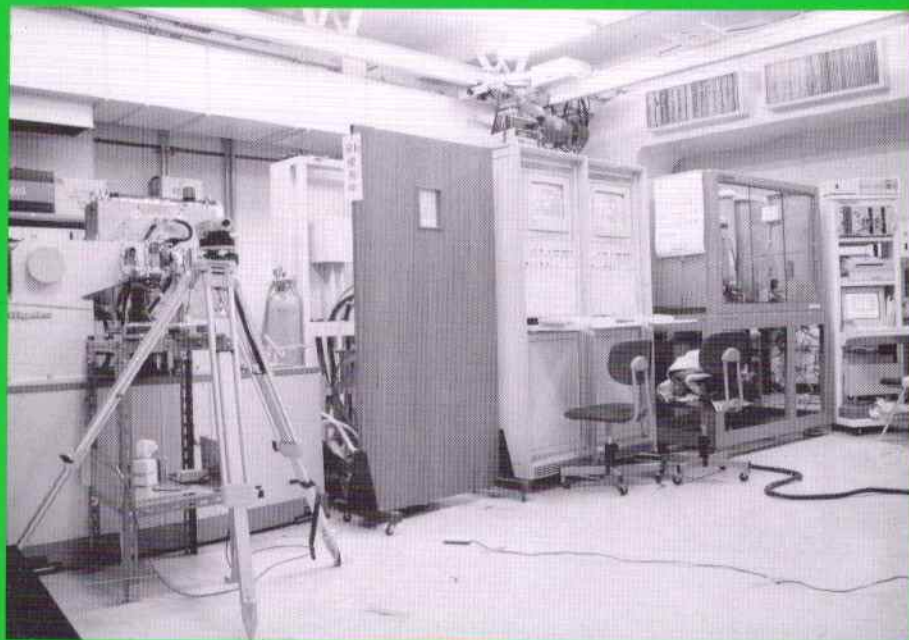


# 強力X線 実験室 レポート

No. 8

平成5・6年度



東京大学工学部総合試験所

強力 X 線実験室

#### 表紙説明

強力X線実験室の全景を示す。制御用の計算機を挟んで手前に1台、奥に1台強力X線発生装置が設置されている。本景では奥のX線発生装置にEXAFS測定装置が接続され、手前にはラウエ写真撮影用の光学台が配置されている。また陰になっているので見えないが、EXAFS測定装置の向かい側にはX線構造欠陥観察装置が設置されている。

## 巻 頭 言

強力X線実験室運営委員会 実行委員長 河津 璋

前任者の金原教授の後を引き継ぎ、強力X線実験室運営委員会の実行委員長の役を引き受けることとなりました。

強力X線の発生装置について、菊田教授から話を伺ったのはずいぶん以前のことであったと思います。聞くところによると、これは高エネルギー研究所の関連技術を高める意味あいも大きかったとのことであります。このようにして設置された、前代の強力X線装置は、学内の種々の分野の方々により、有効に利用されてきたと伺っています。しかし、年月を経て、装置が老朽化して、稼働率が著しく低下してしまいました。これとともに、この分野の研究に対して要求される装置の性能も一段と高水準になってきました。このようなことから、新しい強力X線装置の設置に対する要求が高まり、関係の方々のご努力により更新されることとなり、装置が稼働するようになりました。本装置の性能は、更新前のもものと比較して、線源の強度はもとより、使いやすさ、得られたデータの処理等の点で大幅に向上しており、この間の技術の進歩がそのまま反映されている感がします。

そもそも、大学では、汎用性の高い高価な装置をどのように購入して、どのように保守、運用をするかは、大きな問題であります。今回設置された装置は、全国的に見てもあまり例がなく、従って、本装置を用いての様々な先端的な研究が可能となるものと期待されます。このような観点から考えますと、この度のような装置の設置は、関係者の方々のいろいろなご苦労、ご努力もあり、実現しやすかったのかも知れません。

一般に、研究を行う際には、研究の遂行上不可欠とも言えるべき、基本的な装置が数多く存在します。このような装置が、比較的安価で、場所もとらず、保守も簡単であれば、必要とする研究室単位で用意することも可能でありましょう。しかし、昨今では、一般に、装置は大型化して、個々の研究室で用意することは困難である場合が多くなっています。学科ごとに、このような装置を用意することも解決法の一つではありますが、最近のように研究の分化の激しい状況下では、学科内の共通の装置として設置することも困難な場合も多いようでもあります。今回の強力X線装置の設置も、まさに、このような状況に対する最良の解決法でありましょう。強力X線装置が、今後とも、一層有効に活用されることを希望いたします。



# 「強力X線実験室レポート」No. 8

## 目 次

### 新設の主要な実験設備について

1. 90 kW 回転陽極型強力X線発生装置 .....	1
2. X線構造欠陥観察装置 .....	5
3. 単結晶自動X線回折構造解析装置 .....	10
4. X線光電子分光装置 .....	22
5. EXAFS測定装置 .....	25
6. 高分解能蛍光X線分析装置 .....	29

### 実験報告

1. LiBr 水溶液のEXAFS装置 .....	31
2. hcp-Sm合金の格子定数と磁性 .....	35
強力X線実験室運営状況報告 .....	39
利用実績 .....	41
運営委員会規程 .....	43
実行委員会規程 .....	45
利用内規 .....	46
運営委員会名簿 .....	47
実行委員会名簿 .....	48
装置配置図 .....	49



## 90 kW回転陽極型強力X線発生装置

工学部総合試験所

物理工学科

小野勝男, 石川哲也 菊田惺志

### 1. はじめに

東京大学の全学的な共同利用施設として強力X線実験室は、昭和53年度から平成4年度までの15年間、60kWの強力X線発生装置を中心に多くの研究者に利用されてきた。その間、その装置の利用上不都合な点に対し改善の努力がはらわれ可能なかぎり利用者のニーズに応じてきたが、薄膜・新機能素子や新素材などに関する研究の発展がめざましく従来の装置では利用者のニーズに応えることに困難をきたしていた。幸い平成5年度の概算要求が認められ、新しい強力X線発生装置を設置することができた。新しい装置は旧装置と比較して1.5倍の最高出力を持ち高い性能を有する機能的な装置となった。とくに90kWと云う大電力のX線出力電源として高周波方式を採用したのは国内は勿論のこと世界でもはじめての試みである。また従来の装置の大きな欠点でもあった真空シー-

ル(更新前に改善されてはいたが)や水シールの機構にも新しい技術を取り入れそれらの寿命を延ばすなど多くの改善もはかられている。以下に本装置の概要を紹介し、研究者の利用の参考に供したい。

### 2. 主な性能と外観

本装置の外観を図1に示す。

研究者は以下に述べる各種の性能を自由に選択して使用目的に適した条件のもとで実験をおこなうことができる。主な性能はつぎのとおりである。

#### (1) X線出力

最高60 kV - 1.5 A

使用する焦点の形状・ターゲットの材質そのほかの条件により出力が制限される。

#### (2) X線管球とX線発生源

X線管球が2台あり、各々に2ヶ所合計4ヶ所

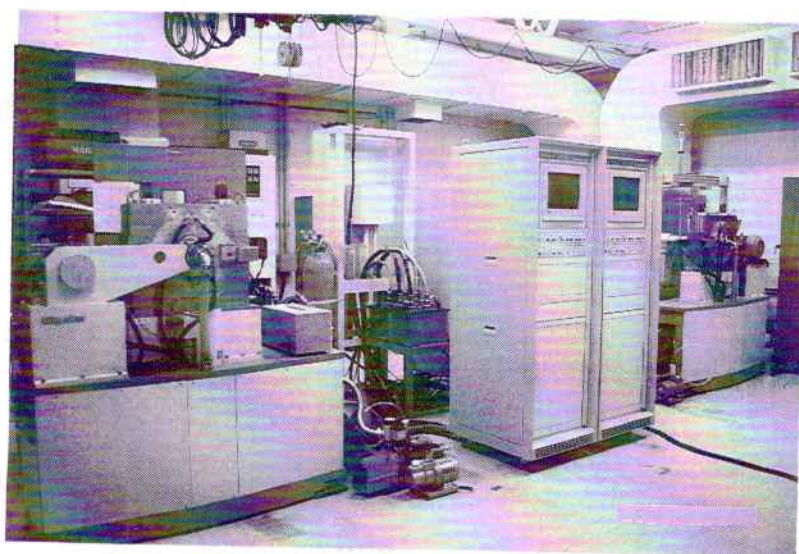


図1 90kW強力X線発生装置の外観

のX線発生源が用意されている。またX線の窓が各発生源に2ヶずつとりつけられているので、計8ヶ所からX線をとりだすことができる。但し同時運転の場合は4ヶ所になる。

(3) ターゲット：

CuとMoが各管球に装着されているが、使用目的によって適宜交換して使用する。

(4) 焦点の形状：

標準焦点 =  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$  (許容負荷 90kW)

中焦点 =  $0.3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  (許容負荷 12kW)

細焦点 =  $0.1\text{mm} \times 0.1\text{mm}$  (許容負荷 45kW)

以上は焦点点として取り出される。

線焦点 =  $0.1\text{mm} \times 10\text{mm}$  (30kV - 200mA)

この焦点は縦方向に長い線焦点として取り出される。WとLaB<sub>6</sub>の2種類のフィラメントが用意されている。

上記の焦点は使用目的に応じて電子銃を選択することにより比較的容易に使い分けることができる。

(5) X線出力：

管電圧 = 10kVステップにて 最高60kVまで粗調整、1kVステップにて 微調整

管電流 = 10mAステップにて 最高1500mAまで粗調整、1mAステップにて 微調整

(6) 運転モード：

2台のX線管球各々単独の運転は勿論のこと、2台同時の並列運転も可能である。ただし同一の電源を共用しているため次の電子銃の組み合わせとなる並列運転はできない。

標準焦点と線焦点、中焦点と細焦点

X線の発生ならびに出力の制御などはすべて計算機によって管理される。

### 3. 本装置の構成および設置条件

図2に本装置全体のシステム構成を示す。

(1) X線管球本体 = 2台

全重量：1.2トン/1台

サイズ：1450mm(w)×520mm(d)×1520mm(h)

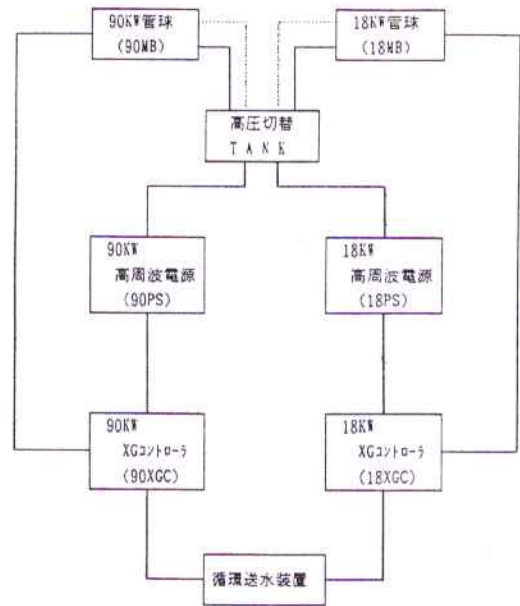


図2 強力X線発生装置のシステム構成図

(2) 高周波型電源 90kW, 18kW各1台

使用周波数 = 20 kHz

(3) 高電圧ケーブル中継ポスト

この中継ポストにおいて高電圧ケーブルを差し替えることによって、実験の都度使用者の必要に応じてX線管に電力が配分される。

(4) 計算機 = 2台

DECpc LPx 433dx

(5) 真空排気ポンプ 2式

各1式ずつ管球本体に組み込まれている。

ターボモレキュラーポンプ = 1000 l/sec

ロータリーポンプ = 250 l/min

真空磁気シールのための補助真空ポンプ =

20 l/min

真空計はイオンゲージを使用している。

(6) 冷却水循環装置 1台

屋内ユニット1台と屋外ユニット2台および給水ヘッダーから成る。

空冷式 = 115,000 kcal/H

市水をイオン交換樹脂を通して使用する。水の補給は自動化されている。



(設置条件)

- \*電源 3相 交流 400V±10%  
120kVA(90kW電源用)
- 3相 交流 200V±10%  
20kVA(90kWコントローラ)
- 3相 交流 200V±10%  
24kVA(18kW電源用)
- 3相 交流 200V±10%  
20kVA(18kWコントローラ)
- 3相 交流 200V±10%  
124kVA(冷却水循環装置)
- \*接地 接地抵抗 第1種 10Ω以下
- \*水道 補給水 10 l/min 2口  
水圧 1 kg/cm<sup>2</sup>以上

#### 4. 装置の特長

従来の装置との比較になるがいくつかの特長をのべる。

(1) 本装置は陽極ターゲットを使用したX線発生装置としては現在世界最大級のものであり、最大出力(90kW)はもとより安定性、2台の装置の並列運転が可能など実用的にもっとも進んだ装置である。

(2) Cu, Mo 2種類のターゲットと5種類の焦点形状が用意され、8ヶ所のX線窓もっているので多面的な使い方が可能である。

(3) X線管球台が従来より約1/2と細身になったのでX線源に試料をより近づけることができるため、X線の強度が実効的に増強されている。(図3参照)

(4) X線の出力電源として新しく20kHz高周波電源を採用したので出力電圧のリップル率が非常に小さくなり、ために3相商用周波数の交流電源を用いていた従来のものより平均的なX線強度は増している。

(5) X線窓の床面からの高さが1.2m程度になったので実験の作業性がよくなっている。(図3参照)

(6) 真空シールの寿命が1000時間を越えている。従来のオイルシールを用いたシールでは500時間以上の寿命のものはほとんど無かった。最近の磁気シールでは安定に1000時間以上を保持している。管球内の真空の状況も良好であり、最高出力の運転中においても $7 \times 10^{-5}$  Paの真空度の値を得ている。

(7) 冷却水用の水シールの寿命が1000時間を越えている。従来は真空シールと同様にオイルシールを使用していたため500時間の寿命を保持することも困難であった。本装置ではじめて採用した新開発のメカニカルシールにおいてはすでに1000時間以上の寿命を保持している。シールの摩耗も非常にすくないので今後相当な長寿命が期待できる。

(8) 最高X線出力のときターゲットは最高の回転速度10000rpmで使用されるが、出力が小さいときは回転速度を落として使用することができる。したがって効率の良い運転が可能であり、真空シールと水シールの寿命に対しても有効でかつ騒音防止対策にもなっている。

(9) 冷却水の循環装置として空冷方式を採用したので従来より市水の使用量を大幅に節約できるものと期待している。

#### 5. 応用面について

現在、本装置と組み合わせて使用されている実験装置は「EXAFS実験装置」と「2結晶式X線構造欠陥観察装置」(X線テレビカメラ付き)が主な装置である。そのほかプリセッションカメラやラウエカメラも常時使用可能の状態にある。EXAFS実験装置は注目した元素のまわりの原子配置など局所的な構造解析に、X線構造欠陥観察装置は大型の単結晶の格子欠陥の観察などに用いられている。プリセッションカメラは単結晶の構造解析に用いられるが、従来のX線フィルム法に代わって、イメージングプレートが使用できるようになっている。もちろんイメージングプレー

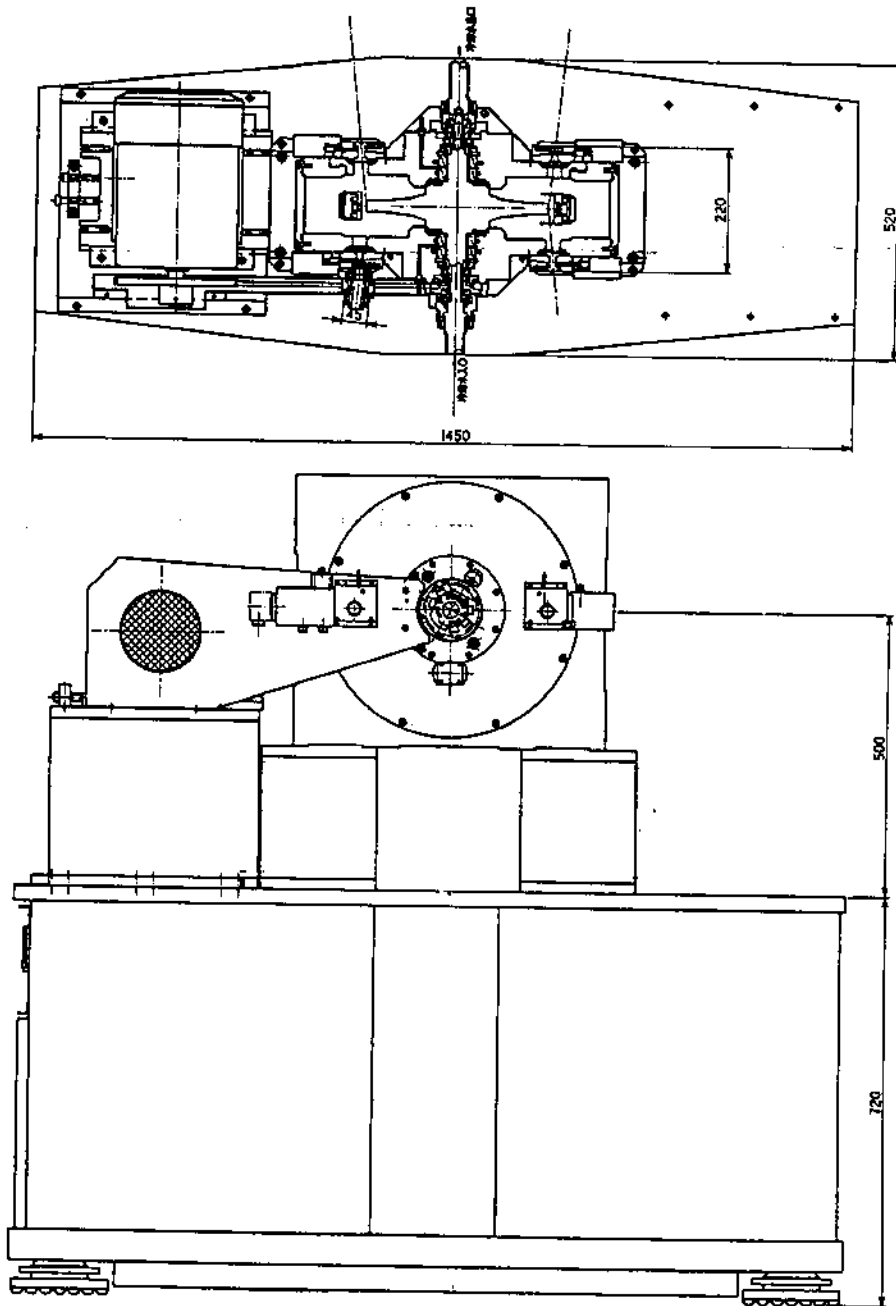


図3. 強力X線発生装置のX線管球部

ートの読みとり装置も用意されている。

**謝 辞**

本装置導入の概算要求にあたり、岡村（前）工学部長、合志（現）工学部長をはじめ関係各位の多大なご尽力に深く感謝いたします。また運営

委員の方々、金原（前）実行委員長をはじめ実行委員の方々の多くのご協力に深く感謝いたします。さらに物理工学科、金属工学科、材料学科、工業化学科、合成化学科の諸学科の深いご理解とご支援に対し深く感謝いたします。

