放射光軟 X 線発光分光から吸収分光そして次のステージへ

（兵県大院工・高度研） 村松康司

From the synchrotron-radiation soft X-ray emission spectroscopy to the absorption spectroscopy, and the next stage

(University of Hyogo, Graduate School of Engineering and LASTI) Yasuji Muramatsu

私は 1984 年に大学を出て（東北大学理学研究科化学専攻，修士），日本電信電話公社（現 NTT）の電気通信研究所（通研）に入所した。武蔵野通研の材料試験研究室に配属され，研究者としてのスタートを切った。本研究室は NTT の情報通信に関わる材料分析を担い，配属時に与えられた研究テーマは「アモルファスシリコンのプラズマ診断」であった。その後，一転して 1986 年から放射光分光分析研究を業務とし，現在までの約 40 年間を「放射光軟 X 線分光分析科学」に邁進した。振り返ると私の研究は 3 期に分類できる。(1) 放射光軟 X 線発光分光の開拓（ホップ期），(2) 軟 X 線発光・吸収分光の炭素材料分析への展開（ステップ期），(3) 軟 X 線吸収分光技術の開拓と工業炭素材料分析技術の確立（ジャンプ期）である。以下，各期の研究内容について概説する。なお，文中にでてくる方々の所属と役職は当時のものとする。

(1) 放射光軟 X 線発光分光の開拓

1980 年代の半導体技術は日本が世界を牽引し，NTT は国内における半導体研究の先導的役割を担っていた。NTT は高エネルギー物理学研究所（KEK）で 1983 年に稼働した放射光施設 Photon Factory (PF)に国内初の企業専用ビームライン BL-1 を建設し，放射光を利用した半導体微細加工技術，薄膜技術，材料分析技術の研究開発を進めた。加えて， NTT は 1980 年代後半に独自の放射光施設を厚木通研に建設する計画を進めていた。当時，私は BL-1 放射光分析グループ（尾嶋正治 GL）の一員であったが，近い将来の NTT 放射光施設に関わるビームライン技術を習得するため，PF の新ビームライン BL-16 の建設グループに NTT から一人加わった**[1]**。BL-16 は MPW 光源の硬 X 線ビームラインと Undulator 光源の軟 X 線ビームラインの 2 ブランチ構成で，私は前澤秀樹助手の指導の下で軟 X 線ビームライン BL-16U の設計・建設に携わった。BL-16U の設計にあたり，シリンドリカルミラーとシリンドリカル回折格子の組合せによる新しい無収差光学系斜入射光器の開発に取り組んだ。詳細は割愛するが，放射光の「ほ」の字も知らなかった私にとって，20 歳代に幾何光学に基づく分光器設計**[2]**と，機械と真空に基づくビームライン建設**[3]**で学んだことは，その後に展開する私自身の放射光研究の強固な土台となった。

当時 BL-16U は国内で最初の軟X線 Undulator ビームラインであり，従来に無い高輝度軟X線分光研究ができる時代に入った。ここから先は私自身で独自研究に取り組める状況になり，高輝度放射光ならではの新しい研究を模索した。そして，当時の技術では非常に難しい分光研究として，蛍光収量が極めて低い軽元素の蛍光X線分光に取り組むことにした。放射光の出現以前は，東北大の佐川敬教授らが実験室系X線を励起線としたローランド円マウント回折格子分光器で Li, B, C などの蛍光X線を測定していたが，その論文**[4]**に描かれた蛍光X線スペクトルをみると，当時の実験の困難さを読み取ることができる。これに対して高輝度放射光励起ならば軽元素の蛍光X線が容易に高分解能測定できるとともに，励起エ

ネルギーを吸収端近傍で任意に変える選択励起実験が可能となり，新しい分光研究が展開できると考えた。蛍光X線分光器の設計・開発は理学電機工業の庄司孝さんと進め，Fig. 1 に示す分光器を開発した。当時，私は 29～30 歳，庄司さんは 30 歳代半ばの若者であった。設計にあたり，新しい分光方式を取り入れるべく，日立中央研究所で開発された不等間隔刻線回折格子（VLSG）**[5]**を導入した。当時，外国では CCD 検出器が出始めていたが，国内では入手が難しかったため，検出器には比例計数管（PC）を便宜的に採用した。VLSG は分散面が直線状であり，将来は PC を CCD に置き換えることを想定していた。なお，現在のほとんどの放射光軟X線発光分光器は VLSG を採用しているが，我々が当時開発した分光器が世界初の VLSG 軟 X 線発光分光器である。

