

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 Gr (松岡, 森, 小山, 五十嵐) の協力の下、管理・運営している。

ユーザー運営ステーションである BL-4A についても、PF 側担当として、その運営に協力している。

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 μm \times 20 μm 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 2 回 NBCI-KEK 合同連携セミナー (2017.4.17)、第 3 回 TIA 光・量子計測シンポジウム (2018.2.7)、XAFS 講習会 (2018.2.27-28)、日本 XAFS 研究会主催「XAFS 夏の学

校 2017」(2017.8. 23-8.25), 同研究会 XAFS 光源検討委員会, 同研究会庶務幹事, 日本表面真空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, TIA かけはし課題への参加やその Workshop 等に参加・発表する等して, XAFS 分光を新たな分野へ展開する活動を進めた。

一方, XAFS 分光を軸に, 国内の放射光施設連携にも積極的に取り組んでおり, 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, を進めた。国際的な活動も精力的に進めており, XAFS 分光の解析やデータベース等の国際標準に関する国際会議 Q2XAFS2017 での招待講演や国際的な XAFS コミュニティの活動を行っている。この活動が契機となり International XAFS RoundRobin の話を具体化することになった。

PF で XAFS 分光実験を進めるのに必要な各種情報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「エレクトロ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。

Heterogeneity の分野としては, 特に, 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] を 2017 年 3 月に設置・導入し, 50 nm の空間分解能で応力印加下での構造材料のき裂の発生・進展や, 劣化に伴う化学状態を, それぞれ三次元で可視化することに成功した。現在, 同プロジェクトでの研究に活用しながら, 計測技術の高度化を進めている。既に整備を進めた BL-15A1 での二次元での XAS/XF/XRD の同視野マッピングと合わせて, 硬 X 線を用いた顕微鏡でのマルチスケール観察が可能となった。

Dynamics の分野としては, 数 10ns の時間スケールで急昇降温を行いながらその構造変化を観察する計測法の高度化を進めるため, AR-NW2A で CW レーザーによる迅速温度ジャンプシステムを導入した。金属の相変態等の研究を進めている。

Surface/interface の分野としては, 表面 / 界面の反応を XAFS 分光を用いて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, 科研費若手研究 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, 科研費若手研究

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。

学術研究を進める一方, 産官学連携の拠点となるべく企業の放射光利用推進のための活動にも力をいれている。2017 年度は, 5 社の民間企業と共同研究, 8 社の施設利用があった。特に, 共同研究では, 新たなニーズに答えるための計測技術の高度化を進めることにより, 企業のイノベーションにつながるフィードバックだけでなく, 学術的な成果 (学会発表や論文) の創出にもつながっている。

これらのプロジェクトや産業利用で得られ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 (新たな計測設備の設置, 検出器更新や光学系の整備) は, 共通基盤的なビームラインの整備につながり, 大学共同利用機関としての研究環境の充実に大きく貢献している。PF に対する運営交付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。

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し, 材料関連研究の拠点となることを目指したい。

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、ビーム出射位置固定型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角)、およびpoly-Capillaryレンズを用いたセミ・マイクロビーム(ビームサイズ約30 μm径)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。2017年度の整備状況と関連する活動について以下に記す。

- (1) 2014～2016年度に引き続き2017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定型化を図り、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なっている。グループ作業の実質化に向けた検討を進めている。
- (2) 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) 2017年度にはX線検出器(SDD)の重故障(冷却不能)が突然発生し、米国に送付して修理を行った。約4か月の修理期間中はXAFSグループの予備品を使用させてもらった。
- (4) 2017年度は予算を申請しなかったが、上記X線検出器の修理費は施設から手当てしていただいた。また、顕微鏡照明装置(故障。修理不能)の更新にも配慮し

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以後は利用ユーザーの数が絞られた状態にあり、2017年度は要求ビームタイムが配分可能ビームタイムをやや下回っているため問題は生じていない。空き時間はビームタイムを追加希望するグループに随時配分している。

