The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	硬X線スペクトロタイコグラフィの開発と固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用
Author(s)	広瀬, 真
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76525
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

硬 X 線スペクトロタイコグラフィの開発と
固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用

広瀬 真

2020 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　本研究の背景と目的 1

1.2　本論文の構成 3

第 2 章　X 線スペクトロタイコグラフィの原理　5

2.1　緒言 5

2.2　回折強度 6

2.2.1　波動伝播 6

2.2.2　複素透過関数 8

2.2.3　コヒーレンス長 11

2.3　X 線タイコグラフィ 12

2.3.1　歴史的背景 12

2.3.2　位相回復法 14

2.3.3　空間分解能 18

2.3.4　オーバーサンプリング 21

2.4　マルチモード X 線タイコグラフィ 22

2.4.1　相互強度 22

2.4.2　マルチモード位相回復法 25

2.4.3　情報多重化位相回復法 26

2.5　X 線スペクトロタイコグラフィ 27

2.5.1　X 線吸収分光法 27

2.5.2　先行研究 29

2.6　結言 31

第 3 章　硬 X 線スペクトロタイコグラフィの開発　33

3.1 緒言 33
3.2 硬 X 線タイコグラフィ実験系 33
3.2.1 測定装置 33
3.2.2 測定性能 38
3.3 Kramers–Kronig Relation 拘束つき位相回復法 40
3.3.1 Kramers–Kronig Relation 40
3.3.2 散乱因子 41
3.3.3 Kramers–Kronig Relation 拘束 44
3.3.4 計算機実験 46
3.4 タイコグラフィ-X 線吸収端近傍構造 49
3.4.1 放射光実験 49
3.4.2 ナノスケール化学状態決定 51
3.5 タイコグラフィ-広域 X 線吸収端微細構造 53
3.5.1 放射光実験 53
3.5.2 ナノスケール結合長決定 56
3.5.3 測定限界 59
3.6 結言 61

第 4 章 固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用 63

4.1 緒言 63
4.2 自動車排ガス浄化触媒 63
4.2.1 自動車排ガス浄化反応 63
4.2.2 セリア・ジルコニア複合酸化物 64
4.3 二次元化学状態ナノイメージング 66
4.3.1 放射光実験 66
4.3.2 二次元価数像再構成 68
4.3.3 相関解析 71
4.4 三次元化学状態ナノイメージング 73
4.4.1 コンピュータ断層撮影法 73
4.4.2 放射光実験 75
4.4.3 三次元価数像再構成 77
4.5 データマイニング 82

4.5.1 期待値最大化法 82
4.5.2 三次元反応追跡 84
4.6 結言 87

第 5 章 高スループットナノイメージング法の開発 89
5.1 緒言 89
5.2 マルチビーム X 線タイコグラフィ 89
5.2.1 マルチビーム X 線測定 89
5.2.2 マルチビーム・スパース位相回復法 90
5.2.3 放射光実験 92
5.2.4 計算機実験 97
5.3 多重デフォーカスコヒーレント X 線回折イメージング 99
5.3.1 多重デフォーカス測定 99
5.3.2 多重デフォーカス位相回復法 101
5.3.3 計算機実験 103
5.3.4 放射光実験 105
5.4 結言 108

第 6 章 結論 111
6.1 総括 111
6.2 展望 115

参考文献 117

研究業績 133

謝辞 141

図目次

2.1 タイコグラフィ測定の模式図 5
2.2 波動伝播の模式図 6
2.3 回折強度測定の模式図 8
2.4 X 線領域における複素屈折率のエネルギー依存性 9
2.5 コヒーレンス長 12
2.6 タイコグラフィ回折データセット 15
2.7 タイコグラフィ位相回復の模式図 16
2.8 タイコグラフィの空間分解能 19
2.9 回折強度とコヒーレンスの関係 24
2.10 Mn 系材料の X 線吸収スペクトル 28
2.11 X 線スペクトロタイコグラフィ測定の模式図 30

3.1 X 線タイコグラフィの測定装置 35
3.2 全反射ミラーの集光軌道 36
3.3 X 線タイコグラフィの測定性能 39
3.4 原子による X 線の散乱 42
3.5 Mn の f_1 および f_2 スペクトル 44
3.6 KKR の計算精度 47
3.7 KKR 拘束の有効性 48
3.8 Mn_2O_3 薄膜試料の再構成像 50
3.9 Mn_2O_3 薄膜試料の XANES スペクトル 52
3.10 MnO 粒子試料の再構成像 55
3.11 MnO 粒子試料の EXAFS スペクトル 57
3.12 硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界 60

4.1 CZ-x の結晶構造 65
4.2 Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の調製 67
4.3 Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の再構成像 69
4.4 二次元 Ce 価数像の相関解析 72
4.5 CT 測定の模式図 74
4.6 硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT 測定の模式図 76
4.7 Pt/CZ-x 粒子試料の二次元再構成像 78
4.8 Pt/CZ-x 粒子試料の三次元再構成像 79
4.9 三次元 Ce 価数像の価数ヒストグラム 80
4.10 三次元再構成像の空間分解能 80
4.11 GMM と EM 法の模式図 83
4.12 三次元 Ce 価数像のデータマイニング 85

5.1 TV の模式図 91
5.2 マルチビーム X 線タイコグラフィ測定の模式図 93
5.3 Pt 薄膜試料の再構成像 94
5.4 MnO 粒子試料の再構成像 95
5.5 TV 正則化の有効性 96
5.6 ランダムモジュレータの有効性 98
5.7 実空間誤差のビーム数依存性 99
5.8 MDCXDI 測定の模式図 100
5.9 実空間誤差の試料数依存性 104
5.10 W 文字試料の再構成像 107

表目次

3.1 KB ミラーの設計パラメータ 36
3.2 AKB ミラーの設計パラメータ 36
3.3 直接撮像型 CCD 検出器 PI-LCX1300 の仕様 37
3.4 ピクセルアレイ検出器 EIGER 1M の仕様 37
3.5 Ta テストパターンの測定条件 39
3.6 焦点面におけるドリフト量 40
3.7 Mn_2O_3 薄膜試料の測定条件 49
3.8 MnO 粒子試料の測定条件 54
3.9 標準 EXAFS スペクトルの解析結果 58
3.10 ナノスケール EXAFS スペクトルの解析結果 59

4.1 Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の測定条件 68
4.2 Pt/CZ-x 粒子試料の測定条件 77

5.1 Pt 薄膜試料と MnO 粒子試料の測定条件 93
5.2 W 文字試料の測定条件 106

第 1 章

序論

1.1 本研究の背景と目的

ナノイメージング法は、ナノサイエンスやナノテクノロジーの基盤技術である．ナノイメージング法と聞いてはじめに思い浮かぶのは電子顕微鏡である．電子顕微鏡はあらゆる研究領域において汎用されており，先端的な高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) では 44 pm [1]，走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM) では 45 pm [2] の空間分解能が達成されている．最近では生体系試料の構造解析を志向したクライオ電子顕微鏡 (Cryo Electron Microscopy, Cryo-EM) [3] の進展も瞠目すべきである．Cryo-EM によってウイルス [4] や膜タンパク質 [5–7] の構造が近原子分解能で決定されたことは衆目を大きく集めた．可視光領域においては超解像顕微法が躍進をもたらした [8]．構造化照明顕微法 [9,10] を用いれば，一般的な光学顕微鏡の倍程度に空間分解能を高められる．また誘導放出抑制 (Stimulated Emission Depletion, STED) 顕微法 [11] や光活性化局在性顕微鏡法 (Photoactivated Localization Microscopy, PALM) [12] では，数 10 nm の空間分解能において生細胞ナノイメージングが可能である．これらの卓抜した可視化技術の到来は，ナノイメージング研究の新たな潮流を生み，利用研究も増加の一途である．一方で電子線や可視光線に対して不透過なバルク材料も数多く存在する．当然のことながら，これらの内部構造情報をナノスケール可視化するための手法開発もまた重要である．固体触媒，二次電池，磁性体，タイヤゴム，非染色生細胞，多層配線回路などの機能性バルク材料の内部構造を非破壊で観察し，機能を解明する意義は学術的にも工業的にも極めて大きい．

物質内部を非破壊で解析するプローブとしては短波長性と高透過性を併せ持つ X 線が有望である．特に高輝度放射光を光源とする放射光 X 線顕微鏡 [13] には高い顕微性能が期待されてきた．現在では Fresnel Zone Plate (FZP) を利用した走査型 X 線顕微鏡 (Scanning X-ray Transmission Microscopy, STXM) あるいは結像型 X 線顕微鏡 (Transmission X-ray Microscopy, TXM) が最も

普及しているであろう [14]．バルク材料の観察に必要な 5 keV 以上の硬 X 線領域においては，全反射ミラーや屈折レンズを利用する STXM も多い [15, 16]．最近では Multilayer Laue Lens (MLL) もナノ集光が可能な X 線レンズとして有力視されている [17]．しかしどのレンズも X 線の短波長性に起因して許容加工誤差が小さく，大開口レンズの精密作製は最先端加工技術を以ってしても難しい．このため X 線領域ではレンズ性能が空間分解能を制限する状況が長らく続いており，硬 X 線領域における実用的な空間分解能は 50–100 nm 程度に留まっていた．レンズ性能が空間分解能を損ねる窮状は，球面収差補正技術 [18] が確立される以前の電子顕微鏡でも見られる．この中で案出されたレンズレス顕微法がホログラフィである [19]．ホログラフィでは，コヒーレント照明下で計測した物体波と参照波の干渉パターン，いわゆるホログラムから直接的位相回復法によって試料実像が再生される．X 線領域においてもホログラフィが試行されたことは必然であったが [20–22]，参照波を生成する光源を微小化する難しさに直面し，空間分解能においてはレンズ型 X 線顕微鏡の後塵を拝している．

X 線ナノイメージング法の転機は，コヒーレント X 線回折イメージング (Coherent X-ray Diffraction Imaging, CXDI) が実証された 1999 年に訪れた [23]．CXDI もコヒーレント X 線回折パターンから試料像を再生するレンズレス X 線顕微法であるが，ホログラフィにおいて不可欠であった参照波は不要である．CXDI が実現した背景では反復的位相回復法が深耕され [24]，参照波を用いない解析体系が構築された [25]．計算機性能が大幅に向上したことも CXDI の実現に大きな役割を果たしている．CXDI の空間分解能は回折パターンの最大散乱角によって決定され，光学素子の加工精度に依らない顕微観察が可能である．1999 年に登場した平面波照明型 CXDI は非走査型顕微法であり，観察対象が孤立物体に限定されていたが，2007 年に試料並進走査を行う X 線タイコグラフィへ拡張されたことで非孤立物体も再構成できるようになった [26]．この X 線タイコグラフィ法が本論文の中心的手法である．2010 年代になるとタイコグラフィ測定の装置系も洗練され，硬 X 線領域においても 10–50 nm 程度の空間分解能は容易く達成されるようになった [27–29]．2014 年には軟 X 線タイコグラフィによって 5 nm 構造が分解され [30]，今のところ X 線領域において最も高い空間分解能を達成可能な顕微手法として認識されている．X 線タイコグラフィは瞬く間に世界中の放射光施設に拡散し，現在では日本の SPring-8 (Super Photon ring-8 GeV) のほかに，スイスの SLS (Swiss Light Source)，フランスの ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)，ドイツの BESSY II (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H), DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron)，イギリスの DLS (Diamond Light Source)，アメリカの APS (Advanced Photon Source)，ALS (Advanced Light Source)，NSLS-II (National Synchrotron Light Source) でも注力されている．X 線タイコグラフィが台頭したことによって，X 線ナノイメージング研究は刷新されたと言っても過言ではないだろう．

前述したように，機能性バルク材料はナノイメージング研究における重要な観察対象である．固体触媒研究では触媒活性因子を特定することが切望されており [31]，二次電池研究では容量劣化機構を解明することが希求されている [32]．これらを理解する要諦は物質微細構造と化学状態の相関関係を究明することであるが，X 線タイコグラフィが登場する以前は，TEM や STEM による電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) [33] か，TXM や STXM による X 線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) [34–36] を利用する選択肢しかなかった．透過能が低い TEM-EELS や STEM-EELS ではバルク材料の化学状態を可視化できず，空間分解能が低い TXM-XAS や STXM-XAS では物質微細構造を観察できない．ここに X 線タイコグラフィを分光計測へ展開する，X 線スペクトロタイコグラフィを開発する意義を見出せる．特に硬 X 線スペクトロタイコグラフィを用いることで，バルク材料について，構造機能相関を議論できる．しかしこれまでスペクトロタイコグラフィの報告例は軟 X 線領域におけるナノ材料観察ばかりであり [30, 37–45]，硬 X 線領域においては皆無であった．X 線スペクトロタイコグラフィでは，X 線吸収スペクトルに現れる X 線吸収端微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) を取得する必要があるが，硬 X 線の高い透過性が災いし，信号強度が微弱なナノスケール XAFS を再構成することは容易ではなかったからである．本研究の目的は，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを開発し，固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへと応用することである．さらにその実用化を目指して，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定スループットを向上するための手法も開発する．

1.2 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである．本章では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの研究背景と研究目的を述べた．いくつかの代表的な量子ビーム顕微法とも比較しながら X 線顕微鏡分野における X 線タイコグラフィの位置づけを示し，X 線スペクトロタイコグラフィを導入した．第 2 章では，X 線スペクトロタイコグラフィの原理を詳述する．X 線タイコグラフィで想定する X 線と物質の相互作用を整理し，タイコグラフィ位相回復法を定式化する．X 線スペクトロタイコグラフィを展開する上で不可欠である X 線吸収分光法についても説明する．そして先行した軟 X 線スペクトロタイコグラフィ研究の実例を踏まえながら，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの課題と意義を再確認する．第 3 章では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの開発について述べる．はじめに SPring-8 における測定環境と測定性能を説明する．そして硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定性能を向上するために考案した，Kramers–Kronig Relation (KKR) を拘束条件として利用する位相回復アルゴリズムについて説明する．原理の実証実験では Mn_2O_3 薄膜試料と MnO 粒子試料を測定する．KKR 拘束を導入した位相回復法を駆使することでナノスケール XAFS を再構成し，化学状態分析や結合

長決定を実証する．第 4 章では，自動車の排ガス浄化に用いられる固体触媒材料 Pt 担持 $Ce_2Zr_2O_x$ (Pt/CZ-x) 粒子の化学状態ナノイメージングを行う．はじめに自動車排ガス浄化システムと固体触媒 Pt/CZ-x について説明する．そして反応中途状態に制御された Pt/CZ-x 粒子に対して硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を適用し，二次元化学状態ナノイメージング実験を行う．さらにコンピュータ断層撮影 (Computed Tomography, CT) 法を導入し，三次元化学状態ナノイメージング実験も展開する．再構成された多次元データの統計解析にデータマイニングを導入し，粒子内部での反応過程を三次元追跡した．第 5 章では、硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定時間を短縮するため，マルチビーム X 線タイコグラフィと多重デフォーカス CXDI (Multiple Defocused CXDI, MDCXDI) の二種類の計測手法を考案している．両者とも位相回復法の構築から放射光 X 線を利用した実証実験までを行っている．第 6 章では，本研究を総括し，将来を展望する．

第 2 章

X 線スペクトロタイコグラフィの原理

2.1　緒言

図 2.1 に X 線タイコグラフィの概念図を示す．X 線タイコグラフィは複数枚のコヒーレント X 線回折パターンから，位相回復計算によって試料関数と照射関数を同時に再構成する走査型レンズレス X 線顕微法である．第 2 章の目的は，X 線タイコグラフィ法の原理を示し，X 線スペクトロタイコグラフィを導入することである．まずはタイコグラフィ法で想定している X 線と物質の相互作用を

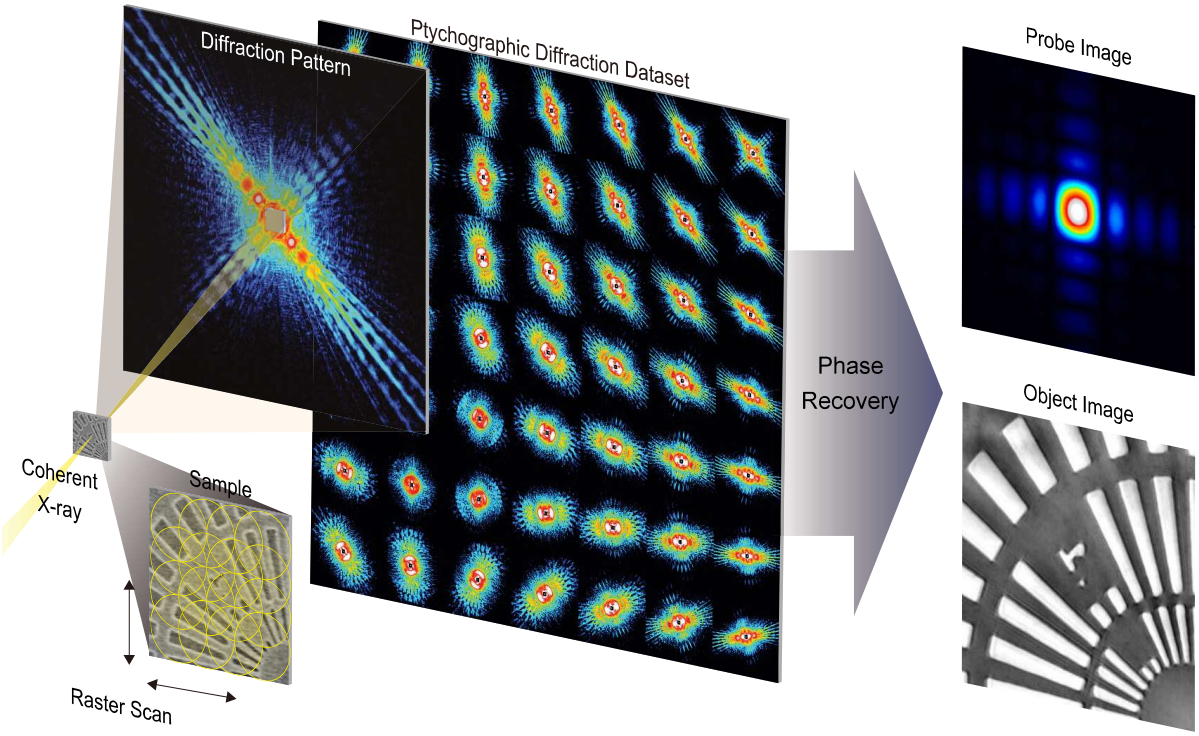

図 2.1　タイコグラフィ測定の模式図.

整理し，基本形であるコヒーレント照明下の X 線タイコグラフィを定式化する．次にコヒーレンスの完全性を前提としないマルチモード X 線タイコグラフィへと拡張する．これに関連して情報多重化タイコグラフィについても言及する．本論文の主題である X 線スペクトロタイコグラフィは X 線タイコグラフィと X 線吸収分光の融合技術であるため，X 線吸収分光法についても概説する．最後に先行したスペクトロ X 線タイコグラフィの研究例を紹介する．そして，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを開発する意義と課題を確認する．

2.2 回折強度

2.2.1 波動伝播

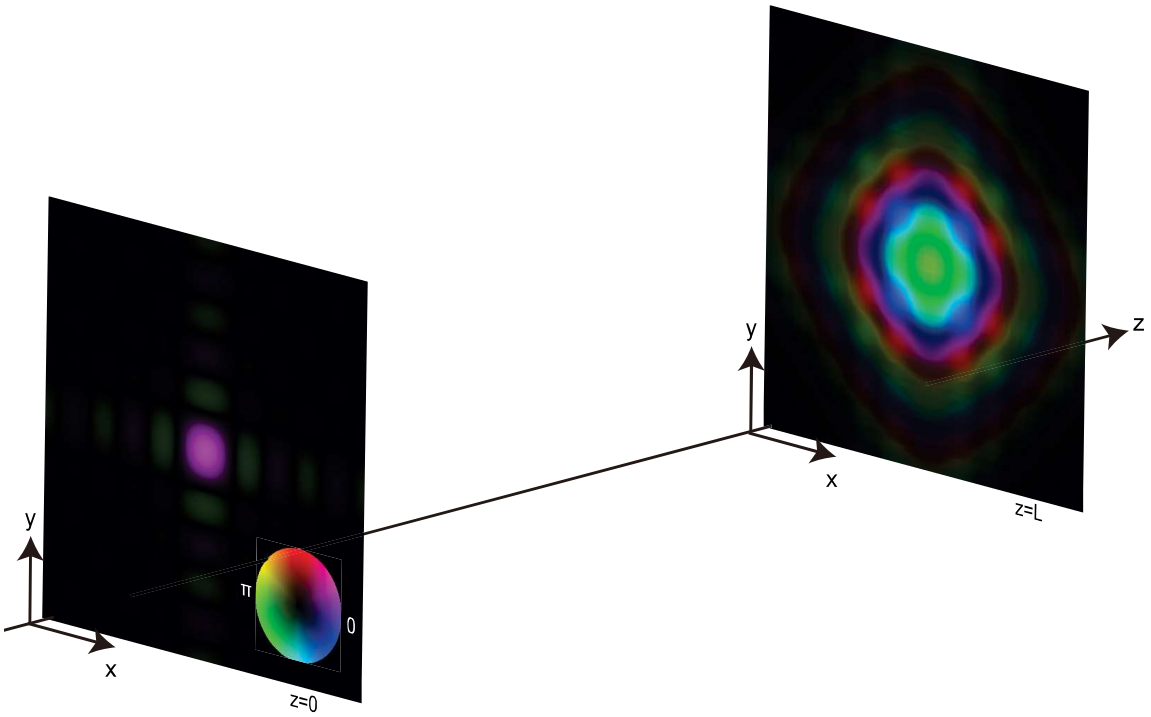

図 2.2 波動伝播の模式図．明度が波動場振幅，色相が波動場位相を表す．

X 線タイコグラフィは回折に基づくナノイメージング法である．X 線は電磁場であるため，等方的空間における X 線電場 E は以下の波動方程式に従う．

$$\left(\triangle - \epsilon\mu\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)E(x,y,z,t) = 0 \tag{2.1}$$

ϵ は媒質の誘電率，μ は媒質の透磁率を表す．X 線領域では μ はふつう真空の透磁率に等しいため X

線に対する物質の屈折率 n は，真空の誘電率を ϵ_0 として，

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{1+\chi} \tag{2.2}$$

と定義される．χ は電気感受率であり，$\epsilon = \epsilon_0(1+\chi)$ と定義される．X 線電場の時間変化を $\exp(-i\omega t)$ とすると，波動場の空間成分 $g(x,y,z)$ は以下の Helmholtz 方程式に従う [46].

$$(\triangle + k^2)g(x,y,z) = 0 \tag{2.3}$$

k は波数であり，$k = \sqrt{\epsilon}\omega$ である．ここで図 2.2 に示すように，単色光波 $g(x,y,z)$ が $z=0$ から $z=L$ まで伝播する場合を考える．$z=L$ における回折波複素振幅 $g(x,y,z=L)$ はその Fourier 変換である角スペクトル $G(\nu_x,\nu_y,L)$ を用いると，

$$g(x,y,L) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} G(\nu_x,\nu_y,L)\exp\{i2\pi(\nu_x x + \nu_y y)\}d\nu_x d\nu_y \tag{2.4}$$

と表現される．$g(x,y,L)$ を式 (2.3) に代入すると，

$$k^2\left\{1-\lambda^2\left(\nu_x^2+\nu_y^2\right)\right\}G(\nu_x,\nu_y,L) + \frac{\partial^2 G(\nu_x,\nu_y,L)}{\partial z^2} = 0 \tag{2.5}$$

を得る．この微分方程式の解は，

$$G(\nu_x,\nu_y,L) = G(\nu_x,\nu_y,0)\exp\left(ikL\sqrt{1-\lambda^2\left(\nu_x^2+\nu_y^2\right)}\right) \tag{2.6}$$

である．$G(\nu_x,\nu_y,0)$ は $g(x,y,0)$ の Fourier 変換である．式 (2.6) を式 (2.4) に代入すると次式が得られる．

$$\begin{aligned} g(x,y,L) = &\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} G(\nu_x,\nu_y,0)\exp\left(ikL\sqrt{1-\lambda^2\left(\nu_x^2+\nu_y^2\right)}\right) \\ &\times\exp\{i2\pi(\nu_x x+\nu_y y)\}d\nu_x d\nu_y \end{aligned} \tag{2.7}$$

式 (2.7) は畳み込み積分の表現を用いると，

$$g(x,y,L) = g(x,y,0)\otimes h(x,y) \tag{2.8}$$

$$h(x,y) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(ikL\sqrt{1-\lambda^2\left(\nu_x^2+\nu_y^2\right)}\right)\exp\{i2\pi(\nu_y x+\nu_y y)\}d\nu_x d\nu_x \tag{2.9}$$

と表現される．$h(x,y)$ は積分核，$\otimes$ は畳み込み積分を表す演算子である．

回折角が小さいとき，つまり $\lambda\nu_x \ll 1$ かつ $\lambda\nu_y \ll 1$ の場合，積分核 $h(x,y)$ は，

$$h(x,y) \simeq \frac{\exp(ikL)}{i\lambda L}\exp\left[\frac{ik}{2L}(x^2+y^2)\right] \tag{2.10}$$

と近似できる．このとき式 (2.8) から，

$$g(x,y,L) = \frac{\exp(ikL)}{i\lambda L}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} g(x',y',0)\exp\left[\frac{ik}{2L}\{(x-x')^2+(y-y')^2\}\right]dx'dy' \tag{2.11}$$

となり，Fresnel 近似を与える．さらに，$x' \ll \sqrt{\lambda L}$ かつ $y' \ll \sqrt{\lambda L}$ の場合は，

$$g(x,y,L) = \frac{\exp(ikL)}{i\lambda L}\exp\left[\frac{ik}{2L}(x^2+y^2)\right] \times \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} g(x',y',0)\exp\left\{-i\frac{k}{L}(xx'+yy')\right\}dx'dy' \tag{2.12}$$

となり，Fraunhofer 近似を与える．このとき波動伝播は Fourier 変換へ帰着する．タイコグラフィ測定では検出器を十分遠方に配置して回折実験を行うため，試料面から検出器面までの伝播計算は式 (2.12) を用いる．本研究では Fresnel 領域における波動伝播も頻用するが，その場合は式 (2.11) あるいはより厳密な式 (2.7) を用いる．

2.2.2 複素透過関数

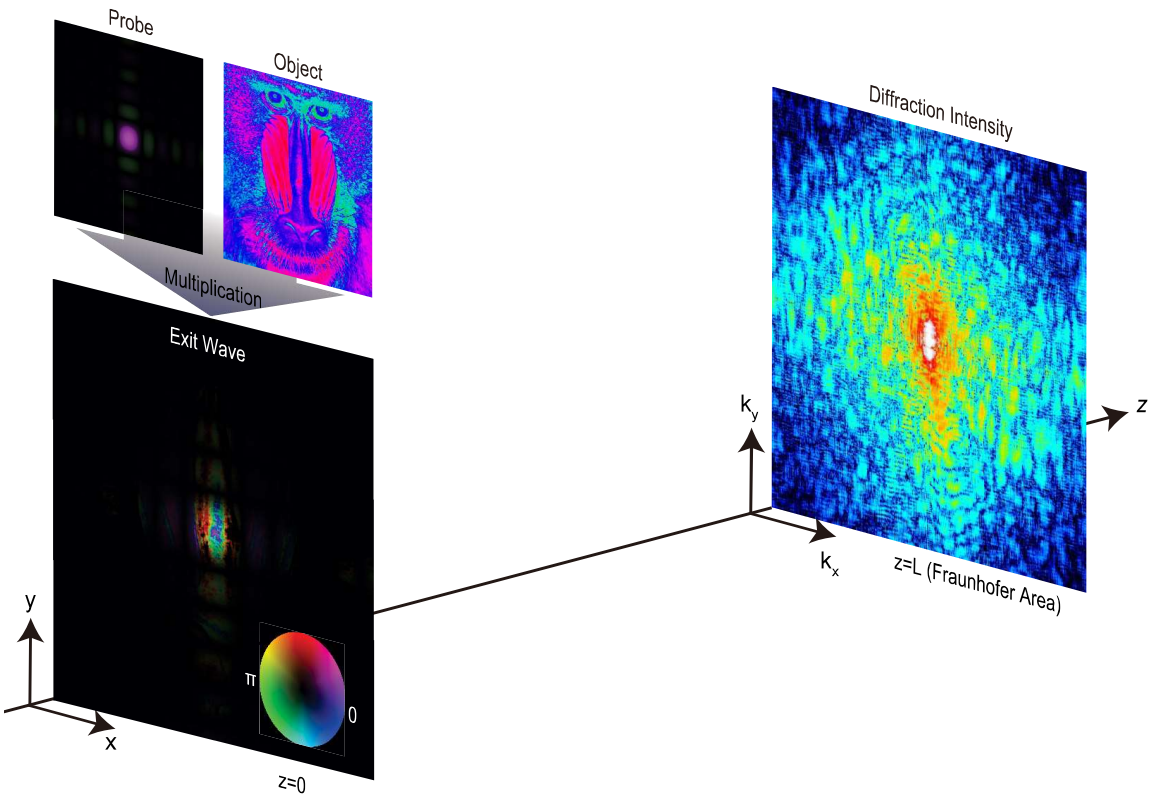

図 2.3 回折強度測定の模式図.

X 線タイコグラフィにおいて想定される回折強度測定は図 2.3 に示す通りである．光波が物質を透過すると振幅と位相が変調を受ける．変調の程度を定量化するためには複素透過関数を導入すれば良い．試料面における座標系を $\boldsymbol{r} = (x, y, z = 0)$ とすると，複素透過関数 $T(\boldsymbol{r})$ は

$$T(\boldsymbol{r}) = \exp\left[-ik\int_z \{1 - n(x,y,z)\}dz\right] \tag{2.13}$$

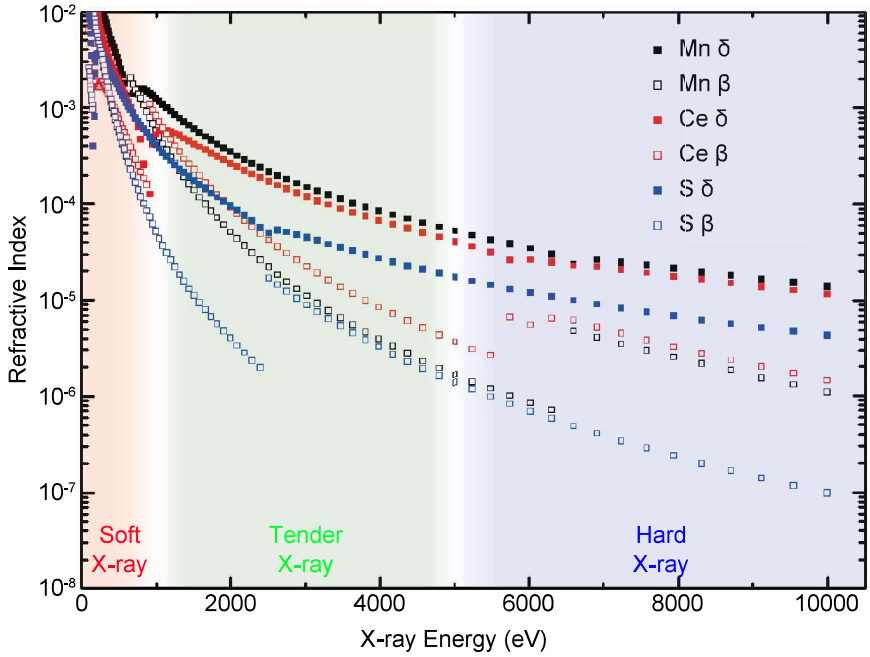

図 2.4　X 線領域における複素屈折率のエネルギー依存性.

と表現される．n は複素屈折率である．つまり複素透過関数は物質の有無による波動場の比によって定義される．あるいは平面波照明下における透過波動場を与える関数とも見做せる．本論文では複素透過関数 $T(\boldsymbol{r})$ を試料関数と呼ぶ．X 線領域では複素屈折率 n を

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.14}$$

と表現することが一般的である．図 2.4 に代表的な元素について δ と β のエネルギー依存性を示した．X 線領域における屈折率は殆ど 1 であり，特に硬 X 線領域においては X 線と物質との相互作用は非常に小さい．δ と β を用いると複素透過関数 T は式 (2.13) から，

$$T(\boldsymbol{r}) = \exp\left\{-k\int_z \beta(x,y,z)dz\right\}\exp\left\{-ik\int_z \delta(x,y,z)dz\right\} \tag{2.15}$$

と表現される．このとき振幅像と位相像は，

$$|T(\boldsymbol{r})| = \exp\left\{-k\int_z \beta(x,y,z)dz\right\} \simeq \exp\left\{-k\beta(\boldsymbol{r})t\right\} \tag{2.16}$$

$$\arg\{T(\boldsymbol{r})\} = -k\int_z \delta(x,y,z)dz \simeq -k\delta(\boldsymbol{r})t \tag{2.17}$$

と表現され，振幅像は入射波動場の振幅透過率，位相像は入射波動場の位相シフト量をそれぞれ与える．試料に入射した波動場を $P(\boldsymbol{r})$ とすると，透過した波動場 $\psi(\boldsymbol{r})$ は，

$$\psi(\boldsymbol{r}) = T(\boldsymbol{r}) \times P(\boldsymbol{r}) \tag{2.18}$$

と表現される．本論文では入射波動場 $P(\boldsymbol{r})$ を照射関数を呼び，$\psi(\boldsymbol{r})$ を背面波動場と呼ぶ．式 (2.18) では物質中での波動場の回折は無視している，この仮定は試料が薄い場合に成立し，投影近似と呼ばれる．検出器を試料から十分遠方に配置した場合，背面波動場 $\psi(\boldsymbol{r})$ が検出器面において形成する回折波 $\Psi(\boldsymbol{k})$ は式 (2.12) に従う．ここで式 (2.12) における係数も含めて照射関数 $P(\boldsymbol{r})$ を再定義し，検出器座標を $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y)$，Fourier 変換演算子を F とすると，回折波 $\Psi(\boldsymbol{k})$ は

$$\Psi(\boldsymbol{k}) = F[T(\boldsymbol{r}) \cdot P(\boldsymbol{r})] = F[\psi(\boldsymbol{r})] \tag{2.19}$$

と表現される．検出器では強度情報しか計測できないため回折強度 $I(\boldsymbol{k})$ は，

$$I(\boldsymbol{k}) = \mid \Psi(\boldsymbol{k}) \mid^2 = \mid F[T(\boldsymbol{r}) \cdot P(\boldsymbol{r})] \mid^2 = \mid F[\psi(\boldsymbol{r})] \mid^2 \tag{2.20}$$

と表現される．

硬 X 線領域では物質との相互作用が小さいため試料を位相物体と見做せる場合が多い．このとき複素透過関数 $T(\boldsymbol{r})$ は，$\arg(T) = \theta_T$ として，

$$\begin{aligned} T(\boldsymbol{r}) &= \exp\{i\theta_T(\boldsymbol{r})\} \\ &= 1 + i\theta_T(\boldsymbol{r}) - \frac{\theta_T(\boldsymbol{r})^2}{2!} - i\frac{\theta_T(\boldsymbol{r})^3}{3!} + \cdots \end{aligned} \tag{2.21}$$

と級数展開できる．このとき回折波 $\Psi(\boldsymbol{k})$ は式 (2.19) より，

$$\Psi(\boldsymbol{k}) = \{\delta(\boldsymbol{k}) + iS(\boldsymbol{k}) - \frac{1}{2!}S(\boldsymbol{k}) \otimes S(\boldsymbol{k}) - i\frac{1}{3!}S(\boldsymbol{k}) \otimes S(\boldsymbol{k}) \otimes S(\boldsymbol{k}) + \cdots\} \otimes B(\boldsymbol{k}) \tag{2.22}$$

と表現される．$\delta(\boldsymbol{k})$ は Dirac のデルタ関数，$S(\boldsymbol{k}) = F[\theta_T(\boldsymbol{r})]$，$B(\boldsymbol{k}) = F[P(\boldsymbol{r})]$ である．式 (2.22) の右辺括弧内第一項目が透過成分，第二項目が一回散乱成分，第三項目以降が多重散乱成分をそれぞれ与えている．試料に弱位相物体近似 (Weak Phase Object Approximation, WPOA) を適用できる場合，式 (2.21) は，

$$T(\boldsymbol{r}) \simeq 1 + i\theta_T(\boldsymbol{r}) \tag{2.23}$$

と近似される．WPOA を用いれば試料関数を表現するために必要な未知数の数を低減できるため，反復的位相回復計算において解析的に有利である．さらに $P(\boldsymbol{r}) = \text{const.}$，すなわち平面波照明を想定したときの回折波 $\Psi(\boldsymbol{k})$ は，

$$\Psi(\boldsymbol{k}) = \delta(\boldsymbol{k}) + iS(\boldsymbol{k}) \tag{2.24}$$

と単純化され，Born 近似の表現と一致する．孤立物体を測定対象とする平面波照明型 CXDI では通常，式 (2.24) を仮定している．一方で，X 線スペクトロタイコグラフィは X 線タイコグラフィと X 線吸収分光の融合技術であり，ナノスケール領域における X 線吸収スペクトルを計測する必要がある．このため試料は常に式 (2.15) として扱われ，式 (2.17) によって与えられる位相像に加え，式 (2.16) によって与えられる振幅像も取得しなければならない．

2.2.3 コヒーレンス長

式 (2.20) で表現される回折強度を計測するためには X 線が干渉する必要がある．現実的には試料面において X 線が干渉し得る距離は有限であり，縦方向のコヒーレンス長 (時間コヒーレンス長) と横方向のコヒーレンス長 (空間コヒーレンス長) によって表現される．これらは同位相の波が逆位相になるまでの距離によって定義される [47]．時間コヒーレンス長 l_l は，図 2.5(a) に示されるように，波長が $\Delta\lambda$ だけ違う二つの波が同じ方向に伝播する場合を考える．位相が逆位相になるとき，

$$2l_l = \lambda N = (\lambda - \Delta\lambda)(N+1) \tag{2.25}$$

の条件を満たす．$N \simeq \lambda/\Delta\lambda$ と近似すると，

$$l_l = \frac{\lambda}{2}\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \tag{2.26}$$

が得られる．したがって時間コヒーレンス長 l_l は単色性が良いほど長い．一方で空間コヒーレンス長 l_t は，図 2.5(b) に示されるように，D だけ離れた位置で同位相の二つの波が角度 $\Delta\theta$ だけ異なる方向に伝播する場合を考える．位相が逆位相になるとき，

$$2l_t\Delta\theta = \lambda \tag{2.27}$$

の条件を満たす．$\Delta\theta \simeq D/R$ と近似すると，

$$l_t = \frac{\lambda R}{2D} \tag{2.28}$$

が得られる．したがって空間コヒーレンス長 l_t は光源サイズが小さいほど，そして光源からの距離が遠いほど長い．

試料から検出器までの最大経路差を l，試料面での最大ビームサイズを a とすると，コヒーレント照明を実現する条件は，

$$l < l_l \tag{2.29}$$

$$a < l_t \tag{2.30}$$

によって与えられる．これらの条件を満たすことは実験的に可能であるが，光源強度を大きく損なうことは避けられない．そこで，空間コヒーレンスに関しては意図的に $a > l_t$ の状況を作り出すこともある [48]．この場合，回折強度はもはや式 (2.20) に従わない．本項での議論はここまでに留め，コヒーレント照明系におけるタイコグラフィ法を定式化した後，コヒーレンスと回折強度の関係性について再考する．

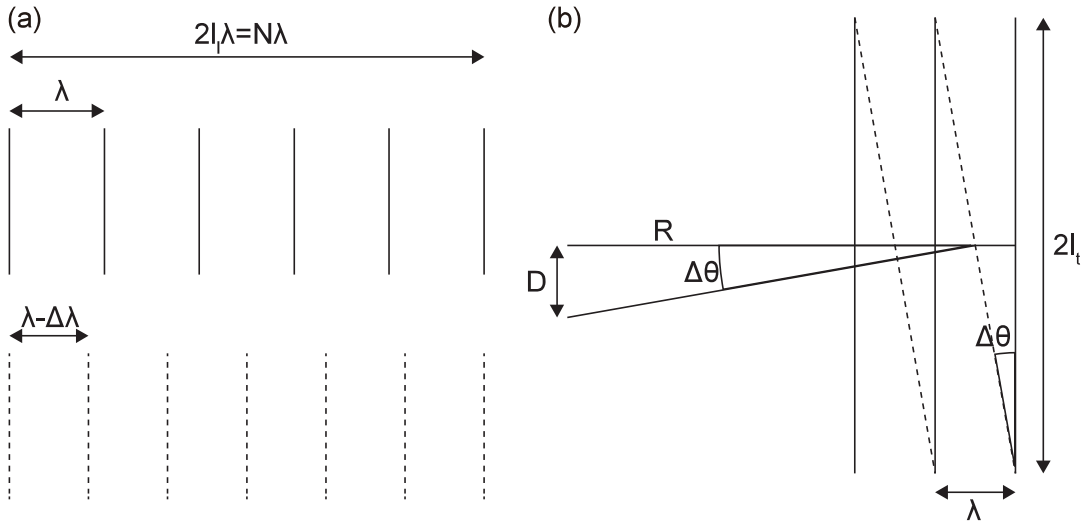

図 2.5 コヒーレンス長．(a) 時間 (縦方向の) コヒーレンス長．(b) 空間 (横方向の) コヒーレンス長．

2.3 X 線タイコグラフィ

2.3.1 歴史的背景

第 1 章では平面波照明型 CXDI を走査計測へ展開する文脈で X 線タイコグラフィを導入した．しかし，タイコグラフィ法はもともと CXDI とは独立して提案された手法であり，半世紀に及ぶ浮沈を経て確立された顕微法である．ここではタイコグラフィ法の変遷に焦点を当て，その端緒から最近の利用研究までを概観する．タイコグラフィ研究の嚆矢は 1969 年に発表された Hoppe らによる研究 [49–51] である．当時は電子顕微鏡における結晶構造解析法として提案され，電子線照射領域が部分的に重複した少なくとも二枚のコヒーレント電子線回折パターンから，結晶性試料による回折波の位相成分を決定する手法であった．照明領域を重複させる狙いは位相回復における解の曖昧さを解消することにあった．翌年にこの手法は ‘畳み込み’ を意味する ‘ptycho ($\pi\tau\upsilon\xi$)’ を冠したタイコグラフィ (Ptychography) と名付けられた [52]．その後 Bates らが結晶性を仮定しない直接的位相回復法として Wigner-distribution Deconvolution (WDDC) 法を考案し [53]，1990 年代に電子線領域 [54, 55] と X 線領域 [56] において原理実証実験が行われた．しかし WDDC 法を用いるタイコグラフィの空間分解能は，試料あるいはプローブの走査間隔によって決定されてしまう．果たしてこの方法ではレンズ型顕微鏡に対する大きな優位性は見出されなかった．

タイコグラフィ研究が再興する契機は，2004 年に Faulkner と Rodenburg によって提案された解析法 Ptychographical Iterative Engine (PIE) であった．PIE は Fourier 反復法に基づく反復的位相回復アルゴリズムであり [57, 58]，再構成像の空間分解能は走査間隔ではなく，回折波の最大散乱

角によって決定される．Fourier 反復法は Gerchberg と Saxton の研究 [59] に端を発し，Fienup が発展させた [25]．タイコグラフィにおいて象徴的である走査間隔を入射ビーム径以下とする計測形態は，PIE においても再構成未知数の数を低下する役割を担っている．すなわち Hoppe らが着想したタイコグラフィ法と，Fienup らが深化させた反復的位相回復法が軌を一にすることによって，今日知られるタイコグラフィ法が萌芽した．反復法を利用したタイコグラフィは計算機実験によって収束性が調査された後 [60]，Rodenburg らによって 2007 年に可視光領域 [61] と X 線領域 [26] において相次いで実証された．当初は入射波動場の複素振幅は既知情報として扱わなければならなかったが，2009 年に Maiden と Rodenburg によって extended PIE (ePIE) アルゴリズム [62] が，Thibault らによって Difference Map (DM) アルゴリズム [63, 64] がそれぞれ提案され，試料関数と照射関数を同時に再構成できるように拡張された．2013 年には Thibault と Menzel によってコヒーレント照明を前提としないマルチモード ePIE とマルチモード DM アルゴリズムが確立され [65]，実験的自由度が飛躍的に拡大された．

現在，X 線タイコグラフィでは定常的に 10–50 nm 程度の空間分解能が得られている [28]．試料観察を目的とした実験では生体材料から無機材料までが網羅的に計測されており，それだけではなく，入射波動場が再生される稀有な特長から集光素子の性能評価などにも応用されている．最近の代表的な成果としては，マイクロプロセッサー [66, 67]，磁性材料 [68]，電池材料 [43]，細胞試料 [69] の内部構造観察や，X 線屈折レンズの収差補正 [70] などが報告されている．電子線タイコグラフィも 2010 年初期から検討され始めており [71, 72]，2012 年には 1 nm を上回る空間分解能が報告された [73]．2018 年には 80 kV の低加速電圧下において，二次元材料を 39 pm 分解能で観察することに成功し [74]，遂に伝統的な HRTEM や STEM の測定性能を凌ぎ始めた．最近になってタイコグラフィは可視光領域でも新たな起点を得た．もともと可視光タイコグラフィの研究は，X 線あるいは電子線タイコグラフィへの応用を見据えた理論検証的意義しかなかったが，2015 年に合成開口方式の結像イメージング法である Fourier タイコグラフィが提案され [75]，光学顕微鏡ならではの大視野・高分解能イメージングが実現した．また時間空間と周波数空間が Fourier 関係にあることを利用し，パルス光の時間構造をスペクトル強度から再生する時間域タイコグラフィも報告されている [76, 77]．Fourier タイコグラフィに関しては X 線領域においても関心を集め，2019 年に実証実験が報告されたばかりである [78]．このように，タイコグラフィはもともと電子顕微鏡による結晶構造解析法として提案されたが，Fourier 反復に基づく位相回復法を取り入れ，現在ではさまざまな量子ビームを活用した強力かつ多彩な構造可視化法として醸成されている．

2.3.2 位相回復法

はじめに基本形であるコヒーレント照明下におけるタイコグラフィを定式化する．タイコグラフィ測定では，光軸垂直面内に測定試料を既知量 $\boldsymbol{a}_j$ だけ走査しながら，走査点毎に回折パターンを測定する．j 番目の走査点における回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ は，

$$\begin{aligned} I_j(\boldsymbol{k}) &= \mid F[T(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}_j)\times P(\boldsymbol{r})]\mid^2 \\ &= \mid F[T_j(\boldsymbol{r})\times P(\boldsymbol{r})]\mid^2 \end{aligned} \tag{2.31}$$

と表現される．タイコグラフィ測定によって得られた回折データセットの一例を図 2.6 に示しており，走査点毎に回折パターンが少しずつ変化する様子が伺える．

X 線タイコグラフィにおける反復的位相回復計算の目的は，回折データセット $I_j(\boldsymbol{k})(j=1,\cdots,J)$ から，試料関数 $T(\boldsymbol{r})$ と照射関数 $P(\boldsymbol{r})$ を同時に再構成することである．ここでは我々が利用している ePIE アルゴリズム [62] を説明する．図 2.7 は ePIE の模式図を示している．再構成計算は初期試料関数 $T^0(\boldsymbol{r})$ および初期照射関数 $P^0(\boldsymbol{r})$ を入力して開始される．多くの実験において初期試料関数は未知であるが，初期照射関数は光学系のパラメータが分かればある程度予測できる．第 i 反復目における更新は以下の手順に従って行う．

1. 第 j 番目の走査点における背面波動場 $\psi_j^i(\boldsymbol{r}) = T_j^i(\boldsymbol{r})\cdot P^i(\boldsymbol{r})$ を得る．
2. 検出器面における回折波 $\Psi_j^i(\boldsymbol{k}) = F[\psi_j^i(\boldsymbol{r})]$ を得る．
3. $\Psi_j^i(\boldsymbol{k})$ に逆空間拘束を課して $\Psi_j^{i'}(\boldsymbol{k})$ を得る．
4. 試料面における背面波動場 $\psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) = F^{-1}[\,\Psi_j^{i'}(\boldsymbol{k})]$ を得る．
5. $T_j^i(\boldsymbol{r})$ と $P^i(\boldsymbol{r})$ に実空間拘束を課して $T_j^{i'}(\boldsymbol{r})$ と $P^{i'}(\boldsymbol{r})$ を得る．
6. 第 $j+1$ 番目の走査点に移動する．

上記の計算を反復することによって試料関数と照射関数の収束解が得られる．タイコグラフィ位相回復において実質的に関数を更新するステップは逆空間での更新と実空間での更新であり，いずれも収束誤差を反復的に低減する．逆空間においては実験的に計測した回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ を既知情報として利用し，逆空間誤差関数 E_j^{reci} は Lagrange の未定係数 λ を用いて以下のように表現する．

$$E_j^{reci} = \sum_{\boldsymbol{k}} |\,\Psi_j^i(\boldsymbol{k}) - \Psi_j^{i'}(\boldsymbol{k})|^2 + \lambda\sum_{\boldsymbol{k}}\left\{I_j(\boldsymbol{k}) - |\,\Psi_j^{i'}(\boldsymbol{k})|^2\right\} \tag{2.32}$$

上式は回折波 $\Psi_j(\boldsymbol{r})$ を以下のように更新することで最小化することが可能である．

$$\Psi_j'(\boldsymbol{k}) = \frac{\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})}}{\mid\,\Psi_j(\boldsymbol{k})\,\mid}\,\Psi_j(\boldsymbol{k}) \tag{2.33}$$

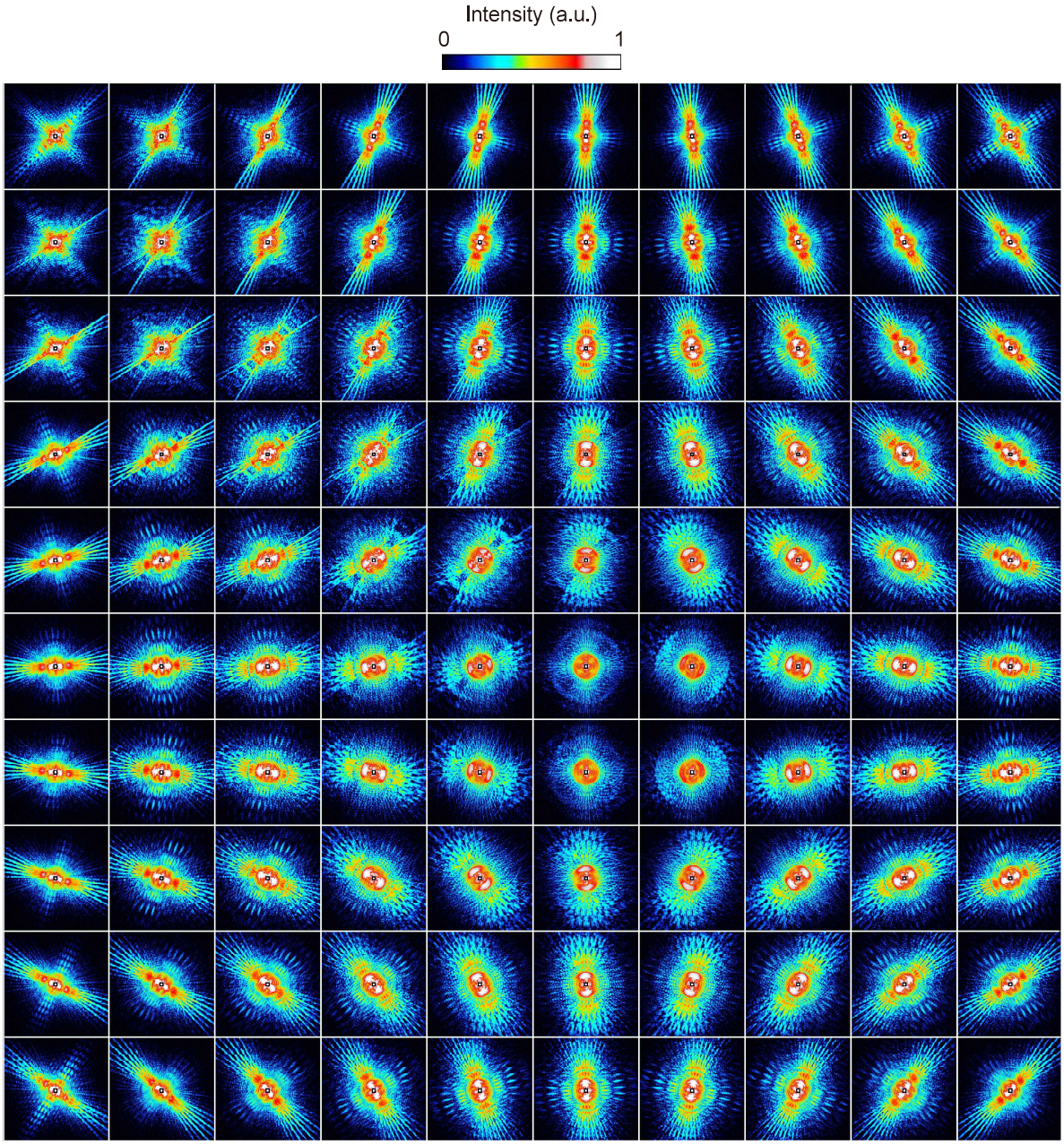

図 2.6　タイコグラフィ回折データセット．この回折データセットは 200 nm 厚 Ta テストパターンを 10×10 ラスター走査することで計測した．反復的位相回復計算ではタイコグラフィ回折データセットから，試料関数と照射関数を同時に再構成することを目指す．

一方で実空間では以下に示す誤差関数 E_j^{real} を低減することを考える．

$$E_j^{real} = \sum_{\boldsymbol{r}} \mid T_j^i(\boldsymbol{r}) \cdot P^i(\boldsymbol{r}) - \psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) \mid^2 \tag{2.34}$$

試料関数 $T_j^i(\boldsymbol{r})$ と照射関数 $P^i(\boldsymbol{r})$ の更新に対しては，それぞれ以下の微分，すなわち誤差勾配を考

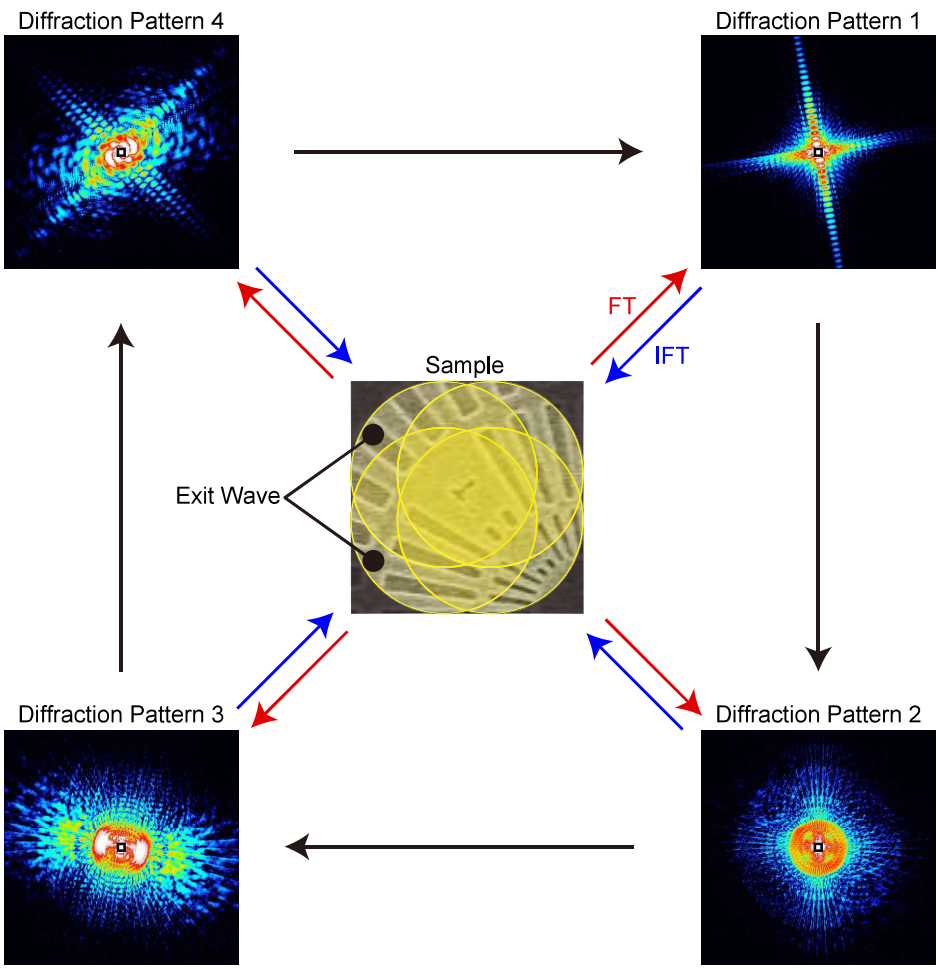

図 2.7 タイコグラフィ位相回復の模式図.

