

## 5. ビームライン

---

## ビームライン

フォトンファクトリー（PF）には、2.5 GeV の PF リング、6.5 GeV の PF-AR の 2 つの放射光源があり、真空紫外線から硬 X 線まで幅広いエネルギー領域の放射光を利用することが可能である。PF に 39 ライン、PF-AR に 8 ラインの計 47 のビームラインがあり、それぞれの実験に最適化された装置や制御系が整備されている。

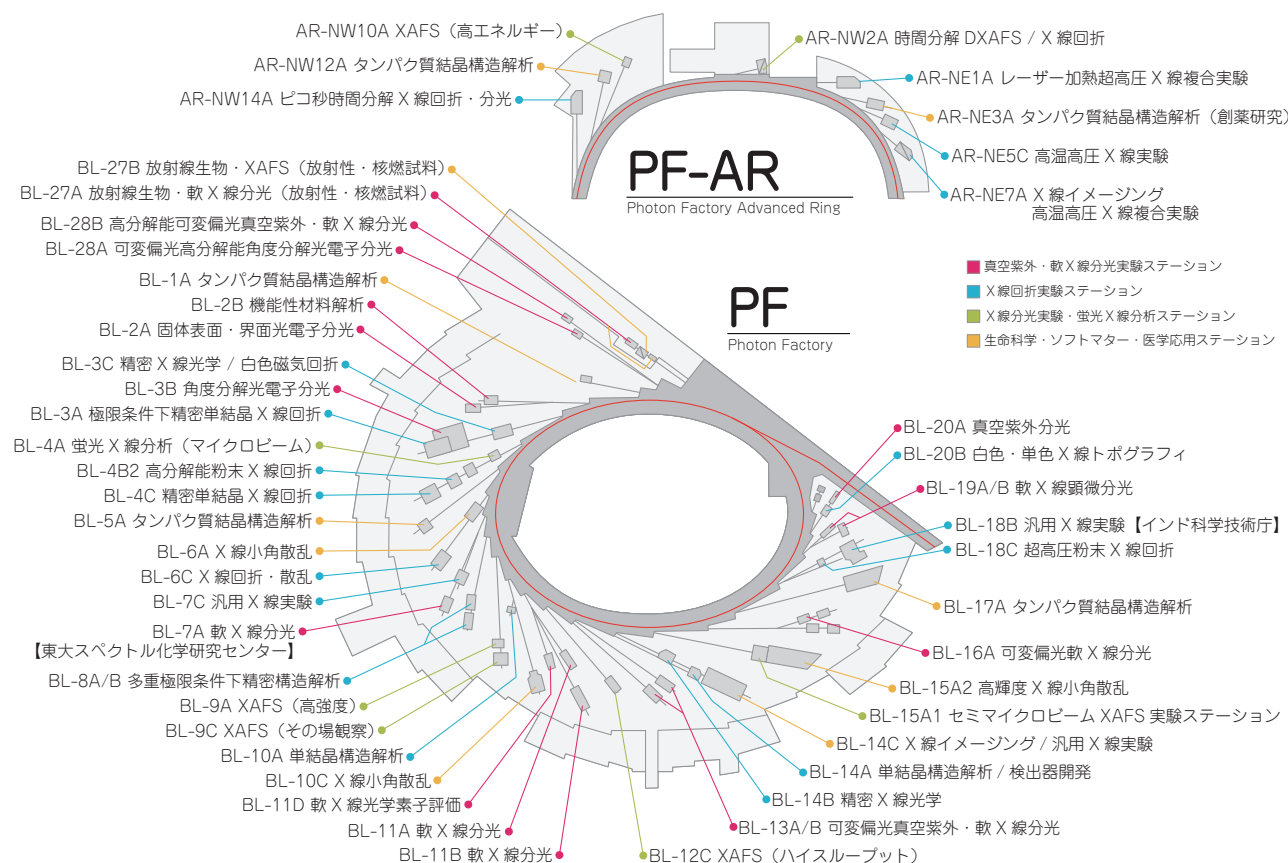


図 PF/PF-AR のビームラインマップ

表 ビームライン一覧（主な測定手法および PF-PAC 分科）

| PF-PAC*<br>分科名 | 主な測定手法                               | ビームライン                                                                                 |
|----------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| 電子物性           | 軟 X 線吸収分光, 光電子分光, 発光分光など             | 2A/B, 3B, 7A, 11A, 11B, 11D, 13A/B, 16A, 20A, 27A (放射線生物を除く), 28A/B                    |
| 構造物性           | 精密構造解析, 高圧物性, X 線光学など                | 3A, 3C, 4B2, 4C, 6C, 7C, 8A, 8B, 10A, 14A, 14B, 18B, 18C, NE1A, NE5C, NE7A (高圧), NW14A |
| 化学・材料          | X 線吸収分光 (XAFS) など                    | 4A, 9A, 9C, 12C, 15A1, 19A/B, 27B (XAFS), NW2A, NW10A                                  |
| 生命科学 I         | タンパク質結晶構造解析                          | 1A, 5A, 17A, NE3A, NW12A                                                               |
| 生命科学 II        | X 線小角散乱 (SAXS),<br>イメージング, トポグラフィーなど | 6A, 10C, 15A2<br>14C, 20B, NE7A (高圧を除く)<br>27A (放射線生物), 27B (放射線生物)                    |

\*PF-PAC：放射光共同利用実験審査委員会

## BL-1A：タンパク質結晶構造解析ステーション

松垣 直宏<sup>1,5</sup>, 山田 悠介<sup>2,5</sup>, 平木 雅彦<sup>3,4,6,7</sup>, 引田 理英<sup>2,5</sup>, 千田 俊哉<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系,

<sup>3</sup> 共通基盤研究施設機械工学センター, <sup>4</sup> 素粒子原子核研究所,

<sup>5</sup> 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,

<sup>6</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科加速器科学専攻,

<sup>7</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科素粒子原子核専攻

### 1. 概要

BL-1A は PF および PF-AR にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインの一つである。ターゲットタンパク質研究プログラム (2007 – 2011) のもとで建設され 2010 年よりユーザー公開されている。4 keV 近傍の低エネルギービームを利用した Native SAD 法による位相決定 (タンパク質に本来含まれるイオウ等の軽原子の異常散乱を利用した位相決定) を効率よく遂行できるビームラインとして整備・開発が行われている。短周期アンジュレータ光源と非球面集光光学系により試料位置で 10 ミクロン程度の大きさの高輝度ビームが利用可能であるため、微小結晶の回折実験に適したビームラインとなっている。また、測定を完全なヘリウム雰囲気で行えるなど、低エネルギービームを用いた実験に最適化されている。検出器は高いフレームレートを持つピクセルアレイ型検出器 (Dectris 社製 Eiger X 4M, 有効面積 155 × 163 mm, 2 台) で、2 台を V 字配置に切り替えることで高分解能データの収集も可能となっている。

### 2. 整備開発および運用状況

サンプルチェンジャーの動作・制御を最適化し、試料交換時間を従来の約 70 秒から 30 秒程度に短縮させた。合わせて、液体窒素デューワーの改良やサンプルアームの改良等を行い、試料交換システムの高度化を行った。

ヘリウムガス循環経路の吸湿剤 (分子シーブ) の量を増やし、配管をテフロンチューブから SUS 管に変更した。ガス中の水分量が減少し、長時間低温ガスを試料に吹き付けても試料上に霜が付着することが無くなった。

ビーム位置モニターの電極接続を改善することで信号ドリフトが小さくなり、ビーム位置を正確に取得しフィードバックできるようになった。試料部周辺にサーキュレーターを導入することで低温吹付ガスによる温度勾配が平滑化され、機器の温度ドリフトが減少した。この二点の改善により、より安定に微小ビームを試料に照射することが可能となった。

試料の観察カメラを他ビームラインで使用されている高性能なもの (IDS 社製) に置き換えることで、試料の視認性が向上した。また、故障していたバイモルフミラーの高圧電源を代替の新機種に置き換えた。故障のため 8 素子で湾曲させていたものを本来の 12 素子での湾曲に戻すこと

ができ、水平方向のビームサイズは本来の 13 ミクロン程度に復旧した。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム希望調査と配分は、5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインでまとめて行われ、主に微小ビームを必要とするユーザーに配分が行われた。低エネルギービームの利用も増えつつある。一般課題による利用、施設利用、民間共同研究による利用の他、創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム (BINDS) 事業に他ビームラインよりも大きな割合 (30 ~ 40%) でビームタイムを配分した。ここでは支援のためのビームタイムに加え Native SAD 法の手法開発等を目的とした高度化ビームタイムとして利用された。

### 4. 今後の展望

深紫外レーザーを用いた結晶加工と Native SAD データ収集・解析を組み合わせ、困難な位相決定の成功例が蓄積されてきている。今後も結晶加工機システムの高度化や回折データ収集との連携を強化し、ユーザーがアクセスしやすい環境を整備することで利用を促進する。

## BL-2A/B MUSASHI：表面・界面光電子分光，広エネルギー帯域軟 X 線分光

堀場 弘司<sup>1,2</sup>，北村 未歩<sup>1,2</sup>，組頭 広志<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系，

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 東北大学多元物質科学研究所

### 1. 概要

BL-2 MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and HeteroInterface) は，真空紫外光用と軟 X 線用の 2 台のアンジュレータをタンデム配置して排他的に利用することにより，同一のポートで 30-1800 eV の広範囲に渡って高エネルギー分解能かつ高フラックスな放射光ビームを供給できるビームラインである。

BL-2A ブランチにはエンドステーションとして in situ 角度分解光電子分光装置が常設されており，レーザー分子線エピタキシー法等で作製した酸化物薄膜表面やヘテロ界面に対して，偏光可変真空紫外光を用いた角度分解光電子分光や，軟 X 線を用いた内殻光電子分光や共鳴光電子分光等の様々な表面・界面光電子分光測定を同一試料で行うことが可能である。

BL-2B ブランチでは，通常の斜入射回折格子分光器の他に 2 結晶分光器を用いることで，更に広いエネルギー範囲の 30-4000 eV の放射光を同一のポートで利用できる。上流に株式会社日立製作所の専用ステーションが常設され (BL-2BH)，下流側はフリーポート (BL-2BF) として持ち込み装置による共同利用実験が可能である。

### 2. 整備開発および運用状況

2016 年までに，斜入射回折格子分光器と真空紫外光・軟 X 線用アンジュレータの調整が概ね終了し，A/B ブランチともに 30-1800 eV の範囲において設計通りの放射光ビームを利用することが可能となっている。現在 A/B ブランチともに，斜入射回折格子分光器からの真空紫外光・軟 X 線を利用した共同利用実験への供用を行っている。

BL-2A ブランチの角度分解光電子分光装置は共同利用実験装置として順調に稼働中である。

BL-2B ブランチでは，フリーポートにおいて持ち込み装置による共同利用実験を行っている。また，2 結晶分光器の調整が概ね完了し，新たに 2-4 keV までの高エネルギー X 線が利用可能となった。

### 3. ビームタイム利用状況

BL-2 MUSASHI では，全ビームタイムのうち概ね 30% 程度を株式会社日立製作所との共同研究で使用し，残りを共同利用実験へと開放している。共同利用実験としては，特に本ビームラインの他にはない特長である，真空紫外光・軟 X 線の相互利用や広エネルギー範囲を生かした利用課題

を推奨して，ビームタイム配分を行っている。具体的には，以下のような利用目的が挙げられる。

- (1) 軟 X 線内殻光電子分光と真空紫外角度分解光電子分光の同時測定による化学結合状態とバンド構造の相互理解
- (2) 軟 X 線角度分解光電子分光と真空紫外角度分解光電子分光の同時測定によるバルク電子状態と表面電子状態の相互理解
- (3) Li から Al までの *K* 端，3*d* 遷移金属 *L* 端等の軟 X 線吸収分光測定による機能性複合材料の全元素選択的電子状態解析

ユーザー利用としては，BL-2A ブランチの角度分解光電子分光装置では，BL-28 と差別化した高エネルギーの軟 X 線 (~500 eV) を使用した角度分解光電子分光実験がよく利用されている。また BL-2B ブランチにおいてユーザー自身の持ち込み装置による利用実験も年々増加している。

### 4. 今後の展望

斜入射回折格子分光器からの真空紫外光・軟 X 線を利用した共同利用実験に加えて，2 結晶分光器の調整が完了したことにより，4 keV までの高エネルギー X 線が利用可能となっているが，これを積極的に使用するユーザー利用はまだ行われていない。今後 Ca までの *K* 吸収端，および Ag 等の 4*d* 遷移金属 *L* 吸収端といった，更に幅広い X 線吸収分光測定を利用した研究の発展が見込まれる。



## 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所物質構造科学専攻

### 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が常設状態で回折実験が出来る国内唯一のビームラインであり、多くの磁場下構造物性研究が展開されている。

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 (10-600 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 GPa, 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  $\leq 7.5$  T, 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

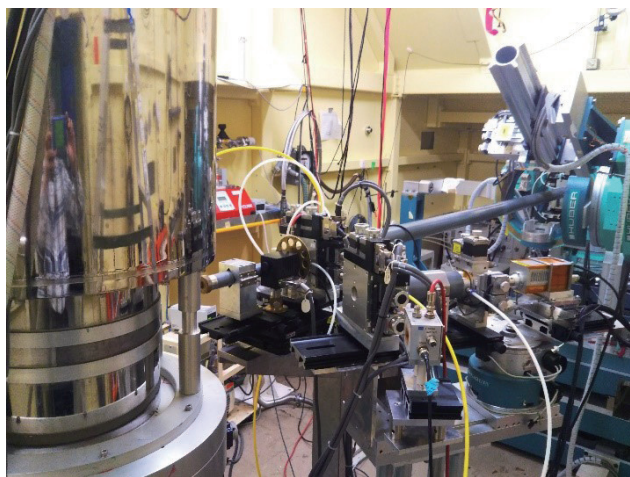


図 1 2 軸回折計上の超伝導磁石搭載型 He フロー型クライオスタット (左手) と 4 軸回折計 (右手奥)

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、表面・界面化学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、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。また、BL-4C で試験してきたパルス検出型 2 次元 X 線カメラは、ピーク位置の精密測定や S/N の向上など、大変有用であり、利用するユーザーが増加してきた。そこで今年度、新たにもう一台導入し、BL-3A, BL-4C で同時に利用可能な体制を整備した。同じく、BL-4C でテストしてきた新しいアテネータシステムは、利用する X 線エネルギーに応じてアテネータを交換する必要がなく有用であり、BL-3A にも今年度導入した。

BL-3A は、挿入光源ビームラインとして 2007 年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、モノクロ下流の 4 象限スリットのモータードライバが複数台故障し、中古品と交換し対応した。また、イオンチェンバー用の高圧電源が故障し、修理した。夏には、Windows 7 サポート終了対策の一環として、ビームラインのインターロックシステムが更新された。

また、はやぶさ 2 がリュウグウからの試料を持ち帰ることに備え、大気遮断での試料分析ができるよう BL-4B1 のハッチ内を整備中である。

### 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、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。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。

## BL-3B : VUV 24m 球面回折格子分光器 (SGM)

枝元 一之<sup>1</sup>, 吉信 淳<sup>2</sup>, 小澤 健一<sup>3</sup>, 山田 洋一<sup>4</sup>, 櫻井 岳暁<sup>4</sup>,  
奥平 幸司<sup>5</sup>, 中辻 寛<sup>6</sup>, 間瀬 一彦<sup>7,8</sup>

<sup>1</sup> 立教大学理学部化学科, <sup>2</sup> 東京大学物性研究所, <sup>3</sup> 東京工業大学理学院, <sup>4</sup> 筑波大学数理物質科学研究科,

<sup>5</sup> 千葉大学大学院工学研究科, <sup>6</sup> 東京工業大学物質理工学院, <sup>7</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>8</sup> 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-3B は, 2015 年度に PF と表面科学ユーザーグループ (UG) との間で結ばれた協定に基づき, UG 運営ステーションとして運営されている。

ベンディングマグネットからの光を利用する BL-3B は, 定偏角分光器を主体とする光学系を備え (図 1) [1], 10 – 300 eV の真空紫外 (VUV) から軟 X 線 (SX) 領域をカバーするビームラインである (図 2)。エンドステーションには, マイクロチャンネルプレートにより光電子検出感度を高めた VSW 社製 HA54 エネルギー分析器を備えた角度分解光電子分光装置, ARPES II が常設され, 固体表面・界面の物性解明を目指した研究が行われている。BL-3B は現在の PF では貴重な 100 eV 以下の VUV 光を利用できる

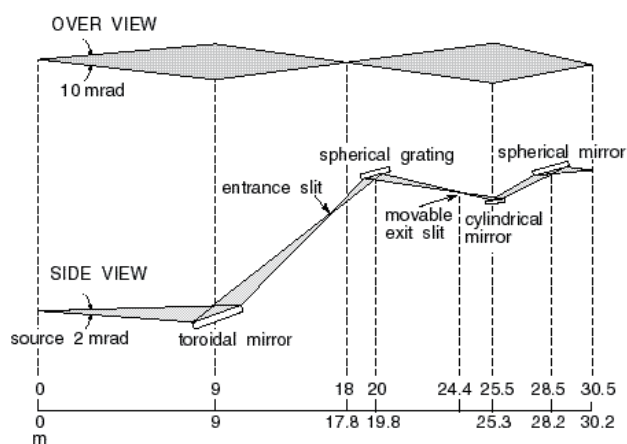


図 1 BL-3B の光学系の概略 [1]

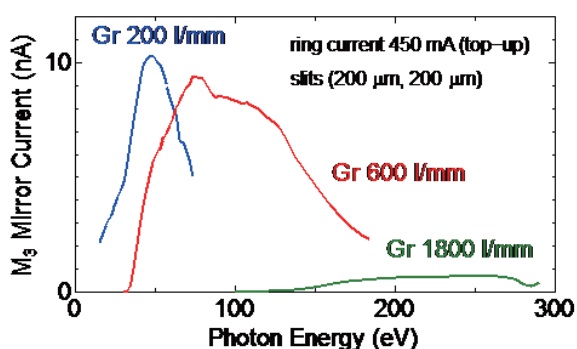


図 2 光強度のエネルギー依存性

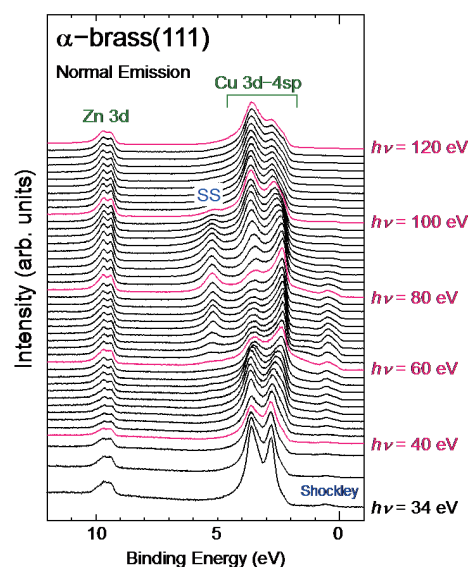


図 3 単結晶真鍮 (111) 表面の入射エネルギー依存スペクトル

ビームラインであり, 価電子帯, および浅い内殻準位に対して表面敏感な角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を高エネルギー分解能で行うことができる (図 3)。ARPES II にはオージェ電子分光器と低速電子回折光学系が設置されており, 固体表面研究に欠かせない表面元素分析や表面結晶方位といった情報も得られるようになっている。

測定試料はロードロックから搬入でき, ロードロックへの試料設置から最短 1 時間で ARPES 測定ができる。測定時に試料は Vacuum Generators 社製の 5 軸 Omniax マニピュレータに設置するが, このマニピュレータには, 試料加熱機構 (電子衝撃加熱と通電加熱) と液体窒素冷却機構が備わっており,  $-100^{\circ}\text{C}$  から  $1200^{\circ}\text{C}$  までの温度制御ができる。ARPES II には, 12 時間ベーキングで  $10^{-8}$  Pa の超高真空を作る試料準備槽が接続されており, 蒸着銃の設置等によりユーザーごとに試料作製環境を整えることが可能である。

以上のようなビームラインとエンドステーションの特性を活かし, 超薄膜の電子物性研究 [2], 貴金属単結晶 (111) 表面での Shockley 準位の分子吸着に対する応答研究 [3, 4], 金属リン化合物触媒表面の原子組成と電子構造の相関研究 [5], 有機半導体の電子物性研究 [6, 7] などが実施され, 成果を挙げている。

BL-3B のユーザーは, 48-2000 eV の VUV-SX 領域のア

ンジュレータ光を用いた高分解能光電子分光測定が可能  
な BL-13B の SES200 装置のユーザーである場合も多い。  
BL-3B のビームタイムは BL-13B に比べて比較的長く配分  
されるため、このようなユーザーは試料調製の最適条件を  
決めるような時間のかかる実験や放射光実験の経験が浅い  
学生の教育を兼ねた実験を BL-3B で行った上で、BL-13B  
での測定に臨むといった使い方をしている。

表面科学 UG は、オフラインにある ARPES 装置 (VG  
Microtech 社製 ARUPS 10) も管理運営している。本装置に  
はヘリウム放電管が取り付けられており、紫外光電子分光  
測定が行える。ARUPS 10 は ARPES II のバックアップと  
して重要であるとともに、ARPES II で新規材料の開発を  
行う上での予備実験を行う装置として、また ARPES 実験、  
表面科学実験の初心者への教育訓練用の装置として重要な役  
割を果たしている。

## 2. 整備開発および運用状況

ビームラインおよび ARPES II 装置の保守・整備・運用は、  
所内ビームライン担当者と協議の上、表面科学 UG の代表  
者および若干名からなる運営ワーキンググループ (以下運  
営 WG) が行っている。運営 WG の主な実務は以下の通  
りである。

- ・ 施設担当者と協力して分光器、実験装置 (ARPES II,  
ARUPS 10) の維持管理を行う。
- ・ ビームタイム配分原案を作成し、施設の確認、修正、  
承認を得る。
- ・ 新規ユーザーの教育を行う。

2010 年度以降、継続的に行ってきたビームライン /ARPES  
II 装置の整備開発は以下の通りである。

- (1) ビームライン最下流チャンバーの排気系改良による超  
高真空化
- (2) トランスファーによる試料搬送機構の設置と SES200  
装置との試料ホルダーの共通化 (2010 年 1 月)
- (3) 試料準備槽の設置 (2011 年 11 月)
- (4) 分光器プログラムの更新 (STARS 利用) (2014 年 11 月)
- (5) Omniax マニピュレータへの通電加熱システムの設置  
(2015 年 8 月)
- (6) 試料ロードロックの設置 (2016 年 8 月)
- (7) 電子エネルギー分析器 (CMA) と試料マニピュレータ  
の衝突防止装置の設置 (2017 年 8 月)

これらの整備開発作業と、装置故障への対処は全て表面科  
学 UG により行ってきた。

## 3. ビームタイム利用状況

2019 年度は G 型課題 12 件、S 型課題 2 件の利用があっ  
た。ビームタイムを希望する全グループが利用できること  
を配分方針としており、2019 年度もその方針に沿ったビ  
ームタイム配分を行った。また、新規ユーザーの開拓を目  
指しており、新規ユーザーに対しては優先的にビームタイ  
ムを配分する方針をとっており、装置利用の教育は表面科

学 UG が全面的にバックアップしている。

## 4. 今後の展望

BL-3B の ARPES II 装置では、2020 年度第一期までは  
BL-13B の SES200 装置と共通の試料ホルダーを利用し  
ていたため、同一試料を二つの装置で評価するような利用  
方法も可能であった。2020 年度第二期に SES200 装置の  
試料マニピュレータが iGONIO に更新され、それと共に  
試料ホルダーもオミクロンタイプに変更となった。今後、  
ARPES II でも試料ホルダーをオミクロンタイプに変更し  
て、再び装置横断的に同一試料を評価できるように整備を  
進める予定である。

## 引用文献

- [1] A. Yagishita, T. Hayaishi, T. Kikuchi and E. Shigemasa,  
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **306**, 578 (1991).
- [2] Y. Sugizaki, H. Motoyama, K. Edamoto, K. Ozawa, e-J.  
Surf. Sci. Nanotechnol. **16**, 236 (2018).
- [3] H. Mizushima, H. Koike, K. Kuroda, Y. Ishida, M.  
Nakayama, K. Mase, T. Kondo, S. Shin, K. Kanai, Phys.  
Chem. Chem. Phys. **19**, 18646 (2017).
- [4] K. Ozawa, Y. Mimori, H. Kato, M. Emori, H. Sakama, S.  
Imanishi, K. Edamoto, K. Mase, Surf. Sci. **623**, 6 (2014).
- [5] Y. Sugizaki, Y. Shimato, T. Yoshida, R. Sugimoto, N.  
Maejima, K. Edamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SIIC02  
(2019).
- [6] K. Ozawa, S. Yamamoto, M. D'angelo, Y. Natsui, N.  
Terashima, K. Mase, I. Matsuda, J. Phys. Chem. C **123**,  
4388 (2019).
- [7] A. L. Foggiatto, H. Suga, Y. Takeichi, K. Ono, Y.  
Takahashi, K. Kutsukake, T. Ueba, S. Kera, T. Sakurai,  
Jan. J. Appl. Phys. **58**, SBBG06 (2019).
- [8] T. Miyazawa, Y. Kano, Y. Nakayama, K. Ozawa, T. Iga,  
M. Yamanaka, A. Hashimoto, T. Kikuchi, K. Mase, J. Vac.  
Sci. Technol. A **37**, 02160 (2019).



