

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 [1]。

【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目指す。

【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) 表面 / 界面の現象を明らかにすること (surface/interface),
- (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い運用を開始した (@BL-12C)。in situ ガス自動化システムのアップグレードを行った (@BL-9C)。

アンジュレータからの高輝度セミマイクロビームによる XAFS 分光と XRD の同視野観察が可能なビームライン BL-15A1 は挿入光源のリアルタイム状況転送システムと計算結合 6 軸協調駆動スキャンシステムにより 20 μ m \times 20 μ m のビームを安定して使う事が可能である。高速でのマッピング (いわゆる On-the-fly モード)、高速パルスカウントモード、高速掃引 (いわゆる QuickXAFS モード) での半導体検出器の利用等、多彩な測定が可能であり、環境、電池、社会インフラ材料等の多彩な分野で産官学のユーザーでの研究が進んだ。皆様にご迷惑をおかけしていた PF-AR の NW2A の実験ハッチの拡張工事は無事終了した。

ビームライン保守作業としては、9A の平行化ミラーチェンバー内の水漏れ応急処置、9C のビームラインエンドフランジ更新と He フローの廃止、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 1 回 NBSI-KEK 合同連携セミナー (2016.8.9)、第 2 回 TIA 光・量子計測シンポジウム (2016.11.10)、CUPAL XAFS 講習会 (2016.6.2-3)、日本 XAFS 研究会主催「XAFS

夏の学校 2016」(2015.9.26-9.27)の講師, 同研究会 XAFS 光源検討委員会, 同研究会庶務幹事, 日本表面科学会の出版事業での編集担当等, 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「高エネルギー X 線・縦偏光を用いる先端研究の現状と将来の展望」(2016.11.11), 同 PF 研究会「測定しているけど見えていない情報を引き出すためには? ~不可逆反応, 不均一反応での情報科学/計算科学×計測技術の融合~」(2017.1.19)の開催, 光ビームプラットフォーム事業 [2] での XAFS のラウンドロビン実験, 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」[3] および ACCEL「エレクトライドの物質科学と応用展開」[4] 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, 8 社の施設利用(継続的な利用 2 社, スポットでの利用 6 社。内 2 社は, 産学連携での利用)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。今年度, 科研費若手 A の支援を得て, 更に発展させているところである。また, 科研費挑戦的萌芽の支援を得て, XAFS の食品科学分野への展開を目指している。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, (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) 表面/界面の現象を明らかにすること (surface/interface), (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」[3] 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) [5] が 2017 年 3 月に設置され, 現在立ち上げ実験中である。ACCEL「エレクトライドの物質科学と応用展開」[4] 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推進する。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://photonbeam.jp/>
- [3] <http://pfxafs.kek.jp/mc-group/research/sip>, <http://www.jst.go.jp/sip/k03.html>
- [4] http://www.jst.go.jp/kisoken/accel/research_project/ongoing/h25_01.html
- [5] <http://sip-sm4i.kek.jp/>

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。2016年度の整備状況と関連する活動について以下に記す。

- (1) 2014, 2015年度に引き続き2016年度もユーザーグループ運営ステーションとして調整方法の簡易化、マニュアル化を図り、ほぼ運営ワーキンググループメンバーのみによる調整が可能な状況に達したと思われる。ただし有力メンバーの利用中止などがあるので、長期的には問題が無いわけではない。
- (2) 制御用パソコンを更新するとともに、OSをWindows VISTAからWindows 10にアップグレードした。大きな問題は生じていない。解析ソフトの一部機能の改良は継続し、利用法に関するHTMLヘルプの整備も引き続き行った。
- (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は2015年度に行ったが、一般利用に関しては利用希望者が出現したときに運用形態を検討したい。

- (4) 2016年6月に強度モニター用(装置調整時に必須)のペンレコーダー(YOKOGAWA LR411E)が突然故障し、修理には予算と時間がかかることが分かった。幸い物質化学XAFSグループの同等予備品を長期貸与していただけることになった。
- (5) ステーションコントローラがインターロックグループによりタッチパネル方式に更新された。
- (6) 2016年度は予算を申請しなかった。また大きな修理の必要もなく、追加予算も要求しなかった。ただし、インクなどの消耗品の補充を年度末に支援していただいた。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイムは、ユーザからの「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以後は利用ユーザの数が絞られた状態にあり、2016年度は要求ビームタイムと配分可能ビームタイムはほぼバランスしており問題は生じていない。

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3年間の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。しかし2016年秋の運転時に、エネルギー変更すると強度が著しく減少するという現象が突然発生した。結局2結晶分光器の位置のずれが原因とわかり停止期間をはさんで再調整した。しかしモータの誤動作や誤操作などの可能性は無いと思われるので、原因は不明である。このような現象が生じると対応に苦慮するが(今回は所内担当の丹羽氏にお世話になった)、これ以外にこの3年間で運転中に緊急対応する必要はなかったので安定性は維持できていると思われる。長期的には施設の将来計画と関連するが、何らかの梃入れが必要かもしれない。

