

3-3-3 専用ビームライン 日本原子力研究開発機構

BL11XU (JAEA量子ダイナミクスビームライン)

1. 概要

BL11XUの光源は、周期長3.2 cm、周期数140のSPring-8標準真空封止アンジュレータである。分光器のSi (111) 結晶とSi (311) 結晶を切り替えることで、6 keVから70 keV付近までの高輝度X線を利用できる。また、集光と高調波カットのために、RhおよびPtをコーティングした700 mm長の横置き型X線ミラーが利用できる。3つの実験ハッチには、それぞれ特色のある実験装置が設置されている。これらを用い、(1) 放射光メスbauer分光法による水素化物等の物性研究、(2) XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解析、(3) 共鳴非弾性X線散乱による遷移金属酸化物の電子励起の研究、(4) 表面X線回折計を用いた分子線エピタキシー成長のダイナミクスの4種類の研究がおこなわれている。また、2009年度を通じ、原子力機構の施設供用課題としてXAFS 関連の18シフト、および「先端研究施設共用イノベーション・ナノテクノロジーネットワーク (ナノネット)」課題として、表面X線回折計関連の63シフトが外部ユーザーへの供用に付された。

(高橋 正光)

2. 放射光メスbauer分光法による水素化物等の物性研究 実験ハッチ 1 上流側では、超高水素圧下で発現する金属

の高密度水素化反応を放射光メスbauer分光で‘その場’観察することで、新規な金属水素化物の探索とその基礎物性を電子状態、磁性、格子振動の点から解明することを目的とした研究を進めている。上記研究には、最近我々が開発に成功した⁵⁷Fe超高輝度放射光メスbauerビームとX線集光装置で構成された超高圧メスbauer分光装置が利用されている^[1]。2009年度は、代表的遷移金属元素である鉄と水素の相互作用に関する知見を得ることを目的に、DACを用いた鉄水素化物の超高水素圧下メスbauer分光による物性研究を実施した。その結果、水素または重水素を充填したDAC内の超高水素圧下で合成したdhcp-FeHが30 GPa以上の圧力領域で強磁性-常磁性転移を起こすことを初めて明らかにした(図1参照)。磁気転移前後のdhcp-FeHの強磁性状態と常磁性状態は、約3.5 GPaで生じる鉄の水素化反応とその後の加圧による格子間距離の膨張-収縮に伴うフェルミ準位近傍の状態密度の増化と減少に起因した現象であると考えられる^[2]。上記結果に加えて、我々の研究グループにおいて新しく合成したhcp構造を有する水素化鉄の強磁性-常磁性転移の観測にも成功している。今後の研究展開において、鉄原子が幾何学的に1サイト構造を持つhcp-FeHと2サイト構造を持つdhcp-FeHの磁気転移の圧力、温度依存性を明らかにして両者を比較することで、異なる構造を有する鉄中の水素(重水素)

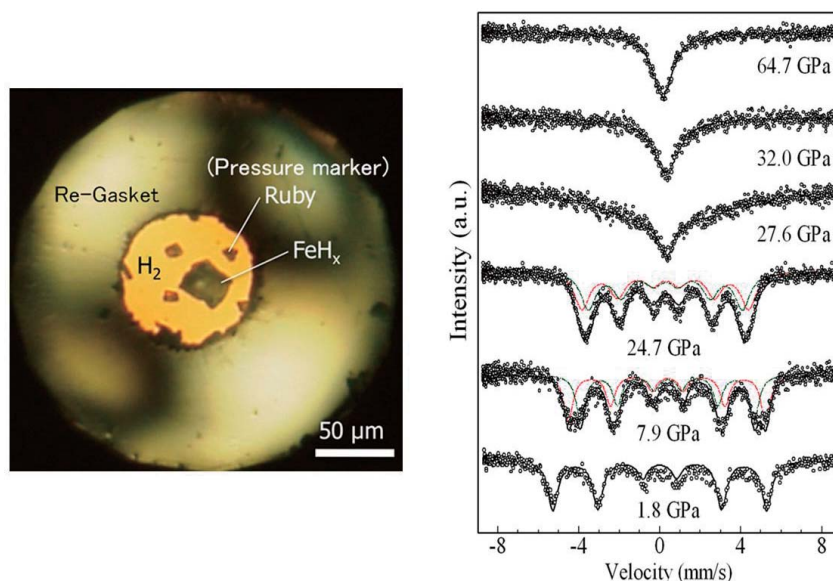


図1 高水素圧力下における鉄の水素化反応とdhcp-FeHの圧力誘起強磁性-常磁性転移。メスbauerスペクトルから約32 GPa付近で常磁性化がすることが読み取れる。

の配置状態が磁性や電子状態に与える影響を詳細に理解できるものと期待される。材料開発上の重要な応用研究として、超高水素圧力下で高密度水素吸蔵状態を実現可能な RFe_2 水素吸蔵合金を対象とした超高圧下メスバウアー分光実験も開始されている。本年度はC15ラーベス構造を保持した GdFe_2H_3 単相水素化物の内部磁場の圧力依存性が調べられた。実験の結果、母材の GdFe_2 合金が約200 GPaまでの加圧に対しても磁気秩序を維持するのに対し、 A_2B_2 サイトに水素が配置された GdFe_2H_3 水素化物は、純鉄と同程度の加圧値(約15 GPa)で非磁性化することが分かった。本結果は、母材の GdFe_2 合金では、Fe原子の3d遍歴電子とGdの4f局在電子が共に磁性に寄与するため、高圧相で前者の寄与が減少する場合でも圧力に影響され難い後者の寄与により鉄の電子バンドのスピンの極状態(磁性)が維持されることに対し、水素化によりGd-Fe間磁気相互作用が減少した GdFe_2H_3 水素化物では、4f局在電子による磁気効果が顕著に現れないため非磁性化の圧力値が劇的に低下したことを意味している。今後の展開で、水素充填DAC内で水素を高密度吸収させた場合の GdFe_2 合金の水素化反応を放射光メスバウアー分光で「その場」解析して上記結果と比較を行うことにより、超高水素圧力下における高密度水素吸蔵現象に関する新しい知見が得られるものと期待される。

2009年度実施された上記以外の応用研究としては、過冷却液体のスローダイナミクス研究に向けたneV領域の超高分解能X線非弾性散乱の開発^[3]や斜入射メスバウアー分光による金属多層膜内のCr/Fe界面の局所磁性の研究および金属水素化物や鉄系酸化物超伝導体を対象とした核共鳴前方散乱や高エネルギー核共鳴吸収分光^{[4][5]}による基礎物性研究等が実施されている。

(三井 隆也)

3. XAFSによるランタノイド錯体・融体の構造解析

BL11XU実験ハッチ1下流側では、ランタノイド錯体および融体のXAFS構造解析を行っている。この研究は、核燃料廃棄物処理・再利用分野への応用を目指したものである。またJAEA施設供用課題として、レアメタル金属回収技術の開発研究が進められている。アンジュレータビームラインにQuickXAFSシステムを導入し、また結晶交換システム^[6]、MOSTAB検出器(PIN-Ti箔/Mo箔タイプ、PSICタイプ)を使用することによって、6~70 keVにおいて高感度かつ高速なXAFS測定が可能となった。2009年度は、「PTA錯体の錯形成特性と置換基効果」、「熔融塩中の不均化反応分析」、「イメージングXAFSシステム」について報告する。

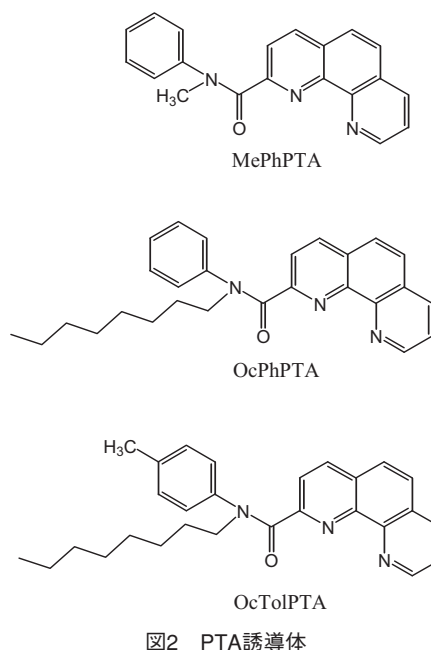
(1) 選択的アクチノイド抽出剤PTAの錯形成特性と置換基効果

特定のアクチノイドを分離・抽出できるイオン認識化合物の創製は、核燃料サイクルにおける分離プロセスや放射

性廃棄物の除染技術の開発などに関連する重要なテーマである。特に3価アクチノイド(An^{3+})と3価ランタノイド(Ln^{3+})の分離は、その化学的性質の類似性から非常に困難とされてきた。我々は近年、 An^{3+} が Ln^{3+} よりも僅かにソフトであるという性質を利用して、両者を分離できるソフトドナー系配位子と、 An^{3+} や Ln^{3+} に対して非常に親和性が高いハードドナー系配位子の性質に着目し、酸素・窒素の両方をドナー元素として併せ持つヘテロドナー化合物N-alkyl-N-phenyl-1,10-phenanthroline-2-carboxamide (PTAと略す、図2)を設計・合成した。これを利用し、高濃度硝酸溶液から Pu^{4+} や Am^{3+} を、高選択的に抽出することに成功している。Ln-PTA錯体の単結晶X線結晶構造解析および錯体溶液のEXAFSより、PTAの錯形成特性および置換基効果について報告する。

