

## 分光物性 グループ

### 1. はじめに

分光物性Iグループでは、硬X線領域の吸収スペクトルに関わる分野の研究を、下記のビームラインで行っている。

- ・ X線吸収微細構造 (XAFS): BL01B1, BL38B1, BL37XU
- ・ エネルギー分散時分割XAFS (DXAFS): BL28B2
- ・ 磁性材料: BL39XU

以下では、各ビームラインの2003年度の活動状況を報告する。

### 2. BL01B1 (広エネルギー-XAFS)

BL01B1では、広エネルギー領域での汎用的なXAFS測定を中心としたユーザー利用を行っている。2003年度は、前年度から進めているXAFS計測の迅速化を更に進めた。前年度は、分光器のスキャン方式を従来の「 $\theta$ -Y1軸駆動」から「 $\theta$ 軸駆動」に変更することにより、計測時間の短縮(20分程度)を実現した。2003年度はデータの計測方法として、従来の分光器を1測定点毎に停止する「ステップスキャン方式」に対し、分光器を連続的に動作した状態で計測する「連続スキャン方式」を新規に整備した。この連続スキャン方式と $\theta$ 軸駆動方式とを組み合わせた「Quickスキャン方式」では、多数の計測データ点(2000~6000点)を平滑化することにより、短時間でも良質なデータを得ることに成功した。これにより、透過法XAFS測定で20~50分要していた測定を、試料によっては数秒~数分程度にすることが可能となった。制御の流れを図1に示す。本方式は、4~60keVの範

囲で適用可能であることを確認した(図2)。

このXAFS計測の高速化を応用して、「迅速自動測定システム」及び、「Quickスキャン式時分割XAFSシステム」の整備を開始した。自動測定システムは、透過法XAFS用の自動試料交換器を整備した(図3)。この交換器は、XZステージにより試料を順次X線の位置に移動するタイプで、設置可能な試料数は12個である。現在、制御プログラムの整備を進めている。これにより、試料によっては10試料/時間のペースで計測が可能となる。今後、特に、開発・分析を高周期で行っているユーザーにとって有効となることが予想される。

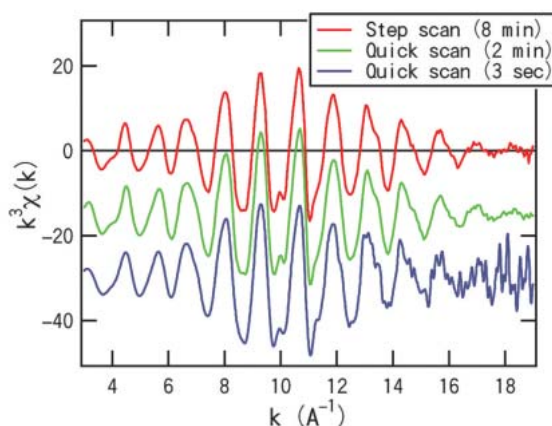


図2 従来法とQuick法の比較。Pd K端XAFS (24.3keV)。試料: Pdフォイル、分光器: S(111)

