

# X線結像光学ニューズレター

No. 38 2013 年 12 月発行

## 色収差のない結像型 X 線顕微鏡の開発

大阪大学大学院工学研究科松山

松山智至

X 線顕微鏡は、短波長の電磁波を用いているため 原理的に高分解能化が可能であり、X 線の持つ高い 透過能を活かして物質の内部を可視化できる。また、 一方で、X 線は様々な分析を可能にする。蛍光 X 線 分析、X 線光電子分光、吸収分光等を用いることで、 物質の状態を解析できる。このような分析能力を X 線顕微鏡に付与できれば、他の顕微法では見ること のできない様々な現象を可視化できる可能性を秘め ている。

結像型 X 線顕微鏡の開発で最も重要なものは結像 素子である。現在の X 線結像素子の主流はフレネル ゾーンプレート(FZP)である。FZP は電子ビーム露光 技術の発展の寄与を受けて急速にその精度が向上し ている。現在、30 nm の空間分解能を達成できるも のが論文で報告されている[1,2]。また、干渉計への 応用も比較的簡単であるため、すでに多くの場面で 利用されている。X 線をサブ100 nm の分解能で結像 したい場合、最初に検討すべき結像素子である。

しかし、課題がないわけではない。X 線領域にお いて顕微分光を実施したい場合は、色収差がない結 像素子が求められる。ゾーンプレートは回折現象に 基づいた光学素子であるため、当然色収差が発生す る。基本的に、波長が短いほど遠くに像を結ぶ。色 収差だけを考えた場合、全反射ミラーを用いた反射 型の光学素子は有望である。全反射は基本的には波 長依存性を持たないため、究極的には優れた結像素 子を実現できるはずである。

反射型結像素子の筆頭はWolter ミラー[3]であろ

う。Wolter ミラーは1952 年にWolter によって提案 されたミラーである。回転楕円面と回転双曲面によ って構成された筒状の形状を持つ。2 枚の反射面を 持つことでコマ収差を補正している。楕円と双曲の 幾何学的な特性ゆえに、楕円の第一焦点から発され たすべての光は2回の反射を経て、双曲の焦点に到 達できる。しかもこの時の光路長はすべて等しい。 このような特性のため、本ミラーはよい結像素子と して機能する。しかし、問題はその作製難易度であ る。本ミラーの有効反射面は筒状形状の内側であっ て、しかもそれらは非球面である。計算によると許 容できる作製誤差は1nmレベルである。現在の超精 密加工技術をもってしてもこのような加工は大変難 しい。このため、Wolter ミラーは比較的大きな作製 誤差を持つので、これによって生じる波面収差のせ いで分解能はそれほどよくない(ただし現在も研究 開発が進められており、この点は徐々に改善しつつ ある)。

筆者の研究はこの点を解決するために、Advanced Kirkpatrick-Baez ミラー光学系(図1)[4]を用いて、 色収差がなく高分解能な結像型 X 線顕微鏡を開発す ることである。本光学系の特徴は、構成するミラー がほとんど平らであるため、すでに確立できている ミラー作製プロセスによって作製誤差 1 nm を実現で きる点である[4]。このため、Wolter ミラーで問題 となったようなミラーの不完全性に起因する波面収 差を排除できる。しかも、本光学系の縦横一次元に 着目すると Wolter ミラーと同一となっているため、 Wolter ミラーと同様にうまく結像できる。ここでは、 これまで開発した結像システムの紹介と、これを用 いた明視野顕微鏡の例を示し、最後に将来展望を述 べる。



図1 Advanced Kirkpatrick-Baez ミラー光学系

本光学系を構築する上で最も重要な点は、X 線ミ ラーを許容誤差以下の精度で作製する点である。計 算によるとこの許容誤差はKBミラーと同レベルの2 nm 程度であった。筆者の所属する大阪大学山内研究 室では、X線ミラー作製に特化した加工装置、Elastic Emission Machining (EEM) [6] と形状計測装置、 Microstitching interferometer (MSI)[7] と Relative angle determinable interferometer (RADSI) [8] が開発されており(原理等の詳細は参考 文献を参照のこと)、これを用いて形状誤差 2 nmの 精度を目指した。作製したミラーはpeak-to-valley で2mm以下であり、許容誤差以下でミラーを作製す ることに成功した[9,10]。また、表面粗さも重要な 評価項目である。白色干渉計で100 µm 四方を測定し たところ、0.2 nm RMS を達成した。これは、表面粗 さによる反射率ロスをほとんど無視できる値である。 最終的に、白金を 50 nm 厚さで均一に成膜し、X 線 ミラーを完成させた。

