OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高分解能・高感度X線タイコグラフィ
Author(s)	鈴木, 明大
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55916
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文
高分解能・高感度 X 線タイコグラフィ

鈴木 明大

2016 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻

目次

第 1 章　序論　1

1.1　研究の背景と目的　1

1.2　本論文の構成　3

第 2 章　タイコグラフィの原理　5

2.1　緒言　5

2.2　タイコグラフィの定義　5

2.3　“旧式”タイコグラフィの原理　6

2.4　Wigner-Distribution Deconvolution を用いたタイコグラフィ位相回復法　8

2.5　“新式”タイコグラフィの原理と位相回復アルゴリズム　10

2.5.1　Hybrid-Input-Output アルゴリズム　10

2.5.2　“新式”タイコグラフィの要点　11

2.5.3　extended Ptychographical Iterative Engine(ePIE)　14

2.5.4　Difference Map　16

2.5.5　弱位相物体近似　18

2.5.6　混合状態解析　19

2.6　オーバーラップパラメータと収束性の関係　21

2.6.1　オーバーラップ率と収束性の関係　22

2.6.2　走査軌道と収束性の関係　22

2.7　オーバーサンプリング条件　23

2.7.1　コヒーレント回折イメージングにおけるオーバーサンプリング条件　24

2.7.2　タイコグラフィにおけるオーバーサンプリング条件　26

2.8　結言　27

第 3 章 高空間分解能 X 線タイコグラフィ 29
3.1 緒言 29
3.2 回折強度パターン取得実験 30
3.2.1 実験条件 30
3.2.2 実験系の恒温化システム 31
3.2.3 入射 X 線の照射位置エラー修正法 34
3.2.4 回折強度パターン 36
3.3 再構成像 37
3.3.1 Ta ジーメンススターテストチャート 37
3.3.2 入射 X 線波動場 39
3.3.3 Au ナノ粒子 41
3.4 結言 43

第 4 章 高位相感度 X 線タイコグラフィ 45
4.1 緒言 45
4.2 計算機シミュレーションによる空間フィルターの効果の検討 47
4.3 回折強度パターン取得実験 49
4.3.1 空間フィルターの作製 49
4.3.2 実験条件 49
4.3.3 実験における空間フィルターの効果 50
4.3.4 回折強度パターン 50
4.4 高解像極薄の Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像 53
4.5 結言 55

第 5 章 暗視野 X 線タイコグラフィ 57
5.1 緒言 57
5.2 暗視野 X 線タイコグラフィの原理 58
5.3 計算機シミュレーションによる基礎検討 61
5.3.1 計算機シミュレーションの各種パラメータ 61
5.3.2 回折強度パターン 63
5.3.3 テスト画像の再構成像 65
5.3.4 Fourier Ring Correlation による空間分解能の評価 65

5.3.5 再構成像のビームストップサイズ依存性 68
5.4 暗視野 X 線タイコグラフィの実証実験 72
5.4.1 実験条件 72
5.4.2 円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターン 72
5.4.3 円柱構造体がある場合，ない場合の 2 つの回折強度パターンデータセットを利用する位相回復アルゴリズム 74
5.4.4 Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像 76
5.4.5 入射 X 線波動場の再構成像 78
5.5 磁性細菌 MO-1 の高空間分解能内部構造観察への応用 82
5.5.1 試料作製 82
5.5.2 回折強度パターンと再構成像 82
5.5.3 ドーズと空間分解能の関係 85
5.6 結言 87

第 6 章 マルチスライス X 線タイコグラフィ 89
6.1 緒言 89
6.2 タイコグラフィにおける投影近似 89
6.3 集光照明光学系の焦点深度に起因する投影近似の破綻 90
6.4 マルチスライス法を利用したタイコグラフィ 91
6.4.1 マルチスライス法 91
6.4.2 マルチスライス法を実装した位相回復アルゴリズム：3PIE 91
6.4.3 可視光を利用した先行研究 93
6.5 回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果 94
6.6 マルチスライス X 線タイコグラフィの実証実験 96
6.6.1 実験条件 96
6.6.2 回折強度パターン 96
6.6.3 2 層構造体テスト試料の再構成像 97
6.6.4 逆空間で定義される規格化誤差による位相回復計算の収束性評価 . . . 98
6.6.5 試料厚さが未知の場合の解析法の提案 101
6.7 結言 103

第 7 章 結論 105

参考文献 113

謝辞 123

研究業績 125

図目次

2.1 STEM を利用した“旧式”タイコグラフィの光学系模式図 7
2.2 “旧式”タイコグラフィにおける回折ディスクの重なりと位相の関係 7
2.3 入射電子線のシフトによる回折ディスクの位相変化 8
2.4 入射電子線のシフトによる回折ディスクの位相関係の変化 8
2.5 HIO アルゴリズムの模式図 11
2.6 “新式”タイコグラフィにおける光学系模式図 13
2.7 “新式”タイコグラフィの位相回復アルゴリズムのフローチャート. 13
2.8 ピンホールを必要としないタイコグラフィの実験系模式図 15
2.9 ePIE の模式図 16
2.10 difference map の概念図 17
2.11 タイコグラフィ測定における主な走査軌道 23
2.12 離散化した試料像と回折強度パターンの関係 25

3.1 回折強度パターン取得実験模式図 31
3.2 恒温化システムのデジタルカメラ写真 32
3.3 恒温化システム導入後の実験装置の温度変動 33
3.4 恒温化システム導入後の入射 X 線の位置ドリフト量 34
3.5 暗視野ナイフエッジ走査法の模式図 35
3.6 試料構造を利用した入射 X 線の照射位置エラー修正法 36
3.7 Ta ジーメンススターテストチャートの回折強度パターン 37
3.8 Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像 38
3.9 恒温化システムなしの場合の再構成像 38
3.10 入射 X 線波動場の再構成像 40
3.11 Au ナノ粒子の再構成像 42

4.1 脳神経細胞からの回折強度パターン 46
4.2 計算機シミュレーションの光学系 48
4.3 回折強度パターンのスリット開口サイズ依存性 48
4.4 矩形型スリットの光学顕微鏡像 49
4.5 空間フィルターの効果 51
4.6 極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートからの回折強度パターン . . 52
4.7 極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像 54

5.1 計算機シミュレーションによる弱位相物体からの回折強度パターン 58
5.2 集光 X 線タイコグラフィの光学配置 60
5.3 暗視野 X 線タイコグラフィの光学配置 61
5.4 試料位置における X 線波動場の 2 次元強度分布 62
5.5 計算機シミュレーションで試料として利用したレナ画像 62
5.6 3 種類の光学配置で算出した回折強度パターン 64
5.7 計算機シミュレーションにおける暗視野 X 線タイコグラフィ像 66
5.8 Fourier Ring Correlation による再構成像の評価 67
5.9 回折強度パターンの強度ダイナミックレンジの圧縮量評価 68
5.10 ビームストップサイズを変化させたときの回折強度パターンと再構成像 . . . 70
5.11 Fourier Ring Correlation のビームストップサイズ依存性 71
5.12 暗視野 X 線タイコグラフィ実験で利用した実験装置 73
5.13 暗視野 X 線タイコグラフィの実験模式図 74
5.14 円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターン 75
5.15 2 つの回折強度パターンデータセットを利用する再構成アルゴリズムの模式図 77
5.16 暗視野 X 線タイコグラフィによる Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像 79
5.17 再構成像の位相ヒストグラム 80
5.18 混合状態解析による再構成入射波動場の強度分布 81
5.19 磁性細菌 MO-1 の SEM 像 83
5.20 MO-1 の回折強度パターン 84
5.21 暗視野 X 線タイコグラフィによる MO-1 の再構成像 85
5.22 ドーズの空間分解能の関係 86

6.1 タイコグラフィにおける背面波動場 90
6.2 集光ビームの焦点深度 91
6.3 マルチスライスタイコグラフィの位相回復アルゴリズム（3PIE）の模式図 . 93
6.4 可視光を利用したマルチスライスタイコグラフィの再構成像 94
6.5 エバルト球と回折強度パターンの断面図の関係 95
6.6 マルチスライス X 線タイコグラフィの実験系模式図 97
6.7 2 層構造体テスト試料の回折強度パターン 98
6.8 3PIE と ePIE による再構成像の比較 99
6.9 再構成像の拡大像と空間分解能の評価 100
6.10 3PIE と ePIE のエラー値の比較 101
6.11 再構成像の層間距離依存性 102
6.12 規格化誤差の層間距離依存性 103

表目次

3.1 1 μm 集光全反射ミラーの設計値 30

4.1 100 nm 集光全反射ミラーの設計値 50

5.1 暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおけるパラメータ 61
5.2 暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおける検出器の仕様 64
5.3 暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおける 3 種類の配置 65
5.4 弱位相物体観察用全反射ミラーの設計値 73

第 1 章

序論

1.1　研究の背景と目的

タイコグラフィの萌芽は，ミュンヘン工科大学の Walter Hoppe による 1969 年から 1972 年までの論文に見出せる [1–5]．当初タイコグラフィは電子線を利用した結晶構造解析法における，畳み込み定理を利用した直接的位相回復法として提案された．タイコグラフィ（Ptychography）の “Ptycho” は，ドイツ語で “畳み込み” という意味の “faltung” に対応するギリシャ語 “πτυξ” に由来する．“全体の” を意味するギリシャ語 “ὅλος” にちなんで Dennis Gabor が名付けたホログラフィ（holography） [6, 7] を踏襲したのだろう．Hoppe の時代には，タイコグラフィに必要な高い可干渉性をもつ電子線は走査型透過電子顕微鏡の分野で達成されていたものの [8]，この技術は装置内を高真空環境に保つ必要があるため，当時最も高感度な 2 次元検出器であった写真フィルム（ガス放出がある）と相性が悪いという問題があった．さらに，計算機の演算能力も貧弱であったため，Hoppe 自身による実験は可視光を利用した予備的なものに留まっており [2]，電子顕微鏡におけるタイコグラフィの実証に成功したのは四半世紀後であった [9, 10]．John M. Rondenburg らによる実証実験は「Resolution beyond the ‘information limit’ in transmission microscopy」という題名で *Nature* に掲載され，位相コントラストが伝播する空間周波数の上限として定義される情報限界 [11] を超える空間分解能を達成できる手法として注目を集めた．しかし，所望の空間分解能と同程度の位置精度で電子ビームの照射位置を制御する必要があるため実用的には浸透せず，アメリカの第 2 世代放射光施設である National Synchrotron Light Source の走査型軟 X 線顕微鏡装置 [12, 13] を利用して，周期構造を持たない試料の X 線位相イメージングに応用した研究 [14] が翌年に報告されたのち，タイコグラフィの研究は下火になっていた．転機が訪れたのは 2001 年にロー

レンス・バークレー国立研究所で開催された国際ワークショップ「New approaches to the phase problem for non-periodic objects」である [15].

このワークショップの主題の 1 つが，結晶構造解析法を非結晶の試料に拡張したコヒーレント回折イメージング法（Coherent Diffraction Imaging, CDI）[16,17] だった．試料の回折強度パターンを細かくサンプリングすることによって構造因子の位相を回復できる可能性に言及した David Sayre の 1 ページに満たない論文 [18] に端を発する本手法は，1999 年に軟 X 線を利用して実証された [16]．観察像を結像するための光学素子を用いないため，高精度な光学素子の作製が難しい X 線イメージング分野における CDI の意義は大きい．CDI において回折強度パターンから試料の電子密度分布を再構成する際にはフーリエ変換とフーリエ逆変換を反復しながら実空間と逆空間で拘束条件を適用するフーリエ反復法 [19–22] という位相回復法が用いられる．光学分野で 1970 年代から 80 年代初頭にかけて進展があったフーリエ反復法は可干渉性の良い光を前提としているため，可干渉性の良い X 線が存在しなかった当時は，X 線を利用したイメージング技術との接点はなかった．しかしながら，第 3 世代と呼ばれるアンジュレータを備えた放射光施設の建設によって可干渉性に優れた硬 X 線も利用可能となった現在，フーリエ反復法は X 線イメージングの分野において脚光を浴びることになったのである．Rodenburg はワークショップへの参加を契機にフーリエ反復法の利点をタイコグラフィに取り込むことができるかどうかの検討を始め，タイコグラフィの特徴である「試料（もしくは入射プローブ）を既知の量だけ移動させながら複数の回折強度パターンを取得すること」をフーリエ反復法と組み合わせた新しい位相回復法を 2004 年に *Physical Review Letters* に発表した [23]．この位相回復法を利用したイメージング手法のことを，現在タイコグラフィと呼んでいる．つまり，Hoppe が 1969 年に提案した“旧式”タイコグラフィとフーリエ反復法が出会うことで “新式”タイコグラフィが誕生したのである．

Physical Review Letters に掲載された時点では，実空間拘束の要請として，光が照射している領域と照射していない領域を明確に区別するために，試料と同一面にピンホールを配置する必要があり，それが実用上の問題となっていた．この問題を取り除き実験的成功へ道筋をつけたのは，試料関数を徐々に回折強度パターンに整合した値に収束させる Ptychographic Iterative Engine（PIE）と呼ばれる更新関数 [24] である．これにより，試料面のピンホールが不必要となり，2007 年に可視光 [25] と硬 X 線 [26] を利用したタイコグラフィが実現した．タイコグラフィは，結像のための光学素子を利用しないため，光学素子の収差に煩わされず高空間分解能で試料を観察できるという CDI の強みをもつだけでなく，従来型の CDI では求められていた「試料が入射プローブに対して十分小さい」という条件を満たす必要がないため，

入射プローブに対して拡がった試料の広視野観察ができるという特長がある．位相回復アルゴリズムの改良により試料像と同時に入射プローブの波動場も再構成可能となった [27–29] ことで照明光学系の自由度が増大し，世界中の放射光施設でタイコグラフィの研究が推進されることになった． 我々のグループの実験拠点である日本の SPring-8 だけでなく，硬 X 線を利用した実証実験が行われたスイスの Swiss Light Source や，フランスの European Synchrotron Radiation Facility，ドイツの PETRA Ⅲ，アメリカの Advanced Photon Source などで精力的な研究が行われ，生物試料 [30,31] や電子デバイス [32] 観察への応用が行われている．コンピュータ断層撮影技術と組み合わせることで 3 次元タイコグラフィ [33–35] も可能となり，セメントペースト [36]，船舶用塗装材 [37]，絹繊維 [38]，炭素繊維 [39] などの内部構造観察が報告されている．さらに，分光技術と組み合わせることによって試料の化学的情報を可視化する研究 [40–44] や，入射波動場が再構成されるタイコグラフィの特長を生かしたビームキャラクタリゼーションへの応用 [45–49] も盛んに行われている．このように多くの成果が発表される中で，X 線タイコグラフィが「他の手法では代替できないイメージング技術」となるために克服すべき課題も明らかになってきた．本研究では，「入射 X 線の位置ドリフトによる空間分解能の低下」，「試料由来の回折強度パターンを良い信号対雑音比（Signal-to-noise ratio, SNR）で取得することの困難さに起因する位相感度の制限」，「原理的に存在する試料厚さの限界」という 3 つの課題に着目した．これらを手法開発，装置開発，解析技術開発の観点から解決へと導き，X 線タイコグラフィの高空間分解能化，高位相感度化を達成することで，X 線タイコグラフィを真に役立つ放射光ナノ構造イメージング手法として確立することが本研究の目的である．

1.2 本論文の構成

本章では，タイコグラフィが結晶構造解析における直接的位相回復法として提案されたのちイメージング手法として確立されるまでの歴史的背景をまとめた．さらに，放射光 X 線を利用するタイコグラフィが抱えていた課題を指摘し，本研究の目的について述べた．第 2 章では，X 線タイコグラフィに関連する諸原理をまとめる．さらに，X 線タイコグラフィにおける反復的位相回復アルゴリズムに関して詳述する．第 3 章では，高空間分解能 X 線タイコグラフィの装置開発と実証実験に関して述べる．全反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線照射位置エラー修正法という 3 つの要素技術開発を行うことで空間分解能を制限していた実験的要因を取り除き，微細構造をもつテスト試料の Ta ジーメンススターテストチャートと，Au ナノ粒子の 20 nm を越える高空間分解能観察を達成した結果に関して報告す

る．試料像と同時に再構成された入射 X 線波動場の断面強度プロファイルを，すでに確立された手法である暗視野ナイフエッジ走査法による結果と比較し，試料観察だけでなく X 線波動場のキャラクタリゼーション技術として本手法を活用できることを示す．第 4 章では，空間フィルターによる X 線タイコグラフィの高位相感度化に関して述べる．試料面に空間フィルターと呼ぶ矩形型のスリットを配置することで試料由来の散乱信号を優れた SNR で取得できることを，SPring-8 BL29XUL における X 線タイコグラフィ測定を想定した計算機シミュレーションによって示す．さらに，厚さが 12 nm，最小構造が 17 nm の高解像極薄 Ta ジーメンススターテストチャートを試料に用いて，本手法の有効性を実証する．第 5 章では，試料上流に配置した円柱構造体を参照光源として取得するインラインホログラムと，検出器の直前に配置したビームストップを利用する暗視野 X 線タイコグラフィに関してまとめる．はじめに，弱位相物体の高空間分解能・高位相感度観察に必要な回折強度パターンの強度ダイナミックレンジが，本手法によって圧縮されることを計算機シミュレーションによって示す．次に，試料として厚さ 30 nm の Ta ジーメンススターテストチャートを利用し，ビームストップによって失われた低空間周波数領域の回折強度パターンをインラインホログラムによって補完できることを実証した実験結果に関して述べる．最後に，本手法を磁性細菌 MO-1 の高感度内部構造観察へ応用した結果をまとめる．第 6 章では，原理的に困難とされていた厚い試料の高空間分解能観察を可能にするマルチスライス X 線タイコグラフィに関して述べる．回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果に着目することで，マルチスライス法を実装した位相回復アルゴリズムが X 線領域においても機能することをエバルト球を用いた議論によって明らかにする．次に，集束イオンビームで微細構造を加工した 2 枚の Pt 薄膜を 105 μm の間隔で貼り合わせた 2 層構造体をテスト試料として利用した実証実験に関してまとめる．第 7 章では，本論文で得られた結果をまとめ，本論文の結論ならびに将来展望に関して述べる．

第 2 章

タイコグラフィの原理

2.1　緒言

第 1 章で述べたように，タイコグラフィは 1969 年から 1972 年にかけて Walter Hoppe によって提唱された直接的位相回復法であり，そのアイディアの要点は，“1 枚の回折強度パターンのみしか取得できないときの位相回復計算における曖昧さは，試料（もしくは入射プローブ）を移動して 2 枚目の回折強度パターンを取得すれば解決する”というものであった．本章では，タイコグラフィとは何かを定義したのち，タイコグラフィが今日の形になるまでの歴史的な流れに沿ってタイコグラフィの原理と位相回復アルゴリズムをまとめる．

2.2　タイコグラフィの定義

タイコグラフィは走査型のコヒーレント回折イメージング（Coherent Diffraction Imaging, CDI）という説明も頻繁にされる．これは，CDI の文脈でタイコグラフィを説明する際は分かりやすく優れた呼称であるが，タイコグラフィという概念を生み出した Hoppe による“旧式”タイコグラフィを含めることができず片手落ちの感が否めない．そこで，本節では John M. Rodenburg によるタイコグラフィのレビュー論文 [50] における以下のような定義を紹介したい．

(1) 局在化したプローブ，もしくは，試料の上流にピンホールを設置することで形成された孤立したプローブによって試料が照明され，その散乱光による回折強度パターンが検出器によって取得される．

(2) 試料（もしくは入射プローブ）を光軸垂直面内方向に既知の量だけ動かし，少なくとも 2 枚の回折強度パターンを取得する．
(3) 回折面における波動場の位相を回復するために，少なくとも 2 枚の回折強度パターンを利用して位相回復計算が行われる．

以上の定義は，他の手法からタイコグラフィを区別することが可能なだけでなく，“旧式”タイコグラフィからフーリエ反復法を取り入れた“新式”タイコグラフィまでを包括できる優れた定義である．

2.3 “旧式”タイコグラフィの原理

本節では“旧式”タイコグラフィにおいて，回折面における波動場の位相を回復できる原理を説明する．電子顕微鏡分野における直接的位相回復法として提案されたという背景から，“旧式”タイコグラフィでは走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM）による結晶性試料の観察を想定しており，現在のタイコグラフィとはずいぶん趣が異なる．

図 2.1 に STEM における“旧式”タイコグラフィの光学系模式図を示した．収差のない集束レンズを想定し，その焦点位置に結晶性試料を配置している．入射する電子線の角度拡がりに対応して各回折波はディスク状に広がるため，光学配置を工夫すれば回折ディスク同士を図 2.2(a) のように重ね合わせることができる．光源が十分に小さく単色性に優れているときは，電子線は優れた可干渉性（コヒーレンス）をもつため，2 つの回折ディスクが重なっている領域は干渉する．2 つの回折ディスクを複素数 Z_1，Z_2 で表し，それらの位相差を ϕ とすると，複素平面状で Z_1，Z_2，$Z_1 + Z_2$ の関係は図 2.2(b) のようになる．実験的に，回折強度として $|Z_1|^2$，$|Z_2|^2$，$|Z_1 + Z_2|^2$ の 3 つを取得できることから，図 2.2(b) から分かるように位相差は $\pm\phi$ のどちらかに絞ることができる．残存する曖昧さは位相問題では極めて一般的な事柄であり [51]，タイコグラフィでは，試料（もしくは入射プローブ）を動かし 2 枚目の回折強度パターンを取得することで，この曖昧さを取り除く．

図 2.3(a) のように集束レンズに位相の傾きを与えれば入射位置は移動し，回折ディスク内に位相の傾きを与えることができる．回折ディスク内の位相分布を図 2.3(b) に示す．このとき，厳密には検出器面における回折ディスクの位置も移動するが一般的な光学系では無視できるため，回折ディスクの移動はないものとして考える．入射電子線の照射位置が移動したときの 2 つの回折ディスクの重なり領域は，1 つの回折ディスクでは正の方向に位相が変化し，も

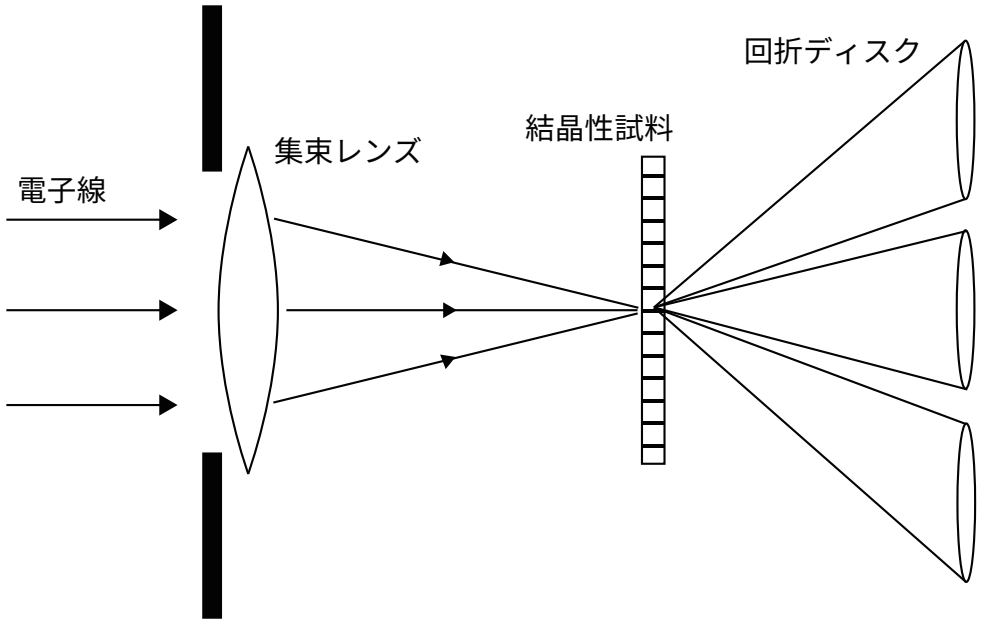

図 2.1 STEM を利用した“旧式”タイコグラフィの光学系模式図.

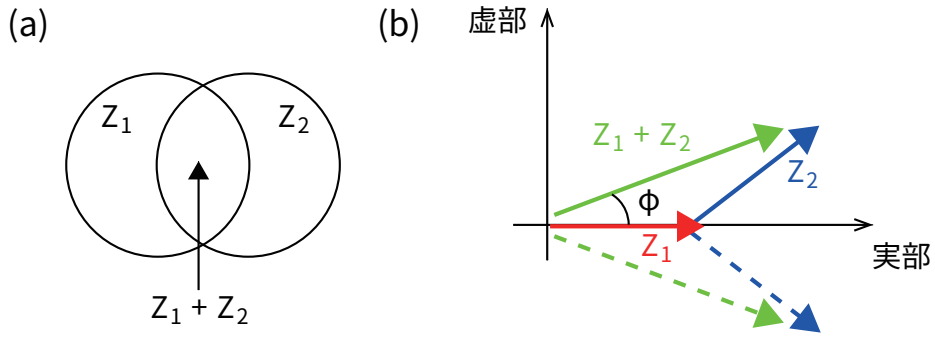

図 2.2 (a) 回折ディスクの重なり．(b)2 つの回折ディスクの位相の関係.

う 1 つの回折ディスクでは負の方向に位相が変化しているため，この領域を複素数で表すと，

$$Z_s = Z_1 \mathrm{e}^{i\gamma} + Z_2 \mathrm{e}^{-i\gamma} \tag{2.1}$$

となり，2 つの回折ディスクの相対的な位相差は入射位置が移動する前とは異なる．図 2.4 に示すように，入射位置が移動する前には可能性として 2 つの位相がとり得たが，この 2 つの場合で移動後に回折強度 $|Z_s|^2$ の値が異なるために，どちらが真の値であるかを求めることができる．以上が“旧式”タイコグラフィにおいて，2 枚の回折強度パターンから失われた位相を回復できる原理である．

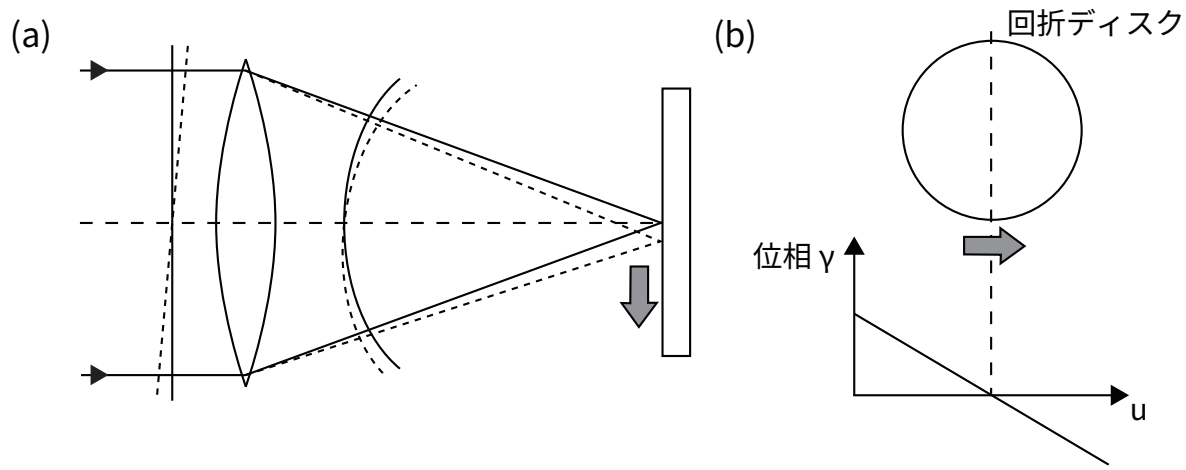

図 2.3　(a)STEM における入射電子線の移動の模式図．(b) 回折ディスクにおける位相変化．

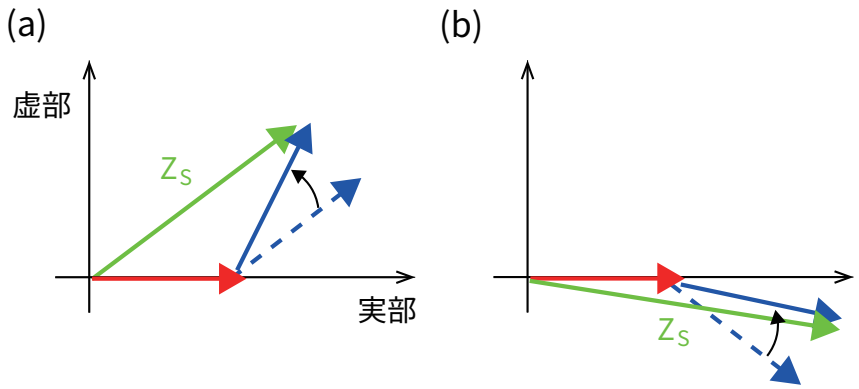

図 2.4　(a) シフト前の相対的な位相差が ϕ の場合．(b) シフト前の相対的な位相差が $-\phi$ の場合．

2.4　Wigner-Distribution Deconvolution を用いたタイコグラフィ位相回復法

Wigner-distribution deconvolution (WDDC) を利用したタイコグラフィ位相回復計算法が Rodenburg によって提案され [52]，光源や実験装置，計算機の進化も相まって，可視光 [53] や電子線 [9,10]，軟 X 線 [14,54] を入射プローブとして利用した 2 次元の位相イメージング法としてタイコグラフィは実現可能となった．この節では WDDC を用いた位相回復法を順を追って説明する．

以後の説明では，実空間の座標はベクトル $\boldsymbol{r}$ で表し，試料（もしくは入射プローブ）の変位

はベクトル $\boldsymbol{x}$ で表す．また，それぞれに対応する逆空間でのベクトルは $\boldsymbol{q}$，$\boldsymbol{k}$ とする．さらに，入射波動場関数を $a(\boldsymbol{r})$，試料関数を $\psi(\boldsymbol{r})$ とする．それぞれに対応する検出器面での様子は，$A(\boldsymbol{q})$，$\Psi(\boldsymbol{q})$ と記述する．WDDC を用いた位相回復法では，$a(\boldsymbol{r})$ は既知でなければならない．試料（もしくは入射プローブ）を 2 次元走査させながら取得した 2 次元回折強度パターンを 1 つの関数として表した 4 次元関数 $m(\boldsymbol{q},\boldsymbol{x})$ は，

$$m(\boldsymbol{q},\boldsymbol{x}) = \left| \int A(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{u})\Psi(\boldsymbol{u})\mathrm{e}^{2\pi i \boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{x}}\mathrm{d}\boldsymbol{u} \right|^2 \tag{2.2}$$

と表される．$\boldsymbol{u}$ は積分変数である．さらに，$m(\boldsymbol{q},\boldsymbol{x})$ を $\boldsymbol{x}$ でフーリエ変換した関数 $M(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k})$ は，

$$M(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}) = [A(\boldsymbol{q})A^*(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{k})] \otimes_{\boldsymbol{q}} [\Psi(\boldsymbol{q})\Psi^*(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})] \tag{2.3}$$

と，$A(\boldsymbol{q})$ の自己相関関数と $\Psi(\boldsymbol{q})$ の自己相関関数の畳み込み積分で表現できる [52]．このため，畳み込み積分とフーリエ変換の関係より，$M(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k})$ を $\boldsymbol{q}$ でフーリエ逆変換した関数 $M(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ は，

$$M(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = \mathscr{F}_{\boldsymbol{q}}^{-1}[A(\boldsymbol{q})A^*(\boldsymbol{q}+\boldsymbol{k})]\mathscr{F}_{\boldsymbol{q}}^{-1}[\Psi(\boldsymbol{q})\Psi^*(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k})] \tag{2.4}$$

とできる．これは Wigner 関数の定義より，

$$M(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) = W_a(\boldsymbol{r},-\boldsymbol{k})W_\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k}) \tag{2.5}$$

と表現できる．W は Wigner 関数である．Wigner 関数の性質から，

$$W_\Psi(\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}) = \mathscr{F}_{\boldsymbol{r}}[W_\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})] = \Psi(\boldsymbol{q})\Psi^*(\boldsymbol{q}-\boldsymbol{k}) \tag{2.6}$$

となる．$\boldsymbol{q}=0$，$\boldsymbol{k}=0$ として，$W_\Psi(0,0)$ を算出し，改めて $\boldsymbol{q}=0$ として，(2.6) 式を変形すると，

$$\Psi(\boldsymbol{k}) = \frac{W_\Psi^*(0,-\boldsymbol{k})}{\sqrt{W_\Psi(0,0)}} \tag{2.7}$$

となる．これを k でフーリエ逆変換すると，再構成された試料関数 $\psi(\boldsymbol{x})$ が算出できる．

$$\psi(\boldsymbol{x}) = \mathscr{F}_{\boldsymbol{k}}^{-1}[\Psi(\boldsymbol{k})] \tag{2.8}$$

本手法は試料の結晶性を仮定していないので，非結晶試料であっても観察可能である [14]．再構成された試料関数が $\boldsymbol{r}$ ではなく，試料（もしくは入射プローブ）の変位量 $\boldsymbol{x}$ の関数になっ

ていることから分かるように，WDDC を用いたタイコグラフィ位相回復法では，再構成像の空間分解能は試料（もしくは入射プローブ）の走査点間隔によって制限されてしまう．

2.5 “新式”タイコグラフィの原理と位相回復アルゴリズム

前節まででは，タイコグラフィがフーリエ反復法 [19] と出会う前の“旧式”タイコグラフィに関してまとめた．この節でははじめに，タイコグラフィとは全く独立して研究が進められていたフーリエ反復法の代表的な例として，Hybrid-Input-Output（HIO）アルゴリズム [22] に関して述べたのち，“新式”タイコグラフィの概要をまとめる．その後，現在のタイコグラフィ研究において最も頻繁に利用される 2 つの位相回復アルゴリズムに関して述べる．最後に，基本となるタイコグラフィ位相回復アルゴリズムに組み込む形で利用されている弱位相物体近似 [31] と混合状態解析 [55] に関してアルゴリズムの観点からまとめる．

2.5.1 Hybrid-Input-Output アルゴリズム

コヒーレント照明とフーリエ反復法に基づく平面波照明型の CDI [16,56] において，回折強度パターンのみから電子密度分布で与えられる試料像を再構成する解析技術として一般的に用いられているのが HIO アルゴリズムである．図 2.5 に HIO アルゴリズムの模式図を示す．初期推定電子密度分布はランダムな値で与えることが一般的である．反復回数 n 回目の電子密度分布関数 $\rho_n(\boldsymbol{r})$ にフーリエ変換を適用し $|g_n(\boldsymbol{q})|e^{i\phi(\boldsymbol{q})}$ を得る．ここで逆空間拘束として，取得した回折強度パターンの平方根 $\sqrt{I(\boldsymbol{q})}$ で振幅を置き換える．得られた関数 $\sqrt{I(\boldsymbol{q})}e^{i\phi(\boldsymbol{q})}$ をフーリエ逆変換することで，逆空間拘束を満たす電子密度分布関数 $\rho'_n(\boldsymbol{r})$ を得る．ここで実空間拘束の，

$$\rho_{n+1}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\boldsymbol{r}), & (\boldsymbol{r} \in S) \cap (\rho'_n(\boldsymbol{r}) \geq 0), \\ \rho_n(\boldsymbol{r}) - \beta\rho'_n(\boldsymbol{r}), & \text{otherwise}, \end{cases} \tag{2.9}$$

によってサポート外の電子密度が存在しない領域の推定電子密度を 0 に近づける．S はサポート領域を表す．単にサポート外の領域で $\rho(\boldsymbol{r}) = 0$ とするのでなく，徐々に 0 に近づけることで，真ではない解に収束することを防いでおり，これが HIO アルゴリズムを特徴付けている．収束性を見積もる指標として，サポート外の電子密度がどれほど 0 に近づいたのかを表す値 E_n，

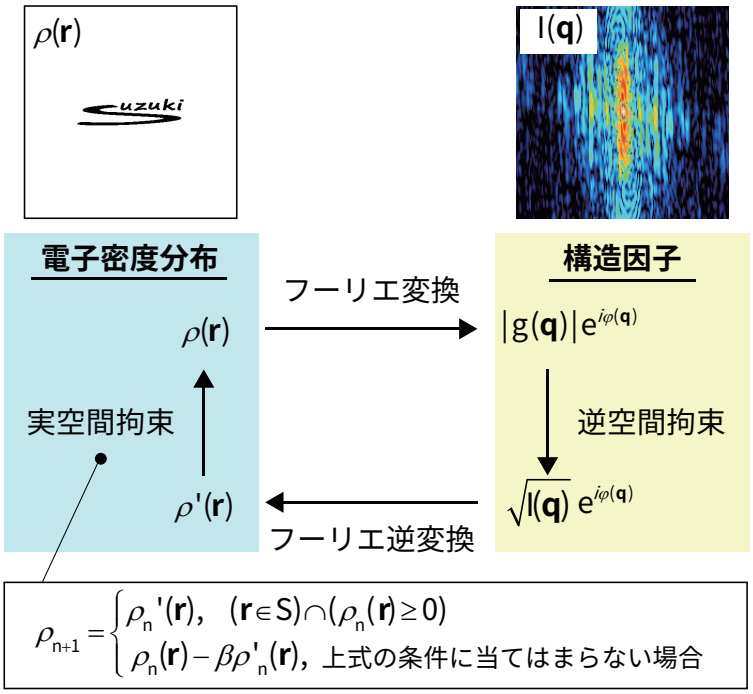

図 2.5　HIO アルゴリズムの模式図.

$$E_n = \left[\frac{\sum_{\boldsymbol{r} \notin S} |\rho'_n(\boldsymbol{r})|^2}{\sum_{\boldsymbol{r}} |\rho'_n(\boldsymbol{r})|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{2.10}$$

を利用する．またサポート関数も同時に更新する Shrink-Wrap アルゴリズム [57] も提案されており，CDI における標準的な解析技術として広く浸透している．Shrink-Wrap アルゴリズムは回折強度パターンを測定する前に試料の外形情報を取得することが困難である場合に非常に有効な手段となる．

2.5.2　“新式”タイコグラフィの要点

2.2 節で述べた Hoppe によるタイコグラフィのアイディアと，2.5.1 項で述べたフーリエ反復法という技術を Rondenburg が結びつけたことで，“新式”タイコグラフィが生まれた [23]．現在は，この“新式”タイコグラフィを単にタイコグラフィと呼んでいる．本節では“新式”タイコグラフィが登場した当時の要点をまとめたい．

図 2.6 に光学系の模式図を示した．入射プローブに対して拡がった試料の背面に，形状が既知である開口を密着させる形で設置し，十分遠方に配置した検出器で回折強度パターンを取得する．さらに，オーバーラップ領域ができるように，開口を開口大きさよりも小さい既知の量だけ移動させて再び回折強度パターンを取得する．アルゴリズムとしては，回折強度パターン

の数はいくら多くても問題にはならないが，簡単のために，回折強度パターンが 2 枚の場合の位相回復アルゴリズムのフローチャートを図 2.7 に示した．順に説明すると，

(1) 複素関数である初期推定試料関数を設定する．
(2) 開口位置 1 における既知の開口関数と試料関数の積を計算し，推定背面波動場を算出する．
(3) 開口位置 1 における推定背面波動場をフーリエ変換して，検出器面において推定される複素振幅を算出する．
(4) 検出器面における推定複素振幅の強度情報を測定した回折強度パターンで置き換える（逆空間拘束）．
(5) 逆空間拘束によって更新された検出器面における複素振幅にフーリエ逆変換を適用し，更新した開口位置 1 における背面波動場を得る．
(6) 開口の内側の領域が，開口位置 1 における更新された試料関数となる．開口の外側に現れる数値は利用しない．
(7) 更新された開口位置 1 における試料関数を引き継ぎながら，開口の領域が重なっている開口位置 2 へ移動する．

となる．全ての開口位置で (1)–(7) の計算を実行すれば反復的位相回復計算の 1 サイクルとなる．そして，再構成された回折強度パターンと測定した回折強度パターンの差が十分小さくなるまで反復計算を行う．もし，開口の位置が 1 つであり実空間拘束として (2.9) 式を利用すれば単なる HIO アルゴリズムである．また，開口位置 1 と開口位置 2 においてオーバーラップ領域がなければ，それは複数の箇所で HIO アルゴリズムをしているに過ぎない．つまり，オーバーラップ領域があるがゆえに試料の情報量が増加し，HIO アルゴリズムでは解の一意性に曖昧さが残る [58] 複素関数で与えられる試料像の再構成が可能になっている．また，HIO アルゴリズムを利用する場合，試料は入射プローブに対して孤立した物体に限定されるという問題があったが，タイコグラフィによって入射プローブに対して拡がった試料の広視野観察が可能になった．また，タイコグラフィの文脈で考えると，“旧式”タイコグラフィでは，所望の空間分解能と同程度で試料（もしくは入射プローブ）を走査させる必要があったが，この“新式”タイコグラフィではその必要性はなくなり，オーバーラップ領域があれば位相回復計算は機能する．つまり，空間分解能は原理的に入射プローブの波長と試料厚さ（第 6 章参照）によってのみ制限されるということである．

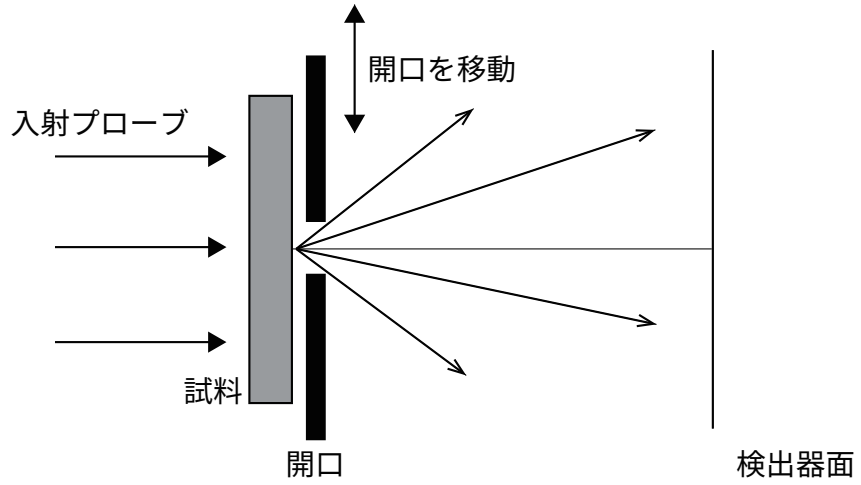

図 2.6 “新式”タイコグラフィにおける光学系模式図．試料の背面に開口を密着させている．開口の内側の領域がオーバーラップするように，開口を開口大きさよりも小さい量だけシフトさせながら，複数の回折強度パターンを取得する．

