

3-3-3 専用ビームライン

JAEA（原子力機構）ビームライン

2005年9月末まで大型放射光施設（SPring-8）の運営権を有していた旧日本原子力研究所の4本の「原研ビームライン」は、2005年10月の（独）日本原子力研究開発機構の発足に伴い、新たに「専用ビームライン」と位置づけられ、引き続き物質科学を中心とした研究展開のために運転されている。これらは原子力機構の独自研究のほか、原子力機構独自の施設共用制度や、JASRI、NIMSと連携したナノテクノロジー・ネットワークなどを通じて外部の研究者にも供用されている。以下に4本の原子力機構専用ビームラインにおける2006年度の活動状況を記す。

1. 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によるアクチノイド・ランタノイド錯体・融体の構造解析という4つの分野を主体に研究を推進している。

真空封止型アンジュレータを光源として、6keV付近から70keV付近までのすべ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で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。わずか3分間でSi（111）結晶とSi（311）結晶を交換及び調整することができ、実験に応じていつでも適宜切り替えが可能である。また、集光および高調波カットのために、RhとPtをそれぞれ帯状にコーティングした700mm長横置き型X線ミラーが利用可能である。

BL11XUで行われた各研究グループの実験の配分実績（2006年4月～2007年3月）は、核共鳴散乱126シフト（24.9%）、非弾性散乱126シフト（24.9%）、結晶成長87シフト（17.2%）、XAFS構造解析81シフト（16.0%）、BL調整等60シフト（11.8%）、その他27シフト（5.3%）である。これらのシフト数は、ナノネット課題、JAEA施設共用課題を含む原子力機構内の配分シフト数である。BL調整等における11.8%のほとんどは、分光結晶の破損によるビームライン自主閉鎖の結果であった。また「その他」とは、4つのカテゴリに属さない研究である。

以下に、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、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。

（塩飽 秀啓）

1-2 核共鳴散乱法による物性研究

実験ハッチ1では、核共鳴前方散乱、核共鳴非弾性散乱を利用した物質科学研究を進めている。特に本年度は、反強磁性体 $^{57}\text{FeBO}_3$ のネール温度近傍における純核ブラッグ反射を利用することにより、放射光からエネルギーバンド幅が約15neVの高輝度メスバウアービームを実用強度で生成することに成功した^[1]。これにより、放射性同位元素による従来のメスバウアー線源（ ^{57}Co ）に比べて5桁にも及ぶ高輝度メスバウアービームを利用したエネルギー領域メスバウアー分光計測が可能となった。多層膜集光ミラーによる集光ビームを利用した実験では、ダイヤモンドアンビルセルを用いて250GPa以上に加圧した微小鉄試料の超微細構造パラメーター決定がなされ、マルチメガバール領域メスバウアー分光が世界に先駆けて実現された^[2]。また、高輝度メスバウアービームをneV以下の超高精度でエネルギー変調できる精密ドップラー振動機構を備えた放射光neV分光装置（図1-1）の開発を進めた。その結果、定位置出射で、エネルギー可変の高輝度メスバウアービームの発生に世界で初めて成功した^[3, 4]。本装置を利用すれば、複合極限メスバウアー分光、 γ 線回折実験、全反射や集光光学機器により生成したマイクロメスバウアービームによる局部メスバウアー分析が可能になるものと期待される。

（三井 隆也）

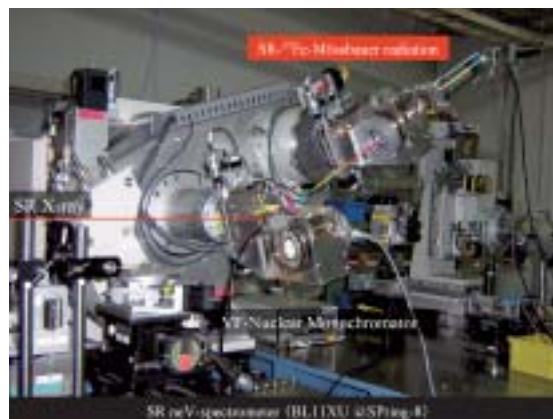


図1-1 開発された放射光neV分光装置

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では、原子力分野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した錯体及び融体のXAFS構造解析を行っている。この研究は、核燃料廃棄物処理・再利用へ応用が期待される分野である。

今年度より、MOSTAB (Monochromator Stabilizer) ^[5] の位置固定化モニターとして、位置敏感型イオンチェンバー (PSIC) の利用も始めた。PIN型半導体検出器を備えた4象限位置モニターでは、入射X線の検出感度が低下することによって、高エネルギー領域でのMOSTAB利用が困難となることがあった。そこで、利用するX線のエネルギーに応じて最適な検出ガスを選択利用可能なPSICを用いることによって、Lu K吸収端 (63.3keV) でのMOSTAB利用が可能となり、安定した入射光を用いたEXAFS測定も可能となった。

有機配位子の選択的アクチノイドイオン認識機構を解明するために、アクチノイド (An) やランタノイド (Ln) 錯体の結合と構造について、放射光を用いて詳細に調べている。一般に酸素ドナー系配位子は、アクチノイド及びランタノイドイオンの表面電荷の順序に従って、 $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+}$, $Ln^{3+} > AnO_2^{2+}$ という親和性を示すので、 An^{3+} と Ln^{3+} を分離することは大変困難である。そこで一つの分子内に酸素ドナーと窒素ドナーの両方を持つ新しい配位子「ハイブリッド配位子：ピリジンジアミド (PDA)」を合成した。基本骨格におけるLn錯体の例を図1-2に示す。この配位子の性質を調べると、今までとは異なる親和性 $An^{4+} > An^{3+} > AnO_2^{2+} > Ln^{3+} > AnO_2^{2+}$ を示すことがわかった ^[6]。その結果、全く新しい分離順番を作り出す可能性がある。このハイブリッド配位子の化学的特性を評価するために、中心Ln原子と配位子の置換基を変えて、共有結合性等の化学結合特性と立体障害特性の詳細の解明を進めている。

