4. 原研(現 原子力機構)、理研、専用ビームライン 4-1 原研(現 原子力機構)ビームライン

(旧)原研は、2005年9月末で大型放射光施設(SPring-8) の運営権を手放したが、これまでの4本の「原研ビームライ ン」は、新しく発足した(独)日本原子力研究開発機構の専用 ビームラインとして新たに位置づけられ、引き続き物質科 学を中心とし、特に「反応と機能のダイナミックス」をテー マに掲げ研究展開を続けている。4本の原子力機構専用ビ ームラインにおける2005年度の活動状況を以下に記す。

BL11XU(JAEA量子ダイナミクスビームライン) 1-1 概要

BL11XUでは、核共鳴散乱法による物性研究、X線非弾 性散乱法による強相関電子系の研究、表面X線回折計を用 いたMBE結晶成長中のその場観察、XAFSによるランタ ノイド錯体・融体という4つの分野を主体に研究を推進し ている。

6keV付近から70keV付近まで全てのエネルギー範囲のX 線を有効に利用するために、真空中かつ液体窒素冷却状態 にて分光結晶を交換できる「マルチ結晶交換システム」を 導入している。結晶交換と調整に掛かる時間は僅か5分で ある。結晶としてSi(111)とSi(311)を使用しており、実験 に応じて適宜切り替えが可能である。

2005年度では、分光器の下流に退避可能な駆動機能を持 つチタン箔とPINフォトダイオードを組み合わせた強度モ ニターを開発し設置した。光軸に対し45度回転させたチタ ン箔は、X線の照射により蛍光X線を発生し、その蛍光X 線をPINフォトダイオードで検出する。PINフォトダイオ ードの強度が一定になるように、分光器へフィードバック をかける強度固定型MOSTABとして使用するためであ る。エネルギーを固定して使用する実験では、MOSTAB として使用することとができ、また単に入射X線強度モニ ターとしても使用することができる。

BL11XUで行われた各研究グループの実験の配分実績

(2005年4月~2006年3月)を表1に示す。表中の割合(%) は、ナノテク課題、JAEA施設共用課題を含む原子力機構 内の配分割合である。表中の「その他」とは、4つのカテ ゴリーに属さない研究である。一方、ナノテク課題実験お よびSPring-8一般課題では、2005A期に合計4課題48シフ ト(全実験時間の20%)、2005B期に合計3課題42シフト (全実験時間の18.3%)を受け入れ、実験が遂行された。

今年度の報告では、X線非弾性散乱法による強相関電子 系の研究、表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中のそ の場観察、XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解 析について報告する。また、分光器や真空排気系の振動対 策を行っているので併せて報告する。

(塩飽 秀啓)

1-2 分光器の振動対策

これまでにBL11XUでは出射光安定化のために振動対策^[1] を行ってきたが、真空排気用ポンプの振動は未だ問題とな っていた。特に大きな振動を生じているスクロールポンプ の振動をオフラインで様々な測定条件で測定した結果、ス クロールポンプの振動はフレキシブルチューブから伝播し ていることがわかった。ポンプ本体から10cm離れた床表 面では振動の伝播はなかった。そこで、固定具を製作して フレキシブルチューブを床にしっかりと固定した。スクロ ールポンプ本体も排気ユニット架台内から取り出して床に 直接固定した。併せてスクロールポンプ本体の振動を除去 する制振装置[2]を一部のスクロールポンプに取り付けた。 これらの振動対策を行った結果、分光結晶ステージに取り 付けられている振動計の測定では、分光器へ伝播していた スクロールポンプの振動は対策前の約5分の1に減少した。 今後も引き続き分光器の振動対策を行い、出射光の安定化 を図る予定である。

(桐山 幸治)

	核共鳴散乱	非弾性散乱	結晶成長	XAFS	その他	調整等
シフト数	129	180	84	102	18	51
割合(%)	22.9	31.9	14.9	18.1	3.2	9.0

表1 2005年度BL11XUでの実験別配分実績

1-3 XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解析

実験ハッチ1の下流側では、核燃料廃棄物処理・再利用 を目指した放射光利用研究、特に湿式再処理法及び乾式再 処理法への放射光利用の一環として、ランタノイド化合物 を中心とする化合物や錯体、溶融塩のXAFS構造解析を行 っている。分光器に導入されたマルチ結晶交換システム^[3] によって、Si(111)を使用した35keV未満のXAFS測定と、 Si(311)を使用したそれ以上の高エネルギーでのXAFS測 定の両方が可能になったため、広いエネルギー領域でのア ンジュレータXAFS構造解析が出来るようになった。

昨年度よりMOSTAB (Monochromator Stabilizer)^[4]を 使用して、入射X線の安定化を図りながらXAFS測定を行 った。最初、強度固定型MOSTABを使用し、入射X線の 強度を安定化してXAFS測定を行ったところ、分光器から 出射されるエネルギーがずれることがわかった。またこの エネルギーのずれは、測定開始点と測定終了点では"ずれ 量"(エネルギーシフト値)が異なることがわかった。強 度固定型MOSTABの場合、ロッキングカーブの中心から offsetした位置にて強度をモニターするために、上述の現 象が起こるためであった。そこで新しく開発された位置固 定型MOSTAB^[5]を使用してXAFS測定を行っている。と ころが、位置固定型MOSTABの蛍光発生体であるチタン 箔では、ランタノイド化合物のK吸収端エネルギーでは蛍 光X線が弱くXAFS測定をするために不十分であった。そ こで我々は、チタン箔をモリブデン箔(5mm厚)に置き 換えて使用している。モリブデンの蛍光X線はおよそ 17.5keVであり、MOSTABのPINフォトダイオードの検出 感度のピーク付近に相当するためである。これによって、 測定エネルギーがおよそ55keV付近まで位置固定型 MOSTABを使用してXAFS測定が可能となった。

