図中のピンホールは不要になる。また軟X線回折パターンの検出には、2次元検出器を用いても良い。図 2.2.10(b) には、推測される回折パターンを (極端に誇張して) 描いてある。図 2.2.10(c)には、1次回折ピークを拡大した (推測の) スペックルパターンを描いてある (これもかなり誇張している)。

さて従来のレーザーを利用した回折・散乱実験より、コヒーレントな入射光が試料から回折された時に現われる回折像のスペックルパターンは、試料の微小領域中にある何らかの無秩序 (disorder) から生ずることが解っている[3]。従って、秩序/無秩序(order/disorder)相転移近傍において、図 2.2.10(c)のようなスペックルを測定すれば、ナノスケールの秩序/無秩序構造相転移に関する情報が得られるだろう。例えば、図 2.2.10(a)に示したように円偏光軟X線を利用すれば、強磁性体のキュリー温度 ( $T_c$ ) 近傍における、常磁性/強磁性転移に関する新たな情報が得られるだろう。ここに筆者は、温度を  $T_c$  以下から  $T_c$  以上に上げると、強磁性領域 (磁氣的 order 領域) が消失するのに伴い、常磁性領域 (磁氣的 disorder 領域) が空間的にも変動しながら次第に成長するだろう、との推測に基づき、スペックルに関する期待を述べている。もちろん、スペックルパターンから、物質内のナノスケール無秩序(disorder)に関する物理的情報を引き出すことは簡単ではない。そのプロセス自体が研究テーマになるだろう。さらに、スペックルパターン強度の時間相関関数  $\langle I(t)I(0) \rangle$  を調べれば、秩序/無秩序(order/disorder)相転移の時間的 fluctuation、即ちダイナミックスの研究も可能になると期待される。本提案実験では、入射光のコヒーレンスが決定的に重要である。

小出常晴 (KEK・PF・放射光科学)

## 参考文献

[1] S. Mori et al., Nature **392** (1998) 473.

[2] H. A. Dürr et al., Science **284** (1999) 2166.

[3] J. C. Dainty (Ed.), "Laser Speckle and Related Phenomena" (Springer-Verlag, Berlin, 1975).

