3-3-3 専用ビームライン 日本原子力研究開発機構

1. BL11XU（JAEA量子ダイナミクスビームライン）

1-1 概要

BL11XUは真空封止型アンジュレータを光源とし、それをSi（111）結晶とSi（311）結晶を切り替え利用可能な液体窒素冷却二結晶分光器で単色化して、6 keVから70 keV領域の高輝度放射光を高出力で利用できる日本原子力研究開発機構の専用ビームラインである。光学ハッチ内には、集光と高調波カット用のRh及びPtをコーティングした700 mm長の横置き型X線ミラーに加え、複数のBe屈折レンズを切り替え利用できる専用の光学機器も整備されている。主な研究として、放射光メスバウアー分光によるエネルギー関連材料研究、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、共鳴非弾性X線散乱による強相関電子系物質の研究及び表面X線回折計を用いた分子線エピタキシー（MBE）成長中のその場観察による研究が展開されている。

（三井　隆也）

1-2 放射光メスバウアー分光による金属水素化物研究

実験ハッチ１内の上流側では、特定原子の局所電子状態・振動状態に関する知見が得られる放射光メスバウアー分光を用いた超伝導体、水素吸蔵合金等のエネルギー関連材料の物性研究を展開している。2010年度は、特に独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の水素貯蔵材料先端基盤研究事業の下で行われている金属水素化物の研究を中心とした実験が行われた。遷移金属や希土類金属に関する水素化物研究[1-4]では、超高圧下で高密度水素吸蔵状態が実現されるYFe_2の水素化過程が、異性体シフトを指標に利用することで、28 GPaまでの広い圧力範囲で調べられた。その結果、YFe_2は、3 GPa付近で多量に水素を吸収し、安定な水素化物を形成した後、12 GPa付近で、再び僅かな水素吸収を示すことを明らかにした。常圧のYFe_2H_x水素化物の異性体シフトとの比較から水素吸収量を推定すると、それぞれ、x=4.0、x=5.5程度になると見積もられ、加圧による高密度水素吸収現象が圧力に対して逐次的に起きることが分かった。二段階の高密度水素吸収に関連した物性変化として、強磁性→常磁性→強磁性へと磁気状態が変化（逐次磁気転移）することを明らかにした。この時、四極子分裂の値に跳びが観測されたことから、最初の吸収では、大きな結晶歪が生じており、二回目の吸収では、その歪んだ状態が対称性の良い状態に変化することが示唆される。これら結果は、観測された逐次磁気転移が、水素化に伴う結晶構造の変化（強い歪構造）で生じた電子バンド状態の変化に起因していることを示唆している。今後、高圧X線構造解析により構造変化を明らかにし、希土類鉄の高密度水素吸蔵現象の合金組成や温度に対する依存性を調べることで、RFe_2系合金の高密度水素吸蔵機構が明らかとなり、高圧による高密度水素吸蔵合金合成に最適条件と磁気転移に対する金属水素間相互作用の寄与が解明されるものと期待される。また、2010年度は、希土類鉄系水素吸蔵合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光により分析・評価することを目的としたSPring-8のBL11XUのガス導入・排出システムの立ち上げを行い、放射光実験用小型金属水素化反応電気炉を用いた水素雰囲気下「その場」メスバウアー測定及び核共鳴非弾性散乱の同時測定も実施された。最初の試験測定では、c-$GdFe_2H_3$を真空中で加熱し、100℃付近で水素が放出される際の合金の組成変化と格子振動状態を^{57}Fe放射光メスバウアースペクトルと核共鳴非弾性散乱により同時に観測できることを実証した。今後、水素化反応炉の性能改善を図り、水素誘起アモルファス化の前駆現象や鉄の水素脆性基礎過程の研究に応用する予定である。その他の応用研究として、FeTe系超伝導体におけるTe（^{125}Te：励起エネルギー35.5 keV）原子における磁性とFe原子における磁性との関係を調べる研究、FeAs系超伝導体において、Feサイトを置換したNi（^{61}Ni：励起エネルギー67.4 keV）原子の磁性についての研究等のFe以外の元素でのメスバウアー分光測定も実施されている。

（三井　隆也）

1-3 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内の下流側では、アンジュレータ放射光の高輝度・高エネルギー特性を生かして、ランタノイド錯体及び融体のXAFS構造解析を行っている。この研究は、核燃料廃棄物処理・再利用分野への応用を目指したものである。主に軽ランタノイドとアメリシウム、キュリウムとの分離法の開発が、緊急かつ重要な課題である。しかしながらこれら元素の分離は、その化学的挙動の類似性からたいへん難しいことが知られており、有望な分離系の開発が望まれている。湿式再処理関連では、イオン認識化合物を独自に設計・合成し、ランタノイド錯体構造や電子状態を放射光XAFSによって明らかにする。また、その錯形成及び分離メカニズムの解明を行うことで、核燃料廃棄物の新規分離法の開発に貢献することを目的としている。

乾式再処理関連では、LiCl-KCl共晶塩中における極微量ランタノイド塩化物の溶融塩構造の解析研究を行っている。さらに、高レベル廃棄物のガラス固化体処分に係る内包化合物の化学状態分析を行う。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、さらに結晶交換システム[5]、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。これらに係る測定装置や測定技術の開発研究及び高度化も併せて推進している。

2010年度は、「ニトロシルルテニウム（Ⅲ）のニトラト及びニトロ錯体の構造解析」、「高温溶融スラグのQXAFS測定」、「アクチノイド抽出クロマト分離剤の錯体構造解析及び吸着挙動の解明」、「レアメタル金属回収技術の開発研究」、「アンジュレータ光を用いたQuickXAFSシステムの高度化」等について実施した。その中の「高温溶融スラグのQXAFS測定」について報告する。

高温溶融スラグのQXAFS測定

原子力施設から発生するコンクリート、金属、焼却灰などの低レベル廃棄物の減容処理技術として、加熱溶融処理が有望視されている[6]。たとえば、典型的な廃棄物の主成分は、SiO_2、CaO、Fe_2O_3であり、状態図から予想される融点は約1400〜1500℃である。廃棄物に含まれる成分の分析を、高温の溶融状態においてその場分析することは、処理プロセスを開発するうえで極めて重要である。本研究では、溶融スラグ中の微量成分の化学状態を把握するために、これまで高温塩化物の測定で蓄積した技術[7]をもとに専用の電気炉を製作し、1500℃の高温の液体状態を保持してクイックスキャンXFAS（QXAFS）法による高速測定を試みた。

試験では、SiO_2-CaO-Fe_2O_3からなるマトリックス系にCeO_2を添加して溶融処理を施したスラグ試料の高温液体状態のCe元素K吸収端XAFS測定をSPring-8のBL11XUにおいて実施した。測定終了直後の電気炉の内部の様子を図1に示す。電気炉は、5 ㎜φのX線用の通し穴がある

図1　溶融スラグ測定用電気炉の内部と測定終了後のアルミナセルの様子

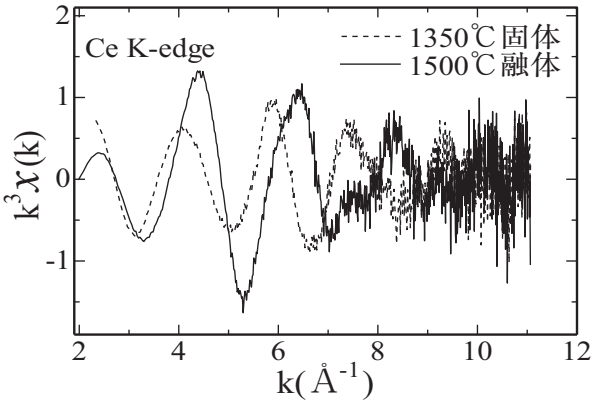

図2　溶融スラグ中のCe K吸収端EXAFS関数

XAFS専用の構造をしている。SPring-8・BL11XUビームラインの高輝度ビームを使用することで、図1のように容器の側面を貫くようにX線を通して、吸収スペクトルを測定できる。実験では、空気中で1500℃という高温状態を保ちながら、QXAFS測定を採用し、短時間（3〜5分）でスペクトルを取得した。スラグ試料が溶融する直前と溶けた後のEXAFS関数を図2に示す。溶融により、Ce元素周りの構造が大きく変化したことを示している。詳細な解析の結果、固体では8配位構造をとっていたものが、溶融状態ではCe-O間距離が短くなり、配位数も約6へと減少することが分かった。このように、整備した電気炉とBL11XUのQXAFS技術を組み合わせて、1500℃にも及ぶ溶融スラグ処理のその場観察測定が可能であることが確認できた。

