

3-2. 構造物性グループ

熊井 玲児

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

構造物性グループは、物質の結晶構造・電子構造と物性との関係を解明するために、X線回折・散乱研究やイメージング及びパルス放射光を用いたダイナミクス研究を進めるとともに、そのためのビームライン・実験装置の最適化や次期光源も視野に入れた利用研究法の開発を行うことを目的としている。またその上で、各スタッフは自身の研究とともに、共同利用研究を推進している。

当グループの構成ビームライン・実験ステーション、担当者は下記の通り。

BL・実験ステーション	担当者	備考（ユーザー運営，大学運営など）
BL-3A	中尾 裕則	
BL-3C	平野 馨一	
BL-4B2	中尾 裕則	ユーザーグループ運営
BL-4C	中尾 裕則	
BL-6C	河田 洋	
BL-7C	杉山 弘	
BL-8A	佐賀山 基	
BL-8B	佐賀山 基	
BL-10A	熊井 玲児	ユーザーグループ運営
BL-14A	岸本 俊二	
BL-14B	平野 馨一	
BL-18B	熊井 玲児	所外ステーション（インド DST）
BL-18C	亀卦川 卓美	ユーザーグループ運営
AR-NE1A	亀卦川 卓美	
AR-NE5C	兵藤 一行	高圧/イメージング共用ステーション
AR-NE7A	亀卦川 卓美	
AR-NW14A	野澤 俊介	

2. 活動内容

各ステーションで展開されるサイエンス、対象とする分野は、X線回折、共鳴X線散乱、磁気散乱、精密構造解析、材料物性、高圧物性、ダイナミクス、イメージング、次期放射光利用研究・技術の開発と、実験内容および手法が多岐にわたるため、個々のビームラインで遂行するサイエンスに関してはグループ全体での議論よりはむしろ個別あるいは小グループにわかれて議論・検討を行う場合が多い。

グループミーティングは1回/月程度の頻度で開催し、予算・将来計画などグループ全体にかかわる事項の議論、ビームタイム配分に関する議論の他、装置・ビームラインに関する情報共有などを行っている。

特に最近目立つ装置の老朽化に伴う対応と対策に関してはグループで情報を共有する他に、PF全体での情報共有を行う必要があると考えている。

一部のステーションではユーザーグループによる運営が行われており、これらではそれぞれのユーザーグループにより、装置の維持・管理・高度化などが進められている。装置管理グループと所内担当スタッフとの意見交換はユーザーグループミーティングなどで随時行っている。

3. 今後の展望

構成ビームラインの数が多く、また、それぞれのビームラインや実験装置の老朽化も進んでおり、ユーザー実験を円滑に進めるための維持・管理が中心となっているが、一方でユーザー実験のニーズに合わせた高度化なども検討を行っている。後者については予算的な制約もあり、外部資金への応募や国家プロジェクトへの参加、施設利用料等による自己収入などで必要な予算の確保を推奨している。産業利用に関しては手法により需要にばらつきがあるがPF全体から見ると利用は少なく、産業利用グループなどとも協力し、可能なビームライン・ステーションでは積極的に進め、そのための情報共有はPF全体を含めて行いたい。また、将来光源を視野にいれた活動も並行して行い、現状の光源と装置を用いて展開可能な新たなサイエンス、実験手法の開発を行いつつ、次期光源におけるビームライン・ステーション・装置に関する検討を行う。

BL-3A：極限条件下精密単結晶 X 線回折ステーション

中尾 裕則

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

本ビームラインでは4軸回折計（HUBER）を用いて、物性変化に伴う僅かな結晶・電子構造の変化を捉え、その物性の起源を解明する「構造物性研究」をメインに進められている。このような物性変化に伴う構造変化を反映した微弱な信号を捉えるために、回折計・検出器等は整備されてきている。また、様々な外場下で多彩な物性を示す系がターゲットであり、以下のような温度・圧力・磁場といった外場下での実験用付帯設備が整備されている。特にBL-3Aは、図1にある超伝導磁石搭載型 He フロー型クライオスタットを用いた回折実験が出来るビームラインとして多くの利用がある。

温度：He 循環型冷凍機（4-320 K）、

広範囲温度実験用 He 循環型冷凍機（10-700 K）、

電気炉（300-1000 K）

圧力環境：ダイヤモンドアンビル搭載型 He 循環型冷凍機（圧力 < 50Pa, 10-320 K）ただし、高圧実験はスタッフによるサポートは休止中。

磁場環境：超伝導磁石搭載型 He フロー型クライオスタット（磁場 \leq 7.5T, 2-300 K）

専用の2軸回折計上に設置して利用。

また物性変化に対応した電荷・軌道・スピンの秩序状態



図1 超伝導磁石搭載型 He フロー型クライオスタット

をX線の偏光を利用した「共鳴X線散乱手法」により調べる研究が数多く行われている。そのため、ダイヤモンド移相子を利用した入射X線の偏光制御や、回折光の偏光解析が行えるよう整備されている。また対象とする系は多種多様であり、ビームラインとして用意している装置に加え、ユーザーが自由な装置を組み付けることで、他にはない実験条件での実験が実施できるのも特徴である。このように多彩な実験環境（Do it yourself な環境）を維持するのは、ビームライン担当だけでは難しく、ユーザーと協力することで初めて可能となっている。

さらに BL-3A は挿入光源ビームラインであり、構造物性ビームラインの中でも輝度が高く、構造物性研究だけでなく地球惑星科学（イトカワ分析）・電極界面研究などの利用研究も行われている。

2. 整備開発および運用状況

4軸回折計の実験は、上述にあるような測定対象に応じた多彩な実験環境に対応することで常に新しい研究が行われているが、測定に関するハード的な部分は長年同じである。一方、ユーザーと装置をつなぐソフト的な部分は、改良の余地がある。例えば、任意の配置で回折計上の各種機器を設置できるように光学ベンチの整備を行うことで、実験の自由度を格段に向上させた。またこの数年は、回折計・ビームラインの制御ソフトウェア SPEC の維持管理の改善、実験時の各種パラメータのロガーシステムの整備を進めてきた [1]。

BL-3A は、挿入光源ビームラインとして 2007 年により運用が開始されたビームラインである。しかしながら、ビームラインのコンポーネントは、前身の BL-16A から移設された機器が多く、老朽化に伴う故障が相次いでいる。現在は、ブランチビームシャッタ（BBS）の動きが渋くなっており、時々エラーが発生しており、2017 年度に対応を検討中である。

3. ビームタイム利用状況

挿入光源ビームラインである BL-3A は、構造物性グループのビームラインの中で輝度も高く、大強度の X 線が利用できる。一方、同じく 4 軸回折計を用いた構造物性研究が実施可能な BL-4C は、バンディングマグネットのビームラインである。そこで、BL-3A, 4C のビームタイム配分は、希望、研究内容を精査の上、BL-3A でないといけない研究（大強度、超伝導磁石の利用など）を優先して BL-3A でビームタイム配分し、初めての実験の予備的実

験や、時間をかければ実施可能なものは、BL-4Cでのビームタイム配分するように調整の上、課題評点を加味し決定している。またビームタイム希望調査では、希望配分日数と、実験を実施する上で最低限の日数を伺い、可能な限り広いユーザー層に使ってもらえるようにしている。しかしながら、最近のビームタイムの減少の影響もあり、評点の低い課題に配分できないことも生じている。ただし最低限、年1回の実験は可能な状況を維持している。

4. 今後の展望

現在アクティビティの高い、磁性体を中心として構造物性研究をメインに、微弱信号を効果的に検出できるように、今後も整備する。特に最近、蛍光などのバックグラウンドを落としつつ積分強度を測定するのに適した、パルス検出型の安価な2次元X線カメラが出回っており、今後の導入を検討している。また、上述のように老朽化に伴う故障に備えた対応を、可能な限り行っていく予定である。特に、長年利用している4軸回折計は、1998年より利用され、全面的なオーバーホールが必要な時期となっている。

引用文献

[1] H. Nakao, Photon Factory 年報 2015, 66 (2016).

BL-3C：X線光学素子評価／白色磁気回折ステーション

平野 馨一

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

BL-3Cは偏光電磁石を光源とする単色・白色X線実験ステーションであり、ハッチ内に水平多軸精密X線回折計と四軸X線回折計を常設している。水平多軸精密X線回折計の利用研究としては、シリコン格子定数の精密評価 [1] やパワーデバイス用半導体結晶の観察 [2] 等が行われている。また、四軸X線回折計を用いた研究としては、X線磁気回折による多層膜の磁性研究 [3] 等が行われている。この他にも、ユーザー持ち込み装置によるX線顕微鏡実験 [4] も行われており、最近では、特にX線トポグラフィーの産業利用への応用も行われつつある。

2. 整備開発および運用状況

2016年度はX線トポグラフィー用の測定システムの更新を行った。具体的には、制御用PCのOSをMicrosoft社のWindows 7からWindows 10にアップグレードし、測定ソフトが正常に動作することを確認した。また、故障した測定装置の更新を行った。

現在、BL-3Cでは一件のS2型課題（2016S2-003「キログラムの実現に向けたシリコンの格子定数均一性評価とその応用」）が実施されており、基本的にこの課題を中心とした運用を行っている。

3. ビームタイム利用状況

2016年度の有効課題は、S型課題1件、G型課題8件だった。ビームタイムの総配分日数は120日、総希望日数は129日であり、充足率は93%だった。ビームタイムの内訳はS2型課題及び関連課題が56日（47%）、X線トポグラフィー関連の課題が34日（28%）、X線磁気回折関連の

課題が13日（11%）、X線顕微鏡関連の課題が17日（14%）だった（図1）。全体的にビームタイムは不足しがちだが、ビームタイム希望者には少なくとも最低希望日数が確保されるようにしつつ、PF-PAC（放射光科学共同利用実験審査委員会）の評点に従って傾斜配分を行っている。

4. 今後の展望

今後も引き続き測定システムの更新を行い、ユーザーフレンドリーな実験環境の構築を目指す。

引用文献

- [1] X. W. Zhang *et al.*, IEEE Trans. Instrum. Meas. **64**, 1692 (2015).
- [2] K. Hirano *et al.* Nucl. Instrum and Methods in Phys. Res.A **741**, 78 (2014).
- [3] M. Ito *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **502**, 012018 (2014).
- [4] N. Watanabe *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **463**, 012011 (2013).