また、本光学系は4枚のミラーで構成されるため、 アライメントの問題が大きい。そのため、アライメ ントシステムの開発はミラー作製と同じく重要な開 発要素であった。はじめに許容アライメント誤差の 算出から始めた。このために、本光学系の動作を完 全に再現できる波動光学(Fresnel- Kirchhoff 回折 積分)に基づいたシミュレータを完成させた。これを 使って光学系にミスアライメントを導入し、光学系 の点広がり関数(PSF)がどのように崩れるか詳細に 調べた[11]。この結果判明した許容アライメント誤 差は、実のところそれほど高精度な調整は必要でな いことを示していた(もっとも厳しい楕円ミラーと 双曲ミラーの相対角、相対距離でも 13 μrad、2 μm 程度)。しかし、このような精度で全軸を同時に調整 することは骨の折れる作業である。そのため、この 精度を達成するために、アライメントを実施するミ ラーマニピュレータとアライメントを監視できる簡 易形状・角度計測装置を開発した[10]。この計測装 置は、普通のXステージ上に、オートコリメータと レーザー変位計を載せた簡単な計測装置である。平 面ミラーや直角基準で校正することで、0.5 µm、10 urad の精度が達成されている。計測装置でアライメ ントの状態を確認しながら、マニピュレータを操作 し、許容精度以下で4枚のミラーのアライメントを 実施することができた。なお、今回開発した計測装 置は比較的簡単かつ高精度に実現できたため、今後 アライメントが重要なより複雑な光学系への適用も 有効である。

本光学系のテストとして、はじめに縮小結像テス トを実施した[10]。実験は SPring-8 BL29XUL で上流 スリットから約 45 m 離れた実験ハッチ(現在の第三 ハッチ)で行われた。ミラーを設計通り組み合わせ、 開口数=1.2×10<sup>-3</sup>、縮小倍率=385×210(横×縦)の縮 小結像光学系を構築した(図2(a))。実験に用いた X 線エネルギーは 11.5 keV である。上流スリット(幅 5 µm 程度)を物点として、これを視野中心において 縮小結像(つまり集光)した。スリット幅を十分小さ くすると、得られる像は光学系の点広がり関数を意 味するので、これによって本光学系の性能を評価し た。得られた像はワイヤスキャン法(ナイフエッジス キャン法の一種で、ナイフエッジの代わりにワイヤ を利用するビームプロファイリング法)で縦横別々 に測定した。得られた結果を図2(b)に示す。

中央にシャープなピークを持つ像が得られ(図中のExp)、この時の半値幅は47×41 nm<sup>2</sup>であった。グ

ラフにはシミュレーションによって予想されたプロ ファイル(図中のCalc)も一緒にプロットされている が、よく一致していた。視野中心以外の様々な領域 で同様に測定したが、半値幅約 50 nm が得られてい る(詳細は文献を参照のこと)。以上のことから、開 発されたミラーシステムは、高分解能な結像光学系 として機能した。



図2 縮小結像実験。(a)実験配置、(b)得られた PSF。図中のFit はガウス関数でフィッティングした結果を意味する。

次に、拡大結像テストを実施した[12]。結像光学 系の上流に照明光学系を、最上流にはディフューザ ーを配置した(図3(a))。45m下流には、結像イメー ジを記録するためにビームモニタ(AA20MOD、リレー レンズ:2倍、シンチレータ:P43、CCD: ORCA-II-BT-1024G、実効ピクセルサイズ:6.5 µm/pixel)を配置した。照明光学系は2枚の楕円ミ ラーで構築し、試料位置で集光し照明する臨界照明 とした。ただし、実際には、入射角と焦点距離を若 干デチューンしており、試料位置では約100µmロに 広げて使用した。結像光学系は縮小結像実験の逆に 配置することで拡大倍率=385×210(横×縦)とした。 試料として NTT-AT 社製の Siemens スターチャート (XRESO-50)を用いた。タンタル製で、最小線幅50 nm、 厚み 200 nm である。試料の明視野像を拡大結像した 結果を図3(b)に示す。得られた生データの拡大結像 イメージは縦横の拡大倍率が異なっているため、ス ターチャートが真円になるように補正している。同 時にこの補正から像倍率を見積もることができ、こ れは設計値とほとんど同じ 380×200 倍(横×縦)で あった。画像を見ると 200 nm の線幅まで解像できて いることがわかる。また、X 線エネルギーを変更し ながら像の取得を試みたところ、解像度は X 線エネ ルギーによらないことが確認された[12]。



