

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、高度化に加え、次期光源を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 JNCASR)
BL-18C	船守 展正	ユーザーグループ運営
BL-20B	杉山 弘	
AR-NE1A	船守 展正	
AR-NE5C	兵藤 一行	高圧/イメージング 共用ステーション
AR-NE7A	船守 展正	
AR-NW14A	野澤 俊介	

2. 活動内容

各ステーションで展開される実験手法は、X線回折、共鳴X線散乱、磁気散乱、精密構造解析、時分割X線回折・吸収、イメージングなど多岐にわたる。また展開されるサイエンスも、材料物性、高圧物性、地球惑星科学、X線光学、次期放射光利用研究・技術の開発と広い分野にわたっている。そのため、個々のビームラインで行うサイエンス

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ビームライン個別のものに加え、比較的共通性の高い機器に関する事象も多く、これらについては、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ことが望ましい。

また、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、これらのビームライン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とともに、各ビームラインでのアウトプットを最大化するための利用方法の検討を併せて行っていきたい。

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

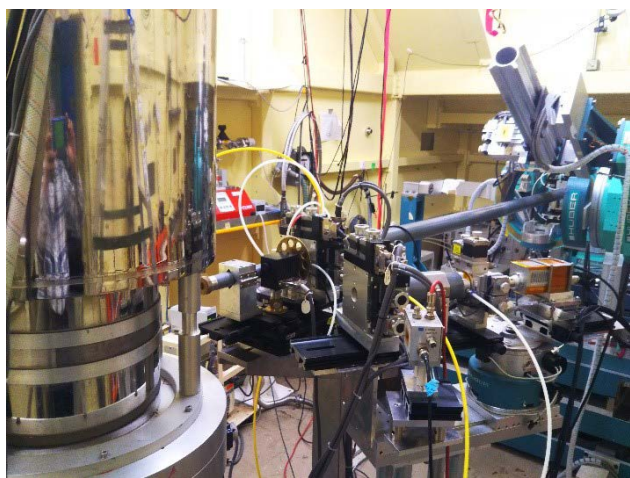


図1 2軸回折計上の超伝導磁石搭載型 He フロー型クライオスタット (左手) と4軸回折計 (右手奥)。

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 [1] を進めてき、今年度よりビームラインの真空値は PF 全体としてログを取るよう更新された。

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。今年度は、直接冷却型のモノクロ結晶から、水漏れが発生し、中古の予備品と交換した。また、各種真空機器の故障・交換、調子の悪かったブランチビームシャッタのシリンダー部の交換を行っている。測定側としては、メインの X 線検出器であるシリコンドリフト型検出器が故障し修理した。

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、ベ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、磁性体を中心とした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す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、導入のための準備をしている。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

2017年度は既存のビームライン機器及び測定装置の保守・整備を主に、新規設備・装置の導入などは行わなかった。

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

2017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122日、総希望日数は122日であり、充足率は100%だった。ビームタイムの内訳はS2型課題及び関連課題が39日(32%)、X線トポグラフィー関連の課題が48日(39%)、X線磁気回折関連の課題が18日(15%)、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.

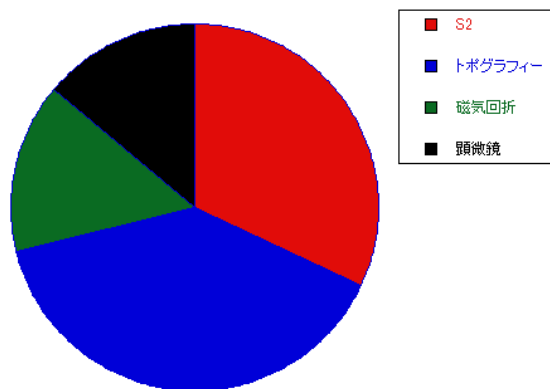


図1 ビームタイム利用の内訳

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, 堀部 陽一⁶, 三宅 亮⁷, 八島 正知³

¹名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, ²大阪府立大学大学院理学系研究科物理科学専攻,

³東京工業大学理学院化学系, ⁴名古屋工業大学大学院物質工学専攻, ⁵東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻,

⁶九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系, ⁷京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、2θ 軸上に 2° 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、実際の使用経験を重ね、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、日本で唯一となる空气中で 1500°C 以上の温度で高分解能放射光 X 線回折測定が可能な高温炉アタッチメントがユーザーに

