

## 分光物性 I 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、蛍光に関わる計測手法（XAFS、XMCD、蛍光X線分析等）を用いた研究開発、ビームライン維持・管理・高度化、及びユーザー支援を、下記のビームラインで行っている。

- ・BL01B1：X線吸収微細構造（XAFS）、  
時分割Quick XAFS（QXAFS）
- ・BL28B2：エネルギー分散型時分割XAFS（DXAFS）
- ・BL37XU：マイクロビーム蛍光X線分析、  
高輝度XAFS
- ・BL39XU：X線円二色性（XMCD）、偏光XAFS、  
共鳴X線非弾性散乱（RIXS）

以下で、各ビームラインの2005年度の活動状況を報告する。

### 2. BL01B1（広エネルギーXAFS）

BL01B1では、広いエネルギー領域に渡る汎用的なXAFS測定及び時分割XAFS測定を中心としたユーザー利用を行っている。近年は特に、Quick XAFS法によるin-situ時分割測定と、19素子SSDを用いた希薄濃度試料・薄膜試料を対象とした測定が、ビームタイムの大半を占める状況となっている。この様な状況も鑑み2005年度は、下記の計測法の整備・スタディを進めた。

#### 2-1 19素子SSDを用いた蛍光法Quick XAFS法の開発

Quick XAFS法を、19素子SSDを用いた測定にも対応させることを目的として、デジタルシグナル処理方式のアンプおよび波高分析システムの導入を図った。システムの調整パラメーターの最適化を進めた。

#### 2-2 in-situ Capacitance XAFS法の開発

燃料電池などのデバイスの固液界面で起こる触媒反応過程に対して、Capacitance測定により、界面選択的に局所構造情報を得ることを目的として、in-situ Capacitance XAFSセルの開発を進めた。

#### 2-3 温度コントロール溶液XAFS用試料セルの開発

溶液状の試料（金属錯体、抽出剤、金属高分子溶液など）に対して、①温度環境を $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御（結露防止機能付）可能、②有機溶媒に対応、③試料厚さが自由に調節可能、④透過法・蛍光法に対応可能な試料セルからなるシステムを開発した。有機溶媒環境下で温度変化により

構造変化を生ずる物質を対象とするin-situ利用実験に供した。

#### 2-4 生体高分子用低温セルの開発

ガス雰囲気下で、 $-50^{\circ}\text{C}$ まで冷却可能な生体高分子溶液用冷却システムを利用者と共同で開発した。これにより低温下での生体高分子溶液内のガス分圧のコントロールが可能となった。水溶液中の蛋白質の酸化還元反応過程に対するin-situ利用実験に供した。

### 3. BL28B2（エネルギー分散型時分割XAFS）

エネルギー分散型時分割XAFS（DXAFS）ステーションでは、Quick XAFS法よりも高速な時分割XAFS測定を高エネルギー領域まで行うことを目的として整備を進めてきた。従来は主に $20\sim 30\text{keV}$ の領域で利用実験が行われてきたが、2004年度に低エネルギー領域の測定に対する機器整備を行ったことにより、 $10\sim 12\text{keV}$ 付近でのユーザー利用も増えてきている。2005年度は、ビーム振動を防止するためのミラーの改良、およびin-situ実験において利用頻度の高い水素ガスの供給排気システムの整備を行った。

#### 3-1 1m長ミラーの改良

BL28B2では高調波除去用に簡易型の1m長ミラーシステムを開発し使用してきたが、ミラーの中央部で支持する設計になっていたため、耐振性に劣る構造となっていた。そのため冷却水の脈動によりビーム位置の振動が生じていた。また、Heチャンバーの密閉の不完全さにより微量の大気の混入があり、ビーム照射箇所にミラー表面の汚れが生じ、ビームの質の低下を招いていた。これらを解決するために、①密閉性の高いHeチャンバーを作製し、②チャンバーの両端の底部で2台の上下駆動ステージを用いて支持する方式に改良した。これにより、上記の問題点が解決された。

#### 3-2 水素ガス供給排気システムの整備

これまでに実施された触媒等の反応に対する実験の大半は、水素雰囲気あるいは酸素雰囲気下でのin-situ測定である。従来、水素ガスについては、反応後の排出ガスをアルミニウムバッグに回収し、化学試料準備室で無害化条件まで希釈した後に排気するという方法がとられていた。しかしこの方法では、①水素ガスの濃度および流量の制限により実験条件が制約されてしまう、②ビームラインと化学試