図3 拡大結像実験。(a)実験配置、(b)得られたX線イメージ

現在のところ、目標の 50 nm には到達できていな いが、知る限り世界で初めて色収差なく 200 nm の分 解能を達成した。ただし、コントラストがゼロやマ イナス(白と黒が反転する)になる領域が存在し、こ れは PSF がシングルピークではなく、複数のピーク を持っている可能性を示唆している。4 枚ミラーの アライメントの時間変化や、焦点距離・視野中心の ベストコンディションの捜索などに問題があり、さ らなる研究・開発が必要である。

今後、光学系の完成度を高めると共に、照明光学 系や検出器を整備することで、蛍光 X 線の結像に挑 戦していく予定である。蛍光 X 線結像は、色収差の ない顕微鏡でしか成しえず、本光学系を使った応用 として最もインパクトのある実験である。このよう な 50 nm の分解能を持つ顕微分光の研究は世界でも 全く行われておらず、本システムを用いることで新 しい世界を開拓できるものと期待している。

本研究は、理化学研究所播磨研究所放射光科学総 合研究センターの石川哲也センター長、香村芳樹博 士、大阪大学大学院工学研究科の山内和人教授のグ ループとの共同研究によるものである。また本研究 は、JST 先端計測分析技術・機器開発プログラムの 支援の下、遂行された。

#### 参考文献

- [1] Y.-T. Chen *et al.*: Nanotechnology **19**(39), 395302 (2008).
- [2] Y. Suzuki *et al.*: X-Ray Opt. Instrum. **2010**, 1- 6 (2010).
- [3] H. Wolter: Ann, Phys. 10, 94-114 (1952).

- [4] R. Kodama *et al.*: Opt. Lett. **21**(17), 1321-1323 (1996).
- [5] H. Mimura *et al.*: Appl. Phys. Lett. **90**(5), 051903 (2007).
- [6] K. Yamauchi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **73**(11), 4028 (2002).
- [7] K. Yamauchi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **74**(5), 2894 (2003).
- [8] H. Mimura *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **76**(4), 045102 (2005).
- [9] S. Matsuyama *et al.*: Opt. Lett. **35**(21), 3583-3585 (2010).
- [10] S. Matsuyama *et al.*: Opt. Express **20**(9), 10310-10319 (2012).
- [11] S. Matsuyama *et al.*: Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **616** (2-3), 241- 245 (2010).
- [12] S. Matsuyama *et al.* : JPCS **463**, 012017 (2013).

# 軟X線による燃料電池・二次電池の高分解能「その場」計測

東京工業大学大学院理工学研究科 津島将司、平井秀一郎

エネルギーの有効利用ならびに二酸化炭素の排出 抑制、という観点から、エネルギー変換効率に優れ る電池デバイスに対して注目が集まっている。固体 高分子形燃料電池 (Polyemer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) は運転温度が約80°Cで迅速な起動停止が可能 であることから、家庭用コージェネレーションシス テムの発電デバイスとしてすでに商用化され、二酸 化炭素排出量の削減が可能であることが示されてい る。従来の内燃機関に比べてエネルギー変換効率に 優れており、自動車用動力源としては2015年の商用 化を目指して研究開発が進められている。蓄電デバ イスとしては、携帯電池やノートパソコンなどのポ ータブル用電源として広く利用されてきたリチウム イオン二次電池が、現在は電気自動車用電源として 搭載されるにいたっている。電池デバイスはエネル ギー変換デバイスであるから、エネルギー変換効率 の向上、すなわち、エネルギー損失の低減が強く求 められる。加えて、コンパクト化、軽量化、低コス ト化、長寿命化など、様々な課題が存在するが、研 究開発を進める上で、発電条件下または充放電条件 下における電池内部の挙動(反応生成物の空間分布 や動的挙動など)を「その場」(in situ)で観察し たい、という要望は強く存在する。電池内部の「そ の場」可視化については、近年、急速な進展をみせ ており、中性子線、放射光 X 線、電子線、核磁気共 鳴などを用いた報告[1-6]が多数なされている。ここ では、我々のグループで取り組んでいる軟 X 線を用 いた可視化技術について紹介する。特に、固体高分 子形燃料電池およびリチウムイオン二次電池の「そ の場」可視化へ適用した例を示し、特徴と展望につ いても述べさせていただく。

