# トピックス

# 広島大学放射光科学研究センターの現状

# 谷口 雅樹

広島大学放射光科学研究センター\*

# Current Status of Hiroshima Synchrotron Radiation Center

# Masaki TANIGUCHI

Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

The Hiroshima Synchrotron Radiatio Center is a common facility for both research and education in the field of synchrotron radiationscience. The role of the center is to promote orginal research, training of young scientists, international exchange and cooperative research withneighbouring universities, public organizations and industries.

# 1. はじめに

広島大学は1983年以来地域型放射光施設の設置を提案 してきたが、1995年度第一次補正予算において小型放射 光施設の建設が認められ、1996年度中に小型放射光源、 ビームラインと観測システムおよびこれらを収納する放射 光実験棟が整備された。同年度からは放射光科学研究セン ター(省令施設)が発足し、1998年5月より放射光利用 を開始している。

Figure 1 は電子入射器室と実験ホールからなる放射光 実験棟,実験準備等,研究棟からなる施設建物平面を示 す。また, Fig. 2 は最近の実験ホールの様子を映したも のである。

# 2. センター設備の整備状況

放射光実験施設は、土地・建物、放射光源、ビームライン・観測システム等すべてが一体の装置とみなすのが適当 であるが、ここでは放射光源とビームライン・観測システムの整備状況について述べる。

# 2.1 放射光源

放射光源加速器は,電子入射器,電子輸送系,と2カ 所の長直線部をもつレーストラック状の電子蓄積リングか ら成る (Fig. 3)。2カ所の長直線部には標準的な直線偏 光アンジュレータと直線一楕円一円偏光が切り替えられる マルチモードアンジュレータが装着されている。放射光源 加速器の整備と性能向上は、広島大学、KEK-PF、名古 屋大学、SHI [㈱住友重機械工業]の研究者により精力的 になされてきた。

マイクロトロン

電子入射器は150 MeV レーストラックマイクロトロン である。蓄積リングへの電子ビーム入射は繰返し周波数 2 Hz, パルス巾 2 µs, ピーク電流 2 mA で行われている。 電子蓄積蓄積リング

電子蓄積リングは、アンジュレータ装着のために2カ 所の長直線部をもつことと、偏向電磁石の磁場が常伝導で 2.7 T と強いのが特徴である(Fig. 3 及び Table 1)。通 常の放射光源の偏向電磁石の磁場は1~1.5 T であるが、 仮に1.2 T とすると、全放射パワーで比べると1.6 GeV リ ングに相当し、臨界波長で比べると1.1 GeV リングに相当 する。

Figure 4 は縦軸に真空度(左側: RF と CT の位置) または電子ビーム寿命(右側),横軸に電子ビームの真空 チェンバーに対するドーズ量をとって,蓄積リングの立ち 上げの履歴を示したものである。50 A・H 以降,真空排 気系の増強と軌道補正により状況が急激に改善された。現 在,電子エネルギー700 MeV,最大蓄積電流100 mA で定 常運転を行っている。100 mA 蓄積時の電子ビームの寿命 は11時間かそれ以上である。2000年4月,200 mA 運転 の承認が得られた。

放射光源のスタディーについては, チューン測定,

\* 広島大学放射光科学研究センター 〒739-8526 広島県東広島市鏡山 2-313 TEL 0824-24-6293 FAX 0824-24-6294 E-mail taniguch@hisor.material.sci.hiroshi



Figure 1. Layout of Hiroshima Synchrotron Radiation Center.



Figure 2. A view of experimental hall.



Figure 3. Storage ring with two bending magnets and two undulators.

COD 補正, ビームパラメータ ( $\beta$ -,  $\eta$ -関数, クロマティ シティー)の測定, シングルバンチ運転によるバンチ長測 定などが行われた。最近, 700 MeV でバンチ長は約100 ps と評価されている。

軌道補正は現在,10基のステアリング電磁石と6個の



Figure 4. Improvements of the vacuum level and life time at 100 mA beam as a function of an integrated dose.