## 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実験施設,

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[1,2]やパワーデバイス用半導体結晶の観察[3,4]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[5]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[6]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

2019年度は既存のビームライン機器及び測定装置の保守・整備を主にを行い、新規設備・装置の導入などは行わなかった。

### 3. ビームタイム利用状況

2019年度の有効課題は、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124日であり、充足率は97%だった。ビームタイムの内訳は格子定数の精密測定（旧S2型課題）の関連課題が41日（34%）、X線トポグラフィー関連の課題が51日（43%）、X線磁気回折関連の課題が0日（0%）、X線顕微鏡関連の課題が18日（15%）、その他が10日（8%）だった（図1）。全体的にビームタイムはやや不足しがちだが、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。

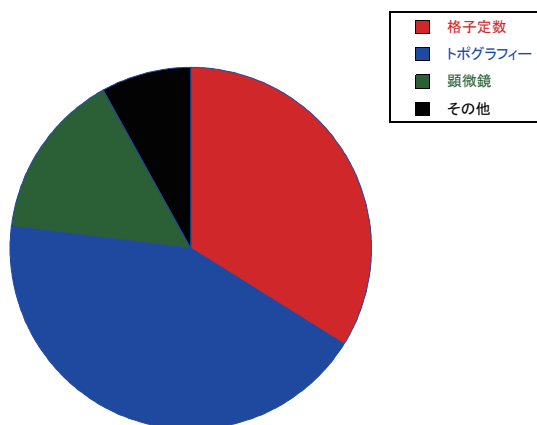


図1 ビームタイム利用の内訳

### 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] 物構研ハイライト「国際単位系（SI）kg再定義の舞台裏」（2018年11月9日）<https://www2.kek.jp/imss/news/2018/highlight/1107SI-1kg/>
- [3] K. Hirano *et al.* Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. **A741**, 78 (2014).
- [4] KEK プレスリリース「GaNの結晶欠陥を大面積且つ非破壊で検出・分類する方法を開発～青色LEDから電力制御素子まで、GaN結晶の高品質化を加速～」（2018年7月9日）[https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/20180709pressrelease\\_imss.pdf](https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/20180709pressrelease_imss.pdf)
- [5] M. Ito *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **502**, 012018 (2014).
- [6] N. Watanabe *et al.*, J. Phys. : Conf. Ser. **463**, 012011 (2013).

## BL-4A：蛍光X線分析／マイクロビーム分析

宇尾 基弘<sup>1</sup>，光延 聖<sup>2</sup>，高橋 嘉夫<sup>3</sup>，木村 正雄<sup>4,5</sup>，丹羽 尉博<sup>6</sup>，飯田 厚夫<sup>7</sup>

<sup>1</sup> 東京医科歯科大学医歯学総合研究科，<sup>2</sup> 愛媛大学農学部，<sup>3</sup> 東京大学大学院理学系研究科，

<sup>4</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系，<sup>5</sup> 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，

<sup>6</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設，<sup>7</sup> 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 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；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。2019年度の整備状況と関連する活動について以下に記す。

- (1) 2014～2018年度に引き続き2019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) 2019年度第Ⅰ期はKB実験のみとし、第Ⅱ期はKB実験からスタートして、期中でPC実験への切り替えを行って後半約1/3をPC実験とし、第Ⅲ期は前半をPC実験、期中でKB実験に切り替えて実験を終えている。
- (3) 2019年度にはハードウェアの大きな故障はなかった。X線のビーム位置を顕微鏡で見込めない状態に陥るトラブルの報告があったため、ユーザーへの注意喚起を行っている。

### 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、2019年度は要求ビームタイムが配分可能ビームタイムとほぼ同等なため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。また例年、継続申請が多いとはいえ、いくつかの新規課題申請もある。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いる。ユーザーの要望としてKB実験の希望が多いため、2019年度からは、PC実験とKB実験の切り替えを第Ⅱ期と第Ⅲ期の年間で2回だけにして運営の負担を軽減する工夫を行っている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-4B2：多連装粉末 X 線回折装置

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

<sup>1</sup>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, <sup>2</sup>大阪府立大学理学部物理学科,

<sup>3</sup>東京工業大学理学院化学系, <sup>4</sup>名古屋工業大学物質工学専攻, <sup>5</sup>東京大学化学システム工学専攻,

<sup>6</sup>京都大学理学研究科地球惑星科学専攻

### 1. 概要

BL-4B2 は「粉末回折ユーザーグループ」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、 $2\theta$  軸上に  $25^\circ$  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  $\theta$  軸、 $2\theta$  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  $\theta$  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  $1500^\circ\text{C}$  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

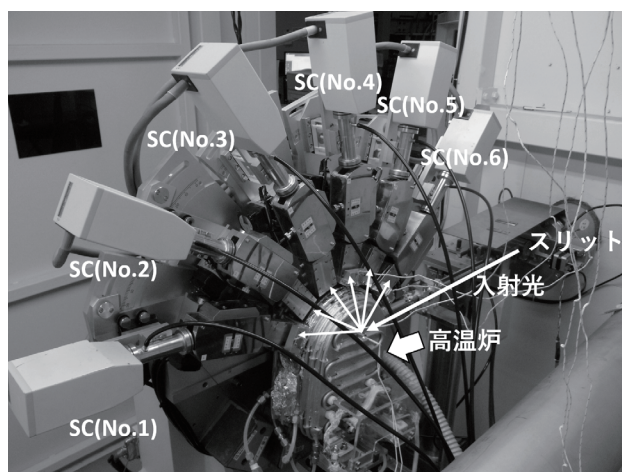


図 1 検出器多連装型軌道放射光粉末回折計 MDS (Multiple Detector System) 高温炉を使った平板試料台反射型測定設定

利用されている。キャピラリーサンプルについては、吹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は  $2\theta$  軸上にあり (図 1), 最小  $0.004^\circ$  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  $2\theta$  で  $125^\circ$  であっても、検出器 1 台当たりの測定角度範囲を  $25^\circ$  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  $1.2 \text{ \AA}$  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。

2019 年度には、高温その場観察により鉱物シリマナイトの構造変化を明らかにした研究 [4]、ナトリウムイオン電池の正極候補材料である  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}(\text{HPO}_3)_2$  の構造を明らかにした研究 [5]、高压合成した  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  の熱膨張挙動を明らかにした研究 [6] などが報告されている。 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  の例では、直径 2 mm 程度の微小なペレットを用いて、空気中で最大 1460°C まで加熱し熱膨張挙動を調べており、放射光と高温炉アタッチメントの特徴を活かした研究成果となっている。

### 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).
- [4] Y. Igami, S. Ohi, T. Kogiso, N. Furukawa, A. Miyake, Am. Mineral., **104**, 1051 (2019).
- [5] Z. Ma, L. Lander, S. Nishimura, M. Okubo, A. Yamada, Chem. Commun., **94**, 14155 (2019).
- [6] N. Nishiyama, K. Fujii, E. Kulik, M. Shiraiwa, N. A. Gaida, Y. Higo, Y. Tange, A. Holzheid, M. Yashima, F. Wakai, J. Euro. Ceram. Soc., **39**, 3627 (2019).

## 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、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してきた。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（10-600 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 GPa, 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、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、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。

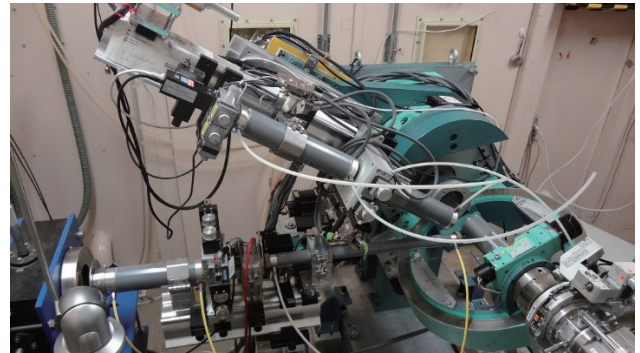


図 1 4 軸回折計に He 循環型冷凍機を搭載している。20 アーム上に、2 次元 X 線検出器が搭載され、精密な格子定数測定が行われている様子。

最近では、ユーザー独自の機器の持ち込みも増えてきているが、持ち込み機器に対しても SPEC からの制御が自由に行われている。

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、毎年 老朽化に伴う作業を行っている。今年度は、He 循環型冷凍機、フラットパネル、モータードライバー等の故障が発生し対応している。また試験的に利用してきたパルス検出型 2 次元 X 線カメラ（図 1）は、ピーク位置の精密測定や S/N の向上など、大変有用であり、利用するユーザーが増加している。そこで新たにもう一台導入し、BL-3A, BL-4C で同時に利用可能な体制を整備した。

### 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 でないとできない研究（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。

#### 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-5A：タンパク質結晶構造解析ステーション

松垣 直宏<sup>1,5</sup>, 山田 悠介<sup>2,5</sup>, 平木 雅彦<sup>3,4,6,7</sup>, 引田 理英<sup>2,5</sup>, 千田 俊哉<sup>2,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系,

<sup>3</sup> 共通基盤研究施設機械工学センター, <sup>4</sup> 素粒子原子核研究所,

<sup>5</sup> 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,

<sup>6</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科加速器科学専攻,

<sup>7</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科素粒子原子核専攻

### 1. 概要

BL-5A は PF および PF-AR にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインの一つである。文部科学省科学技術振興調整費、文部科学省新世紀重点創生研究プラン(RR2002) およびタンパク 3000 プロジェクトの予算により建設され 2004 年度よりユーザー公開されている。多極ウィグラーを光源とし、前置鏡、二結晶分光器、および擬似トロイダル鏡による光学系により 7~17 keV の幅広い波長範囲で 100~200 ミクロンサイズの高フラックスビームが利用できる。回折計横にはサンプルチェンジャーが常設されており、200 ~ 300 個の凍結試料を自動で交換することが出来る。様々な原子種からの多波長異常分散法による位相決定や、平均サイズのタンパク質結晶からのハイスループット測定等に適したビームラインである。当初から大面積の X 線 CCD 検出器 (ADSC 社製 Quantum 315, 有効面積 315 × 315mm) や高精度のゴニオメータを備え、高分解能データ収集することにも利用されてきた。2017 年度に X 線検出器がピクセルアレイ検出器 (Dectris 社製 Pilatus3 S6M, 有効面積 423.6mm × 434.6mm) に更新されると同時に回折計も一新された。

### 2. 整備開発および運用状況

2018 年度から開発を続けてきたサンプルチェンジャーの液体窒素デュワー用のフタは、5 月のビームタイムからユーザー実験に使用された。フタはスライド円盤方式で、霜の混入の低減、補充液体窒素の消費の低減効果が得られた。夏以降、動作シーケンスやサブデュワーの構造など更にいくつかの改善を行い運用に供した。冬の運転期には BL-17A, AR-NW12A にも同様のシステムが導入された。試料の観察カメラを他ビームラインで使用されている高性能なもの (iDS 社製) に置き換えることで試料の視認性が向上した。

秋のビームタイムでビームラインの分光器を冷却する液体窒素循環装置のコンプレッサーユニットが故障したため、液体窒素の注ぎ足し運転で乗り切った。装置は冬のビームタイム開始までに復旧した。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム希望調査と配分は、5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインでまとめて行われ、主に標準的な大

きさ (100~200 ミクロン以上) の結晶を持つユーザーに配分が行われた。検出器の面積が大きく高分解能までデータが取れるため、低分子結晶の回折データ収集にも一部利用された。また、試料回りの自由度を生かし、キャピラリー封入した試料の室温測定や、試料を光励起させた状態での測定なども行われた。

一般課題による利用、施設利用・民間共同研究による利用の他、創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業 (BINDS) の支援にもビームタイムが配分された。

### 4. 今後の展望

標準的な試料のハイスループット測定の効率化を進めるとともに、大面積検出器による高分解能測定、特殊環境下での測定等、ビームラインの特徴を生かす測定の積極的にサポートしていく。その一つとしての試料の湿度コントロールは、オフライン環境での試験を経て、回折計に常設できるよう計画している。

## BL-6A : X 線小角散乱ステーション

五十嵐 教之<sup>1,5</sup>, 森 丈晴<sup>1</sup>, 高木 秀彰<sup>1,5</sup>, 永谷 康子<sup>1</sup>, 大田 浩正<sup>2</sup>, 米澤 健人<sup>3</sup>,  
谷田部 景子<sup>3</sup>, 高橋 正剛<sup>3</sup>, 西條 慎也<sup>4</sup>, 鈴木 文俊<sup>4</sup>, 及川 哲郎<sup>4</sup>, 小菅 隆<sup>1</sup>, 清水 伸隆<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

<sup>3</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>4</sup> (株) 日本アクシス,

<sup>5</sup> 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-6A は偏向電磁石を光源とする X 線小角散乱 (SAXS) ビームラインで、最大で 100 nm 程度までの構造情報を得ることができる。測定 X 線波長は 1.5 Å 固定で、カメラ長は 250, 500, 1000, 2000, 2500 mm から選択する事ができるが、別途、高角散乱 (WAXS) 用のチャンバを利用する事も可能である [1-2]。測定試料分野は生体試料を含むソフトマテリアルからハードマテリアルまで多岐に渡っているが、2019 年度では、ビームタイムの 47.6% が材料科学 (ソフト & ハード)、30.2% が脂質・生体繊維試料、15.7% が BioSAXS (タンパク質 X 線溶液散乱) での利用になっており、残り 6.5% は施設の調整時間であった。測定形態としては、材料科学系の試料に「加熱」や「冷却」といった外部変調を加えた In-situ 時分割測定が主に実施されている。ビーム性能に関して他の小角散乱ビームライン BL-15A2, BL-10C と比較した場合、輝度に関しては挿入光源ビームラインである BL-15A2 には及ばないが、BL-10C よりは 2 倍程度となっている。一方、光学系配置に依存してビームの発散度が大いいため、小角分解能に関してはカメラ長が長くなるにつれて他の 2 本よりもやや劣る性能となっている。性能の詳細は小角散乱ビームラインの HP (<http://pfwww.kek.jp/saxs/>) にて公開している [1-2]。

### 2. 整備開発および運用状況

BL-6A は他の 2 本の小角散乱ビームライン (BL-10C, BL-15A2) と共に共同運用されているため、各所の高度化などは共通で実施している。以下は 3 ビームライン共通の高度化・整備状況である。2014 年の導入から約 6 年が経過し、Windows 7 のサポートが終了するタイミングにあわせて、6A, 10C, 15A2 のビームライン制御用、測定制御用、ユーザー解析用の全てのワークステーションを更新し、OS を Windows 10 pro workstation とした。各ソフトウェアの移設も問題無く完了し、安定に動作している。ステージ制御 GUI では、各ステージ動作に伴うビーム強度の変化をプロットする機能が整備されており、各ステージの位置合わせなどに活用されている。これまではビーム強度がガウシアン状のプロファイルを描いた場合に解析して、ピーク、重心、半値全幅中心位置を求め、ユーザーが指定する位置へステージを自動調整する機能が備わっていた。今回、さらにシグモイド状のプロファイルが得られた場合に、そのプロファイルを解析して、プロファイルを微分した際の

ピーク位置、最大値と最小値の中間値に移動する機能を追加した。また、これまで得られたプロファイルは自動的にシステムの指定するフォルダに保存されていたが、それとは別にユーザーが指定するフォルダにもコピーを保存できるように改良した。SAXS データの初期解析ソフトウェア SAngler[3] に関しては、非次元 Kratky Plot の解析機能、画像データの均一性評価機能、マルチスレッド環境に対応したパラレル処理機能などを追加して、2019 年度中にバージョン 2.1.34 まで公開した。SEC-SAXS 用の自動解析ソフトウェア Serial Analyzer[4] も様々な高度化を行ないバージョン 1.3.0 まで公開した。

### 3. ビームタイム利用状況

BL-6A のビームタイムは、他の 2 本の小角散乱ビームライン BL-10C, 15A2 と一体で日程配分を行なっている。基本的に評点に基づく傾斜配分を行なっており時期によって異なるが、1 課題に対して最大で 72 時間、続いて 48, 24, 12 時間の順でビームタイム時間を配分している。いずれのビームラインも現在非常に混雑している。ビームタイム開始時のセットアップは、休日平日に関係無く基本的に施設スタッフが対応している。エキスパートユーザーに関しては、ビームタイム中のセットアップ変更などは、自身で行なうことも可能である。

### 4. 今後の展望

PF の 3 本の小角散乱ビームラインは一体で運用されており、その高度化・整備に関しても同様である。BL-6A は光学系やスペースの問題から、測定波長が固定など他の 2 本と比較して利用環境に幾つか制限がある。しかし、その性能に合せて構築された実験系・装置系では不都合は無く、また、トライアル、講習会利用などにも活用するなど、今後も高精度なデータを安定に計測できる測定環境を提供する計画である。

### 引用文献

- [1] N Shimizu, T Mori, N Igarashi, H Ohta, Y Nagatani, T Kosuge and K Ito. J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 202008 (2013).
- [2] H. Takagi, N. Igarashi, T. Mori, S. Saijyo, H. Ohta, Y. Nagatani, T. Kosuge, N. Shimizu. AIP Conf. Proc. **1741**, 030018 (2016).
- [3] N. Shimizu, K. Yatabe, Y. Nagatani, S. Saijyo, T. Kosuge

- and N. Igarashi. AIP Conf. Proc. **1741**, 050017 (2016).
- [4] Serial Analyzer (<http://pfwww.kek.jp/saxs/SerialAnalyzer.html>) K. Yonezawa, M. Takahashi, K. Yatabe, Y. Nagatani and N. Shimizu. AIP Conf. Proc. **2054**, 060082 (2019).

## BL-6C：X線回折・散乱実験ステーション

八方直久<sup>1</sup>，杉山和正<sup>2</sup>，有馬寛<sup>3</sup>，福田勝利<sup>4</sup>，林好一<sup>5</sup>，村尾玲子<sup>6</sup>，木村正雄<sup>7,9</sup>，大田浩正<sup>10</sup>，中尾裕則<sup>8,9</sup>

<sup>1</sup> 広島市立大学情報科学研究科，<sup>2</sup> 東北大学金属材料研究所，<sup>3</sup> 総合科学研究機構中性子科学センター

<sup>4</sup> 京都大学産官学連携本部，<sup>5</sup> 名古屋工業大学工学研究科，<sup>6</sup> 新日鐵住金（株）先端技術研究所，

<sup>7</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系，<sup>8</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

<sup>9</sup> 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，

<sup>10</sup> 三菱電機システムサービス（株）加速器技術センター

### 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。また，必要に応じてホログラフィーや残留応力の測定装置を搬入したり，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，X線吸収スペクトル測定など，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 所内担当者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。2018年度に活動した小グループは，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。2018年度の装置整備では，数年前から断続的に行ってきた極低温蛍光X線ホログラフィー装置の整備がほぼ完了した。図1に写真を示す。従来は液体窒素吹き付けによる冷却で80 Kまでの冷却が下限であったが，この装置整備により，比較的小さいサイズの試料（2 mm 角程度）でも10 K程度での測定が可能となった。

### 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。特に近年は，科研費・新学術領域研究「3D

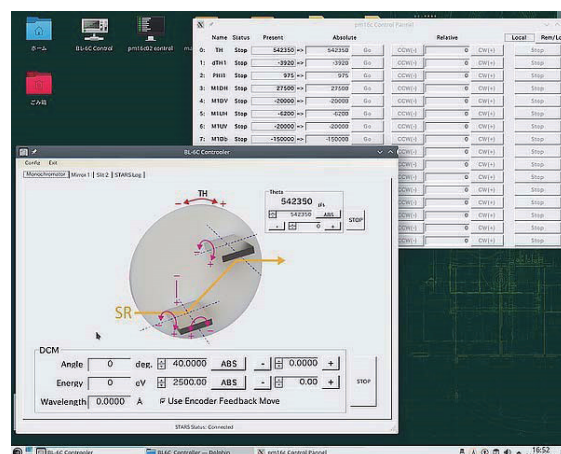


図1 OSがLinuxに変更整備されたビームライン制御PCのデスクトップ画像。他のビームラインと同様に StarsSTARS を介して，モノクロ，集光ミラー，およびスリットを制御する。

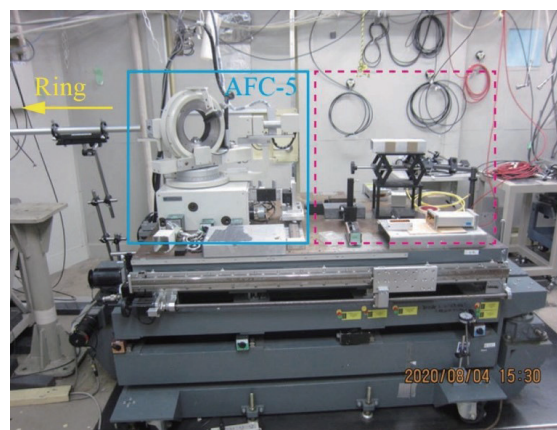


図2 3軸4円回折計を撤去した後のBL-6Cの様子。下流側の点線で囲んだ部分が撤去後の状態で，写真撮影の際は吸収分光実験ができるようにイオンチャンバーが設置されている。上流側は精密構造解析グループの Rigaku 4軸回折計 AFC-5。

活性サイト科学」（平成26～30年度）により，蛍光X線ホログラフィーユーザーが増加し（2018年度は14課題），全ビームタイムの半分程度を利用している。

### 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-7A：軟 X 線分光（XAFS, XPS）ステーション

雨宮 健太

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所物質構造科学専攻

### 1. 概要

本ビームラインは東京大学大学院理学系研究科附属スペクトル化学研究センター所属であるが、運営は PF の一般のビームラインと同様に行っており、雨宮が担当している。偏向電磁石を光源とし、不等刻線間隔平面回折格子を用いた斜入射分光器により、50-1300 eV の単色軟 X 線を利用することができる [1]。炭素、窒素、酸素など軽元素の K 吸収端、鉄、コバルト、ニッケルなど 3d 遷移金属の L 吸収端における X 線吸収分光法（XAFS）、X 線磁気円二色性（XMCD）、および各種元素の内殻光電子分光（XPS）を行うことを主な目的としており、特に炭素 K 吸収端においても光強度が極端には減少しないことが特長である。偏光としては水平直線偏光の他に、電子軌道面から 0.4 mrad 程度上または下の光を取り込むことで楕円偏光を利用することもできる。

### 2. 整備開発および運用状況

基本的にはすでに完成したビームラインであるため、光学系については現状を維持するための整備のみを行っている。2019 年度は後置集光鏡（Mf）および二枚組の高次光除去ミラー（Mc）についてコーティングの再蒸着を行い、炭素 K 吸収端光強度の強度を回復させた。焦点位置は一つだけであるが、その 0.7 m 程度上流に常伝導電磁石を用いた XMCD 測定装置（東京大学所有）を常設し、下流の装置を必要に応じて入れ替えて実験を行っている。ビームラインとして管理・運用している実験装置は、上流の XMCD 測定装置と、下流の小型深さ分解 XAFS 装置である。その他のユーザー持ち込み装置等は、下流のポートで受け入れられている。

### 3. ビームタイム利用状況

2019 年度のビームタイム配分率は、100%（第 1 期）、70%（第 2 期）、56%（第 3 期）であった。評点が高い課題を優先しながら、原則として利用を希望するユーザー全員にビームタイムを配分した。また、上流に XMCD 測定装置が常設されていて、そのまま下流にビームを抜くことができるため、上流で測定をしている間に下流で準備作業ができるように、配分を工夫した。

### 4. 今後の展望

ビームライン自体は特に改造等は予定していない。BL-7A と同程度のエネルギー領域をカバーするアンジュレータビームラインとして、BL-2、BL-13、BL-16、BL-19

があるので、それらとうまく使い分けていくことが有効であると考えている。特に最近、BL-7A で予備的（開発的）な実験を行い、目的が立ったところで BL-2 や BL-16 で本実験をして結果を出すというケースが増えてきており、引き続きこのような使い方を推進していきたい。ただし、光電子分光については、通常の測定であればアンジュレータビームラインの方が圧倒的に質の良いデータが短時間で得られるので、ユーザー持ち込み装置などを用いた特殊な実験のみを行うようにしていきたい。一方、吸収分光については、特に炭素、窒素、酸素のような比較的低いエネルギーに吸収端をもつ元素の場合、高いエネルギー分解能やフラックスを必要としない試料ならば、アンジュレータビームラインと遜色ないデータが得られるので、むやみにアンジュレータビームラインを利用せずに、BL-7A でできる実験は BL-7A で行うようにビームタイムをアレンジしていく予定である。

### 引用文献

- [1] K. Amemiya, H. Kondoh, T. Yokoyama and T. Ohta, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **124**, 151 (2002).