## X線構造欠陥観察装置

工学部総合試験所

奥井一規, 石川哲也

### 1. 装置の概要

工学部総合試験所のX線構造欠陥観察装置(マック・サイエンス社製)は、X線回折強度の測定や、X線トポグラフィーによって結晶格子の歪みなどを測定する装置である。光源である1.5 A強力X線発生装置により、微小な結晶の評価にも適している。ここでは、光学系、制御系、ソフトウェアについて自由度と使用方法について説明する。

#### 1.1 X線光学系

X線光学系は、1.5 A強力X線装置、定盤、ピンスリット、第1スリット、第2スリット、第1、第2結晶用精密回転装置(以下ゴニオメータ)からなる。それぞれに関して説明する。

#### 1) 1.5 A強力X線装置

強力X線実験室にある付属のマニュアルを参照。

#### 2) 定盤

ゴニオメータを設置するための台である。(図1参照)第1、第2ゴニオメータはウォームギアを使い、それぞれレールの上を平行移動する。可動範囲は $2\theta_B$ が約 $30^\circ$ から約 $150^\circ$ である。

#### 3) ピンスリット

光源から約14 cmの位置にスリット径5 mmのピンスリットが取付けてある。

#### 4) 第1、2スリット

入射X線の角度広がり調節とノイズ除去のために、第1、2結晶前にそれぞれスリットがある。縦方向、横方向のアタッチメントを交換すること

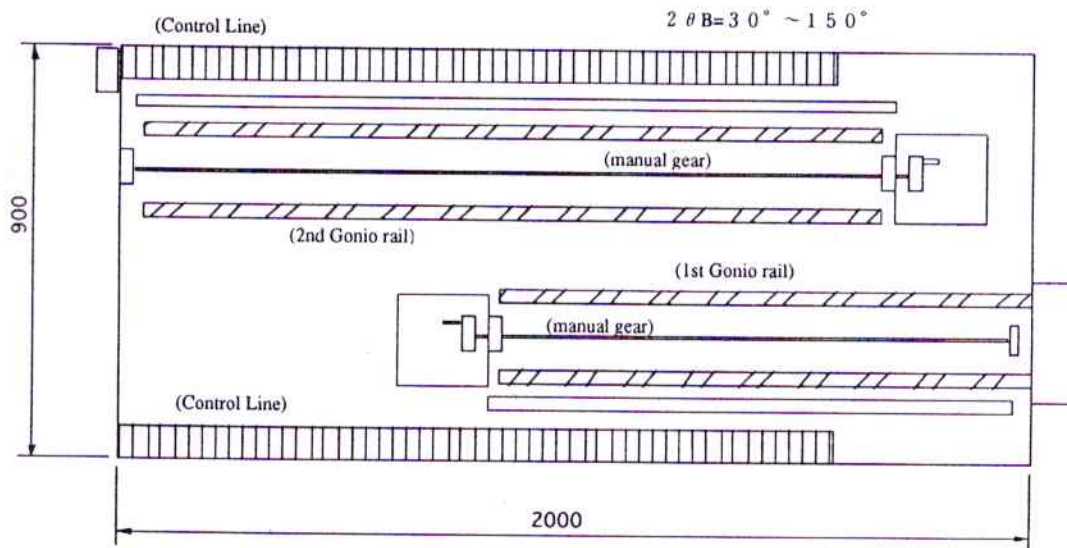


図1 X線構造欠陥観察装置定盤

(Control Line)ステッピングモータ制御用のケーブル

(1st, 2nd Gonio rail)ゴニオメータ移動用のレール

(Manual gear)ゴニオメータを移動するためのウォームギア

でスリット幅をかえる。

方 向	スリット幅 [mm]
縦方向	0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5, 10, 25, 40
横方向	0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5

表1 アタッチメントの種類

5) 第1結晶用ゴニオメータ

第1結晶用ゴニオメータはワームギア上を平行移動し、最大6の自由度でサンプルを調節可能である。それぞれ自由度とその可動範囲(表2参照)は次のようになっている。ステッピングモータは操作パネルにより調節する。

5.1) ゴニオメータの平行移動(手動)

定盤のワームギアによる平行移動。

5.2) ゴニオメータ $\theta$ 軸粗回転(手動)

5.3) ゴニオメータ $\theta$ 軸微調回転( $\theta$ )

ブラック角の調節をおこなう。

5.4) 面出し調節(X)

試料の水平方向の平行移動をおこなう。

5.5) 平行移動(Y)

面出し調節と垂直な水平方向の平行移動をおこなう。

5.6) あおり調節(R)

試料のあおりを調節する。

5.7) 面内回転( $\phi$ )

ゴニオメータ $\theta$ 軸とあおり調節(R)軸に垂直な軸のまわりに試料を回転する。

5.8) 試料ステージ上下調節(Z)

試料の上下方向の平行移動をおこなう。

5.9) X線観測用ステージ上下

5.10) X線観測装置スリット

X線観測装置に入るX線のバックグラウンドノイズを減らすためのスリットの開閉をおこなう。

軸 名	可動範囲	最小移動量
ゴニオメータ $\theta$ 軸粗回転	$\pm 20^\circ$	(手動)
ゴニオメータ $\theta$ 軸微調回転( $\theta$ )	$\pm 2.5^\circ$	0.0001° /step
面出し調節(X)	$\pm 26\text{mm}$	0.002mm/step
平行移動(Y)	$\pm 10\text{mm}$	(手動)
あおり調節(R)	$\pm 10^\circ$	0.0011° /step
面内回転( $\phi$ )	任 意	0.001° /step
試料ステージ上下調節(Z)	$\pm 10\text{mm}$	(手動)

表2 第1結晶用ゴニオメータ各軸の可動範囲と最小移動量

6) 第2結晶用ゴニオメータ

第2結晶用ゴニオメータはワームギア上を平行移動し、最大5の自由度でサンプルを調節可能である。それぞれ自由度とその可動範囲(表3参照)は次のようになっている。ステッピングモータはPC9801BX2/US(NEC)(以下PC)にて制御する。

6.1) ゴニオメータの平行移動(手動)

定盤のワームギアによる平行移動。

6.2) ゴニオメータ $\theta$ 軸粗回転(手動)

6.3) ゴニオメータ $\theta$ 軸微調回転( $\theta$ )

ブラック角の調節をおこなう。

6.4) 平行移動(X)(手動)

面出し調節と垂直な水平方向の平行移動をおこなう。

6.5) あおり調節( $R_x, R_y$ )

直交する2軸( $R_x, R_y$ )を調節可能である。

6.6) 試料ステージ上下調節(Z)

試料の上下方向の平行移動をおこなう。

6.7) X線観測装置スリット(手動)

X線観測装置に入るX線のバックグラウンドノイズを減らすためのスリットの開閉をおこなう。

軸名	可動範囲	最小移動量
ゴニオメータ $\theta$ 軸粗回転	$\pm 20^\circ$	(手動)
ゴニオメータ $\theta$ 軸微調回転( $\theta$ )	$\pm 2.5^\circ$	0.0001°/step
面出し調節(X)	$\pm 10\text{mm}$	(手動)
あおり調節( $R_x, R_y$ )	$\pm 10^\circ$	0.0011°/step
試料ステージ上下調節(Z)	$\pm 10\text{mm}$	(手動)

ただし第2結晶ではそれぞれの軸にあるリミットスイッチは使用していない。

表3 第2結晶用ゴニオメータ各軸の可動範囲と最小移動量

## 1.2 制御系

第1結晶用ゴニオメータは操作パネルで操作し、第2結晶用ゴニオメータはPCにより操作する。操作パネルには、第1結晶用ゴニオメータの各自由度の調節機構、湾曲補正機構、測定機構がある。各自由度はHIGH, LOWの2段階で調節スピードを選択できる。移動量は相対的な0点からのずれをデジタルで表示する。またLL, UL発光ダイオードの点灯でリミッタが働いていることを表示する。DATUMスイッチを押すと各自由度の機械的な0点に移動しDATUMスイッチのランプが点灯する。RESETスイッチを押すと現在の位置が相対的な点になりDATUMスイッチのランプは消灯する。それぞれの操作方法と機能については取扱説明書参照。コントロールソフトウェアについては1.4参照。

## 1.3 計数部及び画像処理部

計数部は2インチNaIシンチレーションカウンター(以下NaI)によりX線量を測定する。2kVバイアス電源電圧478(ORTEC)で約0.8kVをNaIにかける。NaIからの信号はアンプ570(ORTEC)で増幅、整形されシングルチャンネルアナライザ550A(ORTEC)に入力される。550Aでは目的のエネルギー以外の信号をノイズとして除き論理パルス信号にかえる。

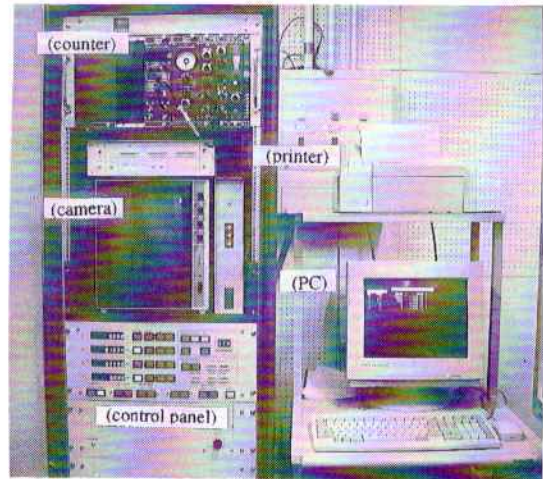


図2 制御系と計数部及び画像処理部

制御系:(control panel)操作パネル (PC)PC9801BX2  
(counter)計数部 (camera)画像処理部

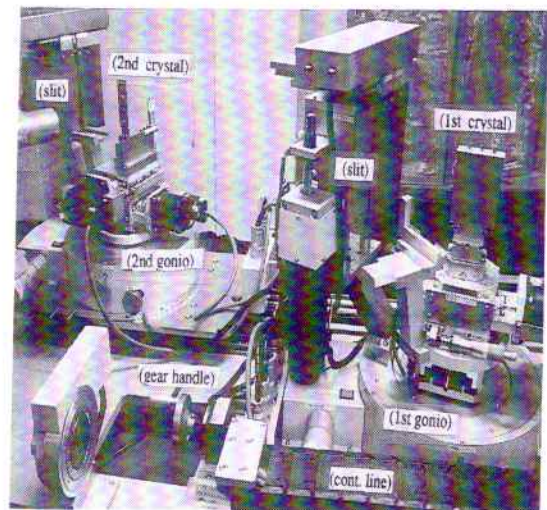


図3 X線光学系

(1st crystal)(2nd crystal) 第1, 2結晶サンプル  
(slit) X線観測装置スリット  
(1st gonio)(2nd gonio) 第1, 2結晶用のゴニオメータ  
(cont.line) ステッピングモータ制御用のケーブル  
(gear handle) ワームギア回転用ハンドル

このパルス信号はレートメータ499(ORTEC)とカウンタタイマ994(ORTEC)で計数する。カウンタタイマ994からはPCへカウントを送り、PCでデータ処理が可能である。また測定データまたはグラフはプリンタPC-PR1000E/4W

(NEC)を使い出力可能である。詳細仕様については、各メーカーの仕様書を参照。

画像処理部はX線直接撮影用カメラHX-250(日立電子)を使用しX線の平面像を動的に観測することが可能である。HX-250からの画像はイメージリファイナIM-102(日立電子)でランダムノイズを低減し、コントラストの良い鮮明な画像にする。画像は12インチ高解像度白黒ビデオモニタVM-1210(日立電子)で表示する。詳細仕様については、メーカーの取扱説明書を参照。

#### 1.4 ソフトウェア

PCによる制御及び、測定にはPXOシステムを使用する。PXOシステムのメインプログラムである¥PXO¥SYSTEM¥GSET.EXEはMS-Windowsのコマンドプロンプトから起動する。PXOは、各自由度の調整とステッピングモータを回転しながらシンチレーションカウンタに飛び込んだX線光子数をカウントすることでロッキングカーブ(強度曲線)の測定が可能である。使用方法はマニュアルを参照。

## 2 装置の使用例

ここでは装置の使用例として、SPring-8ファンジュレタビーム分光用の水冷ピンポスト結晶の評価をあげる。この結晶は基盤目状の水路をサンドブラストで彫ったSiウェハと平らなSiウェハを拡散接合法で張りあわせたのち、整形、エッチングしたものである。

実験配置は図4のように、評価をおこなった。第1結晶には非対称反射を用いてビームを拡大した。第1結晶と第2結晶のあおりはイメージングプレートで射出ビームを撮影しながら調節した。

その結果、ピンポスト冷却結晶の強度曲線は図5のようになり、それぞれの点でのイメージングプレートで撮影したトグラフは図6のようになった。強度曲線の半値幅は11.8秒である。

平面波入射のとき理論的にまとまる強度曲線の半値幅は1.88秒であり、同じ配置での比較結晶の半値幅は2秒であった。これより結晶の完全性がかなり悪いことが分かった。

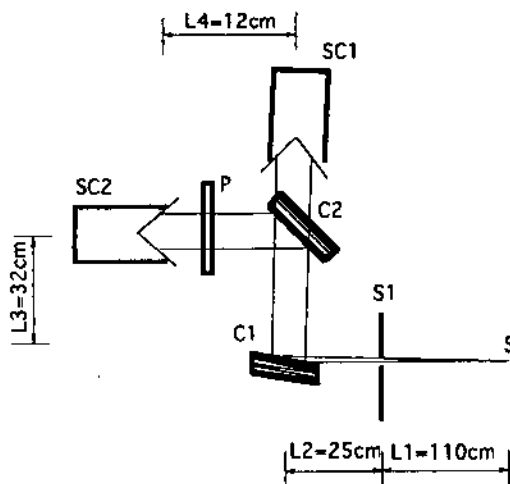


図4. X-ray optics for topography: S: source of radiation (Target Cu); S1: the first slit, 0.5mm x 50mm or 0.5mm x 5mm; C1: asymmetrically Si(511) reflection in Bragg geometry, 60mm x 60mm; C2: sample crystal, symmetric Si(333) reflection in Bragg geometry; SC1: scintillation counter for monitoring reflection of the first crystal,  $\phi$  50mm; SC2: scintillation counter for monitoring reflection of the sample crystal,  $\phi$  50mm; P: photographic plate or imaging plate.

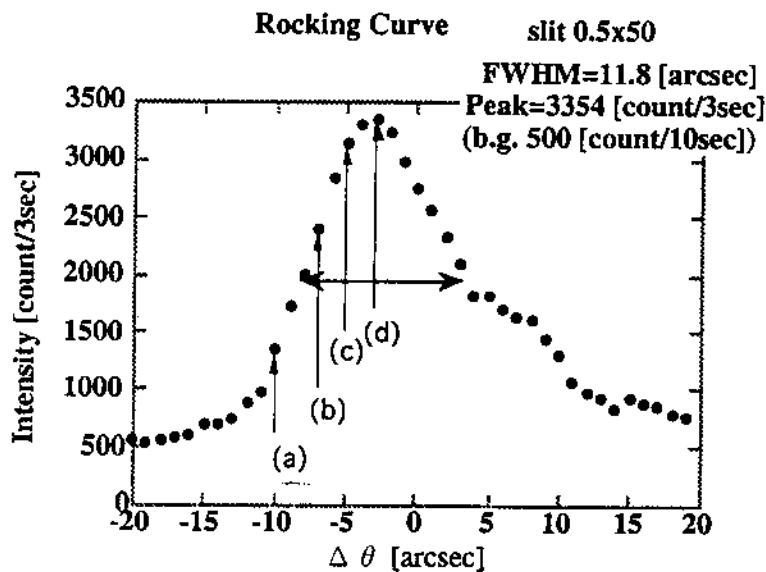


図5.reflection of the sample crystal、slit 0.5x50

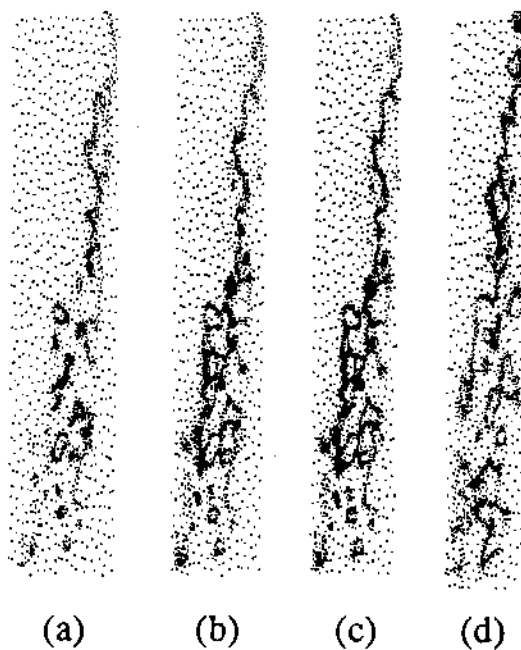


図6.拡散接合済みのSiブロックのトポグラフ、スリット0.5x50、露光時間30秒;  
(a)  $\Delta \theta = -10.0$  [arcsec] ( $\Delta d/d = 4.4 \times 10^{-5}$ )、(b)  $\Delta \theta = -7.0$  [arcsec] ( $\Delta d/d = 3.1 \times 10^{-5}$ )、  
(c)  $\Delta \theta = -5.0$  [arcsec] ( $\Delta d/d = 2.2 \times 10^{-5}$ )、(d)  $\Delta \theta = -3.0$  [arcsec] ( $\Delta d/d = 1.3 \times 10^{-5}$ )