## 2. 軟X線を用いた可視化システム

X線は波長10nmから0.006nm(エネルギー120eV から 225 keV 相当) の電磁波である。一般の X 線撮 像システムにおいては100~225 keVのエネルギー領 域が用いられている。この領域においては、計測対 象物による X線の吸収は対象物中に含まれる元素の 質量数とともに増大する。そのため、水素(H)、リチ ウム(Li)、炭素(C)、酸素(0)などの軽元素に対する 計測感度は低い。この欠点を克服するのが軟X線の 利用である。図1は固体高分子形燃料電池およびリ チウムイオン二次電池の主要物質(電極および電解 質)のX線質量吸収係数をX線エネルギーに対して プロットしたものである。100~225 keV のエネルギ 一領域においては、固体高分子形燃料電池の触媒と して用いられる白金(Pt)の質量吸収係数が桁違いに 大きく、その他の物質に違いは見られない。しかし ながら、1~10keVの低エネルギーX線領域(ここで は、この領域を広い意味で軟X線領域と呼ばせてい ただく。)においては、すべての物質のX線質量吸収 係数が増大し、2keV以下では、ほとんどの物質が同 じオーダーに収まっていることがわかる。このこと は、低エネルギーX線領域であれば、軽元素からな る物質についても十分な吸収感度が得られることを 示している。この特性を利用すると、固体高分子





形燃料電池においては白金を含む電極内における液体水の可視化が可能となる。リチウムイオン二次電池においては、充放電にともなう電極内の様子を軟X線により観察することができる。

この領域の X 線を積極的に利用し、かつ、高空間 分解能を実現するために構築された撮像系(マース 東研 X 線検査(株)、TUX-3110FC)を図2に示す。収 東電子線を金属薄膜ターゲットに照射して放射状に 広がる X 線を生成する。計測対象物を X 線源に近接 させ、透過 X 線の受光系を離して配置して幾何倍率 を稼ぐことで、図3に示すように空間分解能 0.5µm を達成している[7]。次節では、実際に軟 X 線により 固体高分子形燃料電池およびリチウムイオン二次電 池の「その場」計測を行った例について示す。



図2 軟X線可視化システムの概要



図3 軟X線可視化システムで撮像したテストチャート

3. 軟 X 線による固体高分子形燃料電池にお ける液体水の可視化

固体高分子形燃料電池は、図4に示すように電 解質として固体高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane, PEM) を用い、この両面を白 金担持カーボン粒子(直径 50nm 程度のカーボン粒子 に直径2~5mm程度の白金粒子が担持されている)と 高分子アイオノマー(電解質膜と同一のものを用い るのが一般的)からなる触媒層(Catalyst Layer, CL) で挟むことで電極を形成し、さらにその両側に反 応・生成ガスの輸送パスとなるガス拡散層(Gas Diffusion Layer, GDL) とガス供給用流路を有する 構造になっている。触媒層とガス拡散層の間には、 微細孔層 (Micro Porous Layer, MPL) が挿入される 場合が多く、微細孔層はセル内で生成される液体水 の輸送制御に加えて、触媒層とガス拡散層間の電気 的接触特性の向上などに効果があると考えられてい る。燃料電池の運転時には、電解質膜を挟んだそれ ぞれの流路に水素と酸素(空気)を供給する。アノ ード側(水素極)とカソード側(酸素極)で自発的 に進行する電気化学反応によって電子が外部負荷を 通過し、発電する。



図4 固体高分子形燃料電池の構成

図5は、固体高分子形燃料電池において3種類の 異なるガス拡散層を用いた場合の断面方向の液体水 分布(図中の白色で表示)と排出挙動について可視 化を行ったものである[8]。実験に用いたガス拡散層 は、(a)微細孔層無しカーボンペーパー、(b)微細孔 層付きカーボンペーパー、(c)微細孔層付きカーボン クロスである。別途実施した発電性能実験により、 供給ガスの相対湿度が高い条件かつ高電流密度域に おいて、図中の不等号の順にセル性能がよくなる、 すなわち、酸素輸送特性に優れることを確認してい る。このとき、セル断面方向の液体水分布をみると、 微細孔層無しカーボンペーパー(図5(a))において、 カソード側ガス拡散層内に液体水が広がって滞留し ている様子が見て取れる。その一方で、微細孔層が 付くとカーボンペーパー(図5(b))ならびにカーボ ンクロス(図5(c))のいずれにおいても、ガス拡散 層内の液水量は少なくなっていることがわかる。