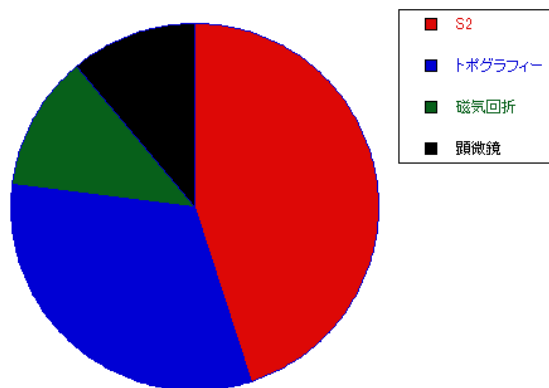


図1 ビームタイム利用の内訳

BL-4B2：多連装粉末 X 線回折装置

井田 隆¹, 石橋 広記², 植草 秀裕³, 籠宮 功⁴, 西村 真一⁵,
藤井 孝太郎³, 三宅 亮⁶, 八島 正知³

¹名古屋工業大学先進セラミックス基盤工学研究センター, ²大阪府立大学理学部物理学科, ³東京工業大学理学院化学系,
⁴名古屋工業大学物質工学専攻, ⁵東京大学化学システム工学専攻, ⁶京都大学理学研究科地球惑星科学専攻

1. 概要

BL-4B2 は「粉末ユーザーグループ」運営ステーションである。放射光の高輝度・高平行性を活かし、正確で高精度・高分解能な粉末結晶放射光回折データを実用的な時間内で測定することができる。このような高品質回折強度データは、結晶学や鉱物学、物性科学、構造化学などの基礎分野から、応用物理、応用化学、無機材料工学、薬学など広い応用分野で必須のものである。特に材料分野ではエネルギー・二次電池・燃料電池・エネルギー変換合金やセラミックスの構造と材料特性の研究が行われおり、高精度データを利用した熱振動による原子位置のゆらぎ、電子密度分布に基づく化学結合の評価まで可能となっている。また、高分解能データを利用して、粉末結晶の回折データから結晶構造を決める粉末未知結晶構造解析を行うことができる。例えば、温度変化等の外部環境変化による相転移で単結晶状態が崩壊し粉末結晶となる系や、材料・物質合成上の理由で粉末結晶しか得られない系でも、結晶構造を明らかにすることができる。この手法は固体物理分野の基礎研究から、実用材料の評価、医薬品原薬結晶の構造解析にも活かされている。

このような高精度・高分解能データを測定するために、検出器多連装型軌道放射光粉末回折計 MDS (Multiple Detector System) [1] を設置している。この装置は 1994 年に虎谷氏らが、放射光粉末回折実験のために、世界で初めて独自に開発したものであり、20 軸上に 25° 間隔で配置された単結晶 Ge(111) アナライザー付シンチレーションカウンター検出器系を 6 系統備えた平行法型粉末回折計である。なおこの MDS のアイデアは海外の放射光施設でも採用された。ユーザーグループでは、回折計の性能評価や光学系の調整、実際的な使用経験を重ね、さらにデータ解析のための実用的なソフトウェアを開発している [2, 3]。

回折計は θ 軸, 2θ 軸を持ち、平板回転型試料台を使った反射型測定を行うことができる。サンプル量に応じて面積や深さの異なった円盤型試料ホルダーを用い、測定時にはホルダーを面内回転させ回折に寄与する粒子数を増やし、選択配向効果を減少させることができる。またキャピラリー回転試料台を θ 軸に設置した透過型測定も可能である。サンプル量に制限がある場合、選択配向効果を回避する場合に有効である。環境制御測定については、ユーザーにより 1500°C 以上の温度での測定を可能にする高温炉アタッチメントが開発されており、セラミックス材料の測定で利用されている。キャピラリーサンプルについては、吹

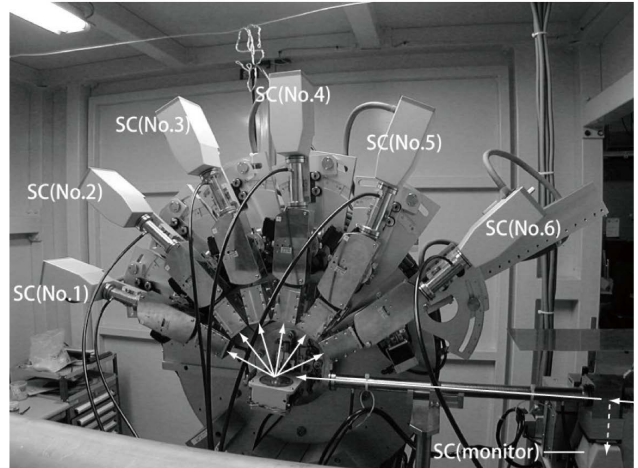


図1 検出器多連装型軌道放射光粉末回折計 MDS (Multiple Detector System) 平板試料台反射型測定設定

付け型低温装置による窒素温度までの低温測定が可能である。

前述の多連装シンチレーションカウンターは 20 軸上にあり (図 1), 最小 0.004° ステップのステップスキャンが可能である。多連装であるため全測定領域が 20° で 125°C であっても、検出器 1 台当たりの測定角度範囲を 25° 程度にすることができる。1 ステップ当たりの露光時間を 1 秒とした場合、3 時間程度の測定になり、実用的な時間での回折測定が可能となる。なお、波長は PF の放射光特性から 1.2 Å が多用されているが、ビームラインのモノクロメータ調整により、試料に含まれる元素にフォーカスした波長に変更しての測定も行われている。

2. 整備開発および運用状況

MDS は長期間に渡り安定して稼働している。2015 年度には測定を高速化するために、高速 8ch カウンターの設置を行った。制御・測定用の PC を更新し、測定の高速度・安定化を行った。これらの効果で測定時間が 10% 程度短縮され、また長時間の連続測定時にも安定して測定が可能となった。2016 年度には回転試料台の整備を行った。25% 程度の測定は高温炉を利用した高温測定となっている。また、単結晶解析の BL を併用した課題、中性子回折データと合わせた高度な解析を行う課題が実施された。

ユーザーグループでは、ユーザー支援を行っており、サンプル調製、測定、解析まで支援しているため、装置に慣れないユーザーでも実験が可能である。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイムは比較的余裕があり、ユーザーからの希望にほぼ応えることができている。このため、充分に実験を行うことが出来ており、例えば、ビームタイム割当を分割し、データや試料の検討期間を置くことによって、測定戦略を柔軟に変更する配分が可能である。

4. 今後の展望

引き続き、高速測定により測定時間を短縮化する試みを行っている。前述の 8ch カウンターの設置はその一部である。連続スキャン方式への転換も検討しており、大幅な高速化を達成できる。一方、現在では一次元・二次元検出器による短時間測定が一般的であり、現状の高分解能測定との併用が検討されている。また、他の放射光施設との情報交換も行っており、回折強度・スペクトル同時測定や、キャピラリー試料測定におけるサンプル交換の自動化などの基礎検討を行っている。

引用文献

- [1] H. Toraya, H. Hibino and K. Ohsumi, *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75 (1996).
- [2] T. Ida, H. Hibino and H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* **34**, 144 (2001).
- [3] Ida and H. Hibino, *J. Appl. Cryst.* **39**, 90 (2006).

BL-4C：精密単結晶 X 線回折ステーション

中尾 裕則

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

本ビームラインは、4 軸回折計 (HUBER) を用いた精密 X 線回折ステーションとして、PF 建設当初より運用されてきている [1]。そのため各種ビームラインコンポーネント・実験機器は老朽化し、心臓部である回折計はすでに 30 歳を超えている。しかしながら、物性変化に伴う僅かな結晶・電子構造の変化を捉え、その物性の起源を解明する「構造物性研究」が、現在も盛んに行われている。このような物性変化に伴う構造変化を反映した微弱な信号を捉えるために、回折計・検出器等は老朽化対策とともに整備されてきている。また、様々な外場下で多彩な物性を示す系がターゲットであり、以下のような温度・圧力・磁場といった外場下での実験用付帯設備が整備されている。

温度：He 循環型冷凍機 (4-320 K)，

広範囲温度実験用 He 循環型冷凍機 (10-700 K)，

電気炉 (300-1000 K)

圧力環境：ダイヤモンドアンビル搭載型 He 循環型冷凍機 (圧力 < 50Pa, 10-320 K) ただし、高圧実験はスタッフによるサポートは休止中。

また X 線の偏光を利用した「共鳴 X 線散乱手法」を用いて、物性変化に対応した電荷・軌道・スピンの秩序状態を調べる研究が数多く行われている。そのため、散乱光の偏光状態を調べることが重要であり、偏光解析装置が整備されている。また対象とする系は多種多様であり、ビームラインとして用意している各種機器に加え、ユーザーが自由な装置を組み付けることで、他にはない実験条件での実験が実施できるのも特徴である。このように多彩な実験環境 (Do it yourself な環境) を維持するのは、ビームライン担当だけでは難しく、ユーザーと協力することで初めて可能となっている。