える.

$$\frac{\partial E_j^{real}}{\partial T_j^i(\boldsymbol{r})} = 2P^{i*}(\boldsymbol{r})\{T_j^i(\boldsymbol{r}) \cdot P^i(\boldsymbol{r}) - \psi_j^{i'}(\boldsymbol{r})\} \tag{2.35}$$

$$\frac{\partial E_j^{real}}{\partial P^i(\boldsymbol{r})} = 2T_j^{i*}(\boldsymbol{r})\{T_j^i(\boldsymbol{r}) \cdot P^i(\boldsymbol{r}) - \psi_j^{i'}(\boldsymbol{r})\} \tag{2.36}$$

このとき式 (2.34) は，γ_T と γ_P を定数として，

$$T_j^{i'}(\boldsymbol{r}) = T_j^i(\boldsymbol{r}) - \frac{\gamma_T}{2}\frac{\partial E_j^{real}}{\partial T_j^i(\boldsymbol{r})} \tag{2.37}$$

$$P^{i'}(\boldsymbol{r}) = P^i(\boldsymbol{r}) - \frac{\gamma_P}{2}\frac{\partial E_j^{real}}{\partial P^i(\boldsymbol{r})} \tag{2.38}$$

を計算することによってそれぞれ低減できる．γ_T と γ_P には自由度があるが，ePIE アルゴリズムで

は経験的に，

$$\gamma_T = \frac{\alpha}{\mid P^i(\boldsymbol{r}) \mid^2_{max}} \tag{2.39}$$

$$\gamma_P = \frac{\beta}{\mid T^i_j(\boldsymbol{r}) \mid^2_{max}} \tag{2.40}$$

が採用される．$0 < \alpha \leq 1$，$0 < \beta \leq 1$ はフィードバックパラメータであり，1 近傍の値を用いると収束が早い．以上をまとめると実空間では，

$$T^{i'}_j(\boldsymbol{r}) = T^i_j(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{P^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid P^i(\boldsymbol{r}) \mid^2_{max}} \{\psi^{i'}_j(\boldsymbol{r}) - \psi^i_j(\boldsymbol{r})\} \tag{2.41}$$

$$P^{i'}(\boldsymbol{r}) = P^i(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{T^{i*}_j(\boldsymbol{r})}{\mid T^i_j(\boldsymbol{r}) \mid^2_{max}} \{\psi^{i'}_j(\boldsymbol{r}) - \psi^i_j(\boldsymbol{r})\} \tag{2.42}$$

によって試料関数 $T^i_j(\boldsymbol{r})$ と照射関数 $P^i(\boldsymbol{r})$ を更新すれば良いことが分かる．そして実験データに対するタイコグラフィ位相回復における収束判定は，

$$E = \frac{\left\langle \sum_{\boldsymbol{k}} |\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})} - |F[T^i_j(\boldsymbol{r}) \cdot P^i(\boldsymbol{r})]||^2 \right\rangle_j}{\left\langle \sum_{\boldsymbol{k}} I_j(\boldsymbol{k}) \right\rangle_j} \tag{2.43}$$

の誤差によって評価する．

タイコグラフィのアイディアは，照明領域が重複している領域の試料関数を共有することで収束解の曖昧さを解消することである．つまり位相回復計算の収束性は照明領域の重複率に依存する．重複率 o は走査間隔 $a \in [0, 2r]$ とビームサイズ r を用いて

$$o = 1 - \frac{a}{2r} \tag{2.44}$$

と定義される．タイコグラフィ研究の黎明期には重複率と収束性の関係が計算機実験と可視光実験によって調べられ，$o \geq 0.6$ で安定した位相回復計算が実現することが報告された [79]．集光光学系を利用する場合は，入射ビームは空間的に拡がっているため，ビーム径 r は半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM) を以て定義することが多い．この場合はサイドローブによる空間重複も生じるためオーバーラップ条件は緩和される．

収束性能は試料の走査軌道にも依存する．最も単純な走査軌道は測定試料を格子状に二次元走査するラスタースキャン方式であるが，特に弱位相物体を再構成する場合，走査軌道を反映した格子状の再構成アーティファクトが発生することが指摘された [80]．この再構成アーティファクトを解消するためには，‘走査軌道に並進対称性がない’ かつ ‘オーバーラップ率が一定である’ 走査軌道を採用することが効果的である．同心円状のラウンドスキャン方式はこれらの要請を満足することができ，現在では広く採用されている．その他の候補として，オーバーラップ率が低い場合に優れた収束性を示す，Fermat 螺旋上の走査軌道も提案されている [81]．

2.3.3 空間分解能

X 線タイコグラフィの空間分解能を Ewald 球を用いて考察する．波数 $\boldsymbol{k}_0$ の単色平面波が散乱体に入射し，弾性散乱された波数 $\boldsymbol{k}_s$ の散乱波を計測する系を考える．図 2.8(a) に示すように，散乱ベクトル $\boldsymbol{k}_{max}$ を次のように定義する．

$$\boldsymbol{k}_{max} = \boldsymbol{k}_s - \boldsymbol{k}_0 \tag{2.45}$$

弾性散乱を考えているため，

$$\mid \boldsymbol{k}_0 \mid = \mid \boldsymbol{k}_s \mid = \frac{1}{\lambda} \tag{2.46}$$

である．最大散乱角を Θ とすると，式 (2.45) と式 (2.46) から，

$$\mid \boldsymbol{k}_{max} \mid = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \tag{2.47}$$

が得られる．したがって k_x 方向の最大空間周波数成分 $k_{x,max}$ は，小角散乱近似 ($\Theta \ll 1$) を用いると，

$$k_{x,max} = \mid \boldsymbol{k}_{max} \mid \cos \frac{\Theta}{2} = \frac{\sin \Theta}{\lambda} \tag{2.48}$$

である．再構成像において到達し得る面内方向の最大空間分解能 d_x は $k_{x,max}$ の逆数で与えられるため，

$$d_x = \frac{\lambda}{\sin \Theta} \tag{2.49}$$

である．式 (2.49) からタイコグラフィ測定における開口数 NA は，

$$NA = \sin \Theta = \lambda k_{x,max} \tag{2.50}$$

と見做せる．したがってタイコグラフィでは検出器を見込む角度によって開口数が定義される．また，Ewald 球の描像から測定試料を回転することによって達成可能な空間分解能を向上できることも分かる．試料を角度 ω だけ回転させたときの Ewald 球を図 2.8(b) に示している．このとき測定可能な空間周波数 k'_x は幾何学的考察から，

$$k'_x = q_{x,max} \cos \omega - q_{z,max} \sin \omega \tag{2.51}$$

によって与えられる [82]．このような測定はプリセッション測定と呼ばれる [83, 84]．

次に式 (2.49) を図 2.8(c) に示す実験パラメータを用いて表現する．検出器のピクセルサイズを p，ピクセル数を N，カメラ長を L とすると，開口数 NA は，

$$NA = \frac{pN}{2L} \tag{2.52}$$

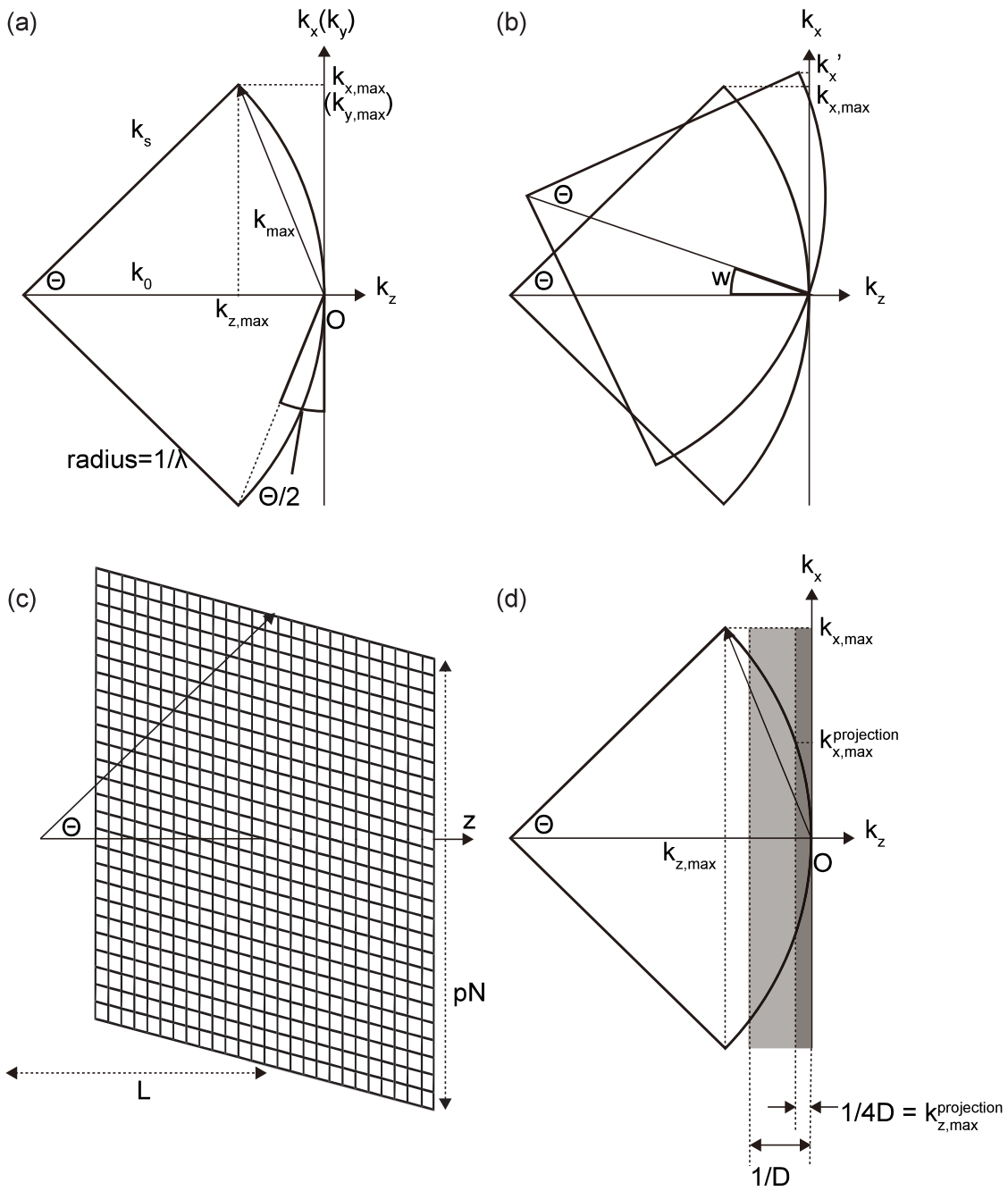

図 2.8　タイコグラフィの空間分解能．(a) Ewald 球と散乱ベクトルの関係．(b) 試料を回転させたときの Ewald 球．(c) 回折実験における幾何学的パラメータ．(d) 投影近似下において有効な空間周波数．

と表現される．したがって光軸垂直面内の理論空間分解能 d_x は式 (2.49) より，

$$d_x = \frac{2L\lambda}{pN} \tag{2.53}$$

である．d_x は 2 ピクセル分の空間分解能に対応し，全周期空間分解能と呼ばれる．実空間における

実際のピクセルサイズ p_x は，

$$p_x = \frac{L\lambda}{pN} \tag{2.54}$$

によって与えられる．p_x は半周期空間分解能と呼ばれる．

式 (2.18) では，試料中における波動場の回折を無視できる程度に試料が薄いことを前提としている．この投影近似の成立条件について図 2.8(d) を用いて考えたい．まず Ewald 球は，

$$k_x^2 + \left(k_z + \frac{1}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \tag{2.55}$$

によって表現される．試料の最大厚さを D とすると，逆空間において最小スペックルサイズは $1/D$ である．投影近似が有効である範囲を，Ewalt 球が最小スペックルの 1/4 以上の領域を横切ることであるとすると [85]，利用可能な光軸方向の空間周波数の情報は，

$$k_{z,max} \leq \frac{1}{4D} \tag{2.56}$$

の領域である．ここで，式 (2.56) を式 (2.55) に代入すると，投影近似下において達成可能な光軸垂直面内の空間分解能は，

$$d_{x,max}^{projection} \geq \sqrt{2D\lambda} \tag{2.57}$$

によって制限されることが分かる．このときの試料厚さ D を開口数 NA を用いて表現すると，

$$D \leq \frac{(d_{x,max}^{projection})^2}{2\lambda} = \frac{\lambda}{2NA^2} \tag{2.58}$$

となり，レンズによる焦点深度を表す式と一致し，タイコグラフィの被写界深度を与えている．式 (2.58) によると，例えば波長 0.1 nm の X 線を利用して 10 nm の面内分解能を達成するためには，試料厚さは 500 nm 以下でなければならない．換言すると，試料厚さが 500 nm 以下であれば，波長 0.1 nm の X 線を利用して 10 nm 分解能を目指すタイコグラフィ測定は投影近似を満足する．タイコグラフィの被写界深度は計算機実験によっても調査されている [86]．この結果によると

$$D \leq 5.2\frac{(d_{x,max}^{projection})^2}{\lambda} = 5.2\frac{\lambda}{NA^2} \tag{2.59}$$

と見積もられており，式 (2.58) とは約 1 桁の差がある．計算機実験による評価は試料モデルにも依存するため，式 (2.58) と式 (2.59) がタイコグラフィの被写界深度の下限と上限の目安と考えて良いだろう．

最後に，実験的に再構成された試料像から空間分解能を見積もる方法を説明する．結像系における像特性評価においては，光伝達関数 (Optical Transfer Function, OTF) や，その絶対値で定義される変調伝達関数 (Modulation Transfer Function, MTF) が用いられることが多い．タイコグラフィ

位相回復においても OTF や MTF に相当する伝達関数として，位相回復伝達関数 (Phase Retieval Transfer Function, PRTF) を定義できる．PRTF の定義は以下の通りである [85].

$$PRTF(k) = \frac{\left\langle \mid F[T_j^{rec}(\boldsymbol{r}) \cdot P^{rec}(\boldsymbol{r})] \mid \right\rangle_{\theta,j}}{\left\langle \sqrt{I_j(\boldsymbol{k})} \right\rangle_{\theta,j}} \tag{2.60}$$

ここで $<\cdot>_\theta$ は円環平均，$<\cdot>_j$ は走査点平均を表している．つまり PRTF は，再構成像から算出された回折パターンと，実験で計測された回折パターンの一致度を空間周波数の関数として評価している．なお回折強度がゼロの画素は考慮に入れない．PRTF の閾値としては，$1/e$ が用いられることが多く，その逆数によって全周期空間分解能が評価される．本研究においても二次元再構成像の空間分解能は PRTF 解析によって決定している．ただ，PRTF による空間分解能の評価では，式 (2.60) から分かるように，試料関数だけではなく照射関数の影響も含まれる．したがって入射波動場の寄与が支配的な回折データセットからでは，試料像の空間分解能を正しく評価できない．この場合，二次元再構成に対しては Fourier Ring Correlation (FRC)，三次元再構成に対しては Fourier Shell Correlation (FSC) [87, 88] を利用する．FRC や FSC では同じ測定条件で計測および再構成された二種類の再構成像の相関を空間周波数の関数として評価し，空間分解能を評価する．

2.3.4 オーバーサンプリング

オーバーサンプリング条件は回折強度のサンプリング周波数に対する要請である．もともと平面波照明型 CXDI に対する必要条件として導入されたが [24]，X 線タイコグラフィの実験系でも同様のオーバーサンプリング条件を満足するように設定することが多い．本項では平面波照明型 CXDI のオーバーサンプリング条件を説明する．試料関数を横方向に N_x ピクセル，縦方向に N_y ピクセルに離散化したとすると，試料関数を表現するために必要な情報量は N_xN_y である．平面波が試料に照明される場合，試料関数 $T(\boldsymbol{r})$ と回折波 $S(\boldsymbol{k})$ の関係は Fourier 変換によって関係付けられる．Fourier 変換は変換前後の関数が一対一に対応する可逆変換であるから，試料関数と散乱波複素振幅の有する情報量は等しく N_xN_y である．しかし回折波の位相情報は計測できないため，解析で利用可能な情報量は $N_xN_y/2$ に半減する．この状況では未知数の数 (N_xN_y) が既知数の数 $(N_xN_y/2)$ よりも多いため，試料像を再構成することはできない．反復的位相回復計算において収束解を得るためには，既知数が未知数よりも多い状況を達成しなければならない．この要請から試料関数の少なくとも半分は既知であることが求められる．この最も単純な状況が，試料が空間的に孤立している状況である．真空領域の複素透過関数を 1 (電子密度は 0) と入力できるからである．ここで試料関数の未知数の数を $N_xN_y/\sigma_x\sigma_y$, $(\sigma_x\sigma_y \geq 1)$ と表現する．$\sigma_x\sigma_y$ は二次元オーバーサンプリング比と呼ばれる．

既知数の数が未知数の数を上回るためには，

$$N_x N_y \left(1 - \frac{1}{\sigma_x \sigma_y}\right) \geq \frac{N_x N_y}{2} \tag{2.61}$$

の条件を満足する必要がある．この不等式から，

$$\sigma_x \sigma_y \geq 2 \tag{2.62}$$

が得られる．式 (2.62) はオーバーサンプリング条件と呼ばれ，平面波照明型 CXDI によって像再生を行うためには，測定試料の大きさは再構成視野の半分以下でなければならないことを表している．オーバーサンプリング比 σ は実験パラメータを用いて表現することもできる．1 次元方向の試料サイズを a，カメラ長を L，検出器ピクセルサイズを p，X 線波長を λ とすると，オーバーサンプリング比 σ は幾何学的な考察から，

$$\sigma = \frac{L\lambda}{ap} \tag{2.63}$$

と計算できる．X 線タイコグラフィの実験系では，試料サイズ a とビームサイズと読み替え，式 (2.62) を満足するようにデザインすれば良い．なお照射関数も同時再構成する際には未知数が二倍になる．ただし，タイコグラフィでは照射領域が重複することが拘束条件として強力に機能するため，実際には式 (2.62) はあくまで目安である．このことは 2013 年に報告されたタイコグラフィのオーバーサンプリングに関する研究でも裏付けられている [89]．この研究では，走査間隔の逆数の空間周波数で回折パターンをサンプリングした場合でも位相回復が可能であることが示された．つまり，平面波照明型 CXDI の意味におけるアンダーサンプリング条件であっても，走査間隔を十分小さくすればタイコグラフィ位相回復が機能することが示唆された．

2.4 マルチモード X 線タイコグラフィ

2.4.1 相互強度

これまでの議論は入射 X 線がコヒーレントである場合のみに限定してきたが，マルチモード位相回復法が確立されたことによって，現在では部分空間コヒーレント照明下においてもタイコグラフィ測定が可能である．マルチモード位相回復法を記述する準備として，回折強度とコヒーレンスの関係 [90] を押さえておきたい．回折データ計測において実際に測定される回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ は瞬時強度 $I_{j,t}(\boldsymbol{k})$ の時間平均である．すなわち，

$$I_j(\boldsymbol{k}) = \langle I_j(\boldsymbol{k}, t) \rangle_t \tag{2.64}$$

である．$<\cdot>_t$ は時間平均を表す．試料座標における 2 点間の干渉性を議論するために位置座標 $\boldsymbol{r}_1$，$\boldsymbol{r}_2$ を導入すると，単色光が入射したときの回折強度は，

$$\begin{aligned} I_j(\boldsymbol{k}) &= \left\langle \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} T_j(\boldsymbol{r}_1)T_j^*(\boldsymbol{r}_2)P(\boldsymbol{r}_1,t)P^*(\boldsymbol{r}_2,t)\exp\{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \right\rangle_t \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \langle P(\boldsymbol{r}_1,t)P^*(\boldsymbol{r}_2,t)\rangle_t T_j(\boldsymbol{r}_1)T_j^*(\boldsymbol{r}_2)\exp\{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{2.65}$$

と表現される．ここで，相互強度 (Mutual Optical Intensity, MOI) $J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ を以下のように導入する．

$$J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \langle P(\boldsymbol{r}_1,t)\cdot P^*(\boldsymbol{r}_2,t)\rangle_t \tag{2.66}$$

MOI $J_{1,2}$ は二点間の光の空間コヒーレンスの尺度であり，MOI $J_{1,2}$ を入射強度で規格化した関数 $\gamma_{1,2}$ をコヒーレンス度と定義する．すなわち，

$$\begin{aligned} \gamma_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) &= \frac{J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)}{\sqrt{J_{1,1}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_1)\cdot J_{2,2}(\boldsymbol{r}_2,\boldsymbol{r}_2)}} \\ &= \frac{\langle P(\boldsymbol{r}_1,t)\cdot P^*(\boldsymbol{r}_2,t)\rangle_t}{\sqrt{\langle \mid P(\boldsymbol{r}_1,t)\mid^2\rangle_t \cdot \langle \mid P(\boldsymbol{r}_2,t)\mid^2\rangle_t}} \end{aligned} \tag{2.67}$$

である．$\gamma_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ の値域は $0 \le \gamma_{1,2} \le 1$ であり，$\mid \gamma_{1,2} \mid = 1$ がコヒーレント状態，$\mid \gamma_{1,2} \mid = 0$ がインコヒーレント状態，$0 < \gamma_{1,2} < 1$ が部分コヒーレント状態にそれぞれ対応する．コヒーレント状態の場合は式 (2.65) は式 (2.20) に帰着する．MOI を用いると式 (2.65) は，

$$I_j(\boldsymbol{k}) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)T_j(\boldsymbol{r}_1)T_j^*(\boldsymbol{r}_2)\exp\{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \tag{2.68}$$

と表現される．

Gaussian Schell モデル (Gaussian Schell Model, GSM) は，光源強度分布を Gauss 関数，コヒーレンス度 $\gamma_{1,2}$ を二点間の距離 $\boldsymbol{R} = \mid \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 \mid$ に依存する Gauss 関数として与える部分コヒーレント光源モデルであり [91]，アンジュレータ放射光源も GSM と見做すことができる [92, 93]．GSM の MOI $J_{1,2}$ は強度を I_0 とすると，

$$J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = I_0\gamma_{1,2}(\boldsymbol{R}) \tag{2.69}$$

$$= I_0 \exp\left(-\frac{R_x^2}{2l_{t,x}^2}\right)\exp\left(-\frac{R_y^2}{2l_{t,y}^2}\right) \tag{2.70}$$

と表現できる．$l_{t,x}$ は x 方向の空間コヒーレンス長，$l_{t,y}$ は y 方向の空間コヒーレンス長であり，これらは式 (2.28) によって決定される．式 (2.68) に畳み込み定理を用いると，

$$I_j(\boldsymbol{k}) = I_{j,coh}(\boldsymbol{k}) \otimes \gamma_{1,2}^{reci}(\boldsymbol{k}) \tag{2.71}$$

と表現できる．$I_{j,coh}$ はコヒーレント回折強度，$\gamma_{1,2}^{reci}$ はコヒーレンス度 $\gamma_{1,2}$ の Fourier 変換である．例として図 2.9(a) に空間的にコヒーレント，部分コヒーレント，インコヒーレント状態をそれぞれ

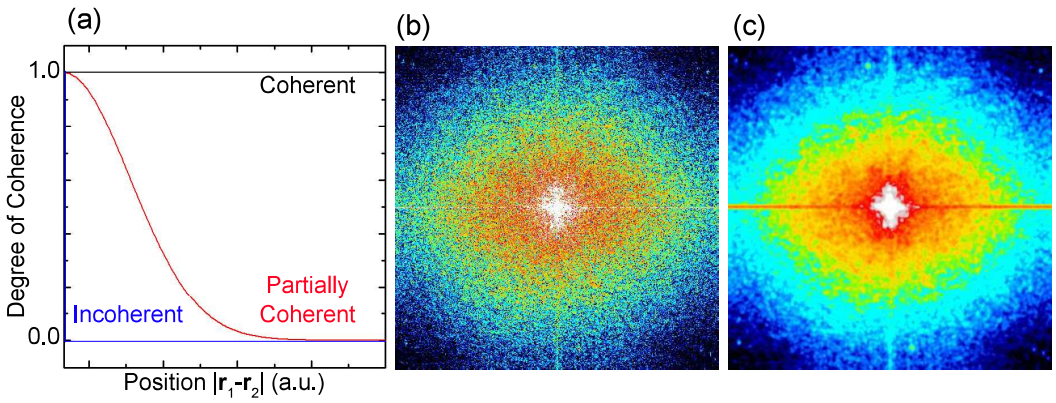

図 2.9 回折強度とコヒーレンスの関係．(a) GSM を想定したコヒーレンス度．(b) コヒーレント照明時の回折パターン．(c) 部分空間コヒーレント照明時の回折パターン．回折強度は次の条件において計算した：6.5 keV に単色化された平面波を照明する，試料画像には標準画像 Mandrill を与える，試料関数には 1 μm 厚 Ta に相当する複素透過関数を与える．(c) の計算には (a) のコヒーレンス度 (Partially Coherent) を利用した．部分空間コヒーレント照明下ではスペックルのビジビリティが悪化し，インコヒーレント照明時はスペックルが消失する．

対応するコヒーレンス度 $\gamma_{1,2}$ を示している．そしてコヒーレント状態および部分コヒーレント状態における回折強度を図 2.9(b),(c) において比較しており，空間コヒーレンスの低下に伴ってスペックルのビジビリティが悪化する様子を表している．

GSM における MOI $J_{1,2}$ は互いに直交する複数の照射関数 (モード) P_m を用いて，

$$J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \sum_{m=1}^{m=M} P_m(\boldsymbol{r}_1) P_m^*(\boldsymbol{r}_2) \tag{2.72}$$

と表現することもできる [91]．ここで極限状態について整理しておくと，コヒーレント状態であるときは $m = 1$ そして $l_t = \infty$ であり，

$$J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = I_0 \tag{2.73}$$

$$I_j(\boldsymbol{k}) = I_{j,coh}(\boldsymbol{k}) \tag{2.74}$$

となるためスペックルのビジビリティは保存される．反対にインコヒーレント状態であるときは，$m = \infty$ そして $l_t = \delta(\boldsymbol{r})$ であり

$$J_{1,2}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = I_0 \delta(\boldsymbol{R}) \tag{2.75}$$

$$I_j(\boldsymbol{k}) = \text{const.} \tag{2.76}$$

となるためスペックルは平均化されて消失する．ここで式 (2.72) を式 (2.68) に代入すると，

$$
\begin{aligned}
I_j(\boldsymbol{k}) &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\sum_{m=1}^{m=M} T_j(\boldsymbol{r}_1)T_j^*(\boldsymbol{r}_2)P_m(\boldsymbol{r}_1)P_m^*(\boldsymbol{r}_2)\exp\{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\}d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \\
&= \sum_{m=1}^{m=M}\left|\int_{-\infty}^{\infty} T_j(\boldsymbol{r})P_m(\boldsymbol{r})\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}\right|^2 \\
&= \sum_{m=1}^{m=M} I_{j,m}(\boldsymbol{k}) \qquad (2.77)
\end{aligned}
$$

が得られる．この結果から部分空間コヒーレント照明下の回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ は，M 個の照射関数によって形成されるコヒーレント回折強度 $I_{j,m}(\boldsymbol{k})$ の線形結合によって表現されることが分かる．

2.4.2 マルチモード位相回復法

マルチモード位相回復の計算目的は，試料関数 $T(\boldsymbol{r})$ と M 個の照射関数 $P_m(\boldsymbol{r})(m=1,\cdots,M)$ を，式 (2.77) で与えられる回折データセット $I_j(\boldsymbol{k})$ から再構成することである．この解析法は混合状態再構成 (Mixed-State Reconstruction) 法とも呼ばれる [65]．反復的位相回復計算は初期試料関数 $T^0(\boldsymbol{r})$ および M 個の初期照射関数 $P_1^0(\boldsymbol{r}),\cdots,P_M^0(\boldsymbol{r})$ を入力するところから開始される．初期照射関数は第 1 モードが予測値，高次モードは乱数や平面波として与えられることが多い．あるいは Hermite–Gauss モードや Laguerre–Gauss モードなどの直交関数系を与える方法も自然な選択である．マルチモード位相回復では逆空間誤差 $E_{j,m}^{reci}$ は以下のように修正される．

$$
E_{j,m}^{reci} = \sum_{\boldsymbol{k}} |\,\Psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{k}) - \Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k})|^2 + \lambda\sum_{\boldsymbol{k}}\left\{I_j(\boldsymbol{k}) - \sum_{m=1}^{m=M}|\,\Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k})|^2\right\} \qquad (2.78)
$$

したがって逆空間拘束は以下のように修正すれば良い．

$$
\Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k}) = \frac{\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{m=M}|\,\Psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{k})|^2}}\Psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{k}) \qquad (2.79)
$$

つまりモード毎に並列に更新する．一方で実空間誤差 E_j^{real} は以下のように修正される．

$$
E_j^{real} = \sum_{\boldsymbol{r}}\sum_{m=1}^{m=M} |\,T_j^i(\boldsymbol{r})\cdot P_m^i(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r})\,|^2 \qquad (2.80)
$$

このとき E_j^{real} の誤差勾配は，

$$
\frac{\partial E_j^{real}}{\partial T_j^i(\boldsymbol{r})} = \sum_{m=1}^{m=M} 2P_m^{i*}(\boldsymbol{r})\{T_j^i(\boldsymbol{r})\cdot P_m^i(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r})\} \qquad (2.81)
$$

$$
\frac{\partial E_j^{real}}{\partial P_m^i(\boldsymbol{r})} = 2T_j^{i*}(\boldsymbol{r})\{T_j^i(\boldsymbol{r})\cdot P_m^i(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r})\} \qquad (2.82)
$$

と計算でき，γ_T と γ_P を，

$$\gamma_T = \frac{\alpha}{\left(\sum_{m=1}^{m=M} \mid P_m^i(\boldsymbol{r}) \mid^2\right)_{max}} \tag{2.83}$$

$$\gamma_{P_m} = \frac{\beta}{\mid T_j^i(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2} \tag{2.84}$$

と選択すれば，式 (2.37) と式 (2.38) より，

$$T_j^{i'}(\boldsymbol{r}) = T_j^i(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{1}{\left(\sum_{m=1}^{m=M} \mid P_m^i(\boldsymbol{r}) \mid^2\right)_{max}} \sum_{m=1}^{m=M} P_m^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^i(\boldsymbol{r})\} \tag{2.85}$$

$$P_m^{i'}(\boldsymbol{r}) = P_m^i(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{T_j^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid T_j^i(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2}\{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^i(\boldsymbol{r})\} \tag{2.86}$$

を実空間更新式として得る．我々は式 (2.85) と式 (2.86) を標準的に利用しており，通常はモード数を 3 以下に抑えられる光学系において放射光実験を行う [48]．本研究においても式 (2.85) と式 (2.86) を用いて再構成計算を行っている．なお試料関数もモード拡張することができ，これまでに Ising モデル [94] に対して適用した計算機実験が報告されている [65]．この場合，MOI は密度行列と見做される．

マルチモード位相回復法はタイコグラフィ走査軌道にも変化をもたらした．露光中に一定速度で試料を走査させるフライスキャン法 [95,96] や周期振動させるダイナミックイメージング法 [97] が提案され，特にフライスキャン測定法は測定時間を短縮する手法として標準実装している研究グループも少なくない．最近ではラウンドスキャン方式においてもフライスキャン測定に適合した装置系と解析系が整備されつつある [98]．マルチモード位相回復法はモード数の増加に伴って計算コストと収束性は犠牲になるものの，回折情報の冗長性に優れたタイコグラフィならではの解析的な新展開である．

2.4.3 情報多重化位相回復法

情報多重化解析 [99] は，タイコグラフィ位相回復におけるもう一つの重要な拡張である．この測定では互いに干渉しない複数のコヒーレント光を試料に同時照明し，入射ビーム毎に異なる試料関数を再構成する．例えば可視光領域における原理実証実験では，波長の異なる複数のコヒーレント光 $P_m(\boldsymbol{r})$ を試料に照射し，回折データセット $I_j(\boldsymbol{k})$ を計測している．試料関数は入射波の波長に依存し，波長間の回折波同士は干渉しないため，回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ は，

$$\begin{aligned} I_j(\boldsymbol{k}) &= \sum_{m=1}^{m=M} \mid F[T_{j,m}(\boldsymbol{r}) \cdot P_m(\boldsymbol{r})] \mid^2 \\ &= \sum_{m=1}^{m=M} I_{j,m}(\boldsymbol{k}) \end{aligned} \tag{2.87}$$

と表現される．$T_{j,m}(\boldsymbol{r})$ は第 j 番目の走査点における，第 m 番目の入射 X 線に対する試料複素透過関数である．第 i 反復における位相回復を考えると，逆空間誤差は式 (2.78) と同様であり，したがって逆空間拘束も式 (2.79) と同形である．実空間では照射関数毎に試料関数が設定されるため，ePIE アルゴリズムを入射波動場毎に並行して実行すれば良い．したがって実空間誤差 $E_{j,m}^{real}$ は，

$$E_{j,m}^{real} = \sum_{\boldsymbol{r}} \mid T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) \cdot P_{m}^{i}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) \mid^2 \tag{2.88}$$

であり，これまでと同様の議論を行うと，

$$T_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) = T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{P_{m}^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid P_{m}^{i}(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2} \{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r})\} \tag{2.89}$$

$$P_{m}^{i'}(\boldsymbol{r}) = P_{m}^{i}(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{T_{j,m}^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2} \{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r})\} \tag{2.90}$$

によって実空間更新式が与えられる．式 (2.89) と式 (2.90) の数学的構造を見ると，情報多重化タイコグラフィは，その一部にマルチモードタイコグラフィの位相回復法を包含しており，試料応答が照射関数毎に変化しない場合，式 (2.89) と式 (2.90) は，式 (2.85) と式 (2.86) へ帰着する．情報多重化タイコグラフィでは，時間的に回折強度を多重化する場合と，空間的に回折強度を多重化する場合に大別される．時間的多重化に関しては極端紫外線領域においてハイパースペクトルタイコグラフィが実証されており [100]，空間的多重化に関しては可視光領域においてマルチビームタイコグラフィが報告されている [101]．本研究の第 5 章では，マルチビーム X 線タイコグラフィに関する研究を展開する．

2.5 X 線スペクトロタイコグラフィ

2.5.1 X 線吸収分光法

X 線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) は内殻電子励起の分光である [102]．エネルギー可変な放射光の特性を活用した計測法であり，放射光施設における利用頻度は極めて高い．結晶性試料だけではなく，気体，溶液，アモルファスなどの長距離秩序を持たない非結晶性試料に対しても適用できる．測定量である X 線吸光度 μt は入射強度 I_0 と透過強度 I を用いて，

$$\mu t = -\log \frac{I}{I_0} \tag{2.91}$$

と表現され，入射 X 線エネルギーを元素の吸収端近傍で掃引することによって X 線吸収スペクトルが得られる．したがって XAS は元素選択性を有する．吸収係数 μ は他の波長域と同様に Fermi の黄金律 [103] によって決定されるが，X 線領域においては以下に示す Victoreen の式 [104] に従うことが経験的に知られている．

$$\mu \propto C\lambda^3 - D\lambda^4 \tag{2.92}$$

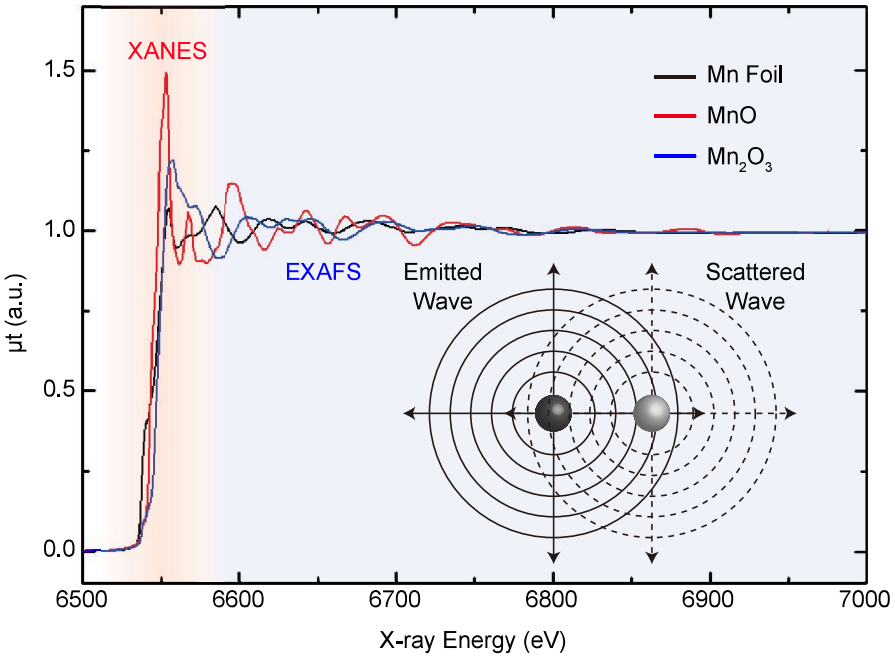

図 2.10 Mn 系材料の X 線吸収スペクトル.