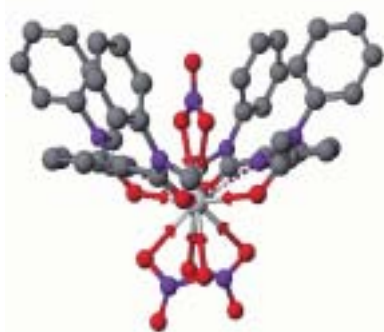


図1-2 Ln-PDA錯体

これまでの測定の結果、側鎖置換基の大きさ（あるいは長さ）と配位結合距離に相関関係が観測できている。軽ランタノイドと重ランタノイドではその挙動は異なっており、中間のLn元素では、軽ランタノイドと重ランタノイドの両方の成分を併せ持つという傾向が現れている。現在は、さらに詳細な解析を行っている。

融体におけるXAFS構造解析では、分子動力学法によるXAFSスペクトル解析法の確立と、熔融塩中のイオンの挙動解析手法の開発を行っている。3価の希土類塩化物の熔融状態における局所構造は、単体では金属イオンのサイズに依存して6 (YCl_3) から8 ($LaCl_3$) の配位数を取り、塩化物イオンを共有する架橋構造を有するために、動的な性質に対して

大きな影響を及ぼしていることが近年の研究によって明らかになりつつある。そこで我々は、 $LaCl_3$ と YCl_3 がアルカリ塩化物との混合によって、局所構造が大きく変化することを、放射光XAFSと分子動力学 (MD) シミュレーションから明らかにした ^[7]。希土類-アルカリ塩化物の混合挙動についてLaとYの中間的なイオンサイズを持つGdやTbに関しても放射光XAFS測定を行うと共に、詳細なMDシミュレーションを行った。これまでの結果から、結晶構造が異なる単独塩では融体構造も異なるにもかかわらず、 $LiCl-KCl$ 共晶塩中に微量溶けた状態では、ほぼ同じような局所構造を取ることがわかった。またMD計算においても、混合状態では6配位構造が形成され安定化する傾向にある結果が得られた。これらの結果は、単独塩融体では物性を支配するようなさまざまな特徴ある局所構造を示す3価希土類塩化物であっても、希薄状態では統一的な構造へ変化していく可能性があることを示している。

(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、3d遷移金属のK吸収端での共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) による強相関電子系の研究を行っている。これまで、マンガン、銅の吸収端での実験を行ってきたが、2006年度は新たにバナジウム吸収端での実験が可能となった。バナジウムは、ペロブスカイト型酸化物に見られる軌道秩序や非整数原子価を持つ酸化物での電荷秩序・電荷フラストレーションなど、強相関電子系の研究対象として興味深い物理現象が数多く存在している。今後、RIXSにより電子励起を運動量依存性まで含めて観測することで、これらの物質の電子状態、電荷ダイナミクスが明らかになっていくと期待される。

バナジウムの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

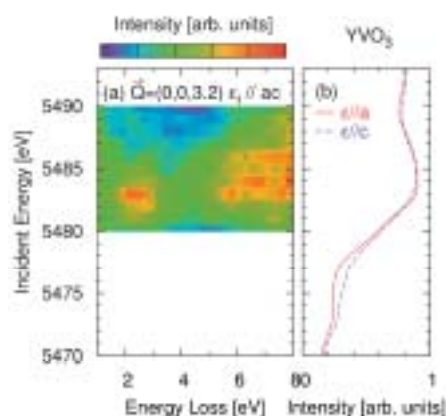


図1-3 YVO₃の(a) RIXSスペクトルの入射エネルギー依存性と(b)X線吸収スペクトル。入射エネルギー5483 eV付近で2-3 eV付近に見られるピークがYVO₃のモットギャップを越える励起に対応する。

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、今回新たに作成したGe (422) 面を使った湾曲アナライザーによりエネルギー分光される。これらの組み合わせで約300 meVのエネルギー分解能を得た。例として図1-3にペロブスカイト型バナジウム酸化物 YVO_3 の測定結果を示す。入射エネルギーがX線吸収スペクトルのピーク近くに対応する5483 eVで2-3 eVの励起が共鳴増大していることがわかる。この励起は、バナジウム3d電子間に働く強い電子相関に由来した電荷ギャップ（モットギャップ）を超える励起であり、電荷移動型でないという意味で狭義のモット絶縁体の電荷ギャップをRIXSで初めて観測したことになる。その後、この励起の運動量依存性や温度依存性の測定を進めている。

その他、銅のK吸収端での実験として、高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 、軌道秩序のある KCuF_3 、辺共有一次元鎖を持つ $\text{Ca}_{2+x}\text{Y}_{2-x}\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ などの測定も行った。

(石井 賢司)

参考論文

- [1] Generation and Application of Ultra-High Monochromatic X-ray using a High Quality $^{57}\text{FeBO}_3$ Single Crystal, T.Mitsui, M.Seto, S.Kikuta, Y.Ohishi, H.Takei, N.Hirao, Y.Kobayashi, S.Kitao, S.Higashitaniguchi, R.Masuda : Jpn.J.Appl.Phys. **46**, 821-825 (2007).
- [2] Ultrahigh-Pressure Measurement in the Multimegabar Range by Energy-Domain Synchrotron Radiation ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Using Focused X-rays, T.Mitsui, M.Seto, N.Hirao, Y.Ohishi, Y.Kobayashi, S.Higashitaniguchi, R.Masuda: Jpn.J.Appl.Phys. **46**, L382-L384 (2007).
- [3] Synchrotron Radiation Mössbauer Spectroscopy using Doppler - Shifted 14.4 keV Single - Line ^{57}Fe - Mössbauer Radiation, T.Mitsui, M.Seto, R.Masuda, K.Kiriyama, Y.Kobayashi: Jpn.J.Appl.Phys. **46**, L812-L825 (2007).
- [4] Variable-Frequency Nuclear Monochromator Using Single-Line Pure Nuclear Bragg Reflection of Oscillating $^{57}\text{FeBO}_3$ Single Crystal, T.Mitsui, M.Seto, and R.Masuda: Jpn.J.Appl.Phys. **46**, L930-L932 (2007).
- [5] 工藤、西野、井上ら, 放射光18, (2005) 373
- [6] "XAFS Studies on Actinide-Pyridine-diamine Complexes for Development of an Innovative Separation Process", H. Shiwaku, T. Yaita, T. Kobayashi, M. Numakura, S. Suzuki and Y. Okamoto, OECD Publication Vol.4, 301-306 (2007)
- [7] "Recent Status of XAFS Work on Molten Salt

