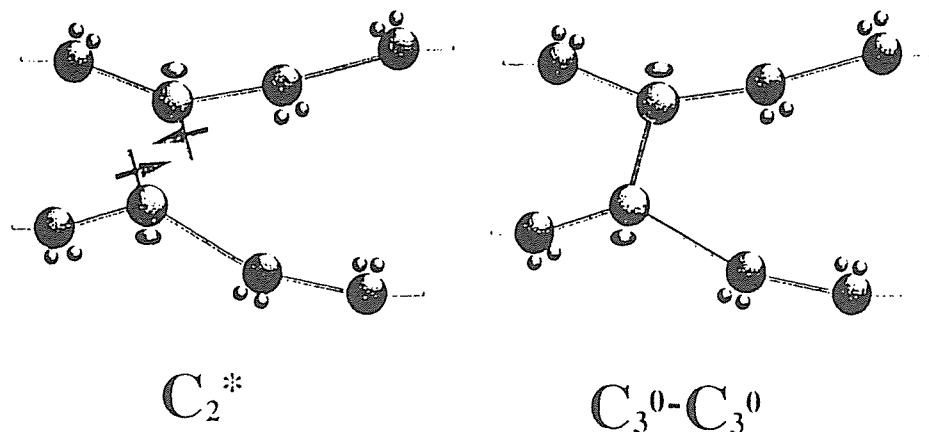


示す。2個の励起されたローンペア電子 ($2C_2^*$) は3配位欠陥ペア ($C_3^0-C_3^0$) により安定化される。



生体分析ビームライン

◇ X線磁気吸収・散乱(XMAS) SG

岡山大学 理学部
圓山 裕

1. 研究目的

円偏光あるいは直線偏光のX線と磁性体との相互作用（吸収及び干渉性散乱）を通して、磁性を理解する上で基本的な磁気構造と電子状態を探索する。特に、放射光の偏光状態の制御と散乱X線の偏光解析は、磁性原子の電子状態をスピンと軌道の寄与に分けて理解する上で不可欠である。また、偏光解析は反強磁性体の磁気状態の研究にも有効である。回折、散乱、吸収の実験手法を用いることによって、中性子磁気散乱とは異なる新しい磁性研究の展開を目指す。各種磁性体における「磁性と構造との相関」を微視的な視点から解明することを目的としている。

2. BL-39XUの特徴

直線及び円偏光X線の生成とその偏光状態の制御を行うために、光源として真空封止型直線アンジュレータを、また直線偏光から円偏光への変換を行うためにダイヤモンド移相子を導入する。直線アンジュレータによる直線偏光度 $P_L \sim 1$ の5~20keVの領域のX線を利用する。回転傾斜型二結晶モノクロメータによって単色化されたX線は、ミラーによって高調波を除去された後に、実験ハッチに導かれる。移相子は厚さ約1mmの単結晶ダイヤモンドを透過型で用いるもので、円偏光度 $-1 \leq P_C \leq 1$ の制御が変調周期約100Hz以内で可能で

ある。この移相子を $\lambda/2$ 波長板として用いると、磁気散乱に好都合な垂直直線偏光が利用できる。また、 $\lambda/4$ 波長板として用いる場合、円偏光の左右交番が可能となる。この偏光変調法によって、高磁場の印加と変調増幅による精度の向上が期待できる。

3. 実験装置

磁気吸収・散乱実験のための回折計はZステージ上に置かれ、Zステージを含めた回折計全体は光軸に対して垂直に敷かれたレールの上を移動できる。この装置は基本的には2軸回折計と、 2θ アームに搭載された4軸回折計(偏光解析用の分光結晶が載る)から構成されている。2軸回折計の ω 軸には最高磁場1テスラの電磁石が搭載される。その磁極は水平軸周りに回転できるようになっており、水平・垂直の両方向の磁場が利用できる(最高10テスラの超伝導マグネットの導入が計画されている)。また、He循環型冷凍機によって10-300Kの範囲で温度依存性の測定が可能である。検出器はイオンチェンバー、Si(Li)-SSD、シンチレーション・カウンターを予定している。ダイヤモンド・アンビル・セルの導入による高圧下での測定やCCDカメラによる2次元イメージングなども計画している。