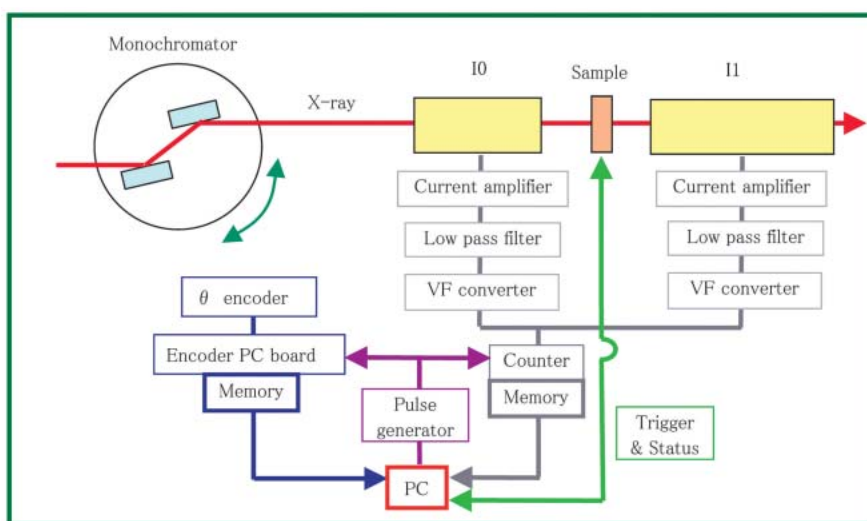


図1 透過法におけるQuickスキャンシステム

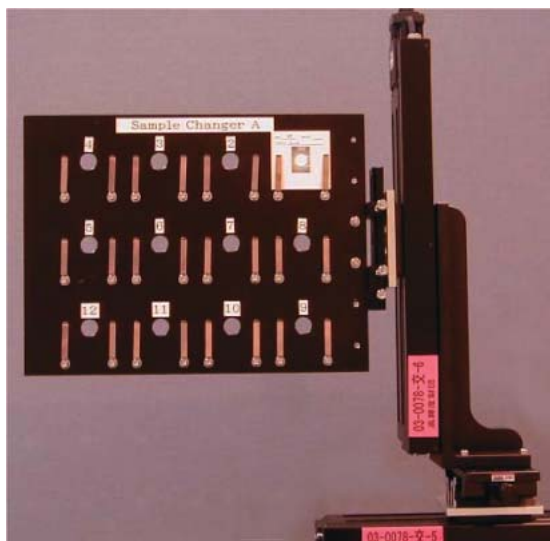
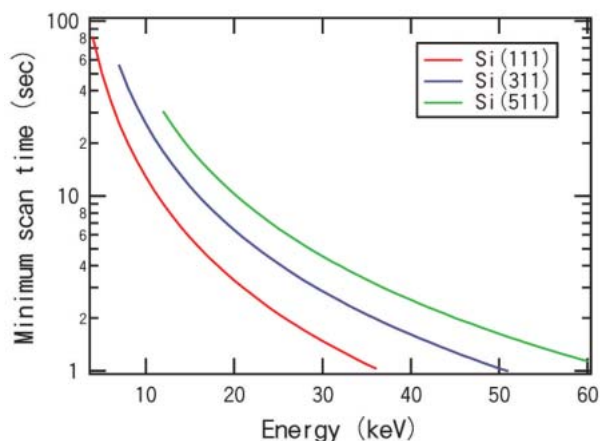


図3 透過法用自動試料交換器

Quickスキャン式時分割XAFS測定の時間分解能は、ハード上は分光器軸の駆動速度が律速となる。BL01B1の標準分光器を用いてEXAFS領域まで測定を行う場合、秒～分のオーダーである(図4)。これは、BL28B2でのエネルギー分散型時分割XAFS測定の時間分解能がミリ秒オーダーであるのに比べ、3桁以上遅いが、(1)蛍光法に適用できる点、(2)エネルギー分解能が高い点などに長所がある。ユーザーが目的の実験に必要な条件(測定方法、時間スケール、エネルギー分解能等)を考慮して、選択できるように整備を進めたい。2003年度は、試料温度をモニターし、予め設定した条件に達した時点でQuick XAFS測定のTriggerを送付するシステムの整備を行い、3グループが成功裏に実験を行った。1データの計測時間は30秒～2分であった。今後、ユーザーの持ち込むin-situ実験用のシステムに対応できるよう、随時、制御システムを拡張する方針である。

図4 Quick XAFS 1スキャンに要する最短時間。スキャン領域: 吸収端-500 eV ~ k=20 Å<sup>-1</sup>

### 3. BL28B2 (エネルギー分散型時分割XAFS)

白色光を利用するエネルギー分散型時分割XAFS (DXAFS) ステーションは、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測定を行うことを目的に、2002年度からBL28B2に整備を進めてきた。2003年度から共同利用が開始され、これまでに主に触媒反応に関するin-situ実験が行われている。時間分解能は、濃度の高い試料に対しては、10msecが達成されている。一方、濃度が低く、混在元素濃度が高い実試料に対しては、十分なS/N比のデータを得るために長時間の計測が必要であり、時間分解能はサブ秒～1秒程度になっている。以下に2003年度の活動を示す。