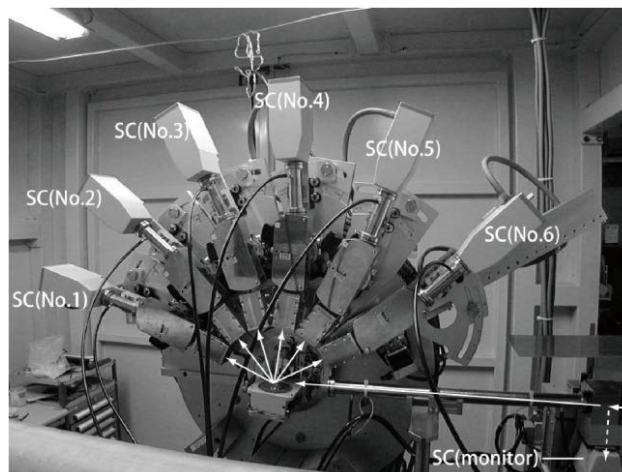


図1 検出器多連装型軌道放射光粉末回折計 MDS (Multiple Detector System) 平板試料台反射型測定設定

より開発され [4,5], 半数以上のユーザーが高温における結晶構造の評価が必要なイオン伝導体材料や鉱物などを対象として利用している。

前述の多連装シンチレーションカウンターは 2θ 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 2θ 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おり、また装置の改良として高速 8ch カウンターの設置による測定の高速度化、制御・測定用の PC の更新による安定化を行っている。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。継続して回転試料台等の整備を行っている。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] T. Ida and H. Hibino, *J. Appl. Cryst.* **39**, 90 (2006).
- [4] M. Yashima, M. Tanaka, K. Oh-uchi and T. Ida, *J. Appl. Cryst.* **38**, 854 (2005).
- [5] M. Yashima, K. Oh-uchi, M. Tanaka and T. Ida, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1395 (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、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 < 50 Pa, 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 (図 1) 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、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

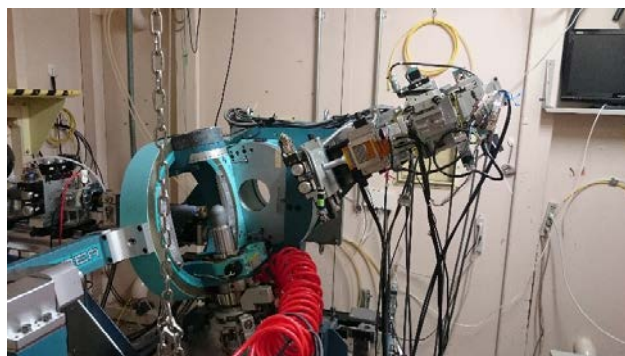


図 1 4 軸回折計に He 循環型冷凍機を搭載して実験中。20 アーム上には、偏光解析装置も搭載されている。

[2] を進めてきたが、ビームラインの真空値は PF 全体としてログを取るように更新された。

BL-4C は、PF 建設当時より運用が開始された古いビームラインということもあり、現在の規則に沿ったガンマ線安全対策を今年度実施した。また、毎年、老朽化に伴う作業を行っているが、メインの X 線検出器であるシリコンドリフト型検出器が故障し、修理対応をしているところである。

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、輝度が高く、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 でないできない研究 (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。関連して、蛍光などのバックグラウンドを落とすにつれ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、現在導入のための準備をしている。

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^{6,8}, 大田 浩正⁷, 河田 洋^{6,8}

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 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

⁸ 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事もできる。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。モノクロとミラーのレイアウト変更により2014年5月から集光可能なX線エネルギー領域が18 keVまで拡大したことで、ユーザーのアクティビティが向上している。

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。2017年度には、インターロックシステムのアップグレードに伴い、操作盤がパネルからタブレットPCへ変更された他、STARSを用いた測定システムの更新を目指したネットワーク環境の整備を行った。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。2017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)がある。新たな実験設備としては、in-plane回折測定用の雰囲気制御チャンバーが導入され本年度より使用可能となった。

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

効率的で新規ユーザーにも使いやすい実験システムの構築を目指し、次年度に測定システムの更新を行う予定である。

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2017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}, 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。IP の面積が異なる等の若干の違いはあるものの、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。回折計は RIGAKU が市販する X 線回折計 RAPID と概ね共通のシステムを用いて操作できるため、ラボ機と同様の簡便さで放射光 X 線回折実験を行うことができる。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を決定する、等の高い精度が要求される実験が行われている。入射 X 線のエネルギーを選択し (5~21 keV)、逆空間の測定範囲や 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、高温、等の極端条件下での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回折像の全体像を把握し、特定の領域をゼロ次元ディテクターを用いた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る。それぞれの測定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かつ低バックグラウンドで行えるよう、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)、高温窒素ガス吹き付け装置 (室温 ~700 K)、粉

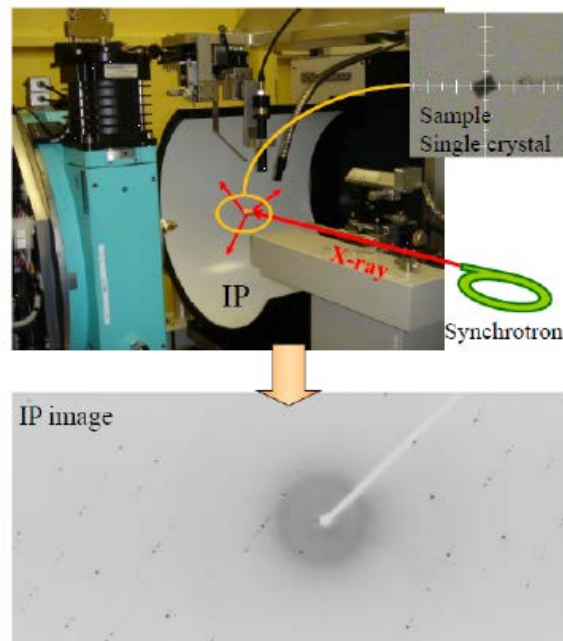


図1 BL-8A に設置されている IP 回折計

末試料用スピナーが使用可能である。

また、実験者の負担を軽減するため、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)。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、より短い波長の X 線を用いた回折実験のニーズが高まっており、35 keV の X 線を用いて 8A・8B と同様の実験が可能になるよう、AR-NE1A にて同形の IP 回折計 (3 号機) 使用した実験のサポートも行っている。

