

SPring-8 BL01B1 評価報告

委員長 野村昌治（高エネルギー加速器研究機構）

委員 小杉信博（分子科学研究所）

須藤和冬（三井化学分析センター）

村田隆紀（京都教育大学）

Jose Goulon (ESRF)

Introduction

BL01B1 は広範な研究分野のニーズに対応する広エネルギー域 XAFS 実験用ビームラインとして位置付けられる。このような性格を有するビームラインは多くの放射光研究施設に存在し、多数の研究者が利用している。また、XAFS は産業利用のニーズの高い研究手法でもある。既存の XAFS 用ビームラインと比較して BL01B1 は光源の高い臨界エネルギーを活用して 20keV 以上の高エネルギー域を積極的にサポートしたことに特徴を有する。また、SPring-8 には R&D 用の BL38B1、アンジュレーター光源を利用する BL10XU、産業利用用の BL19B2、移相子を活用する BL39XU、白色光源で Dispersive XAFS 実験を行える BL28B2 等の XAFS 実験を行えるビームラインが存在し、その中で BL01B1 は XAFS 共同利用実験の中心となっている。

1. Technical status of the beamline and experimental stations

標準的な XAFS 実験用ビームラインとして求められる性能を有し、十分な競争力を有している。光源には偏向電磁石を用い、また XAFS という手法自体が必ずしも高輝度を必要としないケースが多いため、第三世代光源の特徴を極限まで生かしたビームラインとは言い難いが、3.8 ~ 113keV と広いエネルギー範囲をカバーし、高エネルギー光源の特徴を生かしている。

ビームライン光学系は collimation mirror で鉛直方向の平行化をした後、二結晶分光器で分光し、focusing mirror で鉛直方向の集光を行うという XAFS 用ビームラインとしてはやや複雑な光学系を採用している。二結晶分光器は真空を破ることなく、Si(111)、Si(311)、Si(511)面を切り替えることができ、制御系、光学系調整システムの整備が進められたこともあって、広いエネルギー範囲を容易にカバーするという目的を実現している。また、上述した光学系を用いているため、光源の鉛直サイズの小ささと相俟って中低エネルギー域では高いエネルギー分解能を実現している。高エネルギー光源に伴う高次光の問題も二枚のミラーのセットアップを最適化することによって克服できている。ビームライン光学系を再調整することなく高低両エネルギー域間を短時間に切り替えるミラーシステムも開発され、K 端と L 端の XAFS を短時間の内に比較測定することも可能となっている。エネルギー掃引に伴うビームの位置変動も十分に小さく、安定な光学系と判断できる。これらの性能はビームライン担当者をはじめとする施設側の努力に負うところが大きい。

敢えてビームラインについて改善を検討すべき点を指摘すれば、

- a) 水平方向の集光系について検討することが好ましい。このとき sagittal focusing はエネルギー掃引に伴って湾曲半径を制御する必要があること、同時に tune の狂いが生じ易いことから、ミラーを用いた集光系が好ましい。また集光系を導入することによって上述した BL01B1 の特徴を失わないように配慮する必要がある。但し、このような実験は BL01B1 以外の BL38B1 等で行うという判断をすることも可能であるので施設全体として最適化すべきである。
- b) エネルギー掃引時に生じる二結晶の平行性のずれの補正等に要する手間は担当者の努力によってかなり改善されており、現利用者の評判も良くなっているが、デッドタイムは未だかなり残っているため、担当者から提案されているように短時間化を図ることが望ましい。

電離箱、蛍光 XAFS 用電離箱、転換電子収量法装置、他ラインとタイムシェア状態であるが多素子半導体検出系も備えられている。斜入射用の試料調整機構、試料冷却用のクライオクーラー、加熱用の電気炉等も備えられており、施設側として備えるべき検出系、試料周りの環境は整っている。これ以上の試料環境の整備は各共同利用実験者が行うべきであろう。

実験ハッチは他の施設では見られない程の十分な広さを持っており、真空槽等の特殊実験装置を持ち込んだ XAFS 実験も容易に行える環境にある。しかしながら、そのような特長を生かした実験は余り行われていないようである。施設としてもそのような研究を支援する工夫があれば、施設の特徴を一層生かせるのではないかと考える。