XAFS構造解析では、DMDPhPDA(dimethldiphenylpyridinedicarbonyldiamide)とランタノイド錯体の構造 解析を行っている。このDMDPhPDAは、これまでの抽出 分離試薬とは異なり、分子内に酸素2つと窒素1つを持ち、 静電相互作用と共有結合性を同時に兼ね備えた分子であ る。この分子はアクチノイド/ランタノイドを一度に効率 よく分離することができ、簡素化次世代再処理技術開発へ つながる可能性のあるリガンドである。これまでの測定の 結果から、溶液中のランタノイド錯体では結晶状態とは異 なり、錯体内に硝酸等のイオンを取り込まないで水を3分 子取り込んで9配位構造を取ることがわかった。ランタノ イドのイオン半径によって異なった挙動を示す傾向も見ら れているが、現在解析を行っているところである。

(塩飽 秀啓)

1-4 共鳴非弾性 X 線散乱による強相関電子系の研究

実験ハッチ2では、硬X線を用いた共鳴非弾性X線散乱 (RIXS)実験を行っている。特に、3d遷移金属のK吸収端 を利用して、強相関遷移金属酸化物の電子励起を運動量依 存性まで含めて測定し、その電子状態を明らかにすること を目的としている。最近は銅酸化物高温超伝導体やその関 連物質について集中的に測定を行っている。

銅のK吸収端での実験では、入射光は光学ハッチ内の Si(111)モノクロメータと実験ハッチ内のSi(400)高分解能 モノクロメータで単色化される。一方、試料により散乱さ れたX線はGe(733)湾曲型アナライザーによりエネルギー 分光される。エネルギー分解能は約400meVである。最近、 散乱角が90°の条件では偏光因子により弾性散乱の強度が 押さえられ、物性と深い関わりのある低エネルギーの励起 を観測するのに非常に有効であることがわかった^[6]。この 条件を積極的に利用して測定を行うことでスペクトルの低 エネルギー領域が改善され、例えば、絶縁体のエネルギー ギャップがより明瞭に観測できるようになった。

2005年度は、2つの代表的な銅酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNd_{2-x}Ce_xCuO₄、梯子格子と辺共有一元 鎖の複合結晶である(La,Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁について、モッ ト絶縁体相から金属相(超伝導相)まで含めた電荷濃度依 存性に注目してCuのK吸収端での共鳴非弾性X線散乱の 実験を行った。強相関電子系に特徴的なモットギャップを 超える励起に加え、電荷ドープした系ではギャップよりも 低エネルギーにあらわれるバンド内励起が観測された。そ の運動量依存性や電荷濃度依存性から、背後にある磁性と 密接に関係した電子状態を明らかにすることができた。

(石井 賢司)

1-5 表面X線回折計を用いたMBE結晶成長中のその場観察

BL11XUの実験ハッチ3には、GaAsなどの化合物半導体 用の分子線エピタキシャル装置とX線回折計とを組み合わ せた装置が設置されている^[7]。本装置を用いることで、成 長条件下の化合物半導体表面の精密構造解析ならびに結晶 成長過程の動的測定を行うことができる。

本装置は、昨年度より、ナノテク支援課題「原子層制御 結晶成長過程のその場観察」のために公開されている。 2005年度に実施した支援課題は、「GaAsSb/GaAs系バッ ファ層上への高密度InAs量子ドットのMBE成長とその時 間分解X線回折」(課題番号2005B0167)である。支援とし て、第一に、本実験ステーションにおいて開発されたナノ 結晶成長のリアルタイム測定手法^[8]に改良を加え、全体的 な測定効率を向上させたほか、CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱の測定にも応用し、表面垂直方向の構造もその 場・リアルタイムで調べることができるようにした。第二 に、新たにアンチモン材料を使用する要請に応えるために、 蒸着源の交換と、試料まわりの液体窒素シュラウドの改造、 製膜条件の検討を行った。第三に、実験データ解析に関す る支援を行った。実験ではまず、放射光X線回折による GaAsSb/GaAs系バッファ層の精密測定に成功し、少なく とも表面2層にわたるGaAsSb層が形成することを明らか にすることができた。さらに、構造が規定された GaAsSb/GaAsバッファ上にInAsを成長させ、GaInAsSb 層の形成過程を調べた。本研究で用いられたその場放射光 X線回折法は、GaAsSb/GaAs層およびその上のInAs量子 ドットの精密な形成制御のための有効な手法になると期待 される。

本年度はほかに、X線異常散乱を使ったGaAs(001)-c(4×4) 表面の構造解析も行われた^[9]。この表面については、Gaと Asの原子番号が近いことと、基板にも表面と同じ種類の 原子が含まれることから、通常の表面解析の手法では、原 子配列と原子の種類の両方を決めることが非常に難しい。 この種の問題に対して、放射光による表面X線回折が有効 であることが示された。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] 桐山幸治、塩飽秀啓、望月哲朗、菖蒲敬久、戸澤一 清: JAERI-TECH 2005-003, (2005) 1.
- [2] 相田安彦、前田祐治、今村成一、石川哲也: Proceedings of Dynamics and Design Conference 2002, (2002) 540.
- [3] H. Shiwaku et al.: AIP Conference Proc. **#705** (2004) 659.
- [4] 工藤、西野、鈴木ら:放射光16,(2003)173.
- [5] 工藤、西野、井上ら:放射光18,(2005)373.
- [6] K. Ishii et al.: Phys. Rev. Lett. **94**, 207003 (2005).
- [7] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki : Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 6247.
- [8] M. Takahasi, T. Kaizu and J. Mizuki : Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 101917.
- [9] M. Takahasi and J. Mizuki : Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 055506.
- (独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