図5 発電時の固体高分子形燃料電池内液水分布の軟X線可 現化像

図中、それぞれのガス拡散層断面の電子顕微鏡像 を示しているが、カーボンペーパーならびにカーボ ンクロスの基材部分は数十ミクロン程度の細孔を有 するのに対し、微細孔層はそれよりもはるかに小さ いスケールの多孔構造を形成していることがわかる。 本実験で用いた微細孔層には撥水性がほどこされて おり、触媒層で生成された液体水が流路側へ排出さ れる際に、微細孔層において輸送経路が限定される 効果がもたらされることを示唆している。さらに、 微細孔層付きのカーボンペーパーとカーボンクロス の比較を行うと、カーボンクロスにおいて、カーボ ンファイバー束に沿うように液体水の排出経路が形 成されていることがわかった。カーボンクロスにお いては、ファイバー束間に比較的大きな細孔(隙間) が形成されていることが電子顕微鏡像からも確認さ れる。液体水は、より大きな細孔を選択的に通過す るため、カーボンクロスにおいては、ガス拡散層内

においても液体水の排出経路が空間的に限定され、 その分、酸素輸送阻害が抑制されたものと考えられ る。このように軟 X 線により燃料電池内の水分布を in situ 可視化することで、性能向上に向けた水分 制御指針を得ることができる。

4. 軟 X 線によるリチウムイオン二次電池の
 可視化

リチウムイオン二次電池のグラファイト負極に 着目し、対極にリチウム金属を用いた in situ 可視 化用セルを構築した。開発した in situ 可視化用Li イオン電池は、グラファイト(正極)、リチウム金属 (負極)とセパレータの三層から構成され、集電体 で両側から電池材料を挟む構造となっている。グラ ファイト正極の構成は、グラファイト 80wt.%、導電 剤 15wt.%、結着剤 5wt.%である。それぞれの材料を 混合した後、銅箔に塗付し 120°Cで6 時間、真空乾 燥した上でグローブボックス内において電池を組み 立てた。有機電解液には 1M LiPF6(EC:DEC = 3:7 vol%)を用いている。低エネルギーX線を用いること で軽元素の電池材料に対しても十分なX線吸収を得 ることが可能であり、グラファイト、セパレータ、 リチウム金属のそれぞれの層を明瞭に可視化できる。



図6 リチウムイオン二次電池グラファイト極におけるリチ ウム挿入過程の軟X線可視化像

図6は、放電過程において取得された低エネルギ --X線可視化画像である[9]。放電開始後、3分、5分、 10分における可視化画像(図6(a)-(c))は、初期 画像を基準として除算することで、放電に伴うセル 内のX線吸収の変化を抽出している。放電に伴って 画像中左側のグラファイト電極に相当する領域のX 線吸収量が大きくなる様子が可視化されている。セ パレータ側のグラファイト電極においてはX線吸収 量の増大が大きいが集電体側では変化は小さいこと がわかる。このことは、集電体側の電極が有効に利 用されていないことを示唆している。リチウムイオ ン二次電池においては、充放電速度が大きくなると 電池容量が減少することが知られており、低エネル ギーX線を用いて電極内挙動を可視化することで、 電極構造とあわせて輸送現象を基礎的に把握するこ とが可能となり、リチウムイオン二次電池の高性能 化のための知見が得られるものと考えている。

5. まとめ

軟 X 線を用いた固体高分子形燃料電池およびリチ ウムイオン二次電池の in situ 計測について紹介し た。低エネルギーX 線により、軽元素においても十 分な吸収を得ることでき、さらに X 線源を絞り込む ことで 1µm 以下の高空間分解能での計測が可能とな ることを示した。今後、電池内部の in situ 可視化 は、高出力化、高容量化などの電池性能の一層の向 上のための基盤計測技術となることが期待される。 加えて、軟 X 線を用いた高分解能可視化技術は、従 来の X 線では十分な吸収を得ることが困難であった 試料においても有効であることから、様々な分野へ 適用し、新たな知見を獲得できるものと考えている。

6. 謝辞

本稿で示した固体高分子形燃料電池に関する研究 成果は、NED0からの委託をうけて実施した。軟X線 の燃料電池計測への適用は、日産自動車株式会社 篠原和彦氏らの先駆的な取り組みから発展してきた ものである.軟X線可視化システムの開発は、マー ス東研X線検査株式会社の協力を得て行った。関係 各位に謝意を表する。リチウムイオン二次電池の研 究については、菅野了次先生(東京工業大学)、小林 玄器先生(自然科学研究機構 分子科学研究所)らと 共同で行った。深く謝意を表する。実験結果は、東 京工業大学大学院理工学研究科 平井・津島研究室の 研究員・学生諸氏の熱心な取り組みにより得られた 成果であることを記し、謝意を表する。

## 7. 参考文献

[1] S. Tsushima *et al.*, Prog. Energy Combust. Sci.**37**, 204–220 (2011).

