

放射光の先端基礎研究への活用

マイクロビーム・時分割構造科学を例として

光源性能の最大(高度)活用にむけて

輝度、低エミッタンス、パルス特性

理化学研究所 放射光科学総合研究センター

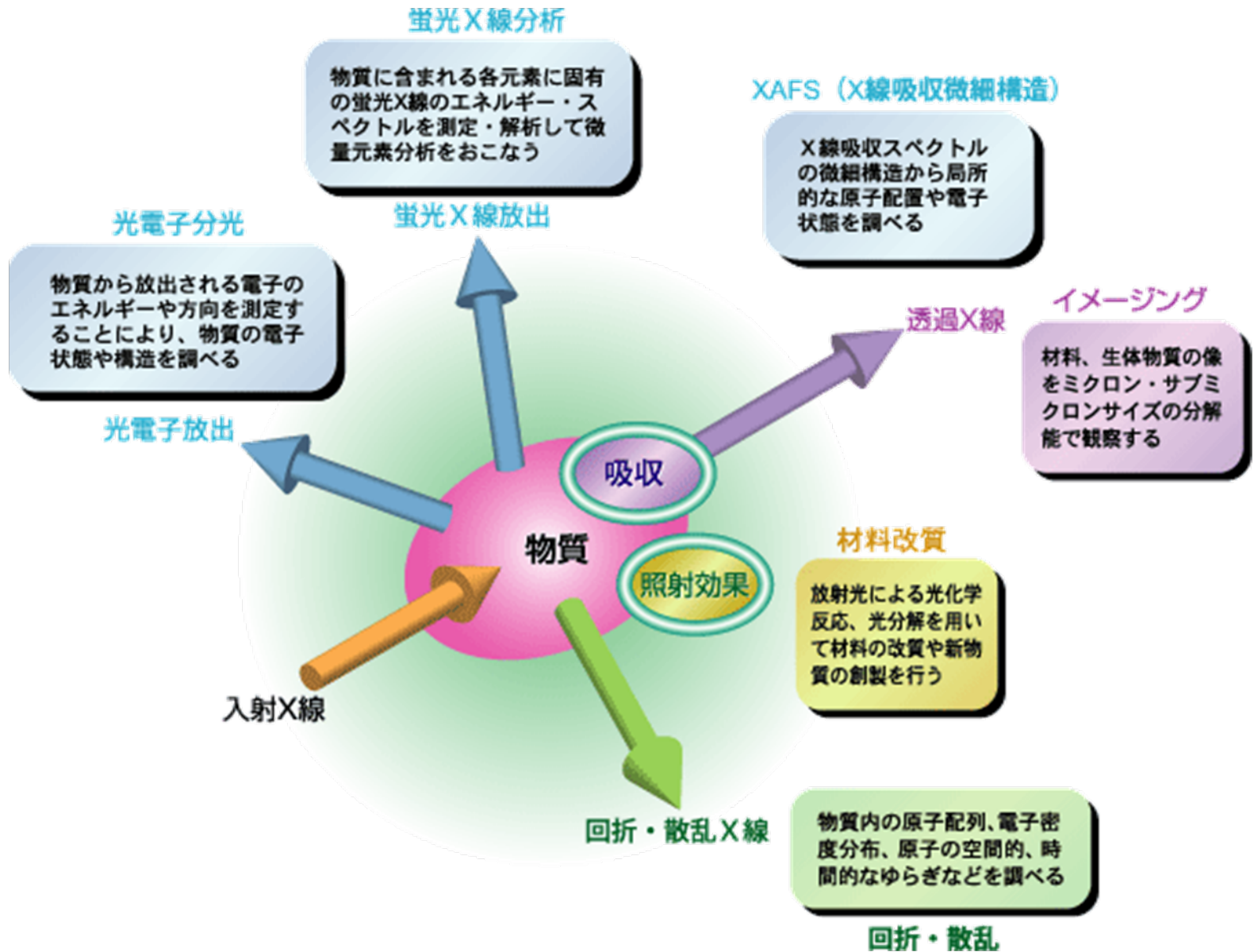
高田構造科学研究室 主任研究員

高田 昌樹

放射光の特徴

- | | |
|--------------|-----------------|
| 1. 広いエネルギー範囲 | 元素選択性 |
| 2. 小さい発散角 | 高い空間分解能 |
| 3. 大きな強度 | 微弱信号の検出
高速検出 |
| 4. パルス光である。 | 時間構造の観測 |

放射光利用の手法



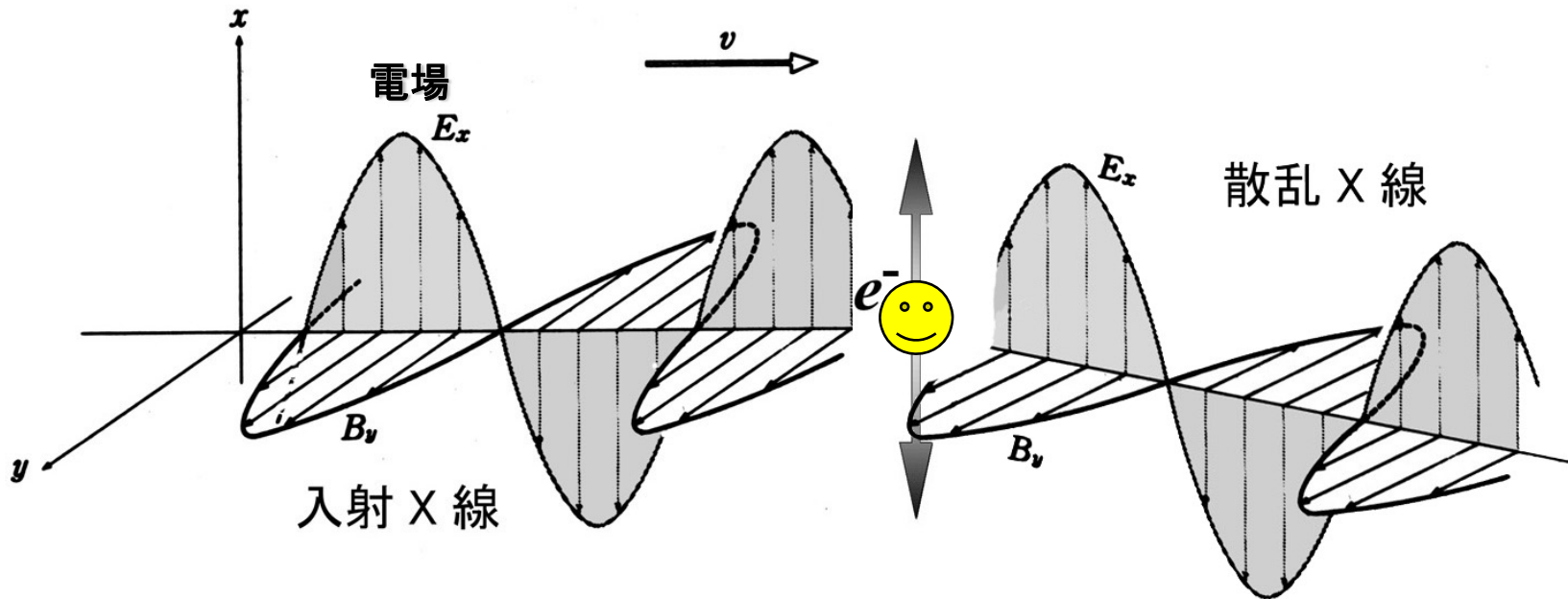
X線の散乱・回折

物質中の電子は、X線を感じ、X線を発生する

X線: 電磁波

物質中の電子: 電磁波の電場で単振動する。

単振動する電子: X線を発生する



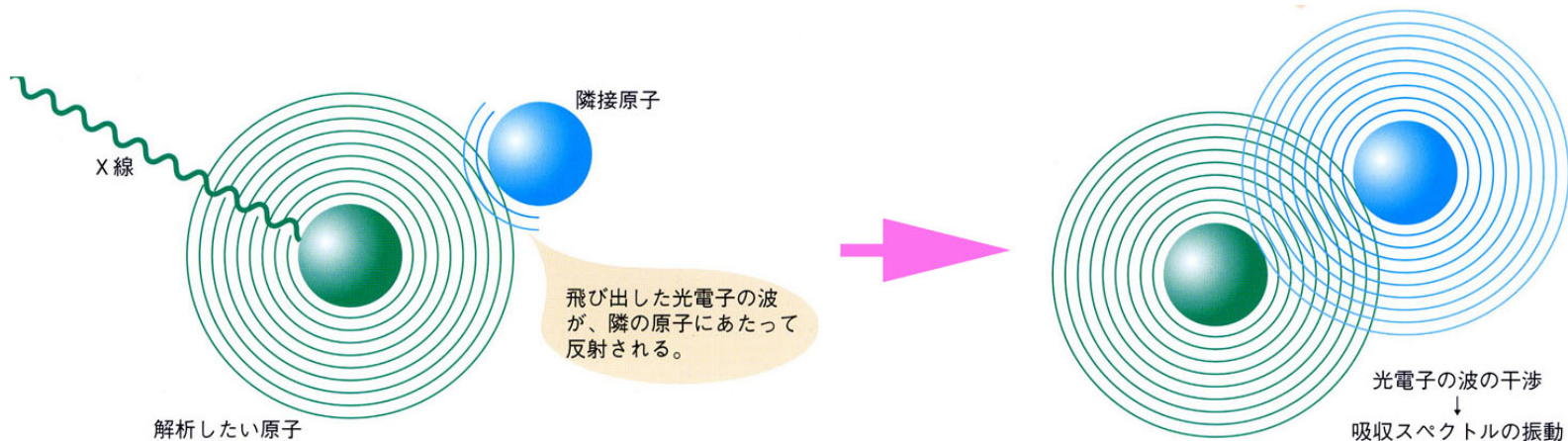
X線を使ったその他の分析法

XAFS

XAFS（ザフス）とは、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)の略です。X線も赤外線や可視光同様、物質によって吸収されます。X線の吸収スペクトルを測定すると、ある波長で吸収が急激に強くなる場所があり、これを吸収端と言います。この波長は各元素固有であり、原子番号が増大するとともに短く（エネルギーは高く）なります。

さらに詳細に吸収スペクトルを見ると、吸収端より高エネルギー側（短波長側）に数100～1000 eVにわたって微細構造（細かな振動）が現れます。これは、X線の吸収によって飛び出した光電子が、周辺の原子に反射・散乱され干渉が生じた結果です。

逆に、この微細構造を解析することにより、物質中の特定元素の周辺の構造を知ることができます。試料には結晶性があってもなくても良いので、特にアモルファスや超微粒子など、X線回折では明瞭なデータが得られない場合に、強力なツールとなります。



X線吸収スペクトル

吸収係数

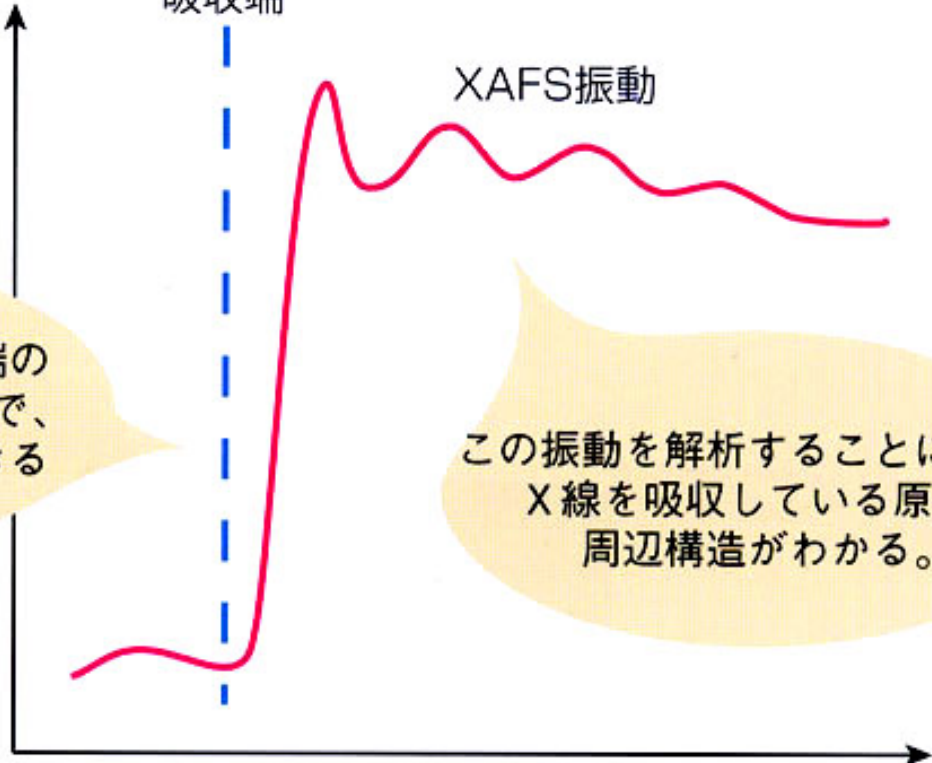
吸収端

XAFS振動

元素によって、吸収端の波長は決まっているので、特定元素の分析ができる

この振動を解析することにより、X線を吸収している原子の周辺構造がわかる。

入射X線のエネルギー



XAFS分析では試料中の特定元素の周辺構造、つまり原子間距離、配位数、隣接原子の種類などがわかります。例えば、触媒に担持された金属の状態分析、中心に金属を含む蛋白質の配位構造、環境試料中の重金属の価数分析などが可能です。

XAFS分析の種類

測定法	測定原理	特徴
透過法	試料透過前後のX線の強度比を測定する。	粉末・固体・液体試料の測定 ある程度以上の濃度必要
蛍光法	X線の吸収によって放出される蛍光X線の強度を測定し、X線の吸収量に換算する。	希薄系（低濃度）試料あるいは薄膜試料に向く
電子収量法	X線の吸収によって放出される電子の強度を測定し、X線の吸収量に換算する。	特に表面の状態を高感度に測定できる

XAFS分析の対象例

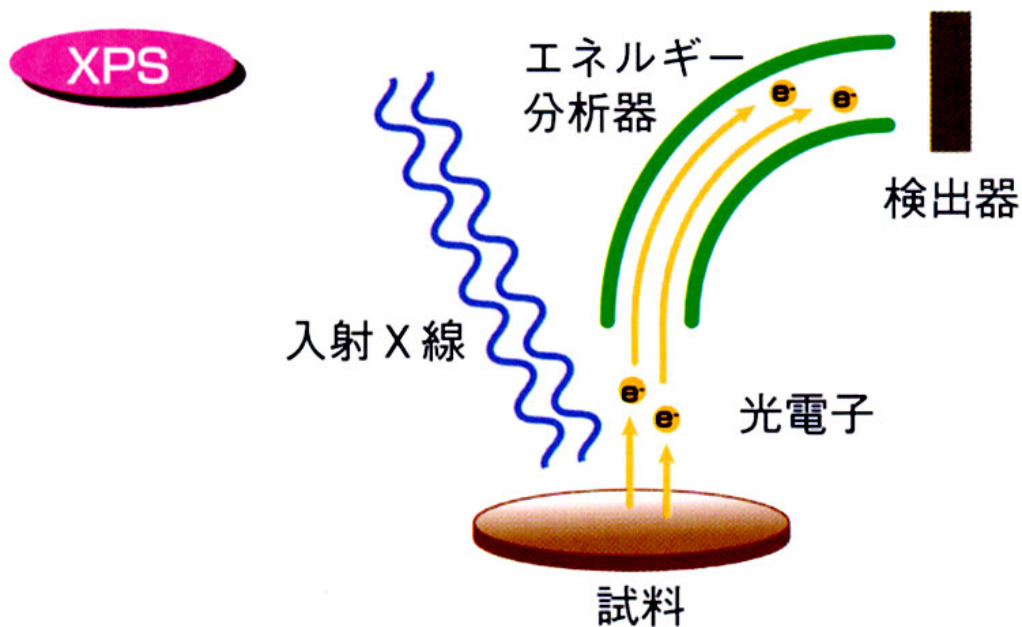
- ①機能性ガラス
- ②触媒、燃料電池
- ③半導体
- ④金属の表面処理層
- ⑤タンパク質・酵素
- ⑥環境物質

XPS (X線光電子分光)

物質に光が照射されると、電子が放出されます。これを光電効果と言います。光電効果によって飛び出す電子を特に光電子と呼びます。

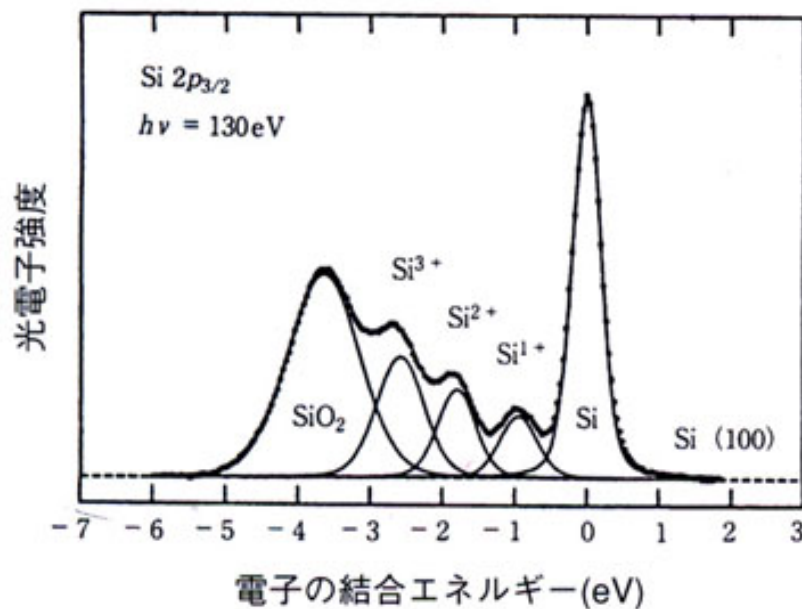
X線が照射された場合にも光電効果がおこり、放出される光電子のエネルギーの分析をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光) と呼びます。

光電子のエネルギーは、光電子を放出する原子の電子状態によって変化するので、XPS分析では、原子の価数や化学結合状態、また固体の電子状態 (バンド構造) についての情報が得られます。また、光電子はごく表面の原子から放出されるので、XPSは表面の分析によく用いられます。



XPSの測定対象例

- ①触媒（担持金属の状態分析、原子・分子の吸着）
- ②半導体（表面の状態分析）
- ③磁気記録材料（スピン状態とバンド構造、磁気構造のイメージング）



[F.J.Himpsel et al., Phys. Rev. B, 38-9, 6084(1988)より]

シリコン表面酸化膜の
XPSスペクトル

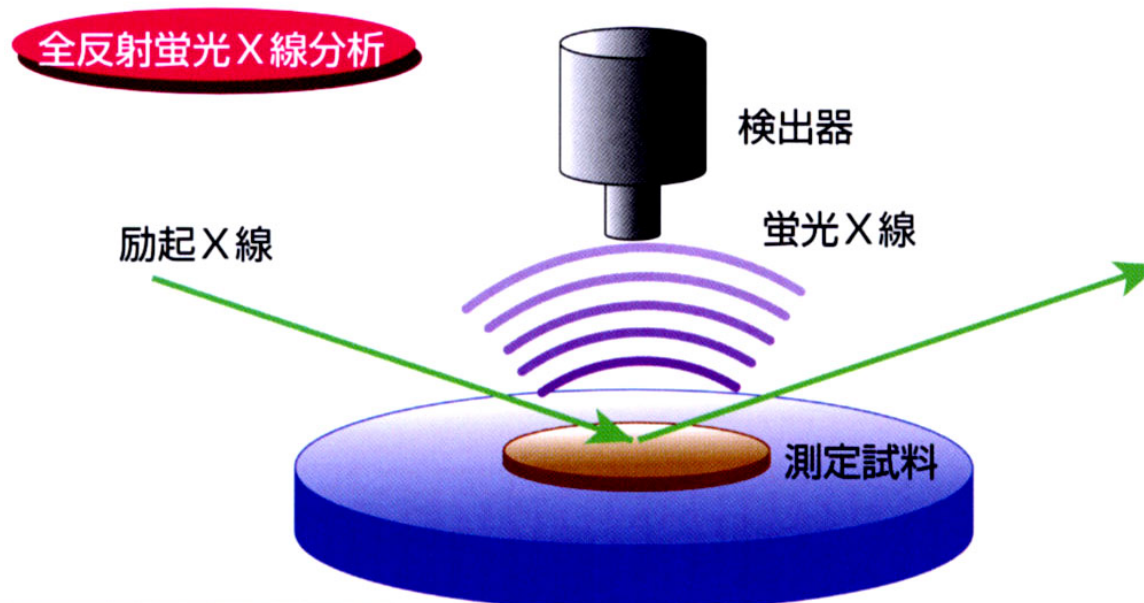
蛍光X線分析

原子は、X線や電子線のエネルギー吸収すると、ある決まったエネルギーのX線を放出します。これを蛍光X線といいます。

蛍光X線のエネルギーは、元素により特有なので、試料にX線を当てたときに放出される蛍光X線のエネルギーを分析することにより、試料にどんな元素が含まれているのかをサンプルを壊すことなく知ることができます。

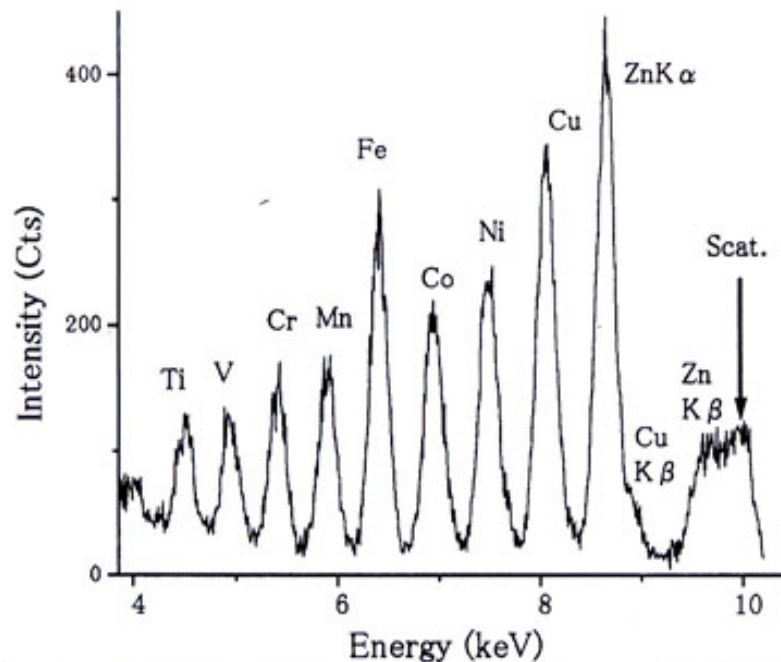
励起X線を、表面にすれすれの小さな角度（全反射条件）で入射すると、励起X線はすべて表面で反射（全反射）し、基盤からの信号が抑えられるので、表面だけにあるごく微量な元素を測定することが可能になります（全反射蛍光X線分析）。

また、小さな特定の位置からの信号だけを検出器に入れし、試料を走査することにより、元素の分布状態を知ることができます（元素マッピング）。



蛍光X線分析の測定対象例

- ①半導体（超微量不純物の分析）
- ②鉄鋼材料・セラミック（添加元素・不純物の偏析）
- ③生物組織（組織・細胞中の重金属の分布状態）
- ④鉱物、隕石、考古学試料、犯罪捜査（元素分析による由来追跡）



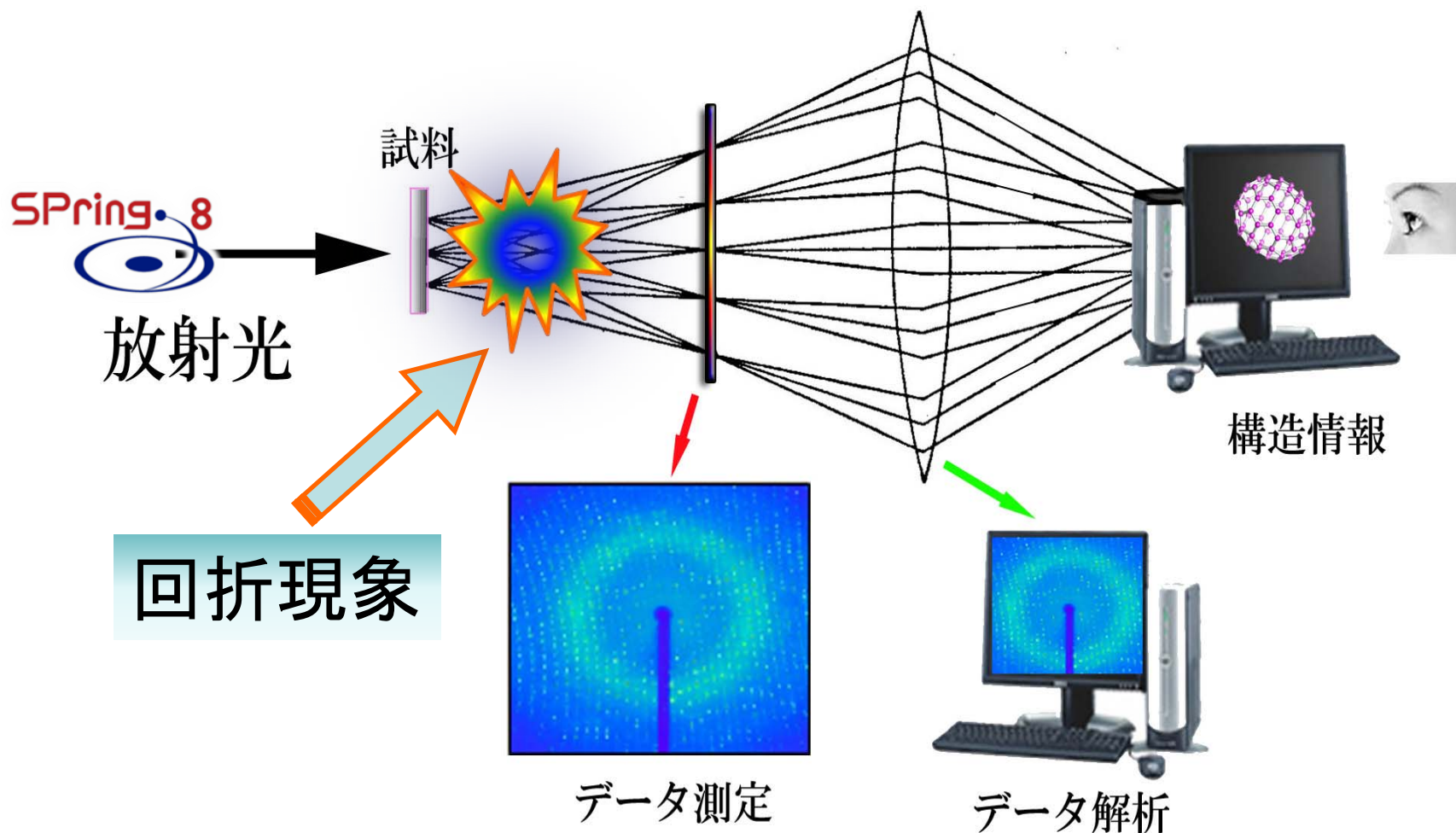
シリコンウエハー上
微量不純物の全反射
蛍光X線スペクトル

[K. Sakurai et al., SPring-8 User Experimental Report, No.2(1999), p164より]

放射光：X線で見えるもの

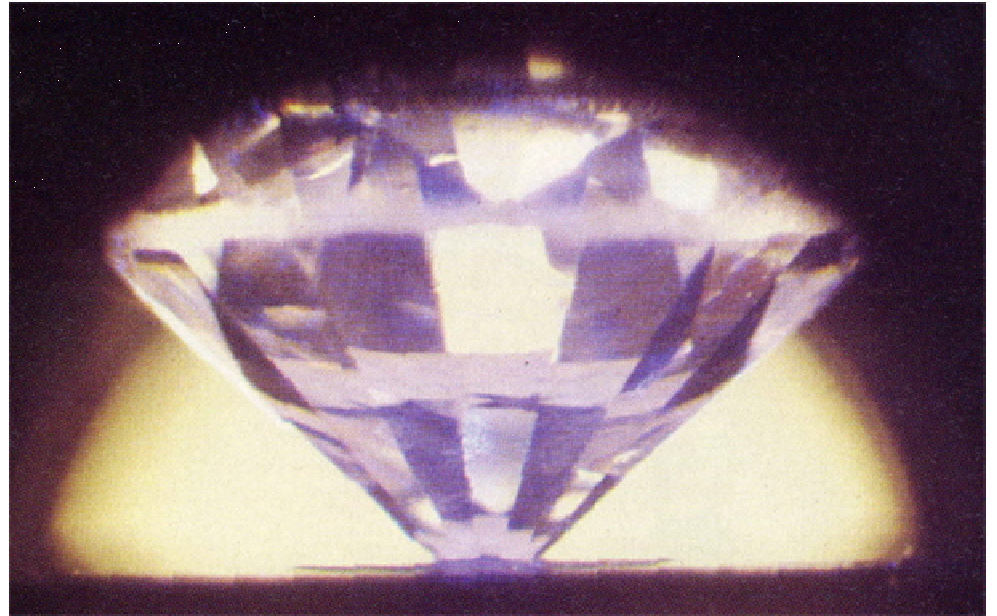
原子の中の電子：物質の構造

原子を結びつける電子：物質の性質



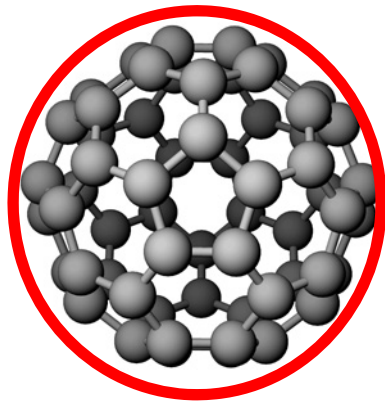
結晶 (*Crystal*)とは？

原子が3次的に規則正しく
繰り返し並んでる。

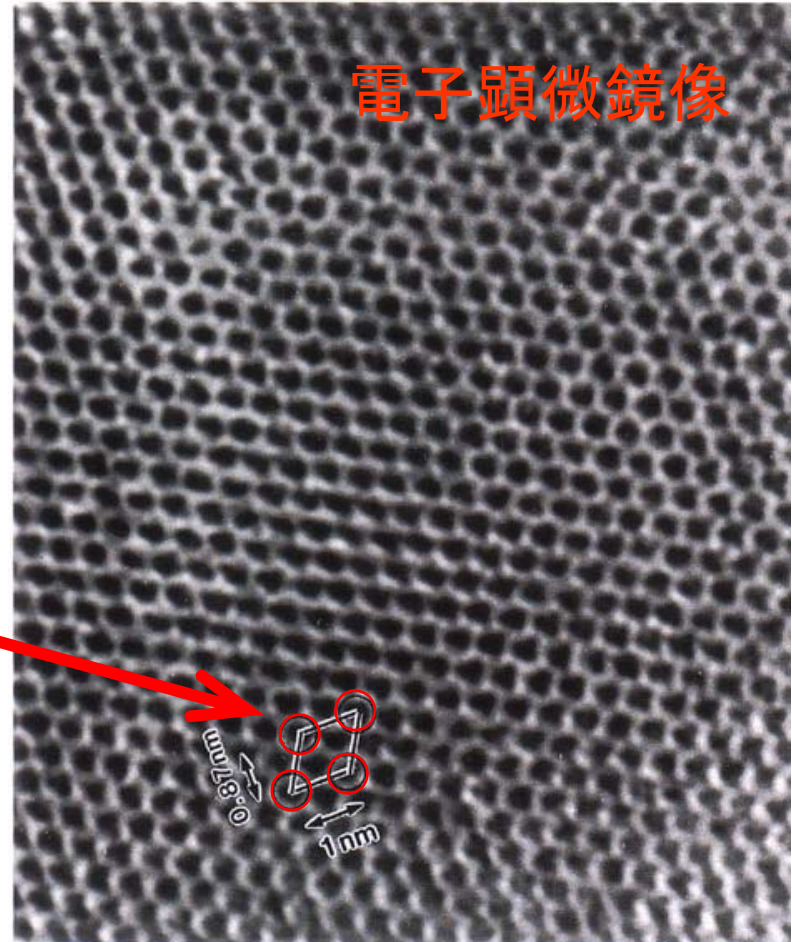


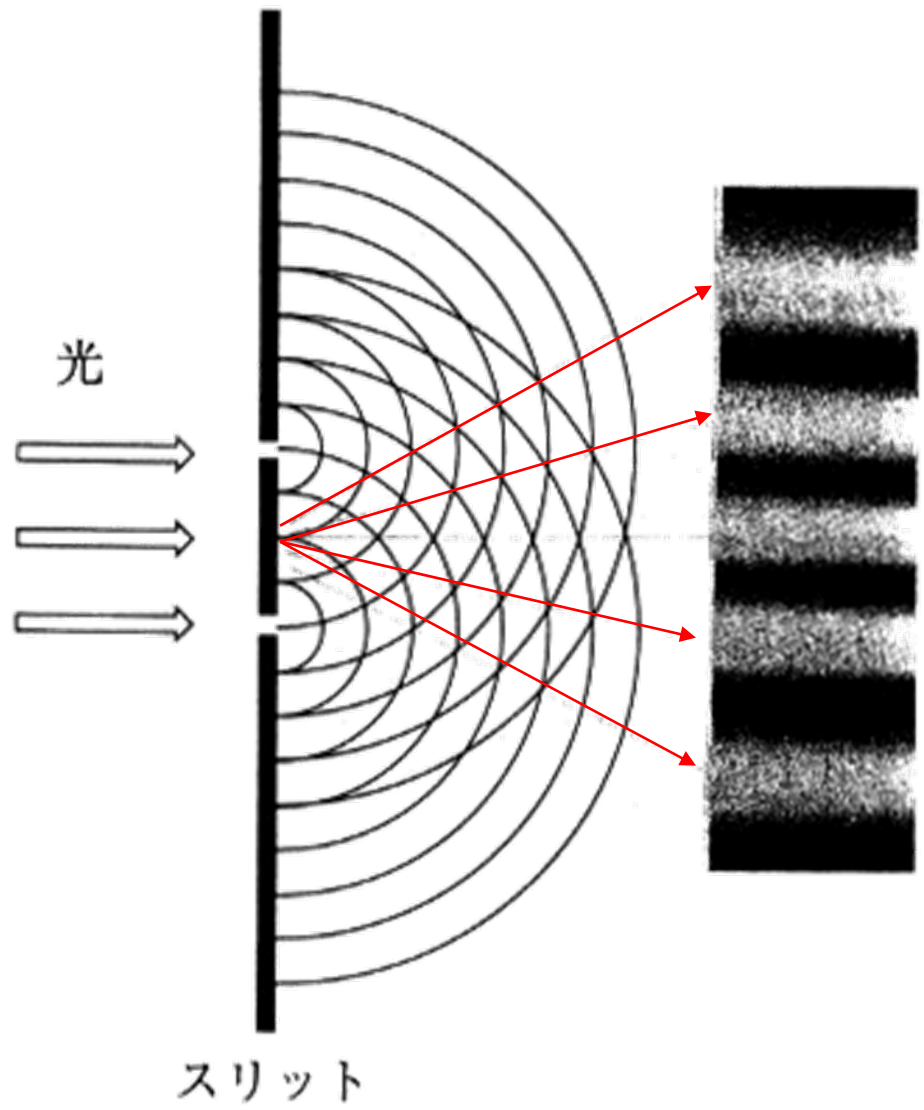
ダイヤモンド結晶

サッカーボール型分子 C_{60} の作る結晶



C_{60} 分子



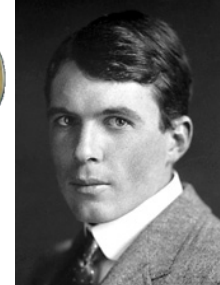


光の回折と干渉

紀香結晶の回折

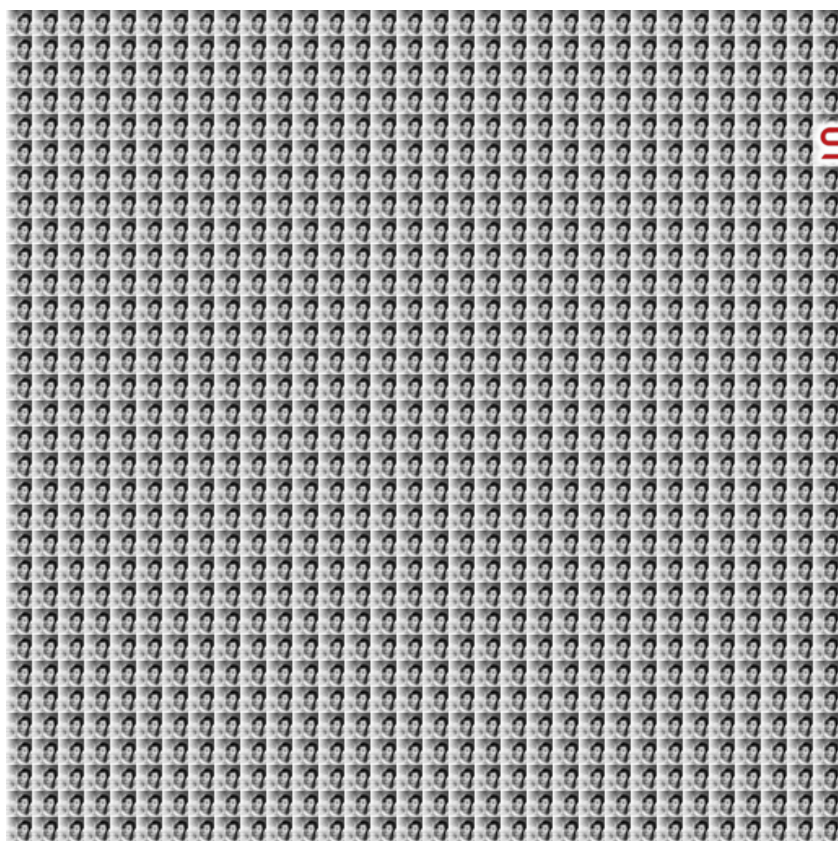


1915



William Lawrence Bragg

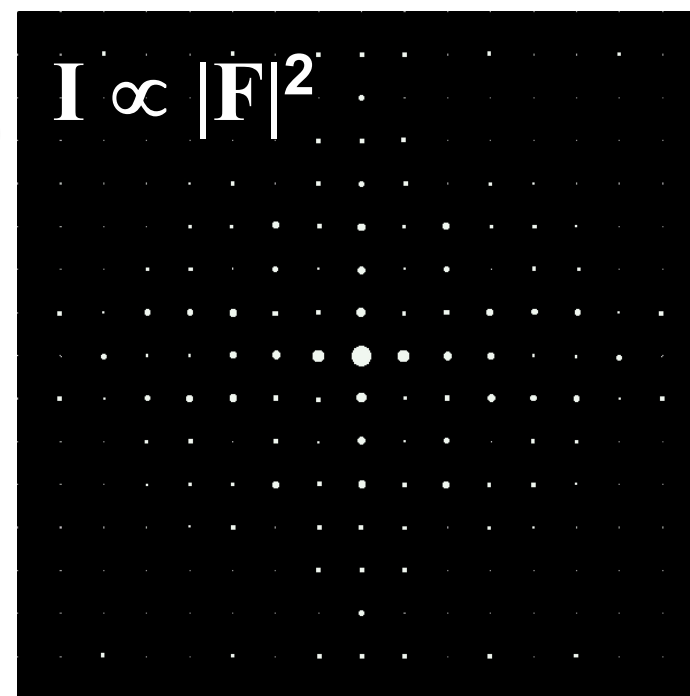
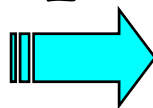
紀香結晶からの回折像は、単位胞の並び方を反映した回折斑点のパターンになる。斑点の明るさの強弱は「紀香さん」の顔の情報になる。