Eu^{3+} -MePhPTA錯体の結晶構造解析を行った結果、 Eu^{3+} の内圏に2分子のMePhPTAと2分子の硝酸イオンが配位した構造を取ることが分かった。この組成は、OcToIPTAによる Eu^{3+} 抽出の抽出剤濃度依存性の傾きから求めた抽出化学種の組成や、分光滴定実験より求めた溶液中での錯体の組成と一致する。

また、溶液中における錯体構造を調べるために、錯体の結晶と溶液のEXAFSを測定し両者を比較した。その結果、MePhPTAは溶液中において、内圏の硝酸イオンの幾つかが水分子等に置換している可能性はあるものの、結晶構造と非常に類似した構造を取ることが明らかとなった。また、置換基構造が異なるOcToIPTAについても、溶液中ではMePhPTAと同様の構造を取ること明らかとなった(図3)。次に、置換基構造が異なる3種のPTA誘導体についてEXAFS測定を実施し、カーブフィッティングにより金属イオンから配位元素までの結合距離を求めた。その結果、



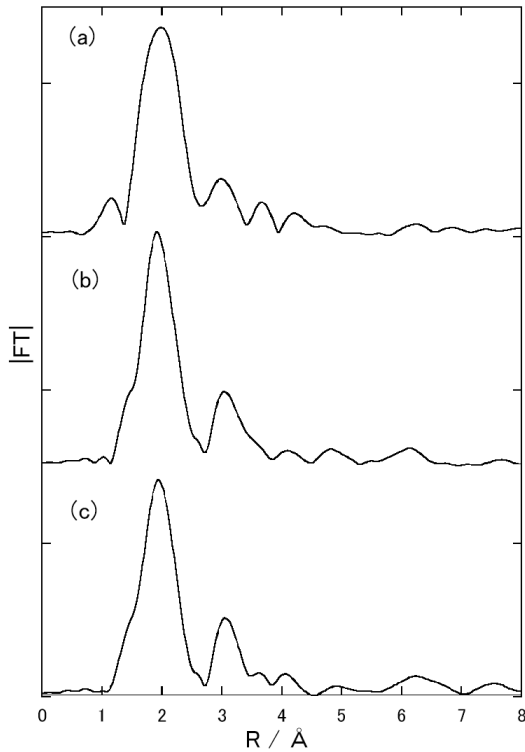


図3 PTA錯体のEXAFS動径構造関数
 (a) $[\text{Eu}(\text{MePhPTA})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NO}_3$ 単結晶
 (b) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -MePhPTAメタノール溶液
 (c) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ -OcTolPTAメタノール溶液

結合距離はMePhPTA < OcTolPTA < OcPhPTAという順序になることが分かった。この結果は、Me基よりもかさ高いOc基を導入した誘導体では、錯形成時に強い立体障害が働くことを示している。また、結合距離がOcTolPTA < OcPhPTAとなった結果は、電子供与性が大きいTol基へ置換することで、錯形成能が向上したことを示唆している。つまり、Tol基を導入した誘導体は、Ph基を導入した誘導体よりも金属イオンを効率良く抽出できた結果と合致する理由と考えられる。

(2) 高エネルギー-QXAFSによる熔融塩中の不均化反応分析

使用済み燃料の乾式再処理における環境を模擬した LaCl_3 と $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶塩の混合系融体について、LaのK吸収端XAFS測定を系統的に実施してきた^[7]。その結果、単独塩融体では La^{3+} イオンの周りの Cl^- の配位数は約8であること、混合塩では配位数が減少し、配位構造(LaCl_6)³⁻が形成され安定化することをつきとめた。さらに、この混合系に2価の Mg^{2+} イオンが加わると、配位構造(LaCl_6)³⁻が急激に不安定化することを明らかにした^[8]。次に、このような現象が乾式再処理の実プロセスで起こり得る例として、 DyCl_3 とDyの間の不均化反応について検討した。電解によって回収された金属(Dy)は、熔融塩中に置かれているので、混合塩融体の成分(DyCl_3)との間で反応が起こることがある。その不均化反応により、 DyCl_2 が生成

される。2価の Dy^{2+} イオンが混合塩融体中に溶け込んだ場合、前述の Mg^{2+} イオンと同じような効果が十分に予想される。

そこで、熔融 DyCl_3 、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶塩中に5% DyCl_3 を溶け込ませた混合融体、5%混合融体にDy金属を添加した融体の3つについて、DyのK吸収端XAFS測定を実施した。その結果得られた|FT|を図4に示す。熔融 DyCl_3 では、 LaCl_3 とは異なり、単独塩融体の状態で6配位の構造(DyCl_6)³⁻が形成されていることが分かった。これを $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶塩融体に溶かしこむと、図4の第1ピーク強度が増大していることから分かるように、その配位構造がより安定化する。一方、その混合塩融体にDyを添加したものは、第1ピークが著しく減少しており、遠距離側に尾を引く形状をしている。これは、非調和効果が大きくなったためか、あるいは $\text{Dy}^{2+}-\text{Cl}^-$ 相関が加わったためと思われる。いずれの場合も、カーブフィッティング解析の結果からDy周りの配位構造の不安定化が示唆された。測定後の試料は、黒色を呈していたので、混合塩中に DyCl_2 が生じたと考えられる。そのため、 LaCl_3 が Mg^{2+} の添加で配位構造の安定化が阻害されたように、 DyCl_3 系でも自ら反応によって変化した Dy^{2+} によって同様な影響を受けたものと考えられる。

(3) 2次元検出器を使用したイメージングXAFSシステムの開発

上記に示した湿式再処理法及び乾式再処理法に関する研究では、液-液界面や電極近傍における錯体分子や共晶塩

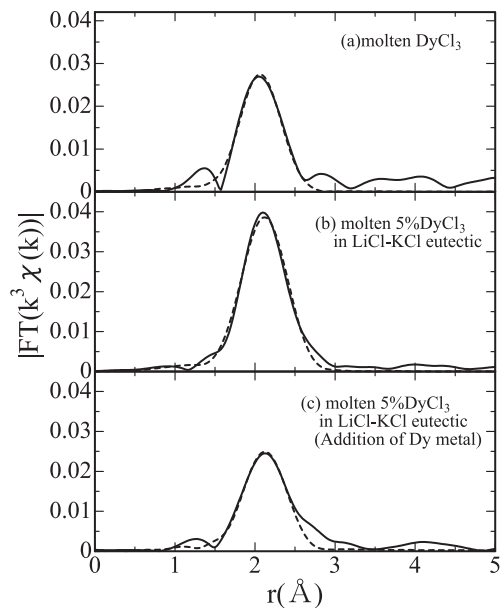


図4 DyCl_3 系融体のDy-K吸収端の動径構造関数
 (a) 熔融 DyCl_3
 (b) 5% DyCl_3 - LiCl-KCl 共晶塩
 (c) (b)にDy金属を添加したもの

中の特定元素または化合物の挙動を知ること重要である。特に、湿式再処理法における第三相形成のメカニズムやカラムクロマトグラフ中における抽出剤／被抽出物の分子構造の解明、ガラス固化体の局所領域での分子の相関構造を解明するために、イメージング技術を取り入れたXAFS構造解析の検討を始めた。検出器として二次元X線検出器を使用し、各領域あるいは各ピクセルの画像信号から吸収スペクトルを求め、XAFS構造関数を求める。現在は、測定方法の試験とデータ処理方法の検討を行っているところである。

(小林 徹、岡本 芳浩、塩飽 秀啓)

4. 共鳴非弾性X線散乱による強相関電子系物質の研究

実験ハッチ2では、硬X線領域での共鳴非弾性X線散乱(RIXS)により、強相関電子系物質などの研究を行っている。3d遷移金属のK吸収端、5d遷移金属のL吸収端でのRIXSによって電子励起スペクトルを観測することで、電子構造やその背後にある相互作用の効果を明らかにすることを目的としている。硬X線RIXSの利点として、広い逆格子空間に渡って運動量依存性が測れること、内殻共鳴を散乱過程に含むので元素選択性があること、X線の高い透過力によりバルク敏感であり、さらに、極限環境への適用可能であること、などが挙げられる。2009年度に行った装置の改良と研究内容を以下に述べる。

(1) 非弾性散乱分光器のマルチアナライザー化・集光ミラーの再コーティング

試料により散乱されたX線は、集光のために湾曲させたシリコン、または、ゲルマニウム結晶を用いてエネルギー分解される。これまで1個だったアナライザー結晶を3個にするために、非弾性散乱分光器の改造を行った。一般にはRIXSの散乱強度は非常に弱いため、測定に時間がかかる。分光器のマルチアナライザー化によって、3つの運動量を同時に測定することが可能となり、測定効率の向上が期待できる。アナライザー3個を同時に回転させる ω_A ステージの上に、個々のアナライザーの結晶面に垂直方向に動く並進軸、水平、鉛直方向の角度を合わせるための二軸のスイベルを取り付けている(図5)。