## 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実験施設,  
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、現時点では特定・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、現状の機能を可能な限り維持することに努めた。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を避けるようにしている。

2019年度、ユーザからの要望により実験ハッチ内の最下流Be窓位置を以下のように変更した（下図参照）。最下流Be窓はXAFS定盤を想定した配置になっており、実験ハッチ内に約60cm飛び出しいる。しかし、大型装置を設置する場合には、これが妨げになる場合があった。そこで実験ハッチ内真空ダクト単管を一部取り外して、Be窓位置を約25cm上流側に移動し、当該単管はBe窓下流側に設置して、そのままHeパスとして利用する。この変更により下流側のHeパスとして使用している単管は随時取

り外しが可能になるため、装置の設置状況に応じてパイプ長を調節可能になった。

### 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2019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、吸収分光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側からビームラインに特別な機能を追加する要望はほとんど無い。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。

2019年初めに光源加速器側真空と直結する上流部真空計コントローラのエラーがたびたび起こった。すでにメーカ側の修理ができない機種であるため、2019年度に真空計コントローラおよび真空計ゲージ球（ピラニーゲージおよびCCG）の全交換を実施するために機器を用意した。光源加速器側との日程調整の結果、実際の交換作業は2020年夏期停止期間中を予定している。

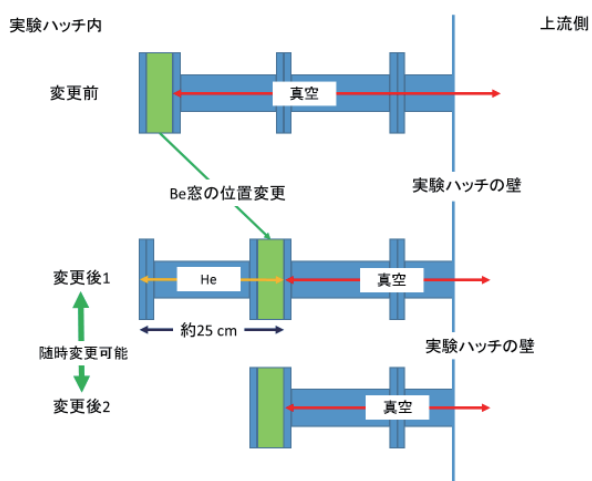


図1 変更前後の実験ハッチ内 Be 窓位置と He パスの有無の概念図

## 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

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

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、他のビームラインで特定の領域をゼロ次元ディテクターを用いて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~

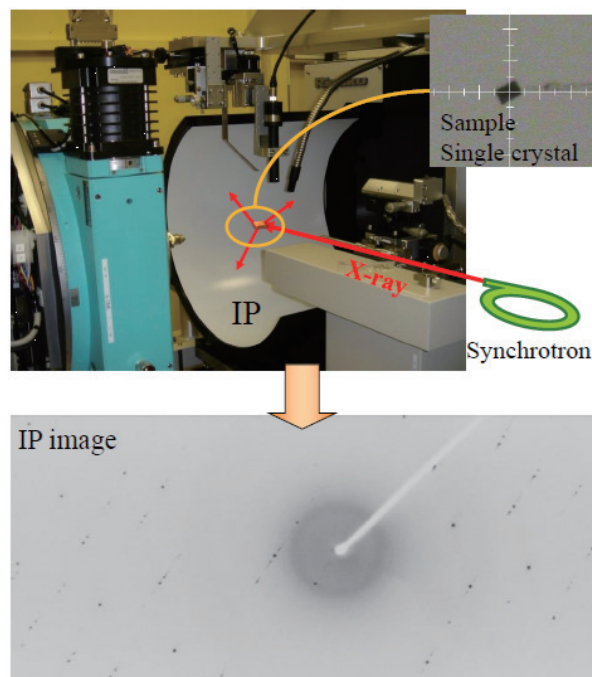


図1 BL-8Aに設置されているIP回折計

700 K)、粉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)を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

2019年度は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。

### 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。2020年度にBL-8Bに大面積ピクセルアレイ検出器を導入し、ハイスループットかつ高精度の回折実験の実現を目指して環境を整備していく予定である。



## BL-9A：XAFS（高強度）実験ステーション

阿部 仁<sup>1,3,4</sup>, 丹羽 尉博<sup>2</sup>, 仁谷 浩明<sup>2,3</sup>, 松岡 亜衣<sup>2</sup>, 小山 篤<sup>2</sup>, 武市 泰男<sup>1,3</sup>, 木村 正雄<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup>物質構造科学研究所放射光実験施設

<sup>3</sup>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, <sup>4</sup>茨城大学大学院理工学研究科

### 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。

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きた（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たい。また、「量子ビームを用いた食品科学」として他の量子ビーム研究者との連携も進めたい。

### 3. ビームタイム利用状況

材料科学部門の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。

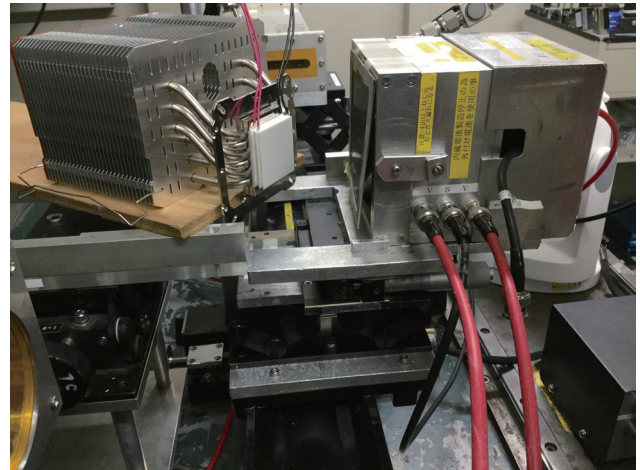


図1 ペルチエ素子を用いた低温測定のスタディの様子

SX-modeでP, S, Cl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。特に、直近2件のT型課題でこれらの実験が積極的に行われた。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実現を目指し、ペルチエ素子を用いた低温測定を検討している。これは上記T型課題の一環としても実施している。



## BL-9C : XAFS (その場) 実験ステーション

阿部 仁<sup>1,3,4</sup>, 丹羽 尉博<sup>2</sup>, 仁谷 浩明<sup>2,3</sup>, 武市 泰男<sup>1,3</sup>, 君島 堅一<sup>2,3</sup>, 松岡 亜衣<sup>2</sup>, 小山 篤<sup>2</sup>, 木村 正雄<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup>物質構造科学研究所放射光実験施設

<sup>3</sup>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, <sup>4</sup>茨城大学大学院理工学研究科

### 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きた (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)]。固液界面への適用を目指し、検討を進めている。

### 3. ビームタイム利用状況

材料科学部門の 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-10A：鉱物・合成複雑単結晶構造解析

吉朝 朗<sup>1</sup>, 杉山 和正<sup>2</sup>, 宮脇 律郎<sup>3</sup>, 栗林 貴弘<sup>4</sup>, 熊井 玲児<sup>5,6</sup>

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

<sup>4</sup> 東北大学理学研究科, <sup>5</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系,

<sup>6</sup> 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 は、途切れの無いチューナブル波長と極めて高い回折角度精度により放射光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逆空間での空間分解能に秀でたビームラインである。優れた物性を発現する素子材料や天然結晶の鉱物など、複雑な化学組成や変調構造などを解明すべく、新物質・新種鉱物の結晶の構造決定や精密構造解析を軸に、原子レベル構造や電子密度分布、欠陥構造解析、Debye-Waller 因子による格子振動解析、相転移機構、物性の発現機構解析等の多様な実験が行われている。精密単結晶回折実験による電子軌道の観測、空間群の詳細決定、対称中心存在の有無やキラリティーの決定、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、これらの重要情報の解読は、分解能の向上やノイズの低減等による高い精度での測定が決めてとなる。この装置では、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・電場印可実験等の各種物理条件を変えた測定が可能である。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、新鉱物・新規物質の探索を行い次世代の研究者の育成も含め、新規材料等の開発へ繋がる研究も推進している。

### 2. 整備開発および運用状況

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。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、回折計の保持強度は高くしてある。

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、多様な実験をより容易に行える高度化を計画している。ソフト・ハード双方による高精度化、二次元検出器利用、妨害散乱X線除去法の確立、吸収補正の容易化、異常分散・多重散乱観測・補正などを取り入れことで多様な実験の高効率化や深化が行えるよう、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できる装置の開発を考えている。

日本産新鉱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、新鉱物として公式に記載されるには基本データの収集に高輝度、高精度の技術を要することが多い [1]。新物質開発や新鉱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鉱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。シャープなX線回折ピークが得られることから、結晶評価に優れ、長崎での日本産の天然マイクロダイヤモンドの発見にも貢献している [2]。百万 G の超重力印加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。

### 3. ビームタイム利用状況と成果の例

2019 年度には、日本産新鉱物の高精度結晶学的データ測定やダイヤモンドアンビルセルによる高压下での測定、超重力を印加した新物質の測定、機能性結晶の精密解析に向けた測定、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、放射光共同利用実験審査委員会 (PF-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。極微小天然鉱物試料や高压下での測定では、長時間のマシントime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。今後も装置の更新高度化により改善に努める。

BL-10A での単結晶X線回折実験による最近の成果の1例を紹介する。茨城県日立鉱山から発見された珍しい化学組成  $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$  を持つ、新しいタイプの結晶構造の新鉱物として、国際鉱物学連合 IMA の新鉱物・命名・分類委員会において審査され、2018 年 6 月に認定された [1]。日立鉱 (hitachiite) と命名されたこの新鉱物は微量・極微小で、重金属元素 (Pb と Bi) を含むため実験室では構造解析が難しく、BL-10A の装置による結晶学的データの獲得・

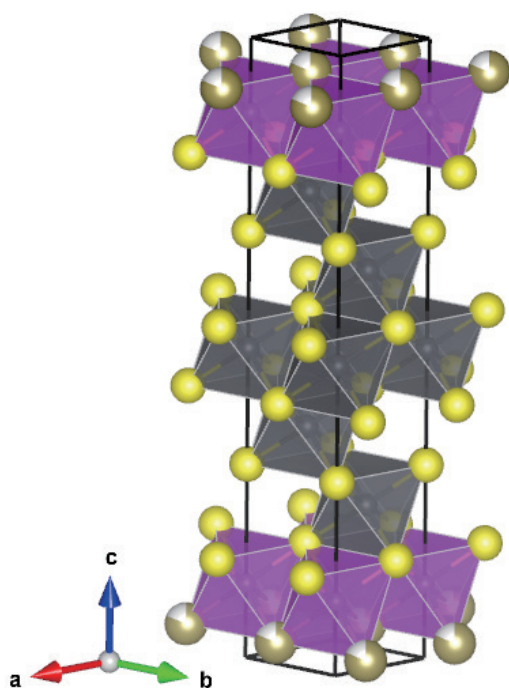


図1 新鉱物「日立鉱」 $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ の結晶構造図。硫黄に囲まれた灰色の鉛多面体層が $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 層に挟まれた構造。関連構造を示す $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$ の式で日立鉱は $n = 5$ で、 $\text{PbS}$ 層が5層挟まれている [1]。

構造解析が威力を発揮した。茨城県からの新鉱物の発見は初めてである。研究成果は、鉱物学分野で最も歴史的権威ある英国の学術雑誌「Mineralogical Magazine」に掲載された。日立鉱山不動滝鉱床は5.3億年前に生成された日本最古の鉱山の一つで、海底熱水鉱床を起源とする鉱床である。海底で形成される熱水鉱床には日立鉱が普遍的に存在すると考えられ、地球科学的な見地から、鉱床の生成環境の研究に役立つことが期待されている。この鉱物に関連した構造群は化学組成と結晶構造に基づく考察(図1)から、 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} \cdot n\text{PbS}$  ( $n = 5$ が日立鉱)で表されることが明瞭になった。前述の式に基づく $n = 3$ および4の鉱物は未発見で、新たな鉱物種として発見される可能性が残されている。

#### 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、二次元検出器が主流となる中、存在意義は大きい。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、本装置により築かれたノウハウを基に日本先導の先端装置の開発を行いたい。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得たい。

#### 引用文献

- [1] Hitachiite,  $\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_6$ , a new mineral from the Hitachi mine, Ibaraki Prefecture, Japan. T. Kuribayashi, *et al.*

Mineralogical Magazine, volume 83, (2019), 733-739.  
doi:10.1180/mgm.2019.45

- [2] Microdiamond in a low-grade metapelite from a Cretaceous subduction complex, western Kyushu, Japan" by T. Nishiyama *et al.* Scientific Reports, (2020) 10:11645.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-68599-7>



## BL-10C : X 線小角散乱ステーション

清水 伸隆<sup>1,5</sup>, 米澤 健人<sup>2</sup>, 大田 浩正<sup>3</sup>, 永谷 康子<sup>1</sup>, 高木 秀彰<sup>1,5</sup>, 森 丈晴<sup>1</sup>, 谷田部 景子<sup>2</sup>,  
高橋 正剛<sup>2</sup>, 西條 慎也<sup>4</sup>, 鈴木 文俊<sup>4</sup>, 及川 哲郎<sup>4</sup>, 小菅 隆<sup>1</sup>, 五十嵐 教之<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup>物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

<sup>3</sup>三菱電機システムサービス(株)加速器技術センター, <sup>4</sup>(株)日本アクシス,

<sup>5</sup>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-10C は偏向電磁石を光源とする X 線小角散乱 (SAXS) ビームラインで, 最大で 150 nm 程度までの構造情報を得ることができる。利用可能な測定 X 線波長は 0.89 ~ 1.77 Å の範囲で, カメラ長は 250, 500, 1000, 2000, 3000 mm から選択する事ができるが, 別途, 高角散乱 (WAXS) 用のチャンバを利用する事も可能である。測定試料分野は生体試料を含むソフトマテリアルからハードマテリアルまで多岐に渡っているが, 2019 年度では, ビームタイムの 28.2% が材料科学 (ソフト&ハード), 9.7% が脂質試料, 56.5% が BioSAXS (タンパク質 X 線溶液散乱) での利用となっている。上記割合の通り, BioSAXS 利用に向けて測定装置や試料環境などが中心的に整備されている。ビーム性能に関して他の小角散乱ビームライン BL-15A2, BL-6A と比較した場合, 輝度に関しては挿入光源ビームラインである BL-15A2 はもちろん, BL-6A にもやや劣っている (BL-6A の 1/2 程度)。一方, 2013 年度末に実施したビームラインの大規模高度化によって波長変更が可能となり, ビームの発散度を抑えつつカメラ長を伸ばした効果で計測可能な小角分解能が 1.5 倍に増加し, また WAXS 計測系も導入されている。従って, フルタイムで利用できない BL-15A2 の状況から, PF の小角散乱ビームラインの中では最も汎用度が高いビームラインと位置づけている。性能の詳細は小角散乱ビームラインの HP (<http://pfwww.kek.jp/saxs/>) にて公開している [1]。

### 2. 整備開発および運用状況

BL-10C 及び BL-15A2 で運用中の SEC-SAXS 測定システムに関して, SAXS と紫外可視吸収スペクトル測定の同時測定を可能とする光ファイバ装着型セルホルダ, 及び試料セルの改良を行なった。これまで利用中のセルホルダでは光ファイバは試料セルに対して 60 度の角度で装着していたが, 新しいタイプでは 45 ~ 60 度の範囲で調整出来る構造とした。さらに, セルホルダにおけるセルの固定方法, セルへの HPLC からの PEEK チューブの固定方法を改良した。その結果, 以前より安定にセル, チューブを固定できるだけで無く, 経路短縮に伴い試料の希釈率をやや抑えることができた。また, 新型のセルホルダ構造に対応するために, セルホルダ下流側の真空パスのノーズ形状を変更し, 上流側のピンホール付コリメータも新しい形状のものを導入した (図 1)。

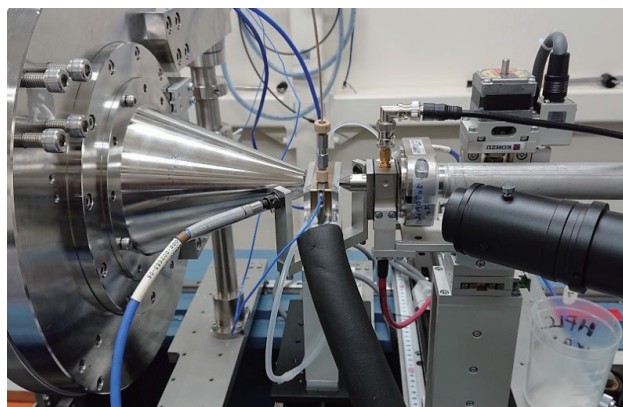


図1 新規開発された光ファイバ装着型試料セルホルダと SEC-SAXS 測定時の試料周辺環境

BL-10C では, SEC-SAXS 用の HPLC として, 2016 年度より Waters 社の Acquity UPLC H-Class を利用していたが, これまでも時折, 試料を注入する Auto Injector 周りの圧力異常の問題によって適切に試料が注入できないだけでなく, 最悪試料を全損するトラブルも発生していた。メーカーと協議の上でパーツ交換や設定変更などで対応してきたが, 完全に解消することは出来ず, 2019 年度途中には圧力異常で Auto Injector が全く機能しない状態になり装置の利用を停止する状況に至った。そこで, BL-15A2 で安定に利用できている島津製作所の HPLC システム Nexera-i と同型の Prominence-i を BL-10C に導入した (図 2)。導入は 2020 年 3 月のため, 2020 年度の利用では安定利用されると期待している。

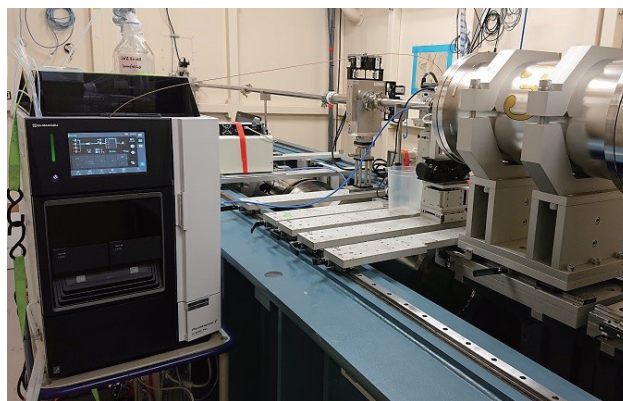


図2 BL-10C に新規導入された SEC-SAXS 用 HPLC (Prominence-i (島津製作所))



BL-10C は他の 2 本の小角散乱ビームラインと共に共同運用されているため、各所の高度化などは共通で実施している。以下は 3 ビームライン共通の高度化・整備状況である。2014 年の導入から約 6 年が経過し、Windows 7 のサポートが終了するタイミングにあわせて、6A, 10C, 15A2 のビームライン制御用、測定制御用、ユーザー解析用の全てのワークステーションを更新し、OS を Windows 10 pro workstation とした。各ソフトウェアの移設も問題無く完了し、安定に動作している。ステージ制御 GUI では、各ステージ動作に伴うビーム強度の変化をプロットする機能が整備されており、各ステージの位置合わせなどに活用されている。これまではビーム強度がガウシアン状のプロファイルを描いた場合に解析して、ピーク、重心、半値全幅中心位置を求め、ユーザーが指定する位置へステージを自動調整する機能が備わっていた。今回、さらにシグモイド状のプロファイルが得られた場合に、そのプロファイルを解析して、プロファイルを微分した際のピーク位置、最大値と最小値の中間値に移動する機能を追加した。また、これまで得られたプロファイルは自動的にシステムの指定するフォルダに保存されていたが、それとは別にユーザーが指定するフォルダにもコピーを保存できるように改良した。SAXS データの初期解析ソフトウェア SAngler[2] に関しては、非次元 Kratky Plot の解析機能、画像データの均一性評価機能、マルチスレッド環境に対応したパラレル処理機能などを追加して、2019 年度中にバージョン 2.1.34 まで公開した。SEC-SAXS 用の自動解析ソフトウェア Serial Analyzer[3] も様々な高度化を行ないバージョン 1.3.0 まで公開した。

### 3. ビームタイム利用状況

BL-10C のビームタイムは、他の 2 本の小角散乱ビームライン BL-6A, 15A2 と一体で日程配分を行なっている。基本的に評点に基づく傾斜配分を行っており時期によって異なるが、1 課題に対して最大で 72 時間、続いて 48, 24, 12 時間の順でビームタイム時間を配分している。いずれのビームラインも現在非常に混雑しているが、3 本の中で BL-10C の利用希望が突出している。ビームタイム開始時のセットアップは、休日平日に関係無く基本的に施設スタッフが対応している。エキスパートユーザーに関しては、ビームタイム中のセットアップ変更などは、自身で行なうことも可能である。

### 4. 今後の展望

PF の 3 本の小角散乱ビームラインは一体で運用されており、その高度化・整備に関しても同様である。BL-10C は最も汎用度が高く様々な試料分野に活用されているが、BioSAXS 利用が増加しており HPLC などの利用と相まって、今後もこの傾向が続くと推測される。

### 引用文献

[1] N. Shimizu, T. Mori, Y. Nagatani, H. Ohta, S. Saijo,

H. Takagi, M. Takahashi, K. Yatabe, T. Kosuge and N. Igarashi. AIP Conf. Proc. **2054**, 060041 (2019).

[2] N. Shimizu, K. Yatabe, Y. Nagatani, S. Saijyo, T. Kosuge and N. Igarashi. AIP Conf. Proc. **1741**, 050017 (2016).