料準備室の間を利用者が何度も往復する必要がある、といった問題があった。これらを解決するため、水素を連続的に希釈処理しながら屋外に排出する排気設備を整備した。また、実験ハッチの外から内へのガス供給設備を設置し、ガス漏洩や処理ガス流量の異常時にガスの供給を自動停止するインターロックシステムを整備した。

現在更に、水素以外の使用頻度の高いガス種 (CO、NO、H<sub>2</sub>S等) についてガス供給・排気システムの整備を進めている。

#### 4. BL37XU (分光分析)

BL37XUでは、X線マイクロビームを用いた元素分析・化学状態分析の2次元・3次元イメージングおよび、高輝度X線の利用で初めて可能となる高輝度XAFS実験が行われている。2005年度中は、大きなトラブルがなく概ね順調にユーザー実験を遂行することができた。

##### 4-1 ビームライン光学系

標準型2結晶モノクロメータの第一結晶の冷却水シールに用いられているOリングの放射線損傷による水漏れが発生し、一部のユーザータイムに影響が出た。このOリングは、以前は6ヶ月ほどの寿命があったが、最近1~2ヶ月で損傷がみられるようになった。ユーザータイムへの影響を防ぐため、短い周期で定期的にOリングを交換することにより対処した。現在、ビームライン・技術部門等と連携し、問題の抜本的な解決を図っている。

昨年度導入を図った分光器安定化システム (Monochromator Stabilization System : MOSTAB) については、ビーム位置モニタータイプを採用し、ユーザー実験に使用を開始した。これにより長時間にわたるビーム位置のドリフトが解消され、トップアップ運転とあいまってビーム位置及び強度の時間的安定性が格段に向上した。これ

により、マイクロビームによるマッピング分析や蛍光分光器を用いたXAFS測定データの質の向上が実現された。

##### 4-2 マイクロビーム蛍光X線分析

2004年度に整備した高エネルギー用Kirkpatrick-Baez (K-B) ミラー等が本格的な利用状態になり、マイクロビームによる元素分析・化学状態のイメージングを高精度に行うための機器整備を行った。動物臓器中のスズの分析や、シダ植物の根の断面の分析によるヒ素の分布分析などの利用実験に供された。

##### 4-3 蛍光分光XAFSシステムの整備

測定目的元素に比べて、混在元素の比率が圧倒的に高い (10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup>倍) 試料の場合、混在元素からの蛍光X線や散乱X線により半導体検出器 (SSD) が飽和し、計測が不可能なケースが多々存在する。このような系に対して、湾曲蛍光分光器 (Bend Crystal Laue Analyzer : BCLA) と19素子SSDを併用し、目的元素からの蛍光X線のみを計測することにより、高いS/B比でXAFS測定を行う蛍光分光XAFSシステムを整備した<sup>[1]</sup>。この手法を、光デバイスや鉱物中の極微量元素の局所構造・化学状態分析に供した。更に利用者のみで簡便に利用できるように、自動化を目標とした位置調整手順の確立や治具の作成を図り、整備を進めている。

#### 5. BL39XU (磁性材料)

BL39XUでは、偏光を利用したXMCDや気液界面XAFSおよびRIXS等に利用されている。2005年度は、ビームラインでは、(1) ダイヤモンド二結晶分光器 (DDM) の導入、(2) 高次光除去ミラーのコーティングの変更を行った。実験ステーションでは、走査型X線磁気円二色性 (XMCD) 顕微鏡への電磁石の導入を行った。

表1 ダイヤモンド (111) 二結晶分光器とSi (111) 二結晶分光器 (ピンポスト型) による単色X線の性質の比較。ビームサイズ、フォトンフラックス、エネルギー分解能測定時のFEスリット開口 : 0.5 (V) × 0.5 (H) mm。