3. ビームタイム利用状況

2017 年度は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とんど無い。ビームタイム配分率は近年やや増加しているものの、ユーザーの希望が多い春、秋には希望通りに配分することが難しい状況である。

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、そのために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。結晶内に内在する内因的・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成果を左右し、観測分解能の向上やノイズの低減など実験上の努力が不可欠である。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、深化を図りつつ、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圧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効率化や新たな探査法開発や高精度測定への深化が行える。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 三次元組織解析、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の開発・鈷物の履歴解読に挑戦している。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査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

2017 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圧下での測定、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、PAC の取得点数による時間傾斜配分で行われている。3.0 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圧下での測定では、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、より効率的な運営改善に努める。

最近の本ビームラインに係る研究成果の例から、ザクロ石 (garnet) の仲間と Garnet 構造を取る化合物 [2] について紹介する。ザクロ石の化学式は ${}^{\text{VIII}}[X_3]{}^{\text{VI}}\{Y_2\}{}^{\text{IV}}(Z)_3O_{12}$ と表される。X 席は 8 配位、Y 席は 6 配位、Z 席は 4 配位である (図 1)。ザクロ石は火成岩や変成岩、交代岩など広く地殻を構成する岩石に産出する。ザクロ石は化学組成や共生鈷物と

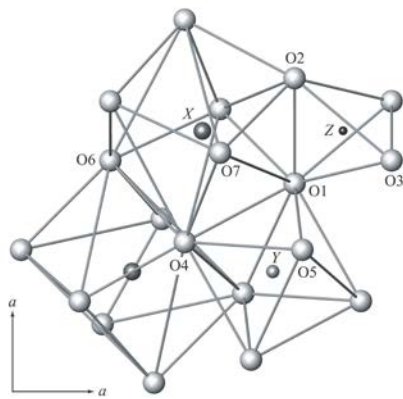


図1 1. Part of the garnet structure. X, Y and Z atoms are located in dodecahedral, octahedral and tetrahedral environments, respectively, coordinated by O atoms. The crystallographically equivalent positions of the O atoms are numbered according to Nakatsuka et al. [10].

の関係を用いて、岩石が形成された温度や圧力が決定できることから、岩石学的地質学的に極めて重要な造岩鉱物の一つである。ケイ酸塩ザクロ石は鉱物学的に化学組成と構造、産状等の共通性から pyrospite (pyrope, almandine and spessartine, Y席が主に Al) garnets と ugrandite (uvarovite, grossular and andradite, X席が主に Ca) garnets に大別される。主要造岩鉱物の輝石の仲間、高压高温下でザクロ石に相転移する。代表的なものが地球のマントル遷移層の主要構成である majorite garnet である [3,4]。プレートの沈み込みに伴い地球深部では $MgSiO_3 (\times 3 = Mg_3Si_4O_{12})$ 直方輝石が $Mg_3(Mg_{0.5}Si_{0.5})_2Si_3O_{12}$ garnet に 15-25 GPa, 2500 K 程度で転移する。また、自然界には Z席を V が占有するバナジウム酸塩ザクロ石やフッ化物ザクロ石も産する [5]。レーザに用いられる YAG (yttrium aluminate garnet やマイクロ波用磁性材料に用いられる YIG (yttrium iron garnet) や Garnet 構造の化合物には磁気光学効果などの興味深い物性を発現するものがある [6,7]。

Garnet 構造は、立方晶系と高い対称性であるが、3種類の配位多面体席が稜や頂点を共有した複雑な局所構造を持っている (図1)。この3種類の陽イオン X, Y, Z は、特殊位置を占有しており席対称性が高く、座標の自由度が無い。Garnet 構造の配位多面体の構造は、単位格子の大きさと非対称単位中1種類の酸素原子の座標 (x,y,z) のみにより決まる。図2に $Ca_2NaY_2V_3O_{12}$ garnet (Y=Mg, Zn, Mn, Cd) の Y席イオンの半径に対する各席の原子間距離を示す [2]。イオン半径の増加に伴う通常の原子間距離の増加が観測される。この garnet 型化合物では、X席は Ca_2Na により占有され、異種元素の統計配置が起こっている。図3に Y席イオンの半径に対する各席の稜の酸素-酸素距離を示している。ここで特徴的なこととして、イオン半径の増加に伴い X席同士の共有稜である O4-O6 距離の大きな減少が観測される。この傾向は Garnet 構造に共通した特異な現象で、この機構が今回 Tokuda et al.[2] により明らかにされた。Ugrandite garnets で広く観測される共有稜が非共有稜より