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)が可能なシステムも導入されている。

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

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。

老朽化によるトラブルが起きている。平行化ミラー部の真空悪化が見られた。これは、ミラーチェンバー内の水冷配管からの水漏れが原因と判明し、先端技術・基盤整備・安全グループの協力も得て、漏れ止め剤を流すことで応急的に対処した。真空悪化の原因究明のため、ミラーチェンバーを大気開放したため、ベイクを行う必要が生じた。焼き出し、ガスだし完了後には概ね元の真空度に戻った。

PFスタッフによる研究として、XAFSを用いた食

品中のCaの化学状態分析に関するテーマが科研費(挑戦的萌芽研究)の支援を得た(2016.4-2019.3)。9Aの特徴でもある比較的低エネルギーのXAFS利用研究の推進に繋げる。

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。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弱くないと感じている。このエネルギー領域での測定例を蓄積して広く宣伝し、利用を促していく。

平行化ミラーチェンバー内の水冷配管からの水漏れは再発の恐れがある。なるべく早期に水冷配管の交換等の抜本的対策を行いたい。

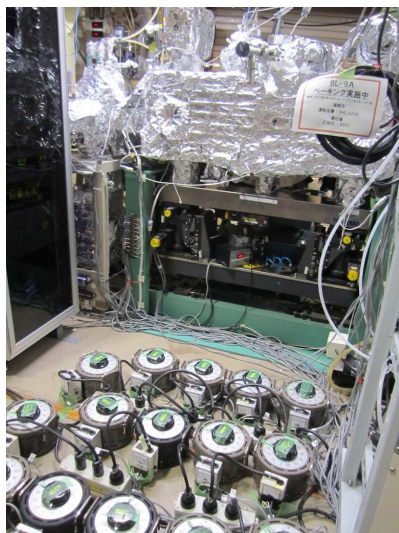


図1 平行化ミラーチェンバー部の焼き出しの様子。

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。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、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が常設となっている。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 から行える。この整備により、*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、様々なリクエストに応える形で拡張され、QXAFS での多元素連続測定、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 測定が実施可能な実験ステーションとして整備を進めていく。



図 1 シリンダーキャビネット。バランスガス (窒素またはヘリウム) との混合が可能。

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して、整備している。

かつて白色 X 線を通していた名残で、ビームラインエンドにはそのための取り出しポートのあるフランジが設置され、He フローとなっていた。先端技術・基盤整備・安全グループの協力を得て、改修作業が行われた。当該取り出しポートを廃したフランジを新たに設計し、交換した (図 2)。また、He フローも廃止とした。比較的低エネルギー

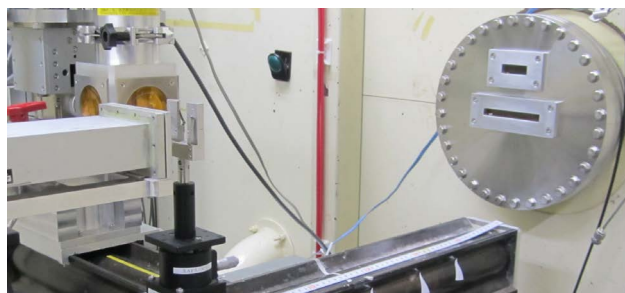


図 2 交換したビームラインエンドのフランジ。He フローの必要もなくなった。

X 線での測定も行われるため、ビームラインエンドの仕切りには 25 μm 厚のカプトンフィルムを用いた。

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 測定手法の開発を行ってきた (科研費若手研究 B) [1, 2]。種々の表面現象の XAFS 解析に応用可能で、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、引き続き発展を目指している (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 BL-9A, BL-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の差はあまりなくなった。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。多素子 SDD の整備も積極的に検討していく。

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}, 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 はさまざまな XAFS 実験に対応可能な汎用性を生かし、多くの大学共同利用実験、産業利用実験を実施してきた。近年は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おり、短時間のビームタイムにおいても効率よくデータ収集を行えるシステムの構築を進めている。そのため、実験セットアップに多くの時間が必要な高度な測定法は他のステーションに譲り、コンピュータによる測定条件の自動判断が可能な範囲で、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測定に要する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。将来的にはユーザーが来所しないリモート実験や、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

現状はハイスループット XAFS 実験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



図1 BL-12C 実験ハッチ内



図2 100 連装自動試料交換装置

- ・ リモート制御対応型 X 線検出系
- ・ 19 素子 Ge-SSD 用 DSP の高速パルスカウント測定対応化改造

を重点的に実施している。統合的なソフトウェアはまだ開発中であるが、それぞれのコンポーネントは単独で利用可能であり、すでに共同利用に供しているものもある。保守作業に関しては、光学素子の年次点検など、ユーザー運転に影響が出ないようにステーションの性能維持に務めている。

