

2.5 高度化された光源を利用した研究の進展

2.5.1 概要

PFの将来計画を策定するにあたっては、先端的な放射光科学の推進とともに、多数のユーザーが展開する広範な放射光利用研究を支える汎用的性格を持った施設を創出することを重要な要素と考えている。先端性と汎用性はシーズとニーズの関係ということもでき、相互に刺激しあいながら発展してきた。先端的な方法論の開発により新しい研究分野や新しい科学の認識レベルを獲得することができる。また新たな手法は時間とともに通常の解析手法へと発展していく。表面回折や磁気散乱の手法や最近では共鳴散乱法の開発が記憶に新しい。一方、方法論的に確立した手法により科学技術上の先端的課題の解決が行われる例も多く見られ、これは放射光源の汎用的特性を利用したものであることが多い。先端的な光源と同様に汎用的な光源も時代に応じた特性が要求される。現在の光源に要求される水準の一つの答えは新第3世代光源である。輝度やリングのエネルギーは第3世代よりもやや低めに設定されているものの、アンジュレータを主体とした構成は、実用的な解析ツールとしての放射光の質として十分なものが確保されている。ビーム強度やビーム軌道の安定性、建設・維持のコストパフォーマンスという要素が重く見られている。ERLは短パルス・超高輝度などの先端的な放射光源特性を持つと同時に、多くのユーザーが要求する放射光の質も満足した汎用的な性格を持ち得る光源である。

本レポートは、ERLの先端的利用における新たな可能性を検討することを目的としているが、以上の観点から高度化した汎用的な光源に期待されるものについてもサーベイを行った。PF-PACの研究分野の分類（電子物性、構造物性、化学・材料、生命科学Ⅰ、生命科学Ⅱ）に準じて概観を試みている。ユーザーグループからの提案（appendix I参照）の中にはこの部分に関して極めて有益なアイデアが含まれている。今後、ユーザーコミュニティとのコミュニケーションを一層強めていく必要がある。

飯田厚夫（KEK・PF）

2.5.2 利用研究の動向

2.5.2.1 電子物性

PFでは、光電子分光・軟X線分光・軟X線磁気円二色性分光などにより、いわゆる新機能性物質の電子状態の研究が行われている。今後、第三世代放射光源で隆盛になったこれらの分光法と、イメージング法を組み合わせた電子状態の実空間マッピングが、新機能性物質の実用化のためには必須になってくるものと思われる。ここでは、アンジュレータ ERL 光源を利用した電子物性研究の展望を概観する。

1. 光電子分光

第三世代の高輝度光源をベースにした、高分解能ビームラインにおいては、数 meV のエネルギー分解能で光電子スペクトルが測定できるようになってきた。これらの高分解能ビームラインでは、第三世代高輝度光源における光源サイズの垂直方向のサイズ（約 10 μm ）が小さいことを最大限利用して、高分解能化をはかっている。ERL 光源でも、このコンセプトはそのまま生かされる。ERL 光源の利点は、垂直方向のみならず水平方向に関しても光源サイズが小さいことにある。このために、縮小倍率の大きな非球面鏡を用いて集光しなくとも、スロープエラーの小さな球面鏡で、サンプル上に 10 $\mu\text{m}\phi$ 以下に単色光を集光することができる。その結果、エネルギー分解能数 meV で、空間分解能 30 nm の電子状態の実空間マッピングが可能になるであろう。

2. 軟X線発光分光

軟X線の発光スペクトルのエネルギー分解能は、サンプル上に集光されたビームサイズの制限を受ける。したがって、ビームサイズが小さければ小さいほど、エネルギー分解能は向上する。ERL光源は、垂直方向のみならず水平方向に関しても光源サイズが小さいので、発光分光器のエネルギー分解能を向上させることが出来るばかりでなく、検出効率も向上させることが出来る。発光スペクトルによる電子状態の実空間マッピングが、ERL光源における課題になることであろう。

3. 軟X線磁気円二色性分光

現在、PFでは、偏光電磁石光源からの円偏光放射光を利用して、新規磁性物質・表面および界面の磁気状態の先駆的な研究が行われている。しかしながら、偏光電磁石光源の光源サイズが大きいために、軟X線磁気円二色性分光法を応用した磁気イメージングの観測については、第三世代の光源を有する施設と比較して大きく遅れをとっていると言わざるを得ない。光源サイズの小さなERL光源を使うことによって、磁気イメージングの観測においても、先駆的な研究が展開されることが期待される。

4. その他

「コンプトン散乱」ユーザーグループの提案（Appendix I参照）にあるように、新規物質の電子物性を調べようとすると、新規物質であるが故に“小さなサンプル”という制約にしばしば遭遇する。ここでも、高輝度であるERL光源の利点が生かされる。