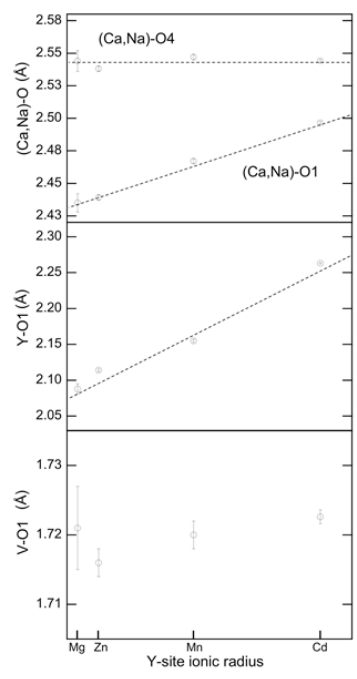


図2 The cation-oxygen interatomic distances plotted against the ionic radii in the Y-site cation (Mg, Zn, Mn and Cd). [2]

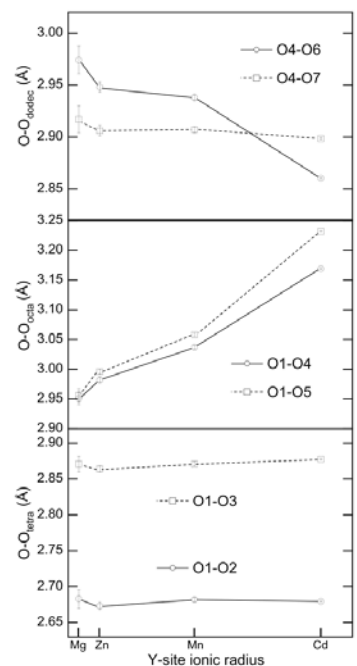


図3 The shared (open circles) and unshared (open squares) oxygen-oxygen edge lengths plotted against the ionic radii in the Y-site cation (Mg, Zn, Mn and Cd)[2].

長くなる現象は、Garnet 構造の座標の自由度の少なさからくるもので、構造中の不適合部は物性にも表れている。多様な陽イオンを占有し、広い固溶域を形成するザクロ石には、座標の自由度の少なさから来る局所的な不適合構造や独特な原子間距離が観測される。ユニークな物性を発現させる一つの要因である。低対称 garnet 構造化合物も多く

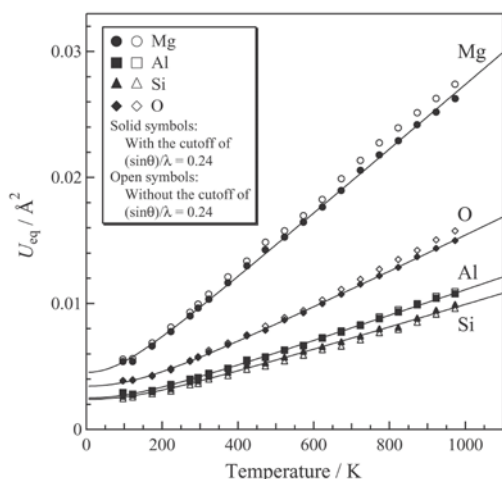


図4 Temperature dependence of U_{eq} for each atom in pyrope garnet [10]

知られており [3,4,8,9], 低対称化によるドメイン構造からくる光の干渉効果 [8,9] を持つ高価な宝石など研究テーマは多様である。図4に高圧変成岩の指標鉱物である pyrope garnet の精密構造解析の結果得られた平均二乗振幅 U_{eq} の温度依存性を示す。 X 席の値が異常に大きく、直線の延長が原点を通らないことから、 X 席の off-center 位置の占有と統計配置が観測され、詳細が議論されている [10,11]。

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、装置の高度化の確かな展望をたてていく。

文献

- [1] T. Mashimo, R. Bagum, Y. Ogata, M. Tokuda, M. Okube, K. Sugiyama, Y. Kinemuchi, H. Isobe, A. Yoshiasa. *Crytal Growth and Design* **17**, 1460-1464 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01818
- [2] M. Tokuda, A. Yoshiasa, T. Mashimo, K. Iishi and A. Nakatsuka, *Acta Crystallographica* **C74**, 460-464, (2018). <https://doi.org/10.1107/S2053229618003741>
- [3] A.Nakatsuka, A.Yoshiasa, T.Yamanaka, T.Katsura and E.Ito, *American Mineralogist* Vol 84, 1135-1143(1999).
- [4] A.Nakatsuka, A.Yoshiasa, T.Yamanaka and E.Ito, *American Mineralogist* Vol. 84, 199-202 (1999).
- [5] A. Nakatsuka, H. Chaya and A. Yoshiasa, *Am. Mineral* **90**, 755-757 (2005).
- [6] A.Nakatsuka, K.Iishi, Y.Ikuta and A.Yoshiasa, *Material. Res. Bull.* **39**, 949-956 (2004).
- [7] A.Nakatsuka, Y.Ikuta, a.Yoshiasa and K.Iishi, *Acta Crystallographica*, **C59** i133-i135 (2003).
- [8] Y. Nakamura, T. Kuribayashi, T. Nagase, H. Imai, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **112**, 97-101 (2017).
- [9] Y. Nakamura, T. Kuribayashi, T. Nagase, *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* **111**, 385-397 (2016).
- [10] A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, *American Mineralogist* **96**, 1593-1605 (2011).
- [11] A. Nakatsuka, M. Shimokawa, N. Nakayama, O. Ohtaka, H. Arima, M. Okube, A. Yoshiasa, *American Mineralogist* **98**, 783-784 (2013).