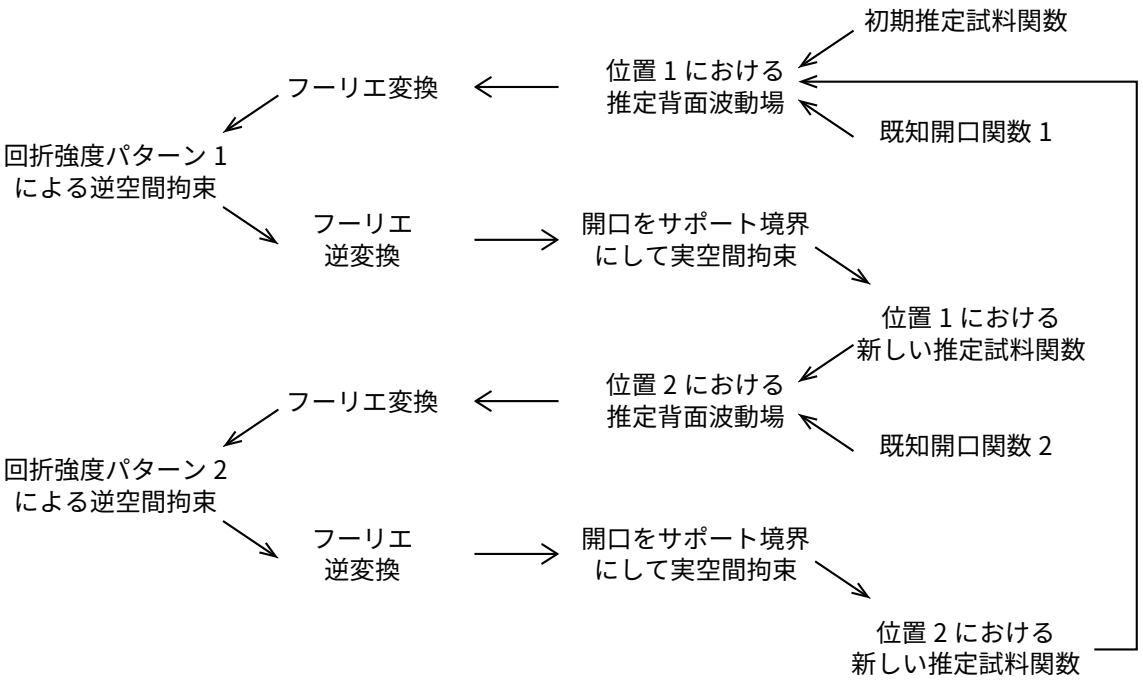

図 2.7 “新式”タイコグラフィの位相回復アルゴリズムのフローチャート．簡単のために，開口の位置は 2 箇所とした．

2.5.3　extended Ptychographical Iterative Engine(ePIE)

2.5.2 項で説明したタイコグラフィのアルゴリズムは，HIO アルゴリズムから脱皮しきれていない過渡期と言える状態であった．この論文が出た直後，同じく Rodenburg らによって，Ptychographic Iterative Engine，略して PIE（“パイ”と発音する）と名付けられた実空間における試料関数の更新関数が導入された．これにより，解析的にサポート関数は不必要となり，試料と同一面にピンホールを設置するという実験的な困難がなくなったため，タイコグラフィは実用的なイメージング手法として浸透し始め，可視光 [25]，硬 X 線 [26]，電子線 [59] を利用して実証実験が行われた．さらに，アルゴリズムの発展により入射波動場関数が未知であっても同時に再構成できる extended PIE（ePIE）が発表された．本項では，我々もタイコグラフィデータの解析に利用している ePIE に関して説明する．

光学系の模式図を図 2.8 に示した．図中はレンズによる集束ビームのデフォーカス位置に試料が配置されているが，集光ビームを利用することは ePIE にとって必須条件ではなくコヒーレント照明であれば良い．図 2.8 において，実空間におけるベクトルは $\boldsymbol{r}$ で表され，入射プローブの変位はベクトル $\boldsymbol{R}$ で表す．また，移動するのが試料であっても全く同じ議論が成立する．s 番目の照射位置における，更新回数が n 回目の背面波動場 $\psi_{n,s}(\boldsymbol{r})$ は，試料に対する X 線の複素屈折率を反映した 3 次元試料関数の光軸方向への投影で与えられる 2 次元試料関数 $O_n(\boldsymbol{r})$ と試料面における波動場を表す入射波動場関数 $P_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)$ の積で表される．

$$\psi_{n,s}(\boldsymbol{r}) = O_n(\boldsymbol{r}) \times P_j(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s) \tag{2.11}$$

算出された背面波動場をフーリエ変換し，その振幅を実際に取得した回折強度パターンの平方根で置き換える．これが逆空間拘束に相当する．

$$\Psi_{n,s}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}\frac{\mathscr{F}\left[\psi_n(\boldsymbol{r})\right]}{\left|\mathscr{F}\left[\psi_{n,s}(\boldsymbol{r})\right]\right|} \tag{2.12}$$

$\mathscr{F}$ はフーリエ変換を表している．そして，$\Psi_{n,s}\left(\boldsymbol{q}\right)$ にフーリエ逆変換を適用することで，s 番目の照射位置における，更新回数 n 回目の背面波動場が更新され，$\psi'_{n,s}(\boldsymbol{r})$ を得る．

$$\psi'_{n,s}\left(\boldsymbol{r}\right) = \mathscr{F}^{-1}[\Psi_{n,s}\left(\boldsymbol{q}\right)] \tag{2.13}$$

この更新された背面波動場 $\psi'_{n,s}(\boldsymbol{r})$ を用いた (2.14)(2.15) 式で試料関数 $O_n(\boldsymbol{r})$ と照射関数 $P_n(\boldsymbol{r})$ が更新できる．

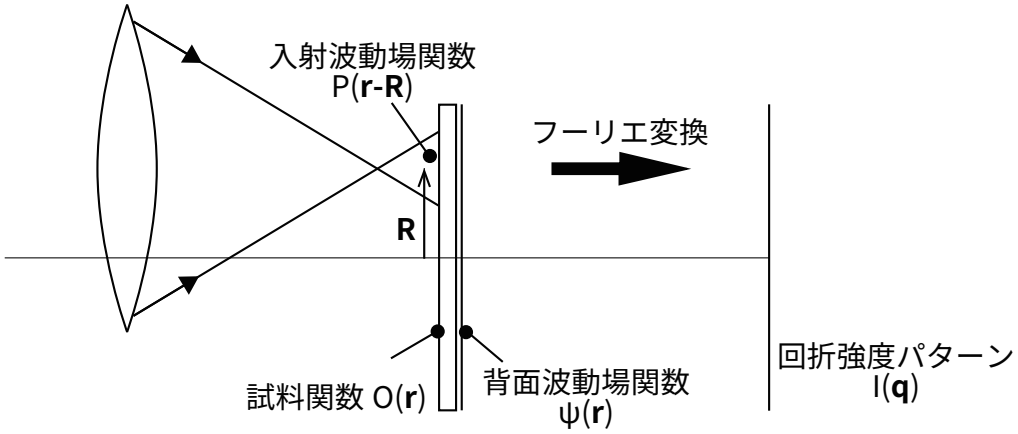

図 2.8　ピンホールを必要としないタイコグラフィの実験系模式図．図中では集束レンズのデフォーカス位置に試料を配置しているが，これは必須条件ではなく，照明光学系はコヒーレント照明であれば良い．

$$O_{n+1}(\boldsymbol{r}) = O_n(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{P_n^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)}{|P_n(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)|^2_{max}} \left(\psi'_{n,s}(\boldsymbol{r}) - \psi_{n,s}(\boldsymbol{r})\right) \tag{2.14}$$

$$P_{n+1}(\boldsymbol{r}) = P_n(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{O_n^*(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)}{|O_n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)|^2_{max}} \left(\psi'_{n,s}(\boldsymbol{r}) - \psi_{n,s}(\boldsymbol{r})\right) \tag{2.15}$$

(2.14) 式が PIE アルゴリズムの核心であり，この更新関数により試料面のピンホールが必要なくなった．さらに，(2.15) 式が導入 [28] されたことにより，もともとは既知である必要のあった入射波動場関数が試料関数と同時に再構成されるようになり，一層タイコグラフィ実験が容易になった．入射波動場は照射位置にかかわらず一定であるとし，オーバーラップ領域の試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ を引き継ぎながら，上で述べた手順を全ての照射点で行う（図 2.9）．$s = 1$ の照射点に再び戻ってくるまでが 1 サイクルであり，試料像が再構成されるまで反復計算を繰り返す．位相回復計算の収束の 1 つの目安としては，

$$E_\Psi = \frac{\sum_s \sum_{\boldsymbol{q}} |\sqrt{I_s(\boldsymbol{q})} - |\Psi_s(\boldsymbol{q})||^2}{\sum_s \sum_{\boldsymbol{q}} I_s(\boldsymbol{q})} \tag{2.16}$$

と表すことのできる，逆空間で定義される規格化誤差 E_Ψ が 10^{-2} 程度になれば良いとされる．この ePIE は 2.5.4 項で述べる Difference map と並び，現在のタイコグラフィ研究において一般的に用いられている位相回復アルゴリズムである．

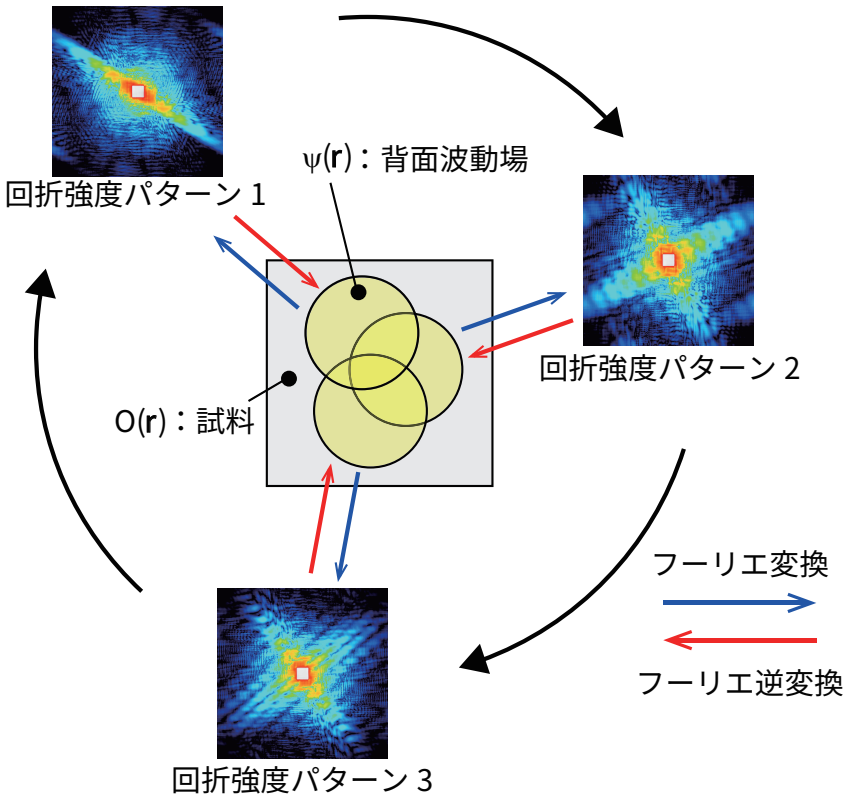

図 2.9　ePIE の模式図．試料を下流側から見た図となっている．X 線タイコグラフィでは照射領域が重なるように試料をステップ走査させながら回折強度パターンを取得する．取得した回折強度パターンを逆空間拘束として，またオーバーラップ領域の情報を引き継ぎながら反復計算を行うことで，複素屈折率を反映した試料像と入射波動場が再構成される．

2.5.4　Difference Map

ePIE とは異なるタイコグラフィ位相回復アルゴリズムに difference map がある．CDI における位相回復アルゴリズムとして Veit Elser によって提案された本手法 [60, 61] は，Elser が主宰する研究室で博士号を取得した Pierre Thibault によってタイコグラフィへも適用可能となった [27, 62]．difference map の概念図を図 2.10 に示す．平面上に値を取り得る物理量 x に拘束条件 A と拘束条件 B の 2 つが課せられている．各曲線上では，それぞれの拘束条件は満たされていると考えると，両方の拘束条件を満たす解は 2 つの曲線の交点になる．difference map では，反復計算の中で点 x と各曲線との距離，つまり線分 xP_A，線分 xP_B が最小化するような仕組みになっている．タイコグラフィの場合は，物理量 x とは試料背面での波動場 $\psi(\boldsymbol{r})$ に相当し，2 つの拘束条件とは，“回折強度パターンによる逆空間拘束”と“オー

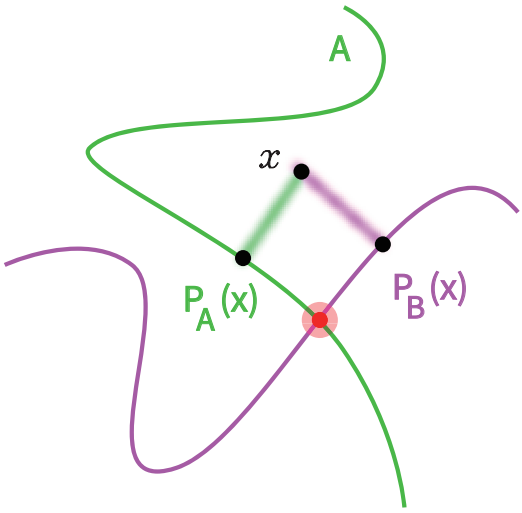

図 2.10 difference map の概念図．点 x は求める物理量であり，2 本の曲線は物理量 x が満たすべき拘束条件である．difference map では，反復的位相回復計算の中で，2 本の曲線の交点となる解に x が収束するアルゴリズムになっている．

バーラップ領域の試料関数は等しいという実空間拘束”である．以下，実際の位相回復アルゴリズムの手順をまとめる．difference map では全ての照射点（$s = 1, 2, \cdots, N$）における背面波動場を 1 つの状態ベクトル Ψ として記述する．

$$\Psi = (\psi_1(\boldsymbol{r}), \psi_2(\boldsymbol{r}), \cdots, \psi_N(\boldsymbol{r})) \tag{2.17}$$

逆空間拘束 Π_{F} を満たすには，全ての s で，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = \left|\mathcal{F}\left[\psi_s(\boldsymbol{r})\right]\right|^2 \tag{2.18}$$

が成立しなければならない．実空間拘束 $\Pi_{\mathrm{O}}(\Psi)$ を満たす $\hat{O}(\boldsymbol{r})$，$\hat{P}(\boldsymbol{r})$ は，

$$\sum_s \sum_{\boldsymbol{r}} \left|\psi_j(\boldsymbol{r}) - \hat{P}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)\hat{O}(\boldsymbol{r})\right|^2 = 0 \tag{2.19}$$

が成立する．(2.19) 式が成り立つとき，$\hat{O}(\boldsymbol{r})$，$\hat{P}(\boldsymbol{r})$ は，

$$\begin{aligned} \hat{O}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\sum_j \hat{P}^*(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)\psi_s(\boldsymbol{r})}{\sum_j \left|\hat{P}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)\right|^2} \\ \hat{P}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\sum_j \hat{O}^*(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_s)\psi_s(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_s)}{\sum_j \left|\hat{O}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_s)\right|^2} \end{aligned} \tag{2.20}$$

と記述できる．

difference map で位相回復計算を行う際は，まず初期推定試料関数 $O_{n=1}(\boldsymbol{r})$ を均一な値か乱数で，初期推定入射波動場関数 $P_{n=1}(\boldsymbol{r})$ をガウス関数や sinc 関数で与えて (2.20) 式の右辺に代入し，実空間拘束を満たす $\hat{O}_1(\boldsymbol{r})$，$\hat{P}_1(\boldsymbol{r})$ を算出する．次に，

$$\psi^{\mathrm{o}}_{s,n=1}(\boldsymbol{r}) = \hat{P}_{n=1}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)\hat{O}_{n=1}(\boldsymbol{r}) \tag{2.21}$$

と実空間拘束を満たす背面波動場を全ての s で算出する．また，逆空間拘束を満たす $\psi^{\mathrm{F}}_{s,n=1}(\boldsymbol{q})$ は，実空間拘束を満たす $\psi^{\mathrm{o}}_{s,n=1}(\boldsymbol{r})$ と初期推定背面波動場 $\psi_{s,n=1}(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)O(\boldsymbol{r})$ を利用して，

$$\psi^{\mathrm{F}}_{s,n=1}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}\frac{\mathscr{F}\left[2\psi^{\mathrm{o}}_{s,n=1}(\boldsymbol{r}) - \psi_{s,n=1}(\boldsymbol{r})\right]}{\left|\mathscr{F}\left[2\psi^{\mathrm{o}}_{s,n=1}(\boldsymbol{r}) - \psi_{s,n=1}(\boldsymbol{r})\right]\right|} \tag{2.22}$$

と表現できる．上で述べた実空間拘束 Π_{O} と逆空間拘束 Π_{F} を利用して更新される背面波動場の状態ベクトル $\Psi_{n=2}$ は，

$$\Psi_{n=2} = \Psi_{n=1} + \Pi_{\mathrm{F}}\left[2\Pi_{\mathrm{O}}(\Psi_{n=1}) - \Psi_{n=1}\right] - \Pi_{\mathrm{O}}(\Psi_{n=1}) \tag{2.23}$$

とできる．$\Pi_{\mathrm{O}}(\boldsymbol{x})$ とは，「$\boldsymbol{x}$ は実空間拘束を満たしている」という意味であり，$\Pi_{\mathrm{F}}(\boldsymbol{x})$ も同様である．以上の手順を，

$$E_n = ||\Psi_{n+1} - \Psi_n|| \tag{2.24}$$

で定義される difference map 誤差値 E_n が，理想的には 0 になるまで続ける．2.5.3 項で説明した ePIE では，ある照射点において試料関数，入射波動場関数を更新したのちに，次の照射位置に移動する一方，difference map では全ての照射位置において同時に (2.20)–(2.23) 式を利用して $\psi_s(\boldsymbol{r})$ を算出するので，各照射位置における演算を並列化できるという強みがある．しかしながら，ePIE と difference map の間で試料関数，入射波動場関数を再構成する能力に差はないとされ，どちらを利用しても同等の再構成像が得られる．

2.5.5　弱位相物体近似

タイコグラフィにおいて，試料による吸収が無視でき位相変化もごくわずかである場合，弱位相物体近似を適用できる [31]．第 3 章以降で述べる我々の研究においては，全ての解析で弱位相物体近似を利用している．試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ は試料に対する X 線の複素屈折率を反映した複素関数で与えられ，試料による X 線の吸収がある場合は，

$$O(\boldsymbol{r}) = T(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{i\phi}, 0 \leq T(\boldsymbol{r}) \leq 1 \tag{2.25}$$

となるが，試料を弱位相物体と見なせる場合は，

$$O(\boldsymbol{r}) \simeq 1 + i\phi(\boldsymbol{r}) \tag{2.26}$$

と記述できる．$|T(\boldsymbol{r})|^2$ が試料の透過率，$\phi(\boldsymbol{r})$ が試料による入射プローブの位相シフト量である．試料だけでなく入射波動場も再構成する場合，取得する回折強度パターンから試料関数の振幅と位相，さらに入射波動場の振幅と位相と 4 つの未知関数を再構成しなければならない．もし，弱位相物体近似を適用できれば，4 つある未知関数のうちの 1 つを既知と扱うことができるため収束性は大きく向上する．経験的には $\phi(\boldsymbol{r}) < 0.2\,\mathrm{rad}$ 程度であれば，弱位相物体近似が効果的に機能する．

2.5.6 混合状態解析

混合状態解析とは，入射プローブの低いコヒーレンス度や検出器の点拡がり関数，試料の振動などによってビジビリティが悪化した回折強度パターンから試料像を再構成する手法 [55,63,64] である．本項では，量子力学の数学的基礎を使ってタイコグラフィ測定を確率論的に扱う Pierre Thibault と Andreas Menzel によって提案された手法 [55] をまとめる．入射プローブの空間コヒーレンスが低下している場合を例に挙げて本手法の要点を説明したのち，ePIE と difference map への実装法をまとめる．

これまでにも述べてきたように，完全コヒーレント照明の場合，検出器で測定される回折強度パターン $I_s(\boldsymbol{q})$ は，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = \left|\mathscr{F}\left[\psi_s(\boldsymbol{r})\right]\right|^2 \tag{2.27}$$

と書ける．$\psi_s(\boldsymbol{r})$ は，

$$\psi_s(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{r})O(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_s) \tag{2.28}$$

入射波動場関数 $P(\boldsymbol{r})$ と試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ の積で定義される背面波動場である．ここでは，試料を走査させながら回折強度パターンを取得すると考えているため，$\boldsymbol{R}$ は試料の変位を表し，s は s 番目の測定位置という意味である．次に (2.28) 式を状態ベクトルを用いて表してみる．入射波動場関数は状態ベクトル $|P\rangle$ となり，試料面における入射波動場 $P(\boldsymbol{r})$ は，

$$P(\boldsymbol{r}) = \langle \boldsymbol{r} \,|\, P \rangle \tag{2.29}$$

と表される．試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ は演算子として，

$$\hat{O}_s = O(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}_s) \tag{2.30}$$

と記述できる．つまり，背面波動場 $|\psi_s\rangle$ は状態ベクトルで，

$$|\psi_s\rangle = \hat{O}_s \, |P\rangle \tag{2.31}$$

となり，測定される回折強度パターンは，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = |\langle \boldsymbol{q} \, | \, O_s \, | \, P \rangle|^2 \tag{2.32}$$

と記述できる．これは回折強度パターンに対応するオブザーバブル $\hat{I}_s(\boldsymbol{q})$ を利用して，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = \mathrm{Tr}\left[\hat{I}_s(\boldsymbol{q})\rho\right] \tag{2.33}$$

と書き換えられる．Tr は行列の主対角成分の総和を計算するトレースのオペレータを表している．ρ は，

$$\rho = |P\rangle \langle P| \tag{2.34}$$

で定義される入射波動場の密度行列であり，ここでは完全コヒーレント照明を仮定しているので純粋状態として記述される．一方，部分コヒーレント照明の場合は混合状態に相当し，入射波動場の挙動は互いには干渉しない複数のコヒーレントな波動場を利用して記述される．つまり，部分コヒーレント照明の場合の入射波動場の密度行列は，純粋状態の状態ベクトルから形成される複数の密度行列の総和になる．つまり，互いに直交する 1 番目から m 番目までの状態ベクトルがあるとすると，入射波動場の密度行列 ρ は，

$$\rho = \sum_{\mathrm{k}=1}^{m} |P_k\rangle \langle P_k| \tag{2.35}$$

となり，(2.32) 式は，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = \sum_{k}^{m} |\langle \boldsymbol{q} \, | \, O_s \, | \, P_k \rangle|^2 \tag{2.36}$$

となる．(2.36) 式を位相回復アルゴリズム組み込むためには，

$$I_s(\boldsymbol{q}) = \sum_{k}^{m} \left| \mathscr{F}\left[\psi_s^{(k)}(\boldsymbol{r})\right] \right|^2 \tag{2.37}$$

と量子力学から離れた表記にすると理解しやすい．つまり，空間的に部分コヒーレントなプローブを試料に入射して取得した回折強度パターンは，複数の互いに干渉しないコヒーレントなプローブを試料に照射して取得した複数の回折強度パターンの足し合わせとして表現できる．具体的には，ePIE では逆空間拘束を表している (2.12) 式を，

$$\Psi_{n,s}^{(k)}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}\frac{\mathscr{F}\left[\psi_{n,s}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right]}{\sqrt{\sum_k^m \left|\mathscr{F}\left[\psi_{n,s}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right]\right|^2}} \tag{2.38}$$

とし，試料関数と入射波動場関数の更新関数である (2.14)(2.15) 式は，

$$\begin{aligned} O_{n+1}(\boldsymbol{r}) &= O_n(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{\sum_k^m P_n^{(k)*}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)}{|\sum_k^m P_n^{(k)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)|_{max}^2} \sum_k^m \left(\psi_{n,s}^{\prime(k)}(\boldsymbol{r}) - \psi_{n,s}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right) \\ P_{n+1}^{(k)}(\boldsymbol{r}) &= P_n^{(k)}(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{O_n^*(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)}{|O_n(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)|_{max}^2} \left(\psi_{n,s}^{\prime(k)}(\boldsymbol{r}) - \psi_{n,s}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right) \end{aligned} \tag{2.39}$$

とすれば，入射波動場関数が複数のモードによって構成される混合状態解析へ拡張できる．difference map の場合は逆空間拘束を表す (2.22) 式を，

$$\psi_{s,1}^{(k),\mathrm{F}}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}\frac{\mathscr{F}\left[2\psi_{s,1}^{(k)\mathrm{o}}(\boldsymbol{r}) - \psi_{s,1}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right]}{\sqrt{\sum_k^m \left|\mathscr{F}\left[2\psi_{s,1}^{(k)\mathrm{o}}(\boldsymbol{r}) - \psi_{s,1}^{(k)}(\boldsymbol{r})\right]\right|^2}} \tag{2.40}$$

とし，実空間拘束を満たす試料関数と入射波動場関数を表す (2.20) 式を，

$$\begin{aligned} \hat{O}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\sum_k^m \sum_j \hat{P}^{(k)*}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)\psi_s^{(k)}(\boldsymbol{r})}{\sum_k^m \sum_j \left|\hat{P}^{(k)}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)\right|^2} \\ \hat{P}^{(k)}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\sum_j \hat{O}^*(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)\psi_s^{(k)}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)}{\sum_j \left|\hat{O}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_s)\right|^2} \end{aligned} \tag{2.41}$$

とすれば同様に拡張できる．

2.6　オーバーラップパラメータと収束性の関係

繰り返し述べているように，タイコグラフィでは近接する入射プローブの照射領域が重なるように試料（もしくは入射プローブ）を走査し，そのオーバーラップ領域を利用して再構成計

算を行っている．そのため，“どのような走査軌道をたどり，どの程度のオーバーラップ領域があるのか”は，再構成計算の収束性，再構成像の像質に直接的に関係している．本節では，タイコグラフィをタイコグラフィたらしめている“オーバーラップ”と再構成計算の収束性の関係に関してまとめる．

2.6.1　オーバーラップ率と収束性の関係

X 線タイコグラフィが実証された [26] 直後，オーバーラップ率と再構成計算の収束性の関係をまとめた計算機シミュレーションの結果が報告された [65]．隣り合う照射位置の中心間距離 a，入射プローブの半径 r を用いてオーバーラップ率 o は，

$$o = 1 - \frac{a}{2r} \tag{2.42}$$

と定義されている．オーバーラップ率 o を変化させながら再構成計算を行い，オリジナル画像と再構成像の一致度で収束性を評価した結果，60% のオーバーラップ率が良いと結論づけられている．しかしながら，実際の実験では他の様々なパラメータとのバランスが求められる．放射光施設を利用した実験では測定時間が限られているため，所望の観察領域（同じ測定点数でオーバーラップ率を上げると観察領域はせまくなる．）や空間分解能（回折強度パターンを取得する際の露光時間に関係する．）を考慮してオーバーラップ率を決定している．また，生物試料を観察する場合は，5.5.3 項で述べるドーズと空間分解能の関係も考慮して実験条件を決定する必要がある．さらに，入射プローブとして集光 X 線を利用する場合は，ここで紹介した計算機シミュレーションで想定されているピンホールを利用する場合とは異なり，入射プローブがサイドローブをもつため（例えば図 3.10 を参照されたい），入射プローブの半径を定義することが難しく，(2.42) 式をそのまま適用できない．このように，実際には 60% という数字を目安としながらも，それぞれの測定において最適値を模索しているというのが現状である．

2.6.2　走査軌道と収束性の関係

オーバーラップ率だけでなく走査軌道も，再構成計算の収束性に大きな影響を与える．図 2.11 にタイコグラフィ測定で用いられている代表的な走査軌道を示した．図 2.11(a) はメッシュ状の走査軌道で，最も一般的であり，X 線タイコグラフィが実証された当初は，全ての実験においてこの走査軌道が用いられていた．しかしながら，試料が弱位相物体の場合，走査軌道に由来するメッシュ状のアーティファクトが試料像に現れやすいという問題が指摘さ

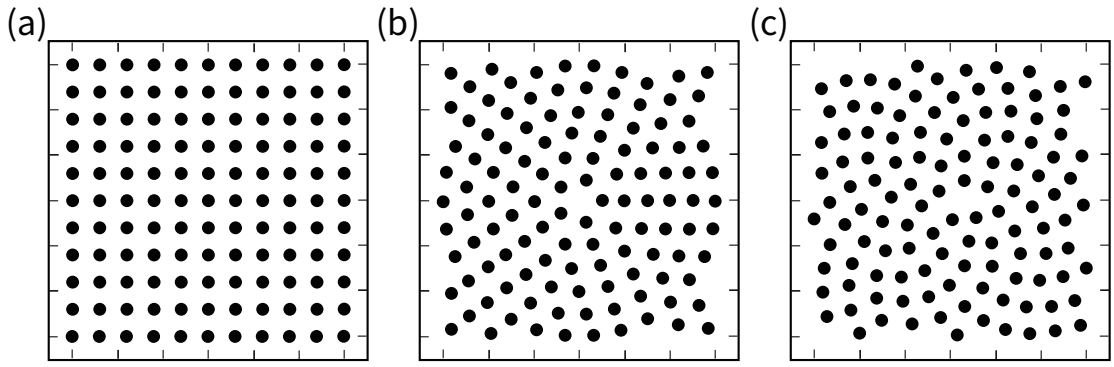

図 2.11　タイコグラフィ測定における主な走査軌道．(a) メッシュ状．(b) 同心円状．(c) フェルマー螺旋状．各図で走査点数とオーバーラップ率は揃えている．

れた [62]．そこで提案されたのが図 2.11(b) に示した同心円状の走査軌道である [31]．測定点数，オーバーラップ率を変化させることなくメッシュ状のアーティファクトを除去できるので，今に至るまで広く使われている [33, 45, 49, 55, 66]．図 2.11(c) に示したのが，近年提案されたフェルマー螺旋に沿った走査軌道である [67]．走査軌道に由来するアーティファクトを出現させず，収束性の良い再構成計算を行うためには，“並進対称性がないこと”と“各測定点におけるオーバーラップ率にばらつきがないこと”が求められる．フェルマー螺旋の沿った走査軌道はどちらも満たしており，特にオーバーラップ率が低い場合に，他の 2 つの走査軌道を採用した場合よりも優れた試料像を再構成できるという結果が，計算機シミュレーションと実験で示されている．

また，パワースペクトル密度の観点からもフェルマー螺旋が優れている根拠が示唆されている．図 2.11 に示した 2 次元の走査軌道パターンのパワースペクトル密度を計算すると，フェルマー螺旋の場合でのみ，広い空間周波数領域で安定した高い値を示す [67]．広がったパワースペクトル分布をもつ入射プローブを利用すると再構成計算の収束性が向上するという研究 [42, 68] もあることから，この考え方には一定の説得力があると考えられ興味深い．

2.7　オーバーサンプリング条件

CDI では，回折強度パターンを細かくサンプリングして情報量を増やす [18] ことで，実験的には取得できない構造因子の位相を再構成する．回折強度パターンから試料の電子密度分布を再構成するにはどれだけ細かく回折強度パターンをサンプリングしなければならないのか，を示しているのがオーバーサンプリング条件である．タイコグラフィにおいては観察対象が孤

立試料ではなく，入射波動場はサイドローブをもつため，従来のオーバーサンプリング条件をそのまま適用できない．便宜上，試料の直前に配置されたピンホールの大きさ，もしくは入射プローブとして利用する集光ビームのスポットの大きさを実空間における試料大きさと定義し，2.7.1 項で説明するオーバーサンプリング条件を満たすように実験系を構築してタイコグラフィ測定を行っている．しかしながら，タイコグラフィでは近接する照射領域同士の重なり領域という実空間における情報の冗長性があるため，従来のオーバーサンプリング条件を満たさなくても再構成が可能であるとする研究が近年報告された [69]．この論文でタイコグラフィ特有のオーバーサンプリング条件が定義されている．本節では，従来の CDI におけるオーバーサンプリング条件を説明したのち，それをタイコグラフィへ拡張する 1 つのアイディアに関して簡潔に述べる．

2.7.1　コヒーレント回折イメージングにおけるオーバーサンプリング条件

図 2.12(a) に示すのは，$N_x \times N_z$ ピクセルに離散化された大きさ $a_x \times a_z$ の試料と，それに対応する構造因子の自乗で表される回折強度パターンである．試料による X 線の吸収がなく単色平面波照明の場合，回折強度パターンは Friedel 則 [70] により中心対称性をもつため，この回折強度パターンがもつ情報量は $(N_x \times N_z)/2$ となり，$N_x \times N_z$ の情報量をもつ試料像を再構成することは不可能である．そこで，オーバーサンプリングが必要になる．どれだけ細かくサンプリングしたのかを表す指標はオーバーサンプリング率 σ で表現される．図 2.12(b) に x 方向を $\sigma_x N_x$ ピクセル，z 方向を $\sigma_z N_z$ ピクセルでサンプリングした回折強度パターンを示す．この回折強度パターンがもつ情報量 $(\sigma_x N_x \times \sigma_z N_z)/2$ が，試料の情報量よりも大きくなればオーバーサンプリング条件を満たしているといえる． 2 次元の場合，

$$\sigma_x \sigma_z \geq 2 \tag{2.43}$$

となる．(2.43) 式を満たせば，回折パターンが試料像を再構成し得る情報量をもつということになる．回折強度パターンをどれだけ細かくサンプリングしても，実空間における空間分解能は変わらず x 方向は a_x/N_x，z 方向は a_z/N_z である．つまり，オーバーサンプリングされた回折強度パターンに対応する実空間画像は，$N_x \times N_y$ ピクセルの試料の外側に電子密度が 0 となる領域が現れる．このとき，$N_x \times N_y$ ピクセルの試料領域はサポートとよばれる．CDI では，サポート外の電子密度が 0 である領域をうまく拘束条件として利用することで試料像を再構成する．また，σ は入射プローブの波長 λ，1 次元の試料大きさ a，試料–検出器間距離（カメラ長）L，検出器のピクセルサイズ P を用いて，

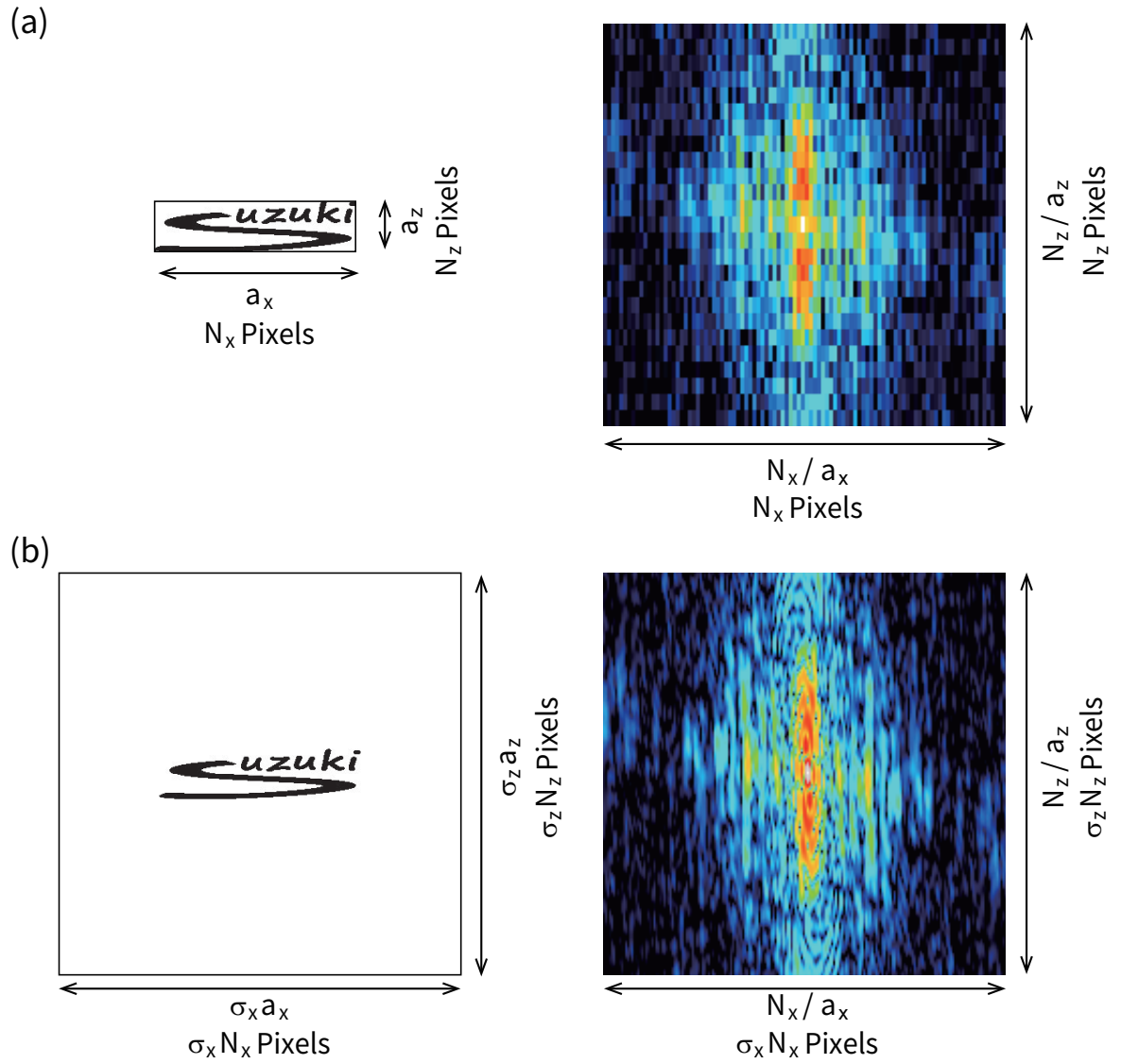

図 2.12　離散化した試料像と回折強度パターンの関係．(a) オーバーサンプリングしていない場合．(b) オーバーサンプリングをしている場合．$N_x \times N_y$ の情報量をもつ試料を回折強度パターンから再構成するためには，回折強度パターンを細かくサンプリングする必要がある．それは試料の周りに電子密度が 0 である領域が現れることに相当する．

$$\sigma = \frac{L\lambda}{aP} \tag{2.44}$$

と表現できる．実験的には，測定前に試料大きさを正確に知ることができないことも多く，また，ノイズやビームストップによるデータ欠損もあるので，オーバーサンプリング的に余裕をもった実験系にする必要がある．

2.7.2　タイコグラフィにおけるオーバーサンプリング条件

タイコグラフィの場合でも従来の考え方に従って，(2.43) 式で与えられるオーバーサンプリング条件を満たすように，例えば (2.44) 式の 1 次元の試料大きさ a に相当する入射プローブサイズを小さくしたり，カメラ長を長くしたりする必要がある．これは経験的に裏付けられた事実であり，妥当な実験方針であることは間違いない．しかし一方で，タイコグラフィ測定のステップ幅が ΔR のとき，ΔR の逆数で与えられる $\Delta U = \frac{1}{\Delta R}$ の空間周波数間隔で回折強度パターンをサンプリングすれば試料と入射波動場の再構成は可能であるという研究が報告された [71]．言い換えれば，タイコグラフィにおいてのオーバーサンプリング条件は入射プローブの大きさに依存しないということである．この考え方にのっとったタイコグラフィの 1 次元のオーバーサンプリング率 σ_{pty} は，

$$\sigma_{pty} = \frac{L\lambda}{2\Delta RP} \tag{2.45}$$

となる．(2.44) 式と比較すると，1 次元の試料大きさの a の代わりにステップ幅 ΔR が式に入っている．分母に 2 の係数がついているのは，試料だけでなく入射波動場も再構成する必要があるためであり，2 次元でのオーバーサンプリング条件としては，

$$\sigma_{pty,x}\sigma_{pty,z} \geq 2 \tag{2.46}$$

となる．(2.46) 式を満たせば，測定した回折強度パターンが (2.43) 式で表される従来の CDI におけるオーバーサンプリング条件を満たしていなくても，試料像と入射波動場関数の再構成が可能であることが実験的に示されている [69]．再構成計算を行う際は，計算機上で検出器のピクセルサイズ P を細かく分割して従来の CDI におけるオーバーサンプリング条件（(2.43) 式）を満たすようにする必要がある．

本項で紹介した手法によって従来と変わらない像質の再構成像が得られるのであれば，長いカメラ長を確保する必要がなくなり，実験ハッチの高さが必要な Bragg 配置のタイコグラフィ [72–75] において特に有益である．また逆に言うと，現状よりもカメラ長を短くできるので，同じ検出器でも試料の高空間周波数領域の情報を取得できる．このように非常に魅力的なアイディアであり，実験と理論の両面でさらなる研究の発展が期待される．

2.8 結言

本章では，Hoppe が提案したタイコグラフィのアイディア，WDDC を用いたタイコグラフィ位相回復法，フーリエ反復法を取り入れた“新式”タイコグラフィの代表的な 2 つの位相回復アルゴリズムである ePIE と difference map，そして混合状態解析というようにタイコグラフィの発展を時系列に並べながら，その原理とアルゴリズムを述べた．以下にその内容をまとめる．

(1) タイコグラフィでは，試料（もしくは入射プローブ）を光軸垂直面内方向に動かしながら，2 枚以上の回折強度パターンを取得し，それらを位相回復計算に用いることで，1 枚の回折強度パターンのみでは残存する試料構造決定の曖昧さを除去できる．

(2) WDDC 法を用いたタイコグラフィ位相回復法は，4 次元 Wigner 関数に畳み込み定理を適用することで試料の位相像を再構成する．しかしながら，その空間分解能は試料（もしくは入射プローブ）のステップ幅に制限されるという欠点があるため，電子線，X 線を入射プローブとして用いた実証実験ののちにイメージング技術として浸透することはなかった．

(3) 直接的位相回復法として提案されたタイコグラフィは HIO アルゴリズムに代表されるフーリエ反復法と出会うことで現在の形である“新式”タイコグラフィとなった．よく用いられるタイコグラフィの位相回復アルゴリズムには ePIE と difference map がある．

(4) 吸収を無視でき位相も小さい試料の場合，弱位相近似を適用できる．この近似を実装すれば，試料関数の振幅と位相，入射波動場関数の振幅と位相という 4 つの未知関数のうち，試料関数の振幅を既知情報として扱えるため，収束性が非常に向上する．

(5) 混合状態解析によって，ビジビリティの悪い回折強度パターンから試料と入射波動場を再構成できるようになった．混合状態解析において，部分コヒーレント照明による回折強度パターンは，互いに干渉しない複数のコヒーレント照明による回折強度パターンの足し合わせとして記述できる．

(6) オーバーラップ率は 60% 程度が良いとされているが，実際には，実験条件や所望の空間分解能，観察視野などのバランスをとって決定する．また，走査軌道によっても再構成像の像質は変化する．走査軌道に求められる条件は“並進対称性をもたないこと”と“照射位置によってオーバーラップ率の偏りがないこと”と考えられており，最近フェルマー螺旋に沿った走査軌道が優れているという報告があった．