実空間



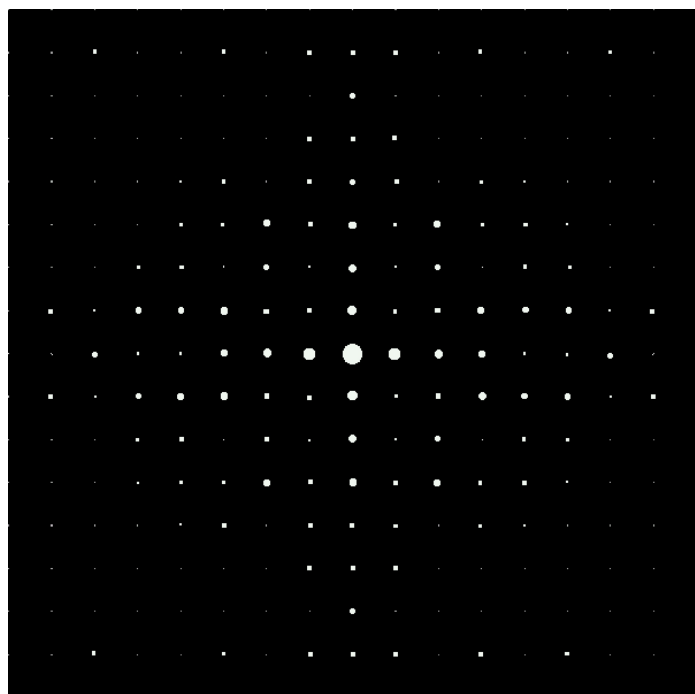
F



逆空間

データ解析：紀香結晶の結晶構造決定

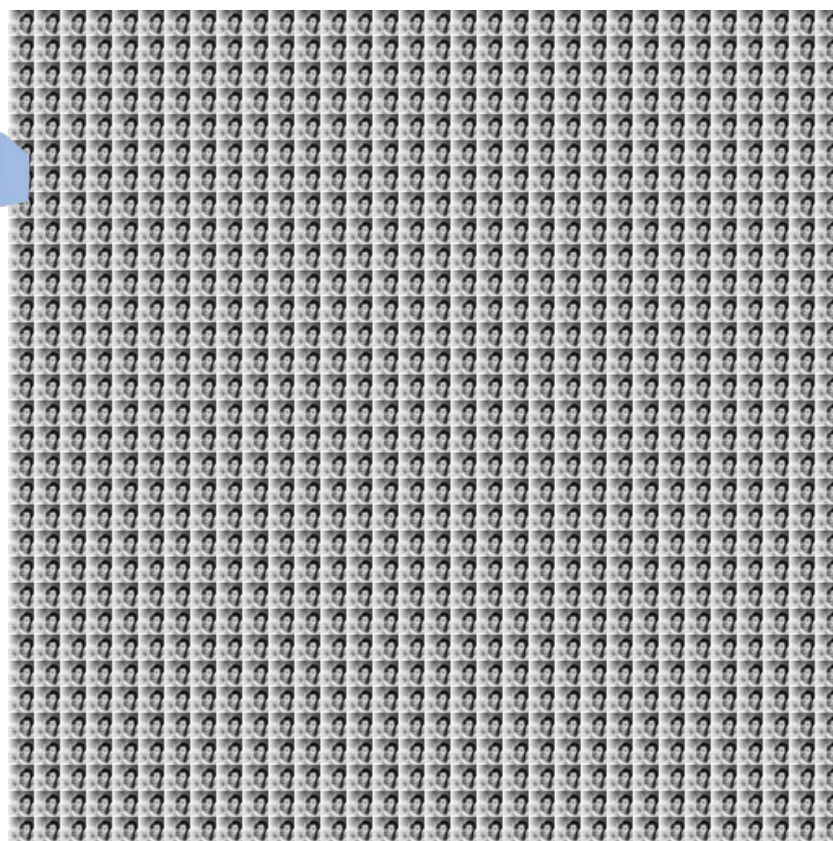
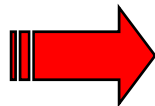
回折像をコンピュータで逆フーリエ変換すると、「紀香さん」の顔、すなわち結晶構造が明らかになる。



逆空間

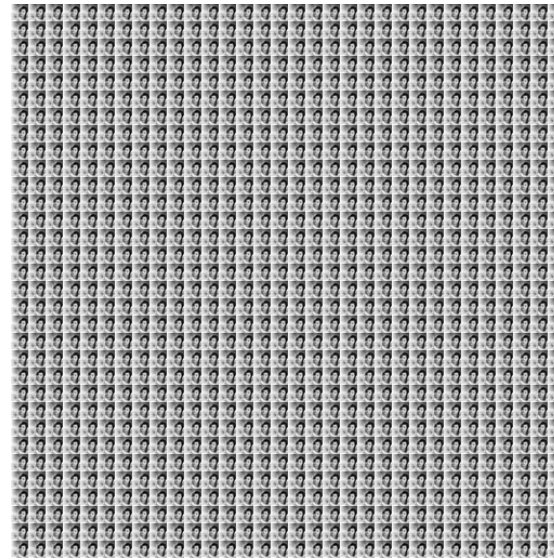
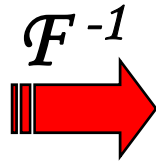
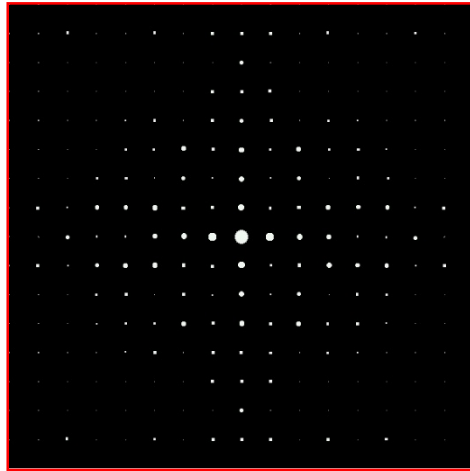


F^{-1}



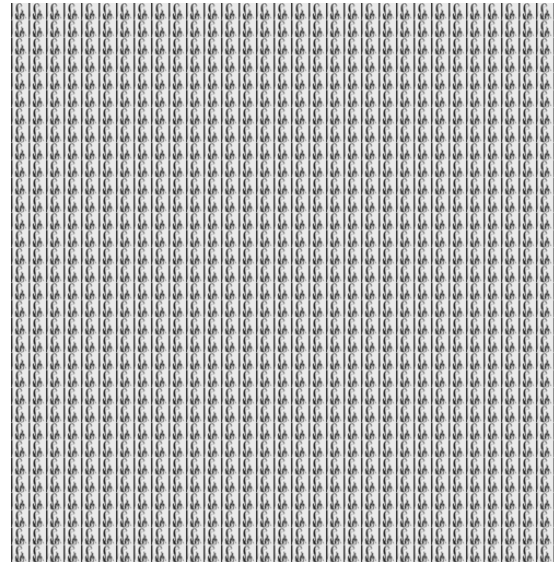
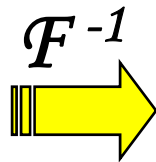
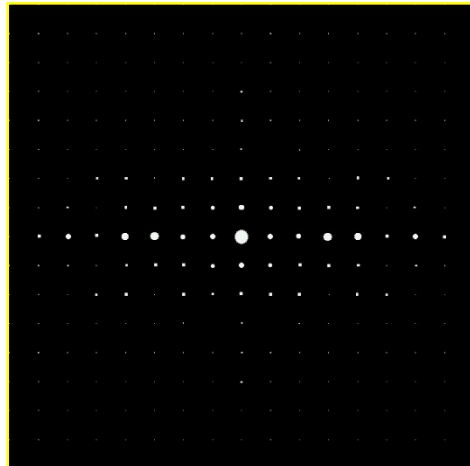
実空間

測定データと結晶構造



紀香結晶

「紀香さん」の像と「あゆみさん」の像では回折パターンが違う。
この違いが、像の違い、すなわち結晶構造の違いを表す。

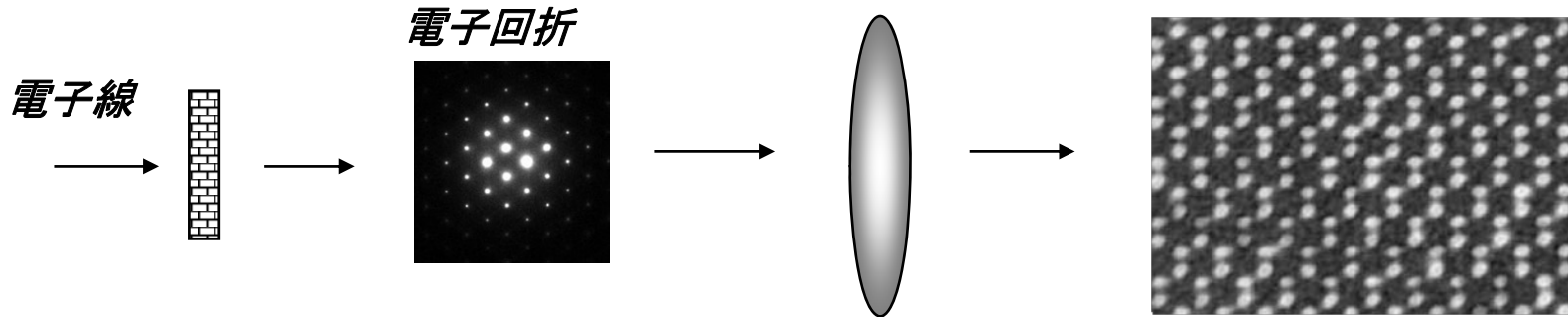


あゆみ結晶

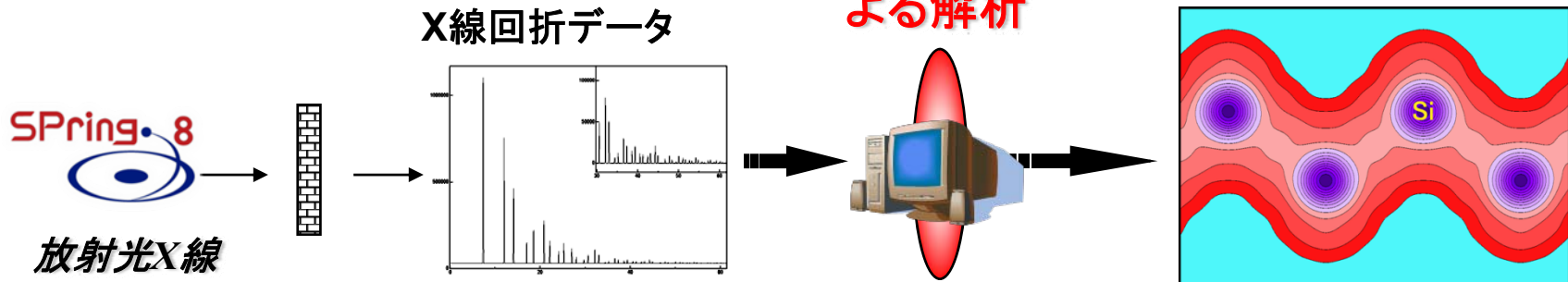
To see invisible!



電子顕微鏡



X線回折





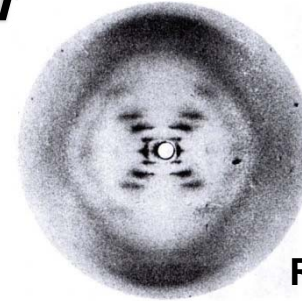
X-ray Structure Determination of DNA



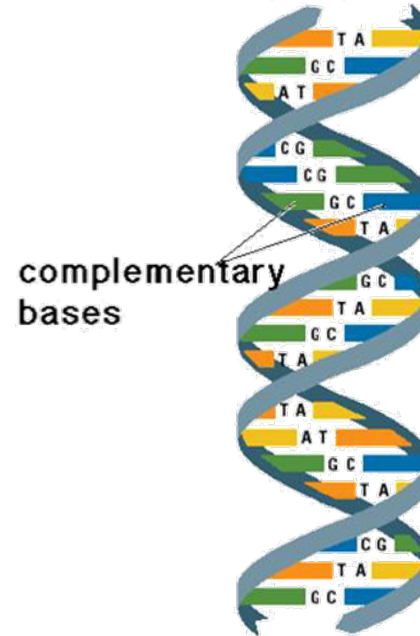
J. Watson and F. Crick (1953)



X-ray Data by Rosalind Franklin (1920-1958)



THE DOUBLE HELIX



“It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material.”

King's College, London. One of us (J. D. W.) has been aided by a fellowship from the National Foundation for Infantile Paralysis.

J. D. WATSON
F. H. C. CRICK

Medical Research Council Unit for the
Study of the Molecular Structure of
Biological Systems,
Cavendish Laboratory, Cambridge.
April 2.

¹ Pauling, L., and Corey, R. B., *Nature*, **171**, 346 (1953); *Proc. U.S. Nat. Acad. Sci.*, **39**, 84 (1953).

² Furberg, S., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 634 (1952).

³ Chargaff, E., for references see Zamenhof, S., Brawerman, G., and Chargaff, E., *Biochim. et Biophys. Acta*, **9**, 402 (1952).

⁴ Wyatt, G. R., *J. Gen. Physiol.*, **36**, 201 (1952).

⁵ Astbury, W. T., *Symp. Soc. Exp. Biol.* **1**, Nucleic Acid, 66 (Camb. Univ. Press, 1947).

⁶ Wilkins, M. H. F., and Randall, J. T., *Biochim. et Biophys. Acta*, **10**, 192 (1953).

Molecular Structure of Deoxypentose Nucleic Acids

WHILE the biological properties of deoxypentose nucleic acid suggest a molecular structure containing great complexity, X-ray diffraction studies

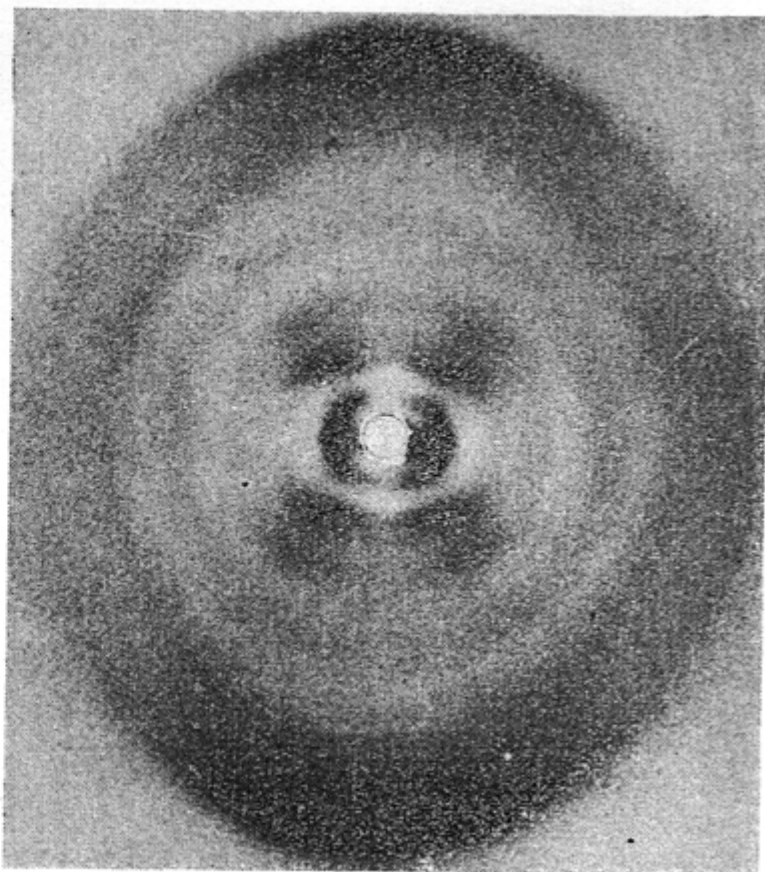


Fig. 1. Fibre diagram of deoxypentose nucleic acid from *B. coli*.
Fibre axis vertical

equipment, and to Dr. G. E. R. Deacon and the captain and officers of R.R.S. *Discovery II* for their part in making the observations.

- ¹ Young, F. B., Gerrard, H., and Jevons, W., *Phil. Mag.*, **40**, 149 (1920).
² Longuet-Higgins, M. S., *Mon. Not. Roy. Astro. Soc., Geophys. Supp.*, **5**, 285 (1949).
³ Von Arx, W. S., Woods Hole Papers in Phys. Oceanog. Meteor., **11** (3) (1950).
⁴ Ekman, V. W., *Arkiv. Mat. Astron. Fysik. (Stockholm)*, **2** (11) (1905).

MOLECULAR STRUCTURE OF NUCLEIC ACIDS

A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid

WE wish to suggest a structure for the salt of deoxyribose nucleic acid (D.N.A.). This structure has novel features which are of considerable biological interest.

A structure for nucleic acid has already been proposed by Pauling and Corey¹. They kindly made their manuscript available to us in advance of publication. Their model consists of three intertwined chains, with the phosphates near the fibre axis, and the bases on the outside. In our opinion, this structure is unsatisfactory for two reasons: (1) We believe that the material which gives the X-ray diagrams is the salt, not the free acid. Without the acidic hydrogen atoms it is not clear what forces would hold the structure together, especially as the negatively charged phosphates near the axis will repel each other. (2) Some of the van der Waals distances appear to be too small.

Another three-chain structure has also been suggested by Fraser (in the press). In his model the phosphates are on the outside and the bases on the inside, linked together by hydrogen bonds. This structure as described is rather ill-defined, and for this reason we shall not comment on it.

We wish to put forward a radically different structure for the salt of deoxyribose nucleic acid. This structure has two helical chains each coiled round the same axis (see diagram). We have made the usual chemical assumptions, namely, that each chain consists of phosphate di-ester groups joining β -D-deoxyribofuranose residues with 3',5' linkages. The two chains (but not their bases) are related by a dyad perpendicular to the fibre axis. Both chains follow right-handed helices, but owing to the dyad the sequences of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each chain loosely resembles Furburg's model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each chain loosely resembles Furburg's model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the atoms in the two chains run in opposite directions. Each chain loosely resembles Furburg's model No. 1; that is, the bases are on the inside of the helix and the phosphates on the outside. The configuration of the atoms in the two chains run in opposite directions.

This figure is purely diagrammatic. The two ribbons symbolize the two phosphate-sugar chains, and the horizontal rods the pairs of bases holding the chains together. The vertical line marks the fibre axis.

is a residue on each chain every 3.4 Å. in the z-direction. We have assumed an angle of 36° between adjacent residues in the same chain, so that the structure repeats after 10 residues on each chain, that is, after 34 Å. The distance of a phosphorus atom from the fibre axis is 10 Å. As the phosphates are on the outside, cations have easy access to them.

The structure is an open one, and its water content is rather high. At lower water contents we would expect the bases to tilt so that the structure could become more compact.

The novel feature of the structure is the manner in which the two chains are held together by the purine and pyrimidine bases. The planes of the bases are perpendicular to the fibre axis. They are joined together in pairs, a single base from one chain being hydrogen-bonded to a single base from the other chain, so that the two lie side by side with identical z-coordinates. One of the pair must be a purine and the other a pyrimidine for bonding to occur. The hydrogen bonds are made as follows: purine position 1 to pyrimidine position 1; purine position 6 to pyrimidine position 6.

If it is assumed that the bases only occur in the structure in the most plausible tautomeric forms (that is, with the keto rather than the enol configurations) it is found that only specific pairs of bases can bond together. These pairs are: adenine (purine) with thymine (pyrimidine), and guanine (purine) with cytosine (pyrimidine).

In other words, if an adenine forms one member of a pair, on either chain, then on these assumptions the other member must be thymine; similarly for guanine and cytosine. The sequence of bases on a single chain does not appear to be restricted in any way. However, if only specific pairs of bases can be formed, it follows that if the sequence of bases on one chain is given, then the sequence on the other chain is automatically determined.

It has been found experimentally^{2,3,4} that the ratio of the amounts of adenine to thymine, and the ratio of guanine to cytosine, are always very close to unity for deoxyribose nucleic acid.

It is probably impossible to build this structure with a ribose sugar in place of the deoxyribose, as the extra oxygen atom would make too close a van der Waals contact.

The previously published X-ray data^{5,6} on deoxyribose nucleic acid are insufficient for a rigorous test of our structure. So far as we can tell, it is roughly compatible with the experimental data, but it must be regarded as unproved until it has been checked against more exact results. Some of these are given in the following communications. We were not aware of the details of the results presented there when we devised our structure, which rests mainly though not entirely on published experimental data and stereochemical arguments.

It has not escaped our notice that the specific pairing we have postulated immediately suggests a possible copying mechanism for the genetic material.

Full details of the structure, including the conditions assumed in building it, together with a set of co-ordinates for the atoms, will be published elsewhere.

We are much indebted to Dr. Jerry Donohue for constant advice and criticism, especially on interatomic distances. We have also been stimulated by a knowledge of the general nature of the unpublished experimental results and ideas of Dr. M. H. F. Wilkins, Dr. R. E. Franklin and their co-workers at

King's College, London. One of us (J. D. W.) has been aided by a fellowship from the National Foundation for Infantile Paralysis.

J. D. WATSON
F. H. C. CRICK

Medical Research Council Unit for the Study of the Molecular Structure of Biological Systems, Cavendish Laboratory, Cambridge, April 2.

- ¹ Pauling, L., and Corey, R. B., *Nature*, **171**, 346 (1953); *Proc. U.S. Nat. Acad. Sci.*, **39**, 84 (1953).
² Furburg, S., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 684 (1952).
³ Chargaff, E., for references see Zamenhof, S., Brawerman, G., and Chargaff, E., *Biochim. et Biophys. Acta*, **9**, 402 (1952).
⁴ Wyatt, G. R., *J. Gen. Physiol.*, **28**, 201 (1952).
⁵ Astbury, W. T., *Symp. Soc. Exp. Biol.*, **1**, Nucleic Acid, 66 (Camb. Univ. Press, 1947).
⁶ Wilkins, M. H. F., and Randall, J. T., *Biochim. et Biophys. Acta*, **10**, 192 (1953).

Molecular Structure of Deoxypentose Nucleic Acids

WHILE the biological properties of deoxypentose nucleic acid suggest a molecular structure containing great complexity, X-ray diffraction studies described here (cf. Astbury¹) show the basic molecular configuration has great simplicity. The purpose of this communication is to describe, in a preliminary way, some of the experimental evidence for the polynucleotide chain configuration being helical, and existing in this form when in the natural state. A fuller account of the work will be published shortly.

The structure of deoxypentose nucleic acid is the same in all species (although the nitrogen base ratios alter considerably) in nucleoprotein, extracted or in cells, and in purified nucleate. The same linear group of polynucleotide chains may pack together parallel in different ways to give crystalline²⁻³, semi-crystalline or paracrystalline material. In all cases the X-ray diffraction photograph consists of two regions, one determined largely by the regular spacing of nucleotides along the chain, and the other by the longer spacings of the chain configuration. The sequence of different nitrogen bases along the chain is not made visible.

Oriented paracrystalline deoxypentose nucleic acid ('structure B' in the following communication by Franklin and Gosling) gives a fibre diagram as shown in Fig. 1 (cf. ref. 4). Astbury suggested that the strong 3.4-Å. reflexion corresponded to the internucleotide repeat along the fibre axis. The ~34 Å. layer lines, however, are not due to a repeat of a polynucleotide composition, but to the chain configuration repeat, which causes strong diffraction as the nucleotide chains have higher density than the interstitial water. The absence of reflexions on or near the meridian immediately suggests a helical structure with axis parallel to fibre length.

Diffraction by Helices

It may be shown⁵ (also Stokes, unpublished) that the intensity distribution in the diffraction pattern of a series of points equally spaced along a helix is given by the squares of Bessel functions. A uniform continuous helix gives a series of layer lines of spacing corresponding to the helix pitch, the intensity distribution along the *n*th layer line being proportional to the square of J_n , the *n*th order Bessel function. A straight line may be drawn approximately through

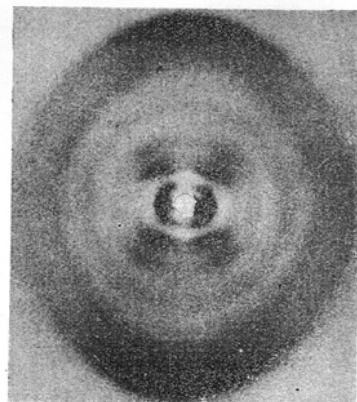


Fig. 1. Fibre diagram of deoxypentose nucleic acid from *B. coli*. Fibre axis vertical.

the innermost maxima of each Bessel function and the origin. The angle this line makes with the equator is roughly equal to the angle between an element of the helix and the helix axis. If a unit repeats *n* times along the helix there will be a meridional reflexion (J_0^2) on the *n*th layer line. The helical configuration produces side-bands on this fundamental frequency, the effect⁶ being to reproduce the intensity distribution about the origin around the new origin, on the *n*th layer line, corresponding to *C* in Fig. 2.

We will now briefly analyse in physical terms some of the effects of the shape and size of the repeat unit or nucleotide on the diffraction pattern. First, if the nucleotide consists of a unit having circular symmetry about an axis parallel to the helix axis, the whole diffraction pattern is modified by the form factor of the nucleotide. Second, if the nucleotide consists of a series of points on a radius at right-angles to the helix axis, the phases of radiation scattered by the helices of different diameter passing through each point are the same. Summation of the corresponding Bessel functions gives reinforcement for the inner-

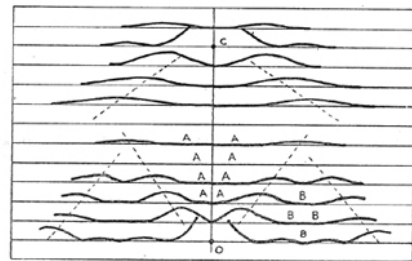


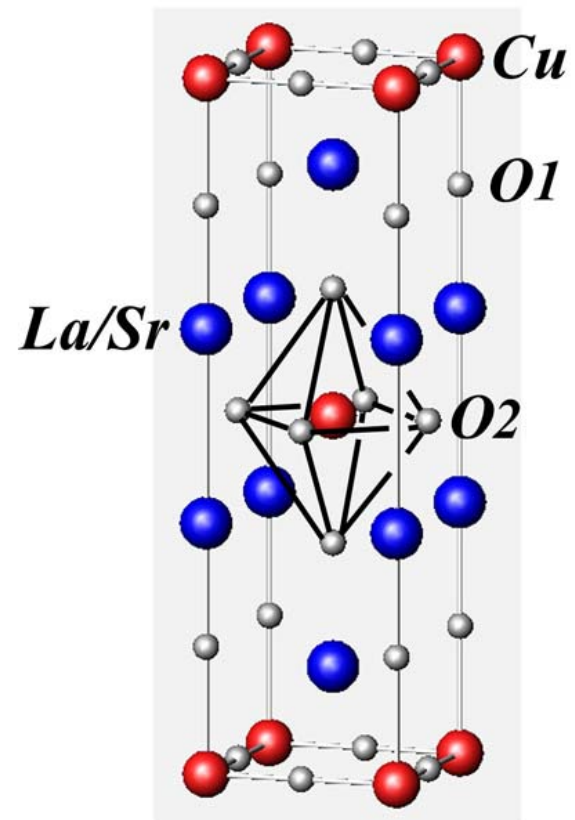
Fig. 2. Diffraction pattern of system of helices corresponding to structure of deoxypentose nucleic acid. The squares of Bessel functions are plotted about 0 on the equator and on the first, second, third and fifth layer lines for half of the nucleotide mass at 20 Å. diameter and remainder distributed along a radius, the mass at a given radius being proportional to the radius. About *C* on the tenth layer line similar functions are plotted for an outer diameter of 12 Å.

先端材料の構造決定

高温超伝導体



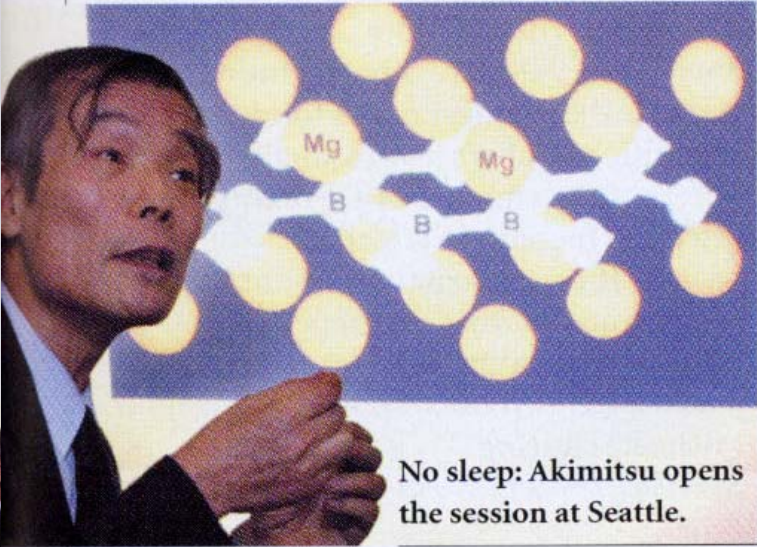
結晶構造(原子配列)



新超伝導体MgB₂の発見 2001

Whether the recent excitement translates into real applications remains to be seen.

AP



No sleep: Akimitsu opens the session at Seattle.

NATURE | VOL 410 | 22 MARCH 2001 | www.nature.com

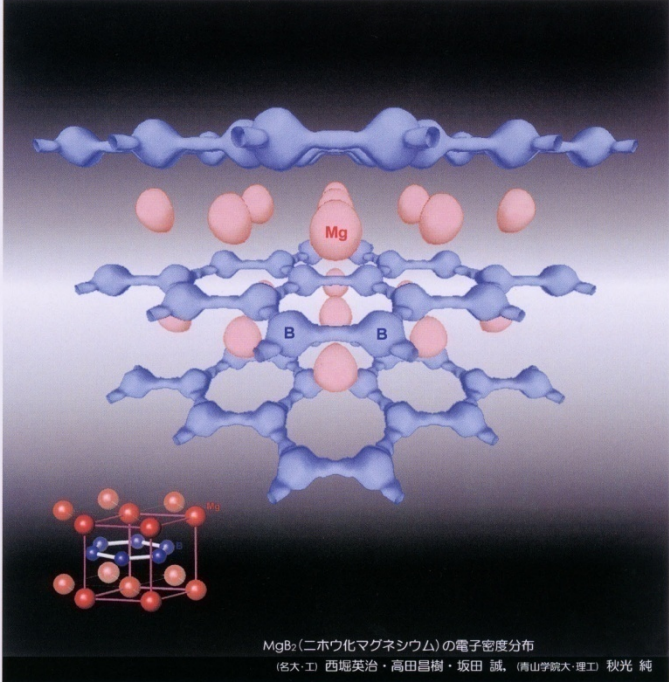
第36巻第6号(通巻424号) 平成13年6月15日発行(毎月1回15日発行) 昭和59年10月6日第3種郵便物認可 ISSN 0454-4544

固体物理 6

SOLID STATE PHYSICS Vol.36 2001 No.424

KOTBA 2 36 (6) 311-376 (2001)

- レーザー冷却された中性原子気体のボース・アインシュタイン凝縮—引力系を中心として—
- 電子回折法による精密構造解析—電子密度分布決定にむけて—
- フェムト秒コヒーレント量子制御—フェムト秒パルス光の位相をはかる,つかう—
- 固体水素: 光を制御する魅力的な場 ● 見る
- 共鳴核反応法による表面近傍ナノ領域での水素の研究
- 2次元有機伝導体 λ-(BETS)₂FeCl₄の磁場誘起超伝導



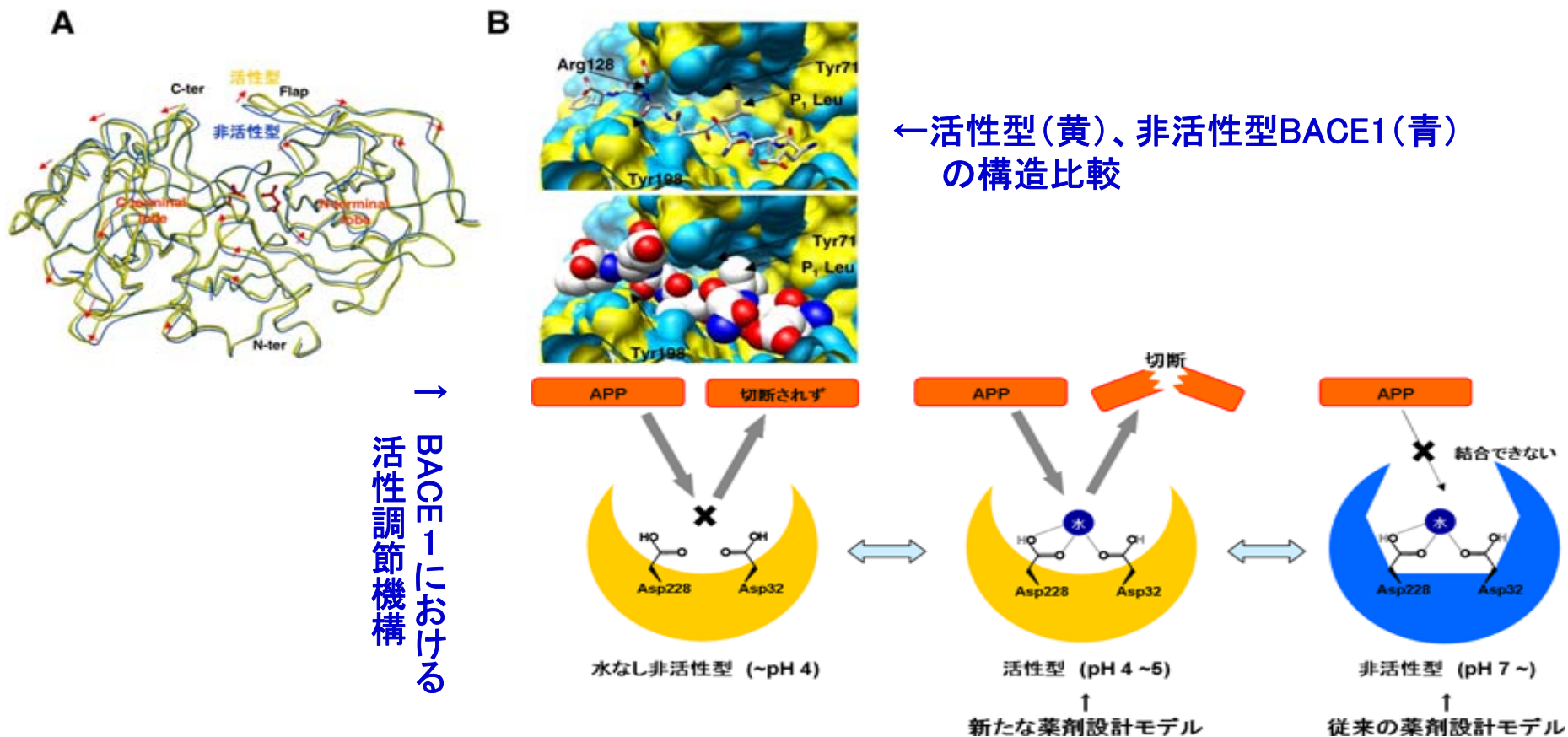
MgB₂(二ホウ化マグネシウム)の電子密度分布
(名大工) 西尾英治・高田昌樹・坂田 誠, (岡山学院大・理工) 秋光 純

■生命科学■

アルツハイマー病の原因となる酵素の活性調整機構を解明

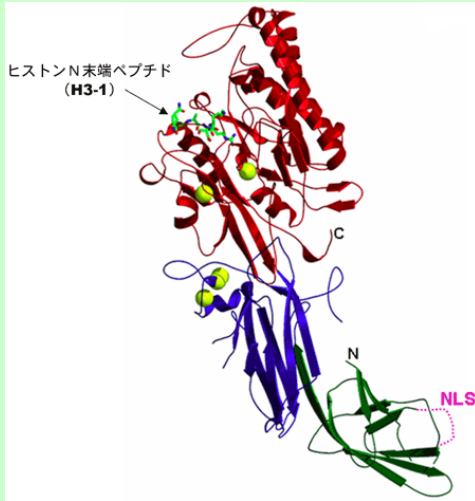
【理化学研究所】 米国学術雑誌「*Molecular and Cellular Biology*」 (2008.6.1号)掲載

- ▶本研究において、アルツハイマー病発症の原因となる酵素「ベータ(β) セクレターゼ(BACE1)」の活性型立体構造を決定し、活性調節のメカニズムを解明した。
- ▶本研究で決定した活性型構造を薬剤設計などに用いると、新たな薬剤の設計や既存のBACE1阻害剤の改良など、より高い薬理作用を持つアルツハイマー病治療薬の創製へつなげると考えられる。



関節リウマチ原因タンパク質の
リガンド認識機構の解明に成功
(横浜市立大学、JASRI)

H18.4.4、米科学アカデミー紀要(PNAS) 掲載

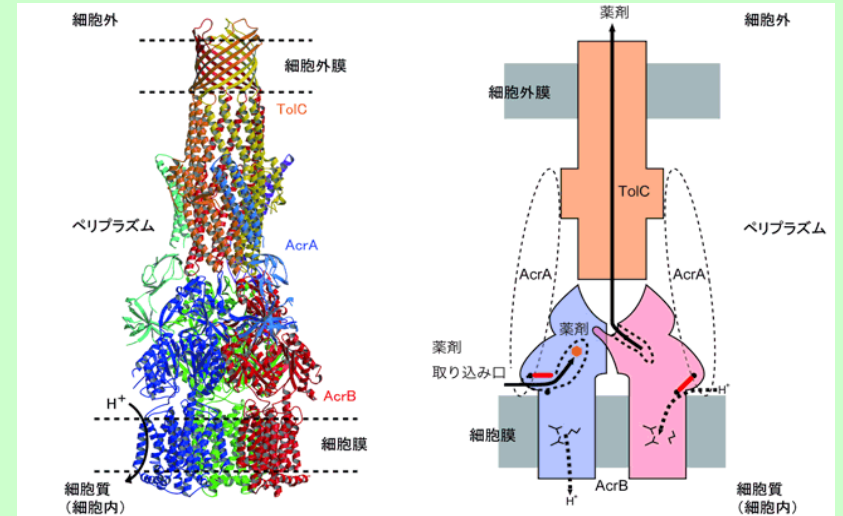


← PAD4-ヒストンN末端ペプチド(H3-1)複合体の立体構造

- 関節リウマチ原因タンパク質PAD4とそのリガンド(ヒストンのアミノ末端(N末端)尾部)との相互作用が原子レベルで詳細に明らかにされた。
- 新しいタンパク質の翻訳後修飾であるシトルリン化と真核生物の転写調節に関する構造科学的知見が初めて得られた。
- 難治性の自己免疫疾患である関節リウマチについて、発症メカニズムに基づいた根本的な治療薬開発に大きく貢献する研究成果が得られた。

細菌の薬剤耐性化をもたらす薬剤認識・排出
メカニズムを解明
(JST、大阪大学)