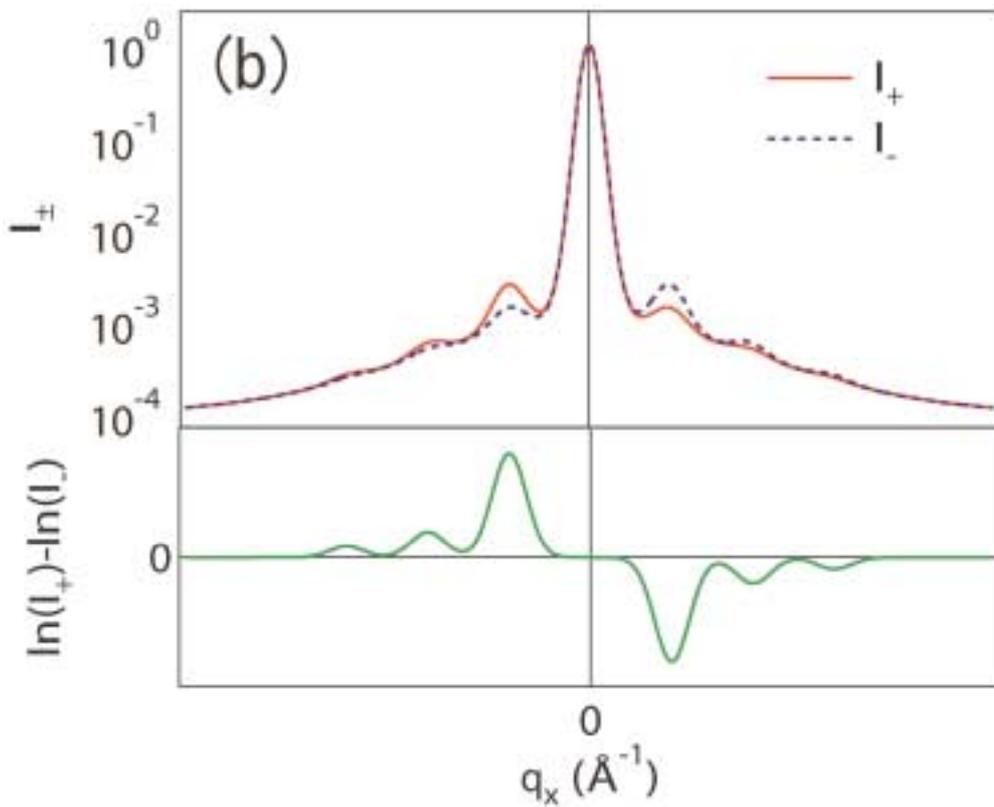
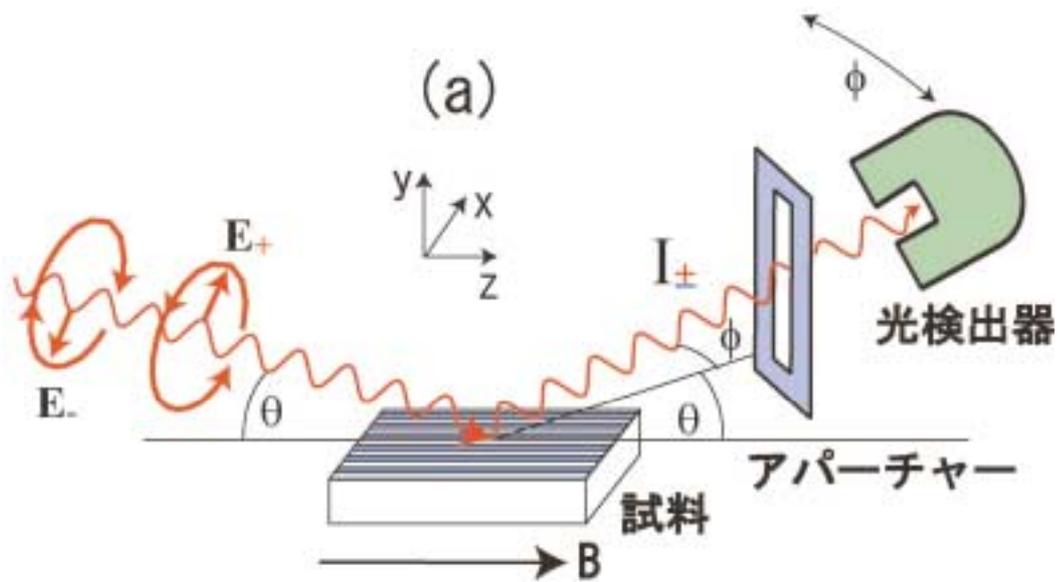