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。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、近年は高速 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 10 月のリング立上げ期間中に発生した超伝導電磁石のクエンチをきっかけとして、BL-14 垂直ウィグラーのビームダクトと断熱真空部のリークが同時に再発し、12 月以後 2017 年 6 月までの長期間、垂直ウィグラーの運転が中止となった。これに対する根本的な対策のため、2017 年度は加速器 7 系担当スタッフによって 5 月から 5 か月のリング運転休止期間中に周到な準備作業を進めたうえでビームダクトの交換作業が 7 月に実施された。その結果、2017 年 11 月よりユーザー実験を再開することができた。ビームライン側もこの運転休止期間に合わせて以下のような整備を行った。

- 1) BL-14A モノクロメータ・ベリリウム白色光入射窓部冷却水配管 (モノクロハッチ内、樹脂製) 交換
- 2) モノクロメータ第 1 結晶ホルダーおよび分光結晶交換
- 3) BL-14A 実験ハッチ内カメラシステム交換

1) は 2004 年度に行った BL-14AB モノクロハッチ建設時に設置された冷却水配管の予防的交換である。2) は老朽化して内部の冷却水流路に腐食物が詰まって流量が低下することが頻発するようになったモノクロメータ第 1 結晶ホルダー (銅製、3 種の異なる反射面のシリコン分光結晶を装着) を新しいホルダーに交換、合わせて分光結晶 2 枚 (Si(111),(311)) を交換、1 枚 (Si(553)) の反射面を再研磨して設置した (図 1)。3) は老朽化したブラウン管モニターによる CCD カメラシステムから価格が安くコンパクト

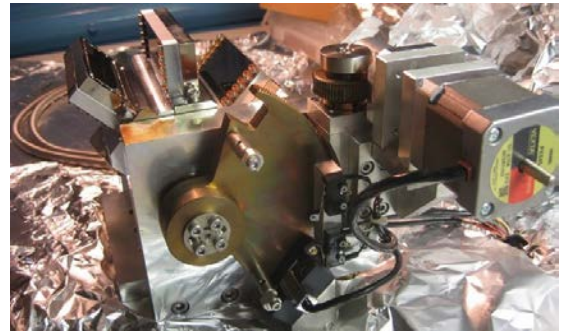


図 1 新しく交換された BL-14A モノクロメータ第 1 結晶ホルダー (左上奥に 3 枚の分光結晶が見えている)

な CMOS カメラと液晶モニター系に置き換える作業である。

3. ビームタイム利用状況

安定化した垂直ウィグラーの光を使って 2017 年秋からは順調にユーザー利用を進めている。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やナノ粒子添加プラスチックシンチレータを使って検出効率を高めた高エネルギー X 線用シンチレーション検出器の評価を実施している。これらの結果をもとに高速・高感度・高精細など特徴ある検出器の開発を進める。

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(図1)。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いる。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

2017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や高品質タンパク質結晶の評価等が行われた。

整備開発としては、第一にX線複画像ラミノグラフィーの開発を行った。従来のX線複画像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線複画像イメージングにラミノグラフィー[1]を導入することを試みた。また、画像再構成プログラム等の開発を行い、各種試料についてテスト実験を行った。

第二に、X線CCDカメラ制御用のPCの更新や、故障した測定装置の修理等を行った。

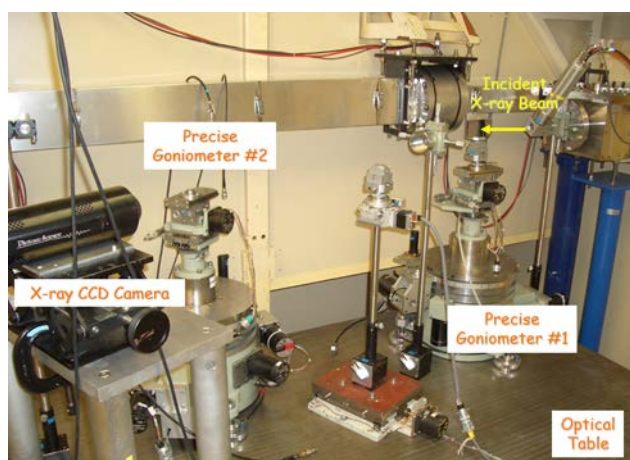


図1 BL-14Bのハッチ内の写真。垂直回転軸の精密X線回折計や各種X線カメラなどを備えており、自由に精密X線光学系を構築することができる。

3. ビームタイム利用状況

光源の故障により4月～5月の間ビームラインを閉鎖することを余儀なくされた。夏に光源の修理が行われ、秋以降はほぼ予定通りユーザー実験を実施することができた。2017年度の有効課題は、S型課題1件、G型課題13件、P型課題1件だった。ビームタイムの総配分日数は91日であり、充足率は100%だった。全体的にビームタイムは不足しがちであるが、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べく、画像処理プログラムの整備を進めている。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間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[2]。

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).