4. 実験手法と研究対象

実験は、(A)直線偏光を用いた磁気散乱、(B)円偏光を用いた磁気散乱及び磁気吸収、に大別される。本ビームラインで円偏光を利用するためには、移相子による分光学の実験手法の確立が欠かせない。各々の実験目的の概略を述べる。

4-1. (A)直線偏光を用いた磁気散乱：

更に、非共鳴及び共鳴型の磁気散乱に分けられる。ここでは、偏光解析が重要な要素となる。検光子として、SiあるいはGeのchannel-cut型分光結晶を用いる。

(A-1) X線磁気Bragg散乱：

散乱断面積 π 及び σ 偏光成分を解析することによって、スピンと軌道角運動量の寄与(希土類化合物)、電荷とスピンの規則化(遷移金属酸化物)、表面・界面の磁気構造(多層膜)、相転移と磁気構造などを研究する。 k -空間での高分解能は螺旋スピン構造、non-collinearスピン構造(希土類化合物)、Jahn-Teller効果による格子歪(遷移金属化合物)などの構造研究に適している。また、共鳴効果による散乱強度の増大は、反強磁性体の磁気Bragg散乱の検出に有効である。高磁場下でのメタ磁性転移に伴う磁気構造及び磁気状態の変化も興味深い。

(A-2) X線共鳴磁気(交換)散乱：

共鳴効果を利用した分光測定(非対称度スペクトル)と偏光解析によって、フェリ磁性体の電子状態を副格子を区別して探求する(Fe酸化物, 希土類化合物)。磁気反射に関する共鳴散乱から、反強磁性体における磁気二色性(磁気吸収法では原理的に不可能)を測定し、反強磁性状態のスピン構造を調べる(Mnフッ化物)。また、偏光状態の相違から光励起過程に関わる双極遷移と四重極遷移を区別する(希土類化合物)。表面・界面の磁気状態や相転移に伴う磁気状態の変化に関して、サイトを区別した情報を得る。

4-2. (B)円偏光を用いた磁気散乱及び磁気吸収：

磁気円二色性と磁気回折に分けられる。ここでは、移相子による偏光状態の制御が重要な要素となる。移相子による分光測定と偏光変調法の開発を目指す。

(B-1) X線磁気円二色性：

磁気光学総和則によるスピンと軌道磁気モーメントの分離に関して、磁気双極子の寄与を

磁気異方性の視点から議論する(遷移金属規則合金)。各種の強磁性体及びフェリ磁性体に関する温度・磁場・圧力依存性の測定から、磁気及び構造相転移に伴う電子状態の変化を探究する。共鳴ラマン散乱による磁気円二色性の高分解能測定を目指す(Fe酸化物, 希土類化合物)。スピン軌道結合、遍歴電子と局在電子の混成、結晶場と対称性など電子状態の詳細を調べる。定在波の条件下や磁気EXAFS測定も目指す。生体物質、有機物磁性体、隕鉄等の物質における磁性イオンや磁性原子の状態も興味深い。

(B-2)X線磁気回折：

円偏光度の制御による磁気散乱因子の決定、印加磁場方位の相違によるスピンと軌道の寄与の分離を行う。これは重い電子系の磁気状態を理解する上で貴重な情報となる(希土類化合物やアクチノイド磁性体)。温度・磁場・圧力依存性はこの系の物性を理解する上で大変興味深い。