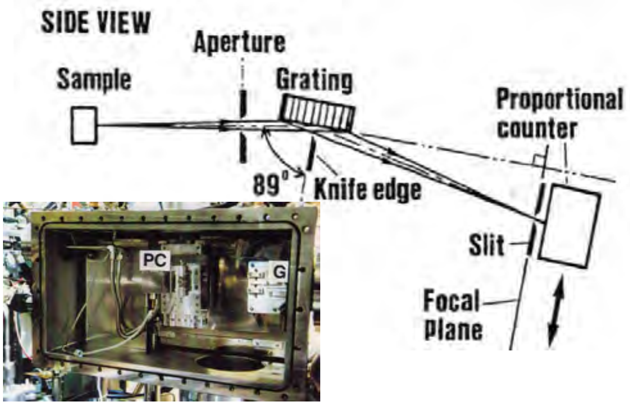

Fig. 1 VLSG を搭載した世界初の放射光励起軟 X 線発光分光器。

この軟 X 線発光分光システム**[6]**を用いて最初に測定したホウ素化合物の放射光励起蛍光 X 線スペクトルを Fig. 2 に示す**[7, 8]**。これは BKX線であるが，BK 端の X 線吸収端近傍構造（XANES）も並行して測定できるため，このスペクトルは国内初の軟X線発光・吸収スペクトルである。なお，放射光励起発光分光では，蛍光X線のみならず多様な電子遷移に基づく X 線発光が観測される。このため，放射光の出現以降このようなスペクトルは「蛍光X線」ではなく，広義の「発光X線」と呼ばれるようになった。我々が国内で最初に論文発表した選択励起軟X線発光スペクトルを Fig. 3 に示す**[9]**。ここには酸化ホウ素の共鳴弾性X線散乱（REXS）と共鳴非弾性X線散乱（RIXS）が観測されている。その後，SPring-8 や NanoTerasu などでの超高分解能分光技術の進展により，RIXS は電子遷移の素過程も観測できる最先端分光に発展した。 なお，当時ともに協力しながら発光分光研究を進めた東大の辛埴教授が，放射光軟 X 線発光分光研究の黎明期について 1995 年の『放射光』誌に詳しく記している**[10]**。

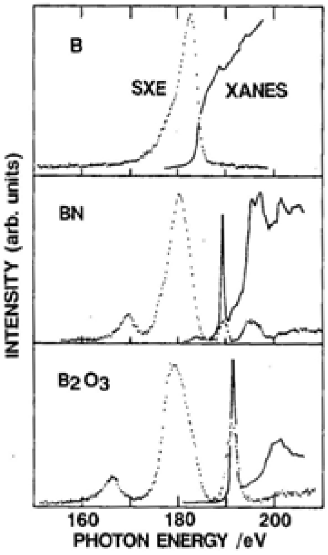

Fig. 2 国内初の軟 X 線発光・吸収スペクトル。測定試料は B, BN, B_2O_3。

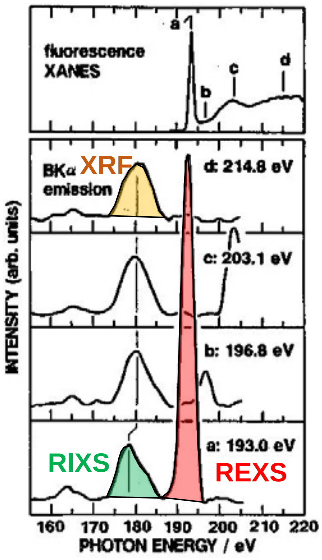

Fig. 3 国内初の選択励起軟 X 線発光スペクトル。測定試料は B_2O_3。

(2) 軟 X 線発光・吸収分光の炭素材料分析への展開

NTT 内での業務変更により，私の研究は 1993～1995 年の 2 年にわたり中断せざるを得なくなり，ここで実質的に BL-16U/PF での研究は終わった。その後，1995 年に放射光分析グループからセンサー開発グループに所属をかえ，センサーの重要材料である炭素材料に着目した軟X線分析研究にシフトした。1996 年から 1 年間，米国 Larence Berkeley National Laboratory の放射光施設 Advanced Light Source