試料前に設置した水平方向の集光ミラーは、これまでPtでコートしたものであり、Ptの L_3 吸収端(11.56 keV)よりも高いエネルギーのX線は利用できなかった。そこで、PtからRhに変更するために再コーティングを行った。その結果、入射角度の設定にも依るがおよそ13 keVまでのX線が利用可能となった。

(2) 強相関遷移金属化合物の電子励起

RIXSスペクトルは、定性的ではあるが電荷の動的相関関数と類似していることから、電荷秩序相での電荷集団励起モ



図5 非弾性散乱分光器に新たに設置されたマルチアナライザーシステム

ードや、秩序相近傍での電荷揺らぎに関する研究がRIXSを用いることで可能となる。2009年度は、2008年度から継続して行っている銅酸化物高温超伝導体の $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$ 、梯子格子銅酸化物の $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$ に加えて、電荷フラストレーションのある $LuFe_2O_4$ の測定も行った。フラストレーションのない銅酸化物の電荷秩序では、電荷秩序の伝播ベクトルに対応する波数で特徴的に励起が観測されている。一方、 $LuFe_2O_4$ では、電荷秩序転移温度以上で、伝播ベクトル以外での運動量でも電荷揺らぎに関する励起が観測され、フラストレーションの効果によって複数の波数の電荷揺らぎが競合しているものとして理解できる。その他、銅フッ化物 $KCuF_3$ の軌道励起の偏光依存性、イリジウム酸化物などの測定をおこなった。また、新たな研究対象として、Pt触媒の研究を開始した。触媒機能と直接関わるような電子励起状態の観測を目指したいと考えている。

(石井 賢司)

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の結晶成長過程の動的測定を目的とした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^[9]。本装置の蒸着材料源としては、5種類のクヌーセン・セルが用意されているが、2008年度後半に、そのうちの1本を1600℃まで使用可能な高温用セルに置き換えた。この結果、従来より低蒸気圧の材料の成長もできるようになり、研究対象の幅が広がった。これを用い、2009年度は、GaAsおよびInAs上の鉄の成長を調べた。GaAs(001)およびInAs(001)基板は、Feの格子定数の2倍に対して格子整合が良く、かつ $Fe(001)\langle 100 \rangle \parallel GaAs, InAs(001)\langle 100 \rangle$ のエピタキシャル関係で成長するため、強磁性体-半導体ヘテロ構造としてスピントロニクスデバイスへの応用が期待されているが、その界面構造は明らかにされていない。そこで、 $Fe/GaAs(001)$ および $Fe/InAs(001)$ につ

いて、分子層膜厚での各成長量において、その場内X線回折測定を行った。測定した面内逆格子マップはGaAs040およびInAs040回折近傍であり、Fe020回折に相当する。Fe/InAsは6 MLでFe020の回折ピークが現れ、ピーク位置はInAs基板から引張り歪を受けInAs040側にシフトしていた。一方、Fe/InAsにおけるFe020回折は $\text{Fe}_3\text{Ga}_{2-x}\text{As}_x$ からの回折ピークとともに4 MLで現れ、格子歪はすでに緩和していた。以上により、GaAs (001) 基板とFeとの界面に形成された $\text{Fe}_3\text{Ga}_{2-x}\text{As}_x$ がFeの歪緩和を促進していることを示唆する結果が得られた。

本装置は、Ⅲ-V族半導体の結晶成長過程をその場X線回折測定できる世界的に見ても独自性の高い装置であり、ナノネットによる研究支援のため、ビームタイムの一部が供用に付されている。2009A・B期を通じて実施された課題は、5 課題である。「硫黄終端Ⅲ-V族化合物半導体表面上に担持したPd有機金属触媒のX線回折測定」(課題番号2009A3572)では、環境対応型の固体担持有機金属触媒の開発を目的とし、X線回折による一原子層レベルの硫黄原子とパラジウム錯体分子が存在するGaAs (001) およびGaN (0001) 表面の構造評価をおこなった。「Sb照射InAs量子ドットのGaAs埋め込み成長過程における時間分解X線回折測定」(課題番号2009A3571)、「Sb照射InAs量子ドットのアニール過程およびGaAs埋め込み成長過程における時間分解X線回折測定」(課題番号2009B3572)では、高効率半導体レーザーや太陽電池などのへの応用が期待されている量子ドットの結晶性向上につながる成果が得られた^[10]。また、「その場X線回折法による格子不整合InGaAs/GaAsの歪緩和過程に関する研究」(課題番号2009A3573)、「その場X線回折法による格子不整合InGaAs/GaAsの歪緩和非対称性観測と転位制御に関する研究」(課題番号2009B3571)では、本実験ステーションで開発を進めてきたその場三次元逆格子マッピングの測定技術を活かし、光電変換効率の高い多接合太陽電池の作製のために重要な格子不整合系の歪緩和過程の詳細が明らかにされた^[11-13]。本研究支援の過程では、X線CCDカメラで記録された複数枚の二次元X線強度分布から、三次元逆格子マッピングを構成する解析環境も整備された。

(高橋 正光)

参考文献

- [1] Development of an energy-domain ^{57}Fe -Mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure study with a diamond anvil cell
T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki & M. Seto :
J. Synchrotron Radiat. **16** (2009) 723-729.
- [2] Ultrahigh-pressure study on the magnetic state of iron hydride using an energy domain synchrotron radiation ^{57}Fe

Mössbauer spectrometer

T. Mitsui & N. Hirao :

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1262** (2010) W06-09.

- [3] A spectrometer for Rayleigh scattering of Mössbauer radiation using synchrotron radiation
R. Masuda, T. Mitsui, Y. Kobayashi, S. Higashitaniguchi & M. Seto :
Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 120221.
- [4] Synchrotron-Radiation-Based Mössbauer Spectroscopy
M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda :
Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 217602.
- [5] Mössbauer spectroscopy in the energy domain using synchrotron radiation
M. Seto, R. Masuda, S. Higashitaniguchi, S. Kitao, Y. Kobayashi, C. Inaba, T. Mitsui and Y. Yoda :
J. Phys. Conf. Ser. **217** (2010) 012002.
- [6] 塩飽秀啓、戸澤一清、三井隆也 : JAEA-Research 2009-009 (2009).
- [7] Y. Okamoto, H. Shiwaku, T. Yaita, H. Narita, H. Tanida :
J. Mol. Struct., **641** (2002) 71-76.
- [8] Y. Okamoto, S. Suzuki, H. Shiwaku, A. Ikeda-Ohno, T. Yaita and P. A. Madden : J. Phys. Chem. A, **114** (2010) 4664-4671.
- [9] M. Takahashi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki : Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247-6251.
- [10] N. Kakuda, T. Kaizu, M. Takahashi, S. Fujikawa and K. Yamaguchi : Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- [11] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, J.-H. Lee, M. Takahashi, S. Fujikawa, K. Arafune, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi : Appl. Phys. Express **2** (2009) 085501.
- [12] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, M. Takahashi, S. Fujikawa, Y. Ohshita and M. Yamaguchi : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1268** (2010) EE06-02.
- [13] H. Suzuki, T. Sasaki, A. Sai, Y. Ohshita, I. Kamiya, M. Yamaguchi, M. Takahashi and S. Fujikawa : Appl. Phys. Lett., **97** (2010) 041906.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

反応ダイナミクス研究ユニット

重元素構造化学研究グループ

小林 徹、岡本 芳浩、塩飽 秀啓

構造物性研究ユニット

量子構造研究グループ

三井 隆也、石井 賢司

コヒーレントX線物質科学研究グループ

高橋 正光

BL14B1 (JAEA 物質科学研究ビームライン)

1. 概要

BL14B1は白色、単色両方の放射光X線を使う事ができるSPRing-8では唯一のビームラインである。白色X線を用いた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、鉄鋼材料の歪み測定、単色X線を用いた表面X線回折を用いた固液界面研究、Pair-distribution function (PDF) とXAFSを用いた局所構造研究などを研究の中心に据えて実験を行っている。

2008年度においても引き続き分光結晶のR&Dを理研、JASRIと共にやってきたが、水冷直接冷却結晶はグラファイトシールによって平面度が向上し、従来の水冷直接冷却結晶の2倍の強度が得られる事がわかった。直接冷却結晶はBL14B1においても新規に購入し、2009年度ではXAFS以外の全ての単色光を用いた実験に利用された。また、横集光素子である結晶湾曲機構(結晶ベンダー)は剛性を高くしたプロトタイプが製作された。今後、BL14B1においてもスタディを経て来年度よりユーザー実験に用いられる予定である。

BL14B1で行われた各研究の実験の配分実績は、高压33%、DXAFS 16%、鉄鋼材料の歪み測定7%、PDF 11%、表面X線回折 26%、である。また、これら以外にコンベンショナルなXAFSも行われている。これらの原子力機構が主体となっている独自研究(元素戦略プロジェクト、水素プロジェクト、および企業からの受託研究を含む)は全ビームタイムの約80%で、残りの20%は施設共用課題、ナノテク利用課題など外部ユーザーに解放している。原子力機構では関西学院大学、岡山大学から大学院生を特別研究生や夏期実習生として受け入れて、恒常的な教育活動を行うと共に、学外授業の1つとして放射光実験の実習を2008年度に引き続き行った。BL14B1ではビームタイムの一部を使用して、XAFS測定を授業の1つとして取り入れ、学生が実習に参加した。