#### 3-1 結晶湾曲型分光器の冷却方式の改善

これまで試料を加熱する実験では、加熱炉などからの熱によってハッチ内に温度変化が生じ、これにより分光器結晶の温度が影響を受け、エネルギードリフトを起こしていた。そこで、冷却効率を高めた固定型湾曲結晶ホルダーを作製した(図5)。ホルダーはラウエ配置で使用できるように口字の形状をしており、結晶の周囲を間接水冷却するようになっている。これにより、分光結晶は、白色X線照射後1分以内で熱平衡に達するようになり、ハッチ内の温度変化によるエネルギードリフトも無くなった。

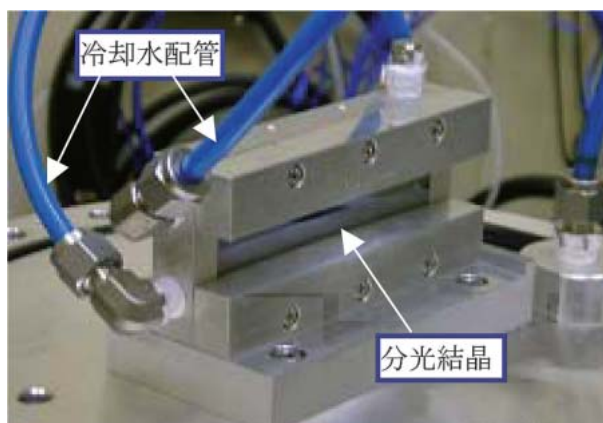


図5 DXAFS用固定型湾曲結晶ホルダー

#### 3-2 計測データのリアルタイム処理化

DXAFSでは、CCDを用い、試料の有・無及び、入射ビームなしの3つの状態で、透過X線2次元像を計測し、それらからXAFSスペクトルに変換する計算を行う。通常の測定では、サブ秒から秒オーダーの間隔で、数十のデータファイルを連続的に測定するため、このXAFSスペクトルへの変換処理がユーザーにとって大きな負担となっていた。そこで、測定されたCCDデータがメモリに保存されると同時に、自動的にXAFSデータへ変換するソフトを開発した。これにより、リアルタイムでXAFSスペクトルを確

認することが可能となり、実験データの質や実験条件の妥当性の判断が即座に行えるようになった。

### 3-3 高速CCD検出器の開発

100  $\mu$  secのオーダーで時分割測定が可能な高速CCD検出器の開発を進めた。本検出器は将来的には、高強度の準白色光の得られるアンジュレータービームラインBL40XUで使用する予定のものである。現在装置の立ち上げ、改良を行っている。

## 4. BL37XU (高輝度XAFS)

BL10XUに設置されていた高輝度XAFSステーションは、2002年度に行われたビームライン評価委員会の答申に対して施設側で検討を行った結果、BL37XUに移設することが決まり、2004年1月に移設作業が行われた。

BL10XUで行われていたアンジュレータ光を用いた高輝度XAFS実験は、従来通り可能なように整備を行った。実験ハッチ内では、19素子及び100素子のSSDの利用が可能である。BL39XUと同型の移相子システムも整備された。これに加え、BL37XUではミラーによる水平方向の集光が可能であるため、より小さなビームが必要な実験に適するようになった。今後、DACを用いた実験や偏光XAFS実験に威力を発揮することが期待される。BL37XUは、実験ハッチが2つあるため、上流ハッチで実験を行っている最中に、下流ハッチで準備をするといった有効な時間利用ができる。2003年度は、高強度かつ高光子密度のビームの必要なクラスターサイズ選択XAFSや触媒活性サイト選択XAFSの実験が行われ、良好なデータが得られた。