	Diamond 111	Si 111 (pin-post)
Beam size (FWHM) @ 7.74 keV	0.5 (V) × 0.5 (H) mm	0.7 (V) × 1.8 (H) mm
Photon flux @ 10 keV	1.9 × 10 <sup>13</sup> photons/sec	2.5 × 10 <sup>13</sup> photons/sec
Resolution (FWHM) @ 7.94 keV	0.53 eV	1.07 eV
Crystal angle	4.5 ~ 45°	3 ~ 27°
X-ray energy	5 ~ 38 keV	5 ~ 37 keV
Degree of vertical pol. @ 10 keV*	78%	43%
Horizontally focused beam size**	~ 80 μm	~ 200 μm

\* with using X-ray phase retarder of 0.73 mm in thickness

\*\* with using horizontally reflective X-ray mirror (at the point of 6 m far from the mirror)

5-1 ビームラインおよび光学系

2006年2月にダイヤモンド二結晶分光器を新規導入した<sup>[2]</sup>。ダイヤモンド(111)反射で5~38keVのX線を得るために、分光器駆動ステージは $\theta=4.5^\circ\sim45^\circ$ の範囲で動作可能である。ダイヤモンド結晶のサイズは $7.5\times4.0\times0.4$  mmである。性能評価実験で得られた主な結果を表1に示す。また、実験ハッチで得られるフォトンフラックスとエネルギーバンド幅の実測値を図1および図2にそれぞれ示す。フォトンフラックスは10 keVで最大となり、 $1.9\times 10^{13}$  photons/sec (FEスリット開口:  $0.5\times0.5$  mm) が得られた。DDMを従来用いていたSiピンポスト結晶分光器と比較すると、フラックスは約70%になった一方で、エネルギーバンド幅は約1/2(図2参照)になり、また水平方向のビームサイズも小さくなった。これらから、実験ハッチで得られるX線の高輝度特性が期待通りに向上したと言える。また、ロッキングカーブ幅やピーク強度に関しては、

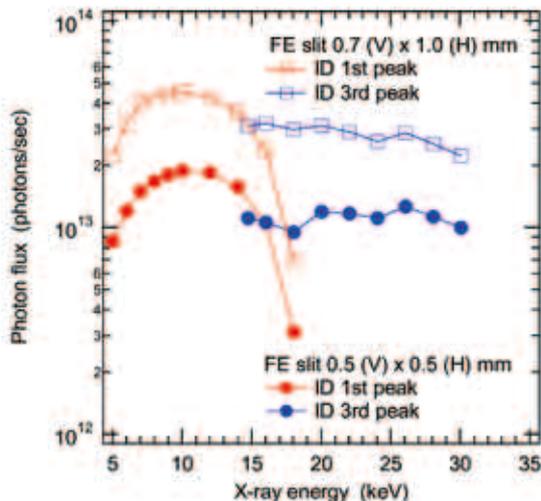


図1 ダイヤモンド二結晶分光器からの単色X線のフォトンフラックス。(測定位置: 実験ハッチ)

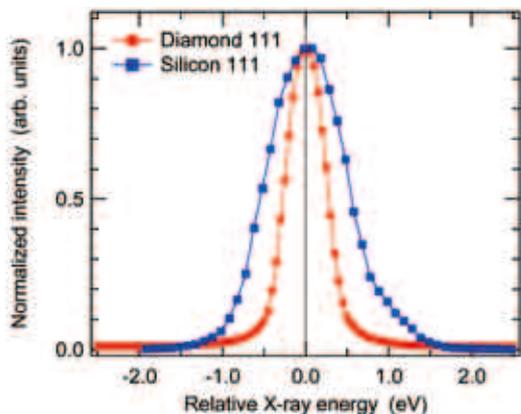


図2 ダイヤモンド二結晶分光器とSi二結晶分光器(ピンポスト型)のエネルギー分解能の比較。(FEスリット開口:  $0.5(V)\times0.5(H)$  mm、 $E=7.94$  keV、アナライザー結晶: Si(444))

FEスリット開口が $0.5\times0.5$  mmの場合は非常に安定している。一方、FEスリット開口を $0.7\times1.0$  mmに広げると、ビームの水平方向の位置が時間と共に一方方向にドリフトしており、現在対策を検討中である。

DDMではX線ビームの平行度の向上により、ダイヤモンド移相子により生成される円偏光や垂直偏光度の向上も期待される。厚さ0.73 mmの移相子を用いて10 keVのX線に対する垂直偏光度の測定を行った結果、Siピンポスト結晶からDDMの変更により、43%→78%の向上が計測された。

