

分光物性 I 研究分野

BL01B 1

XAFS

1. はじめに

ビームラインBL01B1では、広いエネルギー領域（3.8-117keV）にわたり、多様な手法を用いてXAFS研究を行うことを目的としている。昨年もビームラインに大きなトラブルはなく、順調にユーザー利用に供されている。最新の状況、マニュアル、ユーザータイムなどの各種情報はBL01B1のホームページ <http://bl01b1.spring8.or.jp/> に随時アップされている。

2. 排ガス除害装置の本格的運用

近年、物理・化学反応過程を対象とした研究では、in-situ環境下でその場反応追跡を行うことが常識となり、従来の反応過程を途中停止（クエンチ）した試料を用いた測定に取って代わっている。XAFS法は、さまざまな雰囲気（ガス・溶

液中・高温など）で計測可能な点、非晶質状態に対する解析が可能である点などから、in-situ実験に最も適した測定手法の一つであるといえ、BL01B1でも多くの利用実験が行われている。

BL01B1では、2005年度に、触媒反応を始めとする化学反応において、高い頻度で利用する反応ガスの排ガスを無害化するための除害装置を整備した。2006年度は、インターロックシステムの整備を完了し、本格的なユーザー利用を開始した。装置の概観を図1に、使用可能なガス種・条件を表1に示す。これと並行して、Quick scan XAFS法の改良を重ねており、安定で信頼性の高いデータを提供している。時間分解能は、測定対象に依存するが、EXAFSスペクトルは30秒で、また、XANESスペクトルは秒オーダーである。なお、この排気ガス処理装置は、BL28B2のDXAFSステーションと同様の仕様であり、利用者の利便性を高めるよう設計されている。詳細は、BL28B2のホームページ <http://bl28xafs.spring8.or.jp/> に随時アップされている。



図1. 排気ガス処理装置の外観

3. 多素子SSD用デジタルデータ処理システムの整備

19素子Ge-SSDを用いた希薄・薄膜試料の蛍光XAFS測定は、近年ますます需要が増えており、全ビームラインの3分の1以上に達している。それに伴い、初心者利用や、複数の元素の測定を希望するユーザーが増えており、短時間で簡便なデータ処理システムの導入が要望されていた。2006年度、XIA社のデジタルデータ処理システムxMapを導入し、制御ソフトウェアの整備及びXAFS測定に対する種々の動作テス

表1. 処理可能なガス条件

	最大濃度	混合ガス総流量	窒素希釈処理後の濃度	窒素希釈処理後の流量	同時に流すことができるガスの組合せ（注）				
					水素	炭化水素	NO	H ₂ S	NH ₃
水素	100%	100ml/min（水素100%の場合）	2%以下	5L/min	—	○	○	○	○
炭化水素	100%	爆発下限界に依る	爆発下限界の1/2の濃度	5L/min	○	—	○	○	○
NO	1%	100ml/min	—	—	○	○	—	×	×
H ₂ S	1%	100ml/min	—	—	○	○	×	—	×
NH ₃	1%	100ml/min	—	—	○	○	×	×	—

注：左側の条件（濃度、混合ガス流量、窒素希釈処理後の濃度、窒素希釈処理後の流量）の条件を全て満たす場合のみ同時に流すことが可能



図2. xMapシステム外観

トを行い、年度末よりユーザー供用を開始した。xMapは、従来のアナログ計測システムにおけるアンプ、MCA、SCA、カウンタの機能を一台で備えており、調整及び計測操作の全てをPC上から行うことができる。これにより、19素子SSDの調整で特に時間を要していたエネルギー窓（SCA）の調整が、非常に簡便に行えるようになり、調整時間が従来の1時間から10分程度に短縮された。調整は、各元素の蛍光エネルギーごとに最適化された制御パラメータファイルをxMAPで読み取り、蛍光スペクトルを実測しながら自動最適化ルーチンを動作することにより行う。このxMAP制御用のパラメータファイルと数え落とし補正パラメータは、使用するエネルギーとリングのバンチモードに依存するため、現在実測によりテーブル化を進めている。

また、xMAPシステムは内蔵メモリを装備しており、QXAFS計測に対応する能力を有している。現在、設定したエネルギー窓に入射するフラックスの値（SCA値）をメモリに保存する基本ルーチンの製作がXIA社により行われており、近日中に19素子SSDを用いたQXAFS計測が実現可能となる見込みである。