## 5. BL39XU (磁性材料)

2003年4月から2004年3月にかけて、BL39XUでは以下の点についてのスタディおよびステーションのアップグレードが行われた。ビームラインでは、移相子真空チャンバーの設置が行われ、実験ステーションでは、(1)入射光強度安定化のためのMOSTABの導入、(2)超伝導磁石の試料槽の交換、(3)高圧下X線磁気円二色性(XMCD)測定のためのダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)の導入、および(4)元素別磁気イメージングのためのKirkpatrick-Baez(KB)ミラーの導入のためのスタディが行われた。

### 5-1 ビームラインおよび光学系

2002年8月に光学ハッチ内に移設された移相子は、その後約1年間大気中で使用されていたが、2003年8月に真空中で使用できるように真空チャンバーを設置した(図6)。回転導入端子によって移相子の軸が真空中で動作する仕組みになっている。移相子からの回折光はカプトン窓を通して大気中のイオンチャンバーによってモニターされる。移相子を光軸上から外すのは、真空チャンバー全体を並進

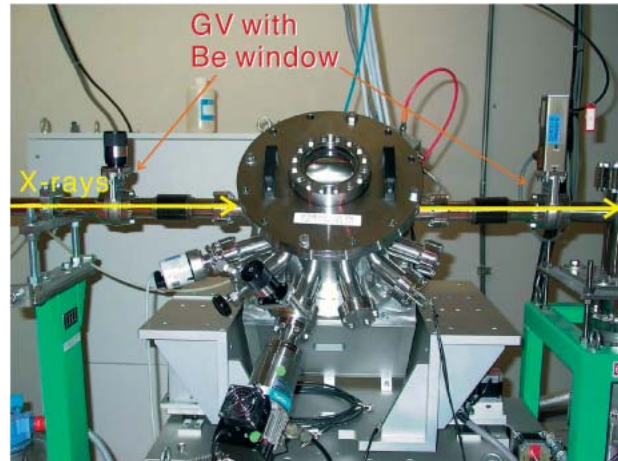


図6 光学ハッチ内に設置された移相子用の真空チャンバー

させることによって行うことができる。その際にはチャンパー前後のベローズによって移動量を吸収し、かつ光軸は確保される。また、チャンパーの前後はBe窓付のゲートバルブで仕切られており、移相子に利用するダイヤモンド結晶の交換やそれに伴う調整の際には、前後のセクションの真空を保ったまま、このセクションだけを大気開放することができる。本真空チャンパーの設置により、ユーザー実験時には実験ハッチ上流のBe窓までの全てのX線光路を真空にすることができるため、特に10keV以下の低エネルギーでの実験では空気によるX線吸収のための強度減少を回避できるようになった。

### 5-2 実験ステーション

分光結晶を冷却する水温の時間変動や光源の熱負荷の変化によって、分光器からの単色X線強度の時間的な変動が観測されている。このような強度変動は分光器の二結晶の平行度が時間と共にずれていくことが原因であり、入射光エネルギーを固定した長時間測定を行う際にはエネルギーが少しずつ変化したり、ビーム位置が変化したりするため、実験結果に悪影響を及ぼすことある。これを回避するために開発された装置がMOSTAB<sup>(1)</sup>である。MOSTABは分光器の二結晶平行度を閉ループフィードバックで制御して、分光器下流のX線ビームの安定化を行うシステムである。この制御は分光器第一結晶に取り付けられた平行度微調整用ピエゾ素子にフィードバック電圧を印加することによって実現される。図7にMOSTABの有無による入射光強度の時間変化の様子を示す。そのときの光学系の条件はID gap=12mm、 $E=7.74\text{keV}$ 、FEスリット開口 $0.5\times 0.5\text{mm}^2$ 、TCスリット1開口 $1.0(\text{height})\times 2.0(\text{width})\text{mm}^2$ 、Ptミラー視射角=5mradであり、MOSTABは分光器のロッキングカーブのピーク値の80%に固定する入射光強度一定モードに設定した。MOSTABを使用しない場合にはX線強度の時間変化が、150~200秒の周期で $\sim 3.3\times 10^{-3}$ (標準偏差)で

