

# BL27SU 軟X線光化学ビームライン

軟X線光化学ビームラインは、Si (111) 結晶分光器を配して2.1 keVよりも高エネルギー領域の軟X線を利用可能なBブランチと、回折格子型分光器を配して2.2 keV以下の軟X線を利用可能なCブランチから構成されている(Aブランチは現在閉鎖されている)。本稿では、BL27SUの現在の利用状況と、2013年度に実施した整備状況について報告する。

## 1. BL27SUの利用状況

2001～2013年度の期間にBL27SUに申請された利用課題について、研究分野毎の課題申請数(左)ならびに分野毎の比率(右)の推移を図1に示した。図1は、課題申請数に対する統計の推移を示しているが、課題採択数・採択シフト数などを元にした統計もほぼ同様の推移を示している。ビームラインの利用が開始された2000年の時点では、BL27SUの主たる研究テーマは原子・分子科学分野ならびに、軟X線照射実験による基礎光化学的研究が中心であった。その後、2001年に固体・表面分光物性装置(当時は理研の持ち込み装置、その後2006年に原研持ち込み装置に入れ替え)が導入され、気相・固相・表面さらには界面にいたるまで、軟X線励起によって引き起こされる様々な光化学過程の基礎的理解を目指した研究が行われてきた。2007年頃までは、これらの装置を利用した基礎的な研究が全課題の90%以上を占めており、これまでに300報を超える学術論文が発表されてきた。

2007年度GIGNOプロジェクト「大気圧環境下で窓な

しで軟X線を利用するための技術開発」の実施を契機として<sup>[1, 2]</sup>、実環境・実材料の分析にも適用可能な新しい分析手段として軟X線利用を発展・普及させるべく、ビームラインの高度化整備を進めてきた。一般に、軟X線の利用には高真空を必要とする。従って、実験的な困難さを伴うとともに扱える試料が制限されるため、従来の軟X線を利用した研究は、基礎科学的な分野が中心であった。本高度化を通して、高真空を必要としない軟X線分析装置や<sup>[1, 2]</sup>軟X線領域での高感度な蛍光収量法の開発<sup>[3]</sup>などを実施してきた結果、ビームラインの利用分野はこの2～3年の間に大きく転換され、現在では軟X線分光分析の応用利用を中心として、事実上、新しいビームラインとしての利活用が始まっている。

図1が示すように、2009年度頃から軟X線分析(軟X線吸収/蛍光X線分析/小角散乱などによる分析)の利用者は急激に増加しており、2013年度には全利用実験の約60%を超えるに至っている。環境・地球化学分野など、従来の軟X線利用ではその利用が限定的であった研究分野を含めた多彩な分野へ利用が波及しつつあり、特に、電池・触媒分野などでは、軟X線を用いたその場観察実験を中心に、新しい利用者が増加している。

## 2. 高エネルギー軟X線(結晶分光器)ブランチの整備状況

BL27SUの光源である8の字アンジュレータは、基本波で0.1～5 keVの広範なエネルギー領域をカバーしている<sup>[4]</sup>。そのため、広いエネルギー領域で高輝度軟X線を利用でき