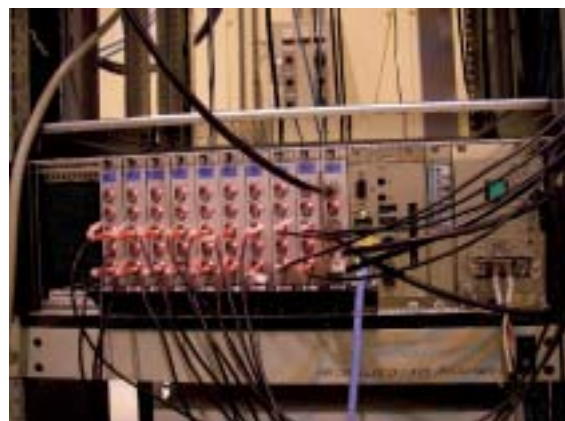


図4. Compact PCI規格多チャンネルカウンタシステム外観

4. 多チャンネルカウンタシステムの導入

従来、イオンチャンバー及びライトル検出器による計測には、ORTEC製974カウンタをシリアル通信で用い、Quick Scan法には、横河電機製のWE7000シリーズをLAN経由で用い、また、19素子SSDを用いた計測にはCAMAC規格のカウンタをSCSIバスで使用してきた。今回、SPRING-8の制御グループが新規に開発したCompact PCI規格の多チャンネルカウンタを導入することにより、すべての測定手法に対応できるよう改良を行った。本カウンタはLAN経由で、最小1msの計測が可能となっており、内蔵メモリを用いることによりQuick Scan法にも対応している。XAFS測定に対するスタディを繰り返し行い、高速かつ安定に動作する状態になっている。また、本カウンタと19素子SSDのアナログ計測システムを併用することにより、Quick Scan 測定も可能となっている。

利用研究促進部門 分光物性Iグループ

谷田 肇、加藤和男、宇留賀朋哉

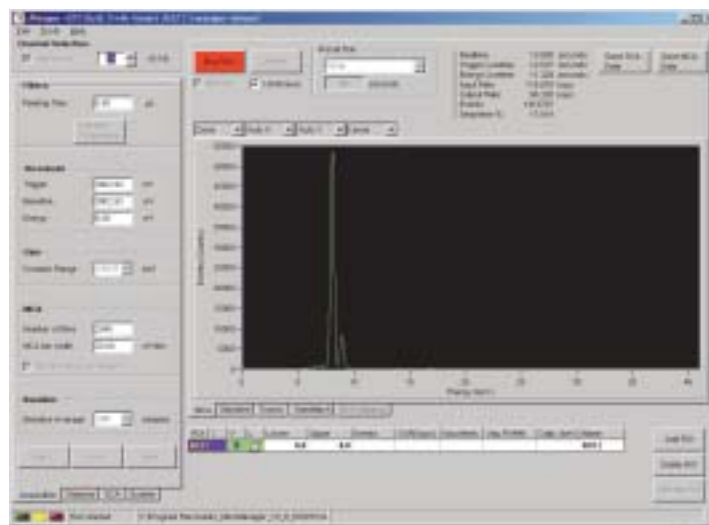


図3. xMap制御プログラムxManagerメインウィンドウ

BL37XU

分光分析

1. 概要

2006年度のBL37XUは概ね順調にユーザー実験を遂行することができた。

2. ビームライン光学系

BL37XUには、アンジュレーター光の光軸を決定するために、光学ハッチ最上流のセクションにチャンバーが設置されている。本年度はこのチャンバーの改良版を設置した。従来ではヘリウムガスによる置換が必要な構造であったが、今回は真空中で計測可能なものとしており、光軸上に挿入したベリリウム製の板からの散乱X線を半導体検出器でモニターする。光軸と検出器端面の距離は70cmであり、アンジュレーターギャップ40mmの時に、十分な計数率が得られている。本チャンバーの導入により、光軸決定を30分程度で行うことができ、より迅速な調整が可能となった。

標準型2結晶モノクロメータの第一結晶は、ピンポスト構造を有するものが用いられているが、本年度は改良版が導入された。これに伴い、冷却水流量の検討や振動調査などを行った。冷却水の流量は1.4 l/minとしたとき、X線ビームの振動と熱ドリフトとのバランスがよいことがわかった。図1に、この結晶のいくつかの角度におけるロッキングカーブを示す。

以前の結晶と比較して低角側の半値幅で10%程度の改善が見られた。

昨年度から導入を開始したMOSTABは、Ti箔からカプトン箔へ変更したことにより、5~25keVの領域にわたり使用可能となった。また、新たにMo箔を用いることで高エネルギー領域にも対応でき、ビーム利用開始から48時間という長時間にわたり、実験ハッチにおけるビーム位置を一定の場所に維持することが可能となっている。

