

◁「海外ビームライン」シリーズ▷

## ESRF 超私見レポート

細川 伸也 (Philipps University of Marburg\*)

フンボルト奨学生としてマルブルク大学でエネルギー分散 X 線回折の実験のための装置を作っていた筆者が、ESRF で実験をするようになったのは、ほとんど同時に起こったふたつのきっかけによる。ひとつめは、HASYLAB や ESRF を使って液体 Li の X 線非弾性散乱の実験を行い<sup>1)</sup>、学位論文を書いたばかりだったドイツ・ロストック大学の Sinn さんが、アルカリ金属の高温高压下中性子非弾性散乱の経験のあるホスト教授の招きで、マルブルク大学で講演をした。このとき、私たちが X 線回折実験に使用していたサファイアセル<sup>2)</sup>と高压容器を見て、そのまま X 線非弾性散乱実験に使えるので共同で実験をやろうとなったことである。ふたつめは、以前に共同研究者であった広島大学総合科学部の田村剛三郎先生から、高温高压下の流体 Se のエネルギー分散 X 線回折実験を日仏共同で ESRF を使ってやることになったのだが、なにぶん初めて放射光でする実験なので手伝ってほしい、と声がかかったのである。

マルブルクからグルノーブルまでは900 km 余りある。飛行機で行くにはお金が無く、列車で行くには乗り継ぎの連絡が悪くて時間がかかり過ぎるので、主に車で高速道路(アウトバーン)を往復する。コースはアルプスとレマン湖のほとりを経由するスイスコースと、直接フランスへ入ってしまう、風景に全く面白味の無い直行コースがあるが、距離はほとんど同じである。人だけが行くときはもちろんスイスコース(高速料金も年額制で安い。)を選ぶが、実験装置を持っていくときは独仏直行コースをとる。なぜなら、EU 内なので国境検問と税関が廃止され、装置について調べられたり関税をかけられたりする心配が無いからである。最初はドイツ人の同僚が、途中で給油と昼食用のサンドイッチを買うためにガソリンスタンドへ行くだけで、ひとりで7時間余りも連続運転するので驚いたものだが、自分でもやってみると十分に可能である。高速道路がドイツもスイスもフランスも広くてすいているので、長く運転しても日本ほど疲れない。

さて本題を始めると、Fig. 1 は ESRF のビームラインのレイアウトである。周長844 m のストレージリングには、32個の偏向電磁石光源(BM)と、同数の挿入光源(ID)が互い違いに並べられており、約30本のビームライ

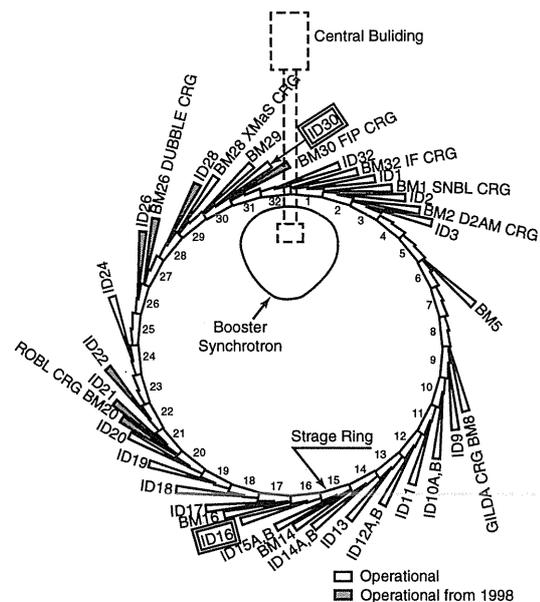


Figure 1. Beamlines in the experimental hall at ESRF.