(7) オーバーサンプリング条件は，回折強度パターンから試料と入射波動場を再構成するために満たすべき条件である．タイコグラフィにおけるオーバーサンプリング条件は従来の CDI のオーバーサンプリング条件とは異なり入射プローブの大きさには依存しないということが報告されている．これは，逆空間でのサンプリングの不足は実空間におけるサンプリング（細かいステップ幅）によって補えるという考えに基づいている．もし将来的に，この考えにのっとった解析法が実験においても実用的になるのであれば，カメラ長などのタイコグラフィにおける実験条件が緩和する可能性がある．

第 3 章

高空間分解能 X 線タイコグラフィ

3.1 緒言

X 線タイコグラフィは 2007 年に Swiss Light Source で実証 [26] されて以来，世界中の放射光施設で研究が進められている．2008 年には Pierre Thibault らが入射 X 線の波動場も同時に再構成する位相回復アルゴリズムを開発し，フレネルゾーンプレートによる集光 X 線を入射プローブとして利用した X 線タイコグラフィを実現させた [27]．また，Cristian G. Schroer らのグループは照明光学系に X 線屈折レンズを利用して同様の実験を行った [76]．このように，集光 X 線を利用することで入射プローブのフラックス密度が増大し，試料の高空間分解能情報をもつ，高周波数領域の回折強度パターンを優れた信号対雑音比（Signal-to-noise ratio, SNR）で取得できることが期待される．しかしながら，これらの先行研究では回折強度パターンの測定中に装置の熱膨張と熱収縮によって発生する入射プローブの位置ドリフトや，集光素子の集光効率が低いという問題が指摘されており，再構成像の空間分解能は 50 nm 程度に留まっていた．そこで，我々は集光効率の高い全反射ミラー集光照明光学系を構築し，また，入射プローブの位置ドリフトによる再構成像への悪影響を抑制するため，実験系の恒温化システム，ならびに入射プローブの照射位置エラー修正法を開発した．本章では，これらの要素技術開発の効果を実証するため、SPring-8 BL29XUL で行った回折強度パターン取得実験と，解析結果に関して述べる．

3.2　回折強度パターン取得実験

3.2.1　実験条件

回折強度パターン取得実験の模式図を図 3.1 に示す．Si(111) ブラッグ反射を利用した 2 結晶配置のモノクロメータを用いて単色化された 11.8 keV の X 線を KB 配置の全反射ミラーによってスポットサイズ 1 μm 程度に集光し，その焦点位置に試料を配置した．本実験で利用した KB ミラーの設計値を表 3.1 に示す．Si PIN フォトダイオードによって測定した集光ビームのフォトンフラックスは 3×10^7 photons/sec であった．試料には NTT アドバンステクノロジ社製の厚さ 200 nm，最小構造 50 nm の Ta ジーメンススターテストチャートと窒化珪素薄膜上に展開した Au ナノ粒子を利用した．Au ナノ粒子は形状制御合成技術 [77] を用いて大きさ 100 nm 程度に統一されている（大阪大学大学院工学研究科（現在は信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 准教授）の是津信行助教による提供）．直接撮像型 CCD 検出器（Princeton Instruments 社製 PI-LCX1300）を，試料から 2.024 m 下流に設置した．面積が $600 \times 600\,\mu\mathrm{m}^2$，厚さが 500 μm，材質が Ta のビームストップと，面積が $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$，厚さが 2 mm，材質が Al のアテネータを切り替えることで，1 点の測定点において低空間周波数領域と高空間周波数領域の回折強度パターンをそれぞれ取得した．2 mm 角のアテネータを利用した際は高周波領域の情報だけでなく，ダイレクトビームの情報も取得している．2 枚の回折強度パターンは，両者に共通するピクセルを利用して計算機上で統合した．

表 3.1　1 μm 集光全反射ミラーの設計値

	水平方向集光ミラー	垂直方向集光ミラー
ミラー中心位置での入射角（mrad）	1.0	1.25
光源–ミラー中心間距離（m）	48.105	48.0
焦点距離（mm）	495	600
有効領域（mm^2）	94.5×4.0	94.5×4.0

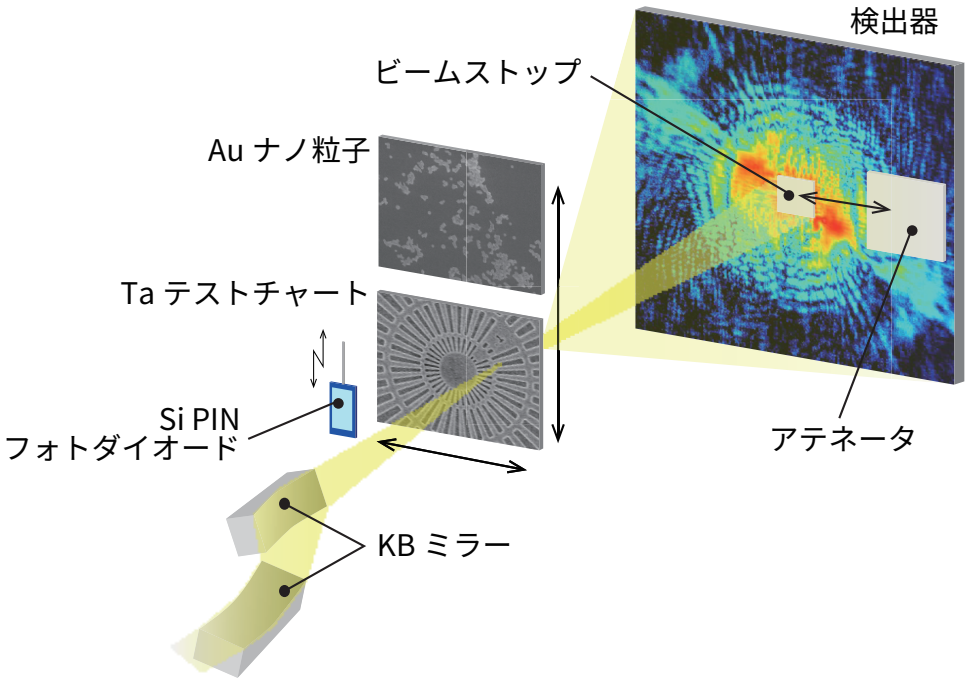

図 3.1　回折強度パターン取得実験模式図．KB ミラーによって 11.8 keV の X 線を集光し，その焦点位置に試料を配置した．検出器で回折強度パターンを取得する際は，低空間周波数領域から高空間周波数領域まで良い SNR で取得するため，ビームストップとアテネータをそれぞれ利用した 2 枚に分けて取得した．2 枚の回折強度パターンは計算機上で統合した．

3.2.2　実験系の恒温化システム

回折強度パターン取得実験中は，図 3.2(a) に示す実験ハッチの内側を囲むように設置したパネルヒーター，パネルヒーターに貼り付けた測温抵抗体、PID 制御によって実験ハッチ全体の恒温化を行った。さらに、図 3.2(b) に示した実験装置を図 3.2(c) のように恒温材で取り囲んだ。これらをまとめて恒温化システムとよぶ．恒温化システム利用時の実験装置の各位置における温度変動を図 3.3 に示す．測定箇所を図 3.3(a)、1 回のタイコグラフィ測定にかかる 10 時間での温度変動を図 3.3(b) に示した．恒温化システムなしの場合は 10 時間で 0.5°C 程度発生していた温度変動は，恒温化システム導入後，0.04°C まで抑制されていることが分かる．また，恒温化システム利用時の入射 X 線の位置ドリフト量を図 3.4 に示した．位置ドリフト量は，10 分ごとに基準位置となる Ta テストチャートのエッジ構造を見つけることで測定

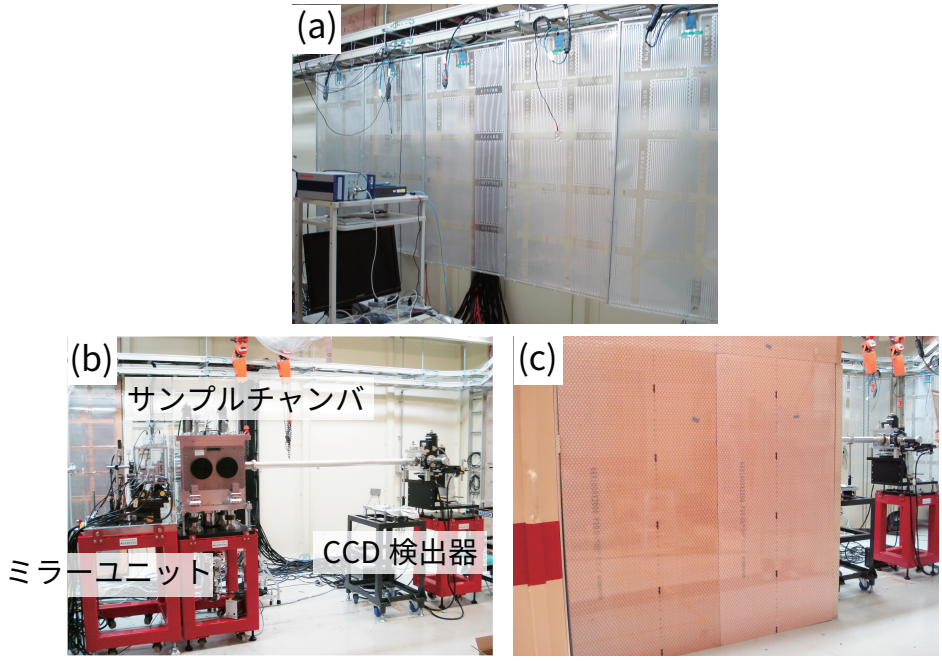

図 3.2　恒温化システムのデジタルカメラ写真．(a) 実験ハッチに取り付けられたパネルヒーター．(b) 実験装置．(c) 実験装置を取り囲む恒温材．

した．10 分ごとの位置ドリフト量が図 3.4(a)，合計量が図 3.4(b) である．10 分ごとでは x 方向 z 方向とも，最大 30 nm 程度であることが分かる．さらに，10 時間での合計ドリフト量は x 方向が 100 nm 程度，z 方向は 500 nm 以下になっていることが分かった．恒温化システムがない場合は 5 μm 程度の位置ドリフトが存在したことから，恒温化システムの導入によって入射 X 線の位置ドリフトが 1/10 以下に抑制された．

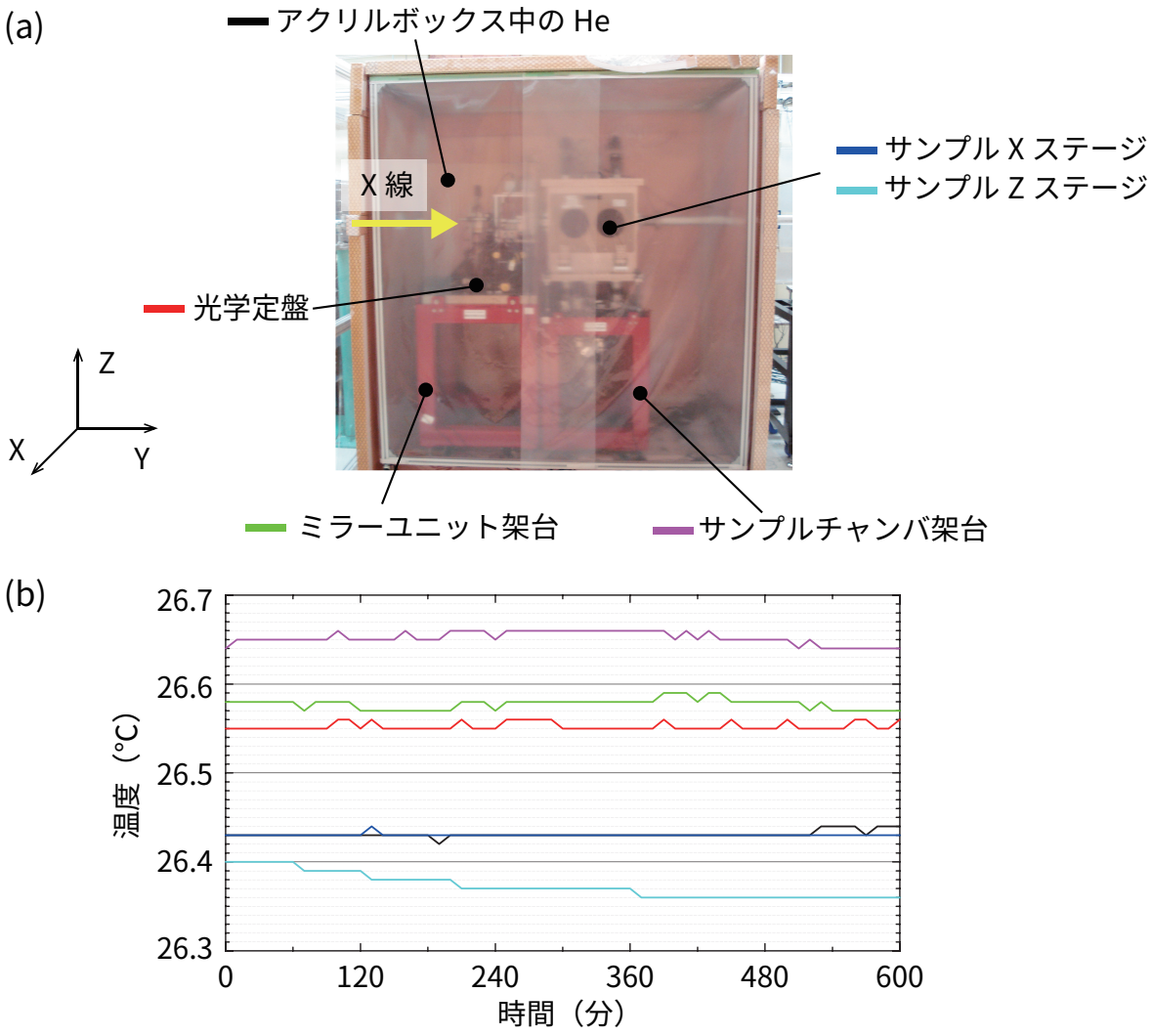

図 3.3　恒温化システム導入後の実験装置の温度変動．(a) 温度の測定位置．(b) 各位置での温度変動．10 時間の測定時間で 0.04°C まで抑制できている．

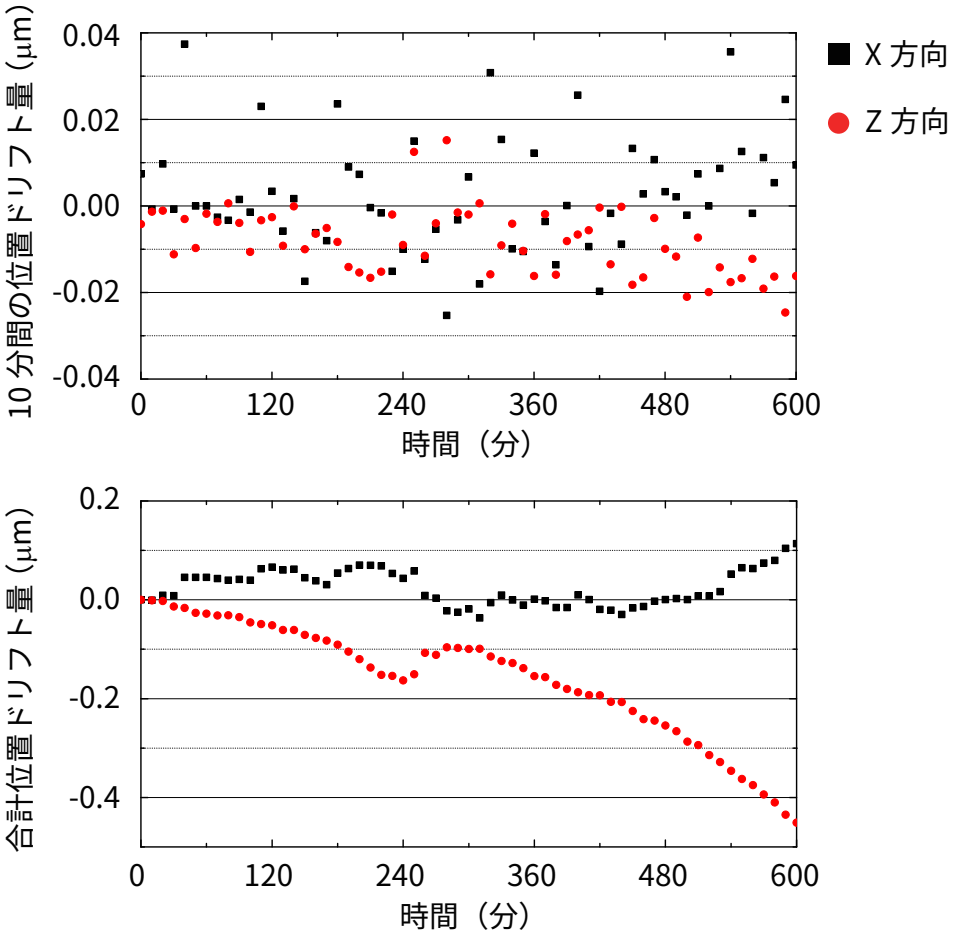

図 3.4　恒温化システム導入後の入射 X 線の位置ドリフト量．(a)10 分ごとの位置ドリフト量．(b) 時間で積算した合計位置ドリフト量．

3.2.3　入射 X 線の照射位置エラー修正法

3.2.2 項で述べた実験系の恒温化システムによって，温度変動を 1/10 以下まで抑制したものの，所望の空間分解能である 10 から 20 nm と比較すると，無視できない位置ドリフトが残存していると言える．そこで，我々は試料構造を利用した入射プローブの照射位置エラー修正法を考案し，測定手順の 1 つとして実装した．この手法は，集光 X 線の 1 次元強度プロファイルを優れた SNR で取得する技術である，暗視野ナイフエッジ走査法 [78] を利用する．暗視野ナイフエッジ走査法の概略図を図 3.5 に示した．集光点にナイフエッジを挿入しながら，暗視野での散乱 X 線強度を測定する．本手法を用いれば，透過 X 線強度を利用するワイヤースキャン法よりも良い SNR で集光 X 線の 1 次元強度プロファイルを取得できる．

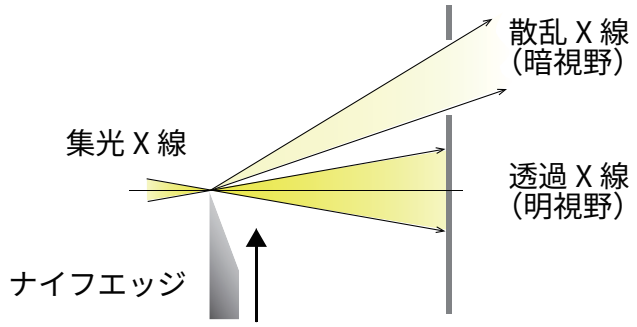

図 3.5　暗視野ナイフエッジ走査法の模式図．ナイフエッジを挿入しながら，暗視野の散乱 X 線強度を測定する．横軸をナイフエッジの位置，縦軸を暗視野散乱 X 線の強度としてプロットすると集光 X 線の 1 次元強度プロファイルが得られる．

我々の実験における手順としては，試料の特徴的な構造をナイフエッジとして利用して集光 X 線の 1 次元強度プロファイルを取得し，ガウス関数でフィッティングを行う．そして，フィッティング曲線の頂点を基準位置とする．各回折強度パターンを取得する前に水平，垂直方向ともに基準位置を見つけて，そこから照射位置へ移動することで，正しい位置に入射プローブを照射できると考えた．このときの位置精度は，ガウス関数によるフィッティングの精度とピエゾステージの位置再現性に依存し，5 nm 以下と見積もられる．照射位置エラー修正法に利用した Ta ジーメンススターテストチャートのエッジ構造と孤立 Au ナノ粒子の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）像を，図 3.6(a)(b) に示した．熱の発生源となるステッピングモーターステージを利用せずにすむよう，これらの基準位置と観察領域との距離は，ピエゾステージの可動範囲である 100 μm 以下に収まるようにした．例として，Ta ジーメンススターテストチャートのエッジ構造を利用して得た入射 X 線の水平方向強度プロファイルを図 3.6(c) に示した．赤の実線で示したのが強度プロファイルのガウスフィット曲線であり，矢印で示した頂点が基準位置である．

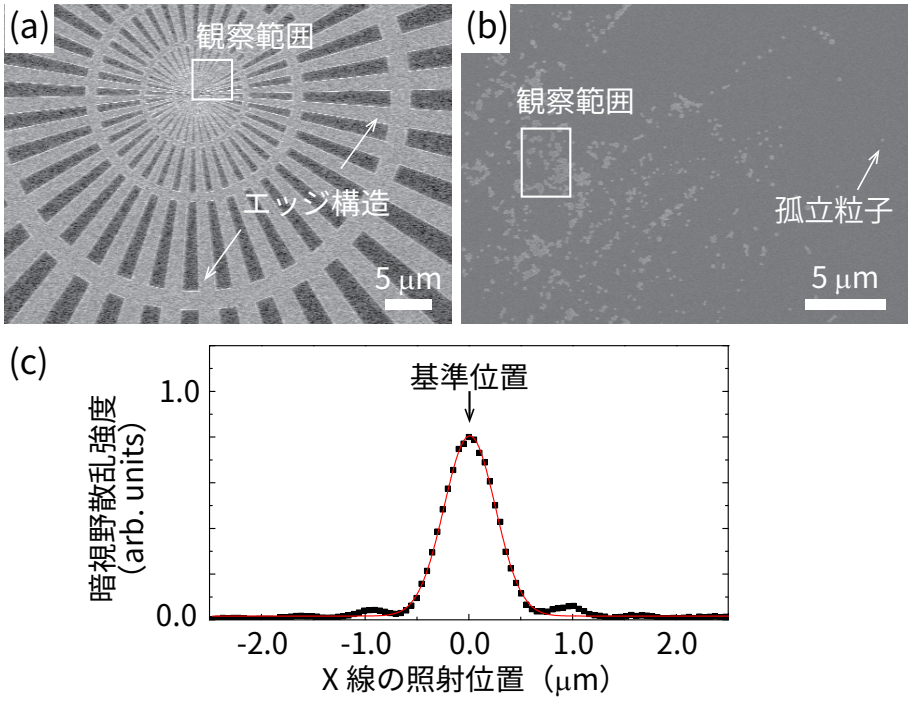

図 3.6　試料構造を利用した入射 X 線の照射位置エラー修正法．(a)Ta ジーメンススターテストチャートを測定するときは，水平方向，垂直方向の 2 つのエッジ構造を利用した．(b)Au ナノ粒子を測定するときは，孤立したナノ粒子を利用した．(c)Ta ジーメンススターテストチャートのエッジ構造を利用して取得した入射 X 線の水平方向強度プロファイル．ガウス関数によるフィッティング曲線の頂点を基準位置として定義する．

3.2.4　回折強度パターン

図 3.7(a) に Ta ジーメンススターテストチャートの SEM 像を示す．SEM 像中の赤点は X 線の各照射位置を示している．500 nm のステップ間隔で 7（水平方向）×7（垂直方向）点を走査し，各点でビームストップとアテネータを使い分け，49 枚の回折強度パターンをそれぞれで取得した．1 点あたりの露光時間は，ビームストップを利用して低空間周波数領域の回折強度パターンを取得した際は 30 秒，アテネータを利用してダイレクトビームと高空間周波数領域の回折強度パターンを取得した際は 80 秒であった．黄点で示した位置に X 線を照射したときの回折強度パターンが図 3.7(b) である．アテネータの影になる領域の回折強度パターンは，厚さ 2 mm の Al による 11.8 keV の X 線の吸収量から復元した．回折強度パターンの最大空間周波数は 60 μm^{-1} であり，実空間でのピクセルサイズに換算すると 8.3 nm になる．

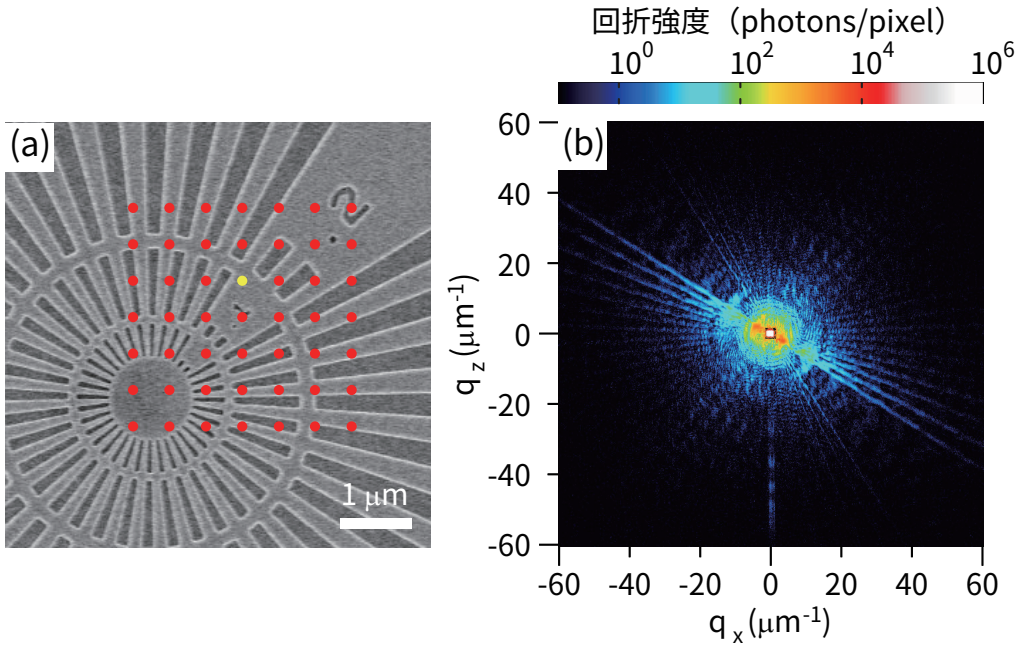

図 3.7　Ta ジーメンススターテストチャートの回折強度パターン．(a)Ta ジーメンススターテストチャートの SEM 像．赤点は照射位置を示している．(b)(a) の黄点で示した位置に X 線を照射したときの回折強度パターン．ビームストップとアテネータを切り替えて取得した 2 枚の回折強度パターンを，2 枚に共通したピクセルを利用して貼り合わせている．

3.3　再構成像

3.3.1　Ta ジーメンススターテストチャート

取得した 49 枚の回折強度パターンに 2.5.3 項でまとめた位相回復アルゴリズム ePIE [28] を適用して再構成計算を行った．また，2.5.5 で述べた試料による X 線の吸収を無視する弱位相物体近似 [31] を利用した．再構成された試料像とその拡大像を図 3.8 に示した．観察領域は $5 \times 5\,\mu\mathrm{m}^2$ である．X 線タイコグラフィでは，入射 X 線のステップ間隔は既知情報として取り扱うため，位置ドリフトの影響が顕著であった恒温化システムを導入する前では，図 3.9 に示すように再構成像の取得は困難であった [79]．しかし，恒温化システムを導入後の本解析ではアーティファクトがなく鮮明な試料像を再構成できている．さらに，拡大像からは 50 nm の最小構造が鮮明に可視化されていることが分かる．また，入射 X 線の波長 λ，試料を構成す

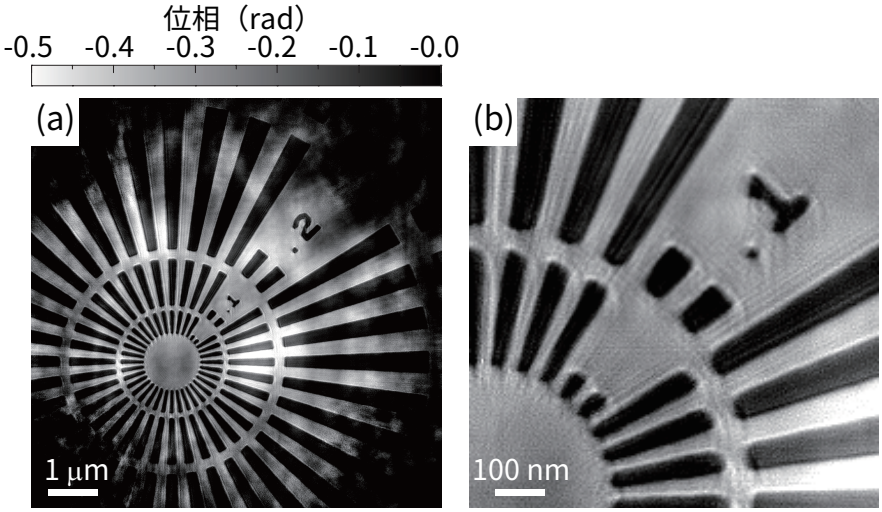

図 3.8　Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像．(a) 再構成位相像．観察領域は $5 \times 5\,\mu\mathrm{m}^2$ である．(b) 拡大像．50 nm の最小構造が鮮明に再構成されている．

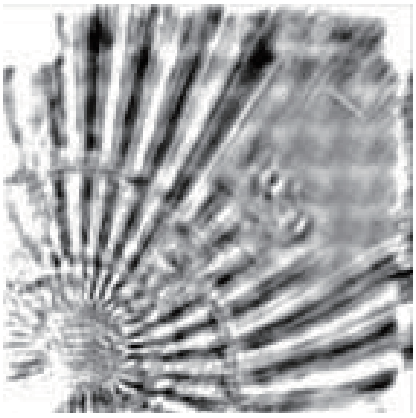

図 3.9　恒温化システムなしの場合の再構成像．装置の熱膨張と熱収縮による入射プローブの試料に対する位置ドリフトのために反復的位相回復計算が収束せず，試料の構造を再構成できていない．

る元素もしくは化合物の複素屈折率の位相項 δ，試料の厚さ z を利用して，試料による入射 X 線の位相変化量 ϕ は，

$$\phi = \frac{2\pi z}{\lambda}\delta \tag{3.1}$$

と表現できる．今回の再構成像の位相の値 0.2 rad は，厚さ 200 nm の Ta に対する 11.8 keV の X 線の位相変化量の理論値と，良い一致を示している．

3.3.2 入射 X 線波動場

図 3.10 に試料像と同時に再構成された入射 X 線の波動場を示した．図 3.10(a) が 2 次元の再構成強度分布と位相分布であり，強度分布の断面を図 3.10(b) に黒色の実線で示す．KB 配置の全反射ミラーによる集光ビームを入射プローブとして用いているため，矩形開口からのフラウンホーファー回折に相当する sinc 関数状の強度分布が再構成されている．また，断面強度プロファイルを，すでに確立された手法である暗視野ナイフエッジ法によって取得した 1 次元強度プロファイル（赤色の断線）と比較したところ，良い一致を示した．つまり，タイコグラフィによって信頼度の高い強度分布が再構成されていると言える．さらに，タイコグラフィでは 2 次元で強度分布だけでなく位相分布も再構成できるため，角スペクトル法 [80, 81] と組み合わせれば，3 次元でのビームキャラクタリゼーションが可能となる．

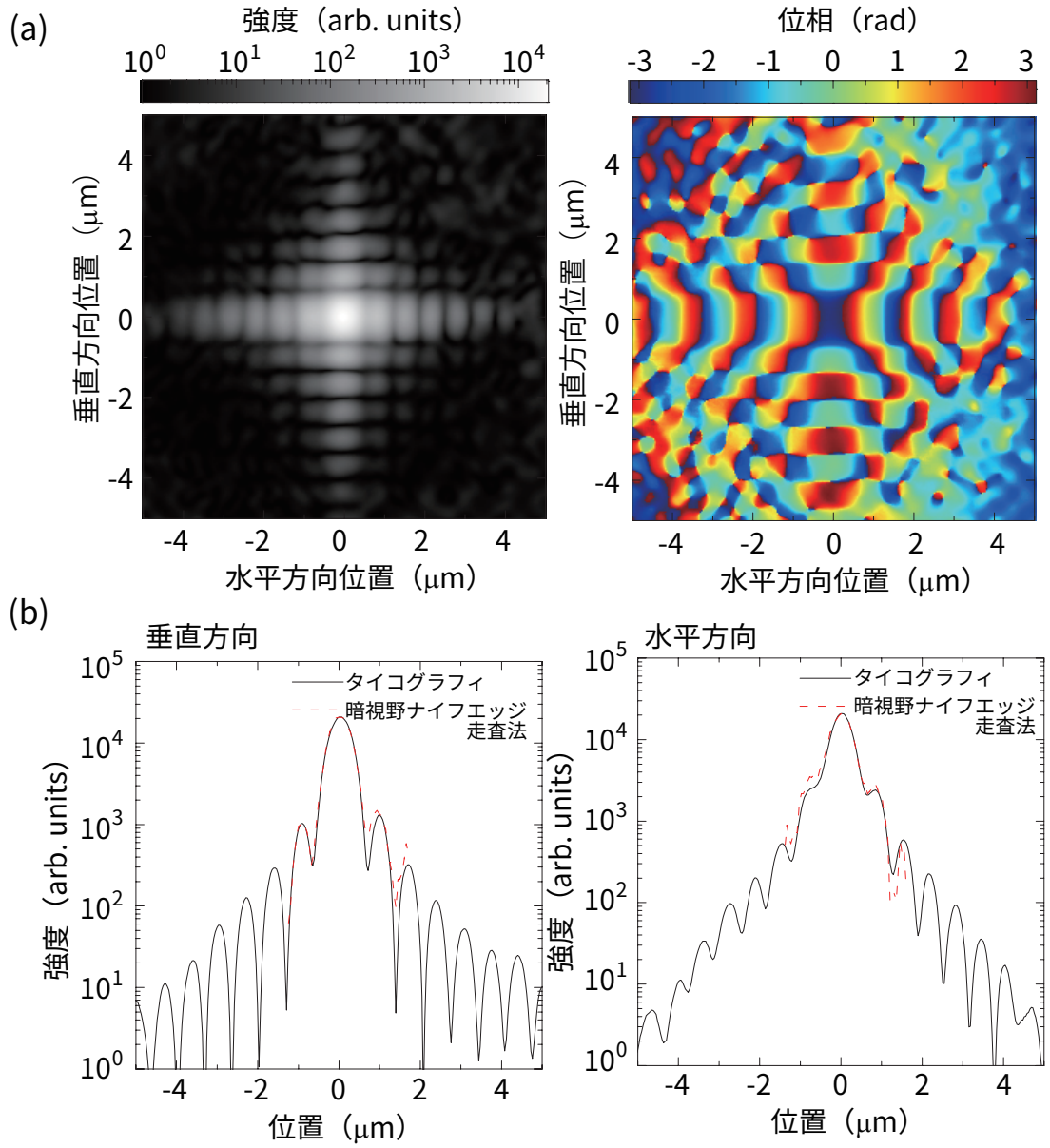

図 3.10　入射 X 線波動場の再構成像．(a) 強度分布と位相分布．(b)X 線タイコグラフィで再構成された 2 次元強度分布の断面と暗視野ナイフエッジ走査法によって取得した入射 X 線の 1 次元強度プロファイルの比較．両者は良く一致しており，X 線タイコグラフィによる再構成像の確かさを保証している．

3.3.3 Au ナノ粒子

Au ナノ粒子を試料として用いたタイコグラフィ測定では，500 nm のステップ間隔で 5（水平方向）×7（垂直方向）点を走査させ 35 枚の回折強度パターンを取得して再構成計算を行った．初期推定入射波動場関数には，Ta ジーメンススターテストチャート観察時に再構成された入射波動場を用いた．図 3.11(a) に Au ナノ粒子の SEM 像，図 3.11(b) には同じ領域の再構成像を示した．長周期のアーティファクトが現れている原因としては，アテネータによって減衰した上で取得した低空間周波数領域の回折強度パターンの SNR が悪いことが挙げられる．図 3.11(c) に再構成像の中心部分にあるナノ粒子の拡大図を示した．これより，100 nm 程度のナノ粒子を鮮明に観察できていることが分かる．赤線で示した部分のラインプロファイルより，このエッジ構造は 17 nm の空間分解能で解像できていると言える．

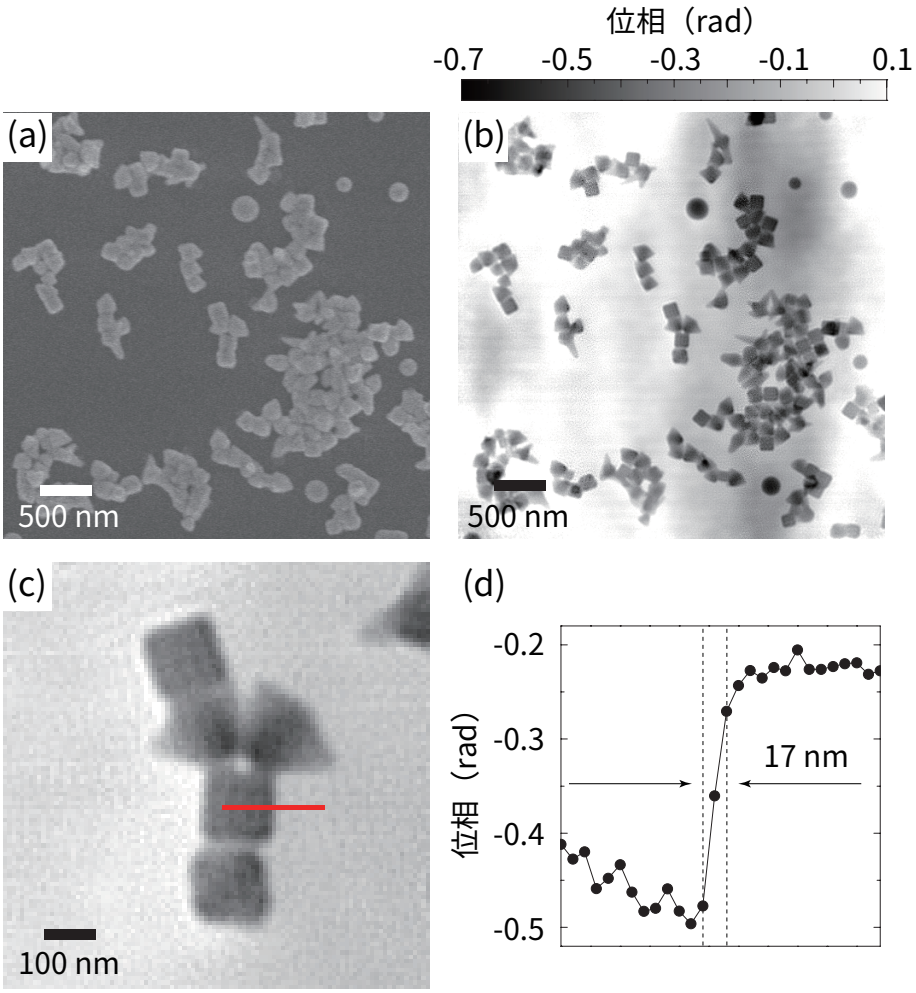

図 3.11　Au ナノ粒子の再構成像．(a) 観察領域の SEM 像．(b) 再構成像．(c) 拡大像．(d)(c) 中の赤線で示した部分のラインプロファイル．このラインプロファイルから空間分解能は 17 nm と見積もられる．

3.4 結言

本章では，高空間分解能 X 線タイコグラフィの装置開発と実証実験に関して述べた．全反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線照射位置エラー修正法という 3 つの要素技術開発を行うことで空間分解能を制限していた実験的要因を取り除き，Ta ジーメンススターテストチャートと Au ナノ粒子の高空間分解能観察を実現した．以下に本章の内容をまとめる．

(1) パネルヒーター，測温抵抗体，PID 制御から構成される恒温化システムを開発し，実験ハッチと実験装置の温度変動は恒温化システム導入前の 1/10 まで抑制された．その結果，入射 X 線の位置ドリフトは 10 時間で 500 nm と，導入前の 5 μm と比較して 1/10 になった．

(2) 恒温化システム導入後も残存する位置ドリフトへの対策として，試料構造を利用して暗視野ナイフエッジ走査法を行い，得られた入射 X 線の 1 次元強度プロファイルの頂点を基準位置とする，入射 X 線照射位置エラー修正法を考案し実装した．その結果，5 nm の精度で位置エラーを修正することに成功した．

(3) 全反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線照射位置エラー修正法を導入した X 線タイコグラフィ装置で Ta ジーメンススターテストチャートの測定を行った．回折強度パターンを取得する際は，ビームストップとアテネータを使い分けることで，10^6 の強度ダイナミックレンジをもつ回折強度パターンを取得した．再構成計算の結果，Ta ジーメンススターテストチャートの 50 nm の最小構造を鮮明に再構成できた．また，同時に再構成された入射 X 線の波動場の断面プロファイルは，暗視野ナイフエッジ走査法によって取得された集光ビームの 1 次元強度プロファイルと良い一致を示した．この結果は正しい再構成像を得られていることを裏書している．

(4) Au ナノ粒子を試料として用いたタイコグラフィ測定も続けて行った．解析の際，初期推定入射波動場関数として，Ta ジーメンススターテストチャート観察時に再構成された入射波動場を用いた．1 つのナノ粒子の断面プロファイルから空間分解能は 17 nm と見積もられた．

第 4 章

高位相感度 X 線タイコグラフィ

4.1 緒言

物質中で X 線が吸収される場合，物質に対する X 線の屈折率 n は，

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{4.1}$$

と複素数で表される．位相項 δ と吸収項 β は，古典電子半径 r_e，X 線の波長 λ，j 種の原子散乱因子 $f_j = f_j^0 + f_j' + if_j''$，$j$ 種の原子の数 n_j，j 種原子の電子数 Z_j を用いて，

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_j \left(Z_j + f_j'\right) \\ \beta &= \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_j f_j'' \end{aligned} \tag{4.2}$$

とそれぞれ表され，屈折率は X 線の波長に依存していることが分かる．位相項 δ は吸収項 β と比較して材料系試料で 1 桁程度，軽元素で構成される生物系試料では 3 桁程度大きいことが知られている [82]．X 線タイコグラフィでは試料の複素屈折率を反映した複素試料関数が再構成される．つまり，吸収像だけでなく位相像も再構成されるため，生物試料の内部構造のような吸収コントラストの取得が困難な試料の高空間分解能・高位相感度観察が期待されている．しかし，現状での生物試料の観察例は骨組織 [33] や大きさが数ミクロンの細胞の外形形状 [30, 31, 83] などの数例に限定されている．その原因の 1 つとして，照明光学系由来の強度が強いために，試料由来の散乱信号を優れた信号対雑音比（Signal-to-noise ratio, SNR）で取得できないことにある [31]．第 3 章で述べた照明光学系で取得したラットの大脳皮質神経細胞

