

◁海外情報▷

LURE-DCIでの Dispersive EXAFS 実験

京都教育大学 村田隆紀

90年6月下旬より約4カ月間、フランスの放射光施設LUREのX線リングDCIに滞在する機会を得た。私にとっては、ここの研究所での長期間の滞在は1980年の1年間の滞在以来、10年ぶりの二度目ということもあって、なつかしさとともに、10年間の変化を直接に経験できることを楽しみながら過ごすことができた。

今回の滞在の目的は、高圧下のイオン結晶の相転移をエネルギー分散型EXAFS (以下D-EXAFSと略す) 装置を使って測定することで、実験はAlain Fontaineの率いるD-EXAFSのグループ、特にパリ第6大学のJ. P. Itiéと一緒に実験をさせてもらったものであった。前回の私の滞りの終わりのころの1981年には、現在PFにおられる松下正氏等がスタンフォードで実験されたエネルギー分散型の分光器を放射光に利用する技術が発表されていて、LUREでもこの実験が始められた頃で、銅のEXAFSを高速でとることに成功した直後のことであった。その後はA. Fontaineを中心としたグループが精力的に技術開発をすすめ、2年ごとのEXAFS国際会議には、LUREからは欠かさずにこの実験についての報告が行われてきた。現在ではこの技術分野では、LUREが世界的にトップの座にあるといえよう。

D-EXAFSは湾曲した分光結晶を使って白色X線を小さなスポットに集光し、この位置に試料をおいてその背後に空間的に分散されるX線を位置敏感の検出器を使って一度にスペクトルを測定する方法である。この方法では広域の吸収スペクトルを短時間で測定できることから、時間的に変化

する現象をダイナミックにとらえる方法として、理解されているようであるが (少なくとも私はそのように思っていた)、実際に行われている実験の中で時間分解測定はごく一部であり、それ以外のこの技術の特徴を生かしたいくつかの実験が行われているのを目の当たりにして、非常に感銘を受けた。特に最近、湾曲させたときに集光点での収差がないようにするための分光結晶の形状を計算し、それに基づいたカットを行うことにより、直径が1 mm以下の点に無収差で集光させることが出来るようになり、スペクトルの質を格段に向上させている。それらは総合報告として発表されている¹⁾が、この機会にD-EXAFSステーションで行われている実験を簡単に紹介しておこう。

D-EXAFS法を利用した実験は大きく分けて3種類ある。

1) まず、伝統的な時間分解法である。この技術の時間分解能は現在のところ数msであり、電子的な緩和現象を追跡することは不可能である。そのため主として、質量輸送を伴う化学反応、特に溶液中のイオンの価数変化が吸収スペクトルの変化として現れるのを連続的に測定することが行われている。同種の実験はPFでも行われ、ストップフロー法を使った反応の時間変化が測定されている。分解能が数msとはいえ、このままではS/Nが悪く、通常は数100msから秒の程度までデータをためこんでいる。最近では高温超伝導体における酸素のストイキオメトリーを電気炉中で変化させて、銅のK吸収端のスペクトル変化をin situに測定することも行われている。

2) 次に今回筆者等が行った高圧実験がある。高圧下の吸収スペクトルの測定は、通常ダイヤモンドアンビルセル内に試料の小片をおいて行われるが、この際にダイヤモンド結晶による回折線が吸収スペクトルに重なるのを避けられない。このため、通常はセルの向きを3次元的に微調整して、回折線の影響が出ない適当な方向を探さなければならぬ。このためには通常の測定法では、セルの位置を変えるごとに一度全波長領域を走査しなければならず、大変時間がかかってしまう。ところがD-EXAFSによれば、この調整をストレージョシロスコープ上でスペクトルの全体像をながめながら、回折線の影響の最も少ないセルの最適な方向を決める事ができ、圧力下でのスペクトル変化、特に相転移を伴う場合の変化を詳しく追いかけることができる。私の行った実験については後述するが、この高圧実験はLUREにおけるD-EXAFSの中心的な課題となっていて、いまでは最も多く時間が割り当てられているようであった。

3) さらに最近、D-EXAFS装置を利用した磁気的円偏光二色性の実験が始められた。試料はNd-Feの金属多層膜やGd化合物などがえられ、NdのLとFeのK、GdのL吸収端について測定がおこなわれている。これはD-EXAFSが湾曲結晶によってビームを水平方向のみ集光して、光の電気スペクトルの垂直成分を減衰させないため、軌道面の上下に分布する左右の円偏光を効率よく集光出来ることを利用している。また、集光ビームが機械的な振動をしないことによる安定性と長時間のデータ蓄積が簡単であることを利用し、二色性のスペクトルの微小変化を精度よく測定することが行われている。この場合には一つのスペクトルをとるために数時間のため込みが行われていた。この方法は磁気円偏光二色性の新しい実験法として、これから大きく発展する可能性を感じさせた。