（岡本　芳浩、塩飽　秀啓）

1-4　共鳴非弾性X線散乱による遷移金属化合物の電子励起の研究

実験ハッチ2では、硬X線領域にある3d遷移金属のK吸収端、5d遷移金属のL吸収端を用いた共鳴非弾性X線散乱（RIXS）による研究を行っている。測定対象は強相関電子系など遷移金属化合物が中心で、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。2010年度に行った装置の改良と研究内容を以下に述べる。

(1) 非対称反射を用いた高分解能モノクロメータの導入

光学ハッチに設置されたSi（111）二結晶分光器から出てきたX線を、実験に必要なエネルギー分解能にまで上げるための高分解能モノクロメータが実験ハッチ2内に設置されている。これまでは、対称反射を用いたチャンネルカッ

ト型モノクロメータ結晶を一軸ゴニオメータで制御していたが、より高いエネルギー分解能を得るために、理研和光との共同研究でモノクロメータの改造を行った。新たに導入したモノクロメータシステムを図3に示す。四軸の高精度ゴニオメータから成り、４つの非対称反射を用いたモノクロメータ結晶をそれぞれ独立に制御することができる。結晶はSi（400）反射、及びSi（333）反射を用いるものが用意されている。それぞれ、約70 meV、約30 meVの分解能が得られ、5.46 keV（V K-edge）、6.54 keV（Mn K-edge）以上で利用可能である。これまで使用してきたチャンネルカット型モノクロメータ結晶も搭載でき、必要に応じて入射X線のエネルギー分解能を選んで実験を行うことが可能となった。

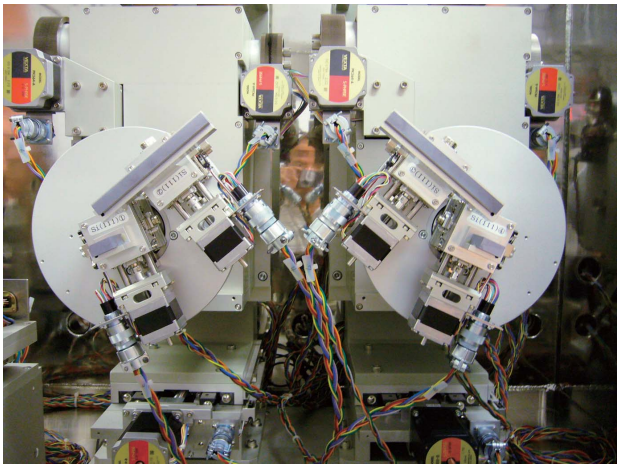

図3　実験ハッチ２に新たに導入したモノクロメータシステム。４つのモノクロメータ結晶の角度を独立に変えることが可能である。

（2）強相関遷移金属化合物の電子励起

これまでのRIXSの研究では、主に励起のエネルギー・運動量依存性が論じられてきた。我々は、新たな展開として光の重要な特性の一つである偏光に着目し、世界初となる散乱光の偏光解析を行うことで、$KCuF_3$のdd励起がその対称性に応じて顕著な偏光特性を示すことを明らかにした。通常のラマン散乱と同様、RIXSにおいても偏光は励起の対称性と厳密に結びついており、今後、偏光依存性の測定が励起の同定に有効になると期待できる[8]。

5d遷移金属酸化物Sr_2IrO_4においては、IrのL$_3$吸収端のRIXSによって、3d遷移金属のK吸収端でのRIXSの10^2～10^3倍という、極めて強い非弾性散乱が観測された。この物質のモットギャップを越える励起の運動量依存性は小さく、Ir原子に働く大きなスピン軌道相互作用によってバンド幅が狭くなっているものとして理解できることがわかった[9]。

その他、梯子格子銅酸化物$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$の電荷秩序形成に伴う電子状態の変化[10]、ガス雰囲気下における白金ナノ粒子の電子状態[11]などの研究を行った。

（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[12]。2010年度は、これまで進めてきたInAs/GaAs（001）自己形成量子ドット成長のその場測定の研究を発展させて、量子ドットの大きさのばらつきを考慮した解析手法を考案し、成長後に試料を急冷したときに発生する構造変化を調べた[13]。量子ドットの評価は、多くの場合、急冷した試料に対して行われるが、本研究により、成長中のその場測定による評価の重要性が改めて指摘された。また、Ⅲ-Ⅴ族半導体では、産業上のほとんどの応用に用いられる（001）面に比べると、他の指数面の表面構造に不明な点が多く残されている。中でも、（111）B面は、量子細線の成長の基板として用いられ、近年、関心が高まっている。そこで、GaAs（111）B面上で知られている（2×2）及び（$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$）構造のX線構造解析を行った。その結果、（2×2）構造については、従来から提案されている構造モデルで説明できる結果が得られた。引き続き、（$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$）構造についても、検討を進めているところである。

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、ナノテクノロジー支援ネットワークの一端を担うため、ビームタイムの一部が国内外の外部ユーザーに対し供用に付されている。2010A・B期を通じて実施された課題は、延べ６課題である。「その場X線回折法を用いた格子不整合InGaAs/GaAsの歪緩和過程の理解と転位運動制御に関する研究」（課題番号2010A3571、2010B3573）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[14-16]。また、「In-situ x-ray growth and defect characterizations of InSb on Silicon（111）」（課題番号2010B3572）では、19%という非常に大きな格子不整合を持つシリコン基板上のインジウムアンチモンの成長において、周期的なミスフィット転位が界面に形成される過程をその場測定する実験が行われた。その他、Si（111）基板上における触媒フリーのInAs量子細線の成長過程を調べる研究（課題番号2010B3571）や、希薄窒化膜の歪みを精密測定し、輸送特性との比較検討をする課題（課題番号2010A3572、2010B3574）も実施された。

（高橋　正光）

参考文献

［1］T. Mitsui, M. Seto, N. Hirao, Y. Ohishi, Y. Kobayashi, S.

Higashitaniguchi and R. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L382-L384.
[2] T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakaki & M. Seto: J. Synchrotron Radiat. **16** (2009) 723-729.
[3] T. Mitsui and N. Hirao: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1262** (2010) W06-09.
[4] T. Matsuoka, H. Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto, Y. Yoda, K. Shimizu, A. Machida and K. Aoki : Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 025501-1-025501-4.
[5] 塩飽秀啓、戸澤一清、三井隆也　JAEA-Research (2009) 2009-009.
[6] 星亜紀子、中塩信行、中島幹雄、原子力バックエンド研究、**vol.10** (2004) 93-102.
[7] Y.Okamoto, M.Akabori, H.Motohashi, A.Itoh, T.Ogawa, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 487 (2002) 605-611.
[8] K. Ishii et al., Phys. Rev. B **83** (2011) 241101(R).
[9] K. Ishii et al., Phys. Rev. B **83** (2011) 115121.
[10] M. Yoshida et al., Physica C **470** (2010) S145-S146.
[11] I. Jarrige et al., in preparation.
[12] M. Takahasi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki, Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6247.
[13] M. Takahasi and S. Fujikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 04DH06.
[14] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, M. Takahasi, S. Fujikawa, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, Mater. Res. Soc. Symo. Proc., **1268** (2010) EE06-02.
[15] H. Suzuki, T. Sasaki, A. Sai, Y. Ohshita, I. Kamiya, M. Yamaguchi, M. Takahasi and S. Fujikawa, Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 041906.
[16] T. Sasaki, H. Suzuki, A. Sai, M. Takahasi, S. Fujikawa, I. Kamiya, Y. Ohshita and M. Yamaguchi, “Growth temperature dependence of strain relaxation during InGaAs/GaAs(001) heteroepitaxy”, J. Cryst. Growth **323** (2011) 13-16.