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ほぼ 100% となっている。

4. 今後の展望

自動測定システムの開発を進め、できるだけ早く全自動測定を実現したい。またメールインサービスなどの新たな利用形態にも対応していく。

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。2016 年度には、高速に空間分布を取得するオン・ザ・フライ試料走査、高速に XAFS スペクトルを測定する分光器クイックスキャンを実装した。また、フリーの画像解析ソフトウェアと独自開発のプラグインにより、高度なデータ解析が行うことができる環境整備を進めている。

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

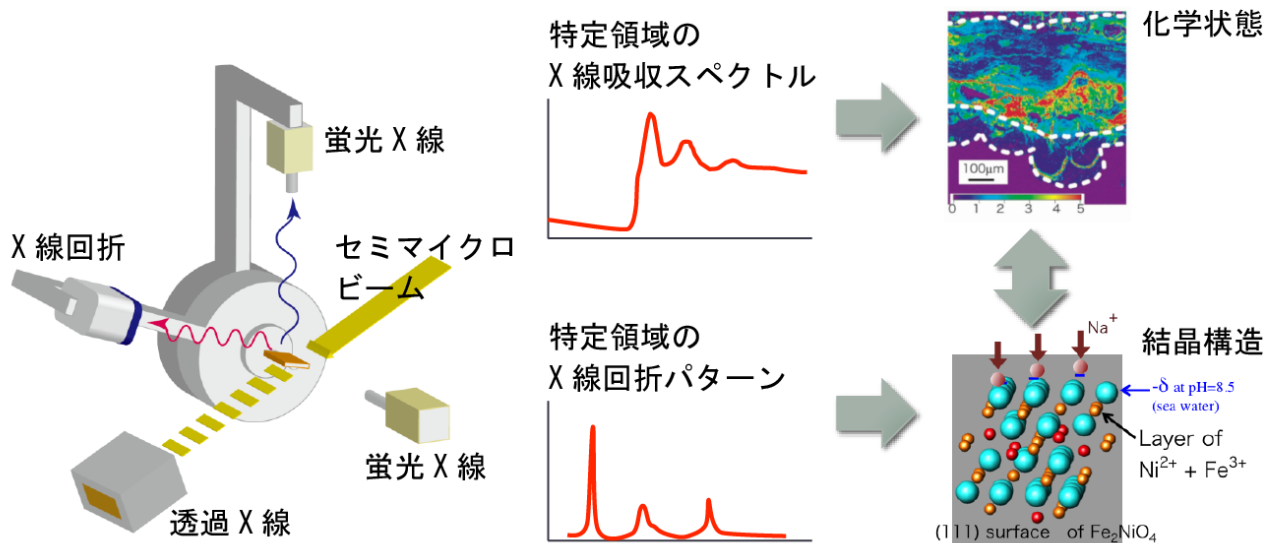


図 1 BL-15A1 で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折X線の測定が同時にでき、特定領域のX線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