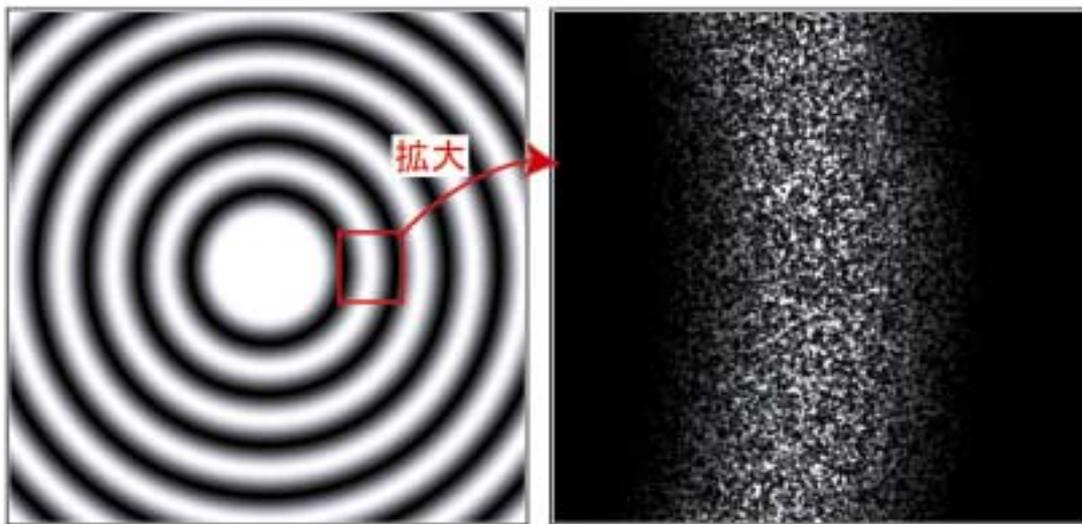
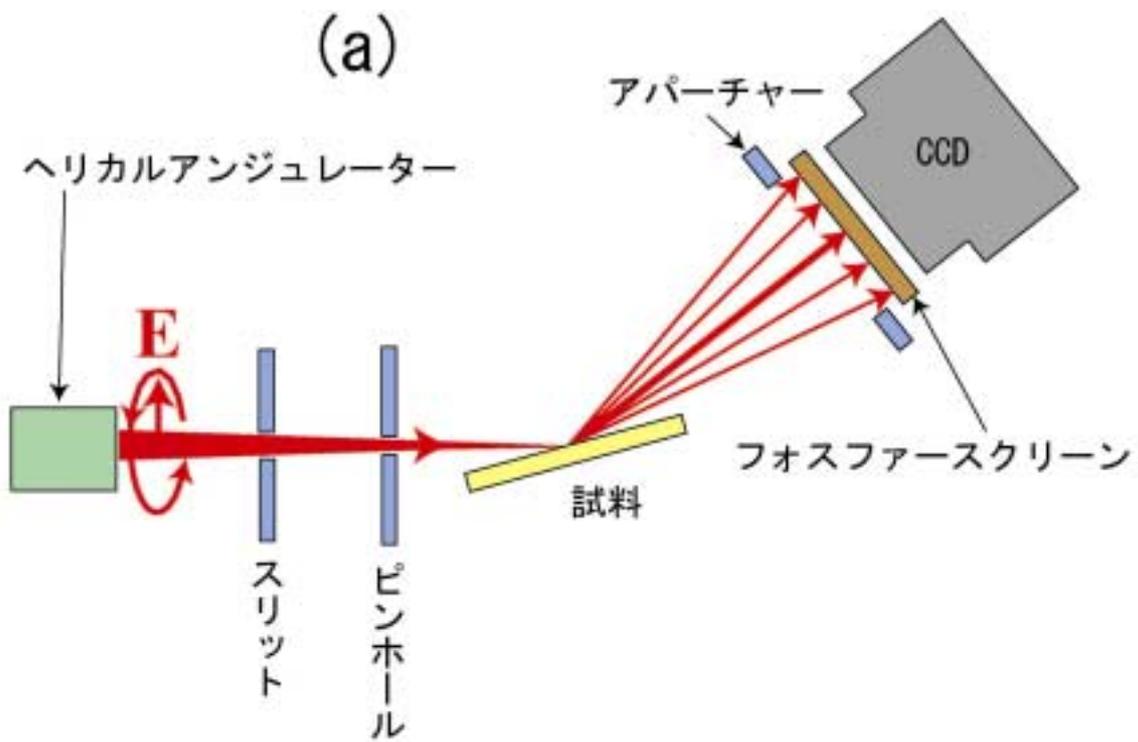