柳下明（KEK・PF）

2.5.2.2 構造物性

構造物性とは、物質の物性とその構造が強く関連した系を、その構造を明らかにする事から、その物性出現の源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、レーザー光などの光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、すでに別章で詳述されているERL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。特に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は、手軽かつ高い精度の情報を得ることが期待される。

一方、一般に面白い物性を示す新規物質は初期の段階で大きな単結晶を得ることが困難であり、今後特に新しい物質として提案されるであろうソフトマテリアルの場合には、なお顕著である。ERLの超高輝度放射光は、十分な強度及び回折実験に必要な平行性を保ったまま、サブミクロンの集光ビームを可能とする。従ってサブミクロンの微小結晶で現在数百ミクロンの試料で得られている物質中の秩序状態の変化が容易に観測される事が期待できよう。このことは、ERL放射光で強調されているコヒーレンス性でも短パルス性の利用でもないが、構造物性の分野で最も重要な進展を与えると期待される。そして、さらにERLによって得られるであろう回折限界光を利用

する事によって展開されるであろうオーバーサンプリング法は、生物分野のみではなく、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。例えば、一昔前と言えば金属内包型フラーレンの構造や、最近では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、これらの結晶を作製することなく構造及びそれらの構造相転移が明らかになれば新物質探索とその外場応答などの応用研究は飛躍的に発展することが容易に想像することができる。

また、狭義の構造物性からはやや外れるが、X線高分解能非弾性散乱実験をベースにした meV オーダーのフォノンやサブ 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とあって良いであろう。ERLの超高輝度X線はその延長線上の研究テーマ、表面フォノン状態や高圧下といった極端条件下でのそれらの測定を可能としていくものと期待される。また非常に困難な実験だが、光誘起現象ですでに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。

河田洋 (KEK・PF)

2.5.2.3 化学・材料

PACにおける課題数はこの分野が全体の1/3～1/4を占めている。放射光による材料解析・評価手法の提供という側面の主要部分を担っている。この分野の対象・手法は多岐にわたるので、主要な手法を通して概観する。

1. XAFS手法による化学

放射光利用研究開始以来、研究課題数の最も多い分野のひとつとして推移してきており、XAFS法は物質の基礎的解析ツールとして定着している。利用の中心は静的な局所構造解析である。

一方新しい可能性を求めた研究開発も進んでいる。化学反応そのものを理解するための各種のその場観察 (in-situ) XAFS手法が発展している。観察対象が準静的な場合には従来法で測定が可能であるが、早い反応過程では時分割の手法開発が必要となっている。これらの分野は必ずしも輝度志向ではないので、先端的な光源よりも安定した強度の強い光源が望まれる。一方不均一系の解析に対する微小領域 (マイクロビーム) XAFSは勿論、斜入射条件下での表面敏感 XAFS などに対しても輝度の高い光源が有利である。一方希薄な系における高感度 XAFS法としての高エネルギー分解能分光器の利用に際しても試料上での光子密度が高いことが必要である。軟X線領域ではPEEMに代表される分光学的手法によるイメージングが発展しているが、マイクロビームによる顕微分光と相補的な関係がある。これも高輝度光源が有利な研究分野である。

2. 蛍光X線分析

非破壊元素分析法として認知された分野であるが、PFにおいても既に10 μm以下のマイクロビームをもちいた分析の割合が通常の分析より多くなっている。要求されるビームサイズは1 μm程度が利用研究の中心と考えられる。分解能とともに強度や偏光特性などのビームの質が要求されている。表面敏感な手法は全反射分析を中心に斜入射手法を用いて新材料の分析に用いられることが期待される。従来のエネルギー分散法に対して波長分散法の比重が増加すると考えられる。これらの方向はいずれも光源の輝度が高いことが望ましい。

3. 小角散乱

XAFSと同様に、基本的な材料評価技術としての利用が確立している。PFにおいても常にユーザー要求ビームタイムが運転時間の1.5倍程度という状態が続いており、日常的な分析ツールとして要求の高いものである。

放射光実験の動向としては、他の物理パラメータ測定法（例えば光散乱・Raman散乱・熱分析など）との同時測定による複合化、応力・光照射・温度変化の条件の下での時分割測定、サブミクロンスケールにおける構造不均一に起因する機能のマイクロビーム解析などが発展・計画されている。手法としては小角/高角の同時測定法や斜入射条件での表面敏感手法の開発が進みつつある。それぞれ、高輝度光源は測定に有利に働くが、ソフトマテリアルが対象の場合には試料損傷の観点から、光源と測定系のバランスのとれた発展が必要である。

