

3-3. 物質化学グループ

木村 正雄

物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

【グループのミッション】 人々の生活を豊かにする材料や物質の創製に資する化学に必要な観察技術を開発・提供し、それを活用した研究、共同利用を展開する。次世代光源も見据えて、XAFS/分光を軸に散乱や物質構造イメージングを含めた観察技術を用いた研究を、産官学のユーザーとの共同研究の中で進めていく。

【ミッション実現のためのアプローチ】 (1) ミッションを遂行するのに大きな力となる、XAFS/分光を軸に散乱や化学構造イメージングに関する独創性の高い解析アプローチの研究に、ユーザーと一体になって取り組む。キーワードは、(a) マルチスケールでの時間分解・空間分解と、(b) 環境および反応下でのその場観察。先端的な化学・材料科学・環境化学に関するテーマを研究対象とする。

(2) 産業界からのニーズが高い分野であることを自覚し、放射光科学という場の中で、産官学のユーザーが、研究と人材育成の両面で高めあえる環境および制度を提供し、大学共同利用機関として日本の研究基盤の更なる強化に資することを旨とする。

【実験ステーション、担当者】 硬X線によるXAFS分光の下記のビームラインを担当者を中心に物質化学Grメンバー全員、および先端技術・基盤整備・安全Gr(松岡, 森, 小山, 五十嵐)の協力の下、管理・運営している。

BL・実験ステーション	担当者
BL-9A XAFS (高強度) ステーション	阿部 仁
BL-9C XAFS (その場観察) ステーション	阿部 仁
BL-12C XAFS (ハイスループット) ステーション	仁谷 浩明
BL-15A1 セミマイクロビーム XAFS 実験ステーション	武市 泰男
AR-NW2A 時間分解 DXAFS / X線 回折ステーション	丹羽 尉博
AR-NW10A XAFS (高エネルギー) ステーション	仁谷 浩明

【ビームラインの高度化視点】 ビームラインの高度化を進めるに際して、特に以下の四点を重点項目としている。

(1) 材料の不均一性を明らかにすること (heterogeneity),

(2) 材料の時間変化を明らかにすること (dynamics),

(3) 界面 / 表面の現象を明らかにすること,

(4) 計測基盤技術の高度化。

2. 活動内容

【ビームライン整備】 当グループが管理するビームラインは、産官学の様々な研究者が無機 / 有機の多様な材料を持ち込んで実験を行い、実験環境に対するニーズも年々多様化している。それに応えるべく様々なビームラインの環境整備を実施している。XAFS 実験の効率化のため、ハイスループット XAFS 実験ステーションのハードの整備を行った (@BL-12C, 2016 年には本格運用開始)。より良質のデータを短時間で得るために検出器の更新 (@AR-NW10) 等の整備を実施した。アンジュレータからの高輝度セミアイクロビームによる XAFS 分光と XRD の同視野観察が可能な新ビームライン BL-15A1 は、2014 年秋からの運用開始後 2015 年に本格稼働し、多彩な用途で研究が進んだ。半導体検出器用のデジタル信号処理システムを高度化し、データスループットを従来の3倍以上に引き上げた。また、高速パルスカウントモードも実装し、高速掃引 (いわゆる QuickXAFS モード) 実験においても半導体検出器の利用が可能となった。BL-15A の分光器においては挿入光源のリアルタイム状況転送システムの実装、計算結合 6 軸協調駆動スキャンシステムのアップグレードを行った。ビームライン保守作業としては、BL-9A および BL-9C の分光器における放射線損傷対策、BL-12C 分光器および集光ミラーのオーバーホール、NW10A 基幹部の修理対応を行った。また、ビームラインの高度化研究として、実験ホール環境 (温湿度, 振動) がビームライン光学系に与える影響の調査と、液体窒素冷却方式分光器における結晶振動現象の調査を行った。

【グループ内活動】 定期的 (1 回 / 2 週間) にグループミーティングを開催し、情報交換、活動報告、研究報告、今後の方針等の議論を行った。

【学会等対外活動】 第 18 回 XAFS 討論会 (2015.7.29-7.31) や XAFS 講習会 (2015.12.3-12.4) の主催、XAFS 測定データの標準フォーマットの検討を SPring-8 と進める、日本 XAFS 研究会主催「XAFS 夏の学校 2015」(2015.9.7-9.9) の講師等、XAFS 分光分野の発展のための活動を実施した。さらに、PF 研究会「X線顕微分析の新展開: STXM から硬X線複合分析まで」(2015.10.2) 開催、他の放射光施設

での実験, 等, XAFS 分光の新たな展開を睨んだ活動を行った。ユーザーをはじめとして当該分野の研究コミュニティに対する情報発信として, ホームページ[1]を整備し様々な情報を提供している。