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

熊井 玲児^{1,4}, Mrinmay K Mukhopadhyay², Arpan Bhattacharyya²,
Mandal Guruprasad³, Chandrabhas Narayana³, 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),

³Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research (JNCASR),

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

BL-18B (インドビームライン) は 2008 年に締結されたインド科学技術省 (DST) 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, (7) 液体表面の斜入射 X 線回折及び X 線反射率測定, (8) 高圧 X 線回折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 PF-PAC 課題による日本人を含む一般ユーザーの利用が開始された。インドビームラインプロジェクトは、インド 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

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順次行っており、(1)~(6) については大きなトラブルもなく、順調にユーザー実験で利用されている。2017 年度は主に液体表面からの反射率測定と斜入射回折、および高圧 X 線回折の整備を行った。液体表面 X 線散乱装置は、ハッチ内に導入された 2 つの回折計を組み合わせで行っている。上流側の第 1 回折計のゴニオメーターに Ge(111) 結晶を取り付け、液体試料へのビームの入射角度を調整し、サンプルを設置した下流側の第 2 回折計の中央へと導く構成となっている。この装置の特徴は、第 2 回折計全体が Ge 結晶回転軸の周りを回転し、それによって結晶から試料までの距離を常に一定に保つことである。最近、DPPC、DPPE などのいくつかの脂質試料のラングミュア単分子層からの反射率および GID が、このセットアップを用いて測定され、良好なデータが得られることを確認し

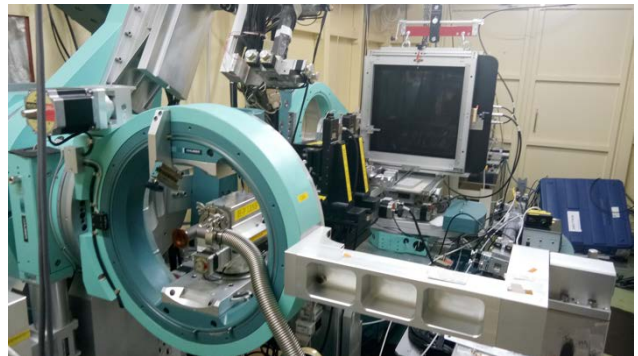
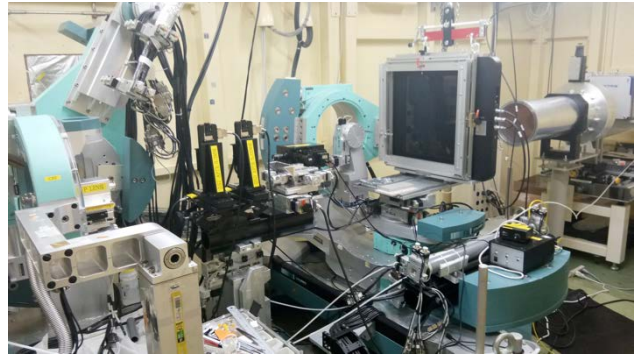


図 1 新規に導入したビーム成形システムおよび 2 次元検出器による高圧 X 線回折測定セットアップ

た。また、高圧回折では、新たな大型 2 次元検出器 (Flat Panel 検出器: XRD1621) を導入し、広い Q 空間での回折測定が可能になった。さらに、新たに導入した入射ビームコリメーションシステムと X 線レンズによりビームの成形と集光を行い、 $300 \mu\text{m}$ および $50 \mu\text{m}$ の入射ビームサイズを作成することが可能になった。(図 1) 標準試料 (Si および LaB₆ 粉末) を用いた測定を行い、良質な回折プロフィールが得られることを確認した。

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 PF-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。2017年度はインド人ユーザーによる課題の実施は30、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、2009年度には7人（unique user）であったインド人ユーザーの数は、2017年度には59人（インド国内17機関）まで増加している。

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月より第二期が開始された。2018年度には高圧粉末回折装置の整備を引き続き行い、オンラインでのルビー蛍光測定による測圧環境の導入などを行う予定である。液体表面散乱のセットアップも2018年度には完了させ、一般ユーザーの利用を開始する予定である。また、Bio-SAXS実験用のGISAXS測定のセットアップに関して、真空パスおよびビームストッパーの調整機構を導入してアップグレードを行う予定である。さらに、ハッチ内にエリプソメーターを導入し、液体表面からの光学的測定とX線散乱測定を同時に行うためのセットアップを導入する予定である。