## 単結晶自動X線回折構造解析装置 CAD4-Express & MoIENシステム

薬学部製薬化学科

佐藤 能雅

### 概要

Enraf-Nonius(DI-XRD)社製の $\kappa$ 軸型 CAD4-Turbo単結晶自動X線回折装置と、これを制御するワークステーションに組み込まれた回折データ収集ソフトウェアExpressおよび結晶構造解析ソフトウェアMoIENからなる本装置システムは無機化合物や有機化合物など広範な物

質の精密なX線結晶構造解析に利用することができる。

ここでは、CAD4-Turbo単結晶自動X線回折装置の操作法などを第1章で、MoIENを用いるX線結晶構造解析での操作法などを第2章で、入門的な事項と仕様の概略を述べる。



### 第1章 CAD4-Turbo 単結晶自動X線 回折装置の使い方

#### 1. CAD4-Turbo 単結晶自動X線回折装置 について

このCAD4装置は高周波式X線発生装置に常時搭載されており、強力X線発生装置とは独立に随時使用できる。四軸ゴニオメータは高速で高精度の $\kappa$ 軸型を採用しており、任意の方位に結晶を設定でき、また各種のアタッチメントを付加してもX線回折の測定が妨げられることはない。とく

に、本装置に組み合わされている液体窒素式の試料冷却装置を用いると、 $100\sim 373\text{K}\pm 0.5\text{K}$ の試料温度下での測定が可能である。この使用時の液体窒素消費量は1日あたりおおむね25~40Lである。試料冷却装置の使用についてははOperator's Manual FR558NH Nitrogen Cryostat (Enraf-Nonius)を参照下さい。

CAD4装置のNaI(Tl)シンチレーション検出器の前部に組み込まれたビームトンネルは散乱X線のバックグラウンドを大幅に減少させる。このビームトンネルにヘリウムガスを流せばX線



の減衰を少なくでき、銅の $K_{\alpha}$ 線ではX線の強度が約20%増大する。モリブデンの特性線では減衰が少ないのでガスを流す必要は無い。

## 2. CAD4 装置の使用に際して

本CAD4 装置での制御・測定はExpress ソフトウェアで行う。ここでの操作法の記述は *CAD4 Manual*, version 4 (Enraf-Nonius Delft, December 1989) に基づいているが、Express ソフトウェアは *CAD4 Manual* の操作をウィンドウ的にしてインターラクティブ操作化したものであり、両者での操作の中身はほぼ共通している。

なお、本マニュアルは筆者らが、CAD4 装置を使用した経験、*CAD4 Manual*、および、薬学部での使用者のコメントをもとに、まとめ・補足したものである。

ここでは、CAD4 装置による測定の開始までのあらすじを簡単に述べる。

## 3. 測定を始める前の注意

本装置にはX線に被爆することがないように、多重の安全装置が組み込まれている。したがって、X線の被爆の心配は不要である。しかし、完全な安全装置は存在しないので、不具合が有ったらそのまま使用しないで担当者に安全を確認して下さい。とくに、試料冷却装置を運転するときには不用意に安全装置が解除されていることもあり、留意する必要がある。

## 4. 操作の手順

X線測定での大まかな作業の流れは次のようになる。

### ●開始

- 1) 鍵により、CAD4 装置とX線発生装置を始動させる。
- 2) CAD4の測定・制御プログラムを起動する。
- 3) 結晶をセンターリングする。

- 4) 冷却水を流し、X線が発生させる。

### ●測定

- 5) 格子定数とセッティングマトリックスを決定するための反射をサーチする。
- 6) 格子定数とセッティングマトリックスを決定し、指数付けを行う。
- 7) データ収集の準備をする。
- 8) データ収集を実行する。

### ●終了

- 9) 必要に応じ、吸収補正のためのデータを測る。
  - 10) CAD4の測定・制御プログラムを終了する。
  - 11) X線の発生を停止し、5分ほど待ってから冷却水を停止する。
  - 12) 鍵でCAD4装置とX線発生装置を停止する。
- 上記のうち、測定を始めるまでの実際の操作を以下に説明する。

## 5. X線発生装置の運転と注意

この操作はCAD4 装置本体で行う。

- 1) 主電源のブレーカースイッチが入っていることを確認する。

スイッチが入っていないければ、決して装置を使用してはならない。

- 2) 鍵をX線発生装置の鍵穴に入れ、これを時計回り(右方向)に90度回し、装置の電源を入れる。
- 3) 装置のパネルから、590, ENTER, 3, 1, ENTER (モリブデン管球では3, 2, ENTER)と入力して積算運転時間を読み取る (*FR590 USER Manual* 6.1を参照)。読み取った積算運転時間を、例えば運転記録ノートに記入する。

発生装置の表示を元に戻すには、CLEAR キーを数回押す。

- 4) まれに高電圧発生部の温度が上昇することがあり、これは、590, ENTER, 2, 2, ENTERでオイルの温度を表示させて見ることが

できる。元に戻すには、CLEAR キーを数回押す。

## 6. CAD4プログラムの起動と計算機へのログイン

計算機のDEC 3000 AXP ワークステーションの電源が入っていることを確認する。このワークステーションはOpen VMSシステムで稼動しており、ネットワークを通じたアクセスが可能である。なお、電源が入っていないければ、操作法を担当者に問い合わせして下さい。

ログインの操作はワークステーション端末で行う。まず端末の電源を入れ、端末が起動したらReturn キーを押し(以下ではReturn キーを<CR>で示す)、次のように下線部をキーインしてLogin 操作を行う。

USERNAME : TOKYO<CR>

(使用者のアカウント名を入力する)

PASSWORD : CAD4<CR>

(使用者のパスワードを入力する)

次に測定用のdirectoryに移動する。

\$SET DEF DKF300:[EXPRESS.  
SYSTEM]<CR>

## 7. CAD4制御プログラムの起動

次のように入力してCAD4制御プログラムを走らせる。

\$@EXPRESS 0<CR>

装置が起動したら、端末での操作はそのままにして、X線発生装置の下方面にあるインターフェースのMAINSと書かれたスイッチを上方に上げると電源が入り(RUNは常に上に向けた状態)、インターフェース起動する。これで計算機とCAD4が接続され、端末には以下のような表示が出る。

Enraf-Nonius.....

(計算機が色々表示してくるが省略)

メニューウィンドウが現われたら、カーソルで必

要なコマンドを選択する。ここまで来ると、ポケットターミナルからCAD4を操作することができる。

## 8. 結晶のセンターリング

まず回折計の各軸を動かしたときに周囲とぶつからないこと、回折計にポラロイド写真などのアタッチメントが取り付けられていないこと、回折計上に置き忘れた物が無いことを必ず確認する。

### 8.1. 顕微鏡の使用

端末で'Main menu'のなかの'Special positions'を選択し、'Angles'メニューからZeroコマンドとView 2コマンドなどを入力し、回折計に取り付けられている顕微鏡を使用可能な状態にする。

Zeroコマンドでは回折計の角度がすべてゼロとなるので、試料の結晶を回折計に取り付ける。ついでView 2コマンドで顕微鏡が見易い位置になれば、View 3コマンド(見る位置によってはView 0と1も試してみる)により、 $\chi$ が0度と $\chi$ が90度に近い2つのViewコマンドを調べて用いる。顕微鏡の最小目盛りは36 $\mu$ mである。結晶のサイズと形をメモしておくといよい。

### 8.2. ポケットターミナル

ポケットターミナルは電卓のような外形をしており、CAD4本体につながっている。装置を起動した直後はポケットターミナルの表示の数値が流れているかもしれない。このときは[CLEAR]ボタンを押し、さらに[SL4]と[SR4]のボタンを押す。このあとでポケットターミナルを操作しながら結晶のセンターリングができる。ポケットターミナルを初期化したら、一度[CLEAR][5200][MOVE][SWITCH]としておくといよい([5200]は[5][2][0][0]をまとめて記してある)。

センターリングは2つのView位置で、ポケッ

トターミナルで $\phi$ 軸を適当に動かし、結晶の位置が、顕微鏡を覗いたときに目盛りの中心にくる様にすればよい。この時、安全のためX線の発生を停止しておくこと。

通常は2つのView位置で、 $\phi$ 軸を $\pm 90$ 度と $\pm 180$ 度で結晶を見て、結晶の中心位置が変わらないように、センターリングする。例えば、次のような操作となる。

## View 2 と View 3 コマンド

[CLEAR]	機能と表示の解除
[PHI]	$\phi$ 軸の角度を表示する
[100][MOVE][PHI]	$\phi$ 軸を $100^\circ$ に動かす
[-80][MOVE][PHI]	$\phi$ 軸を $-80^\circ$ に動かす

以下にポケットターミナルを用いた典型的な操作例を示す。

キー操作	機能
[MOVE][SL4][SR4] または[SL4][SL4][SL4][SL4][SL4]	開始後の初期化
[THETA]	$\theta$ の角度表示(度)
[PHI]	$\phi$ の角度表示(度)
[SO](安全のため使わないこと)	シャッターを開く
[SC]	シャッターを閉じる
[SA]	アッテネータをセット
[RA]	アッテネータを除く
[2501][MOVE][KAPPA]	$\kappa$ 軸を例えば $25.01$ 度に動かす
[-180][MOVE][PHI]	$\phi$ 軸を例えば $-180$ 度に動かす
[PHI]	$\phi$ 軸の角度を表示する
[CLEAR]	全機能の解除と表示の解除
[SPEC][CLEAR]	現在の入力と表示の解除
[SWITCH]	現在のレジスター設定の表示
[5201][MOVE][SWITCH]	動作を中断するためのレジスター設定
[5200][MOVE][SWITCH]	動作の中断を解除するレジスター設定

$\kappa$ 軸は $-180$ から $+180$ 度の範囲とする。この範囲を越える値に設定するとCRASHして操作ができなくなる。

### 8.3. ポケットターミナルによる動作と測定の中断

連続データ測定やSETANG動作などを中断しなければならないときの操作法としては、ポケットターミナルを用いる操作と、端末側での操作の2つが有る。ポケットターミナル側の操作では、

(1) ポケットターミナルで[5201][MOVE][SWITCH]と押すとその反射の測定が終わった時点で停止する。

(2) 端末にswitch  $\times\times\times 1$  のメッセージが出たら、

switch  $\times\times\times 1$  /<CR>

とキーインし、次のように答えると中断され、コマンドが投入可能となる。

continue Y/N: Y<CR>

(3) ポケットターミナルを[5200][MOVE][SWITCH]と操作して元に戻す。

### 9. 冷却水の循環とX線の発生

X線発生装置のX線管球内では、電子がターゲット材に照射されて大きな熱が発生するので、使

用に際しては必ず冷却水を流しておかなければならない。冷却水装置の運転については、担当者に確認をとって行う。

X線発生装置には異常を監視する安全機構が組み込まれていて、異常があると自動的にX線の発生を停止する（異常が解決すると自動的にX線が入るので注意すること）。

X線発生装置の操作パネルの下方に SET と記された mA と kV の 2 つの押しボタン式のスイッチがある。まず、X線管球にかける電圧を変えるため kV のスイッチを押し、次に操作パネルの右側のテンキーで 20 と入力し、ENTER キーを押す。次に、X線管球に流す電流を変える mA を押し、05 と入力し、ENTER キーを押す。操作パネルの下段の表示 SETPOINTS が 05mA, 20kV, 1.5 kW と表示したら正しく入力されたことになる。X線の出力を変えるときにも、これらの操作による。

X-RAYS と書かれたボタンの ON を押すと、X-RAYS ON ランプが点灯してX線が発生していることが解る。OFF のボタンを押すと、X-RAYS ON ランプが消えてX線の発生も停止する。最初は、ON ボタンを押してX-RAYS ON ランプが点灯した段階でおおよそ30秒ほど待つ。この段階が正常ならば、X線の出力を徐々に上げる。2週間以上装置を停止していた後では、とくに注意深くX線の出力を上げなければならない。通常、5分ほどの時間をかけて、kVを20, 25, 30, 35と上げてから、mAを05, 10, 15, 20, 25, 35, 40とゆっくり上げていく。銅の微小焦点の管球では最大負荷は1.5kW なため、設定できる最大高電圧出力は35kV-40mA または40kV-35mA が常用の目安である。

X線を発生している時は、CAD4 の遮蔽屏を必ず締めておき、被爆を防ぐ。

## 10. X線回折測定の実行

以上で開始操作ができたなら、実際の測定は備え

付けのマニュアルを参照しながらウインドウのメニューから適切なコマンドを選択して行うことになる。

CAD4装置をコマンド式に操作する際に参考となるマニュアルとしては、筆者（薬学部：佐藤能雅）によるものが有ります。必要な方は内線4840に連絡下さい。

## 11. 終了

装置の停止など、終了は開始手順を逆にたどって行います。不明な点、終了の確認は担当者に行ってください。

## 12. CAD4-Turbo単結晶自動X線回折装置の仕様の概略

本装置の主な仕様・性能は概略次の通りである。

1)  $\kappa$ 軸型四軸ゴニオメータを採用し、各軸をDCモーター駆動し、その軸設定を分解能0.0007°のエンコーダで検知する。

2) 測定可能角度範囲は、次の範囲をカバーし、角度設定の再現性は括弧内の最初の数値で、後の数値は最大駆動速度である。

$2\theta$  :  $-103^\circ \sim +157^\circ$  (0.0050°, 2000°/min),

$\omega$  (自由回転が可能) :  $-180^\circ \sim +180^\circ$  (0.0025°, 1000°/min),

$\chi$  ( $\omega$ 軸に対する傾きが50°の $\kappa$ 軸の回転で実現) :  $-100^\circ \sim +100^\circ$  (0.0025°, 1000°/min)

$\phi$  (自由回転が可能) :  $-180^\circ \sim +180^\circ$  (0.0025°, 1000°/min)。

3) 各軸は半径5 $\mu$ mの球内で交叉し、交叉の角度精度は0.01°以内。

4) IUCr規格ゴニオメータヘッド(高さ49mmと64mm)用の試料のマウント。

5) 試料セッティング顕微鏡は最小目盛り36 $\mu$ mのスケール付きで、倍率は75倍。

6) 垂直分散の配置のグラフィートモノクロメータから試料位置までの距離は約140mm。

7) 試料と検出器の距離は、真空排気が可能な

\$SET DEF [GUEST.YY]<CR>  
(作業を行うディレクトリー名)  
\$DIR<CR>(ディレクトリーの内容を確認)

## 2.2. CAD4装置で測定した回折データの作業

ディレクトリーへのコピー

測定データが、[EXPRESS.DATA0]のディレクトリーのSAMPLE1.DATである場合を例にとると、

\$COPY [EXPRESS.DATA0]SAMPLE1.DAT [GUEST.YY]CAD4.DAT<CR>

としてコピーする。また、吸収補正のためのデータをφ-scanで測定したファイルが有るならば、同様にファイル名をPSI.DATに変えてコピーする。

\$COPY [EXPRESS.DATA0]SAMPLE1.DAT [GUEST.YY]PSI.DAT<CR>

## 2.3. MolENの起動

MolENを起動する場合には、

\$@[MOLEN]MOLEN<CR>  
\$MENU<CR>

と入力する。

TEKTRONIX 4207 モードに端末を設定する必要がある場合には、この前に、

\$RUN TGRAF\$EXE:TG4207<CR>  
と入力しておく。

## 2.4. ログアウト操作

端末の使用を中断または使用を停止するときにはログアウト(ログオフともよぶ)を行う。

1) \$LOGoutコマンドで計算機との接続を終える。

2) 端末の電源を切る。

実行中のプログラムを強制的に中断するときや、ハンダアップしてキーを押しても応答がえられないときには、CTRL+Z キー( CTRL キーと Z キーを同時に押す)または CTRL+C

キーの操作で、実行を終了させるとキー操作が可能となる。このような強制終了を行うと、作成、変更中のファイルなどがあるとその結果は保証されないので、強制終了の操作はできるだけ避ける。

## 3. MolENのMenu画面

解析処理は主としてMenu画面上で行う。

Menu画面のコマンドを起動するとMolENの表紙画面が現れ、画面下部に次のように聞いてくる。

Do you want to display the special key definitions displayed ?