2. 整備開発および運用状況

4 軸回折計の実験は、上述にあるような測定対象に応じた多彩な実験環境に対応することで常に新しい研究が行われているが、測定に関するハード的な部分は長年同じである。一方、ユーザーと装置をつなぐソフト的な部分は、改良の余地がある。例えば、図 1 にあるように、任意の配置で回折計上の各種機器を設置できるように光学ベンチの整備を行うことで、実験の自由度を格段に向上させた。またこの数年は、回折計・ビームラインの制御ソフトウェア SPEC の維持管理の改善、実験時の各種パラメータのロガーシステムの整備を進めてきた。[2]

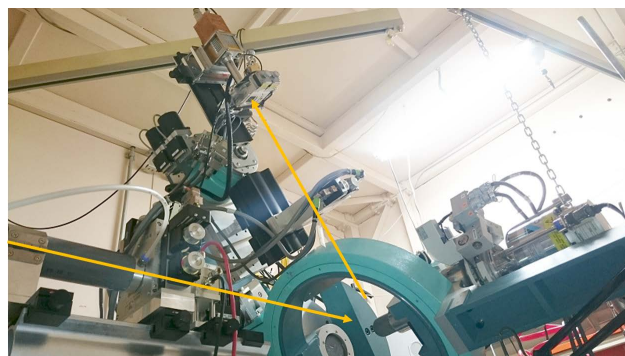


図 1 回折計上の各種機器は、光学ベンチ上に設置できるように最近改良された。実験に応じて、任意の位置に機器を設置できるようになった。

BL-4C は、PF 建設当時より運用が開始されたビームラインであり、毎年、老朽化に伴う作業を行っている。2016 年度は、ビームラインのインターロックシステムを更新した。

3. ビームタイム利用状況

ベンディングマグネットビームラインである BL-4C は、汎用的な構造物性研究を展開するビームラインとして利用されている。また BL-3A は、同様の実験が実施可能でかつ、挿入光源ビームラインであり、輝度も高く、大強度の X 線が利用できる。そこで、BL-3A, 4C のビームタイム配分は、希望、研究内容を精査の上、BL-3A でないといけない研究 (大強度、超伝導磁石の利用など) を優先して BL-3A でビームタイム配分し、初めての実験の予備的実験や、時間をかければ実施可能なものは、BL-4C でのビームタイム配分するように調整の上、課題評点を加味し決定している。またビームタイム希望調査では、希望配分日数と、実験を実施する上で最低限の日数を伺い、可能な限り広いユーザー層に使ってもらえるようにしている。しかしながら、最近のビームタイムの減少の影響もあり、評点の低い課題に配分できないことも生じている。ただし最低限、年 1 回の実験は可能な状況を維持している。

4. 今後の展望

構造物性研究ビームラインとして、現状のアクティビティを維持しつつ、ユーザーと新たな実験の可能性を探ることもしたい。

引用文献

- [1] H. Iwasaki *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **60**, 2406 (1989).
- [2] H. Nakao, Photon Factory 年報 2015, 66 (2016).

BL-6C：X線回折・散乱実験ステーション

奥部 真樹¹, 杉山 和正¹, 有馬 寛¹, 福田 勝利², 八方 直久³, 林 好一⁴, 村尾 玲子⁵,
木村 正雄^{6,9}, 今福 宗行⁷, 大田 浩正⁸, 河田 洋^{6,9}

¹東北大学金属材料研究所, ²京都大学産官学連携本部, ³広島市立大学情報工学研究科, ⁴名古屋工業大学工学研究科,
⁵新日鐵住金先端技術研究所, ⁶物質構造科学研究所放射光科学第二研究系,
⁷東京都市大学工学部, ⁸三菱電機システムサービス(株)加速器技術センター,
⁹総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究所物質構造科学専攻

1. 概要

BL-6Cでは、物質の構造・物性や機能を解明することを目的としたX線領域の回折・散乱・吸収実験を行っている。実験装置として3軸4円回折計、4軸回折計AFC-5、薄膜評価用表面回折計と動的構造解析用多軸回折計など、複数の回折計が常設されている他、吸収分光実験のセットアップを行うこともできる。実験ごとにハッチ内の装置レイアウトを変更することで、X線共鳴磁気散乱、蛍光X線ホログラフィー、表面回折、in-situ X線回折、残留応力測定など、多様な実験が可能となっている。2007年に旧BL-3AからBL-6Cへ移設された当初、光学系レイアウトの制約から13 keV以上の高エネルギーX線の集光が難しいことが課題となっていたが、モノクロとミラーのレイアウト変更により、2014年5月から18 keVの集光X線が利用可能となった。測定可能範囲が広がったことで、ユーザーのアクティビティも向上し、蛍光X線ホログラフィー小グループが新学術領域研究「3D活性サイト科学」に加わるなど、研究領域が拡大してきている。

2. 整備開発および運用状況

BL-6CはUG運営ステーションであり、物質物理UGとPF所内担当で協力してビームラインの保守・管理に当たっている。実験装置の面では、測定手法別に小グループを組織し、保守や改良を行っている。2016年度に活動した小グループは、共鳴磁気散乱(代表:奥部真樹)、精密構造解析(代表:杉山和正)、蛍光X線ホログラフィー(代表:八方直久)、表面回折(代表:福田勝利)、動的構造解析(代表:村尾玲子)があり、新規ユーザーが実験を行う際にも、各小グループ単位で支援に当たった。2016年度には、実験系に直接関係する大きな更新は行っておらず、酸欠防止等の作業環境保全の観点から昨年度取り付けた換気扇の操作性向上の改良とハッチ内の整理を行った。

3. ビームタイム利用状況

実験手法ごとに用いる実験装置が異なり、装置や実験レイアウトの切り替えが発生する際には実験の立上げに時間を要する。立上げにかかる時間を減らし効率的に実験を行うため、BL-6Cでは同じ実験手法を用いて行う課題のビームタイムは連続した日程での配分を行っている。測定手法別の小グループごとに、代表を中心にWGメンバーで実

験セットアップや小グループ内の新規ユーザーの実験支援を行っている。

4. 今後の展望

ユーザーフレンドリーな測定システムを目指して、装置制御のソフトウェア改良などを検討する。新規ユーザーの受け入れに関連して、新たな実験装置や手法の開発を進める。

BL-7C：汎用X線ステーション

杉山 弘

物質構造科学研究所放射光科学第一研究系，
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

本ビームラインは2013年秋にXAFS優先ステーションからX線汎用ステーションに運用方法を変更し、現在X線汎用ステーションとしては特定・優先の使用目的を設けずに運用されている唯一のX線汎用ステーションである。ビームラインの特徴としては比較的大型の実験装置を課題に応じて自由に搬出入可能、高調波除去全反射ミラー、サジタル結晶による集光などの特徴がある。

2. 整備開発および運用状況

PF建設当時から使用されている数少ないビームラインであるため、現状機能を可能な限り維持することに勤めた。各種機器の老朽化も進み、真空機器や圧空機器などを中心に毎年いずれかの機器の修理、保守などを実施している。各種機器の保守・修理を早期実施することにより実験に支障をきたすことは避けられた。

3. ビームタイム利用状況

汎用ステーションであるため、実験装置の入替が頻繁に行われる。したがって可能な限り同一装置の課題をまとめて実施することにより、立上・調整や搬出入の回数を減らし、ビームタイムを有効活用して多くの課題が実施できるようにした。実験手法は多岐にわたり2016年度は薄膜回折、二次X線分光、異常散乱、X線支援非接触原子間力顕微鏡、表面全反射XAFSといった手法による実験が実行された。

4. 今後の展望

汎用ステーションであるがゆえにユーザー側からビームラインに特別な機能を追加する要望は無い。専用化される予定は今のところ無いため、基本的には現状機能を可能な限り維持する。

BL-8A/8B：多目的極限条件下ワイセンベルグカメラ

佐賀山 基^{1,2}, 小林 賢介¹, 熊井 玲児^{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-8A と 8B にはそれぞれに大型二次元 Imaging Plate (IP) 検出器を用いた汎用回折計が設置されている。一部、IP の面積が異なる等の違いがあるものの、アタッチメントの規格を共有してほぼ同等の測定環境を実現し、二つのビームラインを一元化して管理運営を行っている。回折計の制御システムは RIGAKU が市販する X 線回折計 RAPID と概ね共通であり、ラボ機と同様に簡単に放射光 X 線回折実験を行うことができることが特徴である。IP は高いダイナミックレンジで広い Q 空間を同時に測定できるため汎用性が高く、粉末結晶試料、単結晶試料を主として、ナノ粒子、カーボンナノチューブ、液体等の非晶質試料の測定も行われている。輝度の高い放射光 X 線と IP の高ダイナミックレンジを利用した精密構造解析を得意としていて、例えば、電子密度解析により物質中の水素の電子状態やその位置を精度よく決定する、微小な超格子反射やわずかな反射のスプリットをとらえて結晶対称性の精密に決定する、等の先端的な研究が行われている。入射 X 線のエネルギーを変更して (5~21 keV)、測定する Q の範囲や X 線吸収の大小等の測定条件を最適化することができる。また、異常散乱項を積極的に利用することも可能である。

試料環境について汎用性の高いことも特徴の一つであり、高圧、低温の極端条件下で測定を簡便に行うことができる環境が整っている。そのため初心者のユーザーの利用が比較的多く、放射光を用いた回折実験の入り口として機能している。はじめに IP を用いた広範囲測定で全体像を把握し、特定の領域を BL-4C や BL-3A のいわゆる四軸回折計で詳細に測定することで、効率よく研究を進めることができる。