BL-18C：超高压下粉末 X 線回折計

鍵 裕之¹，亀卦川 卓美²，船守 展正^{3,4}

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 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

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

2017 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。2016 年度中にダイヤモンドアンビルセルの加圧用の高圧ヘリウムガスの配管が改良され、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寄せられており、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、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。2018 年度中に 100 mW クラスの高出力レーザーを導入する方向で現在準備を進めている。

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 1 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。また、最近では小角散乱のユーザーが増える傾向にある。これらの測定モードの切り替えと調整には半日以上

の時間を要するため、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 50% のファクターをかけて配分を行った。2017 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。施設側には十分な運転時間を確保していただけるよう引き続き要望したい。

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定常的にいる。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。新たに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を改良することが今後の継続的な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り、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, 岸本 俊二^{1,4}, 杉山 弘^{2,4}, 渡邊 一樹³, 船守 展正^{2,4}

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

³三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

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のN棟直線部に設置さ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、超高压下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の単バンチ運転を活用したメスバウアー散乱実験のために、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。実験装置としては、YAGレーザー加熱光学系を備えたDAC実験ステージと高磁場下での高圧実験ができる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の分光器には、高エネルギー・高強度X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きた。その後、冷却水配置や接合加工評価技術の開発が行われ、現在では、安定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施された。例えば、集光光学系の多層膜ミラーは、50 keV, 30 keV, 14.4 keVと3種類のエネルギーの夫々に、3種類の多層膜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線を集光する(図1)。当初、エネルギー変更に伴いビーム強度が再現しない問題

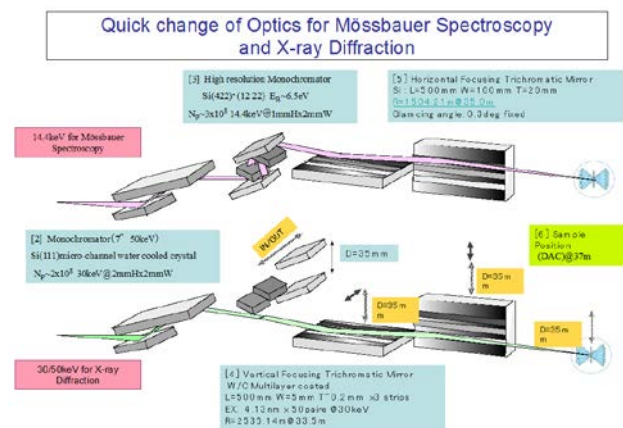


図1 AR-NE1Aにおける集光光学系の概略図。縦横集光ミラーのそれぞれの多層膜帯を光軸位置に合わせることで3種類のエネルギーのX線を試料位置に集光することが出来る。

があり、ミラー毎に可動する4軸、全8軸に直線エンコーダを取り付けてモニターした結果、位置制御の問題ではなく、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。正しく製作された結晶を使用することで、前述したように、現在はトラブル無く運用されている。メスバウアー実験は、高分解能光学系やマルチAPD検出器・計測タイミング系など、調整の手順が複雑である。施設にメスバウアー実験の専門家がいなかったことから、兵庫県立大の池田修悟氏を中心としたユーザーによってマニュアルが整備された。

3. ビームタイム利用状況

DACによる超高压下X線回折実験の他に、超伝導マグネットを用いた高压下メスバウアー実験や表面・界面のメスバウアー実験、S型課題の高压下单結晶構造解析など、実験手法・装置の異なる課題が混在している。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た。基本的にユーザーの希望時間を実験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。例えば、回折実験のデータ取得に必要な時間は数分で十分であるが、メスバウアー実験では数時間も掛かってしまうなど、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するという、このステーション特有の問題があるためである。2017年度は、結果的に、100%に近い配分率(配分/希望)であった。

4. 今後の展望

ライナックからPF-ARへの直接入射が行われるようになり、以前のような入射による実験中断が無く、ビームタイムを有効に使用することが可能になった。さらに、トップアップ化も計画されていることから、より安定な利用実験が可能になるものと期待される。単バンチ運転の特長を活かしたメスバウアー実験や高エネルギーの特長を活かした50 keVの実験をよりスムーズに実施できるよう、実験ステーションの整備を進めてゆく事を考えている。

AR-NE5C：高温高压実験ステーション/MAX80

若林 大佑², 亀卦川 卓美², 渡邊 一樹³, 船守 展正^{1,4}

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

³三菱電機システムサービス(株)加速器技術センター,

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程度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)実験が行われている。また、角度分散型のXRD測定およびX線吸収微細構造(XAFS)分光測定のための二結晶分光器も実験ハッチ内に整備されている。

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、ほとんどの利用は、白色光によるエネルギー分散型XRD測定であった。2015年度より、分光結晶のステージ類の再配線と修理、分光結晶用真空チャンバーの窓材の変更とそれに伴うインターロックシステムの変更によって、単色光の利用環境が整えられてきた。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が導入され、単色X線と白色X線の切り替えや単色X



