

# ユーザーとスタッフの広場

## 海外滞在記 - 放射光科学の光と影 -

マルブルク大学物理化学、核化学、およびマクロ分子化学研究所  
細川伸也

フンボルト奨学生としてドイツへ来てからもう6年半を越える。まだまだ先の事だと思っていた通貨統合(ユーロ導入)が既に実現してしまっている。こちらへ来た1995年当時、日本で硬X線が利用できる放射光施設は、PFが唯一無二で、SPring-8はまだ稼働していなかった。渡独前にPFでは、液体金属、半導体のXAFSをBL-10Bを使って測定していた。またその当時始まったP型課題の申請を行って、アモルファス半導体のX線異常散乱の実験に手を付けようとしていた。PFはまさに、私の放射光利用の原点であり、そこにしか将来の研究の構想は見い出せなかった。SPring-8といってもただ、さらに高エネルギーのX線利用が可能になる、というくらいの意識しか無かった。

こちらで最初に放射光を使ったのは、フランス・グルノーブルのESRFでのX線非弾性散乱実験であった。その実験で何度かESRFへ出入りしているうちに、以前PFで少しかじった、X線異常散乱実験にもう一度手が出せないものかと思っただが、こちらでの共同研究者はビームラインがどこにあるのかすら知らない。そこで私は無謀なことに、以前ある国際会議で会ったことのあるX線異常散乱の研究者が作ったらしいESRFのビームラインと、誰も知人のいないドイツ・ハンブルクのHASYLAB/DESYのビームラインを、インターネットのWebサイトで捜して、その両方に(もちろんダメもとで)課題申請をした。いちいち個人的に関係者を探すよりも、実際に書類を出せば、それをネタにいろいろ議論をするきっかけがつかめて、早く事が進むかもしれない、という軽い気持ちで、である。結果は、驚いたことに両方とも課題採択され6日間ずつのビームタイムが配分された。後で聞いた理由は非常に明白で、それぞれの放射光施設の建設当時は、X線異常散乱は将来性があるということで、異常散乱ビームラインと名付けてまでしてビームラインを作ったけれども、技術的にXAFSのように一般化されなかったため、ユーザーがほとんどい

なかったからである。特に、非晶質の部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ まで実際に求めようというユーザーは皆無で、要するに私たちは非常に貴重なユーザーになるかもしれない、と課題評価(過大評価?! )のレフェリーから大いに期待されたい。これは、私たちの不幸の始まりであったとも言えるし、別の意味では非常に幸運であったとも言える。

私たちは意気揚々と実験の準備を始め、ESRFへもHASYLABへもローカルコンタクト(以下LC)との打ち合わせに行った。それぞれのビームラインで他のユーザーがどのようにして異常散乱の測定を行っているかを聞き、私たちの試料をどのようにしてそこに適合させるか、議論するためである。LCたちは、ビームラインに整備されているX線回折装置について、懇切にいねいに説明してくれた。その後の彼らの私への質問は、この装置を使えば原理的にはX線異常散乱の測定は行えるはずだが、さて具体的にはどういうふうな測定を計画しているのか、ということであった。これはまさしく私が彼らに聞いたかったことである。驚いたことに、彼の前のLCの時までは確かに異常散乱のユーザーは居たのだが、彼の代になっては初めてのユーザーだと言うのである。気を取り直して、彼に、うろ覚えであった一度きりのPFでの経験を基にして、こちらの希望を述べたのだが、暗然とした心境であった。そして、これがHASYLAB、ESRFと2度も続いたのである。

技術的にいうと、異常散乱測定での散乱X線の検出法には二通りある。まず、SSDを使っただけの測定である。これまでの異常散乱の測定では一般的な方法で、PFでもHASYLABでも、X線の強度の上でこれしか方法が無いとされている。この方法では、散乱X線のほぼ100%の検出が可能だが、問題はSSDのエネルギー分解能が200eV以上もあり、弾性散乱シグナルをK 蛍光X線やコンプトン散乱の成分から分離することは出来ない。また、散乱X線が強すぎると、検出器が飽和して直線性が失われる。