今回の実験はアルカリハライド、特にKBrとRbBr及びその混晶の高圧下における相転移をXAFS

の変化として観測すること、また、特に混晶での相転移が純物質のそれとどのように異なっているかを調べることを目的として行った。実験の方法はあらまし次のようである。最初に分光結晶をセットして光学系の調整を念入りに行うが、この作業は完全にルーチン化されていて約3時間ほどで終わる。次にエネルギー校正のための試料の吸収スペクトルを測定するが、今回は試料物質のKBrとRbBrを参照物質にも利用した。高圧下の実験はダイヤモンドアンビルの間に小孔をあけたステンレスの円盤をはさみ、孔の中にシリコンオイルを一滴たらし、圧力校正のためのルビーの小球と試料を顕微鏡下に入れてセットし、ヘリウムガスを使って圧力をかける²⁾。このセルを使用して約300Kbarの圧力をかけることができるということである。このセルは小さなヘリウムボンベと一体になっていて、圧力をかけたままで簡単に運ぶことができ、さらに集光点の位置にセットしたままでリモートコントロールによって3次元的に向きを自由に変えられるようになっている。

回折線を避けた位置が決まるとすぐにスペクトルをとるが、ビーム強度や測定条件に応じてデータのため込み時間を調節する。通常は数分間のため込みをおこなう。試料の透過スペクトルを取り終わるとすぐにセルを取り去って I_0 を測定し、さらにシャッターを閉じて I_0 と I の暗電流を測定する。また、参照物質のスペクトルを毎回測定しておく。この間にセルを別の光学ベンチに移動し、アルゴンイオンレーザー励起によるルビーの発光スペクトルを観測し、圧力を測定する。このような一連の作業を圧力を少しずつ変えながら繰り返すわけで、測定の間は常に体を動かして続けていなければならないため、徹夜ともなると非常なハードワークとなる。このような「テロリストのような動き」(A. Fontaineの表現)で実験を進めるが、順調に行けば一日の実験で100近くのスペクトルがとれ、データの整理が大変になる。私の場合は4日間のシフトを2回もらってほぼ予定した試料の

スペクトルを取り終えることが出来たが、回折線による妨害が完全には除去できていないなどの問題が残っている。

このD-EXAFSの技術がLUREで発展したことは、開発にあたったFontaine等の不断の努力の結果であることはいまでもないが、その原動力となったのはDCIという、今では最も古いマシンであったといってもあながち間違っていないと思う。つまり、このリングは陽電子ビームを使用しているとはいえ、第1世代のリングに属し、ビームのサイズや安定性は第2世代のものに比べてやはり見劣りがすることは否めない。だからこそ、これらの欠点を克服するための技術としてD-EXAFSの必要性が大きかったといえるのではないだろうか。しかし一方では、DESYやDaresburyにLUREと同じ形ステーションが完成し、またESRFリングにどのような形でD-EXAFSステーションを設置するかについての研究会も盛んに行われている。特にESRFリングの高輝度、低エミッタンス特性を活かして、ミクロンの大きさまでビームを絞り込むための研究が活発に進められている。このような現状からみて、LUREで培われた技術がさらに大きく花開くのもそう遠い先のことではないようである。

最後に滞在を通じて感じたことを一言記しておこう。LUREではヨーロッパ各国や南米諸国からの若い優秀な学生やポストクの若手研究者を積極的に集めて、次の世代の教育を積極的に行っている。またヨーロッパ全体としても、若手研究者、学生を対象に、大型施設（もちろん各国のSR施設はすべて含まれている）を利用した実験の講習会が91年1月から3月までの3カ月間開催されている。LURE自身もESRFが実現したあとのDCIのあり方についての議論が盛んである。ちょうど10年間所長の座にあったY. Pertoff氏が引退し、後任のR. Comes氏が着任すると同時に帰国することになり、新しい方針の討議が始まるころまでを見ることができなかつたのは少々残念であった。

フランスから学ぶことがあるとすれば、一つは周辺の国々の学生、研究者にもっと門戸を広げて研究者の育成に努めることであろう。聞くところによると、欧米先進諸国向けのポストクの枠はあり余っていて定員がなかなか埋まらない一方、周辺のアジア諸国むけの枠は殆どないに等しいとのことである。われわれがこうして先進諸国に気軽に出かけて、研究することができるにもかかわらず、まわりの国からは受け入れが難しい現状はどう考えてもおかしいことである。

滞りが夏のパカンスをはさんだり、国際会議や他の施設の訪問など、盛りだくさんのスケジュールであったため、4カ月はまことに短く、帰国に当たってなごりはつきなかつた。この滞在を実現させ、滞在中はいつものように何から何まで親身になって世話をしてくれた親友A. Fontaineに、この場を借りて心から感謝をしたい。

文献

- 1) A. Fontaine et al., Topics in Current Chemistry 151, 179 (Springer, Berlin 1989).
- 2) R. Letoullec et al., High Pressure Research 1, 77 (Gordon and Breach Science Publishers, 1988).