高次光除去ミラーについては、従来のPtコートのみからRh/Ptのストライプコートへ変更した。図3にRh/Ptミラーの反射率の測定結果を示す。これにより、Pt L-吸収端での測定においてRhミラーによる高次光除去が可能となった。また、このミラーにより実験ハッチ内で約 $80\mu\text{m}$  (FWHM) の水平方向の集光が実現された。

5-2 実験ステーション

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では磁気イメージングのための走査型X線磁気円二色性(XMCD)顕微鏡の開発を進めている。2004年度

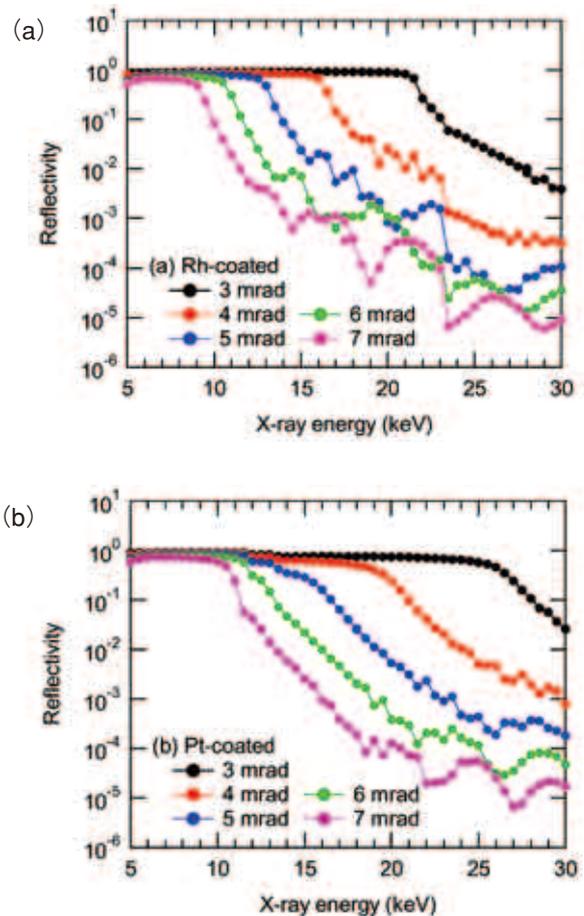


図3 (a) Rhコートミラーおよび(b) PtコートミラーのX線反射率のエネルギー依存性。

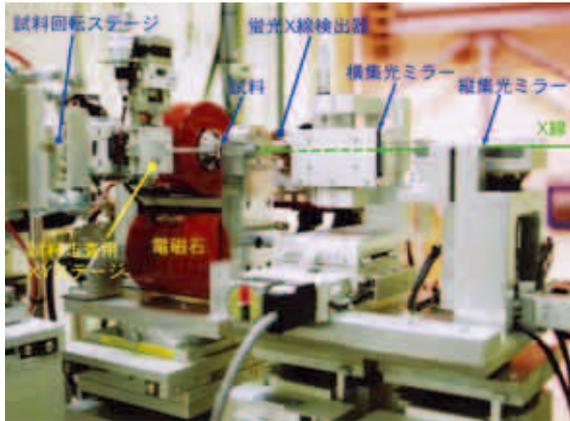


図4 KBミラーを用いた走査型XMCD顕微鏡システムに、電磁石および試料回転ステージを組み合わせて使用する場合の配置。

導入されたK-BミラーによるXMCD顕微鏡のシステムに、新たに電磁石および試料回転ステージが導入された(図4)。この電磁石は最大0.8Tの磁場を印加することができる(磁極間距離=10mm)。この電磁石により、微小領域での元素別磁気ヒステリシス測定が可能となった<sup>[3]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 宇留賀朋哉、高橋嘉夫、谷田肇、寺田靖子：第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2006)。
- [2] M. Yabashi, *et al.*: The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2006), EP-077, (2006) Korea.
- [3] M. Takagaki, *et al.*: The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2006), NP-022, (2006) Korea.

利用研究促進部門 分光物性Iグループ  
 寺田 靖子、鈴木 基寛  
 石井 真史、谷田 肇  
 河村 直己、加藤 和男  
 河合 寿秀、高垣 昌史  
 大沢 仁志、宇留賀 朋哉