C と D は原子番号に依存する定数である．Victoreen の式からエネルギーが増大するとともに吸収量が減少することが分かり，硬 X 線領域においては吸収量が微弱になることが推察される．XAS 計測の一例として，図 2.10 に Mn 系材料の規格化された X 線吸収スペクトルを示した．X 線エネルギーが内殻準位に一致したところで急峻に吸光度が増加し，吸収端から 1 keV 程度までは微細構造が確認される．これらの振動構造は XAFS (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) と総称され，X 線吸収端近傍の吸収端近傍微細構造 (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES あるいは Near-Edge XAFS, NEXAFS) と吸収端後の広域 X 線吸収端微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS) で成因は異なる．一般的には，吸収端から約 50 eV までの振動構造を XANES，それ以降に見られる振動構造を EXAFS と呼ぶことが多い．50 eV で線引きされるのは，光電子波数 k_e，吸収原子–散乱原子間距離 R に対して $k_eR = 2\pi$ を満たすエネルギーが約 50 eV だからである．

低エネルギー側に現れる XANES は内殻準位から空軌道あるいは連続帯への遷移に対応し，X 線吸収原子の価数や対称性などに敏感であるため電子状態を決定するために用いられる．図 2.10 を見てみると，XANES は Mn 価数によって顕著に変化している．XANES 領域ではスペクトルそのものを解析するというよりも，電子状態決定のための指紋として利用する場合が多い．一方で高エネルギー側に現れる EXAFS は，原子外へ飛び出した光電子が周囲の原子によって後方散乱され，干渉することによって形成される．干渉パターンは結合長や原子数に依存するため，EXAFS スペクトルを

解析することによって，X 線吸収原子まわりの原子間距離や配位数などを決定することができる．その解析法は Stern，Lytle，Sayers らが基礎を築いた [105]．EXAFS 解析でははじめに EXAFS 振動を実験データから以下のように抽出する．

$$\chi(k_e) = \frac{\mu(E) - \mu_s(E)}{\mu_0(E)} \tag{2.93}$$

$$k_e = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_{edge})}}{\hbar} \tag{2.94}$$

k_e は光電子の波数，$\mu_s(E)$ は計算によって算出する孤立原子の吸収係数，$\mu_0(E)$ は吸収端の大きさ，m_e は電子質量，E_{edge} は吸収端のエネルギーである．次に式 (2.93) を EXAFS 理論式によってフィッティングすることによって，結合長や配位数などの原子配置に関する情報を決定できる．本論文では第 3 章で K 吸収端において EXAFS 解析を行っており，ここで K 吸収端 EXAFS 理論式を与えておく．

$$\chi(k_e) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k_e R_j^2} F_j(k_e) \exp(-2\sigma_j^2 k_e^2) \sin\{2k_e R_j + 2\delta_1^A + \phi_j(k_e)\} \tag{2.95}$$

S_0^2 は減衰因子，N は配位数，R は結合長，F は後方散乱振幅，σ^2 は Debye–Waller 因子，(δ_1^A, ϕ_j) は位相シフトである．また j は散乱経路を表しており，したがって上式は各配位圏からの散乱強度の線形結合によって EXAFS 振動が形成されていることを示している．

2.5.2 先行研究

X 線スペクトロタイコグラフィは，図 2.11 に示すように，X 線タイコグラフィと XAS を組み合わせた計測手法であり，元素の吸収端を含む複数の X 線エネルギーについてタイコグラフィ測定を行う．エネルギー毎に位相像と吸収像が再構成されるため，タイコグラフィ測定によって決定される空間分解能で X 線吸収スペクトルが得られる．したがって X 線スペクトロタイコグラフィでは，試料の微細構造に加え，バルク中の電子状態や原子配置などの物質機能情報をナノスケール可視化することができる．式 (2.91) の吸光度は複素透過関数 $T(\boldsymbol{r})$ を用いると，

$$\begin{aligned} \mu t(\boldsymbol{r}) &= -2\log|T(\boldsymbol{r})| \\ &= 2k\beta(\boldsymbol{r})t(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{2.96}$$

と表現される．

X 線スペクトロタイコグラフィ研究は，軟 X 線領域において先行した [37]．2011 年に BESSY II で行われた実験では，530.8–533.4 eV 間の 5 エネルギーについて，直径 2 μm 程度の PMMA (Polymethyl Methacrylate) 粒子と SiO_2 粒子の混合試料に対してタイコグラフィ測定を行ってい

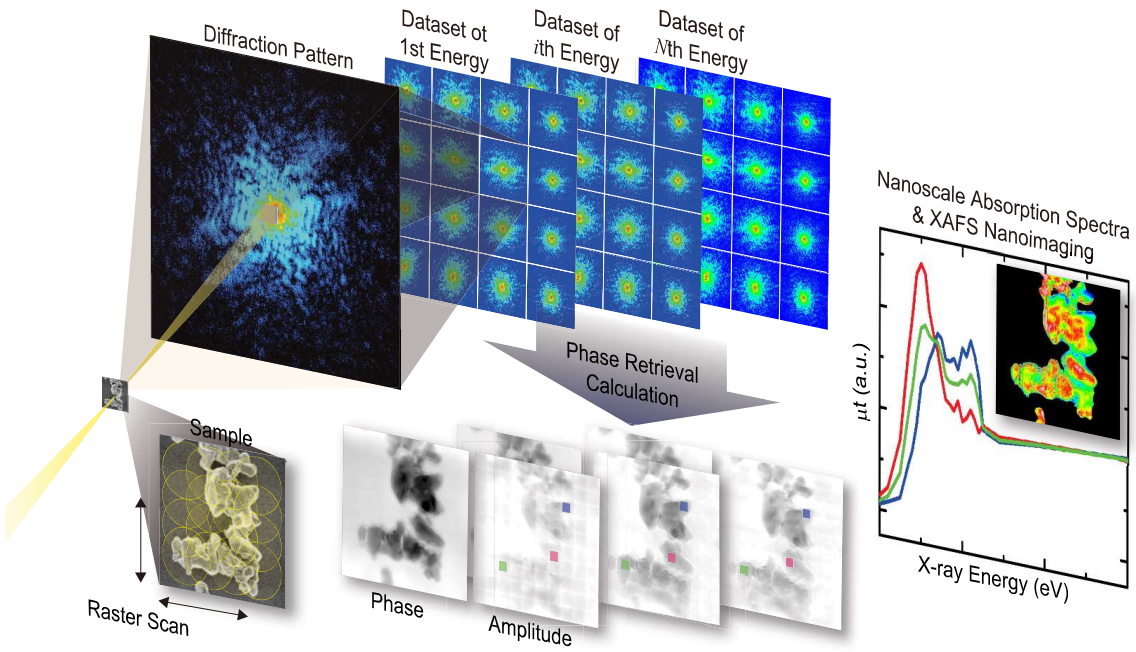

図 2.11 X 線スペクトロタイコグラフィ測定の模式図．元素吸収端近傍について入射 X 線エネルギーを走査し，エネルギー毎に回折データセットを計測する．エネルギー毎に再生された試料吸収像からナノスケール領域における X 線吸収スペクトルが得られる．

る．回折データを計測したエネルギー数が少ないため XAFS スペクトルから化学状態を議論するというよりもむしろ，C=O 結合に由来する吸収端近傍のエネルギー応答の違いから，PMMA 粒子と SiO_2 粒子を粒子単位で識別することを目的にして行われた実験である．したがって，先駆的ではあるが，タイコグラフィの高分解能性能を活かした測定ではなかった．高分解性能が活きた計測は，ALS の Shapiro らによって 2014 年に実証された [30]．Fe L_3 吸収端 (706.8 eV) における XANES スペクトルが再構成されており，電池材料 Li_xFePO_4 ナノプレートの (脱) Li 化反応，すなわち充放電状態が可視化されている．X 線タイコグラフィの空間分解能は 18 nm であり，同時に計測した FZP による走査型 X 線顕微鏡の空間分解能が 70 nm であったことから，X 線スペクトロタイコグラフィの真骨頂が発揮されている．同研究グループはその後も軟 X 線スペクトロタイコグラフィ研究を牽引し [38–42]，2018 年には Fe L_3 吸収端前後の 2 エネルギーについてのみであるが，三次元再構成像を取得して化学状態を議論している [43]．その後もいくつかの関連する研究が報告されている [44, 45]．しかし軟 X 線領域においては吸収端近傍の X 線吸収が大きいため，測定試料は 100 nm 以下の厚さでなければ透過 X 線を測定できず，したがって TEM-EELS と部分的に競合する．そして当然，空間分解能は TEM-EELS には及ばない．加えて放射線損傷の影響も無視できず，測定試料は長時間測定には耐えられない．X 線本来のバルク材料を非破壊計測できる本領を活かすためには，

やはり硬 X 線領域における X 線スペクトロタイコグラフィを確立することが重要である．

硬 X 線スペクトロタイコグラフィに関しては，2013 年に Hoppe らが PETRA III で Au の価数識別に挑戦した実験が初めての報告であろう [106]．直径 100 nm 程度の Au 粒子群に対して，Au L_3 吸収端 (11.919 keV) を含む 11.912–11.921 keV 間の 17 エネルギーについてタイコグラフィ測定を行っている．残念ながら，硬 X 線領域における X 線吸収の小ささゆえ吸収像は再構成できておらず，粒子平均した位相スペクトルを用いて Au 粒子の化学状態を強引に議論している．だが，その位相スペクトルさえも信号対雑音比が悪く，化学状態の推定には信頼性に欠ける印象である．タイコグラフィがもともと位相イメージングとして提案された背景もあり，吸収量の小さい硬 X 線領域において吸収像を再構成することはこれまで注目されてこなかった．したがって，硬 X 線スペクトロタイコグラフィは未開拓である．硬 X 線スペクトロタイコグラフィには，バルク材料の化学状態観察が可能である以外にも魅力がある．それは，EXAFS 再構成による原子配置ナノイメージングの展開が拓けることである．軟 X 線領域において金属元素など測定する場合は L_3 吸収端を利用することが一般的であるが，近接したエネルギー帯に L_2，L_1 吸収端が存在するため，EXAFS を取得することが困難である．本研究においては，硬 X 線領域において化学状態イメージングを実証するだけではなく，ナノスケール EXAFS 再構成による結合長解析を実証することにも挑戦している．

2.6 結言

第 2 章では，X 線と物質と相互作用を定式化し，X 線スペクトロタイコグラフィの原理を説明した．以下に本章の内容をまとめる．

1. X 線タイコグラフィは走査型レンズレス X 線顕微法であり，複数枚のコヒーレント X 線回折パターンから成る回折データセットを測定する．再構成像の空間分解能は最大散乱角によって決定されるため，レンズ作製精度に依らないナノイメージングが可能である．
2. タイコグラフィ反復的位相回復では，コヒーレント照明時は 1 つの試料関数と 1 つの照射関数を同時再構成し，部分空間コヒーレント照明時は 1 つの試料関数と有限個の照射関数を同時再構成する．
3. X 線吸収分光法は内殻分光技術であり，XANES を測定すれば価数や対称性などの電子状態に関する情報が得られ，EXAFS まで測定すれば結合長や配位数などの原子配置に関する情報が得られる．
4. X 線スペクトロタイコグラフィは X 線タイコグラフィと X 線吸収分光法を融合した手法である．原理的には，XANES を計測すれば化学状態ナノイメージング，EXAFS を計測すれば結合長ナノイメージングなどが実現するが，硬 X 線領域においては未だに実証されていない．

第 3 章

硬 X 線スペクトロタイコグラフィの開発

3.1 緒言

第 3 章の目的は，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを開発することである．はじめに，SPring-8 における X 線タイコグラフィの測定装置と測定性能を示す．次に硬 X 線スペクトロタイコグラフィを実現するために開発した，Kramers–Kronig Relation (KKR) 拘束を利用する位相回復法について述べる．この中では複素透過関数に対する KKR を導出している．そして硬 X 線スペクトロタイコグラフィの実現可能性を検討するために行った計算機実験の結果を示し，放射光 X 線を用いて原理実証実験を行った結果をまとめる．放射光実験では二種類の試料を測定しており，Mn_2O_3 薄膜試料に対しては XANES 再構成 [107]，MnO 粒子試料に対しては EXAFS 再構成 [108] をそれぞれ行った．最後に硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界を示して本章を締める．

3.2 硬 X 線タイコグラフィ実験系

3.2.1 測定装置

X 線タイコグラフィ実験は SPring-8 BL29XUL ビームラインにおいて行う [109]．光源は SPring-8 標準真空封止アンジュレータであり，光源サイズはアンジュレータ下流端における電子ビームサイズによって決定される．アンジュレータギャップを 8.8–50 mm まで変化させることで 4.9–18.7 keV までの X 線エネルギーを基本波として利用でき，SPring-8 標準 Si (111) 二結晶モノクロメータによって $\Delta E/E = 1.3 \times 10^{-4}$ にまで単色化される．実験ステーションは第 1–4 ハッチ (Experimental Hutch, EH) までの 4 つのステーションによって構成され，光源からの距離はそれぞれ 52 m，60 m，

92 m，982 m である．我々の実験系では空間コヒーレンス長を制御するために EH1 に仮想光源を設け，EH3 にタイコグラフィ測定装置を搬入する．EH1 における空間コヒーレンス長は 6.5 keV の X 線エネルギーに対して 17 μm (H) × 301 μm (V) 程度であるが，後述する集光光学系において回折限界集光を達成するため開口サイズは 50 μm 以下に設定する．

図 3.1(a) にタイコグラフィ測定装置の外観を示している．上流から照明系，試料系，検出器系の順に配置されており，照明系と試料系は同一架台の上に配されている．照明系として全反射ミラー集光光学系を利用しており，その構成を図 3.1(b) に示している．全反射ミラーは，回折・屈折型 X 線光学素子と比較してワーキングディスタンスが長く，広範なエネルギー領域に亘って集光効率が高い．さらに焦点距離の変化も無視できるため，分光計測との親和性が非常に高い．計測では Kirkpatrick–Baez (KB) ミラー集光光学系 [110] と Advanced KB (AKB) ミラー集光光学系 [111,112] を使う選択肢がある．KB ミラーは，図 3.2(a) に示すように，一次元方向に曲率を有する楕円鏡であり，水平集光ミラーと垂直集光ミラーを直交直列配置 (KB 配置) することによって二次元集光を達成する．一方で AKB ミラーは，図 3.2(b) に示すように，一次元方向に対して焦点を共有する楕円ミラーと双曲ミラーを二枚一組として利用する光学素子であり，一次元的には結像光学素子である Wolter I 型ミラーと見做せる [113]．AKB ミラーではコマ収差が補正されるため斜入射角の変化に対する集光特性の変化が鈍感であり，楕円面と双曲面を一枚のミラー基板に作り込んだ一体型 AKB ミラーは位置安定性にも優れている [112]．ただ AKB ミラーは反射回数が多いため，集光強度は KB ミラーに劣る．これらの性質を考慮して我々は，長時間測定を行う場合は AKB ミラー集光光学系を利用し，入射強度が必要な場合は KB ミラー集光光学系を利用する．我々が使用している SiO_2 製 KB ミラーと Si 製 AKB ミラーの設計パラメータを表 3.1 と表 3.2 に示した．いずれも表面コーティングはしておらず，一回反射率は 10 keV の X 線エネルギーまで約 90% である．したがって KB ミラーでは 81%，AKB ミラーでは 66% の反射率が得られる．例えば，放射光実験において EH1 のスリットサイズを標準的な 10×30 μm^2 程度に設定すると，いずれの全反射ミラーを用いた場合であっても集光強度は 10^8–10^9 photons/s 程度である．測定中はミラー表面の汚染を防ぐため，恒温槽を経た He ガスによってミラーユニット内をパージしている．ミラーユニットと試料チャンバーの間には入射強度測定用のイオンチャンバーを挿入し，試料直前には集光ミラーによる寄生散乱を除去するために 100×100 μm^2 開口の空間フィルターを 2 つ配置している [114]．試料下流にも，試料およびスリットのアライメント用の Si フォトダイオードを配置している．

図 3.1(c) に試料チャンバー内部のステージ構成を示した．測定試料は粗動ステージ (ステッピングモータ付きリニアステージ) と微動ステージ (ピエゾステージ) によって構成される 6 軸並進ステージ上に設置される．タイコグラフィ測定における二次元走査では微動ステージを用いており，その可動範囲は 100 μm である．試料チャンバーと検出器チャンバーは真空配管で連結され，チャンバー

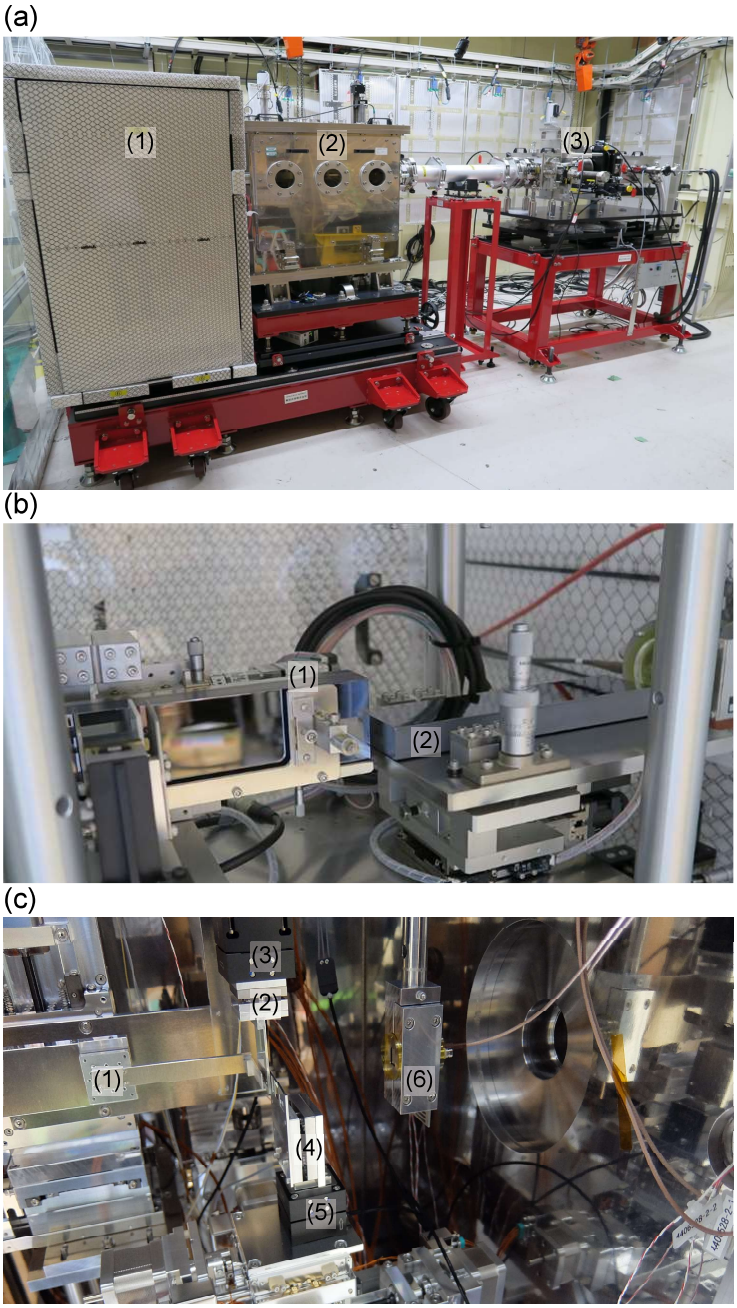

図 3.1　X 線タイコグラフィの測定装置．(a) 装置外観写真．上流から照明系 (1)，試料系 (2)，検出系 (3) の順に配置されている．(b) 照明系内の Si 製 AKB ミラーとその制御ユニット．水平集光ミラー (1) が上流側，垂直集光ミラー (2) が下流側に配置されている．KB ミラー集光光学系を利用するときは，集光ユニットとミラーを交換する．測定中はミラー表面の汚染を避けるために，恒温槽を経て恒温化された He ガスでパージしている．(c) 真空試料チャンバー内のステージ構成．KB ミラーからの寄生散乱を防ぐために上流空間フィルター (1) と下流空間フィルター (2) を設置する．下流空間フィルターのみピエゾステージ (3) に取り付ける．空間フィルターの数 mm 下流に試料 (4) をピエゾステージ (5) に取り付ける．最下流には入射強度を計測するためのフォトダイオード (6) を配置している．なお，測定中は 0.1 Pa 以下に真空排気されている．

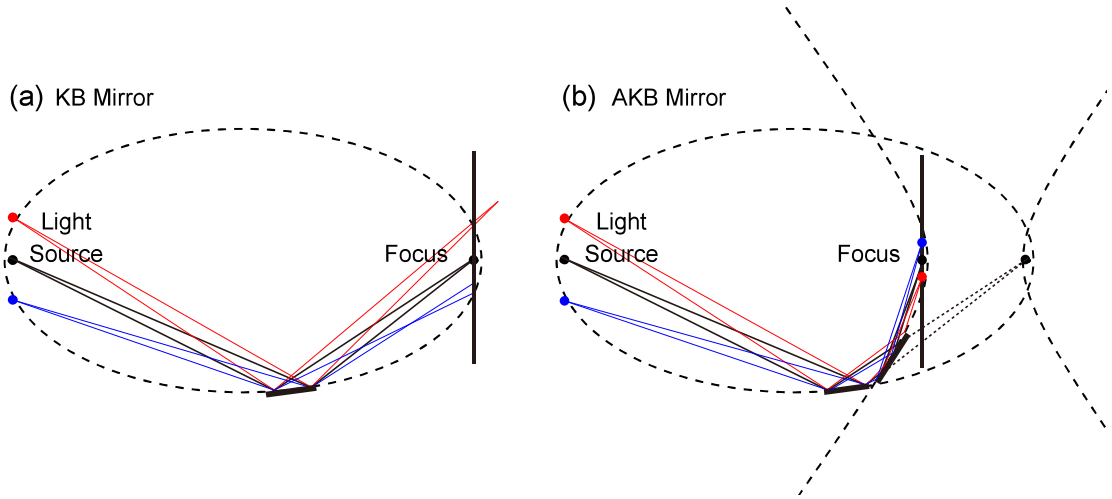

図 3.2 全反射ミラーの集光軌道．(a) KB ミラー集光．(b) AKB ミラー集光．

表 3.1 KB ミラーの設計パラメータ．各パラメータはミラー中心からの距離である．

	Ellipse (H)	Ellipse (V)
Incident Angle (mrad)	3.15	3.5
Source–Mirror Length (m)	48.105	48
Mirror–Focus Length (mm)	895	1000
Mirror Length (mm)	92.25	92.25

表 3.2 AKB ミラーの設計パラメータ．各パラメータはミラー中心からの距離である．

	Ellipse (H)	Hyperbola (H)	Ellipse (V)	Hyperbola (V)
Incident Angle (mrad)	3.04	3.08	3.09	3.06
Source–Mirror Length (m)	47.9	—	48.11	—
Mirror–Focus Length (mm)	811	706	602	500
Ell.–Hyp. Length (mm)	104.99		101.62	
Ell.–Hyp. Length (mrad)	6.12		6.15	
Mirror Length (mm)	99.0	93.7	97.5	90.2

内の真空度が 0.1 Pa 以下に維持されるように排気される．X 線回折パターンは直接撮像型 CCD (Charge Coupled Device) 検出器 (Princeton Instruments, PI-LCX1300) とピクセルアレイ検出器 (Dectris, EIGER 1M) を用いて計測される．PI-LCX1300 の仕様は表 3.3 に示す通りである．本器は蓄積電荷量の大きいフルフレームトランスファー型であり，真空計測に対応している．暗電流ノイズを低減させるために液体窒素冷却が必須であり，検出器の飽和を防ぐためにメカニカルシャッ

表 3.3　直接撮像型 CCD 検出器 PI-LCX1300 の仕様.

Detector Area (mm^2)	26.8 × 26
Pixel Size (μm)	20 × 20
Pixel Number	1340 × 1300
Quantum Efficiency	0.7 (for 6.5 keV)
ADC Bit Depth (bit)	16
ADC Rate (MHz)	0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4
Energy (keV)	2–30

表 3.4　ピクセルアレイ検出器 EIGER 1M の仕様.

Detector Area (mm^2)	77.2 × 79.9
Pixel Size (μm)	75 × 75
Pixel Number	1030 × 1065
Maximum Frame Rate (kHz)	3
Readout Time (μs)	4
Energy (keV)	2.7–18
Maximum Count Rate (photons/s/mm^2)	5×10^8

ターと同期させながら回折データ計測を行う．1 光子感度を有するが単一露光で計測できる光子数は数 100 photon/pixel 程度であるため，十分な回折強度ダイナミックレンジを獲得するためには数 100–1000 回程度の積算が必要である．多くの場合について読み出し時間が露光時間よりも長くなり，測定時間が長大化し易い．長所はピクセルサイズが小さいため，1 m 程度のカメラ長でも十分なオーバーサンプリング比を達成できることである．一方，EIGER 1M の仕様は表 3.4 に示す通りである．本器は光子カウントレートが非常に高く，短時間で良質な回折パターンを取得することができる．EIGER 1M も真空計測に対応しており，回折データ計測は水冷下で行う．本来メカニカルシャッターは不要であるが，CCD 検出器を使用していたときの名残で EIGER 1M を使用する時もシャッター同期を行っている．ピクセルサイズが大きいため，十分なオーバーサンプリング比を得るためには 2 m 以上のカメラ長を要する．なお，線形応答性は SPring-8 蓄積リングのバンチモードに大きく依存し，A モードの場合は 1 Mcps/pixel 程度の光子計数性能を発揮するが，F モードの場合は 0.2 Mcps/pixel 程度にまで性能が下がってしまう．本研究では多くの実験で高性能なピクセルアレイ検出器 (EIGER 1M) を使用しているが，一部の実験においては CCD 検出器 (PI-LCX1300) を使用している．

3.2.2 測定性能

AKB ミラー集光光学系において 200 nm 厚 Ta テストパターン (NTT-AT) のタイコグラフィ測定を行った結果を示す．このときの測定条件は表 3.5 に示す通りである．入射 X 線エネルギーは Si (111) 二結晶分光器によって 6.5 keV に単色化し，回折データセットはテストパターンを 200 nm 走査間隔で 15×15 点走査することで収集した．回折データ計測にはピクセルアレイ検出器 EIGER 1M を使用し，走査点当たりの露光時間は 20 秒とした．カメラ長は約 2.2 m である．式 (2.44) によって定義される重複率は $o \sim 0.5$ であったが，我々の測定系においてはこの程度であっても位相回復は安定する．全反射ミラーによる集光 X 線にはサイドピークが存在するためである．タイコグラフィ測定では，所望の空間分解能よりも高い走査位置精度および照射位置精度が要求されるため，露光中の試料や入射 X 線の位置ドリフトに対して敏感である．そこで走査点毎に水平・垂直方向の位置ドリフト量を評価および修正するため，試料中の急峻な構造を利用した暗視野ナイフエッジ走査法を行った [115]．暗視野ナイフエッジ走査法では，試料が有する急峻な構造をナイフエッジとして集光ビーム中に挿入しながら暗視野散乱強度を測定し，得られた測定強度プロファイルを Gauss 関数でフィッティングすることで中心座標を算出する．回折パターン計測前にこの計測を走査点毎に水平・垂直方向にそれぞれ行い，走査点毎の位置ドリフト量を評価および補正する．位置ドリフトの補正精度は，ピエゾステージの移動精度と Gauss フィッティングの解析精度によって決定され，1 nm 程度である．なおここで評価される位置ドリフト量は，集光素子の姿勢変化に伴う集光点のドリフトと試料ステージのドリフトのベクトル和であり，両者を分離して評価することはできない．照射位置修正も含めた全測定時間は約 7 時間であった．6.5 keV の X 線に対して 200 nm 厚 Ta テストパターンは弱位相物体と見做せるため (振幅透過率：0.96，位相シフト量：0.41 rad)，再構成計算では式 (2.23) で示される WPOA を用いた．なお再構成計算では，Intel Xeon CPU (Central Processing Unit) と NVIDIA Tesla V100 GPU (Graphical Processing Unit) を併用した高速並列化演算を実現しており，数分程度で良質な再構成像が得られる．

図 3.3(a) に，計測した走査点毎の水平方向と垂直方向のドリフト量を示している．照射位置の peak-to-peak 距離は水平方向に 43.3 nm，垂直方向に 65.1 nm であった．長周期の照射位置変化が確認されたが，これらは外気温の時間変動に由来している．また，走査点あたりの位置ドリフト量の平均値は水平方向に 1.9 nm，垂直方向に 5.0 nm であった．再構成像の実空間ピクセルサイズが 7.6 nm であるため，水平，垂直方向ともにピクセルサイズ以下のドリフト量に抑えることができている．AKB ミラー集光光学系を利用した時のドリフト量を，KB ミラー集光光学系を利用した時のドリフト量 [116] と比較した結果を表 3.6 に整理した．AKB ミラー集光光学系を利用した時の方がドリフト量が小さく，特に垂直方向のドリフト量は大幅に改善されていることが分かる．このとき

表 3.5　Ta テストパターンの測定条件.

Sample Material	Ta
Energy (keV)	6.5
Step Number (H × V)	15× 15
Step Size (nm)	200
Exposure Time (s)	20
Camera Length (m)	2.222
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	75
Real-Space Pixel Size (nm)	7.6

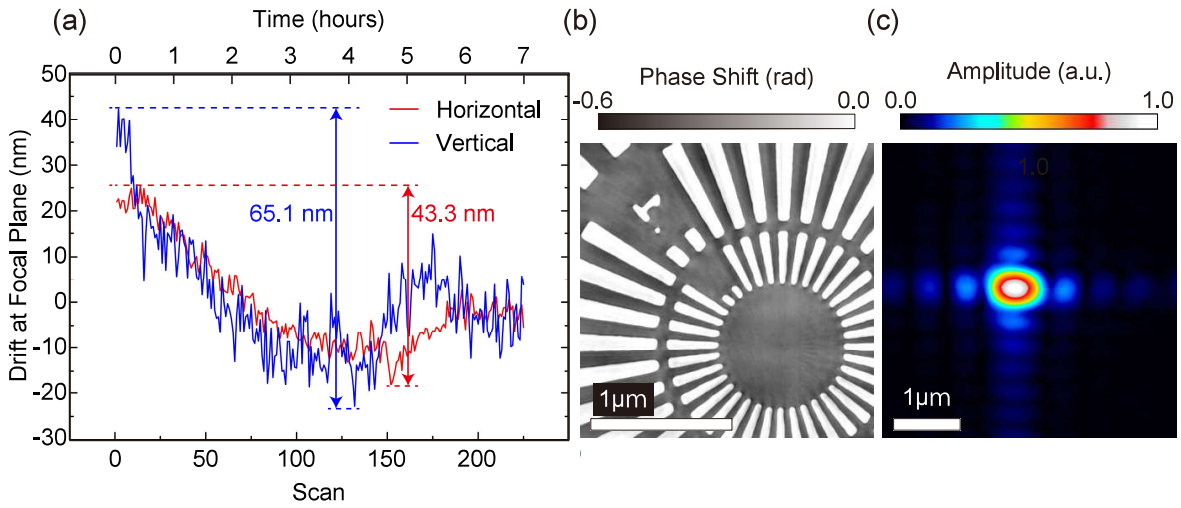

図 3.3　X 線タイコグラフィの測定性能．(a) 測定中の試料位置ドリフト推移．(b) 再構成された試料の位相像．(c) 再構成された AKB ミラー集光波動場の振幅像．スケールバーは 1 μm を表す．

温度安定性はいずれの測定においても 0.05°C/日程度に抑えられていた．AKB ミラーのワーキングディスタンスの方が KB ミラーのそれよりも倍以上短いため，もともと位置ドリフトにはより鈍感ではあるが，このことを考慮してもなお AKB ミラー集光光学系におけるドリフト量の方が小さい．この差は，AKB ミラー集光光学系においてコマ収差が補正されていることに起因している．次に図 3.3(b),(c) に，測定した回折データセットから再構成された試料位相像と集光波動場振幅像をそれぞれ示した．試料位相像を見ると，Ta テストパターンに関しては 50 nm の最小構造が明瞭に分解されている．再構成アーティファクトも少なく，明暗の二値化された位相コントラストを確認することができる．集光波動場に関しては全反射ミラー集光による特徴的な Sinc 関数状の強度分布が再現されている．中心強度分布が楕円形状であることは，AKB ミラーのアクセプタンスが水平方向と垂直方

表 3.6 焦点面におけるドリフト量.

Device	Drift (H) (nm)	Drift (V) (nm)	Time (h)
KB Mirror	150	450	10
AKB Mirror	43.3	65.1	7

向で異なることに由来している．このように本測定系を用いれば，非常に高い空間分解能で試料中の微細構造を観察できる．

3.3 Kramers–Kronig Relation 拘束つき位相回復法

3.3.1 Kramers–Kronig Relation

硬 X 線スペクトロタイコグラフィを実証するためには，従来の収束性能を凌ぐ反復的位相回復アルゴリズムが必要である．収束性を向上するためには，反復計算において利用する拘束条件の数を増やすことが有効である．そこで我々は，吸収端近傍における応答関数に対する分散関係 (Kramers–Kronig Relation, KKR) に注目した解析法を考案した．KKR は因果律に基づいた関係式であり [117]，分散関係とも称される．系に外力 $F(t)$ が加わったときの系の応答 $G(t)$ は，畳み込み積分を用いて次のように表現できる．

$$G(t) = \int_0^\infty A(\tau)F(t-\tau)d\tau \tag{3.1}$$

ここで時間応答関数 $A(t)$ は $t < 0$ において $A(t) = 0$ である．畳み込み定理を用いると，式 (3.1) は角振動数空間において，

$$g(\omega) = a(\omega)f(\omega) \tag{3.2}$$

と表現される．$a(\omega)$ は周波数空間における応答関数である．$\omega = \omega_r + i\omega_i$ とすると，応答関数 $a(\omega)$ が発散しないためには，

$$\begin{aligned} |a(\omega)|^2 &= \left| \int_0^\infty A(t)\exp(i\omega_r t - \omega_i t)dt \right|^2 \\ &\leq \int_0^\infty |A(t)|^2 \exp(-2\omega_i t)dt \\ &\leq \int_0^\infty |A(t)|^2 dt \end{aligned} \tag{3.3}$$

を満たす必要があり，$\omega_i \geq 0$ であることが要請される．つまり，応答関数 $a(\omega)$ は複素空間の実軸上と上半平面上において正則である．上半平面における任意の角振動数 ω に対する応答関数 $a(\omega)$ は

Cauchy の積分公式から，

$$a(\omega) = \frac{1}{2\pi i}\oint_C \frac{a(z)}{z-\omega}dz \tag{3.4}$$

によって表現される．C は実軸と上半平面を囲む円弧を連結した閉曲線である．無限遠における円弧上での積分は 0 になるため，

$$a(\omega) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a(x)}{x-\omega}dx \tag{3.5}$$

となる．x は実軸座標を表している．ここで $\omega_i \to 0$ とすると，応答関数 $a(\omega)$ は，

$$a(\omega) = \frac{1}{\pi i}P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a(x)}{x-\omega}dx \tag{3.6}$$

となる．ここで，

$$P\int_0^{\infty} dx' \equiv \lim_{\epsilon\to 0}\left(\int_0^{x-\epsilon} dx' + \int_{x-\epsilon}^{\infty} dx'\right)$$

は Cauchy の主値積分を表し，$x' = \epsilon$ は特異点である．$a(\omega_r) = a_r(\omega_r) + ia_i(\omega_r)$ および $a(x) = a_r(x) + ia_i(x)$ と実部と虚部を分離して表現すると，式 (3.6) は，

$$a_r(\omega_r) + ia_i(\omega_r) = \frac{1}{\pi i}P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_r(x)}{x-\omega_r}dx + \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_i(x)}{x-\omega_r}dx \tag{3.7}$$

式 (3.7) の実部と虚部を比較すると，

$$a_r(\omega_r) = \frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_i(x)}{x-\omega_r}dx = \frac{1}{\pi}P\int_0^{\infty} \frac{xa_i(x)}{x^2-\omega_r^2}dx \tag{3.8}$$

$$a_i(\omega_r) = -\frac{1}{\pi}P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_r(x)}{x-\omega_r}dx = -\frac{1}{\pi}P\int_0^{\infty} \frac{\omega_r a_r(x)}{x^2-\omega_r^2}dx \tag{3.9}$$

の関係が得られる．ここで応答関数 $a(\omega_r)$ の偶奇性を利用した．この関係を KKR と呼び，a_r もしくは a_i の角振動数依存性が分かっていれば他方を数値計算によって求めることができる．

3.3.2 散乱因子

X 線が原子に束縛された電子によって散乱される過程は Lorentz モデルによって記述される．振動電場 $E_0\exp(-i\omega t)$ によって電子が強制振動させられる場合，電子の運動方程式は，電子の平衡位置からの変位を x として

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \omega_s^2 x\right) = -eE_0\exp(-i\omega t) \tag{3.10}$$

と表現される．m は電子質量，γ は制動係数，ω_s は s 吸収端の振動数である．この微分方程式の解は，

$$x = \frac{e}{m(\omega^2-\omega_s^2+i\gamma\omega)}E_0\exp(-i\omega t) \tag{3.11}$$

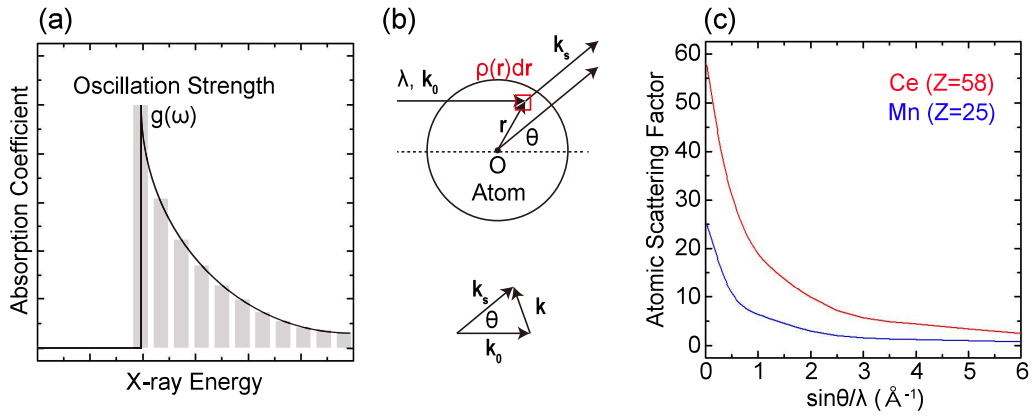

図 3.4 原子による X 線の散乱．(a) 吸収端における振動子強度．(b) 原子による X 線散乱の模式図．(c) Mn と Ce の原子散乱因子．X 線タイコグラフィで利用する最大散乱角は 1.0×10^{-3}(Å^{-1}) 程度であるため原子番号に殆ど一致する．

である．したがって束縛電子の電気双極子モーメント p は，

$$p = -ex = -\frac{e^2}{m(\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega)} E_0 \exp(-i\omega t) \tag{3.12}$$

と表現される．この電気双極子が遠方において形成する散乱電場 $\boldsymbol{E}_{rad}$ は Maxwell の方程式から，

$$\boldsymbol{E}_{rad} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2 r^3} \boldsymbol{r} \times \left(\boldsymbol{r} \times \frac{d^2\boldsymbol{p}}{dt^2} \right) \tag{3.13}$$

と計算される．偏光方向と垂直面内で散乱強度を計測する場合，つまり偏光因子が 1 のとき，入射電場振幅と散乱電波振幅の比は，

$$\left| \frac{E_{rad}}{E_0} \right| = \left| \frac{r_e}{r} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_2^2 + i\gamma\omega} \right| \tag{3.14}$$

と表現される．r_e は Thomson 散乱長または古典電子半径と呼ばれ，

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \tag{3.15}$$

と定義される．ここで 1 電子の散乱因子 f_e を

$$\begin{aligned} f_e(\omega) &= \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_2^2 + i\gamma\omega} \\ &= 1 + f_{e,1}(\omega) + i f_{e,2}(\omega) \end{aligned} \tag{3.16}$$

と定義する．$\omega \to \infty$ において $f_{e,1}$ と $f_{e,2}$ はともに 0 であるから KKR によって互いに変換可能である．

X 線タイコグラフィでは原子の散乱因子を考える必要がある．吸収端の急峻な構造を記述するために束縛電子は，図 3.4(a) に示されるように，吸収端から高振動数側に連続的に分布する振動数 ω_s

をもつ振動子の集団として見做される．このとき原子散乱因子は $dg/d\omega_j$ を振動子密度とし，電子散乱因子 f_e を用いて，

$$\begin{aligned} f(\omega) &= \sum_j \int_{\omega_j}^{\infty} f_e(\omega) \left(\frac{dg}{d\omega_s} \right) d\omega_s \\ &= f_0 + f_1(\omega) + i f_2(\omega) \end{aligned} \tag{3.17}$$

と表現できる．j は吸収端を表す．$f_1(\omega) + i f_2(\omega)$ は異常分散項と呼ばれ，$\omega \to \infty$ において 0 に漸近するため，f_1 と f_2 もやはり KKR によって互いに変換可能である．f_0 の具体的な表式を与えるため，図 3.4(b) の状況を考える．微小体積要素 $d\boldsymbol{r}$ 中の $\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ 個の電子によって散乱された，散乱ベクトル $\boldsymbol{k}$ の散乱 X 線を r だけ離れた遠方で観測する．原子内の全電子からの散乱を考慮するためには，微小体積要素 $d\boldsymbol{r}$ からの寄与に位相因子 $\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ を乗じて原子全体で積分すれば良い．式 (3.14) に倣うと，入射電場振幅と散乱電場振幅の比は，

$$\left| \frac{E_{rad}}{E_0} \right| = \left| \frac{r_e}{r} \int_V \rho(\boldsymbol{r}) \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \right| \tag{3.18}$$

と表現される．式 (3.16) と比較すると原子散乱因子 f_0 は，

$$f_0(\boldsymbol{k}) = \int_V \rho(\boldsymbol{r}) \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{3.19}$$

と定義できる．f_0 は図 3.4(c) に示される散乱角依存性を有するが [118]，タイコグラフィ測定では高々 5 mrad 以下の前方散乱成分しか計測しない．したがって f_0 は，

$$f_0(\boldsymbol{k} \simeq 0) \simeq \int_V \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = Z \tag{3.20}$$

と近似される．Z は原子番号である．式 (3.19) の表式において異常分散を考慮する場合は，電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ は複素数に拡張すれば良い．結局，前方散乱実験における原子散乱因子 $f(E)$ は，

$$f(E) = Z + f_1(E) + i f_2(E) \tag{3.21}$$

と表現できる．そして異常分散項 $f_1(E)$ と $f_2(E)$ の間には，式 (3.17) の表現からも分かるように，

$$f_1(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' f_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \tag{3.22}$$

$$f_2(E) = -\frac{2E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f_1(E')}{E'^2 - E^2} dE' \tag{3.23}$$

の KKR が成立する．参考のため，図 3.5 に Mn の $f_1(E)$ および $f_2(E)$ スペクトルを示した．虚部 $f_2(E)$ が X 線吸収に対応するため，$f_2(E)$ スペクトルが XAFS 形状を決定する．

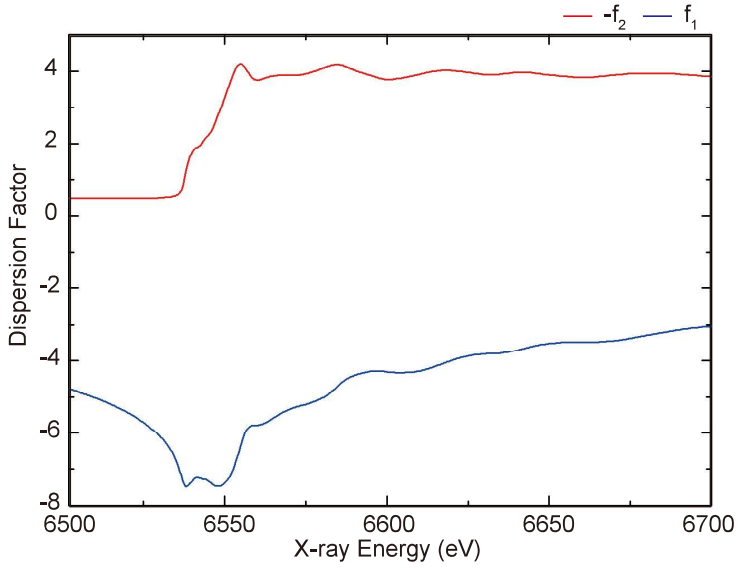

図 3.5 Mn の f_1 および f_2 スペクトル．f_2 の正負は反転させている．

3.3.3 Kramers–Kronig Relation 拘束

反復的位相回復計算の中で KKR を利用するためには，原子散乱因子 f と複素屈折率 n の関係を理解する必要がある．j 種の元素によって構成される物質の電気分極 P は，散乱因子 f を用いて記述すると，式 (3.12) と式 (3.16) から，

$$P = -\frac{e^2 E_0}{m\omega^2} \sum_j n_{d,j} f_j \tag{3.24}$$

と表現される．ここで式 (3.17) のように $f_e \to \sum_j n_{d,j} f_j$ と一般化した．$n_{d,j}$ は原子数密度を表す．一方で巨視的には電気分極 P は，電場 E，真空の誘電率 ϵ_0，電気感受率 χ を用いて

$$P = \epsilon_0 \chi E_0 \tag{3.25}$$

と定義される．このとき複素屈折率 n は式 (2.2)，式 (3.15)，式 (3.24)，式 (3.25) から，

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{1 - \frac{r_e}{\pi}\lambda^2 \sum_j n_{d,j} f_j} \\ &\simeq 1 - \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_{d,j}(Z_j + f_{1,j} + i f_{2,j}) \end{aligned} \tag{3.26}$$

と計算される．このとき $n = 1 - \delta + i\beta$ であるから

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_{d,j}(Z_j + f_{1,j}) \tag{3.27}$$

$$\beta = -\frac{r_e}{2\pi}\lambda^2 \sum_j n_{d,j} f_{2,j} \tag{3.28}$$

の関係が得られる．したがって振幅像と位相像は式 (2.16) と式 (2.17) から原子散乱因子 f の関数としてそれぞれ，

$$\frac{\log|T(\boldsymbol{r},E)|}{\lambda} = r_e t \sum_j n_{d,j} f_{2,j} \tag{3.29}$$

$$\frac{\arg\{T(\boldsymbol{r},E)\}}{\lambda} = -r_e t \sum_j n_{d,j}(Z_j + f_{1,j}) \tag{3.30}$$

と表現される．このとき振幅像と位相像の間に成立する KKR は式 (3.22) から，

$$\begin{aligned}\frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{E'\{\log|T(\boldsymbol{r},E)|/\lambda'\}}{E'^2-E^2}dE' &= \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{E' r_e t \sum_j n_{d,j} f_{2,j}}{E'^2-E^2}dE' \\ &= \frac{2}{\pi} r_e t \sum_j n_{d,j} P\int_0^\infty \frac{E' f_{2,j}}{E'^2-E^2}dE' \\ &= r_e t \sum_j n_{d,j} f_{1,j}\end{aligned} \tag{3.31}$$

と計算される．この結果から，

$$\begin{aligned}-\frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{E'\{\log|T(\boldsymbol{r},E)|/\lambda'\}}{E'^2-E^2}dE' - \frac{\arg\{T(\boldsymbol{r},E)\}}{\lambda} &= r_e t \sum_j n_{d,j} Z_j \\ &= \mathrm{const.}\end{aligned} \tag{3.32}$$

が得られる．上式は $-\log|T(\boldsymbol{r},E)|/\lambda$ を KK 変換して得られる関数と，$\arg\{T(\boldsymbol{r},E)\}/\lambda$ の差分は X 線エネルギーに依らず定数になることを示している．このことは，入射 X 線エネルギーによって総電子数が変化しないことに由来している．本論文ではこれ以降，式 (3.32) を KKR 拘束と呼ぶ．KKR 拘束は試料が複数の元素種によって構成されている場合でも成立するが，複数の元素種の吸収端が互いに近接する場合は，すべての吸収端を含むエネルギー範囲で硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を行う必要がある．なお検出器で計測されない散乱成分，例えば格子回折などによる入射 X 線強度の減衰は無視することになるが，非結晶性試料を測定対象とする X 線タイコグラフィにおいてその寄与は光電吸収の信号強度よりも十分小さい．

我々が提案した KKR 拘束つき反復的位相回復法アルゴリズムでは，以下のように試料関数を更新する．第 i 反復後の試料関数と照射関数の推定解をそれぞれ $T(\boldsymbol{r},E_1),\cdots,T(\boldsymbol{r},E_K)$ と $P(\boldsymbol{r},E_1),\cdots,P(\boldsymbol{r},E_K)$，KK 変換演算子を R とする．まずピクセル毎に $R[\log|T(\boldsymbol{r},E)|/\lambda]$ を計算する．そして，差分 $c_1(\boldsymbol{r}),\cdots,c_K(\boldsymbol{r})$ を次のように定義する．

$$c_k(\boldsymbol{r}) = -\frac{2}{\pi}R\left[\frac{\log|T(\boldsymbol{r},E_k)|}{\lambda_k}\right] - \frac{\arg\{T(\boldsymbol{r},E_k)\}}{\lambda_k}. \tag{3.33}$$

実験データに対して位相回復計算を実行すると，推定解から計算される c_k はピクセル毎に値が異なるが，KKR 拘束によると c_k は本来エネルギーに依らず一定である．そこで，以下の平均化処理を

行う．

$$c(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{K}\sum_{k=1}^{K} c_k(\boldsymbol{r}). \tag{3.34}$$

この結果を用いて位相像 $\arg\{T(\boldsymbol{r}, E_k)\}$ を次のように更新する．

$$\arg\{T(\boldsymbol{r}, E_k)\}' = \lambda_k \left\{ -\frac{2}{\pi} R\left[\frac{\log|T(\boldsymbol{r}, E_k)|}{\lambda_k}\right] - c(\boldsymbol{r}) \right\}. \tag{3.35}$$

したがって KKR 拘束後の試料関数は次のように表現できる．

$$T'(\boldsymbol{r}, E_k) = |T(\boldsymbol{r}, E_k)| \exp\left[i \cdot \arg\{T(\boldsymbol{r}, E_k)\}'\right] \tag{3.36}$$

この更新をすべてのエネルギーについて実行した後，通常の再構成プロセスに戻る．この処理を位相回復計算中で定期的に反復することで，エネルギー方向へ試料関数に対する拘束が生じ，収束性が向上する可能性がある．

3.3.4 計算機実験

はじめに KKR の計算精度を計算機実験において評価した．異常分散項 f_1 および f_2 のモデル関数として，以下の関数を用いる．

$$f_1(\omega) = \frac{3.13}{2\omega^2}\Re[\log\{1-(\omega+i\alpha)^2\}] \tag{3.37}$$

$$f_2(\omega) = \begin{cases} -4.92\omega^{-2} & (\omega > 0) \\ 0 & (\omega \leq 0) \end{cases} \tag{3.38}$$

ω は吸収端について規格化された角振動数である．また $\Re$ は実部を抽出する演算子であり，α は 1 より十分小さい定数である．ここで定義した異常分散項は KKR を満足する．モデル関数を図 3.6(a),(b) に示した．これらに対して KK 変換をそれぞれ実行し，KKR の計算精度を評価した．まず積分幅依存性を調査した結果を図 3.6(c),(d) に示している．積分幅が大きい $d\omega' = 0.1$ の場合は，吸収端近傍構造について正確に算出されていない．一方で積分幅が小さい $d\omega' = 0.001$ の場合は，吸収端近傍構造は正確に計算されているが，高角振動数領域においては計算誤差が残存した．次に積分幅を $d\omega' = 0.001$ に固定し，計算精度の積分区間依存性を評価した．この結果を図 3.6(e),(f) についてそれぞれ示している．当然ではあるが，積分区間を広範囲に設定することで，積分誤差を低減した．実験データを解析する際は，所望の再構成信号よりも計算誤差が小さくなるように積分幅と積分区間を設定しなければならない．必要であれば適宜補間・補外計算が必要である．例えばエネルギー間隔を 1 eV 以下に 3 次スプライン補間し，積分区間の下限と上限を 50–100 eV 程度の範囲について線形補外するなどして実験データを解析している．

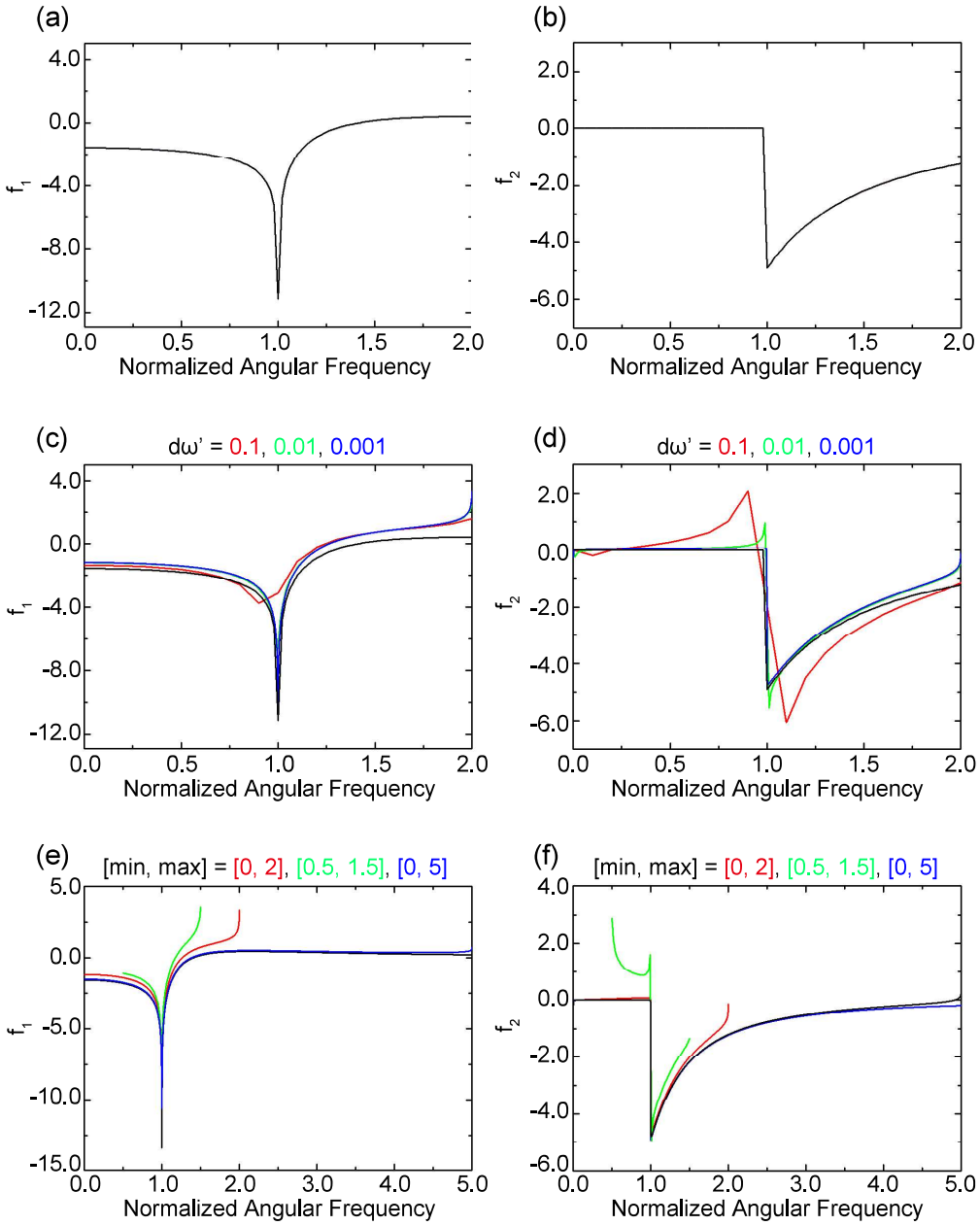

図 3.6　KKR の計算精度．(a) 実部 f_1 のモデル関数．$\alpha = 0.0001$ としている．(b) 虚部 f_2 のモデル関数．(a) と (b) のモデル関数は KKR の関係を互いに満足している．(c) 虚部 f_2 から実部 f_1 を計算するときの積分幅依存性．(d) 実部 f_1 から虚部 f_2 を計算するときの積分幅依存性．ここで積分幅 $d\omega'$ は 0.1 (赤)，0.01 (緑)，0.001 (青) の三種類について計算し，正しいスペクトル形状 (黒) も併せてそれぞれ示した．(e) 虚部 f_2 から実部 f_1 を計算するときの積分区間依存性．(f) 実部 f_1 から虚部 f_2 を計算するときの積分区間依存性．ここで積分下端 min と上端 max は $[0, 2]$ (赤)，$[0.5, 1.5]$ (緑)，$[0, 5]$ (青) の三種類について計算し，正しいスペクトル形状 (黒) も併せてそれぞれ示した．なお (e) と (f) の計算では $d\omega' = 0.001$ としている．