それに対して、ESRFなどの強いX線強度を持つ新世代放射光施設では、結晶アナライザを用いてエネルギー分解能を上げて、K やコンプトン成分を除去しようとするのであるが、反面、カウント数が著しく失われる。検出器の問題以外にも、さまざまな問題がX線異常散乱の測定技術に山積している。例えば、入射X線エネルギーが、試料中のある元素の、ある吸収端に近づいたときに、原子形状因子(原子X線散乱能)が示す異常散乱項を、どうやって実

験的に求めるか、あるいはそれに関連するが試料の実際の吸収を散乱実験と同じ条件でどうやって測定するか等である。この難解さが、異常散乱から多くの研究者が離れた大きな理由となっている。

HASYLAB での最初のビームタイムは好調であった。こちらの希望どおり、ペルチエ冷却を備えた非常に小型の SSD 検出器と、高速の MCA を用意してもらい、散乱 X 線のエネルギースペクトルを各散乱角度で測定した。PF で行ったような、単チャンネル分析器を使った測定も行い、MCA の不感時間の推定も行った。解析に時間のかかることは覚悟の上で、異常散乱技術の勉強も兼ねて、ともかく取れるだけのデータを取ってみようと試みた。得られた結果は当初の予想をはるかに越え、国際会議の概要集のための短いものではあったが、論文を書くことも出来た。この結果でさらに意気が上がった私たちは、次のビームタイムまでに、私たち専用の SSD を購入し、試料の X 線吸収を同時測定するためのイオンチャンバーの配置の工夫も行って、次回はさらに実験技術を進歩させることが出来るだろうと大きな期待を寄せた。

さて、2 回目のビームタイムで HASYLAB を訪れてまず驚いたのは、前回お世話になった LC が別のビームラインに移り、補助的な立場にあった人が担当となったことである。まず彼が言ったことは、「HASYLAB は ESRF と違ってマンパワーが不足している。前のユーザーの時に、X 線の集光はゴニオメータの中心にやってあるから、もう 2 回目であることだし、自分で実験をやってくれ。」であった。そこで、新しい試みは一旦あきらめて、前回の装置の再現に取りかかった。それからの 5 日間のことは、あまりにも想像を絶することが多く、もう忘れたいことばかりである。( ) 内はそれに対する私たちの対策、その結果および回復に要した時間である。

1. MCA がビームラインに無く、どこにあるのか LC にも分からなかった。(手当たり次第捜したら、別の内部ユーザーが別のビームラインに移設していた。一時的に返却。3 時間。) 2. 前回使ったプログラムが動かない。(コマンドが何箇所か変更されていることを発見。5 時間。) 3. ステッピングモータコントローラのケーブルが変更されていて、コンピュータのコマンドと、動くモータが一致しない。(配線のチェック。正常に戻す。5 時間。) 4. あるステッピングモータの動く方向が一定しない。(理由不明。位置の最適化を断念して適当な位置に固定。3 時間。) 5. X 線入射強度測定用のイオンチャンバ

ーが壊れていた。(XAFS 透過用と交換。3 時間。)

6. X 線はゴニオメータ中心からはるかに離れ、ゴニオメータ全体を動かしても一致は不可能で、また集光が悪く強度は前回の 1/10 以下であった。前のユーザーは本当に実験をしたのであろうか?(マニュアルが無いので深夜に試行錯誤したが解決せず、翌朝に LC に調整を依頼して仮眠。15 時間。)

