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、in situ ガス自動化システム(@BL-9C、AR-NW10A)、ハイスループット XAFS実験ステーションの自動測定(@BL-12C)が順調に稼働している。

BL-15A1ではアンジュレータからの高輝度セミマイクロビーム(20 µm 径)を用いて XAFS 分光と XRD の同視野観察が可能である。高速でのマッピング(いわゆる Onthe-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。

SIP「革新的構造材料」国プロで PF-AR の NW2A の実験ハッチ下流側に設置した X 線顕微鏡(XAFS-CT)は順調に稼働し、炭素繊維強化樹脂(CFRP)のき裂観察や、耐環境性セラミックコーティング(EBC)の化学状態の 3次元観察を進めた。同国プロが終了後は、当 Gr との個別の共同研究を通じて利用を展開していく予定である。

【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 10 回 TIA シンポジウム (2018.10.9), XAFS 講習会 (2019.3.7-8), 日本 XAFS 研究会同研究会 XAFS 光源検討 委員会,同研究会庶務幹事等, 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 の国際会議(XAFS18)での発表や国内外の施設の XAFS 関係者との連携をすすめている。こうした活動が契機となり International XAFS RoundRobin の話が具体化している。

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/XRF/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すするため、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 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。

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。2018年度は、6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。

3. 今後の展望

今後も、特に以下の点を念頭において、ビームラインや 関連設備の環境整備を進めていく。

- (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

そして、材料関連の研究の拠点のひとつとして機能する ことを目指していきたい。

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^{2,3},丹羽 尉博⁴,飯田 厚夫⁶ 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 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, ⁴ 物質構造科学研究所放射光実験施設, ⁵ 愛媛大学農学部, ⁶ 高エネルギー加速器研究機構

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 (K-B) 集光光学系(KB 実験)を用いた X線マイクロビーム(ビームサイズ約 5 μ m 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 μ m 径; PC 実験)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。2018 年度の整備状況と関連する活動について以下に記す。

- (1) 2014~2017 年度に引き続き 2018 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定型化を図り、運営ワーキンググループメンバ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) 2018 年度は, 第 I 期は PC 実験から開始し, 途中で KB 実験に設定を変えて実験を終えた。同様に第 II 期は KB 実験→ PC 実験の切り替えを行い, 第 III 期に PC 実験→ KB 実験の設定の切り替えを行った。
- (3) 2018 年度にはハードウェアの大きな故障はなかったが、11月に DXP と PC の通信不良が生じた。調査の結果、PC 中の DXP 初期化ファイルが壊れていたことが判明した。その他、X線のビーム位置を顕微鏡で見込めな

- い状態に陥るエラーがあった。ユーザーの操作に何らかの原因があると考えられるが、原因の特定には至らなかった。
- (4) BT 前後のハードウェアの立上げ・立下げに関するマニュアルを整備した。

3. ビームタイム利用状況

ビームタイムは、ユーザーからの「ビームタイム要求書」による要求希望時間および利用可能な時期についての要望に従い配分している。ユーザーグループ運営ステーション化以後は利用ユーザーの数が絞られた状態にあり、2018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ので問題は生じていない。空き時間はBT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。また2018年5月締め切りの課題申請時には、 継続申請が多いとはいえ、8件もの課題申請があった。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にあると考えられ 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6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、さらに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検討を進めており、2019 年度には、PC実験とKB実験の切り替えを年間で2回だ けにするなどの工夫を進めている。またビーム配分作業な ども 2018 年度途中より、ビームラインの運営を担当して いるユーザーが行う体制を確立した。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,CI 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、 CI 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。 二結晶分光器真空チェンバー内で二結晶分光器の冷却水配 管の詰まりが発生した。流量が正常時の数分の一しかない 状況であった。そのため、停止期間中に冷却水配管の交換 等の対応を行った。交換の際、従来よりも放射線損傷への 耐久性が向上したと謳われる冷却水配管を使用した。

この作業に伴い、分光結晶の位置や角度の調整を根本的に行う必要があると判断した。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、良好なビームを実験ハッチ内に導くことができた。

物構研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



図1 冷却水配管を交換した後の二結晶分光器チェンバー内の様子

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 の測定希望も一定程度ある。 高強度 X 線で MSSD 測定が出来ることから、需要の多い 実験ステーションとなっている。

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。

SX-mode で P, S, CI などの軽元素の測定が可能であり、例えば、金属錯体の配位子に含まれる S の XANES 測定から電子状態について考察するような実験が行われている。生体関連物質やその模倣錯体をはじめとして、これらの測定に関する潜在的需要はまだあると考えている。宣伝方法の工夫も含め、一層の需要を喚起したい。

また、液体試料の低温での測定希望が強く聞かれる。現 状の低温測定環境は真空引きされるため、液体試料の測定 には適していない。真空引きの必要のない低温測定環境の 整備を検討したい。

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 ^{1,2}, 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

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、従来よりさらに 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。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 用フローセルも導入された。