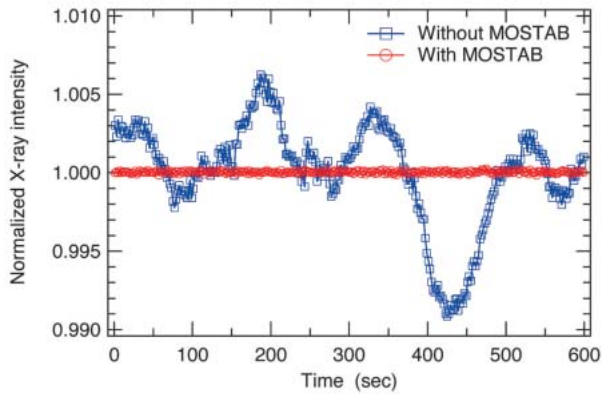


図7 MOSTABの有無によるX線強度の時間変化の様子

あったのに対し、MOSTABを使用した場合では $1 \times 10^{-4}$ 以下で安定化されているのがわかる。BL39XUでの利用実験ではスペクトルの測定が主であるが、元素別磁気ヒステリシス測定や、磁気回折実験、X線発光分光実験、イメージングのような長時間エネルギーを固定する実験も増えてきており、このような実験においてMOSTABはその威力を発揮する。2004年3月現在では、MOSTABの本格的利用は行われていないが、今後は利用頻度が増えるものと考えられる。

2004年1月の利用実験前に10T超伝導磁石（SCM）の試料槽からのガスリークが発見された。試料槽からのHeガスのリークは断熱真空槽の真空度を悪化させ、SCMのクエンチを引き起こす。幸い、SCMを利用する前の立ち上げ段階での早期発見であったため、大事故には至らなかった。2002年10月にも試料槽からのリークが起っており、予備の試料槽を購入していたため、今回は即座に交換することによりユーザー利用実験への影響は免れた。ただし、今回のリークは昨年度発生したBe溶接部からのリークと異なり、Be自身に穴が開いたことによるものであった（図8）。穴の開いた位置は、X線の入射方向であるが照射部と異なっている。試料槽の内部もかなり汚れていたことも考慮すると、ユーザー実験時にこぼれ落ちた粉末試料等が磁場印加によって外壁に引き付けられて穴が開いたのではないかと考えられるが、詳細な原因は不明である。

2004年3月には高圧下XMCD測定用のDACが導入された（図9）。現状で可能な室温での測定だけでなく、将来的な低温での測定も想定して母体の材質はCuBe製としている。DACを利用したXMCD実験で印加可能な磁場は0.6Tであり、印加最大圧力は20GPa程度を想定している。加圧方式は、ネジによる加圧、ガス加圧装置メンブレンによる加圧、加圧ケースによる加圧が可能である。また、蛍光X線や90°回折線を取り出すことができるように、アンビル方向と垂直な方向に窓がついている。現在、キュレット径0.35、0.45、0.60mmの3種類のダイヤモンド・アンビルがあり、

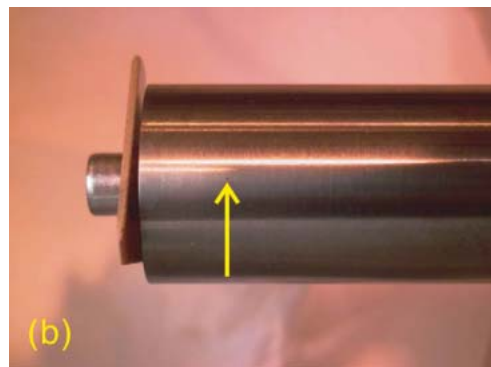
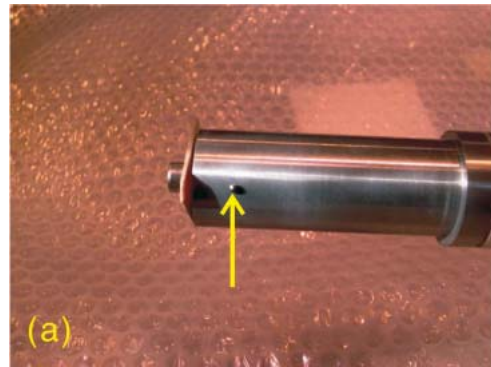