### Table 1.

Туре	Racetrack Synchrotron		
Injector	Pulsed Racetrack Microtron		
Electron Beam Energy at Injection	150 MeV		
at storage	700 MeV		
Mag. Field of Bend. Magnet	2.7 T		
Bending Radius	0.87 m		
Circumference	21.95 m		
Betatron Tune Horizontal	1.72		
Vertical	1.84		
RF Frequency	191.244 MHz		
RF Voltage	220 kV		
Harmonic Number	14		
Stored Current (Normal)	300 mA		
Beam Lifetime (at 100 mA)	11 hours		
Beam Emittance	0.4 πmm¥mrad		
Critical Wave Length	1.42 nm		
Photon Intensity			
	5 keV: $1.2 \times 10^{11}$ photons/		
	sec/mrad²/0.1%		
	B.W./300 mA		
Number of Photon Beam Port			
(at Bending Section)	14		
(at Straight Section)	2		
Angular Width of Beam Port	20 mrad		

ボタンモニタ(BPM;4端子)を用いて行っている。長時間にわたるビームの安定化が実現したが、今後、BL-8とBL-16に電子ビーム診断用の光モニターポートを整備して軌道補正のさらなる精密化をはかる計画である。

アンジュレータ

2本の長直線部にはリニアアンジュレータとマルチモー ドアンジュレータが設置されている。リニアアンジュレー タは26~300 eV の直線偏光,マルチモードアンジュレー タは上下それぞれ3列の磁石列の位相を変えることによ り,ヘリカルモードで4~40 eV の左右円偏光,リニアー モードで3~300 eV の直線偏光を発生する。さらに,マ ルチモードアンジュレータは最小ギャップ値(30 mm), 位相変位2.5 mm~5 mm とすることによって楕円偏光ウ ィグラーとして作用し,数+~数百 eV のエネルギー領域 の楕円偏光を発生することも可能である。

リニアアンジュレータビームライン(BL-1)とマルチ モードアンジュレータビームライン(BL-9)には、それ ぞれドラゴン型斜入射分光催と3mオフプレーンイーグ ル型直入射分光器が設置されている。マルチモードアンジ ュレーターをウィグラーとして用いたときに得られる数百 eVまでの直線偏光または楕円偏光のアンジュレータ光を 分光して利用するために、ビームラインの分岐化も検討中 である。

リニアアンジュレータの最小ギャップ(30 mm)に対して得られた実測スペクトル<sup>1)</sup>と理論計算による光源分布

スペクトルを Fig. 5(a)に示す。両者のピーク位置は良い 一致を示している。ヘリカルアンジュレータについては, 紫外領域においてアンジュレータ光の空間分布と円偏光度 の測定を行ない,設計値とほぼ一致する性能が得られてお り, Fig. 5(b)に示す実測スペクトル<sup>2)</sup>も理論計算と良く 一致している。

放射光スペクトル

偏向電磁石,リニアアンジュレータ,マルチモードアン ジュレータからの放射光スペクトル分布をまとめて Fig. 6に示す。本センターの放射光利用研究が真空紫外線〜軟 X線域に重心をおいている事が明らかである。図中のビ ームラインの番号と横棒はそれぞれのビームラインがカバ ーするエネルギー範囲を示している。

#### 運転

運転期間中は毎週,月曜日が放射光源の調整を含むマシ ンスタディー,火曜日から金曜日がユーザータイムであ る。一日のうちユーザーが確実に利用できるのは10時か ら18時の時間帯であり,昼夜運転は行っていない。でき るだけ早い時期に,運転停止のみに限定したライセンスを 発行しオペレータの数を増やす事等で,22時までの運転 を定常的に実施したいと考えている。

入射器から発生する電子ビームは, 蓄積リングへの電子 入射の時間帯をのぞいて, 同じ部屋に設置されている電子 周回装置に供給されている。高エネルギー電子ビームが軌 道上に設置された薄膜単結晶を通過する際に発生するパラ メトリック X 線の研究に利用されている。

# 2.2 ビームライン・観測システム

放射光利用に関する基本方針(後述)にそって1999年



Figure 5. (a) Spectra of light from the linear undulator at BL-1. (b) Spectra of light from the helical undulator at BL-9.

度までに、11系列のビームラインと観測システムの導入 ・整備が行われた(Fig. 7 及び Table 2)。これまでに、 5 ビームラインが稼働状態(BL-3, BL-7, BL-11, BL-13, BL-15)に入っている。観測システムについては、高分解 能極低温光電子分光実験装置、表面 XAFS 実験装置、光



Figure 6. Spectra of light from bending magnets and undulators.



Figure 7. Layout of beamlines.