(ALS)に滞在し，ここで炭素材料の軟X線発光・吸収分光実験を行った。ALS で測定した非晶質炭素のCK 軟X線発光・吸収スペクトルから，化学状態の差異によるスペクトル形状変化は発光スペクトルよりも吸収スペクトルに顕著に現れることがわかった**[11]**。この分光特性から，炭素材料の分析には発光分光よりも吸収分光の方が有効であると認識し，以降，軟X線発光分光から徐々に軟 X 線吸収分光にシフトしていった。加えて，スペクトル測定だけでは対象材料の電子・化学状態を解明することは難しいと痛感し，量子化学計算によるスペクトル解析に取り組んだ。1998 年頃，京大の足立裕彦教授らが開発した Discrete Variational (DV) -Xα 分子軌道（MO）計算がパソコンで容易に実行できる状況になり，自身で DV-Xα 計算を始めた。軟 X 線発光・吸収分光実験と DV-Xα 計算により，ホウ素注入ダイヤモンドの局所構造を解明した**[12, 13]**。このような実験は炭素材料の実験室系分析手法では困難であり，炭素材料学会コミュニティにおいて放射光軟 X 線分光と理論計算の組合せは強力な炭素材料分析手法として認識された。

(3) 軟 X 線吸収分光技術の開拓と工業炭素材料分析技術の確立

私は 2000 年に NTT から SPring-8/日本原子力研究所に移り，続いて 2005 年に兵庫県立大学へ転出した。本学は軟 X 線放射光施設 NewSUBARU（NS）を保有し，研究室の学生とともに NS における軟 X 線吸収分析環境の構築を目指した。並行して ALS の利用実験も 1996 年より継続的に実施し，NS と ALS を利用した軟 X 線吸収分光技術の開拓と工業炭素材料分析技術の確立に励んだ。計算手法には，DV-Xα 計算に加えて，密度汎関数理論（DFT）計算と分子動力学（MD）計算も導入した。炭素材料学会コミュニティの中で活動することで，多くの炭素材料研究者および企業との共同研究を数多く展開した。分析対象の工業炭素材料は，黒鉛系炭素，アモルファス炭素，炭素繊維，ダイヤモンドライクカーボン（DLC），ナノダイヤモンド，B/C/N 材料，C/N 材料，有機材料，オイル，高分子，ゴム，イオン液体，食品など多岐に渡る。新しく開拓した分光計測技術としては，光強度モニター用金板の洗浄法，全電子収量（TEY）測定における絶縁性試料の導電性基板密着法，TEY の導電性補正を施す sp^2/sp^3 炭素の定量評価法，低真空に対応する分析装置，試料加熱 *in-situ* XANES 装置がある。現在これらは軟 X 線吸収分析の基盤技術になっている。個々の成果については，私の researchmap を参照されたい。

試料加熱 *in-situ* XANES 装置について紹介する。軟 X 線分光実験は高真空下で行う必要があるため，真空低下を起こす試料の測定には実験上の工夫を要する。特に試料加熱測定は激しく真空低下を起こすため，ほとんどの放射光施設で敬遠される。ならば，この問題を打破しようと，我々は Fig. 4 に示す試料加熱 *in-situ* XANES 装置を BL10/NS で開発した**[14]**。最初に，広い融点幅（140～190℃）を示す砂糖の融点変動の解明に取り組み，本装置で砂糖を200℃まで加熱しながら *in-situ* XANES を測定した。180℃まで加熱すると砂糖の熱分解が起きて装置の真空度が急激に低下するが，Fig. 5 に示す OK 端 XANES の加熱温度依存性を捉えることができた。一見簡単そうな実験に見えるが，実際はビームラインイ

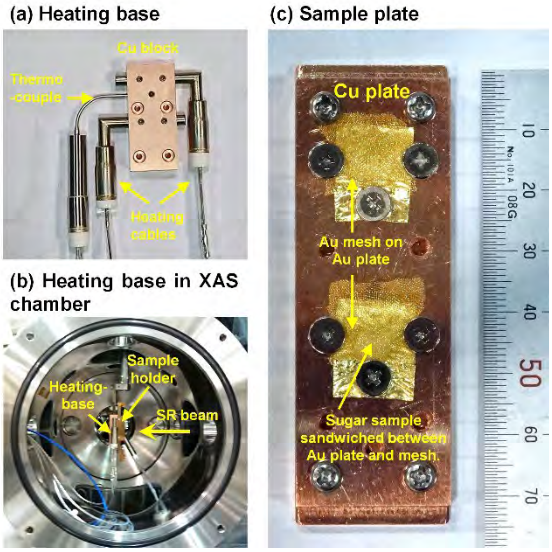

Fig. 4 BL10/NewSUBARU で開発した試料加熱 *in-situ* XANES 分析装置。(a) 加熱ブロック，(b) 分析チャンバー内の構造，(c) 加熱試料プレート。