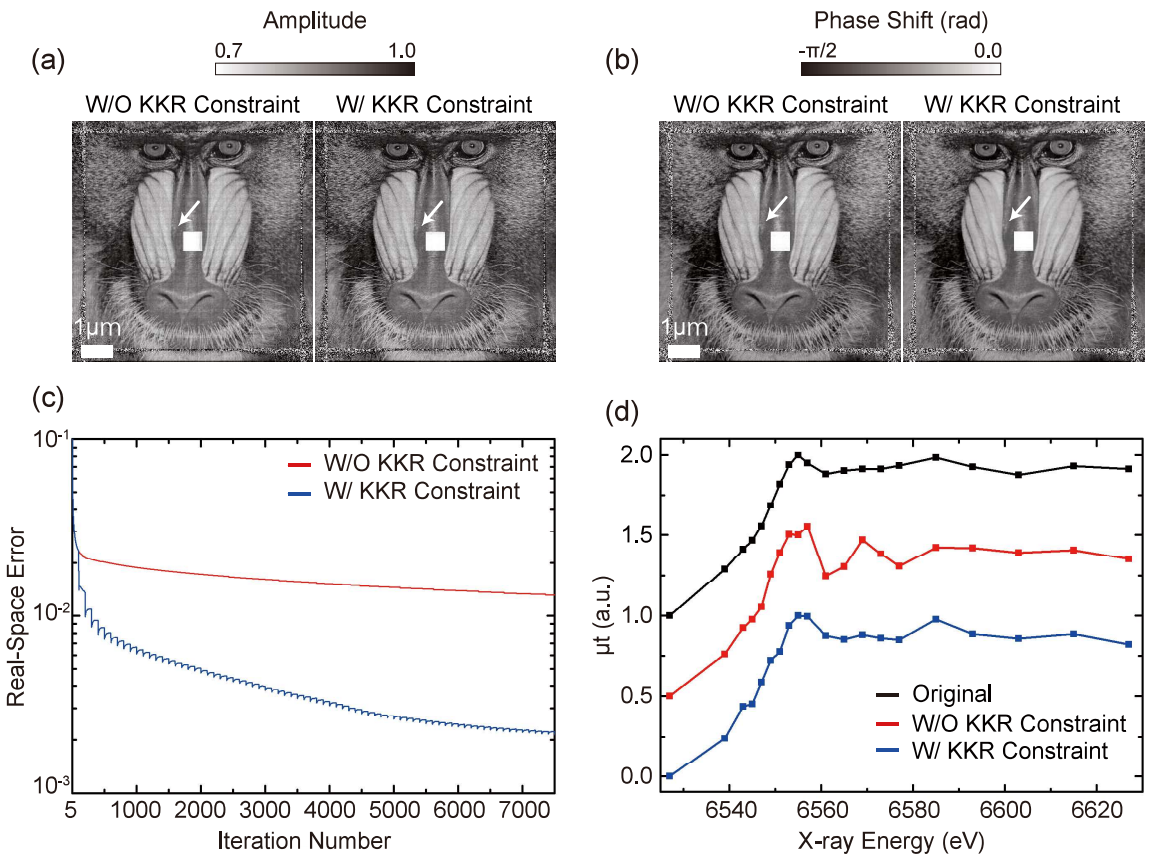

図 3.7 KKR 拘束の有効性．(a) 再構成振幅像の比較．(b) 再構成位相像の比較．(c) 規格化平均二乗誤差の比較．(d)(a) と (b) で示される場所から得られたナノスケール XAFS スペクトルの比較．スケールバーは 1 μm を表す．

続いて硬 X 線スペクトロタイコグラフィにおける KKR 拘束の有効性を計算機実験によって検討した．標準画像 Mandrill に最大厚さ 1 μm 相当の Mn の複素透過関数を与え，Mn K 吸収端 (6.539 keV) を含む 6.527–6.627 keV のエネルギー範囲の試料関数を用意した．Mn の複素透過関数は図 3.5 の異常分散項 f_1 と f_2 から算出している．測定試料には全反射ミラーによって 500×500 nm^2 程度に二次元集光された照射関数を照射した．回折データセットは，測定試料を 400 nm 走査間隔で 7×7 点走査する場合について計算した．再構成計算の初期試料関数には 1 を入力した．一方で初期照射関数の振幅には，正解の振幅を Gauss 関数で畳み込んだ関数を入力し，位相には 0 を入力した．この計算条件において，通常の位相回復法と，KKR 拘束つき位相回復法をそれぞれ実行した．なお KK 変換時の有限区間積分による打ち切り誤差を低減するため，KKR 拘束は 100 回毎に適用している．収束誤差は以下の規格化平均二乗誤差 E_{real} によって評価した．

$$E_{real} = \frac{1}{K}\sum_{k=1}^{K}\frac{\sum_{\boldsymbol{r}}|T(\boldsymbol{r},E_k)-\gamma(E_k)T^i(\boldsymbol{r},E_k)|^2}{\sum_{\boldsymbol{r}}|T^i(\boldsymbol{r},E_k)|^2} \tag{3.39}$$

$$\gamma(E_k) = \frac{\sum_{\boldsymbol{r}} |T(\boldsymbol{r}, E_k) \cdot T^{i*}(\boldsymbol{r}, E_k)|^2}{\sum_{\boldsymbol{r}} |T(\boldsymbol{r}, E_k)|^2} \tag{3.40}$$

図 3.7(a),(b) は，再構成された振幅像と位相像を KKR 拘束の有無毎に比較している．一見すると像質は変わらないように思えるが，KKR 拘束を利用することによって周期的な再構成アーティファクトが低減されている．図 3.7(c) は式 (3.39) によって算出された再構成誤差の反復回数依存性を示している．KKR 拘束をはじめて利用する第 100 回目で再構成誤差が大きく減少しており，その後も KKR 拘束を利用する度に再構成誤差は減少し続けた．図 3.7(d) では，図 3.7(a),(b) 中の矢印で示された場所から得られた再構成 XANES スペクトルを示している．KKR 拘束を利用することによって，特に吸収端近傍の構造に関して，より正しい形状が得られている．以上の結果より，KKR 拘束の利用によって反復位相回復計算の収束性が向上し，硬 X 線領域において XAFS ナノイメージングを展開できる可能性が示された．

3.4 タイコグラフィ-X 線吸収端近傍構造

3.4.1 放射光実験

表 3.7 Mn_2O_3 薄膜試料の測定条件．

Sample Material	Mn_2O_3
Energy (keV)	6.530–6.588
Energy Number	14
Step Number (H×V)	7 × 7
Step Size (nm)	400
Exposure Time (s)	2.8
Camera Length (m)	1.219
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	40
Real-Space Pixel Size (nm)	20

KKR 拘束つき反復的位相回復法を実装した硬 X 線スペクトロタイコグラフィ法によって，ナノスケール XANES スペクトルを再構成する放射光実験を行った．硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定は，表 3.7 に示す実験条件において行った．図 3.8(a) は測定系を示しており，本実験では KB ミラー集光光学系を利用している．測定試料として，600 nm 厚の Mn_2O_3 膜上に線幅約 100 nm で ‘SPring-8’ の文字列パターンを収束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 加工した薄膜試料を作製した．その走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 像を図 3.8(b) に示してい

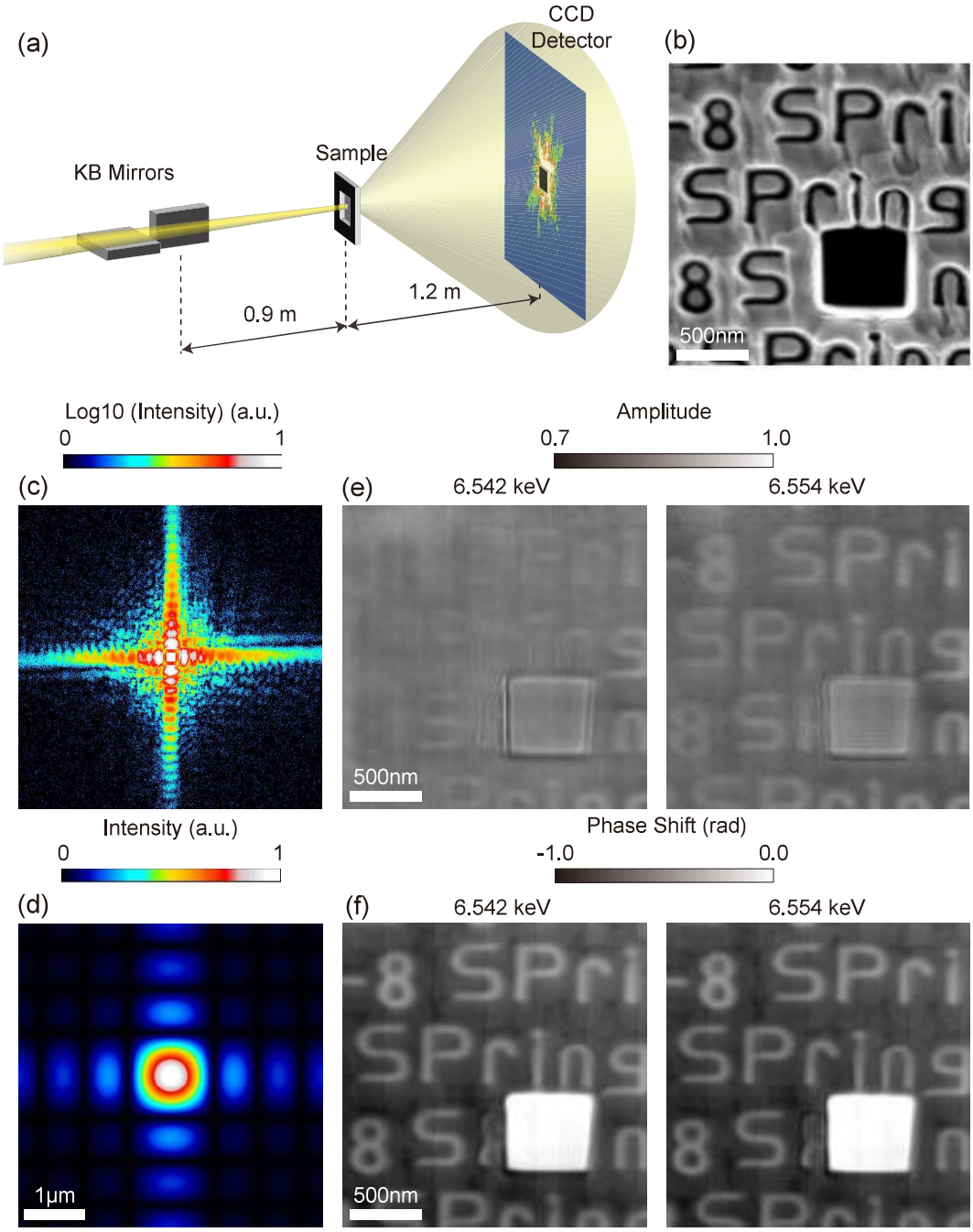

図 3.8 Mn_2O_3 薄膜試料の再構成像．(a) 測定模式図．(b) SEM 像．スケールバーは 500 nm を表す．(c) 回折パターン．(d) 照射関数振幅像．スケールバーは 1 μm を表す．(e) 試料関数振幅像．(f) 試料関数位相像．

る．試料中央付近に見られる約 600×600 nm^2 四角穴は真空領域であり，照射関数を規格化するために用いた．X 線スペクトロタイコグラフィ実験では，まず入射 X 線エネルギーを固定して二次元走査を行い，その次に X 線エネルギーを変更する．入射 X 線エネルギーは，Mn K 吸収端を含む 6.530–6.588 keV の間の 14 エネルギーについて変化させた．本実験における最小エネルギーステップは吸収端近傍の 2 eV である．なお O K 吸収端 (543.1 eV) からは約 6 keV 程度離れており，O による吸収および位相シフトのエネルギー依存性は無視できる程度に小さい．このとき Si (111) モノクロメータの角度と同時にアンジュレータギャップも同期して変更することで入射強度が大きく低下することを抑えている．暗視野ナイフエッジ走査法による照射位置補正はエネルギー変更時に毎回行った．BL29XUL ビームラインでは X 線の定位置出射が可能であるため，X 線エネルギー変更時に試料位置が大幅に変化することはない．

回折データセットは，試料から約 1.2 m 下流に配置された直接撮像型 CCD 検出器を用いて計測された．広角散乱強度まで信号対雑音比の良好な回折パターンを計測するため，0.02 s 露光によって得られた回折パターンを 140 回積算している．図 3.8(c) に，測定した回折パターンの一枚を示している．さらに信号対雑音比を向上するために，データ計測後に 2×2 ピクセルでビニング処理を行った．ビニング処理を行うと再構成像の空間分解能は変化しないが視野は減少する．最大散乱角は変わらないがピクセル数が減少するからである．

3.4.2 ナノスケール化学状態決定

測定した回折データセットに対して KKR 拘束つき位相回復計算を実行した．初期試料関数として真空の複素透過関数，初期照射関数として KB ミラーの設計値から予想される集光波動場を入力した．反復回数は 2000 回とし，100 回毎に KKR 拘束を利用することによって，エネルギー毎の振幅像と位相像を再構成した．これらの計算条件は式 (2.43) によって定義される収束誤差を用いて決定した．図 3.8(d) に再構成照射関数の振幅像を示している．KB ミラーによる集光波動場の特徴的な構造が再構成されていることが分かる．特にこの再構成照射関数は予想される入射波動場と良く一致しており，他の入射エネルギーについても同様であった．図 3.8(e),(f) には，吸収ピークを含む 6.542 keV と 6.554 keV において再構成試料関数の振幅像と位相像をそれぞれ示している．吸収ピークよりエネルギーの低い 6.542 keV における振幅像では殆ど Mn_2O_3 によるコントラストがついていないが，吸収ピークよりエネルギーの高い 6.554 keV における振幅像では吸収量が増加し，文字列パターンを明確に識別することができている．位相像に関してはいずれのエネルギーにおいても，文字列の識別に十分なコントラストを有していた．これは式 (3.21) に表現される原子散乱因子において，エネルギー依存性のない原子番号 Z が支配的だからである．

図 3.9(a) に再構成された振幅像の拡大像を示している．6.564 keV の再構成像の空間分解能を

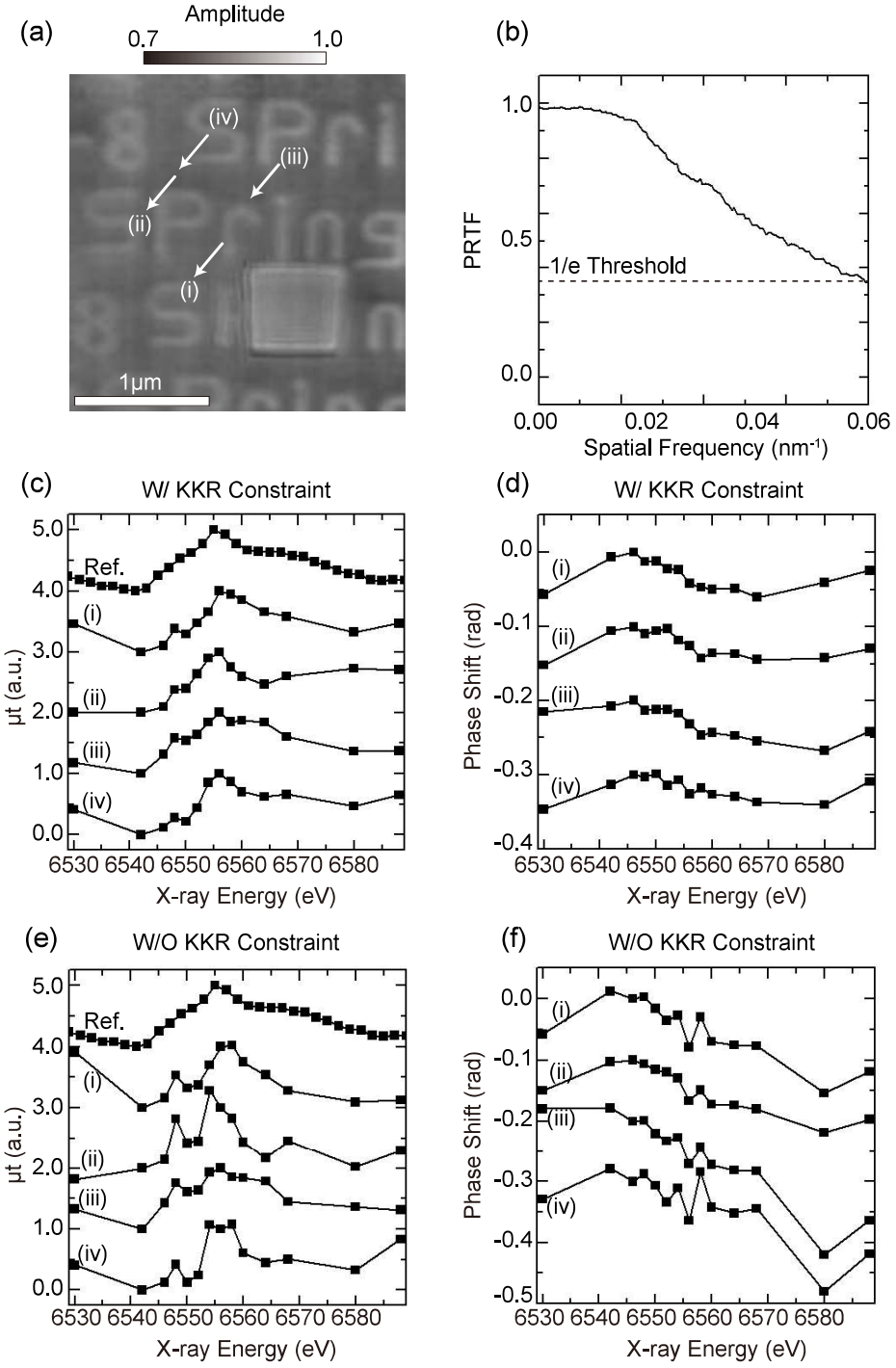

図 3.9 Mn_2O_3 薄膜試料の XANES スペクトル．(a) 振幅像の拡大像．XANES の取得箇所を示している．スケールバーは 1 μm を表す．(b) PRTF．(c) KKR 拘束ありの XANES．(d) KKR 拘束ありの位相スペクトル．(e) KKR 拘束なしの XANES．(f) KKR 拘束なしの位相スペクトル．Ref. は Mn_2O_3 の標準スペクトルを示す．なおスペクトルはオフセットを有する．

PRTF によって評価したところ，図 3.9(b) に示すように，最大散乱角まで再構成されており，理論分解能に近い 41.4 nm 分解能が得られていることが確認できた．そこで図 3.9(a) 中に示された領域について，2×2 ピクセル (40×40 nm^2) の領域からナノスケール X 線吸収スペクトルと位相スペクトルを取得した．この結果が図 3.9(c–f) に示されている．図 3.9(c),(e) 中には透過配置で取得した Mn_2O_3 の標準 XAFS スペクトルも併せて示している．はじめに KKR 拘束を利用しない場合の再構成スペクトルを見ると，吸収端近傍のスパイク状のノイズ成分が XANES 信号よりも大きく，明らかに局所解に収束している様子が確認された．一方で KKR 拘束を用いることによって位相回復計算の収束性が向上し，吸収端近傍に見られるスパイク状のノイズ成分が抑制され，Mn^{3+} の価数決定に十分な測定精度で X 線吸収スペクトルが再構成されている．この結果からも分かるように，KKR 拘束はエネルギー方向に対して試料関数を拘束するため，周囲のスペクトル形状から逸脱した局所解に収束しにくい．位相スペクトルにも X 線吸収スペクトルに対応する振動構造が見られるが，KKR 拘束を利用した場合には同様にスパイク状のピークが抑えられている．標準スペクトルと再構成スペクトルの平均二乗誤差を計算すると，KKR 拘束を利用しない場合が 0.232，KKR 拘束を利用した場合が 0.178 と改善されていた．このように KKR 拘束つき反復的位相回復アルゴリズムを利用することによって計算精度が向上し，600 nm 厚 Mn_2O_3 薄膜試料の XANES スペクトルを再構成することに成功した．この結果からはじめて硬 X 線領域における X 線スペクトロタイコグラフィの可能性が拓けたといえる．

3.5 タイコグラフィ-広域 X 線吸収端微細構造

3.5.1 放射光実験

続けて硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる EXAFS 再構成実験を行った．EXAFS は前述したように，XANES よりもさらに高エネルギー領域に現れるスペクトル形状であり，信号強度も XANES よりもはるかに小さい．したがってナノスケール EXAFS を再構成し，結合長などを解析するためには高い測定精度と解析精度が要求される．回折データセットの測定条件は表 3.8 に示す通りである．測定試料は厚さ数 μm の MnO 粒子とした．MnO 粒子試料はエタノールに希釈後，厚さ 500 nm の Si_3N_4 メンブレン上に滴下・風乾することで作製した．調製された試料の SEM 像を図 3.10(a) に示しており，測定範囲には複数の MnO 粒子が存在していることが分かる．本実験では測定時間が長大化することが避けられないため，集光位置の安定性により優れた AKB ミラー集光光学系を採用した．入射 X 線エネルギーとして Mn K 吸収端を含む 6.504–7.114 keV の間の 139 エネルギーを利用している．先程の実験と同様，O 原子による複素透過関数のエネルギー依存性は無視することができる．エネルギー毎に測定試料を 250 nm 走査間隔で 14×14 走査することによってコ

表 3.8 MnO 粒子試料の測定条件.

Sample Material	MnO
Energy (keV)	6.504–7.114
Energy Number	139
Step Number (H×V)	14 × 14
Step Size (nm)	250
Exposure Time (s)	4.0
Camera Length (m)	2.222
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	75
Real-Space Pixel Size (nm)	12

ヒーレント X 線回折パターンを計測した．回折パターンはピクセルアレイ検出器 EIGER 1M を用いて計測し，明視野付近には回折強度ダイナミックレンジを実効的に拡大するための Si アテネータを配置している．測定された回折パターンのうちの一枚を図 3.10(b) に示した．広角領域まで試料由来の散乱 X 線が計測されていることが分かる．すべてのエネルギーについて再構成像の実空間ピクセルサイズを 12 nm に揃えるため，再構成計算を実行する際に回折パターンのピクセル数をエネルギー毎に調整した．本測定で得られた回折パターンは合計 27,224 枚であり，全回折データを計測するために約 3 日を費やした．この間，AKB ミラーの再調整は一切行なっていない．なお暗視野ナイフエッジ走査法による照射位置補正はエネルギー毎に行った．再構成計算においては，XANES 再構成実験と同様に，KKR 拘束つき位相回復法を利用した．KKR 拘束は 100 反復に 1 度の利用頻度で適用した．本測定ではこれまでよりも広いエネルギー範囲においてタイコグラフィ測定を行っているため，KKR の計算精度も向上することが期待される．初期試料関数には真空，初期照射関数には AKB ミラー設計パラメータに基づいた予想値を入力した．なおエネルギー毎の試料関数と照射関数の規格化には，粒子まわりの真空領域の複素透過関数を用いている．

再構成された照射関数の振幅像を図 3.10(c) に示した．前述したように，AKB ミラーはアクセプタンスが水平方向と垂直方向で異なるため，中心強度は楕円形状である．また縦方向の集光プロファイルは部分的に完全ではないが，これは水平集光用 AKB ミラーと垂直集光用 AKB ミラーの直角度調整の不完全さに由来するものである．通常の結像型 X 線顕微鏡であれば，結像光学素子のミスアライメントは観察像の特性劣化に直結するが，X 線タイコグラフィの場合は試料関数と照射関数が分離して再構成されるため，このような問題は原理的に発生しない．集光径を評価した結果，測定開始エネルギーである 6.504 keV においては 444 nm (H) × 311 nm (V) であり，測定終了エネルギーである 7.114 keV においては 408 nm (H) × 280 nm (V) であった．集光径の変化率を計算す

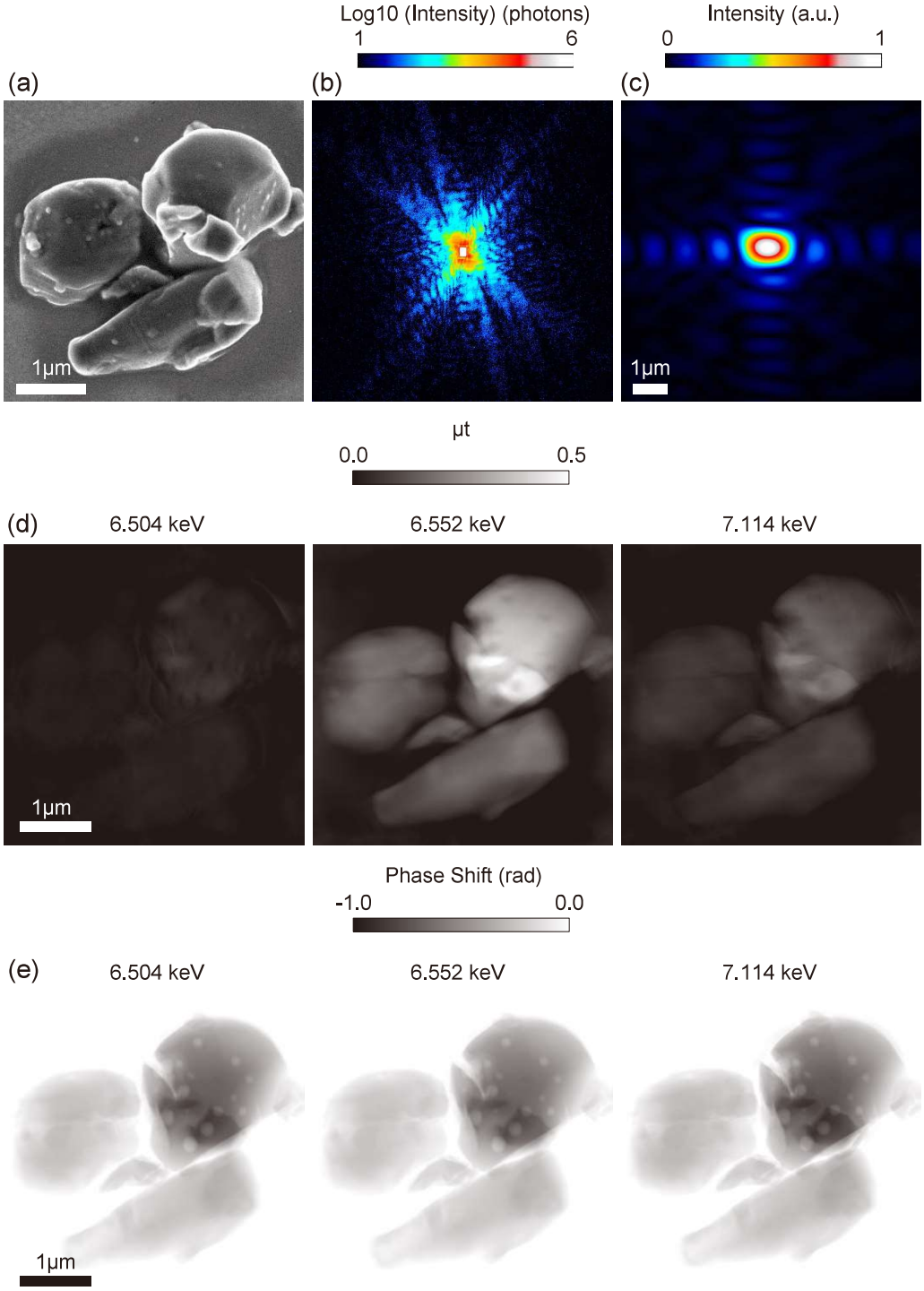

図 3.10　MnO 粒子試料の再構成像．(a) MnO 粒子の SEM 像．(b) MnO 粒子の回折パターン．(c) 再構成された照射関数振幅像．(d) 再構成された試料関数吸収像．(e) 再構成された試料関数位相像．再構成された試料関数は測定開始時の 6.504 keV，吸収端後である 6.552 keV，測定終了時の 7.114 keV についてそれぞれ示している．スケールバーは 1 μm を表す．

るとそれぞれ 0.92 (H) と 0.90 (V) であり，波長比を計算すると 0.91 である．したがって 3 日間集光調整をしなかったが，回折限界集光径は殆ど理論通りにスケーリングされていたことが確認できた．AKB ミラーが高安定性を有することの証左である．次に，三種類の入射 X 線エネルギーについて再構成された試料関数の位相像および吸収像を図 3.10(d),(e) に示している．再構成像を見ると，SEM 像では確認できない，電子密度の低い小さな空隙が粒子内部に数箇所存在していることが判明した．X 線タイコグラフィだからこそ可視化できた内部構造情報である．MnO 粒子は Mn K 吸収端を含む 6.504 keV から 6.552 keV の間で吸収量が顕著に増加し，吸収ピーク後では X 線エネルギーの増加に伴って吸収量が緩やかに減少する．再構成された吸収像においても同様のエネルギー依存性を認めることができ，特に 6.504 keV と 6.552 keV の吸収量の変化は顕著であった．一方で位相像は，図中に示したエネルギーについては位相シフト量の違いは小さく，再構成像上での顕著なコントラストのエネルギー依存性も見られない．これは選択した X 線エネルギーが MnO K 吸収端位相スペクトルにおけるピーク位置と一致していないためである．

3.5.2 ナノスケール結合長決定

図 3.11(a) は再構成された最大粒径の MnO 粒子の拡大像である．図 3.11(b) には 6.552 keV における再構成像の PRTF を示しており，全周期空間分解能は 43.6 nm であることが分かった．図中に示された領域から得られた吸収スペクトルおよび位相スペクトルを図 3.11(c),(d) に示している．スペクトル (i) は 720×720 nm^2，スペクトル (ii)–(iv) は空間分解能に相当する 48×48 nm^2 の領域から取得された．吸収スペクトルおよび位相スペクトルのいずれにおいても高エネルギー領域にまで続く振動構造が見られる．これらの吸収スペクトルに対して EXAFS 解析を実行することで結合長決定を試みた．EXAFS 解析では Ifeffit (Athena および Artemis) プログラム [119] を利用した．まず吸収スペクトルから孤立系の吸収スペクトルを引くことで，図 3.11(e) に示される k_e^3-EXAFS 関数 $k_e^3\chi(k_e)$ を取得した．EXAFS 関数 $\chi(k_e)$ の横軸 k_e は光電子の波数であるため，

$$k_e = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_{MnK})}}{\hbar} \tag{3.41}$$

によって与えられる．m は電子質量，E_{MnK} は Mn K 吸収端エネルギーである．図 3.11(f) は Mn 原子に関する動径分布関数 (Radial Distribution Function, RDF) $g(R)$ であり，EXAFS 関数 $\chi(k_e)$ の Fourier 変換によって計算される．つまり，

$$g(R) = \int_{k_{e,min}}^{k_{e,max}} \chi(k_e)\exp(-ik_e r)dk_e \tag{3.42}$$

と表現される．R は注目原子からの距離である．本解析では $k_{e,min}$=3.0 Å^{-1} および $k_{e,max}$=10.0 Å^{-1} の条件下で計算した．動径分布関数 $g(R)$ は，注目原子まわりの他原子の存在確率を与え，その

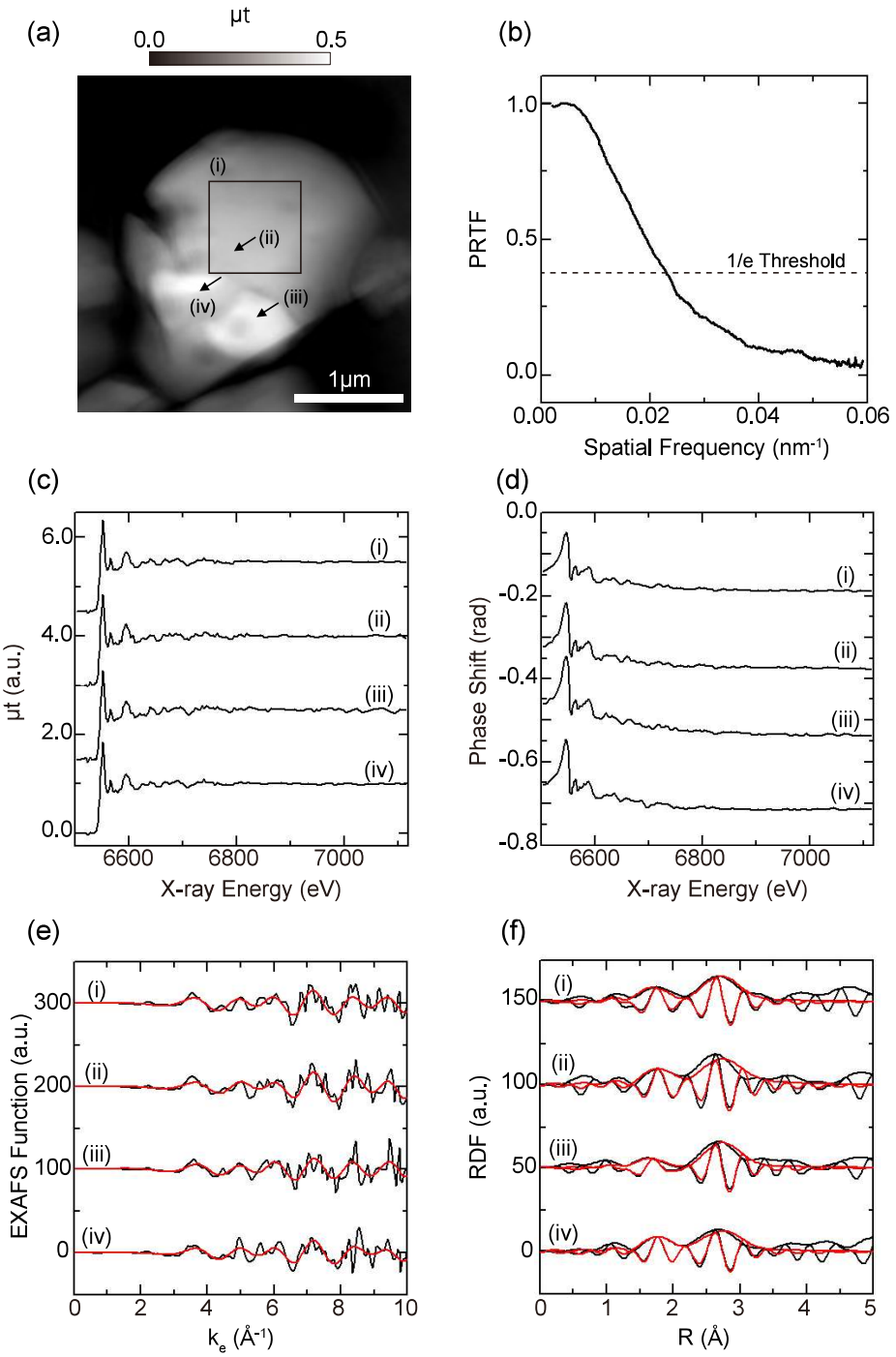

図 3.11　MnO 粒子試料の EXAFS スペクトル．(a) 吸収像の拡大像．EXAFS の取得箇所を示している．スケールバーは 1 μm を表す．(b) PRTF．(c) 吸収スペクトル．(d) 位相スペクトル．(e) k_e^3-EXAFS 関数．(f) 動径分布関数．スペクトル (i) は 720×720 nm^2 の領域，(ii)–(iv) は 48×48 nm^2 の領域からそれぞれ取得された．なおスペクトルはオフセットを有する．

表 3.9 標準 EXAFS スペクトルの解析結果．R_f は R 因子を示している．Mn–O の配位数は 6，Mn–Mn の配位数は 12 と固定して解析した．

Shell	R (Å)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å^2)
Position (i), $R_f = 0.0405$		
$S_0^2 = 0.791 \pm 0.261$, $\Delta E = -2.36 \pm 2.80$ (eV)		
Mn–O	2.24 ± 0.023	1.80 ± 3.76
Mn–Mn	3.15 ± 0.021	6.01 ± 2.92

ピーク強度は配位数に比例する．図 3.11(f) を見ると明瞭なピークが二箇所に確認され，それぞれ第一近接の Mn–O 結合および第二近接の Mn–Mn 結合に対応している．

K 吸収端一回散乱 EXAFS の理論式を再掲する．

$$\chi(k_e) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{k_e R_j^2} F_j(k_e) \exp(-2\sigma_j^2 k_e^2) \sin\{2k_e R_j + \psi_j(k_e)\} \tag{3.43}$$

S_0^2 は減衰因子，N は配位数，F は後方散乱振幅，σ^2 は Debye–Waller 因子，$\psi_j(k_e) = 2\delta_1^A + \phi_j(k_e)$ は位相シフトである．実験データを解析するときは上記のパラメータに加えて理論スペクトルからのエネルギーシフト ΔE も決定する必要がある．EXAFS 解析では試料モデルを構築し，実験データに対して式 (3.43) をフィッティングすることによって各種パラメータを決定する．本解析では第一配位圏と第二配位圏からの一回散乱を考慮してパラメータフィッティングを行った．EXAFS には多重散乱の寄与も含まれるが，一回散乱と比較すると多重散乱の強度は小さい．多重散乱の効果を無視した式 (3.43) を用いて解析しても十分な精度が得られることが多い．まず，図 3.11 に示す Position (i) から取得した標準 EXAFS スペクトルに関する解析結果を表 3.9 に示す．この解析では 1.1–3.3 Å の範囲を利用している．MnO の空間群は *Fm-3m* であるため，第一配位圏の Mn–O 結合の配位数は 6，第二配位圏の Mn–Mn 結合の配位数は 12 に固定して解析を行った．EXAFS 解析において独立に決定可能な変数の数 N_{idp} は，

$$N_{idp} = \frac{2(k_{e,max} - k_{e,min})(R_{max} - R_{min})}{\pi} + 2 \tag{3.44}$$

によって与えられる [120]．本解析条件下においては N_{idp}=11.8 であり，フィッティング変数の数よりも多い状況を達成している．なお MnO に関する結合長の参照値は第一近接 Mn–O が 2.22 Å，第二近接 Mn–Mn が 3.14 Å である [121]．標準 EXAFS スペクトルの解析結果を見ると，第一近接 Mn–O が 2.26 Å，第二近接 Mn–Mn が 3.13 Å であり，参照値に近い結合長が推定されていることを確認した．

次に図 3.11 に示す Position (ii)–(iv) から取得されたナノスケール EXAFS スペクトルに関して

表 3.10　ナノスケール EXAFS スペクトルの解析結果．S_0^2 と ΔE は表 3.9 の結果を用いた．

Shell	N	R (Å)	$\sigma^2 \times 10^{-3}$ (Å^2)
Position (ii), $R_f = 0.115$			
Mn–O	4.20 ± 3.95	2.26 ± 0.024	-3.69 ± 7.75
Mn–Mn	7.30 ± 5.76	3.15 ± 0.014	1.04 ± 6.20
Position (iii), $R_f = 0.0673$			
Mn–O	6.10 ± 5.45	2.22 ± 0.036	8.19 ± 11.2
Mn–Mn	10.2 ± 4.80	3.15 ± 0.010	5.13 ± 3.90
Position (iv), $R_f = 0.0537$			
Mn–O	3.58 ± 2.06	2.25 ± 0.015	-3.34 ± 4.69
Mn–Mn	10.7 ± 5.00	3.16 ± 0.010	6.45 ± 4.10

EXAFS 解析を適用した結果を表 3.10 に示している．減衰因子 S_0^2 とエネルギーシフト ΔE は同一試料であるため，表 3.9 の結果を使用した．フィッティング精度を評価する R ファクターも比較的低く，解析精度の信頼性が高いことが分かる．いずれの場所における結合長も，参照値あるいは標準 EXAFS スペクトルの解析結果に近い値が得られている．このようにして，硬 X 線スペクトロタイコグラフィによって初めて EXAFS スペクトルを取得し，さらに結合長を決定することに成功した．一方で配位数や Debye–Waller 因子を見ると，ナノスケール EXAFS 解析においては測定精度が不足している領域があることも判明した．より信頼性の高い解析を行うためには，測定するエネルギー領域を拡大するとともに，さらに高い測定精度を実現しなければならない．

3.5.3　測定限界

MnO 粒子の測定データを利用して，現状の硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定がどの程度の信号強度まで再構成できるのかを評価した．Mn は $3d$ 遷移金属であるため，K 吸収端前に微弱なプレエッジ構造が現れる [122]．プレエッジ構造は X 線吸収原子まわりの対称性に強く依存するが，MnO 粒子の場合は極めて微弱である．MnO のプレエッジ領域を拡大した結果が図 3.12(a) である．図中の矢印で示される場所にプレエッジが確認できるがバックグラウンドのノイズレベルと同等である．測定精度を定量的に調査するため，以下の評価式を導入した．

$$\mu t_{noise} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{j=N}\sqrt{\frac{1}{M}\sum_{\boldsymbol{r}\notin S}|\mu t(\boldsymbol{r}, E_j)|^2} \tag{3.45}$$

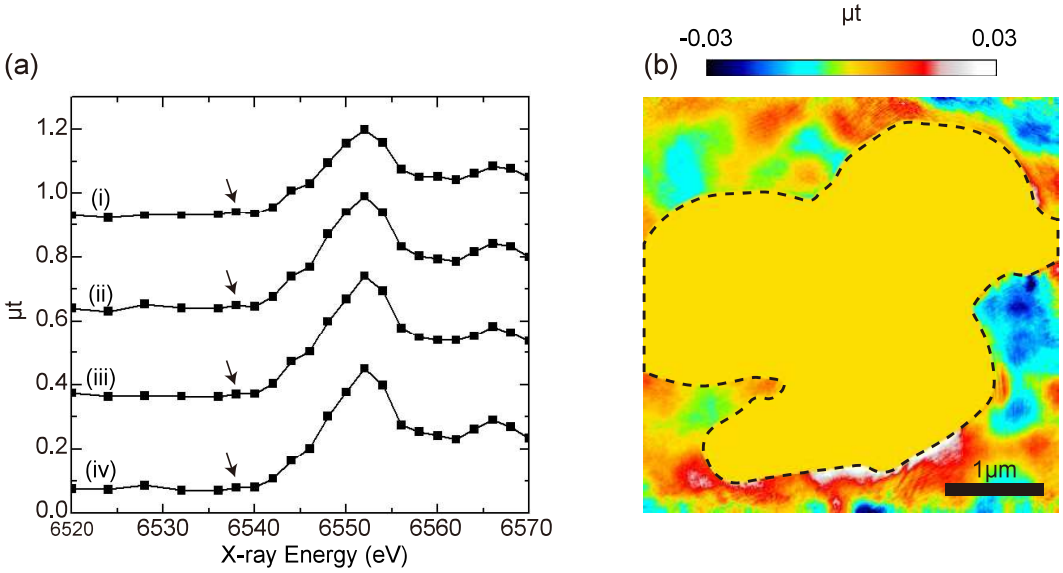

図 3.12 硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界．(a) プレエッジ XANES．(b) サポート領域．再構成誤差を強調するためにサポート内吸収量はゼロとしている．スケールバーは 1 μm を表す．なおスペクトルはオフセットを有する．

S は試料が存在するサポート領域，M はサポート外に含まれるピクセル数，N はエネルギー数を示している．つまり本来は吸収の無いサポート外について，再構成吸収像の平均二乗誤差のエネルギー平均を評価している．サポート領域 S は，半値幅 5 pix の Gauss 関数を重畳した 6.504 keV の位相像において，0 rad を下回る領域として定義した．画素平均を行う前の μt_{noise} マップを図 3.12(b) に示しており，$\mu t_{noise} = 0.013$ であった．これは振幅透過率に換算すると約 1% の変化である．MnO のプレエッジこそ再構成されてはいないが，現状の測定性能においても極めて微弱な信号変化量まで再構成できることが分かる．硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界は計算精度と測定精度によって決定されるが，特にナノスケール XAFS スペクトルを再構成するためには，回折パターンにおける明視野を正確に測定することが重要である．現在は検出器が飽和することを防ぐためにアテネータを検出器直前に配置しており，低空間周波数成分に部分的なデータ欠損領域が生じている．加えてアテネータのスケーリングファクターを厳密に決定することも容易ではなく，1% 以下の再構成誤差は含まれていると思われる．明視野強度は 10^7–10^8 photons/pixel 程度あるため，光子ショット (Poisson) ノイズは 10^3–10^4 photons/pixel 程度は含まれているだろう．現在の透過型測定系においては，これらの誤差成分が透過率 1% の XAFS 信号と同等の再構成誤差となって現れていると思われる．透過測定に拘るのであれば，より光子カウントレートの高い検出器を用いる必要がある．

ナノスケール XAFS スペクトルの測定精度を向上する別の方法として，蛍光 X 線の計測が効果的である．透過測定と比較すると，蛍光測定の方がバックグラウンドノイズが低減できるからである．

蛍光 EXAFS 計測は走査型 X 線顕微鏡を分光応用する際には既に汎用されている．例えば，Co ドープ ZnO ナノワイヤーから取得した EXAFS スペクトルを解析することによって，100 nm 程度の空間分解能で結合長が決定されている [123]．X 線タイコグラフィ測定においても，分光計測ではないが，生物試料の元素分布を可視化するために蛍光 X 線測定を導入した結果がいくつか報告されている [124, 125]．蛍光画像の空間分解能は入射ビーム径によって決定されるが，タイコグラフィでは照射関数が再構成されるため，蛍光画像を入射強度で逆畳み込み積分を実行することによって，蛍光画像の空間分解能を向上することも可能である．これは照射関数を同時に再構成できる X 線タイコグラフィ特有の解析手法である．そして逆畳み込み積分によって取得した高分解能蛍光 XAFS を，吸収スペクトルに対する拘束条件として従来の位相回復法に追加することによって収束性と定量性が向上することが期待される．

3.6 結言

第 3 章では，まず全反射ミラー集光光学系を駆使した硬 X 線タイコグラフィ実験装置と測定性能を示した．そして計算精度を向上する解析手法として KKR 拘束つき位相回復法を考案し，計算機実験においてその優位性を見出した．放射光実験では Mn 酸化物試料を測定し，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを初めて実証した．以下に本章の内容をまとめる．

1. 我々の SPring-8 BL29XUL 実験系においては，全反射ミラー集光光学系として，KB ミラーと AKB ミラーの二つの選択肢がある．AKB ミラーは結像光学素子であり，集光素子として利用することで位置安定性に優れた光学系を構築できるが，反射回数が多いため集光効率は KB ミラーに劣る．いずれの集光光学系においても，焦点面での光子密度は 10^8–10^9 photons/s 程度である．測定試料は真空環境下に配置され，回折パターンは CCD 検出器あるいはピクセルアレイ検出器によって計測される．
2. AKB ミラー集光光学系において，200 nm 厚 Ta テストパターンの硬 X 線タイコグラフィ実験を行った．暗視野ナイフエッジ走査法によって 40 秒露光時の平均位置ドリフト量を評価したところ，水平方向は 1.9 nm，垂直方向は 5.0 nm であり，実空間ピクセルサイズ以下に抑えられていた．再構成像を見ると，テストパターンの 50 nm 最小構造まで明瞭に分解されていた．
3. 複素透過関数に対する KKR を導出し，位相回復計算中で試料関数に対する拘束として利用する，KKR 拘束つき位相回復アルゴリズムを考案した．計算機実験を行ったところ，KKR 拘束を利用することによって収束性が向上することが確認された．
4. XANES 再構成を実証するために，Mn_2O_3 薄膜試料に対して硬 X 線スペクトロタイコグラ

フィ測定を行った．KKR 拘束つき位相回復法を適用することによって，Mn の価数識別に十分な精度で XANES スペクトルを再構成することに成功した．

5. EXAFS 再構成を実証するために，MnO 粒子試料に対して硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を行った．KKR 拘束つき位相回復法を適用することによって EXAFS スペクトルが再構成され，結合長解析を行った結果，第一近接 Mn–O 結合および第二近接 Mn–Mn 結合の原子間距離を決定することに成功した．
6. MnO 粒子試料の再構成像を利用して硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界を評価した結果，約 1% の透過率の変化まで再構成されていることが判明した．蛍光 XAFS を計測し，スペクトルに対する拘束として利用することで測定性能をさらに向上できる可能性がある．

第 4 章

固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用

4.1 緒言

第 4 章では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを自動車排ガス浄化触媒の酸化状態ナノイメージングへと応用する．測定した自動車排ガス浄化触媒は，酸素吸蔵・放出材料セリア・ジルコニア複合酸化物 ($Ce_2Zr_2O_x$, CZ-x) 粒子に Pt ナノ粒子が担持された形態 (Pt/CZ-x) であり，典型的な不均一系バルク材料である．まず酸素吸蔵状態の異なる複数個の Pt/CZ-x 粒子を調製し，二次元酸化状態イメージングを行った [126, 127]．しかし二次元イメージングでは光軸方向へ酸化状態が平均化されるため，バルク中での三次元的な酸素拡散について議論することはできない．そこで硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定に CT 測定を融合した硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT 測定を用いて，酸素吸蔵途中の Pt/CZ-x 粒子についての三次元酸化状態イメージングも行った [128]．再構成された三次元酸化状態マッピングに対してデータマイニングを適用し，Pt/CZ-x 粒子のバルク中における酸素拡散反応を三次元的に追跡した．

4.2 自動車排ガス浄化触媒

4.2.1 自動車排ガス浄化反応

ガソリンはパラフィンや芳香族炭化水素などの燃焼効率の高い物質を含んでおり，これらを燃焼した際に発生する熱量が自動車の駆動元である．このときガソリンが不完全燃焼することによって人体に有害な成分が発生する．自動車排ガス浄化触媒はこの有害ガスを自動車内部で無害化するために必要な固体触媒である [129]．有害ガスの主成分は一酸化炭素 CO，窒化酸化物 NO_x，未燃炭化水素

C_yH_n である．自動車排ガス浄化反応は酸化反応と還元反応が同時に進行する反応系であり，主要な酸化反応は次の通りである．

$$\mathrm{C_yH_n} + (1 + \frac{n}{4})\mathrm{O_2} \longrightarrow y\mathrm{CO} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \tag{4.1}$$

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2} \tag{4.2}$$

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \tag{4.3}$$

一方で，主要な還元反応は次の通りである．

$$\mathrm{NO} + \mathrm{CO} \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{N_2} + \mathrm{CO_2} \tag{4.4}$$

$$\mathrm{NO} + \mathrm{H_2} \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{N_2} + \mathrm{H_2O} \tag{4.5}$$

$$(2 + \frac{n}{2})\mathrm{NO} + \mathrm{C_mH_n} \longrightarrow (1 + \frac{n}{4})\mathrm{N_2} + m\mathrm{CO_2} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2O} \tag{4.6}$$

自動車排ガス浄化反応では，反応雰囲気中の酸素濃度が系全体の反応効率を決定づける．最も浄化効率が高い燃料と空気の比は理論空燃比と呼ばれ，約 14.6% である．自動車排ガス浄化触媒システムでは酸素濃度を理論空燃比近傍に制御するため，主触媒である Pt や Rh などの貴金属ナノ粒子を，酸素吸蔵・放出能を有する 100 nm から 10 μm サイズの助触媒に担持した形態が用いられる．自動車排ガス浄化反応は一酸化炭素 CO，窒化酸化物 NO_x，未燃炭化水素 C_yH_n の三成分を同時に除去することから三元反応とも呼ばれており，自動車触媒は三元触媒とも呼ばれる．

4.2.2 セリア・ジルコニア複合酸化物

助触媒には 1000°C 度程度までの高温環境下でも安定に動作することが要求され，当初は CeO_2 が検討された [130, 131]．CeO_2 はフルオライト構造をとる安定な酸化物であり，Ce イオンの価数変化に伴って格子内酸素の放出・吸蔵が起こる．しかし CeO_2 は粒子表面の欠陥を介して酸素吸蔵・放出が起こるため反応効率が低い．反応効率の向上策を模索する中で，CeO_2 に異種材料を添加すると酸素吸蔵特性が大きく変化することが見出された [132]．特に Ce と Zr の組成比が等しいセリア・ジルコニア複合酸化物 $Ce_2Zr_2O_x$ (CZ-x, 7≤x≤8) の酸素吸蔵特性は非常に高く，バルク Ce の 89% 程度が酸素吸蔵・放出に寄与することが報告された．CZ-x の結晶構造を図 4.1 に示す．CZ-x は酸素を放出するとフルオライト型の CZ-7 に変態する．このとき Ce 価数は 3+，Ce-O 配位数は 8 であり，Zr 価数は 4+，Zr-O 配位数は 8 である．一方で，酸素を放出するとパイロクロア型の CZ-8 に変態する．このとき Ce 価数は 4+，Ce-O 配位数は 8 であり，Zr 価数は 4+，Zr-O 配位数は 6 である．このように，Ce サイトでは酸素の配位数は不変であるが，価数は変化する．逆に，Zr サイトでは価

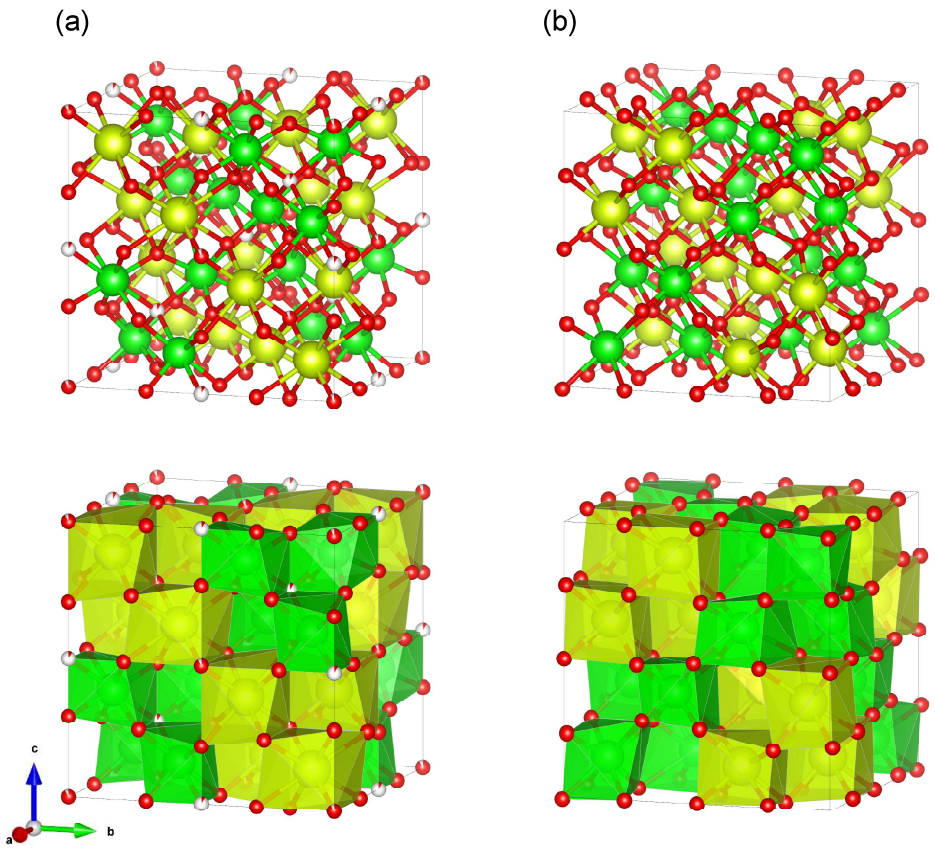

図 4.1　CZ-x の結晶構造．(a) CZ-7．(b) CZ-8．黄色球が Ce 原子，緑色球が Zr 原子，赤色球が O 原子，白色球が O 空孔 (V) を示している．黄色領域が CeO_8 ユニット，緑色領域が ZrO_6V_2 ユニットを示している．

数は不変であるが，酸素の配位数は変化する．なお CZ-x の酸素吸蔵反応は Ce サイトでの価数変化が先行し，次いで Zr サイトの酸素配位数変化が起こる [133].