4. 今後の展望

本ステーションは、ビームサイズやX線強度などの点で実験室系分析装置とナノビーム放射光分析ステーションの中間位置を占める装置として、またユーザーフレンドリーな放射光X線分析装置としてユーザーに利用され研究成果も出ている。このことから本ステーションは放射光マイクロビーム蛍光X線分析ステーションとしての性能は先端的とは言えないが、適切な運営のもとで存在意義は十分あると考えられる。この考えのもとユーザーグループ運営ステーションとして4年間運用してきており、その間の管理運営の実績を検討するとステーションとして定常状態に入りつつあると思われる。今後はユーザーグループがより自立的に長期に安定して運営できるような工夫が必要と思われる。そのための実験配置の整理や運営のサポート体制の見直しの検討を始めた。さらに長期的には施設の将来計画との整合性を含めて検討を行う必要がある。

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続いており、対応を進めている。平行化ミラー部の真空悪化の対策を行なったが、この作業に伴い、平行化ミラーの根本的な調整が必要となった。そのため、通常のBL調整の約3倍の時間を取って、BL光学系の調整を行った。

調整の結果、やや強度が弱いものの概ね問題ないビームを実験ハッチ内に導くことができた。しかしながら、ユー



図1 高次光除去ミラーの調整の様子

ザー運転を続けていく過程で、ビーム形状の変化などの症状が現れた。このまま症状が継続するようであれば、一部の実験には深刻な影響を与えることが懸念されるため、2018年度に、改めて根本的なBL調整を行うこととした。

高次光除去ミラーは2枚1組となっているが、この2枚のミラーの位置、間隔の調整を行った。経年的な変化を較正し、より確かな条件で測定できる環境の提供のためである。

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)の支援を得て進められている(2016.4-2019.3)。複合測定環境の構築も含め、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程度の測定の需要に加え、P, Sの測定希望も高まって来ている。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、需要が供給を大幅に上回る状態である。PF全体での運用の工夫が必要と思われる。

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、上記のように、これらの測定希望が顕在化して来ている。そのような測定に必要な環境整備にも力を入れ、SX-mode利用実験の発展を図る。

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、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。

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。

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。In *situ* 実験の利便性、安全性を向上させるべく、細かな制御ソフトのアップデートを随時実施している。

シリンダーキャビネット周囲の配管で、ポリマー系のチューブを使っている箇所がある。このチューブ内への大気の浸透、混入が疑われ、実験に影響を与えてしまっている懸念があがった。そこで、該当箇所のチューブを SUS へ変更する対策を行った。

また蛍光収量モードでの測定が可能で反応ガスを流通することができる蛍光 XAFS 用フローセルを新たに開発し、導入した。in *situ* 自動化システムはこれまでは透過法でしか使用できなかったが、新たに開発したセルによって蛍光法でも使用できるようになり、触媒などに含まれる微量元素を対象とした反応下での XAFS 測定が可能となった。

光学系では、高次光除去ミラーの導入を希望しているが、残念ながら必要な予算の確保には至っていない。

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)。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る。この手法を高度化するため、IRRAS と組み合わせた実験環境の開発を進めている (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 9A, 12C に比べて需要が低かったが、*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 測定環境の一層の充実、高度化を目指す。また、多素子 SDD の導入を図り、より微量元素、希薄な系の蛍光収量法での測定需要にも対応できるようにしたい。

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、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。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。ユーザーはインターネットを通じて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開発を進めている。

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への開発作業と、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
- ・ 電離箱ガス自動混合フロー装置
- ・ リモート制御対応型 X 線検出系
- ・ 高速パルスカウント測定対応 19 素子 Ge-SSD 用 DSP