図 2.2.9 (a) 円偏光軟 X 線共鳴磁気散乱実験の概念図。試料はナノスケールのストライプ状のドメインを持つとする。散乱光は、アパーチャーによって角度分解された後に検出される。ここでは、x 方向への角度 ( $\phi$ ) 分解を示す (文献[2]の場合)。y 方向にもアパーチャーを狭めれば、 $(\phi, \theta)$  角度分解ができる。(b) 軟 X 線共鳴磁気散乱における磁気二色性。1 次散乱ピークの二色性は主に XMCD に、2 次散乱ピークの二色性は主に XMLD に起因する。



(b)

(c)

図 2.2.10 (a) コヒーレント軟 X 線円偏光回折実験の概念図。コヒーレンシーの悪い光源から、スリットとピンホールによりコヒーレント軟 X 線を得る場合を示す。(b) 軟 X 線回折パターン概念図。回折像は、コヒーレント光源を想定し極端に誇張して描いてある。(c) 1 次回折像の拡大図におけるスペckルパターンの概念図。これもスペckルパターンを誇張して描いてある。図(b)と(c)は、コンピューターによる適当なシミュレーションである。

### 2.2.3.2 高スループット・高分解能角度分解光電子分光によるナノ材料の高速評価

真空紫外から軟X線領域の 20 ~ 300 eV は、固体・表面・ナノ材料の電子状態の研究にとって最適なエネルギー領域である。そこで次世代放射光源ではアンジュレータからの放射光を高分解能・高フラックスを両立した分光器と組み合わせ、さらに高分解能角度分解光電子分光実験ステーションでの研究を行うことにより、高分解能角度分解光電子分光を高いスループットで行うことにより、ナノ材料の電子状態の高速評価を行い、得られたフェルミ面・バンド分散のデータからナノ材料のサイエンスを展開することが出来るようになることを期待している。さらには、実験的に得られた電子状態のデータと理論計算により得られたデータとを比較・解析することにより、新規物質の物質設計の礎となることを目的としている。

真空紫外・軟X線領域領域の高分解能角度分解光電子分光については、現在、国内外での競争力を持つためには、全エネルギー分解能 10 meV を切る高分解能角度分解光電子分光実験を常時簡便に行うことが出来る実験ステーションを建設し、そこで研究を展開する必要がある。次世代放射光源ではさらに高精度化を進め全エネルギー分解能 1 meV を切る高分解能角度分解光電子分光を実現可能にすることにより、これまで観測不可能であった微細な電子状態変化を観測可能にすることが出来る。また、放射光スポットのナノサイズ化により、これまで実験することが難しかった微小結晶についても高分解能角度分解光電子分光実験を行うことが出来るようになるため、測定出来る試料の広がりには計り知れない。

高スループット・高分解能角度分解光電子分光によるナノ材料の高速評価という実験手法を用いて展開するサイエンスとして、例えば以下のテーマが考えられる。

#### 1) in situ 試料作製と光電子分光の組み合わせによる新機能ナノ材料の研究：

光電子分光装置とその場試料作製装置を接続。分子線エピタキシ(MBE)、パルスレーザ堆積(PLD)などと組み合わせて、新物質開発およびその電子状態の研究を行うことが出来る。コンビナトリアル手法との組み合わせにより、高スループット材料開発を行う。

さらには人工超格子など自然界には存在しない系について、試料作製及びその高分解能角度分解光電子分光を行い電子状態・バンド構造を解明することにより、自分の欲しいバンド構造を持った物質を設計することが出来る。これらにより従来の半導体エレクトロニクスとは異なるナノ材料のバンドエンジニアリングあるいはフェルミ面エンジニアリングが可能になる。

#### 2) 遷移金属酸化物ナノシートの電子状態の研究：

ソフト化学などの化学的手法を用いて作製した二次元物質である遷移金属酸化物ナノシートについて、高分解能角度分解光電子分光を行い、電子状態を明らかにする。また、第一原理計算と合わせることで、物質設計へとフィードバックし新機能発現を目指すことが出来るようになる。