ここでY<CR>と答えるとキーボードの割り当てが表示される。Menu画面での移動用のカーソルキーがどれであるかは割り当て表示を参照し、また、ヘルプキーや ESC キーなど、基本的なキーの操作と役割を確認する。

その後、<CR>キーを押すと次のようなMenu画面が表示される。割り当ての確認に対して、N<CR>または単に<CR>と答えると、表示は省略され、直ちに図1のようなMenu画面に入る。

Menu画面では、TEKTRONIX 4207系端末では TEK キーを押してテンキーをカーソルキーとして用い、SUN系の端末では NUM-LOCK キーを押してテンキーまたはカーソルキーそのものをカーソルキーとして用いる。これら端末では、エディタ操作やコマンドモードのときには、TEK または NUM-LOCK のキーを解除したほうが作業性がよくなる。VT200/300系の端末では、ESC キーとしては F10 キーを用いる。

受光ビームトンネルを挟んで約360mm。

8) NaI(Tl) シンチレーション検出器の最大計数率は500kcps (補正後の精度1%以内)。

9) 高電圧、波高値、ウィンドウ幅、デッドタイム補正の各値の設定が計算機制御で可能。

10)  $\phi$ 軸回転の結晶振動写真を撮影するためのポロライドフィルム用カセットを利用し、写真上の反射による結晶方位決定が可能。

11) X線発生装置 FR590 型は高周波トランス式の高電圧発生で、最大出力は3 KW。ただし、使用するX線管球の種類で最大電流は決まる。

12) X線発生装置の最高電圧は60kV、最大電流は50mAで、安定度は0.01%以内。

13) X線発生装置はデジタル表示・入力で、各種の安全機構と表示・診断機能を有する。

## 第2章 結晶構造解析ソフトウェアMolENの使い方

### 1. はじめに

結晶構造解析ソフトウェアMolENは、有機化合物などの結晶構造の解析のためのパッケージシステムであり、CAD4 装置に付属している。

CAD4装置で測定した有機結晶のX線回折データをMolENで解析処理する場合を例に、使用を開始するにあたっての事項を本稿で示す。本稿は、*MolEN Structure Determination System* (Enraf-Nonius, September 21, 1990)<sup>D)</sup>をもとに、筆者らの経験等を加えて作成したものである。このオリジナルのマニュアルはVolume 1とVolume 2の2巻からなっており、Volume 1には全般の操作法など、Volume 2にはSIR プログラムシステムなどのより詳細な使用方法が記述されている。以下ではこの2巻を総称して *MolEN Manual* と呼ぶ。

ここでは、計算機(DEC Open VMSオペレーティングシステム)の初歩的な操作法、単結晶

X線回折法とX線結晶構造解析、および化学とくに有機構造化学の基礎知識を使用者が持っていることを前提としている。

### 1) *MolEN, an Interactive Structure*

*Solution Procedure*, Enraf-Nonius Delft, The Netherlands(1990)

### 2. 計算機へのログイン

使用できる端末は、TEKTRONIX 4207, DEC 320, TEKTRONIX 系端末のエミュレーターを有するワークステーションその他である。とくに、TEKTRONIX系端末ではグラフィクスによる分子モデルの構築と検討などに適している。グラフィクス操作にはこれら端末などを用いる。ワークステーションに接続されている他の端末やワークステーションでも、スクリーンモードあるいはコマンドモードで使用が可能である。

使用にあたっては、まず計算機のアカウントをもらい、一般的な研究室の計算機使用ルールに従い、常識的に使用することが肝要である。

#### 2.1. ログイン操作

以下はログオン(ログインともよぶ)するたびに行う共通の操作である。

1) 使用する端末またはワークステーションの電源を入れる。

2) リターンキー(以下では<CR>と記す)を押す。

3) 次の入力要求に対してキーインする(下線部が入力項目で、イタリック部分には適当な指定を行う)

USERNAME: GUEST<CR>

(自分が使用するアカウント名)

PASSWORD: XXXXXXXX<CR>

(アカウントのパスワード)

4) ログオンができれば、自分の解析作業用のディレクトリーに移動する。

図 1. Menu 画面

```

BEGIN1) DATA SOLVE ATOMS REFINER GRAPHIC PUBLISH FILES QUIT
Beginning procedure: data reduction, absorption, decay correction
    
```

1) 下線部のメニューが選択されているときには、その領域の色が変わり、その操作の説明が下方に表示されている。

Menu画面を終了するときには、"\" (端末によっては"卒")キー、または最上段のメニュー段にあるとき"Q"を押すか、QUITメニューを選択して<CR>キーを押す。"\"キーで抜け出し、再度Menu画面に入るときに、

\$MENU\<CR>

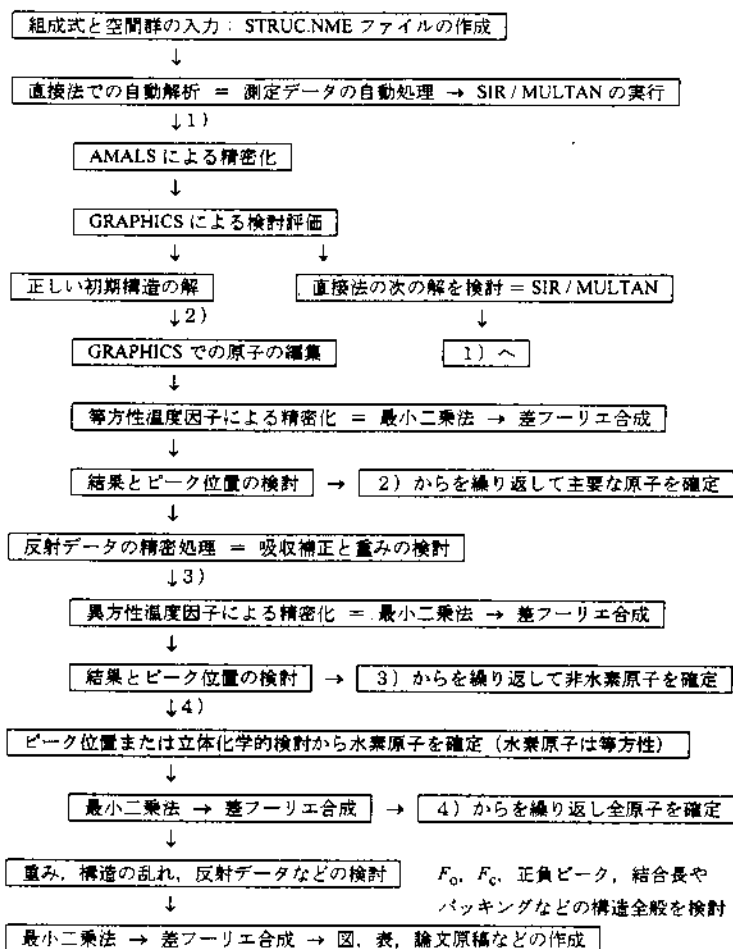
と入力すると、抜け出したメニュー位置に直ちに入ることができる。

強制的に画面を抜け出すときには、CTRL+C

のキー操作による。このようにして抜け出したときの計算結果は保証されないので、できるだけ避ける。

#### 4. 解析処理の大まかな流れ

有機化合物などの結晶では通常は直接法を用いる。典型的な直接法での解析の大まかな流れは次のようになる。

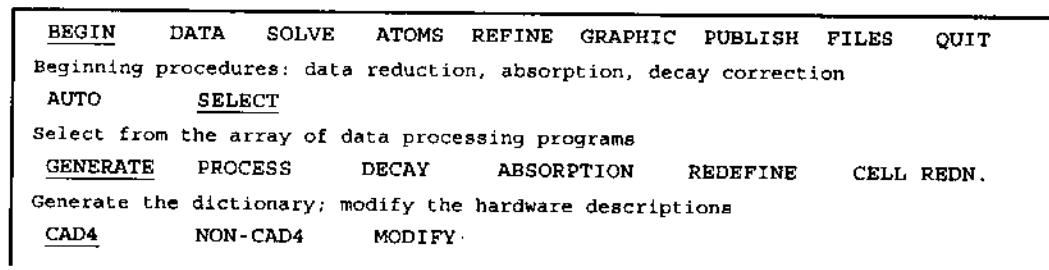


## 5. 組成式と空間群の入力: STRUC.NME ファイルの作成

解析にあたって必要な情報は、非対称単位に存在する構造の単位についての化学組成式と結晶の空間群である。測定した結晶の格子定数やX線回

折強度データなどは、組成式と空間群の入力により STRUC.NMEファイルを作成するときにCAD4.DATファイルから読み込まれるので、入力する必要は無い。

図2. STRUC.NME作成のMenu画面



STRUC.NMEは、次のように作成用のメニューを選択し、GENESISプログラムを実行して作成する。

BEGIN→AUTO→GENERATE

または、図2の経路で

BEGIN→SELECT→GENERATE→CAD4

カーソルキー  $\rightarrow$  と  $\leftarrow$  でBEGINをハイライトさせ、 $\downarrow$  または $\langle CR \rangle$ または  $\boxed{ENT}$  キーを押すと下方のメニューラインが表示される。上方のメニューラインに戻るには  $\uparrow$  または  $\boxed{ESC}$  キーを押す。ついで、 $\rightarrow$  と  $\leftarrow$  キーでAUTOをハイライトさせ、さらに  $\downarrow$  キーなどでGENERATEをハイライトさせる。ここで  $\langle CR \rangle$  または  $\boxed{ENT}$  キーを押すとGENERATEのメニューが選択され、メニューの実際のプログラムであるGENESISが起動される。

GENESISはGENERATEとCAD4のどちらのメニューでも起動できる。MODIFYのメニューでは続けてハードウェアの設定を確認できるので、図2のようにSELECT経路が便利である。GENESISプログラムを起動すると、次のように表示される。

GENESIS(4.0.0)

Enter empirical formula.

Separate elements by commas.  
E.G., Mn2,Ni,O10,H24,C46,N6

### 5.1. 組成式の入力

GENESISプログラムが起動したら、まず組成を入力する。非対称単位にある構造単位が仮に  $O_6N_1C_{12}H_{13}$ ならば、

O6,N1,C12,H13

と入力する。プログラムは確認のため、

OK?

と聞いてくる。よければ、Y $\langle CR \rangle$ と答える。悪ければ、N $\langle CR \rangle$ と答える。すると、組成式を再び聞いてくるので、正しい組成式を入力する。

ついで、プログラムはイオン原子の有無を次のように聞いてくる。

Do you want any of these to be ions?

もしもイオン原子が無ければ、N $\langle CR \rangle$ と答える。イオン原子があれば、Y $\langle CR \rangle$ と答え、表示されるガイドに従ってイオン原子を指定する(指定できる原子種は *MOLLEN Manual*, Vol.1の197ページに記載されている)。イオン原子があるか分からなければ、N $\langle CR \rangle$ としておけばよい。



## 5.2. 空間群の入力

空間群は、*International Tables for Crystallography, Vol. A* に示されている空間群の番号でもって指定する。

Space group number ?

と聞いてきたら、例えば  $P2_12_12_1$  ならば番号は 19 なので、

19<CR>

と入力する。

必要な入力を終わると、プログラムが終了する。

**ESC** キーを押すと、Menu 画面に戻る。

図 3. ハードウェア設定のMenu 画面

Output Control					
Cols(printer)	132	...			
Cols(screen)	80	...			(長い行の表示では 132 とする)
Terminal					
Model Number	4207				
Plotting Devices					
Tektronix	4207	HP	7475	...	
Local Options					
Form Feed	N	Thermal param.	U	Color	Y

設定値の変更は、カーソルキーで該当する入力欄を選び、値をキーインして<CR>または**ENT**キーを押す。

確認または変更後、**ESC** キーを押すと、画面の右上に

Save (Y/N) ?

と表示されるので、内容を保存する場合には Y と、保存しないで元々の設定で終了するときには N と応答する。

## 5.3. ハードウェア設定の確認

使用する端末やプリンターを設定するため、  
BEGIN → SELECT → GENERATE  
→ MODIFY

で MODIFY のメニューを選択する。表示されるスクリーンが図 3 のように設定されていることを確認する。TEKTRONIX 4207 以外の端末を使用しているも、図 3 のように 4207 を設定しておけば TEKTRONIX 4207 に準拠して作業ができる。

## 6. 直接法による自動解析

測定データを自動処理し、直接法による自動解析を起動するバッチ処理を採用する。これを選択すると、結晶構造の解の候補を自動的に得ることができる。

全自動解析法のバッチジョブをキューへ投入するための Menu 画面を次の図 4 のように開く。

図4. 全自動解析法のバッチキューへ投入するためのMENU画面

```

BEGIN    DATA    SOLVE    ATOMS    REFINE    GRAPHIC    PUBLISH    FILES    QUIT
Beginning procedures: data reduction, absorption, decay correction
AUTO     SELECT
Automatically process the data and produce a solution by direct methods
GENERATE SIR QUEUE  MULTAN QUEUE  SIMPEL QUEUE
  
```

### 6.1. SIR, SIMPEL またはMULTANによる全自動解析バッチジョブの開始

ここで例えば改良されたプログラム SIRのSIR QUEUEを選択する。メニューを選択すると、測定データの処理と直接法の解析処理の手順を組み込んだバッチジョブが自動的にキューに登録され、解析処理が始まる。キューに登録中と実行中のバッチジョブはそれぞれ次のコマンドで確認する。

```

$SHOW QUEUE
$SHOW SYSTEM
  
```

全自動解析の直接法のバッチジョブは通常数十分で終わる。バッチジョブが終わると、画面に次のメッセージが現れる。

```

Job xxxxx (queue SYSS$BATCH,
entry yyy) completed.
  
```

時間がかかるときには、他の処理、あるいはMenu画面を終えて別の処理を行ってもよい。さらに、ログアウトして端末の電源を切って作業を終えてもよい。この間、バッチジョブの処理は継続して行われている。

### 6.2. 直接法の実行結果のリスト

直接法による位相決定の経過は、MULTANでは実行の順番にNORMAL.OUT, MULTAN.OUT, EXFFT.OUTおよびDMS.OUTのファイルにリストとして出力される。SIRではこれらに相当する出力がまとめてSIR.OUTに書き出される。これらを見るには、コマンドモードで、

```
$TYPE NORMAL.OUT
```

あるいはエディタを用いて、

### \$EDIT NORMAL.OUT

とする。MULTANとSIRの使用方法は *MOLEN Manual, Vol.3* に詳細が記載されているので参照されたい。

### 6.3. 解析の続行

直接法の結果は、ファイルPARA.SIRまたはPARA.MULに書き出されるので、これを出発点に、原子座標を最小二乗法のプログラムAMALSによって精密化し、解の妥当性を評価する。

直接法での解析結果が正しければ、GRAPHICSで構造を見てみると、分子の大体の構造が確認できるはずである。

その後の解析処理、操作法については備え付けのマニュアルを参照されたい。なお、MOLENを用いて解析を行う際に参考となるマニュアルとして、筆者(薬学部:佐藤 能雅)によるものがあります。必要な方は内線4840に連絡下さい。

## 7. 計算機ワークステーションについて

ワークステーションはDEC 3000 AXP 300型で、メモリーは32MB、ディスク記憶容量は1GBである。Open VMSのOSと、FORTRANなどの言語と各種ユーティリティーを含む。

付属装置として、19インチのカラーグラフィクスのマウス付きコンソール端末、カートリッジテープTK50(95MB)型、600MB CD-ROMドライブ、測定モニター用の14インチVT420ビデオ端末とLA75シリアルプリンター、6ペンのA3/A4サイズのカラープロッター、および、

PostScript 対応のレーザープリンターが接続されている。

また、イーサネット用のTCP/IP とネットワークファイルシステムのソフトウェアを備え、本学のUTnet へ接続されている。

## 8. 結晶構造解析ソフトウェアの機能の概略

ソフトウェアのソースプログラムが付属しているので、計算法などの参考に内容を見ることができます。

1) データリダクションを行うルーチンとしては、リニアデケイ、異方性デケイの補正、サイスキャンやガウシアン法等の汎用の吸収補正、対称による消滅則、消衰効果の反射除去の処理、同価点の平均化のルーチン、汎用の重み付けなどが可能。

2) 空間群、消滅則、原子散乱因子、異常分散項のデータベースを含み、これらは各ソフトウェア、ルーチンで自動的に参照される。

3) 結晶構造自動解析のためのSIR, DIRDIF, SIMPEL. 相当ソフトウェアのほかに、回転関数、並進関数、バックギング解析による解析ルーチン、バターソン関数解法のルーチン、絶対構造決定用のルーチンが備わっている。

4) 原子の編集・表示ルーチン、自動的なピークサーチと最小二乗法実行と編集のルーチンを有し、グラフィクスによる操作が可能。

5) フーリエ、差フーリエ、およびパターン図のFFTによるフーリエ合成のルーチンを有し、フーリエ合成の係数と重みを選択でき、フーリエ図をグラフィクスとプロッターに作図できる。

6) フーリエ、差フーリエ図のピークサーチ、ピーク編集のルーチンを有し、編集結果を最小二乗法に還元して実行できる。

7) 構造精密化用の完全マトリックス(各種の束縛条件を付加できる)最小二乗法、ブロックマトリックス最小二乗法、チャージデンシティー解析用最小二乗法を含む。

8) ORTEP用とPLUTO用のグラフィクスとプロッター作図のソフトウェアを有し、インタラクティブな構造表示が可能。

9) 原子の結合長、角度、水素位置発生などの計算処理とテーブル化のルーチンを有し、原子座標、構造振幅等のテーブル作成、印字ソフトウェア、結果のリポート化のソフトウェアも含まれている。

## X線光電子分光装置

理学系研究科化学専攻

濱松 浩, 太田 俊明

本装置は理学電機工業製のXPS-7000で, Mg (1253.6 eV) と Al (1486.6 eV) の  $K\alpha$  特性X線を線源に用いたX線光電子分光装置である(図1)。試料準備室に同時に試料を6個まで格納でき, 排

気系や試料の搬送系, 測定系はパーソナルコンピュータから制御され, 測定は自動化されている。固体試料のほか薄膜, 担持触媒などの表面分析が可能である。

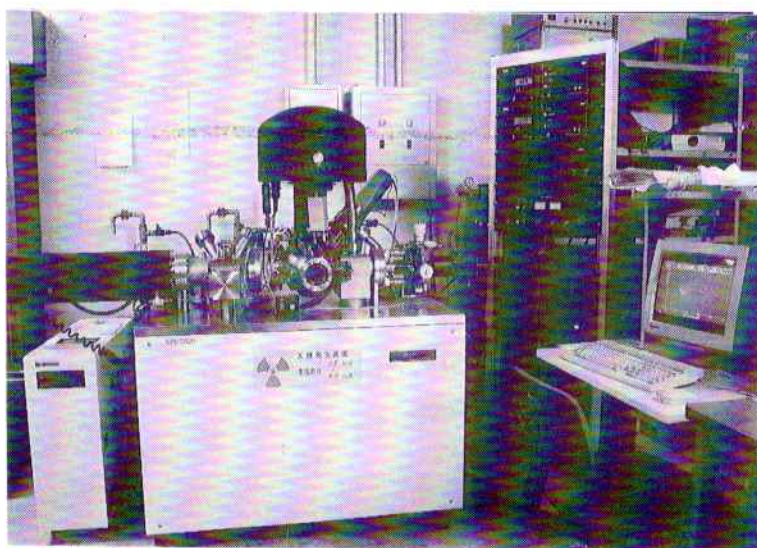


図1. X線光電子分光装置

### 1. 装置の構成

#### 1.1. チェンバー

ゲートバルブにより測定室, 準備室, 導入室の3つの真空チェンバーに分けられている。測定室と準備室はターボ分子ポンプにより排気されており, 真空度はそれぞれおよそ  $1 \times 10^{-7}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  Pa である。測定室にはX線源やアナライザーのほか, イオン銃, 試料マニピュレーターが備わっている。試料マニピュレーターの  $\theta$  回転を用いて試料の深さ分析も可能である。

#### 1.2. X線源

Al/Mg ツインアノードで, 定格負荷はそれぞれ 480, 300W である。X線の ON/OFF および負荷の設定は, 測定条件の設定に応じパーソナルコンピュータにより自動的に制御される。