㈱日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
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線利用研究グループ
高橋　正光
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
アクチノイド錯体化学研究グループ
岡本　芳浩、塩飽　秀啓

2. BL14B1（JAEA物質科学ビームライン）

2-1　概要（米田、山本、金子、山岡）

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線を用いた高温高圧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。

2010年度においても引き続き分光結晶のR&Dを理研、JASRIと共に行ってきたが、結晶ベンダーを用いた集光光学系に進展があった。従来の結晶に比べ、より円筒状に近い形状で曲げ込むことが可能なアスペクト比の小さい結晶を開発し、テストを行った。その結果、ベンダーによるビームのロスが大幅に減少し、フラックス強度とビーム安定性の両方を改善することができた。このベンダー結晶は今のところ表面X線回折にユーザー利用されているが、PDFやXAFSの実験にも利用できるように調整を進めていく予定である。

BL14B1で行われた各研究の実験の配分実績は、高圧32%、DXAFS 26%、鉄鋼材料の歪み測定８%、PDF 16%、表面X線回折９%、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、及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%は施設供用課題、ナノテク利用課題など外部ユーザーに開放している。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2009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。

2-2　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。

高圧実験　合成（齋藤）

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）について、水素化反応の際の水素供給パスの導入を試み、反応過程を放射光その場観察した[1]。また新規アルミニウム合金水素化反応を探索する目的で、Al_3Ti合金を高温高圧水素流体中に保持し、放射光その場観察により水素化反応の探索を行った[2]。

実験はBL14B1に設置された180トン超高圧発生装置を用いて行った。エネルギー分散法による粉末X線回折測定により、高温高圧下の試料の様子をその場観察した。Al-10at.%Ga合金を10 GPa、650℃の高温高圧水素流体中で保持したところ、合金が部分溶融し、生成した液相を介して水素が固相のAl基合金に供給され、水素化反応により純

AlH_3が生成することが分かった。ここでは部分溶融液相が水素供給パスとして機能している。またAl_3Ti合金はH/M～0.4程度の水素を高温高圧下で金属格子中に固溶することを格子の体積膨張から明らかにした。しかし生成した固溶体相は常温常圧下には回収できなかった。

このようにして得られた知見をもとに、水素供給パスを利用した水素化反応の促進と、新規アルミニウム合金水素化物の探索を今後も続ける方針である[3,4]。

高圧実験　液体（片山）

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）により主として白色光を用いたエネルギー分散型回折実験によって結晶や液体の圧力誘起構造変化のその場観察が行われている。

液体研究では、ここ数年間の間、遷移金属水素合金の構造が系統的に調べられている。チタンやバナジウムなど早期遷移金属は常圧でもTiH_2などの水素化物を作ることが知られているが、鉄などの後期遷移金属は常圧ではほとんど水素を吸蔵しない。しかしながら、鉄も高圧下では水素との固溶体を作り、融点が大きく降下することが知られている。水素を含む液体の構造を調べるため、X線回折実験を行った結果、まず鉄で、水素を含むことによって、液体中の金属原子間の距離がわずかながら増大することが明らかになった[5]。体積膨張からごく大雑把に見積もったFeHxの水素量xは4 GPaで約0.3であり、同じ圧力での固溶体の水素濃度と矛盾しない。同程度の金属原子間の距離の増加がニッケルやコバルトでも観察された。一方、バナジウム水素化物では試料容器に用いているNaClの融点以下では明確な融解が観測されなかった。このほかに、独自研究として、メタノールや液体ガリウムの実験、施設供用課題として、P_4Se_3、$SeCl_4$、$TeCl_4$などの液体の研究が行われると共に、過去の施設供用課題の成果としてB_2O_3[6]やAs_2S_3[7]の論文が出版された。

XAFSおよびDXAFS（松村）

BL14B1では白色X線を利用した分散型光学系によるXAFS測定と、単色X線を利用した通常の光学系によるXAFS測定との両方が行われている[8]。2010年度に行われたXAFS実験の中で、錯体水素化物である$Mg(BH_4)_2$に対して、Ti添加と水素放出特性との関連について調べた研究を述べる[9]。$Mg(BH_4)_2$は高い水素重量濃度を持つ有望な水素貯蔵材料であるが、水素放出温度が高いことが１つの問題となっている。近年、$TiCl_3$を添加させることで水素放出温度が低下することが報告されたことを受け、Tiが果たす具体的な役割をXAFSにより「その場」観測した。図4に、水素の昇温放出曲線と分散型光学系でのXAFSスペクトルとの同時測定による結果を載せる。150℃の水素放出ピークはTi吸収端変化を伴っており、この水素放出がTi元素周りの構造変化に起因することが解る。一方、370℃の水素放出はTi吸収端の変化を伴わず、Tiが直接関与しない反応である。解析の結果、添加直後のTiは部分的に$Ti(BH_4)_3$を形成しており、150℃付近でTiB_2へと変化したことが明らかになり、添加効果が引き起こす水素放出温度低下の詳細が理解された。

表面X線回折（田村）

リチウムイオン電池電極表面及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[10]。$SrTiO_3$単結晶基板上にパルスレーザー堆積法により作成した$LiMn_2O_4$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線散乱測定を行い、充放電過程における電極表面及びバルク構造の変化を*in situ*で追跡した。その結果、電極表面は、電解液と接すると表面の不純物の溶解とともに大きく構造変化し、さらに電気化学セルに電圧を印加して充放電を行うと、再構成することが明らかになった。加えて、表面構造の再構成は$LiMn_2O_4$（111）面及び（110）面が露出している電極両方で起きる一方、固体電解質界面相の形成は、（110）面電極では起きにくく、（111）面電極と（110）面電極では異なる表面反応が進むことが明らかになった。

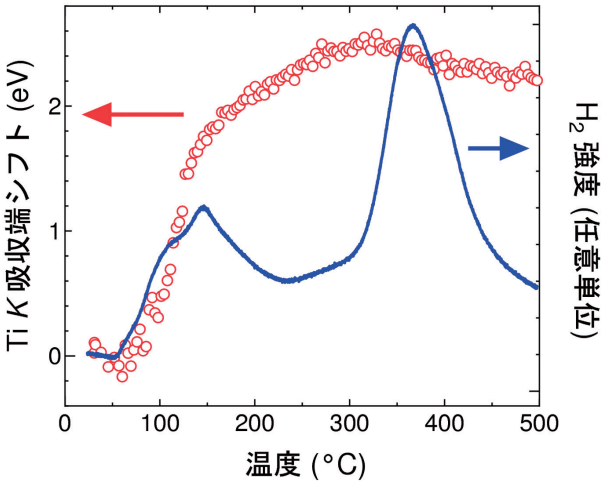

図4　$Mg(BH_4)_2$ +$TiCl_3$の昇温に伴うTi吸収端シフトと水素放出強度。

PDF（米田）

直接冷却第一結晶と結晶ベンダーによる光学系はPDF解析に非常に適している。特にBL14B1はハッチのジオメトリから高エネルギー集光が有利なビームラインである。この特性を活かして高エネルギーX線を使ったPDF解析を非鉛強誘電体である$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$（BNT）に対して適用した[11]。BNTは室温でrhombohedral構造であり、300℃

でtetragonal構造に、515℃でcubic構造へと相転移する。図5は高エネルギーX線回折によって得られたBNTの２体相関分布関数（pair-distribution function, PDF）の温度変化である。30℃のrhombohedral構造と350℃のtetragonal構造では大きく局所構造が変化している。このような局所構造の変化はBNTのrhombohedral-tetragonal相転移が変位型相転移であることを示している。また、BNTをLiで置換することによってAサイトイオン周辺の局所構造が変化することがわかった。Li置換によってAサイトのランダムネスが消失し、オーダーした構造が出現する。このオーダーした構造によってrhombohedral構造が安定化し脱分極温度を押し上げる要因になったと考えられる。

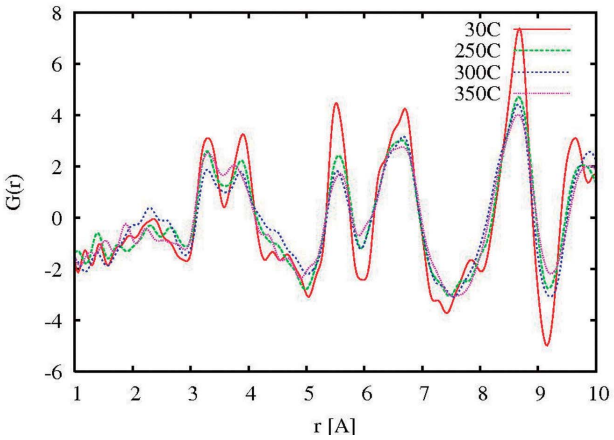

図5　BNTの２体相関分布関数の温度変化

参考文献

[1] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Journal of Applied Physics, **108** (2010) 063516.