#### 3) 高スループット・高分解能角度分解光電子分光による固体・表面の研究：

世界最高レベルの高スループット・高分解能角度光電子分光を用いることにより、下記のような従来型のテーマについても飛躍的な向上が見込まれる。高温超伝導体、遷移金属化合物、希土類化合物の高分解能角度分解光電子分光、フェルミオロジー研究。光電子回折、光電子ホログラフィによる表面構造の決定（化学状態識別光電子回折、界面原子の光電子回折）。円偏光を利用した光電子回折。ULSI材料の解析（ゲート絶縁膜・シリコン界面の光電子分光、光電子回折）。

これらの研究を行うに当たっては、特に最先端の技術開発が必要となるのではなく、個々の技術のインテグレーションが重要である。特に強調したいのは高スループットでの研究を展開して行くには、分光器からエンドステーション周りまでの全ての実験機器の制御を有機的に行うことである。たとえば、高スループット測定やバンドマッピングの自動測定には自動操作できるマニピュレータが必須である。この目的で用いるマニピュレータは6軸回転機構、温度可変(10K~400K)機構を備え、かつ試料の角度走査をパルスモータにより自動で行うことが出来るという特徴を持っていなければならない。高いエネルギー分解能・角度分解能・高スループットで角度分解光電子分光、フェルミ面マッピング、光電子回

折を簡単に測定することが出来るようにするためには、このような要素技術の開発をすぐにでも始めなければならない。

さらに、*in situ* 試料作製では試料の品質も最良のものでなければならない。そのため、国内外で精力的に試料作製を行っているグループと密接な協力の下、研究展開を図っていくことが重要になる。

小野寛太 (KEK・PF・放射光科学)

### 2.2.3.3 高分解能光電子分光の将来展望

次世代放射光光源では、エネルギー分解能が  $0.1\text{meV}$  の放射光が利用可能となる。その結果、超高分解能光電子分光実験により、高温超伝導体、巨大磁気抵抗物質、近藤格子系、重い電子系、低次元系におけるスピン電荷分離状態といった強相関電子系の詳細な電子状態を捉えられるようになる。強相関電子系の物性の発現機構の解明には電子状態の理解が非常に重要であるが、特に最近では、不均一に空間分布したナノスケールの局所的な相分離状態の電子状態や競合するクラスター(秩序)相の形成に注目が集まっている。例えば、巨大磁気抵抗効果では、強磁性金属状態と電荷秩序状態が競合していることや、ランダムポテンシャルが系に存在していることが本質的に重要であることが指摘され、競合に伴う大きな揺らぎが外場応答を大きくする要因であると考えられている。また、銅酸化物高温超伝導体においても、電荷が空間的に不均一に分布している舞台上超伝導が出現することが知られている。

このような「本質的な電子状態の空間分布不均一性」は、強相関電子系に限らず、他の物理現象においても数多く報告され、広く物性物理において局所的な電子状態の理解が必要なことを意味し、微小領域の電子状態の光電子分光実験は、今後ますます重要になってくる。上述した物理現象の特徴的な空間スケールは、 $10\text{-}100\text{ nm}$  であると考えられているので、次世代放射光光源によるコヒーレントな放射光を用いた研究の発展が非常に期待される。

競合し合うナノスケールのクラスターはエネルギー的には、準安定であり大きな揺らぎを伴うことが多い。従来の研究は、主に空間平均的な電子状態に関するものであったが、ナノクロスペクトロスコープにより、競合するクラスターの電子状態をそれぞれ個別に捉えることができる。次世代放射光光源を用いたナノクロスペクトロスコープは、競合し合うクラスターが外場に対して巨大な物理応答を引き起こす要因の解明に役立つであろう。

更に、次世代放射光の短時間パルス性を用いることにより、リアルタイムでの光電子スペクトル測定が行え、サブピコ秒以下での非平衡状態の電子状態の解明が可能となる。サンプルにレーザーポンプ光を照射し、放射光をプローブ光として同期あるいは遅延させた信号を捉えることにより、電氣的、光学的、磁氣的に物性が変化する光誘起相転移の研究や、励起された状態が緩和していく過程の解明が数多く行われると期待できる。電荷・軌道・スピン・軌道といった多自由度の相互作用が物性を支配する強相関電子系において、相互作用が競合する状況下で磁場や電場を印加すると巨大な物理応答を起こすことが知られている。最近では、微小領域に外場としてレーザー光を照射した後の、競合するナノスケールのクラスター領域での動的な電子状態に興味を持たれている。次世代放射光光源を利用することにより、金属絶縁体転移のダイナミクスやキャリアー励起後の電荷・スピン・格子緩和ダイナミクスについての解明が今後行われていくことであろう。