#### 1.3. 電子エネルギー分析器

四極型の電子レンズと  $180^\circ$  静電半球型アナライザーからなり, アナライザーの軌道半型は 100 mm である。測定できるエネルギー範囲は 0 から 2500 eV で, バスエネルギーは 1 eV 刻みで 1 から 200 eV まで設定できる。アナライザーの入射

スリット幅は0から10mmの範囲で調整でき、それにより分解能と感度が決まる。

#### 1.4. 試料その他

カウフマン型イオン銃は高密度(～1400 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)で低速(50～2000 eV)のAr<sup>+</sup>ビームを作ることができ、試料表面の清浄化のほか試料の深さ方向の組成分布を調べるのにも利用できる。準備室には最大6個までの試料を装着できる。試料の大きさは最大 $\phi$ 26mm 厚さ9mmまでが可能で、およそ $\phi$ 6mmが測定領域である。現時点

では試料の冷却や加熱処理はできない。装置全体の制御および実験データの解析はPC-98を用いて行う。

#### 2. 性能評価

装置の性能評価のため測定したAgの3dスペクトルを図2に、その解析結果を表1に示す。測定した条件は、X線源がMg K $\alpha$ 線(出力10kV, 20mA)、アナライザーの入射スリット幅は8mmにした。Ag 3d<sub>5/2</sub>でおよそ分解能が0.99eV, 感度が93kcpsであった。

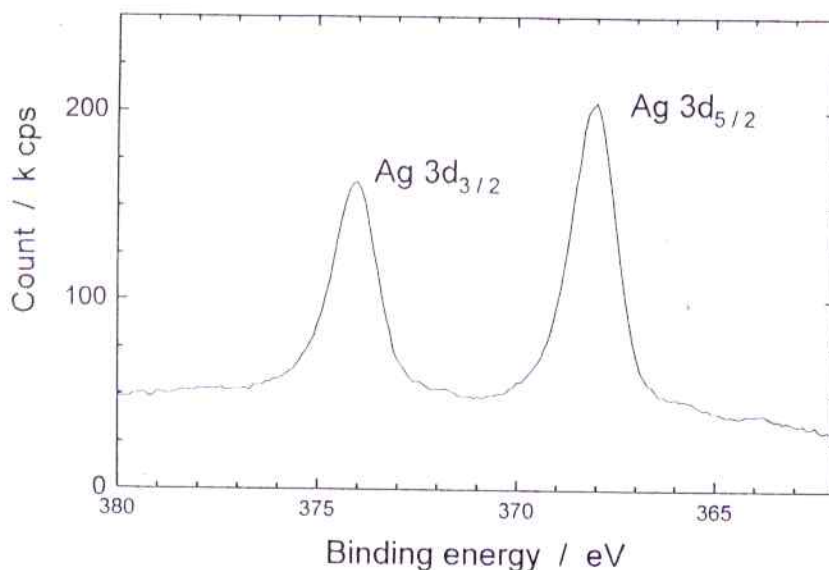


図2. Ag 3dのスペクトル

表1. Ag 3d<sub>5/2</sub>の感度と分解能。(Mg K $\alpha$ 線 10kV, 20mA, スリット幅8mm)

バスエネルギー (eV)		20	15	12	10	8	6
感度	kcps	253	191	150	121	93	65
分解能	eV	1.4	1.23	1.12	1.12	0.99	0.95

#### 3. 応用例—cBN薄膜の合成法の評価

工学部金属工学科吉田研のグループは低圧気相合成法によって作成した立方晶窒化ほう素(cBN)薄膜の評価を本装置を用いて行っている。BNの結晶構造はその生成条件の違いにより、炭素ではダイ

ヤモンドに相当する立方晶窒化ほう素(cBN)と、グラファイトに相当する六方晶窒化ほう素(hBN)とが生成することが知られている。図3に測定したcBN薄膜のXPSスペクトルの1例を示す。作成条件の異なる薄膜試料についてそれらの組成

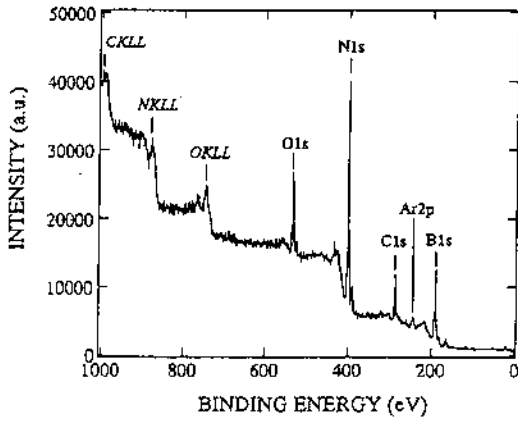


図3. cBN薄膜のXPSスペクトル

やはり素の窒化率に関する知見が XPS から得られた。また BN 膜表面に  $sp^2$  結合が存在する場合、 $\pi$  プラズモンに由来するピークがメインピークより 9 eV 高結合エネルギー側に現れることが知られており、表面 BN の結合状態を調べることができた。図4の N1s の XPS スペクトルには成長の初期段階にのみ  $\pi$  プラズモンピークが観測されており、初期段階では hBN が成長し、堆積時間が 75 秒を越える試料の表面は cBN 相で覆われていることが明らかになった。

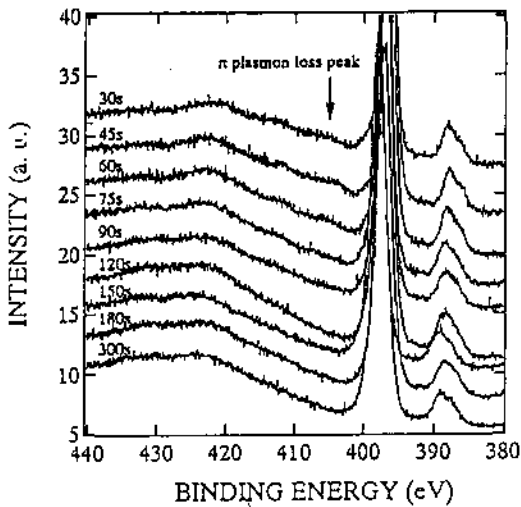


図4. cBN 薄膜の成長に伴う N1s ピークの  $\pi$  プラズモンピークの変化

## EXAFS 測定装置

東京大学理学部スペクトル化学研究センター

朝倉清高

### 1. 序

XAFS (X-ray absorption fine structure ; X線吸収微細構造) 分光法は、内殻吸収端より高エネルギー側に現れる吸収係数の微細構造のことである<sup>1)</sup>。微細構造の出現するエネルギー領域により、吸収端付近に現れる構造をXANES、吸収端よりも数十 eV 以上の高エネルギー側に現れる構造をEXAFSと呼んでいる。XANESは、吸収原子の電子状態や幾何的な局所構造を反映し、EXAFSは単散乱理論により説明され、主に結合距離や配位数など物質局所構造を決定することができる。さらに、回折法と異なり、結晶性であることを必要としないため、現在物質科学において広く利用されている。広い範囲をスキャンする必要があることから、強力な白色X線源の利用が望まれる。その点において、強力な白色光源であるシンクロトロン光は理想的な線源と考えられ、シンクロトロン光の発展とともに、XAFS利用技術の著しい進歩を見た。しかしながら、X線までのエネルギーをもつシンクロトロン光は、1GeV以上の電子蓄積リングという巨大施設を必要とし、一研究室あるいは大学が保有するにはあまりにも高価な施設であるため、共同利用施設として、我が国では、つくばの高エネルギー物理学研究所、分子科学研究所、SPring 8施設などで利用することが可能であるのみであり、マンタイムの制約や施設の制約などがある。したがって、大学において、もう少し手軽なキャラクタリゼーション手法として、物質科学の進展に多大な貢献をもたらすことが期待される。こうした意味で、実験室系のEXAFS装置の開発は、続けられてきた。本部施設においても約15年前に実験室系のEXAFS

としてRU1000に取り付けることが可能なEXAFS装置を所有していたが、今回導入された装置は、質的に言って、当時の装置にくらべ、S/Nで1桁以上精度よく測定が可能なものである。これは、時間をかけ、分解能を犠牲にすれば、1時代前の放射光で実験した場合に近い情報が得られる可能性があることを意味している。大きな改良点はモノクロメータを湾曲化したことにある。本稿では、その装置を概観し、本装置で得られたデータの例を取り上げてみたいと思う。

### 2. 実験装置

測定装置の概念図を図1に示した。線源から放

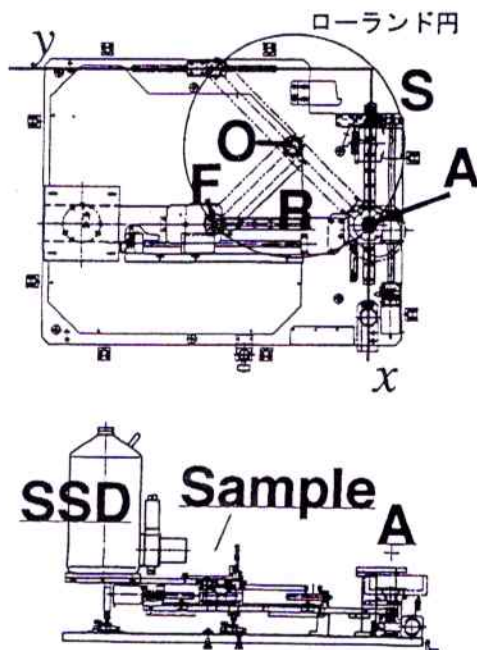


図1 EXAFS装置の概念図S (X線発生装置), A (湾曲分光結晶), F (集中点スリット), O (ローランド円の中心), 点線の円はローランド円

出されるX線は四方八方に発散するため、広い立体角を集めることができれば、その分X線強度を増すことができる。旧EXAFS装置では、平板結晶を用い、分解能を上げるため、ソーラスリットを用いていたため、強力X線源からでたX線の大部分を失っていた。本装置では、湾曲結晶を利用することで、X線を集光し、同時に分光することができる。このため、著しい強度の増加を達成することができる。湾曲結晶を用いた分光結晶にはヨハン型とヨハンソン型の2種類があるが、本装置では、半径 $2R$  ( $R$ はいわゆるローランド円の半径で350mmである。)で湾曲させるとともに、半径 $R$ の円周上に分光結晶の表面がのるように、研磨したヨハンソン型を用いている。このような配置にすると図1のSからでた光はこの分光結晶Aの任意の面で(入射するX線の角度) $=$ (焦点Fへ出射するX線の角度)の関係をもつため、どこに当たってもbraggの条件 $\lambda = 2d \sin \theta$ を満たし、分光された光は、同じローランド円上にあるFに集光する。波長を掃引するためには、分光結晶を回転させるとともにx軸に沿って、直線運動させる。このとき、分光結晶の法線方向を向いた長さ $2R$ のバーの先端が、y軸を動くようにすると、分光結晶は常にローランド円上を動くことになる。一方、集中点スリットはバーの中心より、ローランド半径 $R$ に固定され、かつ(分光結晶からの距離FA) $=$ (分光結晶と線源の距離SA)の条件を満たすように動かす。この光学系での分解能 $\Delta E$ は、

$$\Delta E = \frac{E^3(2d)^2}{8RC^2} \left[ (W_s + W_f)^2 + \left(\frac{h^2}{8R}\right)^2 + \left(\frac{C \ln 2}{\mu E d}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$C = 12.398 \text{ keV} \cdot \text{\AA}$ ,  $W_s, W_f$  はX線源と集中点スリットの横幅,  $h$  は集中点スリットの縦幅,  $\mu$  は吸収係数,  $d$  は結晶の格子定数である。ここで、結晶格子の格子定数の小さいものを用いるか、あるいは高次反射を使用することで、高分解能スペクトルメータを作ることができる。しかし、高次反射は強度が弱い。一般には、数eVの分解能

があれば、EXAFSの測定は、十分なので、この条件を満たすような低次反射の結晶が選択される。吸収端に現れる構造(XANES)を調べる場合には、分解能の良い高次反射を用いる。分光結晶としては、Ge(220), Ge(400)があらかじめ用意されている。測定できるエネルギー範囲は3.6-28keVで、これは、K殻では、Ca-Agに対し、L殻を用いれば、Cd-Uまで、をカバーすることができる。

本装置のもう一つの特長は、X線発生装置のFilamentに従来から用いられていたタングステン(W)だけでなく、LaB<sub>6</sub>も使用できることにある。W Filamentの場合、Wがターゲット上に蒸着し、特性X線を生じることになるが、これが、Fe-CuのK-edgeに重なるため、EXAFSのノイズの原因となった。こうした領域を測定する場合には、LaB<sub>6</sub>にfilamentを交換し、ターゲットを磨くことで、Wの汚染を除くことができ、質の良いスペクトルを測定することができる。

また、検出器として、入射X線の強度を測るため、比例計数管が用いられ、透過X線強度測定のためには、SSDが用いられる。比例計数管は、3種類の異なる充てんガスが用意され、測定する波長により選択する。また、pure Ge SSDを用いることで、必要とする光以外の高次光や低次光の除去が可能となる。高次反射を用いるときは、低次反射をアルミニウム箔のような吸収板をいれたり、filterを入れたりして、低減させる必要がある。なお、高い計数率の時にはSSDは数え落としを起こすことがあるので、実験を行う前にあらかじめ、直線性と数え落とし補正の実験を行っておく必要がある。

以上が本装置の概略であるが、図2には装置本体の写真を示した。

装置の駆動、データの蓄積は、32bit Intel 486DX 33MHZ CPUをもつPersonal computerで行う。データはMS-DOSのテキスト形式で保存される。このPCには、解析用の



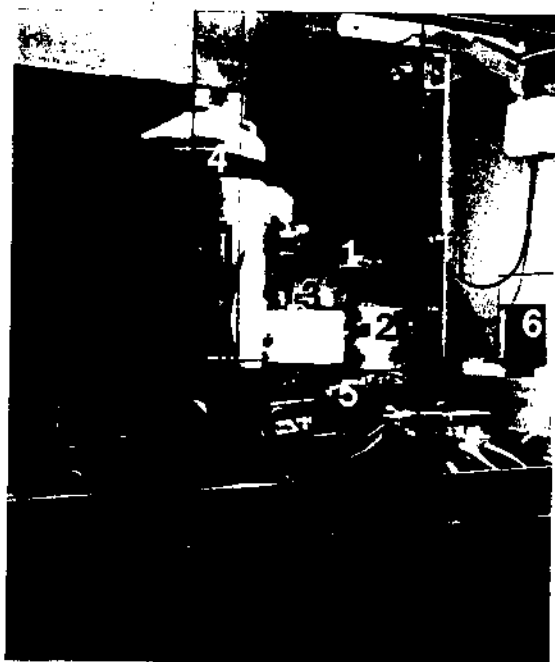


図2. EXAFS測定装置 1: X線発生装置, 2: 分光結晶がこの中にある。3: サンプル取り付け位置, 4: SSD, 5: ゴニオメーター, 6: ビームストップ。

ソフトが内蔵されているため, on-site解析もできるが, 解析ソフトを研究室のDC(DOS/VあるいはPC98)にコピーし, 各研究室で解析を行うことができる。

### 3. 実例

実測例をいくつか示す。図3には, 水溶液中の

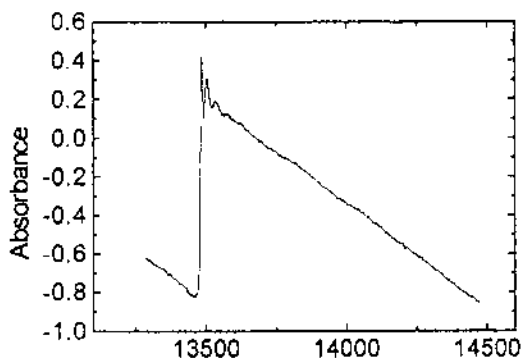


図3 4.6% LiBr 水溶液のBr K-edge EXAFS スペクトル

LiBr 4.6% 濃度水溶液の臭素イオンKedge 吸収端スペクトルを示した。測定条件は, 30KV-280mAで積算時間は20Sを二回繰り返したものの和である。Br<sup>-</sup> がアニオンであることに対応し, 周辺の水分子が, 水素結合を介して弱く配位していると考えられ, このため, 周期の短い振動で急激にダンピングする様子が見て取れる。

図4にゼオライト中のMoS クラスタースペクトルを示した。測定条件は30KV-280mAである。図5には, EXAFSの振動構造を与えた。また $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換を図6に示した。1-3 Å付近の2つのピークはMo-SとMo-Moに対応し, クラスタ構造がゼオライト中にもあることを示している。

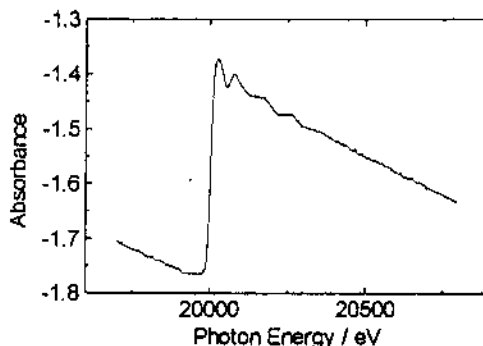


図4 ゼオライトの中のMoS クラスタースペクトル

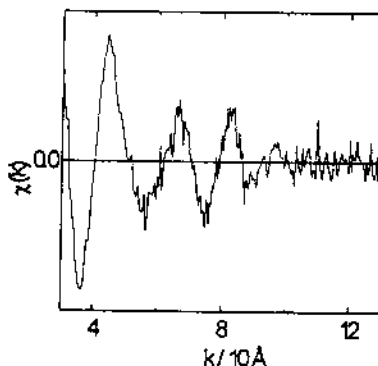


図5 図4より, バックグラウンドを除去し, EXAFS振動構造を抽出したもの

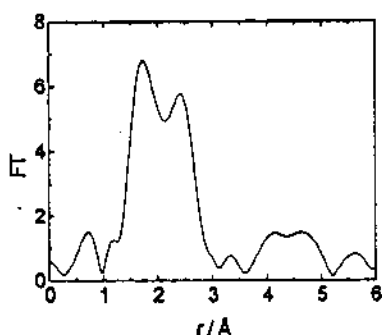


図6 図5に $k^3$ の重みをつけて、フーリエ変換したもの。

$1.7\text{\AA}$ のピークがMo-Sに、 $2.5\text{\AA}$ のピークがMo-Moに対応する。

#### 4. まとめ

高曲分光結晶を用いた本装置は、従来からあった平板型EXAFS装置に比べ、一桁近く、迅速にEXAFSの測定をすることが可能となったといえる。しかしながら、放射光を用いたEXAFS装置と同程度のS/Nを得ようとする、さらに多くの積算が必要とする。ただし、放射光を用いるより、気軽に測定できると言う点で、本装置の導入の意味は大きいと考えられる。