BL#	Source	Monochromator etc.	Usage	Photon Energy	Status
BLI	LU	"Dragon" type SGM-3	Solid/Gas	26~300	Testing
BL2	BM	Double Crystal & Muti-	Medical	200~5000	Plan
BL3	BM	Doublen Crystal (Beryl)	Solid/Surface	800~4000	In use
BL4	BM	[Hiroshima Pref. BL]	Irradiation		Plan
BL5	BM	VLS-PGM [Okayama Univ.]	Solid	20~600	Testing
BL6	BM	VLS-PGM	Gas	200~1200	Testing
BL7	BM	"Dragon" type SGM-1	Solid	20~380	In use
BL8	BM	Beam Monitor Port	Machine		In use
BL9		3 m off-plane Eagle	Solid/Gas	4~40	Testing
	HU/LU	VLS-PGM or CDCL-SGM	CPR, Solid/Gas	30~400	Plan
BL10	BM	Reserved			
BL11	BM	Double Crystal (Si-111)	Solid	2000~6000	In use
BL12	BM	White light irradiation	Solid+gas		Testing
BL13	BM	"Dragon" type SGM-2	Surface	60~1200	In use
BL14	BM	"NOGARD" type SGM	CPR	100~1200	Testing
BL15	BM	1 m NIM	CPR (biomolecule)	4~40	In use
BL16	BM	Beam Monitor Port	Machine		In use

BM: Bending Magnet, LU: Linear Undulator, HU/LU: Helical/Linear multi-mode Undulator CPR: Circularly Polarized Radiation

Table 2.

電子・逆光電子分光実験装置,軟X線発光分光実験装置, XAFS実験装置,白色光利用実験装置,表面光化学反応 実験装置,生体物質円二色性実験装置,気相イオン化実験 装置が稼働状態に入った。表面・界面構造解析実験装置 (岡山大学),スピン・角度分解光電子分光装置,内殻共鳴 光電子分光実験装置については,整備が進行中である。今 後,医療材料表面評価実験装置や放射線生物学実験装置の 整備も行われる計画である。

BL-1 と BL-9 については今後,光子数やエネルギー分 解能の評価を行い,出来るだけ早く観測システムをつなぎ 込み実験を開始する計画である。

BL-3 と BL-11には,両者同じ方式の2 結晶分光装置が 接続されている。BL-3 は,800~4000 eV, 5×10<sup>9</sup> photons/s/100 mA, E/ΔE~2000また BL-11は,2200~5000 eV, 5×10<sup>9</sup> photons/s/100 mA, E/ΔE~2400の性能を発揮 している。BL-3 には複合表面解析装置が接続され金属上 の分子吸着構造の研究が進行中である。

BL-5 では不等間隔回折格子分光装置が調整中である。 光電子顕微鏡と角度分解光電子分光による表面・界面の研 究に適したビームラインの設計となっている。BL-6 では 同型式の不等間隔回折格子分光器の性能試験が進行中で, 400~1200 eV (E/ΔE; 4300~2000)が得られている。フ ラグメントイオンの運動エネルギーと角度分布を測定する ための角度可変反射型飛行時間質量分析装置はすでに稼働 しており,まもなく実験開始の状況にある。

BL-7にはドラゴン型分光装置が接続され,20~380 eV 領域で光電子分光実験が始められている。今後分光装 置の調整を進めながら,逆光電子分光装置と複数の薄膜成 長装置が接続される。BL-12の白色光照射ラインが稼働状 態に入った。今後,集光光学系,帯域フィルターの増設に 加え,照射による表面改質等のための評価装置を整備して ゆく。

BL-13では、60~1200 eV 領域でエネルギー分解能とい うよりはスリットを開いて( $E/\Delta E \sim 1000$ )高フラックス を利用( $3 \times 10^{11}$  photons/s/100 mA at 600 eV)した, NEXAFS, TOF, AEPICO等の実験が進行中である。

BL-14には,軟X線域(100~1000 eV)での円偏光利 用を行うために NOGARD 型分光器が接続され,性能評 価が進行中である。BL-15には直入射分光器が設置され, 現在,水中での生体物質に関する円二色性実験が進行中で ある。

# 3. 放射光利用

広島大学での放射光利用は,「特色ある研究」,「共同利 用」,「学部・大学院教育への導入」,「国際交流」を4つ の柱としている。また,社会との連携一地域での取り組み 一を大切にしている。

#### 3.1 特色ある研究

本センターでは、小型放射光源の利用にふさわしい、オ リジナリティーの高い研究を推進する。SPring-8、KEK-PF, UVSOR 等で実施するのが適当である研究課題につい ては共同利用実験を申請する。

放射光源の利用においては,偏向部からの放射光は,エ ネルギー分解能よりはむしろ光子数を必要とする実験や特 殊な観測システムを用いる実験に,また,アンジュレータ からの高輝度放射光は,高エネルギー分解能が不可欠な実 験や分光器を通さないダイレクトビームなど極端に多くの 光子を必要とする実験に利用する事を基本としている。