放射光重元素構造化学研究グループ
 塩飽 秀啓
 放射光技術開発グループ
 桐山 幸治
 X線量子構造研究グループ
 石井 賢司
 X線量子ダイナミックス研究グループ
 高橋 正光

2. BL14B1 (JAEA物質科学ビームライン)

2-1 概要

BL14B1は偏向電磁石を光源とし、X線回折実験および X線吸収実験により、高温高圧下における物質の構造、表 面界面の結晶構造、ランダム系物質の構造などの研究を行 うことを目的としている。

ビームラインは光学ハッチと2つの実験ハッチで構成され ている。光学ハッチ内にはSPring-8の標準仕様である可変 傾斜型二結晶分光器を設置し、5~110keVの広いエネルギ ー範囲の単色光を利用することができる。第2分光結晶のベ ンド機構により水平方向に集光を行い、1桁以上のX線強度 の増大を実現している。分光器の上下流にはRhコートされ た全反射ミラーを配置し、高調波除去、コリメーションお よび垂直方向の集光を可能にしている。実験ハッチ1には白 色光または単色光を導入することができ、キュービックア ンビルプレスを用いた高温高圧下におけるその場X線回折 実験が行われる。実験ハッチ2には単色光を導入し、表面 界面、ランダム系など様々なカテゴリーの物質の構造物性 を研究するための多軸回折計が設置されている。

2004年度より実験ハッチ1内において、エネルギー分散 型時分割XAFS (DXAFS) 装置の立ち上げを行い、機能性 物質や化学反応のダイナミックスの研究を目指している。 (西畑 保雄)

2-2 高温高圧下での物質構造の研究

高圧ステーションでは、キュービック型マルチアンビル 装置 (SMAP2) により、6GPaで2,500℃あるいは室温で 13GPa程度までの高温高圧の発生が可能であり、そのよう な温度圧力下における結晶や液体の構造変化が、白色光に よるエネルギー分散型X線回折やラジオグラフィー観察、 単色光によるXAFS測定によってin-situで調べられてい る。2005年度には、以下に述べるように単色光による角度 分散型回折測定も可能になった。

ごく最近、ジルコニウムやチタンといった金属元素が高 温高圧下でアモルファス化するという現象が報告された。 これは、バルク金属ガラスは合金でしか作ることができな いというこれまでの常識を覆す結果として注目を浴びた。 しかしながら報告された実験は、白色光を用いたエネルギ ー分散法によって行われていたため、狭い範囲の散乱X線 しか観測していない。そのため、粒成長に伴う回折ピーク の消失をアモルファス化と見誤った可能性がある。この点 を明らかにするため、より広い領域に散乱されたX線を観 測することの可能な角度分散型X線回折実験が二次元検出 器イメージングプレートを用いて行われた。図2-1に実験 の配置および回折パターンを示す。広い範囲の散乱X線を 観察するため、後方の加圧用アンビルには、通常の炭化タ ングステンではなく、X線を透過する立方相窒化ホウ素焼 結体が用いられた。アモルファス化が起きると報告されて いる温度圧力領域での回折パターンには、強い回折スポッ トが現れており、大きな結晶が存在していることを示して いる。この結果から、報告されたアモルファス化は否定さ れた[1]。

この他には、前年度に行われた液体硫化炭素の高圧下X

原研(現原子力機構)、理研、専用ビームライン-



図2-1 角度分散型実験の配置とアモルファス化が報告されて いる温度圧力(8.5GPa, 700℃)でのジルコニウムの回 折パターン。

線回折実験の解析が行われ、圧力を加えることによって CS₂分子が密に詰まっていく過程が、シミュレーションの 結果と比較検討された^[2]。前年度から引き続き、金属窒化 物の単結晶育成や合成^[3,4]、XAFSによる液体ジャーマネ ートの局所構造の圧力変化の研究も行われた。

(片山 芳則)

2-3 DXAFS装置の立ち上げ

2003年度に実験ハッチ1内にDXAFS装置を建設し、 2004年度より立ち上げ実験を行っている(図2-2)。偏向電 磁石からの水平方向に発散した白色X線を有効に利用する ことで測定に充分なフラックスを確保でき、なおかつ 5keVから80keVにわたる広いエネルギー領域での測定が 可能になる。これにより、自動車触媒や、ランタノイド等 の重元素を含む物質の化学反応実験への適用が期待されて いる。

40keV以下のエネルギー領域においては、光学ハッチ内



図2-2 実験ハッチ1内に整備されたDXAFS装置。(a)ポリクロ チャンバー、(b)ポリクロステージ、(c)試料ステージ、 (d)CCDカメラステージ、(e)上下可動ステージ、(f)2 θ レール、(g)試料加熱のための赤外線ヒーター。

に設置されている長さ1mのシリコン製ミラー(表面はRh コート)2枚で高調波を除去し、同時に垂直方向の集光が 行える。実験ハッチ1内には分光結晶(ポリクロメータ) および試料ステージ、検出器が載った円弧状レールが敷 設されており、θ-2θ回折計の役割を担っている。ミラー 使用時にはその傾きにより変化する白色X線の高さに対し て分光結晶や試料、検出器を調整できる上下方向の並進 機構もある。ポリクロメータはSi(422)をラウエ配置で使 用し、湾曲形状は円弧状、曲率半径はR=2000mmである。 検出器は蛍光体(P43、厚さ20µm)を内蔵したビームモ ニターとCCDカメラから構成されるCCDカメラシステム を用いている。試料位置での焦点サイズは0.2mm (FWHM)以下、25keV近傍のエネルギーにおけるフラッ クスは4×10⁹ph/s(1mrad×50µrad, 0.1%B.W.)である。