【グループとして推進している研究】産官学の様々な研究者がユーザーにとって魅力的なビームラインおよび実験環境の整備を行うためには, 自らが魅力ある研究を行うことが必要と考え, 国家プロジェクトや企業との共同研究をグループとして積極的に推進している。SIP「革新的構造材料」[2]およびACCEL「エレクトライドの物質科学と応用展開」[3]の国家プロジェクトでは研究推進の中心母体とし参画し, 当グループの管理するビームラインにとどまらず様々な設備を使った研究を進めている。また, 8社の民間企業と共同研究, 6件の施設利用, 2件のトライアルユース, を行う等, 産官学連携の拠点となるべく活動を行っている。こうした活動で得た外部資金はそれぞれの研究活動に使われるが, その結果進められた環境整備は, PF に対する運交金が大幅に削減されたために大幅に不足しているビームラインの整備に必要な経費を補うとともに, 不足する PF 運転時間を延ばすための経費を少しでも確保する一助となっている。

表面 / 界面の現象を捉える新しい測定手法の開発を, 科研費若手 B の支援を得て行ってきた [5, 6]。科研費若手 A の支援を得て, 引き続き発展させて行く予定である。そのほか, 科研費若手 B の支援を受けて電気化学発光セルの不均一性を評価する研究を進めている。

3. 今後の展望

今後も, (1) 材料の不均一性を明らかにすること (heterogeneity), (2) 材料の時間変化を明らかにすること (dynamics), (3) 界面 / 表面の現象を明らかにすること, (4) 計測基盤技術の高度化, を重点項目としてビームライン等の環境整備を実施する。SIP「革新的構造材料」[2]での研究推進の一環として, AR-NW2A に高分解能の X 線顕微鏡 (XAFS-CT) [4] が 2016 年度内に整備予定である。ACCEL「エレクトライドの物質科学と応用展開」[3]の研究推進の一環として, AR-NW10A の *in situ* ガス雰囲気下測定環境の高度化を予定している。表面 / 界面の現象を明らかにする研究として, 科研費若手 A の支援を得て(2016.4-2020.3), 進める。

引用文献

- [1] <http://pfxafs.kek.jp/>
- [2] <http://pfxafs.kek.jp/mc-group/research/sip>, <http://www.jst.go.jp/sip/k03.html>
- [3] http://www.jst.go.jp/kisoken/accel/research_project/ongoing/h25_01.html
- [4] <http://pfxafs.kek.jp/mc-group/research/sip/xafs-ct>

BL-4A：蛍光X線分析／マイクロビーム分析

高橋 嘉夫¹，木村 正雄^{2,4}，丹羽 尉博²，飯田 厚夫³

¹ 東京大学大学院理学系研究科，² 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系，³ 高エネルギー加速器研究機構，

⁴ 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

本ステーションでは放射光X線集光ビームによる放射光蛍光X線分析を主に行っている。放射光蛍光X線分析法は低バックグラウンドのため検出下限が低く、しかも信号強度が高いため感度の高い元素分析の手法である。特にX線集光ビームを用いた局所領域の非破壊元素分析法にその特徴がある。生物学・医学応用試料や岩石などの地球物理学試料・各種環境試料の分析、さまざまな物質科学の材料評価に使われている。

放射光蛍光X線分析は元素分析のみならず、蛍光X線強度の入射エネルギー依存性測定(XAFS)による化学状態分析も同じ装置で実現できるため応用領域が広い。

本ステーションは、放射光源として偏向電磁石を利用し、ビーム射出位置固定型2結晶分光器(DCM)により単色化したX線領域の放射光を利用している。実験ハッチは光源からは13 mの位置にあり、X線集光光学系はハッチ内に設置されている。本ステーションでは、Kirkpatrick-Baez集光光学系を用いたX線マイクロビーム(ビームサイズ約5 μm)、およびpoly-Capillaryレンズを用いたセミ・マイクロビーム(ビームサイズ25~100 μm)が利用でき、上記蛍光X線分析・XANES測定などが定常的に行われている。

2. 整備開発および運用状況

本ステーションは蛍光X線分析関連ステーションとしてPF初期から利用されてきたが、2014年度よりユーザーグループ運営ステーションとして測定手法をマイクロビームとセミ・マイクロビームに特化し再出発した。主な開発・整備状況と関連する活動について以下に示す。

- (1) 2014年度に引き続き2015年度も調整方法の簡易化、マニュアル化を図り、また運営ワーキンググループメンバーへの調整法の講習およびメンバーによる調整を実施してきた。更に一般ユーザーに対する実験装置・制御ソフトの説明を改めて行い、トラブルの防止と発生時の対応について理解を求めた。
- (2) 制御・解析ソフトの一部機能の改良と利用法に関してはヘルプを全面的に見直し再整備した。
- (3) 試料の深さ方向の情報を分解するポリキャピラリーによる共焦点法の開発を行い、一般利用が可能なレベルにあることを確認した。今後、ユーザーグループ運営ステーションにおける標準手法として整備すべきかどうかについては継続的に検討したい。
- (4) 2015年5月に、2結晶分光器の結晶平行度微調用のピエゾトランスデューサの高圧電源が突然故障し、古い