ビームライン光学系の調整等の自動化が進んでおり、また web ベースでマニュアルも整備されており、XAFS に関する最小限の基礎があれば殆どの実験者が自力で実験を行える環境にあり、ユーザーフレンドリーな状況にあると評価できる。

多素子半導体検出器を頻繁に設置・撤去することは担当者の負荷が大きくなり、また検出器の性能劣化を招き易いので、予算が許せば常駐化を図るべきである。また XAFS を分析手段の一つとして使うユーザーは産業界を中心に増大していると考えられるので、余り大きな予算を必要としない範囲で、多試料の自動測定等のシステムを整備することが望ましい。

担当者が担当ビームラインを使い込むことはこれらビームライン・実験装置の整備に当たって重要であり、施設留保ビームタイムがこの面で生きていと判断される。

2. Research activity

極めて広汎なユーザーを対象とした汎用ビームラインであり、フォーカスした特定目的のビームラインと同列に比較することは妥当でない。中では触媒関係の研究が多く、最近では環境関係の研究課題も増えてきている。報文数についても順調に増大している。

高エネルギー域の XAFS を実用化した意義があり、触媒や半導体に多用される 4d 原子（特に Z = 45）やランタニドの K 端 XAFS 実験を可能にした効用は大きい。

4d 原子に関しては BL01B1 が実用化する以前は Photon Factory で主に 3GeV 運転を利用して行われていたが、光子束に限界があり、長時間のデータ積算を余儀なくされ

ていた。BL01B1 ではこれらの XAFS を容易に測定することを可能にした。この利用研究例として、ヒドロキシアパタイトに担持した Pd 触媒はアルコール、アミン等の酸化に用いられるが、その触媒活性は担体として用いるヒドロキシアパタイトの Ca/P 組成に依存しており、その活性点構造も異なっていることが明らかにされた。

ランタニドに関してはBL01B1 が実用化する以前はL 端の XAFS 実験を行う必要があったが、L 端から L 端までのエネルギー差が小さいために構造解析のエラーが大きいこと、3d 遷移金属の K 端と同じエネルギー域に吸収端があるため両者の干渉が避けられないこと、ランタニドの L 端 XAFS には強い多電子励起が観測され解析の任意性を大きくする等の問題点が存在していた。K 端での XAFS 実験を行うことによりこれらの問題を克服することが出来た。この利用研究例として自動車排ガス処理の三元触媒として用いられる $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の解析が上げられる。L 端 XAFS の解析からは組成による活性の差を反映せず、ランダム配置を採っていると解析されたが、K 端 XAFS を利用することにより、その差が明らかになった。これは解析に使える波数が限られるため、波数 k の小さな領域では Ce と Zr からの散乱波がその位相差によって打ち消しあったためであり、K 端を利用することで k の大きな領域に現れる中距離秩序を反映した情報を解析に利用できた。K 端を利用すると吸収係数が小さくなるので、より厚い試料を調製することが可能となり、このため試料の均一性が高くなり大きな k 領域まで S/N 比の高いデータを得ることも可能となっている。

一方で K 端では内殻空孔寿命に起因するエネルギー分解能の制約を受け、XANES から有用な情報を得ることは困難であるが、K 端の EXAFS と L 端の XANES を併用することにより、構造、電子状態双方の情報を得ることが期待される。BL01B1 はこういった実験に適したビームラインであり、このような特徴をより分かり易く案内すべきである。

供用開始後時間が短いため仕方が無いのかも知れないが、報文リストを見る限り相当なビームタイムを使用しながら、報文につながっていない例が散見される。大型施設を運営するにあたっては成果を広く公表することが重要であり、その点を利用者に強く喚起すべきである。

企業が放射光を利用する場合、その成果は報文という形では現れにくい。放射光利用研究がどう役に立ったか、役に立たなかったかについての情報を把握しておくことが今後必要となると考えられる。