時分割測定装置としての性能を評価するために行った、 周囲の酸化・還元雰囲気の変化に追従して変化する LaCoO₃のLa-K吸収端(38.934keV)スペクトルの時分割測 定では、測定時間分解能は200msecで、Si(311)標準型二 結晶分光器を用いたときと同等のエネルギー分解能でスペ クトルの変化をとらえることに成功した。また、さらに高 いエネルギー領域においては、試料にPt箔を用いてPt-K吸 収端(78.395keV)のEXAFS振動を検出することに成功 している。

これまでに、10keV以上のエネルギー領域においては実 験に充分適用可能な光学系が確立された。今後の10keV以 下の低エネルギー領域におけるDXAFS測定系の確立を目 指し、分光結晶を湾曲させるための曲率可変ベンド機構の 開発に着手している。

(岡島 由佳)

2-4 リチウムイオン電池正極材料表面のその場構造解析

リチウムイオン二次電池は、従来のNi-Cd二次電池のよ うなめっき反応を利用したものではなく、正負極ともLi⁺ イオンの脱挿入反応を利用した電池である。したがって、 電極材料の結晶構造や、電極/電解質界面の構造は、電池 の性能を決める重要なファクターの1つであり、in situで これらの構造決定を行うことがリチウムイオン二次電池の 研究では不可欠である。BL14B1には多軸回折計と共に、 電気化学測定装置が設置されており、X線回折実験により、 電極材料および表面構造のその場解析を行うことが可能で ある。BL14B1では、これまで、X線回折を利用した、リ チウムイオン二次電池動作中における正極材料の構造変化 の追跡をしてきた。

図2-3に、SrTiO₃上に(001) 配向したLiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂薄膜の、格子定数の電極電位依存性を示す。本来(001) 配向したLiNi_xCo_{1-x}O₂薄膜では、表面にほとんどLi⁺イオン脱挿入路を持たないため、電極電位を変化させてもLi⁺イオンの脱挿入はほとんどなく、格子定数の変化がないと予想さ



図2-3 SrTiO₃基板上に(001)配向したLiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂薄膜の格 子定数の変化

れる。x=0.8の場合、電極電位を変化させても格子定数の 変化が見られず、確かに(001)配向ではLi⁺イオンの脱挿 入が起らないことが明らかになった。一方、図に示したよ うにx=0.5の場合、電極電位を変化させるに伴い格子定数 が変化したことから、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂薄膜では、(001)配向 においてもLi⁺の脱挿入が起きることが明らかになった。 この結果から、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂薄膜では、本来の脱挿入路 の他に、遷移金属層内に不規則配列したLiサイトを通じた、 Li⁺イオンの拡散経路が存在することが示された。

(田村 和久)

2-5 ナノテクノロジー総合支援プロジェクトなど

記録型DVDや近接場光を利用したナノメーターサイズ の光学記録に使われているGe-Sb-Te合金の超高速光誘起 相変化のメカニズムを理解する上で重要となる圧力誘起構 造変化のデータを得るために、高温高圧XAFS測定の技術 支援を行った。Ge、SbおよびTe吸収端のXAFSが11GPa まで測定され、その結果、Te周囲の長短2つの結合におい て、結合長の圧力依存性が異なることが明らかにされた。 この結果とX線回折の結果から、光による相変化には、加 熱と同時に起きると考えられる圧力上昇が重要な役割を果 たしていることが示唆された^[5]。電気化学における単結晶 電極表面の表面X線回折実験も行っている^[6]。また金単結 晶表面の酸化状態や分子配列構造を高い空間分解能で測定 している。前述のリチウム電池電極材料の表面X線回折実 験もナノテク支援によるものである。

その他、独自研究や共同研究として圧電体やガラス、自動車触媒などの研究も行われた^[7-11]。

(西畑 保雄)

参考文献

- [1] T. Hattori, et al.: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 255504.
- [2] S. Yamomoto, et al.: J. Chem. Phys. **124** (2006) 144511.
- [3] W. Utsumi, et al.: Proc.Joint 20th AIRAPT 43th EHPRG, (2006) T6-O053.
- [4] H. Saitoh, et al.: Proc.Joint 20th AIRAPT 43th EHPRG, (2006) T6-P034.
- [5] A. V. Kolobov, et. al.: Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 035701.
- [6] K. Tamura and J. Mizuki : J. Phys. Chem. B109 (2005) 12832.
- [7] Y. Yoneda, et al.: Transactions of the Materials Research Society of Japan **31** (2006) 7.
- [8] H. Tanaka, et al.: J. Alloys Compd. **408-412** (2006) 1071.
- [9] H. Tanaka, et al.: Key Engineering Materials **317-318** (2006) 827.
- [10] I. Tan, et al.: Key Engineering Materials **317-318** (2006) 833.
- [11] K. Naito, et al.: SAE Paper 2006-01-0851 (2006).
- (独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

X線量子ダイナミックス研究グループ 西畑 保雄、田村 和久 放射光高密度物質科学研究グループ 片山 芳則 放射光技術開発グループ

岡島 由佳

3. BL22XU(JAEA量子構造物性ビームライン)

3-1 概要

BL22XUは、高圧下での物質構造研究および共鳴X線回 折・吸収実験を目的として建設された原子力機構専用硬X 線ビームラインである。常設の実験ステーションを用いて、 蓄積リング棟の実験ハッチ1では高圧実験が、RI棟の実験 ハッチ3では共鳴回折・吸収実験(XAFSを含む)および 応力測定が行われる。低エネルギー用(3~37keV)と高 エネルギー用(36~70keV)の2台の二結晶分光器を持ち、 3keVから70keVのX線が利用できる。分光結晶の冷却はど ちらの結晶分光器も液体窒素循環装置による間接冷却方式 を採用している。集光光学系として、RI棟に光を導く際に は蓄積リング棟実験ハッチ2にある4枚3組の全反射ミラー を、高圧ステーションで実験を行う際には光学ハッチに設 置したベリリウム屈折レンズを用いるようになっている。 (綿貫 徹)