Pt/CZ-x はその優れた反応性から既に実用化されている．しかし，バルク中における酸素拡散機構は未だに不明であった．単粒子レベルで酸素吸蔵特性の優劣を決定付ける構造的要因を特定できれば，従来性能を凌駕する触媒設計が実現するだろう．最近になって粒子個々の反応特性の違いを捉えることを目的とした走査型蛍光 X 線顕微鏡による酸化状態イメージングが報告された [134]．STXM の空間分解能は集光径によって決定され，409 (H) ×154 (V) nm^2 であった．Pt/CZ-x 試料は He パージされた試料セル中に配置され，蛍光 XAFS スペクトルを取得するため，光軸に対して 30 度傾けた状態で測定された．試料は 150 nm 走査間隔で二次元走査され，Ce L_3 吸収端を含む 5.68–5.80 keV の間の 122 エネルギーについて蛍光 XAFS 測定が行われた．複数の粒子について酸素吸蔵特性を評価しており，423 K において酸化還元処理を行った粒子に関しては，同じ反応条件であっても酸化状態分布が粒子毎に異なる様子が可視化されている．また，酸素吸蔵は Pt 粒子の接触位置とは無

関係に進行するが，酸素放出は Pt 接触位置を起点に進行することも判明した．この研究を通して新たな知見が獲得されたが，バルク中での酸素拡散機構を議論するためには空間分解能が不足していた．そこで我々はバルク中での酸素拡散機構を調べることを目的として，複数の酸素吸蔵状態にある Pt/CZ-x 粒子について硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる酸化状態イメージングを行った．

4.3 二次元化学状態ナノイメージング

4.3.1 放射光実験

放射光実験では酸素放出状態である 1 wt% Pt/CZ-7，酸素吸蔵状態である 1 wt%Pt Pt/CZ-8 に加えて，酸素吸蔵中途状態である 1 wt% Pt/CZ-x の三種類の試料を測定した．すべての粒子は，$Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ および $ZrO(NO_3)_3{\cdot}2H_2O$ から合成された平均粒径 750 nm の CZ-8 粉末から調製した．Pt ナノ粒子は $Pt(Pt(NH_3)_4(NO_3)_2)$ から含浸法によって担持させた．CZ-x の酸素吸蔵状態は以下の酸化反応および還元反応によって制御することができる．

$$Ce_2Zr_2O_8 + H_2 \longrightarrow Ce_2Zr_2O_7 + H_2O \tag{4.7}$$

$$Ce_2Zr_2O_7 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Ce_2Zr_2O_8 \tag{4.8}$$

Pt/CZ-7 試料は，Pt/CZ-8 を 873 K の H_2 雰囲気下 (33.3 kPa) で還元処理を行うことによって調製した．Pt/CZ-x 試料は，Pt/CZ-7 を 423 K の O_2 雰囲気下 (33.3 kPa) で酸化処理を行い，酸素吸蔵反応を途中で停止することによって調製した．所望の酸化状態に調製されているかどうかは X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD) 法を用いて評価することができる．Pt/CZ-x は Ce 価数に対して XRD のピーク位置が線形的にシフトするからである [135]．Pt/CZ-x 粒子の (440) 反射を計測した結果を図 4.2(a) に示しており，Pt/CZ-7 は $2\theta = 48.0$ 度，Pt/CZ-8 は $2\theta = 49.0$ 度，Pt/CZ-x 試料は $2\theta = 48.6$ 度に反射ピークが確認された．この結果から酸化中途状態の試料は Pt/CZ-7.6 であることが決定された．あくまで平均価数である．価数調製後のそれぞれの紛体を 10 mL のエタノールで希釈し，適当な濃度になるまで 10 μL ずつ厚さ 500 nm の SiN メンブレン上に滴下した．測定試料の SEM 像を図 4.2(b) に示しており，いずれの測定試料も粒径の異なる複数個の Pt/CZ-x 粒子の集合体によって構成されている．なお主触媒である Pt ナノ粒子は，SEM 像の空間分解能不足のために観察されていない．

スペクトロタイコグラフィ測定は表 4.1 に示す条件において行った．CZ-x の酸素吸蔵・放出によって価数が変化するのは Ce であるため，Ce L_3 吸収端 (5.726 keV) を含む 5.717–5.817 keV の間の 27 エネルギーについてタイコグラフィ測定を行った．特に吸収係数の変化が急峻である 5.727–5.744 keV の範囲においては，1 eV のエネルギーステップでエネルギースキャンを行った．ここで選択し

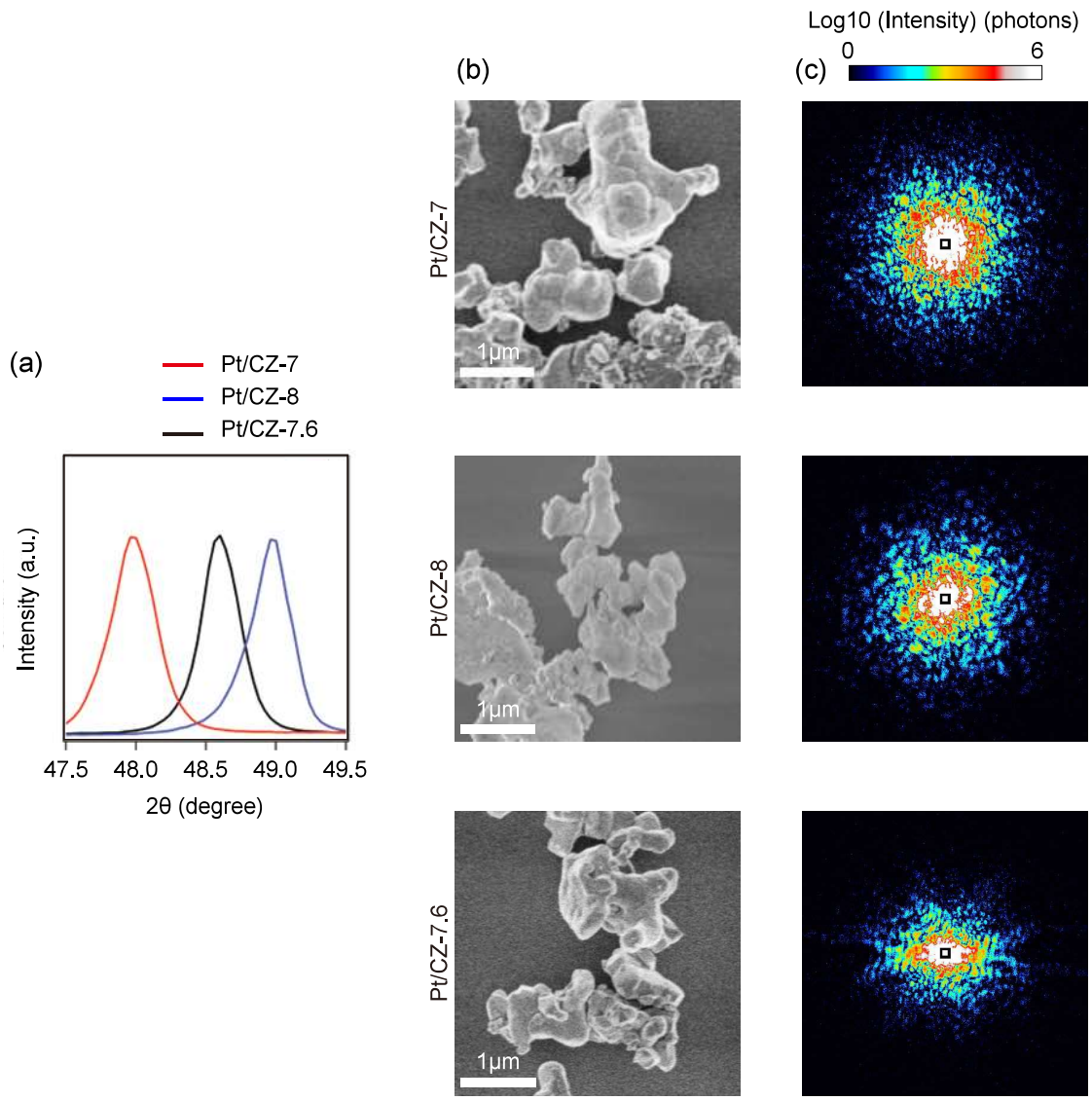

図 4.2　Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の調製．(a) Pt/CZ-x 試料の (440) XRD パターン．Ce 価数に対してピーク位置が線形的に変化する．(b) SEM 像．スケールバーは 1 μm を表す．(c) それぞれの試料から得られた回折パターン．

たエネルギー区間は O 原子，Zr 原子，Pt 原子の吸収端から最近接のものでも 3 keV 以上離れている．つまり，他元素による吸収および位相シフト量のエネルギー依存性は無視できる程度に小さい．Si (111) 二結晶分光器によって単色化されたコヒーレント X 線は KB ミラーによって二次元集光され，焦点面に配置された測定試料に照射される．測定試料は 400 nm 走査間隔で 9×9 点二次元走査され，回折パターンはピクセルアレイ検出器 EIGER 1M によって計測された．このとき回折強度ダイナミックレンジを向上するために，検出器直前に 800 × 800 μm^2× 88 μm の Si アテネータを設置した．図 4.2(c) にそれぞれの試料から計測された回折パターンを示している．アテネータを利用することによって明視野近傍にデータ欠損領域が生じている．EIGER 1M を用いた場合，エネルギー

表 4.1 Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の測定条件.

Sample Material	Pt/CZ-7，Pt/CZ-8，Pt/CZ-7.6
Energy (keV)	5.717–5.817
Energy Number	27
Step Number (H×V)	9 × 9
Step Size (nm)	400
Exposure Time (sec)	4.0
Camera Length (m)	2.219
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	75
Real-Space Pixel Size (nm)	13

毎のタイコグラフィ測定を完了するためには約 10 分の測定時間が必要であり，スペクトロタイコグラフィ測定を完了するために 5–6 時間を要した．この実験配置において達成可能な実空間ピクセルサイズは約 13 nm と見積もられる．

4.3.2 二次元価数像再構成

KKR 拘束つき反復的位相回復アルゴリズムを適用することで，取得した回折データセットからエネルギー毎に試料像を再構成した．KKR 拘束は 100 回反復毎に適用した．本実験以降，KKR 拘束を適用する直前に，位相限定相関 (Phase Only Correlation, POC) 法 [136] による位置合わせ処理を取り入れた．POC 関数 $r(\boldsymbol{r})$ は，関数 $f(\boldsymbol{r})$ と $g(\boldsymbol{r})$ の正規化クロスパワースペクトルの逆フーリエ変換によって定義される，つまり

$$r(\boldsymbol{r}) = F^{-1}[\exp(i \cdot \{\arg\{F[f(\boldsymbol{r})]\} - \arg\{F[g(\boldsymbol{r})]\}\})] \tag{4.9}$$

によって計算され，$\max\{r(\boldsymbol{r})\}$ の座標から関数間の位置ずれを高精度に決定できる．実験データに対してはコントラストが明瞭な位相像を利用し，$f(\boldsymbol{r}) = \arg\{T(\boldsymbol{r}, E_1)\}$ および $g(\boldsymbol{r}) = \arg\{T(\boldsymbol{r}, E_i)\}(i = 2 \cdots N)$ として位置合わせを行うアルゴリズムを構築した．5.732 keV において再構成された試料の位相像と振幅像をそれぞれ図 4.3(a),(b) に示している．特に位相像に関しては明瞭なコントラストが得られている．振幅像に関しても若干の再構成アーティファクトは見られるものの，SEM 像と良く一致する試料像が再生された．再構成像の PRTF 解析を行うと全周期分解能は約 50 nm であり，前述した走査型 X 線顕微分光法における空間分解能を約一桁上回っていた．

続けて再構成像の酸化状態解析を行った．図 4.3(c) は，Pt/CZ-7 と Pt/CZ-8 の吸収像を平均化することで取得した X 線吸収スペクトルを示しており，酸素吸蔵状態によってスペクトル形状が顕著

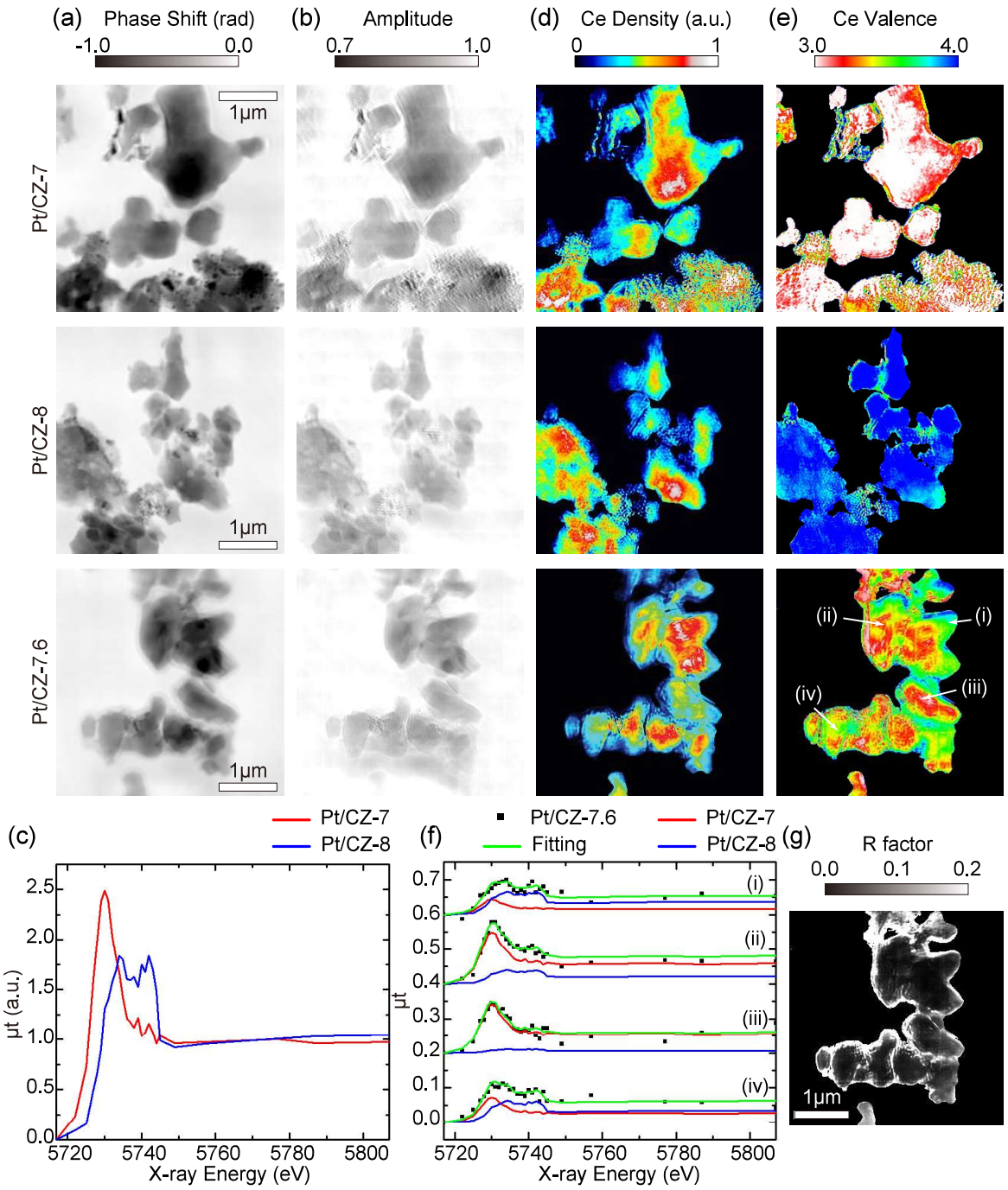

図 4.3　Pt/CZ-7, Pt/CZ-8, Pt/CZ-7.6 粒子試料の構成像．(a) 再構成された試料関数位相像．(b) 再構成された試料関数振幅像．(c) Pt/CZ-7 および Pt/CZ-8 の吸収像から計算された標準スペクトル．等吸収点において規格化されている．(d) Ce 密度像．(e) Ce 価数像．(f) Pt/CZ-7.6 試料のナノスケール X 線吸収スペクトル．スペクトルは (d) 中の矢印で示された場所から取得した．黒点が再構成されたスペクトルを示している．赤線が Pt/CZ-7，青線が Pt/CZ-8 の標準スペクトルを現しており，緑線が赤線と青線の線形結合によるフィッティングスペクトルを表している．(g) R 因子像．図中のスケールバーは 1 μm を表す．

に変化する様子が確認された．Pt/CZ-7 における 5.730 keV 近傍の吸収ピークは $2p \rightarrow 4f^1 5d^1$(B_0 モード) への電子励起，Pt/CZ-8 における 5.734 keV および 5.741 keV 近傍の吸収ピークはそれぞれ $2p \rightarrow 4f^1 5d^1 L$($B_1$ モード) および $2p \rightarrow 4f^0 5d^1$(C モード) への電子励起に対応する．Pt/CZ-x の吸収スペクトル μt_{CZ-x} は，以下に示すように，等吸収点 5.770 keV において規格化された Pt/CZ-7 および Pt/CZ-8 の標準スペクトルの線形結合によって表現することができる [135].

$$\mu t_{CZ-x} = a \cdot \mu t_{CZ-7} + b \cdot \mu t_{CZ-8} \tag{4.10}$$

μt_{CZ-7} と μt_{CZ-8} はそれぞれ Pt/CZ-7 と Pt/CZ-8 の標準 XAFS スペクトルである．そして Ce 原子量 D_{Ce} は，

$$D_{Ce} = a + b \tag{4.11}$$

に比例し，Ce 価数 V_{Ce} は，

$$V_{Ce} = \frac{3a + 4b}{a + b} \tag{4.12}$$

によって決定できる．この処理を全ピクセルにわたって行うことで，図 4.3(d),(e) に示す Ce 原子量像および Ce 価数像をそれぞれ取得した．Ce 価数像を見ると，酸素を完全に放出および吸蔵している Pt/CZ-7 および Pt/CZ-8 は，予想通り，粒子全体にわたって殆ど均一な Ce 価数分布を呈しており，それぞれ還元状態の Ce^{3+} と酸化状態の Ce^{4+} であった．一方で酸素吸蔵中途状態である Pt/CZ-7.6 は複雑な酸化状態分布を呈した．粒子の外側では酸素吸蔵反応が進行しているが，粒子の内側では酸素放出状態のまま変化していない．二次元酸化状態イメージングでは，粒子の外側には粒子表面の影響が支配的に現れ，粒子の内側には粒子バルクの影響が支配的に現れる．したがって粒子表面から酸素吸蔵反応が進行している様子が可視化されたと解釈できる．しかし反応進行度は場所に依存しており，粒子中心付近であっても酸素吸蔵が比較的進行している領域も存在することが判明した．

図 4.3(f) には実験で得られた Pt/CZ-7.6 粒子のナノスケール吸収スペクトルをフィッティング解析した結果を示している．反応中間状態にある吸収スペクトルも Pt/CZ-7 と Pt/CZ-8 の標準スペクトルの線形結合によって良く再現されている．フィッティング精度を定量的に評価するため，以下に示す R 因子を導入した．

$$R_f(\boldsymbol{r}) = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \{\mu t_i^{meas}(\boldsymbol{r}, E_i) - \mu t_i^{fit}(\boldsymbol{r}, E_i)\}^2}{\sum_{i=1}^{i=N} \{\mu t_i^{meas}(\boldsymbol{r}, E_i)\}^2} \tag{4.13}$$

μt_i^{meas} と μt_i^{fit} はそれぞれ測定データ，フィッティングデータである．図 4.3(g) に R_f マップを示した．いずれも低い計算値を示していることから，フィッティング精度が高いことが分かる．

4.3.3 相関解析

粒子構造と酸素吸蔵状態の関係を調査するため，図 4.4(a) に示されるように，CZ/Pt-7.6 試料の Ce 密度像および Ce 価数像を 5×5 ピクセル毎のドメインに分割し，パラメータ間の相関関係を評価した．まずドメイン毎に Ce 密度と Ce 価数に

$$D_{Ce} = a(V_{Ce} - b) + 3.5 \tag{4.14}$$

の線形関係を想定して最小二乗フィッティングを行い，Ce 密度–Ce 価数相関を Pearson の積率相関係数

$$\rho = \frac{\sigma_{Val,Dens}}{\sigma_{Val} \cdot \sigma_{Dens}} \tag{4.15}$$

を用いて評価した．$\sigma_{Val,Dens}$ は Ce 価数と Ce 密度の共分散，σ_{Val} は Ce 価数の分散，σ_{Dens} は Ce 密度の分散である．図 4.4(b) に示す分類スキームに従ってドメインを分類した結果，図 4.4(c),(d) に示されるように，5 種類のグループに分類された．なお横軸 Ce 密度は試料厚さに比例するため，以下の議論では Ce 密度を試料厚さと読み替えている．各グループには以下のような傾向が見られた．

- Group (i): 正相関
  試料厚さの増大とともに酸素吸蔵反応が進行しており，Ce 価数は 3.0–3.5 価以下が多い．粒子中心付近に多く存在し，全ドメインの中で約 41% の割合を占める．
- Group (ii): 負相関
  試料厚さの減少とともに酸素吸蔵反応が進行しており，Ce 価数は 3.5–4.0 価以上が多い．粒子表面付近に多く存在し，全ドメインの中で約 7% の割合を占める．
- Group (iii): 密度一定
  試料厚さはほぼ一定だが，Ce 価数は 3.0–4.0 価付近が多い．
- Group (iv): 価数一定
  試料厚さに依らず，Ce 価数は 3.4–3.6 価が多い．
- Group (v): 無相関
  試料厚さと Ce 価数の間に有意な相関関係はない．

酸素吸蔵反応は粒子表面から進行するため，試料厚さが薄い領域ほど Ce 価数は 4 価に近づくと考えられる．したがって表面の影響が強く見られる粒子の外側には Gourp (ii) の傾向が見られる．一方，バルク中での酸素拡散が粒子表面での酸素乖離よりも早く進行する場合，粒子内部の方が酸素吸蔵が早く進行する．この場合，粒子中心付近では Group (i) を示すことが予想される．実際にバルク中での Zr–O 結合形成に関する活性化エネルギーは 4 kJ/mol と低く，バルク中での酸素拡散およ

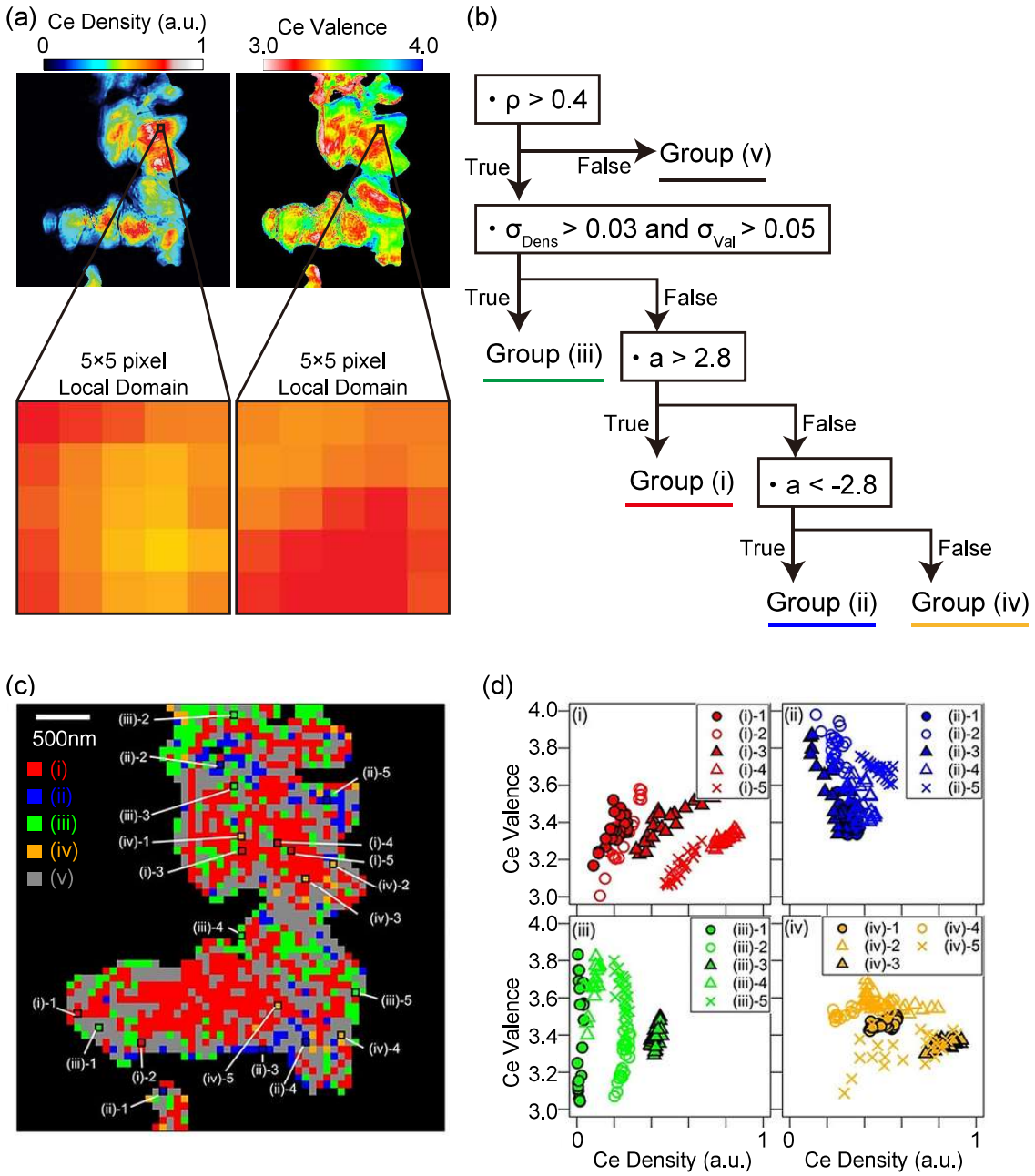

図 4.4 二次元 Ce 価数像の相関解析．(a) 相関解析による Pt/CZ-7.6 の酸化反応クラスタリング．Ce 密度像と Ce 価数像を 5×5 ピクセル毎のドメインに分割し，相関係数を算出する．(b) 各ドメインの相関分類スキーム．(c) 相関分布像．スケールバーは 500 nm を表す．(d) Ce 密度–Ce 価数プロット．

び Zr–O 結合形成は円滑に進行する [133]．また Group (i) と Group (ii) において Ce3.5 価を境に相関の傾向が変化していることも注目すべきである．Pt/CZ-x は，熱重量分析法を用いると 422K と 582K の 2 つの温度で酸化ピークを示し，この間で準安定状態 $Ce_2Zr_2O_{7.5}$ が形成されることが知られている [137,138]．422K の温度ピークでは CZ-7→CZ-7.5 の酸素吸蔵反応が進行し，580K の温度ピークでは CZ-7.5→CZ-8 の酸素吸蔵反応が進行する．本実験において利用した Pt/CZ-7.6 試料は 423K の温度で酸化調製したものであるため，粒子内部において準安定状態である Pt/CZ-7.5 が形成されていると考えられる．このことを考慮すると，粒子中心に分布する Group (i) が CZ-7→CZ-7.5，粒子表面に分布する Group (ii) が CZ-7.5→CZ-8 の反応が進行している領域に対応付けられる．このような単粒子レベルでの統計解析は，空間分解能の高い硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる酸化状態ナノイメージングによって初めて実現した．

4.4 三次元化学状態ナノイメージング

4.4.1 コンピュータ断層撮影法

前節では硬 X 線スペクトロタイコグラフィを用いて反応中途状態にある Pt/CZ-x 粒子の二次元酸化状態を可視化および統計解析することに成功した．しかし二次元イメージングでは酸化状態分布は光軸方向へ平均化されてしまうため，バルク中での三次元的な酸素拡散形態については議論することができない．そこで次に，硬 X 線スペクトロタイコグラフィに CT 法 [139] を組み合わせた硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT 計測を行い，酸素吸蔵途中にある Pt/CZ-x 粒子の三次元酸化状態イメージングを行った．本項では CT 法の原理について説明する．

図 4.5 に CT 測定の模式図を示した．試料 $f(x,y,z)$ を z 方向へ投影する場合，その投影像 $p(x,y)$ は以下の経路積分によって与えられる．

$$p(x,y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z)dz \tag{4.16}$$

X 線タイコグラフィでは位相像と吸収像について投影像 $p(x,y)$ が得られる．ここで試料関数 $f(x,y,z)$ の三次元 Fourier 変換 $F(k_x,k_y,k_z)$ と $p(x,y)$ との関係を考える．$F(k_x,k_y,k_z)$ に関して $k_z=0$ を考えると，

$$\begin{aligned}
F(k_x,k_y,k_z=0) &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z)\exp\{-i(k_x x + k_y y)\}dxdydz \\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z)dz\right)\exp\{-i(k_x x + k_y y)\}dxdydz \\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} p(x,y)\exp\{-i(k_x x + k_y y)\}dxdy \qquad (4.17) \\
&= F[p(x,y)] \qquad (4.18)
\end{aligned}$$

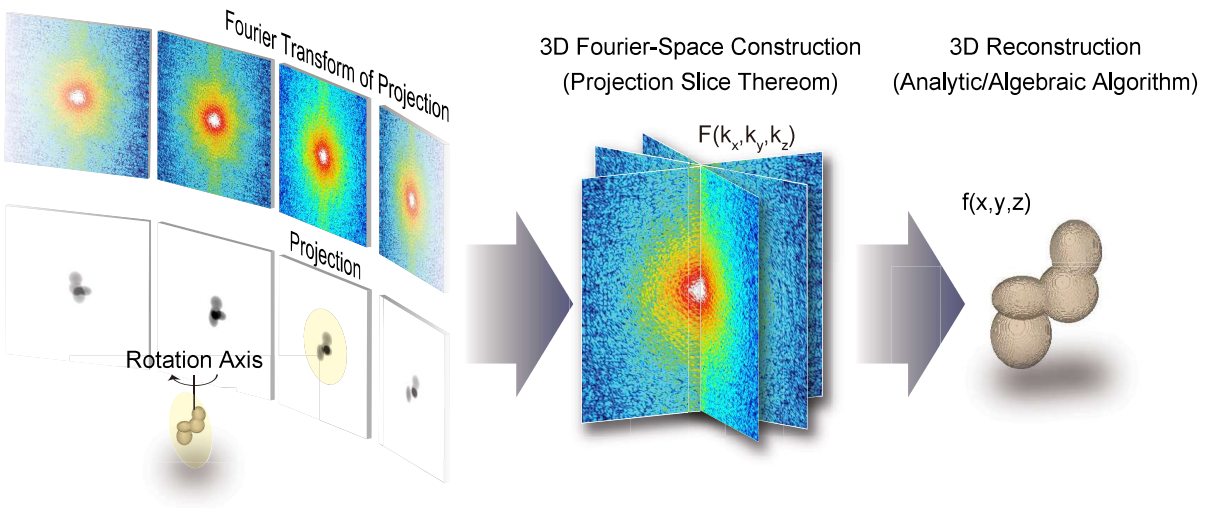

図 4.5 CT 測定の模式図.

の関係が得られる．つまり投影像 $p(x,y)$ の Fourier 変換は，逆空間において $k_z = 0$ 面内の複素振幅を与える．式 (4.18) を投影切断面定理と呼ぶ．このことから，測定試料を 0–π rad の角度範囲について回転させながら投影像を収集することで $F(k_x, k_y, k_z)$ を取得できる．

原理的には，得られた $F(k_x, k_y, k_z)$ を三次元逆 Fourier 変換することによって，三次元像 $f(x,y,z)$ を再生できる．つまり，

$$f(x,y,z) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(k_x,k_y,k_z)\exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\}dk_x dk_y dk_z \tag{4.19}$$

によって CT 再構成は達成される．実験的には $F(k_x, k_y, k_z)$ は投影角度の関数として得られるため，円筒座標系 $k_x = k\cos\theta, k_y = k\sin\theta, k_z = k_z$ において CT 再構成計算を実行する．すると式 (4.19) は，$dk_x dk_y dk_z = kdkd\theta dk_z$ を考慮すると，

$$f(x,y,z) = \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} F(k\cos\theta, k\sin\theta, k_z)\exp[i\{k(x\cos\theta + y\sin\theta) + k_z z\}]kdkd\theta dk_z \tag{4.20}$$

と表現される．試料関数は $f(x,y,z) \in \mathbb{R}^3$ であるから $|F(k_x,k_y,k_z)| = |F(-k_x,-k_y,-k_z)|$ および $\arg\{F(k_x,k_y,k_z)\} = -\arg\{F(-k_x,-k_y,-k_z)\}$ が成立する．さらに $k \to |k|$ として積分区間を変更すると，

$$\begin{aligned} f(x,y,z) &= \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(k\cos\theta, k\sin\theta, k_z)|k|\exp[i\{k(x\cos\theta + y\sin\theta) + k_z z\}]dkdk_z\right]d\theta \\ &= \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} g(x\cos\theta + y\sin\theta, z)d\theta \end{aligned} \tag{4.21}$$

を得る．ここで

$$\begin{aligned} g(x\cos\theta + y\sin\theta, z) = &\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(k\cos\theta, k\sin\theta, k_z) \\ &\times|k|\exp[i\{k(x\cos\theta + y\sin\theta) + k_z z\}]dkdk_z \end{aligned} \tag{4.22}$$

である．式 (4.22) は $F(k\cos\theta, k\sin\theta, k_z)$ にフィルター関数 $|k|$ を乗じた関数の 2 次元逆 Fourier 変換と見做せる．ここで $|k|$ は無限区間まで積分することを想定しているが，実験的には有限区間までしか測定できない．そこで以下のフィルター関数 $H(k)$ を導入する．

$$H(k) = |k|\mathrm{rect}\left(\frac{k}{2k_{max}}\right) \tag{4.23}$$

k_{max} はカットオフ周波数である．式 (4.23) は Ramachandran–Lakshminarayanan (Ram–Lak) フィルターと呼ばれる．Ram–Lak フィルターはカットオフ周波数以上の空間周波数成分を切り捨てるため，試料構造によっては Gibbs 現象による顕著な再構成アーティファクトが生じる場合がある [140]．そこでフィルター関数の変化として，Shepp–Logan フィルター

$$H(k) = |k|\mathrm{rect}\left(\frac{k}{2k_{max}}\right)\mathrm{sinc}\left(\frac{k}{2k_{max}}\right) \tag{4.24}$$

や，Hann フィルター

$$H(k) = |k|\frac{1}{2}\left\{1+\cos\left(\frac{\pi k}{k_{max}}\right)\right\}\mathrm{rect}\left(\frac{k}{2k_{max}}\right) \tag{4.25}$$

なども頻用される．式 (4.22) にフィルター関数 $H(k)$ を導入すると，

$$\begin{aligned} g(x\cos\theta + y\sin\theta, z) = &\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} F(k\cos\theta, k\sin\theta, k_z) \\ &\times H(k)\exp[i\{k(x\cos\theta + y\sin\theta) + k_z z\}]dkdk_z \end{aligned} \tag{4.26}$$

と表現される．そして最終的に式 (4.21) を計算することによって CT 再構成が実行される．このようにフィルター関数を用いる CT 再構成をフィルター補正逆投影 (Filtered Back Projection, FBP) 法と呼び，特に完全データセット再構成の際には広く普及している．なお CT 再構成法としては反復法による逐次近似再構成法も使われており，Algebraic Reconstruction Technique (ART) 法 [141] や Simultaneous Reconstruction Technique 法 [142] が代表的である．本研究では Ram–Lak フィルターを用いた FBP 法を使用している．

4.4.2 放射光実験

図 4.6(a) に硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT の測定模式図を示した．前節と同様の手順で，Pt/CZ-7 を 423K の酸素雰囲気下で 1 時間加熱処理することで酸化中途状態の Pt/CZ-x 粉末を調製した．エタノール溶液中に Pt/CZ-x 粉末を分散後，CT 測定用厚さ 200 nm の Si_3N_4 メンブレン上に Pt/CZ-x 粒子を滴下および風乾させた．図 4.6(b) は調製した Pt/CZ-x 試料の SEM-後方散乱電子像 (Backscattered Electron Image, BEI) である．後方散乱電子の散乱断面積は原子核の大きさに依存するため BEI では原子コントラストが得られ，この場合は Pt と CZ-x でコントラストが異な

る．試料回転時にメンブレン上の他の Pt/CZ-x 粒子が再構成視野に現れると，制限角度条件となり CT 再構成時のアーティファクト発生の原因となるため，回転軸に直交する方向について測定試料は孤立するように散布した．このためメンブレン上の粒子密度は極めて希薄であり，XRD 計測は行っていない．

表 4.2 に硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT 実験の測定条件を示した．前節の実験時と同様に Ce L_3 吸収端近傍で X 線エネルギーを掃引し，吸収係数が顕著に変化する 5.727–5.744 keV の間は 1 eV エネルギーステップで測定した．KB ミラーによる二次元集光ビームを照明光として利用しており，試料は焦点面に配置した．測定試料は 400 nm 走査間隔で 8×8 点について二次元走査した．

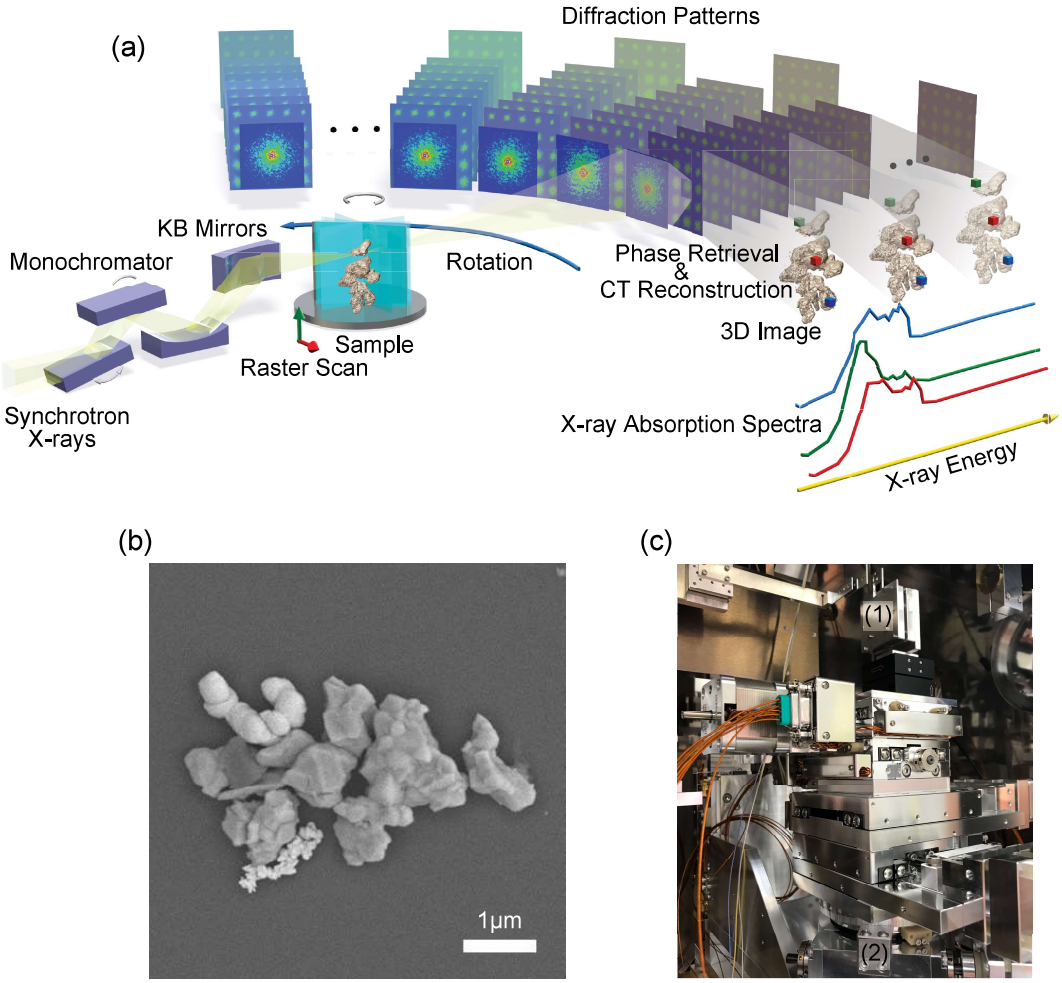

図 4.6 硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT 測定の模式図．(a) 測定概念図．エネルギー毎に再構成された三次元吸収像から三次元的に空間分解された X 線吸収スペクトルを計測し，ボクセル毎に XANES フィッティングを行うことによって三次元価数像を取得する．(b) Pt/CZ-x 粒子試料の SEM-BEI 像．スケールバーは 1 μm を表す．(c) CT 測定のステージ構成．(1) CT 測定用試料ホルダー．(2) 回転ステージ．回転ステージの上に並進ステージが取り付けられている．

表 4.2 Pt/CZ-x 粒子試料の測定条件.