2. 整備開発および運用状況

測定試料は単結晶、粉末結晶、非晶質試料と多岐にわたり、それぞれのユーザーによりニーズが異なるため、いずれの実験においても精度の高いデータが得られるよう、安定したビームと散乱強度測定を提供できるように整備を行っている。低温、高圧、電場下といった極限環境下での測定のニーズが高いため、これらの測定を簡便に行えるよう、付属装置を開発し測定環境の拡充を継続的に行っている。具体的には、ダイヤモンドアンビルセル、ピストンシリンダー型圧力セル (高圧下 (~1 GPa) で単結晶構造解析が可能)、He 循環型冷凍機 (室温 ~ 4 K)、電気炉 (室温 ~ 1000 K)、ガス吹き付け型冷凍機 (400 K ~ 30 K)、粉末試料用スピナーが使用可能である。加えて、施設利用 (産業利用) 等で

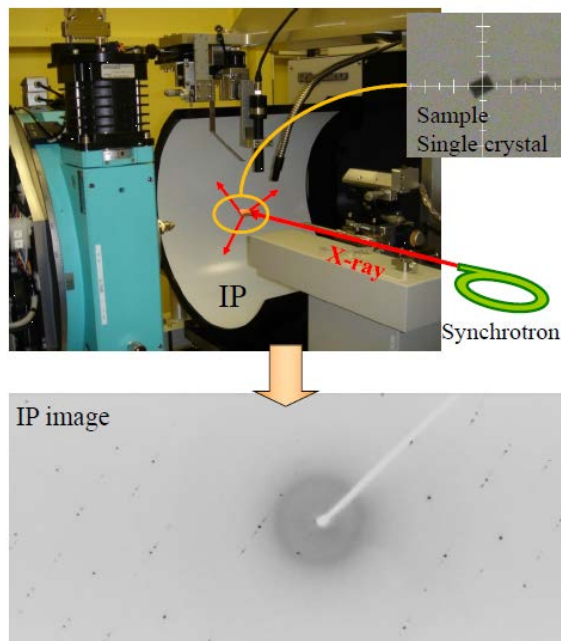


図1 BL-8A に設置されている IP 回折計

ニーズが高い高温領域で低バックグラウンド測定を実現するため、高温窒素ガス吹き付け式の試料温度制御システムを構築中である。また、実験者の負担軽減化のため、室温で自動試料交換システムが使用可能である (BL-8B のみ)。単結晶試料の測定においてコンプライアンス 100% を達成するために試料駆動軸を増設可能である。バルク試料や重い元素の入った試料を用いた回折実験のために、より高エネルギーでの回折実験装置のニーズが高まっており、NE1 にて 8A・8B と同様の実験が可能になるように、IP 回折計 (3号機) の整備を進めている。

3. ビームタイム利用状況

2016 年度は細かいトラブルはあったものの総じて順調に稼働しており、トラブルによるビームタイムの損失はほぼ無い。ビームタイム配分率は前年度より若干増加しているものの、依然としてユーザーの希望通りに配分することが難しい状況が続いている。

4. 今後の展望

引き続き、汎用性が高く簡便に高精度の放射光回折実験ができる環境を安定して供給することを第一に運営する。また、測定環境の整備を行っていく。

BL-10A：鈷物・合成複雑単結晶構造解析

吉朝 朗¹、宮脇 律郎²、杉山 和正³、栗林 貴弘⁴、熊井 玲児^{5,6}

¹熊本大学先端科学研究部、²国立科学博物館地学研究所、³東北大学金属材料研究所

⁴東北大学理学研究科、⁵物質構造科学研究所放射光科学第二研究系、

⁶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-10A では、放射光 X 線の特長とシンチレーション検出器を用いた単結晶 X 線回折法の優位性を利用した、結晶学的研究手法により、天然産物質である鈷物や優れた物性を発現する物質、新鈷物・新物質の結晶の構造決定や精密構造解析を基盤に、原子レベル構造や電子密度分布、欠陥構造、格子振動特性、相転移機構、物性の発現機能等の実験が行われている。精密単結晶回折実験による精密構造決定、電子密度分布や電子軌道の観測、対称中心存在の有無の決定、空間群の詳細決定と相転移機構、多様な物理現象の発現機構を結晶化学的方面から解明するなど、物質現象の本質を結晶構造解析から明らかにすることを目指している。結晶に内在する内因的・外因的要因による多くの情報が結晶内に含まれている。これらの情報解読には高い精度での測定が分解能向上やノイズの低減を決める。この装置では温度圧力のような物理条件を変えた、ダイヤモンドアンビルセル等による超高压実験、低温・高温実験、雰囲気変化実験、強磁場・電場印可実験等の測定が可能である。放射光 X 線とシンチレーション検出器を用いた単結晶 X 線回折法の特性を最大限引き出した、日本先導・固有の研究ステーションとして、深化をはかりつつ、新鈷物・新規物質の探索を行い次世代の研究者の育成も含め、材料等の開発を推進している。

2. 整備開発および運用状況

角度の測定精度を高めるための同価点の観測やハーフスリット系利用、フーリエ打ち切り効果削減のための高角度情報の取得など 4 軸回折計を主軸にして高精度回折強度観測を進めている。ダイヤモンドアンビルなど重量物をゴニオメーターに搭載するため、回折計の保持強度を高くしてある。多くのユーザーが多様な実験に回折計を用いるため、回転部のメンテナンスには細心の注意を払って角度精度を維持している。

本装置の利用には高度な結晶学的知識が必要である。次世代機として、ソフトウェア面での改訂も考慮し、多様な実験をより容易に行える高度化を計画している。シンチレーション検出器を用いた単結晶構造解析の精度向上、超高压ダイヤモンドアンビルセルによる高压単結晶測定法の特性を配慮して、装置の革新や維持を実験技術ごとに専門の研究推進グループを形成し、広い研究分野に対応できるサポート体制確立に努力している。コンピューターのソフト・ハード双方の安価・高精度化、二次元検出器利用、妨害散

乱 X 線除去法の確立、結晶の外形の読み込みによる吸収補正の容易化、異常分散・多重散乱観測・補正など取り入れことで多様な実験の高能率化や深化が行える。現在、装置の高度化に向けて外部資金の獲得に努力している。集光系も改良して、高輝度化、エネルギー分解能精度の向上、高精度回折データ-XAFS データ同時測定、CT 3 次元組織解析、結晶集合体方位決定・単結晶情報取得法等の機能を付加する装置の開発を考えている。

百万 G の超重力印可による新規材料が開発されている。静水圧や衝撃圧縮と異なり、独特な単結晶が作製されている。人為的に一軸方向に大きく圧縮され、全く新しい結晶構造等の詳細が高精度の測定により明らかにされている [1]。日本産新鈷物の発見が続いているが、多くが微小結晶として産する希少・貴重な試料であり、記載には最先端の技術を必要とすることが多い。新物質開発や新鈷物探索は各国の学術的な国力を反映している。特異な構造を有した複雑結晶や新鈷物の結晶学的データの収集や解析には、格子定数の絶対値測定や空間群決定、高精度の強度測定による構造決定など、本装置のような先端の技術が不可欠である。

3. ビームタイム利用状況と成果の例

2016 年度には、超重力を印可した新規物質測定、ダイヤモンドアンビルセルによる高压下での測定、機能性結晶の精密解析に向けた測定、新鈷物の高精度結晶学的データ測定、温度可変測定等多様な測定が行われた。ビームタイムの配分は、実験審査委員会 (PAC) の取得点数による時間傾斜配分で行われている。3 点以上のものに関しては、ほぼ測定が行える程度の配分が行われている。極微小天然鈷物試料や高压下での測定では、長時間のマシントイムの配分になる。通常サイズの結晶の電子密度解析等の測定には半日で可能であるが、波長選択等で光学系の調整や波長の精密決定には 1 日を必要としている。装置の更新高度化により、改善を図る。

TiO₂ は光触媒に用いられ、アナターゼやブルッカイト、ルチル等の多形がある。ルチル型は SiO₂ が地球深部の温度圧力下でとる構造であり、異常に短い共有陵 O-O 距離が独特の圧力変化をすることが知られている。本装置を用いた成果の一つとして、TiO₂ の各軸方向に超重力を高温で印可し、温度クエンチされたルチルの構造解析結果が公表されている (図 1, 2)。c 軸方向に百万 G を印可して c 軸が収縮した試料は、高温下や高压下と大きく異なった

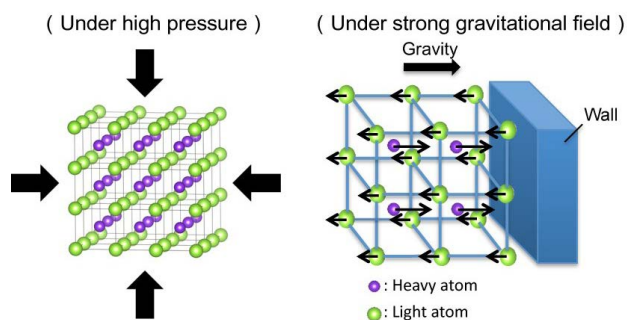


図1 静水圧印可と超重力印可では単結晶構成原子への効果が異なる。壁がある場合、軽い元素は浮力がかかり、一軸方向に元素の密度差等で原子の移動が起こる。温度急冷等を用いて、歪んだ構造を凍結できる [1]。

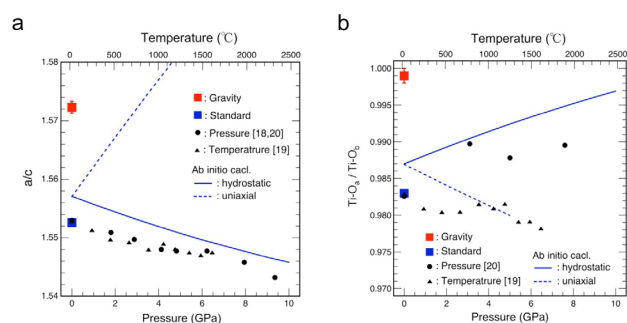


図2 超重力因果 TiO_2 ルチル単結晶 (赤■) の軸比 c/a (a) と TiO_6 八面体の結晶学的に非等価な2種類のTi-O距離の比率 ($\text{Ti-Oa}/\text{Ti-Ob}$ ratio) (b)。温度や圧力依存性と異なる独特の大きな構造変化を持った構造が得られる [1]。