3-2 実験ハッチ1

実験ハッチ1には高圧実験用にマルチアンビルプレスを 用いた回折計とダイアモンドアンビルセルを用いた回折計 が設置されている。

キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置 SMAP180を利用した実験では、現在、室温で圧力13GPa、 圧力6GPaで温度2000℃までの領域で、IPを用いた角度分 散型X線回折実験と、X線吸収法による密度の測定を行う ことが可能である。2005年度には、「放射型スリットを用 いた角度分散法X線回折実験によるイオン性液体の構造の 圧力変化(慶大辻教授)|「CuIの高温高圧相関係と相転移 のメカニズム(阪大大高助教授)」「10GPa領域の高温高圧 X線吸収測定による密度測定法の確立と玄武岩組成メルト の密度測定(岡山大浦川助教授)」の研究が行われた。イ オン性液体の研究では、常圧では4配位構造を持つ液体 CdTeが、1.8GPaから3GPaの比較的狭い圧力領域において、 配位数の増加を伴う局所構造の変化を起こすことが明らか になった^[1,2]。また、密度測定においては、軽元素からな るX線吸収の少ない物質でも液体の密度測定が可能である ことなどが示された。

一方、ダイアモンドアンビルセル用回折計では、低温高 圧下単結晶X線回折実験が可能である。測定はIPを用いた 振動写真法で行い、ヘリウムなどの圧力媒体を用いた静水 圧性の高い実験が可能である^[3]。本装置により準結晶物質 の研究を系統的に行っている。Cd-Yb合金準結晶と同様の 局所構造を持つ近似結晶においては、10~300K、常圧~ 5.2GPaの温度圧力領域において、結晶中のカドミウム4面 体が冷却および加圧により敏感に向きを変え、8種類にお よぶ様々な配列秩序構造を示すことを明らかにした[4]。準 結晶についても最大圧力30GPa、最低温度10Kの領域でそ の構造を調べ、高圧領域で準結晶が歪むような構造変形を 起こすことを示唆する結果を得ている。また、同装置を用 いた粉末回折実験により希土類系金属 (Sc, Y, La) 水素化 物の高圧下における相転移系列を系統的に明らかにした。 ScH。, YH。ともに六方晶から中間相を経て面心立方晶へ転 移する(面心立方晶へ転移圧力はScH₃で約45GPa)^[5]。転 移圧力は金属イオン半径が大きくなるとともに減少し、 LaH。では常圧でも面心立方晶をとる。また、構造観察と 赤外スペクトル測定を並行して進め、YHaにおいては、面 心立方晶に構造転移した後に更に加圧すると開いていたバ ンドギャップが急に閉じることを明らかにした^[6]。

(片山 芳則、綿貫 徹)

3-3 実験ハッチ3

実験ハッチ3は大型の回折計を備え、低エネルギー対応 の挿入光源と合わせて、4f、5f電子系の共鳴回折実験を主 目的としている。これに加え、現在は、高強度を活かした パルス強磁場下X線実験、コヒーレントX線を用いたスペ ックル散乱、高エネルギーX線による応力測定、低エネル ギー硬X線によるバルク敏感光電子分光、さらに、チタン 酸ストロンチウムや酸化チタンによる放射線誘起光触媒反



図3-1 40TでのX線吸収スペクトル

応の研究が行われている。

共鳴X線回折実験では、まず、反強磁性体中の非磁性元 素の吸収端での共鳴現象を調べることを目的として UPtGa₅におけるGaのK吸収端での実験を行い、Uの5f電子 との強い混成により生じたGaサイトの磁気偏極が共鳴信 号の起源であることがわかった^[7]。また、PrRu₄P₁₂では金 属絶縁体転移が起こると同時に、異なる電子状態にある Prが空間的に秩序化することがPrのL₂、L₃吸収端での実 験から明らかとなった^[8]。一方、磁場下での非共鳴X線回 折実験として、巨大な電気磁気効果を示すTbMnO₃と GdMnO₃の測定を行い、磁場印加による磁気構造の転移が 電気磁気効果の原因であることを明らかにした^[9]。

2003年度から開始したパルス磁場下のX線実験について は、これまで回折実験の開発を行っていたが^[10]、これに 加えて、2005年度からは吸収実験の開発に着手した。繰り 返しレートが低く、積算回数が取れない故の困難があった が、4回程度の積算で数%の吸収係数の変化が観測できる システムを構築した。3Kで51Tという高磁場までの測定 が可能であり、YbInCu₄やErNi₂(Si_{1-x}Ge_x)₂といった価数 揺動物質の磁場誘起価数転移の観測を行い、価数の磁場変 化の直接決定に成功した(図3-1)^[11]。

X線スペックル散乱は物質「内部」の、単位格子より大 きな高次構造(ナノ粒子や分域)の配列を良く反映する。 そのような配列を知る事は、例えば強誘電体、圧電体など の機能発現機構を理解する上で重要となる。X線スペック ル散乱を観測する為には二次元検出器が有効であるが、通 常の二次元検出器では空間分解能が足りなかった。そこで 我々は高分解能のCCD型X線検出器を開発し高性能圧電体 91%Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9%PbTiO₃(PZN9%PT)からのX 線スペックル散乱の検出を試みた。スペックル像のフーリ 工変換像は物質の空間自己相関関数を与えるが、PZN-9%PTの空間自己相関関数はマイクロメートル周期の強誘 電分域の存在を示唆するものであった。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、測定手