Systems in the SPring-8", Y. Okamoto, T. Yaita, H. Shiwaku, S. Suzuki and P. A. Madden, OECD Publication Vol.4, 35-44 (2007)

(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

X線量子構造研究グループ

三井 隆也

石井 賢司

2. BL14B1 (JAEA物質科学ビームライン)

2-1 概要

BL14B1は高温高压下での物質構造研究、時分割XAFSによる反応ダイナミクスの研究、表面X線回折を用いた固液界面研究、PDFとXAFSを用いた局所構造研究の4つの分野を研究の中心に据えて実験を行っている。

BL14B1は現在、SPring-8では唯一、単色光と白色光を切り替えて使えるビームラインである。実験ハッチには白色実験ハッチと単色実験ハッチの2つがあり、前者では高压実験とDXAFSが、後者では表面X線回折とPDF解析が行われている。

偏向電磁石ビームラインの多くは結晶分光器に間接冷却結晶を用いているが、冷却性能が十分ではないため、実験に支障が生じていた。そのため理研の二澤氏の協力を得て、フィンクーリング直接冷却結晶の改良に取り組んでいる。従来のフィンクーリング結晶はゴム製のシール材を用いていたが、放射線損傷による水漏れの発生やゴム自身の柔軟性によって結晶がホルダーにうまくフィットしないという問題があった。そこで、カーボン製シートをシール材として用いたホルダーが開発され、一部の実験はこの結晶を用いて行われた。当初は真空度が上がらないなどの問題があったが、徐々に改良されて、現在ではベンダーによる横集光にも耐えうる性能となっている。

BL14B1で行われた各研究の実験の配分実績は、高压40%^[1-7]、DXAFS 14%^[8]、表面X線回折20%^[9-12]、XAFS 15%、PDF 8%^[13, 14]である。また、これら以外にもプレスを使わない白色回折実験などが行われている^[15, 16]。これらの原子力機構が主体となっている独自研究（企業からの受託研究を含む）は全ビームタイムの約70%で、残りの30%は施設共用課題、ナノテク利用課題などとして外部ユーザーに解放されている。以下ではBL14B1で展開された研究の概要を、多くの外部利用者への利用支援を行い、その過程で改良されてきた箇所を遂行した研究課題と合わせて報告する。

(米田 安宏)

2-2 ビームラインと実験ステーションの整備状況

上述したように、BL14B1は単色（可変傾斜型分光器使用・5～90keV）及び白色X線を使用した多様な実験に対応している。テーマ・手法が多岐にわたる実験を効率的に実施するため、分光器やミラーの切り替えを伴う使用エネルギーの変更や、単色／白色実験モードの切り替え作業の頻度を、可能な限り少なくするように配慮したビームタイムスケジュールを組んでいる。また、ユーザー交代時の光学系の迅速な切り替えを可能にするため、各サイクル前にすべての光学素子の調整を完了している。

白色X線回折（高圧実験を含む）に関しては、複数のテーマの実験で同一の光学系を使用することから、調整作業の効率化を図る目的で回折計及び検出器の調整も利用支援の一環として実施している。また、必要に応じて連続測定や解析等の実験を支援するコンピュータプログラムの開発も行っている。今年度は、SSD検出器の計数モジュールをORTEC926からCAMBERRA DSA1000に一新した。これにより計数効率が向上し、デッドタイムが低下した。また、PCとの接続がISAバスインターフェースからUSBになったため、最新の高速なPCを使用することが可能になった。

表面X線回折実験やPDF解析では結晶ベンダーによる横集光を実施しているが、集光ビームのゲインをかせぐために結晶分光器上流の第一スリット（TC1スリット）の横方向の開口を広げると、リング側ブレードが先にハードリミットを叩いてしまい、有効にビームを取り込めないという問題があった。これはリング側のブレードが光軸側にずれて設置されていることが原因で、2007年度の夏季停止期間中に、TC1スリットを本体ごと交換することによって改善を図った。ベンダー集光は、焦点のPhoton Densityの向上と、より使用可能なエネルギー領域の拡張を目指して、引き続きスタディを継続していく予定である。

（岡島 由佳、金子 洋）

2-3 研究紹介

高圧実験の成果として、透明伝導性薄膜材料として常圧で多く研究されている In_2O_3 について、固相粒成長を利用した高圧相の結晶成長が行われたのでこれを紹介する^[1]。 In_2O_3 の高温高圧下での相転移、分解反応及び粒成長現象を調べるためにキュービックアンビルマルチプレスをを用いた高温高圧その場観察実験を行った。実験はBL14B1に設置された180トンプレスを用いて行った。出発物質は粉末の In_2O_3 （5N, New Metals & Chemicals Ltd., UK）である。はじめに In_2O_3 の10GPa, 2000℃までの温度圧力領域でのP-T反応図を決定した（図2-1）。ここでは In_2O_3 の分解曲線と、常圧相（cubic相）と高圧相（Rhombohedral相）の相境界を決定した。また放射光その場観察実験から、 In_2O_3 が1000℃以上で常圧相から高圧相に構造相転移する際に（図2-1の緑色の領域）急激な粒成長を起こすことを見出した。この結晶は

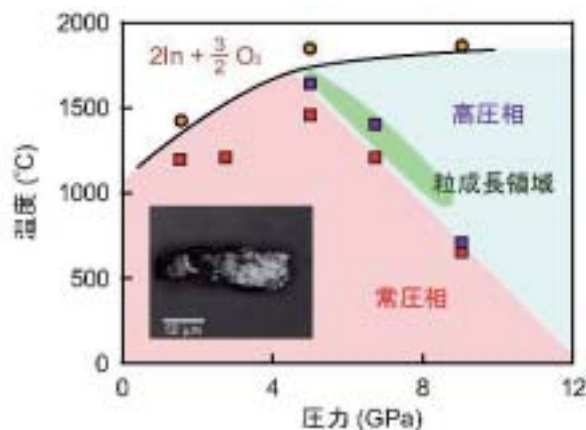


図2-1 放射光その場観察実験によって決定された In_2O_3 の高温高圧反応図。挿入図は相境界直上での粒成長により成長した、 In_2O_3 高圧相単結晶の顕微鏡写真。