ために修理不能と判明した。一時的に物質化学グループの予備品を貸与していただくとともに、施設に追加予算を認めていただき新たな製品を手当てした。また、液晶ディスプレイが3台故障したためBL-4A予算で対応した。更に制御用PCのOSのVISTAのサポート期間が切れること、またPC自体も古いことから制御用PCを追加予算で購入した。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイムは、ユーザーからの「ビームタイム要求書」による要求希望時間および利用可能な時期についての要望に従い配分している。ユーザーグループ運営ステーション化に際して、利用可能手法を上記2種類に限定したので、利用ユーザーの数が絞られた状態にあり、通常は要求ビームタイムが配分可能ビームタイムを下回っているため問題は生じていない。但し2016年2月期は配分可能ビームタイムが極端に短かったため、要求ビームタイムが配分可能ビームタイムをオーバーした。この時はPF-PACの課題評点に従って傾斜配分によりビームタイム配分時間の短縮を行った。

4. 今後の展望

ユーザーグループ運営ステーションとしての2年間運用の実績を通して定常状態に入りつつあると思われる。何人かの運営ワーキンググループメンバーは単独で調整が可能と思われるレベルにある。2015年度は実験中のトラブルもほとんどなく(2015年度の故障は、調整中に発生したためユーザーには迷惑が掛かっていない)、順調に推移している。しかし古い機器が多いので、実験中に故障が起きる可能性は今後もある。ユーザーグループ運営ステーション化に際しては、現状維持で可能な範囲の実験を継続して行うことを目標にしていたので、初期段階の課題はクリアした状況と言える。長期的には施設の将来計画と関連してこの分野の展開の舵取りが難しい面もある。

BL-9A : XAFS (高強度) 実験ステーション

阿部 仁^{1,2}, 丹羽 尉博¹, 仁谷 浩明^{1,2}, 松岡 亜衣¹, 小山 篤¹, 武市 泰男^{1,2}, 木村 正雄^{1,2}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

²総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

高強度X線と多素子半導体検出器(MSSD)を利用した希薄試料測定に適したXAFS実験ステーションである。また、セットアップの変更により、He雰囲気下で軟X線(~2.1-4 keV)領域(SX-mode)が利用可能なXAFS実験ステーションである。モノクロメーターの上流に平行化ミラーが設置してあることによりエネルギー分解能を損ねることなく、高強度(high flux)のX線が得られている。また、軟X線(~2.1-4 keV)領域で抜群の強度を持つことも特徴で、P, S, Clなどの軽元素に加え、K, Caなどの測定に威力を発揮する。一方で、高エネルギー側のcut offは低く、~15 keVとなっている。

高強度であることを活かし、MSSDでのQuick scan測定(MSSD-QXAFS)が可能なシステムを導入した(図1)。

上記特性を活かした実験として、ユーザー所有装置の実験ハッチ内持込み、XAFS定盤上への設置による課題も多く行われている。

2. 整備開発および運用状況

透過法やLytle検出器でのQXAFS測定は以前から行えたが、MSSDでのQXAFS測定は行えなかった。希薄試料等においても、QXAFS測定の需要が顕在化してきたため、MSSD-QXAFS測定に必要なハードウェアの設置(図1)、プログラムの拡張を行った。なお、MSSD-QXAFS測定環境の構築は新日鐵住金株式会社殿との共同研究を活用して実施した。

高強度X線が得られ、MSSDが設置されていることから、希薄試料測定、微弱信号検出測定を行う課題を中心に運用

した。また、SX-modeでのP, S, Clなどの軽元素の測定を行う課題の実施も推進した。

PFスタッフ中心の研究開発事項として、砂目サンプルホルダーの開発が挙げられる[1]。通常、蛍光法測定では、自己吸収のために希薄試料でなければ正しいスペクトルが得られない。しかし、様々な制約により、高濃度粉末試料をBN等と混合せずに測定したいという要望があった。そこで、この要望に応えられるものとして開発された。本開発にはJST-ACCEL細野プロジェクト「エレクトライドの物質科学と応用展開」(KEK拠点代表:阿部)およびSIPプロジェクト「革新的構造材料」(KEK拠点代表:木村)の支援を得た。

3. ビームタイム利用状況

物質化学GのXAFS関係BLは一元化してビームタイム配分を行っている。希薄試料測定、微弱信号検出測定を行う課題からの需要が多い。また、CaやTiなどの4-5 keV程度の測定の需要も多い。高強度X線でMSSD測定が出来ることから極めて需要の多い実験ステーションとなっており、希望通り配分できていない課題が多数に上るため、PF全体での運用の工夫が必要と考えている(2-5利用状況・表2-6参照)。

4. 今後の展望

引き続き高強度X線とMSSDを活かした希薄試料測定、微弱信号検出測定が実施可能な実験ステーションとして運用して行く。また、SX-modeでP, S, Clなどの軽元素の測定が可能であるが、これらの潜在的測定希望はまだまだあると感じている。広く宣伝し、利用を促していく。

引用文献

- [1] H. Abe, Y. Niwa, M. Kimura, Y. Murakami, T. Yokoyama and H. Hosono, *Anal. Chem.* **88**, 3455 (2016).