H18.8.16、Natureオンライン版 掲載



細胞膜、細胞外膜を貫く薬剤排出タンパク複合体概念図 薬剤排出タンパク複合体を介して排出される薬剤分子の流れ

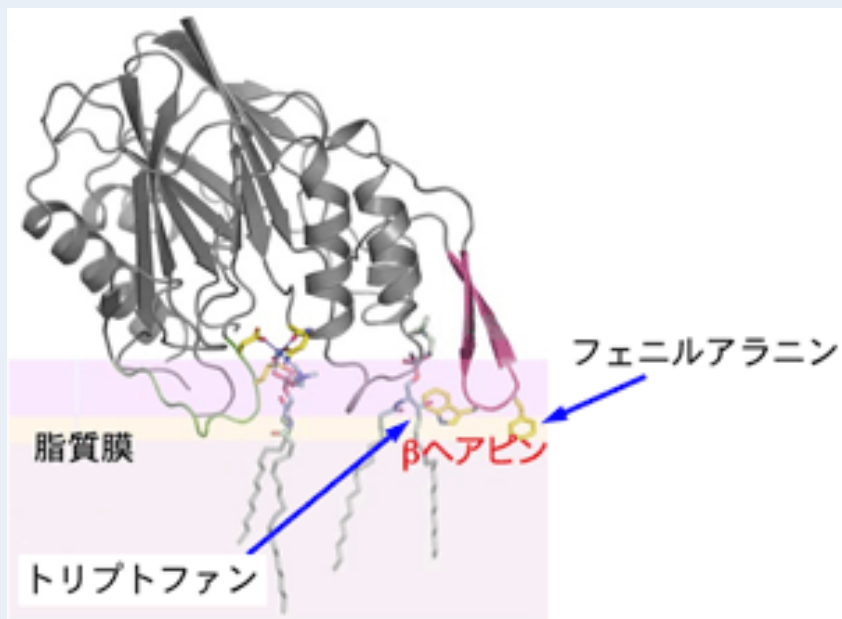
↑ 細胞に存在する薬剤排出分子複合体の立体構造概念図

- 細菌の薬剤耐性化をもたらす機構、すなわち、細胞膜に存在するタンパク質(多剤排出トランスポーター)が様々な薬剤を認識・排出するメカニズムを原子レベルで初めて解明された。
- 病原性細菌の多剤耐性化問題の克服へ向け、本成果により解明されたメカニズムが大きな役割を担うものと期待される。

酵素「スフィンゴミエリナーゼ」の謎の反応機構を解明

- 「The Journal of Biological Chemistry」(2009.6.9号)掲載
- 理研、徳島文理大

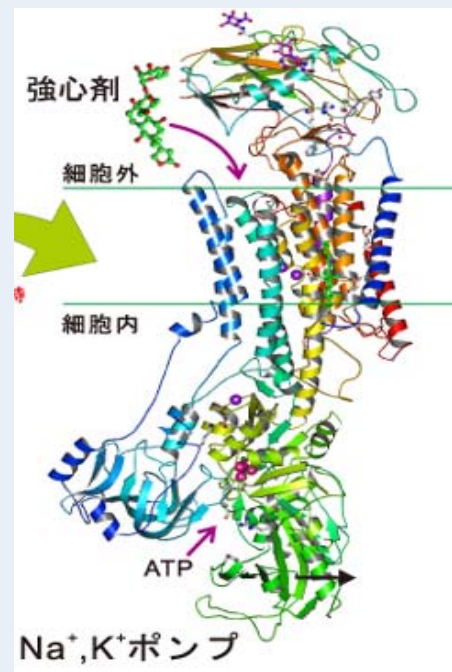
- ◆細胞膜を構成する複合脂質から、様々な細胞機能の調節に関与する脂質メディエータを生産する「スフィンゴミエリナーゼ (SMase)」の立体構造を解明し、酵素反応に関する新しいメカニズムを提唱
- ◆美肌効果の高い化粧品や、アトピー性皮膚炎の治療薬開発に期待。



ナトリウム・カリウムポンプの立体構造の解明

- 「Nature」(2009.5.21号)掲載
- 東京大学、JASRI

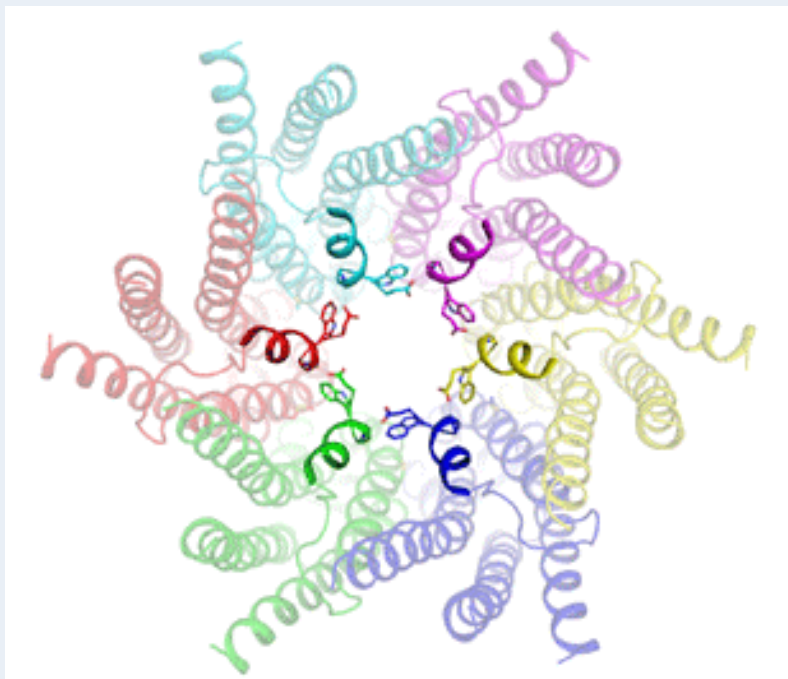
- ◆心不全の治療薬ジギタリスの標的分子でもあり、神経の興奮などに必須なナトリウム・カリウムポンプの立体構造を世界で初めて解明することに成功
- ◆新たな治療薬の標的としても注目されているこの物質の原子構造の決定によって薬剤の開発が大きく前進することが期待



ヒト由来ギャップ結合チャンネルの立体構造を 世界で初めて解明

- 「Nature」(2009.4.2号)掲載
- 兵庫県立大学、大阪大学

- ◆世界で初めてヒト由来ギャップ結合チャンネル立体構造を解明。これにより、それらの変異体がチャンネルの構造や機能に及ぼす影響が明らかになり、ギャップ結合チャンネルの遺伝的変異と病気との関係とその立体構造に基づいて解明
- ◆今後、病気治療の戦略の確立に役立てられることが期待



高等生物巨大タンパク質ボルトの構造決定に成功

- 「Science」(2009.1.16号)掲載
- 兵庫県立大学、大阪大学

- ◆籠のようにその中にモノを入れて運ぶ働きをされると考えられている、細胞内にある最大の超分子であるボルトの立体構造を解明
- ◆巨大な粒子を丸ごと構造決定できた事は、今後の構造生物学研究に大きな影響を与えると期待

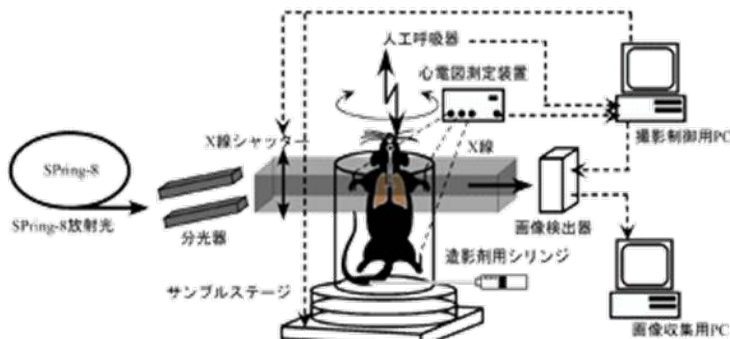


■ 医学利用 ■

生きたまま小動物の気道末梢部位と冠動脈を 世界で初めて3次元動態観察に成功

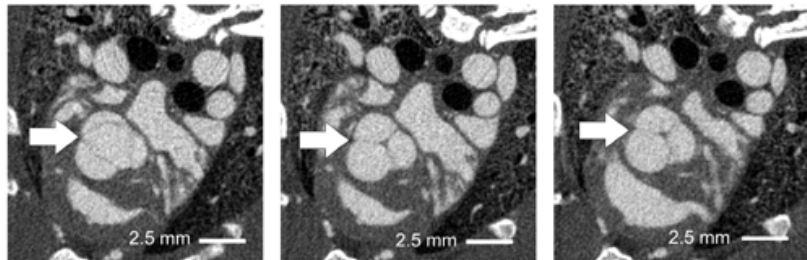
【理化学研究所/JASRI】

英国科学雑誌「*Physics in Medicine and Biology*」(8月21日号) 掲載

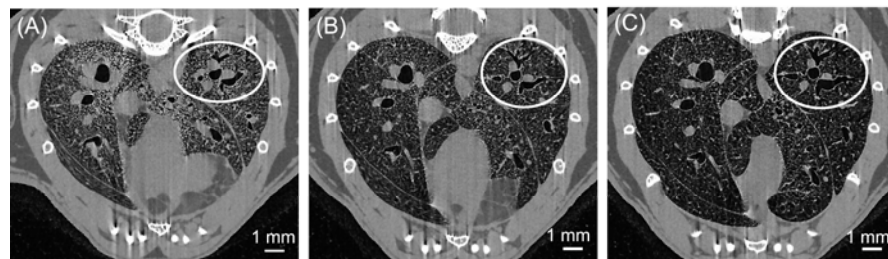


▶SPring-8の高輝度放射光を利用した高分解能in vivo-CTシステムを開発し、生きたマウスの直径約125マイクロメートルの気道末梢部位や冠動脈、大動脈弁の3次元動態を観察することに成功した。

▶開発したシステムを用いた薬剤反応実験、さらにはその結果を用いた生体・治療シミュレーションは、生理学や薬学、加えて治療方針の検討など幅広い応用が期待できる。



-1000 HU 2500 HU



-1000 HU 1000 HU

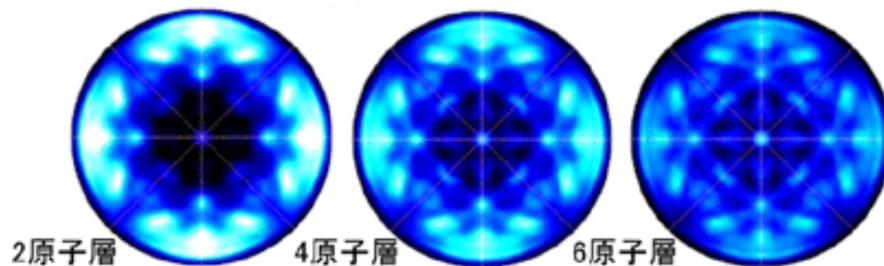
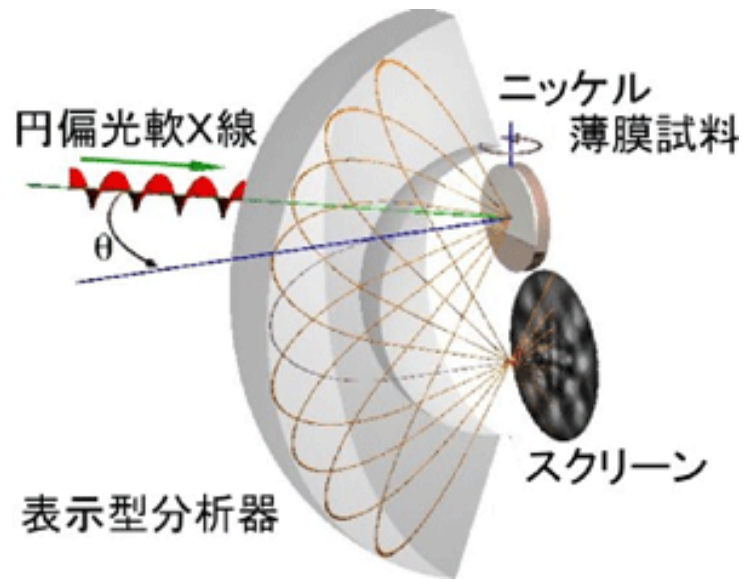
マウス気道末梢部位の変形の様子

(A)、(B)、(C)は、それぞれ気道内圧が0、5、15cmH₂O時。丸く囲った部分は、同じ気管支を表す。圧力が高くなるにつれて、胸郭内部が大きくなると同時に、気管支の直径も大きくなっている。

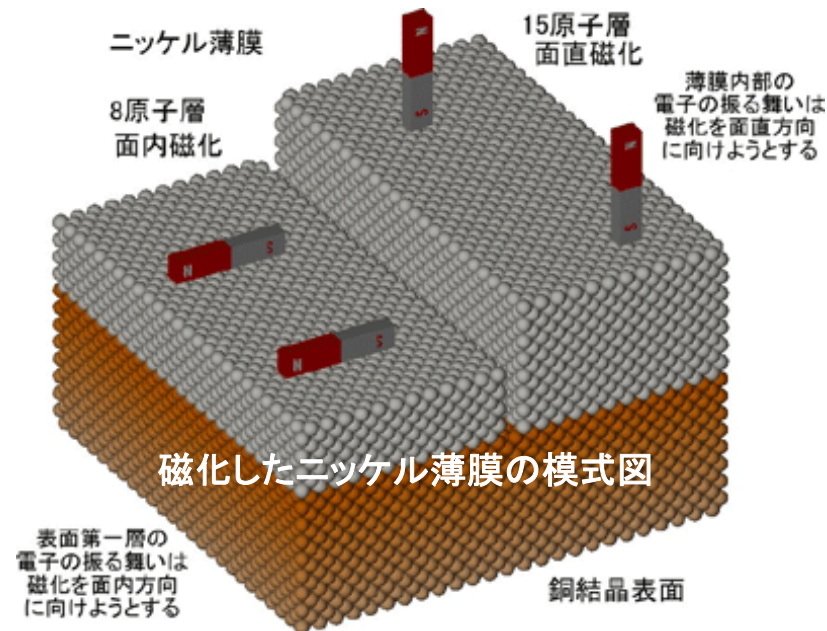
原子層ごとの磁気構造の可視化に成功

【奈良先端科学技術大学院大学/JASRI】
米国学術雑誌「Physical Review Letters」(2008.5.23号)掲載

➢本研究において、極めて薄い磁性体膜がどのように磁気を帯びているか、原子層ごとに可視化する技術を世界で初めて開発した。
➢高密度磁気デバイスの開発をはじめ、超伝導体薄膜作成など、新たな磁気記録媒体実現に向けての幅広い展開が期待できる。



ニッケル薄膜からの電子のパターン

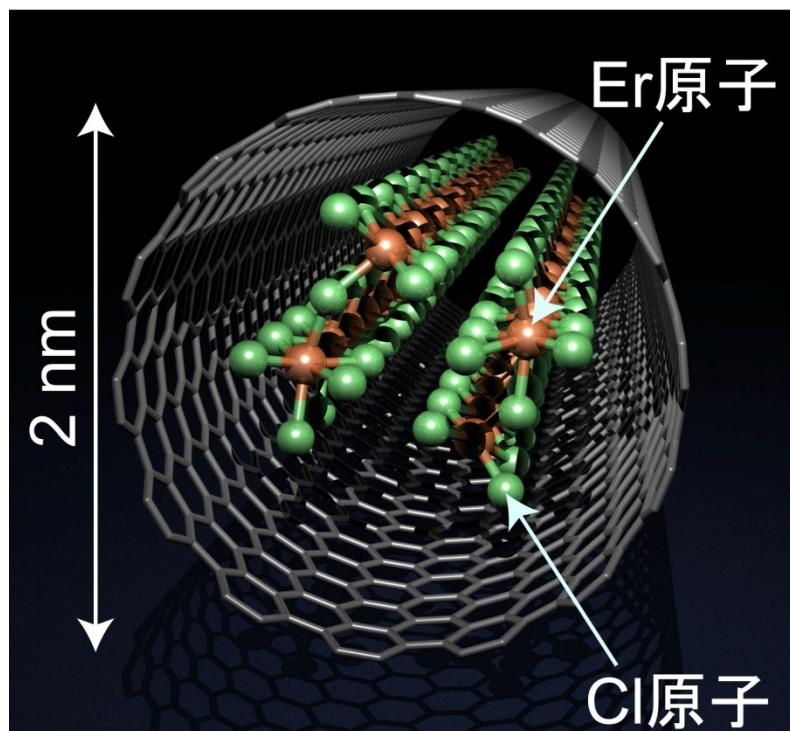


磁化したニッケル薄膜の模式図

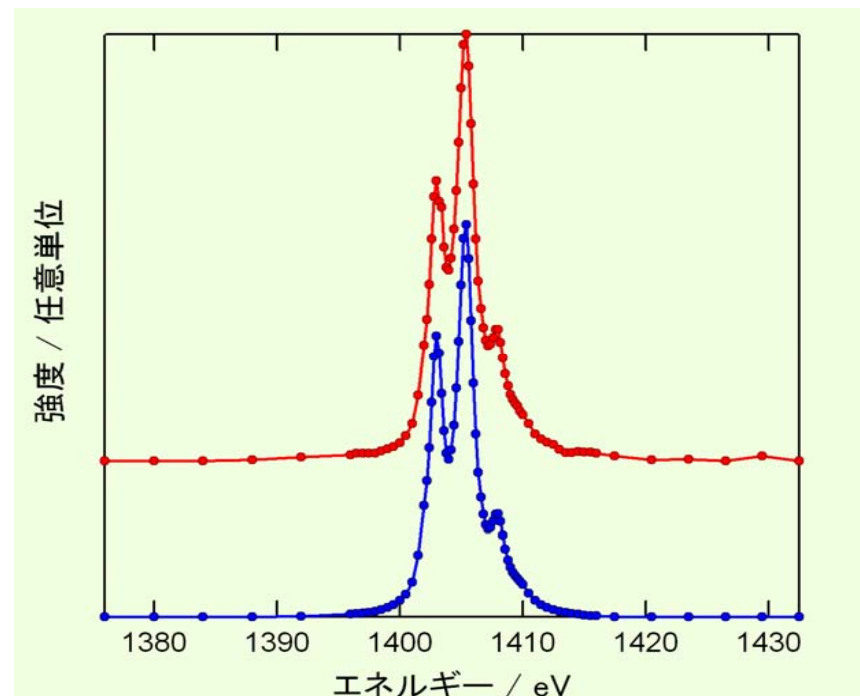
ナノチューブの中でナノ物質の合成に成功

【名古屋大学/JASRI/産総研】「Nano Research」オンライン版(2008.7月末)掲載

- SPring-8の1400電子ボルトの高輝度軟X線によって極高感度分光測定を行い、ナノワイヤ中のエルビウムイオンの化学状態が塩化エルビウム中にある状態と等価な3価イオンであることを明らかにした。この分析結果によってデザインした通りの物質が合成されていることが証明された。
- ナノワイヤの新機能材料開発の多様性が拡がり、ナノテクノロジー分野のナノワイヤ高機能デバイスの開発研究の促進・加速につながる成果である。



↑ 合成した ErCl_3 ナノワイヤの構造図



↑ BL25SUで測定した軟X線吸収スペクトル
赤:Er酸化物、青:ナノワイヤ

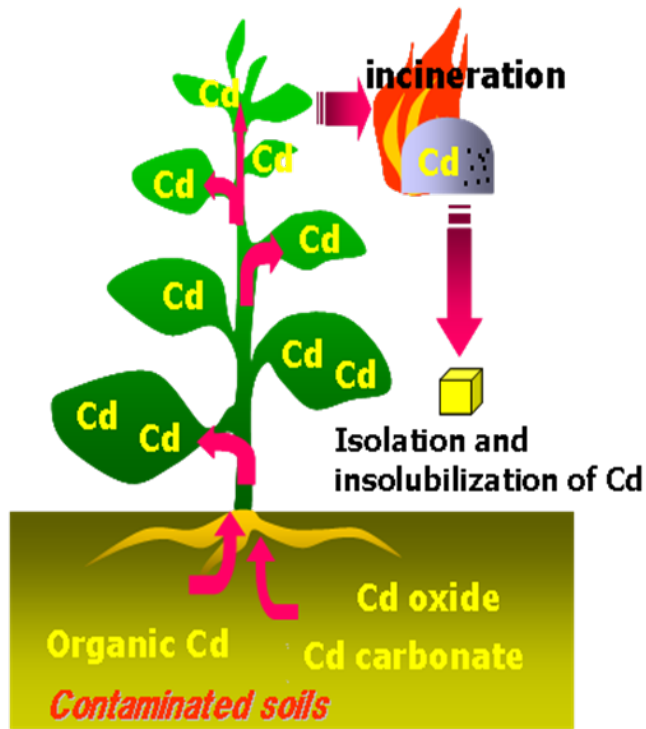
■ 環境科学 ■

環境浄化植物の極微量重元素マッピングに成功

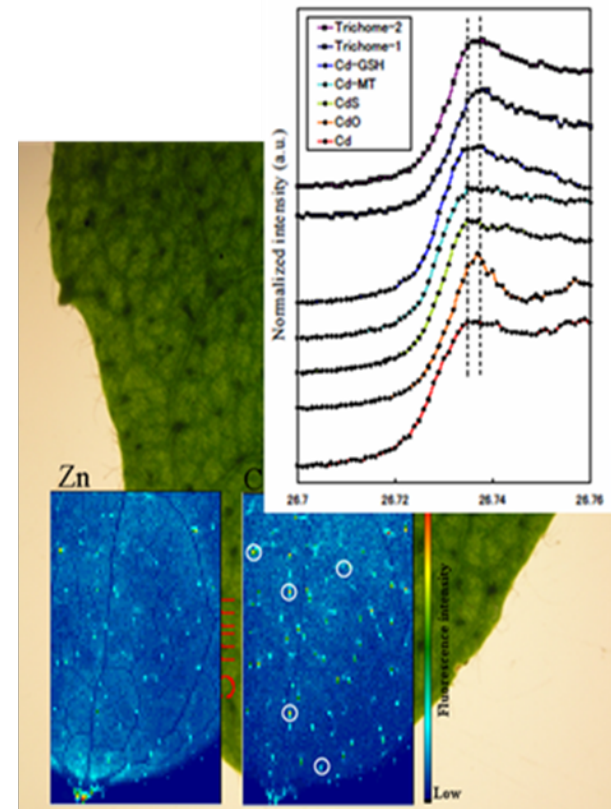
【東京理科大学/(株)フジタ/JASRI】 「Chemistry Letters」(2006) 掲載

- マイクロビーム極微量元素マッピング技術を活用し、重金属を内部に蓄積した植物中の金属蓄積特性を解明することに成功した。
- 重金属を濃縮して内部に蓄積する等の環境浄化機能を持つ植物を利用した環境修復技術(ファイトレメディエーション技術)は地球環境修復の切り札として期待される。

ファイトレメディエーション技術



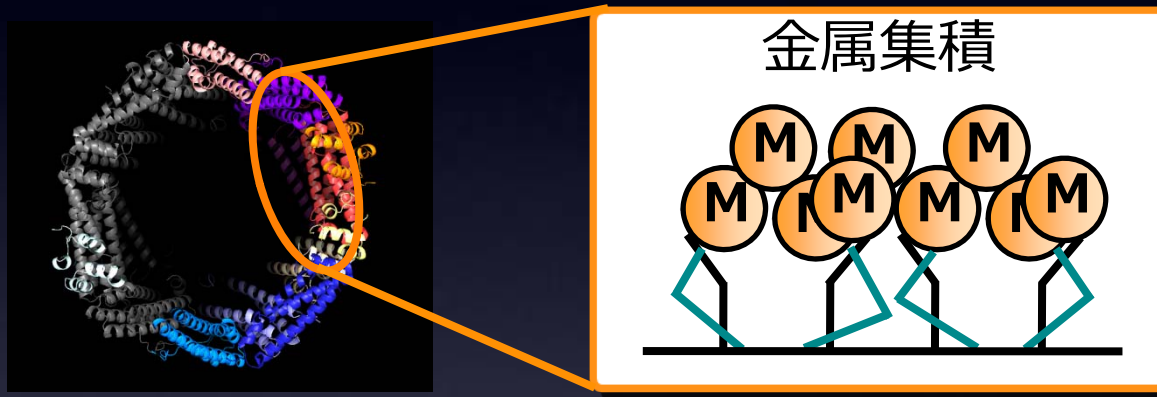
↑ファイトレメディエーション技術



↑ハクサンハタザオにおけるカドミウムと亜鉛のXRF2次元イメージング結果

かご型タンパク質フェリチンに 金属が集積する過程を 単結晶X線構造解析にて解明

京都大学 上野隆史 先生



産業技術応用

タンパク質を用いた半導体や
磁性材料等の開発

環境低負荷型合成
バイオテクノロジー応用

学術的意味

骨や真珠の形成反応への
知見

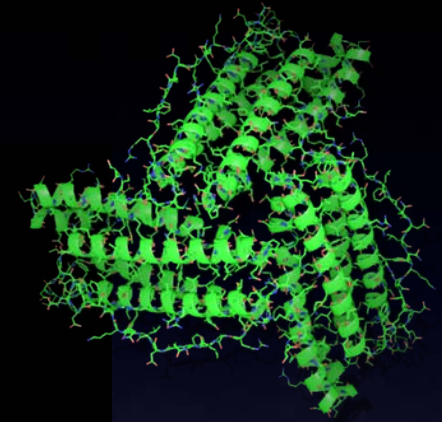
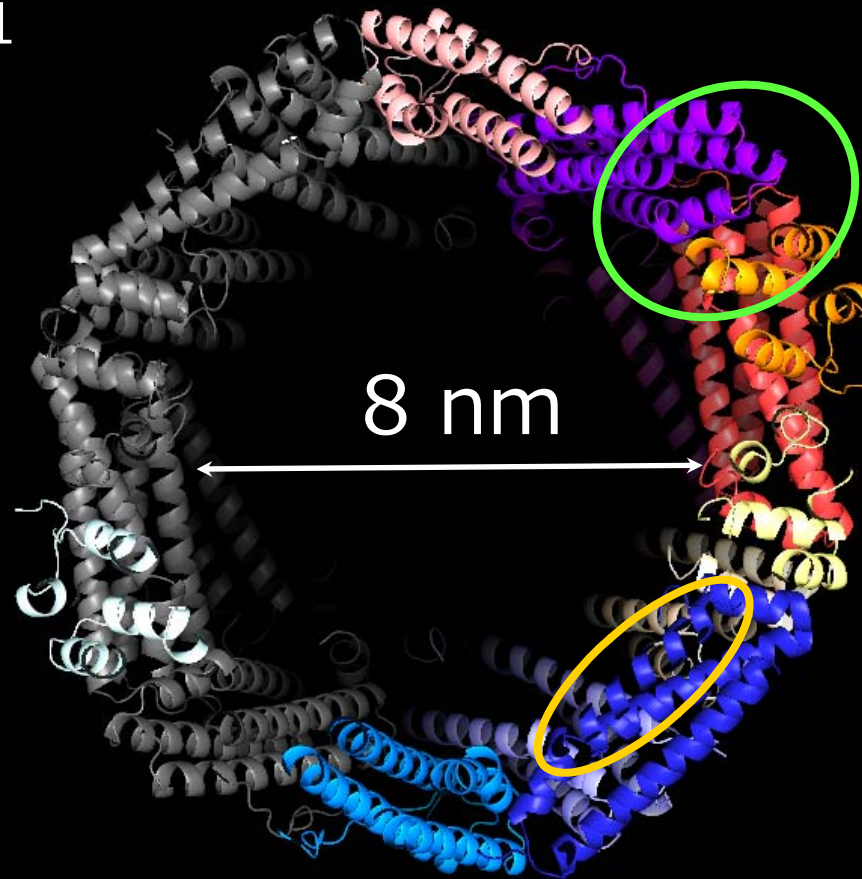
地球温暖化による環境破壊
骨そしょう症

フェリチン: 鉄貯蔵タンパク質

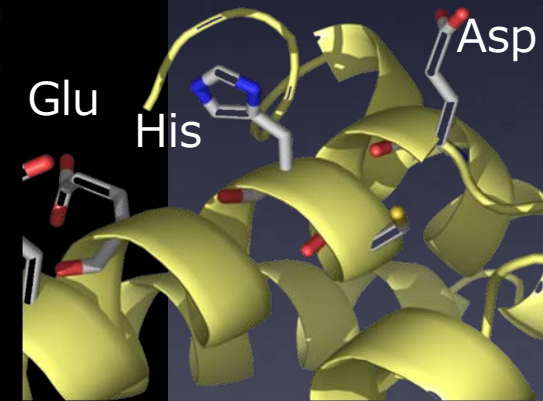
24量体 (分子量: 50万)

熱的安定性: $< 80^{\circ}\text{C}$

pH 耐性: pH 2-11

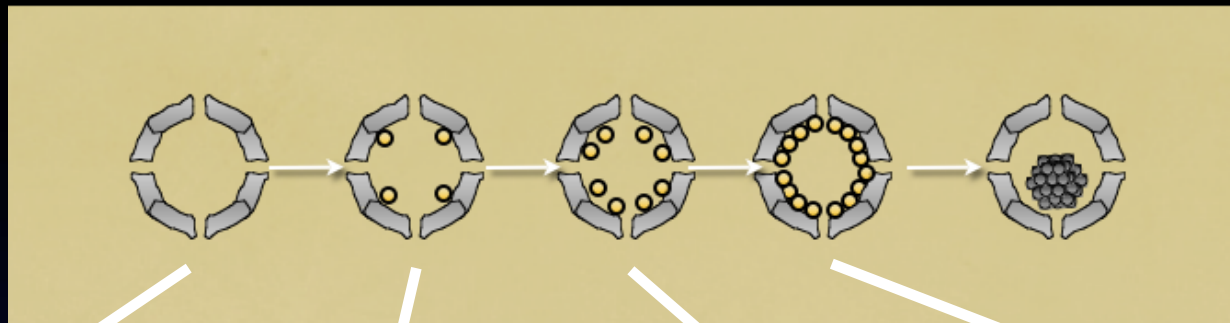


金属取り込み口



金属結合表面

金属イオン集積化反応

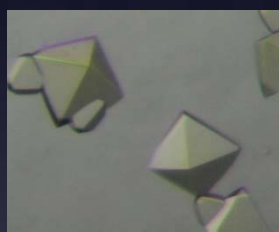


apo-Fr

50eq. Pd²⁺•apo-Fr

100eq. Pd²⁺•apo-Fr

200eq. Pd²⁺•apo-Fr



タンパク質濃度: 10-20 mg/ml

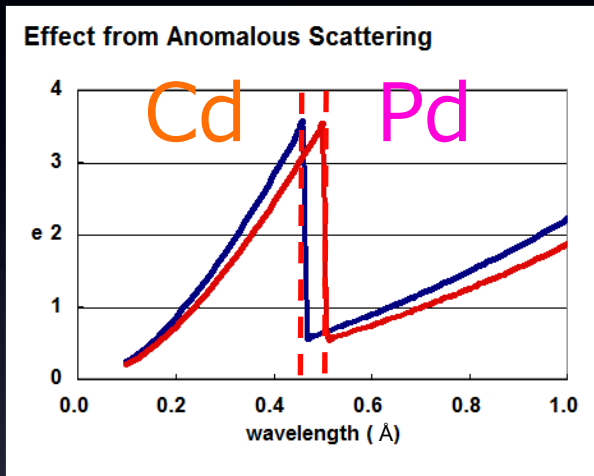
沈殿剤: 10-25 mM CdSO₄, 0.5-1.0 M (NH₄)₂SO₄

温度: 20 °C

ハンギングドロップ / 蒸気拡散法

大型放射光施設Spring-8 BL41XU

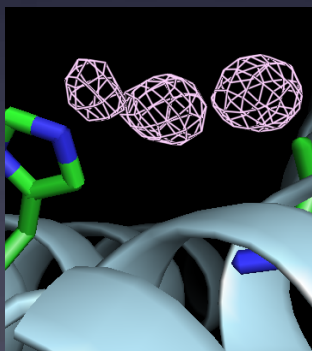
X線の波長を変えて元素を見分ける



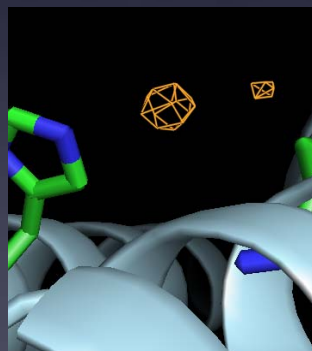
短波長（高エネルギー）の X線を使えるのはJASRI構造生物学ビームラインBL41XUのみ

X線波長
0.5086 Å (Pd Peak)
0.4639 Å (Cd Peak)

Pd Ion

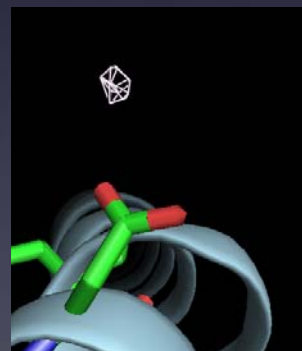


Pd Peak

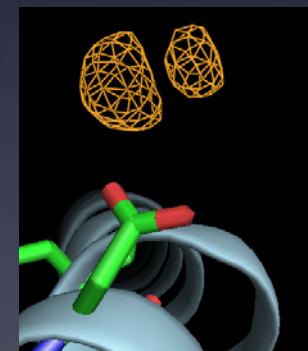


Cd Peak

Cd Ion

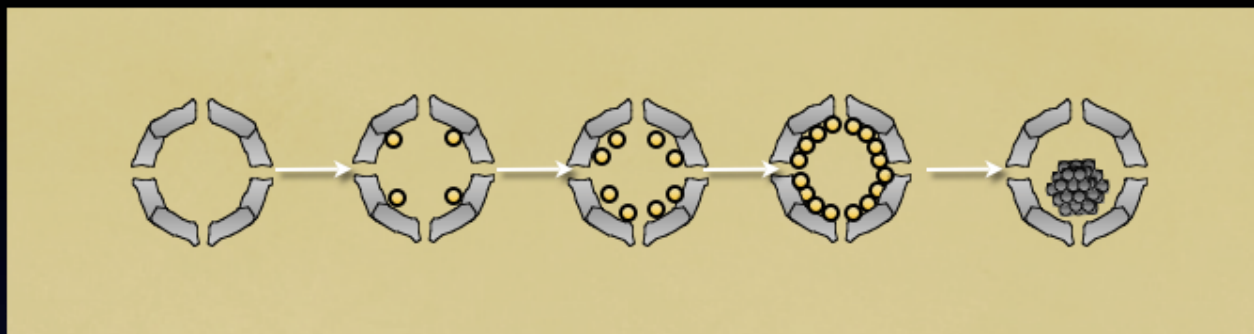


Pd Peak



Cd Peak

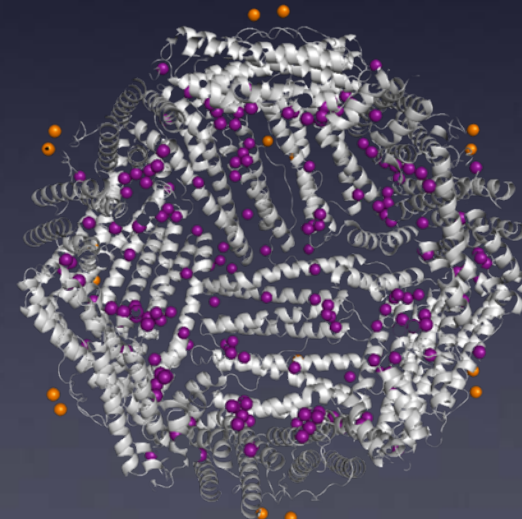
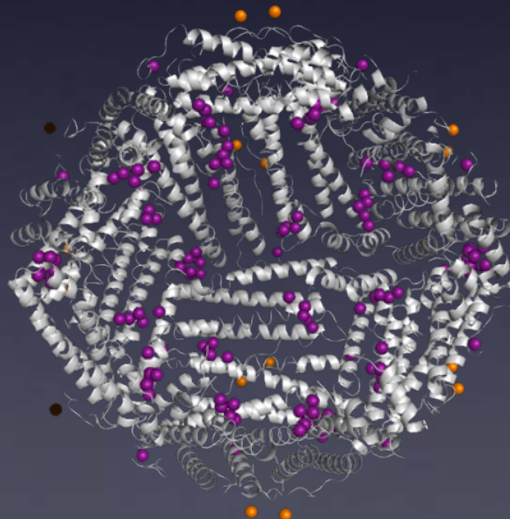
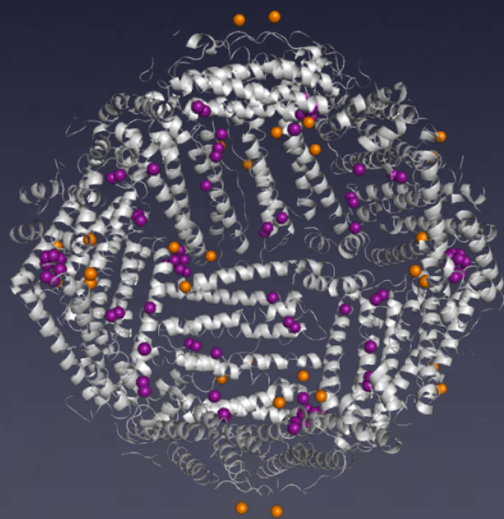
全体構造



50 Pd²⁺ + apo-Fr

100 Pd²⁺ + apo-Fr

200 Pd²⁺ + apo-Fr

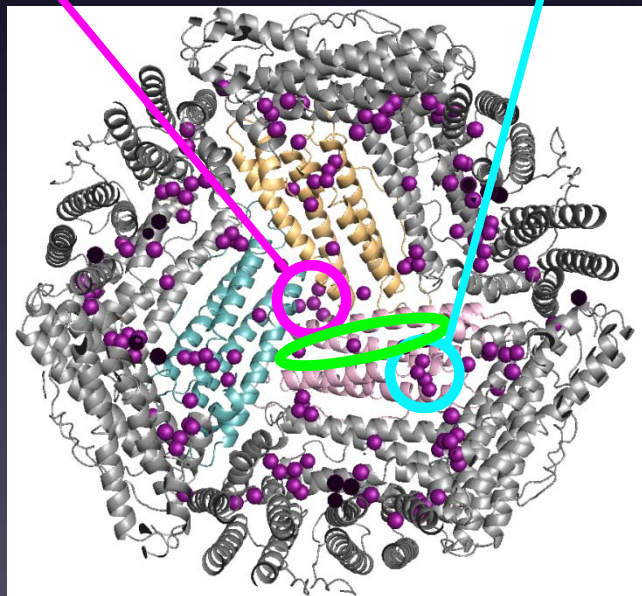
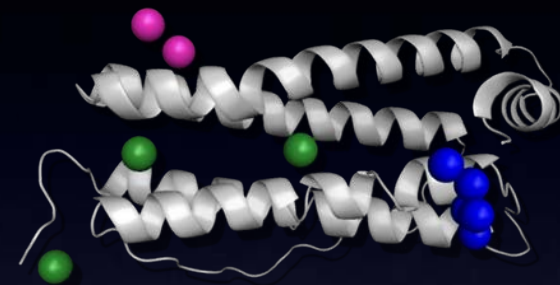
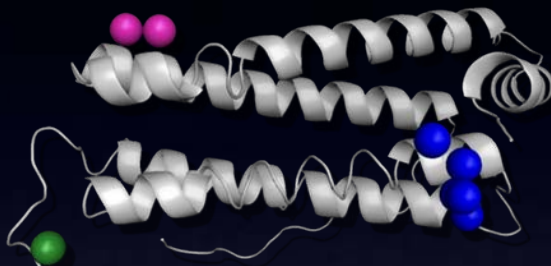
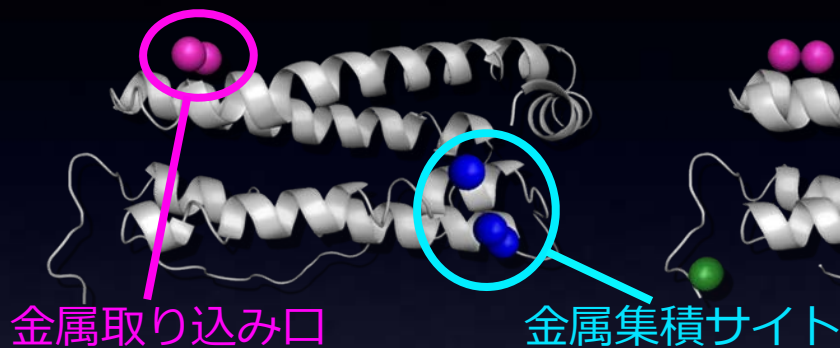


単量体構造

50Pd²⁺ + apo-Fr

100Pd²⁺ + apo-Fr

200Pd²⁺ + apo-Fr



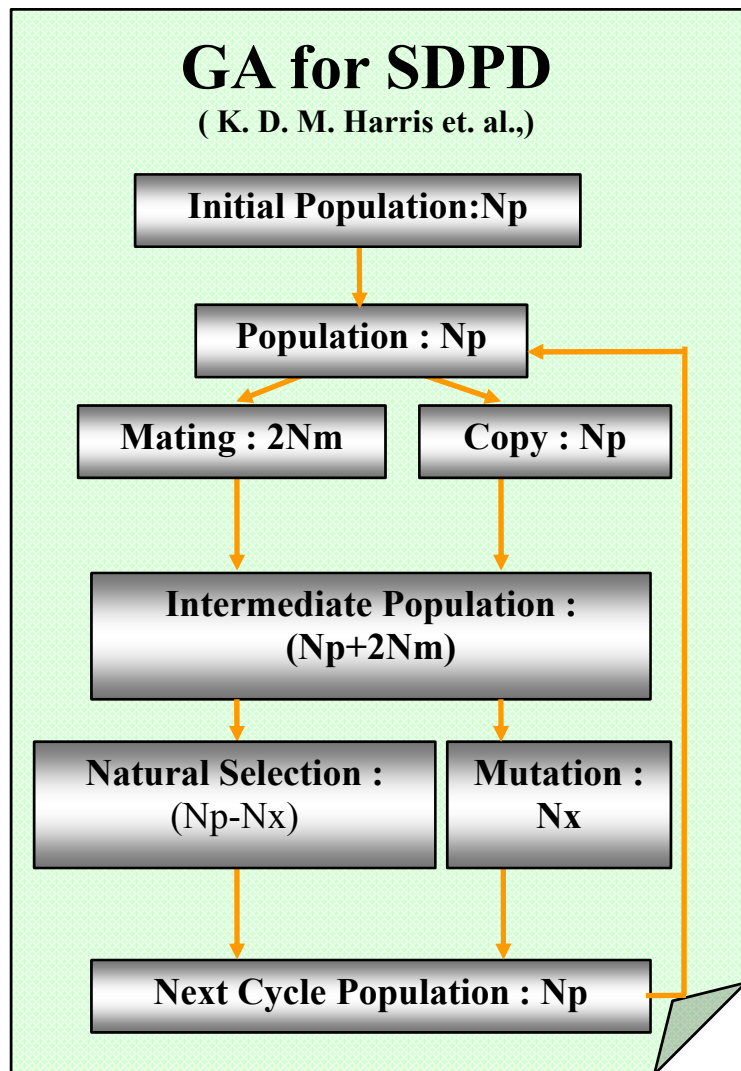
金属取り込み口

金属集積サイト

その他の結合サイト

遺伝的アルゴリズム(GA)を用いた医薬品の構造決定

医薬粉末評価計測機器開発グループ
西堀英治、坂田誠



+

Blend cross over(BLX- α)
Minimum generation gap(MGG)
Partial minimization etc.