常温常圧下に回収可能である。そのサイズは200 μm 程度である（図2-1挿入図）。原子力機構では高圧下での粒成長をその場で観察できるシステムを開発しており^[2]、高温高圧下での固相粒成長を利用した新奇物質の単結晶育成研究が今後さらに進展すると期待される。

BL14B1における分散型XAFSは昨年度に立ち上げを完了し、本年度はいくつかの利用実験を行うことができた。その中で、実用自動車触媒の酸化還元反応の研究について述べる。自動車用排ガス除去触媒において、使用するにつれて貴金属粒子の肥大化により活性が低下するという問題が存在する中、ペロブスカイト型自動車触媒は従来のアルミナ担持通常触媒と比べて、数倍の寿命を持つことが知られている。通常型XAFS実験において、この長寿命の源は貴金属原子が雰囲気に応じて母体ペロブスカイト型格子に出入りしていることにあることが確かめられた。分散型XAFSではこの触媒反応に対して、「その場」かつ「実時間分割」で反応を観察し、ペロブスカイト型触媒における貴金属原子近傍の動的構造を求めた。測定は20 HzでEXAFS測定を行った。図2-2には、Pd複合ペロブスカイト型触媒（ $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ ）及びアルミナ上通常Pd触媒の酸化反応におけるPd-O及びPd-Pd配位数変化を図示してある。図からはペロブスカイト型触媒においては温度変化による反応速度変化がほとんどなく、系における反応律速は反応点までの気体の吸着、拡散等が担っているものと推測される。一方、アルミナ上触媒においては顕著な温度変化と比較的ゆっくりとした反応が観測される。これは通常の一次反応で記述することが可能であり、ペロブスカイト型自動車触媒と比較して大きな酸化反応の活性化エネルギーを持っているものと考えられる。Pdにおいて触媒長寿命化の源は、以上に示したように酸化反応における結晶母体への固溶しやすさにあり、容易に母体に取り込まれることで再び金属として析出した時に径の小さい微粒子を維持できるものであるということが理解された。Rh、Ptにおいても同様の実験を行っており、800℃までの高温における20 Hz EXAFS

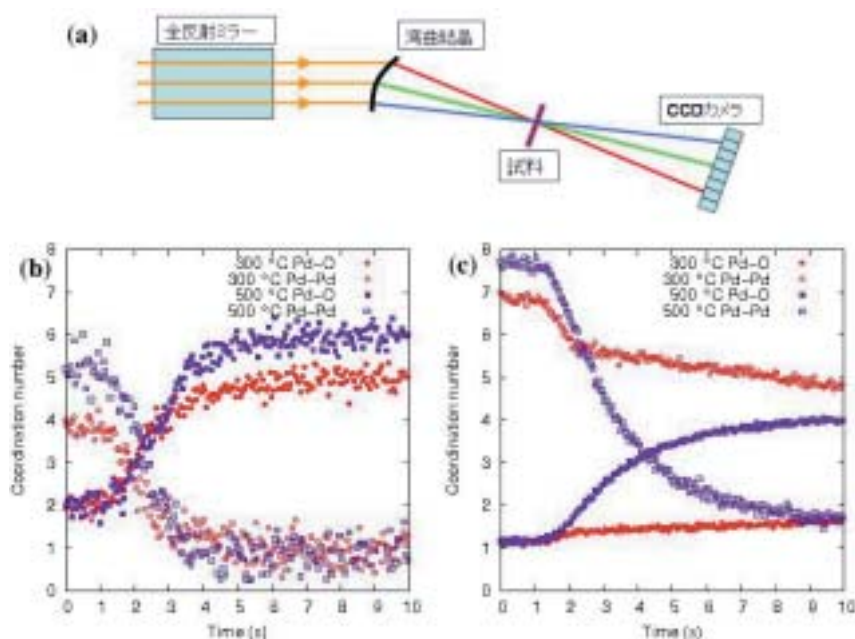


図2-2(a) 分散型XAFSレイアウト。湾曲分光結晶により集光と分光を同時に行い、物理的駆動が一切無いままスペクトルの計測が可能。(b) Pd複合ペロブスカイト型自動車触媒の酸化反応における配位数変化。50 ms毎に測定。2-3秒程度の反応であることが解る。(c) アルミナ担持通常触媒の酸化反応における配位数変化。50 ms毎に測定。ペロブスカイト型と比べて反応時間が長いことが解る。

測定に成功しており、Pdとはまた異なった長寿命化の源の発見にも成功している。

この他、白色光を利用したエネルギー分散型X線回折により、乾湿繰り返し環境下で液膜腐食するFe-Al合金表面さび層の生成過程をその場観察した。Al添加した鋼材を屋外で長期間使用した場合にできるさび層は、塩分飛来環境でも高い保護性を示し、新しい耐侯性鋼を開発する手がかりとして注目されている。中間生成物など腐食過程の詳細を知ること、保護性さび層の生成促進などに重要な知見を与えてくれる。生成物密閉セル中のFe-Al合金 (Al=1,3,8%) 試料片表面を3.5% NaCl水溶液で覆い、セル中の湿度を乾湿繰り返すことにより腐食を進行させた。その結果、乾湿繰り返しサイクルの初期には Al_2O_3 や AlFeO_3 などのAl酸化物が確認できるが、これらはサイクルが進むにつれて消失していき、最終的には α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOHなどのオキシ水酸化鉄が主な成分となる。別のビームラインで行ったさび層の角度分散型X線回折による定量結果から、 β -FeOOHの生成が抑制され、 α -FeOOHの生成が促進される傾向が見られる。このことからAl酸化物中の Al^{+3} イオンがその後生成するオキシ水酸化鉄中に取り込まれている可能性とともに、Al添加鋼材さび層の保護性、耐侯性の主要因として、 α -FeOOHの組成比と特性にあることが考えられる。

(齊藤 寛之、松村 大樹、小西 啓之)

参考文献

- [1] H. Saitoh et al., J. Crystal Growth, (to be published)
- [2] T. Hattori et al., Phys. Rev. Lett. 96, 255504 (2006)