原研(現原子力機構)、理研、専用ビームライン-

法開発と実機材による内部応力測定を行った。前者につい ては、透過法によるひずみスキャニング法の検討を行い、 10mm厚の鉄鋼材において100µm程度の分解能で内部ひず み/応力分布測定を可能にした。後者については、水銀を 媒体とした繰り返し衝撃波により鉄鋼材に負荷された応力 分布と衝撃回数の関係を明らかにした。また応力腐食割れ の動的機構解明の一環として、鉄鋼材料内部に発生するき 裂先端部のひずみ分布測定を行い、引張疲労試験により擬 似的に発生させたき裂先端前方に内在する圧縮、遠方の引 張ひずみの存在を確認した。

2004Aから開始した硬X線光電子分光(HXPES)実験は、 現在安定した測定環境が実現している。BL22XUでの HXPESの最大の特長は、硬X線としては低エネルギーの 3.5keVの光を使用していることである。3d電子状態の光 イオン化断面積が比較的大きいので遷移金属化合物の研究 に有効であり、また、励起エネルギーの異なる実験との組 み合わせにより、光電子スペクトルの帰属が可能となる。 この特徴を活かし、これまでホイスラー合金や磁気冷凍材 料などの遷移金属化合物をはじめ、Ce系近藤半導体など の強相関物質の実験を行っている。

(稲見 俊哉)

参考文献

- [1] T. Kinoshita, et al.: Phys. Rev. B**72** (2005) 060102.
- [2] T. Hattori, et al.: Phys. Rev. B73 (2006) 054203.
- [3] 綿貫徹、青木勝敏:固体物理41 (2006) 329.
- [4] T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, K. Aoki, H. Kaneko, T. Shobu, T. J. Sato and A. P. Tsai : Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 105702.
- [5] A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki,
 S. Nakano and K. Takemura : Solid State Commun. 138 (2006) 436.
- [6] A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura : Phys. Rev. B73 (2006) 104105.
- [7] K. Kuzushita, K. Ishii, S. B. Wilkins, B. Janousova, T. Inami, K. Ohwada, M. Tsubota, Y. Murakami, K. Kaneko, N. Metoki, S. Ikeda, Y. Haga, Y. Onuki, N. Bernhoeft and G. H. Lander : Phys. Rev. B**73** (2006) 104431.
- [8] K. Ishii, S. Tsutsui, L. Hao, T. Hasegawa, K. Iwasa, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakami, S. R. Saha, H. Sugawara and H. Sato : to be published in J. Mag. Mag. Matter.
- [9] T. Arima, T. Goto, Y. Yamasaki, S. Miyasaka, K. Ishii, M. Tsubota, T. Inami, Y. Murakamis and Y. Tokura : Phys. Rev. B72, (2005) 100102.
- [10] 松田康弘、稲見俊哉、大和田謙二、野尻浩之:固体物 理 **40** (2005) 882.
- [11] Y. H. Matsuda et al.: to be published in J. Phys. Conference Series.

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

> 放射光高密度物質科学研究グループ 綿貫 徹 放射光技術開発グループ 菖蒲 敬久、小西 啓之 放射光高密度物質科学研究グループ 片山 芳則、服部 高典 町田 晃彦 X線量子構造研究グループ 稲見 俊哉、石井 賢司 大和田 謙二 放射光先端物質電子構造研究グループ 竹田 幸治

4. BL23SU (JAEA重元素科学ビームライン) 4-1 概要

イド実験ステーションで構成されている。

重元素科学ビームライン(BL23SU)は、高輝度軟X線 を利用したアクチノイド化合物の電子状態の研究を主目的 とする。全体は、可変偏光アンジュレータ、不等刻線間隔 回折格子分光器、蓄積リング棟実験ホール内の表面化学及 び生物化学分光ステーション、さらにRI棟内のアクチノ

本ビームラインでは、軟X線吸収における磁気円二色性 (MCD) 実験を行うためにAPPLE-2型可変偏光アンジュ レータを採用し、上下各2列の磁石列の相対位相を機械的 に駆動し、左右円偏光の極性反転の連続操作を行ってきた。 しかしながら、この方法は技術的問題点が多く、異常発生 時には多くのJASRI職員の協力の下に、その対処を行って きたが、10月以降連続位相駆動を断念するに至った。それ 以降、アンジュレータの連続位相駆動を必要としない軟X 線吸収分光及び光電子分光を各実験ステーションで進めて いる。一方、利用研究の観点からは、これまでの0.25Hz程 度の円偏光の切り替え速度ではMCD測定精度に限界があ り、今後の先端材料の電子状態の解明に対して不十分であ る。また、現状のアンジュレータは全長2mで、4mのスト レートセクションを活用しきっていないという問題があ る。このため、左右円偏光の高速反転による実験精度の向 上及び高強度化のため、理研の北村英男主任研究員グルー プの協力の下、平成19年の夏の停止期間を目標に、真空封 止型ツインヘリカルアンジュレータへの置き換えを行う。

分光性能としては、10⁴を上回るエネルギー分解能の実 験が可能で、試料位置での光強度は、最高10¹²光子/秒 /0.02%バンド幅である。今年度は、表面化学実験ステーシ ョン用に再集光ミラーを導入し、約10倍の実験効率の向上 を達成した。

(斎藤 祐児)