### 3.2 共同利用

「学内共同利用を基本とし学外に対しても共同利用を行 う」、いわゆる地域型共同利用を実施している。岡山大学 所管のビームラインの設置は、地域型共同利用の実態を実 際に見える形で示すものである。学外ユーザーによる共同 利用については、「客員研究員(国立大学・研究所など)」 や「受託研究員」、「民間企業等との共同研究」(自治体・ 産業界)など現行の制度を活用しつつ、将来的にはさらに 円滑な運用ができるよう努力しているが、将来的には「全 国共同利用」への転換を目指すのが適当であろうと考えて いる。

1999年度,共同利用申請課題25件に対して,169名の研 究者ならびに学部・大学院生が整備や実験に取り組んだ。 共同利用の申請は随時可能であるが,2000年4月時点で 募集した2000年度では,申請件数が48件に倍増した。計 画当初,年間280名程度の利用者を見込んでいたがこれを 超えそうな勢いである。整備のコアになっているグループ に新たなグループが加わってきているのが大きな変化の一 因である。

#### 3.3 教育への導入

大学院において放射光の発生原理や放射光利用研究に関 する講義を行い放射光科学への理解を深める努力を継続し てきた。この間,受講対象を自然科学系の4研究科に拡 大した。2000年度からの理学研究科重点化では,協力講 座としての位置づけを得て活動領域を一気に広げている。

学部では、新入生を対象とする少人数クラスの授業で放 射光科学をとりあげ、研究のフロンティアの紹介、センタ ーの見学、光電子分光実験の実習などを行い、放射光科学 に関する興味と関心の高揚をはかっている。見学や実習の あとには超高真空の理解への期待を込めて、一度使用した ICF70ガスケットを受講者にさしあげることにしている。

#### 3.4 国際交流

1999年に Activity Report を創刊し,国内外の放射光施 設や研究者との交流をはじめた。また,1997年より毎年 3月中旬に Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation を開催し報告書を発刊している。今年 から研究者を直接海外から広島へ招へいする事が出来るよ うになった(後述;広島大学放射光科学研究センター利用 促進協議会)。また,我国に滞在中の外国人研究者を招へ いして国際セミナや国際ワークショップを1~2ヶ月に一 度の頻度で開催している。

#### 3.5 社会との連携―地域での取り組み―

放射光実験施設が実現する前は,自治体,経済界,産業 界が中心となった「広島大学放射光利用研究センター設置 促進協議会」が結成され,放射光計画の推進に大きく貢献 した。計画実現は地域社会との連携の貴重な成果として認 識している。

昨年,センターの地域利用の促進ならびに国際交流の推 進をはかる事を目的として,「広島大学放射光科学研究セ ンター利用促進協議会」(会員;広島大学,広島県などの 5 自治体, 恸中国技術振興センター,中国経済連合会等の 9 団体,関連企業11社)が発足した。この協議会により年 4 回「利用研究会」を開催し,その都度,産業界向けの講 演とセンターのビームラインを用いた実習をかさねてい る。参加者の中から共同研究の提案も出てきている。ま た,国際シンポジウムをはじめとする国際的な学術会合を 開催するための支援を頂いている。この支援の効果は大き く,かなりの自由度を持って海外から直接研究者を招へい できるようになった。

自治体,地域産業界からの講演会や見学会,地元の高等 学校の生徒,父母会,教員による見学会,広島市こども文 化科学館への展示等も行っている。センターの見学者は年 間300名を超えている。

# 4. 研究成果と準備研究の現状

# 4.1 高分解能低温光電子分光実験

かねてより電気抵抗や帯磁率の研究をはじめとする精密 物性実験と放射光光電子分光実験の橋渡しの実現を夢見て いた。アンジュレータービームラインにおいては,精密物 性研究を目指して高分解能低温光電子分光実験の実施を計 画している。BL-1の分光装置は10 $\mu$ m スリット使用時で 各エネルギー領域において,26~120 eV (E/ $\Delta$ E;59000~ 9500),90~300 eV (E/ $\Delta$ E;24000~5300),130~430 eV (24000~5300)のエネルギー分解能を有し,毎秒あたり 10<sup>11</sup> 個の光子数が見込めるような設計となっている。