- [3] Y Inamura, Y Katayama and W Utsumi
- [4] J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 415104
- [5] V V Brazhkin, A G Lyapin, S V Popova, Y Katayama, H Saitoh and W Utsumi, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 246104
- [6] Y. Katayama, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (2007)
- [7] H Arima, O Ohtaka, T Hattori, Y Katayama, W Utsumi and A Yoshiasa J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 076104
- [8] Y. Okajima et al., AIP Conference Proceedings Volume 879 pp. 1234-1237
- [9] T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahashi, J. Mizuki, and K. Uosaki, Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 13197-13204.
- [10] M. Hirayama, N. Sonoyama, T. Abe, M. Minoura, M. Ito, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, T. Terashima, M. Takano, K. Tamura, J. Mizuki Journal of Power Sources 168 (2007) 493-500.
- [11] M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) A1065.
- [12] M. Hirayama, K. Sakamoto, T. Hiraide, D. Mori, A. Yamada, R. Kanno, N. Sonoyama, K. Tamura, J. Mizuki, Electrochim. Acta, 53 (2007) 871.
- [13] Y. Yoneda, K. Yoshii, H. Saitoh and J. Mizuki, Ferroelectrics, 339 (2006) 165-174.
- [14] Y. Yoneda, K. Yoshii, H. Saitoh and J. Mizuki,

Ferroelectrics 355 (2007) 119-124.

[15] T. Shobu, AIP Conference Proc. 879, 1581-1586 (2007).

[16] J. Shibano, Journal of the Society of Material Science, Japan Vol.56, No.10, 985-992 (2007).

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線量子ダイナミクス研究グループ

米田 安宏、松村 大樹

放射光高密度物質科学研究グループ

斉藤 寛之、金子 洋

放射光技術開発グループ

小西 啓之、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及び共鳴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 (3~37 keV) と高エネルギー用 (36~70 keV) の2台の二結晶分光器を持ち、3 keVから70 keVのX線が利用できる^[1]。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。

(菖蒲 敬久、佐向 洋)

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ヤ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13 GPa、圧力6 GPaで温度2000℃までの領域で、IPおよびSSD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。2006年度には、「X線異常散乱法によるイオン性液体の局所構造の圧力変化の研究」(服部)によって、異常散乱法を高圧下の液体研究に世界で初めて応用することが試みられている。従来のX線回折法で2成分AB型の化合物の液体を測定した場合、3つある原子対の相関、すなわちA-A、A-B、B-Bの相関の平均の情報しか得ることができない。異常散乱法を用いると、この3つの相関を独立に得ることができるので、液体中でも化学的な秩序の変化を調

べることができる期待されている。これ以外に「10GPa領域の高温高圧X線吸収法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 浦川准教授)」の研究が施設共用課題として行われた。

一方、ダイヤモンドアンビルセル用回折計では、2次元検出器であるIP及びCCDを備え、低温高圧下での単結晶及び粉末X線回折実験が可能である^[2]。主に、ヘリウムや水素などの静水圧性のよい圧力媒体を用いて、高圧下で起こる構造変化を詳細に観測する実験を行っている。希土類系金属水素化物ではYH₃において、常圧相の六方晶と高圧相の面心立方晶との間に長周期積層構造相があることを明らかにした^[3]。常圧相はYイオンがABAB…積層したものの、高圧相はABCABC…積層したものであるのに対して、この長周期相はこれらの積層が入り混じり、27層で1周期となる構造をとる。長周期相は圧力12~22 GPaで出現するが、加圧に従ってABAB積層の要素が減り、ABCABC積層の要素が増えていき、最終的に面心立方晶に移行する。このような複雑な相転移が起こる背景には、Yイオン積層中に挟まれた水素イオン(H⁻)のクーロン反発が大きく関与していると考えられる。また、金属水素化物でこのような長周期積層構造相が見られたのは初めてのことである。

(片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦、服部 高典)

3-3 実験ハッチ3

実験ハッチ3では低エネルギー対応の挿入光源とモノクロメータを利用した4f、5f電子系の共鳴回折実験、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線を用いた強度揺らぎ分光、高エネルギーモノクロメータを利用した高エネルギー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等の研究が行われており、さらに2006年度からは5f電子系の実験としてNp化合物のMCD測定を開始した。

共鳴X線回折実験では、四極子や八極子などの隠れた秩序変数が考えられているURu₂Si₂とSmRu₄P₁₂の測定を行った。残念ながら共鳴散乱のシグナルを検出することはできなかったが、共鳴回折の特徴を活かした測定であり、今後もこういった実験を展開していきたい。この他、CeSbの電荷秩序の測定や、非共鳴X線回折実験としてDyVO₃の磁場誘起の軌道転移を結晶構造変化から観測する実験等を行った。

パルス磁場下のX線実験については、約28T以上で磁化にプラトーを示し、同時に構造転移を起こすことが示唆されているCdCr₂O₄について行い、二次元検出器 (浜フォトC7942) を用いた回折ピークの探索法を開発することにより、磁場誘起の正方晶-立方晶転移の観測に成功した^[4]。また、16T以上で多段の磁化過程を示すTbB₄について共鳴回折の手法を適用することにより、約30Tまでの磁気回折ピークの磁場依存性の測定に成功した。

強度揺らぎ分光開発の一環としてKB集光システムを導入

した。石英基板上にプラチナをコートしたミラーによる二次元集光はほぼ計算値通りの限界集光を達成し、60nm x 60nm の領域に 10^8 フォトン、仮想光源なしの状態で $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域に 10^{11} フォトンを集めることに成功した。その集光光を用いてリラクサー $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% PbTiO_3 (PZN-9%PT) の回折実験を行った。ダイバージェンスの付いた光による回折像は結晶中の各々のドメインの傾きを反映したものであり、各々のドメインからの散乱幅は完全結晶Geからの散乱と同程度のものであった。次年度は本集光システムに加え、温度変化をさせながら臨界点近傍での強度揺らぎ分光実験を行っていく予定である。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、測定手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、多次元検出器と独自に開発したスパイラルスリットを組み合わせた応力測定法の開発に着手し、これまでに比べ最大100分の1に短縮された時間で一度に表面から内部までの残留応力分布が得られる可能性を見出した。後者については、表面改質手法の1つであるレーザーピーニングを施した材料に関して、3次元内部残留応力分布測定を行い、レーザーピーニング直下の複雑な応力分布を得ることに成功した。