(米田 安宏、岡島 由佳、山本健一郎、金子 洋)

2. 研究紹介

光学系の変更後もBL14B1では従来と同じ実験が継続して行われている。以下、代表的な研究を紹介する。

(1) 高压実験 合成

水素貯蔵材料としての利用が期待されるアルミニウム水素化物(AlH_3)の生成メカニズムを調べるため、高温高压下(10 GPa, 600 °C)でのアルミニウム水素化反応を角度分散X線回折(ADX)によりその場観察した。実験はBL14B1に設置された180 t 超高压発生装置を用いて行った。回折線の記録にはイメージングプレートを用いた。検出器側のアンビルにX線透過能の高い立方晶窒化ホウ素のアンビルを用いる事で、イメージングプレートへの回折線の露光を

可能とした。アルミニウムおよび水素化反応によって生成する AlH_3 はX線散乱因子が小さいため、従来のシステムを用いたADXの測定では1 h程度の露光時間を要する。ここで入射X線に湾曲モノクロメータで集光した単色X線($E = 40 \text{ keV}$)を用いて、露光時間の短縮を試みた。モノクロメータ位置で53 mm幅のX線を試料位置で約0.2 mmのビームに集光した。この結果、回折線の実効的な強度は約10倍になり、露光時間10分でのADX観察が可能となった。このシステムを用いたその場観察の結果、アルミニウムの水素化反応は(1)アルミニウム金属の微細化(2)微細化したアルミニウムの水素化(3)生成した AlH_3 の固相粒成長の3段階で進行することが明らかとなった。

参考文献

- [1] H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, D. Kawana, T. Watanuki, Y. Katayama and K. Aoki : *Journal of Alloys and Compounds* **496** (2010) L25-L28.
- [2] H. Saitoh, Y. Sakurai, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki : *Journal of Physics: Conference Series* **215** (2010) 012127.
- [3] 齋藤寛之, 高压力の科学と技術 : **20** (2010) 166-174.
- [4] M. Fukunaga, Y. Yoneda, R. Fukuyama, H. Saitoh, N. Ikeda, and Y. Katayama : *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **35** (2010) 111-114.

(齋藤 寛之)

(2) 高压実験 液体

高压ステーションでは、キュービック型マルチアンビル装置(SMAP2)により、6 GPaで2000 °Cあるいは室温で12 GPa程度までの高温高压の発生が可能であり、白色光を用いたエネルギー分散型回折および単色光を用いた角度分散型回折実験によって結晶や液体の構造変化のその場観察が行なわれている。

液体研究では、ここ数年間の間に行われてきた液体の水の測定結果と、分子動力学シミュレーションの結果から、水の局所構造が温度や圧力とともに大きく変化することが明らかになった^[1, 2]。常圧付近の水は、一般の分子性液体と比較すると様々な特異な性質を持つことが知られている。これは、液体の状態でも水分子の間に水素結合が形成され、氷の構造に似た局所構造が残るためである。融点直上での測定から、圧力とともに、ある水分子の周りには他の水分子の数、すなわち配位数が急激に増大して、4 GPa程度で単純な液体の局所構造とほぼ同じになること、それ以上の圧力では配位数はほぼ一定となり、水分子間の距離が短くなることによって密度が増大することが明らかになった。また、密度を常温常圧の水と同じに保ったまま、温度を上げただけでも、氷に似た秩序がなくなり、単純な液体に近づくことが明らかになった。

この他には液体鉄水素合金の構造研究も行われた^[3]。

参考文献

- [1] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, and K. Aoki : Phys. Rev. B **81** (2010) 014109.
 [2] T. Ikeda, Y. Katayama, H. Saitoh and K. Aoki : J. Chem. Phys. **132** (2010) 121102.
 [3] Y. Katayama, H. Saitoh, Y. Yomogida and K. Aoki : J. Phys.: Conf. Ser. **215** (2010) 012080.

(片山 芳則)

(3) XAFSおよびDXAFS

BL14B1では2006年度に分散型XAFS光学系が立ち上がり、2008年度より本格的な利用実験が行われている。加えて、19素子SSDによる蛍光測定を中心とした通常型XAFSも行われている。2009年度に行われた実験の中で、Pd (4 wt%)/Al₂O₃金属微粒子に対して、分散型光学系を利用した水素吸蔵反応の実時間分割測定について述べる。Pdは常温常圧近傍での水素安定吸蔵と昇温放出という特性を併せ持った唯一の単体金属であり、水素吸蔵材料として最も基礎的で古典的な材料である。また、微粒子にすると水素吸蔵特性が変化することが知られており、ダイナミクスの立場から微粒子独自の特性を明らかにするために、分散型光学系を利用した「その場」かつ「実時間分割」の研究を行った。図6に示しているのは、室温にて水素をPd微粒子に導入した際の、XAFSスペクトルによって得られた原子間距離変化の水素分圧依存性である。測定は50 Hzで行った。水素吸蔵に伴うPdの原子間距離の速やかな膨張が明瞭に観測されており、最終原子間距離、反応速度共に、水素分圧依存性があることが見て取れる。速度論的解釈からは、Pd微粒子における水素吸蔵反応の律速段階は表面解離吸着反応であることが示唆された。

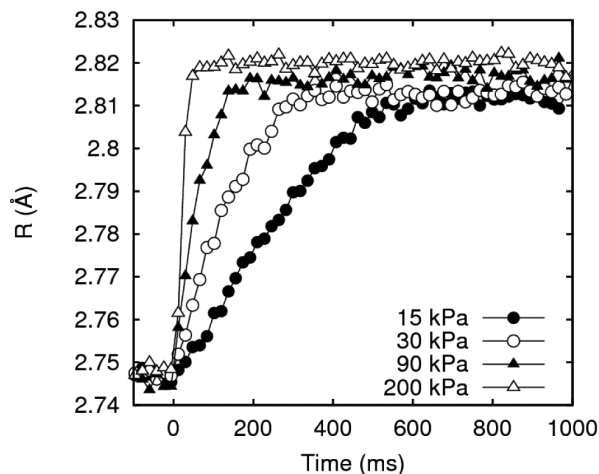


図6 Pd微粒子の水素吸蔵に伴う原子間距離の時間変化の水素分圧依存性。

参考文献

- [1] D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka : J. Appl. Phys., **107** (2010) 124319.
 [2] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata and J. Mizuki : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **1262** (2010) W06-10.
 [3] H. Hiraka, S. Wakimoto, M. Takeda, K. Kakurai, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki and K. Yamada : J. Phys.: Conf. Ser., **200** (2010) 012059.
 [4] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka : J. Phys.: Conf. Ser. **190** (2009) 012154.
 [5] N. Katayama, M. Uchida, D. Hashizume, S. Niitaka, J. Matsuno, D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Takeshita, A. Gauzzi, M. Nohara and H. Takagi : Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 146405.

(松村 大樹)

(4) 表面X線回折

リチウムイオン・燃料電池電極表面およびイオン液体中での金属電極表面のその場観察の実験が行われた。このうち、リチウムイオン電池電極表面の研究において次のような実験結果を得た。パルスレーザー堆積法により作成したLiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂エピタキシャル薄膜を電極とし、電極電位を制御しながら表面X線回折を行い、充放電過程における電極表面およびバルク構造の変化をin situで追跡した。その結果、リチウムイオン拡散面が表面に露出している(110)薄膜のバルク中では、充放電に伴う構造変化が可逆的に観測され、さらに表面は、電圧が印可されていない状態で電解液に接すると大きな構造変化が起きるが、電圧を印可すると元の構造に回復し、充放電中はバルク同様、可逆な構造変化をすることが分かった。一方、リチウムイオン拡散面が露出していない(003)薄膜では、バルク、表面共に充放電に伴う構造変化がないことが分かった。

参考文献

- K. Sakamoto, M. Hirayama, N. Sonoyama, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno : Chemistry of Materials **21** (2009) 2632-2640.