3. 主な利用研究

BL37XUは走査型X線顕微鏡を主体とした分析ビームラインであり、およそ半数程度のシフト数、課題件数にして25件程度がマイクロビームを用いた実験であった。そのうちの20%ほどが高エネルギーX線領域でのマイクロビームを利用している。

本年度の走査型X線顕微鏡の利用例として、河床に堆積する岩石中のヒ素についての応用例について紹介する。堆積岩試料は樹脂包埋し、厚さ10 μ mに切り出して薄片を作成した。X線エネルギーは12.8keVとし、K-Bミラーにより得られた1.5 μ m²のビームを試料に照射した。Asは主に20-30 μ m程度の斑状に集積することがわかったため、1 μ m²、0.1秒/ピ

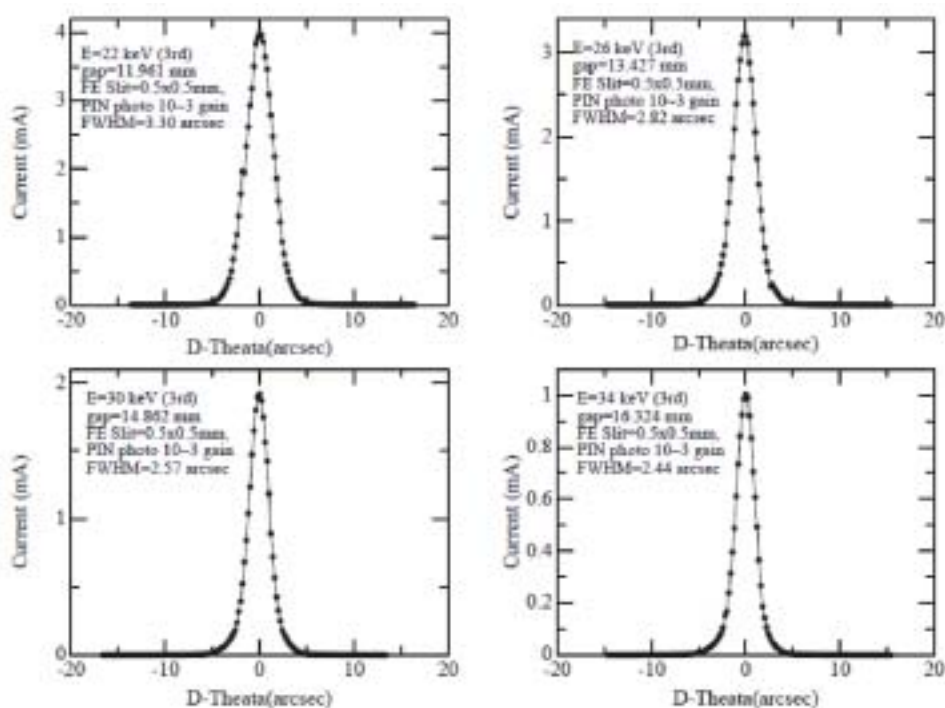


図1 新型結晶のロッキングカーブ。

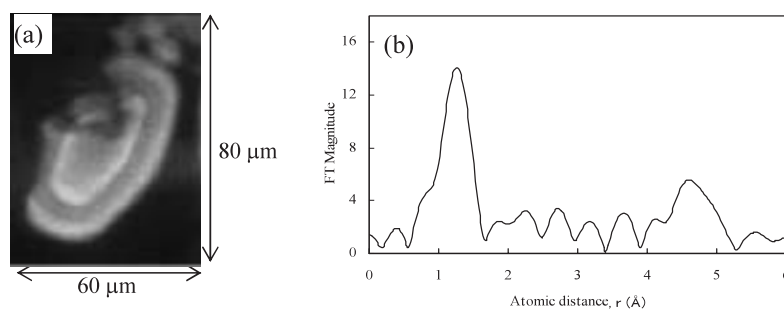


図2 (a) 鉄堆積岩試料におけるヒ素の分布．(b) As-K吸収端の動径構造関数

クセルの高分解能な条件でスキャンしたところ、図2 (a) のように楕円状の曲面を有し縞状の濃淡を持つ、非常に特徴的な集積状態を示していることが明らかとなった。この結果を基にAsの化学状態に関する知見を得るためXAFS測定を試みた。求められた動径構造関数を図2 (b) に示す。1.2 Å 付近に見られるピークはAs-Oの結合に由来し、堆積岩中に蓄積しているAsは、ヒ酸塩 (AsO_4^{3-}) の形で存在していることが示唆された。さらに、図1のように特徴的なAsの分布を示す点において、透過型のDebye-Scherrer配置としたイメージングプレート上に回折パターンを記録した。20分程度の露光時間で回折パターンが計測され、ICDDカードとの比較から strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) と帰属された。以上の結果から、堆積岩中に蓄積するAsは、共存するいくつかの鉱物種の中でも主として strengite に吸着されることが明らかになった。