低エネルギー硬X線光電子分光では、励起光4keVの高いバルク敏感性と遷移金属3d電子軌道に対する光イオン化断面積が比較的大きいという特徴を活かして、2006AではTi酸化物やFeとMn化合物の内殻光電子スペクトルや価電子帯光電子スペクトルの温度依存性測定を行った。その結果、金属絶縁体転移を起こす $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の価電子帯、Ti 2pおよびO 1sスペクトルにおいて金属相と絶縁体相で明瞭なスペクトル形状の変化が観測され、この系における金属絶縁体転移の電子状態の立場からの解明が期待される。

2006Bからは、Np 5f電子の磁性状態を調べるためのNp $\text{M}_{4,5}$ 吸収端でのX線内殻吸収磁気円二色性(XMCD)測定実験を開始した。複雑な磁気秩序を示すことから関心を集めているNp115型化合物の一つで、2段階の磁気転移を示す NpNiGa_5 について、5f電子の磁気分極に起因する明瞭なXMCDシグナルの観測に成功すると共に、 M_4 吸収端でのXMCDシグナル強度の温度依存性において2段階転移に相当する強度変化を捉えることに成功した。今後は、2つの磁気秩序状態での相違点を議論するために、M5端とM4端での強度比やスペクトルの細かい形状の温度変化を詳しく調べていく計画である。

(稲見 俊哉、石井 賢司、大和田謙二、菖蒲 敬久、竹田 幸治)

参考文献

- [1] T. Shobu et al., AIP Conference Proc. 879, 902 (2007).
- [2] T. Watanuki et al., Philos. Mag. 87 2905 (2007)
- [3] A. Machida et al., Phys. Rev. B 76 052101 (2007)
- [4] T. Inami et al., J. Phys.: Conference Series 51

(2006) 502.

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、佐向 洋

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

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な目的とし、APPLE-2型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棟内のアクチノイド実験ステーションで構成されている。

本ビームラインでは、2005年10月以降、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きた。一方、理研の北村英男主任研究員グループの協力の下、2007年の夏の停止期間中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、 10^4 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 10^{12} 光子/秒/0.02%バンド幅である。

(斎藤 祐児)

4-2 表面化学ステーション

表面化学ステーションでは、超音速分子線照射によって半導体や金属表面で誘起される極薄膜形成の素過程がリアルタイムその場光電子分光法によって研究されている。表面に入射する反応分子の並進・振動エネルギーを反応制御パラメータにできる点に特長がある。2006年度では以下の利用研究が行われた。

東北大多元研他と共同^[1, 2]でシリコン熱酸化過程における欠陥準位の挙動について研究した。酸素吸着曲線やSi酸化状態の情報から、 SiO_2 /Si界面での酸化反応では点欠陥発生(放出Si原子+空孔)が重要な役割を担っていること、第二層酸化膜形成における反応速度が点欠陥発生に強く支配されていることが明らかとなり、統合Si酸化反応モデルの実験的検証がさらに推進された。

阪大院理と共同^[3, 4]で超音速酸素分子線によるCu(210)

／(511) 表面の酸化過程における表面ステップ構造の影響について研究した。 Cu_2O 薄膜の初期生成過程が分子線の入射方位に大きく依存することが見出された。一連の結果からステップのラフニングやテラス面でおこる衝突誘起吸収機構による酸化過程が Cu_2O 薄膜形成において重要であるとの結論を得た。

東北大学際センターと共同^[5, 6]で次世代CMOS技術として期待されるSi(110)表面の極薄酸化膜形成を研究した。Si(110)表面は前年の研究で酸化開始直後に表面の数十%が直ちに酸化される急速初期酸化を示すことが見出されている。今期の実験で急速初期酸化はSi(110)-16×2再配列表面のペンタゴンペア構造と関係づけられることが明らかにされた。

神戸大工と共同^[7, 8]で超音速原子線によるダイヤモンド系薄膜の極表面改質を光電子分光法により非破壊評価した。水素化ダイヤモンドライクカーボン(DLC)薄膜にレーザーデトネーション法で超熱酸素原子線を照射し、その表面化学結合状態を光電子分光法で解析した。その結果、数eVの並進運動エネルギーの酸素原子は、DLC極表面を室温でも有効に酸化することが確認された。また、表面第1層の炭素原子は酸化によって極めて効率的に表面から脱離することが示唆された。

京大院理と共同^[9, 10]で4H-SiC(0001)表面の運動エネルギー誘起酸化について研究した。酸素分子に0.5eVの並進エネルギーを与えることで、グラファイト状カーボンが顕著に形成されることがわかった。また、並進エネルギーが0.5eV以下では、並進エネルギーが大きいほど分子線照射時の SiO 分子の脱離レートが大きいことがわかった。これを利用すると表面のSi/C比率を制御することができる。

NTTと共同^[11]でカーボンナノチューブ(CNT)における水素化表面修飾状態を研究した。CNTの物性制御を目的として原子状水素を単層及び多層CNTに照射し、その効果を光電子分光により解析した。照射量に依存したC 1s光電子スペクトルの変化は単層CNTの方が大きく、また、実験後のRaman散乱分光から細径CNTに対応するピークが消失する

ことから、小径CNTの方が水素化に対する反応性が大きいことがわかった。

さらに、原子力機構の独自研究^[12, 13]として、Ge、Ni、Al単結晶表面の酸化・窒化反応ダイナミクスのリアルタイムその場光電子分光観察に着手し、酸素・窒素の吸着曲線に入射エネルギー依存性を見出すことができた(図4-1)。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、触媒材料、多機能性材料開発の基礎となる。

(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一つである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)装置及び液体分子線光電子分光装置を駆使することで、その物理化学的な反応初期過程の全貌解明を目指している。