#### 5. 謝辞

本稿を執筆するに当たり、貴重な資料、データを提供していただいた強力X線室の小野勝男氏、理学電機の田口武慶氏、工学部総合試験場 谷口貢氏、工学部機械工学科 猿渡英樹氏に感謝いたします。

#### 6. 参考文献

宇田川康夫編“X線吸収微細構造”学会出版センター、1992年

## 高分解能蛍光X線分析装置

工学部応用化学科

早川 慎二郎, 合志 陽一, 加藤 知夫

### 1. はじめに

蛍光X線の測定は元素組成に関する情報が得られる分析法として広く知られているが、そのエネルギーを高い分解能で測定することで様々な化学結合効果を観測することができる。蛍光X線法により得られる情報は光電子、オージェ電子分光法と類似しているが、高真空を必要としないこと、試料のチャージアップが問題とならないこと、含水試料など蒸気圧の高い試料にも適用可能であること、バルクの情報を別ることができることが特徴である。

本報告では新たに設置した高分解能蛍光X線分析装置の基本性能を紹介すると共に様々な鉄化合物のK $\beta$ 線について測定を行った結果を取り上げる。

### 2. 装置

高分解能蛍光X線分析装置の概要を図1に示す。

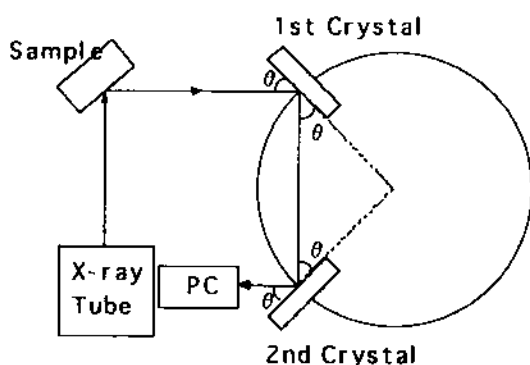


図1 高分解能蛍光X線分析装置

2枚の分光結晶を(++)配置で用いることで高いエネルギー分解能を実現している。分光結晶の熱膨張による影響を抑えるために装置の恒温化を

行い、高精度のゴニオメーターを使用することで0.0002度(2 $\theta$ )以下の再現性を実現した。本装置の基本仕様を表1に示す。

表1. 高分解能蛍光X線分析装置基本仕様

構成要素	仕様
X線発生装置	封入X線管 Rh/W デュアルターゲットをソフトから選択 定格出力3kW 回転対陰極型X線源も利用可能 CrまたはCuのターゲット
試料室	試料装着数6個 試料寸法 50mm径 30mm高 最大 試料形態 固体, 粉体, 液体(液体は専用ホルダー使用時) 試料雰囲気 真空, He, 大気 ソフトの設定により異なる測定条件で6個の試料を連続測定可能。
分光室	分光結晶 Si(220) K~Zr : K線, Sn~U : L線 Si(111) P~Ge : K線, Nb~Po : L線 Ge(111) P~Ga : K線, Zr~Bi : L線 ADP(101) Mg~Mn : K線, As~Nd : L線 InSb(111) Si, P, S, Cl : K線 TAP(001) O, F, Na, Mg : K線 分光結晶配置(++)型 走査角度範囲 20~148度(2 $\theta$ ) 最小ステップ幅 0.0005度(2 $\theta$ ) 雰囲気, 試料室と共通 検出器 ガスフロー比例計数管, P-10ガス

### 3. FeK $\beta$ 測定によるスピン状態の評価

最外殻からの遷移による蛍光X線スペクトルが価電子帯の部分状態密度を反映したものであることは広く知られている。一方、内殻軌道間の遷移のひとつであるFeK $\alpha$ 線においても3d電子の影

響が現れることが報告されている[1]。近年には後方散乱配置の湾曲結晶分光器を用いてMn, FeなどのK $\beta$ 線が高分解能で測定されているが、3p軌動と3d軌道の交換相互作用に帰属される分裂が報告され、スピン選択的な測定への応用が始まっている[2]。

本装置を用いて鉄、酸化鉄、鉄シアン酸について測定したK $\beta$ 線のスペクトルを図2に示す。W

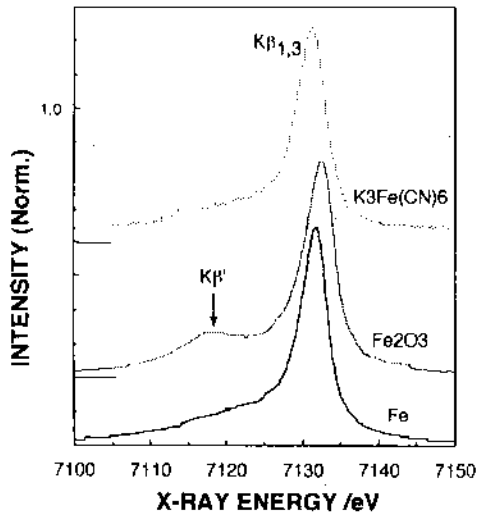


図2. 3種類の鉄化合物についてのFeK $\beta$  スペクトル。横軸のエネルギーは正確には校正されていない。

ターゲット(出力40kV-40mA)の封入X線管で励起を行い、Si(111)を分光結晶に用いて真空下で測定を行った。メインのピークはK $\beta$ 1,3であり、矢印で示したピークはK $\beta$ 'と呼ばれている。図3には6配位のFe化合物の3d電子

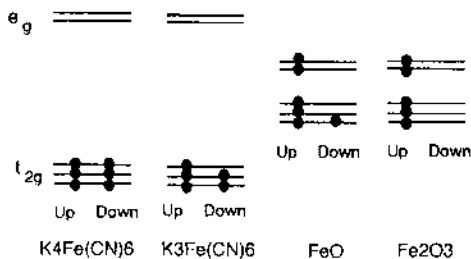


図3. 鉄の3d電子の電子配置

状態の模式図を示す。Fe3d軌道は2つの $e_g$ と3つの $t_{2g}$ に分裂するが、この分裂の大きさは配位子場の大きさを表す。同じ3個のFeでも配位子場分裂の大きさにより異なるスピンを持つ。高スピン試料の酸化鉄ではK $\beta$ 'が観測されるが、低スピン試料の鉄シアン酸には見られず、K $\beta$ 'の測定からFe化合物のスピン状態が評価できることがわかる。本測定では2結晶分光器を用いているため、湾曲結晶型の分光器と比べてピーク位置等の再現性が優れており、僅かなケミカルシフトなども同時に測定可能である。現在、不対電子数の定量的な評価を目的に詳細な解析を進めている。

#### 引用文献

- 1) Y. Gohshi and H. Kamada, Proc. Japan Acad., 56, 167(1980).
- 2) G. Peng et al., Appl. Phys. Lett., 65, 2527(1994).

# LiBr水溶液のEXAFS測定

工学部機械工学科

猿渡英樹, 大宮司啓文, 飛原英治

## 1. 緒言

電解質水溶液は吸収冷凍機の吸収剤として広く用いられているが、高濃度にした場合の結晶化、蒸気圧低下、あるいは吸収現象についてそのメカニズムはあまり明らかにされていない。これらの相変化を伴う現象は分子挙動が支配的な要因であり、分子レベルの理解は避けて通れない問題であると考えられる。また作動媒体の開発においてもミクロな視点に立った研究は今後ますます重要になってくると考えられる。電解質水溶液の平均構造の解析手段としては他にもX線回折、中性子回折などがあるが今回は実験が比較的容易であること、特定の元素の周囲の状況を選択的に見ることができることからEXAFS測定を行うことにした。

電解質水溶液のEXAFS測定自体はこれまでも多く行われているが、液体は乱れ(disorder)の大きな系であるため通常の正規分布を仮定した解析では精度が悪いという問題がある。そこで今回は2種類の濃度の臭化リチウム(LiBr)水溶液のEXAFS測定を行い、分子動力学法によって求めたBr-Oの動径分布関数から得られるスペクトルとの比較検討を行った。

## 2. EXAFSの測定

### 2.1. 測定及び解析条件

実験は東京大学工学部総合試験所強力X線実験室で行われ、水溶液は理学電機製のR-EXAFS 2100Sによって、電子ビームのエネルギー30 keV、電流値280 mAで測定した。データ収集はGe(440)のJohansson型湾曲結晶を用いたモノクロメーターで行った。データはI<sub>0</sub>検出器としてXeガスをを用いたガス封入型比例計数管

(SPC)(計数効率約33%)、I検出器として半導体検出器(SSD)を用いて透過モードで得た。高調波はSSDとアブソーバ(Al薄板)を用いて除去した。エネルギー分解能は3.9 eVである。エネルギーの較正はCuのK $\alpha$ 1, K $\alpha$ 2, K $\beta$ 1の特性線を使って行った。装置の概略をFig.1に示す。水溶液はFig.2に示すような液体試料セルに入れて測定を行った。濃度を変化させると、吸収量を一定に保つために試料の厚みを変えなければならないが、厚さの異なるスペーサを用意することによってこれを実現した。

スペクトルの解析は、理学電機製のEXAFSデータ解析プログラムREXを用いて行った。

まず、理論的にEXAFSスペクトルを求める方法を考える。*j*番目の配位殻に属する散乱原子は吸収原子から $r_j$ 離れた点を中心として正規分布の形で分布しており、そこでの配位数を $N_j$ とした時、*j*番目の配位殻に属する散乱原子からのEXAFSスペクトルは以下の式で表される。

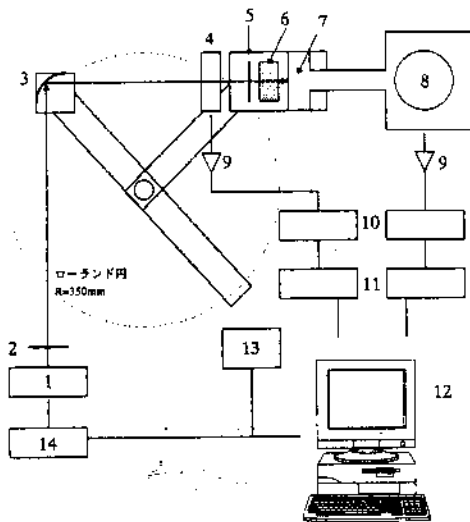
$$\chi_j(k) = N_j f(k, \pi) \exp[-2(r_j/\lambda + \sigma_j^2 k^2)] \frac{\sin(2kr_j + \phi(k))}{kr_j^2}$$

ここで、 $f(k, \pi)$ は酸素の後方散乱振幅、 $\lambda$ は電子の平均自由行程、 $\sigma$ はDebye-Waller因子、 $\phi(k)$ は臭素と酸素の対に対する位相因子である。このように解析にあたっては原子が正規分布の形で分布していると仮定しているが、液体のように乱れた系ではこのような仮定は成り立たない。従って今回はD'Angelo[1]らが採用した方法に習うことにした。まず実験から得られるデータ $\mu(E)$ (Fig.3)を規格化し、変数を $E$ から $k$ に変換した。その際エネルギーの原点はBrの吸収端( $E_0 = 13474.7$  eV)にとった。この操作により、

データは  $\chi(k)$  の形 (Fig. 4) に直される。一方、MD のデータから計算された動径分布関数  $g(r)$  (Fig. 5) から実験値と同じ形で EXAFS スペクトル  $\chi(k)$  を得るためには次の式を用いて計算する。

$$\chi(k) = \int_0^b 4\pi r^2 g(r) f(k, \pi) \exp(-2r/\lambda) \frac{\sin(2kr + \phi(k))}{kr^2} dr$$

ここで、 $\rho$  は散乱原子、つまり酸素原子の数密度である。後方散乱振幅と位相因子は FEFF6 [2] によって計算した。電子の平均自由行程は今回は定数 ( $7.0 \text{ \AA}$ ) とおいた。積分の範囲については、動径分布関数の形から 16.2wt% については  $3.0 \text{ \AA}$  から  $3.6 \text{ \AA}$  まで、49.1wt% については  $3.0 \text{ \AA}$  から  $4.2 \text{ \AA}$  までと定めた。



- 1): X線発生装置
- 2): 発散スリット
- 3): モノクロメータ
- 4): SPC (ガス封入型比例計数管)
- 5): 受光スリット
- 6): 試料セル
- 7): SSD (半導体検出器)
- 8): 冷却用ヘリウムタンク
- 9): プリアンプ
- 10): シングルチャンネルアナライザ
- 11): スケーラー
- 12): 制御用パソコン
- 13): パルスモータコントローラ
- 14): 電流制御

Fig. 1. Schematic illustration of the experimental setup

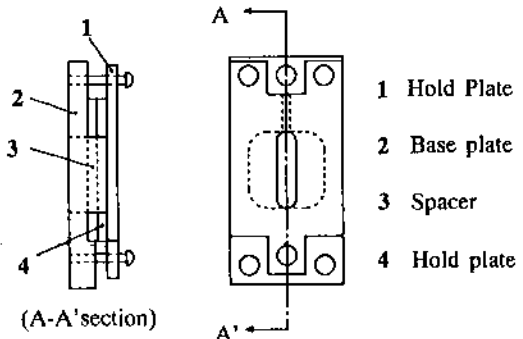


Fig. 2. Schematic diagram of the observation cell.

## 2.2. 測定結果

Fig. 3は 16.2wt%、48.7wt% の2種類の濃度についての X線吸収スペクトルの測定結果  $\mu(E)$  である。吸収端の近傍で周期が短く減衰の非常に早い振動が見られるが、これは酸素が水素結合を通して弱く結合しているためである。各濃度についての  $\mu t$  の最大値  $(\mu t)_{\max}$ 、吸収端でのジャンプ  $\Delta(\mu t)$ 、試料セルの厚み  $t$  を Table. 1 に示す。

Table. 1. 測定条件

濃度 (wt%)	$(\mu t)_{\max}$	$\Delta(\mu t)$	$t$ (mm)
16.2	0.873	1.83	1.0
48.7	1.95	2.64	0.3

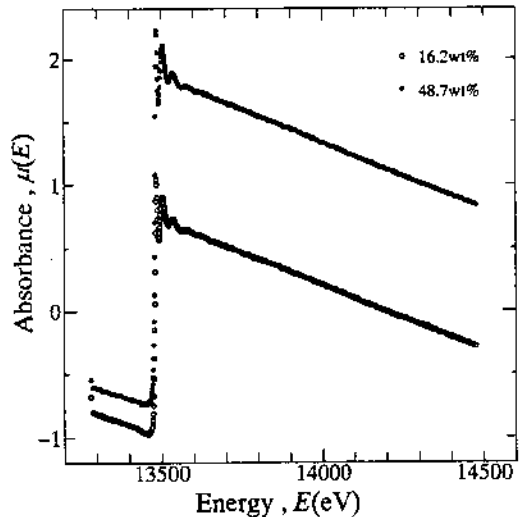


Fig. 3. Measured Br  $K$ -edge spectra of LiBr aqueous solution.

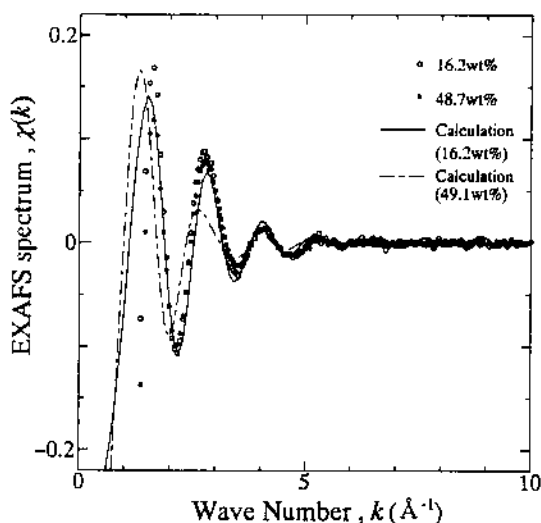


Fig. 4. Comparison between experimental and calculated spectra.

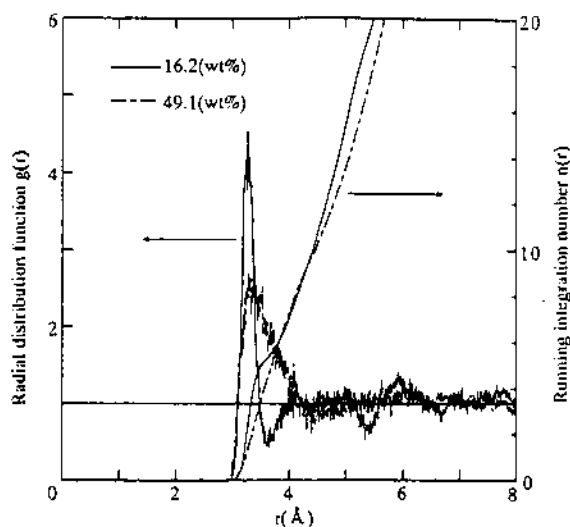


Fig. 5. Radial distribution function of LiBr aqueous solution.