M. Sakata and E. Nishibori, JP2005-350770,
M. Sakata and E. Nishibori, PCT/JP2006/324614

実績

単成分分子からなる分子性金属

- Ni(dt)₂, Pd(dt)₂
- Co(dt)₂
- Zn(tmdt)₂, Au(tmdt)₂ 他多数

D-A共役接合錯体

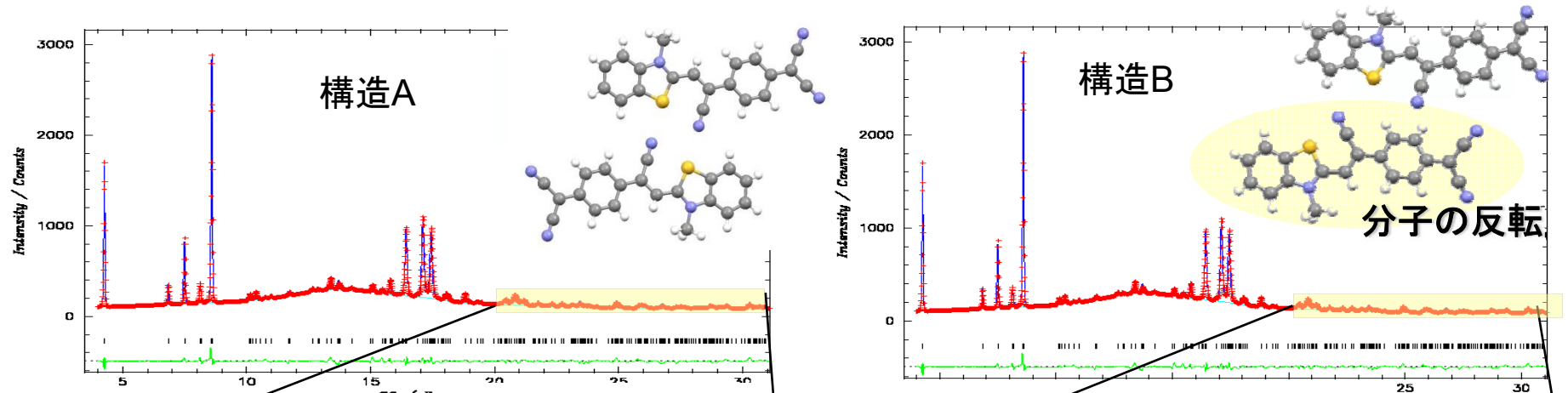
- 1-4-Fc₂Bz₂Aq 他

医薬品

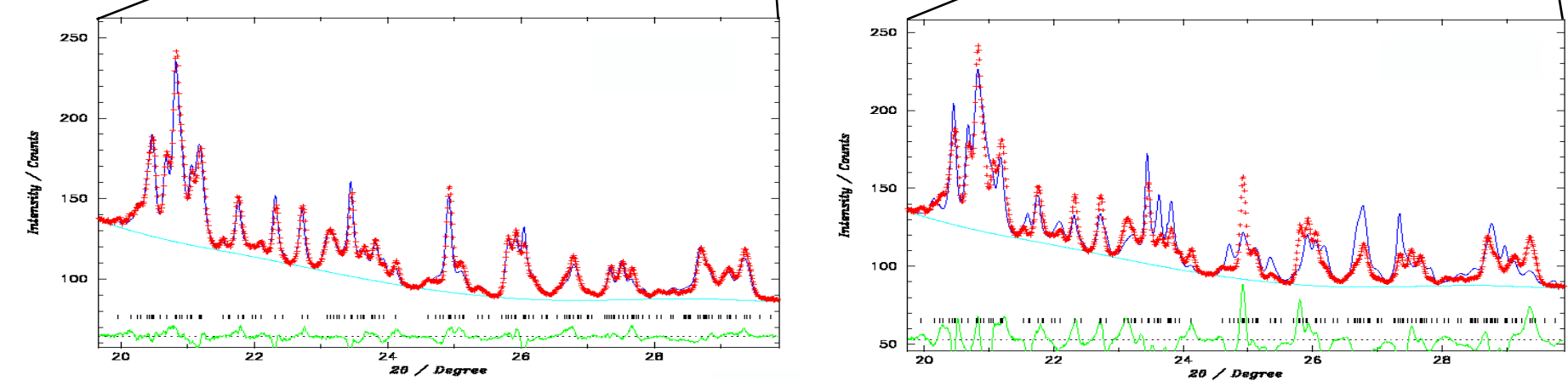
- コハク酸プレドニゾロン 他

医薬品の粉末未知構造決定の問題点の例

多数の局所解



構造が異なっても、一見するとほぼ同じパターン



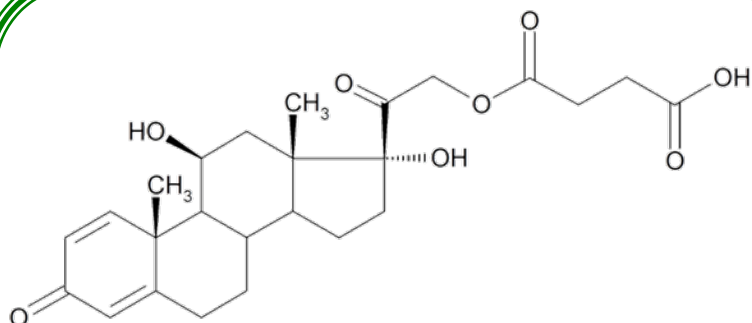
解の判別 →

微弱な反射強度の検出

回折強度の弱い高角の反射の利用

SPring-8の利用が必須

遺伝的アルゴリズムを用いた医薬品の構造決定



コハク酸プレドニゾロン

(11 β ,17-dihydroypregna-1,4-diene-3,20-dione-21-succinate)

ステロイド薬

分子式：C₂₅H₃₂O₈

分子量：460.52

空間群

$I2_1$

格子体積

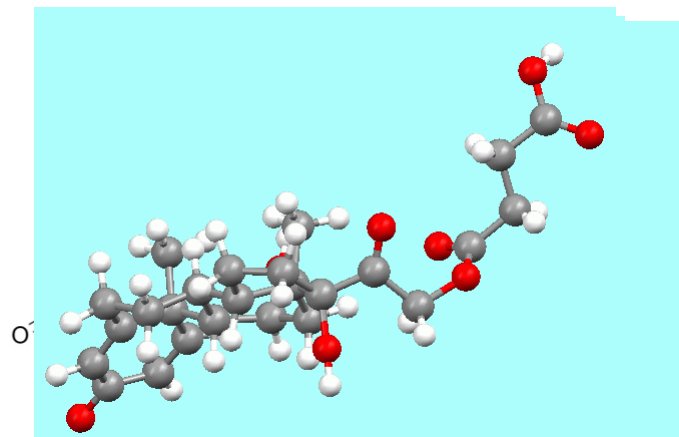
4622.4(2) Å³

非対称単位の分子数 = 2

原子数 [65 × 2] = 130

1分子あたりの二面角自由度数 = 7

総自由度 [(6+7) × 2 - 1] = 25



20自由度以上の構造決定の世界的な現状

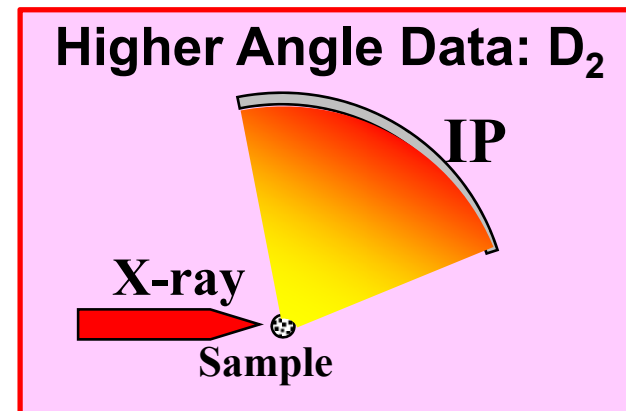
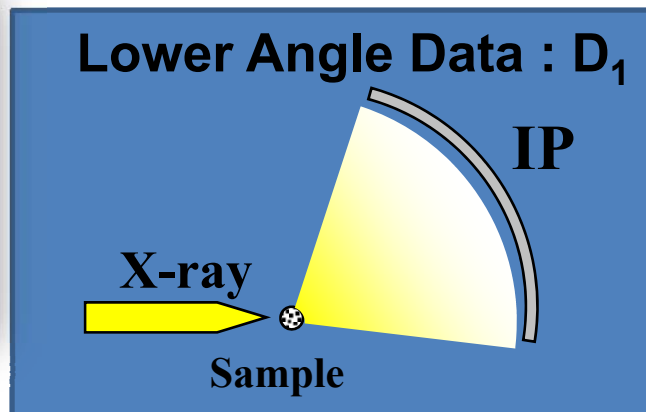
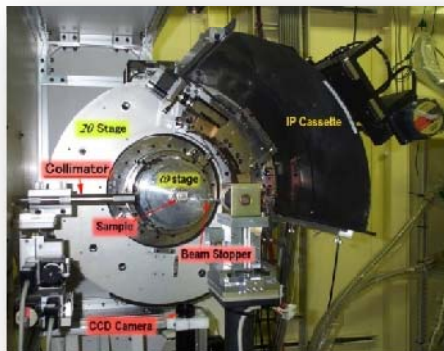
It is at higher levels of complexity (DOF > 20) where the greatest challenges remain, with structures such as **35** (DOF =

Overlaid Measurement Method

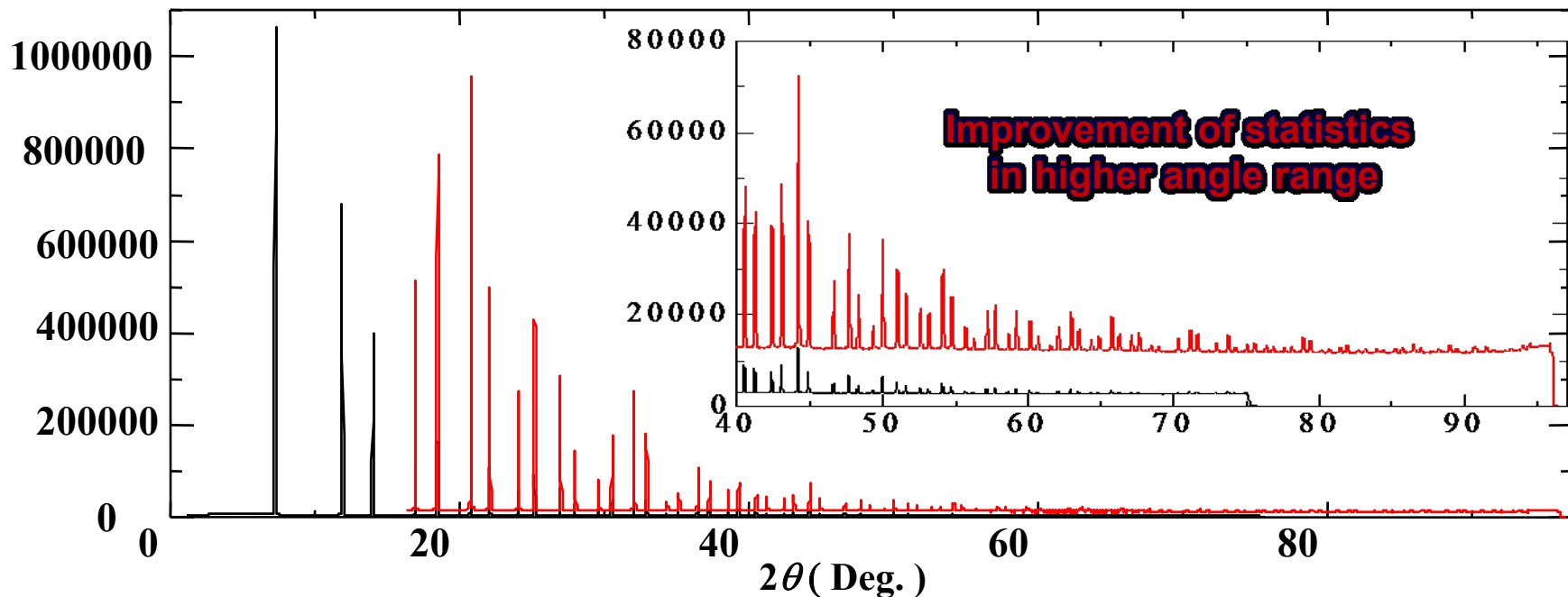
to gain a better statistics for higher angle data



E. Nishibori



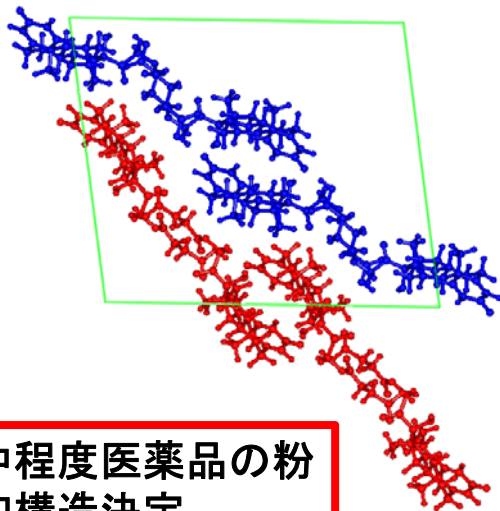
With longer exposure



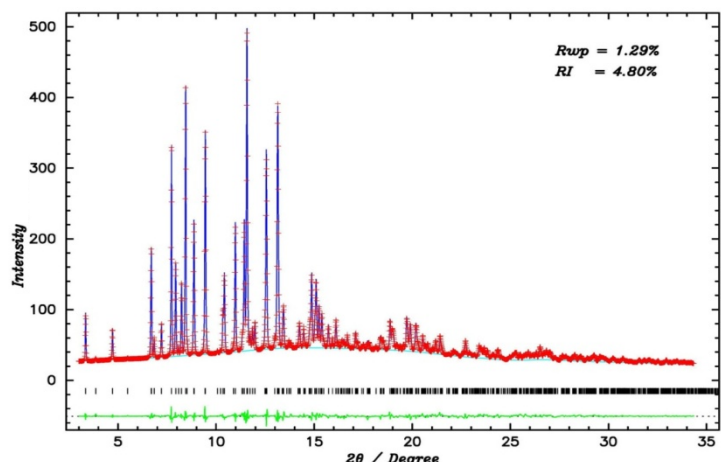
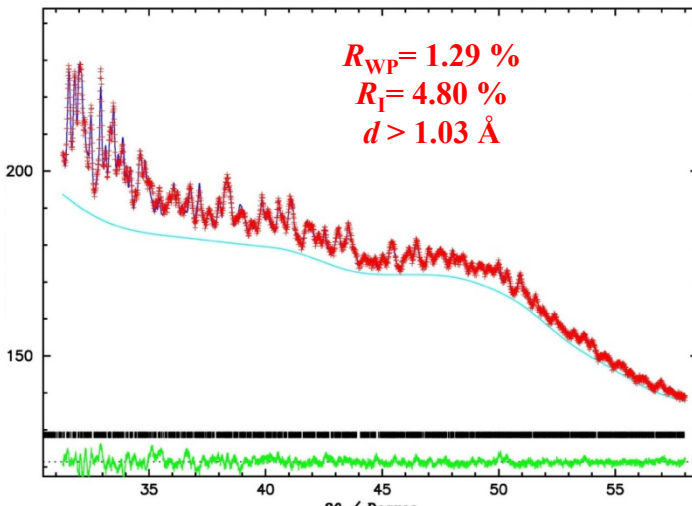
オリジナルプログラムGAIAによる構造決定の成功

Eiji Nishibori, et al., *J. Appl. Cryst.* 41 (2008)

**SPring-8を使って初めて観測可能な
高角度領域のデータを最大限活用！**



26自由度の中程度医薬品の粉末未知構造決定



医薬品原料
粉末で構造解析
 名大など放射光施設を利用

名古屋大学と高輝度光科学研究センターは、医薬品原料の結晶構造を粉末のまま解析する実験に成功した。大型放射光施設「SPring-8」を使い、膨大な組み合わせのデータから目的の構造を効率良く絞り込んだ。医薬品の研究に弾みがつくという。

化学物質の結晶構造は、いったん溶かして塊にして調べるのが一般的だった。ただ、医薬品は手物だけが生き残る選択淘汰した。

GAIAは条件に見合う最適化した。

子薬の原料となるコハク酸アレッドニロンの構造をエックス線回折手法で調べた。百二十個もの原子が取る位置を「遺伝アルゴリズム(GA)」という計算手法などで最適化した。

H20.3.12
 日経産業新聞
 (先端技術・11面)

一次の原理に倣う手法。データが無数にあっても、整合性のある組み合わせだけを選び出せる。原料

粉末未知構造決定法の開発研究者らに与えたインパクト

•K.D.M. Harris.
Cardiff Univ.
Method : GA

•Peter W. Stephens
NLSL
Method : (Simulated
Annealing) SA
Program : PSSP

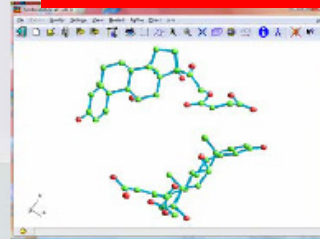
•W.I.F David, K. Shankland
ISIS
Method : SA
Program : DASH

•C. Giacovazzoら
Istituto di Cristallografia
Method : Direct Method
Program : Sir, EXPO

GiacovazzoらIUCr2008他

An example of D.M. failure:

Prednisolone succinate (Nishibori et al., 2008)



Chemical Formula: C₂₅ H₃₂ O₈

Asymmetric unit: C₅₀ H₆₄ O₁₆ (66 non-H)

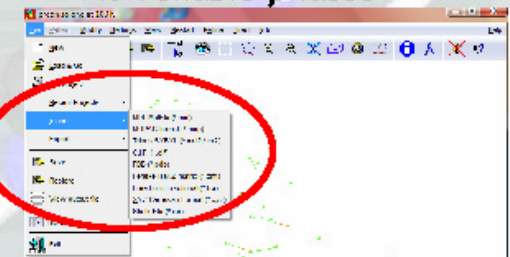
Resolution: 1.675 Å

Number of largest-E reflections: 235

*Few triplets invariants
No reliable phases*

Direct Methods fail

If prior geometrical information is available the trial structure can be imported by EXPO2008 and used in the SA procedure



SA+Direct Methodの新手法の開発に関連した発表で、これまでの手法では簡単に解くことのできない困難な場合の成功例として取り上げられた。
手法開発分野で世界的に注目されている。

放射光の利用分野

- 生命科学への利用: タンパク質巨大分子の3次元構造解析、非結晶生体材料の小角散乱、薬剤設計、新薬開発など
- 物質科学への利用: 先端材料の原子・電子の構造、極端条件下の材料物性、産業材料の評価、新物質創製と材料改質など
- 地球科学への利用: 地球深部物質の構造と状態、極限環境下の物性、隕石・宇宙塵の構造など
- 環境科学への利用: 生体試料中の環境汚染微量元素の分析、高性能電池材料の局所構造解析、環境浄化用触媒の分析など
- 医学への利用: 微小血管造影法による腫瘍血管の観察、トモグラフィ、屈折コントラスト映像法による呼吸器系疾患の観察など
- 産業への利用: 半導体用新酸化物材料の評価、ナノ材料の評価、微量元素分析、材料の断層観察、材料の歪み分布解析など
- 核物理への利用: レーザー電子光(逆コンプトン散乱)による中間子の生成・クォーク核物理など

水素も見える放射光

To see hydrogen in hydrogenated Mg

Hydrogen Storage Technology

Hydrogen Fuel Battery for Automobile



Metal Hydride

MgH₂, TiH₂, LiH, CaH

LaNi₅H₆, TiFeH₂,

So far

Neutron Diffraction experiment of MgD₂

D position



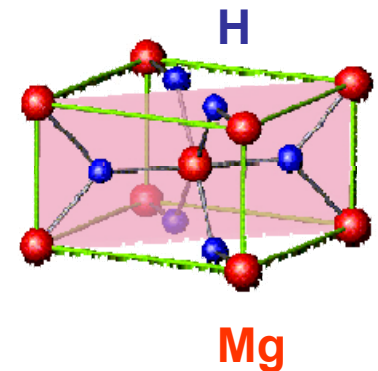
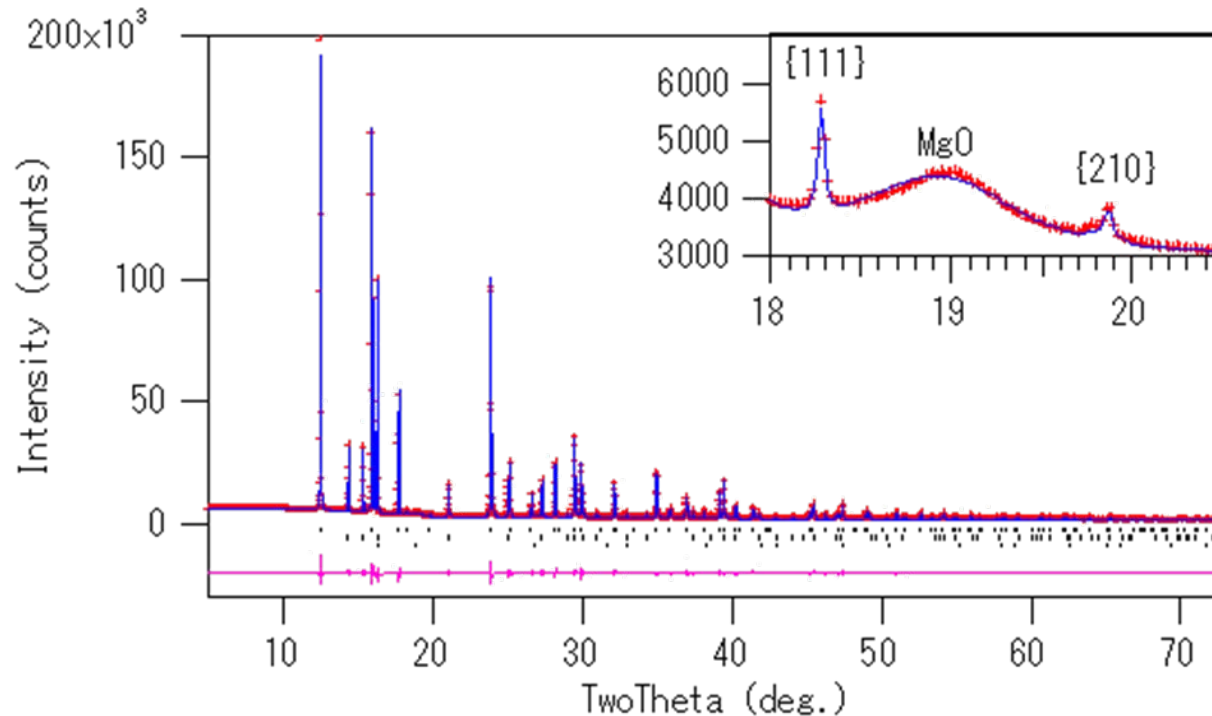
Can high brilliance X-ray of SPring-8 see hydrogen in Mg?

Mg powder (purity: 99%)
7MPa hydrogen pressure, 573K



MgH₂

The fitting result of Rietveld analysis of MgH₂



P4₂/mm No.136 **a=4.5180(6) Å, c=3.0211(4) Å**

Fractional coordinate of H atom **x=0.303(3)**

Isotropic thermal parameter **B_{Mg}=0.79(3) Å², B_H=2.0(7) Å²**

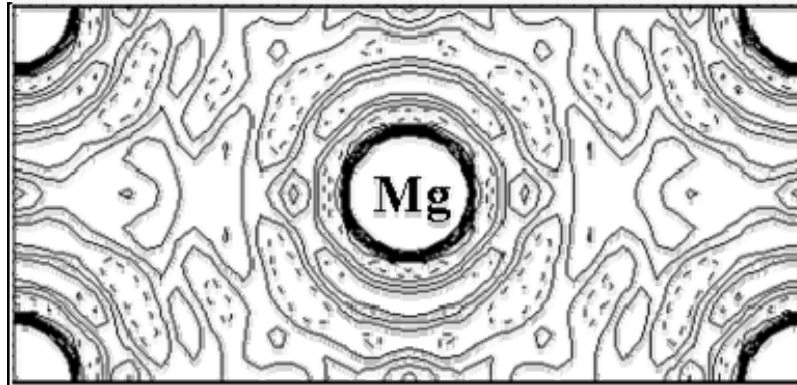
Inter-atomic distance

Mg-H : 1.94(2) Å apical

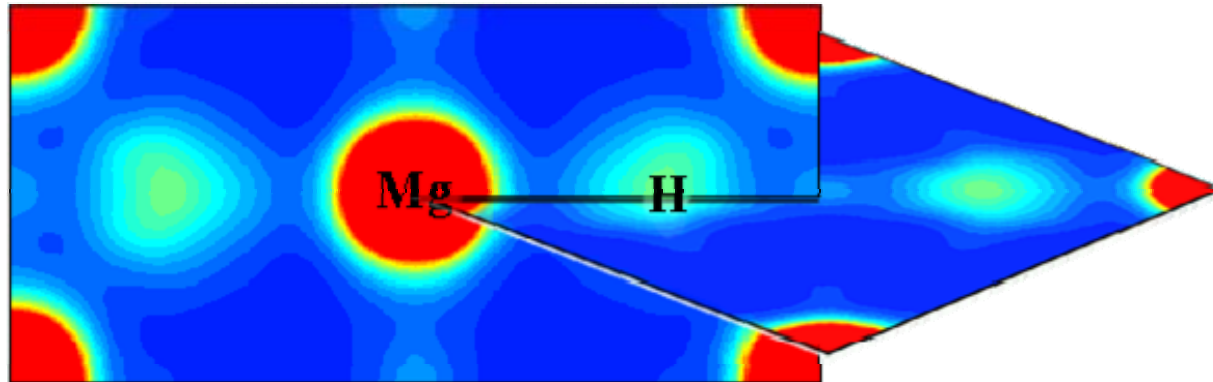
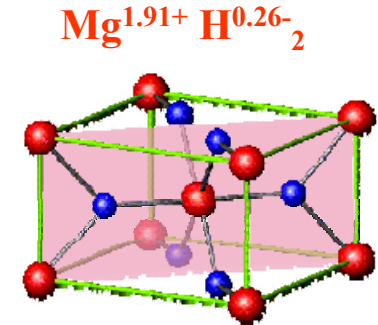
Mg-H : 1.97(2) Å equatorial

H-H : 2.52(4) Å

Charge Density of MgH₂



Fourier Map



MEM Density

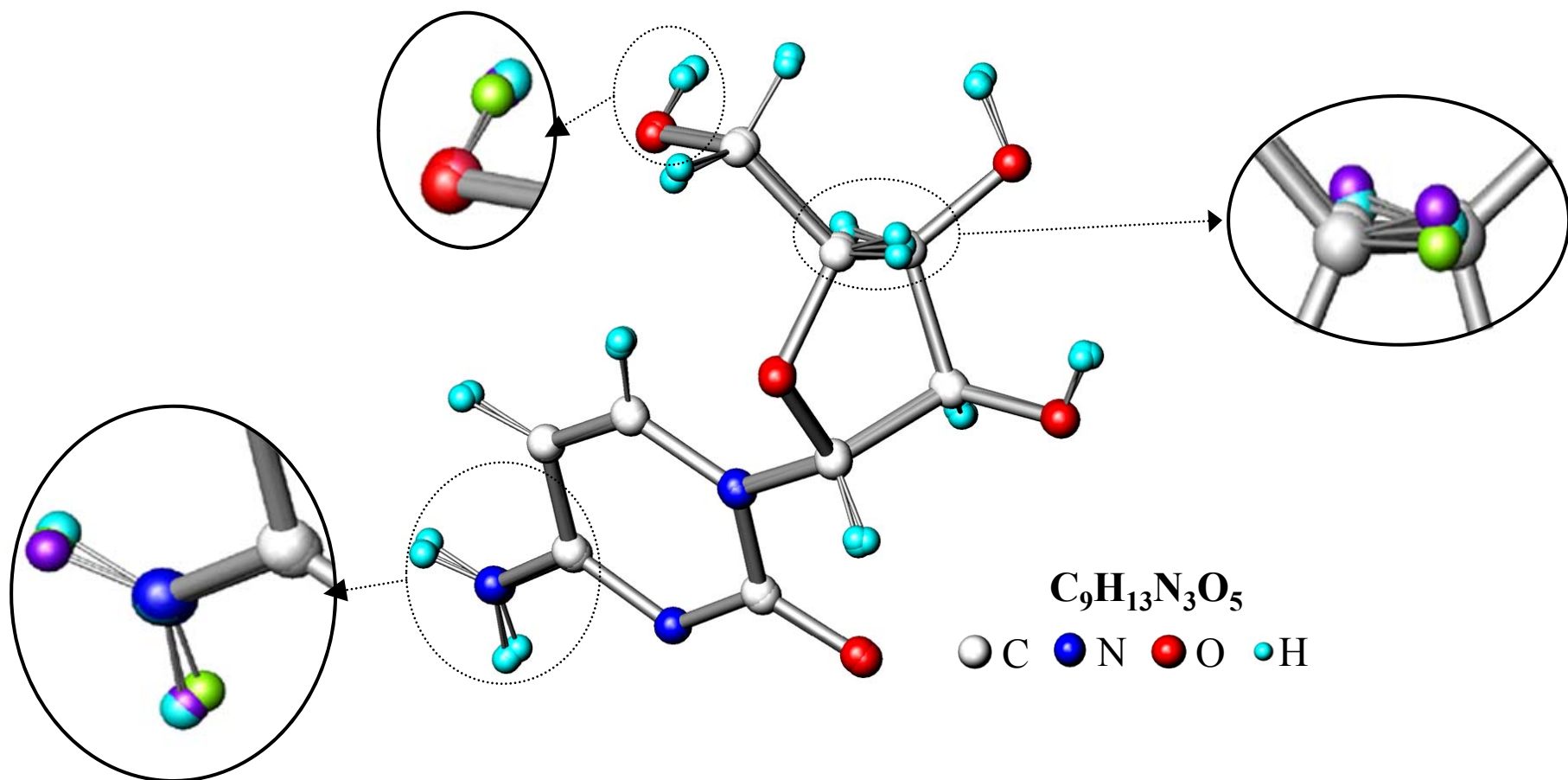
Cytidine Structure

S.Furberg,Acta Cryst.(1950).3,325

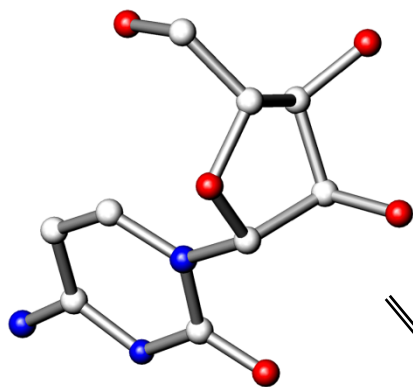
● S.Furberg,Cherry S. Petersen,Chr.Rømming,Acta Cryst.(1965).18,313

● Donald L. Ward,Acta Cryst.(1993).C49,1789-1792

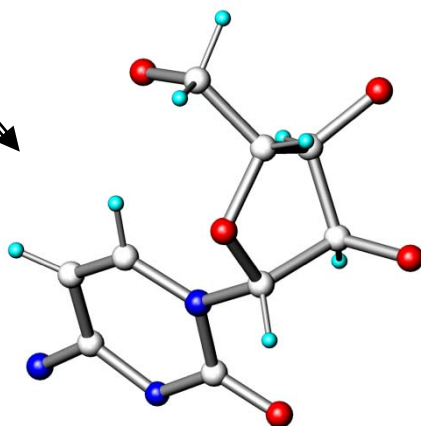
● Lirong Chen , B.M.Craven, Acta Cryst.(1995).B51.1081-1097



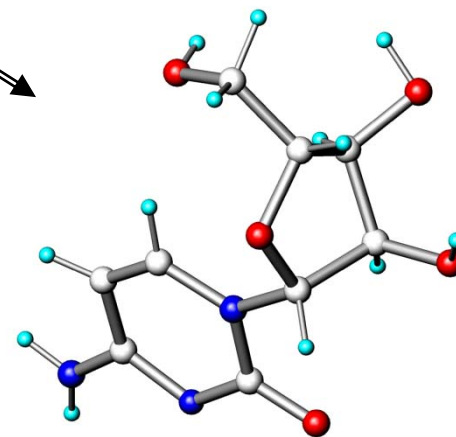
Model refinement



Model 1
no hydrogen

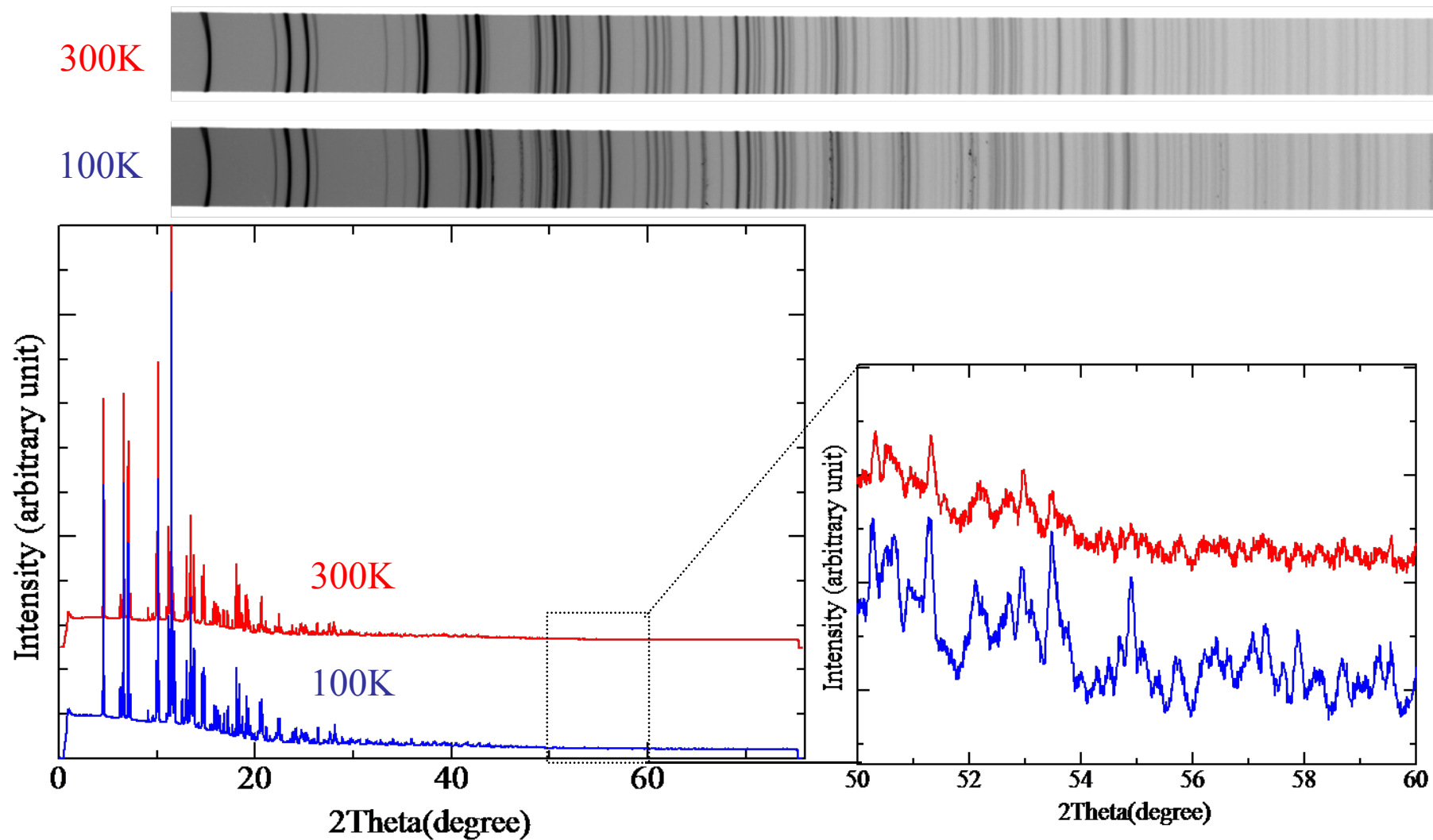


Model 2
without hydrogen bond

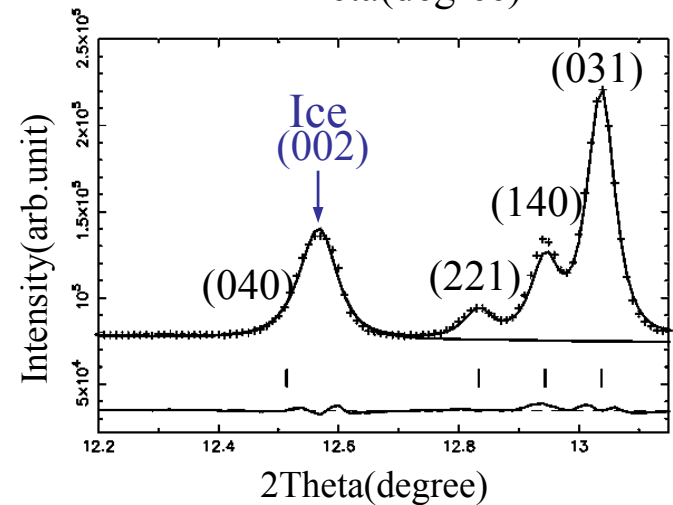
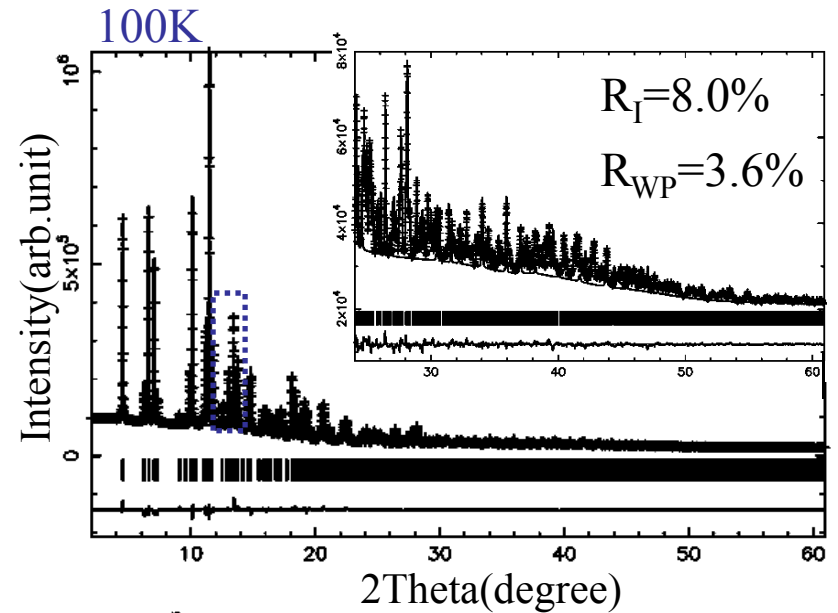
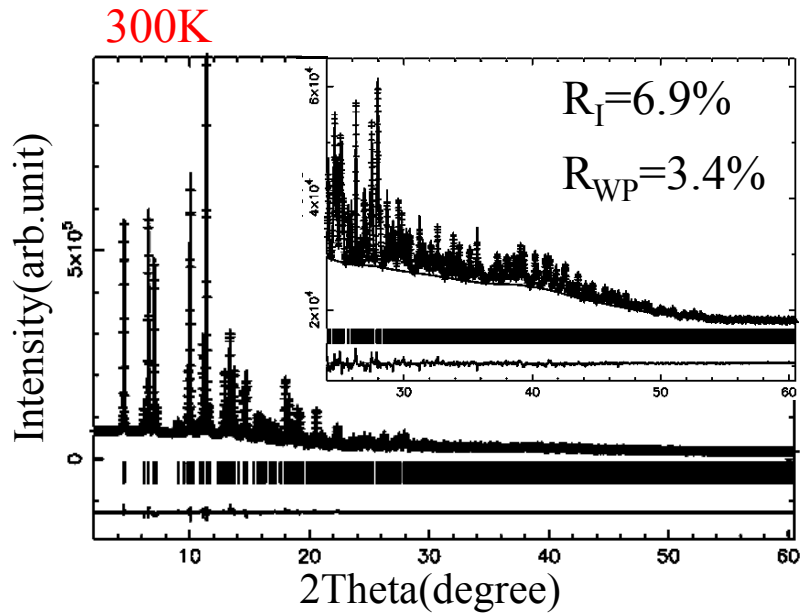