高分解能光電子分光実験は,試料の素性が明快である事 が不可欠で,物質開発グループや様々な物性測定をしてい るグループとの緊密な連携が重要である。広島大学で放射 光と物質開発のグループでここ数年共同で取り組んでいる 研究をひとつのモデルとして紹介する。

歪んだペロブスカイト型結晶構造を持つ $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ は、YサイトをCaに置換することにより、 $d^1$ のMott絶縁体 YTiO<sub>3</sub>から $d^0$ のバンド絶縁体CaTiO<sub>3</sub>へと変化する

系である。電気抵抗率の測定によると、 $Y_{0.61}Ca_{0.39}TiO_3$ は ~150 K で鋭い金属一絶縁体転移を起こし、高温側で絶縁 体的、低温側で金属的温度依存性を示す。**Figure 8**は  $Y_{0.61}Ca_{0.39}TiO_3$  (x=0.39) に対する光電子スペクトルであ る ( $\Delta E \sim 5 \text{ meV}$ )<sup>3</sup>)。結合エネルギーが~2 eV から E<sub>F</sub> ま での構造は主として Ti 3d 状態に由来する。1.4 eV 付近 の構造はバンド計算による状態密度には存在しない構造 で、非コヒーレント部分と呼ばれる。これは Mott 絶縁体 における下部ハバードバンドに対応するもので、Ti 3d バ

計算の状態密度に対応する構造である。 非コヒーレント部分のスペクトル強度は、低温になるに 従って弱くなる。E<sub>F</sub>近傍を詳細にみると転移点(~150 K)以下では明確なフェルミ端が確認できる金属であり、 転移点以上では E<sub>F</sub>においてスペクトル強度の無い絶縁体 であることが分かる。

ンド中の電子に強い相関があることを明瞭に示すものであ

る。E<sub>F</sub> 近傍の構造はコヒーレント部分と呼ばれ,バンド

この結果は、転移点における電気抵抗率の急峻な金属-非金属転移と一貫している。すなわち光電子スペクトルで 見ると高温側で Mott 絶縁体で、上部ハバードバンドと下 部ハバードバンドに分かれており、温度を下げていくと非 コヒーレント部分が弱まってスペクトル強度分布が変化 し、転移点以下でエネルギーギャップが埋まって相関の強



Figure 8. (a) Temperature dependence of photoemission spectra of  $Y_{0.61}Ca_{0.39}TiO_{3}$ . (b) Temperature dependence of photoemission spectra near  $E_F$ .

#### い金属となるといえる。

転移点近傍で O2p や Ti2p 光電子スペクトルを詳細に 調べると、スペクトル形状の変化は小さく連続的であっ た。これは格子歪みの変化あるいは Ti-O の結台状態の変 化が転移点近傍でゆるやかで連続的であることを示唆して いる。しかし、その小さな変化に対して、臨界的なキャリ アー数を持つ x=0.39は敏感に応答し、非コヒーレント部 分とコヒーレント部分との間のスペクトル強度の移動によ って金属と絶縁体との間を行き来するものと考えられる。

#### 4.2 光電子·逆光電子分光実験

光電子分光と逆光電子分光がそれぞれ固体の価電子帯と 伝導帯の電子状態の情報を与える。光電子分光と逆光電子 分光を同一の清浄表面に対して in situ で行うと,特にエ ネルギーギャップを持つ半導体では両スペクトルをフェル ミ準位で接続する事により各々独立の測定では得られない 情報を得る事が出来る。

逆光電子分光では、試料の抵抗が高いと帯電効果が生じ 測定が困難となるが、もし低抵抗基板上に薄膜結晶を成長 出来ればこの困難は解消する。薄膜結晶ではさらに、バル クでは仮想物質である閃亜鉛鉱型(ZB)MnTe単結晶 (MnTeは常温常圧で六方晶(H)NiAs型構造をとる)が 得られたり、バルク単結晶の劈開では得るのが困難な単結 晶表面を作り出す(角度分解によるエネルギー分散の決定 に有効)ことが出来る。

BL-7 はドラゴン型分光器,正・逆光電子分光装置,ホ ットウォールエピタキシャル装置,分子線エピタキシャル 装置,バルク試料準備槽などから構成される。未だ,全体 は完成していないがここでは,ドラゴン型分光器,正・逆 光電子分光装置,ホットウォールエピタキシャル装置に関 する成果についてのべる。これらはすべて BL-7 に集結し てゆくものである。