原研(現 原子力機構)、理研、専用ビームライン-

4-2 表面化学実験ステーション

表面化学実験ステーションでは、超音速(配向)分子ビ ーム^[1,2]と高速原子・分子ビーム^[3]を活用して、半導体^[4]、 および、金属表面^[5-7]で誘起される極薄膜形成プロセスを 放射光光電子分光法(SR-XPS)によって研究している。 表面に入射する原子・分子の運動エネルギーを制御パラメ ータとした吸着過程や極薄膜形成過程をリアルタイムでそ の場光電子分光観察できる特長がある^[8]。装置はほぼ順調 に稼動し、以下の利用研究が行われた。

東大生研と共同でNiAl(100)表面酸化過程に見られる 水素の影響を調べた。酸素と水の分子ビームを用いて NiAl(100)表面を酸化し、酸化膜由来のAl³⁺-XPS信号と基 板由来のAl⁰-XPS信号の検出角依存性を測定した結果、水 分子ビームで酸化した方がAl³⁺信号強度が強く、飽和酸化 膜厚が厚いことがわかった。これによって、表面に形成さ れるOH基の強い電場のために酸化が促進されるというモ デルを検証することができた。

阪大院理と共同でCu (410) ステップ表面の酸化過程を研 究し、Cu₂O薄膜の初期形成過程が酸素分子ビームの入射 方位、すなわちステップアップかステップダウンかに大き く依存することが見出された。結果的に前駆体Cu原子の 供給源であるステップのラフニングがCu₂O薄膜形成に重 要であることが判明した。

東北大学際センターと共同で次世代CMOS技術のキーテ クノロジーと期待されるSi(110)表面の初期酸化過程を調 べた。高温・低圧反応条件における酸化の時間発展は3種 類の時間領域からなることが明らかになった。Si(110)初 期酸化の特徴を表面原子配列構造によって説明するモデル が構築されつつある。

神戸大工と共同で超熱酸素原子ビームおよび超熱窒素分 子ビームを用いて形成したSi(001)表面上の酸窒化膜を分 析した。その結果、5eV程度の並進運動エネルギーを持つ ビームを水素終端Si(001)表面上に照射した場合には、窒 温プロセスにおいても酸化および窒化反応を生じているこ と、および、ビームの照射順序に応じて多層構造が形成さ れることが明らかになった。

京大院理と共同でRu(0001)表面の酸化反応ダイナミッ クスを調べた。室温酸化において酸素分子の並進運動エネ ルギーが大きいほど、および、振動励起分子の割合が大き いほど酸化が速く進行することが見出された。

さらに、原子力機構の独自研究としてSi(111)表面の酸 化反応ダイナミックスのリアルタイムSR-XPS観察を行い (図4-1)、室温における酸素分子の初期吸着確率(絶対値) の入射エネルギー依存性を実測することができた。

これらの成果は極薄膜形成過程に関する基礎的知見であり、純粋表面化学の発展に寄与するのみならず、次世代 LSI材料開発等のナノテクノロジーに関わる研究の発展の 基礎となる。



図4-1 超音速O₂分子ビームで酸化されたSi(111)表面のO1sリ アルタイム光電子分光スペクトル。集光鏡の導入で従 来に比べて短時間でSN比の良いスペクトルを測定でき るようになった。

(寺岡 有殿)

4-3 生物化学分光ステーション

生物化学分光ステーションでは、放射線によって生じる 突然変異や発ガンの原因のひとつであるDNA損傷生成に ついて、電子常磁性共鳴(EPR)装置、四重極質量分析 (QMS)装置および液体分子線光電子分光装置を駆使する ことで、その物理化学的な初期過程の全貌解明を目指して いる。

EPR装置では、DNA塩基の粉末試料に対する不安定な 短寿命ラジカルの測定を行ってきた。このラジカルの収率 は、粉末試料中に含まれるわずかな水の存在により大きく 影響受けることがこれまでわかっている。そこで、真空蒸 着したDNA塩基の薄膜試料(~8µm)を新たに作成し、 生じるラジカル収量の軟X線エネルギー依存性を調べた。 その結果、酸素を分子中に含まないアデニン試料では酸素 K殻吸収端におけるラジカル収量のエネルギー依存性は観 測されず、試料中から水が排除されたことが確認された。 またグアニン試料の場合EPRスペクトル上に現れる微細構 造は、酸素と窒素のそれぞれのK吸収端領域で異なること から、短寿命ラジカルの構造が内殻励起原子に依存するこ とが示唆された^[9]。

QMS装置では、DNA分子やDNAのユニット分子のひと つである、ヌクレオチド(dGMP)分子について、炭素、 窒素および酸素K殻吸収端近傍の軟X線照射により脱離す るイオンを調べた。その結果、各々の吸収端で、DNA分 子内で骨格形成するデオキシリボース部位の分解により生 成するイオンが観測された。この結果は、細胞致死の原因 のひとつとされるDNA骨格切断型の損傷が軟X線照射に より効率的に生成することを示している^[10]。現在、軟X線 によってDNA分子に生成する鎖切断、塩基損傷およびそ れらを含むクラスター損傷の収率を求める照射実験を行っ ており、これらの収率とイオン脱離との相関について解析



図4-2 液体分子線中及び固体薄膜シチジン-5'-1リン酸にお ける窒素吸収端領域のXANESスペクトル

中である。

また、DNAあるいはRNAの構成単位であるヌクレオチ ドの、水溶液中における特有の電子状態と幾何構造を調べ るため、液体分子線分光実験を東京農工大学のグループと 共に開始した。ヌクレオチド水溶液を加圧してゆ20µmの Pt製ノズルを介して真空中に放出した液体分子線に対し、 窒素K殻吸収端近傍におけるXANESを放出電子収量法に より測定した。この実験では、窒素原子はヌクレオチドの 核酸塩基の部位にのみ存在するため、塩基サイトを選択的 に励起したことになる。また、比較のため、シリコン表面 上に滴下乾燥させたヌクレオチド固体薄膜に対する XANESの測定を行った。測定結果の一例として、シチジ ン-5'-1リン酸 (CMP) のスペクトルを示す (図4-2)。 いずれのヌクレオチドの場合も、400eV付近の異なる窒素 サイトの内殻共鳴励起に基づく複数のピークと内殻イオン 化後の連続スペクトルが観測された。核酸塩基は疎水性で あるにもかかわらず、水溶液と固体薄膜とで内殻共鳴励起 のエネルギーにわずかながら水和によると考えられる化学 シフトが生じており、きわめて興味深い結果が得られた[11]。 (藤井 健太郎)