### 3. 考察

まず, Fig. 5 の動径分布関数および積算配位数のグラフからBr-Oの最隣接原子間距離と配位数を求めるとTable. 2 のようになる。

Table. 2. MDから求めた最隣接原子間距離, 配位数

濃度 (wt%)	最隣接原子間距離 (Å)	配位数
16.2	3.3	5.4
49.1	3.3	4.7

これから臭素の周りにはおよそ3.3 Åの距離に約5個の水分子が配位していることがわかる。これは臭素のイオン半径が1.8 Åであることから明らかに水素結合を通して酸素が配位していることを意味する。濃度が高くなると動径分布関数のピークの高さは低く, 幅は広くなる。それに対応して積算配位数も濃度が低い場合の3.5~3.8 (Å)の肩の部分が濃度が高くなると消えてなくなる。

Fig. 4 は実験から求めたEXAFSスペクトルと計算から求めたスペクトルを比較した結果である。実験値と計算値はおおむね一致している。これはMD計算で水溶液のイオンの周りの構造を再現できることを意味する。D'Angeloらの実験に比べると実験値と計算値の残差が大きいが, それは今回の実験がD'Angeloらの実験に比べて濃い溶液で行われたことが主な原因である(D'Angeloらの実験は150mMのRbBr水溶液で行われた)。残差は3(Å<sup>-1</sup>)以下の範囲で特に大きいが, それはこの範囲のスペクトルが多重散乱の影響を受けているのに対してMD計算では多重散乱を考慮していないためであろう。3(Å<sup>-1</sup>)以上の領域では周期はほぼ一致しているが振幅は計算値のほうが大きい。振幅は配位数のおよその目安となるため実際の配位数はもっと小さいと考えたいところだが, これまでの研究によると臭素イオンへの水分子の配位数はおよそ6と報告されていること。またS/N比がよくないことから配位数については検討の余地がある。ただ, 濃度が高くなると配位数が減少するという傾向は実験, 計算両方から確認できた。またスペクトルの減衰の度合いがDebye-Waller因子の目安となることから濃い溶液の方がDebye-Waller因子が小さいと言える。これは動径分布関数と比較しても奇妙な印象を与える

が、例えば薄い時に配位していた6個の水分子のうち3個が薄いときよりも強く、残りが弱く配位していると考えられることもできる。

#### 4. 結言

濃度の異なる2種類の臭化リチウム水溶液に対して、EXAFSスペクトルを測定し、MDの計算から求められたスペクトルとの比較を行った。濃度の低い場合は両者は非常に良く一致した。

#### 謝辞

本論文をまとめるにあたっては、東京大学理学部の朝倉清高助教授に多大な御教示をいただいた。また実験には東京大学工学部総合試験所の小野勝男助手に御協力いただいた。ここに記して謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] P.D'Angelo et al., *J.Chem.Phys.* 100,985(1994).
- [2] S.I.Zabinsky, *Ab initio Multiple-Scattering X-ray Absorption Fine Structure and X-ray Absorption Near Edge Structure Code*, Univ.of Washington,(1993).



## hcp-Sm 基合金の格子定数と磁性

材料学科

安達 弘通, 谷津 哲哉, 木村 薫, 井野 博満

### 1. 緒言

金属Smは常温常圧下でSm型と呼ばれる複雑な結晶構造をとるのが普通であるが、液相あるいは気相から急冷することによってhcp-Smを作成することができる。磁気構造は前者が14K及び106Kに転移点をもつ複雑な反強磁性であるのに対し、後者は160Kを転移点とする単純な強磁性である。このhcp-Smにおいては、4f電子に付随する磁気モーメントがそのスピン部分と軌道部分との大幅な打ち消し合いのために極めて小さくなっており、伝導電子の偏極が4fモーメントよりも大きくなっているという特異なモーメントの構成が実現されていることが筆者らの最近の研究により明らかになった<sup>1)</sup>。本稿では、hcp-Smに非磁性元素を加えた置換型固溶体において、添加元素が磁気的性質にどのような影響を及ぼすかを調べた研究について報告する。hcp型の希土類金属においては合金化することによる格子定数比c/aの変化が、フェルミ面の構造に対して影響を及ぼし、磁気構造や伝導電子の偏極状態を左右することが従来から指摘されており<sup>2,3)</sup>、本研究においても特に格子定数と磁性との相関に注目して研究を行った。添加する非磁性元素は金属中でSmと同じ3価の陽イオンとなるSc, Y, La, Luを選んだ。

### 2. 実験方法

純度99.9%の原料金属から、アーク溶解によって母合金を配合溶製し、液体急冷単ロール法により厚さ約20 $\mu$ m、幅約1mmのリボン状試料を作成した。リボンの両面についてX線回折(CuK $\alpha$ )によりhcp構造の形成を確認した後、格子定数及

び磁化の測定を行った。

格子定数の精密測定にはX線回折法を用いた。封入式X線管の対陰極にはCrを選び、管電圧-管電流は40kV-40mAで使用した。ここで対陰極にCrを用いるのは主に回折ピークを高角側にシフトさせ、回折位置の読みとり誤差に対する格子面間隔の誤差を低減させるためである。スリット系は発散スリット、散乱スリット、受光スリットの順に1 deg, 1 deg, 0.15mmとした。また、急冷試料からの回折ピークは半価幅が0.5~2 degと比較的の広いため、ステップスキャンのサンプリングは0.02deg刻みとし、K $\beta$ の回折線( $\lambda=2.0848\text{\AA}$ )を測定することにした。測定した回折線は(112), (203), (211), (2-14)の各格子面からのもので、ピークの位置は1 deg/minの走査速度で5回走査してデータを積算した後、半価幅中点法によって読みとり、試料による吸収効果とX線の水平発散効果を計算式<sup>4,5)</sup>によって補正した。このようにして求めた回折ピーク位置から最小自乗法により格子定数を決定した。なお、被検試料の測定の前にはSi粉末の回折ピークを測定し、ゴニオメーターの経時変化と測角精度のチェックを行った。

磁化の測定には振動試料型磁力計(VSM)を用い、測定温度範囲は液体He温度から磁気転移点直上までとした。

### 3. 実験結果及び考察

図1に室温における格子定数の組成依存性を示す(本稿においては組成は全てICP分析値で示してある)。ここに示した格子定数は全て同様の急冷条件で作成した試料のフリー面(作成時にロ

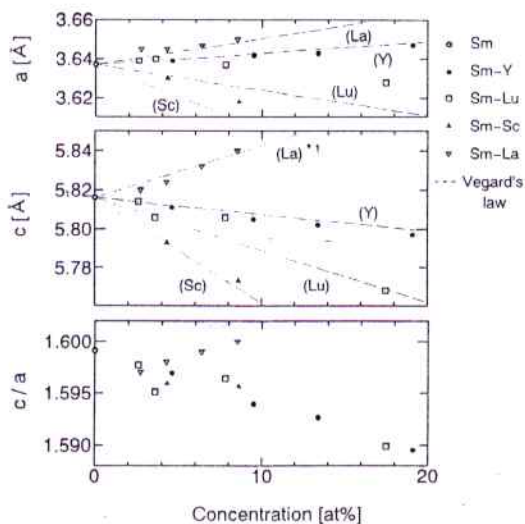


図1. hcp-Sm合金の室温における格子定数 a, c 及び格子定数比 c/a の組成依存性

\* 1 dhcp-La の c 軸長の半分を純 La における c の値として算出している。

ールに当たらない側の面)を測定したものである。いくつかの合金については急冷条件の異なる試料や、リボンの両面についても測定を行ってみたが、それらによる大きな違いはみられなかった。格子定数変化は傾向として概ね Vegard の法則に従っている。一方、格子定数比 c/a は Sc, Y, Lu の添加にとともに減少していくのに対し、La 系ではあまり変化がみられなかった。

図2に熱磁化曲線の代表例として Sm-Y 系と Sm-La 系の自発磁化の温度依存性を示す。これらは 5 kOe の磁場中で液体 He 温度まで冷却した後、外部磁場を 0 にして測定したものである。昇温速度は約 2 K/min である。通常の強磁性体の場合とは異なり磁化の温度依存性に幅の広い極大がみられるが、これは  $\text{Sm}^{3+}$  に特有の現象で“J 多重項間の混合”によって説明されるものである<sup>1)</sup>。

磁気転移点は全ての合金系において非磁性元素濃度にはほぼ比例して減少しており(図3)、単純な磁気希釈の考えで説明することができる。ただし、19.1 at% Y 及び 17.5 at% Lu 合金において

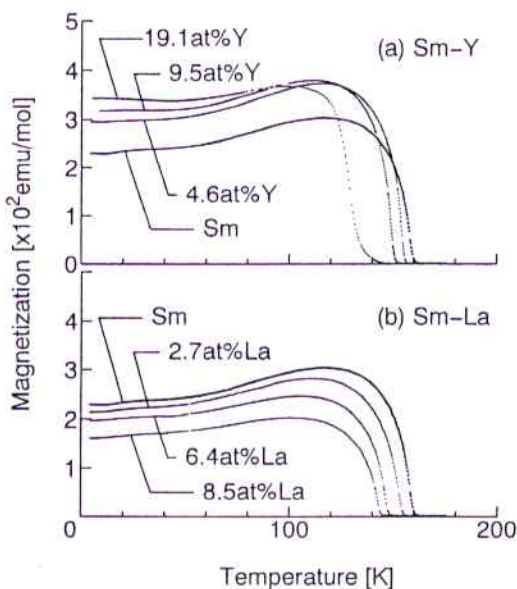


図2. hcp-Sm 合金(多結晶)の自発磁化の温度依存性 (a) Sm-Y 系, (b) Sm-La 系

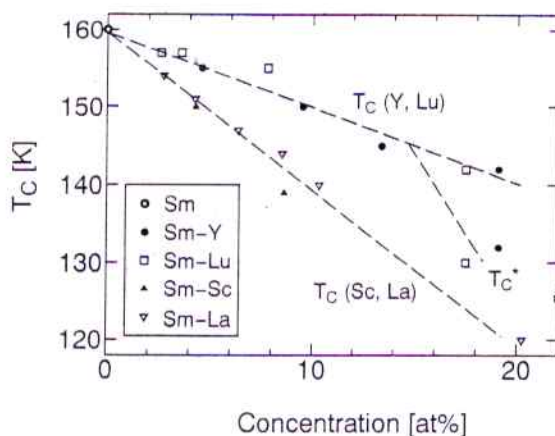


図3. hcp-Sm合金の磁気転移点  $T_c$  の組成依存性

は、磁化が転移点に近づくにつれて急激に減少したあともすぐには消失せず、裾を引いている。図3ではこの急激な磁化の減少を外挿した温度を  $T_c^*$ 、磁化の消失する温度を  $T_c$  としてプロットしてある。この現象は、格子定数比 c/a が減少することにより伝導帯の構造が変化し、 $T_c^* < T < T_c$  の温度領域で単純な強磁性とは異なる磁気構造(一種の螺旋磁性)が安定化したために現れた

ものと思われる。この  $c/a$  と磁気構造との相関は従来報告されている hcp 希土類合金の結果<sup>3)</sup> と符合しており、また hcp-Sm が単純な強磁性体であることを間接的に示しているものと考えることができる。

図2で特徴的なことは低温における磁化の値が Y を添加した場合に増大し、逆に La を加えた場合には減少することである。また、ここには示していないが Sc, Lu は傾向として Y と同様の磁化変化をもたらすことが分かった。これは定性的には次のような考えで説明することができる。即ち、合金中では非磁性イオン位置であっても多かれ少なかれ伝導電子の偏極が存在する。一方、hcp-Sm 中の  $\text{Sm}^{3+}$  の磁気モーメントはこれまでの研究から1イオン当たり  $0.6\mu_B$  程度の大きさをもつ伝導電子の偏極を  $0.5\mu_B$  程度の大きさをもつ 4 f 局在モーメントが打ち消すようにして構成されているものと考えられる。従って、非磁性イオン位置に例えば  $0.2\mu_B$  程度の偏極が存在しているとすれば、結果的に非磁性イオンは  $\text{Sm}^{3+}$  の2倍の大きさの磁気モーメントを有することになり、全体の磁化を増大させるであろう。また同様の考えで La を添加した際の磁化の減少も説明することができる。しかし、他の考えで説明することも可能であり、特に Legvold 等<sup>2)</sup> が Gd 基合金の磁化測定結果の解釈において用いた、4 f スピンと伝導電子の交換相互作用の大きさ自身、即ちこの場合で言えば  $\text{Sm}^{3+}$  位置における偏極の大きさ自身が格子定数比  $c/a$  とともに変化するとする考え方は、図1において La 合金の  $c/a$  のみが他と違った挙動を示していることから検討すべきものと思われる。

添加元素を加えることによる磁化の大きさの変化を上述した双方の効果(非磁性イオン位置における偏極の存在と  $\text{Sm}^{3+}$  自身の偏極の変化)を取り入れて解析することが当初の目論見であったのであるが、最近になって試料中の積層欠陥がこれらの結果に影響している可能性も無視できないこ

とが分かり、現状では定量的な議論を行うまでには至っていない。

#### 4. 結言

液体急冷によって hcp 型の Sm と非磁性元素 (Sc, Y, La, Lu) との置換型固溶体を作成し、格子定数及び磁化の測定を行った。その結果得られた知見を以下に示す。

- (1) 格子定数は傾向として Vegard の法則に即した変化がみられた。また Sc, Y, Lu の添加は格子定数比  $c/a$  を減少させるが、La 系ではあまり大きな変化は見られない。
- (2) 磁気転移点は非磁性元素濃度にはほぼ比例して減少し、単純な磁気希釈の考えで理解できる。
- (3) 19.1 at% Y 及び 17.5 at% Lu 合金においては、自発磁化の大きさが転移点に近づくにつれて急激に減少したあともすぐには消失せず、裾を引いており、転移点直下では単純な強磁性と異なる磁気構造をとっているものと考えられる。これは従来 hcp 希土類合金について報告されている磁気構造と格子定数比  $c/a$  の相関とも符合した結果である。
- (4) 低温における磁化の値は概ね Sc, Y, Lu を添加した場合に増大し、La を加えた場合には減少する。この合金系による磁化変化の違いには非磁性イオン位置における伝導電子の偏極の差異や格子定数比  $c/a$  の変化に対応した伝導帯の構造変化が反映されているものと推測される。

本稿をまとめるにあたり、日頃から Sm の磁性について有益な御教示および御討論をいただいている信州大学繊維学部・三輪浩教授に深く感謝いたします。また、総合試験所・小野勝男助手ならびに東京大学物性研究所・小黒勇技官には格子定数と磁化の測定においてそれぞれ多大な御助力を賜りました。厚く御礼申し上げます。本研究は文部省科学研究補助金・特別研究員奨励費により行われました。

### 参考文献

- 1) H.Adachi, H.Ino and H.Miwa, to be published.
- 2) S.Legvold, B.N.Harmon, B.J.Beaudry, P.Burgardt, D.R.Youmkin and H.W.White, Phys. Rev.16, 4986(1977).
- 3) 例えば, A.V.Andrianov, J.Magn.Magn. Mat., 140-144, 749(1995).
- 4) A.J.C.Wilson, J.Sci.Instrum., 27, 321(1950).
- 5) E.R.Pike, J.Sci Instrum., 34, 355 (1957).

# 強力X線実験室運営状況報告

(平成5年4月1日-平成7年3月31日)

工学部総合試験所強力X線実験室

小野 勝 男

この2年間をふりかえってみると、旧装置にかわって、平成6年の春に新しく90kWの強力X線発生装置が納入され、実験装置が一新されたことが最大の報告事項である。まずそのことについて簡単にのべる。納入後立ちあげ作業も順調にすすみ、6月ごろにはX線が出始めた。実際のテスト運転をおこなうなかで気づいた不都合な点の改良や機械的電気的な面の細かな調整作業にやや手間取ったが、10月には総合的な実験が可能となった。ほかの実験装置も立ちあげ作業の進捗度に多少の差異はみられたが、そのときまでには全ての装置が使用可能となっていた。新設備の利用公開に先だって10月から11月にかけて各実験装置の講習会を開催した。受講者は全学から募集した。しかし応募者が多数に登り、用意した期間内に全員を捌くことができず、また講師の方々の時間もとれなかったため受講者の数を一機種につき1人/研究室に制限せざるをえなかった。それでも40研究室を越える受講者の参加があった。講習会の開催後ひきつづいて公開利用が開始された。その後の利用状況については利用度に多少の差はあっても全ての装置が使用されている。(付表および利用実績参照)

つぎに90kW強力X線発生装置の状況である。比較的順調に立ち上げ作業がおこなわれ最高出力も達成されている。その後の運転状況も順調に経過しており、少しづつではあるが成果も出始めている。そのなかでとくに運転保守の面で特筆すべきは真空シールと冷却水のシールの寿命が大幅にのびたことである。このことは単に装置の保守から開放されたというにとどまらず、マシンタイム

の無駄を除き実験の能率を高め結果的には実験の成果を高める大きな要素となっている。ただ心配な点はLB<sub>6</sub>フィラメントの寿命と取扱い方である。このLB<sub>6</sub>は焼成物であると同時に細くかつ複雑な形状に加工されているため、フィラメントの交換作業のときの取扱い方あるいは初期の通電(エージング)、負荷の増減などメーカーの作成したマニュアル以外に実用的には微妙な条件が残されているように思われる。この点については今後の実験のなかで確かめてゆく考えである。

そのほかでは、利用の面でいままでになかった別の分野の利用者が現れてきたことがあげられる。機械系や農学部の利用者も本実験室を利用するようになった。またX線を扱った経験のないごく初心者の利用もたいへん多くなっている。ために予期しないトラブルも気遣われる。このような状況をみると、今後は実験装置の充実とともにX線を用いる分析技術や構造解析技術などに関する専門的な教育(たとえば講習会)も随時おこなっていくことが大切ではないかと考えている。

付表 実験装置の利用研究室(平成5・6年度)

1. 全自動X線回折単結晶構造解析装置 : (応化)北沢研, (物工)伊藤研
2. X線構造欠陥観察装置 : (総合)石川研
3. EXAFS測定装置 : (機工)飛原研, (総合)辰巳研
4. X線光電子分光装置 : (金工)吉田研, (化シス)定方研, (理学系)太田研
5. 高分解能蛍光X線分析装置 : (量子)中澤研, (応化)合志研
6. 粉末用自動X線回折計 : (精密)黒澤研, (物工)金原研, 菊田研  
(材料)香山研, 井野研, (化シス)山田研  
(総合)辰巳研, (先端)岡部研
7. イメージングプレート読取装置 : (電子)西永研, (物工)菊田研, (量子)中澤研  
(金工)木原研, (材料)伊藤研, (総合)石川研  
(農学部)岡野研
8. スライシングマシーン : (物工)菊田研, (総合)石川研
9. そのほかの装置 : (物工)菊田研, (応化)北沢研