久保田正人 (KEK・PF・放射光科学)

## 2.2.3.4 表面科学研究の展望

### 1. 序

PF では現在、X線吸収分光 (XAS)、X線光電子分光 (XPS)、X線磁気円二色性分光 (XMCD) などを用いた固体表面研究が精力的に行なわれている。特に、ミリ秒時間分解内殻電子分光による表面化学反応追跡 (太田G (東大院理))、深さ分解軟X線磁気円二色性分光による表面磁性研究 (太田G (東大院理))、高分解光電子分光による半導体表面研究 (尾嶋G (東大院工)、吉信G (東大物性研))、有機デバイスへの展開を目指した有機薄膜の物性研究 (関G (名大院理)、上野G (千葉大院工))、サイト選択的イオン脱離研究 (馬場G (原研)、田中G (広大院理)) などの分野では、世界最高水準の研究を行なわれている。また、日本における表面関連分野の研究者の層は非常に厚く、日本表面科学会会員だけでも 1411 名、126 社 (2005 年 2 月時点) であり、日本物理学会、応用物理学会、日本化学会、日本真空協会などで活躍する表面研究者は数千人、会社は数百社に上る。このため、現時点でも潜在的な放射光表面科学ユーザーは 1000 人を超えるものと考えられる。半導体素子、EL 素子などナノテクノロジーや触媒・材料関連分野において表面科学の重要性がますます高まる傾向にあることを思うと、放射光を利用した表面研究の需要は今後ますます増大してゆくことは間違いない。PF ではこうした需要に応えるべく、PF 直線部増強によって軟X線・真空紫外光アンジュレータービームラインを整備する計画を進めている。

しかしながら、超高速時間分解測定、顕微分光・顕微鏡、超高分解能分光、コヒーレント利用研究など先端的な放射光利用研究を進めるためには、超短パルス放射光、高コヒーレンス放射光が利用でき、かつ輝度の高い光源が不可欠である。また、表面ナノ構造、生体関連試料、固固界面、強相関材料表面、デバイス材料表面など興味深い対象へと研究を展開するためには、高度な試料作製機能を持つエンドステーションを備えた複数の表面研究専用ビームラインを用意する必要がある。これらの要求に、直線部を増強しつつあるとはいえ、現在の PF、PF-AR が対応しきれないのは明白である。この観点から、2 年前に提案された ERL と今回検討しているスーパーストレージリングはこれらの条件を満たしており、表面科学の観点からもまことに時宜を得た将来計画であると言える。本稿では ERL あるいはスーパーストレージリングを利用した表面研究の展望を概観する。

### 2. 短パルス放射光を利用した研究

ERL あるいはスーパーストレージリングではピコ秒オーダーの短パルス放射光が利用できる。これまで、表面における超高速現象はフェムト秒レーザーを用いて研究されていたが、XAS、XPS、XMCD など放射光を利用した内殻電子分光法は元素選択性、化学状態選択性、スピン状態選択性などの点で格段に優れている。2 年前の放射光将来計画検討報告において横山 (分子研) らはフェムト秒レーザーにより表面を励起し、軟X線放射光を用いた光電子放射顕微鏡 (PEEM) を用いて数 nm 領域の顕微 XPS、XAS、XMCD をサブピコ秒の時間分解能で測定することにより、光合成アンテナモデル化合物の単一分子素子エネルギー伝達やナノ磁性体の磁化情報伝達を追跡する研究を提案している[1]。ほかにも、時分割光電子回折法による光励起表面吸着種の局所構造解析、表面における光誘起構造相転移の研究など新しい分野が発展すると期待される。