4. その他

「反射率計」ユーザーグループの提案（Appendix I参照）および上記の分野にも見られるように表面敏感な斜入射条件の利用は、X線解析法のほとんど全ての分野に広まっている。新規機能性材料の多くは、表面特性・薄膜などの性質を使っているため材料評価には不可欠な基礎技術になっている。

飯田厚夫（KEK・PF）

2.5.2.4 生命科学 I

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 年の間に飛躍的な進歩を見た。ゲノムプロジェクトが進行するにつれその成果を利用するポストゲノムプロジェクトとして、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、構造解析の比較的容易なバクテリア由来の構造解析について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にシフトしてきている。また、構造解析の流れはタンパク質のシングルドメインの解析から、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を行い機能と結び付ける研究が主流となりつつある。これら真核生物のタンパク質やそれらの複合体は一般に X 線構造解析に適した結晶を得ることが極めて困難であり、得られたとしてもミクロン程度かそれ以下の超微結晶であることが多い。また、全ゲノムの 30% を占めるといわれる膜タンパク質およびそれらの複合体に関しても構造解析に使えるだけのタンパク質の調製および結晶化は困難を極める。このように通常の第三世代までの放射光 X 線を用いても構造解析のできない系は分子生物学、細胞生物学、医学、薬学の分野で極めて多く、ERL から比較的容易に得られる超高輝度のビームを用いることで、各辺が 1 ミクロン程度の超微小結晶の構造解析が可能になれば構造生物学の更なる飛躍が期待される。

さらに、昨今の CCD 検出器、ピクセル検出器等の solid state 検出器や、構造解析用の計算機と解析ソフトの格段の進歩と相まって、振動法により 5 分程度で一データセットの収集を終えるシステムが可能となって来ている。ERL の超高輝度ビームラインでは、イメージごとに X 線シャッターを逐次開け閉めする振動法から、一度に必要な逆格子空間をサンプリングする連続回転法に移行し測定時間がさらに短縮化され、秒のオーダーの結晶データ収集が可能となるであろう。従って秒オーダーで起こる酵素反応の時分割実験により常温で酵素反応の原子レベルでの解析が行えることになる。

若槻壮市（KEK・PF）

2.5.2.5 生命科学 II

生命科学分野におけるタンパク質構造解析以外の分野については多岐にわたるため、現在の高輝度光源を利用した研究の動向について紹介し、今後の方向性を検討することとする。

利用できるフラックスが大きくなると短時間でも必要な情報を取れることになる。いわゆる時分割計測である。典型的な例は骨格筋X線回折像を高速 CCD 検出器を用いて3.4 ミリ秒で測定した報告がある。さらにシャッターを工夫して5 マイクロ秒のパルスX線を生成している。パルスあたりの光子数は 5×10^9 となり、十分な情報が得られると思われるので、生体高分子の構造変化を回折・散乱X線からマイクロ秒のオーダーで時分割の研究ができる（高時間分解能）。

医学応用も含めたイメージングについても第3世代放射光での特徴が生かされている。高輝度の特性を生かしてマイクロビームを形成して試料内部の元素分布等を調べる方法がある。この場合、位置分解能はビームの大きさで決まる。SPring-8 では、縦・横とも $0.5 \mu\text{m}$ 程度のビームで、生きた植物細胞内の元素分布が調べられている。高分解能を追及する別の方向としては、医学応用の面からは微小血管の認識を指標とした高解像度化の研究が行われている。これに必要な高分解能の二次元検出器の開発も進められている（高位置分解能イメージング）。

位相を利用したイメージングの研究は吸収法よりも高いコントラストが得られる。PFでも進んでいるが、高輝度光源を利用した場合にはその特性を生かして、硬X線領域や微小領域への適用が開発されつつある（位相イメージング）。

また、新しい利用方法としては、

1. 生体分子のX線照射による分子変化をオンラインで調べる。
2. 1個の生体分子の動きを実時間で捉える。

という試みがある。

前者はビームラインにESRを据え付け、短時間で消滅してしまう生体分子のラジカルを捕捉してX線による分子変化のメカニズムを研究するものである。研究手法の多様化を示す例として注目される。生体分子の反応機構を実時間で観測するという提案もある。水溶液中で超音波の定在波場を利用して生体分子を局在化させ、それによるX線の散乱から生体分子の反応を追跡するというものである。

後者は、微小な結晶を生体高分子に結合させてそれからの回折X線のスポットを実時間追跡して分子の運動を調べるというものである。この手法は微小結晶からの回折スポットを捉えられるだけの入射X線の強度が必要となる点で高輝度光源が必要である。これに関する実験報告はまだ少ないが、生体内での分子の動きを調べるのに用いられると期待される。

これらの手法はどちらも 生体分子実時間観測 を目指している。

小林克己 (KEK・PF)