軸比 a/c を有しており、特に TiO_6 八面体中の結晶学的に非等価な2種類のTi-O距離の比率 ($\text{Ti-Oa}/\text{Ti-Ob}$ ratio) が1.0に近づき (図2)、Pulingの第三法則の効果が激減した全く新しい TiO_2 ルチル構造が得られている [1]。構造変化に伴いバンド幅も変化し、物性コントロールの新たな手法として注目されている。重力印可による低対称化に伴う構造相転移や構造ひずみ等の詳細決定に、格子常数や回折強度の高精度測定が有用である一例である。

4. 今後の展望

放射光X線の特長とシンチレーション検出器を用いた、このビームラインでの単結晶X線回折実験は、よりその存在意義が増している。波長選択可能装置による異常分散項の利用による近接イオン種の席選択性の決定など、日本における本装置の存在価値をさらに高め、日本先導の先端装置として開発を数年のうちにやりたい。外部資金の獲得に向けて一歩でも進めるべく努力している。多様な重要成果が得られおり、公表成果のプレス発表なども視野にいて、装置の高度化の確かな展望をたてていく。

引用文献

- [1] T. Mashimo, R. Bagum, Y. Ogata, M. Tokuda, M. Okube, K. Sugiyama, Y. Kinemuchi, H. Isobe, A. Yoshiasa.

BL-14A：単結晶構造解析／検出器開発ステーション

岸本 俊二

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

BL-14A は単結晶構造解析／検出器開発ステーションとして運用している。世界的にもユニークな垂直偏光を発生させ、しかも 5T の超伝導磁石による強力な磁場により放射光のエネルギーを高エネルギー側へと押し上げる垂直ウィグラーを光源とするビームラインである。垂直 (ω) 回転軸の 4 軸 X 線回折計はおもに無機結晶の精密構造解析に利用されている (図 1)。90 年代半ばには Si-APD 検出器と組み合わせた精密測定法が確立され、主として汎用 (自動化) 測定に利用されてきた。ただし、5 年ほど前から高速 4 軸回折計 + APD 検出器 + 多重回折回避プログラムを組み合わせた精密構造解析法の特長を意識した「先端的利用」も進めようとしている。検出器開発については、今ではビームタイム利用の 6 割を占めている。5-80 keV の広いエネルギー範囲および縦偏光 (とくに X 線天文学での衛星搭載偏光検出器の校正) と 10^{10} phs/mm² 程度までのパルス計数率を利用するテーマの検出器開発研究が展開している。

2. 整備開発および運用状況

2016 年度に行った整備開発と運用状況は以下のとおりである。

検出器開発については、イリジウム製ピンホール (径 5 μm , 厚さ 50 μm) によるマイクロビームを使ったピクセル検出器: SOI 計数型検出器の TEG (CPIXTEG1, CPIXTEG3b) や Si-APD リニアアレイの特性評価を行ってきた。エネルギー: 6 keV 以上で 30-50 μm サイズの検出器ピクセルに径 10 μm 程度以下、数 k phs/s の強度の X 線ビームを入射することが可能である。LIGA (リソグラフィとメッキを組み合わせた微細加工) 技術や低融点重金属の利用などによる X 線用ピンホールを新たに開発して、より細いビームの実現、20 keV より高いエネルギー領域でのピンホールビーム利用の実現をめざしている。X 線回折実験については、多重散乱を可能な限り回避した測定法の導入により価電子の波動関数レベルでの直接観測を進めている。たとえば、「 YTiO_3 の Ti-3d1 の軌道秩序観測」が挙げられる。強相関系における軌道秩序の実測、電子ドープ型高温超伝導体における還元アニール効果の結晶構造的解明などをテーマに東北大学多元物質科学研究所グループを中心に取り組まれている。

BL-14A の光学系は、当初からモノクロメータの第一結晶冷却水配管の劣化という問題を抱えてきた。この水配管はモノクロメータ内の狭い空間で分光結晶の角度変更や使用エネルギーによって分光結晶を選択できるようにするため、

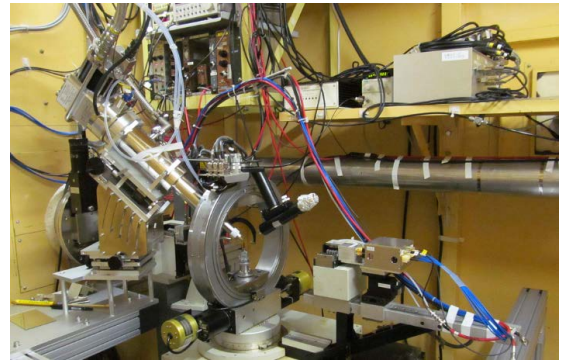


図 1 BL-14A で運用中の水平型四軸回折計と高計数率 APD 検出器 (写真右下, 20 アーム上に搭載)

曲げやすい樹脂製 (PFA 製) チューブを使っていた。しかし放射線による劣化 (硬化) が生じやすい問題があったため、曲げ性能のよい SUS 製フレキシブルチューブに変更した。

残念ながら 2016 年度は、垂直ウィグラーの液体ヘリウム断熱真空部およびビームダクト部の真空悪化により、5/10-6/2, 2017 年 2/8-3/10 のビーム利用ができなかった。2017 年秋以後の利用再開に向けて改修作業が行われる予定である。

3. ビームタイム利用状況

検出器開発のためのビームタイムは 2 日から 3 日間程度、回折計利用課題については最短で 4 日間、6 日間を基準に配分している。現在、回折計利用課題への配分時間が全体の 1/3 から 1/2, 残りの期間を検出器課題に割り当てることを基本としている。

4. 今後の展望

Si-APD 検出器など独自の検出器開発と垂直偏光を利用した高速 X 線回折計の組み合わせにより精密・高効率測定の手法開発をさらに進める。ギガビット・イーサネットによる制御系を整備して光学系の駆動に連動して迅速にデータ収集することが可能になると高速駆動 4 軸 X 線回折計と高速パルス検出器による高精度・高計数率測定が行えるようになり、微弱な超格子反射などの精密観測を通じて物質機能を支配する特異的な構造をも明らかにするような進展が期待できる。

検出器開発は広いエネルギー領域を利用して、シリコン系半導体ピクセル検出器の評価から高エネルギー X 線用シンチレーション検出器の高速化・ピクセル化などを進める。

BL-14B：精密X線光学実験ステーション

平野 馨一

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

BL-14Bは垂直ウィグラーを光源とする単色X線実験ステーションであり、精密なX線光学系を水平面に比較的容易に構築できるという特徴を持っている。この特徴を活かして、BL-14Bでは先端的X線光学研究だけでなく、X線イメージング等の応用研究も行われてきた(図1)。さらに最近では、特にX線イメージングの産業利用への展開もなされつつある。

2. 整備開発および運用状況

2016年度は、X線吸収・位相イメージングやX線トポグラフィー等を中心として運用を行った。前者では各種工業材料や生体試料の観察、後者ではGaNやダイヤモンド等の次世代パワーデバイス用結晶の評価等が行われた。

整備開発としては、第一にX線位相ラミノグラフィーの開発を行った[1]。従来のX線位相CTには、検出器の視野よりも大きな試料の観察や平板状の試料の観察が困難という問題があったが、この問題を解決するためにX線位相イメージングにラミノグラフィーを導入し、画像再構成プ