[2] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki: Materials Transactions, **52** (2011) 602.

[3] H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki: Materials Transactions, **52** (2011) 595.

[4] 齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏: セラミックス, **46** (2011) 178.

[5] Y. Katayama, H. Saitoh, Y. Yomogida and K. Aoki: J. Phys.: Conf. Ser., **215** (2010) 012080.

[6] V. V. Brazhkin, I. Farnan, Ken-ichi Funakoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama, A. G. Lyapin and H. Saitoh: Phys. Rev. Lett., **105** (2010) 115701.

[7] V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin and H. Saitoh: Phys. Rev. B, **82** (2010) 140202R.

[8] D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki and J. Alloy: Compd., **509S** (2011) S849.

[9] D. Matsumura, T. Ohyama, Y. Okajima, Y. Nishihata, H.-W. Li and S. Orimo: Mater. Trans., **52** (2011) 635.

[10] M. Hirayama, H. Ido, K. Kim, W. Cho, K. Tamura, J. Mizuki and R. Kanno: *Journal of the American Chemical Society*, **132** (2010) 15268–15276.

[11] Y. Yoneda, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 09ME09.

(独) 日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
高密度物質研究グループ
片山　芳則、齋藤　寛之
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
量子ダイナミックス研究グループ
米田　安宏、松村　大樹、田村　和久
(独) 日本原子力研究開発機構　関西光科学研究所
プロジェクト推進室
山本　健一郎

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、共鳴X線回折・吸収実験、コヒーレントX線回折実験、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て、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になっている。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。

3-2　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10 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。2010年度には「X線吸収法を用いたFe-S, Fe-Si融体の密度測定と融体の体積弾性率精密測定（東北大学大谷教授）」「Fe-Si融体の密度測定と堆積弾性率の組成依存性（東北大学大谷教授）」「ヨウ化錫液体密度の精密測定（愛

媛大学渕崎教授）」の３件が施設供用課題として行われ、2009年度までに行われた珪酸塩メルトの密度測定関係に関する論文が出版された[1]。

一方、ダイアモンドアンビルセル（DAC）用回折計では、希土類金属水素化物の回折実験を行い、高圧下の相転移や相分離現象の研究を行った。特に相分離現象についてはLaD$_2$の高圧下X線回折測定を実施し、重水素化物でも同様に相分離が起こること、相分離が起こる圧力やそれに伴う体積変化には同位体効果が顕著に表れないことを明らかにした。また、同装置を利用して高圧下でのX線吸収実験も行った。Cd-Mg-Yb準結晶については58 GPaまでの高圧下においてYb-L$_3$端XANES測定を行った。その結果、Yb価数が常圧の２価から2.71価まで変化することを明らかにし、強相関領域の中間価数準周期系を作成することに成功した[2, 3]。

実験ハッチ１では、新たに、水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程の構造変化を時分割X線回折実験でその場観察するためのシステム開発を実施した。時分割測定用にフラットパネル検出器と既存のX線イメージインテンシファイアに取り付ける高速度カメラを導入し、試料への水素ガス導入に同期して測定が開始されるようにした。フラットパネル検出器では最大速度である毎秒２フレームでの測定に成功し、高速度カメラでも時分割測定に使用する試料量で実効的に毎秒125フレームでの測定が可能であることを確認した。また試料部で最大約0.8 MPaの水素ガスを導入することが可能である。LaNi$_{4.5}$Al$_{0.5}$合金について水素化物が生成する十分な圧力の水素ガスを導入し、その水素吸蔵過程の時分割X線回折を測定した結果、合金相から水素化物相への過程で過渡的な中間相が観測された。この中間相は平衡水素圧力下でのX線回折測定では観測されていないものであり、水素吸蔵過程の時分割測定によってLaNi$_{4.5}$Al$_{0.5}$合金では初めて観測されたものである。

（片山　芳則、綿貫　徹、町田　晃彦）

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線回折実験、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（RXD）としては、2010年度には測定環境の上で大きな進歩があった。まず、超伝導クライオマグネット（縦磁場）とこれに挿入される^{3}He循環型冷凍器が広島大学との共同研究により導入された。これにより最低温度0.5 K、最高磁場8 Tでの回折実験が可能となった。次に入射X線の直線偏光方向を制御するポラリメータを導入した。ダイヤモンド移相子を半波長板として利用し、これを入射X線まわりに回転することによって実現している。性能としては、6 keV程度の入射X線で96%以上の直線偏光度が得られた。このポラリメータにより入射・散乱X線についての全直線偏光解析が可能となり、磁場中での多極子秩序変数の決定等への利用が見込まれている。

このマグネットと^{3}He冷凍器を用いた実験としては、まず、Ceの八極子秩序がRXDから示された（Ce$_{0.7}$La$_{0.3}$）B$_6$のⅣ相の測定を行った。Ⅳ相での反強八極子由来の信号の観測に成功した他、磁場印加によるⅡ相、Ⅲ相への転移も観測でき、テスト実験としては十分な結果を得た。さらに近年見つかった新しい多極子秩序系としてPrPd$_3$S$_4$（転移点1.56 K）及びDyPd$_3$S$_4$（転移点2.7 K）の測定を行った。それぞれ共鳴回折強度の観測に成功し、2011年度に詳細な測定を行う予定である。この他、RXD実験としては、2009年度から引続き、同じくRPd$_3$S$_4$系であるCePd$_3$S$_4$の四極子秩序、逐次相転移を示すTbCoGa$_5$、そして、隠れた秩序相として知られるURu$_2$Si$_2$の測定を行った。また、パルス強磁場下のX線実験としては、重い電子系Ce化合物（CeRu$_2$Si$_2$、CeCu$_2$Ge$_2$等）の磁場中X線吸収実験を行い、強磁場中でのCe電子状態についての研究を進めた。

コヒーレントX線を利用した回折実験は、強誘電分域のように物質内部に自発的に発生する高次構造の空間分布やゆらぎの直接観測を可能にする。我々はこのコヒーレントX線回折法を応用し、原子レベル（数百 pm）から分域構造レベル（数 μm）にいたる構造情報をほぼ連続的に取得するマルチスケール観測法を確立した。この観測法をリラクサー強誘電体91%Pb（Zn$_{1/3}$Nb$_{2/3}$）O$_3$-9%PbTiO$_3$（PZN-9%PT）に適用することで、誘電率に対する各スケール階層からの寄与を分離して議論する事に成功した[4, 5]。一方、電荷揺動物質Eu$_3$S$_4$の一次相転移点近傍における動的構造ゆらぎ（スローダイナミクス）の検出にも成功した[6]。現在、光学系のアップグレードが進行中であり、ゆらぎの運動量依存性計測への発展が期待される。

高エネルギー放射光X線を用いた応力測定では、従来の量子ビーム応力測定法ではもっとも困難とされる粗大粒を有する金属材料内部残留応力評価技術開発及びその適用を行った。Pilatus：２次元検出器と原子力機構が独自に開発したスパイラルスリットを組み合わせることにより、数百μm程度の結晶粒を持つSUS304鉄鋼材料やアルミニウム材内部の特定の領域からの回折線の計測に成功し、回折スポット追跡法[7]により内部ひずみ分布の計測に成功した。そして本手法を、水素自動車に搭載が期待されるアルミニウム製高圧ガス容器に適用し、容器のネック部の残留応力分布の導出に成功した。今後、本手法の産業利用への適用、本手法を応用することにより、多結晶中の１結晶、それ以下でのひずみ／応力分布の導出への発展が期待される。