ンが稼働中である。現在私たちは1700°C, 150 bar までの高温高压下で流体アルカリ金属の X 線弾性散乱実験を ID30 で、非弾性散乱実験を ID16 で試みている。ID30 高压ステーションでは、アンジュレータとウィグラーの組み合わせを挿入光源として用い、150 keV 以上の白色 X 線と SSD 検出器を使ったエネルギー分散実験、あるいは60 keV までの単色 X 線とイメージングプレートを使った角度分散実験が可能である。ビームラインはダイヤモンドアンビルなどの高压実験用に作られているので、10ミクロン角までの微小入射ビームを使った測定が可能である。

ID16 非弾性 X 線散乱ビームラインの詳細は公表されているインターネット情報<sup>3)</sup>などに譲るが、ESRF で大きく進歩した技術であるので、少し紹介したい。アンジュレータ挿入光源から出た白色 X 線は、クライオ冷却された Si(111) 二結晶前置モノクロメータおよび超高分解能 Si 後方反射モノクロメータ(ブラッグ角89.96度)により単色化され、湾曲ミラーによってゴニオメータ中心に約0.5 mm 角に集光される。この単色化、集光はすべて、測定室

\* Institute of Physical, Nuclear and Macromolecular Chemistry, Philipps University of Marburg  
Hans-Meerwein Str. D-35032 Marburg (Lahn), Germany  
TEL (+49) 6421-282396 FAX (+49) 6421-288916 e-mail hosokawa@mail.uni-marburg.de

後方に設置された長さ約20 mのモノクロメータハッチで行われる。このX線経路はすべて超高真空仕様である。入射X線エネルギーは、Si(999)反射のとき17.794 keV, Si(11 11 11)反射のとき21.748 keVである。公表されている情報からさらに進歩しているのは、X線検出器側である。試料により散乱されたX線は長さ7 mの巨大な水平ゴニオメータアームに載った、それぞれ散乱角の異なる5個の2次元集光型Si結晶により再び後方散乱され、試料位置のすぐそばで検出される。従って5つの散乱波数値 $Q$ でのスペクトルが同時に測定できる。エネルギー走査は、モノクロメータ結晶の温度を変え、Si結晶の格子定数を変化させることで行う。エネルギー分解能は、現在Si(999)反射時で2.9 meV, Si(11 11 11)反射時で1.4 meVまで向上しており、エネルギー走査時間はそれぞれ約1時間、4時間で十分に統計性の良いデータを収集することができる。

本誌本年第1号で野田先生が相補性と書いておられる<sup>4)</sup>が、非弾性散乱の実験を分解能のはるかに良い中性子線ではなく放射光X線を使って行うのは、放射光にはいくつか中性子線に無いメリットがあり、それが私たちの要求する条件にフィットするからである。原子炉からの熱中性子線を非弾性散乱実験に使うときの最大の欠点は、試料の音速がおおよそ3000 m/sを越えると、入射中性子線の飛行速度との関係で、フォノン分散の様子が $Q$ の小さな領域で見ることができないことである。液体金属では例えば、Li, Al, Cu, Mg, Ge, Gaなどが不可能である。

第二の中性子線の欠点はやはり、入射中性子線密度が極めて小さいことであろう。これはそのまま、数cmオーダーの試料を使って1週間オーダーのビームタイムで測定し、やっと一熱力学的条件の結果が得られることに対応する。散乱断面積の小さなNaのような元素についてはもっと条件が厳しくなる。少し私たちの研究結果の宣伝をさせていただくと、**Fig. 2**は融点直上の液体NaのX線非弾性散乱スペクトルの一例である。○が実験結果、波線は分解能関数、実線は理論曲線を分解能関数で広げたもののベストフィットである。液体ナトリウムの音速はおおよそ2500 m/sであるので、測定は原理的には可能だが、散乱断面積が小さいのでこれまでできなかった。筆者の同僚は世界最強のスプレーン中性子源と言われている英国のISISへ同様の実験をしに行ったのであるが、一晚測定しても試料容器以外からの散乱シグナルが見つからず、容器から液体Naが流れ出てしまった、と勘違いしたほどである。また、試料サイズが大きいことは高温、高圧、低温、高磁場などの条件を達成し、それを長時間維持するのに大きな障害となる。さらに、微小単結晶しかできない物質のフォノン分散の研究にも致命的である。SPring-8でこのような高分解能X線非弾性散乱のビームラインはまだ計画段階と聞いているが、是非実現して日本や近隣アジア諸国の様々な分野の研究者に道を開いてほしいと望んでい