ログラム等の開発を行った。各種試料についてテスト実験を行ったところ、正常な断層像が得られることが確認された(図2)。第二に、測定システムの更新を行った。具体

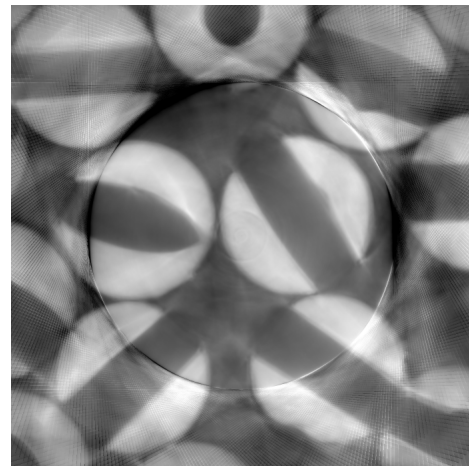


図2 X線位相ラミノグラフィーによるプラスチックビーズ(直径約3mm)の再構成画像

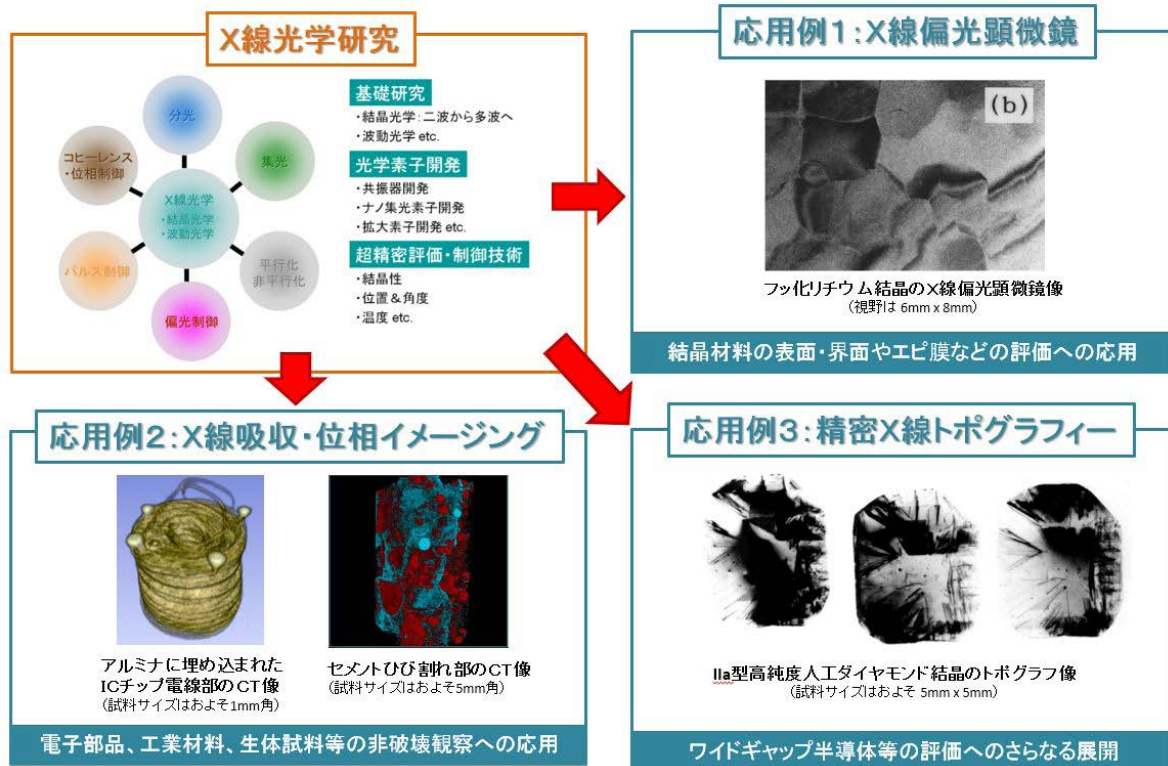


図1 BL-14Bで行われている研究の概要

的には、制御用 PC の OS を Microsoft 社の Windows 7 から Windows 10 にアップグレードし、測定ソフトが正常に動作することを確認した。また、故障した測定装置の更新を行った。

3. ビームタイム利用状況

2016 年度は光源である垂直ウィグラーのトラブルにより、総計 49 日間ビームラインを閉鎖することを余儀なくされた。これに対してユーザーからは「BL-14B 共同利用実験に関する嘆願書」（代表：日本女子大学 秋本晃一教授、賛同者 20 名）が放射光科学研究施設長宛てに提出された。

2016 年度の有効課題は、S 型課題 1 件、G 型課題 14 件、施設利用 1 件、その他 1 件（CUPAL 実習）だった。ビームタイムの総配分日数は 73 日、総希望日数は 77 日であり、充足率は 95% だった。全体的にビームタイムは不足がちであるが、ビームタイム希望者には少なくとも最低希望日数が確保されるようにしつつ、放射光共同利用実験審査委員会（PF-PAC）の評点に従って傾斜配分を行っている。

4. 今後の展望

現在、BL-14B でユーザー実験に供している実験手法は、X線吸収型イメージング、回折強調X線イメージング、複

画像ラジオグラフィー、斜入射X線トポグラフィー、二結晶平面波トポグラフィー等である。これに加えて、X線回折格子干渉計を用いた位相イメージングもユーザー実験に供する準備を進めている。昨年度開発したラミノグラフィー及び倍率可変X線ブラッグ光学系 [2] をユーザー実験に供するには、装置の小型軽量化が必要なため、そのための取り組みも進めている。さらに、倍率可変X線ブラッグ光学系とフォトンカウンティング二次元検出器 とを組み合わせることにより、サブミリメートルからサブミクロンの中で空間分解能が可変な高速・高感度・高精細・広ダイナミックレンジのX線イメージングを開発し、各種試料の *in situ* マルチスケール観察への道を拓くことにも引き続き取り組む（図3）。

引用文献

- [1] K. Hirano, Y. Takahashi, K. Hyodo and M. Kimura, J. Synchrotron Rad. **23**, 1484 (2016).
- [2] K. Hirano, Y. Yamashita, Y. Takahashi and H. Sugiyama, J. Synchrotron Rad. **22**, 956 (2015).



図3 高輝度放射光・高性能X線検出器・高度なX線光学技術の融合が拓く高速・高感度・高精細・広ダイナミックレンジの *in situ* マルチスケールX線イメージングの世界

BL-18B : Multipurpose Monochromatic Hard X-ray Station

熊井 玲児^{1,3}, Mrinmay K Mukhopadhyay², Arpan Bhattacharyya², Arka Bikash Dey²,
Rajendra Prasad Giri², Milan K. Sanyal²

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, ²Saha Institute of Nuclear Physics (SINP),

³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-18B (インドビームライン) は 2008 年に締結されたインド DST (科学技術省) と KEK の協定に基づき設置された汎用 X 線実験のためのビームラインとして、インド人研究者による運営が行われている。

ハッチ内には 2 台の回折計が導入され、利用できる実験手法としては、(1) 高分解能粉末 X 線回折、(2) 低温 ($T > 10$ K) 粉末 X 線回折、(3) 高温 ($T < 1200$ K) 粉末 X 線回折、(4) 単結晶およびエピタキシャル薄膜回折、(5) 固体表面・界面の反射率・散漫散乱測定、(6) 斜入射及び透過配置による X 線小角散乱のそれぞれが可能である。

2009 年度よりビームラインの貸与が開始され、コミッションングを行った後、2011 年 10 月よりユーザー実験が開始された。まずインド人一般ユーザーからの公募による実験課題を実施し、その後 2014 年度より実験審査委員会 (PAC) 課題による一般ユーザーの利用が開放された。インドビームラインプロジェクトは、インド科学技術省 (DST) の後援による資金提供を受けており、第一期は Saha Institute of Nuclear Physics (SINP) によって実施され、2016 年度から開始された第二期は Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research (JNCASR) によって運営実施されている。

2. 整備開発および運用状況

上述の通り、本ビームラインの運営およびユーザーサポートは PF スタッフの協力を得て常駐インド人研究者により行われている。ビームライン設置以降、上記 1 に挙げた各種実験のセットアップを行ってきており、既にすべての装置がユーザー実験に開放されており、大きなトラブルもなく順調にユーザー利用が進められている。インドビームライン (BL) プロジェクト第二期では、ナノ材料に基づく太陽電池など、エネルギー材料分野における進展を重点的に進める予定であり、そのために必要となる大面積二次元検出器、磁場下での回折実験及び光照射用のクライオスタットの導入を計画している。

3. ビームタイム利用状況

BL-18B では、全ビームタイムの 50% まで PAC を通じて申請された一般課題を受け入れており、残りをインド人ユーザー向けに配分している。インド人ユーザーからの課題は年に 2 回 (6/15, 12/15 締切) 募集を行い、インドビームライン運営委員会により選定された国際評価委員会に

よる審査を行い、ビームタイム配分を行っている。インド人ユーザー以外の一般課題については、通常の PF ビームタイム配分委員会による配分を行っている。2016 年度はインド人ユーザーによる課題の実施は 24、一般課題の実施は 1 課題であった。利用開始後、ユーザー数、実施課題数ともに増え続けており、インド人ユーザーの数は 2009 年度には 7 人 (unique user) であったが、2016 年度は 41 人まで増加している。ユーザー実験の成果も順調にあがっており、最近の例としては、斜入射 X 線小角散乱 (GISAXS) を用い、超分子材料の自己組織化のメカニズムを明らかにした (*Scientific Reports*, 7, 246 (2017).) などがあり、興味深い論文がいくつか報告されている。上記論文では超分子ナノファイバーが太陽電池やセンサー、FET など、電子デバイス材料として有用であることを示す結果が得られた (図 1)。

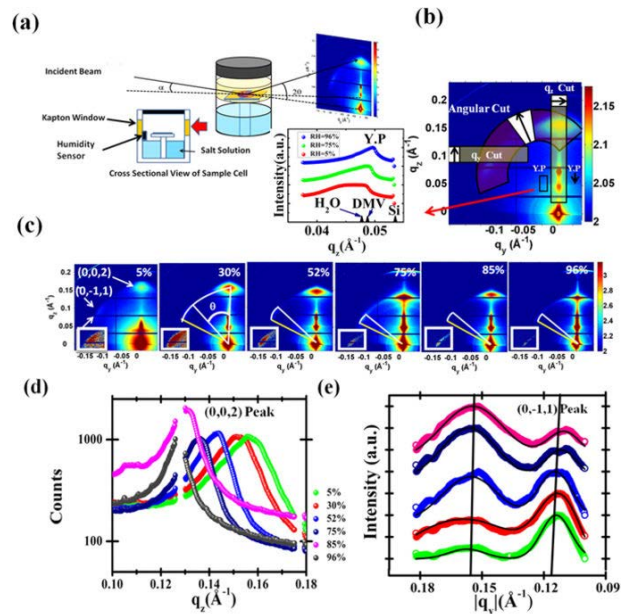


図 1 (a) ドデシル・メチルピオローゲン (DMV)-コロネンテトラカルボン酸カリウム塩 (CS) を用いた自己組織化ナノファイバーの斜入射 X 線小角散乱の相対湿度依存性測定の模式図。(b) 得られた回折像から波数依存性への変換。(c) 回折像の相対湿度依存性。(d) (e) 水平、垂直方向の回折強度プロファイルの相対湿度依存性。湿度によるファイバーの構造変化の様子を示している。

4. 今後の展望

ビームラインおよび各種測定装置の立ち上げを行ったインドビームラインプロジェクトの第一期が2016年3月31日をもって終了し、2016年4月より第二期が開開始された。2017年度には高圧粉末回折実験用に大面積、高解像度2次元検出器の導入とその立ち上げを行う予定である。また、液体表面からの回折強度を改善するための検討を開始した。これらは2017年度中の完了を予定している。

