

BL28B2 白色X線回折

1. はじめに

白色X線回折ビームラインBL28B2は偏向電磁石を光源とした白色放射光の汎用的な利用を目的として建設され、白色X線トポグラフィや屈折コントラストイメージングなどの研究が行われてきた。2001年度に増設された第3光学ハッチでは、高温・高圧の極限状態下における物質の構造や物性の研究と共に、エネルギー分散型時分割XAFSシステムの立ち上げが進められ、ユーザー実験が始まっている。

2. 第2光学ハッチ

2-1 RF タイミング信号の導入

放射光は蓄積リングの中を回る電子により発生しており、電子はいくつかの塊に分かれてリングの中を回っている。したがって、放射光は時間軸で見ると、ある周期をもったパルス状になっている。この放射光パルスの周期と同期をとった外場を試料に印加し、タイミングを調整することにより、外場のある位相におけるトポグラフやロッキングカーブなどをストロポ的に測定することが可能となる。このような実験に備えて、加速器のRFタイミング信号をビームラインまで専用線を使って引く作業を行った。この信号を使い、試料に放射光パルスと同期をとった高周波磁場を印加することが出来ることを確認した。

2-2 高速シャッターのアラインメント用ステージの導入

BL28B2の高速シャッターは最短で1 msecの露出が可能なシャッターであるが、BL28B2で得られる放射光の最大の横幅が55mmあるのに対して、開口が10mm角しかないという制限がある。このため、2001年度に高速シャッター全体を上下に駆動させるステージを整備し、高速シャッターを使わない実験の時には高速シャッターを退避させ、大きなサイズのビームを通せるようにした。2002年度には、更に高速シャッターのアラインメントが行えるよう回転ステージと平行移動ステージを整備した。これにより、高速シャッターをビームに対して鉛直に配置し、シャッターの中心をヘリウム置換パスのパイプの中心に合わせることが出来るようになった。その結果、高速シャッターを用いるタンパク質結晶のラウエトポグラフの撮影などの調整が容易に行えるようになった。

2-3 モノクロメータ用結晶の交換

BL28B2では、2001年から医学利用（屈折コントラストイメージング）の実験が行われるようになってきた。検出器のカメラと同期させたシャッターでカメラの1フレームあたり数msecだけ露出することにより、ラットの心臓など動きの速い被写体でもブレを抑えて撮影することが可能となってきている。二結晶モノクロメータを用いたビームラインと比べて、一枚の結晶による分光を行うBL28B2は、同じビームサイズにまで拡大したときに、光子束密度が大きいというメリットがあり、時分割の実験には有効である。従来は、結晶表面がSi311である挿入光源用ビームラインのモノクロメータの第二結晶を約30°傾けてSi111として使っていた。しかし、得られるビームが平行四辺形になり、検出器の視野が無駄になっていた。そこで新たな結晶は、モノクロメータ結晶を駆動するゴニオメータとそのチェンパーのサイズから考えて、ビームの横幅がなるべく大きくなるよう結晶表面の横幅を185mmとした。その結果、よく使われるヨウ素の吸収端エネルギー33keVでは、最大11mmの横幅のビームが得られるようになった。

2-4 アルミ箔の酸化によるイメージング実験への影響

白色放射光のパワーは~100Wと大きいため、真空を封じるベリリウム窓は酸化防止のため、アルミ箔で小さな空間を作り、ヘリウムガスを流している。モノクロメータの



図1 大気中で白色放射光を3日間照射した結果、酸化したアルミ箔。

あるビームラインでは、一般にポリイミドアミド膜が用いられているが、白色放射光を数日照射すると穴が開くためBL28B2ではアルミ箔を用い、機器保護のため真空ではなくヘリウムガス置換を行っている。このアルミ箔は酸化に気をつけなければならない。通常はアルミ箔の前後ともヘリウムガスで置換した状態で実験が行われている。しかし、下流側を大気開放する必要のある実験があり、3日間のビームタイムの後、アルミ箔を確認したところ、図1に示すように酸化されていた。このように酸化アルミが積層した状態になると、この屈折コントラストによるイメージが観測され、イメージングの実験には支障をきたす。現在では、約2週間に1度アルミ箔の汚れを確認し、必要があれば交換作業を行っている。