また、材料評価の一環として、Si（111）面利用、Mostabを用いたデチューンによる高調波カット、及びBeレンズによる集光を駆使した70 keV高エネルギーX線の、ビーム

強度、質の高さを生かして、Fe-C 合金融体の過冷却－凝固過程のin situ 観察を実施した。複数のレーザーにより液体状態にしたφ2 mmのFe-C金属球を静電浮遊法により空中に停止させ、レーザー照射停止による冷却過程における液体－固体間の組織形成過程をPilatusにより0.05 secで観測した結果、液体の冷却過程における均質核発生が確認できた[8]。本研究は、精錬、鋳造、溶接など多くの製造プロセスにおいて、本質的な役割を果たしている液体状態における物質輸送・反応場としての重要な機能の解明に貢献するものと思われる。

（稲見　俊哉、石井　賢司、大和田　謙二、菖蒲　敬久）

㈱日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
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G
大和田　謙二
量子ビーム材料評価・構造制御技術研究ユニット
弾塑性材料評価研究グループ
菖蒲　敬久

参考文献

[1] T. Sakamaki, E. Ohtani, S. Urakawa, A. Suzuk; Y. Katayama and D. Zhao: Earth Planet. Sci. Lett. **299** (2010) 285-289.
[2] T. Watanuki, D. Kawana, A. Machida and A. P. Tsai: Phys. Rev. B **84** (2011) 054207.
[3] T. Watanuki, D. Kawana, A. Machida and A. P. Tsai: J. Phys. Soc. Jpn. **80** Suppl. A (2011) SA087.
[4] K. Ohwada, K Namikawa, S. Shimomura, H. Nakao, K. Yamauchi, M. Matsushita and J. Mizuki: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 020216.
[5] K. Ohwada, J. Mizuki, K. Namikawa, M. Matsushita, S. Shimomura, H. Nakao and K. Hirota: Phys. Rev. B **83** (2011) 224115.
[6] H. Nakao, K. Ohwada, S. Shimomura, A. Ochiai, K. Namikawa, J. Mizuki, H. Mimura, K. Yamauchi and Y. Murakami: AIP Conference Ser. **1234** (2010) 935.
[7] 鈴木賢治、菖蒲敬久、特願2011-030434 (2011).
[8] M. Yonemura, J. Okada, Y, Watanabe, T. Ishikawa, S. Nanao, T. Shobu and H. Toyokawa: International Conference on Neutron and X-ray Scattering (ICNX2011), Taiwan (2011).

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及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。

2010年１月下旬から開始された真空封止型ツインヘリカルアンジュレータによる1Hz円偏光スイッチングモードでは、XMCD実験において１桁以上の検出精度の向上が確認でき、これまでは諦めていた測定データが取得可能となった。

（竹田　幸治）

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。ガス分子の並進・振動エネルギーを反応制御パラメータにした表面反応ダイナミクスが研究できる点、及びリアルタイムその場光電子分光観察ができる点に特長がある。2010年度には以下の研究が新規に行われた。また、2010年４月以降に出版された論文リストを末尾に示す[1-15]。

原子力機構独自の研究課題として、Ni（111）表面の室温における酸化反応ダイナミクスを光電子分光法で研究した。Ni（111）表面に酸素分子の超音速分子線を照射し、Ni及びO原子の内殻光電子スペクトルを測定し、酸素吸着曲線、及び初期吸着レートの並進運動エネルギー依存性を評価した。小さな並進運動エネルギーの酸素分子線との反応では、一旦飽和するように見える（中間プラトー）吸着曲線が得られた。中間プラトーは並進運動エネルギーを大きくするにつれて徐々に消失し、吸着曲線はラングミュア型に近づいた。また、初期吸着レートの並進運動エネルギー依存性は、酸素分子の入射エネルギーが1.0 eVまでは徐々に増加し、1.0 eVを超えると徐々に減少し、2.2 eVを超えると再び急激に増加した。これらの結果から、酸素吸着に関与するポテンシャルエネルギー障壁が少なくとも二つ存在すると結論した。

また、SiO_2膜中の光電子の有効減衰長を実測した。膜厚が既知のSiO_2薄膜付きSi（001）基板を試料として、実測したSi 2p光電子スペクトルをピーク分離し、酸化膜に由来する光電子強度とSi基板に由来する光電子強度の比を求めて、SiO_2における光電子の有効減衰長を放射光エネルギーが400 eVから1700 eVの範囲で評価した。サブオキサイド（Si^{1+}、Si^{2+}、Si^{3+}）の取り扱いを、①Si基板に含む場合、②無視する場合、③酸化膜に含む場合、の３通りに分けて解析した。放射光エネルギーが大きくなるにつれ、サブオキサイドの取り扱い方法の違いによる差が大きくなった。放射光エネルギーが大きい場合（いわゆるバルク敏感測定時）には、予想に反してサブオキサイドの寄与が大きくなった。これは、バルクシリコン結晶内の格子欠陥や不純物

等の影響を反映した化学シフト成分がサブオキサイドピークに重なり、見掛け上サブオキサイドの光電子強度を増加させたためと解釈した。サブオキサイドを無視して有効減衰長を計算するのが望ましいと結論した[1]。

さらに、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（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、自然酸化膜を除去したV（001）単結晶の清浄表面に対して、超音速酸素分子線を照射して人工酸化膜を形成し、それを通して重水素イオンを注入して、V単結晶を重水素化した。それに対してD_2分子の昇温脱離ガス分析を行いながら、O 1s光電子スペクトルを同時に測定することに成功した。光電子スペクトルの測定では、室温から200℃の範囲で酸化膜が熱変性することが分かり、D_2分子の熱脱離では室温以上で脱離を検出し、酸化膜の分解によって脱離レートが減少した。これは重水素の放出に対して酸化膜がそれを促進する作用があることを示唆している[2]。

東北大学多元物質科学研究所他と共同で、リアルタイム光電子分光法をダイヤモンド（111）表面でのグラフェン形成過程の観察に適用した。C 1s光電子スペクトル、C 1s光電子エネルギー損失スペクトル、価電子帯スペクトルの温度依存性から、800℃のダイヤモンド表面でアモルファス状炭素が形成され、900℃以上の加熱によってそれがグラファイトに変化することを明らかにした。また、グラファイト系材料は次世代LSIの配線材料としての利用も期待されている。配線応用のためには材料の低抵抗化が必要であるが、アニールによる低抵抗化のメカニズムは未だ解明されていない。そこで多層グラフェンを含むCVD成長ネットワークナノグラファイト（CVD-NNG）、及びPVD形成NNGを対象に、真空中加熱による炭素結合状態の変化を光電子分光法で観察した。抵抗率の減少と欠陥の増加はPVD-NNGの方がCVD-NNGよりも大きいことから、欠陥によるフェルミ準位近傍の状態密度増加が抵抗低減に寄与すると結論した。さらに、酸化グラフェンを還元してグラフェン膜を得る方法が提案されているが、酸化グラフェン還元機構を解明するため、真空加熱処理による還元過程をリアルタイム光電子分光観察し、炭素原子の化学結合状態、吸着酸素量と価電子帯の状態密度の変化を調べた。酸素脱離過程は化学結合状態に強く依存し、C=Oに比べてC-OHとC-Oが還元され難いことが分かった。酸素脱離に伴う炭素のアモルファス成分の減少がグラフェン成分の回復につながり、空孔などの欠陥が増加することを見出した。

東北大学電気通信研究所と共同で、グラフェン・オン・シリコン（GOS）法でグラフェンを低温エピタキシャル形成させる場合の面方位依存性を光電子分光法で評価した。GOS法では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sp^2混成を示すO 1sピークが観測さ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ることが明らかになった。また、酸素ガスを添加することによるSiC表面の低温グラフェン化と、酸素を添加しない熱改質によるグラフェン化では反応機構が異なると結論した[3, 4]。