[3] K. Yonezawa, M. Takahashi, K. Yatabe, Y. Nagatani and N. Shimizu. AIP Conf. Proc. **2054**, 060082 (2019).

# BL-11A：軟 X 線斜入射回折格子分光ステーション

北島 義典

物質構造科学研究所放射光実験施設

## 1. 概要

BL-11A は、偏向電磁石を光源とし、集光鏡と不等間隔平面回折格子を用いた可変偏角斜入射分光器により、70-2000 eV の単色軟 X 線を利用することができるように設計されている。光源がアンジュレータではなく偏向電磁石であることから、特に幅広いエネルギー領域にわたって利用できることを特徴に光学系が設計されており、C（炭素）、N（窒素）、O（酸素）、F（フッ素）、Na（ナトリウム）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）など軽元素の XAFS スペクトル測定が可能である [1]。これらの軽元素は、材料科学、環境科学、生命科学など、広範な分野で重要であり、利用実験としても「電子物性」「化学・材料」「構造物性」「生命科学」を含む様々な分野の測定が行われている。

BL-11A としては、PF 創設当初の 1982 年から市販の回折格子分光器を設置した固体分光ビームラインとして整備されたが、1996 年に光学系を全面更新したところ、それまで回折格子分光と結晶分光の狭間とされてきた 1000-1800 eV の軟 X 線領域の利用が可能となった。このエネルギー領域を利用できる実験ステーションは少なく、汎用ステーションとして実験装置を持ち込むことが可能となっているため、近年では、分光測定のみならず、軟 X 線領域の回折実験も開始され、検出器開発や光学素子評価等も含め、多種多様な実験が行われている。

## 2. 整備開発および運用状況

2013 年度末に光学系の大幅更新を行って安定性の向上が図られた。2014 年度初めからは光学系の調整に時間を割かなければならなかったが、加速器の運転時間が短いなか、全く利用実験が行えないという状況を避けるため、2014 年 11 月から理想的とは言えない状況でも利用実験を一部再開していたが、2015 年度で光学系の調整は基本的に終了し、2016 年度からは全ての時間を利用実験に充てており、2019 年度も順調に利用実験が行われた。

## 3. ビームタイム利用状況

近年は同じエネルギー領域をカバーするアンジュレータ光源の高性能ビームラインが立ち上がってきているが、検出器の開発や新しい実験装置の立ち上げなど、少し時間をかけなければならない利用には適している。産業利用、元素戦略プロジェクトによる優先利用を含め、新規の利用希望にも迅速に対応して測定が行えるようにしている。

## 4. 今後の展望

偏向電磁石光源の汎用実験ステーションであることから、大きな投資を行うことなく、現状の汎用性を維持して利用研究を促進していきたいと考えている。

## 引用文献

[1] <http://pfwww.kek.jp/sxspec/sx/bl11a.html>

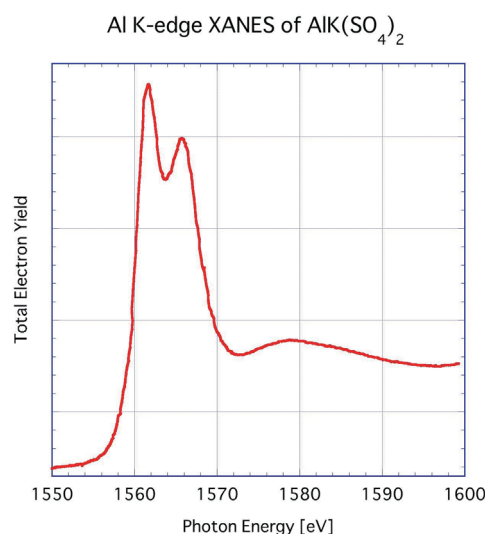


図1 カリミョウバンの Al K 吸収端 XANES スペクトル

## BL-11B：軟X線2結晶分光ステーション

北島 義典

物質構造科学研究所放射光実験施設

### 1. 概要

BL-11Bは、偏向電磁石を光源とし、集光鏡と高真空2結晶分光器を用いて軟X線領域（1.72-5.0 keV）の単色光を供給するステーションである。このエネルギー領域は、放射光の登場によって利用できるようになってきたところであり、PF創設当初の1982年から汎用ビームラインとして整備されたが、2009年に他のビームラインで使用しなくなった2結晶分光器を移設したことにより、分光結晶冷却系が改善され、ビームの安定性が向上した。当初より、光源リングとの間にBe窓が存在せず、通常のX線ステーションでは利用困難な低エネルギー領域の分光研究に用いられることを想定して設計されているため、Si（ケイ素）、P（リン）、S（イオウ）、Cl（塩素）など軽元素のEXAFS測定が可能となっている[1]。これらの軽元素は、材料科学、環境科学、生命科学など、広範な分野で重要であり、利用実験としても「電子物性」「化学・材料」「構造物性」「生命科学」を含む様々な分野の測定が行われている。

特にSi(111)結晶では分光することができない2.1 keV以下の軟X線領域を利用できる実験ステーションは少なく、汎用ステーションとして実験装置を持ち込むことが可能となっているため、近年では、分光測定のみならず、軟X線領域の回折実験も開始され、検出器開発や光学素子評価等も含め、多種多様な実験が行われている。

### 2. 整備開発および運用状況

基本的には「完成した」ビームラインであり、2013年度にビームライン制御系を更新した後は、特に新規の整備等を行っていない。

### 3. ビームタイム利用状況

数年前には軟X線領域の共鳴散乱実験装置の立ち上げを含むS型課題等に多くの時間が割かれたが、近年は需給バランスがちょうどよいくらいとなっている。産業利用、元素戦略プロジェクトによる優先利用を含め、新規の利用希望にも迅速に対応して測定が行えるようにしており、実際に2019年度も新規の利用を受け入れた。

### 4. 今後の展望

偏向電磁石光源の汎用実験ステーションであることから、大きな投資を行うことなく、現状の汎用性を維持して利用研究を促進していきたいと考えている。

### 引用文献

[1] <http://pfwww.kek.jp/sxspec/sx/bl11b.html>

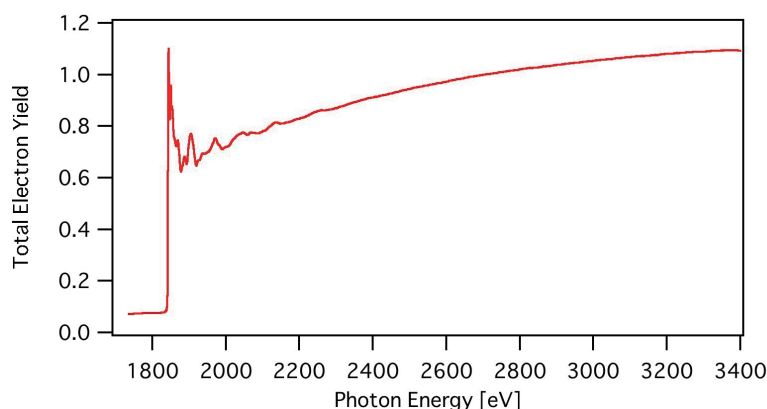


図1 シリコンウェハのEXAFSスペクトル

# BL-11D：軟 X 線光学素子評価装置用ステーション

間瀬 一彦<sup>1,2</sup>, 菊地 貴司<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>2</sup> 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-11D は 2010 年から光学素子評価用ステーションとして利用されている。本ステーションは等間隔直線刻線の球面回折格子を用いた可変偏角型分光器を備えており (図 1), 60 ~ 900 eV の水平直線偏光を利用できる [1]。焦点位置には回折格子や多層膜の反射率などを測定できる光学素子評価装置 (図 2) が常設されており, 入射角 5° から 89° までの反射率測定が可能である。検出器の回転アームは 200 mm と比較的長いので, 入射ビームを絞ること, 細い検出器スリットを用いることにより, 0.1° 以下の角度分解能での測定が可能である。試料台には最大直径 200 mm の試料あるいは小さな試料を複数個載せることができ, パソコン制御により一度の試料設置で一連の測定を行うことができる。本装置には 1 台の 500 L/s のターボ分子ポンプが設置されており, 到達圧力は  $1 \times 10^{-5}$  Pa 以下, 排気開始から測定開始までは数時間である。光学素子評価用装置の下流には持ち込み装置用スペースが用意されている。このスペースに表面コインシデンス分光装置 (図 3) [2] を設置してオージェ電子-光電子コインシデンス分光,

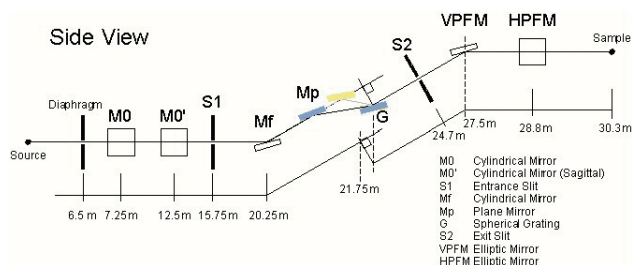


図 1 BL-11D の光学系の概略図。数値は光源からの距離。

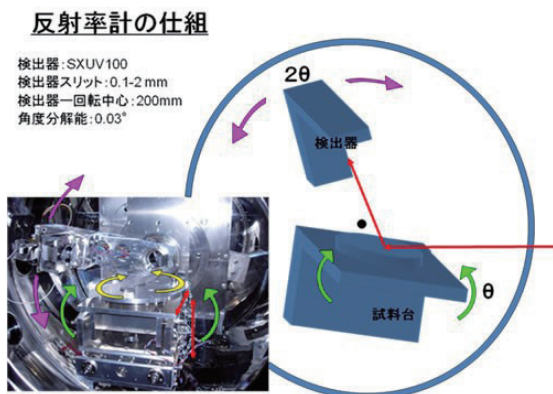


図 2 光学素子評価装置の概念図

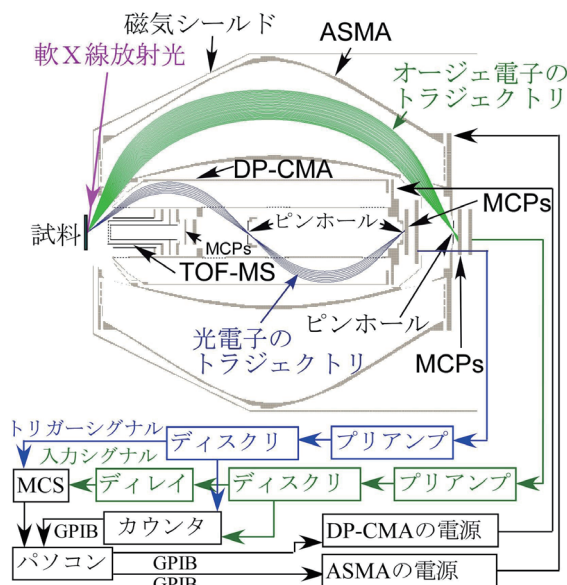


図 3 表面コインシデンス分光装置の模式図

電子-イオンコインシデンス分光を用いた表面局所電子状態, 内殻正孔緩和ダイナミクス等の研究が行われている。

## 2. 整備開発および運用状況

ビームラインの調整および光学素子評価装置の整備はユーザーである羽多野忠氏 (東北大学多元物質科学研究所) と協力して行っている。また, 表面コインシデンス分光装置もユーザーと協力して整備している。その結果, 1 年間にわたり安定して使用できる状況を維持できた。

## 3. ビームタイム利用状況

2019 年度の装置別, 期別ビームタイム配分結果を表 1 に示す。ビームタイムを希望する全グループが利用できることを配分方針としており, 2019 年度もその方針に沿っ

表 1 2019 年度の装置別, 期別ビームタイム配分結果。単位は日。

|       | 調整   | 反射率<br>測定 | 表面コイ<br>デンス分光 | 持込み<br>装置 | 合計    | 要求    | 配分率   |
|-------|------|-----------|---------------|-----------|-------|-------|-------|
| 第 1 期 | 0.0  | 9.3       | 13.3          | 19.3      | 42.0  | 40.5  | 104%  |
| 第 2 期 | 0.0  | 12.3      | 7.3           | 17.0      | 36.7  | 38.0  | 96.5% |
| 第 3 期 | 0.0  | 4.0       | 0.0           | 24.3      | 28.3  | 23.0  | 123%  |
| 合計    | 0.0  | 25.6      | 20.6          | 60.6      | 107.0 | 101.5 | 105%  |
| 割合    | 0.0% | 23.9%     | 19.3%         | 56.6%     |       |       |       |



たビームタイム配分を行った。

#### 4. 今後の展望

ビームラインと光学素子評価装置、表面コインシデンス分光装置は、ユーザーの意見を聞きながら改良を進める。また、科研費等に申請することによる外部資金の獲得、学会等での宣伝による新規ユーザーの発掘、学生ユーザーのサポートを通じた人材育成、民間研究者に対する宣伝による産業利用の促進に努める。

#### 引用文献

- [1] Photon Factory activity Report 1997 **15A**, 101 (1997).
- [2] K. Mase, K. Hiraga, S. Arae, R. Kanemura, Y. Takano, K. Yanase, Y. Ogashiwa, N. Shohata, N. Kanayama, T. Kakiuchi, S. Ohno, D. Sekiba, K. K. Okudaira, M. Okusawa and M. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 094704 (2014).

## BL-12C : XAFS (ハイスループット) 実験ステーション

仁谷 浩明<sup>1,2</sup>, 君島 堅一<sup>1,2</sup>, 松岡 亜衣<sup>1</sup>, 木村 正雄<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設

<sup>2</sup> 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

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短縮することができる。このシステムにより、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、今後も利便性向上のための開発を行う。

### 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
- ・ 高速パルスカウンタ測定対応 7 素子 SDD 用 DSP

を整備している。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努めている。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム配分は材料科学研究部門で他の XAFS 実験ステーションと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

自動測定システムによるメールインサービス環境の整備などを実施する。また XAFS データベース連動の自動データ処理システムの構築を検討する。



図 1 BL-12C 実験ハッチ内

## BL-13A/B：表面化学研究用真空紫外軟 X 線分光ステーション

間瀬 一彦<sup>1,2</sup>, 豊島 章雄<sup>1</sup>, 菊地 貴司<sup>1</sup>, 田中 宏和<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>2</sup> 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

可変偏光真空紫外・軟 X 線分光ステーション BL-13A/B の目的は角度分解紫外光電子分光, 内殻光電子分光, 軟 X 線吸収分光などを用いて表面化学および有機薄膜, 物質科学研究等を推進することである。本ステーションは APPLE-II 型可変偏光アンジュレータと不等刻線間隔平面回折格子を用いた斜入射分光器 [1-3] を備えており, 48~2,000 eV の水平直線偏光, 102~2,000 eV の垂直直線偏光, 74~700 eV の左右円偏光, 59~2,000 eV の左右楕円偏光を利用できる。本ステーションの配置図を図 1 に示す。振り分け鏡を入ると 13B が使用でき, 振り分け鏡を抜くと 13A が使用できる。振り分け鏡の Ni コート面, Cr コート面を利用すると効率よく高次光を除去できる [4]。13A の第一焦点位置には 2018 年度第 1 期までユーザー持込みのコンパクト走査型透過 X 線顕微鏡 (cSTXM) [5, 6] が設置されていたが, 2018 年夏に BL-19A に移動した。cSTXM 移動後の 13A 第一焦点位置は軟 X 線発光分光, 軟 X 線散乱, 大気圧軟 X 線吸収分光, 軟 X 線小角散乱などのユーザー持ち込み装置用のスペースとして利用している。一方, 13B の第一焦点位置には光電子分光装置 (SES200,

Scienta, 図 2) が常設され, 高分解能角度分解光電子分光, 高分解能内殻光電子分光, 高分解能軟 X 線吸収分光が行われている [7]。13B の第二焦点位置にはユーザー持込みの準大気圧 X 線光電子分光装置 (AP-XPS) が設置されており, 貴金属触媒表面上での化学反応の研究などが行われている [8]。さらに, 第一焦点と第二焦点の中間位置には低温領域でも試料温度を精密に制御できるユーザー持込みの光電子分光装置 (Phoibos100, SPECS) が設置されており, 表面上に吸着した分子の化学状態等の研究が行われている [9]。

### 2. 整備開発および運用状況

2014 年 2 月に BL-13 用挿入光源として APPLE-II 型可変偏光アンジュレータが導入されたことに伴い, 放射線遮蔽を増強するとともに, 出射スリットを最適位置に移動して, ビームラインの再調整を行った。その結果, 水平直線偏光, 光エネルギー 401 eV, 光強度  $2.3 \times 10^{11}$  光子/秒において最高分解能  $E/\Delta E = 10,000$  を達成するとともに, 50 eV 以上の光強度を 1 桁程度改善した (図 3)。また, 13A の第一焦点位置でのスポットサイズは (水平) 220  $\mu\text{m} \times$  (垂直) 49  $\mu\text{m}$  であった。酸素を導入しながら非分光光を照射して振り分け鏡の Cr コート面の炭素汚染を除去することにより, 炭素 K 吸収端領域において 13B に高次光の少ない高強度の光を供給できるようにした [4]。また, 年数回ユーザー

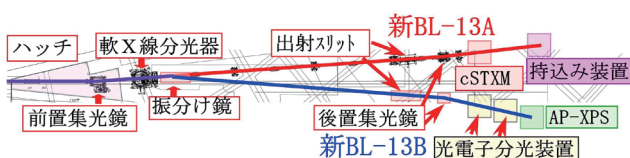


図1 BL-13A/B の配置図

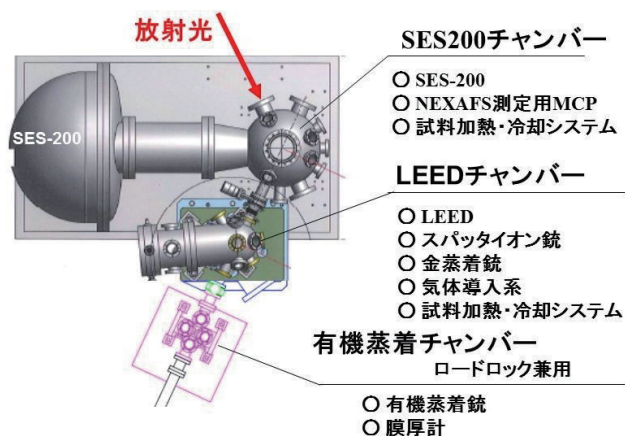


図2 光電子分光装置 (SES200, Scienta) の構成

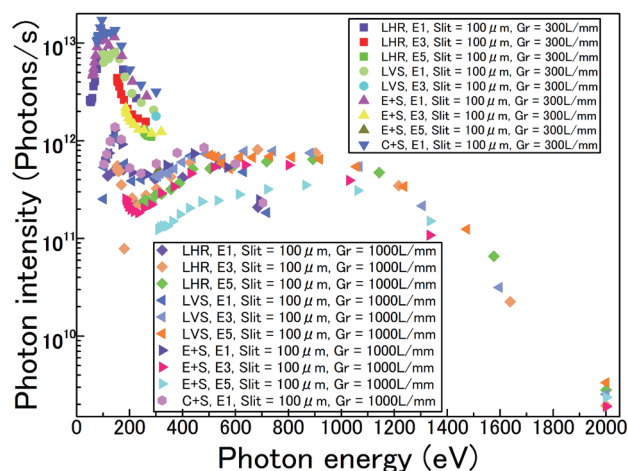


図3 LHR は水平直線偏光, LVS は垂直直線偏光, E+S は楕円偏光, C+S は円偏光, E1 は 1 次光, E3 は 3 次光, E5 は 5 次光, Gr は回折格子を表す。

に協力してもらって SES200 光電子分光装置の修理を行ない安定して使用できる状況を維持している。

### 3. ビームタイム利用状況

2019 年度の装置別、期別ビームタイム配分結果を表 1 に示す。2019 年度の平均ビームタイム配分率は 56.0% (2018 年度は 48.9%) であった。有償利用、評点の高い課題を優先するとともに、13A と 13B を交互に使用することで、試料作製、装置調整時間を確保し効率よく実験できるように配分した。また、産業利用としては、施設利用ビームタイムとして第 1 期 16 時間、第 2 期 0 時間、第 3 期 16 時間の合計 32 時間を配分した。

### 4. 今後の展望

2014 年に可変偏光アンジュレータを導入した結果、世界的競争力が増してユーザーと課題、有償利用が増え、質の高い研究と人材育成ができるようになった。今後は既存の装置を改良しつつ新規ユーザーを開拓するとともに、持ち込み装置を用いた興味深い研究に取り組むユーザーを呼び込む。2019 年度は光電子分光装置 SES200 において低温でのマイクロサイズの試料の測定を行えるようにする計画（低温 ARPES プロジェクト）をユーザーと協力して開始した。2020 年度には BL-13B の第 1 焦点位置での放射光スポットサイズを  $13\ \mu\text{m} \times 43\ \mu\text{m}$  まで縮小するとともに、高精度 xyz $\theta$  ステージと低温冷却機構と面内回転機構、傾き調整機構を備えたゴニオメーターを導入することを計画している。また、学会等で本ビームラインの研究成果を報告し、民間研究者の利用を呼びかけるなどして産業利用を促進する。

### 引用文献

- [1] K. Amemiya and T. Ohta, J. Synchrotron Rad. **11**, 171 (2004).
- [2] K. Mase, A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Amemiya and K. Ito, AIP conference proceedings **1234**, 703 (2010).
- [3] A. Toyoshima, H. Tanaka, T. Kikuchi, K. Amemiya and K. Mase, J. Vac. Soc. Jpn. **54**, 580 (2011).
- [4] A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase and K. Amemiya, J. Synchrotron Rad. **22**, 1359 (2015).
- [5] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, K. Ono and Y. Takahashi, Chem. Lett. **43**, 373 (2014).
- [6] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono, Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).
- [7] A. Toyoshima, T. Kikuchi, H. Tanaka, K. Mase, K. Amemiya and K. Ozawa, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 152019 (2013).
- [8] R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B. Mun, K. Mase, K. Amemiya and H. Kondoh, J. Phys. Chem. C **116**, 18691 (2012).
- [9] S. Shimizu, H. Noritake, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto and J. Yoshinobu, Surf. Sci. **608**, 220 (2013).