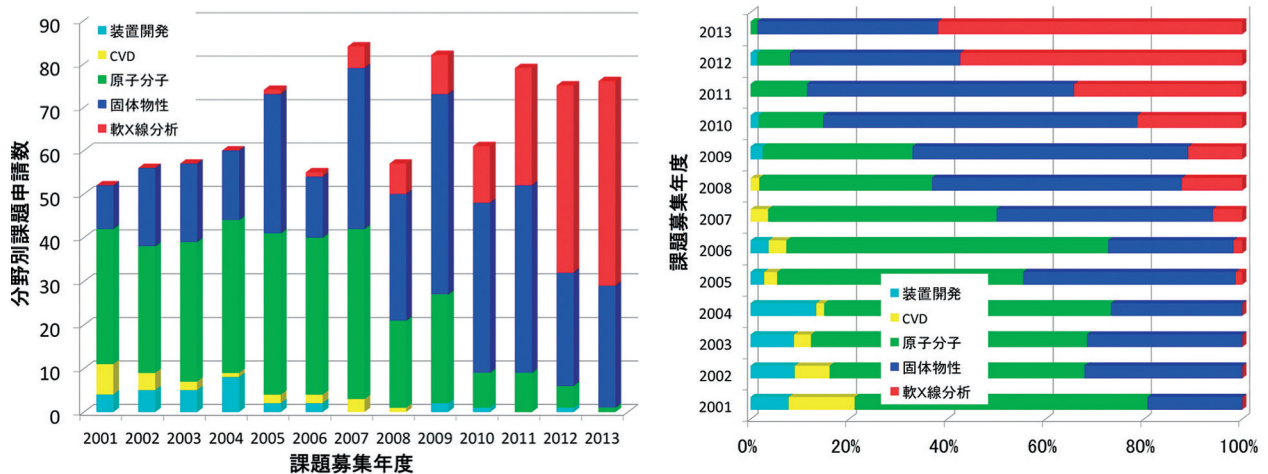


図1 (左) 2001～2013年度期間中の利用申請課題の研究分野毎の課題申請数の変化、ならびに、(右) 分野毎の比率の変化。

ることがこのビームラインの大きな特徴の一つとなっている。この特徴を最大限に利活用するべく、従来から利用してきた回折格子型分光器に加え、2009年度にBブランチ下流にSi(111)結晶分光器を配備し、利用可能なエネルギー領域の広帯域化を進めてきた<sup>[5, 6]</sup>。Bブランチでは、2.3 keV以上の高い軟X線領域を対象とした分光測定が可能であり、主に硫黄を対象とした $\mu$ -XAS/XRF分析や小角散乱を中心に利用研究が広がりつつある。

## 2-1 ブランチ振分け鏡の高度化による高エネルギー軟X線の安定供給

8の字アンジュレータから発生した軟X線は、光学ハッチ最上流に設置された平面鏡によって二つのブランチに振り分けて利用される。これまで結晶分光器を配するBブランチへは、表面がPtコートされた平面鏡によって光を導入してきた。しかしながら、Ptは2.1～2.4 keVの領域に吸収端を持つためにリンや硫黄のK殻近傍で反射率が大きく変化するため、励起エネルギーの掃引を必要とする吸収分光測定の際に光量分布が大きく変化し、光子数が特定のエネルギー領域で著しく減衰したりするという問題を抱えていた。そこで、2.1～3.5 keVの領域で急峻な反射率の変化を起こさず、また高い反射率が得られる素材としてNiを選択し、新たに表面がNiでコーティングされた前置鏡を導入した。

図2には、回折格子分光器ならびに、新たに導入されたNiコート前置鏡を使用した際の結晶分光器の光量分布曲線を示した。Ptに近いエネルギー領域に吸収端を持つAuがコーティングされている回折格子分光器(G1)では2.1～2.2 keV近辺から大きく光量が減衰しているのに対して、Niミラーを備えたSi結晶分光器では2.1～3.0 keV近辺までほぼ一定の光量を提供することができるようになった。本高度化により、二つのブランチを併用することでホウ素から塩素までの軽元素のK殻吸収領域で測定が可能と

なった。一方で、高エネルギー側は、前置鏡に対して光を視斜角 $1.1^\circ$ で入射しているため、反射率の制約によって実質的には3.3 keV近辺で利用が制限されている。現在は新しく導入したミラーの焼きだしのためにFEスリット開口を制限しており(縦0.35 mm, 横: 0.25 mm)、Bブランチの試料位置での光子数は $\sim 5 \times 10^{10}$  photon/sとなっている。今後、定格まで開口を広げることにより(縦0.5 mm, 横: 1.0 mm)、 $\sim 10^{11}$  photon/sの光子を提供することができる予定である。

## 2-2 結晶分光器の広帯域化

Bブランチに配備された二結晶分光器はチャンネルカット結晶を使用している。そのため、エネルギーを変えるために結晶を回転させると、結晶の回転に伴ってオフセット量も変化し、試料上で光が照射される位置にズレが生じることになる。この問題を解決するために、チャンネルカット結晶から下流に配置された集光鏡・測定槽を一台の架台に配置し、結晶の回転に同期して、試料上の定点に光が照射されるよう試料位置を補正している。しかしながら、オフセット量は低エネルギー側にエネルギーを掃引するに従って大きくなるため、位置補正している架台の駆動範囲ならびに、真空槽を接続しているベローズの伸縮長によって低エネルギー領域の利用が制限されてきた。

2013年度は、結晶分光器の駆動範囲を広域化するとともに、真空接続部品の稼働域を拡大することで、低エネルギー側の利用範囲を拡大する改造を行った。本改造により、ブランチの開設当初は2.3 keVであったエネルギーの利用下限が、リンのK吸収端に相当する2.1 keVまで拡大された。2.1 keVの領域はこれまでにも回折格子分光器で供給していたものの、回折格子分光器を使用しているために分解能が低く、光子数も十分ではなかった。2-1章で報告した前置鏡の導入と本改造によって、リンのK殻領域においても $\mu$ m集光された高分解能軟X線の利用が可能となった。