ンターロックの真空しきい値ギリギリまで加熱温度を慎重に制御するトンデモナイ実験である。DFT 計算によるスペクトル解析の結果，これは加熱にともなうスクロース分子間の水素結合の状態変化であると判明し **[15]**，砂糖の融点変動は精糖段階における水素結合量で決まることが示唆された。

試料加熱 *in-situ* XANES 分析にはさらなる応用展開が期待でき，私が今見据えているのは月面宇宙材料の開発に資する分析評価技術である。現在，米国航空宇宙局（NASA）が主導する国際月探査「アルテミス計画」が進んでいる。近い将来に人類は月面に長期滞在し，さらに月を拠点に火星へ向かう。日本航空宇宙学会が 2020 年に策定した宇宙ビジョン 2050 によると，2030 年代には日本人による有人探査月面居住実証実験が計画されている。月面における昼夜の温度差は約 300℃にもなり，放射線に晒される真空下でこの温度差に耐えられる材料の開発が必須である。このような月面宇宙材料の開発では，月面環境下での分析評価が求められ，±200℃の試料加熱・冷却機構をもつ *in-situ* XANES 分析装置が有効であろう。現在，次の研究ステージとしてこのような月面宇宙材料をターゲットとする分析環境の構築を目指し，NewSUBARU において汎用型軟X線分析ビームラインの整備を進めている。

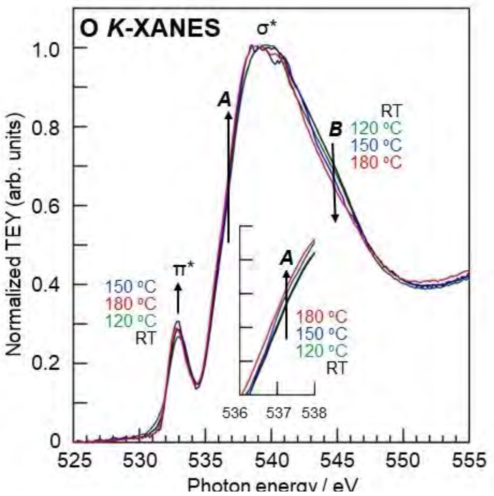

Fig. 5 試料加熱 *in-situ* XANES 装置で測定したグラニュー糖試料の加熱温度依存 OK 端 XANES。

研究を進めるにあたり，私は「多くの人がやっていることはやらない」と，「遠くをみて現状を柔軟にガンガン動く」ことを考え行動してきた。そして，多様なコミュニティに入り活動することで，幅広い研究人脈を得，これが研究推進の大きな力になった。X線分析研究懇談会は，実験室系X線と放射光X線の両者を包含する国内唯一かつ最大のX線分析研究コミュニティである。X 線分析討論会における私の最初の発表は 1992 年の第 28 回討論会で，最初の『X 線分析の進歩』論文は 1994 年の第 25 集であった。いずれもホウ素化合物の選択励起軟 X 線発光分光に関する内容で，X 線分析研究者としてのスタートをここに記録した。以降，自身の研究推進においてX線分析研究懇談会には大変お世話になり，感謝の一言に尽きる。今後も X 線分析科学に関わる皆さんの活発な研究活動を通して，X 線分析研究懇談会がより広く，より深いコミュニティに発展することを期待する。

参考文献

[1] T. Matsushita *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 60, 1874-1876 (1989); **[2]** Y. Muramatsu *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 60, 2078-2080 (1989); **[3]** Y. Muramatsu *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 63, 1305-1308 (1992); **[4]** O. Aita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 27, 164-175 (1969); **[5]** T. Kita *et al.*, Appl. Opt. 22, 512 (1983); **[6]** Y. Muramatsu *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 63, 5597-5601 (1992); **[7]** Y. Muramatsu *et al.*, Photon Factory Activity Report, 9, 284 (1991); **[8]** Y. Muramatsu *et al.*, Rev. Sci. Instrum., 63, 5597-5601 (1992); **[9]** Y. Muramatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett., 71, 448-451 (1993); **[10]** 辛埴，放射光, 8, 470-479 (1995); **[11]** Y. Muramatsu *et al.*, The 12th Diamond Symposium, 112, (1998); **[12]** Y. Muramatsu *et al.*, Anal. Sci., 24, 831-834 (2008); **[13]** Y. Muramatsu *et al.*, Diamond Relat. Mater., 39, 53-57 (2013); **[14]** Y. Muramatsu *et al.*, Anal. Sci.,38, 717-723 (2022); **[15]** K. Hiramatsu *et al.*, e-J. Surf. Sci. and Nanotechnol., 21, 300-304 (2023).