[2] A. Bazylak, Int. J Hydro. Energy 34(9), 3845– 3857 (2009).

[3] A. Turhan *et al.*, Electrochim. Acta 55(8), 2734-2745 (2010).

[4] Ch. Hartnig *et al.*, J. Power Sources **188**(2), 468-474 (2009).

[5] J. Y. Huang *et al.*, Science **330** (6010), 1515– 1520 (2010).

## Steve Wilkins (1946 - 2013)

[6] K. Yamamoto *et al.*, Angewandte Chemie **122** (26),
 4516–4519 (2010).

[7] T. Sasabe *et al.*, Int. J Hydro Energy **35** (20),
11119–11128, (2010).

[8] T. Sasabe *et al.*, J. Power Sources **196**(20), 8197–8206, (2011).

[9] 洪偉豪ほか, 第53回電池討論会, 63 (2012).

JPH 研究所,代表 (名古屋大学名誉教授) 原田仁平



Andrew Stevenson のご厚意による遺影

物質の内部構造を非破壊で観察できるので、X 線の透過法は最も有力な非破壊検査装置として 広く使われています。物質に密度差があると X 線の吸収に違いがあるので、撮影像にはコントラ ストが付いて区別できるからです。しかし、密度 差の小さい材料を区別するのは容易ではありま せん。出来るだけ焦点面の近くで観察するのが常 識であったと思います。しかし、むしろ像がぼけ る拡大像を見る条件で観察すると、わずかな密度 差でも境界でフレーネル回折が起こるので、白黒 のコントラストが付いて見やすくなることを実 験的に示し、その方法を使うことを提案したのは Dr. Steve Wilkins のグループです。そのコント ラストを位相コントラストと呼び、非常にインパ クトのある論文でした。レントゲンが X 線を発見 してから、丁度 100 年が過ぎた 1996 年のことで す。

その Dr. Steve Wilkins は今年、2013 年 3 月 25 日急逝されました。オーストラリア、メルボ ルンの 郊 外 に モ ナ ー シュ 大 学 (Monash University) がありますが、若い学生に"X線の 物理"と題する講義を行っている時に心筋梗塞で 倒れ、帰らぬ人となったとのことです。その翌日、 私は彼の右腕の一人 Dr. Andrew Stevenson から のメールで知りました。永年勤務していた オー ストラリアの国立研究機構である CSIRO (Commonwealth Science and Industry Research Organization) の Materials Science & Engineering の部署を退いた後のことです。大変 残念でなりません。ここに改めて深く哀悼の意を 表します。

1968 年、Steve Wilkins はメルボルン大学、 物理教室で、電子顕微鏡の分野では名高い Professor J. M. Cowley の研究室で「短範囲規 則合金」に関する卒業研究を終えました。その後、 指導教官の Cowley 先生はアメリカのアリゾナ 州立大学の物理教室に移られましたが、Cowley 先生に 1970 年から 1971 年にかけて、その物理 教室の大学院研究助手(graduate research assistant)と言う立場で彼は招かれ、 指導を受 け、PhD を取得しています。学位論文は 「Correlations and Interactions in Binary Alloys」と言う題名です。1975 年に彼は CSIROの 化学物理部署に研究員として入り、1998 年に主 任研究員となって、2011 年の 7 月引退していま す。