## 利 用 実 績

### 平成 5 年 度

No	テーマまたは内容	利用 者	所 属
1.	C / C 複合材料の結晶構造評価	芹 澤 久 佐 藤 信 司 香 山 晃	材 料 学 科
2.	BaTiO <sub>3</sub> の同定	加 地 久 泰 長 本 英 俊	総 合 試 験 所
3.	ポリエチレンフィルムの結晶評価	汪 士 楠 小 田 哲 治	電 気 工 学 科
4.	合成 SiC の結晶評価	徐 宇 兵 定 方 正 毅	化 学 工 学 科
5.	C <sub>60</sub> 薄膜の結晶評価	喜 多 浩 之 山 田 與 一	地 球 環 境 工 学 講 座
6.	Ni の粒子分析	野 田 優 定 方 松 毅	化 学 工 学 科
7.	水熱法によるTiO <sub>2</sub> 基板上のPZT薄膜の同定	森 田 剛 黒 澤 実	精 密 機 械 工 学 科
8.	TiO <sub>2</sub> 薄膜の高温における変態測定	小 林 昭 彦 金 原 粲	物 理 工 学 科
9.	CaAs 単結晶の方位調査	沈 旭 強 西 永 頌	電 子 工 学 科

### 平成 6 年 度

No	テーマまたは内容	利用 者	所 属
1.	YBaCuO 薄膜の結晶評価	宮 崎 祐 行 岡 部 洋 一	先 端 科 学 技 術 研 究 セ ン タ ー
2.	ゼオライトの同定	浅 野 圭 子 采 女 元 則	総 合 試 験 所
3.	放射線照射と熱処理した炭素材料の評価	辰 巳 敬 芹 沢 久 佐 藤 信 司 香 山 晃	材 料 学 科
4.	Pt を含んだYSZの定性分析	滋 賀 秀 幹 定 方 正 毅	化 学 シ ス テ ム 工 学 科

No	テーマまたは内容	利用者	所属
5.	$(C_6H_{13}NH_3)_2PbBr_4$ の結晶構造解析	近藤高志	物理工学科
6.	$C_{70}$ 結晶の低温における相変態の測定	伊藤良一 木野修宏	応用化学科
7.	素大粒PTCR素子の結晶方位の調査	北沢宏一 山本剛久	材料学科
8.	Ni単結晶の方位調査	佐久間健人 徐陽	金属工学科
9.	5-8 属遷移金属リン酸塩のリートベルト法による結晶構造の精密化	木原淳二 福岡宏	理学系研究科
10.	Y型ゼオライト担持Mo錯体のEXAFSスペクトルの測定	小林昭子 谷口貢	総合試験所
11.	臭化リチウム(LiBr)水溶液のEXAFS測定	辰巳敬 猿渡英樹	機械工学科
12.	$C_{60}$ 結晶と $C_{60}$ ナノ結晶の再結晶集合組織のイメージングプレートによる測定	大宮司啓文 飛原英治	材料学科
13.	アルカリで膨潤させたラミーのイメージングプレートによる結晶調査	小川啓輔 西山義春	農学部
14.	Si基板上的BN薄膜におけるB/N比とArのXPSによる測定	岡野健 山田由起子	金属工学科
15.	Ag電極のAgCl薄膜のXPS測定	津田統 吉田豊信	理学系研究科
16.	YSZ基板上的YSZゾルゲル膜のXPSによる測定	武中章太 中橋寿之	化学システム 工学科
17.	金属酸化物(MnO そのほか)に吸着したランタニド(Ce など)の結合状態, 酸化数の調査	太田俊明 野田優	システム量子 工学科
18.	hcp-Sm合金の格子定数測定	高橋和広 定方正毅	材料学科
		嵐田秀雄 鈴木篤之	システム量子 工学科
		安達弘通 谷津哲哉	材料学科
		井野博満	



# 東京大学工学部総合試験所強力 X線実験室運営委員会規程

昭和53年5月25日制定

昭和56年4月27日改正

## (設 置)

第 1 条 東京大学工学部総合試験所（以下「総合試験所」という。）に強力 X 線実験室運営委員会（以下「運営委員会」という。）を置く。

## (任 務)

第 2 条 運営委員会は、強力 X 線実験装置の管理運営に関する事項を審議する。  
2. 運営委員会は、総合試験所長に対して意見を述べることができる。

## (組 織)

第 3 条 運営委員会は、委員長、副委員長及び委員若干名をもつて組織する。

## (委員長等)

第 4 条 委員長は、総合試験所長をもつて充てる。  
2. 委員長は、運営委員会を招集し、その議長となる。  
3. 委員長に事故があるときは、総合試験所長補佐である委員がその職務を代理する。  
4. 副委員長は、委員のうちから委員長が委嘱する。  
5. 副委員長は、委員長を補佐する。

## (委 員)

第 5 条 委員は、次の各号に掲げる者に総合試験所長が委嘱する。

- (1) 総合試験所長補佐
- (2) 総合試験所主任
- (3) 総合試験所冶金方面担当所員
- (4) 工学部の教授、助教授、講師のうちから若干名
- (5) 学内関係部局の教授、助教授、講師のうちから若干名
- (6) その他総合試験所長が必要と認めた者若干名

## (任 期)

第 6 条 前条第 4 号、5 号及び 6 号の委員の任期は 2 年とする。ただし、再任を妨げない。  
2. 補欠の委員の任期は、前任者の残余の期間とする。

## (幹 事)

第 7 条 運営委員会に幹事若干名を置く。  
2. 幹事は、工学部職員のうちから総合試験所長が委嘱する。ただし、幹事には総合試験所冶金方面担当所員を加えるものとする。

## (小委員会)

第 8 条 運営委員会は、特定の事項について審議するため、小委員会を置くことができる。  
2. 小委員会の委員は、運営委員会委員長が委嘱する。

(庶 務)

第 9 条 委員会の庶務は、総合試験所事務部において処理する。

(補 則)

第 10 条 この規程に定めるもののほか、運営委員会の運営に関して必要な事項は、運営委員会が別に定める。

附 則

この規程は、昭和56年4月27日から施行し、昭和56年4月1日から適用する。

# 東京大学工学部総合試験所強力 X線実験室実行委員会規程

昭和53年5月25日制定

昭和56年4月27日改正

(設置)

第1条 東京大学工学部総合試験所強力X線実験室運営委員会（以下「運営委員会」という。）に運営委員会規程第8条第1項に基づき実行委員会（以下「実行委員会」という。）を置く。

(任務)

第2条 実行委員会は、運営委員会の諮問に応じて強力X線実験装置の建設、研究及び利用に関する事項を審議する。

(組織)

第3条 実行委員会は、委員長、副委員長及び委員若干名をもって組織する。

(委員長等)

第4条 委員長は、運営委員会委員のうちから運営委員会委員長が委嘱する。

2. 委員長は、実行委員会を招集し、その議長となる。

3. 委員長は、実行委員会における審議の結果を運営委員会に報告しなければならない。

4. 副委員長は、委員のうちから委員長が委嘱する。

5. 副委員長は、委員長を補佐し、委員長に事故があるときはその職務を代理する。

(委員)

第5条 委員は、次の各号に掲げる者に運営委員会委員長が委嘱する。

(1) 工学部の教授、助教授、講師のうちから若干名

(2) 学内関係部局の教授、助教授、講師のうちから若干名

(3) その他運営委員会委員長が必要と認めた者若干名

(任期)

第6条 前条の委員の任期は2年とする。ただし、再任を妨げない。

2. 補欠の委員の任期は、前任者の残余の期間とする。

(幹事)

第7条 実行委員会に幹事若干名を置く。

2. 幹事は、工学部職員のうちから運営委員会委員長が委嘱する。

(補則)

第8条 この規定に定めるもののほか、実行委員会の運営に関して必要な事項は、実行委員会が別に定める。

附 則

この規程は、昭和56年4月27日から施行し、昭和56年4月1日から適用する。

## 東京大学工学部総合試験所強力X線実験室利用内規

### 1. 目 的

この内規は、強力X線実験室(以下「実験室」と略す。)の設備の円滑にして効率的な利用を図るために設けるものである。

### 2. 適用範囲

この内規は実験室に属する全ての機器・装置に適用する。

### 3. 利用資格

実行委員会の承認を得た研究者 又はその研究者の立会いの場合にのみ利用を認める。

利用にあたっての責任はその研究者にある。

### 4. 利用方法

実験室に備えつけの申込用紙によって申込み、実行委員会の承認を得て利用する。

(1) 利用希望者は所定の申込用紙に必要事項を記入(利用責任者を明記)し、希望する利用開始期日の原則として1箇月前までに実行委員会に申込む。

(2) 申込用紙は実験室にある。

利用許可

(3) 利用許可及び日程の調整は実行委員会で行ない利用者に連絡する。日程は実験室前の廊下に掲示する。

利用期間

(4) 原則として1回の利用は連続して3週間以内とする。

利用料金

(5) 運営委員会で別に定める。

### 5. 利用に関する注意

(1) 期間中に使用しない日がある場合および期限前に終了したときは、利用者は実行委員会に連絡してマシントイムの無駄が生じないように努力する。

(2) 発生装置の運転は有資格の利用者が行なう。

(3) 発生装置の有資格者は実行委員会が決める。

(4) 実験室の利用時間は原則として午前9時より午後5時までとする。

上記の時間外の運転を希望するときは、あらかじめ実行委員会の許可を得、総合試験所の規則に従って行なう。

(5) 利用にあたっては備えつけの利用日誌に必要事項を必ず記入すること。

(6) 利用中に不測の事故が生じた場合は直ちに実行委員、または実行委員会が指定した者に連絡すること。

(7) 利用者は、実験中は必ずフィルムバッヂを着用し、また、防X線衝立、鉛板、その他を使ってX線の漏洩を防ぐなど、放射線傷害の事故を起さぬよう安全管理に充分注意すること。

(8) 利用が終了したときは実行委員会に連絡して撤去すること。

### 付 則

1. この内規は昭和56年4月27日から施行する。

# 工学部総合試験所強力X線実験室運営委員会委員名簿

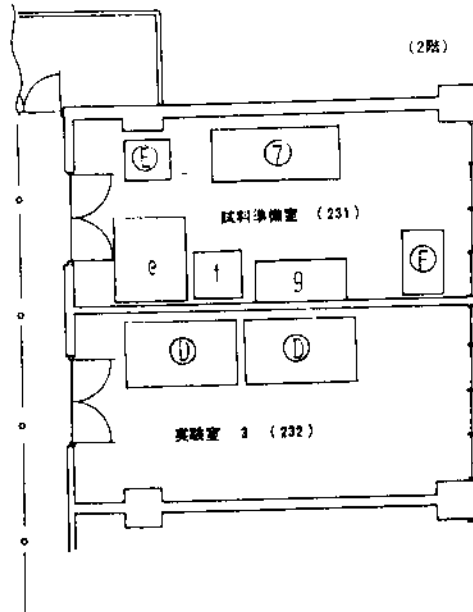
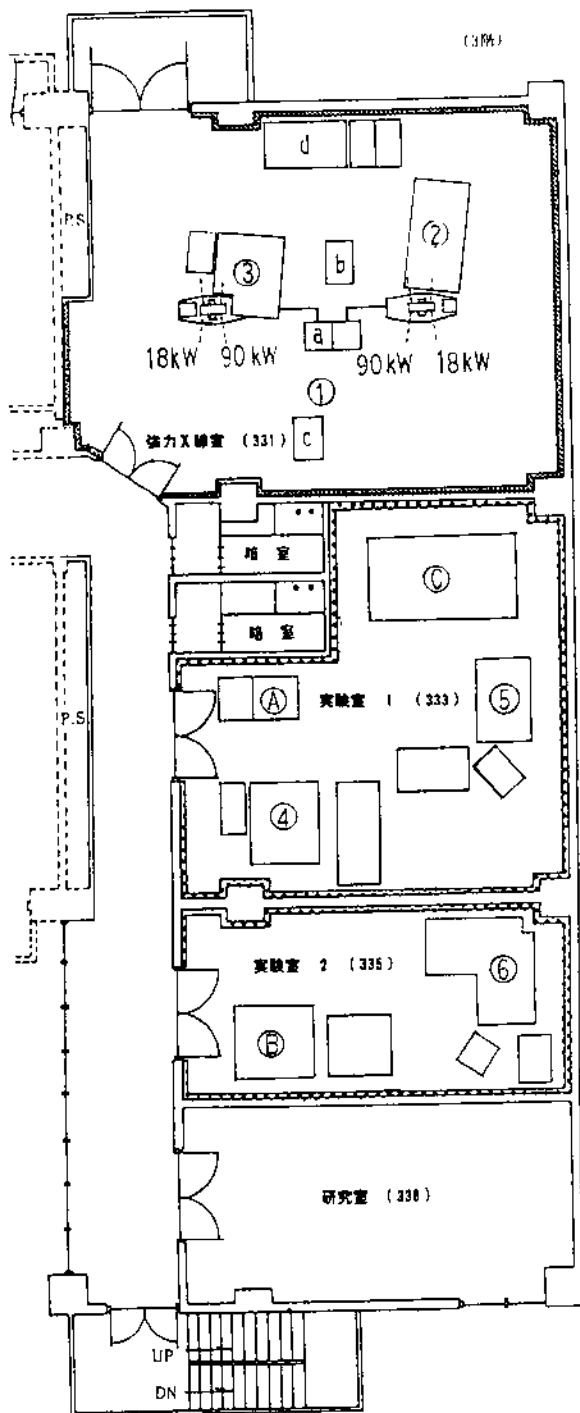
(平成7年3月31日現在)

委員長	工学部応用化学科(総合試験所所長)	教授	合志陽一
委員長代理	" 電気工学科( " 所長補佐)	"	茅陽一
副委員長	" 物理工学科	"	河津璋
委員	" 電子工学科	"	西永頌
" (幹)	" 物理工学科	"	菊田惺志
"	" 計数工学科	助教授	安藤繁
"	" システム量子工学科	教授	中澤正治
"	" 地球システム工学科	"	正路徹也
"	" 材料学科	"	伊藤邦夫
"	大学院理学系研究科化学専攻	"	太田俊明
"	鉱物学専攻	助教授	堀内弘之
"	薬学部製薬化学科薬品物理分析教室	教授	佐藤能雅
"	物性研究所凝縮系物性部門	助教授	高橋敏男
"	工学部総合試験所主任	"	前川宏一
"	" 物理方面担当所員	"	石川哲也
" (幹)	" 冶金方面担当所員	"	柴田浩司
幹事	工学部事務部	経理課長	福井信義
	" 総合試験所	事務長	手代木一夫

# 工学部総合試験所強力X線実験室実行委員会委員名簿

(平成7年3月31日現在)

委員長	工学部物理工学科	教授	河津 瑋
副委員長	" 応用化学科	"	合志 陽一
委員(幹)	" 物理工学科	"	菊田 惺志
"	理学部化学科	助教授	朝倉 清高
"	薬学部製薬化学科薬品物理分析学教室	教授	佐藤 能雅
" (幹)	工学部総合試験所冶金方面担当所員	助教授	柴田 浩司
"	" 冶金方面研究室	助手	小野 勝男

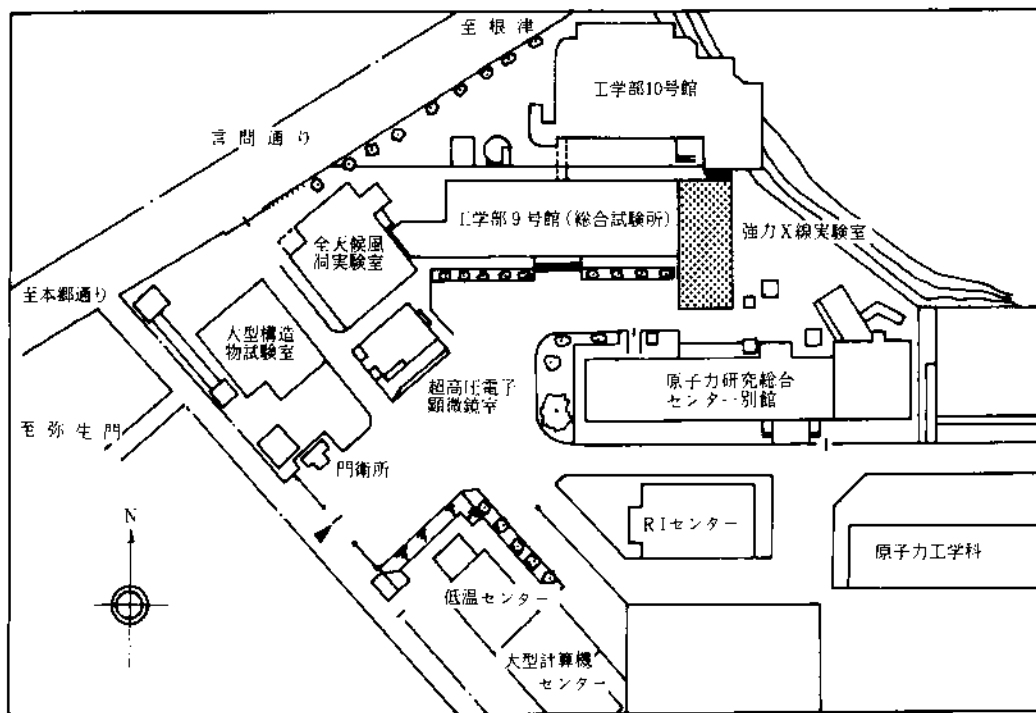


- ① 90kW強力X線発生装置
  - a. 制御用計算機
  - b. 18kW用高周波型電源
  - c. モニターシステム
  - d. 冷却水給水ヘッダー
  - e. 90kW用高周波型電源
  - f. 放電吸収回路
  - g. 冷却水チラーユニット  
(室外機は屋上)
- ② X線構造欠陥観察装置
- ③ EXAFS測定装置
- ④ 単結晶自動X線構造解析装置
- ⑤ X線光電子分光装置
- ⑥ 高分解能蛍光X線分析装置
- ⑦ 精密結晶材料加工装置
- Ⓐ イメージングプレート読取装置
- Ⓑ 粉末用自動X線回折計
- Ⓒ γ線核共鳴散乱測定装置
- Ⓓ X線光学素子作成装置
- Ⓔ 放電加工器
- Ⓕ ドラフトチャンバー

強力X線実験室の装置配置







東大弥生キャンパス

発行日：平成7年12月25日

編集及発行：東京大学工学部総合試験所強力X線実験室

〒113 東京都文京区弥生2-11-16

電話 (03)3812-2111 内線 7471