図8 超伝導磁石の試料槽先端Be部。外側の粘性の高い付着物（図(a)矢印）。付着物を取り去った後見つかったピンホール（図(b)矢印）。内側のカプトンや粉末試料などによる汚染（図(c)）。

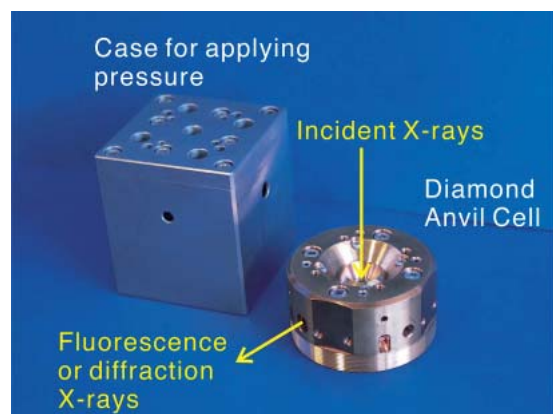


図9 新しく導入された高圧XMCD測定用DAC（写真右）と専用の加圧ケース（写真左）。

試料の大きさや印加圧力に応じて選択することができる。

ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの一環として、BL39XUでは1 $\mu$ m程度の空間分解能での元素別磁気イメージングのための走査型顕微鏡の開発を進めている。そのため集光用光学素子としてKBミラーシステムを採用した。その理由は、BL39XUではスペクトル測定や吸収端を変更する際にX線のエネルギーを大きく変化させるため、その際に焦点位置が変化しないことが必要だからである。2003年9月にBL39XUの光学系に適したKBミラーシステムの設計を行うための予備実験が行われた。図10に示すのは、KBミラーによる集光ビームのプロファイルをナイフエッジスキャンによって調べた結果である。測定条件は、ID gap=12.7mm、 $E=8\text{keV}$ 、FEスリット開口 $0.4 \times 0.4\text{mm}^2$ 、ミラー前スリット開口  $110 \times 110\text{ }\mu\text{m}^2$ であった。今回利用したKBミラーの仕様は、NC研磨による放物筒面で、視射角 $=2.8\text{mrad}$ 、焦点距離は縦集光ミラーが100mm、横集光ミラーが50mmであった。図10の結果から、集光ビームサイズは1.6 (height)  $\times$  1.3 (width)  $\mu\text{m}^2$ であり、そのときの光子数は蓄積リング電流100mAあたり $3 \times 10^{10}$  photons/secと見積もられた。なお、本予備実験の結果を基に設計されたKBミラーシステムは2004年3月に導入され、2004年7月にそのテストが行われる。