3. 第3光学ハッチ

3-1 エネルギー分散型時分割XAFS

第3光学ハッチでは、高エネルギー領域まで、高いエネルギー分解能で時分割XAFS測定を行うため、2002年度からエネルギー分散型XAFS測定装置(DXAFS)の整備を進めている。2002年度前半では、装置の立ち上げおよび初期調整を行ってきたが、2002年後半では、引き続き本装置の整備、改良を進め、性能評価を行った。実試料のDXAFS測定が開始され、既に触媒試料におけるin-situ昇温反応実験が実施されている。

(1) CCD検出器の改良

2002年前半に使用していたCCD検出器(C4880-10)を、より高速読み出しが可能なCCD検出器C4880-80-24に変更した。これにより約10msの時間分解能で測定が可能となった。また、CCD検出器の蛍光体P43(Gd₂O₃:S:Tb)の厚さの最適化により、CCDの検出効率を向上することが出来た。

(2) 試料位置調整用ステージの整備

試料位置調整用として、並進XYおよび昇降Zステージを導入した。これにより、入射強度を測定するための試料の光軸からの待避、および光軸への微小位置調整がCCD像を確認しながらリアルタイムに行うことができ、迅速な位置調整が可能となった。

(3) 自動連続測定システムの整備

CCD検出器付属の制御ソフトには、検出器制御用PCのメモリー上に保存された測定データを自動的にハードディスクに保存する機能が備わっていないため、制御ソフトのマクロ機能を利用して自動保存機能を追加した。また、LANを介して他のPCから外部同期させて測定できるようにトリガ制御ソフトの整備を行い、ユーザー持ち込み装置を用いて外部同期できるようになった。

(4) 装置の性能評価

1) システムのノイズレベル

DXAFSスペクトルのノイズレベル(N/S比)の測定値(σ_{total})を、下記の式で近似する。

$$\sigma_{total} \approx [\sigma_{statistics}^2 + \sigma_{system}^2]^{1/2}$$

ここで、 $\sigma_{statistics}$, σ_{system} は、それぞれ統計精度、システムのノイズレベルである。PdホイルおよびPdOペレット(Pd K-edge, 24.4 keV)に対して測定を行った結果、次の2点が判明した。

- (a) 10maecオーダーの時分割実験では、 $\sigma_{system} < \sigma_{statistics}$ となった。したがって、実質的な時間分解能を向上させるには、検出器の検出効率及び入射光Fluxを高める必要がある。
- (b) ペレット試料のCCD像では、試料の濃度ムラにより縞が見えるが、ノイズレベルにあまり影響を与えない。

(5) 計測システムのエネルギー分解能の評価

図2に25keV付近におけるPd K端のDXAFSスペクトルに対する計測システムの角度分解能依存性を示す。角度分解能($\Delta X/d$)は、集光点から検出器までの距離(d)およびCCD検出器の空間分解能(ΔX)を変えることにより設定した。DXAFSデータのエネルギー分解能は、XAFS測定ビームラインBL01B1で測定されたデータにガウス関数をコンボリューションし、DXAFSスペクトルにフィッティングして求めている。測定の結果、計測システムの角度分解能を小さくすることによりエネルギー分解能が向上することが確認され、最小で 2×10^{-4} であった。