Sample Material	Pt/CZ-x
Energy (keV)	5.708–5.770
Energy Number	28
Rotation (deg)	0–150
Rotation Number	61
Step Number (H×V)	8 × 8
Step Size (nm)	400
Exposure Time (s)	0.5–4.0
Camera Length (m)	2.219
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	75
Real-Space Pixel Size (nm)	14

CT 計測における試料回転では，図 4.6(c) に示すように，並進移動用ピエゾステージの下方に取り付けられた回転ステージを利用している．回転ステージはステッピングモーター駆動である．試料中心と回転中心は予め高精度で一致させ，試料回転時の面内および光軸方向への移動量を数 μm 程度に抑えた状態で測定を開始した．2.5 度間隔で 150 度まで試料回転を行い，角度毎にタイコグラフィスキャンとエネルギースキャンを繰り返した．試料回転は手動で行い，角度毎に前述した照射位置補正法を用いて走査範囲を調整している．検出器にはピクセルアレイ検出器 EIGER 1M を用いており，回折強度ダイナミックレンジを拡大するため，検出器直前には 800×800×88 μm^3 の Si アテネータを配置した．露光時間は投影角によって 0.5–4.0 秒の間で変化している．計測した回折パターンの総数は 11 万 (>1 TB) を超え，測定を完了するために約 5 日間を要した．本実験において達成可能な実空間ピクセルサイズは約 14 nm であった．

4.4.3 三次元価数像再構成

投影像の再構成計算においては，収束性向上のため，100 反復毎に KKR 拘束を適用した．回転角 0 度，20 度，40 度，60 度における再構成投影像を図 4.7(a),(b) に示している．回転角 0 度で再構成された試料像は，SEM-BEI と良く一致する形状を呈している．また投影角度 0 度，20 度，40 度，60 度における投影 Ce 価数像を図 4.7(c) に示している．粒子内部で複雑な酸素吸蔵状態が形成されている．また，酸素吸蔵反応の進行度が Pt 粒子の担持場所に依存しない様子も伺える．この結果は先行研究 [134] と一致している．なお，投影 Ce 価数像から Pt 粒子だけを取り除くことが不可能で

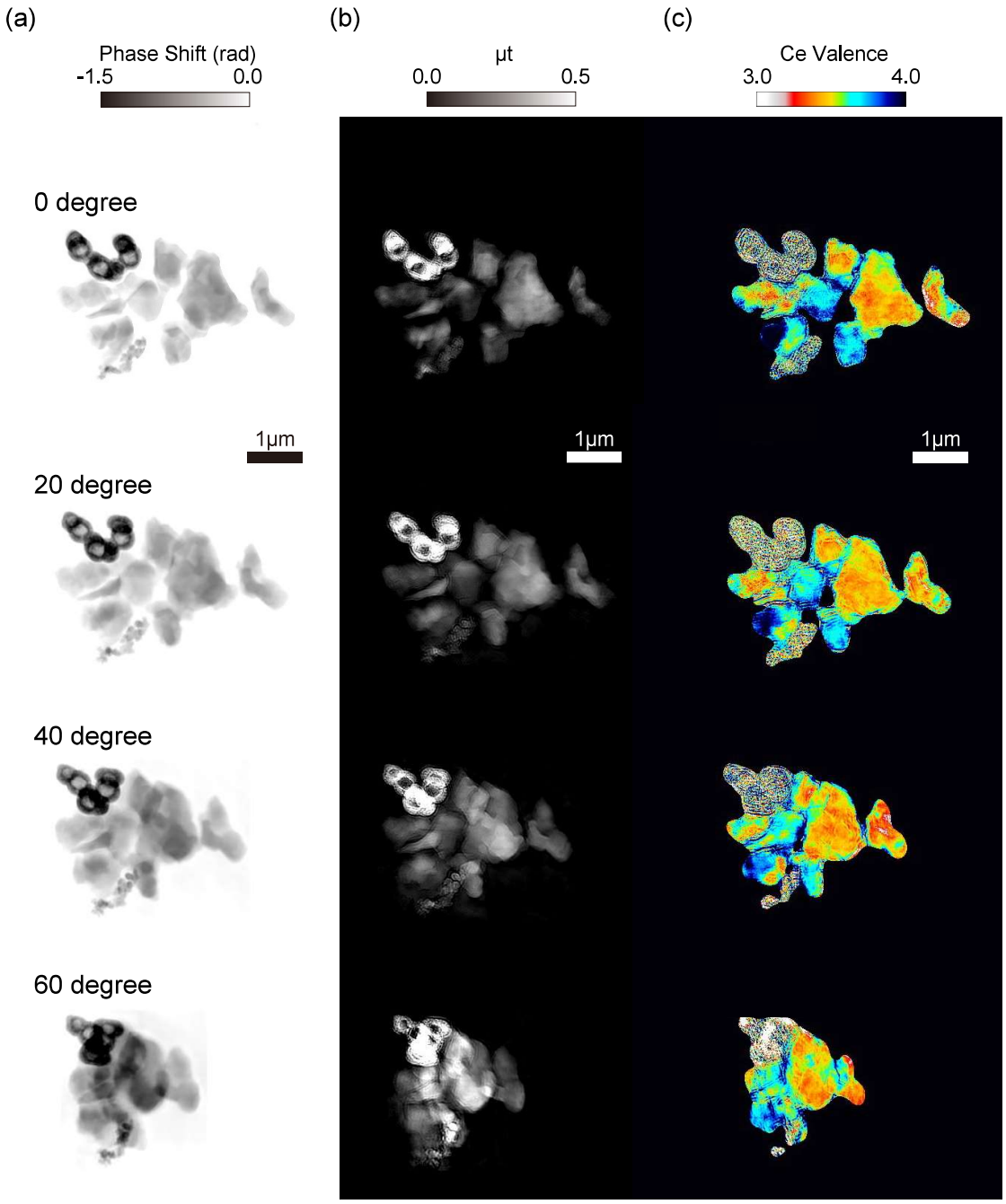

図 4.7 Pt/CZ-x 粒子試料の二次元再構成像．(a) 再構成された二次元試料関数位相像．(b) 再構成された二次元試料関数吸収像．(c) 二次元 Ce 価数像．それぞれ 0，20，40，60 度における再構成像を示している．スケールバーは 1 μm を表す．

あるため，Pt 粒子が存在する領域の投影価数は決定できない．

すべての投影角とエネルギーについて二次元再構成が完了したのち，エネルギー毎に三次元吸収像および位相像の再構成計算を行った．タイコグラフィ位相回復においては併進移動した試料関数が収束解として許容されるため，三次元再構成計算に先立ち，角度毎の投影像中心を一致させる必

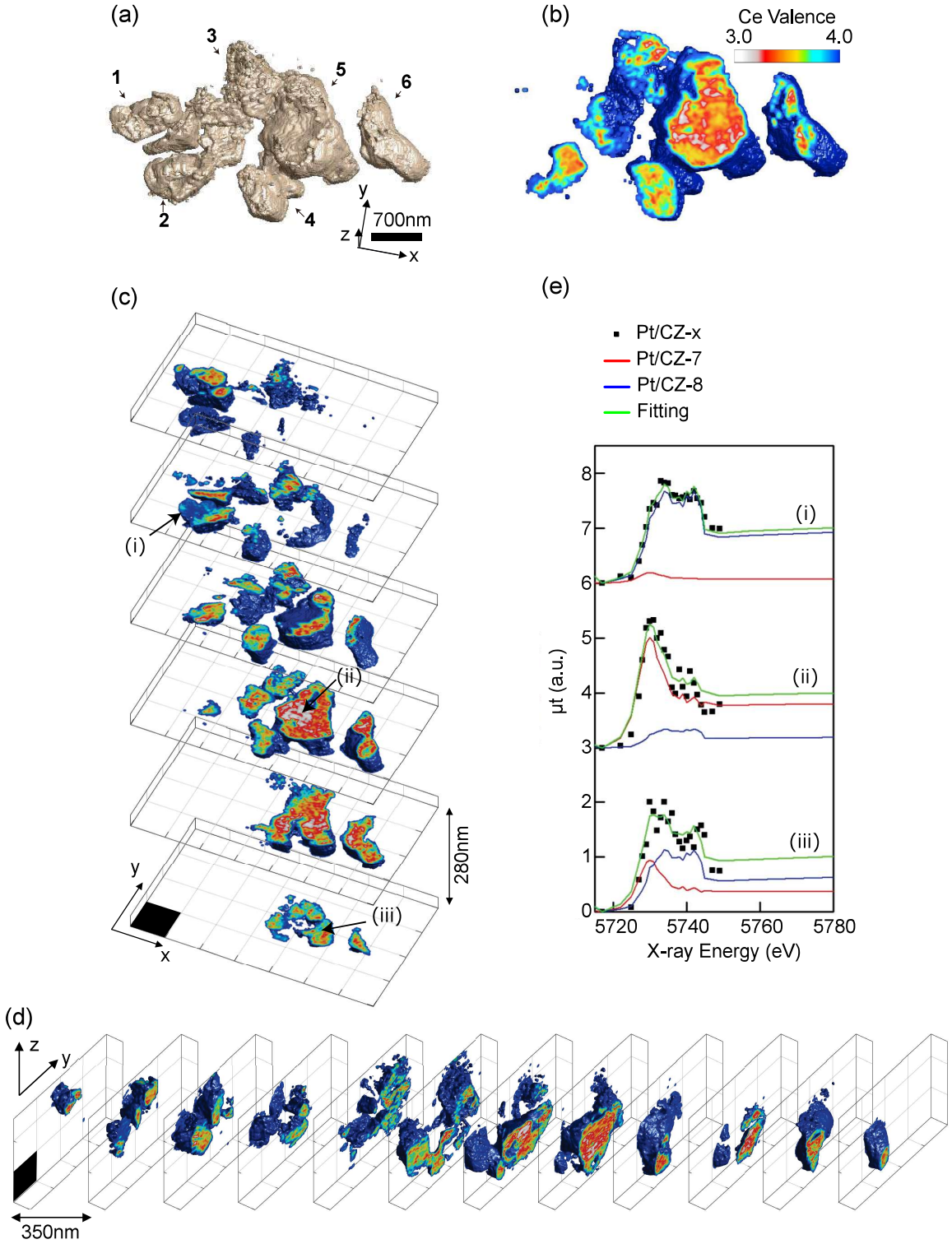

図 4.8　Pt/CZ-x 粒子試料の三次元再構成像．(a) 三次元レンダリング像．(b) 三次元 Ce 価数断面像．(c) 三次元 Ce 価数像の z 方向への断面像．(d) 三次元 Ce 価数像の x 方向への断面像．(e) ナノスケール吸収スペクトル．スケールバーは 700 nm を表す．

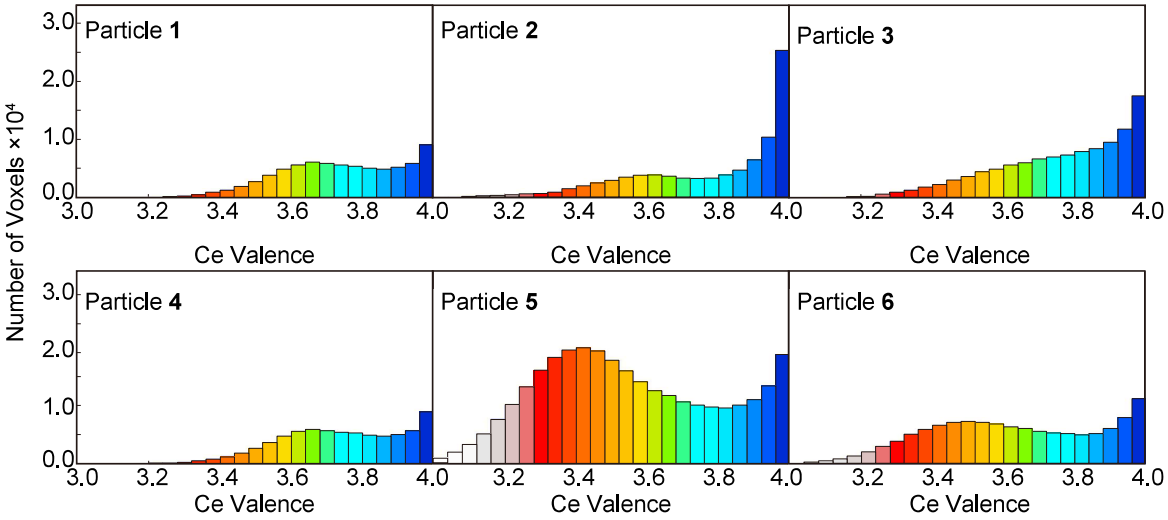

図 4.9 三次元 Ce 価数像の Ce 価数ヒストグラム.

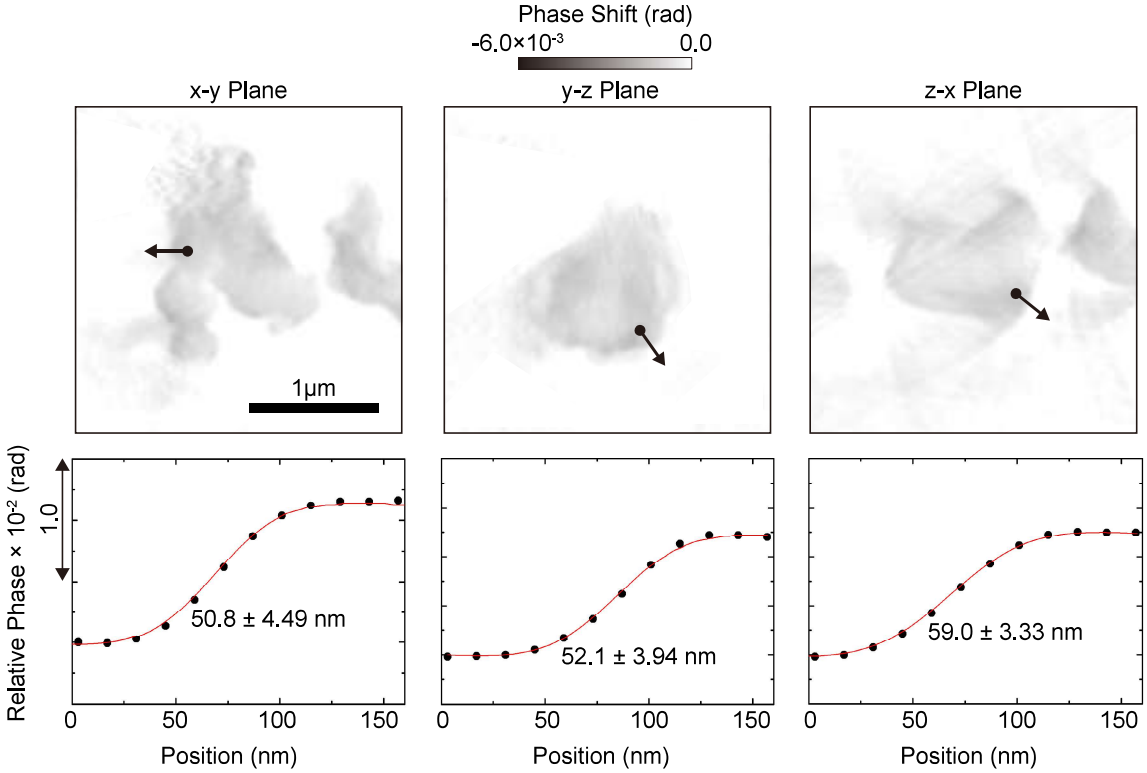

図 4.10 三次元再構成像の空間分解能．三次元再構成像の断面プロファイルから決定しており，黒点が実験データ，赤線がフィッティングデータである．いずれも 5.730 keV の再構成像について評価している．スケールバーは 1 μm を表す．

要がある．そこで，$T_{\theta=i}(\boldsymbol{r},E)$ と $T_{\theta=i+1}(\boldsymbol{r},E)$ の再構成像間で POC 法による位置補正を行い，これをすべての投影角度について繰り返した．位置補正後の投影像データセットに対して，Lam-Rak フィルターつき FBP 法を適用することで，X 線エネルギー毎に三次元位相像および吸収像の再構成計算を実行した．図 4.8(a) は三次元位相像の表面レンダリングを示している．エネルギー毎に再構成された三次元吸収像から，14×14×14 nm^3 のボクセル毎に X 線吸収スペクトルを取得した．そしてボクセル毎に標準 XAFS スペクトルによる線形結合フィッティング解析を適用することで，図 4.8(b) に示されるような三次元 Ce 価数像を取得した．図 4.8(b) は三次元 Ce 価数断面像であり，図 4.8(c),(d) は一次元方向にスライスされた三次元 Ce 価数像である．粒子表面では完全に酸素吸蔵が完了しており，粒子内部に向かって酸素拡散が進行している様子が確認されたが，酸素吸蔵反応の進行状態は明らかに粒子毎に異なっている．図 4.8(e) には，価数フィッティングを行ったいくつかの三次元空間分解ナノスケール吸収スペクトルを示している．実験結果と計算結果が良く一致していることが分かる．粒子 5 に関して平均 R 因子を評価したところ 8.23% であり，価数判別に十分なフィッティング精度が得られていることが確認された．

粒子毎の酸素吸蔵状態を知るために，Ce 価数についてヒストグラム解析を行った結果を図 4.9 に示している．どの粒子を見ても酸素吸蔵状態が多く，酸素放出状態にある領域が少ない．興味深いのは，粒子 3 を除くすべての粒子に関して，Ce 価数が 3.5 価以上の領域においてピークを示していることである．特に最も粒径の大きな粒子 5 には明瞭なピークが見られた．測定した Pt/CZ-x 粒子は，423K の酸素雰囲気下で 1 時間にわたって酸化処理を行うことで調製しているため，二次元酸化状態イメージング実験のときと同様に，バルク中において準安定状態 Pt/CZ-7.5 が形成されていると考えられる．価数ヒストグラムに見られる価数ピークは，バルク中で形成された準安定状態の存在を示唆するものである．

本節の最後に三次元再構成像の全周期空間分解能を断面プロファイル解析によって評価した結果を示す．断面プロファイル解析では，一次元位相空間分布を x,y,z 方向にそれぞれ抽出し，それらを Gauss 関数でフィッティングする．そしてそれぞれの Gauss 関数の FWHM を以って三次元空間分解能とした．これらの解析結果を図 4.10 にまとめている．二次元再構成については，4 秒露光時が 23.7 nm であり，0.5 秒露光時が 44.8 nm であった．三次元再構成については，x-y 面内 50.8 nm，y-z 面内が 52.1 nm，z-x 面内が 59 nm であった．二次元分解能と三次元分解能を比較すると，ミッシングコーンの影響によって CT 再構成における空間分解能が低下している．特に回転軸が y 軸であるため z-x 面内にその影響が大きく現れている．

4.5 データマイニング

4.5.1 期待値最大化法

硬 X 線スペクトロタイコグラフィ-CT によって，Pt/CZ-x 粒子内部の酸化状態分布を三次元的に高分解能可視化することに成功した．三次元 Ce 価数像から Pt/CZ-x の酸素吸蔵特性に関する知見を引き出すためには，二次元酸化状態ナノイメージングのときと同様に統計解析を行う必要がある．しかし二次元 Ce 価数像の統計解析を行ったときと比較すると，データ次元の増加に伴って画像データ量は大幅に増加しており，人力に頼るデータ解析はもはや現実的ではない．加えて以前行った相関解析では甘受していたが，反応状態の相関数の決定に恣意的な側面もあった．そこで統計的に尤もらしい相関数を決定するため，データマイニングを導入する．データマイニングは，大量のデータセットから特定のパラメータ間に潜む未知の関係性を抽出するプロセスである．最近では放射光イメージング分野においても，大量の画像データから未知物性などを推定する手法として導入され始めている．例えば，教師なし学習を利用した NdFeB 磁性体中の Nd クラスター構造の推定 [143] や，Bayesian ニューラルネットワークを利用した Ti 合金の疲労破壊の伸展予測 [144] などが報告されている．ここでは Pt/CZ-x 粒子の酸素吸蔵反応を特徴付けられる再構成パラメータとして，Ce 価数の平均と分散を特徴量として採用し，両変数間に潜む相関関係をデータマイニングによって解明することを目指す．そしてデータマイニングの解析結果と三次元再構成像を照合し，どのような反応が三次元空間においてどのように分布しているかを高分解能可視化する．本項では統計解析に用いたデータマイニングの解析モデルと解析法について整理する．

本研究では混合 Gauss モデル (Gaussian Mixture Model, GMM) を用いた期待値最大化 (Expectation Maximization, EM) 法 [145] によって，Pt/CZ-x に関する酸素吸蔵状態を分類する．GMM はデータマイニング，パターン認識，機械学習などに汎用されている [146]．本研究では中心ベクトル $\boldsymbol{\mu}$，共分散行列 $\boldsymbol{\Sigma}$ の二変数 Gauss 分布 $N(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma})$

$$N(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma}) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\det \boldsymbol{\Sigma}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{\mu})\boldsymbol{\Sigma}^{-1}(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{\mu})\right\} \tag{4.27}$$

の線形結合によって表現される GMM を用いた．つまり GMM の確率密度関数 (Probability Density Function, PDF) $p(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma})$ は，

$$p(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma}) = \sum_{k=1}^{k=K} \pi_k N(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k) \tag{4.28}$$

と表現される．$\boldsymbol{\pi}$ は混合係数であり，

$$\sum_{k=1}^{k=K} \pi_k = 1 \tag{4.29}$$

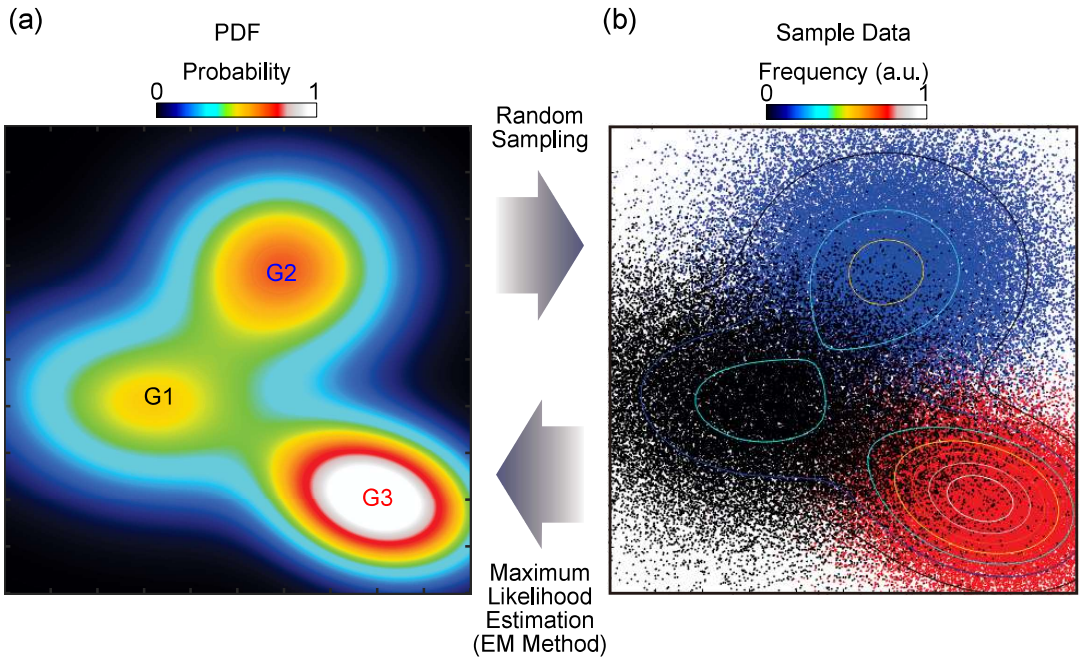

図 4.11　GMM と EM 法の模式図．(a) GMM の PDF．三種類の Gaussian $G1$–$G3$ によって構成されている．(b) 標本データ．$G1$–$G3$ に対してそれぞれ 50000 点ランダムサンプリングすることによって導出した．$G1$ サンプルは黒，$G2$ サンプルは青，$G2$ サンプルは赤で表現している．最尤推定では，(b) の標本データから (a) の PDF を推定する．この計算例では，$\boldsymbol{\mu}_1$=[0.6 0.7]，$\boldsymbol{\Sigma}_1$=[0.03 -0.001; -0.001 0.02]，$\boldsymbol{\mu}_2$=[0.8 0.2]，$\boldsymbol{\Sigma}_2$=[0.02 -0.003; -0.003 0.01]，$\boldsymbol{\mu}_3$=[0.3 0.4]，$\boldsymbol{\Sigma}_3$=[0.05 -0.005; -0.005 0.02] の PDF を利用した．EM 法を適用すると，$\boldsymbol{\mu}_1$=[0.5981 0.6968]，$\boldsymbol{\Sigma}_1$=[0.0301 -0.0007; -0.0007 0.0206]，$\boldsymbol{\mu}_2$=[0.7991 0.2009]，$\boldsymbol{\Sigma}_2$=[0.0199 -0.0030; -0.0030 0.0100]，$\boldsymbol{\mu}_3$=[0.2949 0.3982]，$\boldsymbol{\Sigma}_3$=[0.0492 -0.0057; -0.0057 0.0200] の最尤解が得られた．なお，$G1$–$G3$ の混合係数 π_k はすべて 1/3 としている．標本数が多いほど少ない反復回数で高い計算精度が得られる．

を満たす．GMM においては各観測データ x_i は K 個の Gauss 分布にそれぞれ確率的に属すると考える．この取り扱いはソフトクラスタリングと呼ばれ，二次元酸化状態イメージングの統計解析と大きく異なる．以前の解析で，各データ点は一つの相関にのみ属することを仮定する，ハードクラスタリングであった．GMM の PDF の一例を図 4.11(a) に示している．観測データは PDF に基づいて標本され，例えば，図 4.11(b) が計測される．そして観測データから，GMM のモデルパラメータ π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ を最尤推定する手法が EM 法である．

EM 法では以下に示す負担率 $\gamma_{i,k}$ を導入する．

$$\gamma_{i,k} = \frac{\pi_k N(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k)}{\sum_{k=1}^{k=K} \pi_k N(\boldsymbol{x} \mid \boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k)} \tag{4.30}$$

負担率 $\gamma_{i,k}$ は，x_i における k 番目のガウス分布の割合を表している．そして最尤推定における対数

尤度関数 L を，

$$
\begin{aligned}
L &= \ln p(\boldsymbol{x}_n \mid \boldsymbol{\pi}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\Sigma}) \\
&= \ln \prod_{n=1}^{n=N} \left\{ \sum_{k=1}^{k=K} \pi_k N(\boldsymbol{x}_n \mid \boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k) \right\} \\
&= \sum_{n=1}^{n=N} \ln \left\{ \sum_{k=1}^{k=K} \pi_k N(\boldsymbol{x}_n \mid \boldsymbol{\mu}_k, \boldsymbol{\Sigma}_k) \right\}
\end{aligned} \tag{4.31}
$$

と表現する．EM アルゴリズムでは以下の計算を反復する．

1. モデルパラメータ π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ に初期値を入力する．
2. E ステップ：π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ から負担率 $\gamma_{i,k}$ を計算する．
3. M ステップ：対数尤度関数 L に対する π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ の最尤解 π'_k，$\boldsymbol{\mu}'_k$，$\boldsymbol{\Sigma}'_k$ を計算する．

最尤解 π'_k，$\boldsymbol{\mu}'_k$，$\boldsymbol{\Sigma}'_k$ は負担率 $\gamma_{i,k}$ の関数として，それぞれ以下のように与えられる．

$$
\pi'_k = \frac{N_k}{N} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} \gamma_{n,k} \tag{4.32}
$$

$$
\boldsymbol{\mu}'_k = \frac{1}{N_k} \sum_{n=1}^{n=N} \gamma_{n,k} \boldsymbol{x}_n \tag{4.33}
$$

$$
\boldsymbol{\Sigma}'_k = \frac{1}{N_k} \sum_{n=1}^{n=N} \gamma_{n,k} (\boldsymbol{x}_n - \boldsymbol{\mu}_k)(\boldsymbol{x}_n - \boldsymbol{\mu}_k)^T \tag{4.34}
$$

ここで N は観測データ数である．E ステップと M ステップを対数尤度関数 L が収束するまで繰り返すことでモデルパラメータ π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ を決定できる．本研究ではさらにクラスタ (相関) 数も未知数として決定するため，以下の Bayesian 情報量規準 (Bayesian Information Criterion, BIC) [147] を導入する．

$$
BIC = -2L + K \ln(N) \tag{4.35}
$$

BIC を最小化するモデルパラメータ π_k，$\boldsymbol{\mu}_k$，$\boldsymbol{\Sigma}_k$ を決定することで，統計的に最も信頼性の高い相関数を決定できる．この解析手法は教師なし学習に分類される．三次元 Ce 価数像から算出される Ce 価数の平均と分散の相関図に対して GMM を想定した EM 法を適用することで，Pt/CZ-x 粒子内部で進行する酸素吸蔵反応においてどのような反応過程が含まれるかを推定することができる．

4.5.2 三次元反応追跡

三次元 Ce 価数像から Ce 価数平均および分散を 42×42×42 nm^3 (3×3×3 ボクセル) 毎に計算し，図 4.12(a) に示す散布図を取得した．標本数は 1,000,000 点以上である．散布図を GMM と見做して EM 法を適用することで，Ce 価数平均–Ce 価数分散の間の相関数を推定した．この結果，相関は

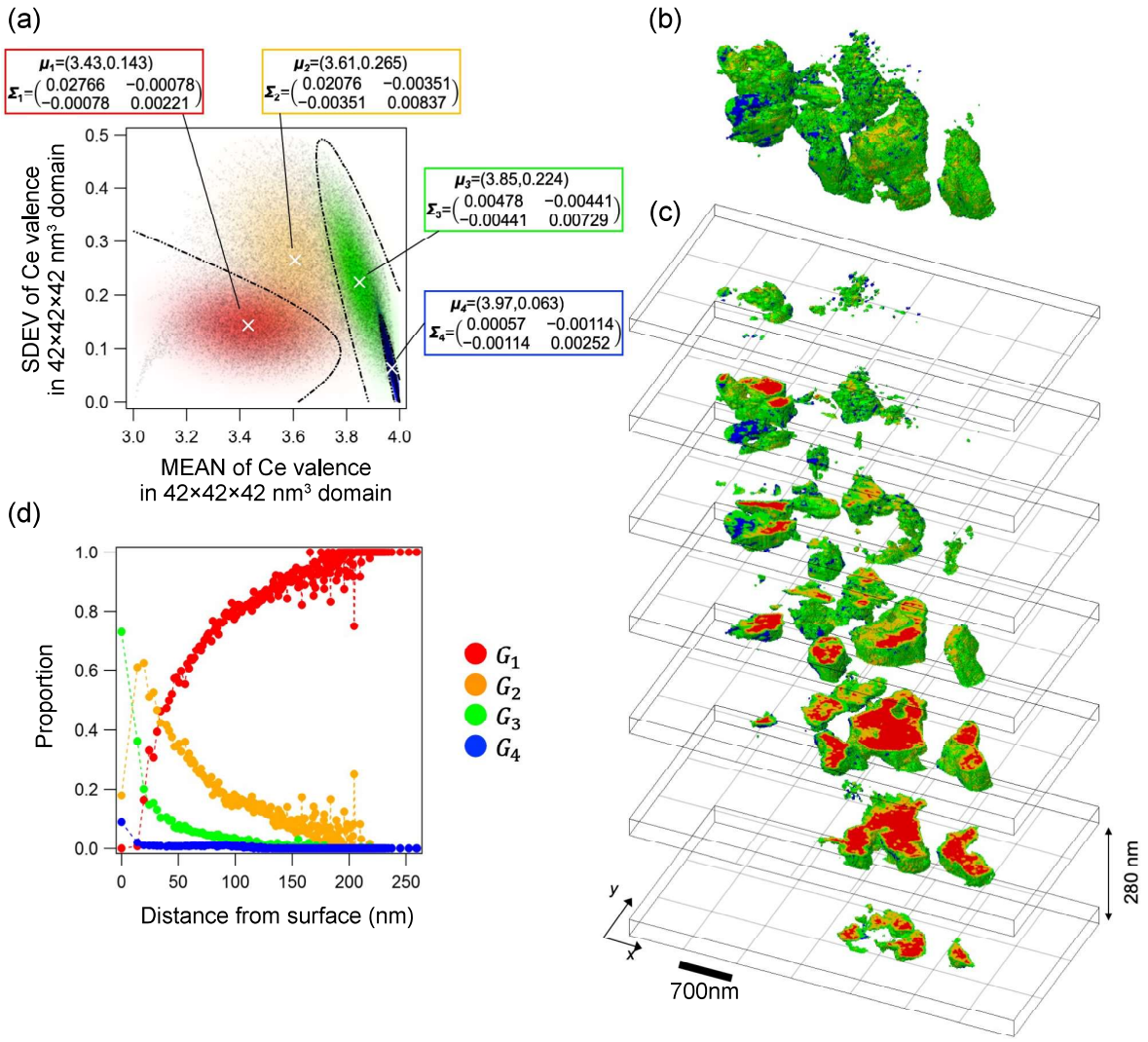

図 4.12　三次元 Ce 価数像のデータマイニング．(a) Ce 価数平均–Ce 価数分散の散布図と相関分類．価数平均および分散は 3×3×3 ボクセル毎に評価している．相関分類は混合 Gauss モデルを仮定して行っており，Bayesian 情報量基準つき期待値最大化法によって相関分布 G_1–G_4 に分類されている．各相関の中心ベクトル $\boldsymbol{\mu}_1$–$\boldsymbol{\mu}_4$ と共分散行列 $\boldsymbol{\Sigma}_1$–$\boldsymbol{\Sigma}_4$ も図中に示されている．(b) 相関 G_1–G_4 分布の三次元表示．(c) 相関 G_1–G_4 分布の z 方向への断面像．スケールバーは 700 nm を表す．(d) 相関 G_1–G_4 分布の試料深さに対する存在割合．

G_1–G_4 の 4 種類に分類することができ，それぞれの混合係数 π_1–π_4，中心ベクトル $\boldsymbol{\mu}_1$–$\boldsymbol{\mu}_4$ および共分散行列 $\boldsymbol{\Sigma}_1$–$\boldsymbol{\Sigma}_4$ は次のように決定された．

$$\begin{pmatrix} \pi_1 & \pi_2 & \pi_3 & \pi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.329 & 0.319 & 0.262 & 0.091 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \begin{pmatrix} 3.43 & 0.143 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\mu}_2 = \begin{pmatrix} 3.61 & 0.265 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\mu}_3 = \begin{pmatrix} 3.85 & 0.224 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\mu}_4 = \begin{pmatrix} 3.97 & 0.063 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0.02766 & -0.00078 \\ -0.00078 & 0.00221 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_2 = \begin{pmatrix} -0.02076 & -0.00351 \\ -0.00351 & 0.00837 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_3 = \begin{pmatrix} 0.00478 & -0.00441 \\ -0.00441 & 0.00729 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_4 = \begin{pmatrix} 0.00057 & -0.00114 \\ -0.00114 & 0.00252 \end{pmatrix}$$

それぞれの相関 G_1–G_4 の酸素吸蔵状態は以下の通りである．

- G_1：酸素吸蔵がそれほど進行していない領域.
- G_2：酸素吸蔵が Ce 価数平均 3.5 を超え，ドメイン内でも Ce 価数分散も大きい領域.
- G_3：酸素吸蔵に向けて酸化反応が収束しつつある領域.
- G_4：酸素吸蔵がほとんど完結している領域.

本解析結果は酸化中途状態における各ドメインの酸化進行度を表現している．そして酸素吸蔵反応は G_1 から G_4 へ段階的に変化するため，Pt/CZ-x 粒子のバルク内における酸化反応経路を追跡していると考えることができる．G_1 ではパイロクロア型 Pt/CZ-7 が起点となって酸素吸蔵に伴う結晶構造変態が開始し，G_2 ではパイロクロア型とフルオライト型が混在している．さらに酸素吸蔵が進行した G_3 ではフルオライト型の結晶構造が支配的となり，最終的に酸素吸蔵状態である G_4 へと収束する．なお二次元酸化状態イメージング実験 [126] では Ce 価数像の相関は五種類に分類されており，先行研究における正相関が G_1 に対応し，負相関が G_3 および G_4 に対応している．

G_1–G_4 の空間分布を三次元可視化した結果が図 4.12(b),(c) である．粒子中心に見られる G_1 から，粒子表面に見られる G_3 そして G_4 の順に酸素吸蔵が進展している．粒径の小さい粒子では酸化

反応が早く完了するため，粒子全体が既に G_4 に収束している粒子も確認された．そして図 4.12(d) は，各相関の粒子表面からの存在割合を示している．G_1 は表面から 20 nm 以内の領域には分布しておらず，粒子中心に向かうにつれて急速に存在割合が増加している．一方で G_2 は 20±17 nm の領域において極大値を示しており，G_4 は粒子表面から 20 nm 以深の領域に分布していることが判明した．安定なフルオライトもしくはパイロクロア構造を仮定すると，(111) もしくは (110) 面に対して，表面からの深さ 20 nm に至るまでに最大で 40–50 個の酸素空孔が含まれている．このように三次元硬 X 線スペクトロタイコグラフィでは，データマイニングを適用することによって，ナノスケール空間分解能で試料構造と化学状態などを関連づけて議論することが可能である．

4.6 結言

第 4 章では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを自動車排ガス浄化触媒 Pt/CZ-x 粒子の二次元および三次元 Ce 酸化状態イメージングに応用した．再構成された Ce 価数像に対してヒストグラム解析を適用することによって，粒子内部において準安定な中間相が形成される様子が描出された．さらに GMM を想定したデータマイニング解析を実行することによって，粒子内部の酸素吸蔵反応は 4 段階に分類されることが見い出された．以下に本章の内容をまとめる．

1. Pt ナノ粒子を酸素吸蔵・放出粒子 CZ-x に担持した自動車排ガス浄化触媒 Pt/CZ-x は，ナノスケールで構造および酸素吸蔵特性が不均一なバルク材料である．より高効率な触媒系を構築するためには，CZ-x バルク中での酸素拡散機構を解明することが希求されている．
2. 酸素吸蔵中途状態にある Pt/CZ-x 粒子について，硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を行った．Pt/CZ-7 と Pt/CZ-8 の標準 X 線吸収スペクトルを基底関数として用いた線形結合解析によって，反応中間状態にある Ce 価数を決定した．この結果，粒子表面から酸素拡散が進行する様子が二次元可視化された．
3. 粒子内部の酸素吸蔵反応をより詳細に議論するため，硬 X 線スペクトロタイコグラフィと CT 計測を組み合わせた測定系を開発した．酸素吸蔵中途状態にある Pt/CZ-x 粒子について硬 X 線スペクトロタイコグラフィ–CT 測定を行った．この結果，粒子表面から酸素拡散が進行する様子が三次元的可視化された．
4. 三次元 Ce 価数像に対して Ce 価数ヒストグラム解析を行ったところ，多くの粒子について 3.5 価近傍に価数ピークが見られた．価数ピークの存在は，Pt/CZ-x バルク中で準安定状態である Pt/CZ-7.5 が形成されていることを示唆している．
5. 三次元 Ce 価数像に対して GMM を想定した期待値最大化法に基づくデータマイニング解析を行ったところ，四種類の酸素拡散様式が存在することが判明した．さらにその三次元空間分布

を粒子表面からの距離の関数として表現した．この結果，反応中間相は粒子表面から 20±17 nm 程度の領域において最も多く形成されていることが判明した．

第 5 章

高スループットナノイメージング法の開発

5.1 緒言

第 5 章では、硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定時間を短縮するための新規手法を開発する．ここでは測定スループットの向上のみを追及し、分光計測は取り入れない．我々はマルチビーム X 線タイコグラフィ [148] と多重デフォーカス CXDI (Multiple Defocused CXDI, MDCXDI) [149] の二種類の新たな計測手法を考案した．マルチビーム X 線タイコグラフィでは多重スリットを配置することで入射 X 線を空間的にマルチビーム化し、少ない走査点数で広い視野を再構成することを狙っている．MDCXDI では集光径より大きな孤立物体をデフォーカス配置し、焦点面よりも拡がった入射 X 線ビームを用いて非走査で像再生を行うことを目指している．いずれの手法に関しても，反復的位相回復アルゴリズムの作成，計算機実験による実現可能性の検討，放射光実験による原理実証までを一貫して行った．

5.2 マルチビーム X 線タイコグラフィ

5.2.1 マルチビーム X 線測定

第三世代放射光源は水平方向の空間コヒーレンス度が低い．SPring-8 BL29XUL の仮想光源面 (EH1) におけるビームサイズが 1.6 mm (H) × 0.7 mm (V) であるのに対して、6.5 keV の X 線に対する空間コヒーレンス長は 17 μm (H) × 301 μm (V) である．したがってコヒーレント照明を実現するためには入射強度の殆どを犠牲にする必要があり，測定スループットは大幅に低下する．この問題を解決するために注目した手法がマルチビームタイコグラフィである．マルチビームタイコグラ

フィは入射ビームをマルチビーム化し，ビーム毎に試料上の異なる領域を照明する測定法である．したがって，従来のタイコグラフィと比較すると，同じ走査点数でより広い再構成視野を得ることができる．マルチビームタイコグラフィは，ビームの分割や軌道制御が容易な可視光領域において先行した．可視光領域においてはこれまでに，ビーム間がインコヒーレントである場合 [101] とコヒーレントである場合 [150] が実証されている．しかし X 線領域においては未だに実証されていなかった．本研究の目的は，互いに干渉しない複数のコヒーレントビームを同時に測定試料に照明できるマルチビーム X 線光学系を構築し，硬 X 線領域においてマルチビーム X 線タイコグラフィの原理実証実験を行うことである．

5.2.2 マルチビーム・スパース位相回復法

マルチビーム X 線タイコグラフィ測定では，互いに干渉しない複数のコヒーレント X 線を同時に試料に照射する．M 個のスリットを利用した場合，第 j 走査点における回折強度 $I_j(\boldsymbol{k})$ は，

$$I_j(\boldsymbol{k}) = \sum_{m=1}^{m=M} \mid F\left[T_{j,m}(\boldsymbol{r}) \times P_m(\boldsymbol{r})\right] \mid^2 \tag{5.1}$$

によって表現される．つまりビーム毎に形成されるコヒーレント X 線回折強度の強度和が計測され，マルチビーム位相回復法は情報多重化位相回復法に帰着する．つまり逆空間更新式として式 (2.79)，実空間更新式として式 (2.89) と式 (2.90) を利用することで，試料関数と複数の照射関数を同時に再構成することができる．再掲すると，第 i 反復における回折波の更新に対しては，

$$\Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k}) = \frac{\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{m=M} \mid \Psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{k}) \mid^2}} \Psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{k}) \tag{5.2}$$

を適用する．ビーム間干渉を考慮しないことは上式右辺に反映されている．また試料関数の更新に対しては，

$$T_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) = T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) + \alpha \frac{P_m^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid P_m^{i}(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2} \{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r})\} \tag{5.3}$$

を実行し，照射関数の更新に対しては，

$$P_m^{i'}(\boldsymbol{r}) = P_m^{i}(\boldsymbol{r}) + \beta \frac{T_{j,m}^{i*}(\boldsymbol{r})}{\mid T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) \mid_{max}^2} \{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r})\} \tag{5.4}$$

をそれぞれ実行する．

本研究ではさらに位相回復計算の収束性を向上するため，新たに試料関数の実空間更新において全変動 (Total Variation, TV) 正則化を導入した．試料関数に対する TV 正則化は，

$$T_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) = \arg\min_{T_{j,m}^{i}} \mid \Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k}) - F\left[T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) \cdot P_m^{i}(\boldsymbol{r})\right] \mid_{l_2} + \epsilon \mid T_{j,m}^{i}(\boldsymbol{r}) \mid_{TV} \tag{5.5}$$

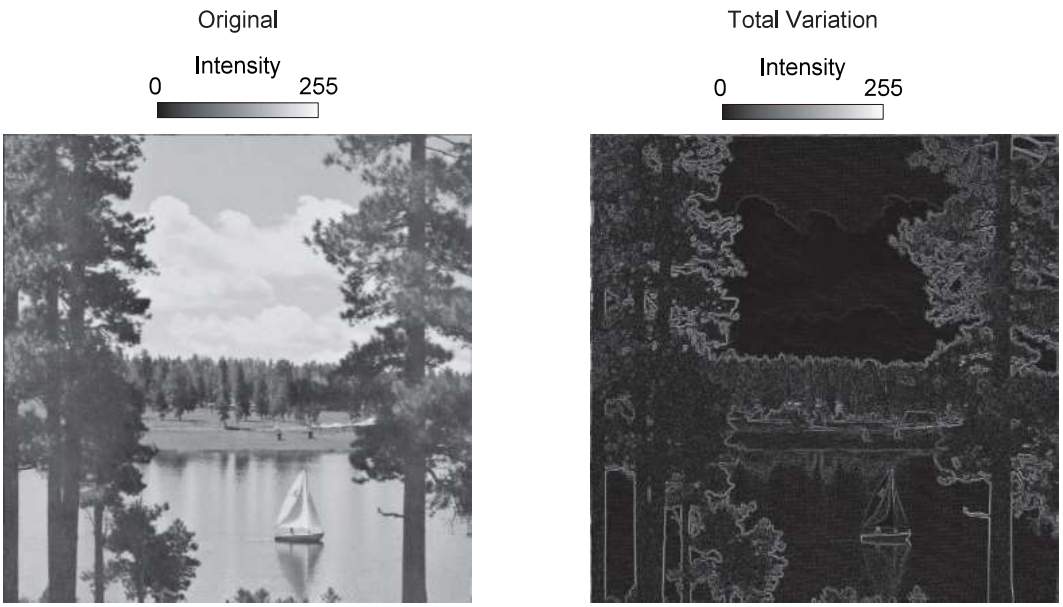

図 5.1　TV の模式図．左が元画像，右が TV 画像.