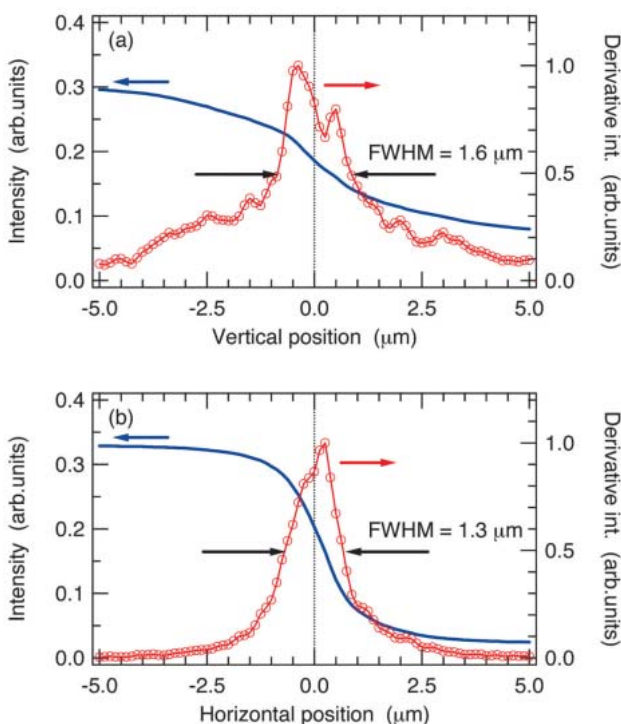


図10 放物筒面KBミラーによる集光X線ビームのナイフエッジスキャンプロファイル。実線：垂直方向(a)及び、水平方向(b)の測定値。丸印：微分値

## 6. BL38B1 (R&D XAFS)

R&Dビームライン (BL38B1)は、偏向電磁石X線ビームラインの各種R&Dを目的として2000年秋からコミッションを始め、2001年度から共同利用も含めて本格的な運用が開始された。2001年度までは、ビームタイムの30%が共同利用(主にXAFSと蛋白質結晶構造解析の課題)、70%がインハウススタッフ用であった。2002年度からは重点たんばく500領域に指定されたタンパク3000プロジェクトにおけるタンパク質の個別的解析プログラムの課題が実施され、2003年度は全ビームタイムの約45%がタンパク3000関係、20%が共同利用、35%がインハウススタッフ用となった。2004B以降は蛋白質結晶構造解析中心のビームラインとして設定される。

### 6-1 MOSTABの評価

X線の強度と位置を保つためのMOSTABの整備を行った。フィードバックをかける方法として、ロックインアンプを用いて、1のロッキングカーブのピーク位置にホールドする方法をEXAFSに適用するためのR&Dを行った。その結果、分解能やS/Nを劣化させることなく、測定時間を短縮することができ、従来40~50分かかっていた測定を20~30分程度に短縮することができた。また、粉末試料ではビームの安定化によるS/Nが良くなるなど、スペクトルの質の向上が見られる場合もあった。分光器前にミラーが無いビームラインでは第一結晶への熱負荷がより大きく、軸のみの駆動を利用した高速スキャンは難しい場合があったが、このシステムを用いて、分光器前のミラーが無いビームラインでも、より高速なスキャンを用いたハイスループット化を目指すことが可能となった。

### 6-2 Bio-XAFS

生体試料へのXAFS法の応用を試みている。基本的に試料周りは蛋白質結晶構造解析系と同じシステムを応用し、検出器に19素子SSDを用いている。試料は結晶、あるいは溶液であるが、多量に作成することが困難であり、少量、希薄かつ貴重である。試料をゴニオメータにマウントし、高倍率のCCDカメラで試料位置を合わせる。X線は200 $\mu$ m角程度に2次元集光した後、試料の大きさに合わせて100 $\mu$ m角以下のスリットで整形する。液体窒素吹き付け式のクライオスタットで試料を冷却し、放射線損傷を押さえる。19素子SSDを用いて生体試料中の微量金属からの蛍光X線を検出する。なお、このシステムはアンジュレータのビームラインなど、他のビームラインに持ち込める様に開発したため、より高分解能のビームラインや、アンジュレータ等の大強度のビームラインでも利用可能である。このシステムを用い、これまでに1 mM以下の極希薄濃度のFe、Cu、Znなどの試料に対して、XANESの形による価数や配位構造の変化、EXAFS解析による配位距離や配位数の見積を行

った。試料によっては金属周りが非常に複雑な構造をしているために、EXAFS解析が困難な場合もあるが、単結晶が得られない試料についても測定が可能であり、回折実験よりも金属近傍の構造は、より精度良く求めることが可能であるため、より多くのユーザーの利用が期待される。

### 6-3 検出器の評価・実験技術の試み

広いエネルギー範囲に渡って、強度の絶対測定や、イメージング実験のための検出器の開発などが進められている。BL38B1は、比較的簡単な光学系の切り換えのみで広いエネルギーが利用でき、Si(111)面での4keV付近の低エネルギーから、(711)面、及び(911)面の反射による最大190keVまでの高エネルギーのX線が利用されている。

### 参考文献

- [1] 工藤統吾、西野吉則、鈴木基寛、谷田肇、古川行人、  
広野等子、石川哲也：放射光16(2003)173.

利用研究促進部門 分光物性 グループ  
加藤 和男、河村 直己  
鈴木 基寛、高垣 昌史  
谷田 肇、宇留賀 朋哉  
壽榮松 宏仁