通常アンジュレーターを利用したマイクロ秒～ナノ秒オーダーの時間分解内殻電子分光を用いた実時間の表面化学反応追跡もきわめて有望な分野である。すでに、第3世代放射光施設では、 $10^{13}$  photons/sec オーダーのアンジュレータービームラインと高速2次元検出器を備えた電子エネルギー分析器の併用によって、ミリ秒オーダーの時間分解 XPS 測定がなされている。しかし、表面化学反応において重要な役割を果たす反応中間体や過渡的な吸着状態の情報を得るためには、マイクロ秒～ナノ秒の時間分解内殻電子分光が必要である。現在、高速電子検出器の開発が進んでおり、マイクロ秒オーダーで試料分子を表面に供給することも可能であるので、マイクロ秒～ナノ秒の時間分解内殻電子分光法は強力な汎用的

な表面化学研究手法となると期待される。

### 3. 表面ナノスケール領域研究

新光源では表面顕微鏡、顕微分光専用ビームラインを用意するスペースがあるので、PEEM などを用いた表面ナノスケール領域における構造、化学状態、電子状態をリアルタイムで観測する研究も大きく発展すると期待される。反応が進行中の実触媒表面の研究は触媒作用の解明に結びつくであろうし[2]、プロセッシング途中の各種デバイスの表面の顕微分光はより有効なデバイス製作技術の開拓へ発展すると期待される。現在、PF では朝倉 G(北大触媒研)が PEEM を用いた触媒表面の研究を進めており、SPring8 では寺岡 G(原研)、高桑 G(東北大多元研)、笠井 G(阪大院理)などが金属表面酸化過程の光電子分光研究を行なっていて、このような分野の発展の下地は整いつつある。

ナノビーム放射光を利用したナノ構造体の顕微分光も将来性が大きい。表面上に作製した超薄膜、ナノクラスター、表面合金、原子細線などのナノスケール構造体の構造、電子状態、相転移、反応性の研究は表面研究の最先端であり、国内の研究者層もとくに厚い。角度分解光電子分光法などにより表面ナノ構造体を精力的に研究しているグループは、有賀 G(京大院理)、相浦 G(産総研)、匂坂 G(弘前大理)、加藤 G(弘前大理)、重田 G(横浜市大理)、曾田 G(名大院理)、難波 G(立命館大)、枝元 G(東工大院)、三木 G(東京理科大)など非常に多い。大門 G(奈良先端大)は放射光ナノビームと PEEM を用いてナノ構造体の原子配列構造や電子エネルギーバンドを立体的に観測する研究を進めており、木下 G(東大物性研・SPring8)は PEEM と MCD、MLD (magnetic linear dichroism) を利用して磁区ドメイン構造などマイクロ領域の磁性研究を行なっている。柿崎 G(東大物性研)はスピン分解光電子分光などを用いて薄膜の磁性とその起源を研究しており、小森 G(東大物性研)は、N/Cu(100)表面上に 2 原子層程度のコバルト微小ドット配列を作製して MCD など磁性を調べている。また、藤森 G(東大院新領域)は室温強磁性体  $ZnGeP_2:Mn$  をエッチングし、その表面の電子状態を in-situ 光電子分光法によって解析することにより強磁性の発現機構を考察している。固体の物性を保ったまま表面試料を作製する技術が発展すれば、表面科学の研究対象は大きく拡大する。これらの研究は新光源によって、ナノスケール領域、ダイナミクスへの展開してゆき、表面物性研究全体に大きなインパクトを与えるとともに、将来の量子デバイスやナノ機能性材料の開発にも繋がるものと期待される。