の最小化問題を解くことによって達成される．なお従来法における式 (5.3) と式 (5.4) は，上式右辺第一項のみを目的関数として考えることに相当する．ϵ は正則化パラメータである．$|f(x,y)|_{l_2}$ は関数 $f(x,y)$ の l_2 ノルムであり，

$$|f(x,y)|_{l_2} = \sqrt{\sum_{x,y} |f(x,y)|^2} \tag{5.6}$$

によって定義される．一方で $|f(x,y)|_{TV}$ は関数 $f(x,y)$ の TV ノルムであり，

$$\begin{aligned} |f(x,y)|_{TV} &= \sum_{x,y} TV[f(x,y)] \\ &= \sum_{x,y} \sqrt{\left|\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right|^2 + \left|\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right|^2} \end{aligned} \tag{5.7}$$

によって定義される [151]．TV ノルムは関数 $f(x,y)$ の滑らかさの指標であり，TV ノルムが小さいほど画像が平滑であるといえる．図 5.1 では自然画像とその TV を比較しているが，TV 画像を見ると構造の輪郭以外は値が小さいことが分かる．自然界に存在する多くの構造体は TV が小さい傾向にあり，X 線タイコグラフィの測定試料もその範疇である．したがって式 (5.5) は実測した回折データとの RMS 誤差が小さく，かつ，TV ノルムが小さい試料関数 $T_j^{'}$ を計算している．つまり TV ノルムが極端に大きな局所解に試料関数が収束することが防がれると期待される．実際に可視光領域においては，TV 正則化を用いることによって反復的位相回復計算の収束性が向上することが報告されている [152–154]．式 (5.5) の最小化問題は，例えば反復法である TwIST (Two-Step Iterative Shrinkage/Thresholding) アルゴリズム [155] を用いることによって解くことができる．このように

試料関数の疎 (スパース) 性を事前情報として利用する位相回復法はスパース位相回復法とも呼ばれる．なお式 (5.5) の第一項目は，Fourier 変換演算子がユニタリ作用素であるため，Parseval の定理から実空間においても不変である．つまり l_2 ノルムの保存則として

$$| \Psi^{i'}_{j,m}(\boldsymbol{k}) - F\left[T^{i}_{j,m}(\boldsymbol{r}) \cdot P^{i}_{m}(\boldsymbol{r})\right] |_{l_2} = | \psi^{i'}_{j,m}(\boldsymbol{r}) - T^{i}_{j,m}(\boldsymbol{r}) \cdot P^{i}_{m}(\boldsymbol{r}) |_{l_2} \tag{5.8}$$

が成立し，その意味するところは式 (2.88) に等しい．

5.2.3 放射光実験

我々が SPring-8 BL29XUL において構築したマルチビーム X 線光学系を図 5.2(a) に示す．本研究では仮想光源面 (EH1) において多重スリットを用いて入射 X 線を多重化する．図 5.2(b) に示されるように，多重スリットには 10 (H) × 30 (V) μm^2 のスリットが約 110 μm 間隔で加工されている．スリット間隔は水平方向のコヒーレンス長 17 μm よりもはるかに大きいため，ビーム間は干渉しないことが予想される．多重スリットの材質は 50 μm 厚 Pt プレートであり，プレート上では入射 X 線を完全に遮蔽できる．水平方向のスリット数は，多重スリットの直前に配置した 4 象限スリットを水平方向に開閉することによって調整することができる．スリットを通った各ビームは KB ミラーによって焦点面にそれぞれ二次元集光される．このときの水平方向のビーム間隔は水平集光 KB ミラーの幾何学的縮小倍率によって決定される．図 5.2(c) に暗視野ナイフエッジ走査法によって計測された 3 ビーム利用時における水平方向の集光強度分布を示した．水平方向のビーム間隔は約 2.3 μm であり，3 つのビーム強度は同等であることが確認された．入射強度を計測すると，1 ビーム利用時が 4.99×10^8 photons/s であり，3 ビーム利用時が 1.49×10^9 photons/s であった．したがって，3 ビームの利用することによって光源強度を約 3 倍有効に活用できていることが分かる．

マルチビーム X 線タイコグラフィ実験では，厚さ 1 μm の Pt 薄膜に幅 200 nm 程度の文字列パターンを加工した離散構造体と，マイクロメートルサイズの MnO 粒子を Si_3N_4 メンブレン上に分散させた連続構造体を測定した．それぞれの試料に対する測定条件は表 5.1 に示す通りである．6.5 keV に単色化されたコヒーレント X 線を KB ミラーによって二次元集光し，焦点面に配置された測定試料に照明する．水平方向にビームを多重化するマルチビーム X 線タイコグラフィでは，水平方向の走査点数を減少し，垂直方向の走査点数の増加したときに広い視野を効率良く観察することができる．本研究では Pt 薄膜試料は 6×25 点，MnO 粒子試料は 6×20 点について二次元走査された．回折パターンは試料から約 2 m 下流に配置されたピクセルアレイ検出器 (Dectris, EIGER 1M) によって計測した．検出器の飽和を防ぐため，厚さ 176 μm の Si アテネータ (6.5 keV の X 線に対する強度透過率は約 0.01) を検出器直前に配置し，実効的な回折強度ダイナミックレンジを拡大している．

Pt 薄膜試料の SEM 像と走査点を図 5.3(a) に示した．Pt 薄膜試料の測定では 1 ビーム条件と 3

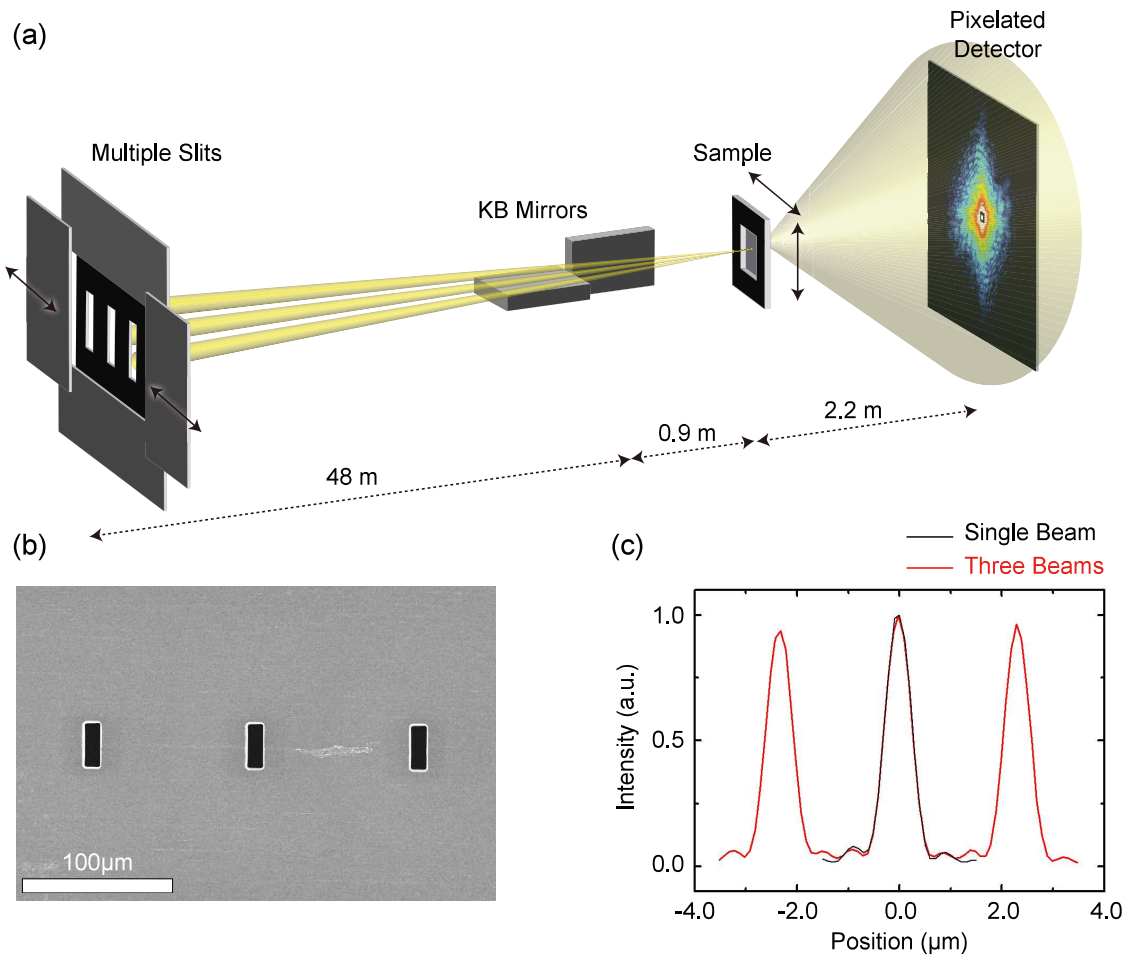

図 5.2　マルチビーム X 線タイコグラフィ測定の模式図．(a) 多重スリットを用いた X 線マルチビーム照明系．(b) 多重スリットの SIM 像．スケールバーは 100 μm を表す．(c) 3 ビーム利用時の水平方向集光強度分布．

表 5.1　Pt 薄膜試料と MnO 粒子試料の測定条件．

Sample Material	Pt	MnO
Energy (keV)	6.5	6.5
Beam Number	1&3	3
Step Number (H×V)	6×25	6×20
Step Size (nm)	300	300
Exposure Time (s)	10	5
Camera Length (m)	2.222	2.222
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	75	75
Real-Space Pixel Size (nm)	12.5	12.5

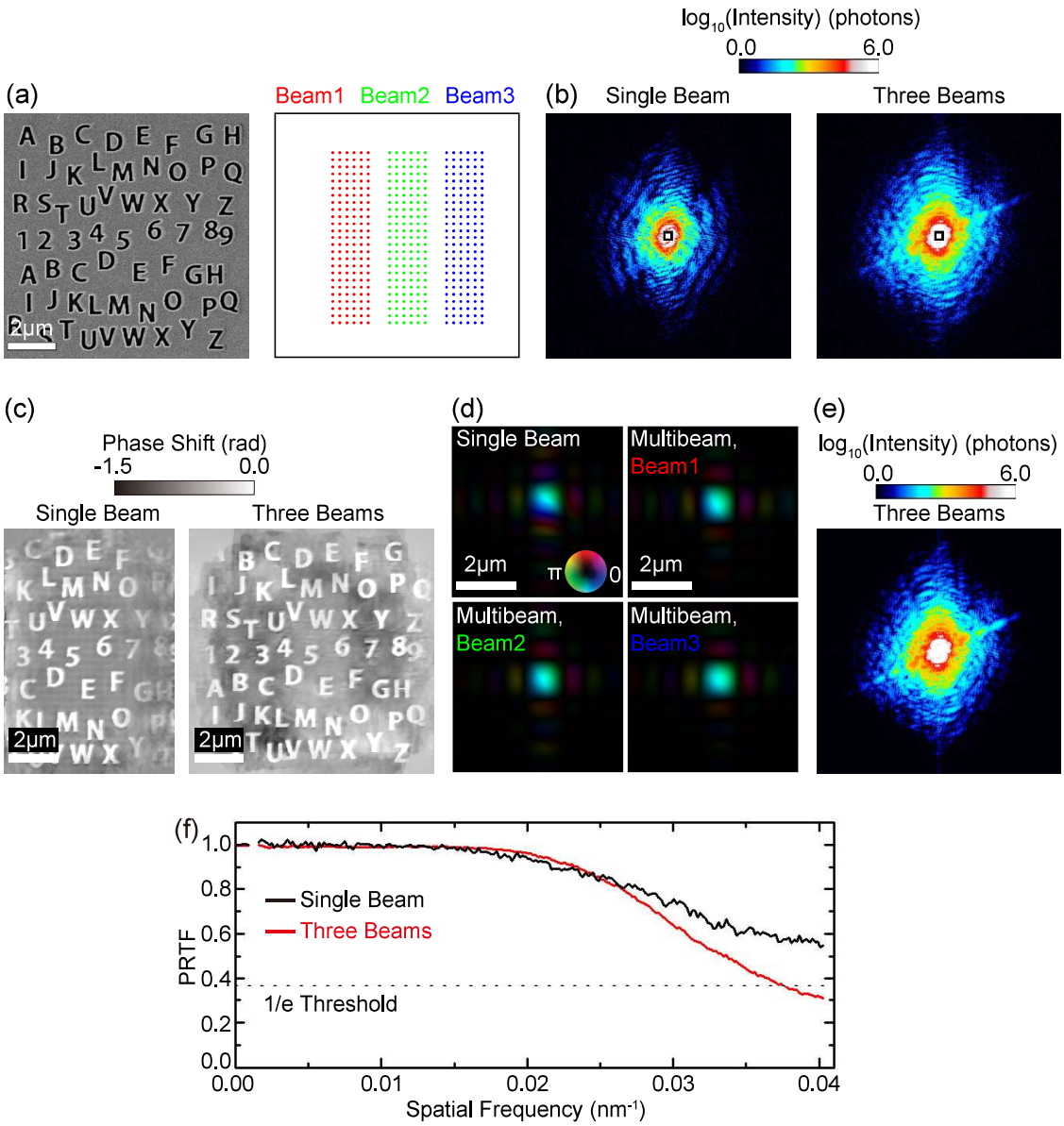

図 5.3 Pt 薄膜試料の再構成像．(a) SEM 像と走査点．(b) 1 ビーム，3 ビーム利用時の回折パターン．(c) 再構成試料位相像．(d) 1 ビーム利用時の再構成照射関数と 3 ビーム利用時の再構成照射関数．シングルビームにおける波動場はマルチビームにおける第 2 ビームに対応する．(e) 再構成像から計算された 3 ビーム利用時の回折パターン．(f) 1 ビーム，3 ビーム利用時の PRTF．スケールバーは 2 μm を表す．

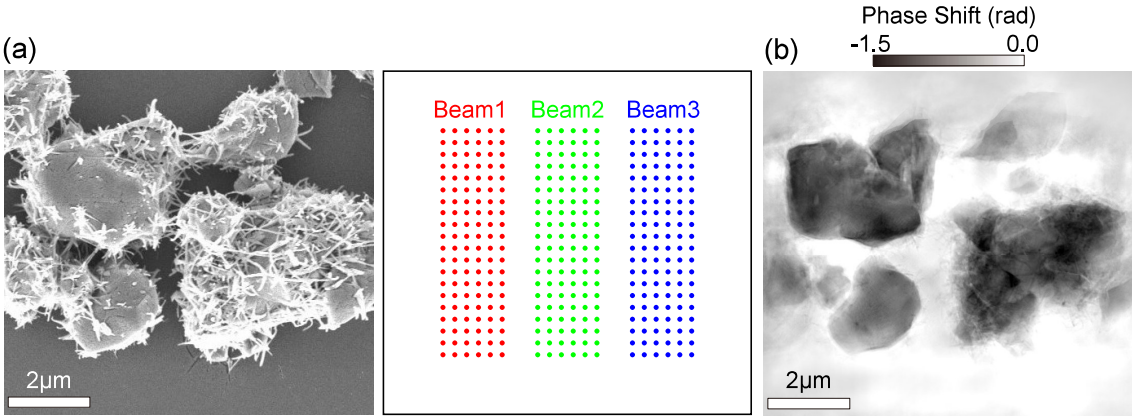

図 5.4　MnO 粒子試料の再構成像．(a) SEM 像と走査点．(b) 再構成された試料関数位相像．スケールバーは 2 μm をそれぞれ表す．

ビーム条件で実験しており，1 ビーム測定では多重スリット中央のスリットを使用した．図 5.3(b) では 1 ビーム利用時と 3 ビーム利用時の回折パターンを比較しており，ビーム数の増加に伴ってスペックル構造が顕著に変化していることが分かる．マルチビーム位相回復における反復回数は 2900 回とし，TV 正則化は 300 反復毎に実行した．正則化パラメータは逆空間誤差が最小化するように最適化している．再構成された試料位相像を図 5.3(c) に示す．いずれの再構成像においても線幅 200 nm の文字列パターンが明瞭に再構成されているが，3 ビームを利用することによって再構成視野が約 1.5 倍拡大されている．再構成された照射関数も図 5.3(d) に示しているが，予測される KB ミラー集光波動場に近い照射関数が再構成されている．さらにマルチビーム間がインコヒーレントである仮定が妥当であったかを検証するため，再構成された試料関数を照射関数を利用して 3 ビーム利用時の回折パターンを計算した．この結果を図 5.3(e) に示している．図 5.3(b) と比較すると，スペックル構造がよく一致している．この結果はビーム間が干渉していないことを裏付けており，本計測法と解析法の妥当性を示している．再構成像の空間分解能は PRTF によって評価した．図 5.3(f) を見ると，3 ビームを利用することによって広角領域における PRTF は低下しているものの，殆ど理論限界に近い空間分解能が達成されている．次に MnO 粒子の再構成計算を行った．本実験では 3 ビーム利用時の回折データセットのみを計測している．測定試料の SEM 像と走査点を図 5.4(a) に示しており，図 5.4(b) に示される試料位相像と一致している．水平走査点数は白金薄膜試料を測定した場合と同一であるため，本実験解析においても 1 ビーム再構成時と比較すると再構成視野が約 1.5 倍に拡大されている．以上の結果から，多重スリットを利用したマルチビーム X 線照明光学系を用いたマルチビーム X 線タイコグラフィによって，光源強度を約 3 倍有効活用しつつ，約 1.5 倍以上広い視野を観察することに成功した．

最後に Pt 薄膜試料と MnO 粒子試料に対する TV 正則化の有無による再構成像の変化を調査し

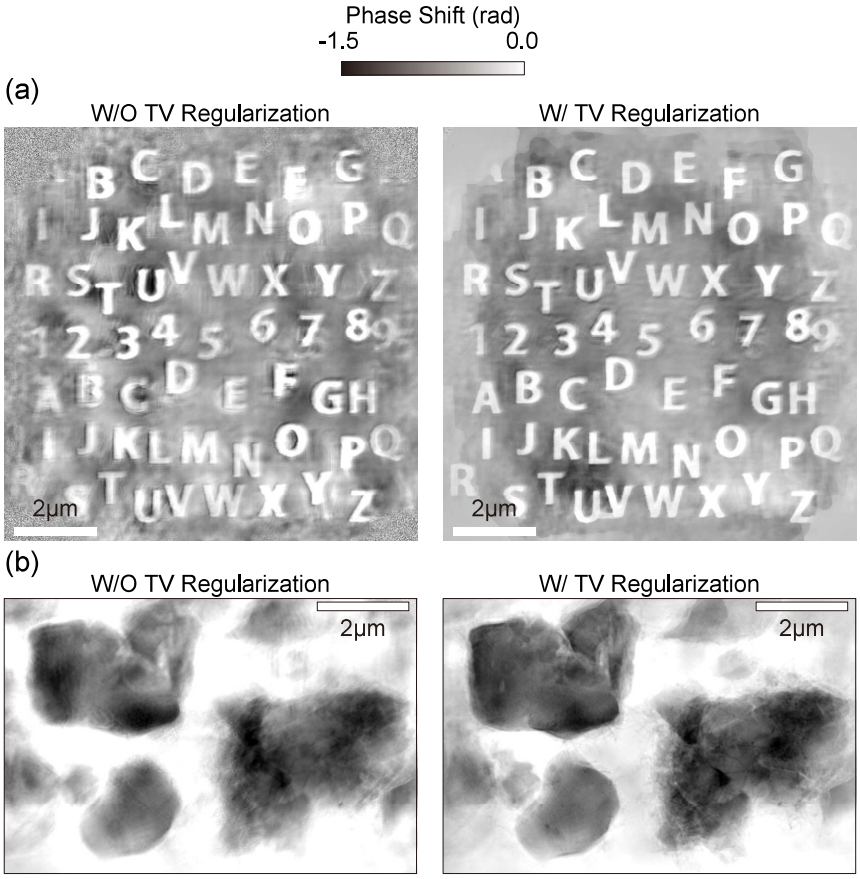

図 5.5 TV 正則化の有効性．(a) Pt 薄膜試料の比較．(b) MnO 粒子試料の比較．スケールバーは 2 μm をそれぞれ表す．

た．図 5.5(a) では Pt 薄膜試料の再構成像を比較している．TV 正則化を利用しない場合であっても文字列は概ね再構成されてはいるものの，Pt 膜上に別の文字の輪郭が存在していることが分かる．これに対して TV 正則化を利用した場合では，Pt 膜上にそのような再構成アーティファクトは確認されなかった．また両者を比べると TV 正則化を利用した場合は文字の境界がより急峻に変化しており，これは SEM 像と比較すると正しい描像である．したがって Pt 薄膜試料のマルチビーム再構成において，TV 正則化は有効に機能していることが確認された．図 5.5(b) では連続構造体である MnO 粒子試料を再構成した結果を比較している．TV 正則化を利用しなかった場合は，Pt 薄膜試料のときと同様に，粒子境界の空間分解能が低い．また本実験で測定した MnO 粒子試料には，図 5.4(a) の SEM 像で確認できるように線状の微細構造が含まれているが，それらも分解されていない．一方で TV 正則化を使用した場合は，粒子境界や微細構造まで再構成されていることが確認できる．以上の結果からマルチビーム X 線タイコグラフィ位相回復における TV 正則化は，離散構造体に対しても有効であると結論付けられる．

5.2.4 計算機実験

我々の実験系において利用可能なビーム数の上限は集光ミラーのアクセプタンスによって 3 ビーム程度で制限されている．しかし SPring-8 BL29XUL EH3 における水平方向のビームサイズは約 1.6 mm であるため，110 μm 間隔の多重スリットを利用した場合，十分にアクセプタンスの大きな集光ミラーを用いれば 10 以上のビームを利用できる．このとき複素振幅が酷似したビームの数が増加することによって，位相回復計算の収束性が低下することが懸念される．この状況を回避するためにはビーム毎に波面を差異化することが効果的であり，特にランダムモジュレータを導入すると位相回復計算の収束性が向上することが期待できる [156, 157]．そこで計算機実験によって，ランダムモジュレータの有無毎にマルチビーム X 線タイコグラフィにおいて利用可能な最大ビーム数を調査した．

計算機シミュレーションでは，X 線エネルギーは 6.5 keV，KB ミラーによる集光径は 510 nm，走査点数は 6×25 点，走査間隔は 300 nm，ビーム間隔は 2.2 μm と設定した．試料モデルには 8 bit/pixel 標準画像を複数枚結合した画像を利用し，最大厚さ 200 nm の Ta に相当する複素透過関数を与えた．ランダムモジュレータは，厚さ 500 nm の Au 薄膜に直径 100 nm の貫通穴を 250×250 nm^{-2} の密度でランダム配置した構造である．このモジュレータは既存の電子線リソグラフィ技術によって実際に作製可能な構造である．ランダムモジュレータを利用する場合は，試料をランダムモジュレータの下流 500 μm に配置し，試料–ランダムモジュレータ間の波動伝播は式 (2.7) で表現される角スペクトル法によって行った．回折強度計算において Poisson ノイズ等は考慮していない．ランダムモジュレータ無しの入射波動場と回折パターンを図 5.6(a),(b) に，ランダムモジュレータ有りの入射波動場と回折パターンを図 5.6(c),(d) に示している．ランダムモジュレータを用いた場合は入射波動場が変調されており，回折パターンではモジュレータに由来する散乱パターンが支配的である．反復回数は 2000 回とし，300 反復毎に TV 正則化を適用した．照射関数は既知情報として取り扱い，位相回復計算中で更新は行っていない．位相回復計算の収束性を定量的に評価するために以下に示す実空間誤差を導入した．

$$E_{real} = \frac{\sum_{\boldsymbol{r}} \mid T(\boldsymbol{r}) - \gamma T^{rec}(\boldsymbol{r}) \mid^2}{\sum_{\boldsymbol{r}} \mid T(\boldsymbol{r}) \mid^2} \tag{5.9}$$

$$\gamma = \frac{\sum_{\boldsymbol{r}} T(\boldsymbol{r}) \cdot T^{rec*}(\boldsymbol{r})}{\sum_{\boldsymbol{r}} \mid T^{rec}(\boldsymbol{r}) \mid^2} \tag{5.10}$$

$O(\boldsymbol{r})$ が元画像の複素透過関数，$O_{rec}(\boldsymbol{r})$ が再構成像の複素透過関数を表現している．

図 5.6(e) はモジュレータ無しの場合において，1 ビーム，4 ビーム，5 ビーム利用時の再構成像を示している．1 ビーム再構成と比較すると，4 ビームを利用することによって大幅に再構成視野が拡大されている．しかし，ビーム数を 5 に増やしたところで像質が急激に悪化した．一方で図 5.6(f)

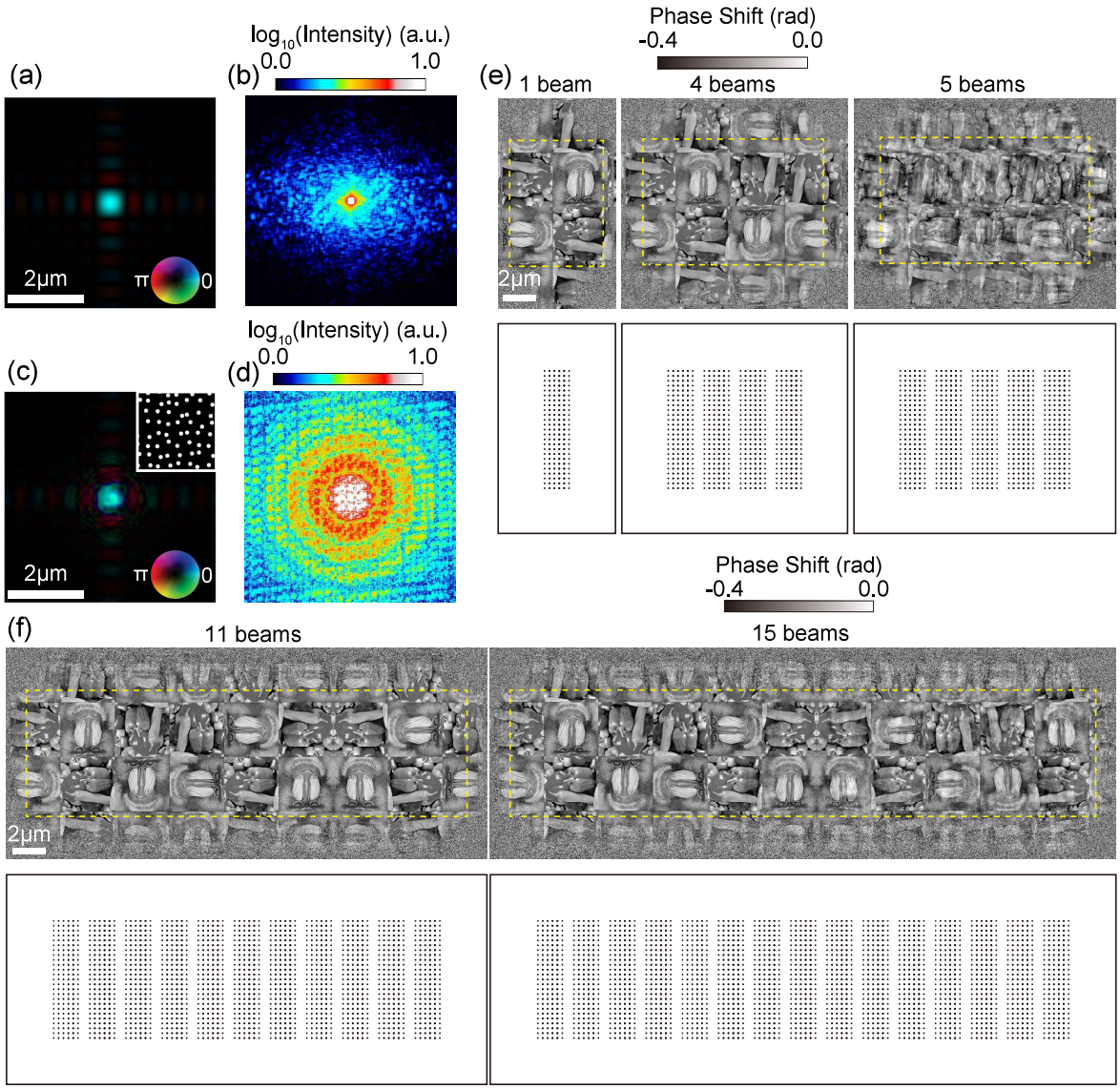

図 5.6 ランダムモジュレータの有効性．(a) ランダムモジュレータ無しの入射波動場．(b) ランダムモジュレータ無し，4 ビーム利用時の回折パターン．(c) ランダムモジュレータ有りの入射波動場．右上の挿入図は試料上流に配置したランダムモジュレータの一部を示しており，スケールは (c) と同じである．なおモジュレータのパターンはビーム毎に乱数的に変化させており，同一のパターンは存在しない．(d) ランダムモジュレータ有り，11 ビーム利用時の回折パターン．(e) ランダムモジュレータ無しの 1 ビーム，4 ビーム，5 ビーム利用時の再構成位相像とそれらの走査点．(f) ランダムモジュレータ有りの 11 ビーム，15 ビーム利用時の再構成位相像とそれらの走査点．再構成像中の黄色領域内部が実空間誤差を評価するために利用した範囲である．スケールバーは 2 μm を表す．

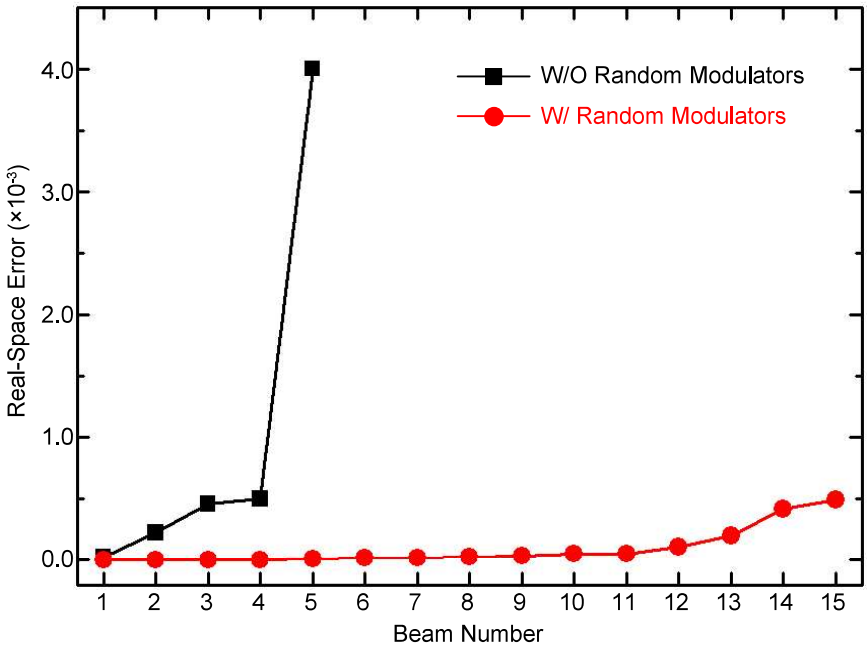

図 5.7　実空間誤差のビーム数依存性.

は，モジュレータ有りの場合において 11 ビーム，15 ビーム利用時に再構成された試料像を示している．モジュレータを利用することによってビーム数を 10 以上にまで増加させても高い像質が維持されており，波面変調が効果的であることが判明した．15 ビーム利用時においても，若干の再構成アーティファクトは認められるものの，依然として試料構造は明確に識別可能である．図 5.7 に示した実空間誤差のビーム数依存性を見ると，モジュレータ無しの場合はビーム数が 4 から 5 に増加するところでエラー値が急増しているが，モジュレータ有りの場合はエラー値の上昇も大幅に抑えることに成功している．以上の結果から，ランダムモジュレータを導入したマルチビーム X 線タイコグラフィでは，放射光源を 10 倍以上有効に利用できる可能性が示された.

5.3　多重デフォーカスコヒーレント X 線回折イメージング

5.3.1　多重デフォーカス測定

測定スループットを向上する目的においては，シングルショットイメージングが理想的である．そこで X 線タイコグラフィではなく，平面波照明型 CXDI を発展させる方向性で着想を得た手法が MDCXDI である [149]．もともと CXDI の照明光学系は試料直前にピンホールとガードスリットを配置するシンプルな配置であったが [158]，現在では CXDI においても光子密度を高めるために集光光学系を用いることが一般化した．集光光学系を用いる場合，平面波照明近似を満足するためには測

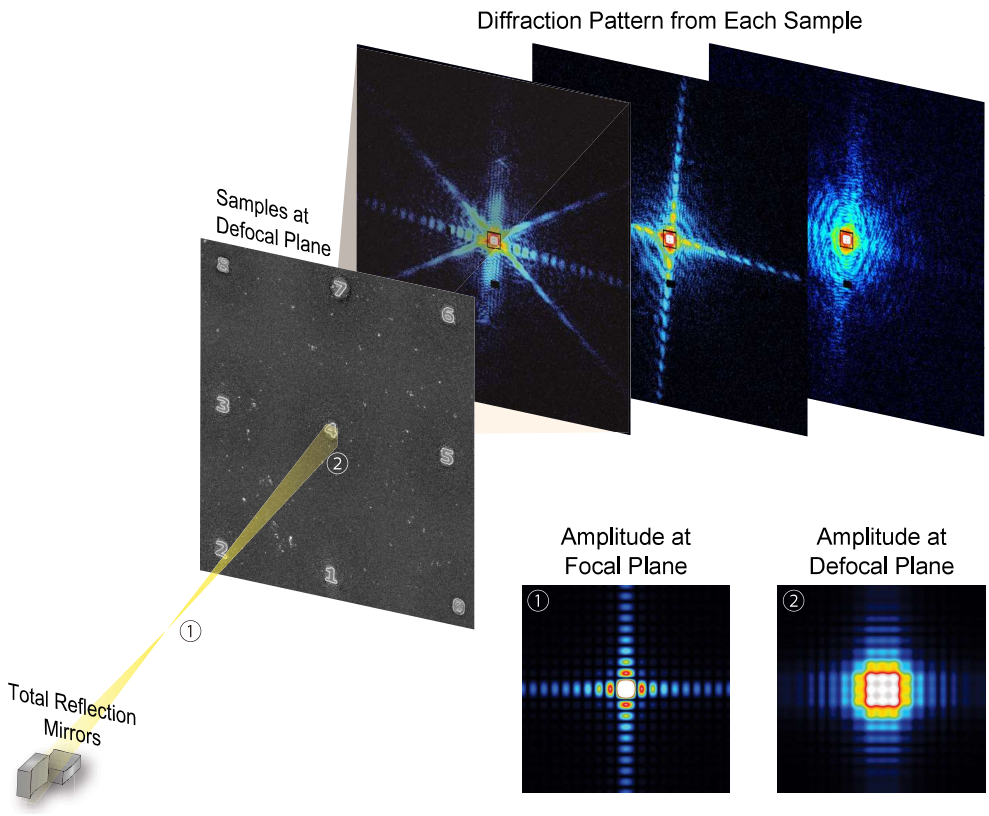

図 5.8 MDCXDI 測定の模式図.

定試料は集光径よりも十分小さくなければならない．例えば 1 μm 集光光学系において観察可能な試料サイズは数 100 nm である [159]．したがって観察可能な試料は大幅に制限されてしまう．しかし平面波照明を前提としなければ，試料サイズに対する制約を緩和することができる．つまり，デフォーカス照明を利用すれば良い．デフォーカス位置は試料が完浴するように設定するため，原理的には，試料サイズに対する制約は無くなる．またデフォーカス照明を用いると，試料関数と照射関数の相対位置が固定されて収束性が向上する利点もある [160]．この特長を活用する手法として，照明光学系に FZP を利用をする Fresnel CXDI [161] やキーホール CXDI [162] などが提案された．これらの方法の最大の難点は，所望の空間分解能程度の位置精度で，照明領域も含めて予め照射関数を決定しておかなければならなかった点である．当時は X 線タイコグラフィが登場していなかったため，集光素子の瞳関数をサポート関数に利用して照射関数を再構成する手法 [163] が用いられていたが，この反復計算の収束性は低く，何よりも瞳関数を高精度に決定することは容易ではなかった．特にレンズ収差も考慮した一般化瞳関数を既知情報として利用することはほとんど不可能である．結局，X 線タイコグラフィが確立され始めたことに伴い，デフォーカス照明型 CXDI に関する研究は 2010 年代には下火となった．

我々が提案する MDCXDI では，図 5.8 に示すように，デフォーカス配置した複数の試料からの

回折パターンを計測する．そしてこの回折データセットに対して MDCXDI 位相回復計算を実行することによって，測定したすべての試料関数と照射関数を同時に再構成する．したがって Fresnel CXDI や Keyhole CXDI で忌避されていた照射関数を決定する煩雑さを克服することができる．一方で X 線タイコグラフィのように一つの測定試料をビーム径以下の走査間隔で二次元走査する必要もない．MDCXDI では複数個の孤立試料の回折パターンを計測する必要はあるものの，Pt/CZ-x に代表される不均一系の物性評価のためにはそもそも複数個の粒子を測定して構造的・化学的統計を議論しなければならない．したがって不均一材料系を対象とする研究においては，デフォーカス照明型 CXDI にも優位性を見出すことができる．また MDCXDI には，LCLS (Linac Coherent Light Source) [164] や SACLA (SPring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser) [165] において供給される X 線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser, XFEL) を光源とするフェムト秒ナノイメージングを展開できる可能性もある．我々は MDCXDI の反復的位相回復アルゴリズムを開発し，計算機実験によって実現可能性を検討した後，原理実証のための放射光実験を SPring-8 において行った．

5.3.2 多重デフォーカス位相回復法

MDCXDI では，平面波照明型 CXDI と同様に，測定試料が孤立していることを利用して試料像を再生する．ここでは反復的位相回復法が機能するための必要条件として MDCXDI のオーバーサンプリング条件を考察する．MDCXDI では N 個の試料関数と 1 個の照射関数を N 個の回折パターンから再構成することを考えている．このとき式 (2.61) によって表現されるオーバーサンプリング条件は次のように修正される．

$$NN_xN_y\left(1-\frac{1}{\sigma_x\sigma_{y,MD}}\right)\geq N\frac{N_xN_y}{2}+N_xN_y \tag{5.11}$$

右辺第二項は照射関数を再構成することに伴う未知数の増加を表現している．この不等式をオーバーサンプリング比 $\sigma_x\sigma_{y,MD}$ について整理すると，

$$\sigma_x\sigma_{y,MD}\geq\frac{2N}{N-2} \tag{5.12}$$

となり，オーバーサンプリング比 $\sigma_x\sigma_{y,MD}$ は試料数 N に依存することが分かる．そして少なくとも 3 個以上の試料が必要であることも分かる．このとき $\sigma_x\sigma_{y,MD}=6$ である．試料数 N について極限を考えると，

$$\lim_{N\to\infty}\sigma_x\sigma_{y,MD}=2 \tag{5.13}$$

が得られ，試料数が増えるにつれて $\sigma_x\sigma_{y,MD}$ は平面波照明型 CXDI のオーバーサンプリング条件に漸近することが確認できる．

次に MDCXDI 位相回復における更新式の表現を考える．MDCXDI の位相回復計算では，一つの照射関数 $P(\boldsymbol{r})$ と複数の試料複素透過関数 $T_j(\boldsymbol{r})(j=1\cdots N)$ を回折データセット $I_j(\boldsymbol{k})$ から再構成することを考えるが，基本的な計算手順はタイコグラフィの場合と同様である．第 i 反復における逆空間拘束は，

$$\Psi_j^{i'}(\boldsymbol{k}) = \frac{\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})}}{|\Psi_j^i(\boldsymbol{k})|}\Psi_j^i(\boldsymbol{k}) \tag{5.14}$$

によって与えられる．また，第 i 反復における試料関数に対する実空間拘束は，

$$T_j^{i+1}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} T_j^i(\boldsymbol{r}) + \dfrac{P^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_j^i(\boldsymbol{r})\}}{|P^i(\boldsymbol{r})|^2} & (\boldsymbol{r} \in S \cap \arg(T_j^i(\boldsymbol{r})) \leq 0) \\ T_j^i(\boldsymbol{r}) - \alpha\dfrac{P^{i*}(\boldsymbol{r})}{|P^i(\boldsymbol{r})|^2}\psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) & (otherwise) \end{cases} \tag{5.15}$$

によって与えられる．また別の更新式として，

$$T_j^{i+1}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} T_j^i(\boldsymbol{r}) + \dfrac{P^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_j^i(\boldsymbol{r})\}}{|P^i(\boldsymbol{r})|^2} & (\boldsymbol{r} \in S \cap \arg(T_j^i(\boldsymbol{r})) \leq 0) \\ 1 & (otherwise) \end{cases} \tag{5.16}$$

を適用することも可能である．上式は波動場既知のトップハットビーム照明を仮定すると Hybrid Input Output (HIO) アルゴリズムおよび Error Reduction (ER) アルゴリズムにそれぞれ帰着する [25]．一般的に，ER アルゴリズムは収束は早いが局所解に陥り易く，HIO アルゴリズムは収束は遅いが大域解に至り易い．平面波照明型 CXDI では HIO アルゴリズム，Fresnel CXDI では ER アルゴリズムが用いられることが多い．一方で照射関数に対する実空間拘束は，

$$P^{i'}(\boldsymbol{r}) = P^i(\boldsymbol{r}) + \frac{T_j^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_j^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_j^i(\boldsymbol{r})\}}{|T_j^i(\boldsymbol{r})|^2} \tag{5.17}$$

によって与えられる．この更新をすべての試料に対して適用して P^{i+1} を得る．また MDCXDI においてもマルチモード解析を導入できる．照射関数のモード数を M とすると逆空間拘束は，

$$\Psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{k}) = \frac{\sqrt{I_j(\boldsymbol{k})}}{\sqrt{\sum_{m=1}^{m=M}|\Psi_{j,m}^i(\boldsymbol{k})|^2}}\Psi_{j,m}^i(\boldsymbol{k}) \tag{5.18}$$

と修正される．一方で実空間拘束は，

$$T_j^{i+1}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} T_j^i(\boldsymbol{r}) + \dfrac{\sum_{m=1}^{m=M} P_m^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{n,k}^i(\boldsymbol{r})\}}{\sum_{m=1}^{m=M}|P_m^i(\boldsymbol{r})|^2} & (\boldsymbol{r} \in S \cap \arg(T_j^i(\boldsymbol{r})) \leq 0) \\ T_j^i(\boldsymbol{r}) - \alpha\dfrac{\sum_{m=1}^{m=M} P_m^{i*}(\boldsymbol{r})}{\sum_{m=1}^{m=M}|P_m^i(\boldsymbol{r})|^2}\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) & (otherwise) \end{cases} \tag{5.19}$$

$$T_j^{i+1}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} T_j^i(\boldsymbol{r}) + \dfrac{\sum_{m=1}^{m=M} P_m^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^i(\boldsymbol{r})\}}{\sum_{m=1}^{m=M}|P_m^i(\boldsymbol{r})|^2} & (\boldsymbol{r} \in S \cap \arg(T_j^i(\boldsymbol{r})) \leq 0) \\ 1 & (otherwise) \end{cases} \tag{5.20}$$

$$P_m^{i'}(\boldsymbol{r}) = P_m^i(\boldsymbol{r}) + \frac{T_j^{i*}(\boldsymbol{r})\{\psi_{j,m}^{i'}(\boldsymbol{r}) - \psi_{j,m}^i(\boldsymbol{r})\}}{|T_j^i(\boldsymbol{r})|^2} \tag{5.21}$$

によってそれぞれ表現される．以上の処理を計算が収束するまで行うことで，複数の試料関数と複数の照射関数が同時に再構成されると考えた．

5.3.3 計算機実験

MDCXDI では，式 (5.12) のオーバーサンプリング条件からも分かるように，試料数が多いほど収束性が向上することが予想される．そこで本手法が機能するために必要な試料数を見積もるために，SPring-8 BL29XUL における放射光実験を想定した計算機実験を行った．6.5 keV に単色化されたコヒーレント X 線を KB ミラーによって二次元集光し，測定試料は集光点から 10 mm 下流に配置する実験系を仮定した．回折限界集光径は 500 × 500 nm ^{2} (FWHM) 程度に設定し，デフォーカス位置では 2×2 μm^2 (FWHM) 程度にまで拡がっている．デフォーカス面への波動伝播は式 (2.7) の角スペクトル法を用いて計算している．試料モデルには，厚さ 200 nm，大きさ 2×2 μm^2 の W に相当する複素透過関数を与えた．また試料形状としてはアルファベットや数字の文字を与えた．試料毎のコヒーレント X 線回折パターンは，CCD 検出器を用いて計測する場合についてそれぞれ計算し，式 (2.62) によって表現される平面波照明型 CXDI におけるオーバーサンプリング条件を満足している．回折強度の計算において Poisson ノイズなどは考慮せず，コヒーレント照明が達成されている状況を想定することにより，測定手法の限界を見極めることを目的としている．試料数は最大で 35 個としており，以下の誤差関数を定義して位相回復計算の収束性を評価した．

$$E_{real} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{j=N}\sqrt{\frac{1}{N_x N_y}\sum_{\boldsymbol{r}}|\arg\{T_j^{rec}(\boldsymbol{r})\} - \arg\{T_j^{true}(\boldsymbol{r})\}|^2} \tag{5.22}$$

上式は入力した試料関数位相像 $\arg(T_j^{true})$ と，再構成された試料関数位相像 $\arg(T_j^{rec})$ との二乗平均誤差を評価している．位相回復計算におけるすべての初期試料関数は真空とし，初期照射関数は Gaussian としている．すなわち試料関数や試料関数に関する事前情報が一切無い情報から計算を開始した．再構成計算では WPOA [80] を適用し，試料関数に対する実空間更新式としては式 (5.15) を用いた．解析に用いる試料数を変化させながら再構成された試料関数位相像を図 5.9(a)，照射関数振幅像を図 5.9(b) にそれぞれ示している．試料数が 20 個程度では試料関数も照射関数もまったく再構成されていないが，試料数が増加するにしたがって像質が改善する様子が確認された．試料数が 28 個を超えた辺りで入射強度の大きな領域から再構成像を認識することが出来るようになり，試料数が 35 個のときでは殆ど完全に試料関数と照射関数が同時に再構成されている．図 5.9(c) は誤差関数の試料数依存性を評価した結果を示している．試料数が増加するにしたがって収束性が改善する傾向が確認され，試料数が 30 を超えたところで位相回復計算が安定している．位相回復計算の収束性

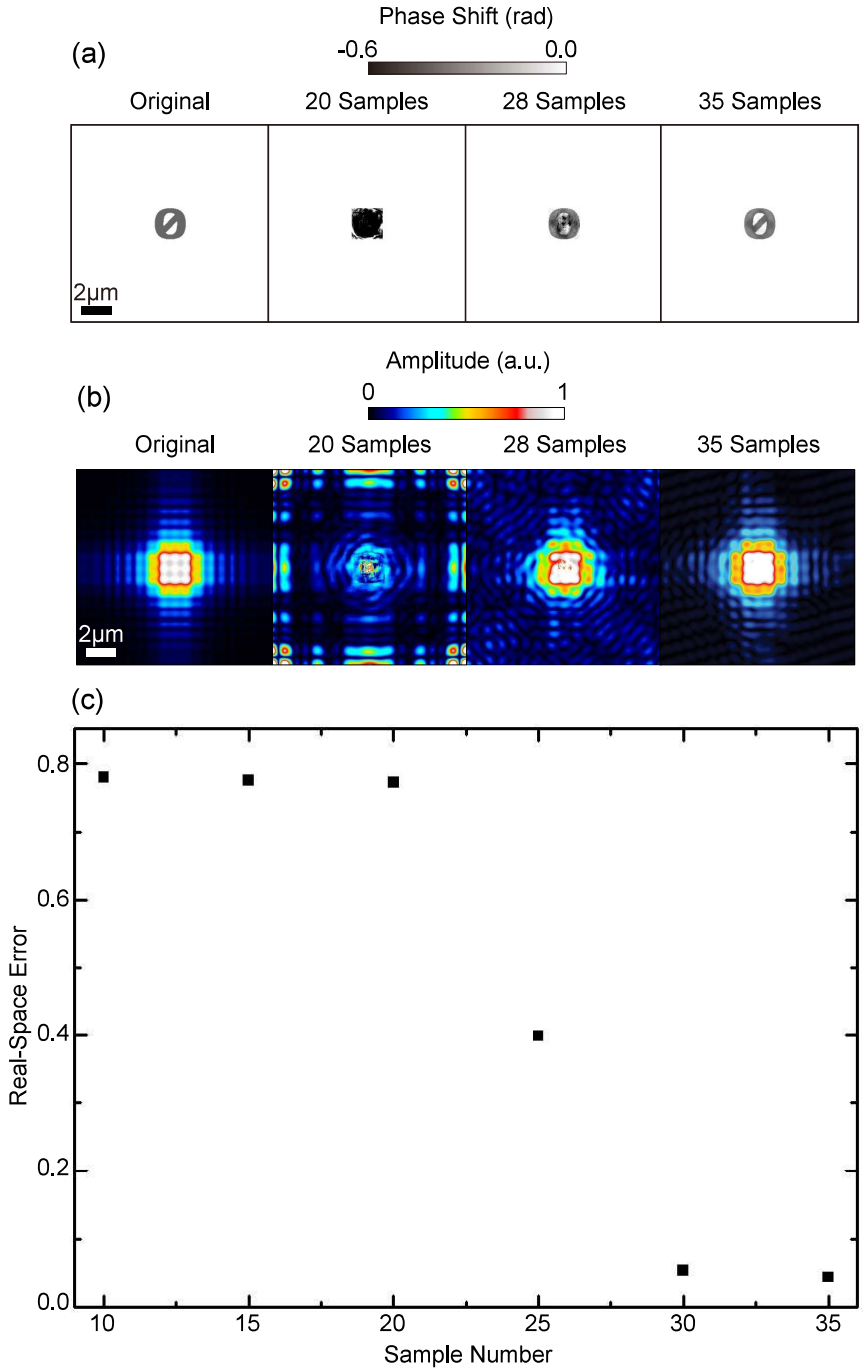

図 5.9 実空間誤差の試料数依存性．(a) 試料関数位相像．元画像と再構成画像を示している．(b) 照射関数振幅像．元画像と再構成画像を示している．(c) 実空間誤差の試料数依存性．スケールバーは 2 μm を表す．

は初期照射関数にも大きく依存するため，真値に近い照射関数が入力できれば試料数を減少することができる．またマルチビーム X 線タイコグラフィの場合と同様に，試料関数の構造平滑性を事前情報として利用することや，試料直前に波面変調子を導入することによる収束性の向上も期待できる．本計算ではすべての試料が同じデフォーカス面に配置されている系を考えたが，MDCXDI は試料毎に異なるデフォーカス面を採用する実験系においても解析することが可能である．この場合は試料関数の更新前に照射関数の伝播計算を取り入れなければならないが，入射波動場は試料面毎に変化するため，照射関数に関してより多くの情報を取得することができ，より高い収束性が得られることが期待される．

5.3.4 放射光実験

放射光実験は表 5.2 に示す条件において行った．6.5 keV に単色化された X 線を KB ミラー集光光学系によって 500 nm 程度に二次元集光し，デフォーカス配置された複数個の測定試料に照射した．測定試料として，Si_3N_4 メンブレン上に厚さ 200 nm，大きさ 2×2 μm^2 のアルファベット・数字を象った W 構造体を 32 個作製した．W 構造体の成膜には，$W(CO_6)$ ガスに Ga^+ イオンを衝突させることで解離・蒸着させる FIB deposition を利用した．測定試料は集光点から約 10 mm 下流の位置に配置し，回折パターンは試料から 1.219 m 下流に配置した真空対応・直接撮像型 CCD 検出器 (Princeton Instruments, PyLoN 1300) によって計測した．露光時間は試料あたり 40 s とした．検出器の直前には検出器が飽和することを防ぐために厚さ 10 μm かつ 640×640 μm^2 の Ta 製アテネータを配置し，実効的な回折強度ダイナミックレンジを拡大させた．本実験条件における全周期空間分解能は 40 nm である．このときオーバーサンプリング比は約 6 であり，MDCXDI に要求されるオーバーサンプリング条件を満たしている．

反復的位相回復計算の反復回数は 2500 回とした．2000 回以降は 200 反復毎に Shrink Wrap アルゴリズム [166] を適用してサポート関数を動的に更新した．初期試料関数には乱数を入力し，初期サポート関数は試料サイズと実空間ピクセルサイズを考慮した矩形サポートを設定した．本解析における照射関数のモード数は 2 としている．第 1 モードに対する初期照射関数には KB ミラーの設計パラメータから計算されたデフォーカス波動場を入力した．一方で第 2 モードに対する初期照射関数には乱数を与えている．図 5.10(a) に再構成された 32 個の試料関数およびその SEM 像，図 5.10(b) に再構成された 2 個の照射関数を示している．照射関数は Gram–Schmidt 法によって互いに直交化されている．再構成像はいずれも SEM 像と良く一致しており，再構成計算が機能していることが示された．照射関数を見ると，第 1 モードのプロファイルが予想されるデフォーカス波動場に類似している．どのモードにどの程度の光子数が含まれているかを定量化するために占有率を導入した．第

表 5.2 W 文字試料の測定条件.