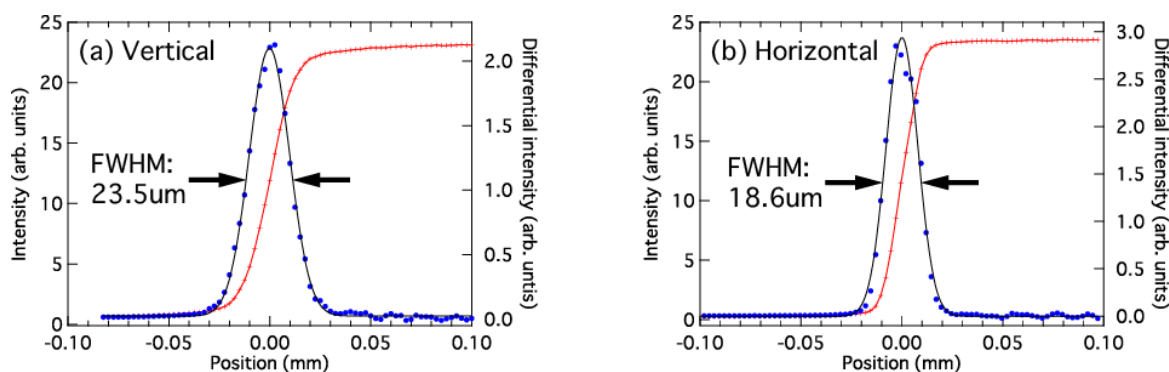


図2 BL-15A1 試料位置で測定した、(a) 垂直方向、(b) 水平方向のX線ビームサイズ

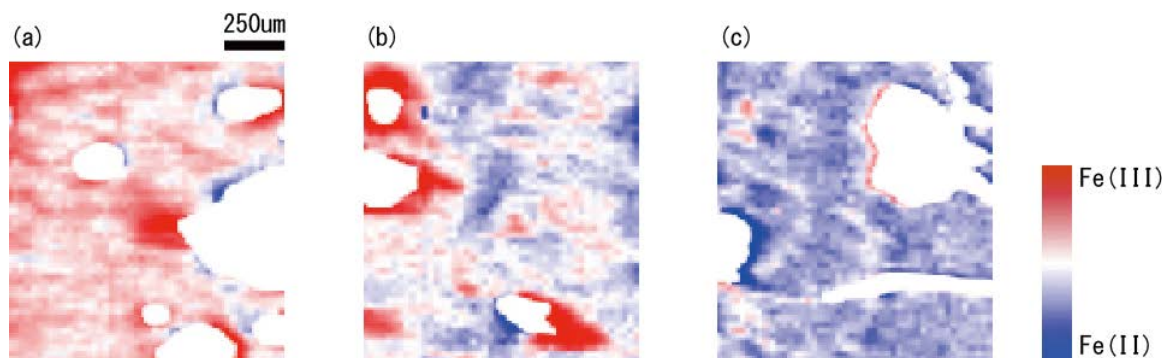


図3 BL-15A1 でのマッピング測定により得られた、鉄焼結鉱の還元反応におけるFeの価数分布。(a)から(c)へ向かって、FeのIII価からII価への還元が進行している。

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功した。焼結鉱全体で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」で語られてきた溶鉱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

現在のユーザー層は、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、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などが中心である。2016年度はおおむね希望を満すビームタイム配分が行われた。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もあり、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によるLiイオン電池セルの充放電状態の分析、新日鐵住金株式会社による鉄鉱石の還元反応過程の分析、JXエネルギー株式会社による触媒

材料の化学状態分布解析といった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用される。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 レーザーを導入した。このレーザーから得られる波長は 1064 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。

また 2016 年度末に戦略的イノベーション創造プログラム (内閣府, Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Program : SIP, KEK 機関代表者: 木村正雄教授) 革新的構造材料分野の先端計測拠点構築の一環として X 線顕微鏡が導入された。これに伴い実験ハッチの大幅な改造が施さ

れたが、ユーザーにとってはこれまで通りの利便性を確保している。今回導入した X 線顕微鏡は最小空間分解能が約 50 nm の三次元 CT 像を取得できる。加えて X 線源に放射光を用いることにより、X 線エネルギー可変の CT 像を得ることが可能となる。これは最小 50 nm の空間分解能で材料中元素の化学状態 (結合状態) を反映した三次元 CT 像が得られることを意味している。これにより構造材料中に含まれる元素の化学状態と、材料の劣化の因果関係を明らかにすることが可能になると期待される。本 X 線顕微鏡は SIP プロジェクト終了後に、PF との共同研究をとる形でユーザーへの共用を検討している。

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化を図る。また前述の SIP プロジェクトで導入された X 線顕微鏡により 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, 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 6.5 GeV の AR リングを光源としたステーションであり、PF リングの XAFS 実験ステーションでは届かないエネルギー域での XAFS 実験をターゲットにした実験ステーションである。現状では PF において 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、種々の XAFS 実験が可能な汎用 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 などの導入により、他のステーションで実施した実験環境はそのまま、より高エネルギー域での XAFS 測定が可能になる。

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
- ・ 高速パルスカウント測定対応 Ge-SSD 用 DSP
- ・ 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

これらの設備は順次整備中であり、導入が完了し次第共同利用実験に投入する。

保守作業に関しては、安定したユーザー実験を行うために光学素子の定期点検等を実施している。



図1 AR-NW10A 実験ハッチ内

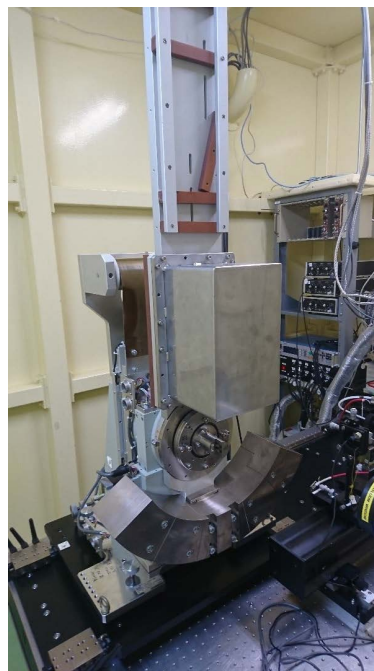


図2 21 素子ピクセルアレイ型 Ge-SSD

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ほぼ 100% となっている。

4. 今後の展望

21 素子ピクセルアレイ型 Ge-SSD 用の制御ソフトウェアの改修や 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を予定している。