Model 3
with all hydrogens

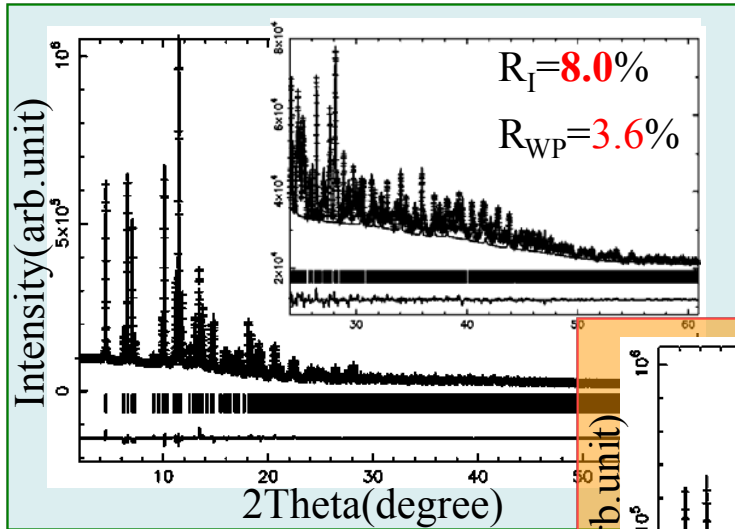
Powder data of Cytidine



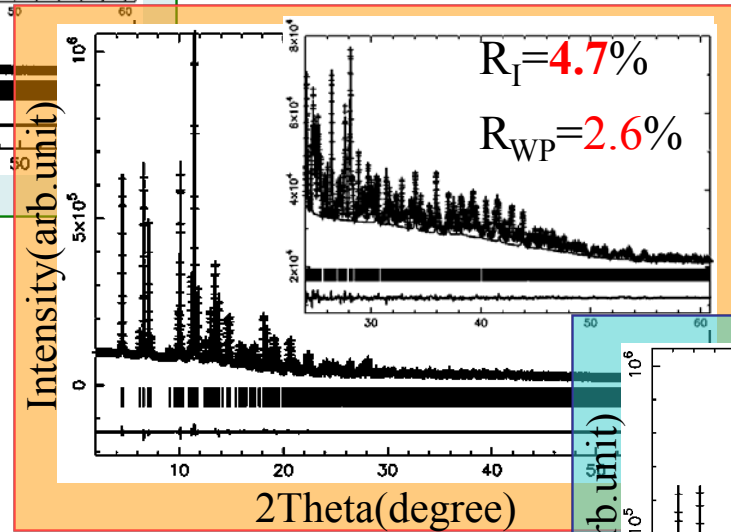
Rietveld fitting with Model 1



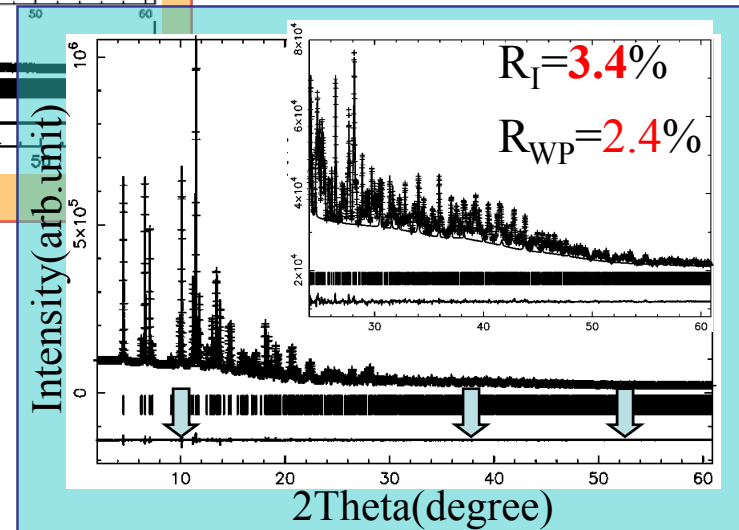
Rietveld refinement



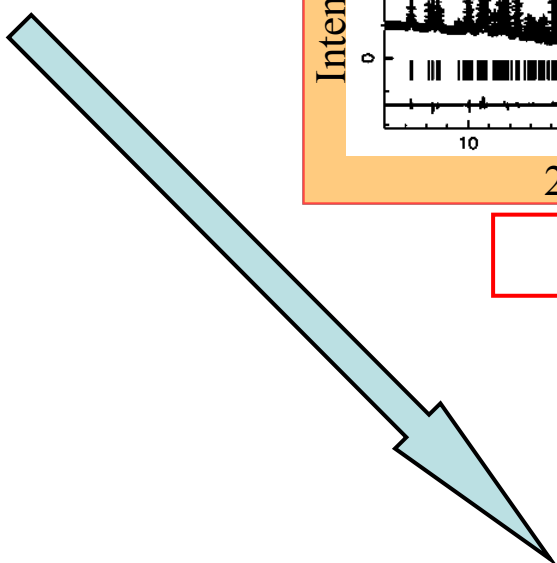
Model 1



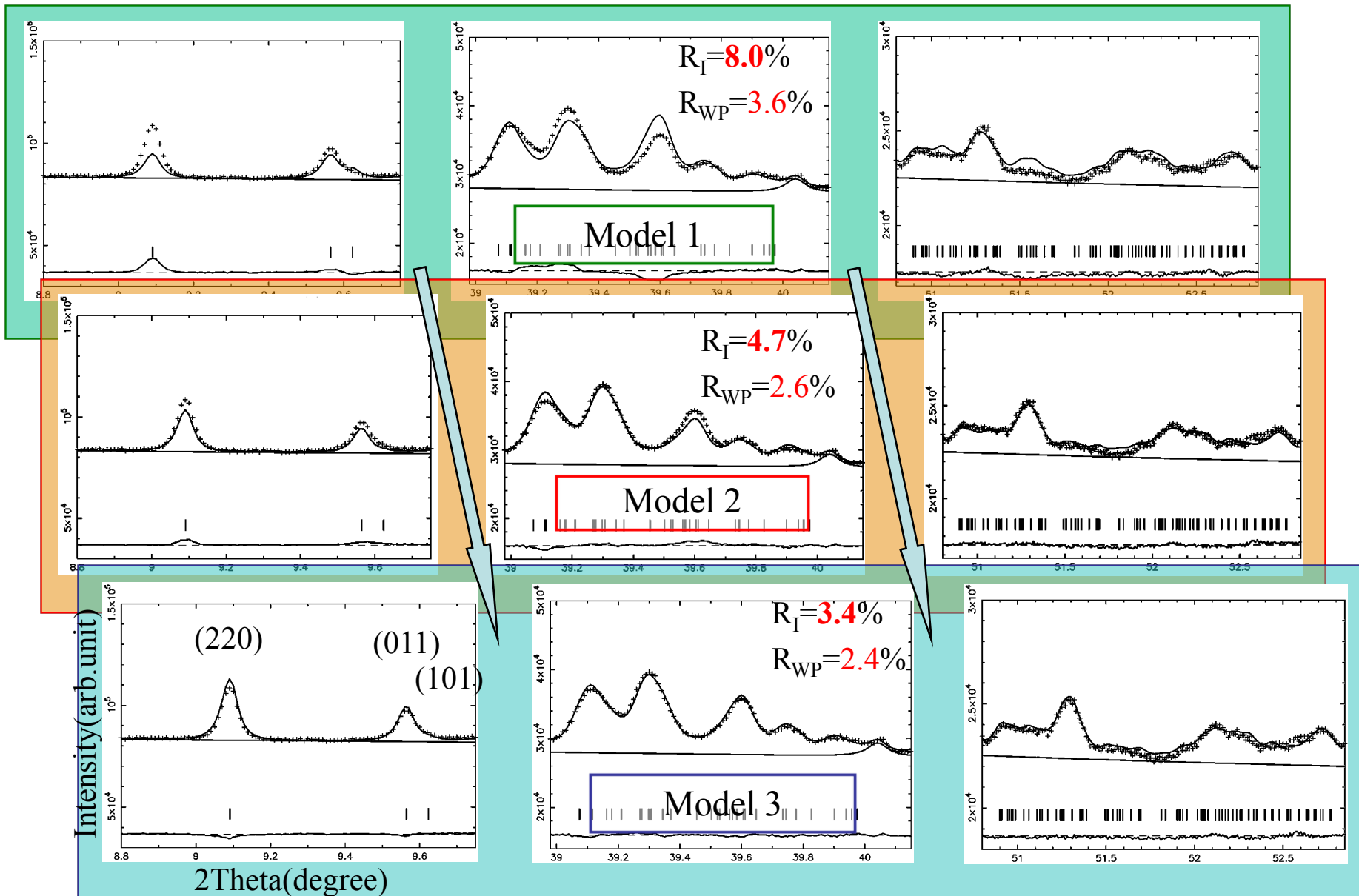
Model 2



Model 3

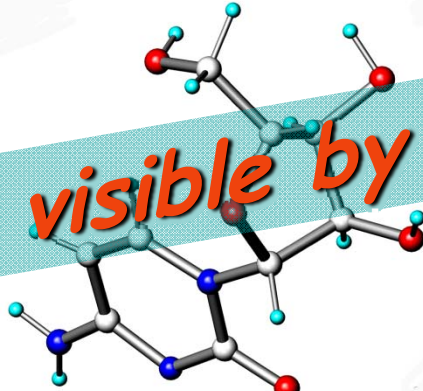


Close up of the Rietveld fitting Progresses



MEM Charge Densities

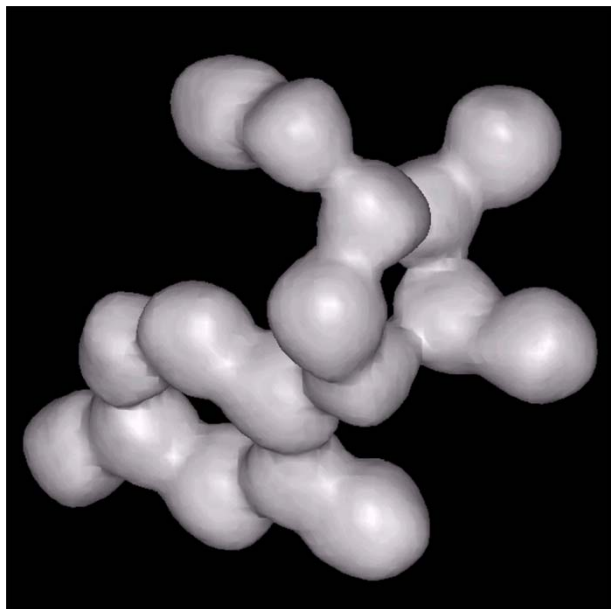
Hydrogen is visible by SR Powder data



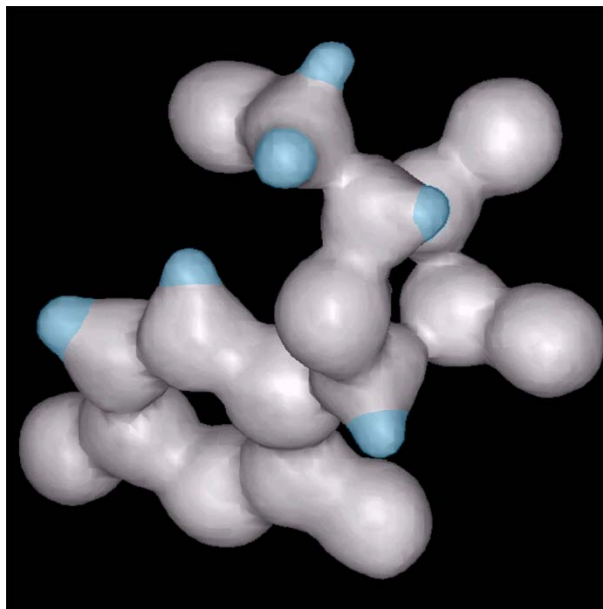
$R_I=8.0\%$

$R_I=4.7\%$

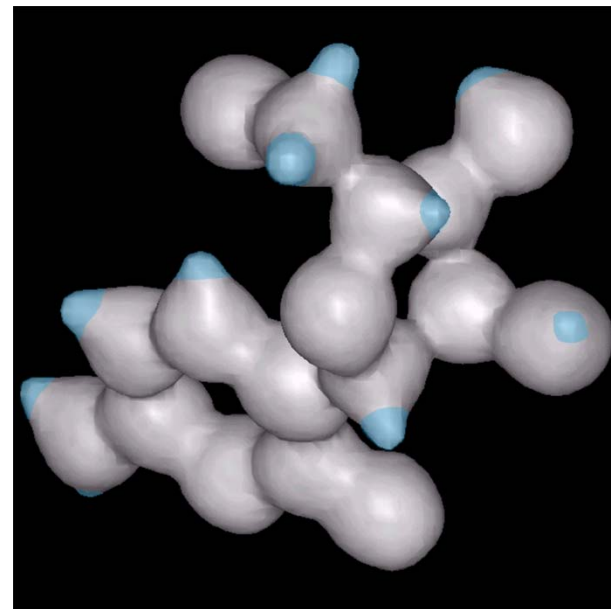
$R_I=3.4\%$



Model 1



Model 2

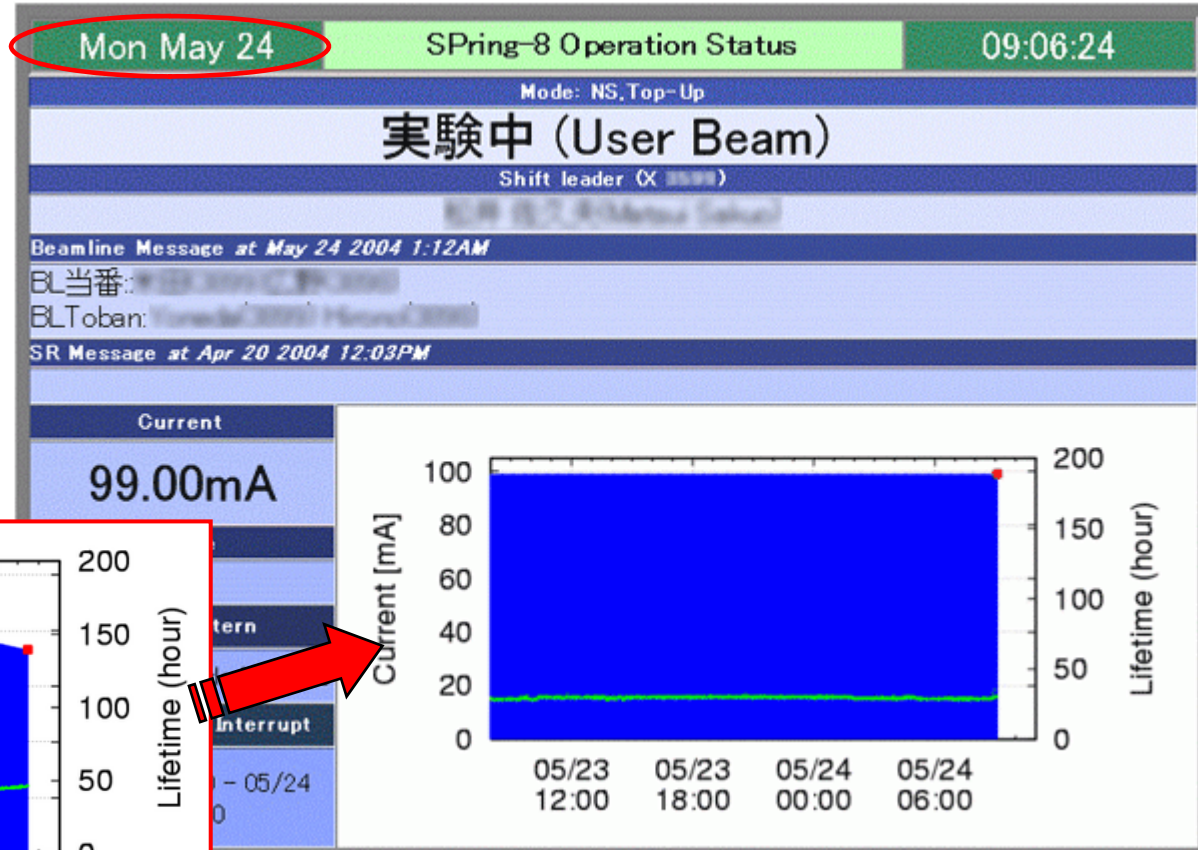


Model 3

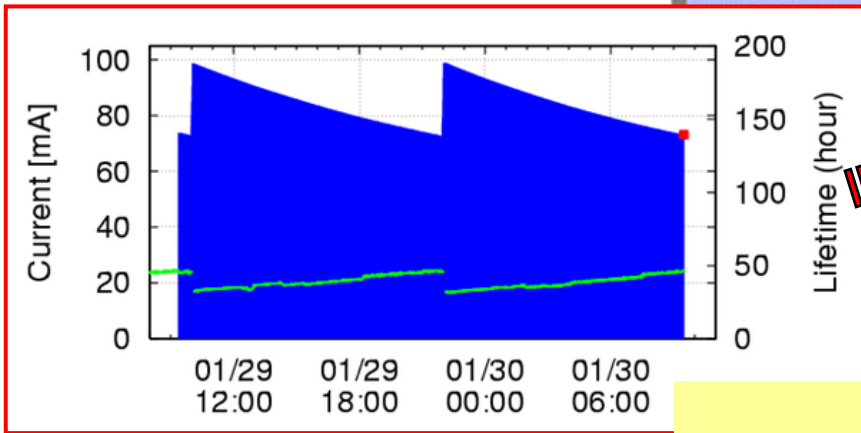
Equi- contour $0.75[e/\text{\AA}^3]$

データ計測の信頼性の向上へ 広がるトップアップ運転の実現 SPring-8 からUVSOR,KEK-PFへ

Current stability 0.1%
Invisible Injection!

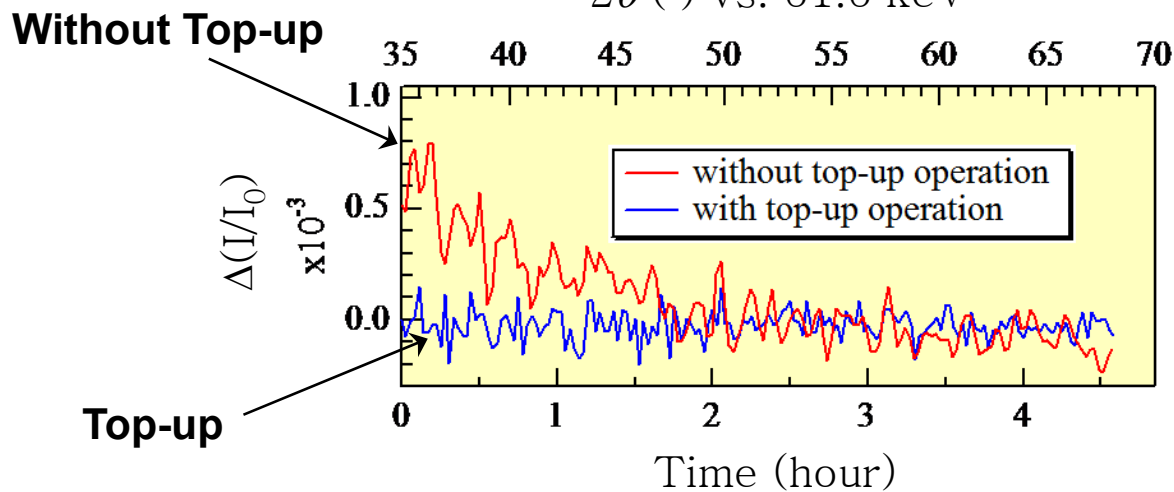
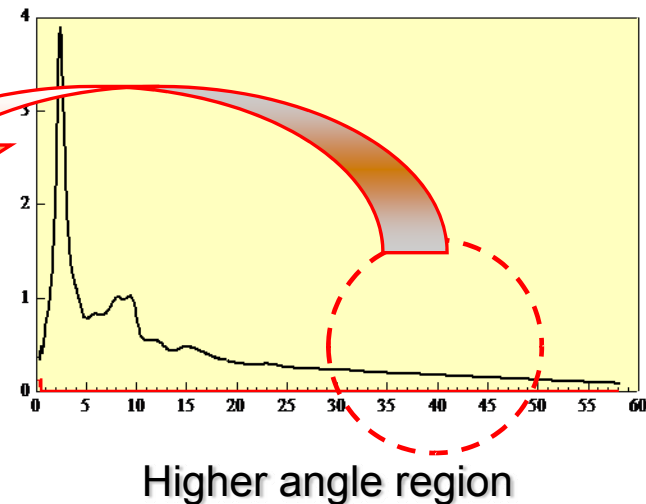
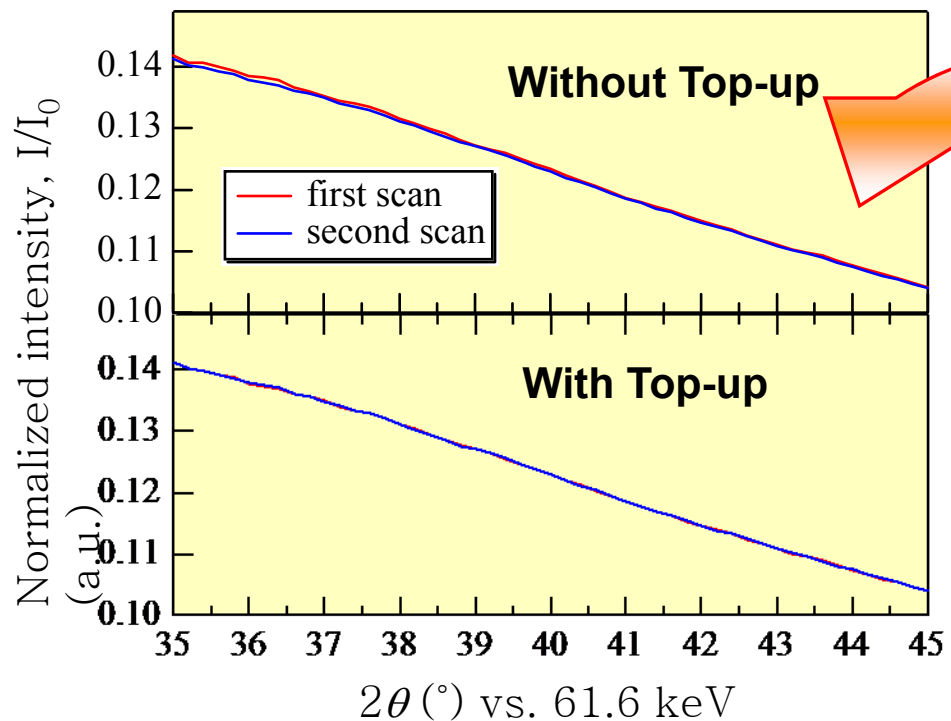


2004.Jan.30th



**入射X線強度モニターが不要に
光学系の熱的安定性がX線ビームの安定性をもたらす
時分割実験の強度変動がなくデータの信頼性向上
ナノビームがより確実に実現**

Top-up Operationのメリット データの再現性・信頼性

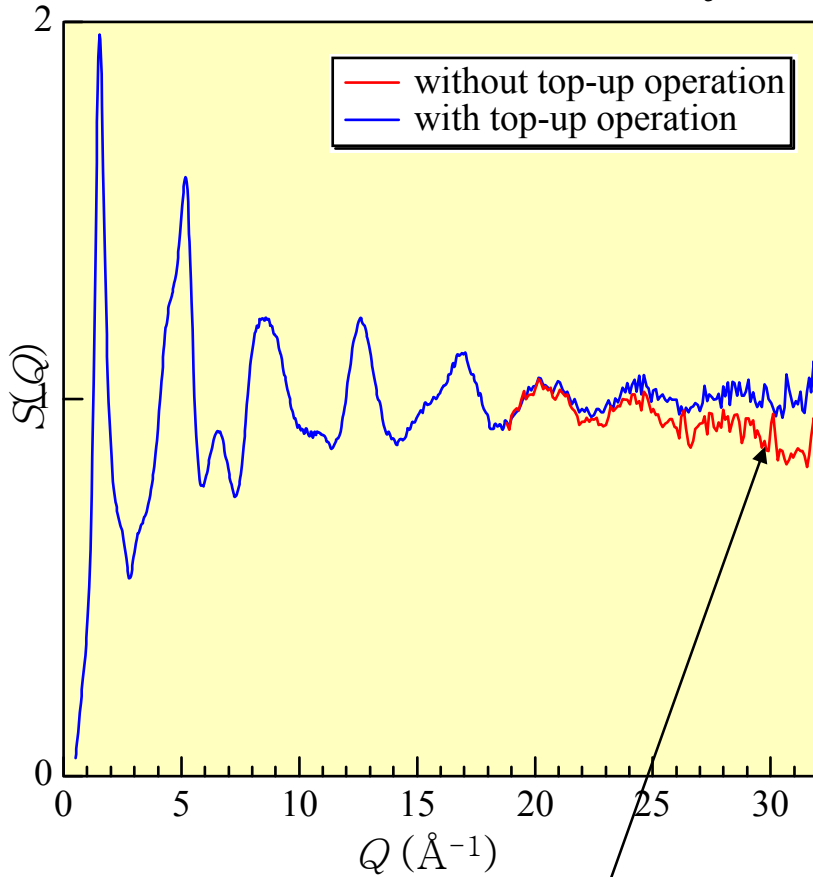


**Difference in
Reproducibility of
Intensity measurement**

Top-up Operationのメリット

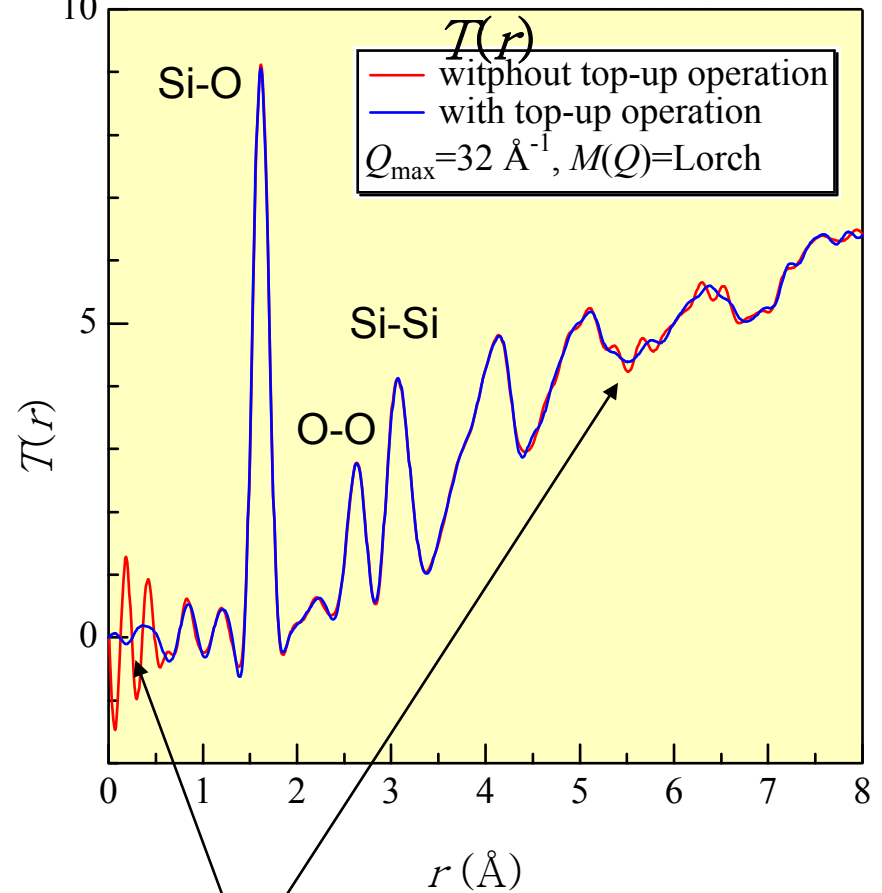
データ解析への影響

Structure Factor $S(Q)$



Large deviation from 1.0

Total Correlation Function



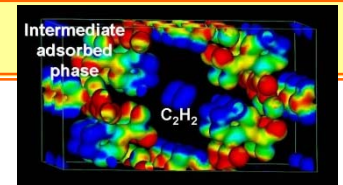
Meaningless Artificial Peaks

Outline

0. SPring-8の光源性能が変える放射光利用研究
放射光は単なる強いX線か？
1. 先端光源による構造科学の新しいパラダイム
2. SPring-8の光源性能が変える放射光構造科学
マイクロビーム・時分割構造科学
ピンポイント構造計測
3. 磁気構造科学の展開も

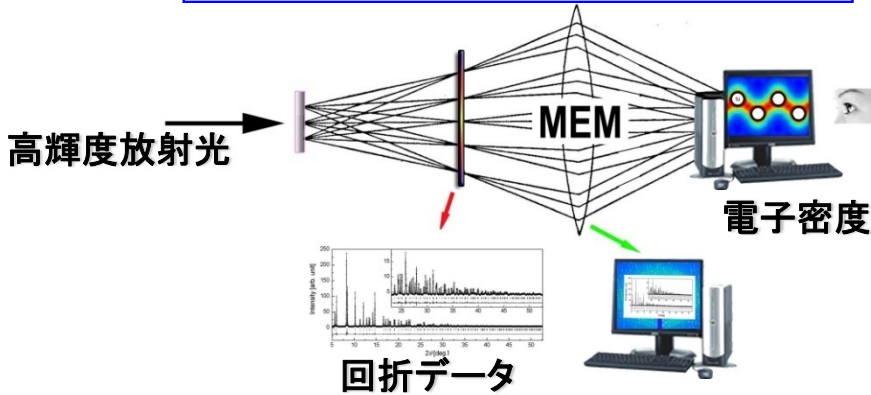
放射光による 電子密度から機能の可視化へ

静電ポテンシャル
イメージングによる
機能可視化

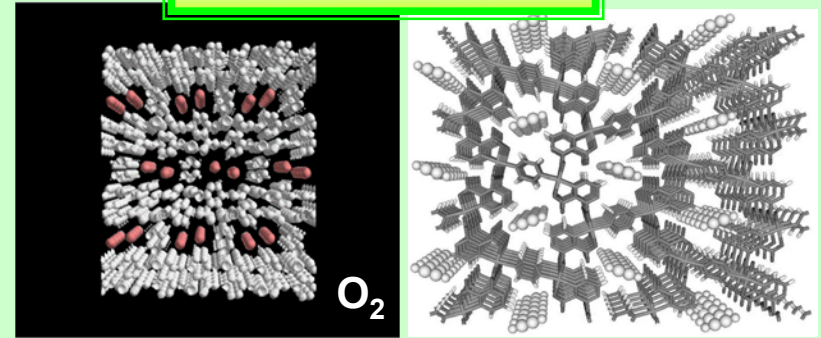


仮想電子密度顕微鏡

MEMIによる回折データによる電子密度の可視化

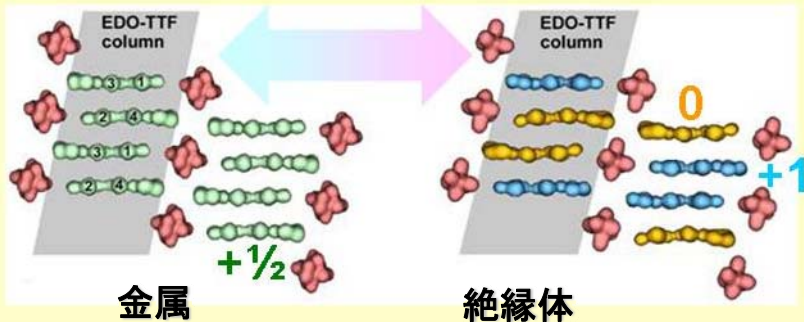


ナノ細孔空間へ吸着した 気体分子の可視化



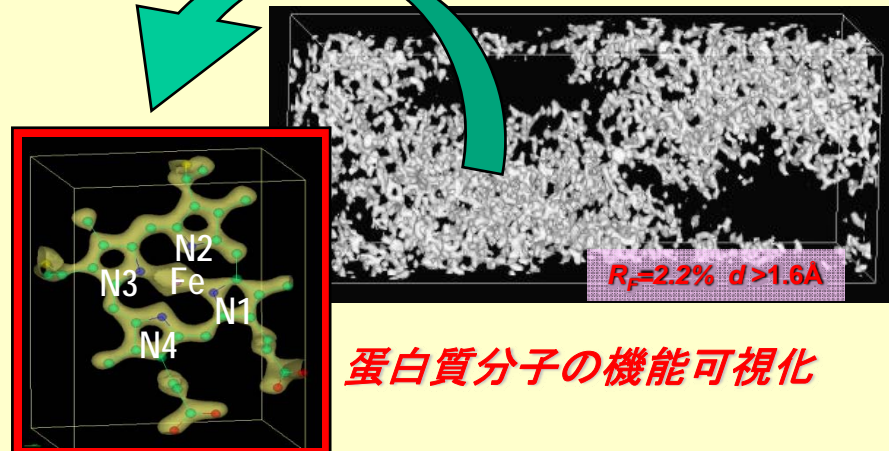
Science, 298 (2002), 2358 Nature 436 (2005) 238
吸着を利用した新規機能材料の創成へ

金属絶縁体転移の電荷整理の可視化



Angew. Chem. Int'l Ed. 43 (2004) 3670
構造-物性相関イメージング

チトクロームc553蛋白分子の電子伝達の可視化



蛋白質分子の機能可視化

MEMによる静電ポテンシャルの可視化

Phys. Rev. B, 74 (2006)172105



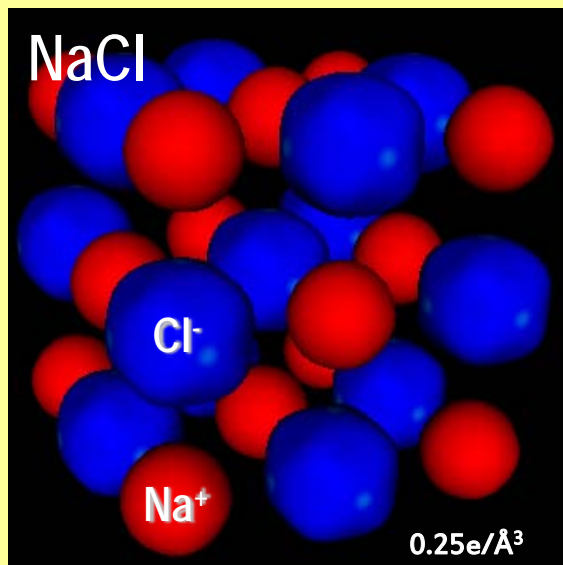
Prof. Hiroshi Tanaka

$$U(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{\sum_t Z_t e^{-|\mathbf{G}|^2/\eta^2} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}_t} - F_{MEM}(\mathbf{G})}{\Omega |\mathbf{G}|^2} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} + \sum_l \sum_t \frac{Z_t}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|} \text{erfc}(\eta |\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|)$$

