

X線分光の代表的な手法であるX線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) やX線磁気円二色性 (X-ray magnetic circular dichroism: XMCD) 分光法は、物質中の特定の元素の周りの局所構造や電子状態、および磁気状態を研究する手段として広く用いられている。近年のナノスケール人工機能材料や希薄系試料では測定対象とする試料の量自体が少ないため、そのXAFS信号は微弱である。また、硬X線領域で観測されるXMCDの信号強度はXAFS信号の 0.1% 程度と非常に小さいため、測定系には極めて高い精度と安定性が要求される。このように、より高精度で高感度なX線分光測定の手法が望まれている。シンクロトン放射光をはじめとするX線光源の高輝度化によって、年を追うごとに微弱な信号の検出が可能となっているが、測定法自体は静的な時間積算によって統計精度を高める従来の方法を踏襲しており、本質的には測定環境や光源の安定性に起因する雑音によって測定精度が制限されているという問題がある。

本論文は、「X線変調分光法の開発」と題して、可視光領域での強力な手法である変調分光法をX線領域において開発し、X線分光測定の精度を飛躍的に向上させたものである。結晶光学素子を用いて、光子エネルギーあるいは円偏光の向き（ヘリシティ）といったX線のパラメーターに周期的変調を加え、試料のX線吸収、あるいは蛍光X線強度のうち変調に同期した成分をロックイン検出する手法が用いられている。

第1章「序論」では、X線分光法、とりわけX線磁気円二色性の特徴と信号強度、それに対する従来の静的な測定方法を用いた場合の測定精度の限界について述べられている。X線の偏光状態制御のために開発されたこれまでの方法の特徴を挙げ、X線変調分光法の開発には結晶移相子を用いた方法が最も有望であることを述べている。さらに、高い平行度と単色性をもつ第三世代放射光源が、X線変調分光法の開発に重要な要素であることを述べている。章の終わりに本論文の目的および構成が述べられている。

第2章「原理」では、変調分光法の一般的な原理、ロックイン検出法、偏光状態の表記法について基本的な事項がまとめられている。本論文で開発した、X線円偏光変調分光法とX線エネルギー変調分光法の原理が記述されている。

第3章「円偏光変調法の開発」では、透過型X線移相子による偏光状態の高速切り替えとロックインアンプによる移相敏感検出法を組み合わせることにより、XMCD測定のS/N比および検出感度を従来よりも1桁以上向上させ、 10^{-5} (0.001%) 台のXMCD信号の検出が可能であることが示された。

第4章「SPring-8 BL39XUでの円偏光変調法の応用」では、円偏光変調法を放射光ビームラインで用いるための装置技術について述べられている。高速かつ精密な移相子角度制御の方法が開発され、6 から 16 keV という広いエネルギー範囲にわたって偏光状態がよく定義されたX線を利用可能となった。この方法は円偏光変調法を用いた磁気EXAFS測定を実用可能とし、同時に、XMCD測定の信頼性の向上と測定の自動化に大きく貢献した。また、Auナノ粒子の強磁性の検証およびGd/Fe多層膜の元素別磁化曲線という、円偏光変調分光法の応用研究が紹介されている。

第5章「kHz領域のX線円偏光スイッチング」では、移相子結晶の振動素子としてガルバノスキャナーを用いることにより、kHz 領域での高速円偏光スイッチングが実現されている。ピエゾ素子による従来の方法と比べて、偏光スイッチング周波数が10倍以上高められた。X線のエネルギー 8.388 keV において DC から 2 kHz で円偏光度 97% 以上の左右円偏光が得られることが示された。入射X線の強度変動や環境ノイズの少ない周波数で変調を行うことにより、さらに数倍の測定精度の向上が可能であることが示された。

第6章「エネルギー変調分光法」では、変調光学素子として Si チャンネルカット結晶を用いることにより、硬X線領域でのエネルギー（波長）変調分光法が開発され、高分解能なエネルギー微分 XAFS スペクトルが直接かつ高精度に得られることが示された。微分スペクトルのエネルギー分解能は 270 meV であり、10秒間の積算時間で検出可能な微係数は $1 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1}$ であった。濃度 0.015 wt% の KMnO_4 試料に対してエネルギー変調法が十分適用可能であることが示され、静的な XAFS 測定よりも高い S/N 比が得られることが実証された。

第7章「変調法によるXAFS/XMCD法の開発」では、蛍光法でのX線変調分光のための検出器として、従来よりも格段に高速なX線電離箱の開発が行われた。17枚の電極（グリッド）を用い、電極間隔を狭めた構造を採用されており、高速応答性と検出効率がともに満足させられた。応答時間は、広く用いられている 3 グリッド型の蛍光X線電離箱と比べて一桁以上短縮された。印加電圧 500 V における応答速度は 0.13 ms、実用可能な周波数帯域はおよそ 1 kHz であり、X線変調分光に用いられる 40 Hz の周波数に対して十分な応答速度をもつことが示された。

第8章「結論」において以上の研究の要約がまとめられている。

以上のように、本研究により硬X線領域での変調分光法がはじめて開発され、XMCDや微分XAFS実験の測定精度が従来よりも格段に向上した。これにより、これまでS/N比の制約のために実施が困難であった希薄磁性材料、磁性薄膜、多層膜のX線磁気分光測定、あるいは非磁性材料中に誘起された磁気モーメントの観測などへの応用が期待できる。そのうえ、X線集光光学系と円偏光変調分光法を組み合わせた走査型XMCD顕微鏡の開発や、動画XMCD磁気イメージングへの可能性が示された。エネルギー変調分光法により、微量試料や希薄試料に対する高エネルギー分解法XAFS測定、相転移に伴うXAFSスペクトルの変化を詳細に追跡する研究への応用が考えられる。さらに、高速X線電離箱検出器の開発により蛍光モードでの変調分光法への道筋がつけられた。この蛍光法によるX線変調分光法を実用化していくことにより、これまでになく超高感度なX線分光の手法として、ナノメートルサイズの人工機能材料や人工磁性材料の物性研究、特性評価のために大いに活用されることが期待できる。よって本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。