表 1 2019 年度の装置別、期別ビームタイム配分結果。単位は日。

|       | 調整   | SES200 | Phoibos 100 | AP-XPS | 軟X線発光 | 軟X線散乱 | 大気圧軟X線吸収 | 軟X線小角散乱 | 合計    | 要求    | 配分率   |
|-------|------|--------|-------------|--------|-------|-------|----------|---------|-------|-------|-------|
| 第 1 期 | 0.7  | 17.5   | 2.0         | 6.8    | 6.5   | 6.8   | 1.7      | 0.0     | 42.0  | 77.3  | 54.3% |
| 第 2 期 | 0.5  | 19.7   | 2.0         | 7.3    | 7.3   | 5.5   | 2.3      | 2.0     | 46.6  | 73.3  | 63.6% |
| 第 3 期 | 0.5  | 13.2   | 1.0         | 6.7    | 2.5   | 5.5   | 0.0      | 1.0     | 30.4  | 61.7  | 49.2% |
| 合計    | 1.7  | 50.4   | 5.0         | 20.8   | 16.3  | 17.8  | 4.0      | 3.0     | 119.0 | 212.3 | 56.0% |
| 割合    | 1.4% | 42.3%  | 4.2%        | 17.5%  | 13.7% | 15.0% | 3.4%     | 2.5%    |       |       |       |



## 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実験施設

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-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 ( $\omega$ ) 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 年代半ばにはシリコン・アバランシェフォトダイオード (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/mm<sup>2</sup> 程度までの X 線ビーム強度を利用する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

FY2018 内での作業予定としながら遅れていたモノクロメータ Si(311) 結晶のエネルギー調整は、FY2019 第 1 期の共同利用開始前の 2019 年 5 月に実施し無事終了できた。またビームライン機器については以下の老朽化によるトラブル (\*) が発生したが、ビームタイム期間外に手当てすることができた。

FY2019 のユーザー実験は秋までは順調に行われた。しかし 2020 年 2 月からの第 3 期には新型コロナウイルス感染症が影響して中国・高エネルギー物理学研究所の研究者の来日を取りやめとなる問題が生じた。そのため BL-14A を使用したピクセル検出器開発での共同研究が実施できず残念だった。

\*モノクロメータ下流に設置されているゲートバルブ VA2 (VAT 製 VAT12-100P) 及び VA3 で 2019 年 12 月の運転終了後、バルブ閉の状態でも圧空漏れが生じた。シリンドロリング交換により 2020 年 1 月復旧。

### 3. ビームタイム利用状況

2017 年のダクト交換により真空リーク問題が解決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

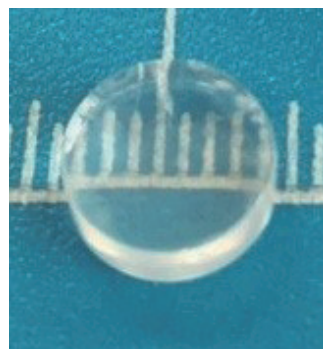


図1 ハフニウム酸化物ナノ粒子を 60 wt% 含むプラスチックシンチレータの写真 (直径 8 mm, 厚さ 3 mm。製作：東京インキ(株))

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。

検出器開発関連研究のトピックスとして「重元素添加プラスチックシンチレータ開発」を紹介する。2018 年秋から始まった PF と東京インキ (株) との共同研究 (2018C214, 2019C218) では、30 keV 以上の X 線光子に対して検出効率 10%/mm (厚さ) 以上を有する高い感度と発光寿命がナノ秒台で高速受光素子と組み合わせてナノ秒幅の出力パルスが得られる新しいシンチレータを製作し、放射光 X 線を使って性能を評価する実験が行われた。その結果、ジルコニウムやハフニウム酸化物ナノ粒子を 60-70 重量 (wt)% まで添加しても実用的な発光量を維持できる新しいシンチレータを実現できた。図 1 はハフニウム酸化物ナノ粒子を 60 wt% 含むプラスチックシンチレータ (製作：東京インキ(株)) の写真である。60 wt% では 50 keV の X 線に対する検出効率は厚さ 3 mm で ~75%、発光寿命 ~2 ns である。このシンチレータを使った高感度・高速検出器の開発が期待されている。

### 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・高計数率測定が行なえる。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重元素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放射光実験用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実験施設

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。さらに近年では、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

2019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 [1] や高品質タンパク質結晶 [2] の評価等が行われた。

整備開発としては、昨年度に引き続き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 [3] を導入することを試みた。さらに、画像再構成プログラム等の開発・改良を行い、吸収・屈折・位相コントラストに加えて新たに USAXS コントラストの画像取得が可能になった。

また、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。

## 3. ビームタイム利用状況

2019年度の有効課題は、S型課題1件、G型課題14件だった。ビームタイムの総配分日数は127日、ビームタイム総要求日数は145日であり、充足率は88%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、サブミクロン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* マルチコントラスト・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 [4]。

## 引用文献

- [1] KEK プレスリリース「GaN の結晶欠陥を大面積且つ非破壊で検出・分類する方法を開発 ～青色 LED から電力制御素子まで、GaN 結晶の高品質化を加速～」(2018 年 7 月 9 日) [https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/20180709pressrelease\\_imss.pdf](https://www.kek.jp/ja/newsroom/attic/20180709pressrelease_imss.pdf)
- [2] R. Suzuki *et al.*, PNAS **115**, 3634 (2018).
- [3] K. Hirano, Y. Takahashi, K. Hyodo and M. Kimura, J. Synchrotron Rad. **23**, 1484 (2016).
- [4] K. Hirano, Y. Yamashita, Y. Takahashi and H. Sugiyama, J. Synchrotron Rad. **22**, 956 (2015).

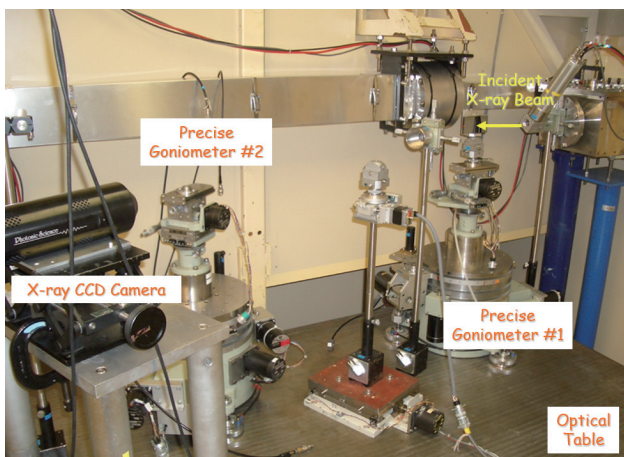


図1 BL-14B のハッチ内の写真。垂直回転軸の精密X線回折計や各種X線カメラなどを備えており、自由に精密X線光学系を構築することができる。

## BL-14C：X線イメージングおよび汎用X線実験ステーション

兵藤 一行

物質構造科学研究所放射光実験施設,

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、ウィグラー光源から発生する縦偏光放射光を利用でき、必要に応じて白色X線または単色X線を実験ハッチに導入することができる。実験ハッチの上流側には、図1、図2に示すように14Cメインハッチが設置されていて、縦偏光放射光に対応した二結晶分光器、DSS (Down Stream Shutter) が設置されている。単色X線利用時にはこのDSSを閉じるだけで実験ハッチに入室できる設計になっていて、二結晶分光器の光学素子 (Si(220)) に常時放射光が照射されることで光学素子が熱的に安定な状態で実験を遂行することができる。単色X線は、8 keV 程度から 80 keV 程度まで利用可能であり、17-50 keV の単色X線が多用されている。実験ハッチ内上流側には汎用定盤が設置されていて、吸収コントラスト、位相コントラストを用いたX線イメージング実験、X線検出器やX線線量計の開発・評価実験などが実施されている。実験遂行に必要な精密ゴニオメータ、X線スリット、試料位置調整装置、パルスモータードライバー、制御系等の基本的実験機器は常備されているが、独自の実験機器を搬入して使用することも可能である。実験ハッチには、大型実験装置を出し入れするための搬入口が用意されている。実験ハッチ内上流側には汎用の実験スペース (図3)、実験ハッチ内下流側には大型の分離型X線干渉計 (図4) が常設されていて、位相コントラストを用いたX線イメージング実験が実施されている。本ステーションは、縦偏光、縦長の放射光を利用できることから、光学素子、実験機器の水平面内での展開が可能であり、X線イメージング実験、特に大型の分離型X線干渉計を用いた実験遂行に最適なステーションとなっている。実験ハッチは、実験に影響を与える環境温度変



図2 BL-14C 外観

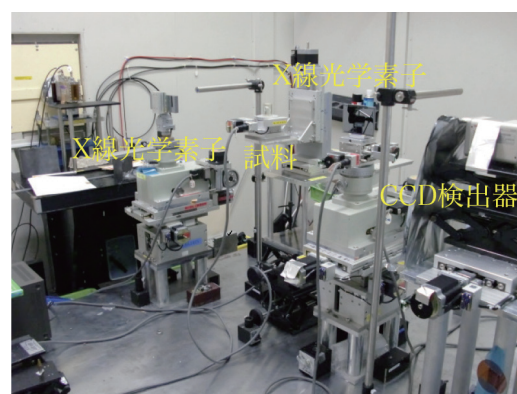


図3 X線イメージング用実験装置配置の一例。実験ハッチ上流側の様子。位相コントラストイメージングシステムの配置。写真の左側から単色X線が導入され、写真右側の CCD 検出器でX線イメージを取得している。

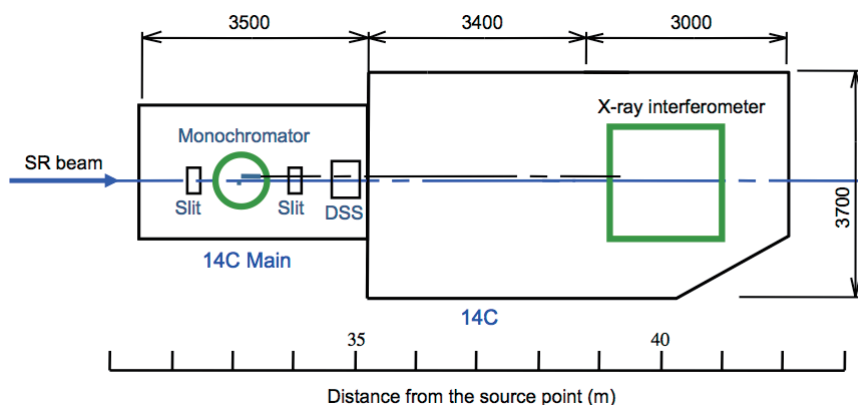


図1 BL-14C 平面図



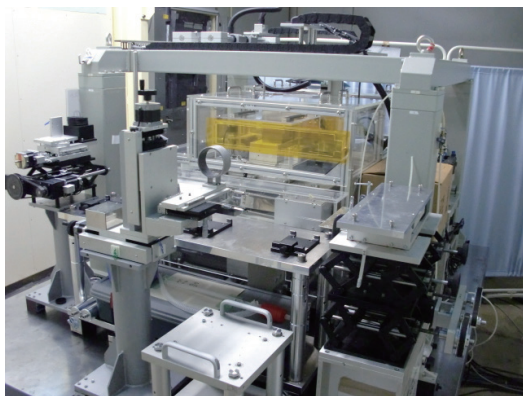


図4 大型X線干渉計

化を小さくするために内側全面に断熱材を貼っている。

## 2. 整備開発および運用状況

ビームラインに設置した二結晶分光器（図1参照）から得られる単色X線強度の時間的安定化を目的としたピエゾ素子を用いた光学素子（Si(220)）間の角度調整（ $\Delta\theta$ ）用自動フィードバック機構は、引き続き、特に干渉計を用いたCT実験に有効に利用されている。2019年秋には、この制御用PCが故障したため新しいPCを用意、設置した。単色X線利用と白色X線利用の実験ステーション切り替えは、引き続き、ビームタイムの有効利用を考慮しながらユーザー実験遂行に最適なタイミングで実施できるように、毎回、ユーザーと詳細な日時調整をして実施している。現在、白色X線を利用するユーザーグループは1グループである。

## 3. ビームタイム利用状況

本ステーションでは、常設の大型X線干渉計を用いたイメージング実験、位相コントラストを用いたイメージング実験（タルボ干渉計、小型X線干渉計、DEI、DFI）、吸収コントラストを用いたイメージング実験、X線検出器の開発・評価実験を遂行する実験グループがあり、ビームタイム配分は、実験課題の放射光共同利用実験審査委員会（PF-PAC）で付与された評点に対応した配分を実施している。また、白色X線を利用できる数少ない実験ステーションのひとつであり、時間分解能が必要なX線イメージング実験、通常のX線発生装置を用いたイメージング実験への知見の応用を目的とした実験や大線量の放射線照射が必要な実験などにも利用されている。X線イメージング関連実験は、KEK アテナプログラム（海外若手女性研究者受入れ事業）実習、民間企業との共同研究、学部生実習などにも対応した。また、総合研究大学院大学生の研究推進（T型課題）にも利用している。

## 4. 今後の展望

今後も、世界的に貴重な縦偏光、縦長の白色放射光、高エネルギー単色X線の特性を利用した共同利用研究を推進

する予定である。大きなX線照射面を得ることができる分離型X線干渉計は、生体試料撮影の場合、軟部組織中の微小な変化を描出する能力が他のX線イメージング法に比較して特に優れていて、生体試料に関する積極的な利用推進を予定している。また同様にX線干渉計イメージングの特長を利用したガスハイドレートや燃料電池などのエネルギー分野などの産業応用や微小な温度変化を撮像するサーモグラフィとしての応用実験などを、引き続き、実施する予定である。

大型干渉計を利用した研究成果や将来展望に関するPF研究会を2020年3月に開催予定であったが、コロナウイルス感染症対策として開催を延期した。2020年度に開催予定である。

## BL-15A1 : XAFS (セミマイクロビーム) 実験ステーション

武市 泰男<sup>1,3</sup>, 仁谷 浩明<sup>2,3</sup>, 松岡 亜衣<sup>2</sup>, 五十嵐 教之<sup>2,3</sup>, 木村 正雄<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup>物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup>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-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  $\mu\text{m}$  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 (リン) や S (硫黄) 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、X 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 法や分光結晶を用いた高分解能蛍光 X 線測定など、20  $\mu\text{m}$  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 2014 年度秋からユーザー共用を開始した比較的新しいビームラインである。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  $\mu\text{m}$  サイズに X 線が集光できていることを確認し、DECTRIS RIGI によるビーム位置検出とフィードバック処

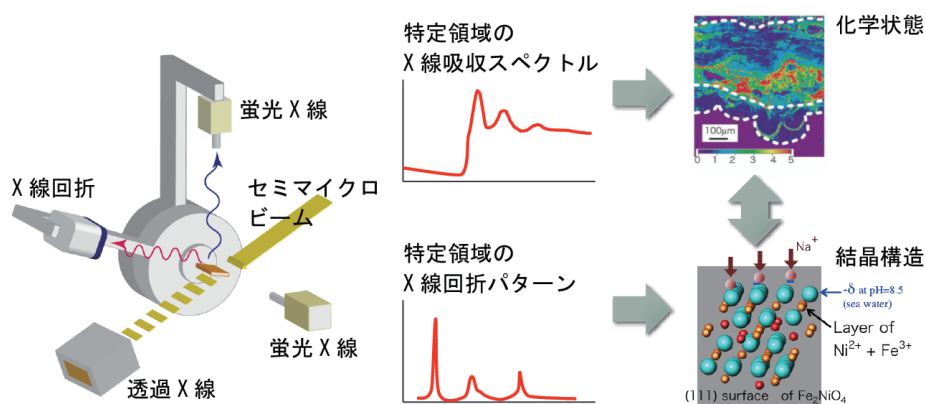


図 1 BL-15A1 で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折 X 線の測定が同時にでき、特定領域の X 線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

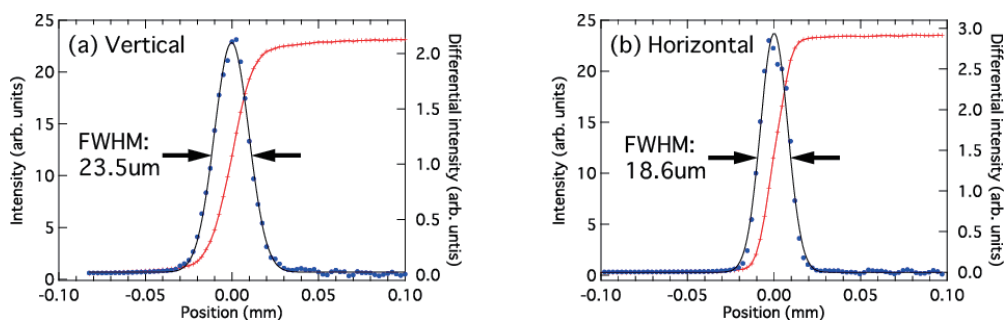


図 2 BL-15A1 試料位置で測定した、(a) 垂直方向、(b) 水平方向の X 線ビームサイズ

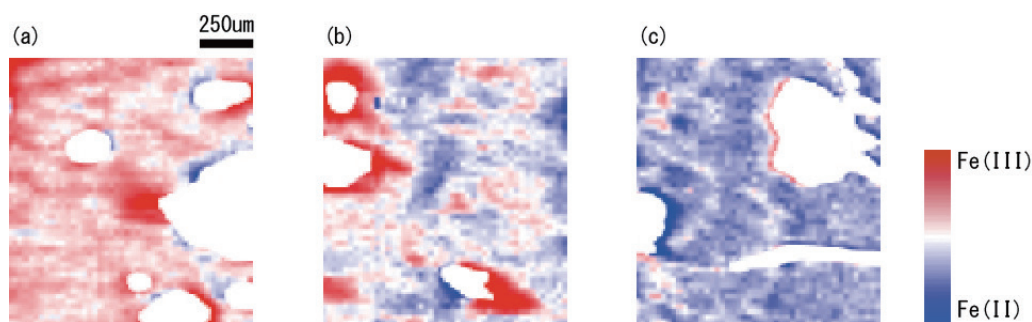


図3 BL-15A1でのマッピング測定により得られた、鉄焼結鉱の還元反応におけるFeの価数分布。(a)から(c)へ向かって、FeのIII価からII価への還元が進行している。

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Fe K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も行われている[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ほか旧物質化学グループビームラインでの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。

2019年度のビームタイム配分は、期によって全希望ビ

ームタイムの4～8割程度であった。期によって配分率が大きく異なるのは、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と、PFの運転期間がそれに必ずしも対応しないことが原因と考えられるが、このことはBL-15A1に限らないPF共通の状況である。限られた運転時間で複合的検出法や大強度・マイクロビームといったBL-15A1のメリットを最大限活かした実験を行うには、事前の予備検討とマンパワーが重要であり、このことは各ユーザーグループと施設側の体制の双方の課題と言える。

BL-15A1の複合アプローチは、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(現日本製鉄株式会社)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(現ENEOS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製負担の軽減を行い、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).



## BL-15A2：高輝度 X 線小角散乱実験ステーション

高木 秀彰<sup>1,5</sup>, 清水 伸隆<sup>1,5</sup>, 永谷 康子<sup>1</sup>, 米澤 健人<sup>2</sup>, 森 丈晴<sup>1</sup>, 大田 浩正<sup>3</sup>, 谷田部 景子<sup>2</sup>,  
高橋 正剛<sup>2</sup>, 西條 慎也<sup>4</sup>, 鈴木 文俊<sup>4</sup>, 及川 哲郎<sup>4</sup>, 小菅 隆<sup>1</sup>, 五十嵐 教之<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系,

<sup>3</sup> 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター, <sup>4</sup> (株) 日本アクシス,

<sup>5</sup> 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-15A2 は短周期アンジュレータを光源とする X 線小角散乱 (SAXS) ビームラインで、最大で 300 nm を超える構造情報を得ることができる。実験ハッチ内には 2 つの測定系が直列に配置されており、上流側には Tender 領域 (2.1 ~ 5.4 keV) の低エネルギー X 線を利用した斜入射小角散乱 (GISAXS) 装置、下流側には汎用の X 線エネルギー (5.7 ~ 15 keV) を利用した SAXS, GISAXS 測定が可能な長尺実験定盤が設置されている。低エネルギー GISAXS 装置のカメラ長は 830 mm 固定だが、2.4 keV の利用では 220 nm の小角分解能となる。一方で汎用長尺定盤では、カメラ長は 250, 500, 1000, 1500, 2500, 3500 mm から選択する事ができるが、別途、高角散乱 (WAXS) 用のチャンバを利用する事も可能である。測定試料分野は生体試料を含むソフトマテリアルからハードマテリアルまで多岐に渡っているが、2019 年度では、ビームタイムの 41.7% が材料科学 (ソフト & ハード)、11.7% が脂質・生体試料、31.7% が BioSAXS (タンパク質 X 線溶液散乱) での利用となっている。PF の 3 本の小角散乱ビームラインでは最も高輝度なビームを利用可能である。また、ビームの平行度も高いため、検出器面上での角度分解能も良好で、他の 2 本では不可能な近接したピークを分離することができる。性能の詳細は小角散乱ビームラインの HP (<http://pfwww.kek.jp/saxs/>) にて公開している [1-2]。

### 2. 整備開発および運用状況

Tender- X 線を利用した斜入射小角散乱装置に関して、特に試料チャンバ部を高度化・刷新した。これまで利用してきたシステムの問題点等を考慮して試料部の多軸ステージユニットを更新すると共に、実験スループットの効率化を目指して、手動ではあるが試料部の真空環境を維持したまま、試料交換を簡便に行なうことができるサンプル交換機構を備えた試料チャンバを導入した (図 1)。新チャンバには SAXS と XRF の同時測定を実現する為に、真空対応 SDD を試料部にアクセスさせるための自動ステージ機構も導入している。その結果、一切の真空を維持したまま試料の交換が可能となり、実験効率が向上した。XRF 計測も良好で、Tender-X 線領域に吸収端を持つイオウや塩素を含む試料の蛍光スペクトルを取得することができる。

これまで BL-15A2 では、2012 年度に導入した 5.4 TB のファイルサーバーを利用してきたが、メーカーのサポー

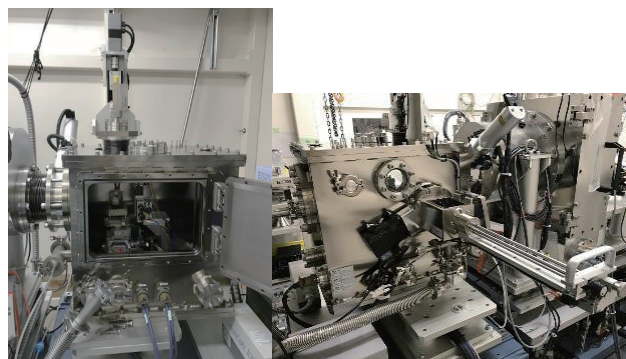


図 1 刷新された Tender- X 線用 SAXS 装置の試料チャンバ。左の写真は正面側。チャンバ天井部に SDD の位置調整機構が導入されている。右の写真は背面側の試料交換機構。

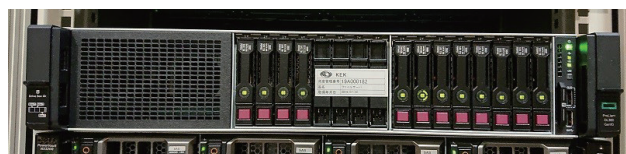


図 2 新設されたファイルサーバー

トは既に終了し、SAXS-CT 測定などからの大容量データに対応する必要も出てきた。そこで、14 TB の容量を持つ新サーバーを導入した (図 2)。使用するドライブも HD (SATA) から SDD に変更し、高速化も同時に行なっている。Tender- X 線を利用した極小角散乱 (USAXS) を実現する為に、上流側の Tender- X 線 GISAXS 装置と下流側の硬 X 線汎用 SAXS 装置を真空パスで接続し、長カメラ長化を実現した (図 3)。汎用 SAXS 装置では硬 X 線利用のため、通常検出器は大気条件で使用しているが、Tender- X 線で計測するためには、検出器も真空条件で利用する必要があり、汎用 SAXS 装置のビームストッパーチャンバと検出器を繋ぐ増設真空パスも導入した。その結果、GISAXS 装置の試料部から検出器まで、全て真空環境でカメラ長 6.6 m を達成し、幾何学上の小角分解能は、2.4 keV の X 線利用で 2.273  $\mu\text{m}$  となっている。ビームストッパーは直径 3 mm とし、Tender- X 線に対応した Photo Diode で試料を透過した X 線強度を計測できる仕様になっている。本セッティングでは、斜入射型はもちろん透過型の SAXS 測定もできるように、試料部に新たな回転ステージ機構を開発した。この機構では、透過型 SAXS や XRF 測定が適切に実行できるように、試料を任意に傾けることができる。