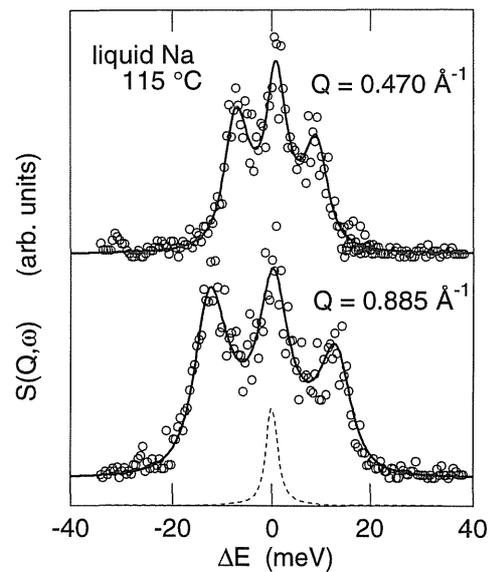


Figure 2. Selected inelastic X-ray scattering spectra of Liquid Na at 115°C and 5 bar.

る。

さて、筆者は日本でPFあるいはUVSORで実験を行った経験がある(残念ながら3年間日本を留守にし、SPring-8も経験が無いのでup-to-dateではない。)ので、いくつか気が付いたESRFと日本の放射光施設の違いについて経験も交えて述べたい。最初にビームタイム申請についてだが、ESRFでは科学研究費補助金並みの採択率の悪さと、採択されたときの非常に長いビームタイムが特徴だと思う。厳しく審査して良い研究に良い条件をとというのがポリシーなのだろう。日本では、できるだけ多くのグループに研究機会を、という平等感からか、かなり採択率はよかったが、ビームタイムもそれに配慮して非常に短く申請した。筆者もPFでEXAFSの実験をしていたとき、リーダーから10分刻みでビームタイム消化予定を提示されるのが常であったが、いつも余裕がほしかった。

グルノーブルへの旅費、あるいはそこでの滞在費に恵まれていることもヨーロッパの研究者には好条件であろう。1ビームタイムにつき、3人の研究者(ユーザ)の旅費、滞在費が支給される。旅費はほとんど実費である。列車で行った人はそのチケットを送ると全額返ってくる。飛行機の場合その区間により、実費か、その区間相当の鉄道運賃が支給される。私たちのように自家用車に相乗りしていく場合は、車の所有者に1kmあたり1.8フランとともに、高速料金がその領収書と引き換えに支払われる。従って、車の相乗りや二つのビームタイムの掛け持ちで旅費を浮かすなどという芸当はできない。この3人のユーザには、ESRFとILL共通のゲストハウスおよび所内レストランでの、それぞれ朝食付宿泊費、昼夕食費も支給される。食費はもちろん上限があるが、いつも所内で食事を取るわけ

ではない(たまにはグルノーブルの町へ出て、自費でもいいからおいしいフランス料理が食べたい)ので、フランスワインを所内レストランから2,3本マルブルクに持って帰れるくらいはいつも余る。もちろん、ユーザになることができるのは、ヨーロッパ内の ESRF 拠金国(13ヶ国)の研究機関に所属する研究者に限られている。筆者もフンボルト奨学生の時期はロストック大学から出張費用を出してもらい、マルブルク大学の研究員になってから ESRF のユーザとなることができた。このシステムはおそらく、いくつかのヨーロッパの国々からのお金で作られ、維持している施設なので、遠くの国からの研究者に不平等感が生まれないような配慮だと思ふ。

ESRF を訪れた人の誰もが最初に思うことであろうが、ビームラインに日本の放射線取り扱い区域にあたる規制が無い。日仏の法律の違いなので仕方がないのだろうが、ビームラインで珈琲を飲み、リラックスして実験していると、ふと日本でラジオアイソトープの無い区域でも全面的に飲食を禁じる実質的な根拠は何なのだろう、と思いを馳せることがある。同様の問題は高圧ガスの規制でも感じる。ESRF では不活性ガスの場合、高圧容器の容積(単位リットル)と最大圧力(単位 bar)の積が80を越えない限り、特別な規制はない。高圧容器が壊れても出てくるガスは80リットルまで、と非常に実質的である。高圧ガスが特別に危険だというアレルギーも無いので、非常に実験がやりやすい。これが日本だと10 bar を越えた途端に法律の網にかかり、認可をとるだけのために多大な努力と費用を必要とする。SPRING-8 では、高温構造物性ビームラインで唯一、2000 bar までの高圧ガスの使用が可能となったが、その経験を活かして、ほかにもいくつか高圧ガスが使用できるビームラインができてほしい。