BL-18C：超高压下粉末 X 線回折計

鍵 裕之¹、中野 智志²、亀卦川 卓美^{3,5}、船守 展正^{4,5}

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 物質・材料研究機構超高压, ³ 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系
⁴ 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系, ⁵ 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究所物質構造科学専攻

1. 概要

本ステーションは、小型の高圧発生装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) を利用し、放射光の特長を生かして超高压条件下での物質の構造をその場観察することを目的としている。主として単色 X 線とイメージングプレート (IP) を利用した室温高圧条件下での粉末 X 線回折の測定が行われており、高圧下での格子定数・原子座標の精密測定、結晶構造解析、高圧下での相転移の観察などの研究が展開されている。また、本ビームラインにはクライオスタットも装備されており、低温高圧条件下での X 線回折測定も可能である。さらに最近では高圧条件下での小角散乱測定も行われている。本ステーションは外部ユーザーによって維持されているユーザーグループ運営ステーションの一つとなっている。

2. 整備開発および運用状況

2016 年度は、装置・光学系周辺の大がかりな改良は行わなかったが、前年度から引き続き、実験スペースの整理と周辺機器や什器の配置の変更をおこなった。現在は整備した環境に作業テーブル等を配置し、実験中の解析作業や簡単な試料の準備作業等を行っている。さらにダイヤモンドアンビルセルの加圧に用いる高圧ヘリウムガスの配管を改良し、ハッチに固定して安全性と利便性を向上することができた。

BL-18C ではユーザーの外部資金によって導入された CCD 検出器付きシングルポリクロメーター (分光器) をルビー蛍光スペクトル測定による圧力計測のためにユーザー間で供用している。多くのユーザーからルビー蛍光スペクトルのみならずラマンスペクトルの測定も行いたいという要望があり、高性能ノッチフィルターを既存のフィルターと交換して、波数範囲で 500 cm^{-1} から 3600 cm^{-1} の領域でラマンスペクトルが測定できるようになった。しかしながら、現在使用している励起レーザーの出力が 15 mW であるため、スペクトル強度が不十分であることは否めない。今後、機会があれば 100 mW クラスのレーザーの導入を検討したい。

3. ビームタイム利用状況

本ビームラインでは、主として室温条件下での測定 (一部高温条件も含む) が行われているが、約 2 割程度のビームタイムではクライオスタットを利用した低温実験が行われている。これらの測定モードの切り替えと調整には半日以上時間を要するため、マシンスタディの時間を活用する

など切り替えが最小限ですむように工夫してビームタイムを配分した。また、PF-AR NE-1A でのレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高温・高圧実験も同時にビームタイム申請しているユーザーもいるため、両者の重複がないように配分することも必要である。

BL-18C のビームタイムは、ユーザーからの実験計画を精査してビームタイムが適正に要求されているかを確認した後、課題申請書の評点に応じて 100% から 60% のファクターをかけて配分を行った。2016 年度に関してはビームタイム申請をしたにもかかわらずビームタイムが配分されなかった課題はなかったが、必ずしも十分なビームタイムがユーザーの方々に配分されなかったといえる。

4. 今後の展望

最近数年間は低温高圧 X 線回折測定に関連する装置環境を中心としてビームライン周辺の整備を行ってきた。今後も引き続き、細かな光学系並びに周辺環境の改良を進めていく予定である。今後は、室温・低温条件のみならず、抵抗加熱による高温高圧実験を行うユーザーも増える可能性がある。また、ユーザーグループ運営ステーションとして運用されていることとも関連するが、これまで高圧実験の経験がない新規ユーザーの対応も課題となっている。新規ユーザーは、測定経験のあるユーザーが習熟するまでサポートする体制をとっている。原則として、実験に必要な消耗品はユーザーに準備をしてもらう体制になっているが、高圧実験初心者となる新規ユーザーの実験の立ち上げのために必要となるダイヤモンドアンビルセルに関わる消耗品 (ダイヤモンド、超硬台座など) の整備も定常的に必要となる。

BL-18C では光学顕微鏡によるダイヤモンドアンビルセル内の試料観察と X 線回折測定の切り替えには最短でも 2-3 分程度の時間を要するため、短時間で試料の状態が変化するような系の測定は困難である。ビームスプリッターを設置することによって、光学顕微鏡観察と X 線回折測定を同時に行うことができるように光学系の改良することが今後の課題の一つであろう。高圧を基軸とした極限条件下での構造解析を行う実験ステーションとして今後もユーザーを拡大しながら研究を展開していきたいと考えている。

BL-20B：白色・単色X線トポグラフィ / X線回折実験ステーション

杉山 弘

物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

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

本ビームラインは白色・単色X線によるX線回折トポグラフィおよび関連するX線回折実験専用ステーションである。旧オーストラリアビームラインを改造し、2013年秋から旧BL-15B、15CなどX線トポグラフィ関連課題を統合して専用ビームラインとして運用を開始した。入替形式により白色X線トポグラフィ用垂直軸大型回折計および精密X線トポグラフィ用水平軸回折計が使用可能である。他のビームラインと共用ではあるが各種解像度のX線CCDカメラも標準使用可能である。

2. 整備開発および運用状況

実験ハッチが狭いことから、白色トポグラフィ大型回折計の架台を小型化し実験ハッチ内の空間を確保するとともに、回折計搬出入労力を大幅に削減した。

3. ビームタイム利用状況

回折装置の入替作業は30分程度の作業ではあるが、立上・調整には最低でも1シフト程度必要になるため、可能な限り同一装置を使用する課題を連続して実行するようにしている。また、実験の性質上1課題あたりの必要とする時間が4-6日間と長い場合が多く、本ステーションにおいて現実的に実行できる課題数は最大10課題程度であると考えている。

現在実行されている課題が対象とする試料は、SiC、ダイヤモンド、卵白リゾチーム、GaN、GaAsの単結晶で、X線トポグラフィおよびロッキングカーブ法などで研究・評価が実施されている。

4. 今後の展望

各実験の実施時間を短縮する方法として試料結晶の方位調整時間を大幅に短縮する必要があるため、このためフラットパネルのような大面積低分解能のイメージセンサーの設置についてユーザーと協議のうえで必要な仕様を検討する。

AR-NE1A：レーザー加熱超高压実験ステーション

亀卦川 卓美^{1,3}, 岸本 俊二^{1,3}, 杉山 弘^{2,3}, 船守 展正^{2,3}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, ²物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

³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-AR の NE 直線部に置かれた多極ウイグラーからの高エネルギー・高強度 X 線を、微細溝加工された Si(111) 結晶で単色化し、超高压 X 線回折実験用に整備された K-B 多層膜ミラーによって 100 μ 以下に集光した 50 keV, 30 keV, 14.4 keV の 3 種類の単色光が使用できる。また PF-AR の単バンチ運転を利用したメスbauer 散乱実験のために、通常の光学系に高分解能分光器を挿入して 14.4 keV の光を準超単色化する仕組みが整備されている。実験装置は YAG レーザー加熱光学系を備えた DAC 実験ステージと、低温高磁場下での超高压実験ができる低温クライオスタットが整備されている。

2. 整備開発および運用状況

AR-NE1A の分光器は高エネルギー・高強度 X 線線の熱負荷に耐えるために、微細溝加工結晶が用いられているが、水冷シール用の耐放射線 O リングや結晶接合面の放射線損傷による漏水が安定運用を妨げていた。その後、冷却水配置や接合加工評価技術の開発を行い、通常運用が可能になっている。これらのトラブルに対応する過程で、光学系に多くの改良が試された。例えば集光光学系の多層膜ミラーは、14.4 keV, 30 keV, 50 keV と 3 種類のエネルギー毎用に 3 種類の多層層帯が長手方向に平行に並べて蒸着されており、光軸の位置に縦集光ミラーと横集光ミラーをスライドさせて所定の X 線線を集光する (図 1)。当初エネルギー変更に伴い強度が再現しない問題があり、ミラー毎の

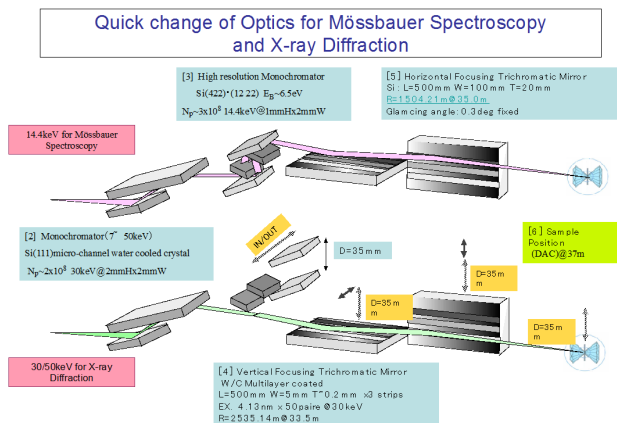


図 1 AR-NE1A における集光光学系の概略図。縦横集光ミラーのそれぞれの多層膜帯を光軸位置に合わせることで 3 種類のエネルギーの X 線を試料位置に集光することが出来る。

可動 4 軸、計 8 軸に直線エンコーダを取り付けモニターした結果、位置制御の問題では無く、微細溝加工結晶の問題に帰着した。また、光学系を動かさない場合でも、リングの再入射毎にビーム位置がずれる現象に対応するため、分光器直後に出し入れ可能な位置敏感型フォトダイオードを整備し、単色光位置の変動を測定している。現在は前述のように上手く製作された結晶を使用することでトラブル無く運用されている。現在、分光結晶の出来上がり具合に依存しない、構造的にシンプルな間接冷却分光器の開発を行っている。