大阪大学大学院工学研究科と共同で、高性能パワーデバイス用SiC-MOS構造の特性を改善する技術を開発するために、放射光光電子分光を用いて界面物性評価を行った。4H-SiC（0001）基板上にドライ熱酸化、及びスパッタ堆積により形成したSiO_2膜について、SiO_2/SiC界面構造とバンド構造を評価した。Si 2p内殻光電子スペクトルの高分解能測定から、界面に存在するサブオキサイド量は酸化時間とともに増加することがわかった（図6参照）。またO 1s光電子スペクトルのエネルギー損失と価電子帯スペクトルからSiO_2とSiC 間の伝導帯バンドオフセットを計測し、スパッタ堆積膜の方が0.35 eV小さいことを明らかにした。SiO_2/SiC 界面特性改善処理と伝導帯オフセットの相関を研究することによって、高性能・高信頼SiC-MOSデバイス作製のための技術指針の提案に繋がった[5, 6]。

大阪大学科学教育機器リノベーションセンターと共同で、次世代ナノ配線材料や新規太陽電池基板として期待されるCuベースの合金の酸化プロセスを詳細に調べた。超熱酸素分子線による極薄酸化膜形成過程をCu_3Au単結晶とCu単結晶とで比較した結果、Cu_3Au（110）表面上ではAu原子により酸化効率が低下すること、生じた酸化銅の一部がCu（110）面では観察されなかった構造をとること、またCu_3Au（110）における酸化過程の方がCu（110）でのそれよりも温度依存性が大きいことなどが分かった。Cu_3Au（110）面では、OやCuの拡散が酸化物形成の効率を左右する重要な因子と考えられる[7-10]。

大阪府立大学大学院理学系研究科と共同で、核融合炉壁とプラズマ中の不純物イオンとの相互作用を想定して、10 keVと6 keVの 2 種類の運動エネルギーを持つ$C_2H_4^+$イオンビームを多結晶タングステン表面に室温にて照射し、^{12}C注入試料を作製した。試料への放射光の照射角度を変化させてW 4f、C 1s、O 1sの各内殻光電子スペクトルの深さ方向分析を行った。エチレン分子のタングステン結晶中での飛程は、10 keVの場合には5.2 nm、6 keVの場合には3.6 nmであることがSRIM2008コードで計算された。これらの深さ領域では、C 1sの信号強度が大きく、W-C結合状態の存在を示唆する実験結果を得た。また、N^+及びN_2^+イオンビームをそれぞれ2.5 keVの加速電圧で照射したタングステン表面近傍の化学結合状態と組成を高輝度・高分解能放射光を用いた角度依存X線光電子分光法により分析した結果、両試料ともにタングステン窒化物（W_2NとWN）の存在を示唆する結果を得た。

横浜国立大学大学院工学府と共同で、将来の 3 次元チャ

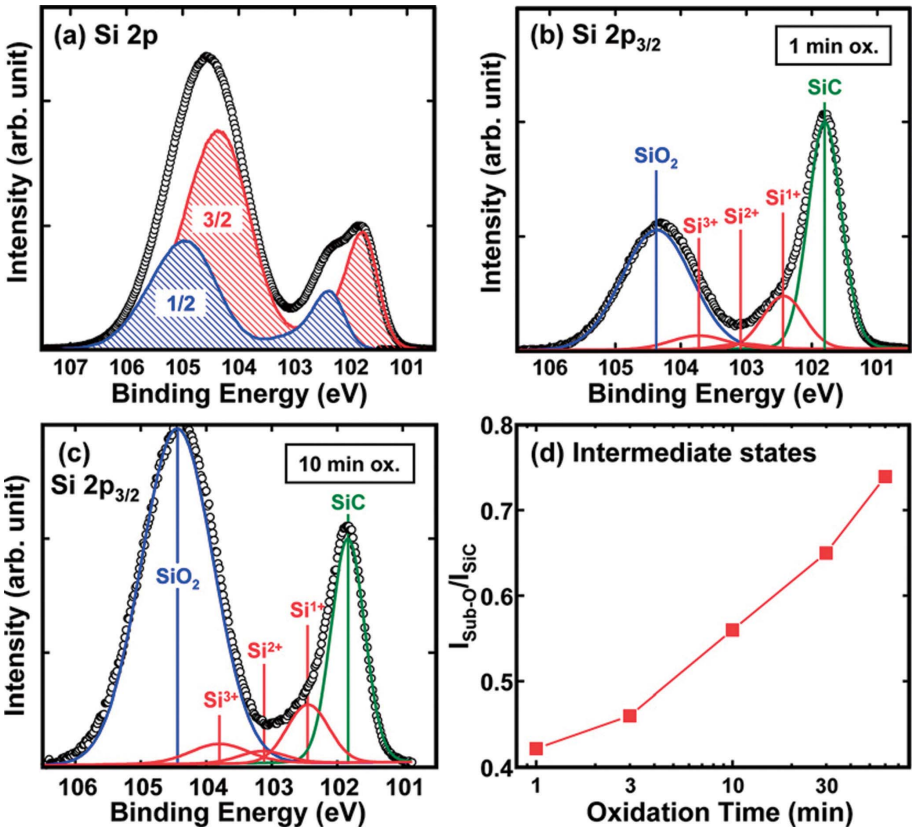

図6　SiO_2薄膜/4H-SiC（0001）基板構造におけるSi 2p内殻光電子スペクトル（a）$2p_{3/2}$と$2p_{1/2}$成分の分離、（b）SiC基板を１分間酸化した表面のSi $2p_{3/2}$成分のピークフィッティング結果、（c）SiC基板を10分間酸化した表面のSi $2p_{3/2}$成分のピークフィッティング結果、（d）バルクSiCのSi光電子ピーク強度に対するサブオキサイドの強度比の酸化時間依存性（文献5より）

ネルを用いたシリコントランジスタの構造に着目して、シリコン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を試みた。高指数面の代表としてSi（113）面とSi（120）面を選び、Si（001）面と比較することで酸化反応機構を検討した。Si^{4+}状態の形成と関連する酸素原子回りの構造として、シリコン基板を構成するSi-Si ボンド間への酸素吸着で形成されるSi-O-Si 構造（O 1s光電子スペクトルでは低結合エネルギー成分）と、界面から放出されたシリコン原子が酸化膜中を拡散して形成されるSi-O-Si構造（O 1s光電子スペクトルでは高結合エネルギー成分）を想定した。Si（113）面においてO 1s光電子スペクトルの高結合エネルギー成分が減少し、逆にSi（120）面においては高結合エネルギー成分が増大したが、それはSi（120）面のシリコン原子がより不安定で拡散し易く、歪んだSi-O-Si構造を形成し易いためと結論した[11]。

他に2009年度以前に実施した実験のうち、シリコン酸化反応機構[12,13]、水素化ダイヤモンドライクカーボンへの軟X線照射効果[14]、原子状酸素ビーム照射によるダイヤモンドライクカーボンのエッチング[15]について論文が出版された。

（寺岡　有殿）

4-3　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・発ガンの主要な原因のひとつがDNA分子上に生じる化学変化（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[16,17]や軟X線吸収スペクトル[3]及び液体分子線光電子分光装置[16,19]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ブとして用い[16,20,21,22]、その損傷生成プロセスの解明を進めている。

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対電子分子種を測定する。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いる。ピリミジン核酸塩基（チミン、シトシン）の真空蒸着薄膜試料に単色軟X線を照射し、酸素及び窒素のK殻イオン化によって生じる不対電子種のin situ測定を行った。水晶振動子の膜厚計でモニターしながら、各塩基の膜厚が3 μm程度になるように調整した。これらをX-band EPR装置（日本電子、JES-TE300）の真空槽中のキャビティーに導入し、軟X線を照射しながらEPR測定を行った。EPRキャビティー内の真空度は10^{-7} Pa、測定は室温で行いマイクロ波出力は250 μWと