図1 MSSD-QXAFS測定用のカウンター

BL-9C : XAFS (その場) 実験ステーション

阿部 仁^{1,2}, 丹羽 尉博¹, 仁谷 浩明^{1,2}, 武市 泰男^{1,2}, 君島 堅一¹, 松岡 亜衣¹, 小山 篤¹, 木村 正雄^{1,2}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

²総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

各種ガス雰囲気下でのその場 (*in situ*) 観察 XAFS 測定を容易に実施可能な XAFS 実験ステーションとして整備している。従来、高次光除去ミラーや多素子半導体検出器を持たないことなどから、主に透過法あるいは Lytle 検出器を用いた蛍光法による汎用 XAFS 実験ステーションという位置付けであった。XAFS 実験ステーションの全体構成において、主な役割の明確化という方針のもと、温度制御された試料の各種可燃性および支燃性ガス雰囲気下での *in situ* XAFS 測定に最適な実験ステーションとして整備を進めている。可燃性および支燃性ガスのシリンダーキャビネット (図 1)、ガス無害化用の触媒燃焼器 (図 2) を常設とした。各種ガスの流量や切替の制御、専用 *in situ* cell での温度制御等は、専用 PC (図 2) から行えるようになっている。これらの整備により、従来は実験のたびにユーザーが行っていた、シリンダーキャビネットの設置、ハッチ内外の SUS 配管、触媒燃焼器への接続、等の作業が不要となり、*in situ* 実験に取り組みやすくなり、安全性も格段に向上したと考えている。

測定プログラムも、様々なりクエストに応える形で拡張され、QXAFS での



図 1 可燃性および支燃性ガスのシリンダーキャビネット



図 2 触媒燃焼器, *in situ* 機器制御 PC とモニター

多元素連続測定、外部機器との連携、などが可能となって来ている。

ハードウェアおよびソフトウェア両面の進化により、多様なリクエストに対応できる *in situ* XAFS 測定環境が構築されつつある。比較的容易に多様な *in situ* XAFS 測定を実施可能な実験ステーションとして引き続き整備を進めていく。

2. 整備開発および運用状況

各種ガス雰囲気下での *in situ* XAFS 測定を容易に実施可能な XAFS 実験ステーションとすべく、整備を進めた。従来からの大きな変更点としては

- ・可燃性および支燃性ガスシリンダーキャビネットの常設
- ・触媒燃焼器の常設
- ・専用 *in situ* cell の開発が挙げられる。

光学系では、高次光除去ミラーの導入を希望しているが、必要な予算確保に至っていない。

PF スタッフによる手法開発として、Kramers-Kronig 変換を用いた表面敏感な XAFS 測定手法の開発がある (科研費若手 B) [1, 2]。種々の表面現象の XAFS 解析に応用可能であるだけでなく、通常、表面では困難な各種ガス雰囲気下での *in situ* XAFS 測定を可能にする手法であり、更なる発展を目指す (科研費若手研究 A)。

3. ビームタイム利用状況

物質化学グループの XAFS 関係 BL は一元化してビームタイム配分を行っている。多素子半導体検出器や高次光除去ミラーがないことなどの理由により、従来は 9A, 12C に比べて人気が低かったが、*in situ* XAFS 測定環境を整備したことにより、需要が急増し、希望通り配分可能な課題の評点が 0.3-0.5 ポイントほど高くなった。また、企業ユーザーからの要望も増加している。

4. 今後の展望

各種ガス雰囲気下での *in situ* XAFS 測定環境の高度化を目指す。

引用文献

- [1] H. Abe, Y. Niwa, H. Nitani and M. Nomura, J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012035 (2014).
- [2] H. Abe, T. Nakayama, Y. Niwa, H. Nitani, H. Kondoh and M. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 062401 (2016).

BL-12C : XAFS (ハイスループット) 実験ステーション

仁谷 浩明^{1,2}, 武市 泰男^{1,2}, 松岡 亜衣¹, 小山 篤¹, 木村 正雄^{1,2}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

²総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

PF BL-12C は 1995 年の共用開始以降ながら汎用 XAFS ビームラインとして整備してきたが、全自動測定をメインとしたハイスループット XAFS 実験ステーションへの更新作業を行っている。これは、近年の運転時間減少等によるユーザー実験への影響を最小限とするために、複数ある XAFS ビームラインに特徴を持たせ、ユーザー実験間のセットアップ変更などに要するロス時間を抑える目的がある。特に BL-12C は高度な実験環境を要求しない実験をスムーズに進めるために、試料交換から測定器の設定、スペクトルの測定、簡易解析までを自動化することにより 1 試料当たりの測定時間を限界まで短縮することを目標としている。現状ではまだシステムの構築中であるが、このシステムが完成することにより、ユーザーはあらかじめ用意された試料カセットに試料を並べ、それぞれの試料の測定条件（最低限、測定対象元素の選択をすれば良い）をコンピュータに入力し、スタートボタンを押せば、自動制御によりスペクトルデータがネットワーク上のストレージに順次保存される。ユーザーはこのストレージにアクセスすることにより実験データを得ることができる。このシステムの利点はいくつかあり、1つは測定時間の短縮であるが、他に XAFS 実験で多くの割合を占めている企業ユーザー実験における夜間無人測定の実施や、将来的にはメールインサービスのような展開も視野に入れている。