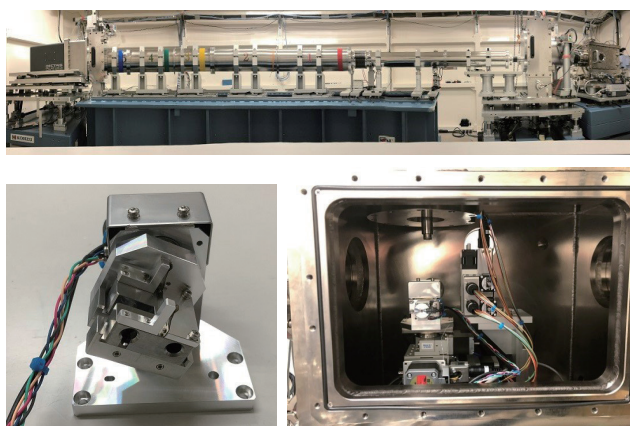


図3 (上) Tender- X線用 GISAXS 装置と硬X線用の汎用 SAXS 装置を真空パスで接続し、カメラ長 6.6m 化を達成している。(下) 透過型の SAXS 測定と XRF 測定を実現するための試料回転機構。右の写真は実際に試料部に取り付けた様子。

BL-15A2 は他の 2 本の小角散乱ビームラインと共に共同運用されているため、各所の高度化などは共通で実施している。以下は 3 ビームライン共通の高度化・整備状況である。2014 年の導入から約 6 年が経過し、Windows 7 のサポートが終了するタイミングにあわせて、6A, 10C, 15A2 のビームライン制御用、測定制御用、ユーザー解析用の全てのワークステーションを更新し、OS を Windows 10 pro workstation とした。各ソフトウェアの移設も問題無く完了し、安定に動作している。ステージ制御 GUI では、各ステージ動作に伴うビーム強度の変化をプロットする機能が整備されており、各ステージの位置合わせなどに活用されている。これまではビーム強度がガウシアン状のプロファイルを描いた場合に解析して、ピーク、重心、半値全幅中心位置を求め、ユーザーが指定する位置へステージを自動調整する機能が備わっていた。今回、さらにシグモイド状のプロファイルが得られた場合に、そのプロファイルを解析して、プロファイルを微分した際のピーク位置、最大値と最小値の中間値に移動する機能を追加した。また、これまで得られたプロファイルは自動的にシステムの指定するフォルダに保存されていたが、それとは別にユーザーが指定するフォルダにもコピーを保存できるように改良した。

SAXS データの初期解析ソフトウェア SAngler[3] に関しては、非次元 Kratky Plot の解析機能、画像データの均一性評価機能、マルチスレッド環境に対応したパラレル処理機能などを追加して、2019 年度中にバージョン 2.1.34 まで公開した。SEC-SAXS 用の自動解析ソフトウェア Serial Analyzer[4] も様々な高度化を行ないバージョン 1.3.0 まで公開した。

### 3. ビームタイム利用状況

BL-15A2 のビームタイムは、他の 2 本の小角散乱ビームライン BL-6A, 10C と一体で日程配分を行なっている。基本的に評点に基づく傾斜配分を行なっているが、BL-15A2 に関しては 1 課題で最大 48 時間、通常は 24 時間、もしくは 12 時間のビームタイム配分となっている。年間の運転

時間が 3000 時間程度の場合は、BL-15A1 との共同運用のため、15A2 側は 1 年間に於いて 6 月の 3 週間、11 月後半～12 月半ばの 3 週間、2～3 月の 3 週間程度のビームタイム期間になっている。ビームタイム開始時のセットアップは、休日平日に関係無く基本的に施設スタッフが対応している。エキスパートユーザーに関しては、ビームタイム中のセットアップ変更などは、自身で行なうことも可能である。

### 4. 今後の展望

PF の 3 本の小角散乱ビームラインは一体で運用されており、その高度化・整備に関しても同様である。BL-15A2 は PF 小角散乱のフラグシップであり、特に Tender 領域の X 線を利用した GISAXS 測定に関しては国際的にも特色のある実験設備である。従って、アカデミア、企業利用共に BL-15A2 に関する問い合わせは多く、利用希望は益々増加すると期待される。

### 引用文献

- [1] H. Takagi, N. Igarashi, Y. Nagatani, H. Ohta, T. Mori, T. Kosuge and N. Shimizu. AIP Conf. Proc. **2054**, 060038 (2019).
- [2] H. Takagi, N. Igarashi, T. Mori, S. Saijo, Y. Nagatani, H. Ohta, K. Yamamoto and N. Shimizu. J. Appl. Phys. **120**, 142119 (2016).
- [3] N. Shimizu, K. Yatabe, Y. Nagatani, S. Saijo, T. Kosuge and N. Igarashi, AIP Conf. Proc. **1741**, 050017 (2016).
- [4] K. Yonezawa, M. Takahashi, K. Yatabe, Y. Nagatani and N. Shimizu. AIP Conf. Proc. **2054**, 060082 (2019).

## BL-16A：可変偏光軟 X 線分光ステーション

雨宮 健太

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

APPLE-II 型アンジュレータを光源とし、円偏光、垂直・水平直線偏光など、軟 X 線領域の各種偏光が利用できるビームラインである。2 台のタンデム配置アンジュレータとキッカー電磁石を組み合わせることで 10 Hz の偏光スイッチングが可能である [1]。不等刻線間隔平面回折格子を用いた斜入射分光器により、250-1500 eV 程度の単色軟 X 線を利用することができる [2]。また、高いフラックスや偏光スイッチングを活かした先端的な測定手法の開発にも力を入れている [3-6]。ビームライン備え付けの装置（1.2T-XMCD, 5T-XMCD, 深さ分解 XAFS/XMCD）は、いずれも X 線吸収分光法（XAFS）に関するものであり、Fe, Co, Ni などの 3d 遷移金属の L 吸収端および希土類金属の M 吸収端における磁気円二色性（MCD）や磁気線二色性（MLD）の測定を行うことができる。これらの常設装置のためのポートの他に、持ち込み装置用のフリーポートや、S2 型課題の遂行のための準常設装置を設置できるポートが準備されている（図 1）。2019 年度第 2 期より 5T-XMCD 装置の位置を図 1 の通りに変更し、各ブランチの下流に計 2 つのフリーポートを確保した。

### 2. 整備開発および運用状況

ビームライン担当者として整備・運用している装置の状況は以下の通りである。

#### ・1.2T-XMCD および 5T-XMCD 装置

スペクトル測定の際に、エネルギーとアンジュレータのパラメータを自動的に連動させるようにソフトウェアを整備した。また、5T-XMCD 装置については、連続的に磁場掃引をしながらヒステリシス曲線の測定を行うモードを整備した。引き続き、多くのユーザーによる利用実験に供されている。

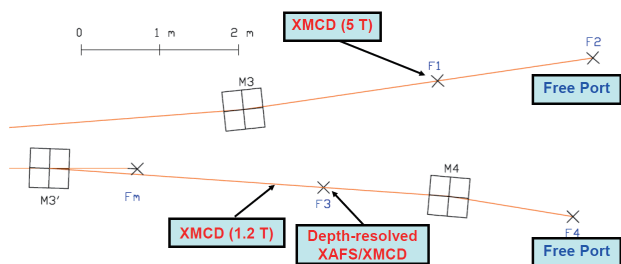


図 1 BL-16A における実験装置の配置（2019 年度第 2 期以降）

#### ・蛍光収量深さ分解 XAFS（XMCD）装置

軟 X 線 CCD カメラを用いた蛍光収量法による深さ分解 XAFS（XMCD）測定 [4,5] を実現しており、回折格子による蛍光 X 線のエネルギー分解を組み合わせ、着目する元素からの蛍光 X 線のみを取り込むことで、バックグラウンドを大幅に軽減させることも可能である [6]。2019 年度にはさらに、1.2T-XMCD 装置に軟 X 線 CCD カメラを取り付け、0-1.2 T の任意の磁場中での深さ分解 XMCD 測定を可能にした。

### 3. ビームタイム利用状況

2019 年度のビームタイム配分率は、56%（第 1 期）、45%（第 2 期）、47%（第 3 期）であった。なお、産業利用促進運転を含む場合（第 1 期のみ）については、留保ビームタイムをユーザー利用に開放した後の配分率を示している。複数の S2 課題および MP 課題が有効なため、それらの研究のアクティビティを確保しつつ、過度のビームタイム集中を防ぐ意味から、S2 および MP 課題に対しては、基本的に必要最低限のビームタイムのみを配分するようにした。それでも、それらの課題への配分が全体のビームタイムの半分以上を占めている。G 課題については、比較的評点の高い課題に対して最低限必要なビームタイムをなるべく確保した上で、比較的評点の低い課題に対しては、希望の 1/2 から 1/3 程度のビームタイムを、運転時間の許す範囲で評点順に配分した。したがって、結果的に配分ができない課題も多い。また、2 つのブランチに複数の装置が設置されている利点を活かし、一方で測定をしている間に他方で準備作業ができるように配分を工夫した。

### 4. 今後の展望

最近、BL-2 や BL-13, BL-19 など、偏光可変の軟 X 線ビームラインが相次いで稼働したが、偏光スイッチングが行えるのは BL-16 のみである。偏光スイッチングは、時間とともに変化する試料や、バックグラウンドが安定しない測定に対して特に有効なので、波長分散 XAFS 法と垂直・水平偏光のスイッチングを組み合わせた表面化学反応中の配向変化のその場観察 [3] など、BL-16 ならではの手法の開発を進める予定である。一方、様々な XMCD 測定が行える実験装置が整備されている強みを活かし、多くのユーザーが簡便に磁性試料の測定を行い、多くの成果を挙げられる環境を維持していく。また、偏光スイッチングが不要な実験については、他の軟 X 線ビームラインとの間で柔軟にビームタイムの調整を行い、特定のビームラインに負担

が集中しないように工夫したい。

## 引用文献

- [1] K. Amemiya, M. Sakamaki, T. Koide, K. Ito, K. Tsuchiya, K. Harada, T. Aoto, T. Shioya, T. Obina, S. Yamamoto and Y. Kobayashi, J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 152015 (2013).
- [2] K. Amemiya, A. Toyoshima, T. Kikuchi, T. Kosuge, K. Nigorikawa, R. Sumii and K. Ito, AIP Conf. Proc. **1234**, 295 (2010).
- [3] K. Amemiya, M. Sakamaki, S. Nakamoto, M. Yoshida, K. Suzuki, H. Kondoh, T. Koide, K. Ito, K. Tsuchiya, K. Harada, H. Sasaki, T. Aoto, T. Shioya, T. Obina, S. Yamamoto and Y. Kobayashi, Appl. Phys. Lett. **101**, 161601 (2012).
- [4] M. Sakamaki and K. Amemiya, Rev. Sci. Instrum. **88**, 083901 (2017).
- [5] M. Sakamaki and K. Amemiya, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 20004 (2018).
- [6] M. Suzuki-Sakamaki and K. Amemiya, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 120308 (2018).

## BL-17A：タンパク質結晶構造解析ステーション

山田 悠介<sup>1,5</sup>, 松垣 直宏<sup>2,5</sup>, 引田 理英<sup>1,5</sup>, 平木 雅彦<sup>3,4,6,7</sup>, 千田 俊哉<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup> 共通基盤研究施設機械工学センター, <sup>4</sup> 素粒子原子核研究所,

<sup>5</sup> 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,

<sup>6</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科加速器科学専攻,

<sup>7</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科素粒子原子核専攻

### 1. 概要

BL-17A は PF および PF-AR にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインの一つである。短周期アンジュレータを光源とし、試料位置で 20-50  $\mu\text{m}$  角程度のサイズのビームを利用することが可能で、主に小さな結晶からのデータ収集を行うことを目的としたビームラインである。また、通常の水平方向のゴニオメータに加えて、鉛直方向の結晶化プレート専用のゴニオメータを備えており、結晶化プレート上の結晶に対して直接X線を照射して回折像を取得する in-situ 回折データ測定が可能である。

### 2. 整備開発および運用状況

ビームライン光学系の調整の自動化を進めた。これにより運転再開した際や季節的な実験ホールの変形に伴うビームドリフトが顕在化した際に行っていた光学系の再調整をごく短時間に高い信頼性で行うことが出来るようになり、特にビームタイムが逼迫する春や冬の運転時でもより多くのビームタイムをユーザー利用に供することが可能となった。

また、in-situ 回折データ測定開発の一環として、オフラインの結晶化ドロップ観察装置のソフトウェア開発を昨年度から継続して進めた。ズーム変更や結晶位置の登録などのユーザーインターフェースを改良したほか、オフライン装置とビームライン回折計との間の座標系変換により高精度なモデルを用いることで、位置再現性を向上させた。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム希望調査と配分は、5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインでまとめて行われ、その中で微小ビームが必要とするユーザーに配分が行われた。広範囲な波長が選択可能であることやより大面積な検出器を備えていること、さらに回折計へのアクセスが可能であることなどが、同様に微小ビームが利用可能なタンパク質結晶構造解析ビームラインである BL-1A と相補的で、施設全体でのタンパク質結晶構造解析実験の適用範囲を広げている。ビームタイムの利用形式としては大学・公的研究機関からの一般課題による利用のほか、創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業の支援としての利用、および施設利用・民間共同研究制度を用いた民間企業による利用があった。

全自動測定システムを用いた随時ビームタイム利用制度

の需要増加を受けて、火曜日はそのためのビームタイムと、従来からの in-situ 回折データ測定開発やその他スタッフによるビームライン開発のためのビームタイムとで隔週に分けて利用した。

### 4. 今後の展望

回折データ測定の更なるスループット向上を目指して、結晶交換ロボットの高速化、回折データ測定の高速化、構造解析の自動化などがタンパク質結晶構造解析ビームライン全体で進められている。これらの技術を滞りなくビームラインへと実装する。



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

熊井 玲児<sup>1,4</sup>, Mrinmay K Mukhopadhyay<sup>2</sup>, Gangadhar Das<sup>3</sup>, Chandrabhas Narayana<sup>3</sup>, Milan K. Sanyal<sup>2</sup>

<sup>1</sup>物質構造科学研究所放射光科学第一研究系, <sup>2</sup>Saha Institute of Nuclear Physics (SINP),

<sup>3</sup>Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research (JNCASR),

<sup>4</sup>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。インド側プロジェクトによるインド国内研究者向けの利用に加え、放射光共同利用実験課題審査委員会 (PF-PAC) による課題選定を通じた一般の共同利用も受け入れている。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、(a) 高分解能粉末 X 線回折、(b) 低温 ( $T > 10$  K) 粉末 X 線回折、(c) 高温 ( $T < 1200$  K) 粉末 X 線回折、(d) 単結晶およびエピタキシャル薄膜回折、(e) 固体表面・界面の反射率・散漫散乱測定、(f) 斜入射及び透過配置による X 線小角散乱、(g) 液体表面の斜入射 X 線回折及び X 線反射率測定、(h) 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、コミッショニングを行った後、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、第一期はコルカタの 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バンガロールの 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、各種測定装置は主に SINP により開発が行われ、現在は JNCASR が主に調整を行い大きなトラブルはなく、順調にユーザー実験が行われている。2019 年に得られた成果のうち、主なものは以下の通りである。

JNCASR, の K. Biswas グループは最近、 $\text{AgBiSe}_2$  を  $\text{GeTe}$  と合金化すると、その結晶構造と電子構造が興味深い進化を遂げ、 $n$  型熱電特性が得られることを示した (図 1)。研究グループは、母物質の  $\text{GeTe}$  の周囲の菱面体構造が、 $x \geq 25$  の場合、 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{AgBiSe}_2)_x$  で立方晶相に変化し、同時に電子輸送特性の  $p$  型電子特性から  $n$  型電子特性へと変化することを実証した。このような構造・電子物性の変

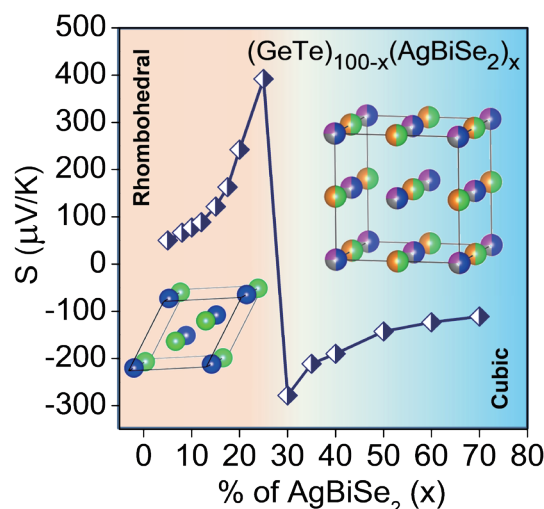


図 1  $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{AgBiSe}_2)_x$  における  $\text{AgBiSe}_2$  濃度による結晶構造と室温ゼーベック係数 ( $S$ ) の組成変化

化は、バンドギャップ、単位胞体積、導電率、ゼーベック係数の非単調な変化、及び BL-18B にて測定された放射光粉末 X 線回折及び示差走査熱量測定の温度変化から確認された。この立方晶  $n$  型相は、バンドギャップが約 0.25 eV であり、格子熱伝導率が 0.3 ~ 0.6 W/mK と極めて低いことから、有望な熱電特性を有していることがわかった。さらに、 $(\text{GeTe})_{100-x}(\text{AgBiSe}_2)_x$  は中温域 (400-500 K) で有望な熱電性能を有し、熱電変換素子の性能指数として用いられる  $zT$  値は  $p$  型  $(\text{GeTe})_{80}(\text{AgBiSe}_2)_{20}$  (467 K) で約 1.3,  $n$  型  $(\text{GeTe})_{50}(\text{AgBiSe}_2)_{50}$  (500 K) で 0.6 に達することが示された [1]。

バンガロール CeNS の P. K. Santra のグループによる研究では、鉛を含まない太陽電池材料として有望と期待されているヨウ化セシウムアンチモン ( $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ) の安定性に関する詳細な研究が示されている [2]。ペロブスカイト構造をもつこの物質は大気中での安定性が悪いことで知られており、その商業化が課題となっている。本研究では、ペロブスカイトの劣化要因としてよく知られている  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  の 2 つの多形の水中、光、高温での劣化について、X 線回折と熱重量分析を用いて詳細に検討を行った。その結果、これら全ての要因が単独でも複合的にも  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  の劣化に寄与していることが明らかになった。これらの観測結果とこれまでの報告に基づき、研究グループは  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  の分解

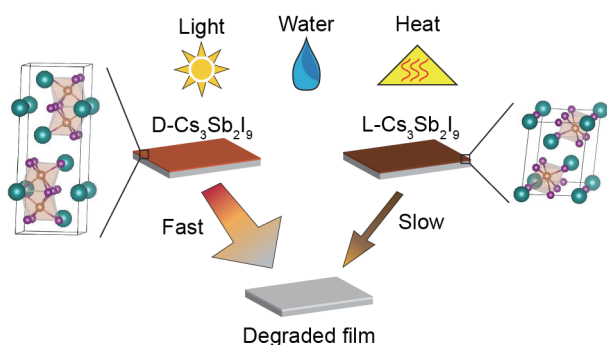


図2  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  の多形（二量体-D型とL型）の水存在下および熱による分解の模式図。

の主な原因は系からのヨウ素の拡散であると考えられる分解機構を提案した（図2）。また、ヨウ化アンチモン（ $\text{SbI}_3$ ）の酸素中での反応性が分解プロセスを加速する。また、ヨウ化アンチモン（ $\text{SbI}_3$ ）の分解は、ヨウ化水素酸の存在下では二量体に可逆的に分解されることがわかった。

### 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、残りをインド側プロジェクトを通じて募集したインド国内研究者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。2019年度はインド人ユーザーにより実施された課題数は35、実験課題を実施したユーザー数は61名（ビームライン運営のため来日した3名を除く）、来所者の所属機関はインド国内の18機関であった。インドプロジェクト開始後、ユーザー数、実施課題数ともに増え続けている。また、2019年度に発表されたインドBLを利用した論文数は27報であった。

### 4. 今後の展望

昨年度までに設置を完了した装置群に加え、2019年度に設置が完了したSAXSセットアップのアップグレードが完了し、すべての設備が一般ユーザーに開放された。SAXSセットアップのバージョンアップの一環として、生体分子を用いた実験を開始した。

### 引用文献

- [1] M. Samanta, T. Ghosh, R. Arora, U. V. Waghmare, and K. Biswas, J. Am. Chem. Soc., **141**, 19505–19512 (2019).
- [2] T. D. Chonamada, A. B. Dey, and P. K. Santra, ACS Applied Energy Materials, **3**, 47-55 (2020).