彼は CSIRO では X 線結晶学における理論的な 問題を取り上げて研究していました。結晶構造の 決定の問題で生じる非対称性熱振動の効果、消衰 効果として知られている多重散乱の問題などで す。そして、かねてから回折結晶学で問題になっ ている「位相問題」に新しい息吹を吹き込みまし た。情報理論として知られている統計学的な推論 法、これをマッキシマムエントロピー法とも言い ますが、彼はそれを、結晶構造を解くのに必要な 構造因子の位相を推論するのに利用しました。彼 と同じ CSIRO の部署に所属する Dr. Jose Varghese の協力のもとで、この位相推計法を Bayesian の方法、多波長を用いた異常散乱デー タ(MAD)、と組み合わせることにより、結晶学 の本流を進展させたと言えます。タンパク質分子 のように巨大分子の構造解析に威力を発揮して います。もう一つはフーリエ合成法を用いずに、 低分子結晶内の電荷分布を出来るだけ信頼性を 高めて再現するのに利用されています。現在マッ キシマムエントロピー法として威力を発揮して いますが、私の研究室に所属していた坂田誠先生 が完成させました。更に、1996年、この文章の 冒頭で述べたX線透過法による非破壊分析の分 野に位相コントラストの考えをもたらしました。 ついでながら、ここで説明させていただきますが、 彼がこの位相コントラストの仕事を思いついた のは、John Cowley 先生の研究室出身者であるか らと思います。電子顕微鏡ではディフォーカスに して試料を観察すると境界に白黒のコントラス トが着いて見やすくなるので、普通に使われてい る技術だからです。私も、彼がこの仕事をしたこ とを知ったとき、Cowley 先生の教科書にも載っ ているので、直感で理解できました。

以上は 私の知っている Steve Wilkins の主た る科学業績ですが、オーストラリアでX線を利用 する研究者に得難い設備をもたらし、オーストラ リアでは得難い人材でもあったと思います。 オ ーストラリアでは数年前に AS (Australian Synchrotron)と称する放射光施設が Clayton に 設置されました。その設置を呼びかけ、実現に努 カしたのは Steve Wilkins であります。彼が逝っ てしまったのは、その利用が活発化して軌道に乗 りかけた大事な時期でもあったと思います。それ までは KEK の PF (Photon Factory) に ANBF (Australian National Beam Line facility) と 称するオーストラリアの Beam Line があって、 それが利用されていました。PF にその ANBF の設 置の必要性を訴え、努力して実現させたのも、後 で詳しく触れますが、Steve Wilkins です。この 装置は斬新的に大口径の粉末X線回折計ですが、 単結晶の実験も可能にデザインした多目的装置 です。 デザインするに際して何度となく私の意 見も求められました。その装置は彼の指導の下で、 CSIRO で作られ、1992 年に KEK に持ち込まれまし た。その後 20 年間、多くのオーストラリア研究 者に利用され親しまれて来ましたが、AS の設置 で、その任務が終わりました。今年の 2 月 25 日、 Steve が亡くなる一月前のことです。PF で設置 当時の関係者が集まり閉鎖式が催されました。 Steve Wilkins はロンドンに出張中で、出席出来 ないが、是非とも私には出席して欲しいとのメー ルをくれました。関係者に感謝を述べた心温まる 彼のメッセージが読み上げられ、オーストラリア 研究者による昼食会が開かれ、終了しました。回 折計は記念品としてオーストラリアに持ち帰る 途中であったとのことです。

私は公私に渡り Steve Wilkins と 45 年ものお 付き合いとなりますので、彼の追悼文をお引き受 けした次第です。彼の急逝を痛み、生前の業績を 私の知る限りで書かせて頂きました。彼は私より も 15 歳も若く、これからの活躍に期待を寄せて いたので、この度のことは非常に残念でなりませ ん。

彼の存在を知るようになったのは 1966~68 年 Professor John Cowley の招きで私が メルボル ン大学の物理教室(School of Physics)の講師 として滞在し、2つほど講義を受け持って居たこ ろです。後になって彼から私の講義のノートを残 していると聞かされましたので、恐縮しました。 彼は合金の短範囲規則散乱 (Short Range Order Diffuse Scattering) に興味を持ち、Cowley 先 生の元で、その勉強を始めていました。当時、私 は、合金の専門家であり、後に ヒューストン大 学の教授になられた Simon Moss さんと同室で机 を並べておりましたが、Moss さんの所へ頻繁に 質問に来られていて、私は彼の存在を知る様にな りました。講師仲間では希な Bright student と して彼は評判でした。私は間もなく、メルボルン から米国のブルックヘブン研究所(Brookhaven National Laboratory) に移り、1970 年にアメリ カから日本に戻る途中、アリゾナに移って居られ た John Cowley 先生の研究室を訪ねましたが、 其処で彼と再会しました。おそらく Cowley 先生 の指導下で彼は最初の論文をまとめていた頃で あろうと思います。