(田村 和久)

(5) PDF

BL14B1では結晶ベンダーの利用によって、高エネルギー領域での集光が可能となり、2009年度より再びPDF解析が可能となった。また、従来の低温用クライオスタットに加え、高温用の電気炉も稼働し、広範囲な温度条件でデータコレクションが可能となった。チタン酸バリウム(BaTiO₃)の局所構造をPDFを用いて広範囲の温度領域で調べた結果を図7に示す。BaTiO₃は光散乱によってソフト

フォノンが観測されているため変位型相転移であると思われるが、PDF解析によって得られた動径分布関数は、5 Kから500 Kまで3度の相転移を起こしているにもかかわらず、ほとんど変化していないことがわかった。さらに平均構造がcubic構造である500 Kにおいて、モデルフィットを試みたところ、高温相においてもrhombohedral歪みが局所構造に現れることがわかった。BaTiO₃は温度因子の変化によって長距離レンジのチャンネルは変化するが、静的な局所構造は変化しておらず、秩序-無秩序型の相転移モデルを支持している。

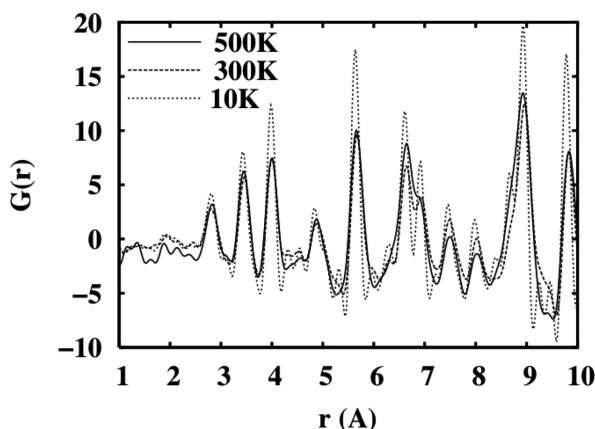


図7 PDF解析によって得られたBaTiO₃の局所構造。最低温の10Kから500Kまで局所構造はほとんど変化していないことがわかる。

参考文献

- [1] Y. Yoneda, Y. Kohmura and Y. Suzuki : "X-ray Diffraction from the Ferroelectric Fluctuation and Domain Walls of Barium Titanate", Transactions of the Materials Research Society of Japan **35** (2010) 103-106.
- [2] Y. Yoneda and S. Kohara : "Local Structure Analysis of BaTiO₃ and BiFeO₃ in the High-temperature Cubic Phase", J. of Korean Phys. Soc. **55** (2009) 741-745.
- [3] Y. Yoneda, H. Tanida, M. Takagaki and T. Uruga : "Depth-Resolved XAFS Analysis of SrTiO₃ Thin Film", Transactions of the Materials Research Society of Japan **35** (2010) 99-102.
- [4] Y. Yoneda, H. Saitoh, K. Yoshii, T. Nishida, H. Hayakawa and N. Ikeda : "Growth and Characterization of Bismuth Magnesium Titanate Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O₃", Key Engineering Materials **421-422** (2010) 30-33.

(米田 安宏)

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
構造物性ユニット

高密度物質研究グループ

片山 芳則、齋藤 寛之

反応ダイナミクス研究ユニット

量子ダイナミクス研究グループ

米田 安宏、松村 大樹、田村 和久

プロジェクト推進室

山本 健一郎

(株) スプリングエイトサービス 技術部

ビームライン技術グループ

岡島 由佳、金子 洋

BL22XU (量子構造物性ビームライン)

1. 概要

BL22XUは高圧下での物質構造研究、共鳴X線回折・吸収実験、スペックル、応力測定など、多岐にわたる分野の研究を行っている。また、実験ハッチ3はRI棟に設置されており、ウランなどの国際規制物資などの研究も展開している。光源は周期長の長いSPring-8標準タイプの真空封止型アンジュレータであり、光学ハッチに直列に配備したSi (111) 面を分光結晶とした、低エネルギー用 (3~37 keV)、高エネルギー用 (35~70 keV) の2台の二結晶分光器と組み合わせ、3~70 keVまでのエネルギー範囲で最大強度の光が利用できるようなっている。加えて、高純度な光を確保するために液体窒素による分光結晶の間接冷却を行い、また、光強度の時間変動を抑えるためMOSTAB (Monochromator stabilization) を導入することで、質の高い安定した光が実現されている。集光技術として、高エネルギー実験の際には光学ハッチに設置されているベリリウム屈折レンズを、低エネルギー実験の際には実験ハッチ2に設置されている4枚3組の全反射ミラーをそれぞれ利用することができる。オプションとして100 nmレベルにまで集光できるKBミラーも利用可能であり、ナノ領域の回折・分光が行える。

2. 実験ハッチ1

キュービック型マルチアンビル高温高圧発生装置SMAP180を利用した実験として、現在、室温で圧力13 GPa、圧力6 GPaで温度2000℃までの領域で、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。2009年度には「X線吸収法による高温高圧下における珪酸塩メルトの密度測定 (東北大大谷教授)」「X線吸収法による高温高圧下におけるマグマの密度測定 (東北大大谷教授)」「ヨウ化錫液相間転移のシナリオ (愛媛大学瀧崎教授)」の3件が施設供用課題として行われ、珪酸塩メルトの密度測定関係では、含水および無水ペリドタイトマグマの状態方程式に関する論文が出版された^[1,2]。

一方、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 用回折計で

は、2次元検出器であるIPを備え室温・低温高圧下での単結晶および粉末X線回折実験が可能である。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。主な対象である金属水素化物や準結晶物質群の回折実験を行う一方で、DAC中の微小試料に対しても精緻な光学系アライメントが可能であるというDAC用回折計の機能を活かして高圧下でのX線吸収実験も行った。特に、Cd-Yb準結晶やCd-Mg-Yb準結晶について、吸収実験によりYb価数を決定し、高圧下ではYbが中間価数をとることを明らかにした。また、これによりYb系準結晶を加圧することにより準周期系の中間価数物質群が実現され得ることを示した^[3]。これ以外に「超高圧固体Heの粉末X線回折(Ⅲ)(物質・材料研究機構竹村主席研究員)」、「ペロブスカイトBiNiO₃の高温高圧下電子状態変化の観察(京大化研東准教授)」の研究が施設供用課題として行われた^[4]。

(片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦)

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X線回折実験、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、X線吸収微細構造法によるアクチノイド溶存錯体の構造同定、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線による応力測定などが行われている。

共鳴X線回折実験としては、2009年度からはより低温での多極子秩序の観測を目指し、液体He冷却型の冷凍器への試料回転機構の導入を行い、これにより1.7 Kでの方位角依存性の測定が可能となった。実際この回転機構を用い、一連のRPd₃S₄系(R:希土類元素)における多極子自由度の研究を進めており、特に2009年度はCePd₃S₄について300および410共鳴反射の観測を行い、その方位角依存性の測定結果からCeの四極子秩序状態について知見を得ることに成功した。これ以外では、フラストレーションの無い正方晶でありながら、c軸磁気モーメントとab面内磁気モーメントの逐次相転移を示すTbCoGa₅についても、この試料回転機構を利用して低温相の詳細な磁気構造の決定を行った。また、金属伝導を示しながら電荷(価数)の空間秩序が示唆されていたEuPtPについては、Eu価数の空間秩序の直接観測を行うなど、f電子系に関する研究を、共鳴X線回折を通して進めている。また、パルス磁場下のX線実験については、2009年度は、2K程度の低温実験の精度向上を目指した振動低減実験や複雑な磁場中構造相転移への対応として2次元検出器(Pilatus-100K)の利用などの技術開発を進めた。

また、BL22XUではコヒーレントX線利用の一環として、スペckル散乱やナノ集光ビームを利用した強度ゆらぎ分

光を実施している。これらの手法は物質内部の単位格子より大きな高次構造(強誘電分域など)の空間分布やゆらぎを捉えることができると期待されている。2009年度はリラクサー強誘電体91%Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-9%PbTiO₃(PZN9%PT)、電荷揺動物質Eu₃S₄の一次相転移近傍における動的構造ゆらぎ(スローダイナミクス)の検出に成功した。今後はゆらぎの運動量依存性計測への発展が期待される。

一方で、核燃料・RI試料測定のための透過・蛍光Quick-XAFS法の開発も行っている。原子力発電後の使用済み核燃料再処理では、ウランをはじめとしたアクチノイドの溶媒抽出法など溶液系での化学反応に基づく分離法が応用されている。従って、アクチノイドが様々な溶液中で形成する溶存錯体構造に関する情報は、化学プロセス中でのこれら元素の化学挙動の理解に必要不可欠である。2009年度は、溶存錯体の局所構造同定法の一つであるX線吸収微細構造(XAFS)法をアクチノイドに適用するための環境整備を目的とし、RI実験棟内実験ハッチ3において高速スキャンXAFS(Quick-XAFS)システムを導入し、さらにThおよびUの溶液試料([M]=0.05 M)の測定を実施した。その結果、当該システムによる透過法Quick-XAFSにより、最低でも $k=15 \text{ \AA}^{-1}$ 前後の領域までは解析可能なXAFSスペクトルを取得出来る事が可能となった。今後は、より低濃度試料の測定に対応するため、蛍光法Quick-XAFSシステムの導入を進めていく予定である。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、産学官連携での材料評価を実施している。軽水炉関連では、健全性確保のために必要不可欠される応力腐食割れ機構解明を目指し、原子炉と同じ高温高圧水中環境を模擬したオートクレーブ中に浸した原子炉構造材中の応力その場測定を実施している。本研究の特徴は実験直前までオートクレーブを実験装置横でオフライン運転させ、実験の際にはそのオートクレーブをそのまま実験装置に取り付けることで、試料をオートクレーブから一切出すことなく、その場観察ができることである。結果としてこの測定により、これまで見つかっていない新たな酸化物の存在などが明らかになりつつある。一方、これまでの応力測定は多結晶材のみであったが、2009年度から非晶質である金属ガラスの研究にも着手した。この場合には実験ハッチ1に設置されている多次元検出器が非常に有効であり、負荷中の金属ガラスの非常に弱いハローピークのシフトからマクロひずみを、動径分布解析により原子レベルでのマイクロ変化を求めることに成功した^[5]。

2009年度は応力評価のみならず、材料評価の一環として、高速増殖炉の炉心構造材の最有力候補とされている酸化物分散強化型フェライト鋼の高温中における材料強度に大きく影響する複合酸化物の最適条件の導出を目指し、高温中でのXRDおよびSAXS同時測定を実施した。本研究は文部科学省原子力基盤基礎戦略研究イニシアティブの助成によ