## BL-18C：超高压下粉末 X 線回折計

鍵 裕之<sup>1</sup>, 亀卦川 卓美<sup>2</sup>, 船守 展正<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup> 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、結晶構造やガラスなどの非晶質物質の構造解析、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 線回折測定のほか、外熱式のダイヤモンドアンビルセルを用いた高温高圧条件下の実験も可能である。最近では高圧条件下での小角散乱測定を行うユーザーも増加している。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

2019 年度は、装置・光学系周辺の大き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。また、ユーザーが獲得した外部資金によって導入したヘリウムガス圧自動調整装置（iGM controller）を設置し、ペロブスカイトやメンブレンを用いたダイヤモンドアンビルセルの圧力制御に共用を開始している。2019 年 11 月の秋期運転中に、圧力計測のためのルビー蛍光スペクトル測定用の励起レーザーが発振しなくなるトラブルがあった。代替のレーザーを移設することができ、事なきを得たが、今後は計画的な周辺機器の更新が必要となるだろう。

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いる。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、ラマンスペクトルの測定を行うためには出力が不十分である。100 mW クラスの高出力レーザーをユーザーから移管できる可能性があるため、設置場所や設置環境を整えてレーザーの設置を検討したい。

現在、本ビームラインではイメージングプレートに回折パターンを記録しているが、リアルタイムで回折パターンを測定できるフラットパネル検出器のテスト実験を行った。今後はリモート測定や測定時間の短縮も見込めるフラ

ットパネル検出器の活用が進むことが予想される。

### 3. ビームタイム利用状況

本ビームラインでは、主としてダイヤモンドアンビルセルを用いた室温条件下での X 線回折測定（一部高温条件も含む）が行われているが、高圧下での小角散乱の実験が増加傾向にある。また、現時点では 2 グループによってクライオスタットを用いた低温条件下での測定も行われている。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 NE1A 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ビームタイムを調整することも必要である。

BL-18C のビームタイムは、昨年度までと同様に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% の係数をかけて配分した。2019 年度に関しても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、全てのユーザーに十分なビームタイムが配分されたとは言えない。

### 4. 今後の展望

今後も引き続き、光学系並びに周辺環境の細かな改良を進めていく予定である。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いる本ビームラインは、国内外の幅広いユーザーが利用できるポテンシャルをもつ。原則として、実験に必要な消耗品はユーザーが準備することになっているが、新規ユーザーの実験の立ち上げのために必要となる DAC ならびに消耗品の整備が定常的に必要である。また、レーザーなどの使用頻度と共通性の高い備品が老朽化によって寿命を迎える可能性があり、ユーザーの協力も得て更新を計画していきたい。

2020 年度から高圧科学を専門とする柴崎裕樹博士が特別助教として着任することになった。我々ユーザーグループとも連携して、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発展させていきたいと考えている。



## BL-19A/B：軟 X 線顕微・分光実験ステーション

武市泰男<sup>1,4</sup>, 若林大佑<sup>2,4</sup>, 山下翔平<sup>2,4</sup>, 田中宏和<sup>2</sup>, 豊島章雄<sup>2</sup>, 小野寛太<sup>3,4</sup>, 木村正雄<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup> 物質構造科学研究所量子ビーム連携研究センター,

<sup>4</sup> 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

旧 BL-19 は、東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設（現・極限コヒーレント光科学研究センター）が 1987 年から 2014 年まで真空紫外線および軟 X 線領域の分光実験ステーションとして運用していたビームラインであり [1], その後は PF スタッフによる R&D 実験ステーションとして運用されていた。2017 年度より、PF では新学術領域「水惑星学」[2] 推進のため、および産業利用によるイノベーション創出のための X 線顕微鏡を中心とする実験ステーションとして、BL-19 の解体・再構築を行った。

ここで言う X 線顕微鏡は、筆者らが BL-13A/B 等で開発・運用してきた走査型透過 X 線顕微鏡（scanning transmission X-ray microscopy: STXM）[3] であり、物質中の化学状態を高い空間分解能で可視化する実験手法である。STXM の概念を図 1 に示す。軟 X 線をフレネルゾーンプレートと呼ばれる集光素子で数十ナノメートルに集光し、試料に照射する。試料を透過した X 線の強度を計測しながら試料位置を走査することで、透過像が得られる。さらに X 線のエネルギーを変化させて観察を行うことで、物質の化学状態に敏感な X 線吸収分光実験の特性をそのままに有する顕微鏡として機能する。STXM を用いると、隕石等の地球外物質で過去に生じた化学反応の痕跡を可視化したり、土壌・エアロゾル等の環境化学物質中で起こる不均一な化学反応の挙動を明らかにしたりすることができる。また、希土類磁石の磁気構造の可視化や樹脂材料の化学状態分布の分析が可能で、産学双方の材料研究者らによる利用が見込まれている。

新しい BL-19 は、STXM を常設する 19A ブランチと、持ち込み装置に対応したバルク分光実験ステーションであ

る 19B ブランチからなる。B ブランチにはバルク軟 X 線 XAFS 実験装置を整備し、STXM の解析に使用する多数の標準試料スペクトルを迅速に測定することを可能にした。このような単一ビームラインで顕微・バルク両方の分析機能を有する組み合わせは世界でも例がなく、STXM 実験結果から有益な情報を効率よく引き出すための環境が提供されることとなった。

### 2. 整備開発および運用状況

2017 年度途中よりビームライン光学系の設計と一部の大型装置の調達を開始し、2018 年夏の PF 運転終了後より主なビームライン建設作業を行った。2018 年 11 月に初めてビームラインに放射光を導入し、ビームライン光学系や STXM の調整などを行ってきた。2019 年 3 月には図 2 に示したような新しいビームラインの放射光を使った STXM 像の観察に成功し、当初予定された利用エネルギー範囲、偏光、STXM の空間分解能・光強度、迅速なバルク分光スペクトルの計測などが実現している。

ビームライン・装置の性能向上の余地は残されていたが、その時点でも可能な成果創出に貢献するため、2019 年度前半より有効となる共同利用実験課題の募集を開始し、2019 年 5 月末よりビームライン調整と並行して共同利用実験を開始した。その後もフレネルゾーンプレートの改良更新や大気非暴露での試料導入機構の開発、制御ソフトウェアの改善など、より効率的で新規な成果創出のための開発・改良を継続して行っている。

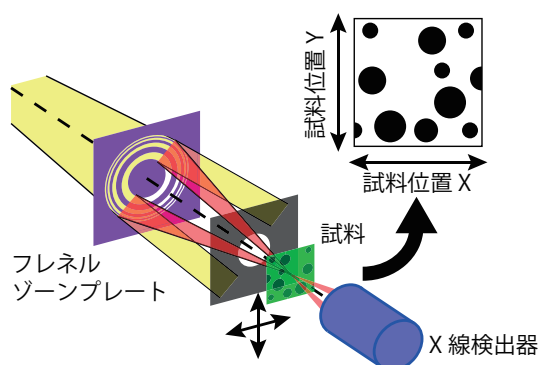


図 1 走査型透過 X 線顕微鏡の概念図

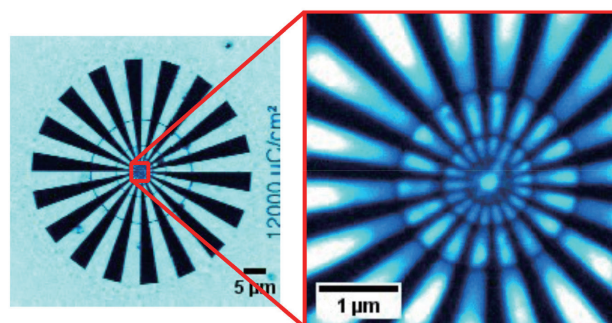


図 2 BL-19A で観察したテストターゲットの STXM 像



### 3. ビームタイム利用状況

2019年度のビームライン調整を除く配分内訳は、本 BL 建設のために多額の予算を投入した新学術領域「水惑星学」での利用が概ね 5 割、その他の共同利用実験が 2-3 割、施設利用や共同研究などの産業界の利用が 2-3 割となっている。共同利用実験開始後間もないため共同利用課題の数は多くないが、現在のところ総配分希望に対し 7 割程度の配分率で推移している。なお、2020 年 2-3 月期はビームライン集光性能の改善のための調整に充てるものとして、ユーザー利用実験は行っていない。

### 4. 今後の展望

過去の STXM を利用した研究成果などが各所で発信されてその有用性が認知されてきており、STXM 利用の問い合わせが産学問わず増加している。新学術領域「水惑星学」の推進および産業利用によるイノベーション創出を目的とした建設経緯から、向こう数年程度にわたって前節で述べた利用割合が概ね保たれることとなるが、ビームタイム需要は増加（すなわち、配分率は低下）するものと予想される。限られたビームタイムで最大限の成果を創出するには試料準備や実験の予備検討が重要であり、各ユーザーへの手厚いサポートが必須である。

### 引用文献

- [1] <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/tsukuba/index-j.html>
- [2] <http://www.aquaplanetology.jp/>
- [3] Y. Takeichi et al., Rev. Sci. Instrum. **87**, 013704 (2016).

## BL-20A：3 m直入射型分光器

北島 昌史<sup>1</sup>, 穂坂 綱一<sup>1</sup>, 足立 純一<sup>2,3</sup>, 菊地 貴司<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学 理学院 化学系, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設

<sup>3</sup> 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-20A では、偏向電磁石部からの放射光を直入射分光器で分光し、エネルギー 6 eV から 40 eV の比較的強い光が得られる。30 eV 以下の放射光がフリーポート利用できる、PF で唯一のビームラインである。このエネルギー領域は、到達可能なレーザー光源が現れている。しかし、そのようなレーザー装置は、波長掃引性が高いとは言えない。そのため、波長掃引性が重要となる分光学的な研究分野では非常に重要な光源である。特に、Xe ランプそして HeI 光源、HeII 光源の間の波長領域にある、強い強度の光を得るため重要である。

本ビームラインは教育用ビームラインとして位置づけられている。2009 年 4 月に物質構造科学研究所放射光科学研究施設は東京工業大学理工学研究科(理系)化学専攻(現:理学院化学系)と、放射光科学の教育・研究推進についての合意書及び付随する覚書を交わした。この協定は、3 年ごとの評価を受けながら、現在も続いており、その下で教育用ビームラインとして活動している。また大学等運営ステーションとして、東京工業大学理学院化学系河内・北島研究室が、その運営に参画している。

### 2. 整備開発および運用状況

フリーポートビームラインであり、常置の実験装置は準備されていない。ただし、真空紫外発光測定装置が東京工業大学運営グループ側により、整備されている。

その発光測定装置では、東京工業大学運営グループにより時間デジタル変換器が整備され、実習や共同利用実験での利用に供されている。

全ての持ち込み装置で使用可能な差動排気システムが、東京工業大学運営グループ側の負担で整備されている。この差動排気システムをすべてのユーザーに公開した結果、様々な気体試料を安心して(ビームライン上流部へ与える影響を心配することなく)、使用できるようになっている。分光器の保守は所内スタッフが対応し、運営グループおよび上智大学の関係研究室(小田切准教授・星野教授)へも協力を要請した。また、真空立ち上げ作業は、業務委託スタッフの支援により行われている。

2019 年度は放射光実験施設基盤技術グループと協力して、回折格子のオゾン洗浄テストを行った。残念ながら、今回のテスト条件では、回折反射効率を完全に回復させるには至らないことがわかった。

故障した制御・DAQ 系の回路クレートの更新について、2019 年度も予算が認められず代替機にて運用した。サポ

ート切れ制御系 PC の更新に合わせて、制御系の更新も継続して検討中である。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイムの配分は運営グループである東京工業大学の北島研究室スタッフが担当した。

ビームタイムは、ユーザーからの希望と課題の評点を基に決めた。自前の装置を持ち込むユーザーが比較的多いので、装置の入れ替えの頻度ができるだけ少なくなるように配慮した。またユーザーの切り替え日をマシンスタディーの前日に設定するなどの工夫をした。こうすることにより、マシンスタディーの時間を真空引きなどの準備に当てることができ、ビームタイムの有効利用に資することができた。教育用ビームラインとの位置づけに基づき、修士課程 1 年生に対して実習を行なってきている(科目名:放射光科学実習)。2019 年度は、一泊二日の実習を 2 回実施し、9 名の学生を受け入れた [1]。ここ数年間の受入れ学生人数と比べ、昨年度は大幅の減少となったが、2019 年度は前年度に比べて参加者数が倍増した。実習の実施期間に割り当てられる第 2 期が短いこと、学生が履修できる日程の選択肢が非常に狭くなっていることなど、今後の検討の余地がある。なお、本実習に当たっては、KEK 大学等連携支援事業からの援助を受けた。

本ビームラインでは、放射光の波長可変性を活かし、しきい電子放出過程による運動エネルギーが 100 meV 以下の電子線生成とその原子分子過程研究への応用が行われてきている。近年になり比較的安定して極低運動エネルギー電子線が取り出せるようになってきており、精度の高い断面測定が行われるようになった [2]。

### 4. 今後の展望

- (1) これまで実績が上がっており、今後も発展が見込める原子分子の光ダイナミクス研究 [3,4] を、主たる実験として進めていく。そのためには、ビームタイムの配分、そして、ビームラインの維持・管理などを、運営グループと密接な協力体制の下に着実に行う。
- (2) 30 eV 以下の VUV 光が使える PF 唯一のフリーポートビームラインとしての特徴を生かし、新規ユーザーの開拓をいっそう進める。また、10 eV 以下の低エネルギー側の利用の要望があるが、実効的には利用が困難な状況にある。このエネルギー領域でも、利用可能となるよう運用法の検討を進める。

- (3) 大学院教育における放射光科学実習を継続して実施する。学生の主体的な工夫を盛り込めるように時間的な余裕を作る。
- (4) 大学教育における KEK および東京工業大学、他機関との連携を模索する。特に、光発生および加速器にかかわる教育を強化することが望まれ、KEK 側からの教育支援を活性化させていく。
- (5) 他放射光施設の同じエネルギー領域のビームラインとの情報交換を進め、互いに補完できる部分があれば協力を図る。

## 引用文献

- [1] 北島昌史, 穂坂綱一, 植草秀裕, 足立純一, 高井良太, 2019 年度量子ビームサイエンスフェスタ P2-119U
- [2] 北島昌史, 江尻智一, 奥村拓馬, 伊藤大智, 穂坂綱一, 小田切丈, 星野正光, 招待講演, POSMOL2019 (2019/7/18-21) ベオグラード.
- [3] Kouichi Hosaka, Yutaro Torizuka, Philipp Schmidt, Andre Knie, Arno Ehresmann, Takeshi Odagiri, Masashi Kitajima, and Noriyuki Kouchi, Phys. Rev. A **99**, 033423 (2019).
- [4] Yutaro Torizuka, Kouichi Hosaka, Philipp Schmidt, Takeshi Odagiri, Andre Knie, Arno Ehresmann, Ryoko Kougo, Masashi Kitajima, and Noriyuki Kouchi, Phys. Rev. A **99**, 063426 (2019).

---

## 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実験施設

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

白色X線トポグラフィ用垂直軸大型回折計に設置されていた高速シャッターを実験ハッチ上流部に移設し、他の実験装置利用時でも使用できるように共用化した。共用化する際に高速シャッター開閉速度を1/10秒から相対精度1/100秒まで高速化し、減衰板を使用しなくても適正露光できるように改造した。

また、X線フレネルゾーンプレート関連実験において、実験ハッチ内にある最下流Be窓の表面粗さによるスペックル散乱がノイズとして測定に影響することが明らかになった。そのため、新たにカプトンフォイル窓を作製し、必要に応じてBe窓からカプトンフォイル窓に変更できるようにした。

### 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。

今年度実行された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、Ge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。さらにトポグラフィ装置を利用して多層膜回折格子の評価も実施されている。

また、実験ハッチの大きさを活用してX線フレネルゾーンプレートを利用した拡大光学系のテスト実験も実行された。

### 4. 今後の展望

BL-20Bでは、これまでに最下流Be窓の表面粗さによるスペックル散乱のX線トポグラフィに対する影響は確認されていない。しかし念のため2020年度に標準的なX線トポグラフィによってBe窓とカプトンフォイル窓で比較し、スペックル散乱の影響を確認する予定である。



## BL-27A：放射性試料用軟X線実験ステーション

宇佐美 徳子<sup>1,2</sup>, 横谷 明徳<sup>3</sup>, 岡本 芳浩<sup>4</sup>, 本田 充紀<sup>4</sup>, 馬場 祐治<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 量子科学技術研究開発機構 (QST), <sup>4</sup> 日本原子力研究開発機構 (JAEA)

### 1. 概要

BL-27A は、偏向電磁石を光源とする軟X線ビームラインであり、ブランチのX線ビームライン BL-27B とともに非密封 RI 管理区域（放射光アイソトープ実験施設）内に設置され、放射性同位元素（RI）および核燃料物質を試料として用いることができる。分光結晶として InSb(111) を備えた二結晶分光器により、1.8 ～ 5 keV 程度の軟X線が利用できる。非密封 RI 管理区域と通常の放射線管理区域（実験ホール）との境界として、ビームライン内にメッシュで裏打ちされたカプトン（ポリイミド膜）があるため、1.8 keV より低いエネルギーの軟X線は実用的な強度では得られない。

日本原子力研究開発機構 JAEA（当時は日本原子力研究所）と高エネルギー加速器研究機構 KEK（当時は高エネルギー物理学研究所）の共同で建設され、1992 年度から運用が開始された。ビームラインコンポーネントの多くは JAEA 所有であったが、KEK に譲渡され、2019 年度からは、放射線生物ユーザーグループおよび原子力基盤研究ユーザーグループによって運営されるユーザーグループ運営ステーションとなった。

上流側には生物用単色軟X線照射装置、下流側には光電子分光装置と、2つの装置（実験ポート）がタンデムに設置されていて、切り替えて使用している。上流の生物用単色軟X線照射装置は、軟X線ビームを空気中に取り出して使うことができる差動排気系、カプトン窓、放射線シールド（ハッチに準ずる）を持ち、真空中に入れることのできない生物試料や溶液試料に単色軟X線を照射することができる。ビームサイズより広い面積の試料にも均一に照射できるように試料スキャン機構を有している。また、このポートを利用して、He ガス置換が可能なグローブボックスを設置し、大気圧で溶液試料の軟X線蛍光 XAFS 実験が可能である（JAEA 所有装置）[1]。下流側では、X線光電子分光（XPS）実験の他、XAFS、PEEM 実験が可能である。

### 2. 整備開発および運用状況

ビームラインとして新たな整備開発はしていないが、機器の故障（主に老朽化によるもの）には応急的に対処している。2019 年度の第 1 期に、モノクロメーターの不具合により、光軸が横方向に大幅にずれる現象が生じた。原因は第一結晶のあおり（φ1）の動作不良によるものであったが、すぐに修理できる見通しが立たないため、現在は φ2 を調整することで光軸を中心に合わせている。また、2019 年夏には基盤技術部門の協力により、インターロックシ

テムの更新を実施した。

### 3. ビームタイム利用状況

年間を通して希望ビームタイムの 80% 以上が配分できている。生物照射ポートを利用した大気圧下の蛍光 XAFS 利用が増えてきており、全ビームタイムの 1/3 強が大気圧下での軟X線利用（生物照射実験および蛍光 XAFS 実験）である。

### 4. 今後の展望

BL-27A はエネルギー領域が Cs, Sr など原発事故後の環境汚染で問題になっている元素の L 吸収端を含むため、廃棄物や汚染土壌の減容化や再利用等を視野に入れた課題が増加している。粘土鉱物中のセシウムの化学状態分析 [2] や、原子炉材料の照射効果などの研究も含め、原子力関係の課題が 2/3 以上を占める。今後も、大気圧下での軟X線分光・照射実験、放射性試料（環境試料も含めて）、生物試料の分光実験など、このビームラインの特徴を活かした研究を中心に共同利用を推進する。

### 引用文献

- [1] M. Honda *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **86**, 035103 (2015).
- [2] M. Honda *et al.*, J. Phys. Chem. C **120**, 5534 (2016).

## BL-27B：放射性試料用X線実験ステーション

宇佐美 徳子<sup>1,2</sup>, 横谷 明徳<sup>3</sup>, 岡本 芳浩<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 量子科学技術研究開発機構 (QST) 量子生命科学研究領域,

<sup>4</sup> 日本原子力研究開発機構 (JAEA) 物質科学研究センター

### 1. 概要

BL-27B は、偏向電磁石を光源とするX線ビームラインであり、ブランチの軟X線ビームラインBL-27Aとともに非密封 RI 管理区域（放射光アイソトープ実験施設）内に設置され、放射性同位元素（RI）および核燃料物質を試料として用いることができる。日本原子力研究開発機構 JAEA（当時は日本原子力研究所）と高エネルギー加速器研究機構 KEK（当時は高エネルギー物理学研究所）の共同で建設され、1992 年度から運用が開始された。ビームラインコンポーネントの多くは JAEA 所有であったが、KEK に譲渡され、2019 年度からは、放射線生物ユーザーグループおよび原子力基盤研究ユーザーグループによって運営されるユーザーグループ運営ステーションとなった。

実験ハッチ内には上流側に XAFS 測定装置、下流側にマイクロビームX線細胞照射装置が常設されており、簡単な作業で装置を切り替えて使用することができる。上流の XAFS 測定装置は、透過法および多素子 SSD による蛍光 XAFS の測定が可能である。下流のマイクロビームX線細胞照射装置は、シリコン結晶の (311) 面を利用して 5.35 keV のX線を上方にはね上げ、蛍光顕微鏡自動ステージ上の細胞試料に下方から照射する。マイクロビームは、精密スリットでビームを成形することにより作成しているため、任意のサイズの矩形のビームが得られる。また、遮蔽用X線マスクを併用することにより、細胞核の部分に遮蔽し細胞質にのみ照射できるビームを作ることができる。

この他に定盤上や下流側の装置のすぐ上流の空いたスペースに任意の装置を設置することが比較的簡単にできる。BL-27B は、エネルギー可変マイクロビーム細胞照射装置、単色X線照射装置などを保有しており、これらの装置の利用も可能である。

### 2. 整備開発および運用状況

2019 年夏には基盤技術部門の協力により、インターロックシステムの更新を実施した。また、冬には XAFS 測定のための制御システムを、他の XAFS ステーションと共通のものに更新した。

BL-27 はビームライン建設から 20 年以上を経過し、老朽化による機器の故障が増えてきている。2019 年度は、モノクロメーター冷却水配管からの水漏れ、バルブの電磁弁からの圧空漏れ等が発生し、その都度交換により対処している。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム配分率は 100% 近く、ほぼ希望通り配分できている。全ビームタイムのうち、マイクロビーム細胞照射実験が約 1/3 で、残りの 2/3 が XAFS 実験である。XAFS 課題の 90% が原子力分野（除染・環境修復なども含む）であり、ビームラインの特色を活かした利用がされていると言える。RI・核燃料物質の利用実験は、施設利用を含めて 3 課題により合計 180 時間実施された。

### 4. 今後の展望

BL-27B に常設のマイクロビームX線細胞照射装置は、X線によるエネルギー付与の空間分布を任意に設定することが可能であり、最近では空間的に不均一な照射を受けた細胞の生物応答など、がんの放射線治療の基礎となる研究にも広がっている。このような研究のひとつとして、マウス精巣を器官培養した試料にストライプ状にX線を照射し、一様に照射した場合には見られない組織機能（精子形成）の回復が生じることを見出した [1]。この成果について、2019 年 9 月 30 日に QST, KEK などの合同プレスリリースを行なった。引き続き多様なニーズに対応できるように実験環境を整備して行きたい。

XAFS 分野では、福島第一原子力発電所原発事故後に多くの課題を抱える我が国にとって、社会的ニーズの高いテーマが多く実施されている。現在の有効課題のほとんどが、核燃料、放射性廃棄物（模擬試料を含む）、原子炉材料、セシウムの化学状態分析など、環境回復や廃炉に直結するテーマとなっている。2021 年度に開始する予定の燃料デブリ取り出しに向けたウラン含有模擬デブリの分析 [2]、汚染土壌の減容化へ寄与する溶融塩電気化学法による Cs の分離に伴う粘土鉱物の構造変化の研究 [3] など、多くの成果が得られている。ビームラインの特徴を活かした実験として、原子力関連研究を引き続き推進する。

### 引用文献

- [1] H. Fukunaga *et al.*, Sci. Rep. **9**, 12618 (2019).
- [2] Y. Okamoto *et al.*, Prog. Nucl. Sci. Tech., **5**, 200 (2018).
- [3] M. Honda *et al.*, AIMS Electronics and Electrical Engineering, **3**, 102 (2019)

# BL-28A/B：可変偏光 VUV・SX 不等間隔平面回折格子分光器 高分解能角度分解光電子分光実験ステーション

堀場 弘司<sup>1,2</sup>, 北村 未歩<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

<sup>2</sup> 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-28A/B は可変偏光アンジュレータと不等間隔平面回折格子を用いた可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器を備えたビームラインであり、主に 30 ~ 300 eV の領域の真空紫外・軟X線を用いた研究が行われている。ビームラインは2つのブランチからなり、ミラーの切り替えにより排他的な利用を行っている。BL-28A は高分解能角度分解光電子分光ビームラインであり、2019 年度にこれまで利用されていた SES-2002 角度分解光電子分光装置の運用を停止し、偏向電子レンズ走査による新しい光電子分光装置 (R4000-DA30) を設置してユーザー利用を開始した。これに伴い、BL-28B ブランチは再びユーザー装置が持ち込み可能なフリーポートとしての運用を行っている。