ナノ放射光ビームを利用した高分子、有機薄膜、生体分子の顕微分光も有望である。この分野では、有機薄膜の電子状態を研究している関 G(名大院理)、上野 G(千葉大院工)、光電子回折 (PED) によってダイヤモンド表面上に吸着した有機分子の構造解析を進める河野 G(東北大多元研)、Si(100)表面に吸着した有機分子の構造と物性の研究を進めている吉信 G(東大物性研)、表面上に蒸着した DNA の電子状態を研究している川合 G(理研・東大院新領域)などアクティブな国内研究者が多い。こうした研究を行なうためには顕微分光研究用ビームラインを整備するだけでなく、高度な試料作製機構と走査型プローブ顕微鏡を備えたエンドステーションの整備も不可欠である。

次世代放射光利用研究における最大のテーマは空間的周期構造のない試料の構造をオーバーサンプリングされた回折像から解析することである。原子スケールで制御された固体表面は、結晶化できない生体分子を自在に向きを揃えて配列するための舞台として注目されている。この観点からも表面-有機分子(生体分子)ハイブリッド系の構造、電子状態研究は今後ますます注目を集めるものと思われる。

### 4. 界面研究

デバイス研究においては半導体-金属、半導体-絶縁体など界面の構造、電子状態研究がきわめて重要である。現在の CMOS ゲート酸化膜の厚さは 1nm を切りつつあり、次世代の LSI 製作のためにはより制御された界面作製技術が求められる。また、分光法による良好な材料の解析と不良材料の解析は今後、高性能デバイスを開発する上で重要な指針を与えると期待される。現在の PF では界面科学分野での産業利用はまだ活発ではないが、界面基礎研究の水準は確実に上っている。尾嶋 G(東大院工)は XAS、

高分解能光電子分光（PES）を用いて次世代 LSI ゲート酸化膜の物性を評価する研究を行っており、斉木 G（東大院新領域）は金属－絶縁体界面準位を NEXAFS、XPS によって研究している。島田・松林・今村（産総研）が行っている固体内での電子の平均自由行程測定は、将来の界面研究には不可欠のデータを提供している。吉信 G（東大物性研）は SPring8 において軟 X 線発光分光法を用いて Si(111)－シリコン酸化膜界面の構造研究を進めている。UVSOR において小杉 G（分子研）が開発している透過型回折格子を備えた次世代軟 X 線発光分光器は測定効率を 2 桁改善できる可能性を持っている。将来はこれらの分光法が標準的な界面研究手段として確立し、デバイス開発などにおける産業界のニーズに応える簡便なツールになると期待される。

## 5. おわりに

次世代放射光光源施設における表面科学研究の展望を概観した。コンビナトリアルレーザーMBE と in situ 光電子分光装置による試料の高速評価、巨大磁気抵抗、超伝導材料のサブミクロンオーダーのドメインおよびバウンダリーの電子状態研究、表面コインシデンス分光による内殻励起、オージェ過程、脱離ダイナミクス研究のそれぞれの展望に関しては別の節で詳しく紹介されている。本稿では詳述しなかったが、差動排気型光電子分光装置による数 Torr 程度の高圧下の表面研究、蛍光 XAS による液体表面の電子状態の研究、極低温下での表面電子状態の研究など、外国に比べて遅れをとっている分野でも新光源が実現すれば十分追いつけるものと期待される。また、宇理須 G（分子研）が進めている放射光を利用したナノ加工という分野も、アイデア次第で発展が期待される。表面科学分野では優秀な若手が育っているので、予想もつかなかった斬新な研究分野が拓けることも十分期待できる。今後、表面科学ユーザーの方々に執筆していただき、より充実したレポートをまとめてゆきたい。

間瀬一彦（KEK・PF・放射光科学）

## 参考文献

- [1] 放射光将来計画検討報告－ERL 光源と利用研究－、諏訪田剛、飯田厚夫編、高エネルギー加速器研究機構（2003）、2.1.4 節。
- [2] 放射光将来計画検討報告－ERL 光源と利用研究－、諏訪田剛、飯田厚夫編、高エネルギー加速器研究機構（2003）、2.3.2.2 節。