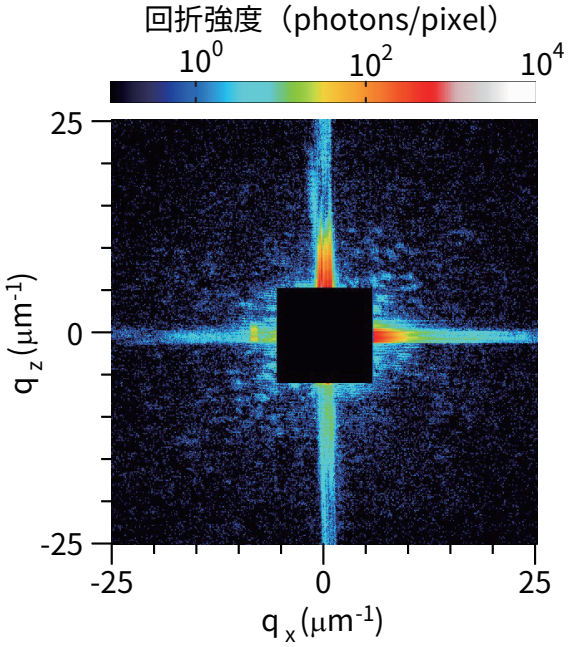

図 4.1　脳神経細胞からの回折強度パターン．十字状に伸びる強度分布は照明光学系由来である．中心の矩形型の領域はビームストップによって強度情報が失われている．ビームストップの周りに見えるスペックルが試料からの散乱信号であるが，照明光学系由来の強度が支配的であることが分かる．

（東京大学（現ハーバード大学） 水谷 治央博士による提供）からの回折強度パターンを図 4.1 に示した．入射 X 線のエネルギーは 8 keV であった．回折強度パターン中心の強度情報が欠損している矩形型の領域はビームストップの影である．十字状に伸びる強い散乱強度は集光照明光学系として利用している KB 配置の全反射ミラーの矩形開口に由来する．有限である強度ダイナミックレンジをもつ検出器では，集光照明光学系由来の強度が強いために微弱な試料由来の回折強度パターンを取得できない．つまり，例にあげた神経細胞などの弱位相物体の X 線タイコグラフィ測定には照明光学系の改良が必要であり，我々は集光素子の焦点面にスリットを設置し，それを空間フィルターとして機能させる光学系を提案した．本章では，空間フィルターを利用した高位相感度 X 線タイコグラフィの，計算機シミュレーションによる事前検討，放射光を利用した実験と解析結果に関して述べる．

4.2 計算機シミュレーションによる空間フィルターの効果の検討

SPring-8 BL29XUL での実験系における空間フィルターの効果を見積もるため，X 線のエネルギー，光学配置，全反射ミラーのパラメータは 4.3 節で述べる実際の実験にのっとり，計算機シミュレーションを行った．光学系の模式図を図 4.2 に示す．簡単のため，垂直方向の 1 次元で波動光学シミュレーションを行った．全反射ミラーの焦点面にスリットを配置し，1.332 m 離れた検出器面における強度分布をスリットの大きさを変えながら調べた．その結果を図 4.3 に示す．スリットの開口サイズの条件は 1) スリットなし，2) 10 μm，3) 100 μm，4) 500 μm の 4 種類である．検出器面における明視野領域では，スリットの有無，開口サイズに依存せず非常に強い強度となる．このため，この部分はビームストップで遮蔽するかアテネータで減衰させることが多い．空間フィルターによる効果は暗視野領域に現れる．基準となるスリットがない場合を青色の実線で示した．黒色の実線で示した開口サイズが 10 μm の場合，スリットがない場合と比較すると暗視野領域の強度が 1 桁から 2 桁程度減衰している．赤色の実線で示した開口サイズが 100 μm の場合は，減衰量が 4 桁程度と非常に高い効果がある．開口サイズが 10 μm の場合は，スリットからの X 線散乱強度が大きくなるため，開口サイズが 100 μm の場合と比較し，暗視野領域での強度が大きくなっていると考えられる．緑色の実線で示した開口サイズが 500 μm の場合は，開口サイズ 100 μm の場合と同様に空間フィルターの効果を確認できるが，その効果は高空間周波数領域に制限されてしまう．以上より，SPring-8 BL29XUL における実験系では，スリットの開口サイズを 100 μm にすると空間フィルターとしての効果が最も大きいことが分かった．

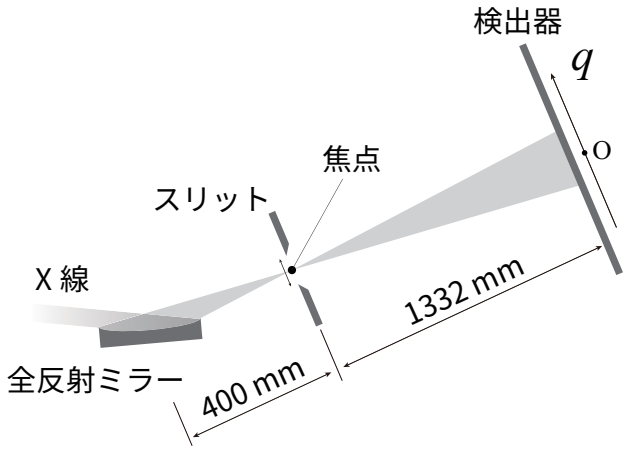

図 4.2　計算機シミュレーションの光学系．垂直方向の 1 次元で行った．全反射ミラーの焦点位置にスリット（空間フィルター）を配置した．スリットの開口サイズを変化させながら検出器における強度分布を計算した．

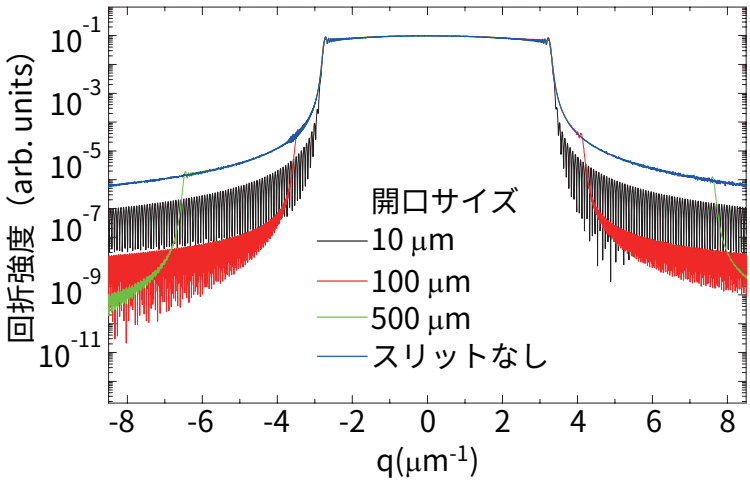

図 4.3　回折強度パターンのスリット開口サイズ依存性．10，100，500 μm の比較から，100 μm が最も効果的に暗視野領域の照明光学系由来の強度を遮断できていることが分かる．

4.3　回折強度パターン取得実験

4.3.1　空間フィルターの作製

実験的には，材質に Ta を利用した矩形型スリットを 2 つ組み合わせて空間フィルターとした．Ta 箔の厚さは，上流側で 20 μm，下流側で 10 μm とした．下流側のスリットの役割は，上流側のスリットからの散乱 X 線を除去することである．集束イオンビームを利用して，上流側のスリットには $70 \times 70\,\mu\mathrm{m}^2$，下流側のスリットには $100 \times 100\,\mu\mathrm{m}^2$ の開口を加工した．矩形型スリットの光学顕微鏡像を図 4.4 に示す．

4.3.2　実験条件

Si(111) ブラッグ反射を利用した 2 結晶配置のモノクロメータによって単色化した，エネルギーが 8 keV の X 線を KB 配置の全反射ミラーでスポットサイズ 100 nm に集光した．本実験で利用した全反射ミラーの設計値を表 4.1 に示す．焦点位置の 1 mm 程度上流に 4.3.1 項で述べた 2 枚の矩形型スリットから構成される空間フィルターを設置した．厚さ 12 nm の極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートを焦点位置に配置した．厚さ 12 nm の Ta に対するエネルギーが 8 keV の X 線の位相変化量は $0.02\,\mathrm{rad} = \lambda/314$ であり，この試料の観察には非常に高い位相感度が求められることが分かる．回折強度パターンを取得する直接撮像型 CCD 検出器（Princeton Instruments 社製 PI-LCX1300）は試料の 1.334 m 下流に配置した．

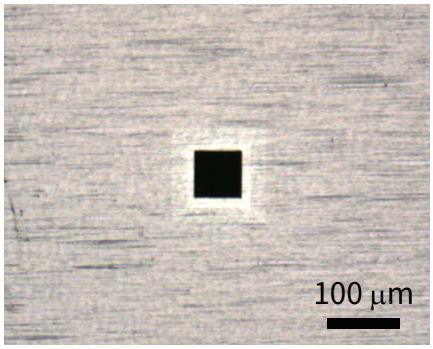

図 4.4　矩形型スリットの光学顕微鏡像．

表 4.1　100 nm 集光全反射ミラーの設計値

	水平方向集光ミラー	垂直方向集光ミラー
ミラー中心位置での入射角（mrad）	4.4	6
光源–ミラー中心間距離（m）	48.105	48.0
焦点距離（mm）	295	400
有効領域（mm^2）	92.9×9.5	94.0×9.7

4.3.3　実験における空間フィルターの効果

空間フィルターの効果を実験的に確かめるために，試料を配置せずに空間フィルターがない場合とある場合で回折強度パターンを取得した．図 4.5(a) に空間フィルターがない場合とある場合の光学系模式図を示し，それぞれに対応する回折強度パターンを図 4.5(b) に示した．露光時間はどちらの場合も 100 秒である．空間フィルターがない場合は図 4.1 でも言及した照明光学系由来の十字状の強度が見られるが，空間フィルターを設置した場合，それは除去されていることが分かる．

4.3.4　回折強度パターン

図 4.6(a) に厚さ 12 nm の極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートの走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）像を示した．拡大像に示すように最小構造は 17 nm である．SEM 像中の赤点は X 線の照射位置を示しており，150 nm の間隔で 9×9 点をステップ走査して 81 枚の回折強度パターンを取得した．1 点あたりの露光時間は 400 秒であった．黄点で示した位置に X 線が照射したときの回折強度パターンを図 4.6(b) に示した．比較のために，露光時間を 400 秒にそろえて取得した空間フィルターがない場合の回折強度パターンも示す．左側に示した空間フィルターがない場合の回折強度パターンは，十字状の強度によって試料由来の回折強度パターンが埋もれている一方，右側に示した空間フィルターがある場合は，照明光学系由来の強度に妨げられることなく，試料由来の回折強度パターンを優れた SNR で取得できている．

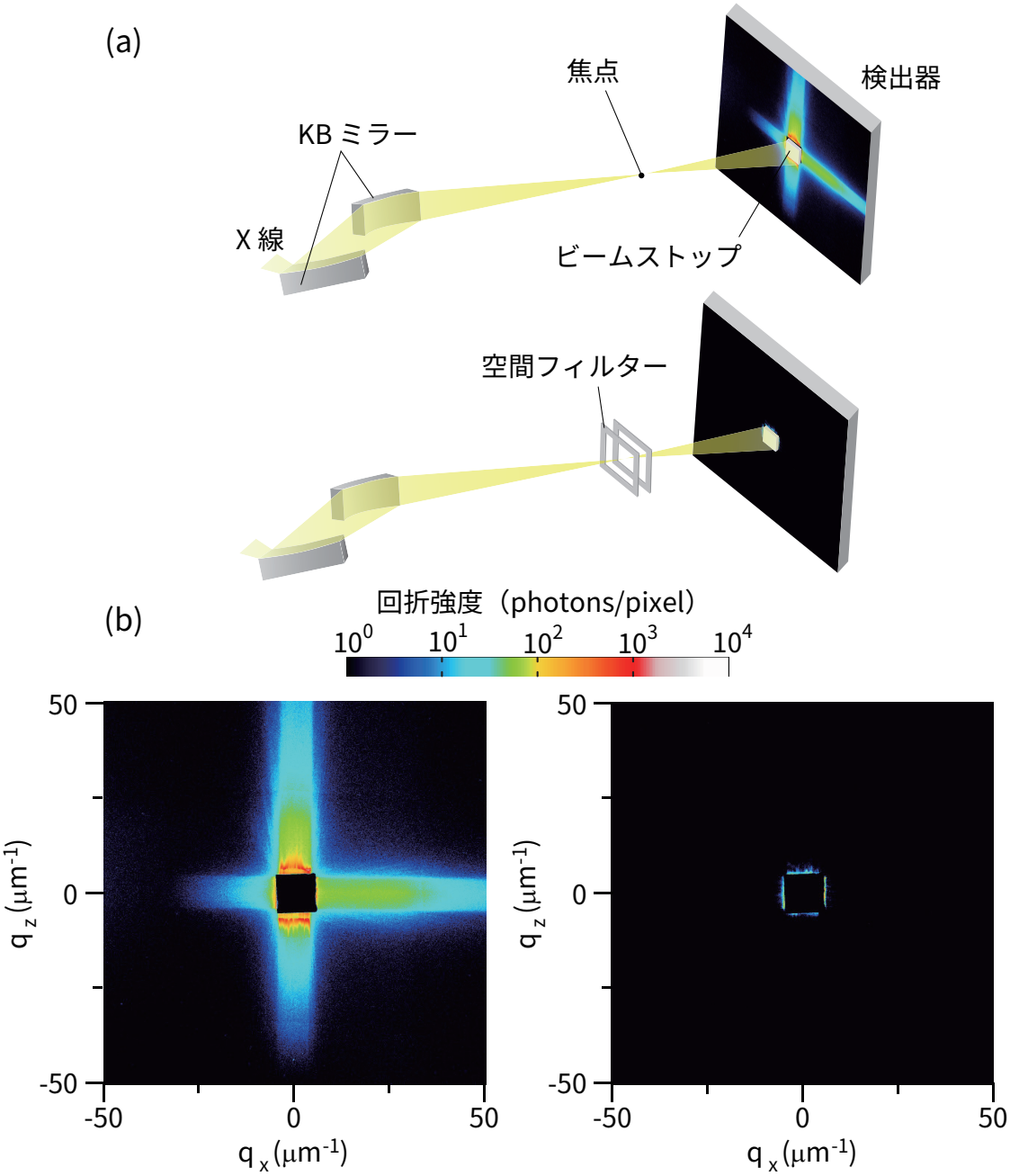

図 4.5　空間フィルターの効果．試料は配置していない．(a) 空間フィルターない場合，ある場合の光学系模式図．(b) それぞれに対応する回折強度パターン．空間フィルターがない場合，照明光学系由来の十字状の強度が確認されるが，空間フィルターを挿入することで除去できている．露光時間はどちらの場合も 100 秒である．

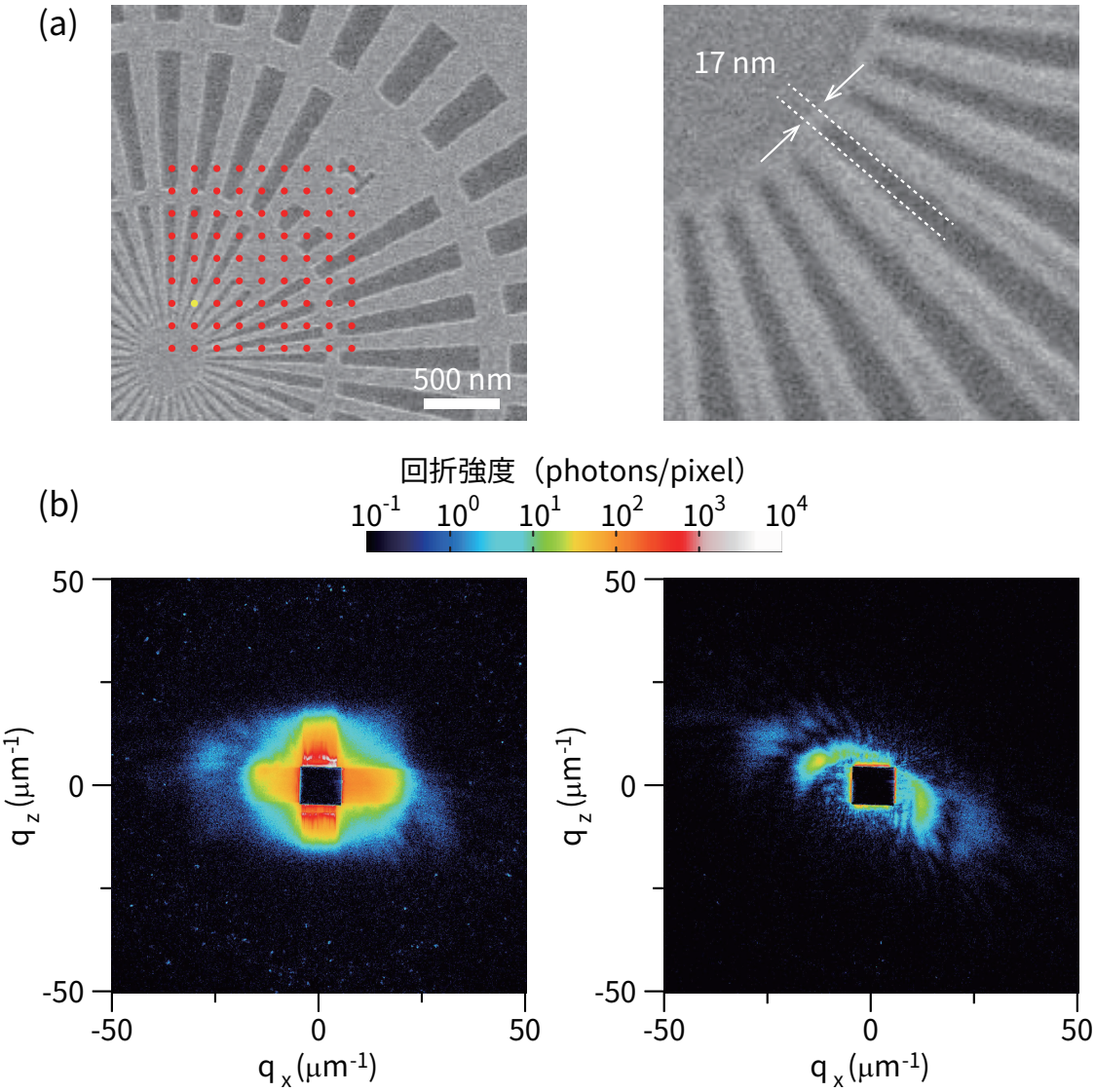

図 4.6　極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートからの回折強度パターン．(a)Ta ジーメンススターテストチャートの SEM 像．図中の赤点は X 線の照射位置を表している．拡大像から最小構造は 17 nm であることが分かる．(b)(a) の SEM 像中の黄点で示した部分に X 線が照射したときの回折強度パターン．左側が空間フィルターのない場合，右側がある場合．露光時間はともに 400 秒である．

4.4　高解像極薄の Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像

取得した 81 枚の回折強度パターンに弱位相物体近似 [31] を取り入れた ePIE [28] を適用し，試料像を再構成した．再構成された位相像を図 4.7(a) に示した．コントラスト良く試料像を再構成できており，最小構造である 17 nm の構造が確認できる．さらに，再構成位相像のヒストグラムを図 4.7(b) に示す．2 つのガウス関数でフィッティングを行い，ガウス関数の標準偏差 σ を位相感度と定義する．それぞれのガウス関数の標準偏差 σ は，0.008，0.009 rad となり， $0.01\,\mathrm{rad} = \lambda/628$ より優れた位相感度を達成したといえる．さらに，2 つのガウス関数のピークの差は 0.02 rad であり，これは厚さ 12 nm の Ta に対するエネルギーが 8 keV の X 線の位相変化量の理論値 [84] と一致しており，X 線タイコグラフィによる定量的な高空間分解能高感度観察に成功したと言える．

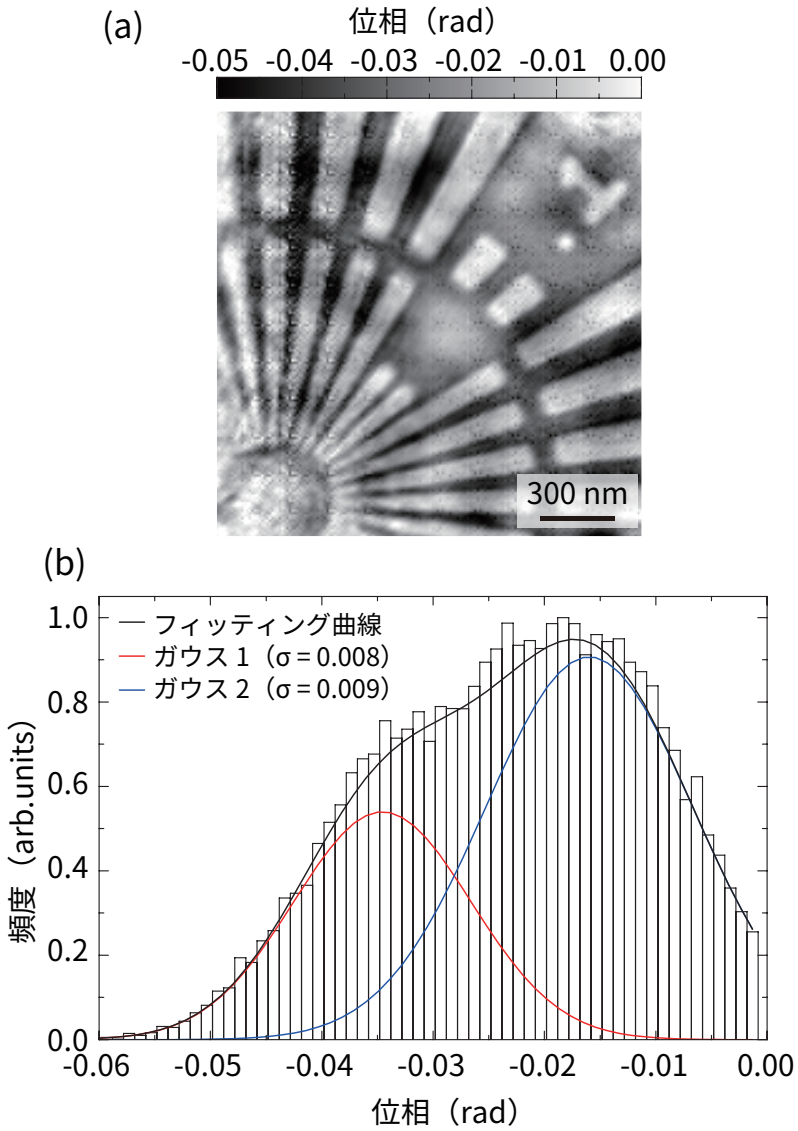

図 4.7　極薄高解像 Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像．(a) 再構成像．Ta ジーメンススターテストチャートの最小構造である 17 nm 幅を解像できている．(b) 再構成像の位相ヒストグラム．ヒストグラムを 2 つのガウス関数でフィッティングして，それらの標準偏差を位相感度として定義すると，0.01 rad を超える位相感度を達成できていることが分かる．

4.5 結言

本章では，空間フィルターを利用した高位相感度 X 線タイコグラフィの研究に関して述べた．以下に本章の内容をまとめる．

(1) 計算機シミュレーションによって，集光ビームの焦点位置に配置される空間フィルターの効果を検討した．その結果，開口サイズが 100 μm のスリットを配置することによって検出器面における照明光学系由来の暗視野強度を 4 桁程度減衰できることが分かった．

(2) Ta 箔に集束イオンビームによって矩形型開口を加工し，空間フィルターを作製した．SPring-8 BL29XUL において，厚さ 12 nm の Ta ジーメンススターテストチャートからの回折強度パターンを取得した．空間フィルターがない場合とある場合を比較すると，その差は歴然であり，空間フィルターがない場合は試料由来の散乱信号を取得する事は困難であったが，空間フィルターを挿入することによって，優れた SNR で弱位相物体からの回折強度パターンを取得できた．

(3) 取得した回折強度パターンに反復的位相回復計算を適用し再構成された試料像から，17 nm の空間分解能， 0.01 rad を上回る位相感度を達成していることが分かった．

第 5 章

暗視野 X 線タイコグラフィ

5.1　緒言

第 3 章，第 4 章で述べてきたように，我々は全反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線の照射位置エラー修正法，空間フィルターといった様々な要素技術開発によって X 線タイコグラフィの高空間分解能化，高位相感度化を達成してきた．さらなる高空間分解能化，高位相感度化に向けた障壁の 1 つが検出器の強度ダイナミックレンジである．実験で利用される検出器の強度ダイナミックレンジは有限であるために，観察対象となる試料が弱位相物体の場合，試料由来の回折強度パターンは，試料以外に由来する寄生散乱強度や検出器の読出しノイズ，フォトンショットノイズなどに埋もれやすくなってしまう．図 5.1 は計算機シミュレーションによって算出した厚さ 50 nm のタンパク質に相当する弱位相物体に 8 keV の X 線を照射したときの回折強度パターンである．空間分解能は優れた信号対雑音比（Signal-to-noise ratio, SNR）で取得した回折強度パターンの最大空間周波数で決定し，位相感度は試料の大きな構造情報をもつ透過 X 線領域におけるホログラムパターンを取得できるかが 1 つの目安となる．図 5.1 に示すように，試料が弱散乱体の場合，回折強度パターン中心のホログラムと高空間周波数領域の回折強度パターンを同時に取得するためには，10^9 という非常に大きな強度ダイナミックレンジが検出器に求められることが分かる．

そこで我々は，回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮する手法として，インラインホログラムとビームストップを利用する暗視野 X 線タイコグラフィを提案した．本章では、はじめに暗視野 X 線タイコグラフィの原理を説明し，計算機シミュレーションによって本手法の有効性を議論する．その後，SPring-8 BL29XUL において行った試料に Ta ジーメン

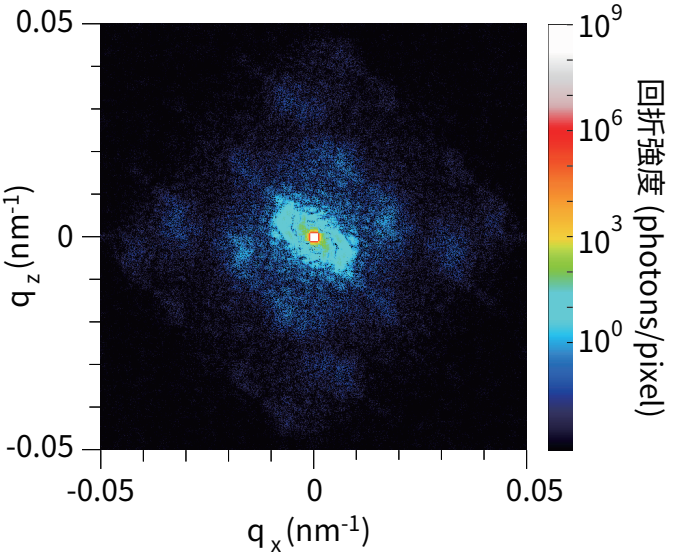

図 5.1　計算機シミュレーションによる弱位相物体からの回折強度パターン．X 線タイコグラフィでは入射プローブの情報をもつ明視野領域の回折強度パターンも取得することが望ましいため，検出器に求められる強度ダイナミックレンジが非常に大きくなる．

ススターテストチャートを用いた実証実験と磁性細菌 MO-1 の高空間分解能内部構造観察へ応用した結果に関してまとめる．

5.2　暗視野 X 線タイコグラフィの原理

本節では暗視野 X 線タイコグラフィの原理を，集光照明光学系を利用した一般的な X 線タイコグラフィの光学配置と比較することで説明する．集光 X 線タイコグラフィの模式図を図 5.2 に示す．集光素子の焦点に試料を配置し，回折強度パターンを取得する．図 5.2 で濃い黄色で示している部分が透過 X 線領域であり明視野領域と呼ばれる．一方，薄い黄色は回折 X 線の拡がりを表している．この部分は暗視野領域と呼ばれる．集光 X 線のスポットサイズ w は波長 λ と開口数 NA を利用して

$$w = \frac{\lambda}{2\mathrm{NA}} \tag{5.1}$$

と表される．また回折面における明視野の大きさ $\mathrm{D_{bright}}$ は

$$\mathrm{D_{bright}} = \frac{aL}{f_b} \tag{5.2}$$

と表される．a は集光素子の開口大きさ，L は試料と検出器間距離（カメラ長）である．f_b は集光素子の背面焦点距離である．光学配置は 5.4 節で述べる SPring-8 BL29XUL における光学系を想定し，試料による最大位相変化量が厚さ 50 nm 程度のタンパク質に対する 6.5 keV の X 線の位相変化量である場合，暗視野領域の中で最も強度の大きいピクセルと明視野領域のピクセル（明視野領域の中での強度分布は，暗視野領域と明視野領域との強度差を考えると無視できる程度になっている．）では，検出器 1 ピクセルあたりのフォトン数を比較すると，10^5 photons/pixel 程度の差があることが計算機シミュレーションから明らかになった．平面波照明型のコヒーレント X 線回折イメージングと異なり，入射 X 線の波動場を再構成する X 線タイコグラフィでは，暗視野領域だけでなく明視野領域の回折強度を同時に取得することが望まれるため，結果として大きな強度ダイナミックレンジが求められる．第 3 章，第 4 章で述べた実験では，検出器の強度ダイナミックレンジが十分ではないため仕方なくビームストップを利用しているという状況であった．

暗視野 X 線タイコグラフィの模式図を図 5.3 に示す．試料の上流に円柱構造体を配置することで従来の回折強度パターンに加えて試料の大きな構造情報をもつインラインホログラムを取得する．また，明視野領域はビームストップによって遮蔽する．明視野領域の回折強度パターンを利用せずに再構成計算を行うため，本手法を “暗視野”X 線タイコグラフィと名付けた．インラインホログラムの大きさ $\mathrm{D_{hologram}}$ は円柱構造体の半径 r，波長 λ，参照光源と検出器間の距離 L' をもちいて，

$$\mathrm{D_{hologram}} = \frac{2\lambda L'}{r} \tag{5.3}$$

と表される．暗視野タイコグラフィが機能するための条件は 3 つある．1 つは，

$$r < w \tag{5.4}$$

と円柱構造体の半径 r が集光スポットサイズ w よりも小さくなることである．これが成立すれば，インラインホログラム $\mathrm{D_{hologram}}$ が集光 X 線の明視野領域である $\mathrm{D_{bright}}$ よりも高角側へ拡がり，ビームストップによってインラインホログラムが遮蔽されない．もう 1 つの条件は，

$$S > w \tag{5.5}$$

と参照面における参照ビームの大きさ S がスポットサイズ w よりも大きくなることである．S はインラインホログラムがもつ試料の最大構造情報に相当する．つまり，(5.5) 式が満たさ

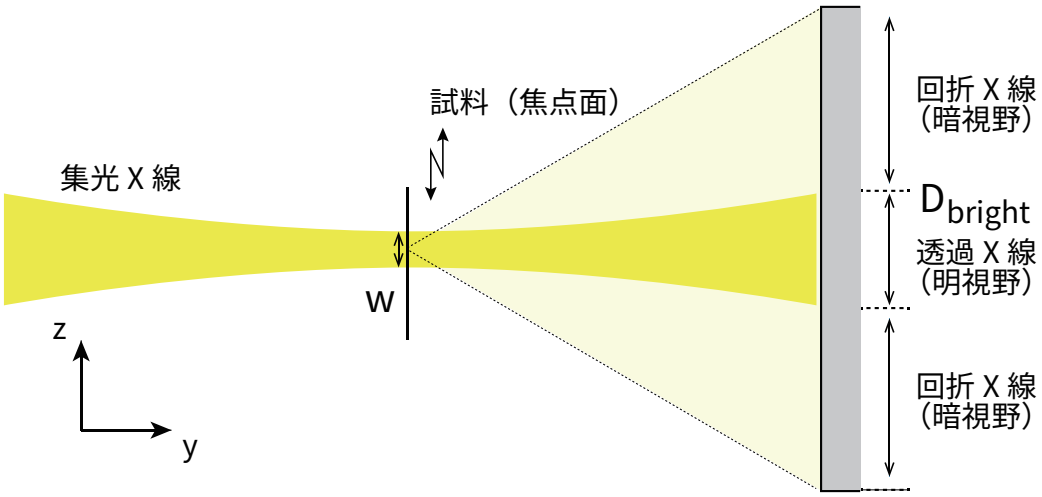

図 5.2　集光 X 線タイコグラフィの光学配置．w は集光ビームのスポットサイズ，$\mathrm{D_{bright}}$ は集光 X 線の検出器面における明視野領域の大きさを表している．

れるとき，インラインホログラムはビームストップによって失われた明視野領域の試料情報の少なくとも一部をもつということである．3 つ目の条件が体積と元素で決まる円柱構造体の全電子数である．全電子数が大きすぎると円柱構造体に由来する回折強度パターンに試料由来の回折強度パターンが完全に埋もれてしまい，そもそも試料像の再構成が不可能になってしまう．逆に小さすぎるとインラインホログラムの効果が限定され，ビームストップによるデータ欠損を補完できない．最適値は照明光学系や検出器の強度ダイナミックレンジ，所望の空間分解能などにも依存するため一般化は難しいので，実際の実験を想定した計算機シミュレーションにより最適値を求めるのが妥当である．我々の場合では，材質が Au や Ta なのであれば，直径が 100 nm，高さが 500 nm が最適と見積もられた．実際に作製することを考えると，作製方法や経済的なコストにも気を配る必要がある．以上の 3 つの条件を満足することで，インラインホログラムによってビームストップによる試料情報の欠損を補完可能となり，ある空間分解能，ある位相感度での試料観察に必要な回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮できると考えた．

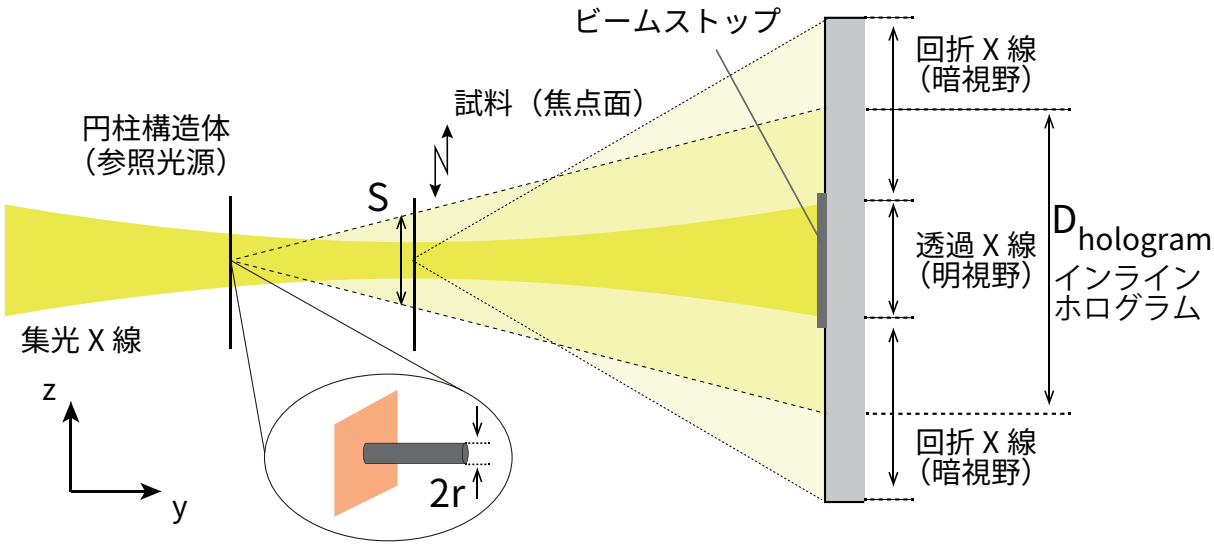

図 5.3　暗視野 X 線タイコグラフィの光学配置．r は円柱構造体の半径，S は試料位置における参照ビームの大きさ，$D_{hologram}$ は検出器面におけるインラインホログラムの大きさを表している．

表 5.1　暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおけるパラメータ

X 線のエネルギー	6.5 keV
スポットサイズ	600 nm
参照物体位置	試料の 500 μm 上流
円柱構造体	Au，直径 100 nm，高さ 500 nm
カメラ長	1374 mm

5.3　計算機シミュレーションによる基礎検討

5.3.1　計算機シミュレーションの各種パラメータ

暗視野 X 線タイコグラフィの有効性を確かめるため，計算機シミュレーションによる基礎検討を行った．表 5.1 に計算機シミュレーションのパラメータをまとめた．これらは SPring-8 BL29XUL での実験を想定している．円柱構造体がないとき，あるときの試料面における波

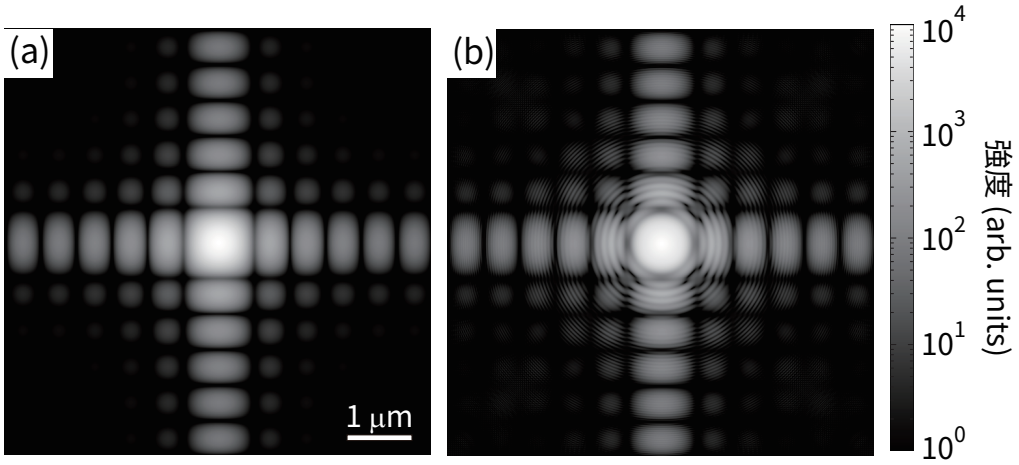

図 5.4　試料位置における X 線波動場の 2 次元強度分布．円柱構造体が (a) ない場合と (b) ある場合．KB 配置の全反射ミラーのフラウンホーファー回折に加えて，円柱構造体に由来する同心円状の強度分布が確認できる．

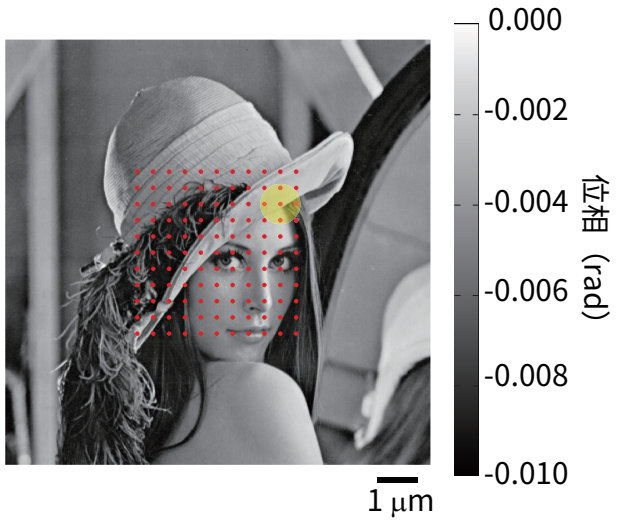

図 5.5　計算機シミュレーションで試料として利用したレナ画像．赤点で示したのが各照射位置である．図 5.6 に黄点で示した位置に X 線が照射したとして計算した回折強度パターンを示している．

動場の強度分布を図 5.4 に示す．KB 配置の全反射ミラー光学系を想定しているため，矩形開口からのフラウンホーファー回折を確認できる．円柱構造体がある場合は，それに加えて同心円状の円形開口からのフラウンホーファー回折も重なっていることが分かる．図 5.5 に示したのが，今回の計算機シミュレーションにおいて試料として利用したレナ画像である．この画像は，画像処理研究におけるテスト画像として一般的に用いられる．試料による入射 X 線の最大位相変化量は弱位相物体を想定して 0.01 rad とした．図 5.5 の図中に赤点で示した位置が X 線の各照射位置である．400 nm の間隔で 11×11 点をステップ走査して 121 枚の回折強度パターンを計算機上で算出した．

5.3.2 回折強度パターン

暗視野 X 線タイコグラフィの効果を確認するために，円柱構造体があるかないか，ビームストップがあるかないかの組み合わせが異なる 3 つの条件で計算機シミュレーションを行った．想定した検出器の仕様を表 5.2 にまとめた．再構成像のピクセルサイズ Δx は，入射 X 線の波長 λ，カメラ長 L，検出器のピクセルサイズ P，検出器のピクセル数 N を用いて，

$$\Delta x = \frac{\lambda L}{PN} \tag{5.6}$$

とできる．今回は，再構成像のピクセルサイズが 10 nm になるように各種パラメータを設定した．明視野領域は 11×11 ピクセルで，ビームストップの大きさは 60×60 ピクセルとした．それぞれの配置と回折強度パターンの特徴，入射フォトン数，検出されたフォトン数を表 5.3 にまとめた．配置 1 では明視野領域の強度が非常に強いために，暗視野領域の回折強度パターンがフォトンショットノイズに埋もれている．言い換えると，この条件で暗視野領域の回折強度パターンを取得するためには，検出器の強度ダイナミックレンジが十分ではないということである．配置 2 では明視野領域をビームストップによって遮蔽しているため，配置 1 と同じ検出器であっても高空間周波領域の回折強度パターンを取得できている．しかしながら，低空間周波数領域の回折強度パターンはビームストップによって欠損している．暗視野 X 線タイコグラフィの配置である配置 3 では円柱構造体からの回折強度パターンが支配的になっている．また，表 (5.3) から分かるように，同じ強度ダイナミックレンジの回折強度パターンを取得するためには，配置 2 において必要な入射フォトン数が最も大きくなっている．つまり，実際の実験では配置 2 で最も測定時間が長くなり，続いて配置 3，もっとも測定時間が短い配置が配置 1 ということにある．