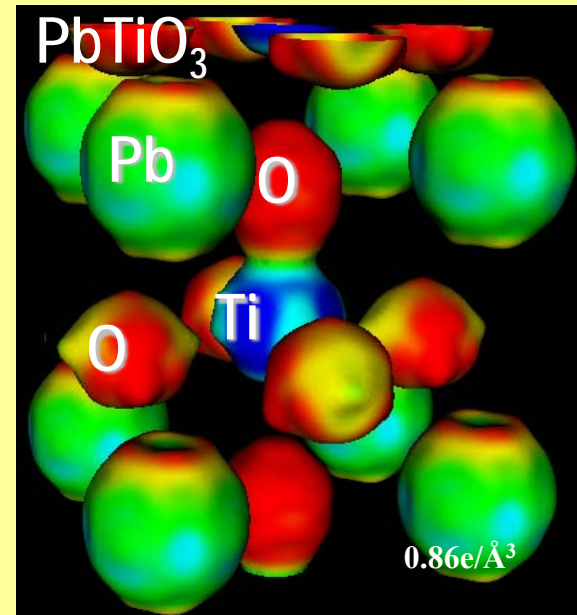
Electron charge contribution term
MEM

Nuclear charge contribution term
Ewald's Technique

MEM Electrostatic Potential Imaging



-0.2 e/Å ~ 0.0 e/Å



-0.9 e/Å ~ 0.9 e/Å

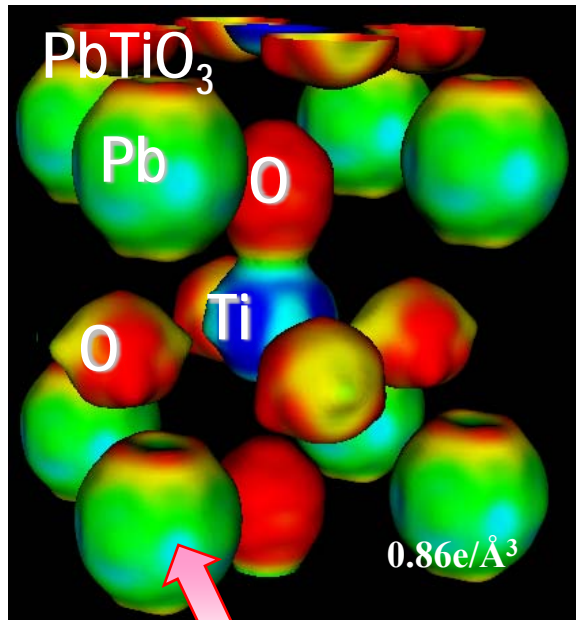


MEMによる電場ベクトルの可視化

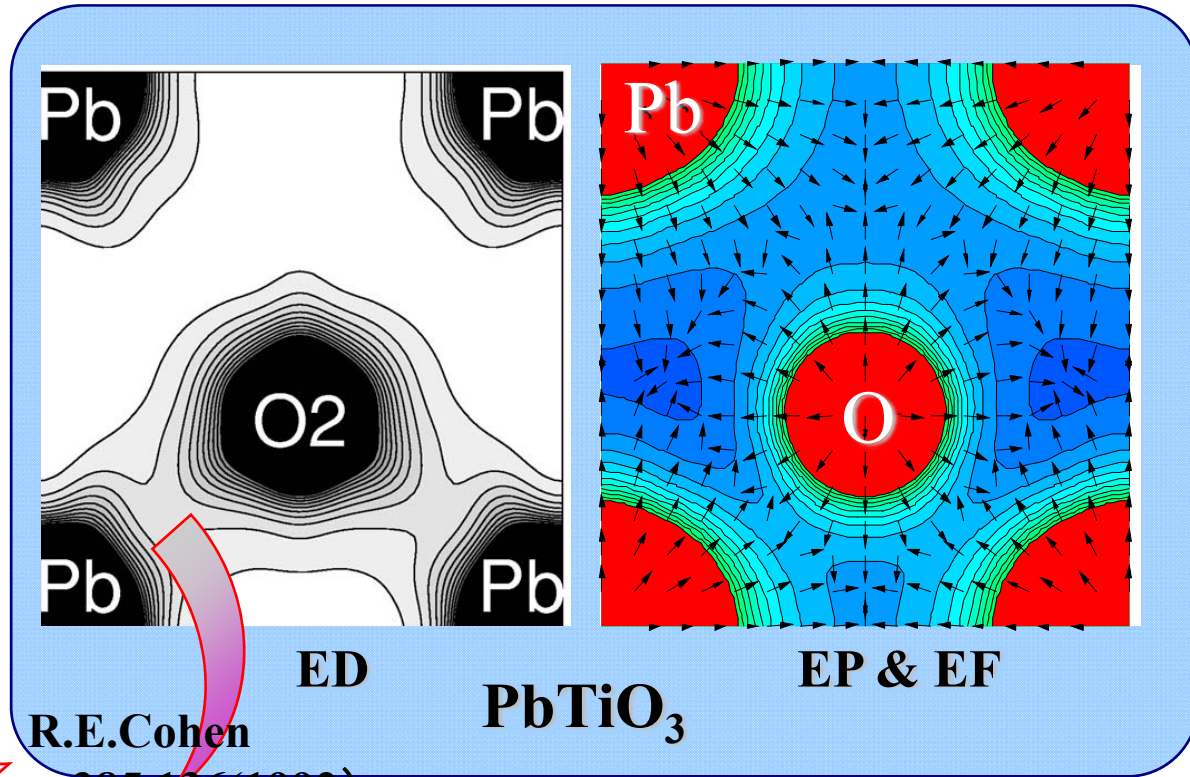
$$E(\mathbf{r}) = -\frac{\partial U(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = 4\pi i \sum_{\mathbf{G}} \frac{\left(F_{MEM}(\mathbf{G}) - \sum_t Z_t e^{-|\mathbf{G}|^2/\eta^2} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}_t} \right) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}}{\Omega |\mathbf{G}|} \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}$$

$$+ \sum_t \sum_t Z_t \left(\frac{\text{erfc}(\eta |\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|^2} + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\eta^2 |\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|^2}}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|} \right) \frac{\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t}{|\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{R}_t|}$$

-0.9e/Å ~ 0.9e/Å



*atomic level
polarization*

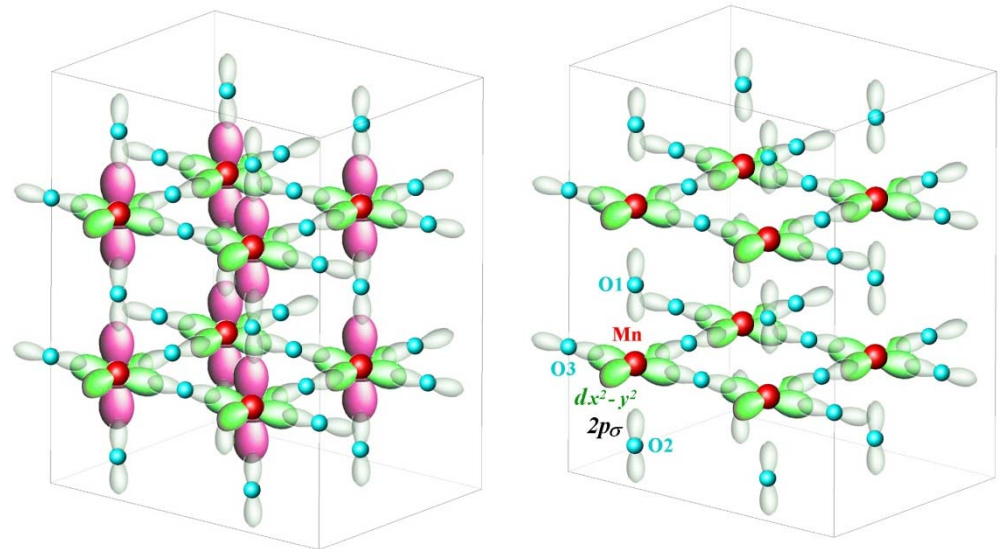
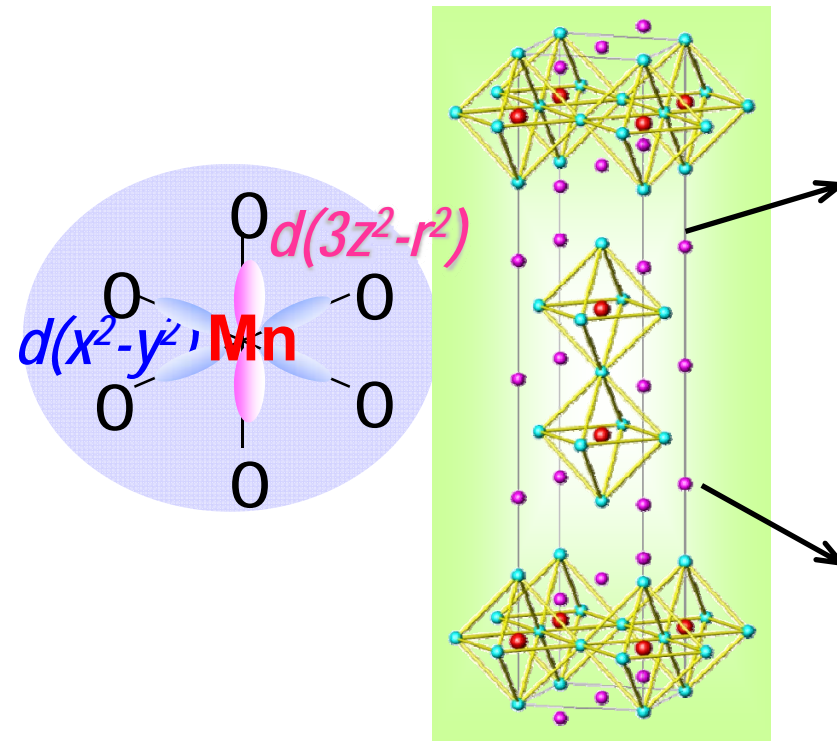
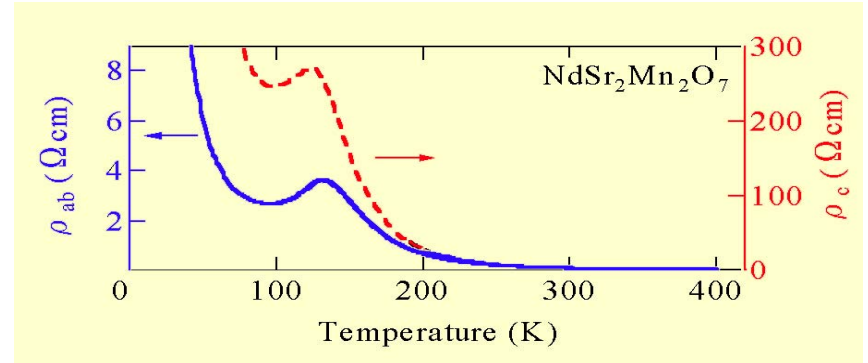


R.E.Cohen

Nature 385,136(1992)

Application to Manganites

Direct Observation of Orbital Order in Manganite by MEM/Rietveld Method



Paramagnetic state Anti-ferromagnetic state

The MEM Charge Densities of $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$

M. Takata *et al.* *JPSJ Lett.* 68(1999)2190



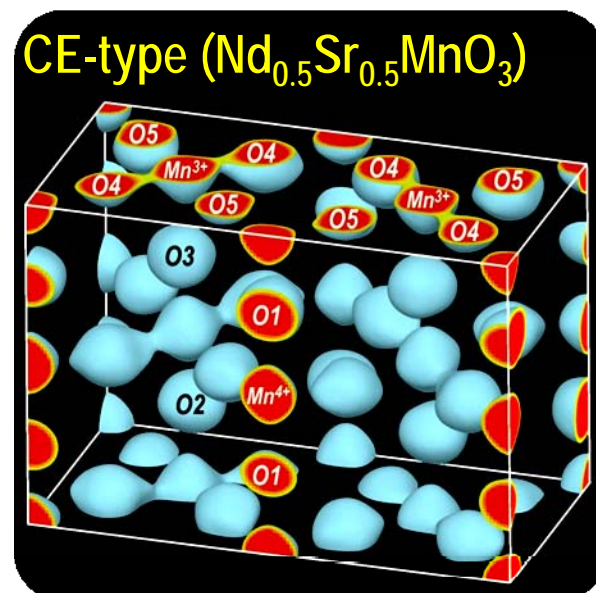
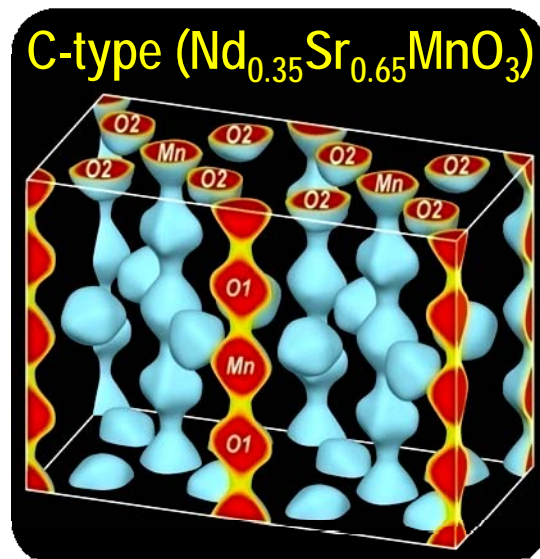
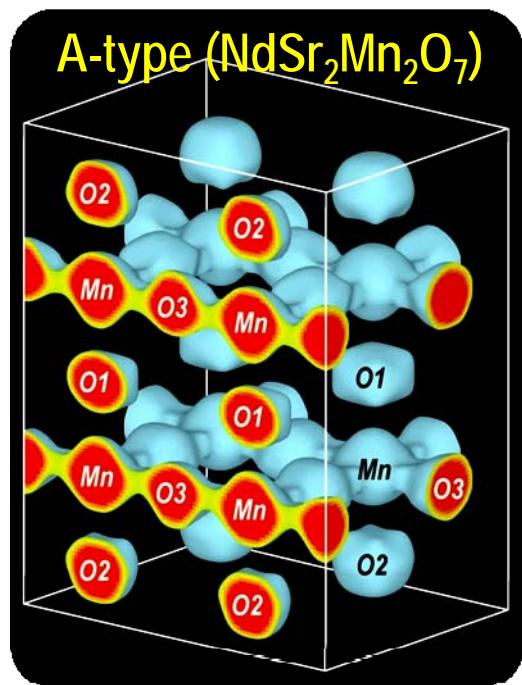
Dr. K.Kato

Application to Manganites

Finding Charge Order in Manganite



Prof. Y.Moritomo

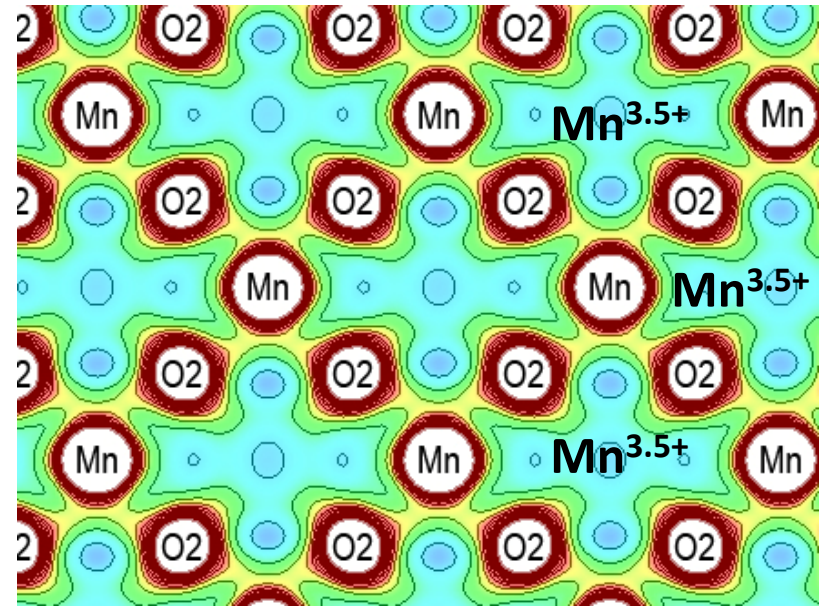
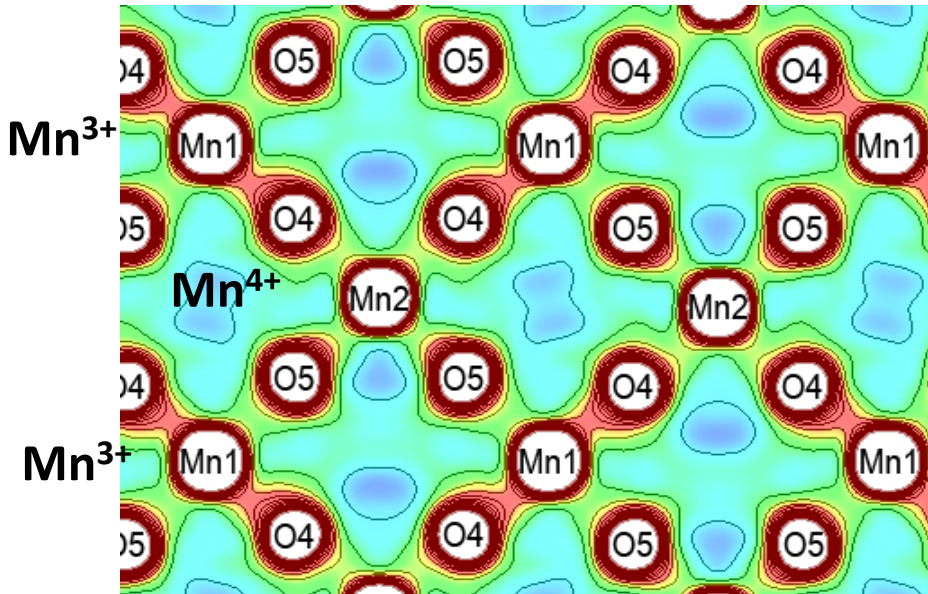
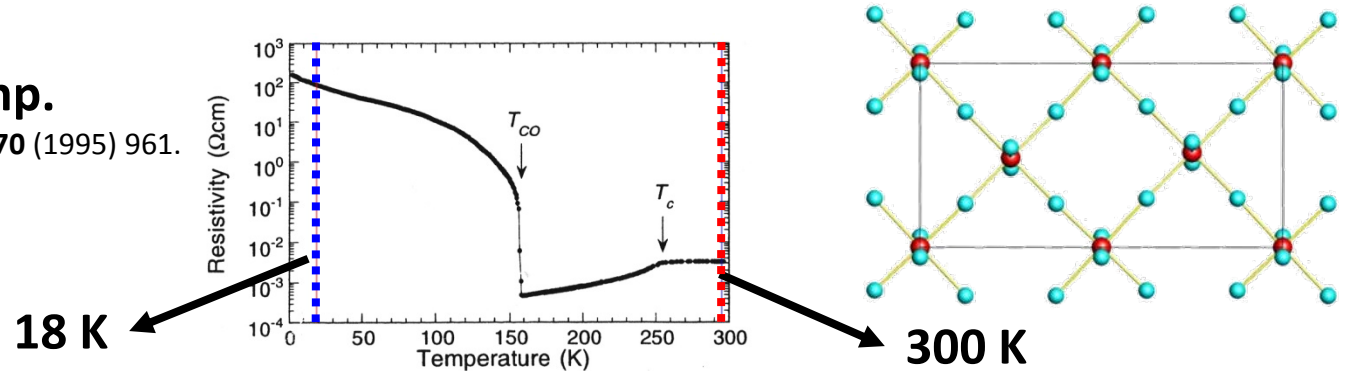


電子密度マッピングから物質機能可視化へ

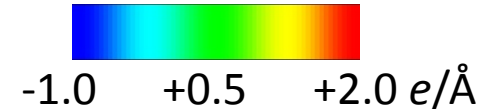
Half-doped Manganite: $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

Resistivity vs. Temp.

H. Kuwahara *et al.*, Science, 270 (1995) 961.



電子密度



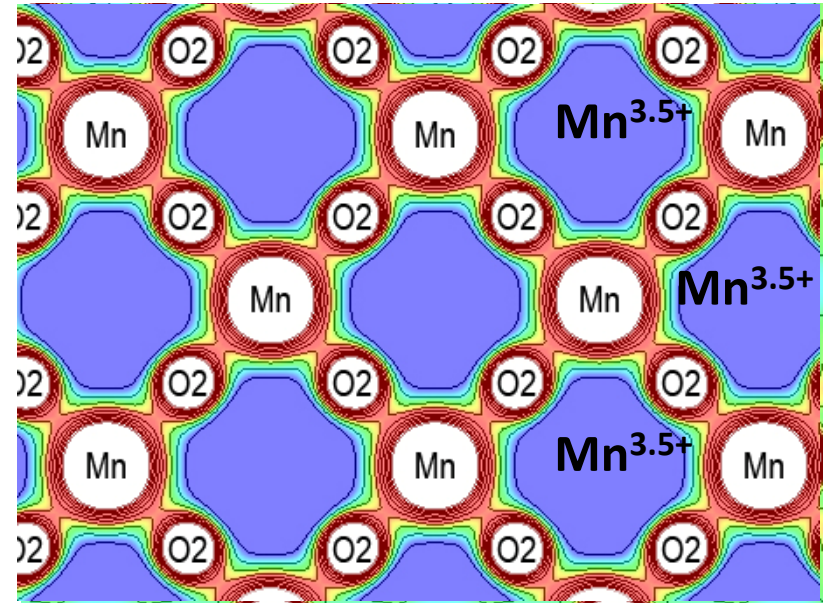
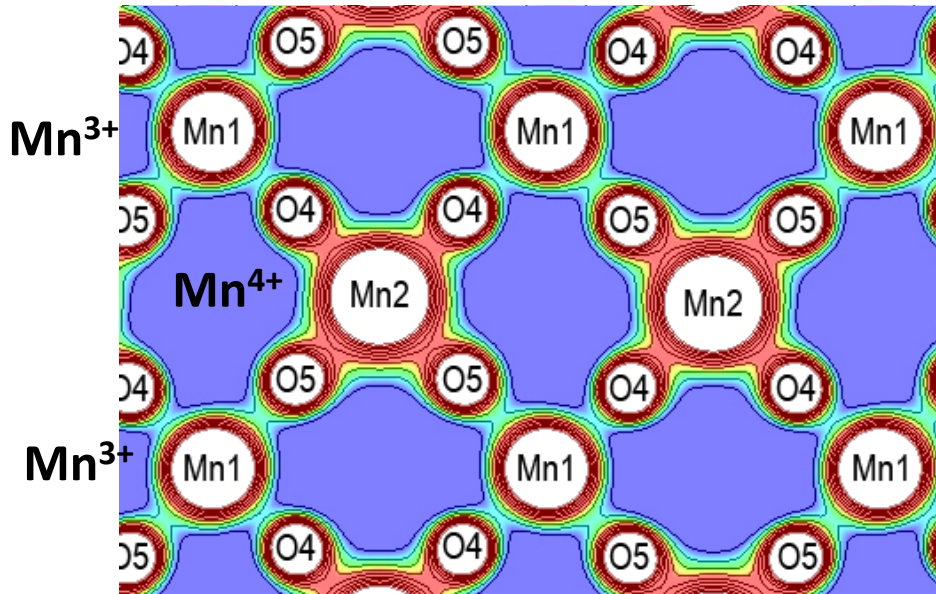
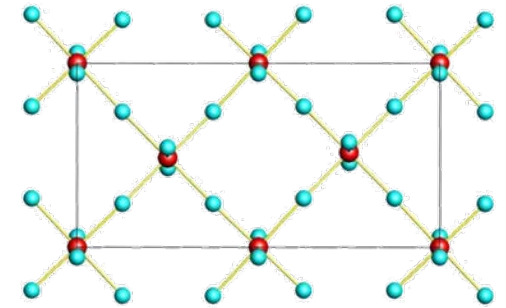
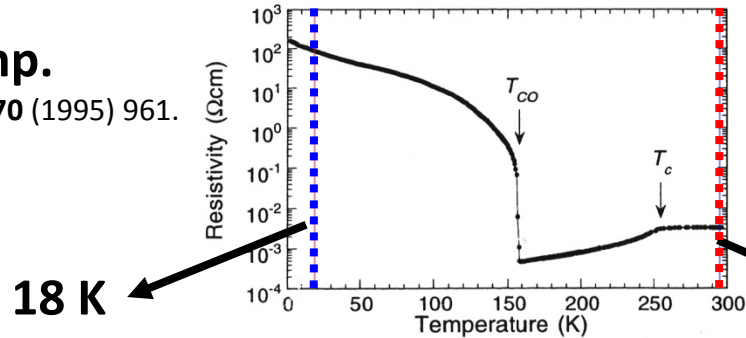
K. Kato *et al.*, Phys. Rev. B (Rapid Comm.), *in press*.

静電ポテンシャルによる電荷整列の可視化

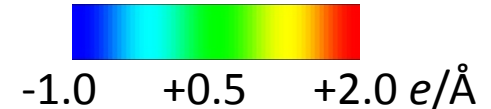
Half-doped Manganite: $\text{Nd}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$

Resistivity vs. Temp.

H. Kuwahara *et al.*, *Science*, **270** (1995) 961.



静電ポテンシャル

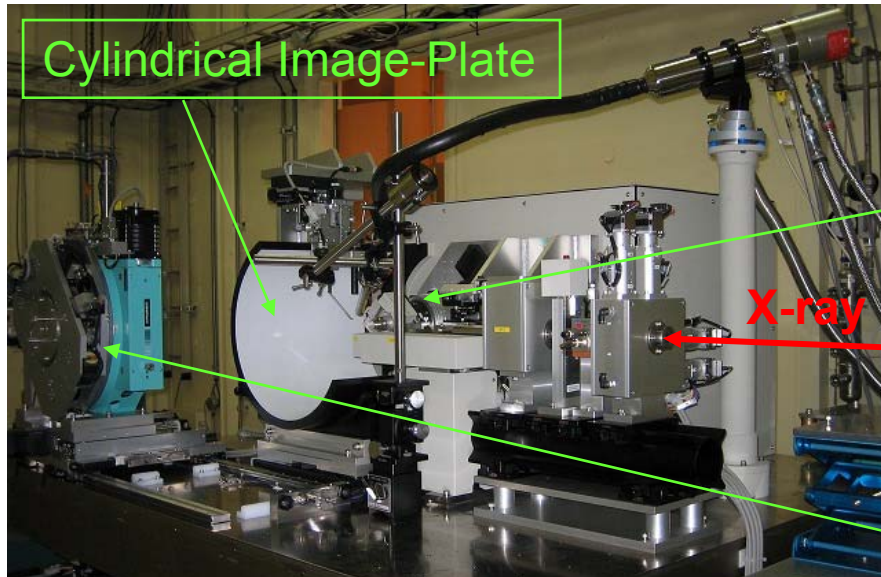


K. Kato *et al.*, *Phys. Rev. B (Rapid Comm.)*, *in press*.

0.2 Å 分解能 単結晶構造解析装置を開発 -軌道そのものの可視化へ- @ BL02B1/SPring-8



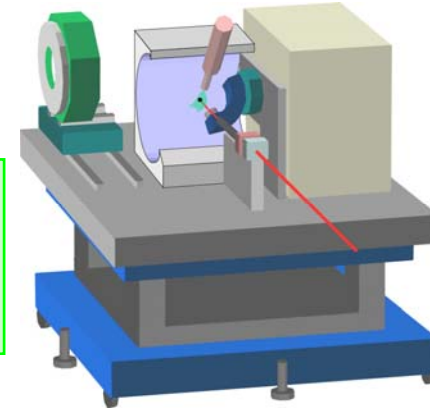
Prof. H.Sawa



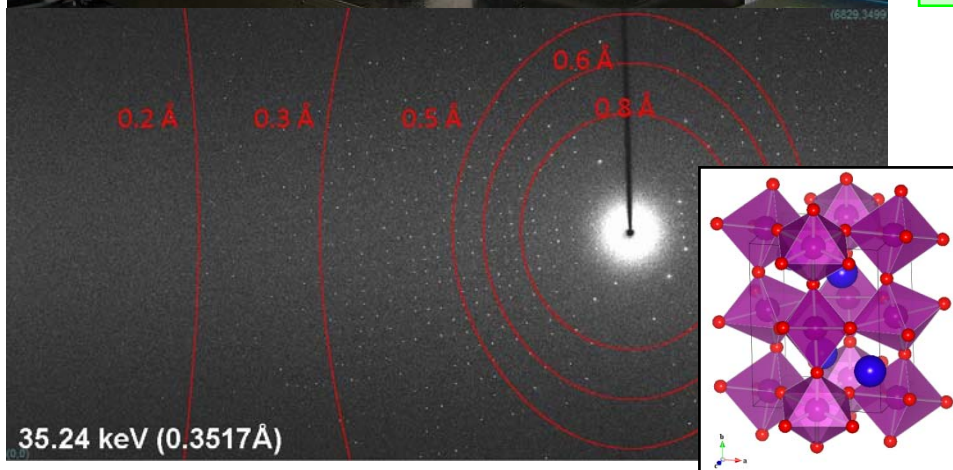
Cylindrical Image-Plate

X-ray

1/4 χ -goniometer
- 100%のデータ完全性のために



Single axis goniometer
- 極低温実験、極端条件下での実験を実現



35.24 keV (0.3517Å)

DyMnO₃

Specification:

Dynamic range:	< 10 ⁶ counts
Camera radius:	191.3 mm
Detector area:	683(W) x 350(H) mm
2 θ coverage:	-60.0 ~ 144.0°

放射光施設の光源性能の特徴

	SPring-8	PF
Energy[GeV]	8	2.5~3
Hori. Emitt. ε_x [nmrad]	2.8	36
Vert. Emitt. ε_y [pmrad]	5.6	360
Stored Current(multi) [mA]	100	450~300
Single bunch Current [mA]	3.5	70
ID Length normal [m] × 本	6.65 × 39	(1.4~5.4) × 9
ID Length long [m] × 本	30 × 4	8.9 × 2
Operation	Top-up	Decay
Averaged Brilliance	$\sim 10^{21}$	$\sim 10^{18}$
Orbit Stability [μm]	~ 1	-
Spectrum range	soft~hard x-ray	UV~soft x-ray

先端光源による構造科学の新しいパラダイム

Materials Science ↔ Photon Science

究極の光源先端活用

■ サブナノビームによる構造計測

ナノ領域(単位胞)とメソ領域(ドメイン)の構造情報の分離
外場制御の完全性実現が可能

■ 構造ダイナミクスの観測

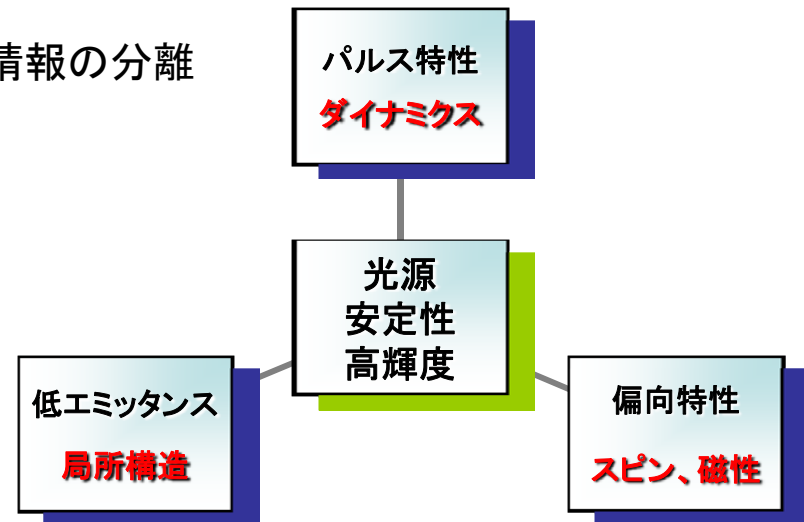
光源のパルス特性と検出器の時間分解計測

■ 物性同時測定

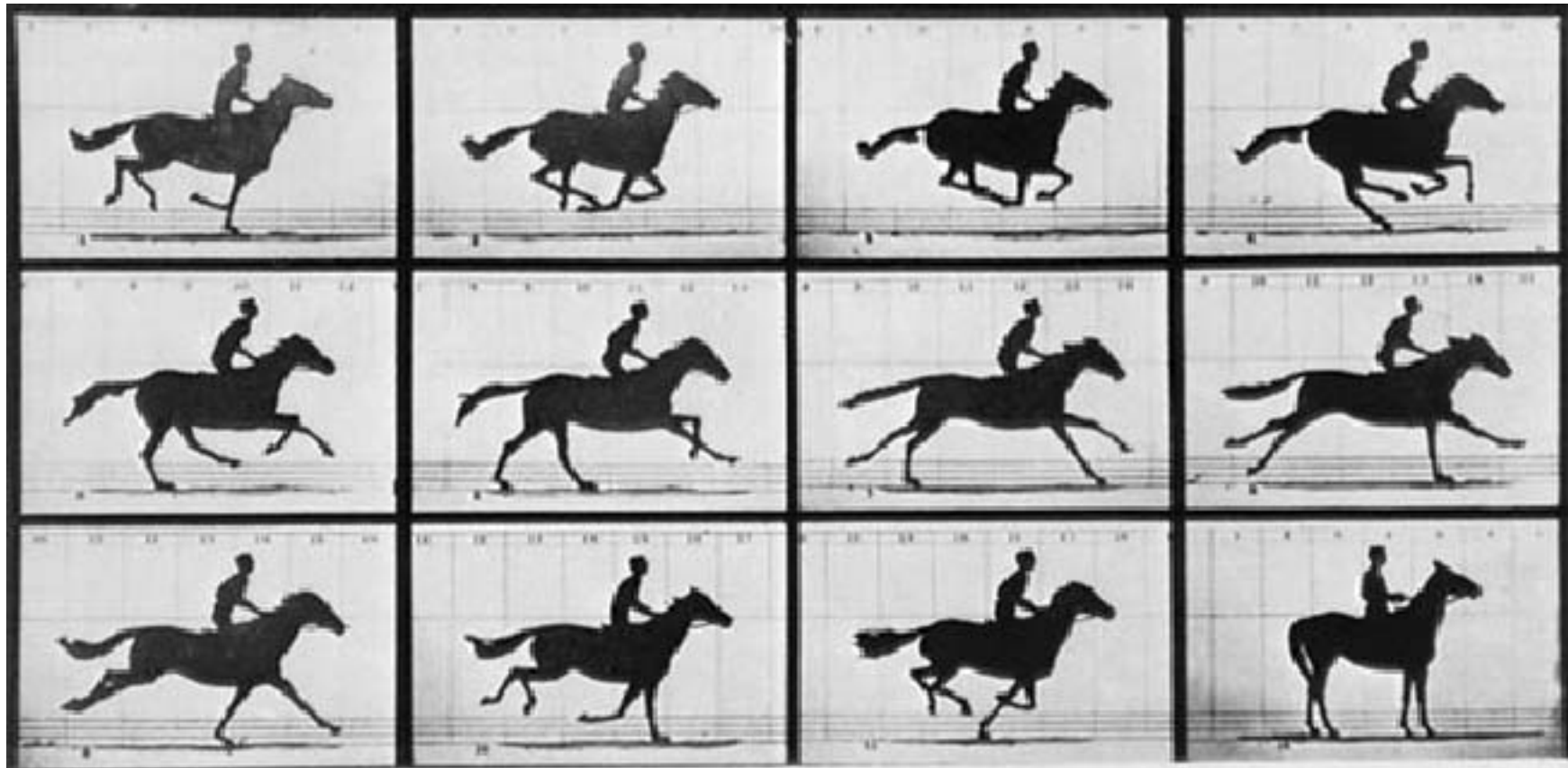
構造と物性・機能相関の精緻性の追求
ラマン散乱、反射率、電気伝導、etc.

■ 相補的計測による多角的研究

回折・散乱的手法(空間) + 分光(エネルギー) + イメージング(顕微)



一億分の1秒(10ナノ秒)の世界を探るには！



COPYRIGHT, 1878, BY MUYBRIDGE

MORSE & Gallery, 401 Montgomery St., San Francisco.

THE HORSE IN MOTION.