4-4 アクチノイド実験ステーション

RI実験棟内のアクチノイド実験ステーションでは、ウ ラン化合物の電子状態を総合的に解明することを主目的と して、光電子分光(PES)実験及び軟X線吸収磁気円二色 性(MCD)測定装置において利用実験を進めている。本 実験ステーションは、非密封ウラン化合物試料に対し、軟 X線領域での分光実験を行っている点で世界的にも極めて 希な存在である。

PES測定装置を使った実験においては、ウラン化合物に 対する角度分解光電子分光実験を精力的に進めている^[12]。 近年、超伝導と磁性の共存を示すf電子系化合物が注目を 集めているが、これら化合物では磁気秩序は超伝導状態と 競合関係にあるのではなく、むしろ超伝導発現に密接に関 わっていると考えられている。URu₂Si₂は超伝導と隠れた 秩序状態の共存を示すウラン化合物である。この化合物の 特異な性質の起源を実験的に調べるために軟X線角度分解 光電子分光を行い、U5f電子の寄与が大きいバンド構造と フェルミ面の導出を行った。得られた実験結果の1例とし て、図4-3にh ν =510eV,T=20Kで Γ -Z方向に測定した URu₂Si₂の角度分解スペクトルを示す。結合エネルギー0.5 ~1.0eV付近にRu4dバンドによる分散が観測されている一 方で、U5f電子はフェルミ準位付近に非常に狭いバンドを 形成していることが明らかとなった。

また、広島大との共同研究で半金属強磁性体や熱電材料、 東京大学との共同研究で希薄磁性半導体の共鳴光電子分光 実験を行い、さらに東京大学グループのTi酸化物誘電体 薄膜の光電子分光実験のナノテク研究を支援した。

MCD測定装置を使った実験においては、ウラン化合物 に対する実験をこれまでは強磁性ウラン化合物に対して展 開してきたが^[13]、これに加えてメタ磁性的振る舞いを示 すウラン化合物に研究を発展させ、外部磁場の印加によっ てウラン原子の磁気的性質が変化する現象に関して詳細を



図4-3 h_ν=510eV, T=20KでΓ-Z方向に測定したURu₂Si₂の角 度分解光電子スペクトル

原研(現原子力機構)、理研、専用ビームライン-

ミクロスコピックに明らかにするとともに、そのメカニズ ムの解明を進めた。また、名古屋大学並びにJASRIとの共 同研究で希土類金属内包フラーレン、東京都立大学の共同 研究でスクッテルダイト化合物のMCD実験を行った。

10月以降のアンジュレータの使用制限に伴い、従来の測 定法では有意義なデータ取得が困難になったわけである が、新たな測定システムを採用する事により、新規アンジ ュレータ導入までの措置を進行中である。

(岡根 哲夫)

参考文献

- D. Watanabe, D.-C. Che, T. Fukuyama, M. Hashinokuchi, Y. Teraoka and T. Kasai : Review of Scientific Instrumen. 76 (2005) 055108.
- [2] 橋之口道宏、岡田美智雄、笠井俊夫、盛谷浩右、寺岡 有殿:JAEA-Research. 2005-002 (2006).
- [3] 鉢上隼介、寺岡有殿:真空. 48 (2005) 343.
- [4] M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8300.
- [5] 高桑雄二、小川修一、石塚眞治、吉越章隆、寺岡有 殿:触媒. **47** (2005) 352.
- [6] S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : Thin Solid Films. 508 (2006) 169.
- [7] K. Moritani, M. Okada, T. Fukuyama, Y. Teraoka, A.
 Yoshigoe and T. Kasai : European Physical Journal D. 38 (2006) 111.
- [8] 寺岡有殿、吉越章隆、盛谷浩右、高桑雄二、小川修一、 石塚眞治、岡田美智雄、福山哲也、笠井俊夫:放射 光. 18 (2005) 298.
- [9] A. Yokoya : Abstract of The Ixth International Workshop on Radiation Damage to DNA. Turkey. (2006) 10.
- [10] 横谷明徳、鹿園直哉、漆原あゆみ、藤井健太郎、赤松 憲、渡辺立子:放射線生物研究. 40 (2005) 168.
- [11] M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii and Y. Saitoh : Abstract of The Ixth International Workshop on Radiation Damage to DNA. Turkey. (2006) 49.
- S.-i. Fujimori, K. Terai, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Fujimori, H. Yamagami Y. Tokiwa, S. Ikeda, T.D. Matsuda, Y. Haga, E Yamamoto and Y. Onuki : Phys. Rev. B 73 (2006) 125109.
- T. Okane, J. Okamoto, K. Mamiya, S.-i. Fujimori, Y. Takeda, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Fujimori, Y. Haga, E. Yamamoto, A. Tanaka, T. Honma, Y. Inada and Y. Onuki : J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 24704.

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

放射光先端物質電子構造研究グループ

斎藤 祐児

寺岡 有殿

(独)日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 刺激因子との相互作用解析による生命応答 ダイナミックスの解明グループ

藤井 健太郎

(独)日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット

放射光先端物質電子構造研究グループ

岡根 哲夫