した。酸素・窒素のK吸収端近傍のXANES領域で、照射する軟X線のエネルギーを掃引しながらEPR測定を繰り返し、得られたEPRスペクトル（図7）の2回積分の値を不対電子種の収量とした。核酸塩基試料のEPRスペクトルは、軟X線照射を中断すると直ちに(数100 μs)完全に消失する。プロトン付加による安定なoctetのEPRスペクトル[23]とは異なり、今回観測されたスペクトルは単純なsingletであることから、軟X線照射中にのみ塩基上に誘起される、これまでの報告とは異なる短寿命の不対電子種を観測していることがわかる。この不対電子種のg～値2.000は自由電子のg～値2.0023よりも低いことから、観測されたEPRシグナルはイオン化により生じた自由電子のものではないことがわかった。核酸塩基のEPR強度の窒素及び酸素のK殻吸収端近傍の軟X線エネルギー依存性を調べたところ、π^*やσ^*といったX線吸収微細構造（XANES）を反映したピークが現れた。シトシンはイオン化閾値以上のエネルギーにおいてEPR強度がXANES強度によりも2倍以上大きかったのに対し、チミンではほとんど強度が変わらなかったことから、シトシンはチミンと比べて内殻励起・イオン化による不対電子収率が高いことがわかった[17]。これらのことから、シトシンは内殻イオン化によって生成した正孔に加えて、光電子やオージェ電子の付着の結果生じるアニオンラジカルを一緒に検出しているために不対電子収率が高かったと考えられ、核酸塩基変異過程において電子の一時的な貯蔵庫の役割を果たしていることが推察される。

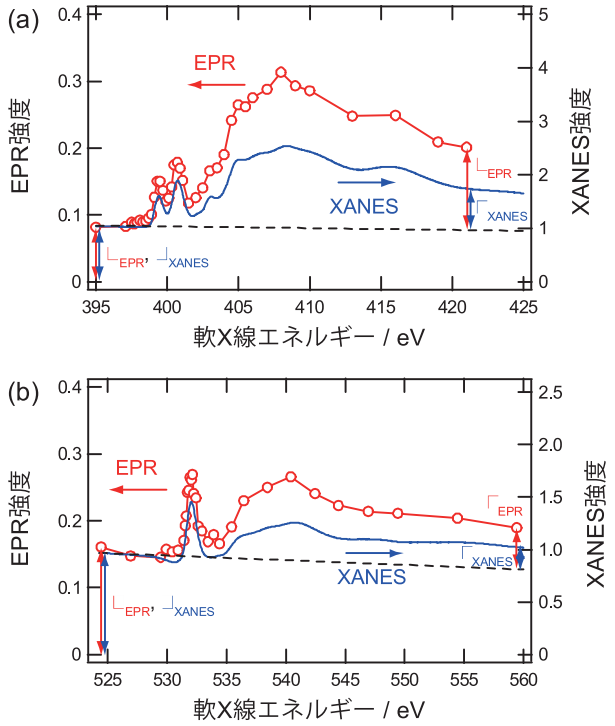

図7　チミン薄膜のラジカル収量スペクトル。(a) 窒素K殻吸収端近傍及び（b）酸素K殻吸収端近傍のEPR強度（左軸）とXANES強度（右軸）

修復タンパク質を損傷検出のプローブとして用いた実験では、DNA分子中の酸素の1sイオン化閾値以下のπ^*共鳴準位エネルギー（532.8 eV）を照射し、これまで定量してきた鎖切断や塩基変異[20]に加え脱塩基（AP）サイトの定量を行った。試料には、プラスミドDNA（pUC18）を用い、乾燥させたDNAフィルムに対して真空中で軟X線照射を行った。ピリミジン塩基損傷、プリン塩基損傷及びAPサイトの検出は、それぞれNth、Fpg、Nfoの3種類のDNAグリコシレースで処理することでSSB（single strand break）に変換した後、アガロースゲル電気泳動によるコンフォメーション変化の観察を行った。SSBの誘発量がイオン化閾値以上の値とほぼ一致したのに対し、Nth、Fpg、Nfoで検出される塩基損傷、APサイトの収率はイオン化閾値以上で得られている値と比較して極めて低かった。液体の水のXANESスペクトルと比較すると、照射に用いた共鳴励起エネルギー（532.8 eV）では水の酸素の共鳴励起が起きない。塩基変異の生成に、DNA配位水のイオン化が関与することが示唆された。これらの分子構造変化についてのさらに詳細な情報を得るため、照射前後でDNA薄膜のXANESスペクトルの比較を行った。試料として仔牛胸腺DNA薄膜（厚み～200 nm）を用いた。窒素及び酸素K殻電離領域の単色軟X線（380、435、560、760 eV）を室温で照射し、照射前後でDNA薄膜のXANESスペクトルの測定を行った。窒素K殻XANESスペクトルでは、400 eV付近の特徴的な2つのピーク構造に主な変化が生じた。これらは、核酸塩基のプリンあるいはピリミジン環内の結合切断によって現れる変化であると予想される。一方、酸素K殻XANESスペクトルでは、既報の糖分子におけるXANESスペクトル変化[24,25]と類似した変化が生じた。この分子構造変化は、アルデヒドやケトン基の生成であると帰属されており、DNAにおいても糖分子と同様の変化が生じていると考えられる。

生化学的手法を用いた実験では、380、435、560、1000 eVの単色光子を照射した8種類のDNAモノマー（2'-deoxyribonucleoside-5'-monophosphate: 5' dNMP及び2'-deoxyribonucleoside -3'-monophosphate: 3' dNMP。N: cytosine（C）、guanine（G）、thymine（T）、adenine（A））の分解物分析を高速液体クロマトグラフィー等によって行った。遊離する無機リン酸PO_4^{3-}及び塩基（C、G、T、A）について定量した。両者の収率の大きさの順は光子エネルギーに因らず、概ねdCMP > dTMP～dAMP > dGMPであった。遊離塩基の平均収率は20 nmol/J前後であり、2009年度までのプラスミドDNAからの塩基遊離収率[21,22]と変わらなかった。しかしながら、プラスミドの場合は4塩基各々の遊離収率は殆ど同じであった[21]。プラスミドでは塩基スタッキングなどの電子軌道の相互作用によって各々の塩基遊離のしやすさに差がなくなっていると考えられる。光子エネルギーの違いが見られたのは5' dGMPから

のリン酸遊離で、380 eVでは6 nmol/J、560 eVや1000 eVでは12 nmol/Jであるのに対し、435 eVでは25 nmol/Jと有意に高かった。Gの窒素K殻励起によって生成する光電子やAuger電子が、5’リン酸の解離に関与していると考えられる。

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、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設置するとともに、ヌクレオチド水溶液のXANESスペクトルの解析により、窒素K殻吸収端領域の新規の内殻励起状態を見出しその同定を行うことができた[16,19]。さらに、ヌクレオチド水溶液の光電子分光実験に着手している。

（藤井　健太郎）

4-4　アクチノイド実験

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。2010年度は、強磁性ウラン化合物と考えられるUIrに対する角度分解光電子分光実験を行い、バンド構造計算との比較からこの物質について遍歴磁性の描像が妥当であることを明らかにした[26]。また、重い電子系ウラン化合物の代表的な物質であるURu_2Si_2に対する角度積分／角度分解光電子分光実験を行い、U 5*f* 電子が Ru 4*d* 電子と混成して遍歴的性質を獲得していることを明らかにした[27]。ウラン化合物の関連物質では、4*f* 電子系で重い電子系化合物を形成するイッテルビウム化合物の中で、まずYb 2 価の典型物質と考えられている$YbCu_2Ge_2$に対する角度積分／角度分解光電子分光実験を行い、この物質が完全な 2 価ではなく価数揺動物質であることを明らかにするとともに、伝導バンドがYb 4*f* 準位と交差する時に折れ曲がることを見出し（図8）、Yb 4*f* 電子と伝導電子が混成していることの実験的確証を得た[28]。また、NEDOの委託事業として行っている水素吸蔵材料の電子構造の研究の一環として、$La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$化合物の電子構造を調べるために光電子分光実験を行った[29]。その他、共同研究として、ビスマス系超伝導体の角度分解光電子分光実験（名古屋大学）[30]などを行った。

軟X線磁気円二色性（XMCD）測定装置では、磁気冷凍材料である$Mn_{0.9}Fe_{1.1}P_{0.55}As_{0.45}$に対してXMCD実験を行い、磁性に寄与している成分はMn、Feとも 2 価成分であると考えられること、Mnの方がFeより磁気モーメントが大きく支配的な寄与をしていると考えられること等を明らかにした[31]。その他、東京大学との共同研究で行っている希薄磁性半導体に対するXMCD実験（東京大学）からは、FeをドープしたZnOナノ粒子の磁性においてFe 3 価イオン間の反強磁性カップリングが重要な役割を果たしている