EPR装置では、これまで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が、次の段階としてDNA分子本体に対する測定を開始した。DNA分子は巨大であるため、これ自体を塩基のように真空蒸着することはできない。このため、水溶液試料を清浄プラスチック表面上で乾燥させ、薄いフィルムを新たに作成し、軟X線を照射中にのみ観測されるEPRシグナルを測定した。膜厚に対するEPR信号強度およびスペクトル形状から、下地の試料ホルダー(Cu/Au)の影響を受けない十分な厚みのある膜厚を検討し、今後使用する薄膜試料の面密度は $5 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ 以上とした。また、EPRスペクトルのg値を決定するために標準試料である $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ のスペクトルも同時測定した。これらのデータから、DNAのEPRスペクトルのg値を、1.999と決定した。さらに、EPRスペクトルの微細構造にはマイクロ波の飽和特性の異なる二つの成分が含まれることを明らかにした^[14]。

QMS装置では、DNA分子やDNAの主鎖骨格を形成するデ

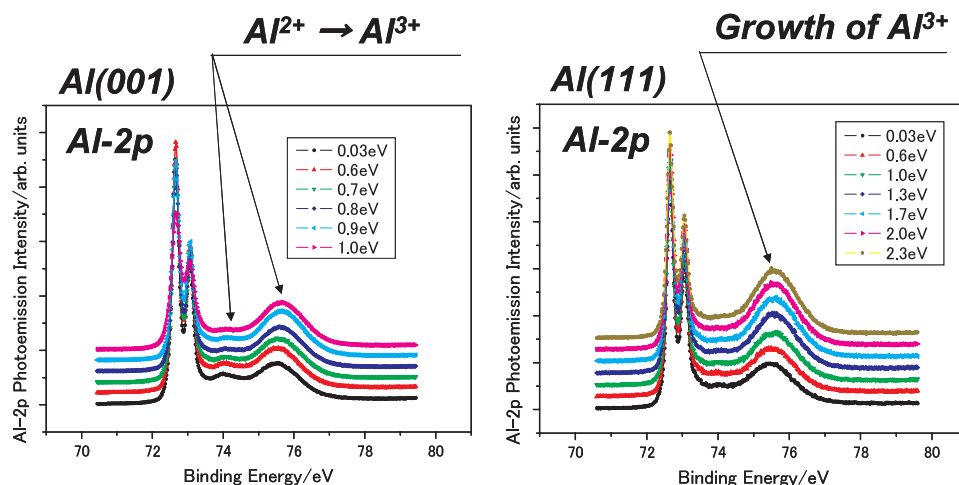


図4-1 超音速 O_2 分子線で酸化されたAl単結晶表面のAl 2p光電子スペクトルの入射エネルギー依存性

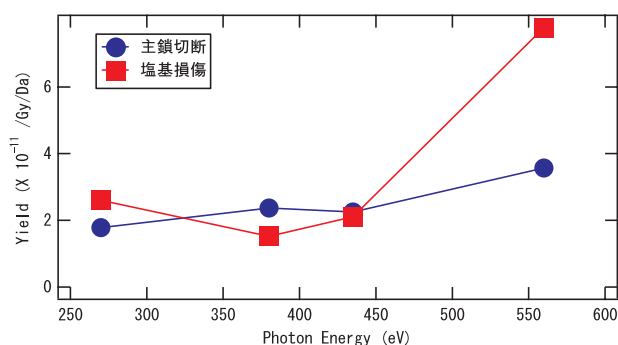


図4-2 軟X線によってDNA分子に生成する主鎖切断、塩基損傷の収率

オキシリボース (dR) 分子について酸素K殻吸収端近傍の軟X線照射により試料表面から脱離する正イオンを観測した。その結果、DNA分子中ではdR部位から多くの正イオンが生成していることが明らかになった。この結果は、細胞致死の原因の一つとされる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。また、軟X線によってDNA分子に生成する鎖切断、塩基損傷の収率 (図4-2) を求める照射実験を行い主鎖切断頻度が酸素のK吸収端より高エネルギー側で顕著に増大することが明らかになった^[15]。

一方、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グループと共同で行っている。ヌクレオチド (GMP, AMP, CMP) 水溶液を加圧してオリフィス直径 $20\mu\text{m}$ の白金製ノズルから真空中に放出した液体分子線に対し、酸素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。装置直上流に挿入した再集光鏡により、水平方向を $37\mu\text{m}$ 程度のスポットまで集光したビームを $20\mu\text{m}$ 程度の液体ビーム試料に対して照射することに成功した。いずれのヌクレオチドの場合もスペクトルの全体的な傾向は固体薄膜におけるものと類似するが、核酸塩基周辺の水和状態を反映した微細な化学シフトが観測された^[16]。

(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、光電子分光 (PES) 実験装置及び、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て軟X線領域での分光実験が可能で世界的にも極めて貴重である。

PES装置では、ウラン化合物を中心に角度分解光電子分光を精力的に進めてきたが^[17]、今年度においては、放射光のエネルギー可変性を活用し、3次元ブリルアンゾーンに対するバンド構造とフェルミ面の詳細な測定を行った。従来の超伝導体では、磁気秩序と超伝導状態は競合関係にあると考えられてきたが、近年、超伝導と磁性の共存を示すウラン化合物が発見され、 $5f$ 電子が形成する磁気秩序は超伝導発現に密接に関わっていると考えられている。正常状態におけるバンド構造やフェルミ面に対する $5f$ 電子の寄与や特性を系統的に明らかにしておくために行った、常磁性ウラン系化合物 UB_2 についての結果及び、局所密度近似 (LDA) によるバンド計算の結果を比較して図4-3に示す。実験から得られた $5f$ バンドは明瞭な分散を示し、その形状は理論計算と非常に良く一致する事が分かる。このことより、通常電子相関が強いとさ