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及び高度化を進めていく。

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,細かなアップデートを随時実施している。

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

物構研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 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。この手法は全反射 X線分光法 TREXS(Total Reflection X-ray Spectroscopy)と名付け、更なる高度化を目指し、赤外反射吸収分光法IRRAS(Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)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)。TREXS と IRRAS の複合測定環境に合わせた専用の in situ cell の開発を行った。この in situ cell を用いて、TREXS と IRRAS の同時測定により表面での酸化反応や還元反応に関わる金属種及び表面分子種が計測可能であることを確認した [AIPConfProc, 2054 040016 (2019)]。

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、需要が急増した。この結果、希望時間数通りのビームタイムが配分可能な課題の評点は概ね同等程度となった。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。適切に宣伝を行い, 潜在的需要を喚起したい。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},君島 堅一 ^{1,2},松岡 亜衣 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 はハイスループット XAFS 実験ステーション として整備を進めており、自動測定システムの導入などに よ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。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。試験的にメー ルインサービスの提供も開始しており、今後も開発を進め 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
- ・高速パスルカウント測定対応 19 素子 Ge-SSD 用 DSP を重点的に整備した。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。



図1 BL-12C実験ハッチ内

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配分を行っている。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

2019 年度中に全自動測定システムを通常運用へ投入予 定。XAFS データベース連動のデータ処理システムの構築 を検討する。

BL-15A1:XAFS(セミマイクロビーム)実験ステーション

武市 泰男 ^{1,3}, 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 $2.1 \sim 15 \text{ keV}$ の大強度 X線を各種ミラーで $20 \mu m$ 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(J) や S(G) 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は図 1 に示すような多彩な検出器群を備えており、透過 X線,蛍光 X線,以線回折パターンの同時測定が可能である。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,元素分布だけからは判別できな

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、DECTRIS RIGI

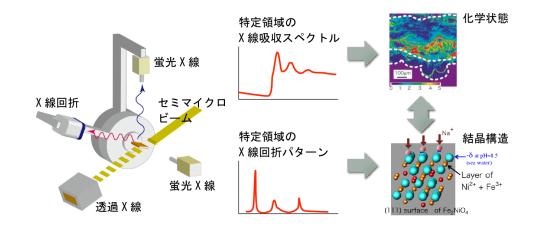


図 1 BL-15A1 で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折 X線の測定が同時にでき、特定領域の X線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

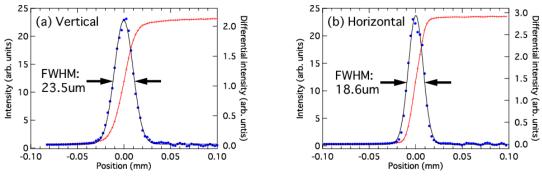


図 2 BL-15A1 試料位置で測定した, (a) 垂直方向, (b) 水平方向の X 線ビームサイズ

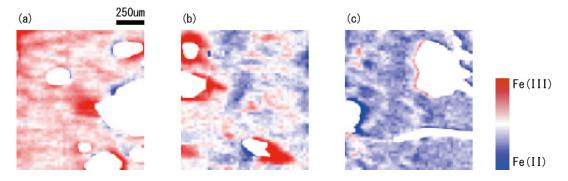


図 3 BL-15A1 でのマッピング測定により得られた, 鉄焼結鉱の還元反応における Fe の価数分布。(a) から (c) へ向かって, Fe の III 価から II 価への還元が進行している。

によるビーム位置検出とフィードバック処理によって, エネルギーを変化させた際のビーム位置ずれを無視できる程度まで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FeK端のまわりで変化させることで、鉄の価数分布を得ることに成功した。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 ほか旧物質化学ビームラインでの XAFS 実験や、BL-4A でのマイクロビーム分析実験の経験があるユーザーが中心である。従来のビームラインのビームサイズ・強度では困難であった実験や、XAFS という単独の分析手法で解決できなかった課題を、BL-15A1 のアプローチ(multi-scale, multi-modal)で取り組みたいとするニーズが高まっていると考えられる。

2018 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。BL-15A1 の複合的アプローチのメリットを最大限活かすには事前の予備検討とマンパワーが重要である。各ユーザーグループの研究進捗タイミングや構成メンバーの出入りによって、多くのユーザーが実験を希望する時期に偏りがあることが原因だと考えられる。

こうした複合アプローチは、実材料開発の面でもニーズが高い。事実、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 [4]、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 [5]、JXTG エネルギー株式会社による潤滑材料の化学状態分布解析といった企業研究者の利用が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).
- [3] H.-B. Qin, Y. Takeichi, H. Nitani, Y. Terada, and Y. Takahashi, Environ. Sci. Technol. 51, 6027 (2017).
- [4] H. Konishi, T. Hirano, D. Takamatsu, A. Gunji, X. Feng, S. Furutsuki, T. Okumura, S. Terada, and K. Tamura, J. Solid State Chem. 258, 225 (2018).
- [5] M. Kimura, I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao, and Y. Hiraoka, Sci. Rep. 8, 3553 (2018).