5. 今後の計画

当初計画の達成度は40%程度と考えている。まず、超伝導マグネット、ダイヤモンド・アンビル・セル、CCDカメラの導入を最優先に進めたい。更に、印加磁場方位と検光子方位の自由度を増設したい。様々な指数の磁気反射を捕らえることが出来るだけではなく、散乱面に対する磁化方位の多様性を増すことが出来るので、情報量が格段に増える。次に、3~5keV領域への拡張を目指して、真空チェンバー内での磁気吸収・散乱実験を計画したい。これによって、複数の脱励起過程の同時計測が実現されると、電子状態の多面的な理解が進展すると考えられる。

◇生体分析ビームラインの現状

東京大学 工学部

早川 慎二郎

現在、分析SGでは実験ハッチ内に設置する集光光学系、架台、蛍光X線イメージングチャンバー、汎用斜入射チャンバーの設計、作成を進めている。進行状況や期待される応用、成果を以下に取り上げる。

1) X線のマイクロビーム化

X線のマイクロビーム化高輝度光源を用いることで空間分解能、ビーム強度共に改善が期待されるが、ビーム径1ミクロン以下で 10^{10} 個/s以上のフォトンフラックスを持ったエネルギー可変なマイクロビームの実現をめざしている。これまでにWolterミラー(回転放物面+回転双曲面)、K-Bミラーなどの設計を行った。

2) 超微量元素分析・イメージング

現在作成中の蛍光X線イメージング装置はX線集光光学系と組み合わせて超微量元素分析、イメージングに利用される。PFなど第2世代の放射光施設の多くではSi(Li)検出器を用いて蛍光X線分析が行われており、SPring-8においてもこのようなエネルギー分散型の検出系は重要であると考えられる。しかしながら試料位置でのフォトン数はPFでの偏向磁

石光源を用いた場合と比べて4桁以上向上すると考えられるため、エネルギー分散型の検出系では検出器の飽和が大きな問題になると予想される。高い計数率でエネルギー分散型のように多元素を同時に測定するため波長分散型蛍光X線検出系の設計に取り組んでいる。点に近い発光点からの蛍光X線を平板の結晶で分散させて位置敏感比例計数管（Position sensitive proportional counter, PSPC）で検出する。この検出系はエネルギー分散型の検出系と比べて検出器の立体角の面では劣っているが、信号対バックグラウンド比(S/B)についてはエネルギー分解能の比だけ本質的には優れていると考えられる。PFでの実験結果との比較からSpring-8を用いることで100ppb以下の微量元素が測定可能になると期待される。

また、イメージングに関しては従来は不可能であった微量な元素の空間的な分布を測定できることに加えて、ビームラインに設置される移相子を用いることでX線偏光顕微鏡の実現をめざしている。 $\lambda/4$ 板（ $-\lambda/4$ 板）の利用による円偏光X線の利用や、 $\lambda/2$ 板を用いた局所での線2色性測定などが実現する。

3) 斜入射X線分析

全反射蛍光X線分析による超微量分析はSpring-8の利用で最も成果が期待される分野の一つである。クリーンハッチの建設などを将来の課題としてまず汎用斜入射チャンバーの設計を行った。予算的な措置がつき次第、来年10月の完成をめざして作成を進める。

4) 硬X線域におけるしきい蛍光X線分光

軟X線域でのしきい蛍光X線分光はSpring-8の利用により強度的な問題は解決されると考えられる。現在、分光系の検討を行っており、供用開始とともに実験を開始する予定である。

5) 当初の目標に対する現段階での実験装置の達成度（又は満足度）60%程度である。

その理由は予算的な問題でX線集光光学系、斜入射チャンバーの整備がまだ行われていないことによる。

◇医学応用

東京理科大学 理学部
中井 泉

酵素・タンパクなどの構成成分として存在する生体内微量元素は、生命活動の維持に重要な役割を果たしている。また、癌等の疾病や有害金属への暴露の際には、生体内必須微量元素のレベルが変動することが指摘されている。しかし、生体内微量元素については低濃度であるため分析技術上の問題からまだよくわかっていないことが多く、またこれまでの微量元素に関する研究は、臓器レベルに留まっていた。そこで、我々のSGでは放射光マイクロビームを用いた蛍光X線分析による生体内の微量元素のイメージングと、全反射蛍光X線分析法による超高感度定量分析により、組織、細胞レベルでの微量元素の3次元濃度分布を明らかにし、微量元素の生理学的役割の解明、金属中毒における微量元素の作用機構の解明、がん等の疾病の予防、診断に役立てることを目的として研究を進めている。