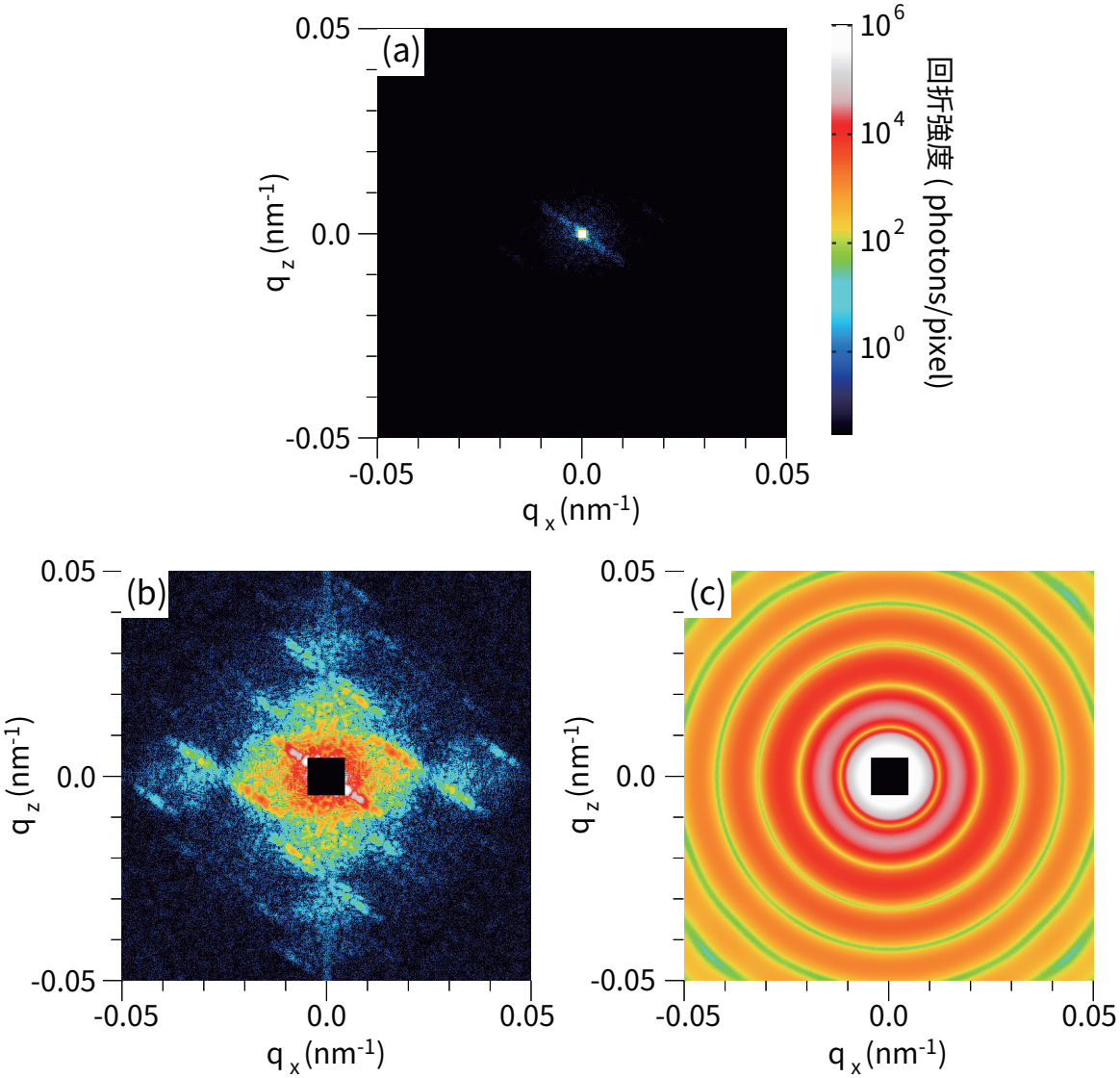

図 5.6　3 種類の光学配置で算出した回折強度パターン．(a) 円柱構造体なし，ビームストップなし．(b) 円柱構造体なし，ビームストップあり．(c) 円柱構造体あり，ビームストップあり．

表 5.2　暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおける検出器のパラメータ

ピクセルサイズ	$40\times40\ \mu\mathrm{m}^2$
ピクセル数	656×656
強度ダイナミックレンジ	10^6 photons/pixel

表 5.3 暗視野 X 線タイコグラフィのシミュレーションにおける 3 種類の配置

配置	参照物体	ビームストップ	入射フォトン数	検出したフォトン数
1	なし	なし	1.4×10^8	1.4×10^8
2	なし	あり	2.9×10^{14}	1.5×10^8
3	あり	あり	3.1×10^{11}	4.2×10^9

5.3.3 テスト画像の再構成像

計算機で算出した 3 つの配置での回折強度パターンに位相回復アルゴリズム PIE [24] を適用し取得した再構成像を図 5.7 に示す．再構成アルゴリズムには，試料による X 線の吸収はないと近似する弱位相物体近似 [31] を組み込んだ．初期推定試料関数として一様な位相分布，初期推定照射関数として sinc 関数を与えて反復計算を始め，最終的な反復回数は 5×10^3 回であった．

図 5.7(a) はオリジナルのレナ画像である．図 5.7(b)–(d) は，順に配置 1–3 における再構成像である．配置 1 では空間分解能が制限され，アーティファクトが再構成像の中に現れている．配置 2 では低周波数領域の強度情報が失われているために，X 線照射時に高空間周波数領域まで回折強度パターンが現れるエッジ構造のみが再構成され，結果としてコントラストが小さい再構成像になっている．一方，暗視野 X 線タイコグラフィの配置である配置 3 では高い空間分解能とコントラストの両立を実現していることが分かる．

5.3.4 Fourier Ring Correlation による空間分解能の評価

再構成像の空間分解能を定量的に評価するために，Fourier Ring Correlation(FRC) [85,86] による解析を行った．FRC は空間周波数空間において 2 つの画像の相関を評価する手法で，

$$\mathrm{FRC}(q') = \frac{\sum_{|\boldsymbol{q}|\in q'} F_1(\boldsymbol{q}) \cdot F_2^*(\boldsymbol{q})}{\sqrt{\sum_{|\boldsymbol{q}|\in q'} |F_1(\boldsymbol{q})|^2 \sum_{|\boldsymbol{q}|\in q'} |F_2(\boldsymbol{q})|^2}} \tag{5.7}$$

と定義される．近年，X 線タイコグラフィの空間分解能の見積もりに用いられており [46,87]，今回の解析ではオリジナル画像とそれぞれの再構成像の FRC を計算した．その結果を図 5.8

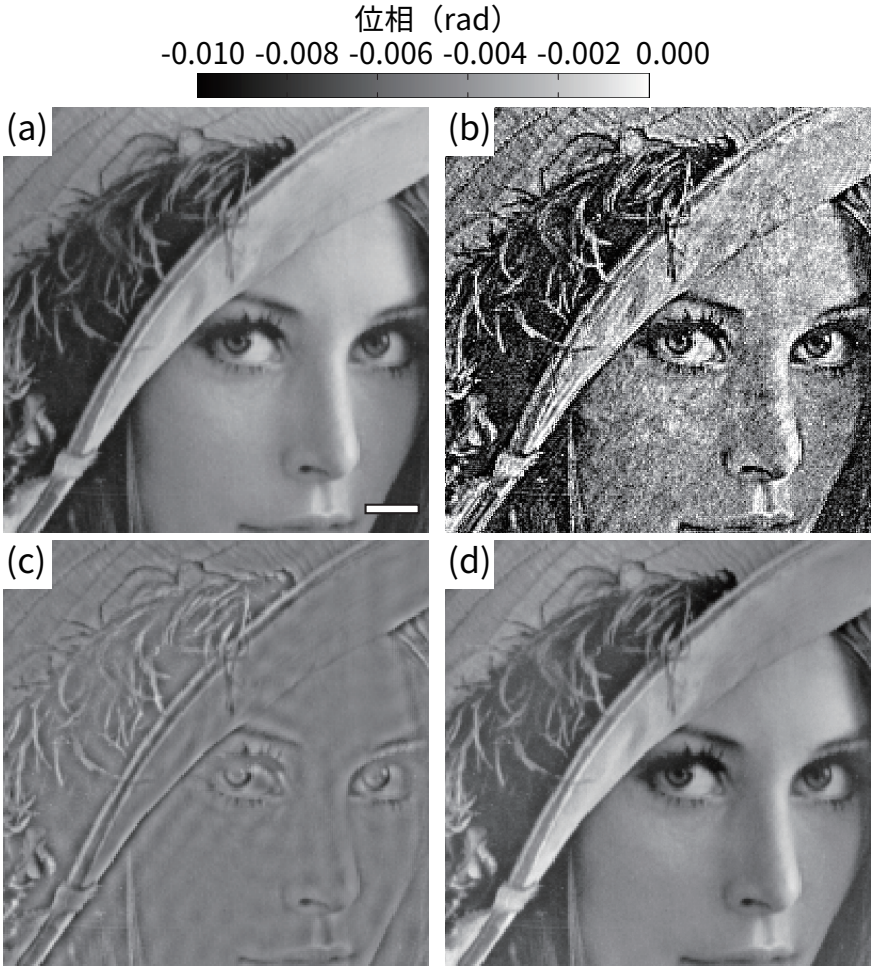

図 5.7　計算機シミュレーションにおける暗視野 X 線タイコグラフィ像．(a) オリジナル画像．(b) 配置 1，(c) 配置 2，(d) 配置 3 での再構成像．暗視野 X 線タイコグラフィである配置 3 では空間分解能とコントラストが両立していることが分かる．スケールバーは 500 nm．

に示す．配置 1 では，FRC の値は空間周波数の増加とともに落ち込み，空間分解能を決定するしきい値として用いられる FRC = 0.5 とは空間分解能で 35 nm に対応する位置で交差している．配置 2 では，ビームストップによって失われている低空間周波数領域で FRC の値は 0.5 を下回り，0.2 以下になっている．一方，暗視野 X 線タイコグラフィの配置 3 では，配置 2 と同様にビームストップがあるにもかかわらず，ビームストップに対応する領域で FRC の値は 0.9 以上となっている．しきい値との交点より，空間分解能は 15 nm と見積もられ，配置 1 と比較してよい値を示している．図 5.9 に配置 3 で強度ダイナミックレンジが 10^6 の場合の FRC と，配置 1 で強度ダイナミックレンジが 10^7，10^8，10^9，10^{10} のときの FRC をまとめ

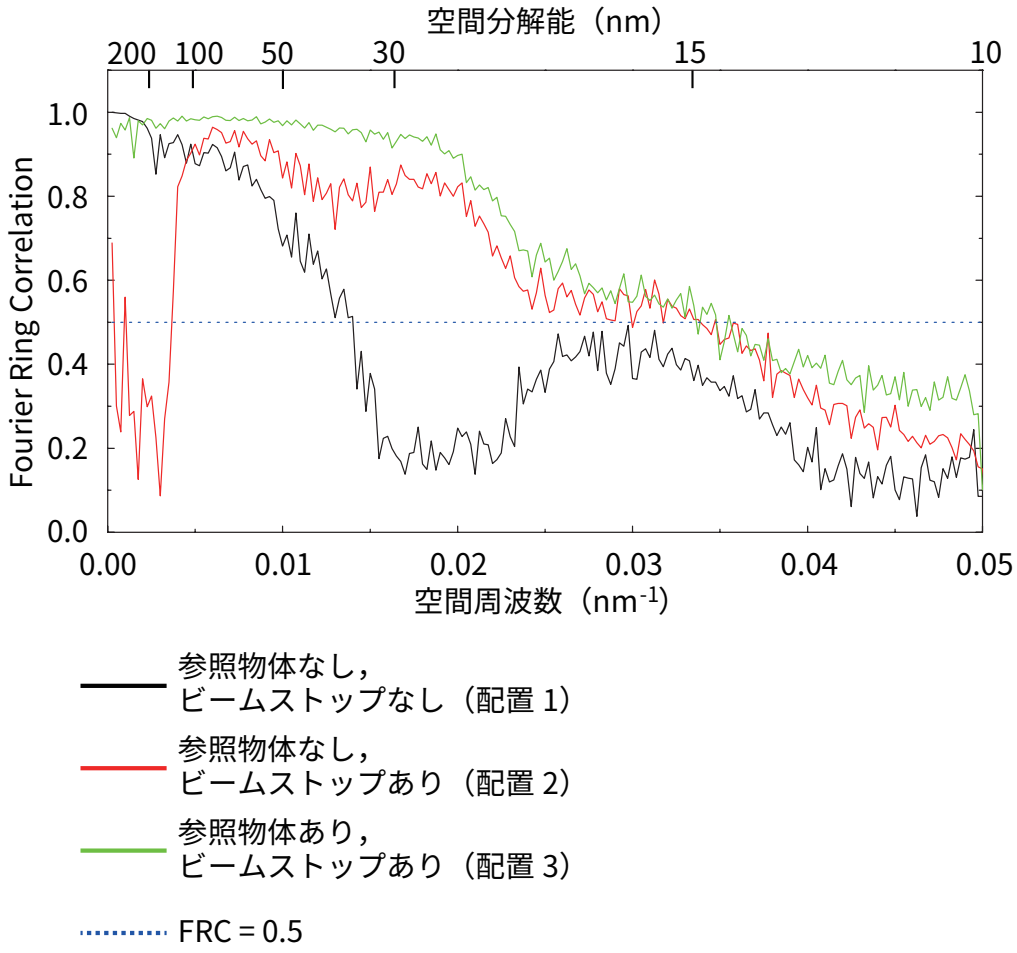

図 5.8　Fourier Ring Correlation による再構成像の評価．縦軸が 2 枚の画像の相関値であり，横軸が空間周波数とそれに対応する空間分解能である．黒線は配置 1，赤線は配置 2，緑線は配置 3 の FRC をそれぞれ表している．青線は FRC = 0.5 を表しており，空間分解能を評価するしきい値として一般的に用いられている．

た．この図から，典型的な X 線タイコグラフィの光学配置である配置 1 で，暗視野 X 線タイコグラフィの光学配置である配置 3，かつ強度ダイナミックレンジが 10^6 の場合に得られた再構成像と同等の再構成像を得るためには，10^9 の強度ダイナミックレンジの回折強度パターンを取得する必要があることが分かる．つまり，今回の条件では暗視野 X 線タイコグラフィによって，回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを 1/1000 に圧縮できたと言える．

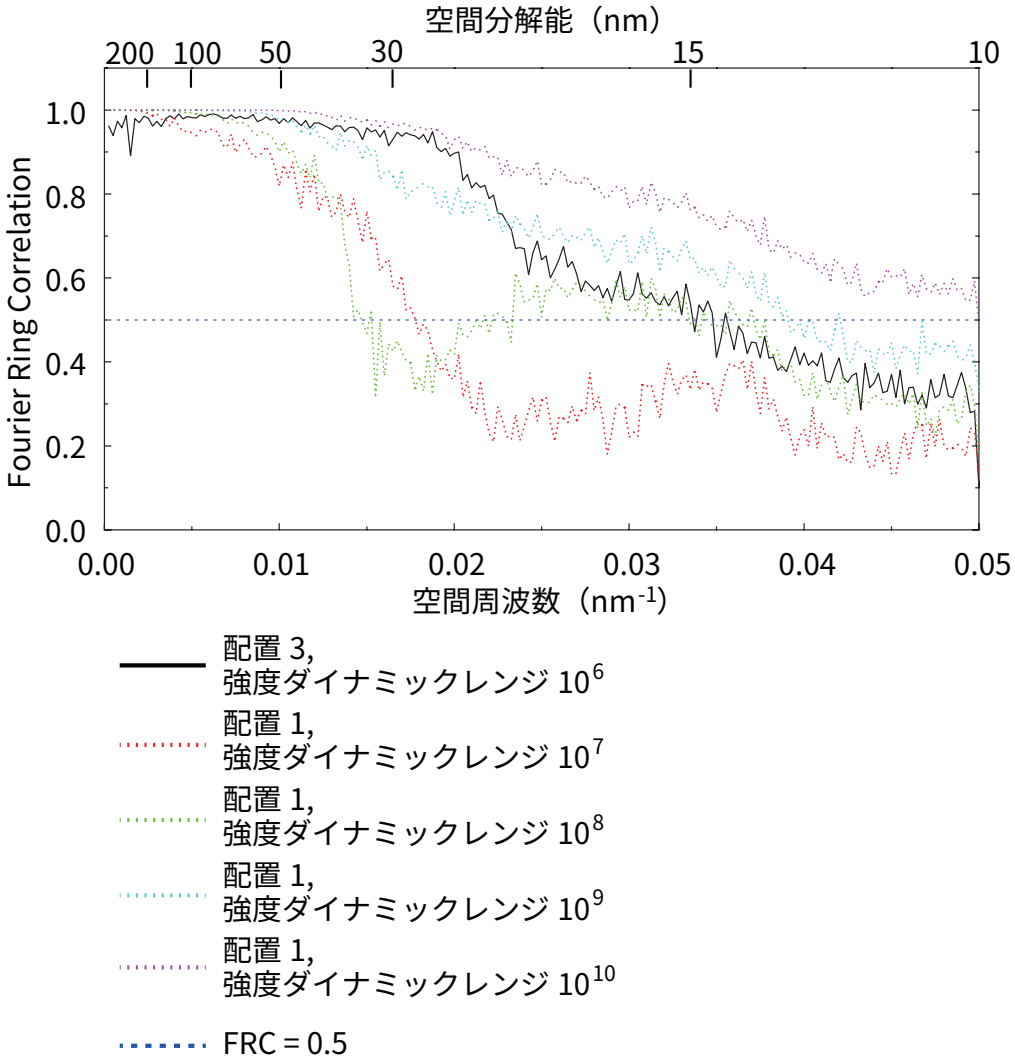

図 5.9　回折強度パターンの強度ダイナミックレンジの圧縮量評価．配置 3 で回折強度パターンの強度ダイナミックレンジが 10^6 の場合と同等な再構成像を配置 1 で取得するためには，10^9 の強度ダイナミックレンジが回折強度パターンに求められる．つまり，今回のシミュレーション条件においては，暗視野 X 線タイコグラフィによって回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを 1/1000 に圧縮できるといえる．

5.3.5　再構成像のビームストップサイズ依存性

次に，再構成像のビームストップサイズ依存性を調べた．光学系は全て暗視野 X 線タイコグラフィの配置 3 である．回折強度パターンの強度ダイナミックレンジは 10^6 で統一した．図 5.10 に示したのが，ビームストップサイズを 180×180 ピクセル，420×420 ピクセルにした

ときの回折強度パターンと再構成像である．インラインホログラムを取得してはいるものの，ビームストップによる低空間周波数領域のデータ欠損が大きくなっているため，長周期のアーティファクトが現れている．図 5.11 には，これらの再構成像とオリジナル画像を利用して計算した FRC である．比較のために，ビームストップサイズが 60×60 ピクセルのときの FRC も再び示している．ビームストップサイズが 180×180 ピクセルのときは，ビームストップサイズが 60×60 ピクセルのときと比較して，低空間周波数領域の FRC が小さくなっている一方で，高空間周波数領域では高い値になっている．これは，ビームストップが大きくなったことにより，回折強度パターンの高空間周波数領域の SNR が向上しているためである．ビームストップサイズが 420×420 ピクセルになるとデータ欠損量が多すぎるために再構成計算の収束性が悪化し，FRC がしきい値を下回っている．つまり，全ての空間周波数領域にわたる試料構造を再構成するためには，円柱構造体だけでなく，ビームストップサイズも最適化する必要があると言える．

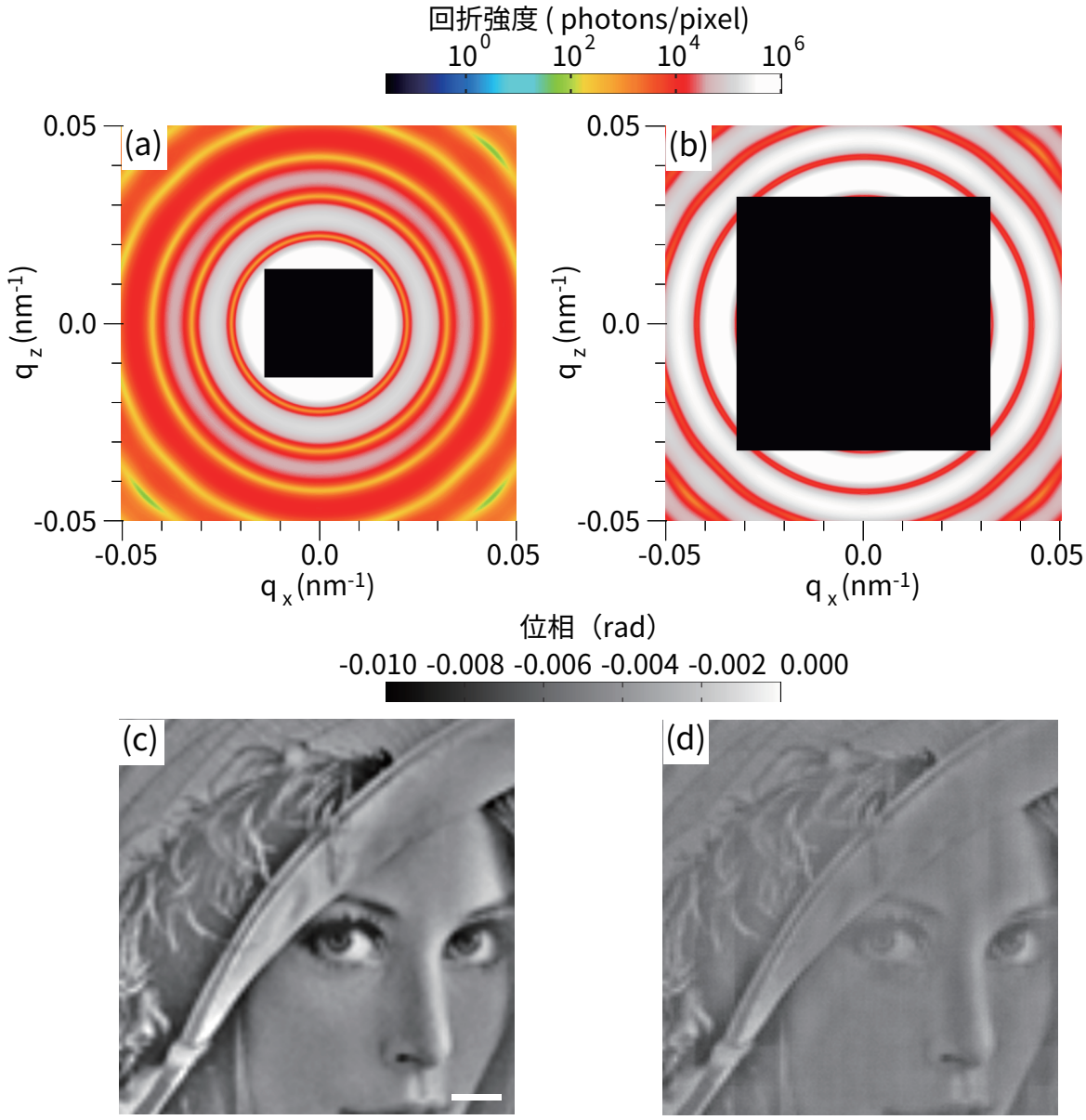

図 5.10　ビームストップサイズを変化させたときの回折強度パターンと再構成像．ビームストップサイズが (a)180 × 180 ピクセルのとき，(b)420 × 420 ピクセルのときの回折強度パターン．強度ダイナミックレンジは 10^6 である．(c)(d)(a)(b) それぞれに対応する再構成像．スケールバーは 500 nm である．

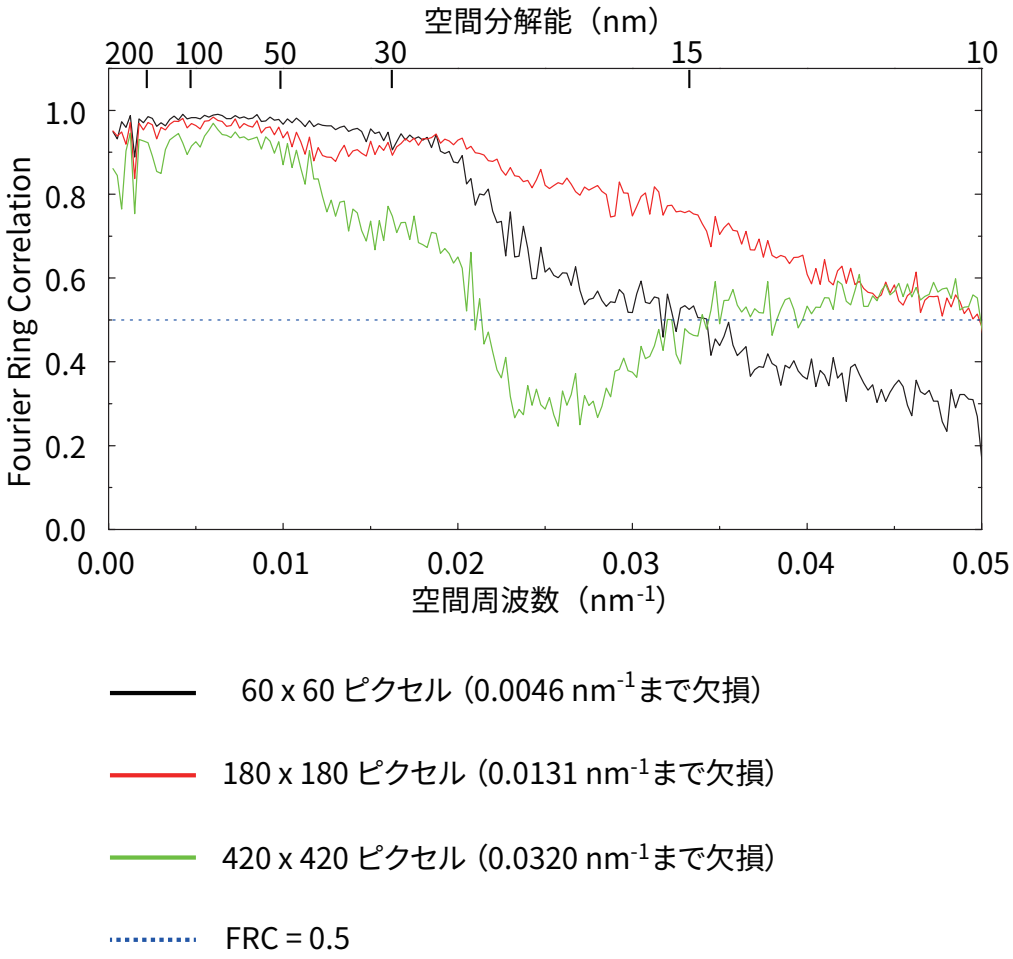

図 5.11　FRC のビームストップサイズ依存性．ビームストップサイズが 180 × 180 ピクセルのときは，低空間周波数領域で FRC の値が下がる一方，高空間周波数領域では高い値を示している．ビームストップサイズが 420 × 420 ピクセルのときは，データ欠損の影響が大きく，FRC が 0.5 を下回っている．

5.4　暗視野 X 線タイコグラフィの実証実験

5.4.1　実験条件

回折強度パターン取得実験は SPring-8 BL29XUL で行った．図 5.12 に暗視野 X 線タイコグラフィ実験で利用した実験装置のデジタルカメラ写真を示す．温度変化による X 線の位置ドリフトを抑制するため，ミラーユニットと試料チャンバを同一の架台に配置した．重さがおよそ 2.5 トンの架台を利用することで高い安定性の実現を目指した．図 5.13(a) に暗視野 X 線タイコグラフィ実験の模式図を示す．仮想光源として試料の約 50 m 上流にクロススリットを設置した．クロススリットのサイズは 12（水平方向）×16（垂直方向）μm^2 とした．Si(111) ブラッグ反射を利用した 2 結晶配置のモノクロメータを利用して 6.5 keV に単色化した X 線を，KB 配置の全反射ミラーによってスポットサイズ 600 μm 程度に集光した．全反射ミラーの焦点位置にテスト試料として厚さ 30 nm の Ta ジーメンススターテストチャートを配置した．利用した全反射ミラーの設計値を表 5.4 に示した．試料位置でのフォトンフラックスは 2.0×10^8 photons/sec であった．照明光学系由来の強度を抑制するために，焦点位置の 1 mm 上流に空間フィルター [88] を配置した．直接撮像型 CCD 検出器（Princeton Instruments 社製 PyLoN1300F）を試料の 1.219 m 下流に配置し、ダイレクトビームを遮蔽する大きさ $800 \times 800\,\mu$m^2（もしくは 2×2 mm^2），厚さ 500 μm の Ta 製ビームストップを検出器の直前に配置した。検出器のピクセルサイズは 20 μm である。図 5.13(b) に参照光源として利用する円柱構造体の模式図、ならびに断面走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）像を示す。円柱構造体は NTT アドバンステクノロジ社に作製を依頼し，窒化珪素薄膜上に電子リソグラフィ技術で作製された．円柱構造体の材質，直径，高さは，それぞれ Ta，100 nm，488 nm であった。

5.4.2　円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターン

図 5.14(a) に試料の SEM 像を示した．赤点で示しているのが X 線の照射位置であり，試料を 300 nm 間隔で，7（水平方向）×7（垂直方向）点をステップ走査して，49 枚の回折強度パターンを円柱構造体がある場合，ない場合の 2 つの条件でそれぞれ取得した．円柱構造体ありの場合は大きさ $800 \times 800\,\mu$m^2 のビームストップを利用し，円柱構造体なしの場合は大きさ $800 \times 800\,\mu$m^2 と 2×2 mm^2 のビームストップを使い分け，低空間周波数領域と高空間周波

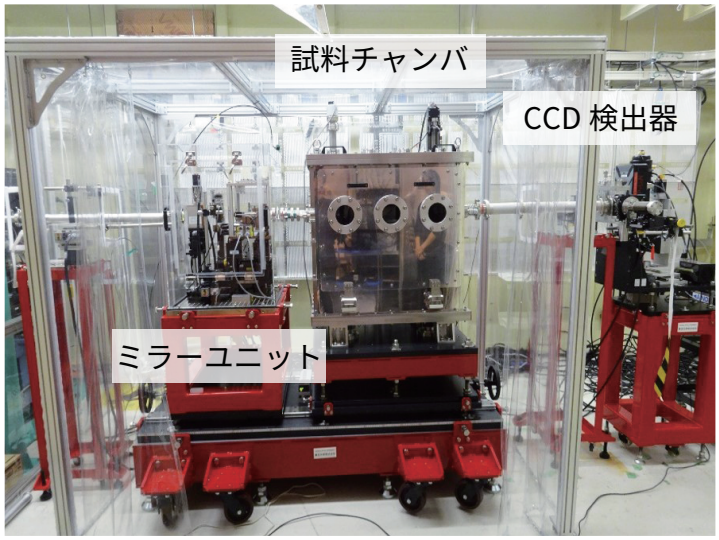

図 5.12　暗視野 X 線タイコグラフィ実験で利用した実験装置.

表 5.4　弱位相物体観察用全反射ミラーの設計値

	水平方向集光ミラー	垂直方向集光ミラー
ミラー中心位置での入射角（mrad）	3.15	3.5
光源–ミラー中心間距離（m）	48.105	48.0
焦点距離（mm）	895	1000
有効領域（mm^2）	92.25×13.75	92.95×13.40

数領域の回折強度パターンを分けて取得した．測定後，2 枚の回折強度パターンに共通したピクセルを利用して貼りあわせ 1 枚の回折強度パターンとした．1 点あたりの露光時間は円柱構造体がある場合は 40 秒，ない場合は合計 400 秒（低空間周波数領域の回折強度パターンを取得時は 360 秒，高空間周波数領域の回折強度パターンを取得時は 40 秒）であった．また，1 枚の回折強度パターンを取得するごとに，円柱構造体そのものと Ta ジーメンススターテストチャートのエッジ構造を基準位置として利用して，入射 X 線に対する円柱構造体と試料の位置ドリフトを修正 [89] した．黄点で示した位置に X 線が照射したときの円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターンを図 5.14(b)(c) にそれぞれ示す．回折強度パターンの最大空間周波数は円柱構造体がある場合で 23 μm^{-1}，円柱構造体がない場合で 55 μm^{-1} であった．

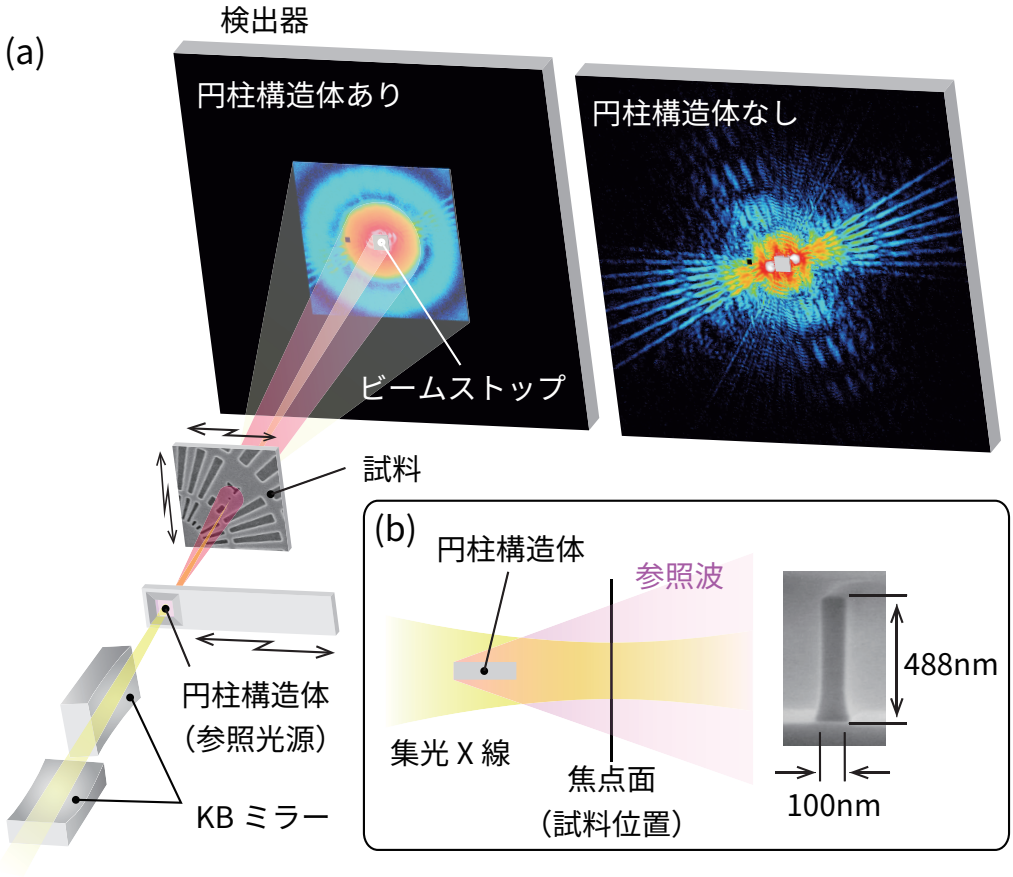

図 5.13　(a) 暗視野 X 線タイコグラフィの実験模式図．6.5 keV に単色化した X 線を全反射ミラーによって集光した．集光点の 1 mm 程度上流には，照明光学系由来の散乱強度を取り除くために空間フィルターを配置した．焦点位置の 780 μm 上流に円柱構造体，焦点位置に試料を配置した．試料の 1.2 m 下流に配置した CCD 検出器の直前には，ダイレクトビームを遮蔽するための金属片を配置した．(b) 参照光源として利用する円柱構造体の模式図と断面 SEM 像．

今回の実験において，2.7 節でまとめたオーバーサンプリング率は十分であったので，再構成計算の際は回折強度パターンの SNR を改善するために，2 × 2 ピクセルでビニングを行った．

5.4.3　円柱構造体がある場合，ない場合の 2 つの回折強度パターンデータセットを利用する位相回復アルゴリズム

暗視野 X 線タイコグラフィの再構成には ePIE [28] を基本にして，円柱構造体がある場合，ない場合で取得した 2 種類の回折強度パターンデータセットを利用した．円柱構造体がない

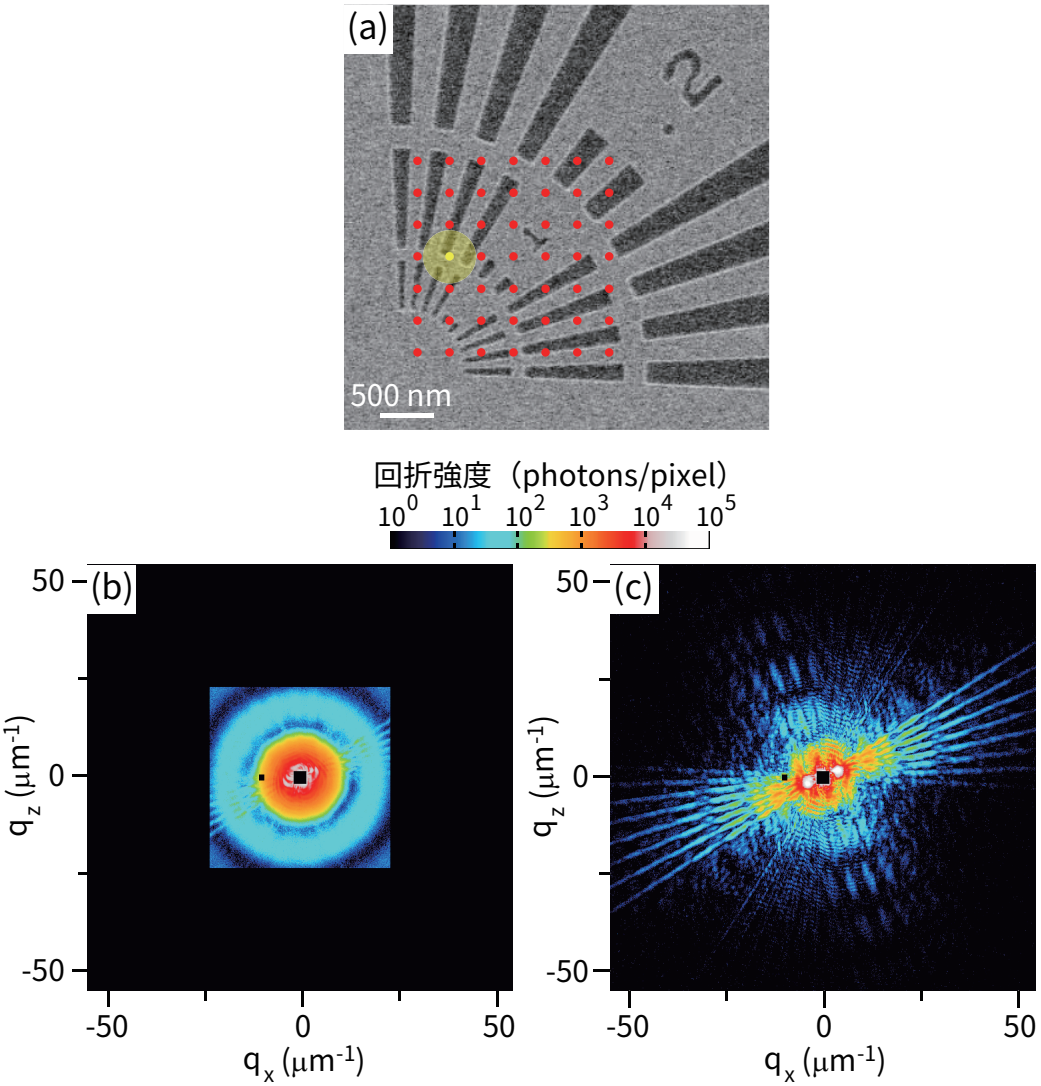

図 5.14　円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターン．(a) 実証実験に利用した Ta ジーメンススターテストチャートの SEM 像．赤点は間隔 300 nm，7 × 7 点の入射プローブ照射位置を示している．黄点で示した位置に X 線が照射した際の，(b) 円柱構造体がある場合，(c) 円柱構造体がない場合における回折強度パターン．円柱構造体がある場合の最大空間周波数は 23 μm^{-1}，円柱構造体がない場合の最大空間周波数は 55 μm^{-1} である。これらを再構成像のピクセルサイズに換算すると，それぞれ 22 nm，9.1 nm となる．

場合の回折強度パターンは実空間で 9.1 nm のピクセルサイズに相当する $\pm 55\,\mu\mathrm{m}^{-1}$ の空間周波数情報をもっているが，ビームストップによって低空間周波数領域の強度データが欠損しているため，この回折強度パターンのみを利用した解析では長周期のアーティファクトが再構成像に出現し，像質の悪化，位相感度の低下が発生する [90]。そこで，試料の低空間周波数成分を含むインラインホログラムを同時に取得している円柱構造体がある場合の回折強度パターンを相補的に利用する．再構成アルゴリズムの模式図を図 5.15 に示す．今回の実験データの再構成計算においては，反復回数が偶数の場合は円柱構造体ありの回折強度パターンデータセット，奇数の場合は円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットを逆空間拘束として利用した．試料関数は共通であり，毎反復ごとに更新される．さらに，入射波動場関数の取扱いには 2.5.6 項で述べた混合状態解析 [55] を導入した。これにより，インラインホログラムを実験的に取得する際に問題となる，熱ドリフトによる円柱構造体や試料の位置不安定性や空間的時間的コヒーレンスの不完全さを解析的に取り除くことができる．はじめは，モード 1 のみで再構成計算を行い，収束するとモード数を 1 つ増やして再び再構成計算を行う．この際，モード 1 のみで再構成計算を行っていたときの再構成試料関数，再構成入射波動場関数は初期推定関数として引き継ぐ．モード 2 の初期推定波動場関数の強度はモード 1 の 1/1000 の値，位相は均一とした．これを，モード数を増やすことによる像質の改善が見られなくなるまで繰り返し，今回の再構成計算では円柱構造体がある場合の入射波動場関数は 6 モード，円柱構造体がない場合の入射波動場関数は 3 モードとなった．

5.4.4　Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像

図 5.16 に円柱構造体がある場合とない場合の，それぞれの回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像 (a)(b) と，図 5.15 に示した位相回復アルゴリズムで再構成した試料像 (c) を示す．さらに，(d) は各再構成像中に赤線で示した部分のラインプロファイルである．円柱構造体がある場合，回折強度パターンの最大空間周波数は $\pm 23\,\mu\mathrm{m}^{-1}$ であることからも分かるように，ラインプロファイルから見積もられる再構成像の空間分解能は 35 nm 程度と，他の 2 つの再構成像と比較して劣っているが，長周期のアーティファクトは少なく均一性に優れている．また，円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみを利用して再構成された試料像では，高空間周波数領域の回折強度パターンを良い SNR で取得しているため，空間分解能は 14 nm と良い値を示している．しかしながら，ビームストップによって低空間周波数領域の回折強度パターンが欠損していることにより，長周期のアーティファクトが見られる．特に，数字の 1 の周りの均一性が悪化していることが分かる．一方，両方の回折強度