## 2. 整備開発および運用状況

BL-28A では国際的競争の激しい新物質の電子構造研究において主導権を握ることが出来るように、ユーザーフレンドリーかつ高分解能・高精度の角度分解光電子分光実験が可能なビームラインとして整備している。経年に伴う装置の老朽化が目立つものの、共同利用実験では順調に成果が上がっている。2016 年度からは、老朽化した装置の更新および更なる国際競争力の強化のために、偏向電子レンズ走査による新しい角度分解光電子分光装置の整備を進めている。この装置は試料を回転させずに、すなわち試料と偏光ベクトルの関係を変化させずに2軸の角度分解光電子スペクトルを取得することが可能なため、本ビームラインの特長である偏光依存性測定において、より精度の高い実験が可能となる。2019 年度にはこの整備が概ね終了し、S2 課題メンバーを主体としてユーザー利用実験を開始している。

## 3. ビームタイム利用状況

BL-28A/B の共同利用実験では、本ビームラインの特長である低エネルギー（特に 30~100 eV）で高分解能の偏光可変真空紫外・軟X線放射光を活かした利用課題に重点を置いてビームタイム配分を行っている。2019 年度途中に、それまで BL-28A に設置されていた旧角度分解光電子分光装置 (SES-2002) の運用を停止し、BL-28B で調整を行っていた新角度分解光電子分光装置 (R4000-DA30) を BL-28A に移動してユーザー利用を開始した。これに伴い、BL-28B は再びフリーポートとしての運用を開始し、ユーザーの持ち込み装置を用いた実験課題を受け入れている。

## 4. 今後の展望

新たに運用を開始した偏向電子レンズ走査による角度分解光電子分光装置 (R4000-DA30) を用いたユーザー利用実験を進めていく。これにより角度分解光電子分光実験の測定効率および偏光依存性実験の精度が飛躍的に向上し、上述したような新物質の電子構造研究が更に大きく進展すると考えられる。加えて更なる国際競争力の強化のため、CREST「ナノスピン ARPES によるハイブリッドトポロジカル材料創製」の競争的資金を得て、第3世代放射光源での実験に匹敵するマイクロスポット化を目指し、BL-28A 後置集光鏡を K-B ミラーへ更新する計画を進めている。また、BL-28B ブランチは引き続きフリーポートとして運営する予定である。



# AR-NE1A：レーザー加熱超高压実験ステーション

船守 展正<sup>1,3</sup>, 亀卦川 卓美<sup>1</sup>, 岸本 俊二<sup>1,3</sup>, 杉山 弘<sup>1,3</sup>, 渡邊 一樹<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>2</sup> 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

<sup>3</sup> 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  $\mu\text{m}$  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用に、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

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bauer 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bauer 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。当初は、データに混入するノイズに悩まされたが、バンチ純度の問題であることが確認できており、現在では解決への目途が立っている。

## 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bauer 実験や表面・界面のメスbauer 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。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bauer 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。2019 年度は、結果的に、90% 程度の配分率(配分/希望)であった。

## 4. 今後の展望

2019 年度から単バンチ運転の特長を活かした S 型課題「偏光特性を活用した核共鳴散乱法による Fe 系化合物の軌道秩序とその揺らぎの観測」(代表: 小林寿夫) がスタートし、今後も、核共鳴散乱の利用者を増やす努力をしていく予定である。また、PF-AR の高エネルギー・高強度 X 線を活かした 50 keV での回折実験の整備も進めていく予定である。

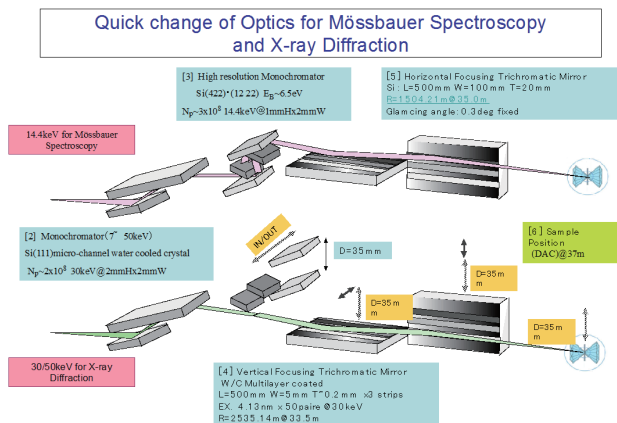


図 1 AR-NE1A における集光光学系の概略図。縦横集光ミラーのそれぞれの多層膜帯を光軸位置に合わせることで 3 種類のエネルギーの X 線を試料位置に集光することが出来る。



## AR-NE3A：タンパク質結晶構造解析ステーション

山田 悠介<sup>1,5</sup>, 松垣 直宏<sup>2,5</sup>, 引田 理英<sup>1,5</sup>, 平木 雅彦<sup>3,4,6,7</sup>, 千田 俊哉<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup> 共通基盤研究施設機械工学センター, <sup>4</sup> 素粒子原子核研究所,

<sup>5</sup> 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,

<sup>6</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科加速器科学専攻,

<sup>7</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科素粒子原子核専攻

### 1. 概要

AR-NE3A は PF および PF-AR にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインの一つである。2009 年にアステラス製薬株式会社（アステラス製薬）からの受託研究により建設された本ビームラインは、創薬研究のためのビームラインとして多量の試料からの回折データセットを全自動で取得することを目的として開発、運用がなされている。

### 2. 整備開発および運用状況

全自動測定において試料は凍結された状態で利用者の研究室からビームラインに運ばれ、凍結状態を維持したまま回折計に寄せられ測定が行われる。この凍結試料の輸送時に試料周辺に霜が付着すると回折データに影響を与えてしまうため、回折計に乗せた試料に付着した霜を液体窒素で洗い流す液体窒素滴下装置の開発を行っている。また、凍結試料は Uni-puck と呼ばれる容器に入れられて運ばれてくるが、ビームラインの試料交換ロボットで Uni-puck を取り扱うためには、まずその Uni-puck を L 字型のアダプターに装着し、その L 字アダプターをロボットの液体窒素デューワーにセットする必要がある。これまでビームタイム開始時に L 字アダプターの準備から行い、多くの時間を費やしていたが、Uni-puck の装着した L 字アダプターを低温状態で保管出来るデューワーおよび治具を開発したことで、事前に L 字アダプターの準備を行うことが出来るようになり、ビームタイム開始から測定開始までの準備時間が短縮された。

### 3. ビームタイム利用状況

2009 年より開始したアステラス製薬との協定研究による同社の専有利用は本ビームラインを中心に行なわれた。しかしながら PF-AR は運転期間が短いため、PF-AR 運転停止期間中は PF の BL-5A にて行われた。残りのビームタイムは他の 4 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインと同様に、まとめて利用希望調査および配分がなされた。ビームタイムの利用形態としては大学・公的研究機関からの一般課題による利用のほか、創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業の支援による利用、および施設利用・民間共同研究制度を用いた民間企業による利用があった。毎週金曜日は全自動ビームタイムとして、一般課題を対象に随時ビームタイム利用に用いられた。図 1 に示す通り、随時ビームタイム利用制度による全自動ビームタイムの利用は着実に増えてきている。

### 4. 今後の展望

AR-NE3A では、今後も創薬研究のためのビームラインとして更なるハイスループット化を進めていく予定である。そのために全自動測定システムの開発を継続していく。2018 年度より開始した全自動測定システムを利用した随時ビームタイム利用制度はユーザー数が着実に増えてきており、今後タンパク質結晶構造解析ビームラインの利用における一つのスタンダードとなるよう、技術開発のみならず制度設計の改良にも取り組んでいく。

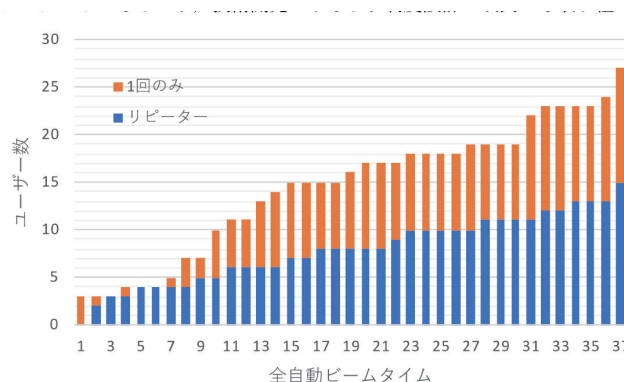


図 1 全自動ビームタイムの利用推移（2018～2019 年度）。

2018～2019 年度の 2 年間で計 37 回の全自動測定ビームタイムが実施され、その利用グループの累積数の推移を示している。その中で一回のみ利用したグループと、複数回利用したグループの数を色分けしている。

## AR-NE5C：高温高压実験ステーション /MAX80

船守 展正<sup>1,3</sup>, 若林 大佑<sup>1,3</sup>, 亀卦川 卓美<sup>1</sup>, 渡邊 一樹<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>2</sup> 三菱電機システムサービス(株) 加速器技術センター,

<sup>3</sup> 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(当時)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。

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 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。これにより、高温高压下その場 XAFS-XRD 複合測定が可能になっている。XAFS 測定に必要な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, 1000 K 程度までの温度圧力領域において、液体ヨウ素[2]や SnI<sub>4</sub> 結晶[3]の XAFS スペクトルと XRD パターンの測定に成功している。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)も導入され、10-70 keV 領域での XAFS 測定が可能になっている。

### 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。2019 年度は、80% 程度の配分率(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を確認しながら、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。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).
- [3] H. Naruta, K. Fuchizaki, D. Wakabayashi, A. Suzuki, A. Ohmura, and H. Saitoh, J. Phys.: Condens. Matter **32**, 054401 (2020).

# AR-NE7A：X線イメージングおよび高温高压実験ステーション

兵藤 一行<sup>1,3</sup>, 船守 展正<sup>1,3</sup>, 久保 友明<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 九州大学大学院理学研究院,

<sup>3</sup> 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、偏向電磁石から発生する放射光を利用できるステーションであり、必要に応じて白色X線、単色X線（20-60 keV 程度）を実験ハッチに導入することができる。実験ハッチの上流側には、図1に示すようにメインハッチが設置されていて、二結晶分光器、ビームシャッター等が設置されている。放射光使用時にはこのビームシャッターを閉じるだけで実験ハッチに入室できる設計になっていて、二結晶分光器の光学素子（Si(111)）に常時放射光が照射されることで光学素子が熱的に安定な状態で実験を遂行することができる。この光学素子表面は、画像データの目的とする空間分解能が確保される程度に SiC で研磨していて、得られる単色X線の積分反射強度を増大している。実験ハッチ内上流側には汎用定盤が設置されていて、吸収コントラストを用いたX線イメージング実験を中心に、位相コントラストを用いたX線イメージング実験、構造変化の時分割測定法の開発・応用実験、X線検出器の開発・評価実験などが実施されている。また、この汎用定盤は実験ハッチ外に搬出することも可能であり、ユーザー実験グループにより独自の実験定盤、実験装置を搬入、使用することも可能である。実験ハッチ内下流側には高温高压実験装置（MAX-III）が常設されていて、高温高压下でのX線回折実験、X線イメージング実験、超音波測定、岩石・鉱物の変形実験等が実施されている。

## 2. 整備開発および運用状況

昨年度改造を実施した二結晶分光器下流側に設置されている第一結晶を透過してくるX線や散乱X線用水冷ビームストッパーの圧搾空気による遠隔操作対応に続いて、この水冷ビームストッパーの出し入れをPC上から制御できるように改造した。これにより、白色X線と単色X線の切り替え運用の効率がさらに向上できた。白色X線を用いる実験では、最下流端に設置した真空封止用ベリリウム窓を保護するためにヘリウムガスを供給していて、ヘリウムガスを一時的にベリリウム窓周辺に封止するためにベリリウム窓下流側に設置した穴空きフランジにカプトン膜をアルミ



図2  
NE7A のハッチ

ニウムフォイル（白色X線部分のみ）と共に貼付している。一定の実験時間が経過するとカプトン膜の放射光による損傷が生じるので、ヘリウムガスが逃げないように、2週間程度の頻度でカプトン膜の追加貼付や張替えを実施している。2016年度から高温高压実験装置 MAX-III はユーザーグループ運営装置となり、外部ユーザーによって装置が維持されている。また、運営ワーキンググループメンバーの一部が参加している科研費（新学術領域研究）「核マントルの相互作用と共進化～統合的地球深部科学の創成～」によって、新式の D111 型変形実験装置やX線イメージング装置などが MAX-III に導入され、引き続き、ユーザー実験に利用されている。2020年1月にビームライン基幹部最下流部で真空リークがあることが判明した（ビームライン基幹部真空計番号：GF4）。放射光利用実験に影響が出る状況ではなかったが、2020年1月から3月までの放射光利用実験がない期間に真空リーク箇所探索（加速器トンネル内ビームシャッター下流部のビームライン真空パイプに装着された真空フランジ箇所であることが判明）と対策を実施した。

## 3. ビームタイム利用状況

本実験ステーションでは、放射光共同利用実験審査委員会（PF-PAC）の複数の分科会で審査され採択された実験課題の研究が実施されている。すべての実験課題に関して PF-PAC 評点に基づいてビームタイムを配分している。PF-AR で 2019 年度から 5.0 GeV 加速器運転が導入されてから、高エネルギーX線領域におけるX線強度を考慮して 6.5 GeV 加速器運転時は高压関係実験課題を、5.0 GeV 加速器運転時はイメージング実験等の実験課題を実施している。

## 4. 今後の展望

引き続き、基本的に 6.5 GeV 加速器運転時は高压関係実験課題を、5.0 GeV 加速器運転時はイメージング実験等の実験課題を実施していく予定である。

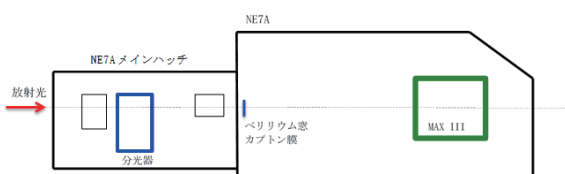


図1 NE7A 平面図



## AR-NW2A：時間分解 DXAFS/X 線回折実験ステーション

丹羽 尉博<sup>1</sup>, 阿部 仁<sup>2,3,4</sup>, 森 丈晴<sup>1</sup>, 仁谷 浩明<sup>1,3</sup>, 武市 泰男<sup>2,3</sup>, 木村 正雄<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系,

<sup>3</sup> 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, <sup>4</sup> 茨城大学大学院理工学研究科

### 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 とを組み合わせた 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いる。このため汎用的な 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（波長 1064 nm の近赤外線）により試料を非接触で短時間に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  $\mu\text{m}$  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 [3]。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 像を大気中で得ることもできる [4, 5]。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、G 型課題での共同利用実験および民間企業との共同研究が展開されており、航空機材料以外にも電池材料などの実材料や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とビームライン光学系調整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 やそれ以外の持込装置のいずれの実験においても、特殊なセットアップや in situ 環境の構築のため各課題からの 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（S2 型 1 件を含む）は、他の XAFS ビームラインと較べて高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。これは汎用性の高い 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、実験時間の短縮を図れるように計画している [6]。

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。2020 年度には急速冷却を可能にする液体窒素吹付装置の導入を予定しており、これにより鋼の急速冷却過程で生じる変態の観察が可能になると期待される。また導入から 15 年以上が経過した DXAFS の計測システムも更新する予定である。これにより時分割測定条件が大幅に拡大されユーザーの利便性と実験効率が向上することが期待される。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] Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa, S. Kitaoka, M. Kimura, Microsc. Microanal. **24**(S2), 484 (2018).
- [4] M. Kimura, T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa, Sci. Rep. **9**, 19300 (2019).
- [5] T. Watanabe, Y. Takeichi, Y. Niwa, M. Hojo, M. Kimura, Compos. Sci. Technol. **197**, 108244 (2020).
- [6] 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<sup>1,2</sup>, 丹羽 尉博<sup>1</sup>, 君島 堅一<sup>1,2</sup>, 松岡 亜衣<sup>1</sup>, 木村 正雄<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系

### 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 XAFS 実験ステーションと同様の測定環境で、より高エネルギー域での 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
- ・ 高速パルスカウント測定（QXAFS）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材料科学研究部門において他の 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 8～42 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

リモート測定システムの導入やメールイン代行測定サービスの運用などを検討している。

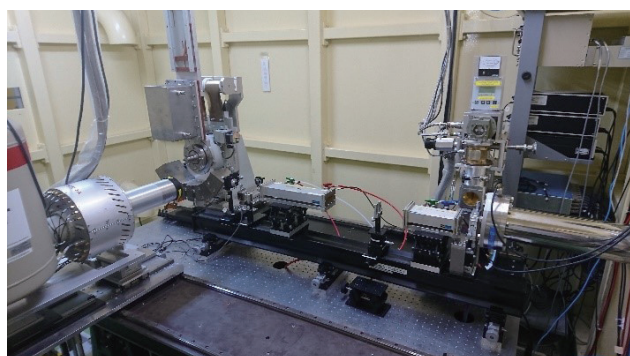


図1 AR-NW10A 実験ハッチ内

## AR-NW12A：タンパク質結晶構造解析ステーション

引田 理英<sup>1,5</sup>, 山田 悠介<sup>1,5</sup>, 平木 雅彦<sup>3,4,6,7</sup>, 松垣 直宏<sup>2,5</sup>, 千田 俊哉<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, <sup>2</sup> 物質構造科学研究所放射光実験施設,

<sup>3</sup> 共通基盤研究施設機械工学センター, <sup>4</sup> 素粒子原子核研究所,

<sup>5</sup> 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,

<sup>6</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科加速器科学専攻,

<sup>7</sup> 総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科素粒子原子核専攻

### 1. 概要

AR-NW12A は PF および PF-AR にある 5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインの一つで、最も早い 2003 年度から稼働しているビームラインである。試料位置では 100 ~ 200 ミクロンサイズの高フラックスビームが利用でき、回折計横にはサンプルチェンジャーが常設されており、200 ~ 300 個の凍結試料を自動で交換することが可能である。様々な原子種からの多波長異常分散法による位相決定や、平均サイズのタンパク質結晶からのハイスループット測定等に適したビームラインである。また、他ビームラインより試料まわりの自由度が高く、キャピラリーに封入した試料や特殊セルを用いた回折実験も行われている。

### 2. 整備開発および運用状況

AR-NW12A では、従来の測定法とは別に、シングルバンチ運転の特性を活かした時分割実験を行っている。これまでの測定法とは異なるため、検出器を動作させるソフトウェアについて改良を行った。また、時分割実験を行うために必要なポンプ用のレーザー光を結晶に照射するための光学系も準備されている。

ビームラインに併設されたレーザーブースで運用を開始した、オフライン紫外可視吸収分光装置について、2019 年度は 4 ユーザーの利用があった。開発を進めているオンライン顕微分光装置については、プロトタイプの導入を行い、オフラインでのテストを開始した。

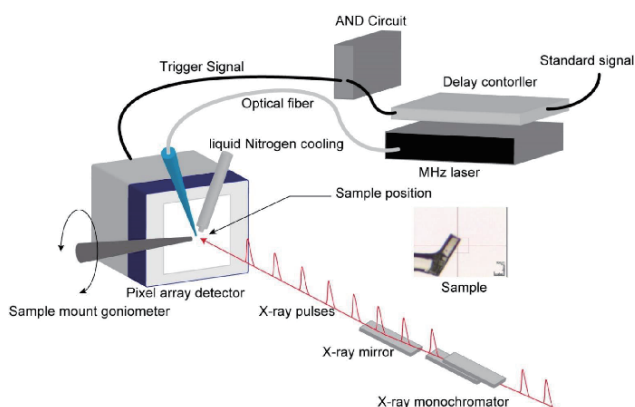


図1 時分割測定用システム

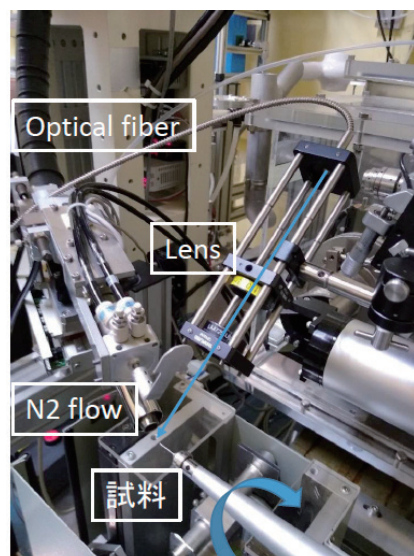


図2 ポンプ用レーザー光導入光学系

また、本格的な運用を開始したタンパク質結晶加工機は、国内外を問わず、年間を通してコンスタントに利用があり、主に低エネルギー X 線を利用した Native-SAD 測定のための試料作製に利用された。

### 3. ビームタイム利用状況

ビームタイム希望調査と配分は、5 本のタンパク質結晶構造解析ビームラインでまとめて行われ、主に標準的な大きさ（100~200 ミクロン以上）の結晶を持つユーザーに配分が行われた。一般課題による利用、施設利用・民間共同研究による利用の他、創薬等先端技術支援基盤プラットフォーム事業の支援にもビームタイムが配分された。

### 4. 今後の展望

オンライン顕微分光装置について、プロトタイプを基に、ビームラインへの早期の導入を目指して開発を行っていく。また、タンパク質結晶加工機については、海外からのユーザーも増えているため、リモート環境の整備等を行っていく。



## AR-NW14A：ピコ秒時間分解 X 線回折・散乱・分光

野澤 俊介<sup>1,2</sup>, 一柳 光平<sup>3</sup>, 深谷 亮<sup>3</sup>, 福本 恵紀<sup>3</sup>, 足立 伸一<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> 物質構造科学研究所 放射光実験施設,

<sup>2</sup> 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,

<sup>3</sup> 物質構造科学研究所 放射光科学第二研究系,

### 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。

2019 年度において、以下の高度化を実施した。

**1) レーザー速度干渉計の新規設置：**AR-NW14A の実験ハッチ内に衝撃波による試料の変形の時間変化を計測するためのレーザー速度干渉計 (VISAR: Velocimetry Interferometer Systems for Any Reflector) を設置した (図 1 参照)。これにより、PF-AR のシャットダウン時にレーザー誘起衝撃圧縮下の各種材料の時間分解 X 線測定と同条件でマクロな体積変化と圧力プロファイルを事前に計測することが出来るようになった。時間分解 X 線回折による構造ダイナミクス計測と、VISAR 装置により測定した衝撃波プロファイルの波面形状から、材料の高圧相転移過程や破壊のトリガーサイトについて、圧力履歴を追跡して精密解析することが可能になった。また高い圧力の衝撃波を試料に与えられることから衝撃圧縮後の試料を作成が可能であり、ポストショックの試料の電子顕微鏡や ex-situ の測定用の試料を作成するレーザー照射機器としても使うことが出来る。本高度化によって、シャットダウン時における研究体制を整えることでより効率的に材料の衝撃破壊現象の解明や、動的超高压力研究を行うことが可能になった。

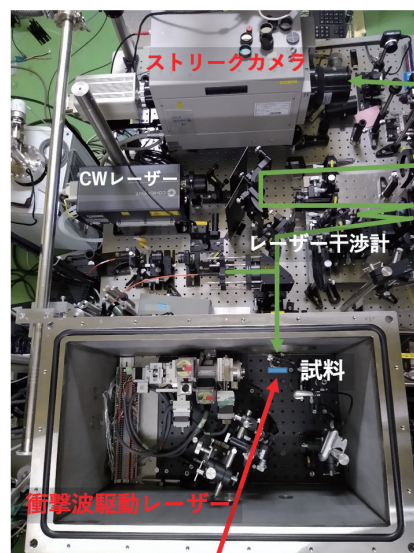


図 1 実験ハッチ内に新規設置されたレーザー速度干渉計

### 3. ビームタイム利用状況

2019 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 = 0.40：0.23：0.37 である。2019 年度における“ビームタイム配分率”は 63% であり、“ビームタイム配分があった課題の最低 PF-PAC 点数”は 3.5 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

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。加えて、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。