我々が用いるマイクロビーム蛍光X線分析と全反射蛍光X線分析のための装置は、分析

我々が用いるマイクロビーム蛍光X線分析と全反射蛍光X線分析のための装置は、分析SGと共通することから、分析SGと協力して実験ステーションを建設している。放射光によるイメージングは、組織と元素分布の精密な1:1対応が可能になることが特徴であり、本法によりたとえばガンと微量元素との関係を組織学的情報をもとに考察できるので、様々なガンの形態、状態における微量元素の分布が明らかになるであろう。特に、X線励起であるので空气中で測定ができ、試料に与えるダメージも少ないことから、生きた細胞の試料の測定ができる点も大きな特徴である。

一方、全反射蛍光X線分析法は数mgの試料で分析できることから、これまで微量成分の化学分析が困難であった生検試料を対象とすることができることが特徴である。特にSPring-8の高輝度X線を用いれば、f(フェムト=10⁻¹⁵)gレベルの微量元素の分析が可能となることから、まだ必須性すらもよくわかっていない生体微量元素の化学に大きく貢献するであろう。また、生検試料の分析により、シスプラチンなどの抗癌剤投与後のガン組織における微量元素の濃度変化を生きている患者について追跡できることから、抗癌剤の薬理効果やメカニズムの解明に本研究が大きく寄与することが期待できる。

我々はPFで1988年より実験を初め、数多くの成果を得ており、シンポジウムではそのいくつかを紹介したがここでは省略する。最近の我々の新しい試みとしてゲル電気泳動法により展開した試料をX線分析することにより、微量金属と酵素との結合状態を明らかにする試みも進んでいる。この方法に、蛍光XAFS法を組み合わせることによりさらに詳細な金属との結合状態も明らかになるが、PFにおける実験では信号強度が低すぎて十分なデータが得られておらず、SPring-8の高輝度X線に期待している。また、PFではX線検出器にSSDを用いているため生体成分からの散乱が強く検出器が飽和してしまい、イメージングの限界がppmレベルにとどまっていた、集光光学系の利用による輝度の向上もいかされていない。生体分析ビームラインではX線の検出に波長分散方式を採用するので、イメージングにおける定量下限が大幅に向上し、ppbレベルの微量元素をターゲットとすることが可能となるであろう。これまでの実験では、試料中にppmレベルで存在したCu, Zn, Hg, Seなどを対象としてきたが、ppbレベルの分析が可能となるとCr, Mn, Co, Ni, Cd, As, Snなどの微量元素もターゲットとすることができる。たとえばNiはDNAとRNA中に存在するといわれており、細胞内微量元素分布の解明により、今後は分子生物学的な情報との対応が可能になるので、あらたな展開が期待される。

今後の課題

上記の研究では、超微量元素の検出がテーマとなっているが、そのためにはクリーンな環境が不可欠である。すなわち、試料調製のための準備室、測定のためのハッチとも分析元素に対してクリーンでなければならないが、現状では多目的の実験が行われるため金属汚染が著しく、超微量分析のためには全く不適切な環境となることが予想される。また、臨床試料の全反射蛍光X線分析では、1試料5分程度の測定で頻繁に試料交換を行うため、ハッチのそばで試料交換の準備をする机、クリーンベンチ等が必要であるが現在の建設プランではそのようなスペースが確保されない可能性があり憂慮している。