を重点的に整備している。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

全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。



図1 BL-12C 実験ハッチ内

BL-15A1 : XAFS (セミマイクロビーム) 実験ステーション

武市 泰男^{1,3}, 仁谷 浩明^{1,3}, 松岡 亜衣¹, 五十嵐 教之^{2,3}, 木村 正雄^{1,3}

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

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

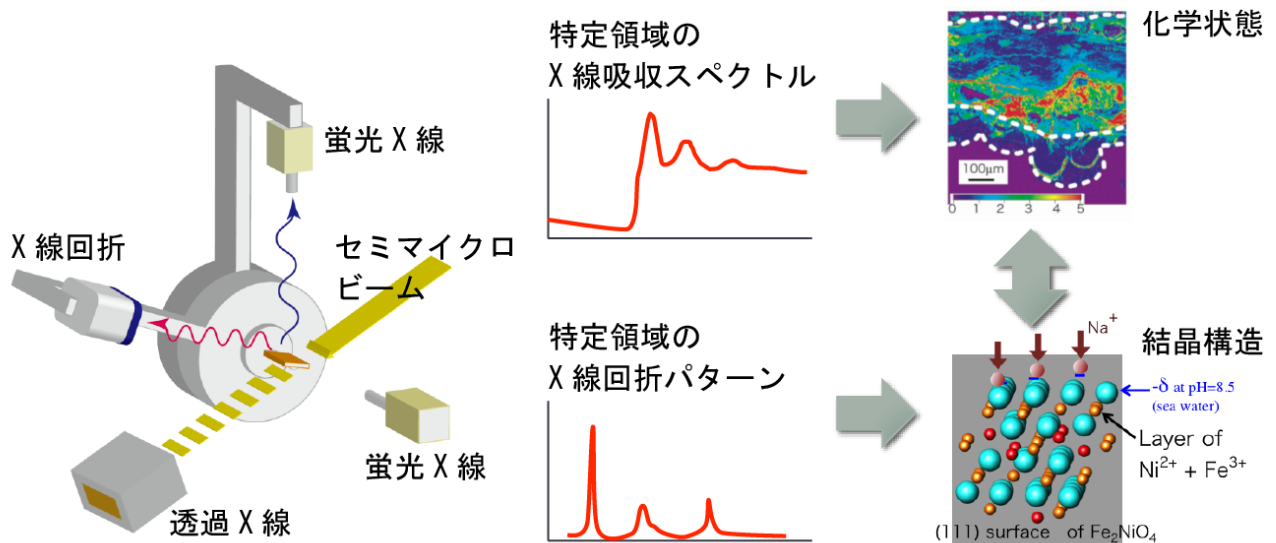


図 1 BL-15A1 で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折 X 線の測定が同時にでき、特定領域の X 線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