3. Utilization and supporting system for users

半年毎の課題申請であるためか、需給状況の変動はかなり大きいですが、2001A から 2002A にかけては高い課題採択率、採択課題へのほぼ 100% のビームタイム配分を行っており、十分に需要に答えられている。2000B までは低い課題採択率、ビームタイム配分率を示しており、2002B の課題採択率の低さがこの再現か特異現象か注視する必要がある。施設側としてはもう少し需要を喚起し、広範なニーズに応えるだけでなく、多くの需要の中から力のあるグループをピックアップすることが重要であろう。

全体としての課題の分布が近畿地区に重心があることは地域性に対応しており妥当であろう。一方、企業からの課題の重心は関東・甲信越地区にあり、これは従来の

放射光施設と異なり SPring-8 が産業利用に積極的で、成果非占有であれば企業も無料で利用できることの反映であると考えられる。

XAFS の様にある程度以上確立した手法では分析ツールとして「必要とする時に使いたい」という希望が多いと推測される。SPring-8 として特に産業界の利用拡大を望むならば、turn around を短くすることが重要であり、月に 1~2 日の留保ビームタイムを確保して、その目的に供する等の配慮をすべきであろう。

マンパワーに関しては世界水準と比較すると大幅に要員不足となっていることが否めない。研究分野を広げていく「研究者」と装置性能や利便性の改善を行う「技術者」、特にこれからはソフトウェア技術者の充実、評価に意を注ぐ必要がある。また、ルーチン的な業務を業務委託等の形で補い、研究者の負荷を軽減し、より開発的な研究を行えるよう配慮することが望ましい。

4. Future technical and scientific developments

ビームライン光学系、基本的な実験装置の整備に関しては上述したとおりである。要約すると、集光系の整備またはビームライン間の役割分担、多素子半導体検出器の常駐化である。

偏向電磁石を光源とする XAFS 実験用ビームラインとしてはほぼ最適化されている。BL01B1 の特徴を生かすには試料周りの環境を各ユーザーが構築しやすくし（構築すること自体は実験者の責務である）、物質科学という視点で有意な情報を提供できる研究環境を目指すべきである。その視点からして、広いハッチ、広い定盤面、広いハッチ外の作業空間はプラスに働く。後は化学的、生物学的に実験を行いやすい環境（wet な試料調製、in-situ 実験、ガスハンドリング等）を安全かつ容易に行える施設整備を行うべきであろう。提案されているガス排気系はこれらの実験にとってプラスに働くであろうし、そのような環境が整備されることによって新たな需要を引き出すことも可能となろう。また、近在の実験室で wet な試料調製や処理を出来る環境も新たな需要を呼び込めるであろう。

鉛直方向のビーム発散が小さいことを生かして全反射蛍光 XAFS 等に特徴を出すことも考えられるが、環境が許せば BL10XU の方がベターであろう。

従来、XAFS 実験でのエネルギースケールは実験者毎に異なる標準を用いていたが、XANES の比較等を容易にするためには絶対エネルギースケールを確立することが望まれる。また、スペクトルのデータベース化等も必要となろう。後者は International XAFS Society 等とも調整して効率的に行う必要がある。

5. Conclusion

ビームライン光学系としては集光系の整備ないし他ラインとの分担の明確化、および多素子半導体検出器の常駐化が望まれる。また種々の試料条件を構築しやすくするためのインフラストラクチャを整備すべきである。

ビームラインの特性を生かし、特徴のある研究を出していくためには中心となって研究を推進出来る研究グループを呼び込み、担当者との共同研究等を含め一般ユーザー以上の支援体制を組むことが必要である。この様な研究テーマに対しては実験者側

の投資を呼び込むためにも中期的な見通しを付けられるシステムを組むことが望ましい。

産業利用は SPring-8 の一つの柱であり、XAFS に対するニーズは極めて高いので、turn around の短縮化等利便性の向上を図ることが望ましい。一方で、産業利用の成果は報文という形で表れ難いので、成果非専有課題で行った産業利用に対する評価方法を利用実験者ととも研究する必要がある。

全般的な所感として、複雑な光学系を使いこなしており、また共同利用の実態の検討や統計的処理もきちんとなされている。これはビームライン担当者はじめとする放射光研究所のみならず事務局を含めたセンター全体として放射光利用について真摯に捉えていることの表れと評価したい。