2. 整備開発および運用状況

現状は上記のハイスループットステーション化の更新作業と、現状のアクティビティを維持するための保守作業がメインとなっている。ハイスループット用の新システムとして、

- ・ 100 連装自動試料交換装置（透過・蛍光対応ロボットアーム型）
- ・ 電離箱ガス自動混合フロー装置
- ・ リモート制御対応型電流・電圧変換アンプ
- ・ リモート制御対応型可変ローパスフィルタ
- ・ 高速パルスカウンタ測定用 32 チャンネルカウンタ
- ・ 19 素子 Ge-SSD 用 DSP の高速パルスカウンタ測定対応化改造

がハードウェアの更新点である。ソフトウェアの開発はまだ完了していないので、本格的な運用は 2016 年度以降となる予定である。ただし、一部機能は限定的に利用可能な状態であり、PF では初めて多素子半導体検出器によるパルスカウンタ型高速 XAFS スキャンが可能となった。

保守作業に関しては、ステーション建設時から使用している集光ミラーの駆動軸が動作不良を起こしていたため、両 Z 軸のオーバーホールを行った。また、分光器の年次点検等を行い、ステーションの性能が維持されていることを確認している。2016 年度は白色スリットのオーバーホールを予定している。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイム配分は物質化学グループで一括して振り分けを行っている。BL-12C は多素子半導体検出器と高調波抑制ミラーを備え、利用可能エネルギー範囲も 4~23 keV と広いため、ほぼ全ての XAFS 実験を受入れ可能である。企業ユーザーの割合も多く、ステーションの利用率は留保時間を除けば 100% となっている。

4. 今後の展望

2016 年度は設置したハイスループットステーション化用の機器を制御するソフトウェアの作成に取りかかる。2017 年度初め頃には自動測定システムを利用した実験が行えることを目標としている。また、ビームライン自体は 20 年が経過し、保守作業が必要な箇所も多く出てきているため、ユーザー実験に影響が出ないように、作業の準備を進めている。

BL-15A1 : XAFS (セミマイクロビーム) 実験ステーション

武市 泰男^{1,2}, 仁谷 浩明^{1,2}, 松岡 亜衣¹, 五十嵐 教之^{1,2}, 木村 正雄^{1,2}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

²総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

BL-15A1のビームライン光学系は、短周期アンジュレータから供給される光エネルギー2.1~15 keVの大強度X線を各種ミラーで20 μmに集光して供給する[1]。このエネルギー領域には3d遷移金属元素K端や希土類元素L端など材料科学で基礎となる元素、PやSといった環境科学や高分子材料で重要な元素が含まれ、さまざまな元素に着目した分析を行うことができる。BL-15A1では、図1に示すような多彩な検出器群を備えている。透過X線を検出するイオンチャンバ、蛍光X線を検出するシリコンドリフト検出器、回折X線パターンを検出する二次元検出器(PILATUS 100k)のすべてが同時に測定可能である。試料中の特定の領域のX線吸収(XAFS)スペクトルを測定したり、試料位置をスキャンして試料中に含まれる微量元素の分布を観察したりすることができる。また試料位置と光エネルギーの両方をスキャン、あるいは回折パターンのスキャンをすることで、元素分布だけでは判別できない化学状態や結晶構造を識別し、その分布を可視化することができる(図1右)。

そのほか全反射XAFS法や微小領域の小角散乱測定など、20 μmに集光された大強度X線を利用することで可能になる先鋭的な測定法の実施にも対応している。

2. 整備開発および運用状況

BL-15A1は2013年に建設を開始し、2014年度秋からユーザー共用を開始した。大強度X線を室温や光エネルギーなどによらず常に試料上の同じ場所に照射するには、ビームライン光学系にさまざまな工夫が必要となる。これまで二結晶分光器の定位置出射性や集光ミラー調整方法の再検討を中心に、ユーザー共用と並行してビームライン調整を継続してきた。その結果、図2に示すように20 μmサイズにX線が集光できていることを確認し、エネルギーを変化させた際のビーム位置ずれをビーム1つ分以下に抑えることができた。

測定に関わる装置や制御ソフトウェア、解析技術の更新も継続して行っている。2015年度には、大強度を生かして高速に空間分布を測定するオン・ザ・フライ測定が実現され、得られた2次元データの相関解析、ピクセルごとのスペクトル分析などの高度な解析がその場で行えるようになった。

このような解析の事例を、図3に示す[2]。ここで測定された試料は、鉄鋼の製造過程において溶鉱炉内部で還元される鉄焼結鉱である。蛍光X線を検出し、試料位置をスキャンするマッピングに加えて光エネルギーをFe K端のまわりで変化させることで、鉄の価数分布を得ることに成