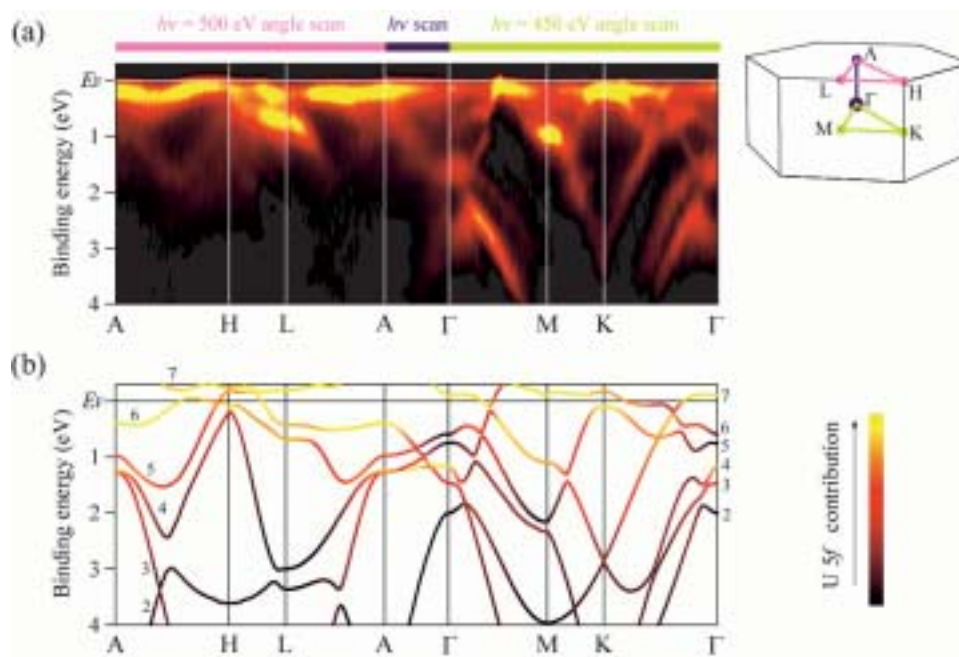


図4-3 (a) UB_2 の3次元運動量空間における角度分解光電子スペクトル (b)理論計算(LDA)によるバンド構造

れる5f電子が、LDA計算で定量的に記述できる非常に普遍的な電子状態をとり得ることが実証できた。

また、広島大と共同で熱電材料の、分子研と共同でセリウム化合物の、東京大学と共同で希薄磁性半導体のそれぞれについて光電子分光実験を行った。

XMCD測定装置においては、連続波長スキャンでの吸収スペクトル測定システムを新たに導入した。この結果、XMCDシグナルが比較的大きい状況では一本のXMCDスペクトルを5分以内の短時間で取得することが可能となった。2006年は少数キャリア系ウラン化合物UTeSについてのXMCDを行い、これまで実験を行ってきた金属的強磁性ウラン化合物^[18]との相違点の検証を進めている。

ウラン化合物以外では、希薄磁性半導体GaMnAsのMn $L_{2,3}$ 吸収端におけるXMCDの詳細な温度・磁場依存性の測定を行い、異なるサイトにあるMn原子間の反強磁性相互作用がGaMnAsの磁性を大きく左右することを明らかにした。また、磁気冷凍材料FeMnPAs、FeMnPGeに対して、Fe及びMnの $L_{2,3}$ 吸収端におけるXMCDの温度・磁場依存性の測定を行い、元素ごとのメタ磁性転移における振る舞いを明らかにした。

(岡根 哲夫)

参考文献

- [1] S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, Y. Teraoka, Y. Takakuwa : Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 3244.
- [2] 高桑雄二、小川修一、石塚眞治、吉越章隆、寺岡有殿 : J. Surf. Analysis, **13** (2006) 36.
- [3] M. Okada, K. Moritani, T. Fukuyama, H. Mizutani, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Kasai : Surf. Sci., **600** (2006) 4228.
- [4] M. Okada, M. Hashinokuchi, M. Fukuoka, T. Kasai, K. Moritani, Y. Teraoka : Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 201912.
- [5] M. Suemitsu, A. Kato, H. Togashi, A. Konno, Y. Yamamoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Y. Narita, Y. Enta : Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 1888.
- [6] M. Suemitsu, A. Kato, H. Togashi, A. Konno, Y. Yamamoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, Y. Enta, Y. Narita : Electrochemical Society Transactions, **3** (2006) 311.
- [7] M. Tagawa, K. Yokota, S. Tsumamoto, C. Sogo, A. Yoshigoe, Y. Teraoka : Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 033504.
- [8] M. Tagawa, Chie Sogo, K. Yokota, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, T. Shimura : Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 133512.
- [9] S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, H. Okuyama, T. Aruga : Surf. Sci., **601** (2007) 3809.
- [10] S. Takahashi, Y. Fujimoto, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, T. Aruga : Chem. Phys. Lett. **433** (2006) 58.
- [11] A. Tokura, F. Maeda, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, D. Takagi, Y. Homma, Y. Watanabe, Y. Kobayashi : Submitted to Phys. Rev. B
- [12] 寺岡有殿、吉越章隆、盛谷浩右 : 電気学会論文誌C, **127**(2) (2007) 133.
- [13] 吉越章隆、盛谷浩右、成廣英介、寺岡有殿 : 表面科学, **27**(8) (2006) 449.
- [14] A. Yokoya, K. Fujii, N. Shikazono, K. Akamatsu, A. Urushibara, R. Watanabe : Submitted to Int. J. Radiat. Biol.
- [15] K. Fujii, A. Yokoya, N. Shikazono : Submitted to Int. J. Radiat. Biol.
- [16] M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii, Y. Saitoh: Submitted to Radiat. Phys. Chem.
- [17] 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, Y. Onuki : Phys. Rev. B **73** (2006) 125109.
- [18] S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, T. Okane, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Onuki : Nature Physics **3** (2007) 618.
- [19] K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Higashiguchi, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, A. Fujimori, M. S. Kim, D. Hirata, T. Takabatake : Physica B **378-380** (2006) 791.
- [20] K. Shimada, M. Higashiguchi, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Sasakawa, T. Takabatake : Physica B **383** (2006) 140.
- [21] J. I. Hwang, Y. Ishida, M. Kobayashi, Y. Osafune, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Takeda, K. Terai, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, T. Kondo, H. Munekata, M. Hashimoto, H. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi : Phys. Stat. Solidi B **243** (2006) 1696.
- [22] 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, Y. Onuki : J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 24704.
- [23] T. Okane, Y. Takeda, J. Okamoto, K. Mamiya, T. Ohkochi, S.-I. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Ochiai, A. Tanaka : to be published in J. Phys. Soc. Jpn.

(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

放射光表面・薄膜創製研究グループ

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