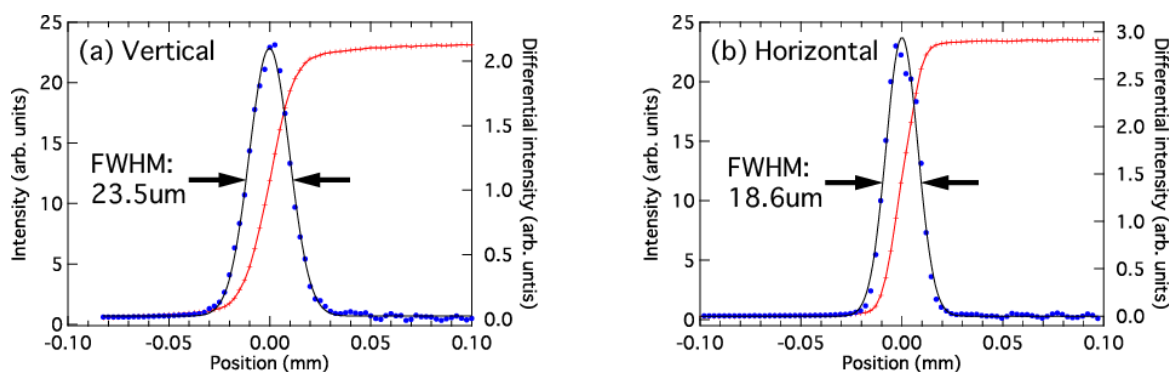


図2 BL-15A1 試料位置で測定した、(a) 垂直方向、(b) 水平方向のX線ビームサイズ

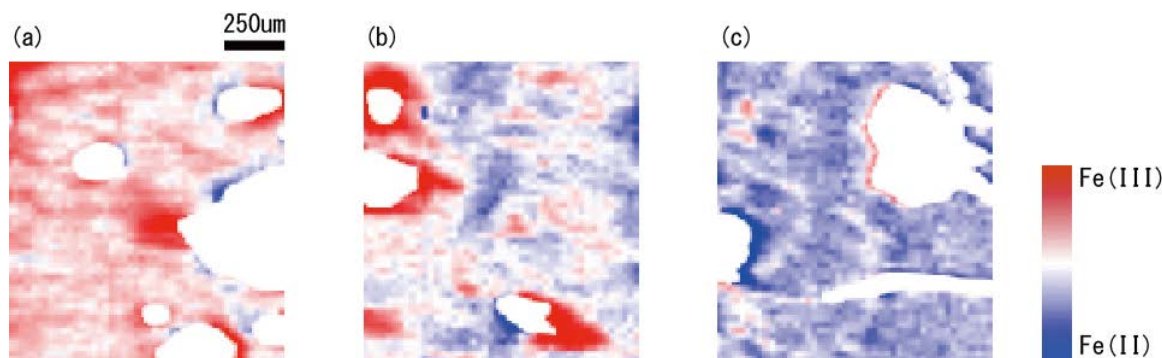


図3 BL-15A1 でのマッピング測定により得られた、鉄焼結鉱の還元反応における Fe の価数分布。(a) から (c) へ向かって、Fe の III 価から II 価への還元が進行している。

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。

また、環境科学・地球化学物質の微量元素の分布を捉え、さらに XAFS や XRD によって元素の吸着状況を分析するといった、BL-15A1 の大強度と複合分析を生かした研究成果も上がってきている [3]。

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。2017 年度は PF の運転期間によって、希望を満たすビームタイム配分が行われた期と、希望の約半分程度しか配分できなかった期とがあった。

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、増加する需要に応じていく。

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).
- [3] H.-B. Qin, Y. Takeichi, H. Nitani, Y. Terada, and Y. Takahashi, *Environ. Sci. Technol.* **51**, 6027 (2017).

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システムの他に、CWレーザーによる迅速温度ジャンプシステムを開発した。CWレーザーで得られる波長は1064 nmの近赤外線であり、これ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。またこのレーザーの切り出し用に新規にポッケルスセルを導入した。CWレーザーの切り出しには従来物理シャッターを用いていたため切り出しの立ち上がりおよび立ち下がりにミリ秒を要したが、ポッケルスセルの導入によりレーザーの切り出しの立ち上がりおよび立ち下がり時間が最短で10ナノ秒となった。これによりレーザーによる昇温直後および放冷直後の時間精度が格段に向上させることが可能になる。このレーザーシステムと既存の高強

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2017年度中にコミッショニングを終え、最小空間分解能が約50 nmの三次元CT像を取得することに成功した。またCT像のエネルギー依存を得ることにより最小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像が得られた。さらに硬X線光源を用いながらも、位相コントラストモードを用いることにより炭素のような軽元素の三次元CT像を得ることに成功した。現在はSIPプロジェクトの研究に利用され、主に航空機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を目的として研究が進んでいる。SIPプロジェクトは2018年度に終了するが、後継のSIPプロジェクトが計画されている。その状況次第であるが、本X線顕微鏡はPFとユーザーとの共同研究の形で、航空機材料以外の様々な系(例えば、電池材料、触媒材料、環境材料、耐食コーティング材料等)への展開を検討している。

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して成果創出するための対策を検討中である(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方策の一つとして、各実験のスループットをあげて、ビームタイムを効率的に活用できるような環境整備を進めている。例えば、シングルショットDXAFS実験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さらに進めて、

実験時間の短縮をはかれるように計画している。ユーザー持込のX線回折実験では、検出器を高効率のものに換えて測定的高速化を図る予定である。

ビームラインの競争力強化として、前述のSIPプロジェクトでの先端計測拠点としての役割を果たすべく、導入されたX線顕微鏡を活用して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引き続き担っていきたい。

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。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。

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 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自動 XAFS 測定システムの導入を予定している。



図1 AR-NW10A 実験ハッチ内