NiAs はパウリ常磁性を示す金属でこれまで全温度領域 で NiAs 型構造が安定であるとされてきたが,近年になっ て340 K 以下ではニコライト構造と呼ばれる超格子構造に 相転移することがわかってきた。Figure 9(a)は, NiAs の電子状態の見直しのため、フェルミ面を含む電子帯構造 全体の電子状態を高分解能で直接観測するために BL-7 で 共鳴光電子分光を行ったものである4)。束縛エネルギーが 約1.5 eV のところにピーク構造(以下メインピーク; d7L 終状態),約8.4 eVのところにサテライト構造(d<sup>6</sup> 終状 態) がみられる。エネルギー(hv) が69 eV の光で励起さ れたスペクトルをみると,メインピークよりもむしろサテ ライト構造の方が増大している。NiAs の場合,メインピ ークとサテライト構造のエネルギー差が他の Ni 化台物に 比べ大きくなっているが、クラスター計算から、これは Ni と配位子との混成強度が大きいためであることがわか る。

Figure 9(b), (c)は, H-MnTe および ZB-MnTe の光



Figure 9. (a) Resonant photoemission spectra of NiAs in the Ni 3p core excitation region. Auger emission structures are shown by A. (b) and (c) Photoemission and inverse-photoemission spectra of H–Mn and ZB–MnTe.

電子 (HeI; 21.2 eV, HeII; 40.8 eV)・逆光電子スペク トルを示す5)。両スペクトルはフェルミ準位で接続し、価 電子帯頂上を基準にしている。MnTeの価電子帯は主に Mn 3d, Te 5p 軌道よりなっているが、He I 励起エネルギ ーでは, Mn 3d, Te 5p 軌道のイオン化断面積がほぼ等し いため、スペクトルは両者の寄与を反映している。価電子 帯における p-d 混成バンドは, H-MnTe で価電子帯頂上 より6.5 eV, ZB-MnTe では5.2 eV に広がっており, H-MnTeのほうが p-d 混成の程度が大きいことを示唆して いる。HeII励起エネルギーでは、Mn 3d 軌道のイオン化 断面積が Te 5p に比べて大きいため,ほぼ Mn 3d 部分状 態密度に対応している。HeⅡスペクトルにみられる主ピ ーク (H-MnTe: -3.7 eV, ZB-MnTe: -3.4 eV) は, ほ ぼ局在した Mn 3d↑軌道に起因する。一方逆光電子スペ クトルには、同様にほぼ局在した Mn 3d↓軌道によるピ ークが出現している (H-MnTe: 2.9 eV, ZB-MnTe: 3.5 eV)。HeII光電子および逆光電子スペクトルから見積も られる Mn 3d 交換分裂エネルギーは、H-MnTe で6.6 eV, ZB-MnTe で6.9 eV である。

両結晶の結晶構造の特徴をもとに,p-d 混成の程度ならびに Mn 3d 交換分裂エネルギーの差を一貫して説明することができた。

#### 4.3 光化学反応実験

BL-13に設置されているドラゴン型分光器は60~1200 eV 領域をカバーし,軽元素の内殻励起が関与する研究に 用いられている。ここでは日本学術振興会未来開柘学術研 究推進事業の研究プロジェクト「内殻励起による化学反応 制御一分子メス一」として採択されている,高フラックス放 射光と新開発の高感度電子—イオン・コインシデンス装置 を用いたポリメチルメタクリレート[PMMA,  $(C_5O_2H_8)_n$ ] 薄膜試料 (100 Å)の炭素内殻励起によるイオン脱離反応 の研究について紹介する<sup>6)</sup>。

PMMAは、モノマーのユニットとしてそれぞれサイトの異なる5つの炭素原子と2つの酸素原子を含み、サイト選択的な反応の研究に適している(Fig.10挿絵)。

PMMA 薄膜の炭素内殻励起領域での全イオン収量を吸収 スペクトルで規格化することによりイオン脱離効率を求め ると,290 eV に鋭いピークを示す。このピークは O-CH<sub>3</sub> 側鎖の炭素 1s 電子の  $\sigma^*(O-CH_3)$  軌道への共鳴励起に対 応する。PF のシングルバンチを利用して行った飛行時間 型質量分析器を用いた脱離イオンの測定により、このエネ ルギー領域で H<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup>, OCH<sup>+</sup>, COOCH<sup>+</sup> どさまざまな脱離イオン種が観測され、とくに CH<sup>+</sup> イオ ンの強度が大きい。イオン脱離効率にみられるピークは、 側鎖の O-CH<sub>3</sub> の反結合性軌道への励起により O-CH<sub>3</sub> 結 台の切断が促進されていると考えられる。

このイオン脱離効率の顕著な増大を示す  $\sigma^*$ (O-CH<sub>3</sub>) 共 鳴励起位置で、オージェ電子とイオンのコインシデンス測 定が行われた。Figure 10(a)にオージエ電子-イオン・コ インシデンス(AEPTCO)スベクトルを示す。400 ns に H<sup>+</sup> イオンが、~1500 ns に CH<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=1~3)イオンが観測



Figure 10. (a) A series of AEPICO spectra of PMMA at  $\sigma^*(O-CH_3)$  resonany excitatin. (b) AEPICO yield pectra of  $CH_3^+$  and  $CH_2^+$  ions.