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^{2,3},森 丈晴¹,仁谷 浩明^{1,3},武市 泰男^{2,3},木村 正雄^{2,3} ¹物質構造科学研究所 放射光科学第一二研究系,²物質構造科学研究所 放射光科学第二研究系, 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

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(Dispersive 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 口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 反応系に適応される。後者は繰り返し可能な系を対象とし て光触媒、錯体などの光励起化学種の状態解明などに使用 される一方で、材料の破壊や衝撃圧縮などの不可逆な過程 の反応ダイナミクス解明にも力を発揮している[1]。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構造変化を解明するためのシングルショット DXAFS システムを活用して、不可逆反応の観察を行うための環境整備を進めている。そのひとつが、CWレーザーによる短時間での急加熱システムである。CWレーザー(1064 nm の近赤外線)により試料を非接触で短時間で加熱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 μ m 厚の金属箔であればマイクロ秒オーダーで融点まで到達させることが可能である。これにより、金属等の温度誘起の相転移の観察ができる。

さらに、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を格段に向上させるこ とが可能になる。また昇温速度に対応した時間スケールで 試料の温度を時分割に測定することが可能な赤外線温度計 も新たに開発した。これによりレーザー照射による XAFS スペクトルの短時間変化と試料の温度との関連を定量的に 対応づけることが可能となり、より精度の高い解析が可能 になった。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[2]。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。導入されたX線顕微鏡は最小空間分解能が約 50 nm の三次元 CT 像およびそのエネルギー依存を測定す 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(XAFS-CT)の 取得が可能である。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 像を得ることもできる。2018 年度までは 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められた。SIP プロジェ クトは 2018 年度に終了し、現在は S2 型および G 型課題 での共同利用実験が展開されており、航空機材料以外にも 電池材料、地球物理学分野へ展開されている。

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較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た。汎用性の高い high-flux ビームラインへの潜在的なニーズの高さを示していると考えている。ただし、近年では PF-AR の運転時間の減少のため、チャレンジングな研究課題にじっくりと取り組むことが困難になり、NW2A の有効課題が減少

し、結果として配分率が100%に近い状況に転じた。これはNW2Aでの潜在的なニーズ・アクティビティを損なうものであり非常に危機感を感じている。チャレンジングな研究課題に取り組むことは将来の成果創出のために不可欠であり、競争力のある課題が共存し成果創出できるための、ハード(ex. 測定のハイスループット化)およびソフト(ex. 重点領域テーマ制度)の両面での対策を検討中である。

4. 今後の展望

非常に短い PF-AR の運転時間を有効活用するための方 策のひとつとして、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 [3]。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の高速化を図る予定である。

ビームラインの競争力強化に関しては放射光施設スタッフが主導的に実施する研究の充実化を図る。導入されたX線顕微鏡を活用して航空機をターゲットとした構造材料の亀裂発生の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。さらに材料のみでなく,地球惑星学や岩石学といった分野での展開も進めていく。時間分解XAFSではCWレーザーを用いた鋼の温度誘起相転移の解明に関する研究をさらに進めることにより,鉄鋼材料の高付加価値化に不可欠な要因を明らかにする。NW2AではX線分光法をベースとして空間および時間のふたつの切り口から物質,材料の成り立ちや機能発現の起源を解明することに注力し,その分野をリードする土壌を創出する。

4. 引用文献

- [1] Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyanagi, K. Takahashi, M. Kimura, *High Pressure Research*, **36**, 471 (2016).
- [2] Y. Niwa, Y. Takeichi, T. Watanabe, M. Kimura, *AIP Conference Proceedings*, **2054**, 050003 (2019).
- [3] M. Hiraki, Y. Niwa, K. Takahashi, M. Yamanaka, M. Kimura, AIP Conference Proceedings, 2054, 060073 (2019).

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 ^{1,2} , 君島 堅一 ¹ 松岡 亜衣 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 PF-AR を光源とした XAFS 実 験ステーションであり、2.5 GeV の PF における XAFS 実 験ステーションでは届かないエネルギー域での実験をター ゲットにした実験ステーションである。PF/PF-AR 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。他 の XAFS ステーションの整備状況に合わせて AR-NW10A にも同様の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 ることを目指している。近年では、BL-9Cに導入された in situ 実験支援用のガスフロー・試料セルコントロールシ 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 (Digital Signal Processor) 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で、より高工 ネルギー域での XAFS 測定が可能になっている。

2. 整備開発および運用状況

ステーションでは PF 共通の XAFS 測定システムに加えて、常設設備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
- ・ 高速パスルカウント測定対応 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

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において PF の XAFS 実験ステーションとともに一括して割り当てを行っている。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 $8\sim42~{\rm keV}$ (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。

5 GeV 運転においても通常通りの実験が実施可能である。

4. 今後の展望

BL-12C 同様の自動 XAFS 測定システムの導入やメール 員サービスの実施などを検討している。



図1 AR-NW10A 実験ハッチ内