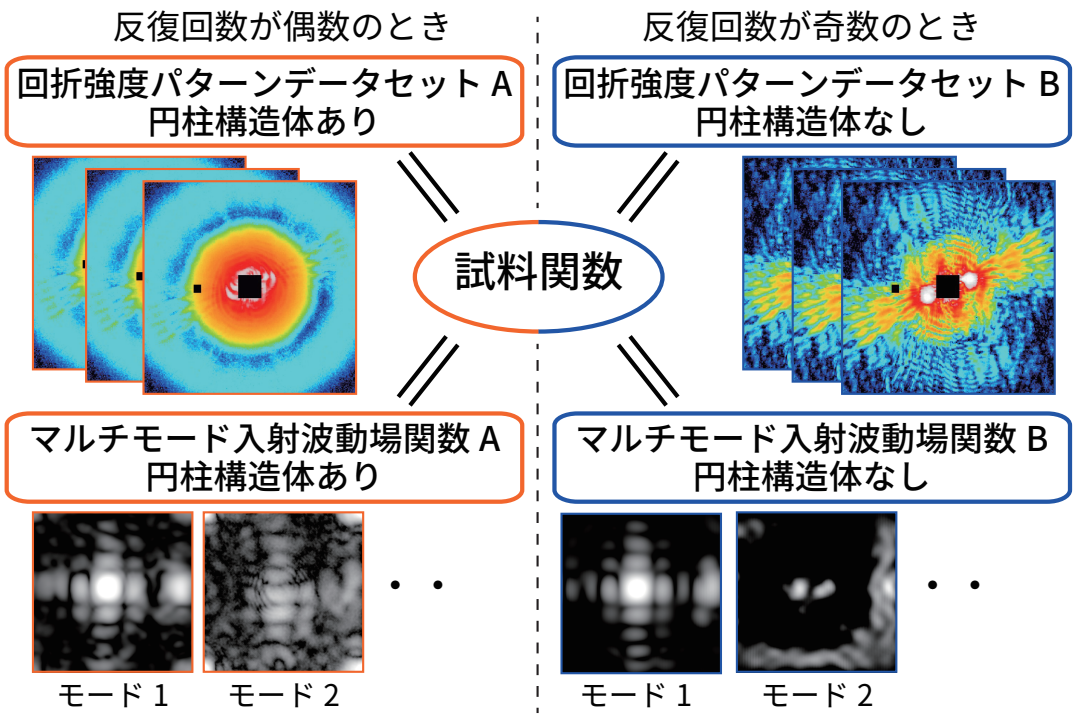

図 5.15　2 つの回折強度パターンデータセットを利用する再構成アルゴリズムの模式図．反復回数が偶数のときは円柱構造体がある場合の回折強度パターンを，反復回数が奇数のときは円柱構造体がない場合の回折強度パターンを拘束条件として利用する．試料関数は共通で反復のたびに更新する．また，入射波動場関数の更新には混合状態解析 [55] を取り入れている．

パターンデータセットを利用して再構成された試料像では，高空間分解能かつ優れた均一性という両者の特長を両立している。円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像よりも均一性が向上したことにより，ピクセルサイズは同じ 9.1 nm であるが，空間分解能が 13.7 nm から 11.7 nm へと改善している。

さらに，暗視野 X 線タイコグラフィの位相感度を定量的に評価するため，円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像と，2 つの回折強度パターンデータセットを相補的に利用した試料像において，試料像中心の 120 × 120 ピクセルの位相ヒストグラムを図 5.17(a)(b) にそれぞれ示した。位相ヒストグラムは 2 つのガウス関数でフィッティングを行い，それぞれの標準偏差 σ の平均値で位相感度を定義した．その結果，円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像の場合，位相感度は 0.0113 rad であるのに対し，2 つの回折強度パターンデータセットを相補的に利用した試料像においては，0.0086 rad と位相感度が向上していることが確かめられた．さらに，2 つの

フィッティング曲線の頂点位置の差分で算出される位相シフト量は，0.0677 rad であり，厚さ 30 nm の Ta に対する 6.5 keV の X 線の位相シフト量の理論値である 0.0615 rad と良い一致を示している。

5.4.5　入射 X 線波動場の再構成像

図 5.18 に示したのは試料像と同時に再構成された入射波動場関数の強度分布である．位相回復計算ののち，Gram–Schmidt の直交化法を用いて各モードを直交化した．各図の下に示しているのはフォトン数の割合である．図 5.18(a) は円柱構造体がある場合の再構成入射波動場であり，モード 1 では KB 配置の全反射ミラーの矩形開口に由来するフラウンホーファー回折を確認できる．一方，理想的な実験条件から逸脱している成分と考えられる高次のモードでは，円柱構造体に由来する同心円状の強度分布が見られる．この原因として，円柱構造体の位置ドリフトがあげられる．つまり，3.2.3 項でまとめた入射 X 線の照射位置エラー修正法を用いても，1 枚の回折強度パターンを取得する間に生じる円柱構造体ならびに試料の 5 nm 以下の位置ドリフトに，無視のできない影響があると考えられる。さらに，もう 1 つの原因として縦コヒーレンスの影響があげられる．円柱構造体を試料の上流に挿入する場合，円柱構造体がない場合と比較してより大きな縦コヒーレンス度が求められる．そのため，高次のモードに円柱構造体に由来する同心円状の強度分布が現れたと考えられる．図 5.18(b) は円柱構造体がない場合の再構成入射波動場である．この場合，95% 程度のフォトンがモード 1 として再構成されていることから，コヒーレンスがよく，また，光学素子の位置ドリフトの影響がない実験ができていることが分かる．ただし，モード 2 に水平方向の強度分布が現れている．これは入射波動場の水平方向の空間コヒーレンスがフルコヒーレンスではないことを示している．ある位置での空間コヒーレンス ξ は，光源サイズ η，波長 λ，光源からの距離 H を利用して

$$\xi = \frac{\lambda H}{2\pi\eta} \tag{5.8}$$

と表される [91]．第 3 世代の放射光施設では光源位置でのビーム形状は扁平で，水平方向の光源サイズは垂直方向の光源サイズに対して 2 桁程度大きい．SPring-8 では垂直方向の光源サイズがおよそ 13 μm であるのに対し，水平方向の光源サイズは 600 μm 程度と見積もられる [92]．このとき，光源から 52 m 下流のクロススリット位置での水平方向の空間コヒーレンス長は，入射 X 線のエネルギーが 6.5 keV の場合 3 μm 程度と見積もられ，水平方向のクロススリットサイズである 12 μm よりも小さくなっている．これが，モード 2 の入射波動場において水平方向の強度分布が現れている原因と考えられる．

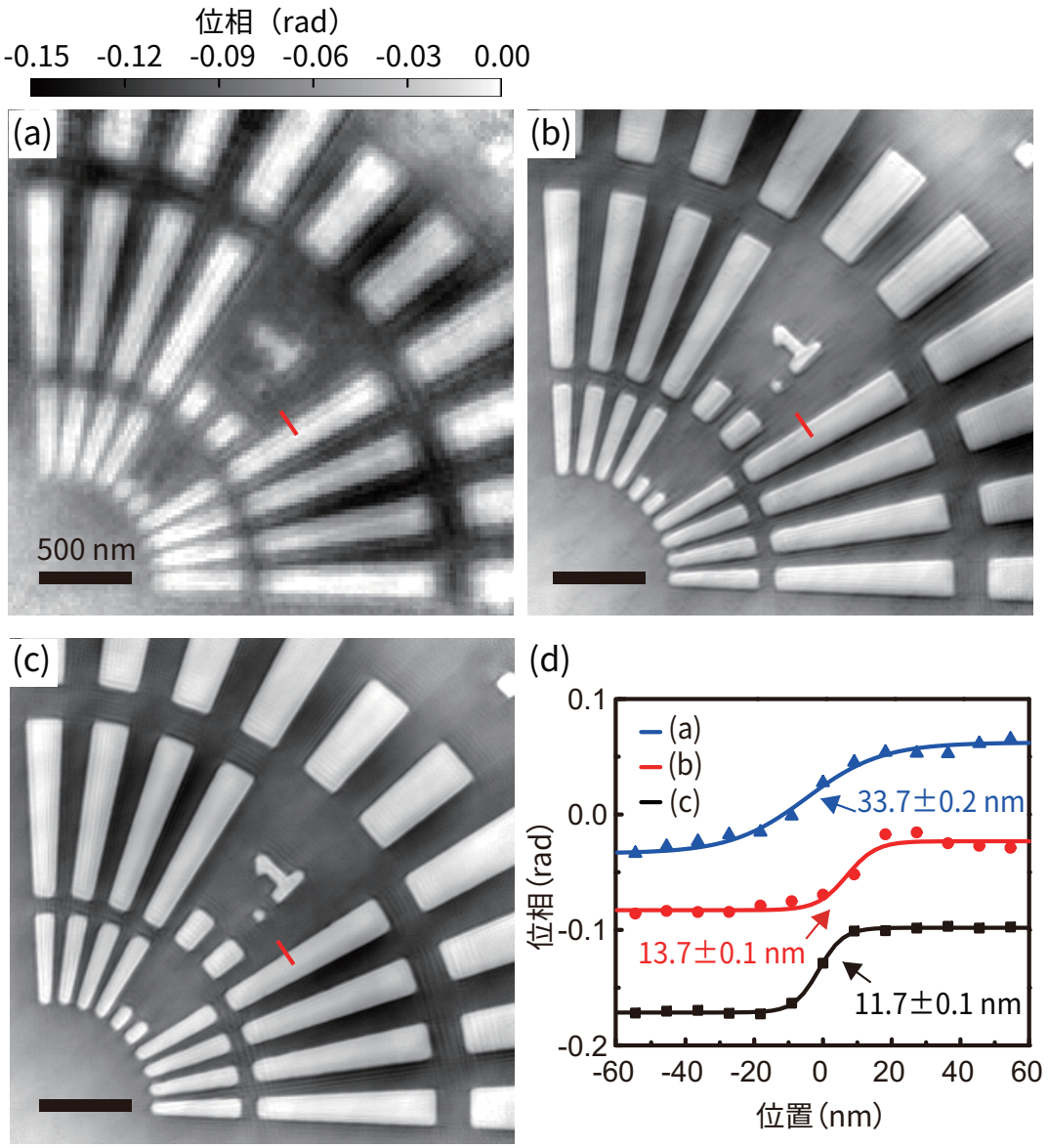

図 5.16　暗視野 X 線タイコグラフィによる Ta ジーメンススターテストチャートの再構成像．(a) 円柱構造体がある場合の回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像．(b) 円柱構造体がない場合の回折強度パターンデータセットのみから再構成された試料像．(c)2 つの回折強度パターンデータセットを利用して再構成された試料像．(d) 各再構成像中の赤線で示した部分のラインプロファイル．

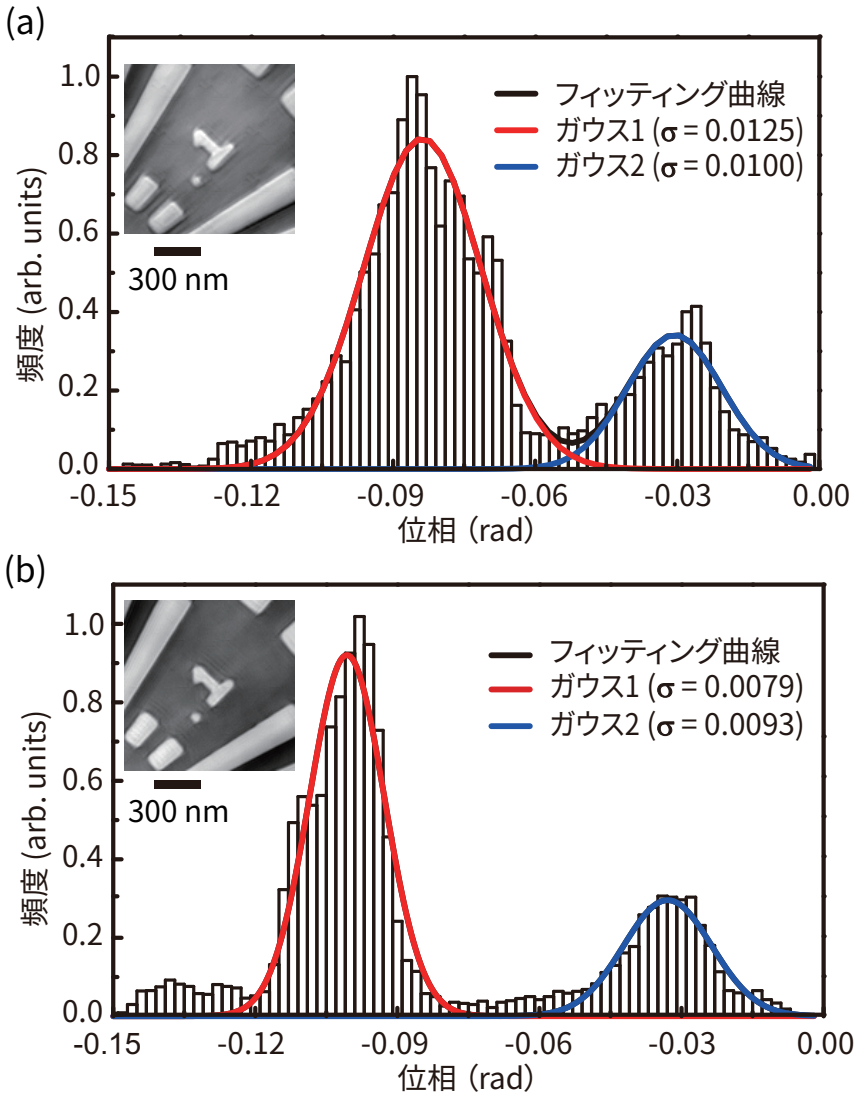

図 5.17　再構成像の位相ヒストグラム．再構成像の中心 120 × 120 ピクセルを利用して算出した．(a) 円柱構造体がない場合の回折強度パターンデータセットから再構成された試料像の位相ヒストグラム．(b)2 つの回折強度パターンデータセットを利用して再構成された試料像の位相ヒストグラム．位相ヒストグラムを 2 つのガウス関数でフィッティングし，それぞれの標準偏差 σ の平均値で位相感度を定義する．

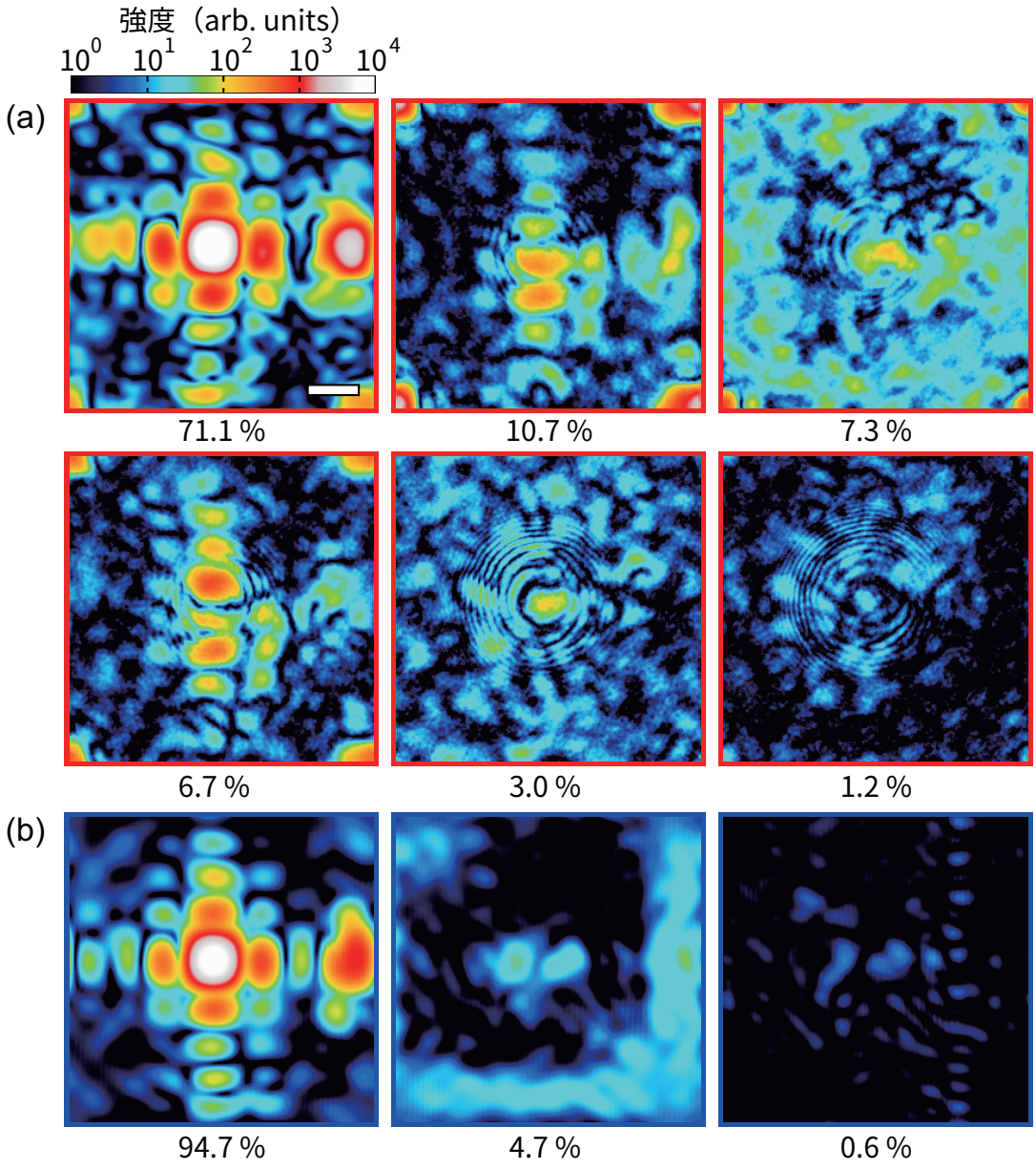

図 5.18　混合状態解析による再構成入射波動場の強度分布．(a) 円柱構造体あり．(b) 円柱構造体なし．円柱構造体ありでは 6 モード，円柱構造体なしでは 3 モードで再構成計算を行った．各図の下に示している割合は，全体に対する各モードのフォトンの割合である．スケールバーは 1μm.

5.5　磁性細菌 MO-1 の高空間分解能内部構造観察への応用

本節では，Ta ジーメンススターテストチャートを用いて実証した暗視野 X 線タイコグラフィを磁性細菌 MO-1 の内部構造観察に応用した結果をまとめる．はじめに試料作製に関してふれたのち，SPring-8 BL29XUL における回折強度パターンの測定，ならびに解析結果に関して述べる．

5.5.1　試料作製

2009 年に地中海で発見された磁性細菌 MO-1 [93] は大きさが 1.5 から 2.0 μm の微好気性細菌であり，細胞小器官としてリン酸を貯蔵した液胞と複数個のマグネタイト微粒子で構成されるマグネトソームをもっている．このマグネトソームによって地磁気を感知して進行方向を決定し，サルモネラ菌や大腸菌の 10 倍の速度で海中を遊泳する．遊泳の動力となるべん毛の構造は，2012 年に電子線クライオトモグラフィ法によって明らかにされ注目を集めた [94]．我々は大阪大学大学院生命機能研究科の難波研究室より MO-1 の提供を受け，暗視野 X 線タイコグラフィ用の風乾試料を作製した．

MO-1 の培養液を乾燥させると塩が析出し X 線タイコグラフィ測定ができないため，はじめに培養液と同じモル濃度 0.5 mol/L の酢酸アンモニウム水溶液で培養液を置換する．この際，酢酸アンモニウム水溶液の量を調整することで，水溶液中の MO-1 の濃度を X 線タイコグラフィ測定に最適化する．その後，イオンスパッタ装置で親水化処理をした窒化珪素膜上に滴下し，自然乾燥させる．図 5.19 の試料ステージを 30° 傾斜させた SEM 像より，細胞が破裂することなく乾燥試料を作製できていることが分かる．

5.5.2　回折強度パターンと再構成像

試料に MO-1 を用いると，試料由来の回折強度が Ta ジーメンススターテストチャートと比較して小さいため，試料の上流 52 m の位置に設置した仮想光源として利用しているクロススリットの開口大きさを 10（水平方向）×30（垂直方向）μm^2 に広げた．試料位置でのフォトンフラックスは 9.0×10^8 photons/sec であった．大きさ $800 \times 800\,\mu$m^2 のビームストップのみを利用し，400 nm の間隔で 11（水平方向）×11（垂直方向）点をステップ走査して 121 枚の回強度折パターンを，円柱構造体がある場合（600 × 600 ピクセル），ない場合（700 × 700

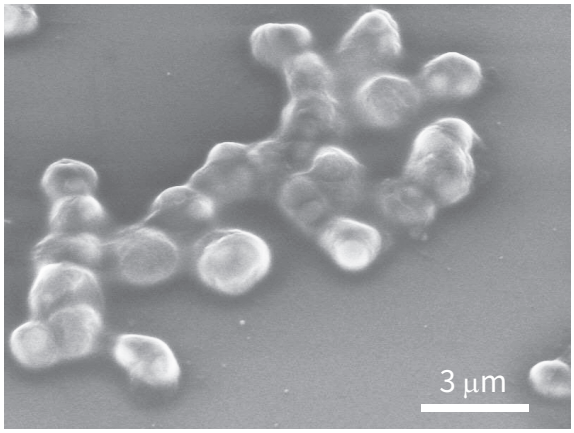

図 5.19　磁性細菌 MO-1 の SEM 像．試料ステージを 30° 傾けている．形状を保ったまま乾燥試料を作製できていることが確認できる．

ピクセル）でそれぞれ取得した．1 点当たりの露光時間は，円柱構造体がある場合で 30 秒，ない場合で 120 秒であった．図 5.20(a) に観察領域の SEM 像，図 5.20(b)(c) に円柱構造体がある場合，ない場合の回折強度パターンをそれぞれ示す．円柱構造体ありの場合の最大空間周波数は $25\,\mu\mathrm{m}^{-1}$，円柱構造体なしの場合は $30\,\mu\mathrm{m}^{-1}$ だった．取得した 2 つの回折強度パターンデータセットに，図 5.15 に示したアルゴリズムを適用して再構成した暗視野 X 線タイコグラフィ像が図 5.21(a) である．再構成像のピクセルサイズは 17 nm である．5 つのバクテリアが凝集しており，各細胞が内部にマグネトソームを包含していることが分かる．位相変化量はマグネトソームがない部分では 0.1 rad 程度となっており，MO-1 の構成物質を密度 $1.35\,\mathrm{g/cm}^3$ のタンパク質（$\mathrm{H_{50}C_{30}N_9O_{10}S_1}$） [95, 96] として考えると，

$$z = \frac{\lambda}{2\pi\delta}\phi \tag{5.9}$$

より，厚さが 300–400 nm 程度と見積もられる．(5.9) 式において，z は試料の厚さ，λ は入射 X 線の波長，δ は試料を構成する元素もしくは化合物の複素屈折率の位相項 [84]，ϕ は試料による入射 X 線の位相変化量である．また，図 5.21(b) に右下の MO-1 が有するマグネトソームの拡大像を示した．1 つ 1 つのマグネタイトが解像されていることが分かる．ここから 20 nm 程度の空間分解能を達成していると見積もられる．マグネタイトによる位相変化量は 0.05 rad 程度であり，そこから導き出される厚さは 30–40 nm と合理的な値となっている．

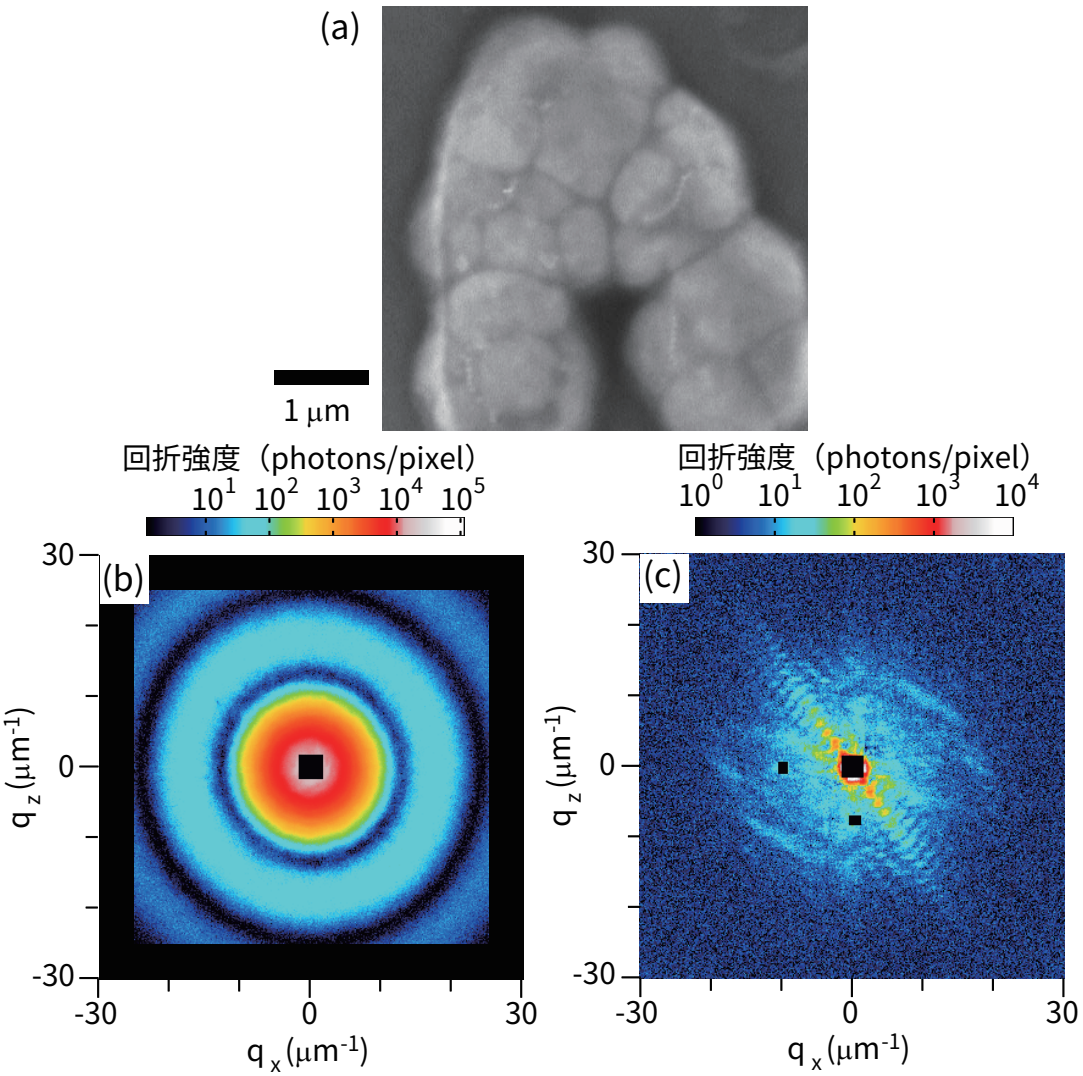

図 5.20　MO-1 の回折強度パターン．(a)MO-1 の SEM 像．(b) 円柱構造体がある場合の回折強度パターン．(c) 円柱構造体がない場合の回折強度パターン．MO-1 からの回折強度が微弱なため，円柱構造体からの回折強度が支配的になっている．

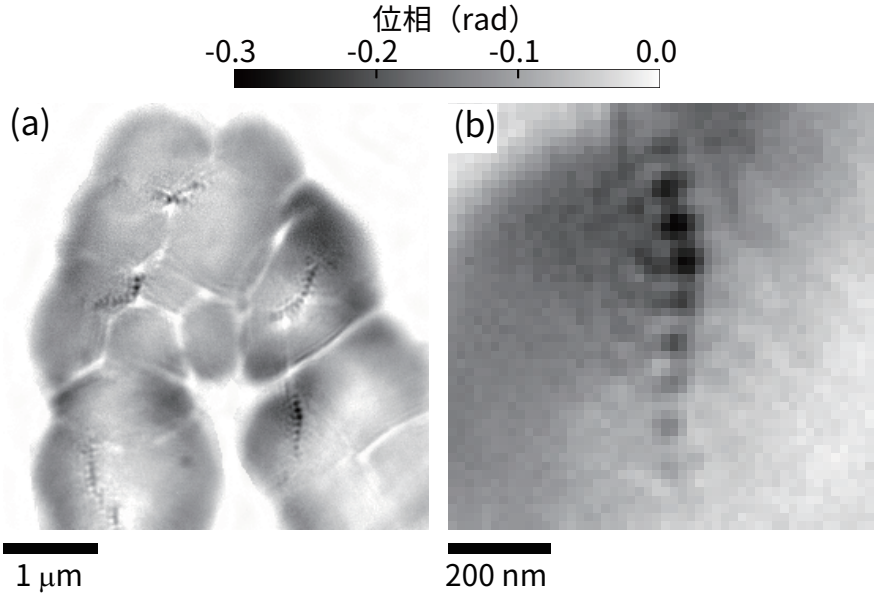

図 5.21　暗視野 X 線タイコグラフィによる MO-1 の再構成像．(a) 試料全体像．(b) 試料全体像における右下の個体中のマグネトソーム．

5.5.3　ドーズと空間分解能の関係

試料によって吸収されるドーズ D は，試料の吸収係数 μ，単位面積あたりの入射フォトン数 N_{o}，入射 X 線のエネルギー $h\nu$，試料の質量密度 ρ を用いて，

$$D = \frac{\mu N_o h\nu}{\rho} \tag{5.10}$$

とできる [96]．実際の入射プローブの強度分布は Sinc 関数状となり拡がったサイドローブをもつが，ここではドーズを見積もるために単純なモデルを考える．集光 X 線の全値幅である $1.2\,\mu$m を参考にして，$1.2 \times 1.2\,\mu\mathrm{m}^2$ の範囲に全てのフォトンが均一に分布しているとする．ステップ幅は 400 nm なので，試料の任意の点における露光時間は回折強度パターン 9 枚分になる．試料位置におけるフォトンフラックスは 9.0×10^8 photons/sec，1 点あたりの合計露光時間は 150 秒であるから単位面積あたりの入射フォトン数 N_{o} は，

$$\begin{aligned} N_{\mathrm{o}} &= \frac{9.0 \times 10^8 \times 150 \times 9}{1.2 \times 10^{-6} \times 1.2 \times 10^{-6}} \\ &= 8.4375 \times 10^{23}\,\mathrm{photons/m}^2 \end{aligned} \tag{5.11}$$

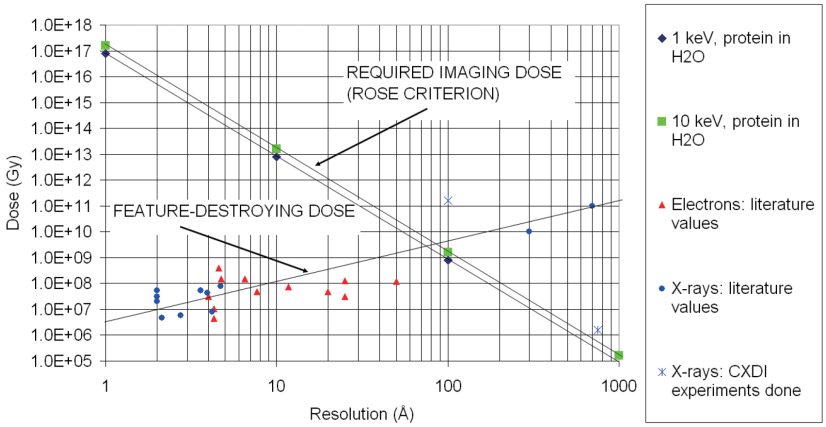

図 5.22　ドーズの空間分解能の関係．実験値から見積もられた試料のある空間構造が破壊されるドーズのしきい値と，Rose criterion [98, 99] から導かれたある空間分解能の試料構造を可視化するために必要なドーズがまとめられている．この図は Opt. Express, **11**, 2344 (2003) [97] からの転載である．

となる．さきほど同様，試料は密度 $1.35\,\mathrm{g/cm^3}$ のタンパク質として考えると，吸収係数 μ は $1.35 \times 10^3\,\mathrm{/m}$ [84] となり，入射 X 線のエネルギー $h\nu$ は $6.5\,\mathrm{keV} = 9.93 \times 10^{-16}\,\mathrm{J}$ なので，(5.10) 式よりドーズは，$D = 2.35 \times 10^9\,\mathrm{Gy}$ と求まる．図 5.22 はドーズと空間分解能の関係を表したグラフである [97]．X 線顕微鏡ならびに X 線，電子線を用いた結晶構造解析における実験値から試料のある空間構造が破壊されるドーズを，信号から正確に情報を引き出すために必要な SNR の基準を示す Rose Criterion [98, 99] から試料のある空間構造を可視化するために必要なドーズを，それぞれ見積もって作成されている．図 5.22 から今回のドーズは，20 nm の空間分解能を得るのに十分であり，かつ 20 nm の試料構造が破壊されるほどではないことが分かる．

5.6 結言

本章では，試料上流に配置した円柱構造体を参照光源として取得したインラインホログラムと，検出器前に配置したビームストップを利用する暗視野 X 線タイコグラフィに関して述べた．はじめに計算機シミュレーションによる基礎検討を行い，その結果をふまえ Spring-8 BL29XUL において，本手法の実証実験と試料に磁性細菌 MO-1 を用いた応用研究を行った．以下に本章の内容をまとめる．

(1) 暗視野 X 線タイコグラフィでは，試料の上流に円柱構造体を配置して参照光源として利用することで，回折強度パターンと同時にインラインホログラムを取得する．また，検出器直前にビームストップを配置して明視野領域を遮断することで，回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮する．ビームストップによる低空間周波数領域のデータ欠損は，インラインホログラムよって補完されるため，検出器の限られた強度ダイナミックレンジで高空間分解能，高位相感度観察が可能になる．

(2) 計算機シミュレーションの結果，最大位相変化量が 0.01 rad で空間分解能が 15 nm の試料像を再構成するために必要な回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを，暗視野 X 線タイコグラフィによって 1/1000 に圧縮できることが分かった．

(3) 参照光源には電子リソグラフィ技術も用いて窒化珪素薄膜上に作製した材質 Ta，直径 100 nm，高さ 488 nm の円柱型構造体を，試料には厚さ 30 nm の Ta ジーメンススターテストチャートを用いて SPring-8 BL29XUL において暗視野 X 線タイコグラフィの実証実験を行った．

(4) 円柱構造体がある場合，ない場合で取得した 2 つの回折強度パターンデータセットを逆空間拘束として活用する位相回復アルゴリズムを考案した．円柱構造体ありの回折強度パターンは試料の低空間周波数成分，円柱構造体なしの回折強度パターンは試料の高空間周波成分の再構成を担う．また入射波動場の再構成には混合状態解析を取り入れた．

(5) 円柱構造体ありの回折強度パターンデータセットのみから再構成した場合，ビームストップによって失われている低空間周波数領域の試料情報をインラインホログラムに

よって補完できているため長周期のアーティファクトは目立たない一方，空間分解能は 35 nm 程度に制限された．円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみから再構成した場合は，逆に空間分解能は 14 nm と優れているが，長周期のアーティファクトが現れている．2 つの回折強度パターンデータセットを組み合わせた暗視野 X 線タイコグラフィでは，両者の優れた部分を両立できており，12 nm の空間分解能，0.01 rad より優れた位相感度を達成した．

(6) 再構成された入射波動場より，円柱構造体からの散乱 X 線が高次のモードとして現れていることが分かった．これは，円柱構造体の位置ドリフトや，円柱構造体を利用しないときと比べて，縦コヒーレンスの条件が厳しくなることに起因すると考えられる．

(7) 本手法により磁性細菌 MO-1 の定量的な内部構造観察を行った．MO-1 の内部構造であるマグネトソームを 20 nm 程度の空間分解能で可視化することに成功した．さらに位相変化量から，細胞の厚さは 300 nm 程度，マグネタイトの厚さは 30 nm 程度と見積もられた．また，ドーズを見積もった結果，ドーズによる試料構造の破壊が再構成像に与える影響はないと考えられる．

第 6 章

マルチスライス X 線タイコグラフィ

6.1　緒言

タイコグラフィの位相回復アルゴリズムでは，試料を光軸方向に投影した極めて薄い物体として見なす投影近似を利用する．試料が厚くなると投影近似の適用が難しくなるために，タイコグラフィ像を得ることが困難になる．X 線の透過性を生かして，生物試料や集積回路などの $100\,\mu\mathrm{m}$ を超える大きな試料を丸ごと $10\,\mathrm{nm}$ より優れた空間分解能で内部構造観察することが求められているが，それを達成するためには投影近似の問題を解決する必要がある．本章では，透過型電子顕微鏡における解析で利用されるマルチスライス法を利用し，投影近似による空間分解能の制限を突破して厚い試料の高空間分解能観察を実現した研究に関して述べる．

6.2　タイコグラフィにおける投影近似

投影近似は X 線イメージング分野で一般的に利用される近似であり，試料を光軸方向に投影した極めて薄い物体として考える手法である．これは試料中での伝播による波面の変化は無視することに相当する．タイコグラフィの位相回復アルゴリズムの中では，図 6.1 のように，投影近似の成立を前提として背面波動場 $\Psi(\boldsymbol{r})$ は，入射波動場関数 $P(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)$ と試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ の積で表す．つまり，投影近似が成立することはタイコグラフィの必須条件となっている．なお，$\boldsymbol{R}_s$ は入射波動場の変位を表し，s は s 番目の照射位置という意味である．

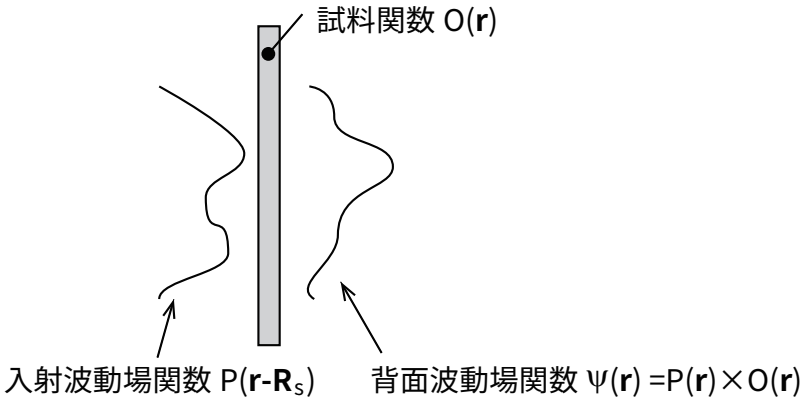

図 6.1　タイコグラフィにおける背面波動場．試料中を伝播することによる波面の変化を無視することで，背面波動場 $\Psi(\boldsymbol{r})$ を入射波動場関数 $\mathrm{P}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_s)$ と試料投影像に相当する試料関数 $\mathrm{O}(\boldsymbol{r})$ の積で表す．

6.3　集光照明光学系の焦点深度に起因する投影近似の破綻

投影近似が破綻する原因の 1 つが，集光照明光学系の焦点深度に起因するものである．図 6.2 に集光ビームの焦点深度の模式図を示した．集光素子の焦点深度（Depth of focus, DOF）は，波長 λ と開口 NA を用いて，

$$\mathrm{DOF} = \pm\frac{\lambda}{2(\mathrm{NA})^2} \tag{6.1}$$

のように表されることが一般的である．試料中の波動場の伝播を無視できなくなる基準として，この焦点深度よりも試料の厚さが大きくなる場合があげられる．この場合，投影近似が破綻しタイコグラフィにより投影像を得ることができなくなる．しかしながら，John M. Rodenburg らのグループは，焦点深度と試料厚さの関係によって起こる投影近似の破綻を逆に利用して，1 方向からのプローブ照射で 3 次元的な試料像を取得するマルチスライスタイコグラフィを提案した [100].

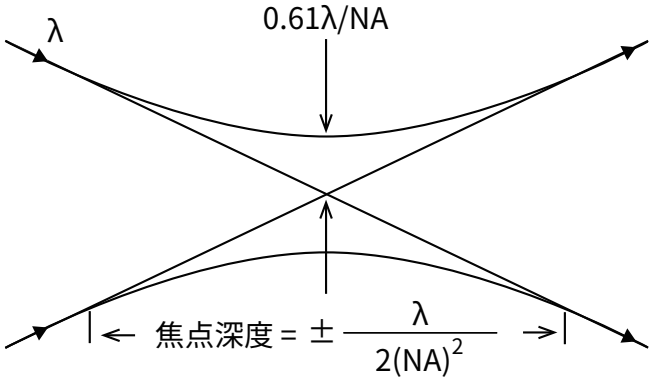

図 6.2　集光ビームの焦点深度.