3-2 高温高压実験

(1) バックグラウンド軽減のための遮蔽

供用開始以来、立ち上げ調整の過程でハッチ内の2次X

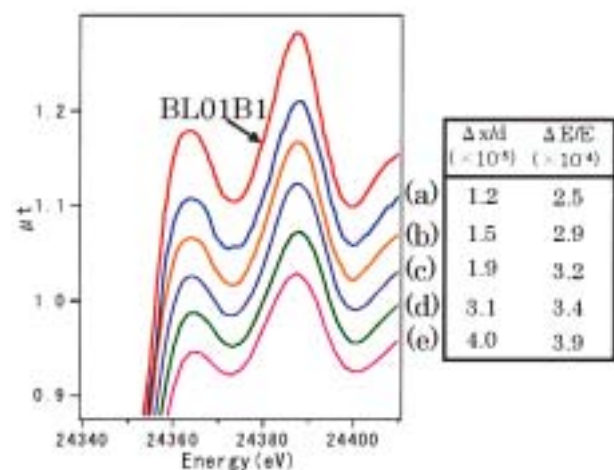


図2 DXAFS Pd K吸収端スペクトルにおける計測システムの角度分解能依存性。

x : CCDの空間分解能、d : サンプルから検出器までの距離。赤線はBL01B1で測定されたデータである。

線によるバックグラウンドを下げるためにいくつかの工夫がなされてきた。BL04B1での経験を基に、試料からの散乱X線を2つの受光スリットでコリメートし、半導体検出器の受光面以外の部分を厚さ5mmの鉛で遮蔽した。しかし、散乱角が大きくなると側面から検出器に回り込む2次X線がノイズとして検出されるようになった。このため、検出器を遮蔽する鉛の厚さを増し、検出素子の周辺は合計10mmの鉛で遮蔽すると共に、回り込みのX線を減ずるため、厚さ2mm程度の鉛で100mmほどの長さの筒を作り、検出器と第2受光スリットの間に取り付けた。高压容器の中に試料を入れた場合、高压容器本体の厚さ約50mmの鉄鋼が試料から放射される2次X線を遮蔽する。このため上記のような工夫でバックグラウンドがほぼ目立たない程度まで抑えられた。しかし、通常の試料ホルダーに取り付けた試料を測定する場合は、試料からのシグナルに加えて、鉛からの蛍光X線や鉛の吸収端でスペクトルが不連続に変化するなどのバックグラウンドの影響が、以前よりはかなり小さくなったもののまだ残っている。

(2) 実験例

これまで用いてきたサファイア製試料容器に加えて、ユーザーグループが新しく単結晶モリブデン製の試料容器を開発し、反応性がより大きいアルカリ金属である流体ルビジウムの超臨界領域を目指したX線回折測定が行われるようになった。試料容器は、X線の透過壁として100マイクロン以下に薄膜化した2つの単結晶モリブデン薄板の間に0.4~2.5mmの空隙を設けた構造となっている。試料はその2つの単結晶モリブデン薄板の間に保持され、その間隔が試料厚みに対応する。測定温度、圧力領域の試料の密度を考慮して、X線の吸収係数が適正になるように試料厚みが設定される。単結晶モリブデン薄板の面方位は(001)方位に制御したものを使用し、特に低角領域において試料容器からの干渉性散乱をできるだけ排除するよう工夫がなされている。試料のルビジウムは、あらかじめユーザーの所属機関において、酸素と水を除去したヘリウムガス雰囲気グローブボックスの中で試料容器に導入している。それを密封容器中に保持して移送し、同じ仕様のグローブボックス中で高压容器にセットしてビームラインへ持ち込まれている。試料加熱機構としてはタングステンヒーター、圧力媒体としてヘリウムガスを用いている。これまでに1600、160barまでの高温高压条件下で流体ルビジウムの回折実験が行われ、構造因子導出に必要な散乱強度スペクトルを測定することに成功している。

利用研究促進部門

構造物性 グループ・表面構造チーム

今井 康彦

産業応用・利用支援グループ

梶原 堅太郎

分光物性 グループ・XAFSチーム

加藤 和男