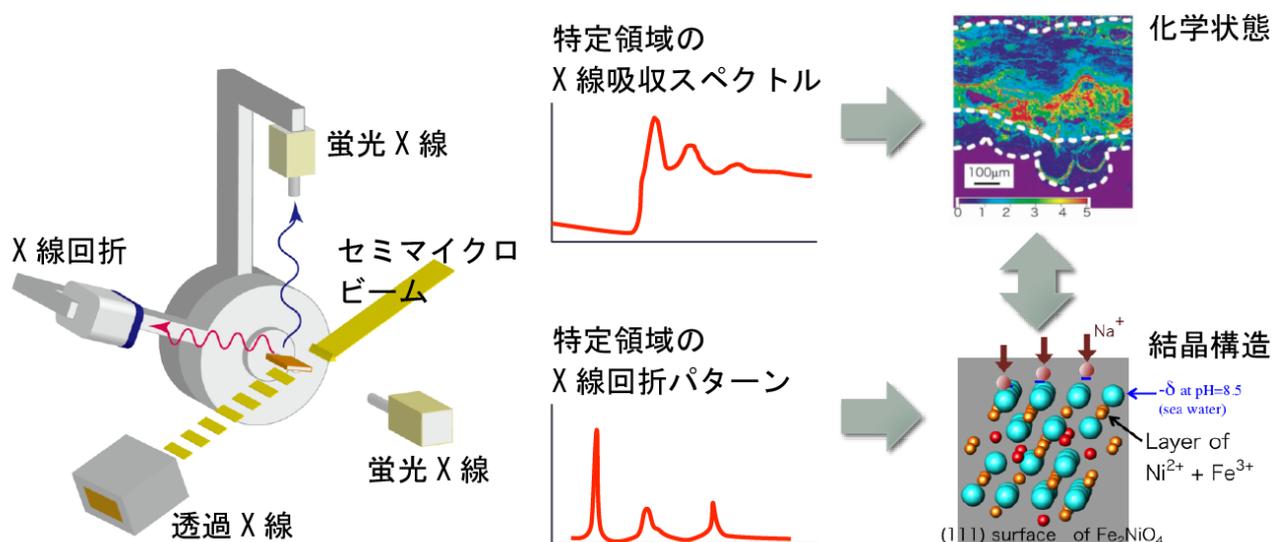


図1 BL-15A1で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折X線の測定が同時にでき、特定領域のX線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

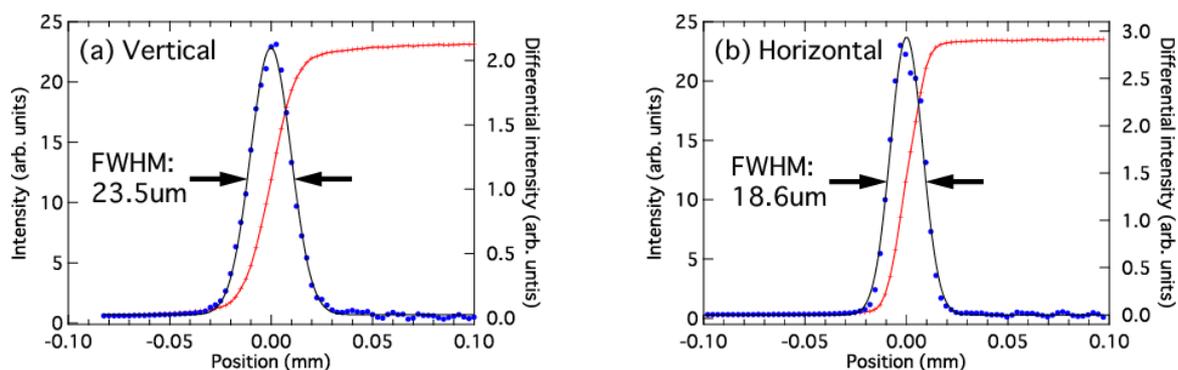


図2 BL-15A1 試料位置で測定した、(a) 垂直方向、(b) 水平方向のX線ビームサイズ

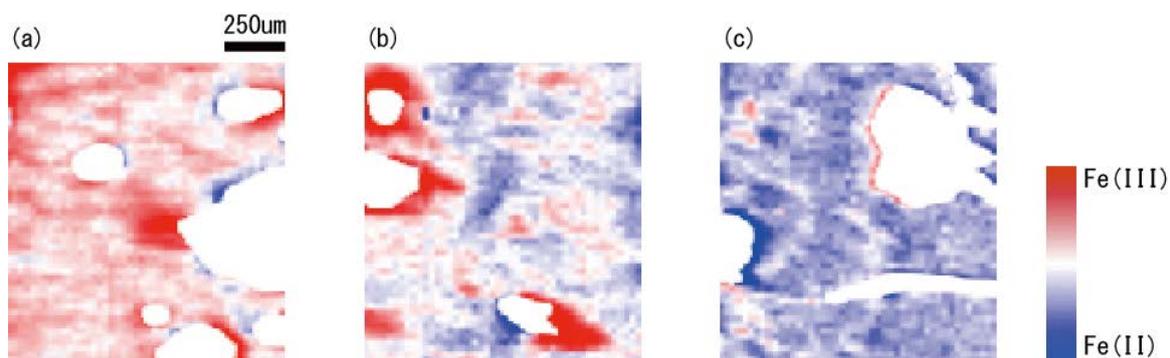


図3 BL-15A1 でのマッピング測定により得られた、鉄焼結鈳の還元反応におけるFeの価数分布。(a) から (c) へ向かって、FeのIII価からII価への還元が進行している。