6.4　マルチスライス法を利用したタイコグラフィ

6.4.1　マルチスライス法

マルチスライス法は透過型電子顕微鏡の研究において，John M. Cowley と Alexander F. Moodie が動力学的散乱を取り扱うために提案した解析手法である [101]．試料を投影近似が成り立つ薄い層の積み重なりとして表現し，各層ではその層における試料情報を投影した 2 次元試料面と層の厚さ分の真空層からなると考える．真空層での波面の伝播は波動光学にのっとり計算する．各層での背面波動場を逐次計算することによって，試料中での伝播による波面の拡がりを考慮しながら試料の最背面での波動場を算出できる．

6.4.2　マルチスライス法を実装した位相回復アルゴリズム：3PIE

図 6.3 に，3PIE と名付けられたマルチスライス法を用いたタイコグラフィの位相回復アルゴリズムの模式図を示した．はじめに，試料をそれぞれの層では投影近似が成立する N 層に分割する．ここでは簡単のため，$\mathrm{N} = 2$ として説明する．次に，初期推定入射波動場関数 $P(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)$ と初期推定試料関数 $O_1(\boldsymbol{r})$，$O_2(\boldsymbol{r})$ を設定する．試料全体として投影近似は成立しないが，各層では投影近似が成り立つので，1 層目の試料の背面での波動場 $\psi_{e,1}(\boldsymbol{r})$ は，入射波動場関数 $P(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)$ と 1 層目の試料関数 $O_1(\boldsymbol{r})$ を利用して

$$\psi_{e,1}(\boldsymbol{r}) = P(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s) \cdot O_1(\boldsymbol{r}) \tag{6.2}$$

と表せる．ここで，背面波動場を 2 層目の厚さ Δ_{z2} だけ伝播させ，2 層目における入射波動場関数 $\psi_{i,2}(\boldsymbol{r})$ を求める．

$$\psi_{i,2}(\boldsymbol{r}) = \mathscr{P}_{\Delta z2}[\psi_{e,1}(\boldsymbol{r})] \tag{6.3}$$

$\mathscr{P}$ は光軸方向に伝播させるオペレータを表している．我々が実際に解析を行う際には角スペクトル法 [80,81] を用いて伝播計算を行った．1 層目と同様に，2 層目への入射波動場 $\psi_{i,2}(\boldsymbol{r})$ と 2 層目の試料関数 $O(\boldsymbol{r})$ との積によって背面波動場 $\psi_{e,2}(\boldsymbol{r})$ を算出する．これをフーリエ変換することによって，検出器面での波動場関数 $\Psi(\boldsymbol{q})$ を算出する．

$$\Psi_s(\boldsymbol{q}) = \mathscr{F}[\psi_{e,2}(\boldsymbol{r})] \tag{6.4}$$

次に，逆空間拘束として，導出した検出器面での波動場関数 $\Psi_s(\boldsymbol{q})$ の振幅を，取得した回折強度パターンの平方根 $\sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}$ によって置き換える．

$$\Psi'_s(\boldsymbol{q}) = \sqrt{I_s(\boldsymbol{q})}\frac{\Psi_s(\boldsymbol{q})}{|\Psi_s(\boldsymbol{q})|} \tag{6.5}$$

さらに，これにフーリエ逆変換を適用し，更新された 2 層目の背面波動場関数 $\psi'_{e,2}(\boldsymbol{r})$ を求める．

$$\psi'_{e,2}(\boldsymbol{r}) = \mathscr{F}^{-1}[\Psi'_s(\boldsymbol{q})] \tag{6.6}$$

次に，更新前後の背面波動場の差を更新係数とした (6.7) 式を利用して，2 層目の試料関数 $O_2(\boldsymbol{r})$，ならびに 2 層目の入射波動場関数 $\psi_{i,2}(\boldsymbol{r})$ を更新する．

$$\begin{aligned}
\psi'_{i,2}(\boldsymbol{r}) &= \psi_{i,2}(\boldsymbol{r}) + \frac{O_2^*(\boldsymbol{r})}{|O_2(\boldsymbol{r})|^2_{max}}\left(\psi'_{e,2}(\boldsymbol{r}) - \psi_{e,2}(\boldsymbol{r})\right) \\
O'_2(\boldsymbol{r}) &= O_2(\boldsymbol{r}) + \frac{\psi_{i,2}^*(\boldsymbol{r})}{|\psi_{i,2}(\boldsymbol{r})|^2_{max}}\left(\psi'_{e,2}(\boldsymbol{r}) - \psi_{e,2}(\boldsymbol{r})\right)
\end{aligned} \tag{6.7}$$

次に，更新された 2 層目の入射波動場関数を $\psi'_{i,2}(\boldsymbol{r})$ を逆伝播させることで更新された 1 層目の背面波動場関数 $\psi'_{e,1}(\boldsymbol{r})$ を取得する．

$$\psi'_{e,1}(\boldsymbol{r}) = \mathscr{P}^{-1}_{\Delta z2}[\psi'_{i,2}(\boldsymbol{r})] \tag{6.8}$$

同様に，1 層目の試料関数と入射波動場関数を (6.7) 式を利用して更新する．N $>$ 2 の場合は 1 層目の入射波動場関数が更新されるまで (6.7)(6.8) 式を繰り返す．そして，最上流の波動場関数が更新されれば，その入射波動場関数 $P'(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_s)$ を引継ぎ，照射領域の重なっている次の照射位置へ移動し，同様の手順で計算を行う．

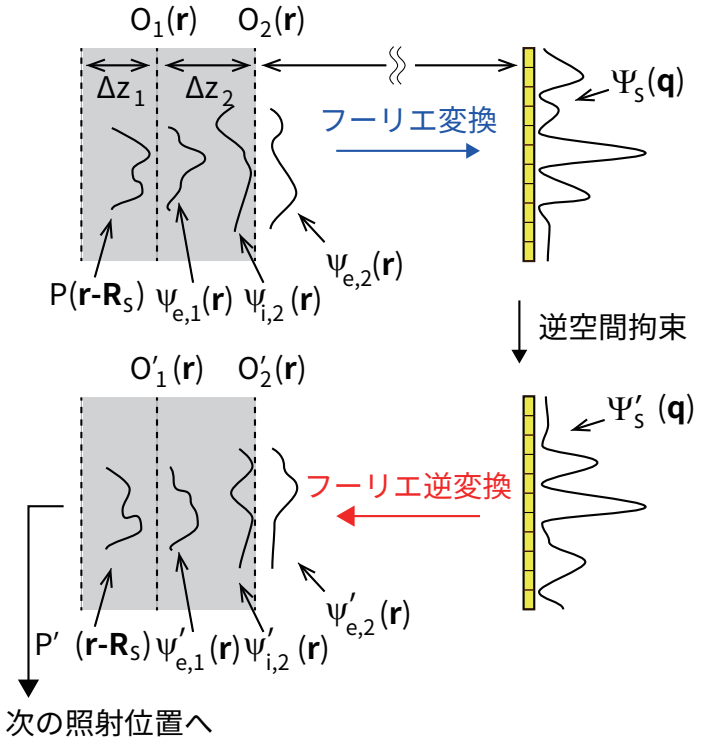

図 6.3　マルチスライスタイコグラフィの位相回復アルゴリズム（3PIE）の模式図．ePIE にマルチスライス法の概念を取り入れることで厚い試料の再構成が可能なアルゴリズムへ拡張した．

6.4.3　可視光を利用した先行研究

Rodenburg のグループによるマルチスライスタイコグラフィの実証実験は可視光を利用して行われた [100]．利用したレンズの焦点深度は 5 μm，試料の厚さは 380 μm であり，投影近似は明らかに破綻している状態である．試料にはチョウの羽とナズナの胚を保持したプレパラートを重ねた 2 層構造体を用いた．図 6.4(a) に示すように，従来法である ePIE [28] による再構成計算ではアーティファクトが出現しているが，図 6.4(b)(c) に示した 3PIE を利用した解析では高空間分解能で再構成像が得られているとともに，2 層を分離することに成功している．このように 3PIE を利用することで，試料全体としては投影近似が成立しない試料のタイコグラフィ観察が可能になり，さらに 1 方向からのプローブ照射にもかかわらず，3 次元的な試料像の取得に成功している．

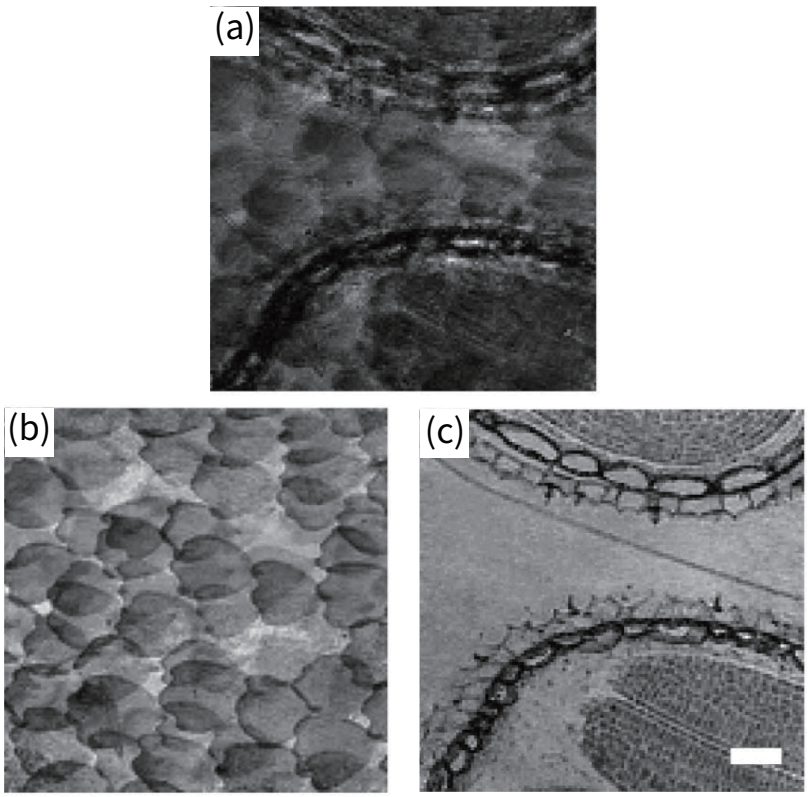

図 6.4　可視光を利用したマルチスライスタイコグラフィの再構成像．(a) 従来法による再構成像．分解能が悪く，ピンボケしたような像になっている．(b)(c)3PIE による再構成像．(b) が 1 層目のチョウの羽．(c) が 2 層目のナズナの胚である．2 層を鮮明に分解できている．この図は J. Opt. Soc. Am. A, **29**, 1606 (2012) [28] からの転載である．スケールバーは 100 μm.

6.5　回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果

論文中 [100] でも指摘されるとおり，X 線領域では対象とする試料の厚さが焦点深度よりも大きいことが一般的であり，マルチスライスタイコグラフィの適用は難しいと考えられていた．そこで我々は，回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果に着眼し，マルチスライス X 線タイコグラフィの可能性の検討を行った．図 6.5 にエバルト球と回折強度パターンの断面図の関係を示した．グレーで示した試料の厚さ方向に対応するスペックルの大きさは試料厚さ D_y の逆数で表される．投影近似はエバルト球を平面で近似することに相当

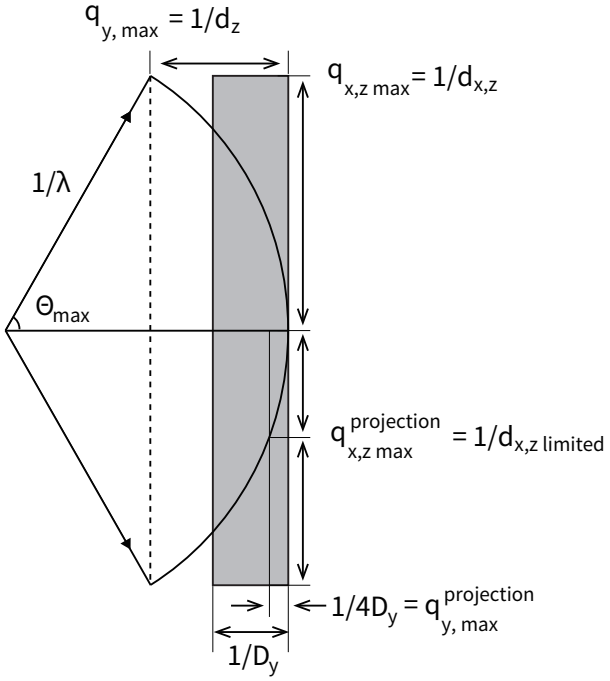

図 6.5　エバルト球と回折強度パターンの断面図の関係．Θ_{max} は最大散乱角，λ は入射 X 線の波長，D_y は試料の厚さ，q は空間周波数，d は再構成像の空間分解能である．

し，その基準は厚さ方向の空間周波数 q_y を利用して，

$$q_y < \frac{1}{4D_y} \tag{6.9}$$

と表される [102]．つまり，エバルト球が厚さ方向に対応するスペックルの 1/4 に収まっている領域では，エバルト球を平面と見なせるということである．式 (6.9) より，投影近似が成立する光軸面内方向の最大空間周波数 $q_{x,z}$ は，

$$q_{x,z}^{projection} = \frac{1}{\sqrt{2D_y\lambda}} \tag{6.10}$$

となる [102]．つまり，図 6.5 に示すように，実験的に取得した回折強度パターンの最大空間周波数が $q_{x,max}$ であっても，波長だけでなく試料厚さによって投影近似が成立する範囲が限定され，回折強度パターンの高空間周波数領域に投影近似が破綻する範囲が出てくるということである．この現象は 6.3 節で述べた焦点深度に起因する投影近似の破綻とは完全に独立している．我々はここで述べた“回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果”を利用することで，X 線領域においてもマルチスライスタイコグラフィが機能すると考えた．

6.6　マルチスライス X 線タイコグラフィの実証実験

6.6.1　実験条件

図 6.6 に実験系の模式図を示した．テスト試料には Pt を 50 nm スパッタ製膜した，2 枚の窒化珪素薄膜を貼りあわせた 2 層構造体を用いた．接着剤に直径 100 μm のマイクロ粒子を混ぜ合わせることで 2 層間に間隙を作り出し，乾燥後に光学顕微鏡によって層間距離を測定したところ 100 μm であった．それぞれの層には収束イオンビームで “SACLA”，“SPring8” と加工した．集光照明光学系として KB 配置の全反射集光ミラーを利用して 7 keV に単色化された X 線をスポットサイズおよそ 600 nm 集光し，その焦点位置に試料を配置した．この実験で利用した全反射ミラーの設計値を表 5.4 に示す．試料位置でのフォトンフラックスは 1×10^8 photons/sec であった．全反射ミラーの焦点深度 6 mm に対し，試料厚さは 105 μm であり，6.3 節で述べた焦点深度と試料厚さの関係に起因する投影近似の破綻はないと言える．試料の 1 mm 上流には空間フィルター [88] を配置した．試料を 500 nm 間隔でステップ走査し，14（水平方向）×8（垂直方向）の計 112 枚の回折強度パターンを取得した．図 6.6 中の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy, SEM）像中に示した赤点は X 線の各照射位置を示している．

6.6.2　回折強度パターン

取得した回折強度パターンのうち，図 6.6 の試料 SEM 像中で黄色の丸印で示した部分に X 線が照射したときの回折強度パターンを図 6.7 に示した．$-25\,\mu\mathrm{m}^{-1} \leq q_{x,z} \leq 25\,\mu\mathrm{m}^{-1}$ の範囲で回折強度パターンを取得しており，最大空間周波数は実空間での空間分解能で 40 nm に相当する．しかし，試料厚さが 105 μm，波長が 0.177 nm の今回の実験条件では，投影近似の成立する範囲は

$$\begin{aligned} q_{x,z,max}^{projection} &= \frac{1}{\sqrt{2D_y\lambda}} \\ &= 5.2\,\mu\mathrm{m}^{-1} \end{aligned} \tag{6.11}$$

になる．これは，再構成像の空間分解能は 192 nm に制限されることを意味する．つまり，試料全体として投影近似の成立を前提とする従来法 ePIE を用いた解析では，取得した回折強度パターンの最大空間周波数ではなく，(6.10) 式によって達成可能な空間分解能が制限されると

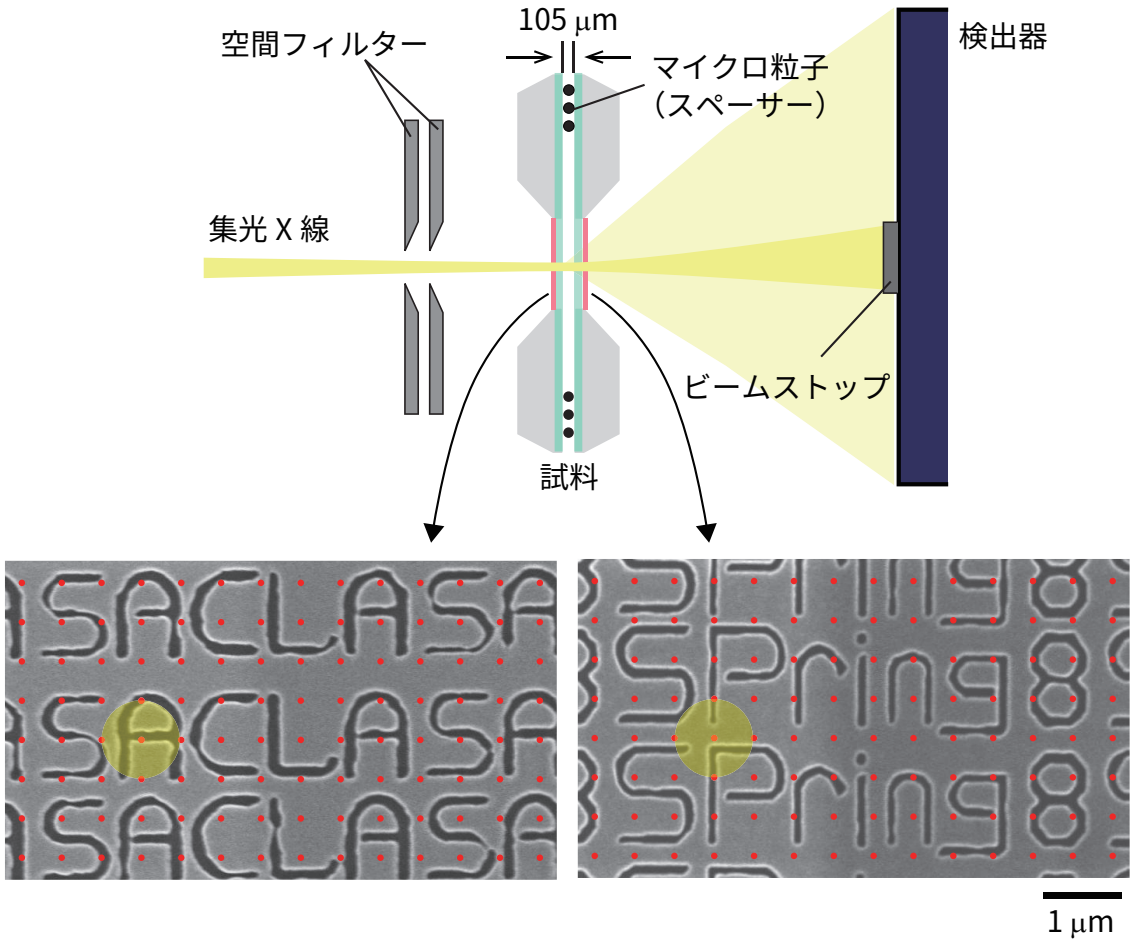

図 6.6　マルチスライス X 線タイコグラフィの実験系模式図.

いうことである.

6.6.3　2 層構造体テスト試料の再構成像

3PIE を用いて再構成した試料像を図 6.8(a)(b) に示す．解析の際に 2 層であること，層間距離が 105 μm であることは既知情報として利用した．各層に加工された線幅 100 nm 程度の文字が鮮明に再構成されている．さらに，上流側，下流側の 2 層が完全に分離されており，光軸面内方向に加えて，光軸面直方向に分解能を有していることが分かる．従来法の ePIE [24] と比較するために，図 6.8(c) に図 6.8(a)(b) に示した 3PIE による再構成像を重ね合わせた画像，図 6.8(d) に ePIE で解析した結果を示した．両者の差は一目瞭然であり，ePIE による解析では空間分解能が悪く，さらにアーティファクトが出現している．さらに一部分を切り出した拡大像を図 6.9(a)(b) に示した．それぞれの位置に対応する SEM 像を図 6.9(c)(d) 示した.

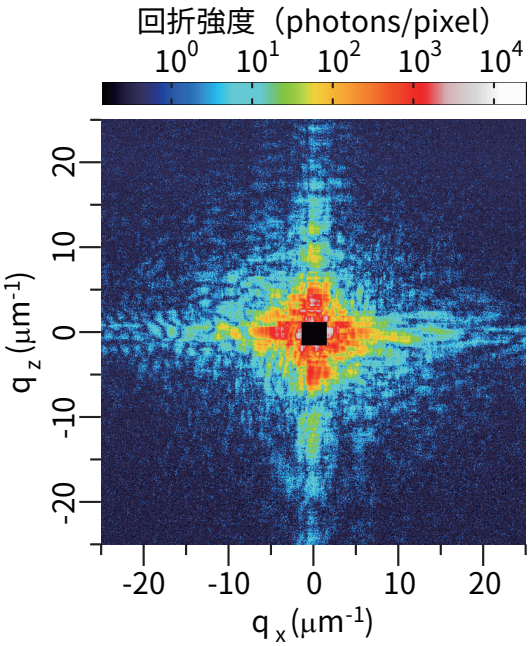

図 6.7　2 層構造体テスト試料の回折強度パターン．今回の実験条件で投影近似が成立する領域は $|q_{x,z}|\leq 5.2\,\mu\mathrm{m}^{-1}$ に限られる．

黄色の矢印で指し示している集束イオンビームの電流値の不安定性や加工前のアライメントの不完全さに起因する特徴的な構造は，再構成像と SEM 像の両方で確認でき，マルチスライス X 線タイコグラフィによって高分解能観察が成功している 1 つの証拠になっている．図中の赤線に沿ったラインプロファイルを図 6.9(e) に示した．これから，それぞれのエッジ構造を 53 nm，52 nm で解像できていることが分かる．最大空間周波数から見積もられる光軸面内方向の空間分解能は 40 nm であることから，本結果は投影近似による空間分解能の限界を突破し，取得した回折強度パターンの最大空間周波数 $q_{x,z,max}$ によって決定される程度の空間分解能を有した観察像を取得できたといえる．光軸面直方向の空間分解能は 2 層を完全に分離できていることから，少なくとも 105 μm は達成されている．このように我々は“高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果”を利用することで X 線領域でのマルチスライスタイコグラフィに成功した．

6.6.4　逆空間で定義される規格化誤差による位相回復計算の収束性評価

タイコグラフィでは，再構成された検出器面における複素振幅と実際に取得した回折強度パターンを比較する手法が一般的に用いられる [28]．反復回数 n での規格化誤差 E_Ψ は，

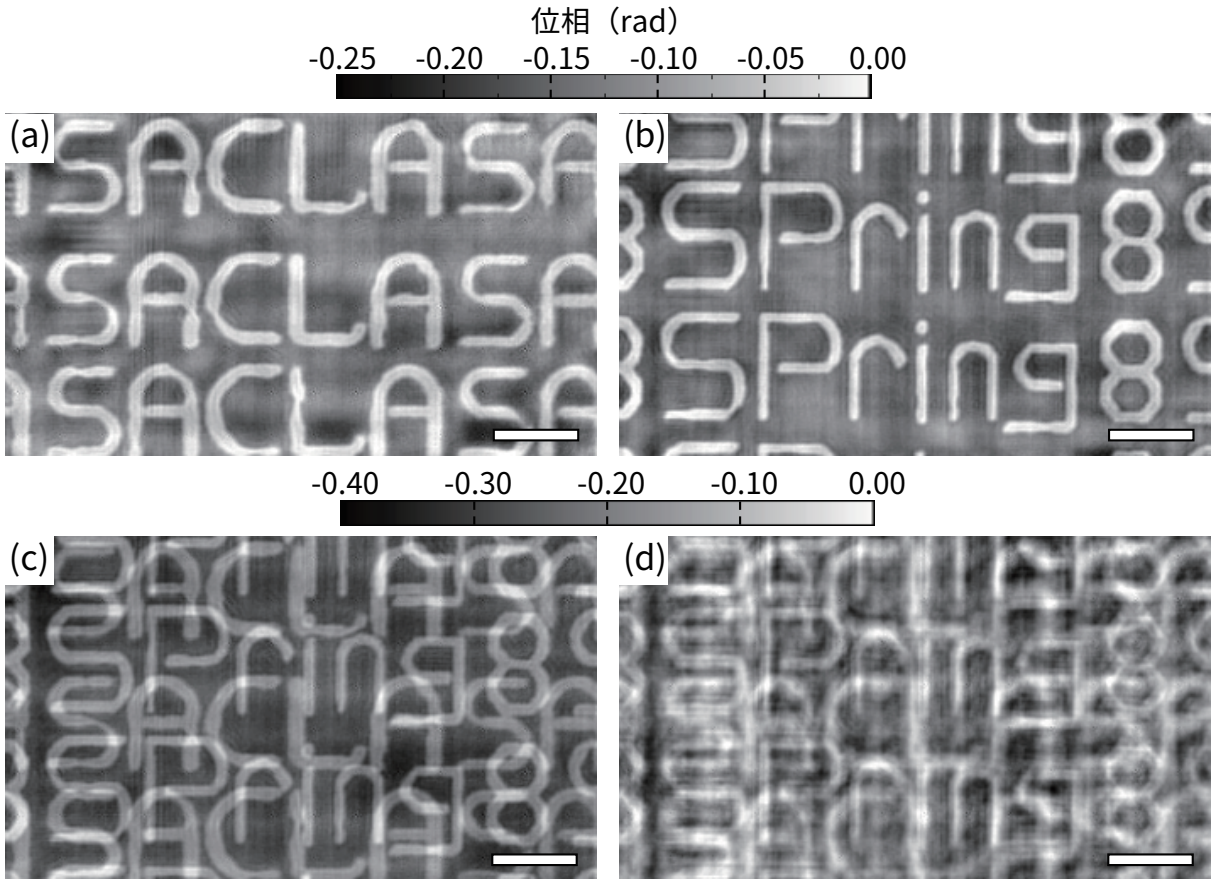

図 6.8　3PIE と ePIE による再構成像の比較．3PIE による (a)1 層目，(b)2 層目の再構成像．(c)(a)(b) を重ね合わせた像．(d)ePIE による再構成像．スケールバーは 1 μm.

$$E_{\Psi,n} = \frac{\sum_s \sum_{\boldsymbol{q}} |\sqrt{I_s(\boldsymbol{q})} - |\Psi_s(\boldsymbol{q})||^2}{\sum_s \sum_{\boldsymbol{q}} I_s(\boldsymbol{q})} \tag{6.12}$$

と表される．図 6.10 は横軸に反復回数，縦軸に規格化誤差 E_Ψ を示したグラフである．3PIE が ePIE よりも規格化誤差が小さくなっていることが分かる．つまり，より真の値に収束しているということである．今回は SEM 像との比較が可能であったために 3PIE による解析結果が正しいことが担保されているが，試料が未知試料であり，参照画像として SEM などの他のイメージジング手法による観察像が利用できない場合は，規格化誤差が正しい像を取得できているかどうかを表す指標になると言える．

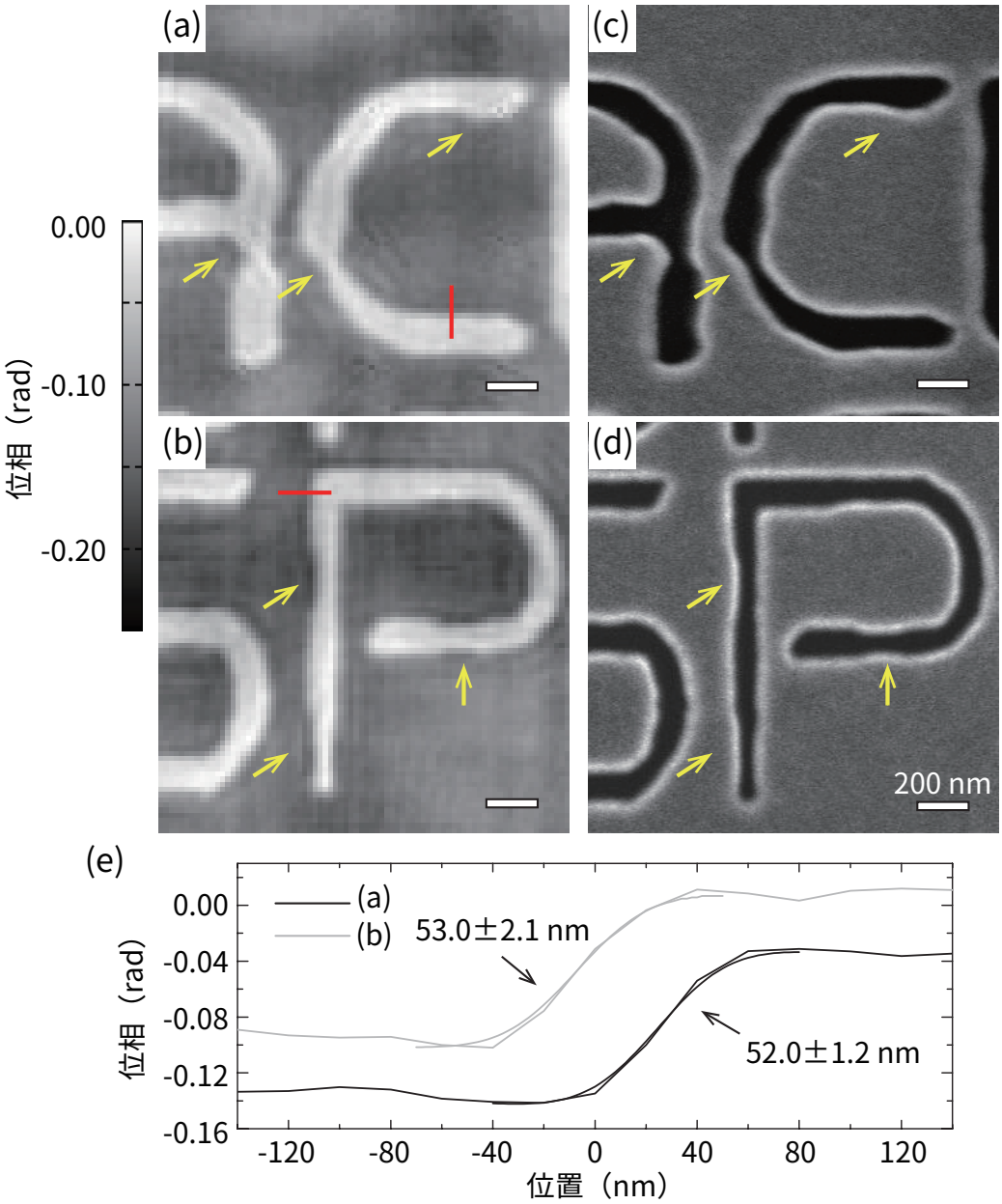

図 6.9　再構成像の拡大像と空間分解能の評価．(a)1 層目，(b)2 層目の 3PIE による再構成像の拡大像．(c)(d)(a)(b) に対応する SEM 像．(e)(a)(b) 中に赤線で示した部分のラインプロファイル．黄色の矢印は集束イオンビームの不安定性に起因する意図しない微細構造．再構成像と SEM 像でよく一致している．

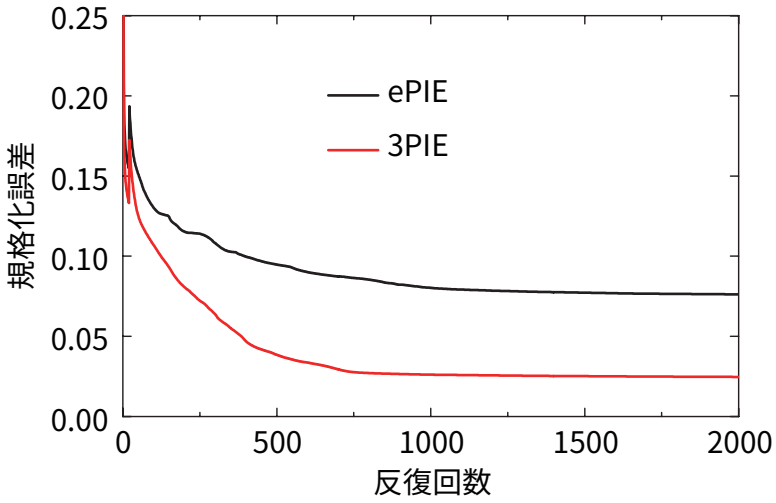

図 6.10　3PIE と ePIE のエラー値の比較.

6.6.5　試料厚さが未知の場合の解析法の提案

6.6.3 項では層数ならびに層間距離は既知情報として解析を行ったが，ここではそれらの情報が事前に把握できない場合でも再構成解析が可能となる手法を提案する．そのために，6.6.4 項で述べた規格化誤差を利用する．例えば，試料厚さが未知の場合は層間距離を変化させたいくつかの場合で再構成計算を行い，規格化誤差が最も小さくなった場合を最適値と推定する．今回の実験データを利用し，層間距離を 55 μm，105 μm，155 μm と変化させて解析を行い取得した再構成像を図 6.11 に示す．やはり，層間距離が 105 μm の場合の再構成像が最も優れており，その他の場合は異なる層の写りこみや像のエッジ構造のぼけが確認される．そして，各再構成像に対応する規格化誤差をまとめたグラフを図 6.12 に示した．層間距離を 105 μm として解析を行った場合が最も規格化誤差が小さくなっていることが分かる．つまり，たとえ層間距離が未知であっても，層間距離を変化させたいくつかの場合で再構成計算を行い，それぞれの場合における規格化誤差を比較することで最も確からしい層間距離を推定できることを示している．最適な層数に関しても同様の手法で推定可能である．本項で提案した手法によって，試料の厚さや層数が未知である場合でも，層間距離や層数を変化させた様々な場合で再構成計算を行い規格化誤差が最小になる場合を選ぶことで，マルチスライス X 線タイコグラフィが機能すると考えられる．

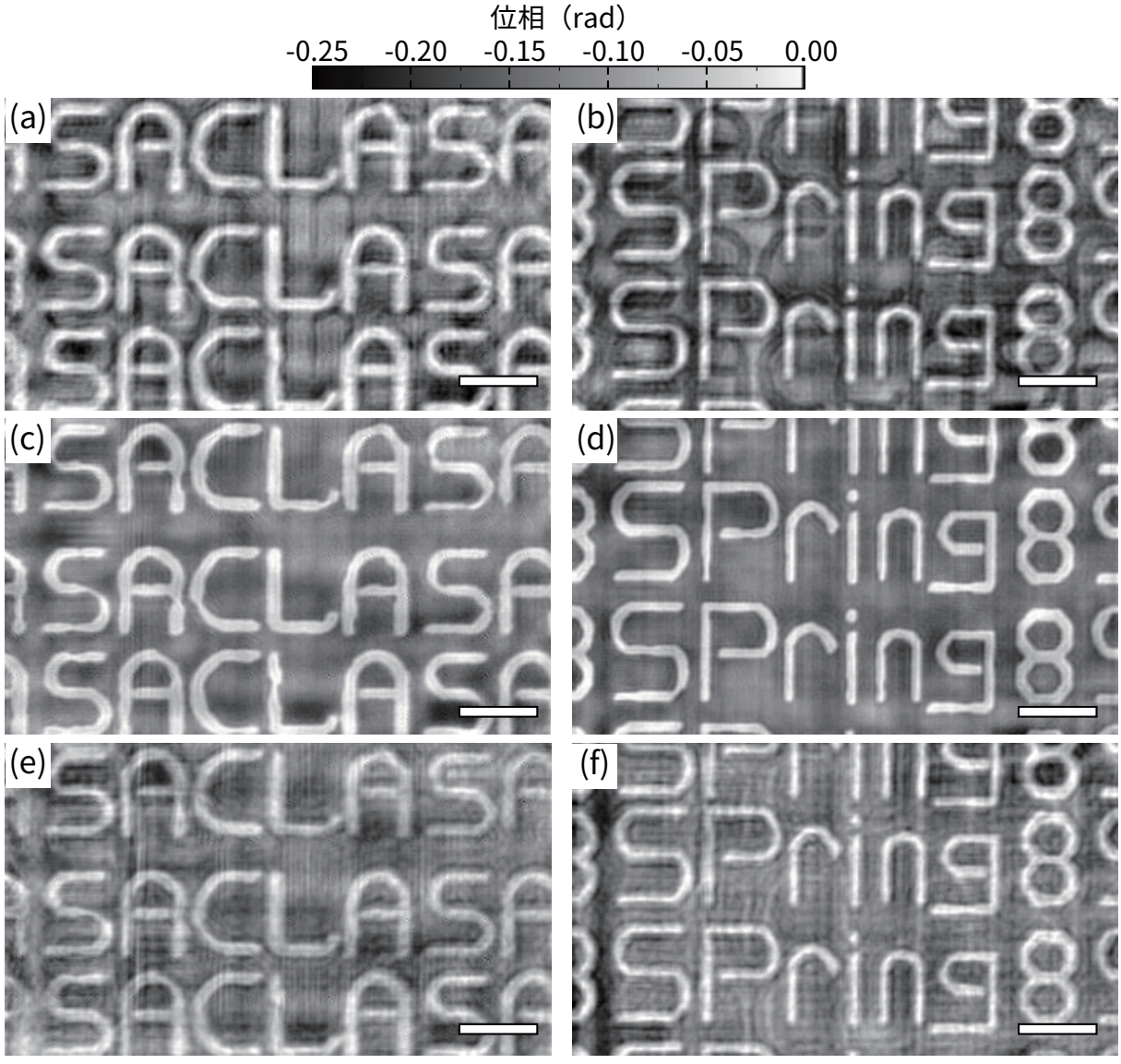

図 6.11　再構成像の層間距離依存性．層間距離を 50 μm として解析を行った場合の，(a)1 層目と (b)2 層目の再構成像．同様に，(c)(d) は層間距離 100 μm，(e)(f) は層間距離 150 μm として解析した再構成像．

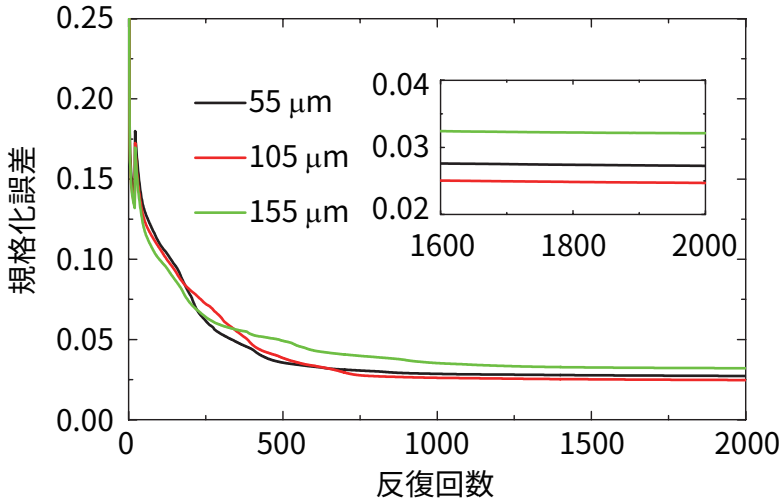

図 6.12　規格化誤差の層間距離依存性．正しい層間距離と異なる値で解析を行うと規格化誤差が悪化することが分かる．逆に言うと層間距離が未知の場合でも規格化誤差から正しい層間距離を見積もることが可能である．

6.7　結言

本章では，原理的に困難とされていた厚い試料の高空間分解能 X 線タイコグラフィに関して述べた．以下に本章の内容をまとめる．

(1) タイコグラフィにおいて，試料を光軸方向に投影した極めて薄い物体と考える投影近似の成立は必須条件である．しかしながら，投影近似が破綻する状況を逆に利用して，1 方向からのプローブ照射で 3 次元的な試料像を取得するマルチスライスタイコグラフィが可視光を利用した研究で報告された．

(2) マルチスライスタイコグラフィを X 線領域で行うことは困難であると考えられていたが，回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果に着眼し，マルチスライス X 線タイコグラフィが実現可能であることを示した．

(3) 厚さ 105 μm の 2 層構造体テスト試料を用いて実証実験を行った．従来法では光軸面内方向の空間分解能は 192 nm に制限されるが，マルチスライス法を取り入れた X 線タイコグラフィによって，回折強度パターンの最大空間周波数から見積もられる空間分解能

と同等の 53 nm の空間分解能を達成した．

(4) 試料厚さが未知の場合，逆空間で定義される規格化誤差を利用することで，最適値を推定できることを示した．これにより，事前に他のイメージング手法によって厚さを知ることが難しい試料に対しても，マルチスライス X 線タイコグラフィが機能する可能性がある．

第 7 章

結論

本論文では，放射光 X 線を利用したタイコグラフィの高空間分解能化，高位相感度化に関する研究をまとめた．

第 1 章では，タイコグラフィが結晶構造解析における直接的位相回復法として提案されたのちイメージング手法として確立されるまでの歴史的背景をまとめた．さらに，放射光 X 線を利用するタイコグラフィが抱えていた課題を指摘し，本研究の目的，意義，概略について述べた．

第 2 章では，Hoppe が提案したタイコグラフィのアイディア，WDDC を用いたタイコグラフィ位相回復法，フーリエ反復法を取り入れた“新式”タイコグラフィの代表的な 2 つの位相回復アルゴリズムである ePIE と difference map，そして混合状態解析というようにタイコグラフィの発展を時系列に並べながら，その原理とアルゴリズムを述べた．以下に第 2 章の内容をまとめる．

(1) タイコグラフィでは，試料（もしくは入射プローブ）を光軸垂直面内方向に動かしながら，2 枚以上の回折強度パターンを取得し，それらを位相回復計算に用いることで，1 枚の回折強度パターンのみでは残存する試料構造決定の曖昧さを除去できる．

(2) WDDC 法を用いたタイコグラフィ位相回復法は，4 次元 Wigner 関数に畳み込み定理を適用することで試料の位相像を再構成する．しかしながら，その空間分解能は試料（もしくは入射プローブ）のステップ幅に制限されるという欠点があるため，電子線，X

線を入射プローブとして用いた実証実験ののちにイメージング技術として浸透することはなかった．

(3) 直接的位相回復法として提案されたタイコグラフィは HIO アルゴリズムに代表されるフーリエ反復法と出会うことで現在の形である“新式”タイコグラフィとなった．よく用いられるタイコグラフィの位相回復アルゴリズムには ePIE と difference map がある．

(4) 吸収を無視でき位相も小さい試料の場合，弱位相近似を適用できる．この近似を実装すれば，試料関数の振幅と位相，入射波動場関数の振幅と位相という 4 つの未知関数のうち，試料関数の振幅を既知情報として扱えるため，収束性が非常に向上する．

(5) 混合状態解析によって，ビジビリティの悪い回折強度パターンから試料と入射波動場を再構成できるようになった．混合状態解析において，部分コヒーレント照明による回折強度パターンは，互いに干渉しない複数のコヒーレント照明による回折強度パターンの足し合わせとして記述できる．

(6) オーバーラップ率は 60% 程度が良いとされているが，実際には，実験条件や所望の空間分解能，観察視野などのバランスをとって決定する．また，走査軌道によっても再構成像の像質は変化する．走査軌道に求められる条件は“並進対称性をもたないこと”と“照射位置によってオーバーラップ率の偏りがないこと”と考えられており，最近フェルマー螺旋に沿った走査軌道が優れているという報告があった．

(7) オーバーサンプリング条件は，回折強度パターンから試料と入射波動場を再構成するために満たすべき条件である．タイコグラフィにおけるオーバーサンプリング条件は従来の CDI のオーバーサンプリング条件とは異なり入射プローブの大きさには依存しないということが報告されている．これは，逆空間でのサンプリングの不足は実空間におけるサンプリング（細かいステップ幅）によって補えるという考えに基づいている．もし将来的に，この考えにのっとった解析法が実験においても実用的になるのであれば，カメラ長などのタイコグラフィにおける実験条件が緩和する可能性がある．

第 3 章では，高空間分解能 X 線タイコグラフィの装置開発と実証実験に関して述べた．全

反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線照射位置エラー修正法という 3 つの要素技術開発を行うことで空間分解能を制限していた実験的要因を取り除き，Ta ジーメンススターテストチャートと Au ナノ粒子の高空間分解能観察を実現した．以下に第 3 章の内容をまとめる．

(1) パネルヒーター，測温抵抗体，PID 制御から構成される恒温化システムを開発し，実験ハッチと実験装置の温度変動は恒温化システム導入前の 1/10 まで抑制された．その結果，入射 X 線の位置ドリフトは 10 時間で 500 nm と，導入前の 5 μm と比較して 1/10 になった．

(2) 恒温化システム導入後も残存する位置ドリフトへの対策として，試料構造を利用して暗視野ナイフエッジ走査法を行い，得られた入射 X 線の 1 次元強度プロファイルの頂点を基準位置とする，入射 X 線照射位置エラー修正法を考案し実装した．その結果，5 nm の精度で位置エラーを修正することに成功した．

(3) 全反射ミラー集光照明光学系，実験装置恒温化システム，入射 X 線照射位置エラー修正法を導入した X 線タイコグラフィ装置で Ta ジーメンススターテストチャートの測定を行った．回折強度パターンを取得する際は，ビームストップとアテネータを使い分けることで，10^6 の強度ダイナミックレンジをもつ回折強度パターンを取得した．再構成計算の結果，Ta ジーメンススターテストチャートの 50 nm の最小構造を鮮明に再構成できた．また，同時に再構成された入射 X 線の波動場の断面プロファイルは，暗視野ナイフエッジ走査法によって取得された集光ビームの 1 次元強度プロファイルと良い一致を示した．この結果は正しい再構成像を得られていることを裏書している．

(4) Au ナノ粒子を試料として用いたタイコグラフィ測定も続けて行った．解析の際，初期推定入射波動場関数として，Ta ジーメンススターテストチャート観察時に再構成された入射波動場を用いた．1 つのナノ粒子の断面プロファイルから空間分解能は 17 nm と見積もられた．