安全に関して ESRF では安全管理職員がそれを一手に扱っている。申請書の採択の判断が出た段階で、その職員によって安全性が検討され、問題有りとなると規制がかかる。実験開始前に安全管理職員の点検を受けた上、ビームタイムの間中ユーザの誰かが必ず常駐しなくてはならない「レッド」と、その後は無人実験を許す「イエロー」で、問題がない実験は最初から「グリーン」である。私たちは高圧容器と、水と触れると爆発する可能性のあるアルカリ金属を扱うので、最初は「レッド」カードをもらってしまった。ところが、最初の点検でアルカリ金属の量が少なく、爆発しても所詮は頑丈な高圧容器の中とわかると、「イエロー」を飛び越して「グリーン」サインになってしまった。高圧容器の安全性は最初から鼻にもかけられなかった。田村先生の日仏共同実験のときの経験が職員にちゃんと記憶されていたのである。この集中管理方式にももちろん問題が無いというわけではない。前回の液体 Na の非弾性散乱測定では、実験が予想以上に早く終わって(サファイアセルが壊れて)しまった。そこで次の申請のために水銀の予備実験をしたくなった。ビームライン担当者にも異

存はなかった。しかし、土曜日だったので安全管理職員の了解を得ようがない。申請書に書いていないことは、いくら安全に思えても無断で実験してはならないのである。

アルカリ金属試料はマルブルク大学にあるグローブボックスを使って無酸素無水分 Ar ガス雰囲気中でサファイアセルに詰め込み、高圧容器内に封じて車でグルノーブルに運んでくる。ところが実験中にセルや試料に問題が生ずると、ESRF の化学室の高級グローブボックスのお世話になる。ここでも同様の問題が起こる。室長はドイツ人で、私たちは「グローブボックスマイスター」と呼んでいるが、彼はそこでは絶対権力者なのである。最初は私たちのフランス人共同研究者が、彼に十分に確認を取っておかなかったミスがあって、彼は他の使用者の優先権を主張した。それで私たちは、誰も使っていないグローブボックスをビームタイム中、丸一日指をくわえて見ているしかなかった。優先権者はただ試料をボックス内に保管していただけなのに、である。さあ使えるぞ、となると彼は私たちがボックス内に持ち込もうとしているアルミナ粉末について、成分、品質から製造会社、型番まで根掘り葉掘り聞いてくる。そんなことまで完全に覚えているはずがなく、それが彼の気分を害する。一度使って何も問題が起これないと、彼は極端に友好的になったが、それで全て問題が解消したわけではない。彼の出勤時間は平日の9時から5時なのだが、その時間帯に合わせて都合よくセルや試料に問題が起こってくれるわけではない。これまで金曜の夜に何も問題が起これなかったことがないのは全く幸運である。ひょっとして、ビームタイムが長いのは、このような待ち時間が最初から考慮されているのか、とも思ってしまう。

これと似たようなことで危ない経験がもうひとつ、最初に述べた田村先生を手伝ったときにある。初めての実験だからと恐れたように試料周りの準備は遅れに遅れたが、それでも土日丸二日のビームタイムを残して液体 Se はサファイアセルにちゃんと入ってハッチ内に鎮座した。放射光は順調に出ている。その段階で田村先生は安心して所用で日本に帰ってしまっていたが、その後問題は起こった。コンピュータ制御で SSD 検出器からデータを取り込むのだが、そのコミュニケーションがうまくゆかず、コンピュータが途中で止まってしまうのである。コンピュータのことは、その専門職員が対応してくれることになってはいるのだが、なにぶん土曜日である。ビームライン責任者が自ら、懸命に努力したが全く解決する素振りもない。高度化、専門化の弊害である。完全に消耗した彼は、コンピュータ職員の日曜出勤の約束を取り付けるとすぐ、帰って寝てしまった。さて、日曜日早朝にさっそうと現れた女性職員は、手持ちぶさたでコンピュータゲームをしていた私に、「あら、このコンピュータは動くのね。」とジョークをとばした後、懸命に仕事を始めた。三々五々現れた共同研究者のリヨン大学の教授、CNRS の研究室長、ビームライン責任者のおえらがたも、はらはらしながら彼女の仕事