それでも何とか 3 日目の夕方にはそれらしいスペクトルが測定出来始めたが、5. の理由で、新しい事(X 線吸収の同時測定)にはとても挑戦できる余裕は無かった。しかも、これで測定がうまく出来てビームタイムを終えたわけではなかったのである。いくつかの  $S(Q)$  のスペクトルを測定した 1 日余りの後、得られたデータを入射 X 線強度で規格化してみても目を疑った。スペクトルに何箇所ものステップが現れる。数値データを点検してみても分かったのだが、入射 X 線強度の測定に使っているカウンターに最高値があって、測定中何十回にもわたりリセットされていたのである。前回のビームタイムの時には何故この問題が起きなかったのか、今もって不明である。既に 5 日目の夕方になっていたので、残されたビームタイムでデータを取り直すことは不可能であった。私たちはそれからすぐに装置を撤収して、Marburg へ帰った。その後、ホスト教授を通じて HASYLAB のディレクターの一人に、このビームタイムで起こった数々の問題について文書で抗議した。その結果、LC はいくつかの指摘について改善することを約束したので 3 回目の実験を行ったが、そうは言っても研究を進めるうえでは、ずいぶんとかげ離れた仕事がしぶしぶなされたに過ぎなかった。これでは、私たちの研究に明日が見えて来るような気がしなかったので、それ以降異常散乱実験で HASYLAB を訪れることをやめた。

一方、ESRF の最初のビームタイムでは、LC はよく異常散乱を理解しておらず、こちらもアナライザ結晶を使うのは初めてだったので、実験は非常にちぐはぐだった。一番の問題は、LC が散乱 X 線のカウント数を多くして統計性を上げることだけが重要と思い込み、グラフィット結晶を使った普通の散乱装置を組み上げたことであった。Ge や InSb 結晶では、10eV 以下の分解能が得られるが、反面、1 スペクトル当たり 2-3 日の測定時間が必要となるくらい、カウント数が少なかったからである。ビームタイム後、エネルギー分解能を計算したところ 700eV もあった。これなら SSD の方がはるかに良い。しかも、K やコンプトン散乱がどの程度測定したデ

ータに含まれているかを推算出来ず、最終的に差構造因子  $S_{ij}(Q)$  を求めることが全く出来なかった。そのビームタイム後、何が異常散乱実験に根本的に必要なのか、何度か LC と議論し、最終的にユーザーのいない単バンチ運転のときに ESRF を 1 日訪れて、検出装置のテストをすることになった。試行錯誤の結果として、グラファイト結晶アナライザと検出器をそれぞれ、ビームラインの持つ最も長いアームに取り付けることにより、1 スペクトル 4 時間という適当な時間内で、90eV の分解能のスペクトルが得られることが分かった。また、K やコンプトン散乱成分は、いくつかの Q 点でアナライザのエネルギーキャンを行うことにより推定でき、それぞれ 0.3% 以下であった。実際のビームタイム時には、検出器側のスリットに工夫をして、45eV / 5 時間とさらに向上した。

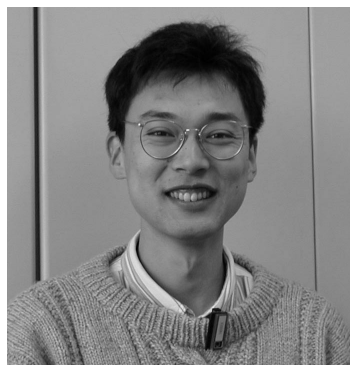
ESRF の LC は、決して私たちに特別なことをしてくれただけではない。単にユーザーである私たちの要望を聞き、理解し、現存する装置の中から最も適当と思われるパーツを提供して私たちに試さただけである。彼自身、私たちは非常に楽なユーザーで、私たちのビームタイムの週は休暇のようなものだ、と言っている。しかも、今後この研究をどう技術的にサポート出来るか、考えてくれている。今後も彼の協力を得て、最終的なゴールである  $S_{ij}(Q)$  を求めることができるまで、異常散乱の実験技術を向上させていきたいと思う。