功した。焼結鈳全体でIII価からII価への還元反応が進行していることに加え、還元反応の進行度合いは空孔・亀裂の分布に応じて局所的に異なっている様子が可視化されており、これまで「想像」で語られてきた溶鈳炉内部の化学反応の分布に直接的な描像を与える結果が得られた。

なお、本ビームラインの整備の一部、上記研究の一部(図3)は、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP) 革新的構造材料(SM4I)のユニットD66(SIP-IMASM)での研究推進の一環として実施された。

3. ビームタイム利用状況

2015年度は、BL建設当初から深く関わってきた大学共同利用ユーザーを中心に、希望をほぼ満たす形で配分がなされた。これまでBL-9Aほか物質化学ビームラインでのXAFS実験や、BL-4Aでのマイクロビーム分析実験の経験があるユーザーが中心であるが、マイクロビームであるが故の試料調整の難しさや、大強度であるが故の試料に対するX線照射ダメージなど、ビームライン特有の問題にも直面しており、ユーザー側も含めたノウハウの蓄積を進めている。

一方で、株式会社日立製作所がLiイオン電池セルの充放電状態の分析を行い、新日鐵住金株式会社が鉄鈳石の還元反応過程の分析を行うなど、企業研究者の利用も活発に行われている。

4. 今後の展望

BL-15A1の整備状況や利用例が学会などで報告されるにつれ、新規の利用申請や問い合わせが増加している。今後も測定の効率化、X線ビームのさらなる安定化による調整負担の軽減を行い、増加する需要に応えていく。

引用文献

- [1] N. Igarashi, N. Shimizu, A. Koyama, T. Mori, H. Ohta, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, M. Nomura, T. Shioya, K. Tsuchiya and K. Ito, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 072016 (2013).
- [2] M. Kimura, R. Murao, N. Ohta, K. Noami, Y. Uemura, Y. Niwa, K. Kimijima, Y. Takeichi and H. Nitani, J. Phys.: Conf. Ser. **712**, 012077 (2016).

AR-NW2A：時間分解 DXAFS/X 線回折実験ステーション

丹羽 尉博¹, 阿部 仁^{1,2}, 森 丈晴¹, 仁谷 浩明^{1,2}, 武市 泰男^{1,2}, 木村 正雄^{1,2}

¹ 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

² 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

NW2A はアンジュレーター光源から得られる大強度の単色および白色 X 線を自由に利用できるビームラインである。ビームラインで整備しているユーザー共用装置としては波長分散型 XAFS (DXAFS) および通常の XAFS があり、特に時間分解 DXAFS に関する研究に注力している。DXAFS を用いた時分割 XAFS 測定ではミリ秒からマイクロ秒の時間分解能での連続測定の他に、パルスレーザーなどの外的刺激と DXAFS とを組み合わせ PF-AR から得られる X 線パルスの時間構造を利用したナノ秒からサブナノ秒での超高速時間分解 XAFS 測定が可能である。前者は不均一触媒のガス反応メカニズムの解明などの Quick XAFS の時間分解能では不十分だが比較的遅い反応系に適応される。後者は繰り返し可能な系を対象として光触媒、錯体などの光励起化学種の状態解明などに使用される一方で、材料の破壊や衝撃圧縮などの不可逆な過程の反応ダイナミクス解明にも力を発揮している。通常の XAFS 測定では高フラックスを利用し、アナライザ結晶を用いた蛍光分光 XAFS 測定が可能である。本ビームラインではユーザーの持ち込み装置にも柔軟に対応しており、汎用的な XAFS 測定以外の特殊な実験が多いのが特徴であり、その利用用途は分光法に限らず X 線回折法など多岐に及ぶ。ユーザーは自身の実験装置を持ち込むことによって測定手法を縛られることなく大強度の単色もしくは白色 X 線を自由に使用することができる。

2. 整備開発および運用状況

PF スタッフが中心となって開発しているナノ秒からサブナノ秒で進展する不可逆反応を解明するためのシングルショット DXAFS システムに関連して、新規に CW のファイバーレーザーを導入した。このレーザーから得られる波長は 976 nm の近赤外線であり、これを用いることにより試料を非接触で迅速に昇温することが可能となった。レーザーの集光サイズおよびパワーに依存するが、数 μm 厚の金属箔であればミリ秒以下の時間で融点まで到達させることが可能である。このレーザーと既存の高強度 Nd:YAG パルスレーザー関連の光学素子を中心に周辺機器を充実させ、レーザー光学系調整の効率化を図った。