Designed by

M. J. MUYBRIDGE

Illustrated by

W. H. WOODWARD

—PAUL— エドワード・マイブリッジによる疾走馬の脚の動きの連続撮影(1877年)。

馬は疾走中4本の足を同時に地面から離しているということを証明。この連続写真を見たエジソンは大いに触発され、後に映写機キネトスコープを発明することになる。そして、キネトスコープはシネマトグラフにつながり、映画が誕生することになる。

放射光パルス光源と時間構造



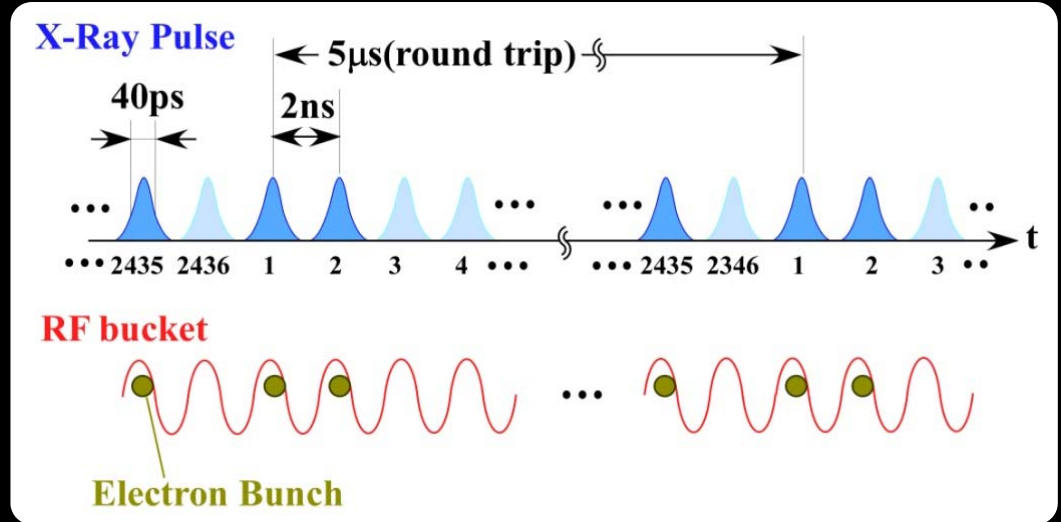
SPring-8

パルス幅:

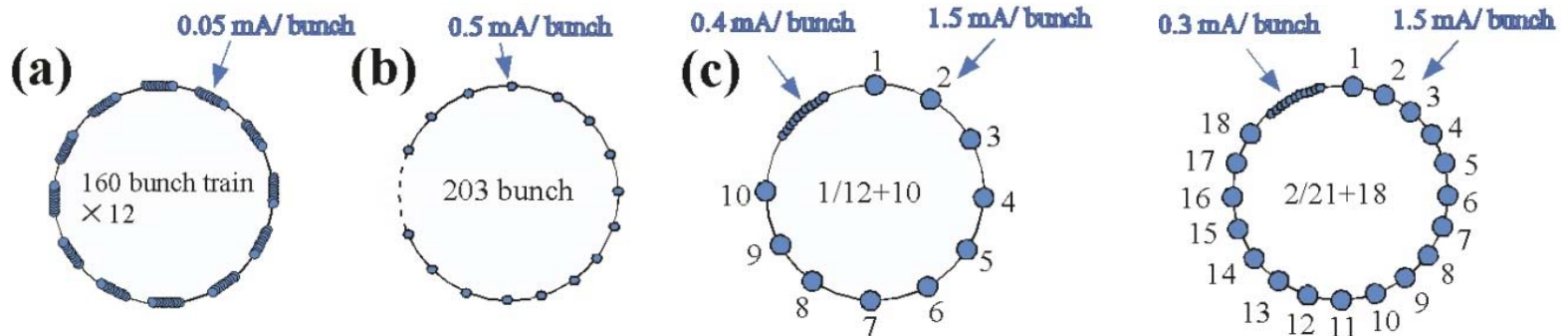
40 ps (FWHM)

周波数:

200 kHz-509MHz

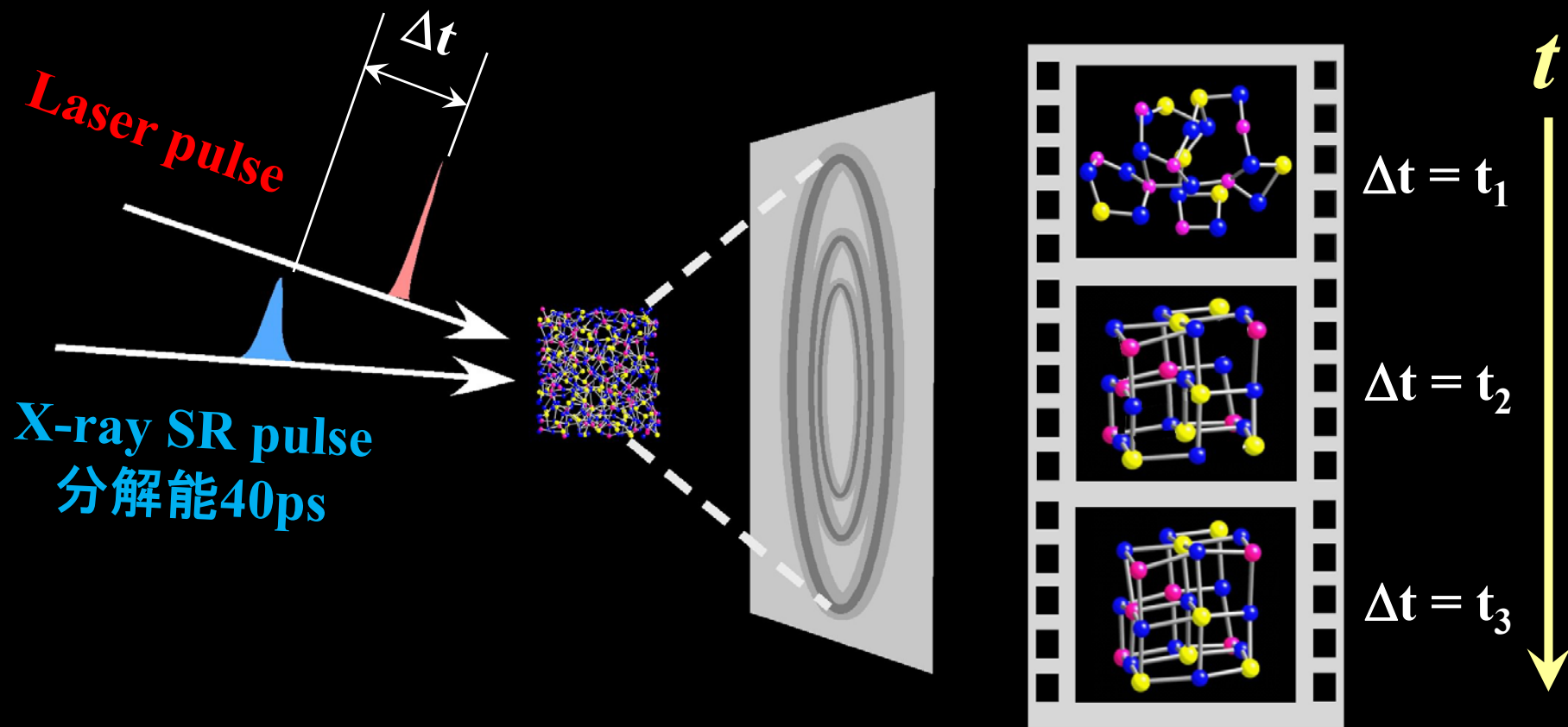


パルスパターン



放射光による時間分解計測 反応現象のスナップショット観測

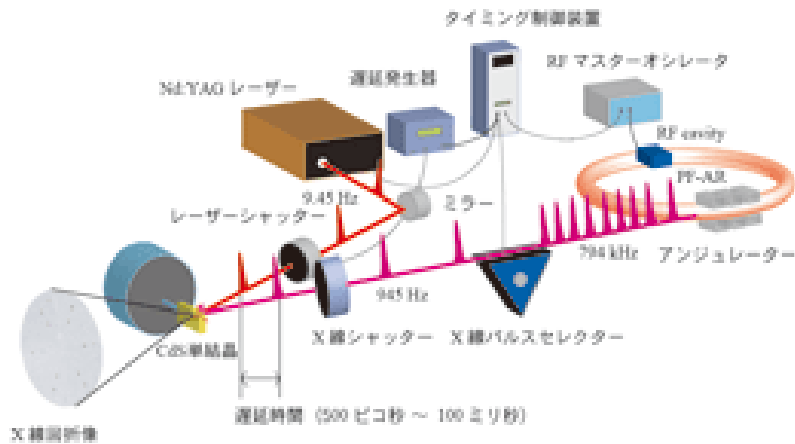
--- レーザーポンプ放射光プローブ実験 ---



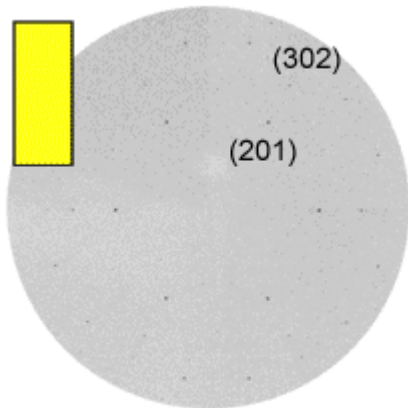
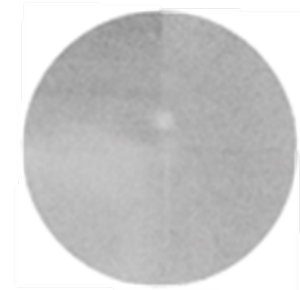
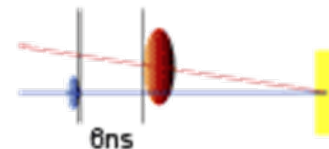
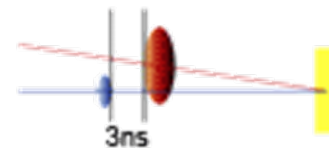
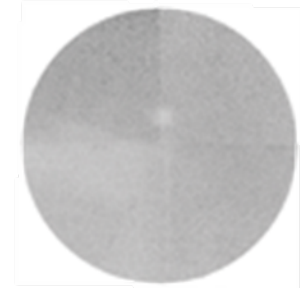
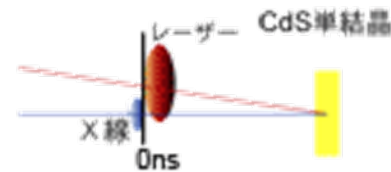
100億分の1秒の瞬間

～ 短パルスX線で見た結晶の破壊過程 ～

PF-AR ERATO腰原プロジェクト



回折X線 X線回折像



0ns

たんぱく質分子内を小分子が移動する様子の動画撮影に成功 — たんぱく質機能解析を実現する新技術 — PF-AR 足立伸一先生

レーザー励起後に、一酸化炭素分子がたんぱく質分子内の「穴」の間を飛び移り、あたかもたんぱく質分子が"深呼吸"をするように、一連の穴の形状が時々刻々、次々と変形する姿が捕えられた。

ミオグロビン：

筋肉中で酸素貯蔵を担うたんぱく質

アミノ酸の鎖

酸素、一酸化炭素など

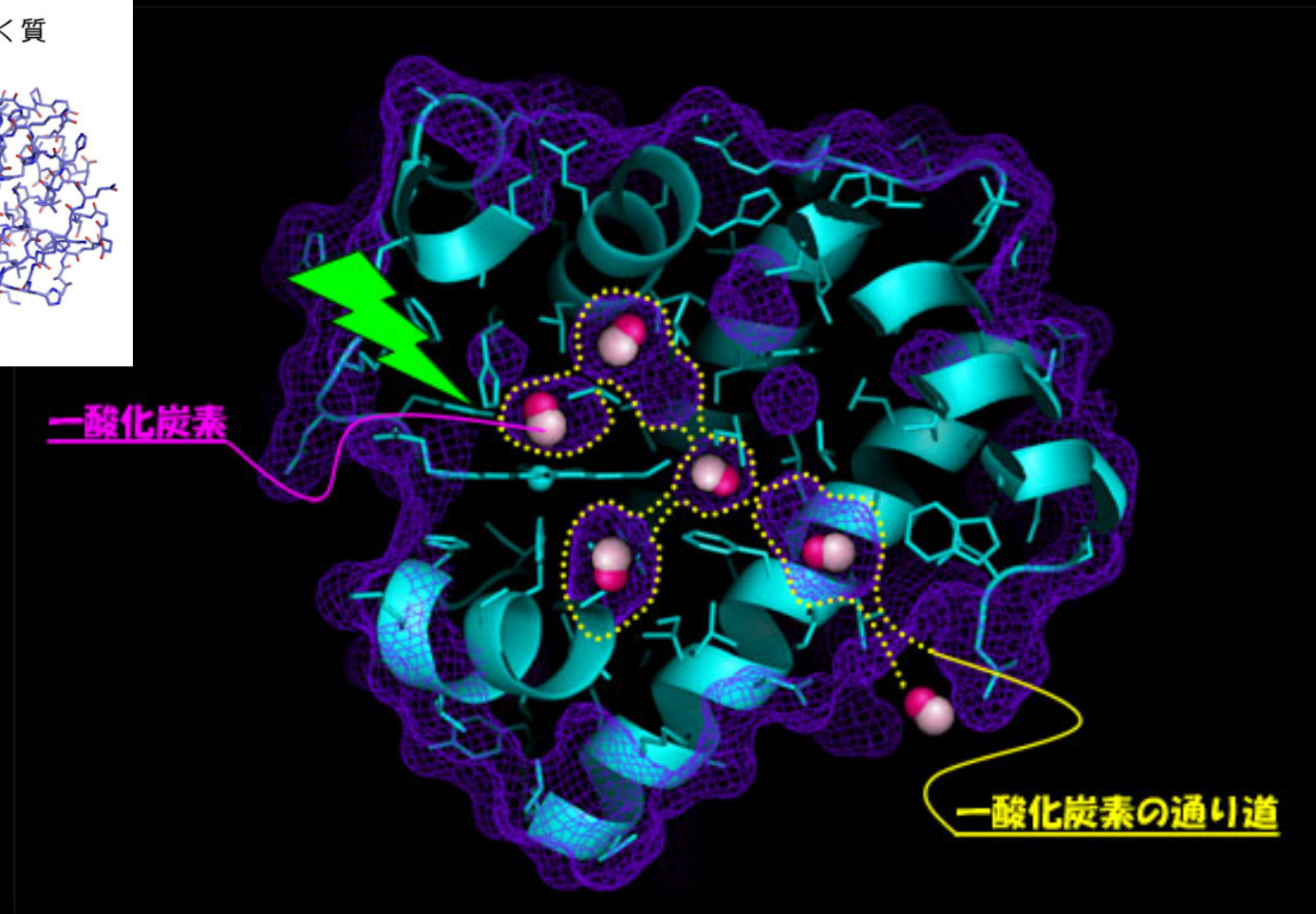
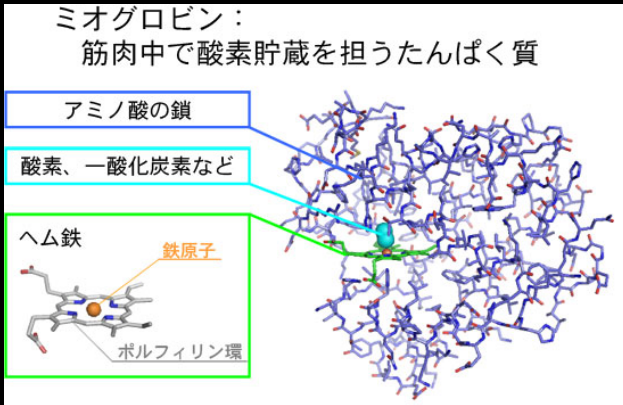
ヘム鉄

鉄原子

ポルフィリン環

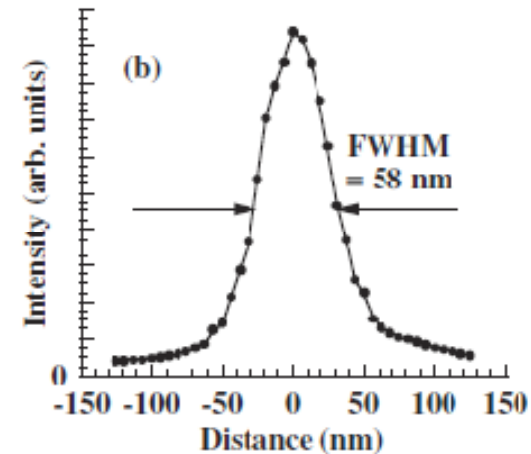
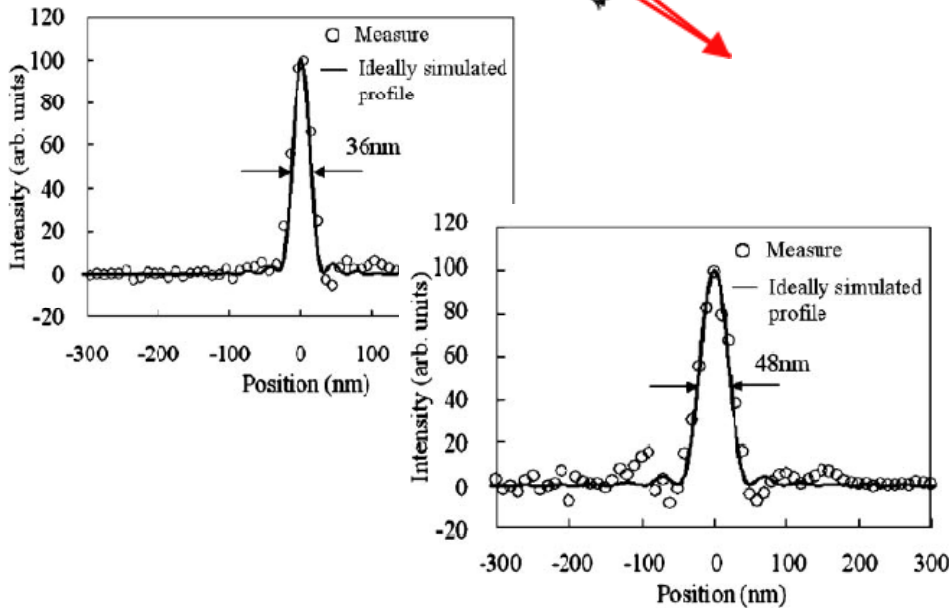
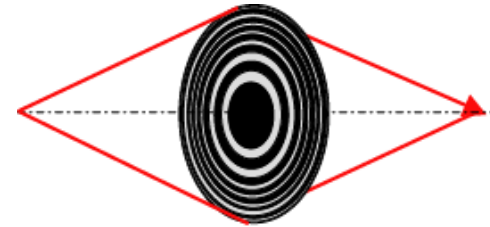
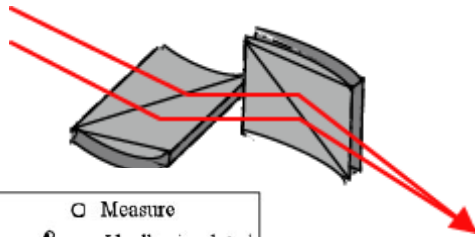
一酸化炭素

一酸化炭素の通り道



ミクロンビームからナノビームへ

Kirkpatrick-Baez ミラー フレネルゾーンプレート
(レンズ)



36 x 48 nm @ 15 keV

BL29XUL (1000 m), $f=253, 150$ mm

58 nm @ 8 keV

BL20XU (200 m), $f=160$ mm

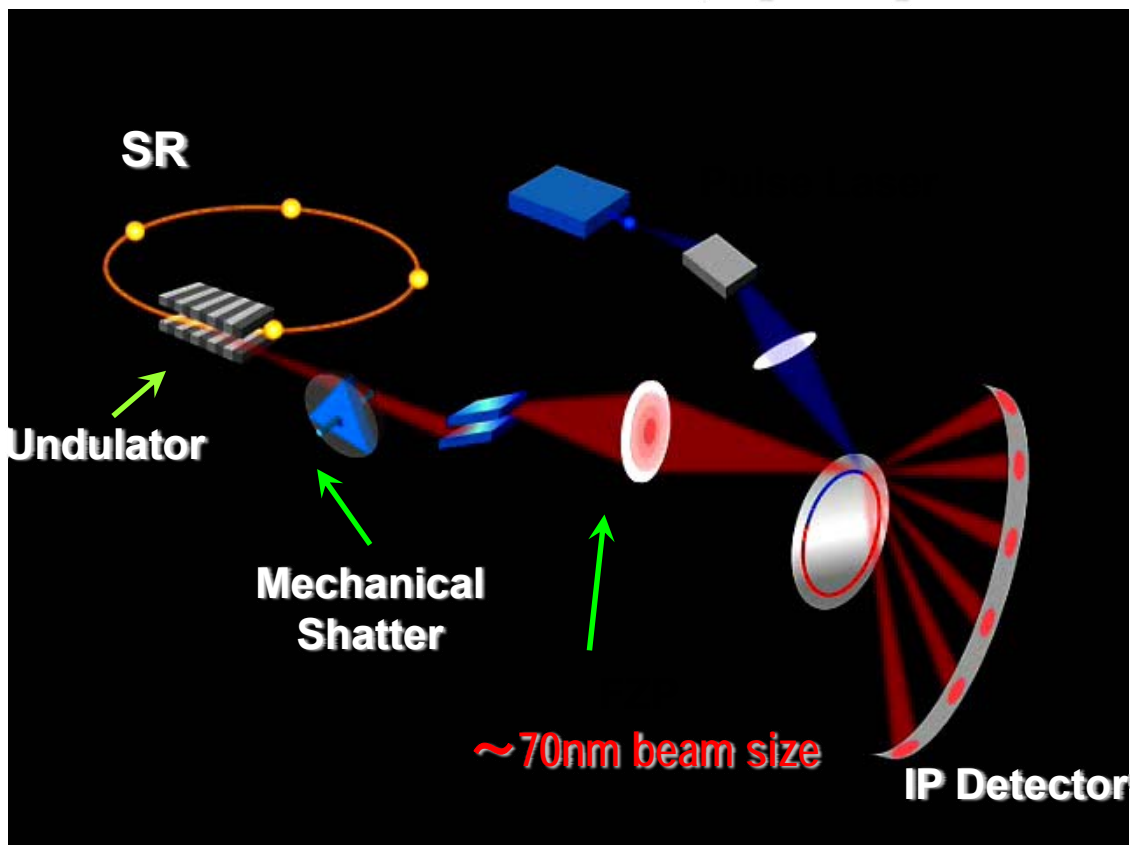
X線ピンポイント構造計測の開発

CREST(Core Research for Evolutional Science & Technology)
/ JST (Japan Science & Technology agency) @SPring-8 BL40XU

2004~2008

Development of the spatial- and time-resolved
structural study technique
for nano-materials and devices.

Less than 100nm scale, Up to 60psec



*Single Crystal Diffraction
From Single Powder Particle*

Single crystalline size < 1 mm
Ratio of PIP ~ 100%!!

DVD Recording Mechanism

Crystal

Amorphous

構造ダイナミクス応用研究 DVD-RAMの相変化材料開発



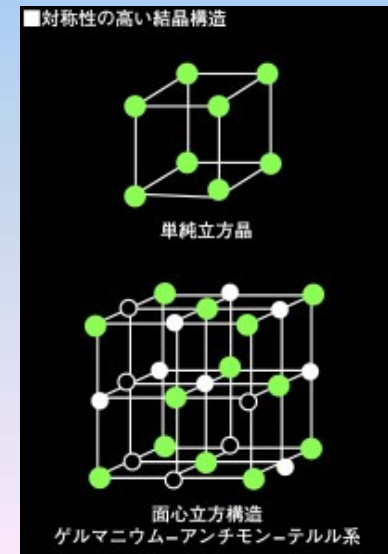
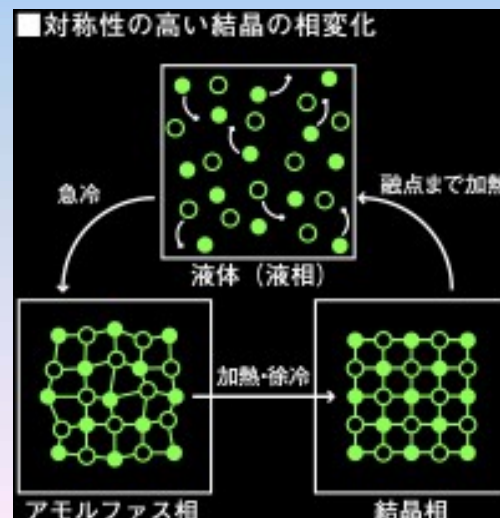
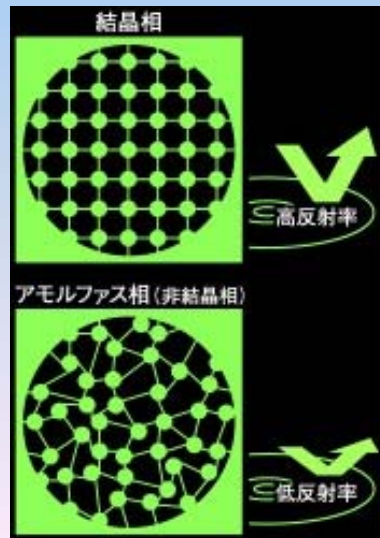
アモルファスと 結晶のはざままで



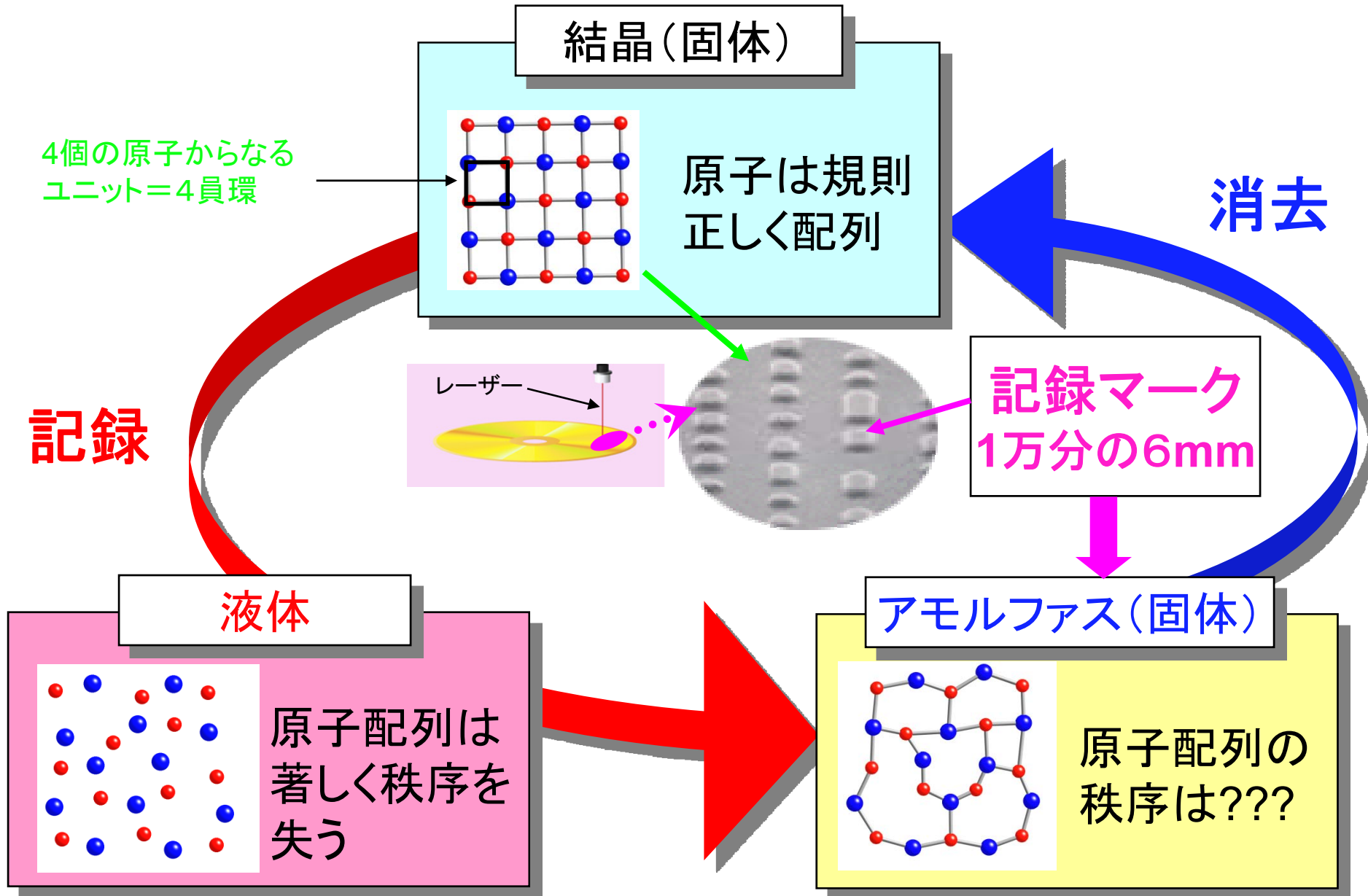
松下電器(株)
Cモバイル・サーバー開発センター
メディア開発グループ 第2技術ユニット
リーダー 山田昇



松下電器(株)
中尾研究所
総括担当参事 高尾正敏

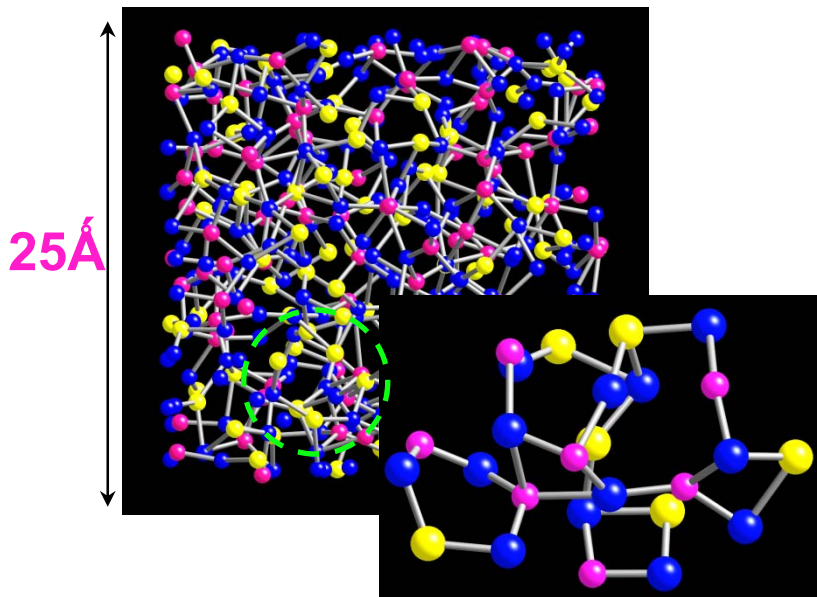


1億分の2秒で起こるDVD-RAMの記録／消去の世界

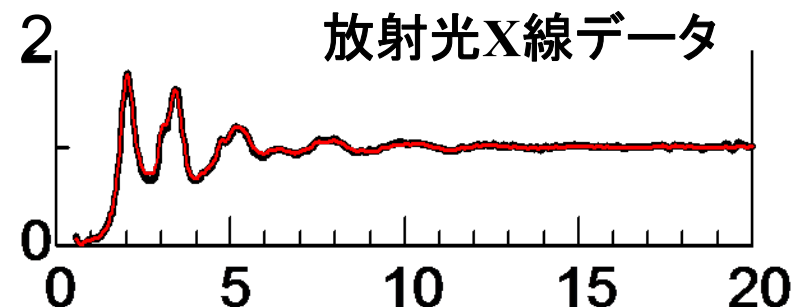
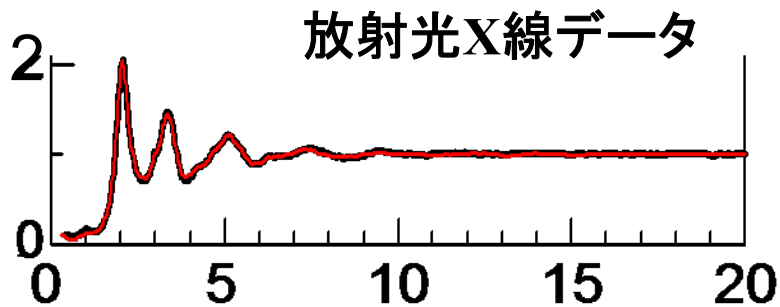
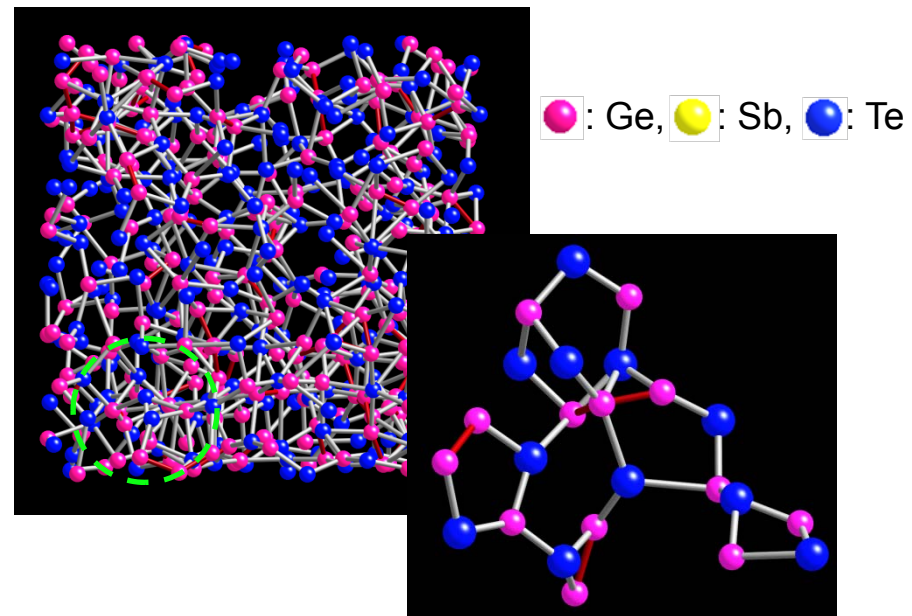


Ge₂Sb₂Te₅, GeTeのアモルファス構造 放射光散乱により決定された構造モデル

Ge₂Sb₂Te₅
(相変化速度: 20nsec)

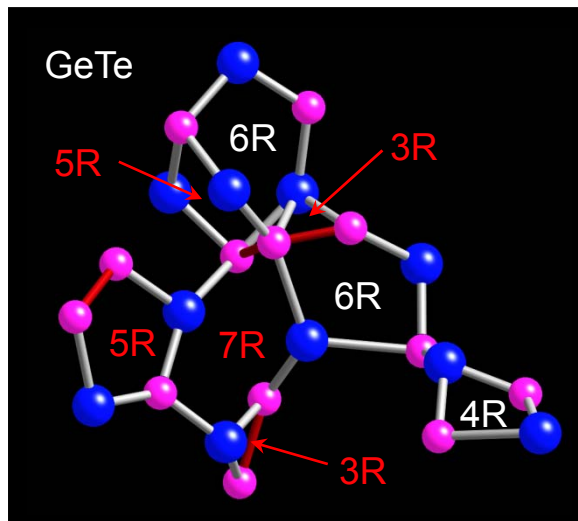


GeTe
(相変化速度: 100nsec)

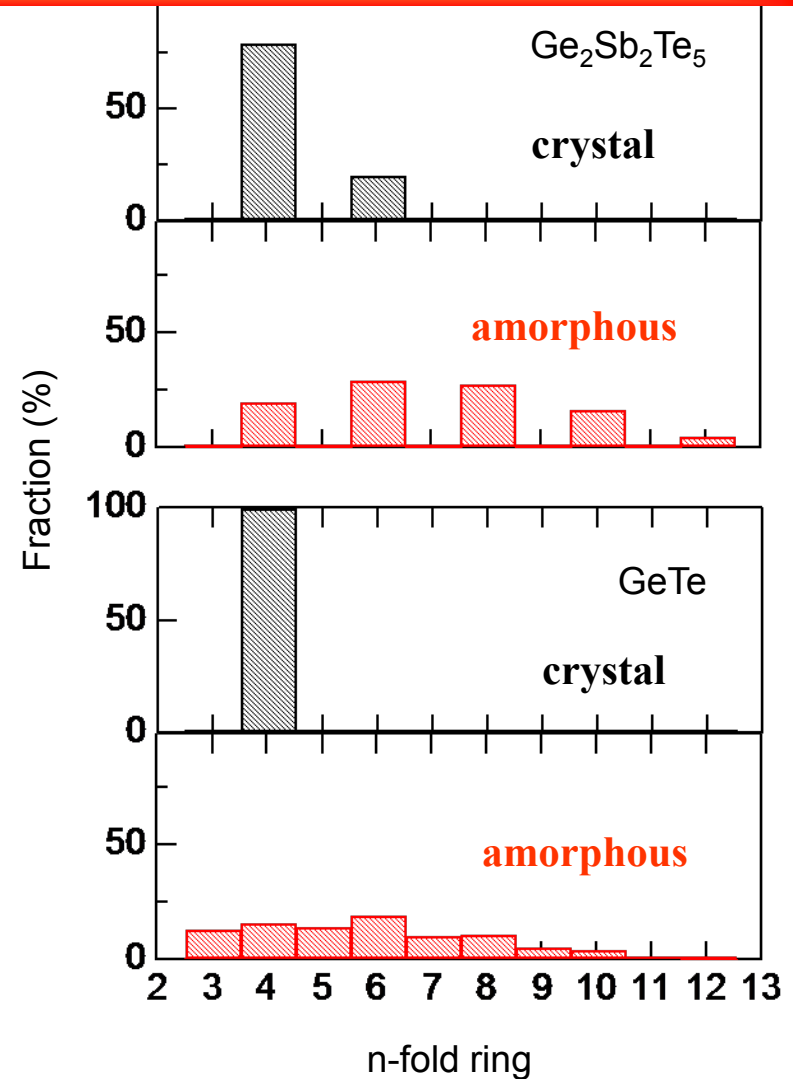


Ge₂Sb₂Te₅ と GeTeのリング構造とその統計

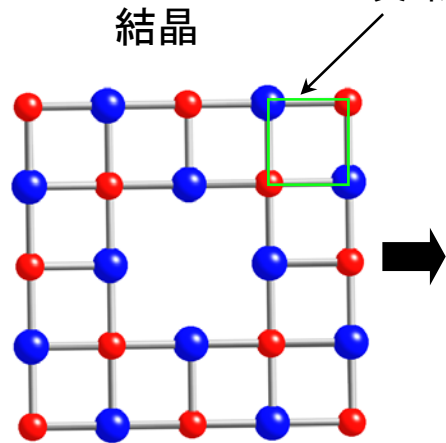
GST は偶数個原子からなるリング構造のみ!