注意していただきたいが、私たちが HASYLAB を利用しなくなったのは、光が弱いという理由からではない。HASYLAB の装置はまだ十分に先進的な研究に耐え得るのである。確かに HASYLAB の LC が言ったように、HASYLAB の研究条件は ESRF が稼働を始めたために、必ずしも良いものでは無くなってきているのであろうと思う。しかしながら私たちの研究の立場からすると、二流どころかとても LC とは言えない LC に会ってしまったのが、HASYLAB での研究をやめた理由である。日本でも最近、SPring-8 と PF の比較が、様々な分野でなされていることを伝え聞く。SPring-8 は今や、文部科学省が推進する科学研究の目玉の一つ、いわば光の当たる施設となっており、ともすれば PF は一時の栄光から影の部分に入ってしまったような印象を受ける。しかしながら、これは政治の世界の話であって、決して日本のユーザーが望んでいることではあり得ない。HASYLAB の LC の言葉や立ち振る舞いは、自らをわざわざ影の部分に引き込んでいるだ

けのような気がしてならない。PF がユーザーフレンドリーな施設として、これまで通り先端的研究の検舞台に立ち続けて欲しい、と願っている。

## 受賞紹介

### 日本放射光学学会奨励賞



放射光研究施設・物質科学第二研究系の中尾裕則さんは、この度「X線異常分散、共鳴散乱を用いた電荷・軌道秩序構造の研究」の業績によって、日本放射光学学会奨励賞を受賞されました

ので、ご報告致します。

受賞は中尾さんの下記の 2 つのお仕事の対象となりました。

#### 1 . $\text{NaV}_2\text{O}_5$ の電荷秩序状態の解明 [1]

この系は、当初、無機物質のスピンパイエルス系として、注目を集めました。研究が進むにつれてパイエルス転移点において同時に電荷秩序も生じていることが分かり、新しい相転移現象であることが認識され、ますます多くの研究がなされるようになりました。中尾さんのこの研究は、X線異常分散法を駆使することにより、低温相での電荷秩序状態に関して、確固とした実験結果を与えるものでした。この結果は、本系の研究のキーポイントであったため、Phys. Rev. Lett. に掲載され大いに注目を集めました。中尾さんは、この仕事を東大物性研・藤井保彦先生の研究室で大学院生としてはじめられ、足掛け四年に及ぶねばりによってものにされました。論文に載った実験結果は、一見スマートですが、私には汗の臭いがぷんぷんと感じられました。

#### 2 . $\text{CeB}_6$ の反強四極子秩序状態の解明 [2]

本系は、典型的な f 電子の反強四極子秩序として、20 年以上も研究が続けられてきました。しかし、その決定的な証拠がないまま現在に至っていました。中尾さんは本系に共鳴 X 線散乱法を応用することにより、反強四極子秩序がかなり確からしいとい

う実験的証拠を掴みました。ただし、厳密な証明にはなっていないため、研究は現在も続いています。その転移点は 3.2 K と非常に低温であるため、放射光照射による温度上昇をいかに抑えるかという点に非常に苦労されたようです。4、5 回、困難な実験を試みましたがすべて失敗し、これでだめならあきらめようとして決めたかかった実験において、やっと微弱なシグナルを捕らえることに成功しました。中尾さんは引き続き、磁場中での散乱実験を試み、見事に温度・磁場相図の中での全貌を捕らえました。この共鳴散乱実験は ESRF のグループとの競争でしたが、ほぼ同時期の発表となりました。本研究は、低温・磁場中という苦しい実験条件にあって、中尾さんの執拗な迫り方によって初めて達成されたもので、放射光施設の職員ならではの職人仕事であると思います。

中尾さんの元気の良さは、多くのユーザーに知れ渡っていると思います。BL-1B からの彼の笑い声は、BL-4C ではかなりうるさく聞こえます。監視員室から出たところで、BL-1B に居ることが分かったとの報告を聞いたことがあります。残念ながら（？）その笑い声も 2002 年 1 月からは、声の主と共に東北大学大学院理学研究科に移ることになります。今後は、パワーユーザーの一人として、PF で引き続き活躍されることを期待しております。

[1] H. Nakao et al., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 4349.

[2] H. Nakao et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 1857.

(東北大理 村上洋一)