利用研究促進部門 分光物性Iグループ
XAFS・分光チーム
寺田 靖子、高垣昌史

BL39XU

磁性材料

1. 概要

2006年4月から2007年3月にかけて、BL39XUでは以下のスタディ及びステーションのアップグレードが行われた。輸送チャンネルでは、ダイヤモンド二結晶分光器のスタディが行われ、実験ステーションでは、多重極限下X線磁気円二色性(XMCD)のための環境整備(超伝導磁石試料ステージ、ヘリウムフロー型冷凍機、ルビー蛍光顕微圧力測定装置の導入、穴掘りダイヤモンド・アンビルの開発)、及び時分割X線分光(XAFS、XMCD)測定用の計測装置の導入が行われた。

本稿では、上記項目の内容を簡潔に記述するとともに、BL39XUの2007年3月現在の状況を示す。

2. 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(DDM)^[1]が導入され、引き続きスタディが行われている。DDMでは、Siピンポスト二結晶分光器と比較して、光子密度及びエネルギー分解能の高い単色X線が得られている。一方で、ビームプロファイルに横縞模様が見られる(図1)、ビーム位置が水平方向に徐々にドリフト(一方向)する、という問題点が明らかになった。ビームプロファイルの横縞模様はダイヤモンド結晶の不完全性に起因すると考えられる。今後より良質な結晶の供給を受けるため、BL39XUでのデータを結晶開発にフィードバックしていく。ビーム位置のドリフトは、単発的なものではなく数日から週単位のゆっくりした変化であるため、その原因は分光結晶ホルダーの長時間にわたる温度変動、もしくは、分光器内に散乱したX線によるものと考えられる。昨年度のスタディ^[2]では、フロント・エンド(FE)スリットの開口が 0.5×0.5 mm以上では、明らかなビーム位置ドリ

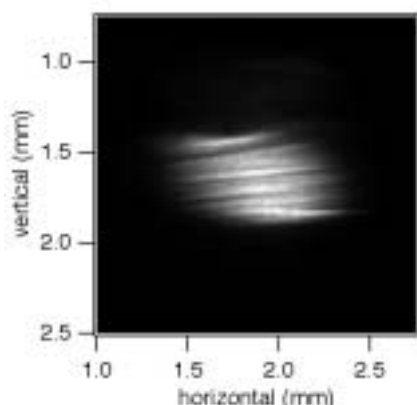


図1 ダイヤモンド二結晶分光器からの単色X線のビームプロファイル(X線エネルギー 18.3 keV、ID ギャップ 50 mm)。

フトが観測された。FEスリット開口の横方向狭め、 0.5×0.2 mmで運用したところ、ドリフト量は減少した。しかし、完全にはなくなっておらず、まだ長時間にわたるドリフトが観測されている。さらなる対策として、分光結晶を透過したX線の散乱を抑制するためのシールドの設置を検討している。

3. 実験ステーション

BL39XUでは、(1) 多重極端条件下XMCD測定、及び(2) 時分割X線分光(XAFS、XMCD)測定手法の開発を進めている。

10 T-超伝導磁石(SCM) 10 T-SCMの試料ロッド用に自動Zステージを設置した。これまでは手動だった試料位置の調整を、ハッチ外から精密に行うことが可能となった。安全のため、強磁場発生中は実験ハッチを立ち入り禁止としているが、本ステージの設置により磁場印加時も試料位置調整を行うことができるようになり、実験の効率が高まった。

ヘリウムフロー型冷凍機 20K以下の極低温領域での高圧下X線分光(XAFS、XMCD)測定のために、ヘリウムフロー型冷凍機が導入された(図2)。コンプレッサー型冷凍機と異なり無振動であるため、小さなX線ビームを狭い試料室に導入するダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた高圧実験に有用であり、Karkpatrick-Baez(KB)集光ミラーによるマイクロビーム測定にも適用できる。また、試料温調に要する時間が短い(10→300Kは20分以下)ことも大きなメリットである。現状では、ラディエーション・シールドなどが完全ではなく、試料位置での到達最低温度は10K程度



図2 ヘリウムフロー型冷凍機(Oxford Instruments社製)。ラディエーション・シールド及びシュラウドは用途に応じて設計・変更可能である。写真は、レーザー光導入可能な可視光透明窓を有するシュラウドが取り付けられた状態である。