3. ビームタイム利用状況

本ビームラインでは既述のとおり持込装置が多いため装置入替の頻度が非常に高く、これに費やされるビームタイムが多いという問題点がある。また DXAFS とそれ以外の

持込装置のいずれの実験においても各課題からの 1 回の要求ビームタイムが長いのが特徴である。そのため、本ビームラインで有効な課題 (S 型 2 件を含む) は、他のビームラインと比べて高い評点の課題が多いにもかかわらず配分率が低いという厳しい状況が続いている。競争力のある課題をできるだけ実施するためにも何らかの対策が必要と感じている (1-5 利用状況・表 1-6 参照)。

4. 今後の展望

ビームタイム配分率の改善のため実験を効率的に実施することを目的としてシングルショット DXAFS システムでは機械工学センターとの共同研究により、試料の自動交換システムの開発を進める。持込の X 線回折実験では、新たな検出器を使用することにより測定の高速度を図る。また現在進行中の国家プロジェクト SIP (KEK 代表: 木村正雄教授) では、NW2A に XAFS-CT を設置し内外の多くのユーザーの使用に供する予定である。このため 2016 年度夏以降に大規模な実験ハッチの拡張工事が予定されており、2017 年度には XAFS-CT 装置が導入される。この装置は最高 50 nm 以下の空間分解能を有しており、3 次元での空間マッピングおよび XAFS スペクトルの測定が可能となる。これにより NW2A は主に航空機をターゲットとした構造材料の亀裂発生メカニズムを解明する拠点としての役割も担っていく。

AR-NW10A : XAFS (高エネルギー) 実験ステーション

仁谷 浩明^{1,2}, 丹羽 尉博¹, 松岡 亜衣¹, 小山 篤¹, 阿部 仁^{1,2}, 木村 正雄^{1,2}

¹ 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

² 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

AR-NW10A は 6.5GeV の AR リングに設置された偏向電磁石を光源としたステーションであり、PF リングでは届かないエネルギー域での XAFS 実験をターゲットに、2006 年から共用を行っている。20 keV 以上のエネルギー域で利用可能な唯一の XAFS 実験専用ステーションであるため、他の XAFS ステーションに設置している機器と同じものがほぼ利用可能な汎用 XAFS ビームラインとして整備している。今後もこの方針は継続するが、他の XAFS ステーションの整備状況に合わせて AR-NW10A にも装置を追加していくことで、低エネルギーから高エネルギーまでの XAFS 実験をシームレスに実施出来ることが重要である。具体的には、BL-9C に導入された in situ 実験支援用のガスフローシステムや、BL-12C に導入された多素子半導体検出器用高速 DSP などの導入を検討し、一部はすでに稼働中である。多素子半導体検出器に関しては、2012 年に破損した 19 素子 Ge-SSD に代わり、21 素子のピクセルアレイ型 Ge-SSD が導入され、運用を開始している。ただし、計数用の DSP システムが旧 19 素子タイプのままであるため、新型測定器の性能を十分に引き出すための改造が必要である。これは 2016 年度を予定している。今年度の AR-NW10A では基幹部の MBS 不具合によりユーザー実験にいくらか影響が出てしまったが、不具合の原因は特定され、対応策を準備している。2016 年度早々には対策を行い、不具合は修正される予定である。

2. 整備開発および運用状況

ステーションに常設する機器として以下のものを準備している。

- 21 素子ピクセルアレイ型 Ge-SSD
- Ge-SSD 用 DSP の高速パルスカウント測定対応化改造
- in situ 実験支援用特ガス混合ガスフローおよび試料セル加熱システム

このうち 21 素子ピクセルアレイ型 Ge-SSD は部分的に運用中である。その他のハードウェアの設置およびソフトウェアの開発が 2016 年度以降の整備目標である。

保守作業に関しては、不具合の発生している基幹部 MBS の修繕作業を早急に行う予定である。また、分光器の年次点検等を行い、ステーションの性能が維持されていることを確認している。2016 年度はビームライン診断用の各種センサの調整を行う予定である。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイム配分は物質化学グループで一括して振り分けを行っている。AR-NW10A は唯一の高エネルギー対応 XAFS 実験ステーションであるため、多素子半導体検出器等の他の実験ステーションと同様の設備を備えており、利用可能エネルギー範囲である 8~42 keV (14 keV 以下は高調波抑制ミラー使用時) でのほぼ全ての XAFS 実験を受け入れ可能である。企業ユーザーの割合も多く、ステーションの利用率は留保時間を除けば 100% となっている。

4. 今後の展望

2016 年度は 21 素子ピクセルアレイ型 Ge-SSD 用の制御ソフトウェアの作成に取りかかる。また、in situ 実験支援用特ガス混合ガスフローおよび試料セル加熱システムの設置も予定している。保守作業に関しては、ユーザー実験に影響が出ないよう、年次点検を適確に行っていく。