●: Ge, ●: Sb, ●: Te

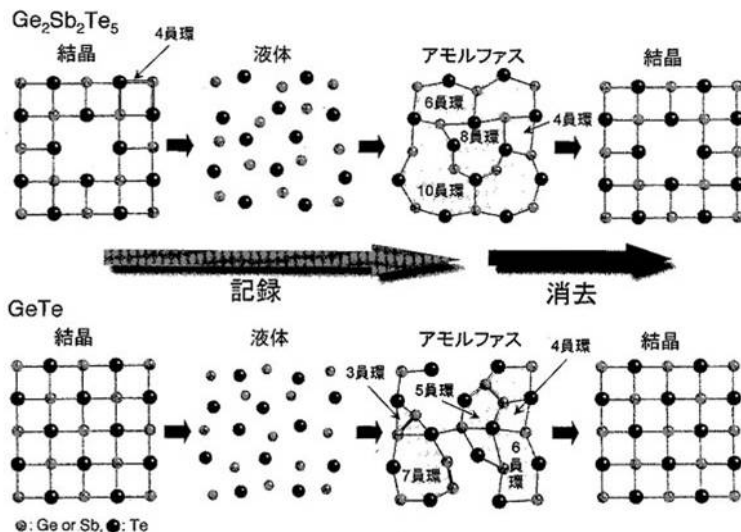
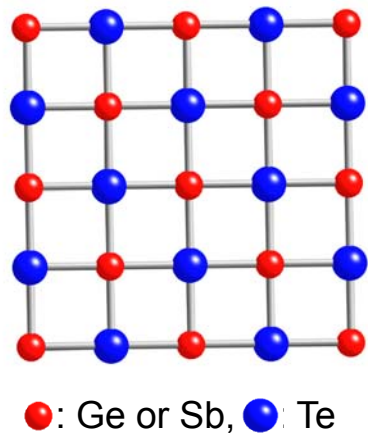


Ge₂Sb₂Te₅



GeTe

結晶



Ge₂Sb₂Te₅ と GeTe の相変化モデル

産官学連携グループ成功 ナノ秒の相変化捕らえる

理化学研究所の高田昌樹主任研究員、高輝度光科学研究センターの小原真司副主幹研究員、松下電器の山崎換えを行う。しかし、その田昇グループマネージャの基本的な構成要素は、筑波大学の守友浩教授らの産官学連携グループのサイクルの速度、特に、DVD-RAMの基は原子レベルでは明らかに本材料Ge₂Sb₂Te₅は原子レベルでは明らかに(ゲルマニウム・アンチモン・テルライド)にナノ秒オーダーで生じる構造変化を明らかにした。米国・心用物理誌Applied Physics Lettersに掲載予定。

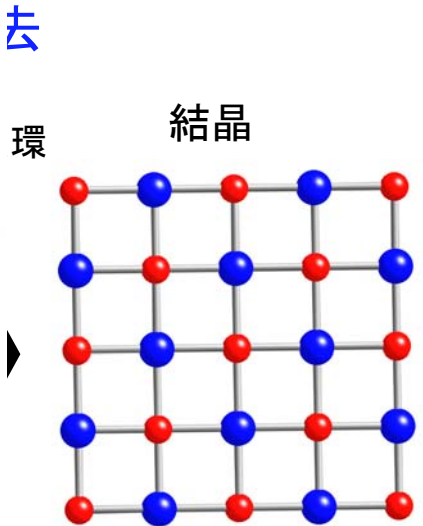
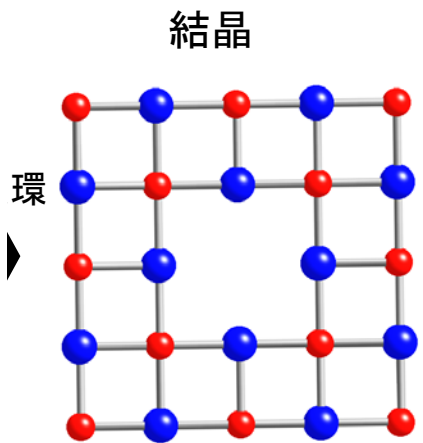
DVD-RAMは、Ge₂Sb₂Te₅系材料で構成されるメモリ薄膜層に、サブミクロンサイズの微小スポットに絞ら込んだレーザー照射を行うことで、メモリ薄膜内部の原子結合状態(物質相)を局所的・可逆的に変化させる。その際に生じる状態間の反射率差を利用する。正方形の秩序を持った偶数ユニットを多数保持して形成されるのがわかっている。これら多くの偶数ユニットは、正方形ユニット(4員環)を基本構造としており、その初期と最終の状態である結晶とアモルファスの構造を比較することで、DVD-RAMの高速相変化の原因が明らかになる。

研究グループは、Ge₂Sb₂Te₅とGeTeの構造を調べ、構造と相変化の関係が高速に生成し、アモルファスから結晶へと高速に変化することができると同時に、同じ実験を異なる材料で行った。一方、アモルファス材料を用いて行った研究は、Ge₂Sb₂Te₅に固有でGeTeには見られなかった。

その結果、アモルファスGe₂Sb₂Te₅は、正方形の秩序を持った偶数ユニットを多数保持して形成されるのがわかっている。これら多くの偶数ユニットは、正方形ユニット(4員環)を基本構造としており、その初期と最終の状態である結晶とアモルファスの構造を比較することで、DVD-RAMの高速相変化の原因が明らかになる。

この研究は、JSTの戦略的創造研究推進事業C-RESTタイプ「反応現象」の支援を受けて行われた。また、この研究は、JSTの戦略的創造研究推進事業C-RESTタイプ「反応現象」の支援を受けて行われた。また、この研究は、JSTの戦略的創造研究推進事業C-RESTタイプ「反応現象」の支援を受けて行われた。

DVD-RAMの記録速度決める構造



ピコ秒の光記録をSPring-8で見る

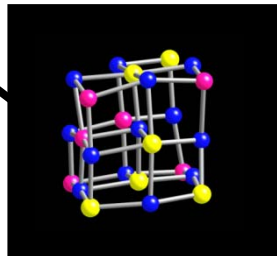
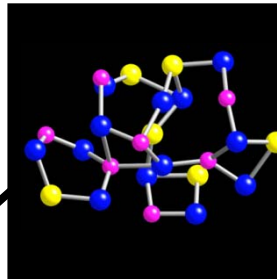
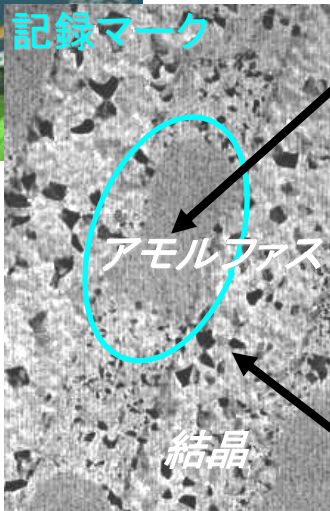
-DVD構造ダイナミクス研究-

共同研究: 松下電器(株) 山田昇

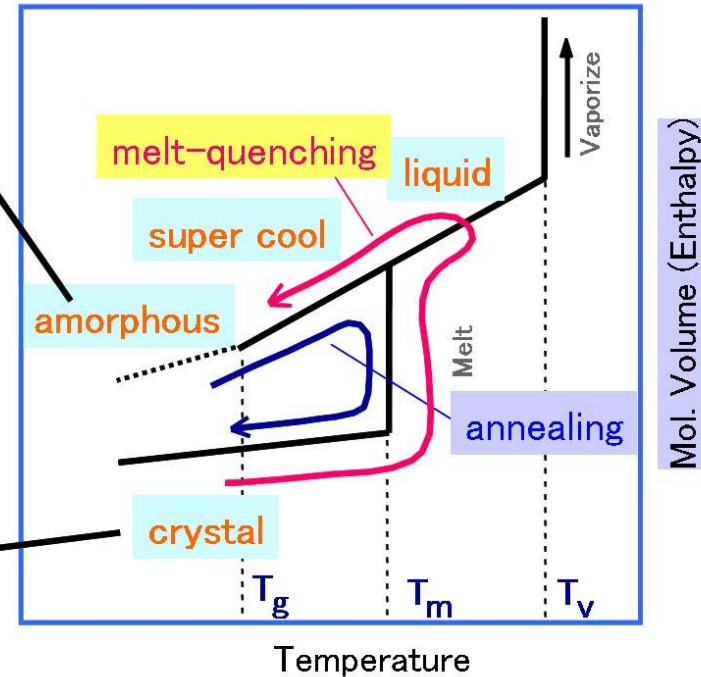
素子サイズは $0.32 \mu\text{m}$ ———— 微小空間
応答速度(書込・消去)は20-30 ns — 極短時間

で → その場観察が必要

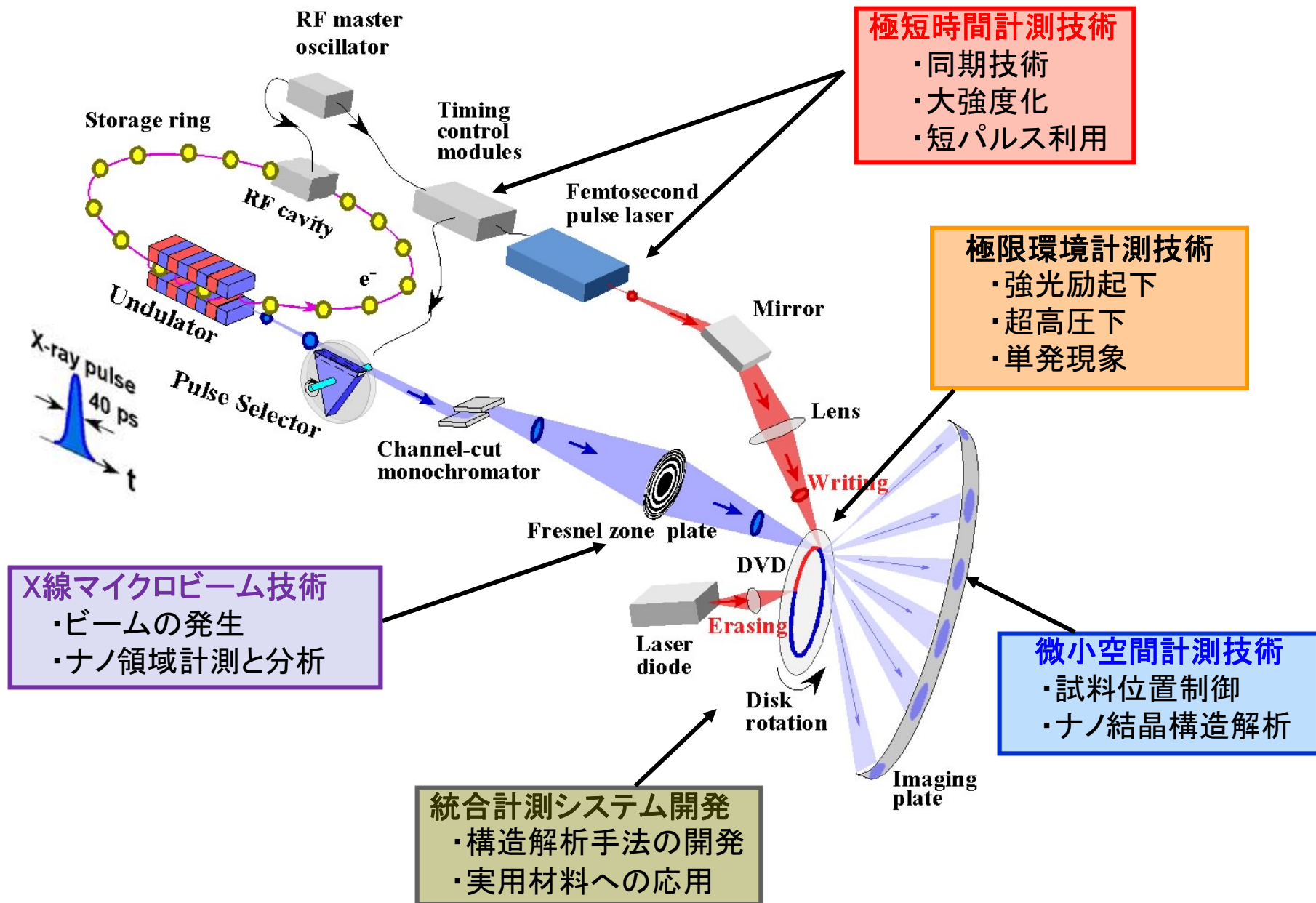
X線ピンポイント構造計測



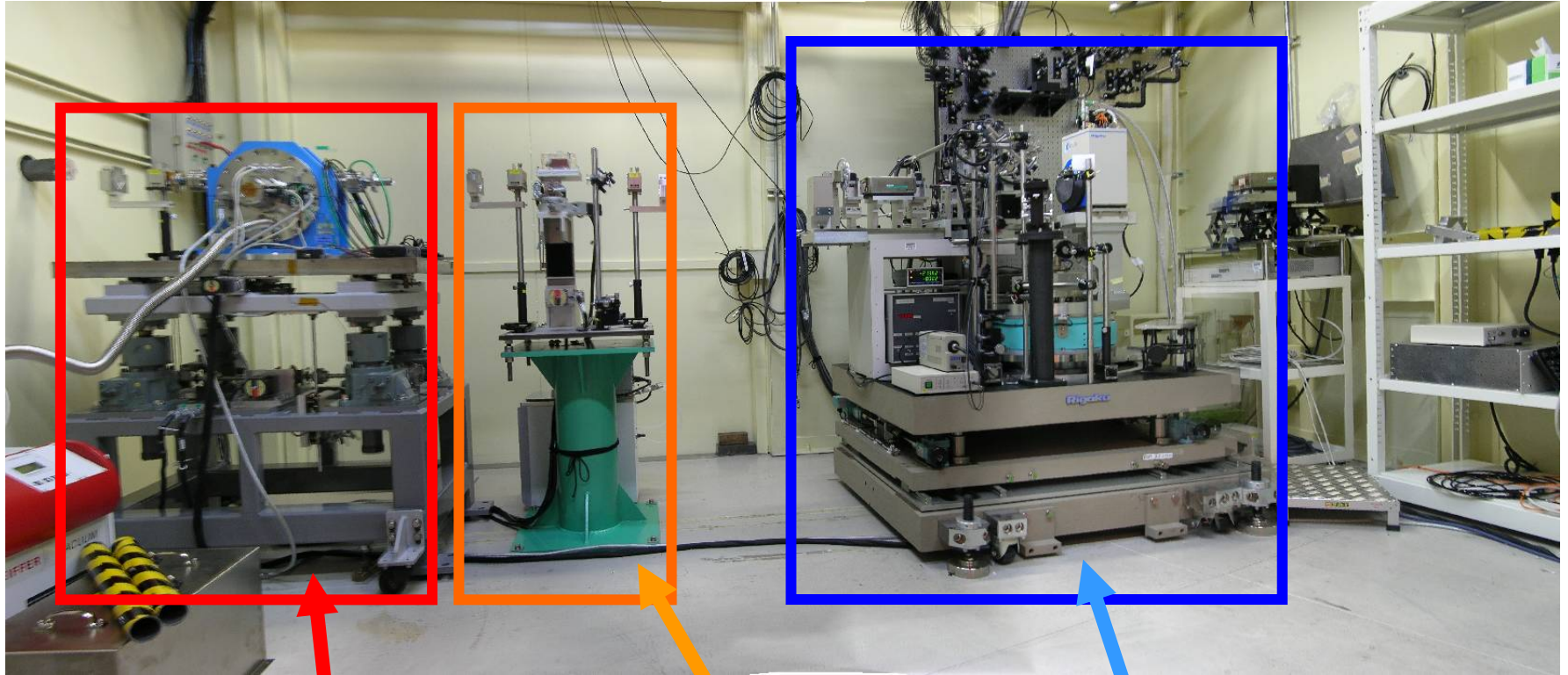
アモルファス・結晶相転移のメカニズムの解明



X線ピンポイント構造計測装置の開発



X線ピンポイント構造計測システム @ SPring-8 BL40XU

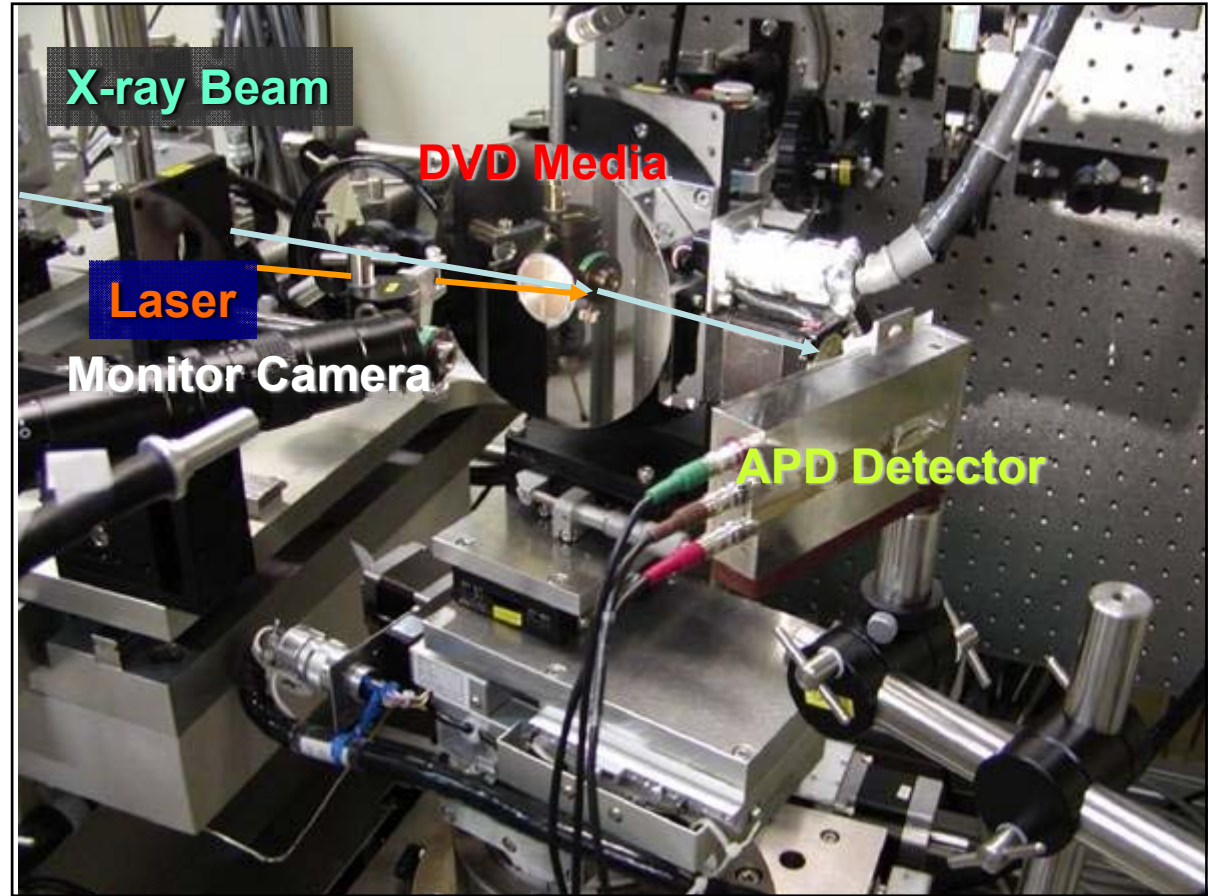


◆ X-ray Pulse Selector (XPS)

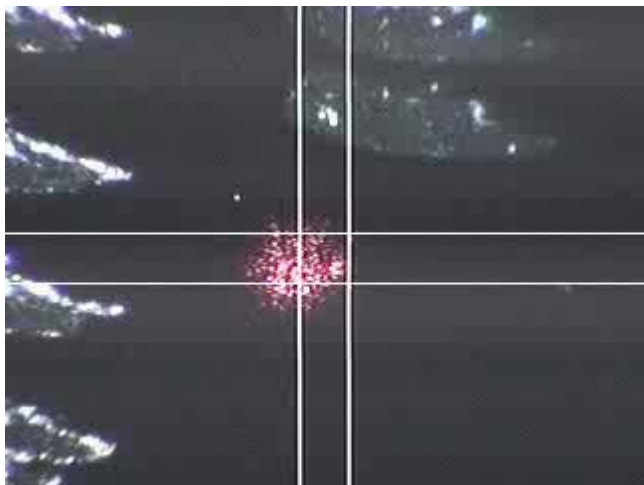
◆ Si(111) Channel-cut Monochromator

◆ Precise Diffractometer System

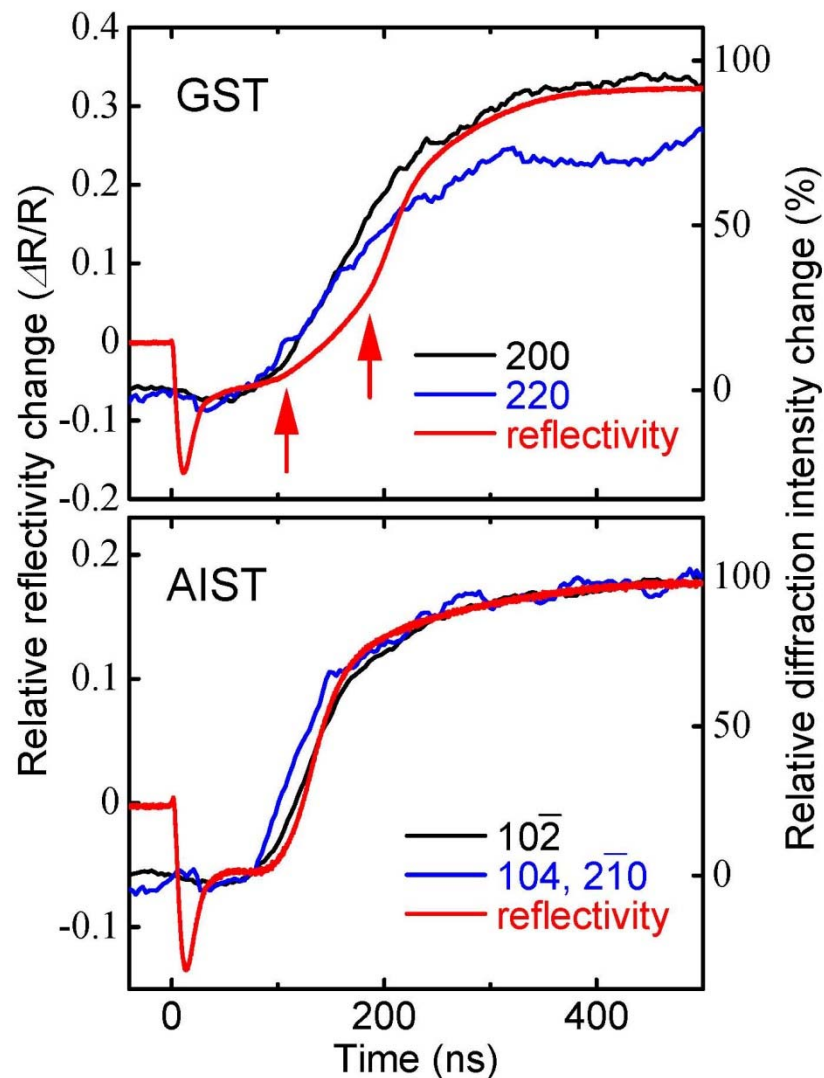
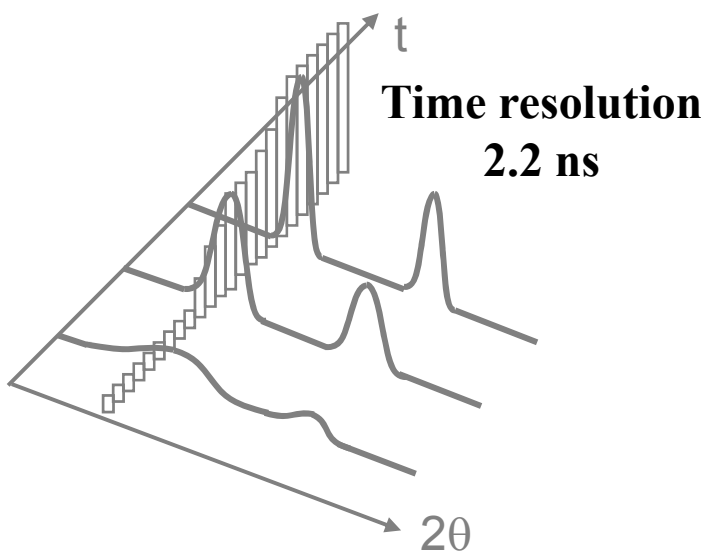
ディスク試料回転計測システムの開発



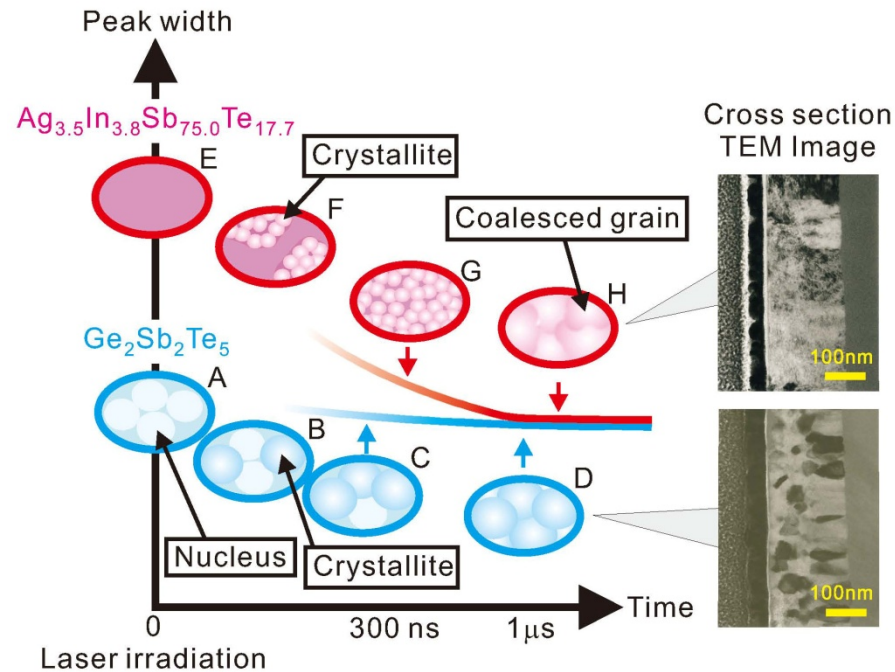
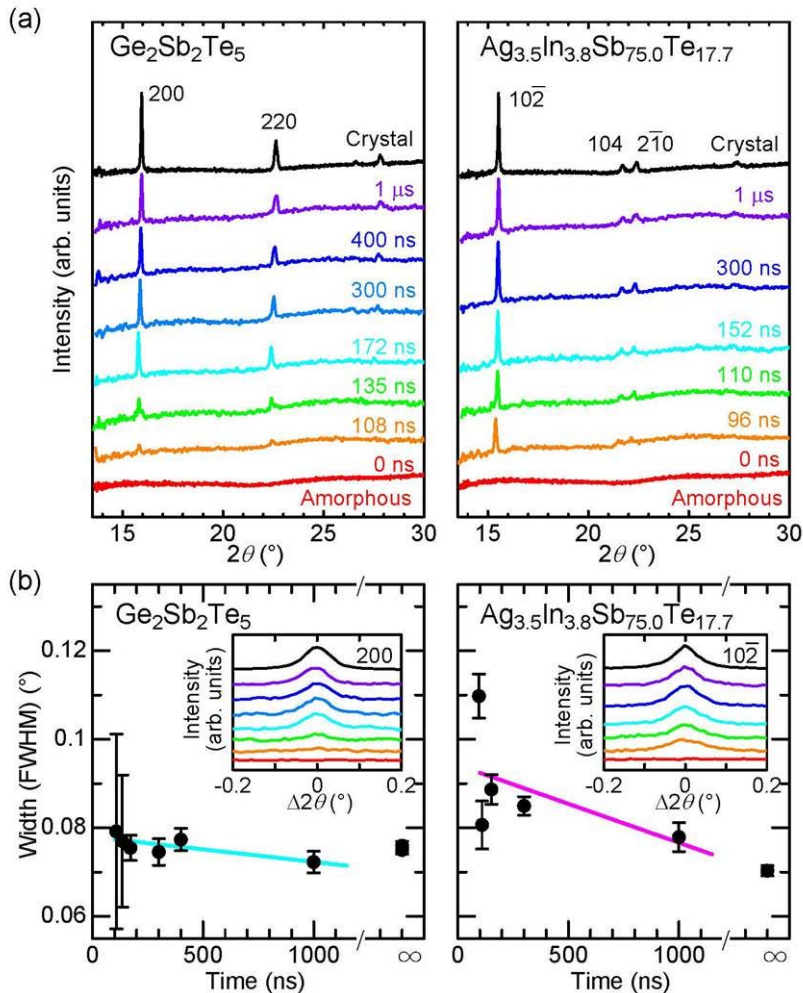
光反射率とX線回折強度の時分割測定 GST と AIST のAPD/MCSによる計測



Disc Monitor Image



GSTとAISTの結晶化過程の違いを観測



GST, AISTの結晶化過程を表すモデル

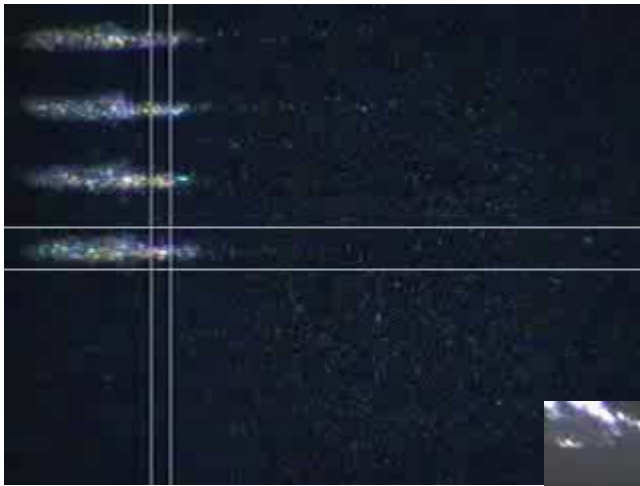
IP/Pump-probe測定による回折
ピーク幅の時間変化測定

高度化・微細化された X線ピンポイント構造計測

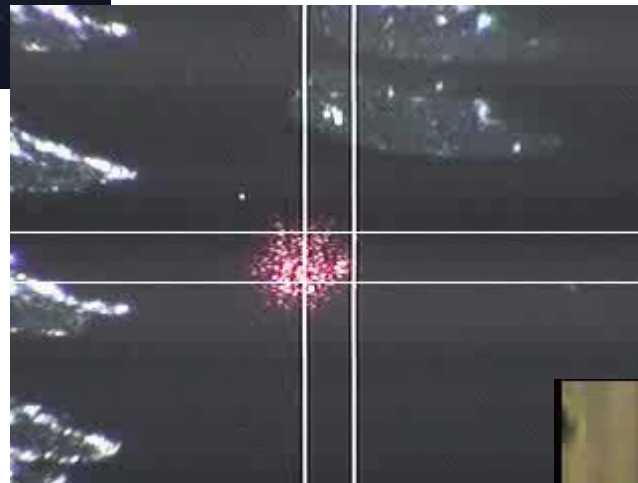
2006年11月

計測速度: 1Hz

放射光ビームサイズ: 100 μ m



200 μ m



200 μ m

2007年4月

計測速度: 5Hz

放射光ビームサイズ: 100 μ m

2008年4月

計測速度: 948.98Hz

放射光ビームサイズ: 3 μ m

1000倍の高度化



200 μ m

高速(1 kHz) ディスク回転によるデータ精度の向上

ディスク一枚の計測時間：～30分

計測ショット数：1,650,000 ショット

(5 Hz 計測の場合：90分で30,000 ショット)

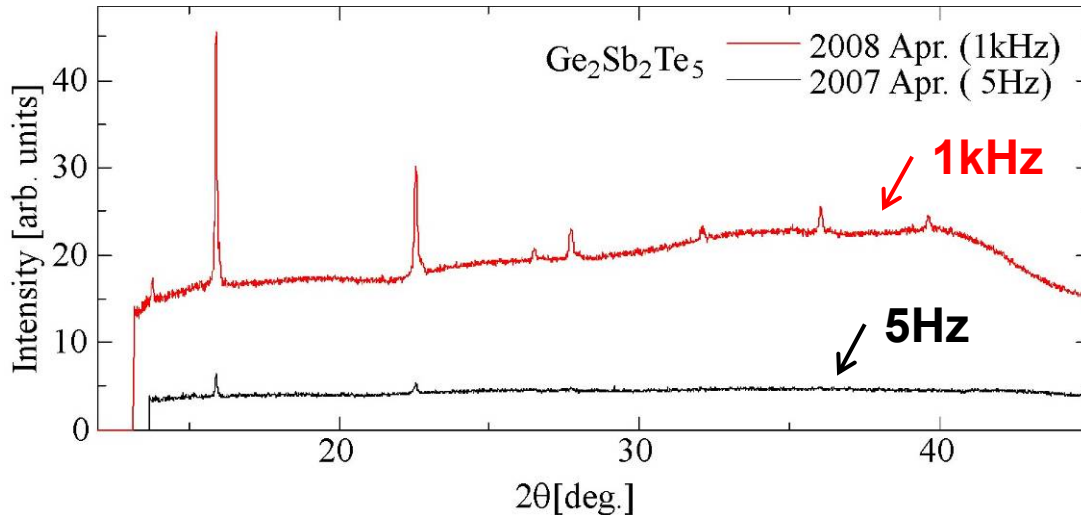


データ精度の向上

測定強度 1.0: 5Hz
~10.0: 1kHz

S/N比 18.0: 5Hz
56.4: 1kHz

Powder Pattern

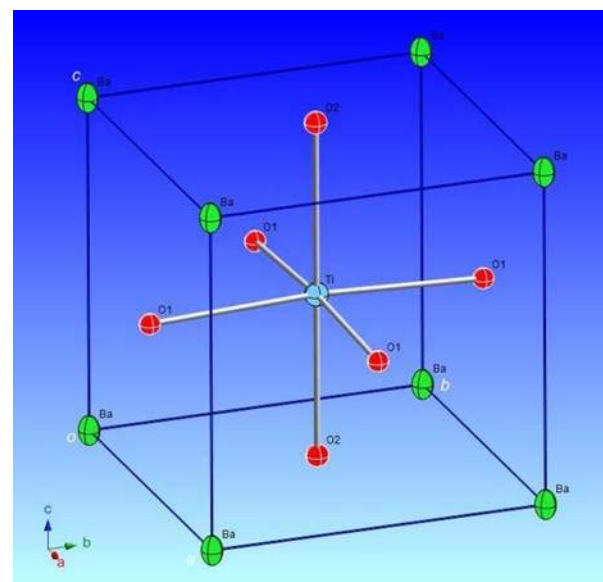
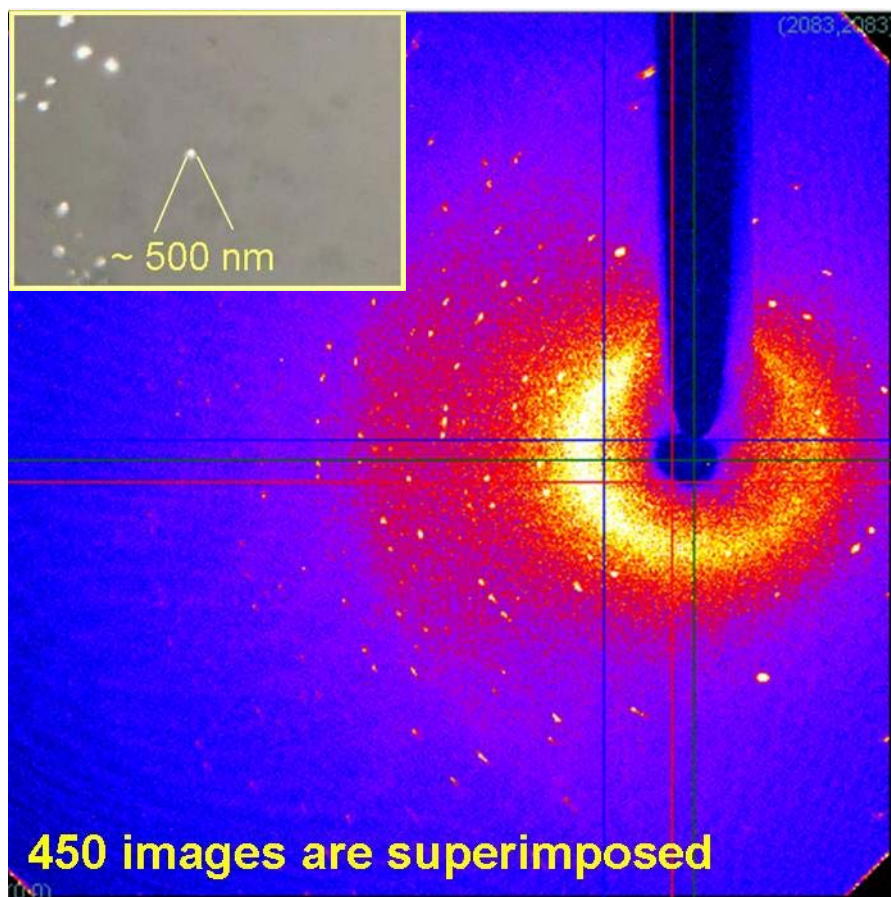


高分解能な
構造情報

X-ray diffraction of 500 nm BaTiO₃

**粉末一粒からの単結晶構造解析が実現
医薬品粉末の未知構造が単結晶として構造解析可能へ！**

(Beam size 3.2_W x 2.8_H um)
 $\omega_{\text{total}}=225^\circ$, $\Delta\omega=0.5^\circ$, $2\theta=30^\circ$, Exposure time 5sec/1 image



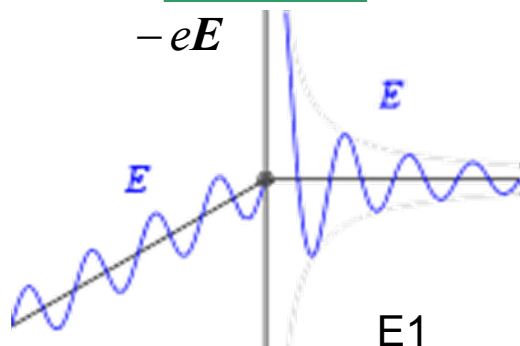
R_{int} 0.0771(4350ref)
 R_1 0.0436(2356ref)
 $2\theta_{\text{max}}$ 65.6°
Completeness 0.925

スピン可視化による 新しい磁気構造科学の構築

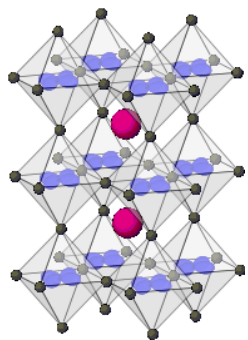
低エミッタンスの光源特性とビーム安定性の寄与

電荷散乱(トムソン散乱)

偏光に変化なし

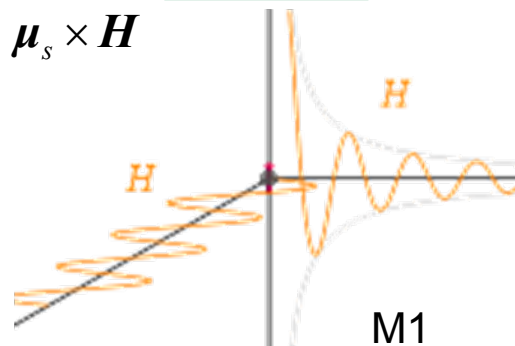


電荷散乱振幅 $\sim N_{total}$

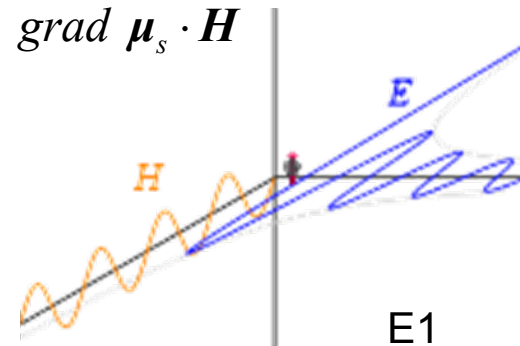


磁気散乱

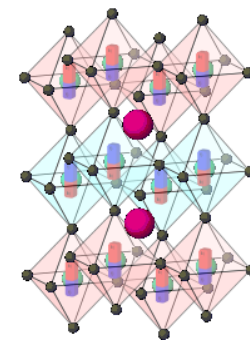
偏光に変化あり



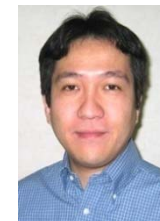
磁気散乱振幅 $\sim N_{mag} \cdot \frac{\hbar\omega}{mc^2} \sim \frac{\text{電荷散乱振幅}}{1000}$



SPring-8の高輝度特性を活用して
物質中の電子スピンを可視化する



安定性に裏付けられた高い偏光特性 微小試料からの放射光磁気散乱計測の実現

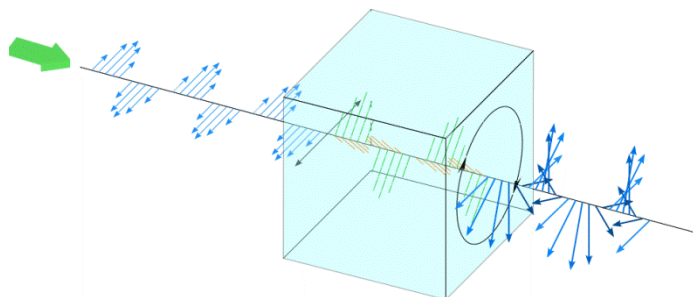


Dr. H. Ohsumi Prof. N. Arima

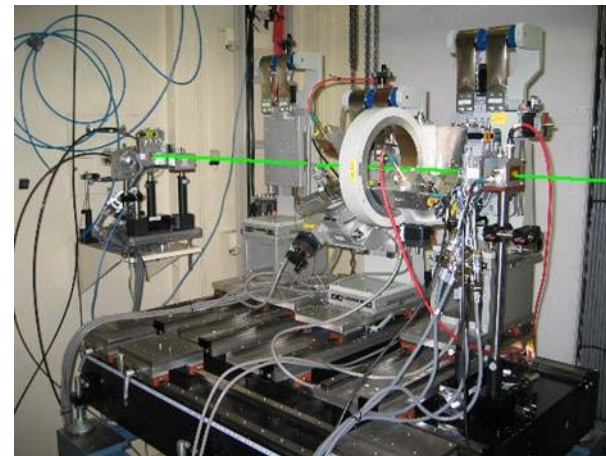
偏光や異常分散を活用する回折実験技術の開発

動力的X線回折に伴う複屈折効果

→ 完全結晶(ダイヤモンド)



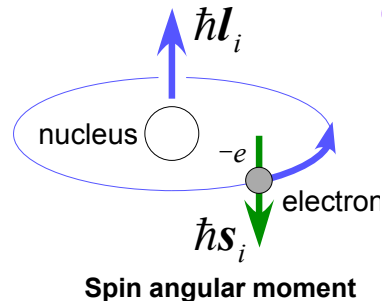
1/4波長板による偏光状態の操作



ダイヤモンド移相子を利用したX線偏光変換装置

放射光の極限利用(ダイナミックレンジ9桁)

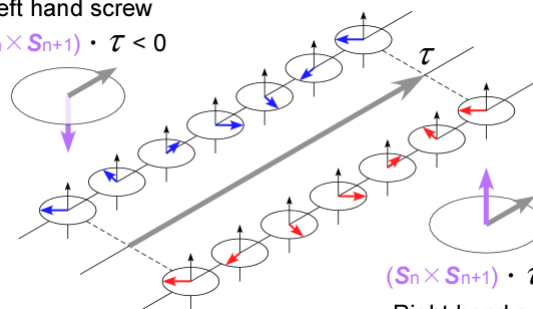
Orbital angular momentum



軌道角運動量とスピン角運動量の分離

Left hand screw

$$(\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}) \cdot \boldsymbol{\tau} < 0$$



スピッキラリティ

$$(\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}) \cdot \boldsymbol{\tau} > 0$$

Right hand screw



高S/N比を実現する回折強度測定装置

ナノビーム・時分割・磁気散乱実験@SPring-8 新しい磁気構造科学の研究展開へ

将来の高度情報化社会

超高速、超大容量、超省エネルギー

成長を伴わない持続的発展には
革新的な技術開発が必要

例えば、
磁場によらないスピンの制御

- ・スピン軌道相互作用
- ・電気磁気効果

スピントロニクス

電子の電荷とスピンを利用



超高密度磁気記録



不揮発性磁気抵抗RAM

資源は有限であるので持続的成長は不可能

シリコンベースの従来型

エレクトロニクス

電子の電荷のみを利用

An aerial photograph of a large, circular particle accelerator facility, likely the Super Photon Ring (SR) at KEK. The facility is a massive, circular structure with a blue-tinted roof, illuminated from within, creating a glowing effect. It is situated in a valley with hills in the background. The sky is a mix of blue and purple, suggesting dusk or dawn. In the foreground, there are some smaller buildings and parking areas. A semi-transparent blue box with yellow text is centered over the main structure. In the top right corner, there is a label in green text.

Super Photon ring – 8 GeV

Toward Ultra Precise
Toward Ultra Fast
Toward Ultra Small