り2年間実施するものであり、初年度の2009年度においては装置の開発と高温中で生成する複合酸化物からの回折線とSAXSからのスペクトルの変化の計測に成功した。2010年度では本測定を継続することで当初の目標を成し遂げる予定である。

(稲見 俊哉、石井 賢司、大和田 謙二、矢板 毅、塩飽 秀啓、池田 篤史、菖蒲 敬久)

参考文献

- [1] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki and Y. Katayama : Earth Planet. Sci. Lett. **287** (2009) 293-297.
- [2] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuki, and Y. Katayama : Am. Mineralogist **95** (2010) 144-147.
- [3] D. Kawana, T. Watanuki, A. Machida, T. Shobu, K. Aoki, and A.P. Tsai : Phys. Rev. B **81** (2010) 220202(R).
- [4] K. Takemura, T. Watanuki, K. Ohwada, A. Machida, A. Ohmura and K. Aoki : J. Phys. Conf. Series **215** (2010) 012017.
- [5] S. Sato, H. Suzuki, T. Shobu et al., Materials Transactions **51** (2010) 1381-1385.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
構造物性研究ユニット

高密度物質研究グループ

片山 芳則、綿貫 徹、町田 晃彦
量子構造研究グループ

稲見 俊哉、石井 賢司
コヒーレントX線物質科学研究グループ
大和田 謙二

反応ダイナミクス研究ユニット

元素錯体化学研究グループ

矢板 毅、塩飽 秀啓、池田 篤史
物質・材料科学研究ユニット

弾塑性材料評価研究グループ

菖蒲 敬久

BL23SU (重元素科学ビームライン)

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目的とする。利用実験は、蓄積リング棟実験ホール内の表面化学および生物物理分光ステーション、さらにRI棟内のアクチノイド実験ステーションで展開されている。

本ビームラインでは、真空封止型ツインヘリカルアンジェラータとキッカーマグネットによる1 Hz連続円偏光スイッチングの本格的な運用を2010年1月29日以降から開始した。

(竹田 幸治)

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、超音速分子ビームによって誘起される表面反応素過程を、リアルタイムその場合光電子分光、低エネルギー電子回折、走査プローブ顕微鏡、質量分析などを活用して研究している。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した反応ダイナミクスが研究できる点、および、リアルタイム光電子分光観察ができる点に特長がある。2009年度には以下の研究が新規に行われた。また、2009年4月以降に出版された論文リストを末尾に示す^[1-11]。

原子力機構の研究課題として、Ge (111) 表面の室温における酸化過程がリアルタイム光電子分光観察された。また、酸素分子の並進運動エネルギー変化に伴うGe3dとO1s光電子スペクトルの変化から吸着ダイナミクスが詳細に調べられた。Ge (111) 清浄表面の作製方法が確立され、Ge (111) -c (2x8) 表面酸化のリアルタイム光電子分光によって、0.03 eVから0.31 eVの並進運動エネルギー領域で酸素吸着状態の並進運動エネルギー依存性が見出された。また、光電子スペクトルに表面成分の内殻単位シフトが確認され、さらに、価電子帯の表面単位も観測された。

NEDOからの受託研究 (水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究) では、水素貯蔵合金: TiFeについて、重水素イオン注入の有無による自然酸化膜の熱的安定性の差異について光電子分光分析を行ない、加熱による金属原子、酸素原子、炭素原子の化学結合状態の変化が観察された。さらに、角度分解光電子分光で深さ方向分析が行なわれた。重水素化すると低い加熱温度でも酸化膜が分解しやすいという結果を得た (図8参照)。また、V (001) 表面に超音速酸素分子ビームを照射して酸素吸着曲線を測定することで、運動エネルギー効果が見出された。また、TiドーピングDLC、SiドーピングDLC^[4]、VCrTi合金に対する原子状酸素ビーム照射効果については、炭素汚染除去と極薄酸化膜形成に有効であることが見出された。また、TiドーピングDLCとTiCrV合金では原子状酸素ビーム照射によりH₂脱離温度が低下することがわかった。さらに、TiAl合金について酸素暴露と超音速酸素分子ビーム照射による酸素吸着曲線の差異を観察した結果、Al酸化が優先的に起こることと酸素暴露の方が酸化が促進される結果を得た^[3]。

東北大学多元物質科学研究所他と共同で、エチレンによるSi (001) 表面炭化反応をリアルタイム光電子分光観察し、Si_{1-x}C_x 合金層形成と3C-SiC成長過程における炭素濃度が調べられた。さらに、Si_{1-x}C_x 合金層の酸化反応がラングミュア型吸着と二次元島成長の反応様式で行われ、酸化膜形成とSiO₂ 脱離のどちらによっても炭素濃縮が進行し、前者では炭素が殆ど酸化されず、後者では酸化されることが見出された^[8]。さらに、Si_{1-x}Ge_x混晶層の酸化過程がリアルタイム光電子分光観察された。室温におけるSi_{1-x}Ge_x混晶層の酸化ではSiに加えてGeも容易に酸化されるのに対し、

773 KではGeが基板内へ拡散してSiのみが酸化されることが見出された。

東北大学電気通信研究所と共同でSi基板上SiC薄膜表面の熱処理によるグラフェン形成過程が光電子分光によって研究された。Si基板上に形成したSiC薄膜の表面を熱改質することでグラフェンを形成するGraphene-On-Silicon:GOSプロセスでは3C-SiC (111) 面が最適と考えられてきたが、本研究によりSi (110) 面とSi (001) 面上のSiC膜の熱処理でもsp²混成を示すC1sピークが見られてグラフェン形成が確認された。さらにSi (111) 面上のGOS構造にのみグラフェン/6H-SiC (0001) で観測されるものと同様のSiC/グラフェン界面層が形成されていることが明らかにされた。

京都大学・(株)コベルコ科研と共同で、Ru (0001) 酸素吸着表面 (被覆率0.6 monolayer) に衝突する酸素分子の運動エネルギーが、あらかじめ表面に吸着していた酸素原子の拡散に与える影響について研究された。並進運動エネルギー0.75 eV~2.20 eV では、吸着酸素原子の飽和後に吸着サイトの置き換えを示唆する結果が得られた。Ar原子ビーム照射では吸着サイトの置き換えが起こらないことから、吸着サイトの置き換えは運動エネルギーから拡散エネルギーへの変換では誘起されることがわかった。

大阪大学と共同で、4H-SiC (0001) 面 (Si面) と (000-1) 面 (C面) 上に形成した熱酸化膜について、SiO₂/SiC界面構造、および、エネルギーバンド構造が光電子分光により評価され、界面に残留する炭素不純物はC面の方が多いことが示唆された。またO 1sエネルギー損失スペクトル、および、価電子帯スペクトルから決定されたSiO₂とSiC間の伝導帯バンドオフセットはC面の方が0.4 eV小さいことが分った。さらに、高密度プラズマ窒化により形成したGe₃N₄膜の優れた熱的安定性・耐酸化性に注目し、ZrO₂/Ge₃N₄/Ge構造の熱処理後の界面構造が光電子分光

法により評価された。823 Kの熱酸化処理によって界面Ge₃N₄層は僅かに酸化するものの安定に存在することが確認され、1.8 nmの酸化換算膜厚が実現された。

大阪大学リノベーションセンターと共同で、Cu (110) 表面とCu (410) 表面の酸化過程の温度依存性が研究された。本研究で超音速酸素分子ビームがCu₂O薄膜を作製する手法として非常に有効であることが示された。また、Cu₂O薄膜の初期生成過程が表面温度に大きく依存することも見出された。一連の結果から、超熱領域の酸化においても入射酸素ビームのエネルギーに加えて表面温度に依存するCuやO原子の拡散が酸化過程に大きく影響することが分かった。

大阪府立大学と共同で、核融合炉における第一壁を想定して、6 keVのC₂H₄⁺イオンを注入したW試料における炭素の深さ分布と化学結合状態の関係が研究された。金属由来のW4f_{7/2}とW4f_{5/2}、および、それらの表面酸化物に由来するピークのほか、-W-C結合に由来するピークも検出することができた。

横浜国立大学と共同で、Si高指数面における極薄酸化膜形成過程のリアルタイム光電子分光が試みられた。本研究では高指数面の代表としてSi (311) 面とSi (120) 面に着目した。Si (120) 面の方が相対的にサブオキサイド成分 (Si⁺/Si²⁺/Si³⁺) が多いことが見出された。また、Si (120) 面ではまだ清浄表面の構造モデルさえ確立されていないが、表面反応に関しては本研究により不活性であると結論された。

(寺岡 有殿)