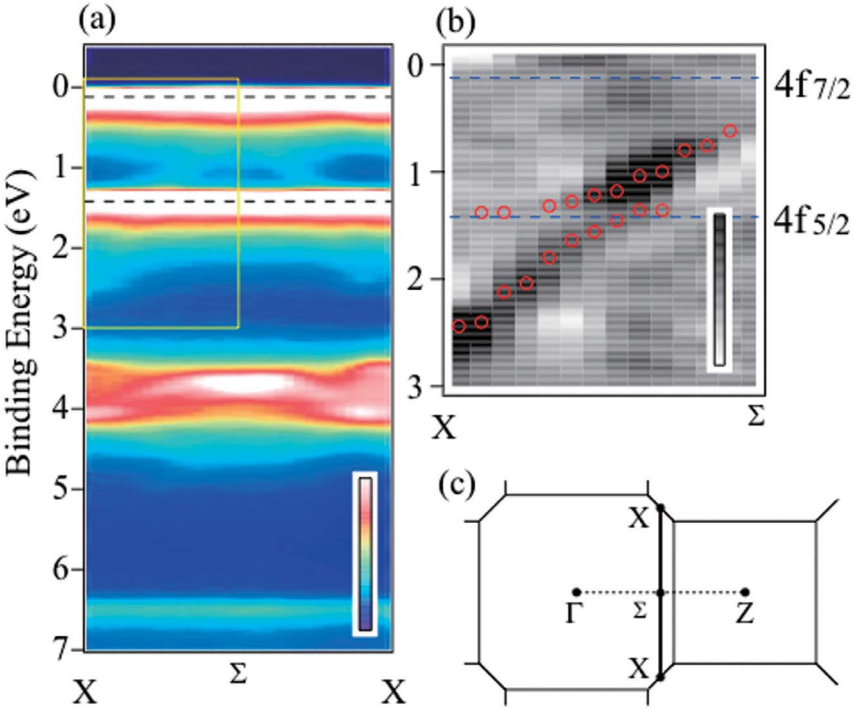

図8（a）SX-ARPESスペクトルから求められた X-Σ-X 方向に沿ったバンド構造。（b）SX-ARPESスペクトルの運動量分布曲線に対する 2 階微分から得られたバンド分散の詳細な様子（（a）の黄色の四角の範囲に対応）。赤丸はYb 4*f* 電子と伝導電子との混成バンドの位置を示す。（c）ブリルアンゾーンにおける今回のARPES実験での観測領域。

こと[32]、$Zn_{1-x}Co_xO$薄膜においてCoイオンはZnサイトに置換する形で入っていることやCoイオン間の磁気的相互作用が反強磁性的であること[33]等を明らかにした。また、1Hz円偏光スイッチングを利用したXMCD測定では、元素選択磁気ヒステリシス曲線測定においても極めて有効なことが確認され、これを活用した当グループの独自研究としてUCoAlのメタ磁性転移におけるU 5*f* 電子とCo 3*d* 電子の磁性状態の磁場依存性を分離して独立に観測する実験を行った。

（岡根　哲夫）

参考文献

［1］井上敬介、寺岡有殿：電気学会論文誌C, **130(10)** (2010) 1817-1818.

［2］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) 1819-1820.

［3］K. Imaizumi, H. Handa, R. Takahashi, E. Saito, H. Fukidome, Y. Enta, Y. Teraoka, A. Yoshigoe and M. Suemitsu: Jpn. J. Appl. Phys. **50(7)** (2011) 070105 .

［4］R. Takahashi, H. Handa, S. Abe, K. Imaizumi, H. Fukidome, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and M. Suemitsu: Jpn. J. Appl. Phys. **50(7)** (2011) 070103.

［5］H. Watanabe, T. Hosoi, T. Kirino, Y. Kagei, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Shimura: Appl. Phys. Lett. **99(2)** (2011) 021907.

［6］H. Watanabe, T. Kirino, Y. Uenishi, A. Chanthaphan, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Hosoi and T. Shimura: ECS Transactions, **35(2)** (2011) 265-274.

［7］M. Souwa, D. Yamazaki, M. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and T. Kasai: Electrical Engineering in Japan, **175(4)** (2011) 43-47.

［8］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) 1723-1729.

［9］山﨑大地、宗和誠、岡田美智雄、寺岡有殿、笠井俊夫: Journal of the Vacuum Society of Japan, **54(5)** (2011) 307-312.

［10］M. Okada, M. Souwa, T. Kasai and Y. Teraoka: Appl. Surf. Sci. **257(9)** (2011) 4257-4263.

［11］大野真也、井上慧、森本真弘、新江定憲、豊島弘明、吉越章隆、寺岡有殿、尾形祥一、安田哲二、田中正俊: 電子情報通信学会技術研究報告, **111(114)** (2011) 23-27.

［12］A. Yoshigoe and Y. Teraoka: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 115704.

［13］A. Yoshigoe and Y. Teraoka: J. Phys. Chem. C, **114** (2010) 22539-22545.

［14］K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 055801.

［15］M. Tagawa, K. Yokota, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, K. Kanda and M. Niibe: Appl. Surf. Sci, **256** (2010) 7678-7683.

［16］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.

［17］T. Oka, A. Yokoya and K. Fujii: *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 103701.

［18］藤井健太郎：放射線化学 **90** (2010) 17-22.

［19］M. Ukai, A. Yokoya, K. Fujii and Y. Saitoh: *Chem. Phys. Lett*, **495** (2010) 90-95.

［20］K. Fujii, N. Shikazono and A. Yokoya: *J. Phys. Chem B* **113** (2009) 16007-16015.

［21］赤松憲：放射線化学 **89** (2010) 3-8.

［22］K. Akamatsu, K. Fujii and A. Yokoya: *Int. J. Radiat. Biol.* **84** (2008) 1082-1092.

［23］K. Akamatsu and A. Yokoya: *Int. J. Radiat. Biol.* **80** (2004) 849-853.

［24］K. Akamatsu and A. Yokoyam: J. Synchrotron *Radiat.* **8** (2001) 1001-1002.

［25］K. Akamatsu and A. Yokoya: *Radiat. Res.* **155** (2001) 449-452.

［26］H. Yamagami, T. Ohkochi, S.-i. Fujimori, T. Toshimitsu, A. Yasui, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, Y. Haga, E. Yamamoto, S. Ikeda and Y. Ōnuki: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200** (2010) 012229-012233.

［27］I. Kawasaki, S.-i. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, A. Yasui, Y. Saitoh, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Ōnuki: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **273** (2011) 012039-012042.

［28］A. Yasui, S.-i. Fujimori, I. Kawasaki, T. Okane, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Sekiyama, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Ōnuki: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **273** (2011) 012067-012070.

［29］N. Kamakura, T. Okane, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Fujita, S. Fujieda and K. Fukamichi: MRS Proceedings, **1262** (2010) 1262-W06-03.

［30］T. Takeuchi, Y. Hamaya, H. Ikuta, T. Ohkochi, S.-i. Fujimori and Y. Saitoh: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 064711-064716.

［31］Y. Takeda, T. Okane, T. Ohkochi, S.-i. Fujimori, Y.

Saitoh, H. Yamagami, H. Yabuta and T. Takabatake: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200** (2010) 012199-012203.

[32] T. Kataoka, M. Kobayashi, Y. Sakamoto, G. S. Song, A. Fujimori, F.-H. Chang, H.-J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, T. Ohkochi, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Tanaka, S. K. Mandal, T. K. Nath, D. Karmakar and I. Dasgupta: *J. Appl. Phys.*, **107** (2010) 033718-033724.

[33] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, Y. Osafune, A. Fujimori, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Saeki, T. Kawai and H. Tabata: Phys. Rev. B, **81** (2010) 075204-075210.

㈱ 日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
電子構造研究グループ
竹田　幸治

㈱ 日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
表面反応ダイナミクス研究グループ
寺岡　有殿

㈱ 日本原子力研究開発機構　先端基礎研究センター
放射線場生体分子科学研究グループ
藤井　健太郎

㈱ 日本原子力研究開発機構　量子ビーム応用研究部門
量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット
電子構造研究グループ
岡根　哲夫