第 4 章では，空間フィルターを利用した高位相感度 X 線タイコグラフィの研究に関して述べた．以下に第 4 章の内容をまとめる．

(1) 計算機シミュレーションによって，集光ビームの焦点位置に配置される空間フィルター

の効果を検討した．その結果，開口サイズが 100 μm のスリットを配置することによって検出器面における照明光学系由来の暗視野強度を 4 桁程度減衰できることが分かった．

(2) Ta 箔に集束イオンビームによって矩形型開口を加工し，空間フィルターを作製した．SPring-8 BL29XUL において，厚さ 12 nm の Ta ジーメンススターテストチャートからの回折強度パターンを取得した．空間フィルターがない場合とある場合を比較すると，その差は歴然であり，空間フィルターがない場合は試料由来の散乱信号を取得する事は困難であったが，空間フィルターを挿入することによって，優れた SNR で弱位相物体からの回折強度パターンを取得できた．

(3) 取得した回折強度パターンに反復的位相回復計算を適用し再構成された試料像から，17 nm の空間分解能， 0.01 rad を上回る位相感度を達成していることが分かった．

第 5 章では，試料上流に配置した円柱構造体を参照光源として取得したインラインホログラムと，検出器前に配置したビームストップを利用する暗視野 X 線タイコグラフィに関して述べた．はじめに計算機シミュレーションによる基礎検討を行い，その結果をふまえ Spring-8 BL29XUL において，本手法の実証実験と試料に磁性細菌 MO-1 を用いた応用研究を行った．以下に第 5 章の内容をまとめる．

(1) 暗視野 X 線タイコグラフィでは，試料の上流に円柱構造体を配置して参照光源として利用することで，回折強度パターンと同時にインラインホログラムを取得する．また，検出器直前にビームストップを配置して明視野領域を遮断することで，回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを圧縮する．ビームストップによる低空間周波数領域のデータ欠損は，インラインホログラムよって補完されるため，検出器の限られた強度ダイナミックレンジで高空間分解能，高位相感度観察が可能になる．

(2) 計算機シミュレーションの結果，最大位相変化量が 0.01 rad で空間分解能が 15 nm の試料像を再構成するために必要な回折強度パターンの強度ダイナミックレンジを，暗視野 X 線タイコグラフィによって 1/1000 に圧縮できることが分かった．

(3) 参照光源には電子リソグラフィ技術も用いて窒化珪素薄膜上に作製した材質 Ta，直径

100 nm，高さ 488 nm の円柱型構造体を，試料には厚さ 30 nm の Ta ジーメンススターテストチャートを用いて SPring-8 BL29XUL において暗視野 X 線タイコグラフィの実証実験を行った．

(4) 円柱構造体がある場合，ない場合で取得した 2 つの回折強度パターンデータセットを逆空間拘束として活用する位相回復アルゴリズムを考案した．円柱構造体ありの回折強度パターンは試料の低空間周波数成分，円柱構造体なしの回折強度パターンは試料の高空間周波成分の再構成を担う．また入射波動場の再構成には混合状態解析を取り入れた．

(5) 円柱構造体ありの回折強度パターンデータセットのみから再構成した場合，ビームストップによって失われている低空間周波数領域の試料情報をインラインホログラムによって補完できているため長周期のアーティファクトは目立たない一方，空間分解能は 35 nm 程度に制限された．円柱構造体なしの回折強度パターンデータセットのみから再構成した場合は，逆に空間分解能は 14 nm と優れているが，長周期のアーティファクトが現れている．2 つの回折強度パターンデータセットを組み合わせた暗視野 X 線タイコグラフィでは，両者の優れた部分を両立できており，12 nm の空間分解能，0.01 rad より優れた位相感度を達成した．

(6) 再構成された入射波動場より，円柱構造体からの散乱 X 線が高次のモードとして現れていることが分かった．これは，円柱構造体の位置ドリフトや，円柱構造体を利用しないときと比べて，縦コヒーレンスの条件が厳しくなることに起因すると考えられる．

(7) 本手法により磁性細菌 MO-1 の定量的な内部構造観察を行った．MO-1 の内部構造であるマグネトソームを 20 nm 程度の空間分解能で可視化することに成功した．さらに位相変化量から，細胞の厚さは 300 nm 程度，マグネタイトの厚さは 30 nm 程度と見積もられた． また，ドーズを見積もった結果，ドーズによる試料構造の破壊が再構成像に与える影響はないと考えられる．

第 6 章では，原理的に困難とされていた厚い試料の高空間分解能 X 線タイコグラフィに関して述べた．以下に第 6 章の内容をまとめる．

(1) タイコグラフィにおいて，試料を光軸方向に投影した極めて薄い物体と考える投影近似

の成立は必須条件である．しかしながら，投影近似が破綻する状況を逆に利用して，1 方向からのプローブ照射で 3 次元的な試料像を取得するマルチスライスタイコグラフィが可視光を利用した研究で報告された．

(2) マルチスライスタイコグラフィを X 線領域で行うことは困難であると考えられていたが，回折強度パターンの高空間周波数領域に現れる試料厚さの効果に着眼し，マルチスライス X 線タイコグラフィが実現可能であることを示した．

(3) 厚さ 105 μm の 2 層構造体テスト試料を用いて実証実験を行った．従来法では光軸面内方向の空間分解能は 192 nm に制限されるが，マルチスライス法を取り入れた X 線タイコグラフィによって，回折強度パターンの最大空間周波数から見積もられる空間分解能と同等の 53 nm の空間分解能を達成した．

(4) 試料厚さが未知の場合，逆空間で定義される規格化誤差を利用することで，最適値を推定できることを示した．これにより，事前に他のイメージング手法によって厚さを知ることが難しい試料に対しても，マルチスライス X 線タイコグラフィが機能する可能性がある．

最後に，高空間分解能・高感度 X 線タイコグラフィの研究における将来展望を述べたい．

第 5 章でまとめた暗視野 X 線タイコグラフィは高空間分解能での X 線吸収微細構造（X-ray Absorption Fine Structure, XAFS）分析に応用できると考えている．現状では、入射 X 線のエネルギーを変化させながら測定を行うスペクトロスコピック X 線タイコグラフィの研究は，吸収端近傍のいくつかのエネルギーの X 線を用いて測定し，試料中の元素を識別する研究に留まっており，XAFS スペクトルを取得するまでには至っていない．そのボトルネックとなっているのが吸収量の変化を検出する感度であり，これは位相感度と同様に回折強度パターンの強度ダイナミックレンジの問題に帰着する．つまり，暗視野 X 線タイコグラフィが有効と考えられ，本手法を応用することによって 10 nm 以下の空間分解能を有するイメージング XAFS が実現可能である．

もう 1 つが，マルチスライス X 線タイコグラフィによる集積回路の 3 次元観察である．積層構造を持つ集積回路は 180 度回転させるトモグラフィ技術の適用が困難であり，さらに，積層方向の空間分解能は数ミクロンで十分である．つまり，光軸方向の空間分解能が面内方向ほど優れていない本手法に適した試料ではないかと考えられる．具体的には，試料内部に張り巡

らされた回路中の断線を非破壊で可視化することを目指す．

3 つ目が，マルチスライス X 線タイコグラフィとトモグラフィを組み合わせた 3 次元 X 線ナノイメージングである．トモグラフィのみだと，試料厚さによる制限は原理的に突破できない．つまり，マルチスライスのアイディアを組み込むことで，試料厚さによる制限に悩まされることなく 10 nm より優れた空間分解能で，大きさが $100 \times 100 \times 100\,\mu\mathrm{m}^3$ を超える試料の 3 次元内部構造観察が可能になる可能性がある．

参考文献

[1] W. Hoppe. Beugung im inhomogenen primarstrahlwellenfeld. i. prinzip einer phasenmessung von elektronenbeungungsinterferenzen. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, pp. 495–501, 1969.

[2] W. Hoppe and G. Strube. Beugung in inhomogenen primarstrahlenwellenfeld. ii. lichtoptische analogieversuche zur phasenmessung von gitterinterferenzen. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, pp. 502–507, 1969.

[3] W. Hoppe. Beugung im inhomogenen primarstrahlwellenfeld. iii. amplituden- und phasenbestimmung bei unperiodischen objekten. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, pp. 508–514, 1969.

[4] R. Hegerl and W. Hoppe. Dynamische theorie der kristallstrukturanalyse durch elektronenbeugung im inhomogenen primarstrahlwellenfeld. *Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie*, Vol. 74, pp. 1148–1154, 1970.

[5] R. Hegerl and W. Hoppe. Phase evaluation in generalized diffraction (ptychography). *Proceeding of the 5th European Congress on Electron Microscopy*, pp. 628–629, 1972.

[6] D. Gabor. A new microscopic principle. *Nature*, Vol. 161, pp. 777–778, 1948.

[7] D. Gabor. Microscopy by reconstructed wave-fronts. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 197, pp. 454–487, 1949.

[8] A. V. Crewe, J. Wall, and L. M. Welter. A high-resolution scanning transmission electron microscope. *Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 13, pp. 5861–5868, 1968.

[9] J. M. Rodenburg, B. C. McCallum, and P. D. Nellist. Experimental tests on double-resolution coherent imaging via stem. *Ultramicroscopy*, Vol. 45, pp. 371–380, 1992.

[10] P. D. Nellist, B. C. McCallum, and J. M. Rodenburg. Resolution beyond the'information limit' in transmission electron microscopy. *Nature*, Vol. 374, pp. 630–632, 1995.

[11] John C. H. Spence. *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, 2nd edition, 1988.

[12] C. Jacobsen, S. Williams, E. Anderson, M.T. Browne, C.J. Buckley, D. Kern, J. Kirz, M. Rivers, and X. Zhang. Diffraction-limited imaging in a scanning transmission x-ray microscope. *Optics Communications*, Vol. 86, No. 3, pp. 351 – 364, 1991.

[13] J. Kirz, C. Jacobsen, and M. Howells. Soft x-ray microscopes and their biological applications. *Quarterly Reviews of Biophysics*, Vol. 28, pp. 33–130, 1995.

[14] H. N. Chapman. Phase-retrieval x-ray microscopy by wigner-distribution deconvolution. *Ultramicroscopy*, Vol. 66, pp. 153 – 172, 1996.

[15] John C.H. Spence, M. Howells, L.D. Marks, and J. Miao. Lensless imaging: a workshop on "new approaches to the phase problem for non-periodic objects". *Ultramicroscopy*, Vol. 90, pp. 1 – 6, 2001.

[16] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, and D. Sayre. Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens. *Nature*, Vol. 400, pp. 342–344, 1999.

[17] J. Miao, T. Ishikawa, Q. Shen, and T. Earnest. Extending X-ray crystallography to allow the imaging of noncrystalline materials, cells, and single protein complexes. *Annual Review of Physical Chemistry*, Vol. 59, pp. 387–410, 2008.

[18] D. Sayre. Some implications of a theorem due to Shannon. *Acta Crystallographica*, Vol. 5, p. 843, 1952.

[19] R. W. Gerchberg and W. O. Saxton. Phase determination from image and diffraction plane pictures in electron-microscope. *Optik*, Vol. 34, p. 275, 1971.

[20] R. W. Gerchberg and W. O. Saxton. A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures. *Optik*, Vol. 35, p. 237, 1972.

[21] J. R. Fienup. Reconstruction of an object from the modulus of its fourier transform. *Optics Letters*, Vol. 3, pp. 27–29, 1978.

[22] J. R. Fienup. Phase retrieval algorithms: a comparison. *Applied Optics*, Vol. 21, pp. 2758–2769, 1982.

[23] H. M. L. Faulkner and J. M. Rodenburg. Movable aperture lensless transmission microscopy: A novel phase retrieval algorithm. *Physical Review Letters*, Vol. 93, p. 023903, 2004.

[24] J. M. Rodenburg and H. M. L. Faulkner. A phase retrieval algorithm for shifting illumination. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, pp. 4795–4797, 2004.

[25] J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, and A. G. Cullis. Transmission microscopy without lenses for objects of unlimited size. *Ultramicroscopy*, Vol. 107, pp. 227 – 231, 2007.

[26] J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, A. G. Cullis, B. R. Dobson, F. Pfeiffer, O. Bunk, C. David, K. Jefimovs, and I. Johnson. Hard-x-ray lensless imaging of extended objects. *Physical Review Letters*, Vol. 98, p. 034801, 2007.

[27] P. Thibault, M. Dierolf, A. Menzel, O. Bunk, C. David, and F. Pfeiffer. High-resolution scanning x-ray diffraction microscopy. *Science*, Vol. 321, pp. 379–382, 2008.

[28] A. M. Maiden and J. M. Rodenburg. An improved ptychographical phase retrieval algorithm for diffractive imaging. *Ultramicroscopy*, Vol. 109, pp. 1256–1262, 2009.

[29] M. Guizar-Sicairos and J. R. Fienup. Measurement of coherent x-ray focused beams by phase retrieval with transverse translation diversity. *Optics Express*, Vol. 17, pp. 2670–2685, 2009.

[30] K. Giewekemeyer, P. Thibault, S. Kalbfleisch, A. Beerlink, C. M. Kewish, M. Dierolf, F. Pfeiffer, and T. Salditt. Quantitative biological imaging by ptychographic x-ray diffraction microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 107, pp. 529–534, 2010.

[31] M. Dierolf, P. Thibault, A. Menzel, C. M. Kewish, K. Jefimovs, I. Schlichting, K. Von König, O. Bunk, and F. Pfeiffer. Ptychographic coherent diffractive imaging of weakly scattering specimens. *New Journal of Physics*, Vol. 12, p. 035017, 2010.

[32] A. Schropp, P. Boye, A. Goldschmidt, S. Honig, R. Hoppe, J. Patommel, C. Rakete, D. Samberg, S. Stephan, S. Schoder, M. Burghammer, and C.G. Schroer. Non-destructive and quantitative imaging of a nano-structured microchip by ptychographic hard x-ray scanning microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 241, pp. 9–12, 2011.

[33] M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault, P. Schneider, C. M. Kewish, R. Wepf, O. Bunk,

and F. Pfeiffer. Ptychographic X-ray computed tomography at the nanoscale. *Nature*, Vol. 467, pp. 436–439, 2010.

[34] M. Guizar-Sicairos, A. Diaz, M. Holler, M. S. Lucas, A. Menzel, R. A. Wepf, and O. Bunk. Phase tomography from x-ray coherent diffractive imaging projections. *Optics Express*, Vol. 19, pp. 21345–21357, 2011.

[35] I. Peterson, B. Abbey, C. T. Putkunz, D. J. Vine, G. A. van Riessen, G. A. Cadenazzi, E. Balaur, R. Ryan, H. M. Quiney, I. McNulty, A. G. Peele, and K. A. Nugent. Nanoscale fresnel coherent diffraction imaging tomography using ptychography. *Optics Express*, Vol. 20, pp. 24678–24685, 2012.

[36] P. Trtik, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, A. Menzel, and O. Bunk. Density mapping of hardened cement paste using ptychographic x-ray computed tomography. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 36, pp. 71 – 77, 2013.

[37] B. Chen, M. Guizar-Sicairos, G. Xiong, L. Shemilt, A. Diaz, J. Nutter, N. Burdet, S. Huo, J. Mancuso, A. Monteith, F. Vergeer, A. Burgess, and I. K. Robinson. Three-dimensional structure analysis and percolation properties of a barrier marine coating. *Scientific Reports*, Vol. 3, p. 1177, 2013.

[38] M. Esmaeili, J. B. Fløystad, A. Diaz, K. Høydalsvik, M. Guizar-Sicairos, J. W. Andreasen, and D. W. Breiby. Ptychographic X-ray Tomography of Silk Fiber Hydration. *Macromolecules*, Vol. 46, pp. 434–439, 2013.

[39] A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, A. Poeppel, A. Menzel, and O. Bunk. Characterization of carbon fibers using x-ray phase nanotomography. *Carbon*, Vol. 67, pp. 98 – 103, 2014.

[40] M. Beckers, T. Senkbeil, T. Gorniak, M. Reese, K. Giewekemeyer, S-C. Gleber, T. Salditt, and A. Rosenhahn. Chemical contrast in soft x-ray ptychography. *Physical Review Letters*, Vol. 107, p. 208101, 2011.

[41] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi, and T. Ishikawa. Multiscale element mapping of buried structures by ptychographic x-ray diffraction microscopy using anomalous scattering. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, p. 131905, 2011.

[42] A. M. Maiden, G. R. Morrison, B. Kaulich, A. Gianoncelli, and J. M. Rodenburg. Soft X-ray spectromicroscopy using ptychography with randomly phased illumina-

tion. *Nature Communications*, Vol. 4, p. 1669, 2013.

[43] R. Hoppe, J. Reinhardt, G. Hofmann, J. Patommel, J.-D. Grunwaldt, C. D. Damsgaard, G. Wellenreuther, G. Falkenberg, and C. G. Schroer. High-resolution chemical imaging of gold nanoparticles using hard x-ray ptychography. *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No. 20, p. 203104, 2013.

[44] D. A. Shapiro, Y.-S Yu, T. Tyliszczak, J. Cabana, R. Celestre, W. Chao, K. Kaznatcheev, A. L. D. Kilcoyne, F. Maia, S. Marchesini, Y. S. Meng, T. Warwick, L. L. Yang, and H. A. Padmore. Chemical composition mapping with nanometre resolution by soft X-ray microscopy. *Nature Photonics*, Vol. 8, pp. 765–769, 2014.

[45] C. M. Kewish, P. Thibault, M. Dierolf, O. Bunk, A. Menzel, J. Vila-Comamala, K. Jefimovs, and F. Pfeiffer. Ptychographic characterization of the wavefield in the focus of reflective hard X-ray optics. *Ultramicroscopy*, Vol. 110, pp. 325–329, 2010.

[46] J. Vila-Comamala, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, A. Mantion, C. M. Kewish, A. Menzel, O. Bunk, and C. David. Characterization of high-resolution diffractive X-ray optics by ptychographic coherent diffractive imaging. *Optics Express*, Vol. 19, pp. 21333–21344, 2011.

[47] S. Hönig, R. Hoppe, J. Patommel, A. Schropp, S. Stephan, S. Schöder, M. Burghammer, and C. G. Schroer. Full optical characterization of coherent x-ray nanobeams by ptychographic imaging. *Optics Express*, Vol. 19, pp. 16324–16329, 2011.

[48] X. Huang, M. Wojcik, N. Burdet, I. Peterson, G. R. Morrison, D. J. Vine, D. Legnini, R. Harder, Y. S. Chu, and I. K. Robinson. Quantitative X-ray wavefront measurements of Fresnel zone plate and K-B mirrors using phase retrieval. *Optics Express*, Vol. 20, No. 21, p. 24038, 2012.

[49] X. Huang, H. Yan, E. Nazaretski, R. Conley, N. Bouet, J. Zhou, K. Lauer, L. Li, D. Eom, D. Legnini, R. Harder, I. K. Robinson, and Y. S. Chu. 11 nm hard X-ray focus from a large-aperture multilayer Laue lens. *Scientific Reports*, Vol. 3, p. 3562, 2013.

[50] J. M. Rodenburg. Ptychography and related diffractive imaging methods. *Advances in Imaging and Electron Physics*, Vol. 150, No. 07, pp. 87–184, 2008.

[51] R. E. Burge, M. A. Fiddy, A. H. Greenaway, and G. Ross. The phase problem. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering*

Sciences, Vol. 350, No. 1661, pp. 191–212, 1976.

[52] J. M. Rodenburg and R. H. T. Bates. The Theory of Super-Resolution Electron Microscopy Via Wigner-Distribution Deconvolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 339, No. 1655, pp. 521–553, 1992.

[53] B. C. McCallum and J. M. Rodenburg. Two-dimensional demonstration of wigner phase-retrieval microscopy in the stem configuration. *Ultramicroscopy*, Vol. 45, pp. 371–380, 1992.

[54] H. N. Chapman. Phase-retrieval X-ray microscopy by Wiger-distribution deconvolution : Signal processing. *Scanning Microscopy*, Vol. 11, No. 925, pp. 67–80, 1997.

[55] P. Thibault and A. Menzel. Reconstructing state mixtures from diffraction measurements. *Nature*, Vol. 494, pp. 68–71, 2013.

[56] J. Miao, T. Ishikawa, I. K. Robinson, and M. M. Murnane. Beyond crystallography: Diffractive imaging using coherent x-ray light sources. *Science*, Vol. 348, No. 6234, pp. 249–254, 2015.

[57] S. Marchesini, H. He, H. N. Chapman, S. P. Hau-Riege, A. Noy, M. R. Howells, U. Weierstall, and J. C. H. Spence. X-ray image reconstruction from a diffraction pattern alone. *Physical Review B*, Vol. 68, p. 140101, 2003.

[58] J. C. H. Spence, U. Weierstall, and M. Howells. Phase recovery and lensless imaging by iterative methods in optical, x-ray and electron diffraction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 360, No. 1794, pp. 875–895, 2002.

[59] F. Hüe, J. M. Rodenburg, A. M. Maiden, F. Sweeney, and P. A. Midgley. Wavefront phase retrieval in transmission electron microscopy via ptychography. *Physical Review B*, Vol. 82, No. 12, p. 121415, 2010.

[60] V. Elser. Phase retrieval by iterated projections. *Journal of the Optical Society of America. A*, Vol. 20, No. 1, pp. 40–55, 2003.

[61] V. Elser, I. Rankenburg, and P. Thibault. Searching with iterated maps. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 104, No. 2, pp. 418–23, 2007.

[62] P. Thibault, M. Dierolf, O. Bunk, A. Menzel, and F. Pfeiffer. Probe retrieval in ptychographic coherent diffractive imaging. *Ultramicroscopy*, Vol. 109, No. 4, pp. 338–343, mar 2009.

[63] J. N. Clark and A. G. Peele. Simultaneous sample and spatial coherence characterisation using diffractive imaging. *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 15, p. 154103, 2011.

[64] S. Marchesini, A. Schirotzek, C. Yang, H. Wu, and F. Maia. Augmented projections for ptychographic imaging. *Inverse Problems*, Vol. 29, No. 11, p. 115009, 2013.

[65] O. Bunk, M. Dierolf, S. Kynde, I. Johnson, O. Marti, and F. Pfeiffer. Influence of the overlap parameter on the convergence of the ptychographical iterative engine. *Ultramicroscopy*, Vol. 108, No. 5, pp. 481–487, 2008.

[66] R. N. Wilke, M. Priebe, M. Bartels, K. Giewekemeyer, A. Diaz, P. Karvinen, and T. Salditt. Hard X-ray imaging of bacterial cells: nano-diffraction and ptychographic reconstruction. *Optics Express*, Vol. 20, No. 17, pp. 19232–19254, 2012.

[67] X. Huang, H. Yan, R. Harder, Y. Hwu, I. K. Robinson, and Y. S. Chu. Optimization of overlap uniformness for ptychography. *Optics Express*, Vol. 22, No. 10, pp. 12634–12644, 2014.

[68] M. Guizar-Sicairos, M. Holler, A. Diaz, J. Vila-Comamala, O. Bunk, and A. Menzel. Role of the illumination spatial-frequency spectrum for ptychography. *Physical Review B*, Vol. 86, No. 10, p. 100103, 2012.

[69] D. J. Batey, T. B. Edo, C. Rau, U. Wagner, Z. D. Pešić, T. A. Waigh, and J. M. Rodenburg. Reciprocal-space up-sampling from real-space oversampling in x-ray ptychography. *Physical Review A*, Vol. 89, No. 4, pp. 1–5, 2014.

[70] G Friedel. Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons rontgen. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 157, pp. 1533–1536, 1913.

[71] T. B. Edo, D. J. Batey, A. M. Maiden, C. Rau, U. Wagner, Z. D. Pešić, T. A. Waigh, and J. M. Rodenburg. Sampling in x-ray ptychography. *Physical Review A*, Vol. 87, No. 5, p. 053850, 2013.

[72] P. Godard, G. Carbone, M. Allain, F. Mastropietro, G. Chen, L. Capello, A. Diaz, T. H. Metzger, J. Stangl, and V. Chamard. Three-dimensional high-resolution quantitative microscopy of extended crystals. *Nature Communications*, Vol. 2, p. 568,

2011.

[73] Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, and T. Ishikawa. Bragg x-ray ptychography of a silicon crystal: Visualization of the dislocation strain field and the production of a vortex beam. *Physical Review B*, Vol. 87, p. 121201, 2013.

[74] M. V. Holt, S. O. Hruszkewycz, C. E. Murray, J. R. Holt, D. M. Paskiewicz, and P. H. Fuoss. Strain Imaging of Nanoscale Semiconductor Heterostructures with X-Ray Bragg Projection Ptychography. *Physical Review Letters*, Vol. 112, No. 16, p. 165502, 2014.

[75] C. Zhu, R. Harder, A. Diaz, V. Komanicky, A. Barbour, R. Xu, X. Huang, Y. Liu, M. S. Pierce, A. Menzel, and H. You. Ptychographic x-ray imaging of surfaces on crystal truncation rod. *Applied Physics Letters*, Vol. 106, No. 10, p. 101604, 2015.

[76] A. Schropp, P. Boye, J. M. Feldkamp, R. Hoppe, J. Patommel, D. Samberg, S. Stephan, K. Giewekemeyer, R. N. Wilke, T. Salditt, J. Gulden, A. P. Mancuso, I. A. Vartanyants, E. Weckert, S. Schöder, M. Burghammer, and C. G. Schroer. Hard x-ray nanobeam characterization by coherent diffraction microscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 96, p. 091102, 2010.

[77] T. K. Sau and C. J. Murphy. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, No. 28, pp. 8648–8649, 2004.

[78] Y. Suzuki, A. Takeuchi, H. Takano, and H. Takenaka. Performance test of fresnel zone plate with 50 nm outermost zone width in hard x-ray region. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, p. 1994, 2005.

[79] A. Suzuki, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Kohmura, K. Yamauchi, T. Ishikawa, and Y.Takahashi. Development of high-accuracy x-ray ptychography apparatus. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 463, p. 012039, 2013.

[80] G. R. Brady and J. R. Fienup. Nonlinear optimization algorithm for retrieving the full complex pupil function. *Optics Express*, Vol. 14, No. 2, pp. 474–86, 2006.

[81] J.W. Goodman. *Introduction to Fourier Optics*. MaGraw-Hill, 2nd edition, 1996.

[82] A. Momose and J. Fukuda. Phase-contrast radiographs of nonstained rat cerebellar specimen. *Medical Physics*, Vol. 22, pp. 375–379, 1995.

[83] E. Lima, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, S. Gorelick, P. Pernot, T. Schleier, and A. Menzel. Cryo-scanning x-ray diffraction microscopy of frozen-hydrated yeast. *Journal of Microscopy*, Vol. 249, No. 1, pp. 1–7, 2013.

[84] The center for x-ray optics. http://www.cxro.lbl.gov/.

[85] W. O. Saxton and W. Baumeister. The correlation averaging of a regularly arranged bacterial cell envelope protein. *Journal of microscopy*, Vol. 127, pp. 127–38, 1982.

[86] G. Cardone, K. Grünewald, and A. C. Steven. A resolution criterion for electron tomography based on cross-validation. *Journal of Structural Biology*, Vol. 151, pp. 117–29, 2005.

[87] M. Holler, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, P. Karvinen, Elina Färm, Emma Härkönen, Mikko Ritala, a. Menzel, J. Raabe, and O. Bunk. X-ray ptychographic computed tomography at 16 nm isotropic 3D resolution. *Scientific Reports*, Vol. 4, pp. 1–5, 2014.

[88] Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, and T. Ishikawa. High-resolution and high-sensitivity phase-contrast imaging by focused hard x-ray ptychography with a spatial filter. *Applied Physics Letters*, Vol. 102, p. 094102, 2013.

[89] Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi, and T. Ishikawa. Towards high-resolution ptychographic x-ray diffraction microscopy. *Physical Review B*, Vol. 83, p. 214109, 2011.

[90] A. Suzuki and Y. Takahashi. Dark-field x-ray ptychography. *Optics Express*, Vol. 23, pp. 16429–16438, 2015.

[91] F. van der Veen and F. Pfeiffer. Coherent x-ray scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 16, pp. 5003–5030, 2004.

[92] 大橋治彦, 平野馨一編. 放射光ビームライン光学技術入門. 日本放射光学会, 2008.

[93] C. T. Lefèvre, A. Bernadac, K. Yu-Zhang, N. Pradel, and L-F. Wu. Isolation and characterization of a magnetotactic bacterial culture from the mediterranean sea. *Environmental microbiology*, Vol. 11, pp. 1646–1657, 2009.

[94] J. Ruan, T. Kato, C-L. Santini, T. Miyata, A. Kawamoto, W-J. Zhang, A. Bernadac, L-F. Wu, and K. Namba. Architecture of a flagellar apparatus in the fast-swimming magnetotactic bacterium MO-1. *Proceedings of the National Academy of Sciences*

of the United States of America, Vol. 109, pp. 20643–20648, 2012.

[95] H. Fischer, I. Polikarpov, and A. F. Craievich. Average protein density is a molecular-weight-dependent function. *Protein Science*, Vol. 13, No. 10, pp. 2825–2828, 2004.

[96] M. R. Howells, T. Beetz, H. N. Chapman, C. Cui, J. M. Holton, C. J. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, S. Marchesini, and H. Miao. An assessment of the resolution limitation due to radiation-damage in x-ray diffraction microscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 170, pp. 4–12, 2009.

[97] S. Marchesini, H. He, H. N. Chapman, S. P. Hau-Riege, A. Noy, M. R. Howells, U. Weierstall, and J. C. H. Spence. Coherent X-ray diffractive imaging: applications and limitations. *Optics Express*, Vol. 11, No. 19, pp. 2344–2353, 2003.

[98] A. Rose. A unified approach to the performance of photographic film, television pickup tubes, and the human eye. *Journal of the Society of Motion Picture Engineers*, Vol. 47, No. 4, pp. 273–294, 1946.

[99] A. Rose. *Vision: Human and Electronic*. Springer, 1st edition, 1973.

[100] A. M. Maiden, M. J. Humphry, and J. M. Rodenburg. Ptychographic transmission microscopy in three dimensions using a multi-slice approach. *Journal of Optical Society of America A*, Vol. 29, pp. 1606–1614, 2012.

[101] J. M. Cowley and A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, Vol. 10, pp. 609–619, 1957.

[102] H. N. Chapman, A. Barty, S. Marchesini, A. Noy, S. P. Hau-Riege, C. Cui, M. R. Howells, R. Rosen, H. He, J. C. H. Spence, U. Weierstall, T. Beetz, C. Jacobsen, and D. Shapiro. High-resolution ab initio three-dimensional x-ray diffraction microscopy. *Journal of Optical Society of America A*, Vol. 23, pp. 1179–1200, 2006.

謝辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり，終始懇切なる御指導御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 高橋 幸生准教授に深甚の謝意を表します．日頃から数々のご指導を賜り，さらに本論文をご精読頂き有益な御助言と御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科 山内 和人教授に謹んで感謝を申し上げます．本論文をご精読頂き，有益なご助言を頂きました大阪大学大学院工学研究科 桑原 裕司教授に心より謝意を申し上げます．研究会等で日頃からご指導頂きました大阪大学大学院工学研究科 佐野 泰久准教授，松山 智至助教に心から感謝を致します．諸般の事務手続きを行って頂いた山内研究室秘書の橘 弓子氏，久保 英里子氏，寺井 嘉奈子氏に心から感謝を致します．また，日頃より多くのご指導，激励を頂きました安武 潔教授，森田 瑞穂教授，森川 良忠教授，遠藤 勝義教授，渡部 平司教授をはじめとする大阪大学大学院工学研究科精密科学教室の諸先生方に御礼を申し上げます．

SPring-8 BL29XUL を利用した研究において，多くの示唆を賜りました理化学研究所放射光科学研究センター 石川 哲也センター長，放射光イメージング利用システム開発ユニット 香村 芳樹ユニットリーダーに心からの感謝を申し上げます．実験ハッチ内の恒温化システムに関して共同研究を行った高輝度光科学研究センター光源・光学系部門光学系グループ 大橋 治彦グループリーダー，仙波泰徳研究員に心から御礼を申し上げます．

高空間分解能 X 線タイコグラフィの研究におきまして，試料をご提供頂きました信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 是津 信行准教授に心からの感謝を申し上げます．暗視野 X 線タイコグラフィの研究におきまして，試料をご提供頂き，また試料作製法に関して丁寧にお教えくださった大阪大学大学院生命機能研究科 難波 啓一特別教授，加藤 貴之助教，Juanfang Ruan 研究員に深く感謝を致します．

研究生活では多くの素晴らしい仲間に恵まれました．山内研究室において共に大学院博士後期課程を過ごした大坂 泰斗氏，金 章雨氏をはじめ，浅野 博弥氏，北村 真一氏，西川 央明氏，そして山内研究室の諸兄，諸氏に深く感謝を申し上げます．また，肉体的にも精神的にも挑戦

の連続である放射光実験を共に実施し，昼夜分かたず研究に取り組んだ，堤 良輔氏，古宅 伸氏，下村 啓氏，広瀬 真氏，Nicolas Burdet 研究員に心からの感謝を申し上げます．

最後に，大学院博士後期課程への進学を後押ししてくださり，私の研究生活を暖かく支援してくださった家族に感謝し，謝辞と致します．

2016 年 1 月

鈴木 明大

研究業績

主たる論文

[1] **A. Suzuki** and Y. Takahashi, "Dark-field X-ray ptychography," Optics Express, **23**, 16429 (2015).

[2] **A. Suzuki**, S. Furutaku, K. Shimomura, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa and Y. Takahashi, "High-resolution multislice X-ray ptychography of extended thick objects," Physical Review Letters, **112**, 053903 (2014).

[3] **A. Suzuki**, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Kohmura, K. Yamauchi, T. Ishikawa and Y. Takahashi, "Development of high-accuracy X-ray ptychography apparatus," Journal of Physics: Conference Series, **463**, 012039 (2013).

[4] Y. Takahashi, **A. Suzuki**, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura and T. Ishikawa, "High-resolution and high-sensitivity phase-contrast imaging by focused hard X-ray ptychography with a spatial filter," Applied Physics Letters, **102**, 094102 (2013).

[5] Y. Takahashi, **A. Suzuki**, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "Towards high-resolution ptychographic X-ray diffraction microscopy," Physical Review B, **83**, 214109 (2011).

その他の論文

[1] K. Shimomura, **A. Suzuki**, M. Hirose and Y. Takahashi, "Precession X-ray ptychography with multislice approach," Physical Review B, **91**, 214114 (2015).

[2] Z. Huang, M. Bartels, R. Xu, M. Osterhoff, S. Kalbfleisch, M. Sprung, **A. Suzuki**, Y. Takahashi, T. N. Blanton, T. Salditt and J. Miao, "Grain rotation and lat-

tice deformation during photoinduced chemical reactions revealed by in situ X-ray nanodiffraction," Nature Materials, **14**, 691 (2015).

[3] R. Xu, H. Jiang, C. Song, J. A. Rodriguez, Z. Huang, C.-C. Chen, D. Nam, J. Park, M. Gallagher-Jones, S. S. Kim, **A. Suzuki**, Y. Takayama, T. Oroguchi, Y. Takahashi, J. Fan, Y. Zou, T. Hatsui, Y. Inubushi, T. Kameshima, K. Yonekura, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, M. Yamamoto, M. Nakasako, M. Yabashi, T. Ishikawa and J. Miao, "Single-shot three-dimensional structure determination of nanocrystals with femtosecond X-ray free-electron laser pulses," Nature Communications, **5**, 5061 (2014).

[4] Y. Takahashi, **A. Suzuki**, N. Zettsu, T. Oroguchi, Y. Takayama, Y. Sekiguchi, A. Kobayashi, M. Yamamoto and M. Nakasako, "Coherent diffraction imaging analysis of shape-controlled nanoparticles with focused hard X-ray free-electron laser pulses," Nano Letters, **13**, 6028 (2013).

[5] M. Nakasako, Y. Takayama, T. Oroguchi, Y. Sekiguchi, A. Kobayashi, K. Shirahama, M. Yamamoto, T. Hikima, K. Yonekura, S. Maki-Yonekura, Y. Kohmura, Y. Inubushi, Y. Takahashi, **A. Suzuki**, S. Matsunaga, Y. Inui, K. Tono, T. Kameshima, Y. Joti and T. Hoshi, "KOTOBUKI-1 apparatus for cryogenic coherent X-ray diffraction imaging," Review of Scientific Instruments, **84**, 093705 (2013).

[6] Y. Takahashi, **A. Suzuki**, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura and T. Ishikawa, "Bragg X-ray ptychography of a silicon crystal: Visualization of the dislocation strain field and the production of a vortex beam," Physical Review B rapid communications, **87**, 121201 (2013).

[7] Y. Takahashi, **A. Suzuki**, N. Zettsu, Y. Kohmura, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "Multiscale element mapping of buried structures by ptychographic X-ray diffraction microscopy using anomalous scattering," Applied Physics Letters, **99**, 131905 (2011).

和文誌記事

[1] 鈴木 明大，"暗視野 X 線タイコグラフィーの提案，" 放射光学会誌，**28** (2)，87 (2015)．

[2] 鈴木 明大，下村 啓，古宅 伸，高橋 幸生，“X 線タイコグラフィによる磁性細菌の観察，”医学生物学電子顕微鏡技術学会誌，**28**，12 (2014).

[3] 鈴木 明大，高橋幸生，“マルチスライス法を利用した高分解能 X 線タイコグラフィー，” Isotope News，**725**，12 (2014).

[4] 鈴木 明大，“マルチスライスアプローチを用いた高分解能 X 線タイコグラフィー，”放射光学会誌，**27** (2)，102 (2014).

[5] 中迫 雅由，芝口 友隆，関口 優希，小林 周，橋本 早紀，白濱 圭也，山本 雅貴，高山 裕貴，米倉 功治，眞木 さおり，引間 孝明，高橋 幸生，鈴木 明大，松永 幸大，乾 弥生，登野 健介，亀島 敬，城地 保昌，犬伏 雄一，星 貴彦，“X 線自由電子レーザーを用いた非結晶粒子のコヒーレント X 線回折イメージング，”日本結晶学会誌，**56** (1)，27 (2014).

[6] 中迫 雅由，高山 裕貴，芝口 友隆，白濱 圭也，関口 優希，山本 雅貴，米倉 功治，引間 孝明，眞木 さおり，高橋 幸生，鈴木 明大，松永 幸大，加藤 翔一，星 貴彦，“非結晶試料のコヒーレント X 線回折イメージング，”レーザー学会誌，**40** (9)，680 (2012).

[7] 中迫 雅由，高山 裕貴，芝口 友隆，白濱 圭也，関口 優希，山本 雅貴，米倉 功治，引間 孝明，眞木 さおり，高橋 幸生，鈴木 明大，松永 幸大，加藤 翔一，星 貴彦，“X 線自由電子レーザーを用いた非結晶粒子のコヒーレント X 線回折イメージング実験，”月刊オプトロニクス，**31**，368 (2012).

国際会議発表

口頭発表

[1] **A. Suzuki**, K. Shimomura, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa and Y. Takahashi, “High-resolution hard X-ray ptychography of extended thick objects using multislice approach,” International Conference on X-ray Microscopy (XRM2014), Melbourne, Australia, October 2014.

[2] **A. Suzuki** and Y. Takahashi, “A method for ptychographic X-ray imaging of weak-phase objects,” The International Workshop on Phase Retrieval and Coherent Scattering (Coherence 2014), Evanston, USA , September 2014.

ポスター発表

[1] **A. Suzuki**, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa and Y. Takahashi, "Multimode X-ray ptychography: Complementary use of focused and defocused X-ray beams," Ptycho2013, Hohenkammer, Germany, May 2013.

[2] **A. Suzuki**, Y. Takahashi, S. Furutaku, K. Yamauchi, Y. Kohmura and T. Ishikawa, "X-ray ptychography using defocused hard X-ray beam," International Global COE Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology 2012, Osaka, Japan, October 2012.

[3] **A. Suzuki**, Y. Takahashi, N. Zettsu, Y. Kohmura, Y. Senba, H. Ohashi, K. Yamauchi and T. Ishikawa, "Drift-compensation method for high-resolution X-ray ptychography," International Conference on X-ray Microscopy (XRM2012), Shanghai, China, August 2012.

国内会議発表

口頭発表

[1] **鈴木 明大**，下村 啓，広瀬 真，Nicolas Burdet，高橋 幸生，"暗視野 X 線タイコグラフィによる弱位相物体の高分解能イメージング，"第 29 日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，東京大学，千葉，2016 年 1 月.

[2] **鈴木 明大**，下村 啓，広瀬 真，高橋 幸生，"暗視野 X 線タイコグラフィーの提案，"第 28 日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，立命館大学，滋賀，2015 年 1 月.

[3] **鈴木 明大**，古宅 伸，下村 啓，山内 和人，香村 芳樹，石川 哲也，高橋 幸生，"マルチスライスアプローチを用いた高分解能 X 線タイコグラフィー，"第 27 日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，広島国際会議場，広島，2014 年 1 月.

[4] **鈴木 明大**，古宅 伸，山内 和人，香村 芳樹，石川 哲也，高橋 幸生，"フォーカスビームとデフォーカスビームを相補利用するマルチモード X 線タイコグラフィー，"第 26 日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，名古屋大学，愛知，2013 年 1 月.

[5] **鈴木 明大**，高橋 幸生，是津 信行，香村 芳樹，仙波 泰徳，大橋 治彦，山内 和人，石川 哲也，"高分解能 X 線タイコグラフィーの開発と元素識別イメージング，"第 25 日本

放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，鳥栖市民文化会館・中央公民館，佐賀，2012 年 1 月.

ポスター発表

[1] **鈴木 明大**，高橋 幸生，山内 和人，是津 信行，香村 芳樹，石川 哲也，“高分解能走査型コヒーレント X 線回折顕微法の開発と金属ナノ材料のナノ組織解析への応用,”2011 年日本金属学会秋期講演大会，沖縄コンベンションセンター，沖縄，2011 年 11 月.

[2] **鈴木 明大**，高橋 幸生，堤 良輔，西野 吉則，松原 英一郎，山内 和人，石川 哲也，“ KB ミラー集光 X 線を用いた高分解能走査型回折顕微法の開発,”第 24 日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，つくば国際会議場，茨城，2011 年 1 月.

特許

[1] 高橋 幸生，**鈴木 明大**，下村 啓，広瀬 真，2015-012864 号，“イメージング装置及び方法,”2015 年 1 月，申請中.

受賞歴

[1] 学生発表賞，第 29 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，日本放射光学会， 2016 年 1 月 18 日.

[2] 学生発表賞，第 28 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，日本放射光学会， 2015 年 1 月 20 日.

[3] 学生発表賞，第 27 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム，日本放射光学会， 2014 年 2 月 5 日.

[4] Best Poster Award, 5th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Organizing committee of this symposium, 24 October, 2012.

[5] 優秀ポスター賞，2011 年日本金属学会秋期講演大会，日本金属学会，2011 年 11 月 8 日.

研究費獲得実績

[1] 特別研究員奨励費（H25–H27），“走査型 X 線回折トモグラフィーによる 3 次元ナノメートル空間分解ナノイメージング，” 3,600 千円.