3. 生物物理分光ステーション

放射線によって生体に誘発される細胞致死や突然変異・発ガン的主要原因のひとつがDNA分子上に生じる化学

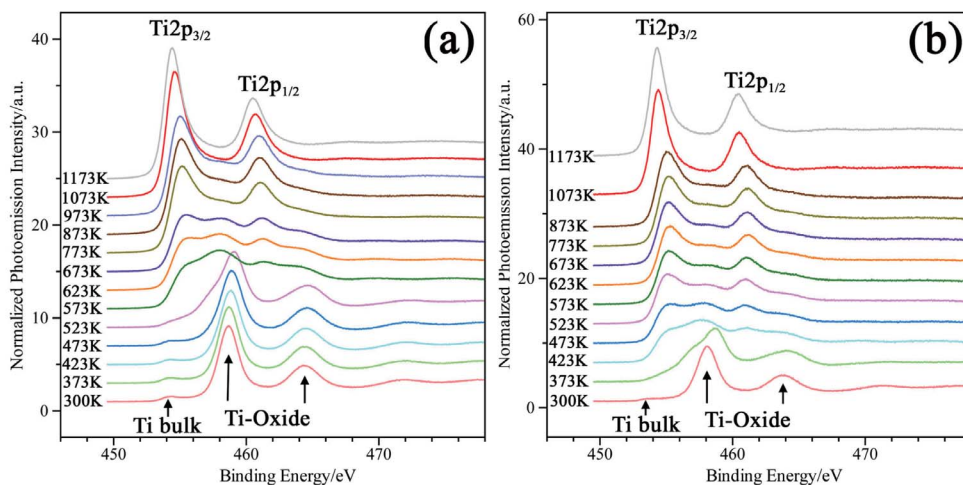


図8 TiFe多結晶の熱処理によるTi2p光電子スペクトルの変化。(a) as-received試料、(b) 重水素イオン注入試料。重水素イオンを注入して表層を重水素化すると、熱変性温度が150度ほど低下する。

変化 (DNA損傷) であることが従来から指摘されている。生物物理分光ステーションでは、DNA損傷について、電子常磁性共鳴 (EPR) 装置^[12, 13] や軟X線吸収スペクトル^[14] および液体分子線光電子分光装置^[13, 15, 16] を用いた分光実験を進める一方、修復タンパク質を損傷検出のプロープとして用い^[13, 17-19]、その損傷生成プロセスの解明を進めている。

まず、単色軟X線によってDNAを自在に切断する技術の開発を試みた。軟X線のエネルギーを選ぶことでDNA中の炭素、窒素および酸素をそれぞれ選択的にイオン化し、この時に誘発される主鎖切断と塩基損傷のそれぞれの誘発頻度が変わるかどうかを探った。実験には、塩基損傷を主鎖切断に変換することにより高感度で検出できるタンパク質を利用した。その結果、図9のように照射した軟X線のエネルギーの違いにより、損傷の誘発頻度が大きく変化することが確認された^[14, 17]。炭素のイオン化のみが起こる380 eVの場合では、主として主鎖切断が生じた。一方、酸素をイオン化させた場合 (560 eV)、塩基損傷の誘発頻度が、窒素のイオン化 (435 eV) の場合に比べ約3倍にも増加した。さらに酸素イオン化エネルギーを大きく超えた760 eVの場合では、プリン塩基損傷が減少し、主鎖切断とピリミジン塩基損傷が主に誘発された。一般にプリン塩基は正孔を、ピリミジン塩基は電子を引き付けやすい性質を持ち、それらの正孔や電子が塩基に損傷を引き起こす原因となることが知られている。また、主鎖切断は鎖中の糖部位の分解により誘発される。軟X線の照射により生じ

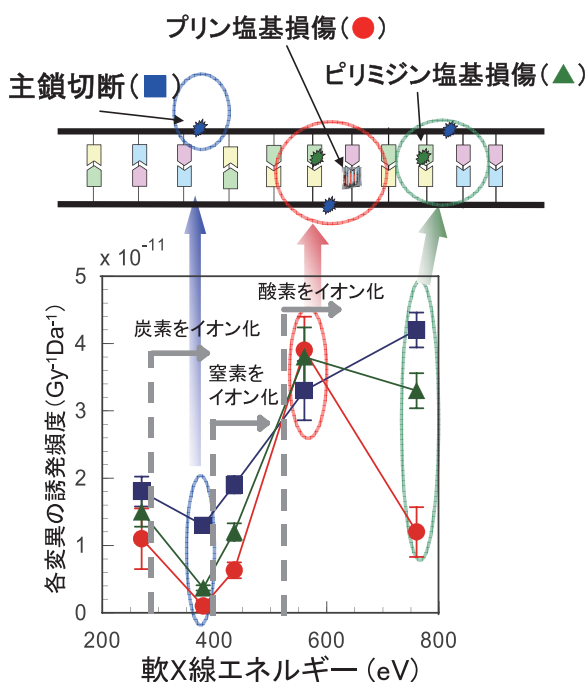


図9 各種DNA損傷の誘発頻度の軟X線エネルギー依存性
炭素、窒素および酸素のイオン化を選択することにより、主鎖切断 (■)、プリン塩基損傷 (●) やピリミジン塩基損傷 (▲) の誘発頻度が大きく変化した。

た電子や正孔の挙動や、糖の分解のしやすさが、照射するエネルギーにより異なるため、軟X線のエネルギーに対する主鎖切断や塩基損傷の誘発頻度の違いが現れたと推測している。ここで得られた知見は、今後生体への放射線影響を探るための強力なツールとして、放射光軟X線が活用される可能性を秘めた研究成果であり、プレス発表を行った。EPR装置を用いた実験では、DNAを構成する窒素や酸素のK殻励起により生じる短寿命の不對電子分子種を測定し、これが化学的に安定なDNA損傷にどのように固定されるのかを明らかにすることを目的として、DNAを構成する主要な核酸塩基であるプリン系の塩基 (チミン及びシトシン) の蒸着試料を作成し、EPR装置を用いて真空中で単色軟X線を試料に照射しながらEPRの“その場”測定を行った。EPR信号強度のエネルギー依存性が、窒素や酸素のK殻イオン化領域の微細構造 (XANES) とほぼ一致するエネルギー依存スペクトルを示すことを明らかにした。これまでのDNA薄膜に対する測定結果では短寿命のEPRシグナル強度は酸素のK殻イオン化閾値以上で顕著に増大したが、塩基レベルの試料ではこのような増大がみられなかった。以上のことから、DNAのような高分子とその構成パーツ分子単体では、内殻イオン化により生じる不對電子種の生成経路が異なることが推定される。

生化学的手法を用いた実験では、2級アミンであるピペリジン処理によって鎖切断に導かれる部位 (piperidine-labile site: PLS) の定量実験を行った。それによるとPLSの収率が軟X線光子エネルギーによって有意に変動することが明らかとなった。ピペリジンによって脱離する塩基損傷部位は電気吸引性がある程度高くないと推定されるが、その理屈から考えると酸素K殻前後の光子では、①塩基損傷自体が生じにくい、あるいは②電子吸引性の塩基損傷が生じにくい、といえる。

また、東京農工大学との液体分子線光電子分光実験を継続しており、水溶液試料からの水蒸気放出に対処するため、焼き出しを行いながら測定できるように光電子分光器を改造し、液体の水に対する光電子分光法をほぼ確立した^[15]。またこれと並行して、ビームタイムの効率的利用のために装置をビームラインに接続する際のスライド駆動機構を建設して詳細な光学調整を行っている。

(藤井 健太郎)

4. アクチノイド実験ステーション

バルク敏感な軟X線光電子分光を用いて、ウラン化合物とその関連物質の電子構造の研究を進めている。2009年度は、典型的な強磁性ウラン化合物USに対するバルク敏感光電子分光測定によって、従来電子構造の解釈上で問題となってきた価電子帯のサテライト構造が試料表面の状態に由来する構造であることを明らかにし、USの電子構造がU 5f電子が遍歴しているという理解の下に記述できるこ

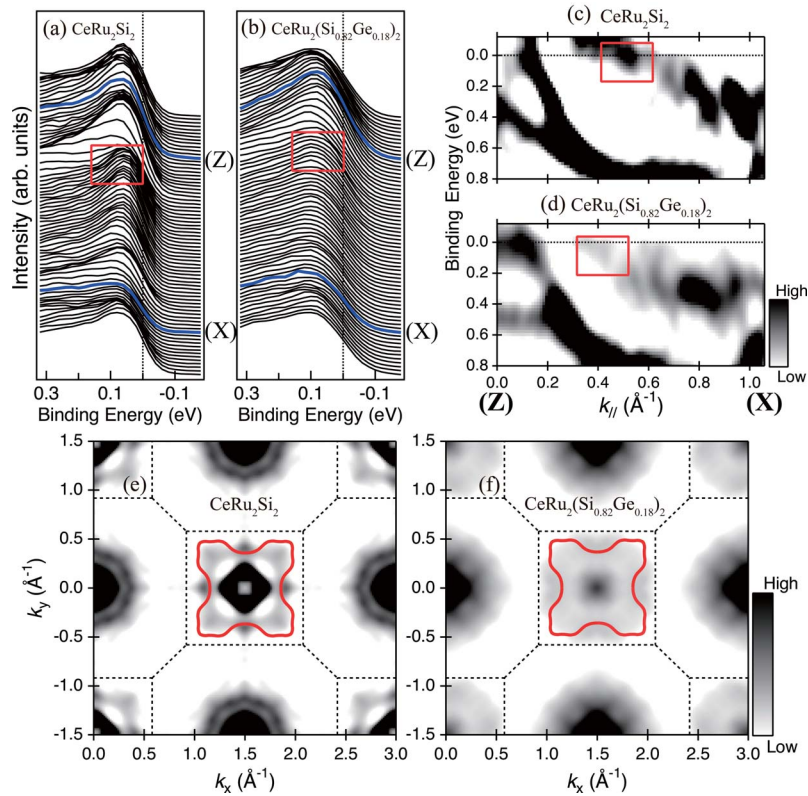


図10 (a) CeRu_2Si_2 と (b) $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18})_2$ について得られた共鳴角度分解光電子スペクトルのフェルミ準位近傍の拡大図。共鳴角度分解光電子スペクトルの二階微分から得られた (c) CeRu_2Si_2 と (d) $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18})_2$ のバンド構造。共鳴角度分解光電子スペクトルのフェルミ準位近傍の積分強度のマッピングから得られた (e) CeRu_2Si_2 と (f) $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.82}\text{Ge}_{0.18})_2$ のフェルミ面イメージ。(e) と (f) における赤線はバンド計算により求められた重い4f電子の寄与が大きいと考えられるバンド構造が形成するフェルミ面。