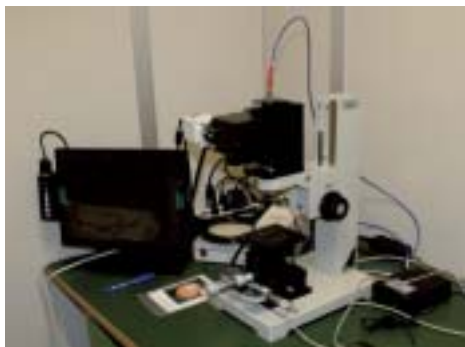


図3 ルビー蛍光法を用いた顕微圧力測定装置（KeV株式会社製）。光学系がコンパクトにまとめられており、取り外しも可能である。50 GPaまでの圧力の測定が可能である。

に留まっている。本装置は500 Kまで昇温できる仕様であるため、将来的には 5 - 500 Kの温度範囲での測定を目指している。

ルビー蛍光顕微圧力測定装置 本装置（図3）は、圧力発生装置であるDAC試料室内の圧力測定に用いられる。システムが比較的小さいにもかかわらず、50 GPa程度までの圧力測定が可能である。将来的には、低温装置内に収納されたDACに対して、圧力のオンライン測定を目指している。

穴掘りダイヤモンド・アンビル DACに用いるダイヤモンドは、10 keV以下のX線に対する透過率が大幅に減少する。Ti ~ Fe、La ~ Gdといった磁性元素の吸収端は5~7 keVに位置するため、これらの元素の高圧下でのスペクトル測定では、ダイヤモンド・アンビルによる過大なX線吸収が問題となる。そこでX線透過率の向上を目指し、ダイヤモンド・アンビルに穴掘り加工を施したものを開発した。Ce L_3 -吸収端（5.7 keV）でのXAFS、Mn K-吸収端（6.5 keV）でのXMCD測定を試みたところ、良好な統計精度でXAFS及びXMCDスペクトルの測定に成功した。現状では最高印加圧力が4 GPa程度に留まっていること、穴掘り加工部が擦りガラス状になっている（図4）ためにルビー蛍光による圧力測定が行うことができない、という問題点が残されている。

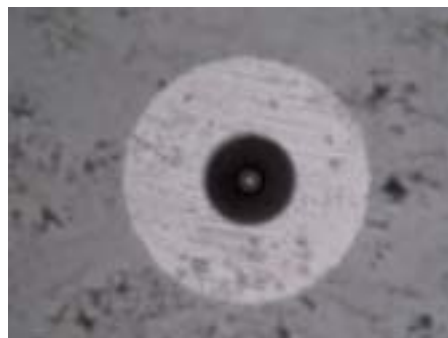


図4 穴掘りダイヤモンド・アンビルのキュレット部の拡大顕微鏡写真。中央の黒い部分がコーン状に穴掘り加工された部分である。加工部は擦りガラス状になっており、可視光の透過率が低いため、ルビー蛍光法による圧力測定は行うことができない。

時分割X線分光計測装置 放射光のパルス光特性を活かした時分割X線分光（XAFS、XMCD）測定を目指し、パルスレーザー光を用いた時分割XAFS測定法、及びマイクロビームとパルス磁場とを組み合わせた時分割・顕微XMCD測定法の開発が行われている。本年度は、両者で共通に利用できる以下の計測装置を導入した（図5）。

- 周波数同期型16ビットカウンタ（DIGITEX Lab社製17K66）
- デジタル遅延パルス発生器
（Stanford Research Systems（SRS）社製 DG535）
- ゲーテッドフォトンカウンタ（SRS社製 SR400）
- ゲーテッドインテグレータ／ボックスカー積分器
（SRS社製 SR250）
- 高速オシロスコープ
（Tektronix社製 DPO7254：周波数帯域2.5 GHz）
- パルス発生器
（AVTECH社製 AVN-4-C：0.3 - 1 ns，250 MHz）

これらの計測装置を用いて放射光X線パルスと同期させたXAFSおよびXMCD測定を構築し、パルスレーザー光による光誘起相転移現象の観測や磁気ドットの磁化反転過程の観測^[3]等の研究が進められている。



図5 時分割X線分光用機器モジュール。周波数同期型16ビットカウンタ（左）とその他モジュール一式（右）。

参考文献

- [1] M. Yabashi, et al.: AIP Conference Proceedings
879 (2007) 922.
- [2] SPring-8年報 2005年度, p.79.
- [3] 鈴木基寛: 第20回日本放射光学会年会・放射光科学
合同シンポジウム, 企画講演6-4, 2007年1月.

利用研究促進部門

分光物性Iグループ・MCDチーム

河村 直己、鈴木 基寛、大沢 仁志