を見ているだけである。しかし彼女は何と、日曜夜の半日のビームタイムを残して問題を解決してくれたのである。もし彼女の週末にあらかじめ何か予定があったら、あるいは週末の権利を西欧人的に主張されたら、などと考えると今でもぞっとする。

ESRF はヨーロッパ共同研究施設なので、研究用仕事言語は英語ということになっている。しかし個々のビームラインはその責任者の色彩が強くなる。ID16は責任者がイタリア人で、そこで仕事をしているポストドクはほとんどイタリア人であるし、フランス語圏スイス出身者が責任者のID30ではほとんどフランス人である。たまたま最近、両方のビームラインから同時にポストドク公募が出ていたが、その語学条件は全く違う。両方とも「仕事言語は英語」なのだが、ID30ではそれに加えて高度なフランス語の知識を条件とし、ID16では付加事項はない。高度な日本語の知識を必要とするとか、語学条件がビームラインで違うことを、はたしてSPring-8やPFで公に言うだろうか。彼らはポストドクも含めて全員、普段は非常に流暢に英語を話すのだが、ビームライン実験装置のことでちょっとでも困ると、母国語で議論を始め、私たち日本人、ドイツ人は、もはやかやの外である。ときにはそのまま母国語で私

たちに質問を始め、あっ、と途中で英語で言い直したりする。これまで、日本人は集まってはすぐ日本語で話し始めて徒党を組む、という批判を何人も日本人から聞いたが、これを問題と考えるならば問題は国際的であって、ことさらに日本人だけを卑下することはないと思う。私もマルブルク大学で、たまには日本人の共同研究者がいてくれないかなあ、と感じる今日この頃である。

ESRFでの日本人ユーザのレポートを、という一編集者からの依頼であったのだが、思いついたことを脈絡もなく並べてしまった。この拙文が、これからESRFを使ってみようという研究者やSPring-8などの日本の新しい放射光施設のプランニングの一助になれば、筆者にとって幸いである。

## 文献

- 1) H. Sinn, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **78**, 1715 (1997); E. Burkel and H. Sinn: J. Phys. Condens. Matter **6**, A225 (1994).
- 2) S. Hosokawa, T. Matuoka and K. Tamura: J. Phys. Condens. Matter **3**, 4443 (1991); K. Tamura, M. Inui and S. Hosokawa: Rev. Sci. Instrum. 投稿中
- 3) [http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/BLHB.htm](http://www.esrf.fr/exp_facilities/BLHB.htm)
- 4) 野田幸男, 放射光 **11**, 3 (1998).

## ◁「海外ビームライン」シリーズ▷

# ブラジル放射光研究所 (LNLS) でのオゾン光解離の実験

下條 竜夫 (分子科学研究所\*)

4月5日から13日までブラジルのシンクロトロン放射光研究所 (LNLS) での共同研究に参加してきました。短い滞在期間だったので通常の施設紹介のような詳しい報告ではありませんが、まだ完成して間もない研究所であり、また日本とは地球の反対側ということで知る人も少ないと思いますので、簡単にその設備などを報告したいと思います。

## 1. LNLS

ブラジルの放射光研究所 (Laboratoire National Luz Synchrotron) は略してLNLSと呼ばれており、南米のみならず南半球において初めての放射光施設です。ブラジル科学技術省に属するブラジル科学技術振興審議会 CNPq (日本の学術審議会みたいところ) によって建設されました。93年から建設が始まり、95年に建物が完成、97年6

月からビームを使用しての実験が開始され、現在すでにユーザに解放されています。LNLSはカンピーナスという町のはずれの、森というか草原の中にあり、近代的な建物とまわりのサバンナの風景とのコントラストが印象的です。ちょうど相生の方からSPring8に行く途中、八ツ墓村のような純日本の風景が広がっているのとよく似たところがあります。

加速器としてはライナックがあり、約93mのリング長のストレージリングは1.37 GeV, 476 MHzで運転しています。まだ完成して間もないためビームラインは少なく、7本のみが測定可能です。うちわけは、軟X線用のビームラインがTGMとSGMの2本、XAFS, X線回折等の測定用の二結晶、四結晶分光器ビームラインが4本、それからタンパク質構造解析専用 (Protein Crystallography) のビームラインが1本となっています。まだ出来

\* 分子科学研究所 〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中38  
TEL 0564-55-7403 FAX 0564-54-7079 e-mail gejo@ims.ac.jp