される。電子のエネルギーによって脱離イオンの信号強度 が異なることが分かるが、特に顕著な興味深いエネルギー 依存性がみられた CH<sup>+</sup> イオンと CH<sup>‡</sup> イオンの AEPICO 収量(コインシデンス信号強度の積分値)をオージェ電子 スペクトルとともに Fig. 10(b)に示す。オージェ電子ス ペクトルの高エネルギー側(それぞれ270 eV と265 eV) で顕著な増大を示している。

これまでの水やアセトニトリルなどの低温凝縮分子での 研究結果を考慮すると、O-CH<sub>3</sub>の結合性軌道に正孔を持 つ傍観型オージェ終状態に対応して顕著な CH<sub>n</sub><sup>+</sup>(n=2, 3) イオンの脱離が起きたと考えられる。すなわち、サイト選 択的な内殻共鳴励起とその後の傍観型のオージェ過程によ り、側鎖の O-CH<sub>3</sub>の軌道に対し反結合性軌道を示す  $\sigma^*$ (O-CH<sub>3</sub>)軌道に電子が励起され、O-CH<sub>3</sub>結合に対して 結合性を示す軌道上の電子がオージェ過程で取り除かれた ことにより、特定の結合切断が促進されることが示唆され る。

## 4.4 円・線二色性実験

軟 X 線域 (100~1000 eV) での magnetic circular dichroism (MCD) や X-ray absorption spectroscopy (XAS) の研究を目指して整備が進行中である。**Figure 11**は分光 装置の分解能評価のために測定された N<sub>2</sub> の 1s→ $\pi^*$ 吸収 スペクトルを示す<sup>7)</sup>。これより400 eV において E/ $\Delta$ E~ 5300の分解能が達成されている事がわかる。3d 遷移金属 のL吸収の自然幅 (100 meV for Ti, 400 meV for Cu) を 考慮して,分光装置は400 eV において50 meV の分解能 が得られるよう設計されている。

最近,円偏光利用だけでなく,強相関電子系でよく知られたいくつかのペロブスカイト型遷移金属酸化物の軌道秩序をL<sub>2,3</sub>吸収線二色性実験から明らかにしよとする利用申請がなされている。2p→3dの双極子遷移は3d軌道の波動関数により遷移確率が決まり,単結晶では電場の偏光方向により吸収過程に差が生じるため,これらを定量的に評価することで直接軌道秩序を決定することが可能である。このため,直線偏光光源と構造既知の単結晶が必要で



Figure 11.  $1s \rightarrow \pi^*$  absorption spectrum of N<sub>2</sub> gas.

ある。単結晶 YTiO<sub>3</sub>, YVO<sub>3</sub>の結晶構造は斜方晶であり, Ti や V の磁性原子の周りには酸素が 8 面体配位してい て, Ti-O<sub>6</sub> 八面体では頂点酸素を共有してジグザグに連な っている。磁気的には YTiO<sub>3</sub>(3d<sup>1</sup>) が T<sub>c</sub>=30 K の強磁性 体, YVO<sub>3</sub>(3d<sup>2</sup>) が T<sub>N1</sub>=90, T<sub>N2</sub>=110 K の反強磁性体で あり, この転移点前後で軌道の変化が期待される。

# 5. センターの組織

## 研究組織

研究組織は「センター長」のもとに設けられた「基礎研 究部門」,「応用研究部門」,「客員部門」,「非常勤研究員」, 「客員研究員」,「研究員」から構成される。基礎・応用部 門は教授2,助教授2,助手2,教務職員1,技官1から なり,放射光源の整備,保守・運転,性能向上のための光 源加速器の技術開発や研究,ビームライン・観測システム をはじめとする実験設備の整備,新しい実験装置の開発や 放射光を用いたサイエンスの研究等を行っている。