とを明らかにした^[20]。ウラン化合物の関連物質では、 $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 混晶化合物に対して共鳴角度分解光電子分光実験を行い、図10に示すような重い4f電子が作るフェルミ面の選択的観測に初めて成功した^[21]。さらに、この混晶化合物の量子臨界点近傍においては、臨界組成を越えても劇的なフェルミ面の再構成は存在しないことを明らかにし、重い電子系の量子臨界点を記述するモデルの是非を検証する重要な結果を得た^[21]。ここでの成果は4f電子系化合物の電子状態形成を理解する上で基本となる極めて重要な知見であり、プレス発表を行った。また、反転対称性を欠く超伝導物質 CeIrSi_3 に対する角度分解光電子分光実験では、 LaIrSi_3 についても同様に測定したデータとの比較から、Ce 4f電子が伝導電子と強く混成して遍歴性を獲得していることを明らかにした^[22]。さらに、遍歴4f電子系化合物である CeCoSi_2 の電子構造について局所密度近似を取り入れた第一原理計算を行い、この計算がこの化合物の角度分解光電子分光実験結果を解釈する上で非常に良い出発点となっていることを示した^[23]。その他、共同研究として、希薄磁性半導体の光電子分光実験(東京大学)^[24, 25]、ホイスラー型合金の光電子分光実験(広島大学)^[26]などを行

った。

軟X線磁気円二色性(XMCD)測定装置では、真空封止型ツインヘリカルアンジュレータとキッカーマグネットによる1Hz連続円偏光スイッチングを活用した詳細なXMCDシグナルの磁場依存性測定のために、ハードウェア、ソフトウェア両面での測定環境整備を行い、当グループの独自研究として、 UCoAl のメタ磁性転移の元素/軌道選択的磁性研究を開始した。その他、共同研究として、ペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜のXMCD実験(大阪大学)を行った^[27]。

(岡根 哲夫)

参考文献

- [1] 戸出真由美、James Harries、寺岡有殿、角本雄一、井上敬介、吉越章隆：電気学会論文誌C **130**(10)(2010) 印刷中
- [2] 井上敬介、寺岡有殿：電気学会論文誌C **130**(10)(2010) 印刷中
- [3] 橋之口道宏、角本雄一、戸出真由美、James Harries、岡田美智雄、寺岡有殿、笠井俊夫：電気学会論文誌

- C **130** (10) (2010) 印刷中
- [4] K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, J. Fontaine and M. Belin : Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan **7 (ists26)** (2009) Pc_37.
- [5] K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 6710.
- [6] M. Tagawa, K. Yokota, K. Maeda, A. Yoshigoe and Y. Teraoka : Appl. Phys. Express **2** (2009) 066002.
- [7] M. Tagawa, K. Yokota, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, K. Kanda and M. Niibe : Appl. Surf. Sci. 印刷中
- [8] H. Hozumi, S. Ogawa, A. Yoshigoe, S. Ishidzuka, J. Harries, Y. Teraoka and Y. Takakuwa : JSPS **141** Committee Activity Report, (2009) 317-322.
- [9] K. Moritani, M. Okada, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and T. Kasai : J. Phys. Chem. A **113** (2009) 15217-15222.
- [10] M. Okada, K. Moritani, L. Vattuone, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai and M. Rocca : Metal Oxide Nanostructures and Their Applications, eds. Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn, **Vol. 1**, Chapter 6, p.1-33, American Scientific Publishers, 2010.
- [11] M. Okada and Y. Teraoka : Appl. Surf. Sci. **256** (2010) 5676-5680.
- [12] A. Yokoya, K. Fujii, Y. Fukuda and M. Ukai : EPR Study of Radiation Damage to DNA Irradiated with Synchrotron Soft X-rays around Nitrogen and Oxygen K-edge. *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009) 1211-1215.
- [13] A. Yokoya, K. Fujii, N. Shikazono and M. Ukai : Chapter 20. Spectroscopic study of radiation-induced DNA lesions and their susceptibility to enzymatic repair. In: Charged particle and photon interactions with matter-recent advances, applications and interfaces, Eds., Y. Hatano, Y. Katsumura and A. Mozumder, CRC/Taylor & Francis Group, USA, (2010) 543-574.
- [14] K. Fujii and A. Yokoya : Spectral Change in X-ray Absorption Near Edge Structure of DNA Thin Films Irradiated with Monochromatic Soft X-rays. *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009) 1188-1191.
- [15] M. Ukai, A. Yokoya, Y. Nonaka, K. Fujii and Y. Saitoh : Synchrotron Radiation Photoelectron Studies for Primary Radiation Effects Using a Liquid Water Jet in Vacuum: Total and Partial Photoelectron Yields for Liquid Water Near the Oxygen K-edge. *Radiat. Phys. Chem.* **78** (2009) 1202-1206.
- [16] M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii and Y. Saitoh : X-ray Absorption Spectra of Nucleotides (AMP, GMP, and CMP) in Liquid Water Solutions Near the Nitrogen K-edge. *Chem. Phys. Lett.* in press
- [17] 藤井健太郎、軟X線照射によるDNA損傷の光子エネルギーによる選択的な依存性、放射線化学 印刷中
- [18] K. Fujii, N. Shikazono and A. Yokoya : Nucleobase Lesions and Strand Breaks in Dry DNA Thin Film Selectively Induced by Monochromatic Soft X-rays, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 16007-16015.
- [19] 赤松憲、放射線DNA損傷の分析科学的諸問題と対策、放射線化学 印刷中
- [20] Y. Takeda, T. Okane, T. Ohkochi, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori and A. Ochiai : Phys. Rev. B **80** (2009) 161101(R).
- [21] T. Okane, T. Ohkochi, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, A. Yasui, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, Y. Matsumoto, M. Sugi, N. Kimura, T. Komatsubara and H. Aoki : *4f*-derived Fermi surfaces of CeRu₂(Si_{1-x}Ge_x)₂ near the quantum critical point: resonant soft X-ray ARPES study, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 216401-216404.
- [22] T. Ohkochi, T. Toshimitsu, H. Yamagami, S.-i. Fujimori, A. Yasui, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, Y. Miyauchi, Y. Okuda, R. Settai and Y. Ōnuki : Observation of itinerant Ce *4f* electronic states in CeIrSi₃ studied by angle-resolved Ce *3d*→*4f* resonance photoemission spectroscopy, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084802-084807.
- [23] A. Yasui, H. Yamagami, and H. J. Im : First-Principles Local-Density Approximation Study of Electronic Structure in CeCoSi₂, J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 104705-104708.
- [24] M. Kobayashi, G. S. Song, T. Kataoka, Y. Sakamoto, A. Fujimori, T. Ohkochi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, H. Yamahara, H. Saeki, T. Kawai and H. Tabata : Experimental observation of bulk band dispersion in the oxide semiconductor ZnO using soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, J. Appl. Phys. **105** (2009) 122403-122406.
- [25] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, G. S. Song, M. Takizawa, A. Fujimori, Y. Takeda, Y. Takeda, T. Ohkochi, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Gupta, H. T. Cao and K. V. Rao : Hybridization between the conduction band and *3d* orbitals in the oxide-based diluted magnetic semiconductor In_{2-x}V_xO₃, Phys. Rev. B **79** (2009) 205203-205207.
- [26] K. Miyamoto, A. Kimura, Y. Miura, M. Shirai, M. Ye, Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Takeda, Y. Saitoh, E. Ikenaga, S. Ueda, K. Kobayashi and T. Kanomata : Absence of temperature dependence of the valence-band spectrum of Co₂MnSi, Phys. Rev. B **79** (2009) 100405-100408(R).
- [27] T. Yanagida, Y. Saitoh, Y. Takeda, A. Fujimori, H. Tanaka and T. Kawai : X-ray absorption magnetic circular

dichroism of (La,Ce)MnO₃ thin films, Phys. Rev. B **79**
(2009) 132405-132408.

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
構造物性研究ユニット
電子構造研究グループ

竹田 幸治

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
反応ダイナミクス研究ユニット
表面反応ダイナミクス研究グループ

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
放射場生体分子科学研究グループ

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
構造物性研究ユニット

電子構造研究グループ

岡根 哲夫