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。

線のエネルギーの変更を容易に行うことができるようになった。

単色X線が利用可能になったことを受けて、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、透過法による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、10 GPa程度までの圧力領域において、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]。2017年度には、高エネルギー領域でのXAFS測定のための高分解能分光結晶Si(311)を導入した。現在までに、10-70 keV領域でのXAFS測定が可能になっている。なお、XAFS測定に限らず、フラットパネルを用いた単色XRD測定や単色イメージングなども可能になっている。

3. ビームタイム利用状況

ユーザーの希望時間と実験課題の評点に準じてビームタイムの配分を行っている。2017年度は、100%に近い配分率(配分/希望)であった。

4. 今後の展望

AR-NE5Cでは、高温高压下その場XAFS-XRD複合測定システムが立ち上がった。既に幾つかのグループが利用しており、今後もユーザーの拡大が期待される。ユーザーからの要望も確認しながら、利用環境の整備を進めたい。また、微量元素に適用可能な蛍光法によるXAFS測定システムの整備に向けた準備を進めている。一方、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ものと期待される。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したい。

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 **96**, 024105 (2017).

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。

2017 年度に実施した、測定機器の整備としては、まず二次元検出器と励起レーザーを高度化することにより、時間分解 XRD の高繰り返し化に成功した。PF-AR からの X 線パルスの発振周波数 794 kHz と同期した任意の周波数 (1 ショット - 794 kHz) で測定が可能となったことで、NW14A のエネルギー範囲 (5-24 keV) において、これまでの測定と比べて最大で 3 桁高い平均光子数で時間分解 XRD 実験が実施できるようになった。この高度化により、遷移金属酸化物等で観測される電子秩序由来の超格子反射

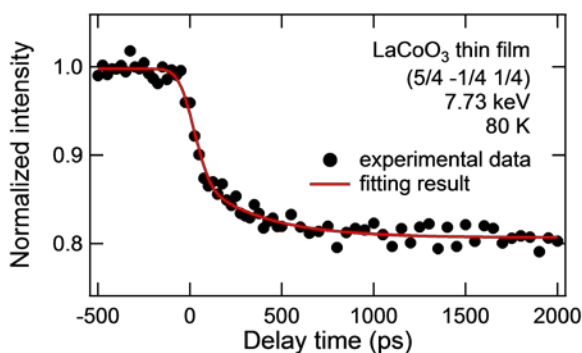


図 1 時間分解 XRD の高繰り返し化によって得られた超格子反射強度の時間変化

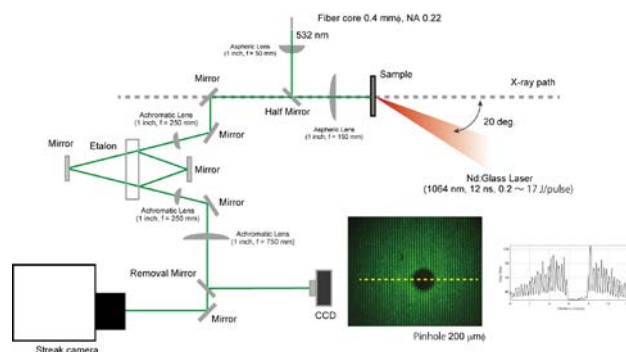


図 2 オフラインでも利用可能な VISAR (Velocimetry Interferometer System for Any Reflector) 装置

等の弱いシグナルにおいても、短時間かつ高精度に測定することが可能となった (図 1)。

また 1 ショット衝撃波実験のために VISAR 装置が整備された (図 2)。これは、衝撃波のサンプル裏面到達時の裏面の变形速度を光のドップラシフトにより測定する装置であり、マクロな物質の圧力プロファイルを測定することができる。この装置はオフラインでも利用可能であるため、オンライン実験における実験条件をより高い精度で決定することが可能となった。

3. ビームタイム利用状況

2017 年度における手法別のビームタイム利用率は、回折：散乱：分光 = 0.61 : 0.18 : 0.21 である。2017 年度における“ビームタイム配分率”は 57% であり、“ビームタイム配分があった課題の最低 PAC 点数”は 3.6 であった。ビームタイム配分は PAC 配点を基準に決定されている。

4. 今後の展望

シングルバンチ flux で比較すると PF-AR は PETRA-III, APS と同等であり、世界最高クラスの性能を持つため、PF-AR における時間分解 X 線測定は、現在でも非常に高い国際的な競争力を持つ。今後の整備予定としては、まず BL のアクティビティを上げる方向性として、引き続き測定システムの高効率化を中心に整備を進めて行く予定である。例えば、来年度は、時間分解 XAFS 実験において検出器の数を増やすことで、測定効率をさらに引き上げる高度化を実施する予定である。加えて、もう一つの方向性として、XFEL との相補利用を意識し、NW14A と XFEL を相補的に用いた研究が広く展開されていくように整備を進めていく予定である。現在は時間分解測定に関して WAXS,

SAXS, XAFS で XFEL との相補的な利用が展開されているが、時間分解 XRD や時間分解 XES についても XFEL との相補利用を想定した測定システムの整備を行う予定である。