客員部門は I 種(民間; 教授 1), II 種(国立大学等; 教授 1, 助教授 1)が措置され,これまで,放射光源やビ ームライン・観測システムの整備ならびに開発研究を実施 した。今後,国際共同研究ひいては国際共同利用の基礎を 築くため客員II種(外国人)を整備したいと考えている。 非常勤研究員(5)は,2年任期(最長3年間)の博士研 究員で,それぞれの専門を生かす形で放射光源,ビームラ イン・観測システムの整備や研究に取り組んでいる。客員 研究員は,センターの整備や支援研究のために学外の研究 者に委嘱するもので,現在,産業界3,大学6,研究所2 であるが人数は今後増加の傾向にある。

研究員は学内の46名の研究者からなり、センタースタ ッフと協力して主にビームライン・観測システムの整備や これらを用いたサイエンスの研究を行っている。これらに 加え、リサーチアシスタント(1)、研究支援推進員(1) が措置されている。

#### 運営組織

センターの運営に関する重要事項の審議を行うために 「運営委員会」(委員数14, 学外オブザーバー1)が設けら れている。「運営委員会」の下には,「共同利用専門委員会」 (委員数11)が付置されており共同利用をはじめとする専 門的事項の審議検討を行っている。また,センターの将来 計画等の審議を行うための「顧問」(委員数7)を設けて いる。センター発足後5年目に入るため,2000年度より 「運営委員会」の下に「自己点検評価委員会」を設置した。

# 6. 今後の展望

利用申請の急増に,関係者一同これまでの4年間の取 り組みに対する確かな手応えを感じている。今後は,小型 放射光源の改良や小型放射光源利用に最適化した要素技術 の開発研究とともに大学等の実験室での日常の研究スタイ ルに近い形の放射光利用を実施し、質的にも量的にも優れ た研究成果をあげる事に集中的に取り組んで行きたいと考 えている。また、大学という教育・研究の現場に設置され た施設である事を最大限に生かして、明日を担う若者が夢 と希望を抱くことのできるような研究施設の形成を強く意 識している。

将来,現在の2部門から基礎物質科学,量子生命科学, 応用分析技術,粒子線技術の4部門からなるセンターに 発展的に改組する計画を進めている。

#### 謝辞

1997年3月に放射光源が導入されてから3年間,学内 外の研究者の努力によりセンター全体の整備がようやく現 在のレベルまで進んだ。特に,放射光源の整備では KEK-PFの春日教授のグループをはじめとする学外の研 究者に多大なご指導を頂き,SHIのスタッフの皆様にも 献身的な取り組みを頂いた。ビームライン・観測システム についても同様の状況があった。関係者の皆様に厚く感謝 申し上げます。

本原稿を準備するに際して,センタースタッフならびに 学内関係者の方々に迅速な対応を頂き,改めて皆様からの 暖かさを感じた。時間的に藁にもすがりたい状況の中での ひとときの喜びであり,心より感謝申し上げます。

#### 参考文献

- K. Shimada, M. Arita, T. Matsui, K. Goto, S. Qiao, K. Yoshida, M. Taniguchi, H. Namatame, T. Sekitani, K. Tanaka, H. Yoshida, K. Shirasawa, N. Smolyakov and A. Hiraya: The 4th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, March 16–17, 2000, Higashi-Hiroshima, Japan.
- M. Matsui, H. Sato, K. Shimada, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Yoshida and A. Hiraya: The 4th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, March 16– 17, 2000, Higashi-Hiroshima, Japan.
- M. Arita, Y. Takeda, Y. Okamura, H. Sato, K. Shimada, K. Mamiya, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Tsubota, F. Iga and T. Takabatake: Jpn. J. Appl. Phys. 38 Suppl. 38–1, 206 (1999).
- 4) A. Kimura, Y. Takaichi, C. Hirai, H. Sato, M. Nakatake, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Fujimori, T. Nozue and T. Kamimura: The 4th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, March 16–17, 2000, Higashi-Hiroshima, Japan.
- 5) H. Sato, M. Taniguchi, K. Mimura, S. Senba, H. Namatame and Y. Ueda: Phys. Rev. B61, 1062 (2000).
- E. Ikenaga, K. Isari, K. Kudara, Y. Yasui, S. A. Sardar, S. Tanaka, K. Mase, S. Wada, T. Sekitani and K. Tanaka: submitted to J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.
- 7) K. Mamiya, K. Yaji, A. Kimura, J. van. Elp, H. Namatame, M. Taniguchi and A. Hiraya: The 4th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, March 16–17, 2000, Higashi-Hiroshima, Japan.