それ以後、グルノーブルで出会たり、私が再三 オーストラリアを訪れる折には CSIRO に居られ、 共通の話題を議論するようになりました。1983 年ハンブルクで開かれた国際結晶学連合(IUCr) の国際会議の帰りだったと思いますが、日本に立 ち寄られたので、これからの Diffraction Physics のありかたを彼と議論しました。放射光 の利用が話題に出ましたが、 PF にオーストラリ アのBeam Line があるとオーストラリアの研究 者にとって有り難いし、PF も国際的な研究機関 になって良いと言うような趣旨の話が二人の間 で盛り上がりました。Steve と私は、そこで、 PF をすぐに訪ね、当時所長であられた千川先生を始 めとし富家先生、田中先生に先ず彼を紹介しまし た。話を持ち込んだところ、すぐに理解して下さ り、いろいろ便宜を図って頂きました。オースト ラリア大使館も積極的に動いてくれ、ほぼ10年 後に実現しました。彼にとっては長い道のりを良 く粘ったと思います。その間、我々は PF で共同 研究を行い、彼がヨーロッパに出た折りには、帰 りに必ず私の研究室を訪れ、セミナーで新しい話 題を紹介してくれる関係になりました。 マッキ シマムエントロピー法を我々の研究室に紹介し てくれたのもその折です。先にも触れたように、 M. Sakata & M. Takata によって結晶の精密な電 化分布を再現する新しい方法として、多くの結晶 に適用され、広まり、現在ではそれは確立した方 法となっています。

お気づきかと思いますが Steve Wilkins はア イディアマンでありました。そして私にとっては 頼りきれる若き友人で、公私に渡りお付き合いさ せてもらいました。 Wilkins と言う名字は彼の 父親が第 2 次世界大戦中にオーストラリアに移 住してきて、電話帳から良さそうだとして選んだ と言う話を聞かせてくれました。また、同民族の 数家族が集まる「村の集会所?」と称する、山奥 にある老人夫婦の家に、彼の家族と共に私を2 度ほど案内してくれたことがあります。ヘブライ 語を忘れないように、そこで、子供達に使わせて 居るのだとの見聞させてくれました。私が第一線 の研究から離れても、時々メールをよこし、我々 家族を気遣い、最近の様子をメールで語ってくれ ていました。今年の正月にもらったメールには、 2012 年の暮れは Bragg の家族を呼んで Adelaide で Bragg Symposium をアジア結晶学会(AsCA) と共催し、大変忙しかったこと、しかし、滞り無 く済んだ喜びを語り、最近は、しかし、初孫が生 まれ、また別な喜びと多忙になった由を告げるメ ールでした。彼の冥福を祈りつつ筆を置きます。



約1年前の No. 36 (2012年10月配信)において、本欄で「2012年4月より編集部の役を仰せつかり、 (中略)不慣れでいろいろ至らぬこともあるかと存じますが、誠心誠意努力してまいりますので、何卒 ご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。」と書いた矢先、今回、配信遅れ、という始末にな ってしまいました(本誌は年2回配信で本来、後半は10月末か遅くとも11月前半の配信が原則です)。 主な遅配理由は先般の第12回X線結像光学シンポジウム(11月18~20日、阪大中之島センター。HP: http://www-up.prec.eng.osaka-u.ac.jp/xio/12thXI0\_Sympo/index\_final.htm)で主催側と重なったた めなど、複数ありますが、対策を講じるのも役目のうち。結果がすべてなので平にお詫び申し上げます。 幸い、上記のシンポジウムが成功裏に終わったのが救いですが、これも本研究会会員の皆様のご尽力の 賜物であり、深く御礼申し上げます。シンポジウム報告は紙幅の都合上、本号でなく改めて行うことに なる予定ですので、ご了承頂きたくお願い申し上げます。師走のご挨拶となってしまいましたが、年末 に向けご多忙のことと存じます。寒さも厳しくなってまいりました折、健康にお気をつけてお過ごしく ださい。(文責・齋藤彰)

【メーリングリスト(登録メールアドレスの変更などについて)】 本ニューズレターは原則、メーリングリスト(xio-nl@prec.eng.osaka-u.ac.jp)によるメール配信 となっております。メールアドレス変更などの際には、お手数ですが、編集部(xioedit@prec. eng.osaka-u.ac.jp)までご連絡ください。メーリングリストは研究会のお知らせなど、会員全員に 情報を配信したいときなどにも便利なので、積極的にご活用ください。

X 線結像光学ニューズレター No. 38(2013 年 12 月)	発行 編集部	X線結像光学研究会 (代表 東北大学 柳原美廣) 山内和人(大阪大)、齋藤彰(大阪大)、矢代航(東北大) E-mail: xioedit@prec.eng.osaka-u.ac.jp