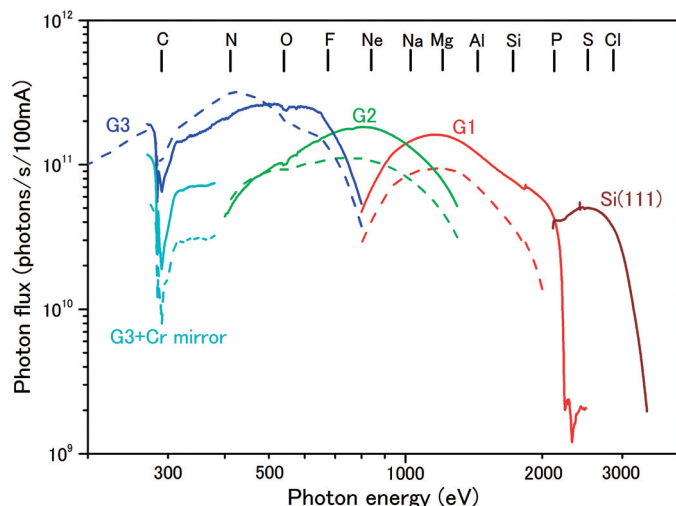


図2 BL27SUの光量分布曲線。

## 3. 低エネルギー軟X線(回折格子分光器)ブランチの整備状況

回折格子分光器ブランチでは、0.17～2.2 keVの低いエネルギー領域の軟X線の利用が可能である。本ステーションには、汎用XAS分析装置が常設され、他にも気相試料用光電子分析装置ならびに固体表面分析用光電子・発光分光器が、スライドラールにより切り替え可能な配置で設置されている。また、汎用集光( $\sim \phi 200 \mu\text{m}$ )ならびに $\mu$ ビーム集光(縦方向:  $10 \mu\text{m}$ )された実験ステーションには、それぞれ利用者の持ち込み装置を設置するスペースが確保されており、ユーザーが持ち込み装置を設置して利用実験を行うことも可能である。

### 3-1 回折格子分光器の広帯域化

現在の回折格子分光器は、光学素子のコーティング材による吸収・高エネルギー領域における反射率低下・回折格子の回折効率などが利用可能なエネルギーの上限を制約している。特に、全ての光学素子の表面が金コートされているため、金のM殻吸収端が存在する約2.1 keV付近で反射率が急激に低下し、これ以上のエネルギー領域は実質的に利用できていない。現在は、これよりも高エネルギー領域をBブランチでカバーすることによって利用可能なエネルギー範囲を広帯域化しているが、二つのブランチに跨って利用可能なエネルギー範囲を広帯域化しているため、1 keVを超えるエネルギーに吸収端を持つ元素のEXAFS測定が困難であるとともに、試料の組成によっては二つのブランチを行き来しながら測定しなければならないといった利便性の問題も抱えている。

利用可能なエネルギー範囲を広帯域化するため、Niコートされた高エネルギー用回折格子ならびに集光鏡を新たに製作した。これらの光学素子を使用することにより、エネルギー分解能では結晶分光器に劣るものの、同一の分析装置において3 keV程度まで利用できることが期待される。本高度化によって、回折格子分光器でリンや硫黄などの分析も可能になるとともに、アルミニウムやケイ素のEXAFS測定にも対応可能となる。2013年度は、2012年度に作成した回折格子の刻線加工を行うとともに、使用するエネルギー領域に最適化された集光鏡を増設するために必要な光学素子の自動切り換え機構の開発を実施した。これらの機器は2013年度以降の長期点検調整期間に設置し、調整が完了次第、利用を開始する予定である。

### 3-2 エンドステーションに設置された分析機器の統廃合

1章で報告した通り、ビームラインの利用実態が大きく変化しつつある。この様な状況に対応するため、エンドステーションの分析機器の統廃合ならびに再配置作業を進めた。ビームライン建設当初の中心的利用分野であった原子・分子分野ならびにアンジュレータ光の直接照射実験の利用は、2012年度頃からほぼ無くなっていることから、ビームライン建設時に配備されたこれらの測定機器は2013年度に運用を終了し、撤去作業を行った。

また、BL25SUのビームライン高度化に伴い新たに光電子分光利用に最適化されたブランチが建設されたことを受け、光電子分光を中心とした固体・表面を対象とした分析機器の統廃合も進めている。2013年度末を持って現在の固体分析装置の運用を停止し、光電子分析の利用はBL25SUに統合する予定となっている。一方、これまで固体分析装置に接続して運用してきた発光分光器に関しては、2014年度以降も、専用の装置架台を持つ独立した装置としてBL27SUにおいて引き続き運用する予定である。

### 参考文献

- [1] Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.* **17** (2010) 243.
- [2] Y. Tamenori: *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 419.
- [3] Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura: *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 747.
- [4] T. Tanaka, et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4153.
- [5] SPring-8年報、2009年度、P72-73.
- [6] SPring-8年報、2010年度、P74-75.

利用研究促進部門

分光物性IIグループ

為則 雄祐、木下 豊彦

応用分光物性グループ

室 隆桂之