3. ビームタイム利用状況

DAC による (レーザー加熱) 超高压回折実験の他に、超伝導マグネットを用いた超伝導体の超高压下メスbauer 実験や表面・界面のメスbauer 実験、S 型課題の単結晶超高压構造解析など実験手法・装置の異なる課題が混在している。そのため、実験装置の入れ換えや光学系調整に掛かる時間を短くするために、ユーザーへの希望調査時に前もって大凡の割り当て期間を伝えるなどの工夫をしている。基本的にユーザーの希望時間を申請課題の評点に準じて傾斜配分しているが、それだけで最適な配分を実現するのは難しい。その理由は、それぞれの実験での測定時間がシグナル強度や温度圧力などの試料環境などに大きく依存しており、例えば回折実験で一つのデータ取得に掛かる時間は数分で十分であるが、メスbauer 測定ではそれが数時間掛かってしまう等、このステーション特有の困難さがあるためである。2016 年度は入射路の工事などで春期(5, 6月)のみのユーザーランであったために、希望者に少しでも使って貰うことを優先に、実験装置の入れ替えの日程を調整することなどで、99% という (配分 / 希望) 比率の配分を行った。

4. 今後の展望

2 で述べたように、集光ビーム強度や位置の変動等トラブルの根本原因は、微細溝加工の結晶接合の出来不出来に起因することが明らかになった。そのために、構造的にシンプルな間接冷却分光器の開発を、物構研から中国高能研へ移った張氏と協力して行う予定である。また、原因の特定に時間を要したのは、オフラインの結晶評価装置が所内に整備されていないことが大きな理由の一つであった。今後は定常的に結晶評価が可能な設備を作り上げると共に、足りない部分については積極的に他機関と協力を図り、総合的な開発能力の向上を目指すことを考えている。

AR-NE5C：高温高压実験ステーション/MAX80

若林 大佑¹, 亀卦川 卓美^{1,4}, 渡邊 一樹², 船守 展正^{3,4}

¹ 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, ² 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

³ 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

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

PF-ARからの高エネルギー白色X線を用いた高温高压X線実験を行うことを目的とし、MAX80と呼ばれる500トンの油圧プレス(図1)に組み込まれたキュービック型アンビルにより、1,000°C、10 GPaの温度圧力領域におかれた様々な試料について、Ge半導体検出器によるエネルギー分散型のX線回折(XRD)実験を行っている。また、角度分散型XRD測定およびX線吸収微細構造(XAFS)分光測定を行うために、実験ハッチ内に二結晶分光器が整備されている。

2. 整備開発および運用状況

AR-NE5Cには角度分散型XRD実験用の二結晶分光器[1]が設置されているものの長い間使われておらず、ほとんどのユーザーは白色光を利用したエネルギー分散型XRD測定を行っていた。昨年度、分光結晶のステージ類の再配線および修理や、分光結晶用真空管の窓材の変更(Al 1 mm¹ ⇒ Be 1 mm¹)とそれに伴うインターロックシステムの変更によって、単色光の利用環境を整えた。物質化学グループの協力の下に、XAFS専用ビームラインで実績のある分光結晶駆動ソフトを導入して、単色X線と白色X線の



図1 AR-NE5C実験ハッチに設置されている500トンプレス(MAX80)。中心部にDIA型高压発生装置が組み込まれている。右上流に放射光光源および二結晶分光器があり、白色/単色X線が実験ハッチに導かれる。白色X線を用いたXRD測定のためのGe半導体検出器や単色X線を用いたXAFS測定のための電離箱が設置されている。

切り替えやエネルギーの変更を容易に行うことができるように整備した。

単色X線を利用可能にしたことを受けて、高压下その場XAFS-XRD複合測定システムの立ち上げを行った。まず、電離箱などの必要な機器を揃えて、XAFS測定システムを整備した。検出器は容易に退避できるように配置されており、前述の分光結晶駆動ソフトと組み合わせることで、単色X線によるXAFS測定システムと白色X線によるXRD測定システムは、短時間での切り替えが可能になっている。高温高压下その場XAFS-XRD複合測定のための試料セルの改良を進めて、これまでに、9 GPaまでの液体ヨウ素のXAFSスペクトルとXRDパターンの測定に成功している[2]。また、XAFS測定に限らず、単色イメージングやフラットパネルを用いた単色XRDの試験的な測定もユーザーによって行われている。

3. ビームタイム利用状況

ユーザーの希望時間を、申請課題の評点に準じて配分している。2016年度は入射器の工事のために5-6月のみのユーザー運転となり、80%程度の配分率であった。

4. 今後の展望

昨年度から本年度にかけて実施された整備作業によって、AR-NE5Cでは単色X線を用いたXAFS測定システムが立ち上がった。既に幾つかのグループから利用希望の連絡を受けており、今後のユーザーの拡大が予想される。ユーザーからの要望を確認しながら、利用環境の整備を進める。具体的には、低エネルギー領域のフラックス改善のためのHeパスの設置や、高エネルギー領域の測定のための高分解能分光結晶の導入を行う。また、XAFS測定に限らず、単色X線を用いたXRDやイメージングなどのユーザーも増えていくことが期待される。利用可能なエネルギー領域の拡大に限らず、個々のシステムの利用環境の改善や、システムの切り替えの効率化、複合化を目指して整備を継続する。

引用文献

- [1] T. Kikegawa, J. Chen, K. Yaoita and O. Shimomura, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1335 (1995).
- [2] D. Wakabayashi, N. Funamori, T. Kikegawa, K. Watanabe, S. Kohara, H. Nitani, Y. Niwa, Y. Takeichi, H. Abe, and M. Kimura, Phys. Rev. B, in press.

AR-NW14A：ピコ秒時間分解 X 線回折・散乱・分光

野澤 俊介^{1,2}, 一柳 光平¹, 深谷 亮¹, 福本 恵紀¹, 足立 伸一^{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

・測定手法

ピコ秒時間分解 X 線測定 (回折・散乱・分光)

・使用目的の概要

定常測定では測定が困難なピコ秒～ミリ秒の時間スケールの過渡的な構造・電子状態変化を測定するために使用

2. 整備開発および運用状況

NW14A では光物性物理・光化学・生体物質における光反応といった様々な分野の光誘起ダイナミクス現象について、回折・散乱・分光といった従来の放射光測定法を時間分解測定に幅広く適応させることで利用研究が行われている。世界的にもユニークな時間分解 X 線実験専用ビームラインの性質を踏まえ、様々な分野のユーザーに対し、常に新規性のある動的情報が測定できるような実験環境を提供することを、基本的な運用方針としている。また、XFEL で展開されているフェムト秒ダイナミクス研究との相補利用を考慮し、PF-AR の高エネルギー性、白色性、高繰り返し性を有効に活用して、蓄積リング型放射光源としての特徴を生かした動的情報を引き出す整備も進めている。2016 年度は PF-AR 直線入射路建設工事によって第 1 期のみのユーザー運転であったが、測定機器の整備としては、デットボリュームが数 ml レベルの微量溶液サンプル循環システムの整備 (図 1)、キャピラリーレンズを用いたマイクロビーム集光の整備、高出力レーザー・真空サンプルセルの導入によるレーザー誘起極限状態の高圧高温化 (図 2) が施設スタッフによって進められた。

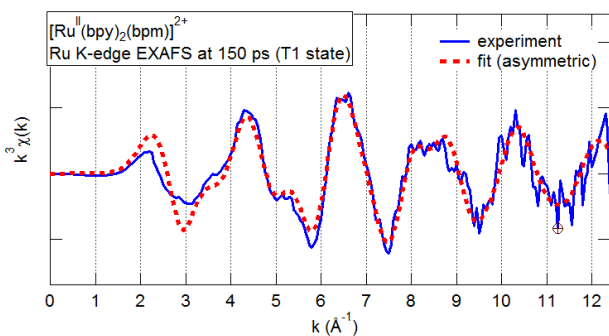


図 1 微量溶液サンプル循環システムを用いて測定された時間分解 EXAFS スペクトル

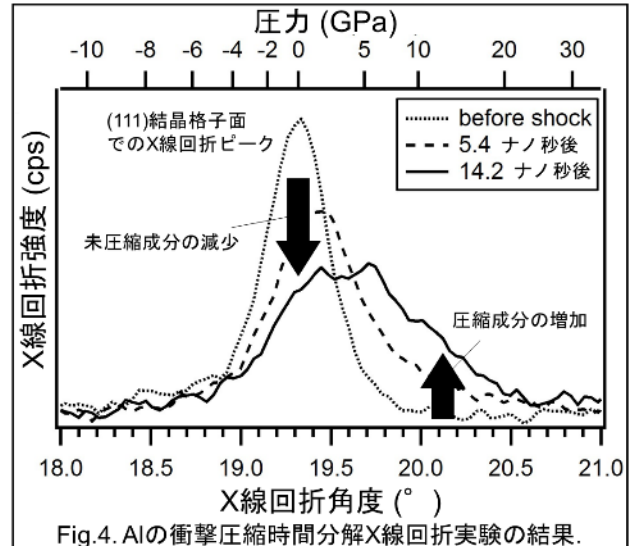


図 2 Al 薄膜の衝撃圧縮時間分解 X 線回折実験

3. ビームタイム利用状況

2016 年度 1 期における手法別のビームタイム利用率は、回折：散乱：分光 = 0.23：0.45：0.32 である。2016 年度 1 期における“ビームタイム配分率”は 39% であり、“ビームタイム配分があった課題の最低の放射光共同利用実験審査委員会 (PF-PAC) 点数”は 3.8 であった。ビームタイム配分は PF-PAC 配点を基準に決定されている。

4. 今後の展望

引き続き 794 kHz, 6.5 GeV という高周波数シングルバンチ・高エネルギーという PF-AR の特性を生かした測定環境の整備を実施していく予定である。現在、時間分解 XAFS では測定周波数の高周波数化によって、飛躍的な実験効率の向上が達成されているが、今後は時間分解 XRD 等、他の時間分解測定手法においても高周波数化を実現させ、強度の弱いシグナルであっても精度良く動的応答を観測できるように測定環境を整備していきたい。