Sample Material	W
Energy (keV)	6.5
Sample Number	32
Exposure Time (s)	40
Camera Length (m)	1.219
Reciprocal-Space Pixel Size (μm)	20
Real-Space Pixel Size (nm)	40

m モードの照射関数の占有率 o_m は

$$o_m = \frac{\sum_{\boldsymbol{r}} |P_m(\boldsymbol{r})|^2}{\sum_{m=1}^{m=M} \sum_{\boldsymbol{r}} |P_m(\boldsymbol{r})|^2} \tag{5.23}$$

によって定義される．占有率を計算した結果，第 1 モードが 84.2%，第 2 モードが 15.8% であった．第 1 モードが支配的であるものの，第 2 モードの寄与も比較的大きい．通常，コヒーレント照明系における高次モードの寄与は数 % である．MDCXDI はタイコグラフィと同じように入射波動場が変化しないことを前提としているが，本実験ではデータ測定に 24 時間以上を要しており，集光素子等の姿勢変化によって測定中に波動場が変化したことが第 2 モードが出現した主要因であると思われる．例えば AKB ミラーを照明光学系として利用すれば，第 2 モードを寄与を抑えた状態で MDCXDI 測定が可能であったと思われる．

本集光光学系において平面波照明型 CXDI 測定によって観察できる試料サイズは数 100 nm 程度であったが [159]，MDCXDI を利用することによって約 1 桁大きな 2 μm 程度の大きさの試料を再構成することに成功した．タイコグラフィ測定において同等の大きさの試料を観察するためには 50 以上の回折パターンが必要であるため，孤立物体の観察に限れば MDCXDI の方がタイコグラフィよりも短い時間で測定を完了できる．なお MDCXDI では試料と同等程度のビーム径の X 線を照明すれば良いため，入射 X 線強度の利用効率の観点においても X 線タイコグラフィと同等である．一方で，MDCXDI の試料像再構成の成否は式 (5.12) のオーバーサンプリング比によって決定されるため，試料サイズがサンプリング限界に漸近すると実験配置を変更する必要性がある．例えば本光学系においては観察可能な試料サイズは，試料を十分な数だけ測定する場合を考えると，最大で 3×3 μm^2 程度であることが見積もられる．オーバーサンプリング比を増加させてより大きな試料を再構成するためには，式 (2.63) を参照すると，カメラ長を延ばす，あるいはよりピクセルサイズの小さな検出器を用いることが有効である．入射 X 線エネルギーに拘泥しなければ，より低エネルギー領域の X 線を利用することによってもオーバーサンプリング比は稼げる．

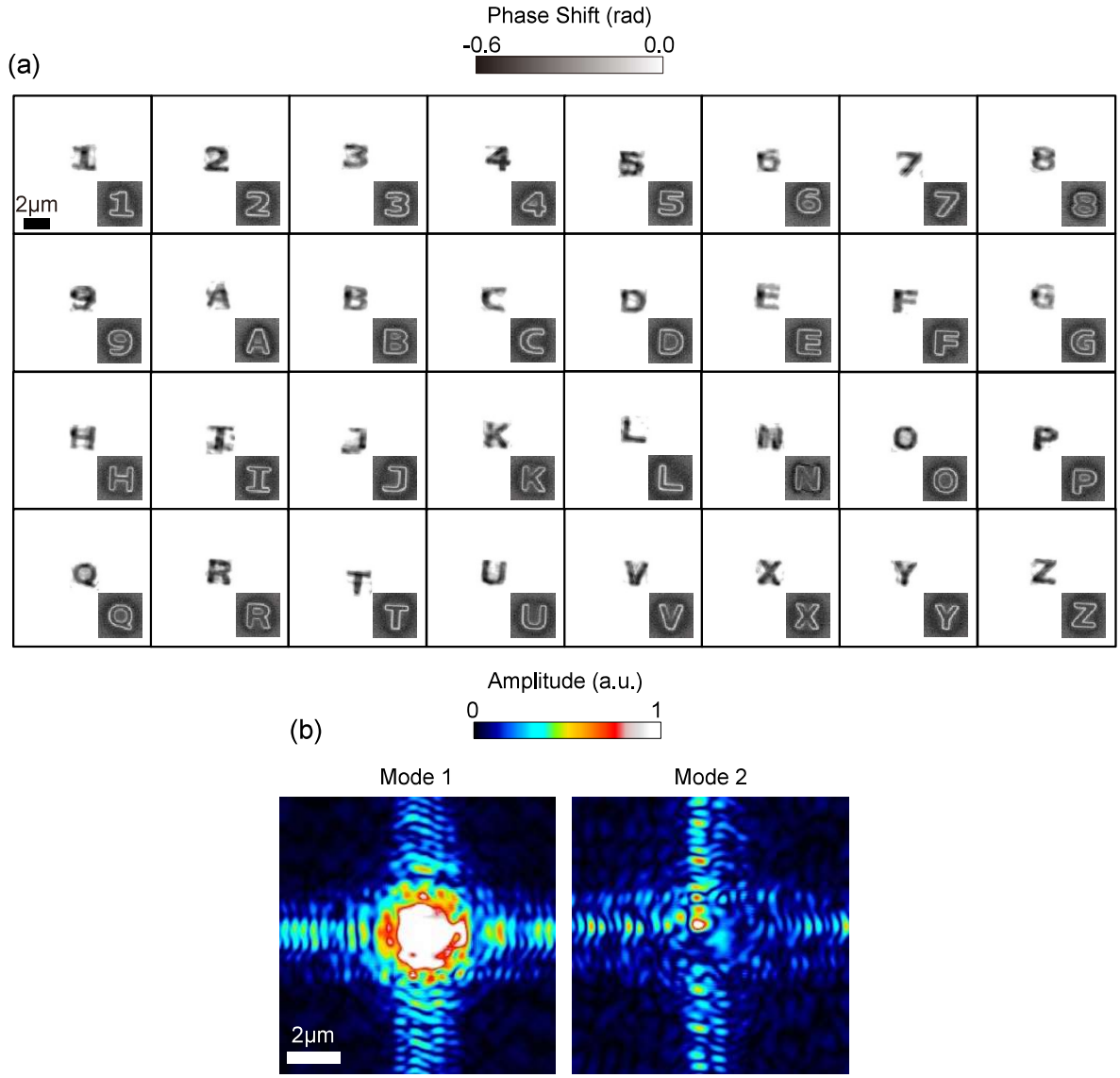

図 5.10　W 文字試料の再構成像．(a) 再構成試料位相像と SEM 像．(b) 再構成照射関数振幅像．部分空間コヒーレント照明を考慮するためにマルチモード位相回復を利用している．スケールバーは 1 μm を表す．

最後に MDCXDI に考えられる応用計測について言及する．はじめに．CT 計測が挙げられる．CT 計測においては投影角毎に投影像が変化するため，角度毎に異なる試料を計測していると見做すことができる．そして三次元再構成計算における完全データセットを計測することを考えると，MDCXDI の位相回復に十分な数の回折パターンを計測することもできる．このときに測定試料が再構成視野よりも拡がっていると，再構成アーティファクトが発生する原因となる．この状況を避けるため，タイコグラフィ測定においても CT 計測を行う際には孤立試料を観察することが一般的であり，試料を十分なデフォーカス位置に配置すれば本来サポート拘束によって像再生が可能である．し

たがって，X 線タイコグラフィを MDCXDI で代替した MDCXDI-CT により，試料走査を必要としない高速三次元ナノイメージングを構築することができる．もっともオーバーサンプリング比は犠牲となるため，カメラ長等は適宜調整しなければならない．また別の展開は，前述したように，XFEL を光源とする XFEL-MDCXDI へ応用することである．XFEL を用いた回折実験は破壊計測となるため，照明領域の空間重複が必要な X 線タイコグラフィは適用することができない．SACLA の場合は 1 μm 集光光学系を利用しており [167]，XFEL-MDCXDI を用いることによって数 μm サイズまで観察することが可能になる．すなわち，細胞などの生体系試料を丸ごと再構成できる．このように MDCXDI を用いることで，従来法では困難であった自由度の高い測定系を構築することができる．

5.4 結言

第 5 章では，測定スループットの高いコヒーレント X 線回折イメージング法を開発することを目標として，マルチビーム X 線タイコグラフィと MDCXDI を提案および実証した．以下に本章の内容をまとめる．

1. 放射光源を有効利用した広視野・高分解能イメージングを実現するため，多重スリットと集光ミラーを用いて，互いに干渉しない複数のコヒーレント X 線を試料上の異なる場所に集光するマルチビーム X 線タイコグラフィ光学系を開発した．マルチビーム位相回復ではビーム毎にそれぞれ照射関数と試料関数を再構成するが，より高い収束性を実現するため，試料構造の平滑さを正則化項として目的関数に加える全変動正則化アルゴリズムを作成した．
2. 放射光実験では，作製した Pt 多重スリットを利用し，試料面において水平方向に約 2.2 μm 間隔の集光 X 線マルチビームを生成することに成功した．3 ビーム条件下で Pt 薄膜試料と MnO 粒子試料の回折データセットを計測し，再構成計算を行ったところ，1 ビーム利用時の再構成像と同等の空間分解能で，約 2 倍の再構成視野が得られた．前変動正則化が有効に機能することが実験的にも確認された．
3. 計算機実験では，アクセプタンスが十分大きな集光ミラーが使える場合を想定し，利用可能なビーム数の上限を検討した．波面が同じ集光ビームを増やす場合ではビーム数の上限は 4 であったが，試料直前にランダムモジュレータを導入することで 10 以上のビームを利用できることが判明した．本光学系を利用すれば，放射光源の利用効率を約 1 桁向上することができる．
4. 集光ビーム径よりも大きな孤立試料を非走査観察するため，複数個の孤立試料をデフォーカス照明する MDCXDI を提案した．MDCXDI のオーバーサンプリング条件を考察し，測定したすべての試料関数と照射関数を同時に再構成する反復的位相回復アルゴリズムを作成した．さ

らに部分空間コヒーレント照明条件を考慮できるように，位相回復アルゴリズムをマルチモード拡張した.

5. 計算機実験では，試料関数と照射関数がともに未知の場合であっても，30 個以上の試料の回折パターンを計測すれば MDCXDI の位相回復計算が安定することが示された.
6. 放射光実験では，500 nm 集光光学系を利用し，10 mm 下流にデフォーカス配置された 32 個の 2 μm サイズの試料からの回折データセットを収集した．測定した回折データセットに対して再構成計算を行ったところ，32 個の試料関数と 2 個の照射関数を同時再構成することに成功した.

第 6 章

結論

6.1 総括

本論文では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの開発と触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用に関する一連の研究をまとめた．X 線スペクトロタイコグラフィはこれまで軟 X 線領域において注力されてきたが，硬 X 線領域においては未踏であった．硬 X 線領域では X 線吸収量が微弱であり，ナノスケールで XAFS を再構成することが解析的に困難であったからである．そこで本研究では複素透過関数に対する KKR を利用した計算精度の高い反復的位相回復アルゴリズムを作成し，硬 X 線領域におけるナノスケール XAFS の再構成と解析に初めて成功した．次に硬 X 線スペクトロタイコグラフィを固体触媒材料の酸化状態ナノイメージングに展開し，粒子構造と酸化状態の間の相関関係を議論した．さらに，CT 計測を導入することによって触媒材料内部における酸化状態分布を三次元可視化することにも成功した．三次元酸化状態画像の解釈にデータマイニング解析を適用し，酸素吸蔵反応は四段階に分類できることを解明した．最後に，硬 X 線スペクトロタイコグラフィの時分割計測への展開を意識した技術基盤として，マルチビーム X 線タイコグラフィと MDCXDI を考案した．そして計算機実験と放射光実験の両面から，これらの新規ナノイメージング法の有用性を詳らかにした．以下に各章で得られた結果を示す．

第 1 章では，研究背景と研究目的を述べた．X 線顕微鏡分野における X 線タイコグラフィの位置づけを示し，X 線スペクトロタイコグラフィを導入した．

第 2 章では，X 線と物質と相互作用を定式化し，X 線スペクトロタイコグラフィの原理を説明した．以下に第 2 章の内容をまとめる．

1. X 線タイコグラフィは走査型レンズレス X 線顕微法であり，複数枚のコヒーレント X 線回折パターンから成る回折データセットを測定する．再構成像の空間分解能は最大散乱角によって決定されるため，レンズ作製精度に依らないナノイメージングが可能である．

2. タイコグラフィ反復的位相回復では，コヒーレント照明時は 1 つの試料関数と 1 つの照射関数を同時再構成し，部分空間コヒーレント照明時は 1 つの試料関数と有限個の照射関数を同時再構成する．
3. X 線吸収分光法は内殻分光技術であり，XANES を測定すれば価数や対称性などの電子状態に関する情報が得られ，EXAFS まで測定すれば結合長や配位数などの原子配置に関する情報が得られる．
4. X 線スペクトロタイコグラフィは X 線タイコグラフィと X 線吸収分光法を融合した手法である．原理的には，XANES を計測すれば化学状態ナノイメージング，EXAFS を計測すれば結合長ナノイメージングなどが実現するが，硬 X 線領域においては未だに実証されていない．

第 3 章では，まず全反射ミラー集光光学系を駆使した硬 X 線タイコグラフィ実験装置と測定性能を示した．そして計算精度を向上する解析手法として KKR 拘束つき位相回復法を考案し，計算機実験においてその優位性を見出した．放射光実験では Mn 酸化物試料を測定し，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを初めて実証した．以下に第 3 章の内容をまとめる．

1. 我々の SPring-8 BL29XUL 実験系においては，全反射ミラー集光光学系として，KB ミラーと AKB ミラーの二つの選択肢がある．AKB ミラーは結像光学素子であり，集光素子として利用することで位置安定性に優れた光学系を構築できるが，反射回数が多いため集光効率は KB ミラーに劣る．いずれの集光光学系においても，焦点面での光子密度は 10^8–10^9 photons/s 程度である．測定試料は真空環境下に配置され，回折パターンは CCD 検出器あるいはピクセルアレイ検出器によって計測される．
2. AKB ミラー集光光学系において，200 nm 厚 Ta テストパターンの硬 X 線タイコグラフィ実験を行った．暗視野ナイフエッジ走査法によって 40 秒露光時の平均位置ドリフト量を評価したところ，水平方向は 1.9 nm，垂直方向は 5.0 nm であり，実空間ピクセルサイズ以下に抑えられていた．再構成像を見ると，テストパターンの 50 nm 最小構造まで明瞭に分解されていた．
3. 複素透過関数に対する KKR を導出し，位相回復計算中で試料関数に対する拘束として利用する，KKR 拘束つき位相回復アルゴリズムを考案した．計算機実験を行ったところ，KKR 拘束を利用することによって収束性が向上することが確認された．
4. XANES 再構成を実証するために，Mn_2O_3 薄膜試料に対して硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を行った．KKR 拘束つき位相回復法を適用することによって，Mn の価数識別に十分な精度で XANES スペクトルを再構成することに成功した．
5. EXAFS 再構成を実証するために，MnO 粒子試料に対して硬 X 線スペクトロタイコグラフィ

測定を行った．KKR 拘束つき位相回復法を適用することによって EXAFS スペクトルが再構成され，結合長解析を行った結果，第一近接 Mn–O 結合および第二近接 Mn–Mn 結合の原子間距離を決定することに成功した．

6. MnO 粒子試料の再構成像を利用して硬 X 線スペクトロタイコグラフィの測定限界を評価した結果，約 1% の透過率の変化まで再構成されていることが判明した．蛍光 XAFS を計測し，スペクトルに対する拘束として利用することで測定性能をさらに向上できる可能性がある．

第 4 章では，硬 X 線スペクトロタイコグラフィを自動車排ガス浄化触媒 Pt/CZ-x 粒子の二次元および三次元 Ce 酸化状態イメージングに応用した．再構成された Ce 価数像に対してヒストグラム解析を適用することによって，粒子内部において準安定な中間相が形成される様子が描出された．さらに GMM を想定したデータマイニング解析を実行することによって，粒子内部の酸素吸蔵反応は 4 段階に分類されることが見い出された．以下に第 4 章の内容をまとめる．

1. Pt ナノ粒子を酸素吸蔵・放出粒子 CZ-x に担持した自動車排ガス浄化触媒 Pt/CZ-x は，ナノスケールで構造および酸素吸蔵特性が不均一なバルク材料である．より高効率な触媒系を構築するためには，CZ-x バルク中での酸素拡散機構を解明することが希求されている．
2. 酸素吸蔵中途状態にある Pt/CZ-x 粒子について，硬 X 線スペクトロタイコグラフィ測定を行った．Pt/CZ-7 と Pt/CZ-8 の標準 X 線吸収スペクトルを基底関数として用いた線形結合解析によって，反応中間状態にある Ce 価数を決定した．この結果，粒子表面から酸素拡散が進行する様子が二次元可視化された．
3. 粒子内部の酸素吸蔵反応をより詳細に議論するため，硬 X 線スペクトロタイコグラフィと CT 計測を組み合わせた測定系を開発した．酸素吸蔵中途状態にある Pt/CZ-x 粒子について硬 X 線スペクトロタイコグラフィ–CT 測定を行った．この結果，粒子表面から酸素拡散が進行する様子が三次元的可視化された．
4. 三次元 Ce 価数像に対して Ce 価数ヒストグラム解析を行ったところ，多くの粒子について 3.5 価近傍に価数ピークが見られた．価数ピークの存在は，Pt/CZ-x バルク中で準安定状態である Pt/CZ-7.5 が形成されていることを示唆している．
5. 三次元 Ce 価数像に対して GMM を想定した期待値最大化法に基づくデータマイニング解析を行ったところ，四種類の酸素拡散様式が存在することが判明した．さらにその三次元空間分布を粒子表面からの距離の関数として表現した．この結果，反応中間相は粒子表面から 20±17 nm 程度の領域において最も多く形成されていることが判明した．

第 5 章では，測定スループットの高いコヒーレント X 線回折イメージング法を開発することを目

標として，マルチビーム X 線タイコグラフィと MDCXDI を提案および実証した．以下に第 5 章の内容をまとめる．

1. 放射光源を有効利用した広視野・高分解能イメージングを実現するため，多重スリットと集光ミラーを用いて，互いに干渉しない複数のコヒーレント X 線を試料上の異なる場所に集光するマルチビーム X 線タイコグラフィ光学系を開発した．マルチビーム位相回復ではビーム毎にそれぞれ照射関数と試料関数を再構成するが，より高い収束性を実現するため，試料構造の平滑さを正則化項として目的関数に加える前変動正則化アルゴリズムを作成した．
2. 放射光実験では，作製した Pt 多重スリットを利用し，試料面において水平方向に約 2.2 μm 間隔の集光 X 線マルチビームを生成することに成功した．3 ビーム条件下で Pt 薄膜試料と MnO 粒子試料の回折データセットを計測し，再構成計算を行ったところ，1 ビーム利用時の再構成像と同等の空間分解能で，約 2 倍の再構成視野が得られた．全変動正則化が有効に機能することが実験的にも確認された．
3. 計算機実験では，アクセプタンスが十分大きな集光ミラーが使える場合を想定し，利用可能なビーム数の上限を検討した．波面が同じ集光ビームを増やす場合ではビーム数の上限は 4 であったが，試料直前にランダムモジュレータを導入することで 10 以上のビームを利用できることが判明した．本光学系を利用すれば，放射光源の利用効率を約 1 桁向上することができる．
4. 集光ビーム径よりも大きな孤立試料を非走査観察するため，複数個の孤立試料をデフォーカス照明する MDCXDI を提案した．MDCXDI のオーバーサンプリング条件を考察し，測定したすべての試料関数と照射関数を同時に再構成する反復的位相回復アルゴリズムを作成した．さらに部分空間コヒーレント照明条件を考慮できるように，位相回復アルゴリズムをマルチモード拡張した．
5. 計算機実験では，試料関数と照射関数がともに未知の場合であっても，30 個以上の試料の回折パターンを計測すれば MDCXDI の位相回復計算が安定することが示された．
6. 放射光実験では，500 nm 集光光学系を利用し，10 mm 下流にデフォーカス配置された 32 個の 2 μm サイズの試料からの回折データセットを収集した．測定した回折データセットに対して再構成計算を行ったところ，32 個の試料関数と 2 個の照射関数を同時再構成することに成功した．

6.2 展望

本研究を通じて，硬 X 線スペクトロタイコグラフィによって 10–50 nm の空間分解能で化学状態ナノイメージングを行うことが可能となった．本研究では固体触媒材料の測定結果のみを示したが，他にも多様なバルク材料に対して適用できる．5–10 keV の硬 X 線領域においては 3d 遷移金属元素の K 吸収端が存在するため，二次電池材料であれば Fe K 吸収端 (7.112 keV) や Ti K 吸収端 (4.966 keV) の XAFS を計測することで $LiFePO_4$ や Li_2TiO_3 の充放電状態を可視化できる．X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) を利用することによって，FeGd などのバルク磁気構造体における磁区・磁壁を可視化することも興味深い．テンダー X 線領域 (1–5 keV) のスペクトロタイコグラフィも未開拓である．テンダー X 線領域では P K 吸収端 (2.146 keV) や S K 吸収端 (2.472 keV) が存在するため生体材料やゴム材料などのソフトマターについても構造–機能相関を議論できる．例えば，スチレンブタジエンゴムに添加されるフィラーまわりの S 化学状態と力学特性の相関関係を理解することはタイヤゴムの耐久性向上のためにも重要である．

硬 X 線スペクトロタイコグラフィに期待される次の展開は，化学反応や構造変態の時間発展を可視化することである．現在，光源開発として次世代放射光施設 SLiT-J 計画や SPring-8 II 計画が構想されており，SPring-8 と比較するとコヒーレントフラックスが 1–2 桁程度向上することが期待されている．露光時間だけを考えれば，X 線スペクトロタイコグラフィによる二次元化学状態イメージングは数 10 秒，三次元化学状態イメージングは数時間程度で達成される．ここへマルチビーム X 線タイコグラフィや MDCXDI を導入できれば，さらに一桁ずつ測定時間を短縮できるだろう．非孤立物体をシングルショットで観察する手法を開発することも解決すべき技術課題である．キーホール CXDI [162] やモジュレーション CXDI [157] はその魁であるが，実現が容易ではない実験的・解析的制約が多く普及には至っていない．一方，l_1 ノルムや全変動ノルムなどを正則化項に用いるスパース CXDI [168] は，測定試料の先験情報を利用して実質的に未知数を低減でき，測定系に対する制約も無い．圧縮センシングの流れを汲んだこの展開は，X 線タイコグラフィや CXDI が抱える究極的な課題を解決に導ける可能性がある．非孤立物体のシングルショットイメージングが実現すれば ms 時間分解能へ肉薄することも可能であり，例えば数 Hz で進行する CZ 粒子の酸素吸蔵・放出反応のリアルタイム観察が実現するだろう．

ハードウェア面においても開発要素が山積している．まず実際の測定時間を露光時間へ漸近させるためには，照射位置補正法を改めなければならない．現在我々が用いている照射位置補正法は，水平および垂直方向にそれぞれ測定試料を走査する必要があり，ドリフト補正に数分を要する．したがって手法開発を追及しても，ドリフト補正によって実験的な測定スループットが決定される状況に陥

る．この状況を打破するためには照明光学系と試料系にレーザー干渉計を備えたリアルタイム照射位置補正システム [169] を導入する必要がある．レーザー干渉計を利用したフィードバックシステムはFZP を用いた光学系に散見されるが，全反射ミラーを用いた光学系ではシステム構築が容易ではない．この問題は全反射ミラーのワーキングディスタンスが長いことに起因している．また時間発展可視化に向けた別の開発要素として，状態変化を促すための環境セルを開発することも重要である．触媒反応を想定すれば昇温環境下においても位置ドリフトを抑えられる局所ヒーターが必須であり，真空計測と親和性の高いガス流出入システムも確立しなければならない．二次電池材料のその場計測においては電解液を保持できる反応セルが不可欠であり，磁性体計測では外部磁場印加システムを導入する必要がある．

再構成データの解析法も転換期を迎えている．可視化次元の増大に伴ってデータ量が爆発的に増加するからである．実際，硬 X 線スペクトロタイコグラフィ–CT 実験では 1 TB を優に超えるデータを解析そして解釈する必要があった．時分割測定へ展開する場合は，さらにその 10–100 倍にデータ量が増加するだろう．ここでは膨大なデータ群の中から物質機能の支配する特徴量を効率的に抽出する解析法が求められる．機械学習に代表されるビッグデータ解析はまさにこのような煩雑なデータ群を紐解く有望なアプローチである．本研究で使用したデータマイニングあるいは教師なし学習もその一例であり，遠くない将来，より高度化したデータ解析手法が放射光計測分野においても遍在化するだろう．このような手法開発，ハードウェア開発，そしてソフトウェア開発を有機的に糾合したスペクトロ X 線回折ナノイメージング研究によって，ナノ–メソスケール物質科学研究の新境地が開拓されることが期待される．

参考文献

[1] T. Akashi, Y. Takahashi, T. Tanigaki, T. Shimakura, T. Kawasaki, T. Furutsu, H. Shinada, H. Müller, M. Haider, N. Osakabe, and A. Tonomura. Aberration corrected 1.2-MV cold field-emission transmission electron microscope with a sub-50-pm resolution. *Applied Physics Letters*, Vol. 106, No. 7, p. 074101, 2015.

[2] H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata, and Y. Ikuhara. Resolving 45-pm-separated Si–Si atomic columns with an aberration-corrected STEM. *Microscopy*, Vol. 64, No. 3, pp. 213–217, 2015.

[3] J. Dubochet, M. Adrian, J. Ju. Chang, J. C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowall, and P. Schultz. Cryo-electron microscopy of vitrified specimens. *Quarterly Reviews of Biophysics*, Vol. 21, No. 2, pp. 129–228, 1988.

[4] X. Yu, L. Jin, and Z. H. Zhou. 3.88 Å structure of cytoplasmic polyhedrosis virus by cryo-electron microscopy. *Nature*, Vol. 453, No. 7193, pp. 415–419, 2008.

[5] M. Liao, E. Cao, D. Julius, and Y. Cheng. Structure of the TRPV1 ion channel determined by electron cryo-microscopy. *Nature*, Vol. 504, p. 107, 2013.

[6] E. Cao, M. Liao, Y. Cheng, and D. Julius. TRPV1 structures in distinct conformations reveal activation mechanisms. *Nature*, Vol. 504, p. 113, 2013.

[7] Y. Gao, E. Cao, D. Julius, and Y. Cheng. TRPV1 structures in nanodiscs reveal mechanisms of ligand and lipid action. *Nature*, Vol. 534, p. 347, 2016.

[8] S. W. Hell. Microscopy and its focal switch. *Nature Methods*, Vol. 6, No. 1, pp. 24–32, 2009.

[9] M. G. L. Gustafsson. Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 198, No. 2, pp. 82–87, 2000.

[10] M. G. L. Gustafsson. Nonlinear structured-illumination microscopy: Wide-field fluorescence imaging with theoretically unlimited resolution. *Proceedings of the National Academy*

of Sciences, Vol. 102, No. 37, pp. 13081–13086, 2005.

[11] S. W. Hell and J. Wichmann. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters*, Vol. 19, No. 11, pp. 780–782, 1994.

[12] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, and H. F. Hess. Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. *Science*, Vol. 313, No. 5793, pp. 1642–1645, 2006.

[13] A. Sakdinawat and D. Attwood. Nanoscale X-ray imaging. *Nature Photonics*, Vol. 4, No. 12, pp. 840–848, 2010.

[14] W. Chao, B. D. Harteneck, J. A. Liddle, E. H. Anderson, and D. T. Attwood. Soft x-ray microscopy at a spatial resolution better than 15 nm. *Nature*, Vol. 435, No. 7046, pp. 1210–1213, 2005.

[15] S. Matsuyama, H. Mimura, H. Yumoto, Y. Sano, K. Yamamura, M. Yabashi, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and K. Yamauchi. Development of scanning x-ray fluorescence microscope with spatial resolution of 30nm using Kirkpatrick-Baez mirror optics. *Review of Scientific Instruments*, Vol. 77, No. 10, p. 103102, 2006.

[16] B. Lengeler, C. G. Schroer, M. Richwin, J. Tümmler, M. Drakopoulos, A. Snigirev, and I. Snigireva. A microscope for hard x rays based on parabolic compound refractive lenses. *Applied Physics Letters*, Vol. 74, No. 26, pp. 3924–3926, 1999.

[17] H. C. Kang, H. Yan, R. P. Winarski, M. V. Holt, J. Maser, C. Liu, R. Conley, S. Vogt, A. T. Macrander, and G. B. Stephenson. Focusing of hard x-rays to 16 nanometers with a multilayer Laue lens. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 22, p. 221114, 2008.

[18] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, and K. Urban. Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope. *Microscopy*, Vol. 47, No. 5, pp. 395–405, 1998.

[19] D. Gabor. A New Microscopic Principle. *Nature*, Vol. 161, No. 4098, pp. 777–778, 1948.

[20] I. McNulty, J. Kirz, C. Jacobsen, E. H. Anderson, M. R. Howells, and D. P. Kern. High-Resolution Imaging by Fourier Transform X-ray Holography. *Science*, Vol. 256, No. 5059, pp. 1009–1012, 1992.

[21] S. Eisebitt, J. Ltesining, W. F. Schlotter, M. Ltekargen, O. Hellwig, W. Eberhardt, and J. Sttekahr. Lensless imaging of magnetic nanostructures by X-ray spectro-holography. *Nature*, Vol. 432, No. 7019, pp. 885–888, 2004.

[22] W. F. Schlotter, R. Rick, K. Chen, A. Scherz, J. Stöhr, J. Lüning, S. Eisebitt, Ch. Günther, W. Eberhardt, O. Hellwig, and I. McNulty. Multiple reference Fourier transform holography with soft x rays. *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 16, p. 163112, 2006.

[23] 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, No. 6742, pp. 342–344, 1999.

[24] D. Sayre. Some implications of a theorem due to Shannon. *Acta Crystallographica*, Vol. 5, No. 6, p. 843, 1952.

[25] J. R. Fienup. Phase retrieval algorithms: a comparison. *Applied Optics*, Vol. 21, No. 15, pp. 2758–2769, 1982.

[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 Reviews Letters*, Vol. 98, No. 3, p. 034801, 2007.

[27] H. N. Chapman and K. A. Nugent. Coherent lensless X-ray imaging. *Nature Photonics*, Vol. 4, No. 12, pp. 833–839, 2010.

[28] F. Pfeiffer. X-ray ptychography. *Nature Photonics*, Vol. 12, No. 1, pp. 9–17, 2018.

[29] 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. 530–535, 2015.

[30] 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, p. 765, 2014.

[31] S. Mitchell, N. L. Michels, and J. Pérez-Ramírez. From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up. *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, pp. 6094–6112, 2013.

[32] W. J. Zhang. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. 196, No. 1, pp. 13–24, 2011.

[33] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in $SrTiO_3$. *Nature*, Vol. 430, No. 7000, pp. 657–661, 2004.

[34] E. de Smit, I. Swart, J. F. Creemer, G. H. Hoveling, M. K. Gilles, T. Tyliszczak, P. J. Kooy-

man, H. W. Zandbergen, C. Morin, B. M. Weckhuysen, and F. M. F. de Groot. Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy. *Nature*, Vol. 456, No. 7219, pp. 222–225, 2008.

[35] J. Lim, Y. Li, D. H. Alsem, H. So, S. C. Lee, P. Bai, D. A. Cogswell, X. Liu, N. Jin, Y. S. Yu, N. J. Salmon, D. A. Shapiro, M. Z. Bazant, T. Tyliszczak, and W. C. Chueh. Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles. *Science*, Vol. 353, No. 6299, pp. 566–571, 2016.

[36] J. Wang, Y. C. Karen Chen-Wiegart, C. Eng, Q. Shen, and J. Wang. Visualization of anisotropic-isotropic phase transformation dynamics in battery electrode particles. *Nature Communications*, Vol. 7, No. 1, p. 12372, 2016.

[37] 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.

[38] Y. S. Yu, C. Kim, D. A. Shapiro, M. Farmand, D. Qian, T. Tyliszczak, A. L. D. Kilcoyne, R. Celestre, S. Marchesini, J. Joseph, P. Denes, T. Warwick, F. C. Strobridge, C. P. Grey, H. Padmore, Y. S. Meng, R. Kostecki, and J. Cabana. Dependence on Crystal Size of the Nanoscale Chemical Phase Distribution and Fracture in Li_xFePO_4. *Nano Letters*, Vol. 15, No. 7, pp. 4282–4288, 2015.

[39] A. M. Wise, J. N. Weker, S. Kalirai, M. Farmand, D. A. Shapiro, F. Meirer, and B. M. Weckhuysen. Nanoscale Chemical Imaging of an Individual Catalyst Particle with Soft X-ray Ptychography. *ACS Catalysis*, Vol. 6, No. 4, pp. 2178–2181, 2016.

[40] X. Shi, P. Fischer, V. Neu, D. Elefant, J. C. T. Lee, D. A. Shapiro, M. Farmand, T. Tyliszczak, H. W. Shiu, S. Marchesini, S. Roy, and S. D. Kevan. Soft x-ray ptychography studies of nanoscale magnetic and structural correlations in thin $SmCo_5$ films. *Applied Physics Letters*, Vol. 108, No. 9, p. 094103, 2016.

[41] X. Zhu, A. P. Hitchcock, D. A. Bazylinski, P. Denes, J. Joseph, U. Lins, S. Marchesini, H. W. Shiu, T. Tyliszczak, and D. A. Shapiro. Measuring spectroscopy and magnetism of extracted and intracellular magnetosomes using soft X-ray ptychography. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 113, No. 51, pp. E8219–E8227, 2016.

[42] M. Farmand, R. Celestre, P. Denes, A. L. David Kilcoyne, S. Marchesini, H. Padmore, T. Tyliszczak, T. Warwick, X. Shi, J. Lee, Y. S. Yu, J. Cabana, J. Joseph, H. Krishnan, T. Perciano, F. R. N. C. Maia, and D. A. Shapiro. Near-edge X-ray refraction fine structure

microscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 110, No. 6, p. 063101, 2017.

[43] Y. S. Yu, M. Farmand, C. Kim, Y. Liu, C. P. Grey, F. C. Strobridge, T. Tyliszczak, R. Celestre, P. Denes, J. Joseph, H. Krishnan, F. R. N. C. Maia, A. L. D. Kilcoyne, S. Marchesini, T. P. C. Leite, T. Warwick, H. Padmore, J. Cabana, and D. A. Shapiro. Three-dimensional localization of nanoscale battery reactions using soft X-ray tomography. *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, p. 921, 2018.

[44] J. Wu, X. Zhu, M. M. West, T. Tyliszczak, H. W. Shiu, D. Shapiro, V. Berejnov, D. Susac, J. Stumper, and A. P. Hitchcock. High-Resolution Imaging of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathode Layers by Soft X-ray Spectro-Ptychography. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 122, No. 22, pp. 11709–11719, 2018.

[45] J. Wu, X. Zhu, D. A. Shapiro, J. R. I. Lee, T. Van Buuren, M. M. Biener, S. A. Gammon, T. T. Li, T. F. Baumann, and A. P. Hitchcock. Four-Dimensional Imaging of ZnO-Coated Alumina Aerogels by Scanning Transmission X-ray Microscopy and Ptychographic Tomography. *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 122, No. 44, pp. 25374–25385, 2018.

[46] J. W. Goodmann. *Introduction to Fourier Optics, Third edition.* Roberts & Company Publishers, 2005.

[47] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics, 2nd Edition.* Wiley, 2011.

[48] N. Burdet, K. Shimomura, M. Hirose, A. Suzuki, and Y. Takahashi. Efficient use of coherent X-rays in ptychography: Towards high-resolution and high-throughput observation of weak-phase objects. *Applied Physics Letters*, Vol. 108, No. 7, p. 071103, 2016.

[49] W. Hoppe. Beugung im inhomogenen Primärstrahlwellenfeld. I. Prinzip einer Phasenmessung von Elektronenbeungungsinterferenzen. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, No. 4, pp. 495–501, 1969.

[50] W. Hoppe and G. Strube. Beugung in inhomogenen Primärstrahlenwellenfeld. II. Lichtoptische Analogieversuche zur Phasenmessung von Gitterinterferenzen. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, No. 4, pp. 502–507, 1969.

[51] W. Hoppe. Beugung im inhomogenen Primärstrahlwellenfeld. III. Amplituden- und Phasenbestimmung bei unperiodischen Objekten. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 25, No. 4, pp. 508–514, 1969.

[52] R. Hegerl and W. Hoppe. Dynamische Theorie der Kristallstrukturanalyse durch Elektro-

nenbeugung im inhomogenen Primärstrahlwellenfeld. *Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie*, Vol. 74, No. 11, pp. 1148–1154, 1970.

[53] R. H. T. Bates and J. M. Rodenburg. Sub-ångström transmission microscopy: A fourier transform algorithm for microdiffraction plane intensity information. *Ultramicroscopy*, Vol. 31, No. 3, pp. 303–307, 1989.

[54] J. M. Rodenburg, B. C. McCallum, and P. D. Nellist. Experimental tests on double-resolution coherent imaging via STEM. *Ultramicroscopy*, Vol. 48, No. 3, pp. 304–314, 1993.

[55] P. D. Nellist, B. C. McCallum, and J. M. Rodenburg. Resolution beyond the 'information limit' in transmission electron microscopy. *Nature*, Vol. 374, No. 6523, pp. 630–632, 1995.

[56] H. N. Chapman. Phase-retrieval X-ray microscopy by Wigner-distribution deconvolution. *Ultramicroscopy*, Vol. 66, No. 3, pp. 153–172, 1996.

[57] 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.

[58] J. M. Rodenburg and H. M. L. Faulkner. A phase retrieval algorithm for shifting illumination. *Applied Physics Letters*, Vol. 85, No. 20, pp. 4795–4797, 2004.

[59] R. W. Gerchberg and G. O. Saxton. A practial algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures. *Optik*, Vol. 35, No. 2, pp. 237–246, 1972.

[60] H. M. L. Faulkner and J. M. Rodenburg. Error tolerance of an iterative phase retrieval algorithm for moveable illumination microscopy. *Ultramicroscopy*, Vol. 103, No. 2, pp. 153–164, 2005.

[61] J. M. Rodenburg, A. C. Hurst, and A. G. Cullis. Transmission microscopy without lenses for objects of unlimited size. *Ultramicroscopy*, Vol. 107, No. 2, pp. 227–231, 2007.

[62] A. M. Maiden and J. M. Rodenburg. An improved ptychographical phase retrieval algorithm for diffractive imaging. *Ultramicroscopy*, Vol. 109, No. 10, pp. 1256–1262, 2009.

[63] P. Thibault, M. Dierolf, A. Menzel, O. Bunk, C. David, and F. Pfeiffer. High-Resolution Scanning X-ray Diffraction Microscopy. *Science*, Vol. 321, No. 5887, pp. 379–382, 2008.

[64] 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, 2009.

[65] P. Thibault and A. Menzel. Reconstructing state mixtures from diffraction measurements.

Nature, Vol. 494, p. 68, 2013.

[66] M. Holler, M. Guizar-Sicairos, E. H. R. Tsai, R. Dinapoli, E. Mtesiller, O. Bunk, J. Raabe, and G. Aeppli. High-resolution non-destructive three-dimensional imaging of integrated circuits. *Nature*, Vol. 543, p. 402, 2017.

[67] M. Holler, M. Odstrcil, M. Guizar-Sicairos, M. Lebugle, E. Mtesiller, S. Finizio, G. Tinti, C. David, J. Zusman, W. Unglaub, O. Bunk, J. Raabe, A. F. J. Levi, and G. Aeppli. Three-dimensional imaging of integrated circuits with macro- to nanoscale zoom. *Nature Electronics*, 2019.

[68] C. Donnelly, M. Guizar-Sicairos, V. Scagnoli, S. Gliga, M. Holler, J. Raabe, and L. J. Heyderman. Three-dimensional magnetization structures revealed with X-ray vector nanotomography. *Nature*, Vol. 547, p. 328, 2017.

[69] J. Deng, Y. H. Lo, M. Gallagher-Jones, S. Chen, A. Pryor, Q. Jin, Y. P. Hong, Y. S. G. Nashed, S. Vogt, J. Miao, and C. Jacobsen. Correlative 3D x-ray fluorescence and ptychographic tomography of frozen-hydrated green algae. *Science Advances*, Vol. 4, No. 11, 2018.

[70] F. Seiboth, A. Schropp, M. Scholz, F. Wittwer, C. Rtekadel, M. Wtesinsche, T. Ullsperger, S. Nolte, k. J. Rahomte, K. Parfeniukas, S. Giakoumidis, U. Vogt, U. Wagner, C. Rau, U. Boesenberg, J. Garrevoet, G. Falkenberg, E. C. Galtier, H. Ja Lee, B. Nagler, and C. G. Schroer. Perfect X-ray focusing via fitting corrective glasses to aberrated optics. *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1, p. 14623, 2017.

[71] F. Hüe, J. M. Rodenburg, A. M. Maiden, F. Sweeney, and P. A. Midgley. Wave-front phase retrieval in transmission electron microscopy via ptychography. *Physical Review B*, Vol. 82, p. 121415, 2010.

[72] F. Hüe, J. M. Rodenburg, A. M. Maiden, and P. A. Midgley. Extended ptychography in the transmission electron microscope: Possibilities and limitations. *Ultramicroscopy*, Vol. 111, No. 8, pp. 1117–1123, 2011.

[73] M. J. Humphry, B. Kraus, A. C. Hurst, A. M. Maiden, and J. M. Rodenburg. Ptychographic electron microscopy using high-angle dark-field scattering for sub-nanometre resolution imaging. *Nature Communications*, Vol. 3, No. 1, p. 730, 2012.

[74] Y. Jiang, Z. Chen, Y. Han, P. Deb, H. Gao, S. Xie, P. Purohit, M. W. Tate, J. Park, S. M. Gruner, V. Elser, and D. A. Muller. Electron ptychography of 2D materials to deep sub-ångstrtekam resolution. *Nature*, Vol. 559, No. 7714, pp. 343–349, 2018.

[75] G. Zheng, R. Horstmeyer, and C. Yang. Wide-field, high-resolution Fourier ptychographic microscopy. *Nature Photonics*, Vol. 7, p. 739, 2013.

[76] D. Spangenberg, P. Neethling, E. Rohwer, M. H. Brügmann, and T. Feurer. Time-domain ptychography. *Physical Review A*, Vol. 91, p. 021803, 2015.

[77] D. Spangenberg, E. Rohwer, M. Brügmann, and T. Feurer. Extending time-domain ptychography to generalized phase-only transfer functions. *Optics Letters*, Vol. 45, No. 2, pp. 300–303, 2020.

[78] K. Wakonig, A. Diaz, A. Bonnin, M. Stampanoni, A. Bergamaschi, J. Ihli, M. Guizar-Sicairos, and A. Menzel. X-ray Fourier ptychography. *Science Advances*, Vol. 5, No. 2, 2019.

[79] 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.

[80] 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, No. 3, p. 035017, 2010.

[81] 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.

[82] K. S. Raines, S. Salha, R. L. Sandberg, H. Jiang, J. A. Rodrteyuguez, B. P. Fahimian, H. C. Kapteyn, J. Du, and J. Miao. Three-dimensional structure determination from a single view. *Nature*, Vol. 463, No. 7278, pp. 214–217, 2010.

[83] Y. Takahashi, Y. Nishino, R. Tsutsumi, N. Zettsu, E. Matsubara, K. Yamauchi, and T. Ishikawa. High-resolution projection image reconstruction of thick objects by hard x-ray diffraction microscopy. *Physical Review B*, Vol. 82, p. 214102, 2010.

[84] K. Shimomura, A. Suzuki, M. Hirose, and Y. Takahashi. Precession x-ray ptychography with multislice approach. *Physical Review B*, Vol. 91, p. 214114, 2015.

[85] 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 the Optical Society of America A*, Vol. 23, No. 5, pp. 1179–1200, 2006.

[86] E. H. R. Tsai, I. Usov, A. Diaz, A. Menzel, and M. Guizar-Sicairos. X-ray ptychography

with extended depth of field. *Optics Express*, Vol. 24, No. 25, pp. 29089–29108, 2016.

[87] W. O. Saxton and W. Baumeister. The correlation averaging of a regularly arranged bacterial cell envelope protein. *Journal of Microscopy*, Vol. 127, No. 2, pp. 127–138, 1982.

[88] G. Cardone, K. Grünewald, and A. C. Steven. A resolution criterion for electron tomography based on cross-validation. *Journal of Structural Biology*, Vol. 151, No. 2, pp. 117–129, 2005.

[89] 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, p. 053850, 2013.

[90] J. W. Goodman. *Statistical OPTICS Second Edition.* WILEY, 2015.

[91] A. Schell. A technique for the determination of the radiation pattern of a partially coherent aperture. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 15, No. 1, pp. 187–188, 1967.

[92] R. Coïsson and S. Marchesini. Gauss–Schell Sources as Models for Synchrotron Radiation. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 4, No. 5, pp. 263–266, 1997.

[93] G. J. Williams, H. M. Quiney, A. G. Peele, and K. A. Nugent. Coherent diffractive imaging and partial coherence. *Physical Review B*, Vol. 75, p. 104102, 2007.

[94] S. G. Brush. History of the lenz-ising model. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 39, pp. 883–893, 1967.

[95] X. Huang, K. Lauer, J. N. Clark, W. Xu, E. Nazaretski, R. Harder, I. K. Robinson, and Y. S. Chu. Fly-scan ptychography. *Scientific Reports*, Vol. 5, p. 9074, 2015.

[96] P. M. Pelz, M. Guizar-Sicairos, P. Thibault, I. Johnson, M. Holler, and A. Menzel. On-the-fly scans for X-ray ptychography. *Applied Physics Letters*, Vol. 105, No. 25, p. 251101, 2014.

[97] J. N. Clark, X. Huang, R. J. Harder, and I. K. Robinson. Dynamic Imaging Using Ptychography. *Physical Review Letters*, Vol. 112, p. 113901, 2014.

[98] M. Odstrčil, M. Holler, and M. Guizar-Sicairos. Arbitrary-path fly-scan ptychography. *Optics Express*, Vol. 26, No. 10, pp. 12585–12593, 2018.

[99] D. J. Batey, D. Claus, and J. M. Rodenburg. Information multiplexing in ptychography. *Ultramicroscopy*, Vol. 138, pp. 13–21, 2014.

[100] B. Zhang, D. F. Gardner, M. H. Seaberg, E. R. Shanblatt, C. L. Porter, R. Karl, C. A. Mancuso, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, and D. E. Adams. Ptychographic hyperspec-

tral spectromicroscopy with an extreme ultraviolet high harmonic comb. *Optics Express*, Vol. 24, No. 16, pp. 18745–18754, 2016.

[101] R. Karl, C. Bevis, R. Lopez-Rios, J. Reichanadter, D. Gardner, C. Porter, E. Shanblatt, M. Tanksalvala, G.a F. Mancini, M.t Murnane, H. Kapteyn, and D. Adams. Spatial, spectral, and polarization multiplexed ptychography. *Optics Express*, Vol. 23, No. 23, pp. 30250–30258, 2015.

[102] M. Newville. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 78, No. 1, pp. 33–74, 2014.

[103] P. A. M. Dirac and N. H. D. Bohr. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 114, No. 767, pp. 243–265, 1927.

[104] J. A. Victoreen. The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient. *Journal of Applied Physics*, Vol. 19, No. 9, pp. 855–860, 1948.

[105] F. W. Lytle. The EXAFS family tree: a personal history of the development of extended X-ray absorption fine structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 6, No. 3, pp. 123–134, 1999.

[106] 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.

[107] M. Hirose, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi. Use of Kramers–Kronig relation in phase retrieval calculation in X-ray spectro-ptychography. *Optics Express*, Vol. 25, No. 8, pp. 8593–8603, 2017.

[108] M. Hirose, K. Shimomura, T. Higashino, N. Ishiguro, and Y. Takahashi. Nanoscale determination of interatomic distance by ptychography-EXAFS method using advanced Kirkpatrick–Baez mirror focusing optics. *Journal of Synchrotron Radiaton*, Vol. 27, p. https://doi.org/10.1107/S1600577519017004, 2020.

[109] K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki, and T. Ishikawa. SPring-8 RIKEN beamline III for coherent X-ray optics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Vol. 467-468, pp. 686–689, 2001.

[110] P. Kirkpatrick and A. V. Baez. Formation of Optical Images by X-Rays. *Journal of the Optcal Society of America*, Vol. 38, No. 9, pp. 766–774, Sep 1948.

[111] R. Kodama, N. Ikeda, Y. Kato, Y. Katori, T. Iwai, and K. Takeshi. Development of an advanced Kirkpatrick–Baez microscope. *Optics Letters*, No. 17, pp. 1321–1323.

[112] S. Matsuyama, S. Yasuda, J. Yamada, H. Okada, Y. Kohmura, M. Yabashi, T. Ishikawa, and K. Yamauchi. 50-nm-resolution full-field X-ray microscope without chromatic aberration using total-reflection imaging mirrors. *Scientific Reports*, Vol. 7, p. 46358, 2017.

[113] H. Wolter. Spiegelsysteme streifenden einfalls als abbildende optiken f 端 r r 旦 ntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, Vol. 445, No. 1–2, pp. 94–114, 1952.

[114] 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, No. 9, p. 094102, 2013.

[115] 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.

[116] 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.

[117] V. Lucarini, J. J. Saarinen, K. E. Peiponen, and E. M. Vartiainen. *Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research*. Springer, 2005.

[118] P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O'Keefe, and B. T. M. Wills. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Chapter 6.1. IUCr Journals, 2006.

[119] B. Ravel and M. Newville. *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 12, No. 4, pp. 537–541, 2005.

[120] M. Newville. *FEFFIT Using FEFF to model XAFS data*. 1998.

[121] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi, and R. Sadanaga. On the estimation of atomic charges by the X-ray method for some oxides and silicates. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 36, No. 6, pp. 904–915, 1980.

[122] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, and E. Burattini. X-ray absorption near edge structures (XANES) in simple and complex Mn compounds. *Solid State Communications*, Vol. 35, No. 4, pp. 355 – 361, 1980.

[123] J. Segura-Ruiz, G. Martteyunez-Criado, M. H. Chu, S. Geburt, and C. Ronning. Nano-X-ray Absorption Spectroscopy of Single Co-Implanted ZnO Nanowires. *Nano Letters*, Vol. 11, No. 12, pp. 5322–5326, 2011.

[124] D. J. Vine, D. Pelliccia, C. Holzner, S. B. Baines, A. Berry, I. McNulty, S. Vogt, A. G. Peele, and K. A. Nugent. Simultaneous X-ray fluorescence and ptychographic microscopy of Cyclotella meneghiniana. *Optics Express*, Vol. 20, No. 16, pp. 18287–18296, 2012.

[125] J. Deng, D. J. Vine, S. Chen, Q. Jin, Y. S. G. Nashed, T. Peterka, S. Vogt, and C. Jacobsen. X-ray ptychographic and fluorescence microscopy of frozen-hydrated cells using continuous scanning. *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, p. 445, 2017.

[126] M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi. Visualization of Heterogeneous Oxygen Storage Behavior in Platinum-Supported Cerium-Zirconium Oxide Three-Way Catalyst Particles by Hard X-ray Spectro-Ptychography. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 130, No. 6, pp. 1490–1495, 2018.

[127] M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi. Nanoscale Chemical Imaging of Three-Way Catalyst $Pt/Ce_2Zr_2O_x$ Particles by Ptychographic-XAFS. *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 24, No. S2, pp. 12–13, 2018.

[128] M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, D. N. Nguyen, H. Matsui, H. C. Dam, M. Tada, and Y. Takahashi. Oxygen-diffusion-driven oxidation behavior and tracking areas visualized by X-ray spectro-ptychography with unsupervised learning. *Communications Chemistry*, Vol. 2, No. 1, p. 50, 2019.

[129] R. M. Heck and R. J. Farrauto. Automobile exhaust catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 221, No. 1, pp. 443–457, 2001.

[130] H. C. Yao and Y. F. Y. Yao. Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *Journal of Catalysis*, Vol. 86, No. 2, pp. 254–265, 1984.

[131] J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani. Use of CeO_2-based oxides in the three-way catalysis. *Catalysis Today*, Vol. 50, No. 2, pp. 285–298, 1999.

[132] A. Suda, Y. Ukyo, H. Sobukawa, and M. Sugiura. Improvement of Oxygen Storage Capacity of CeO_2-ZrO_2 Solid Solution by Heat Treatment in Reducing Atmosphere. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 110, No. 1278, pp. 126–130, 2002.

[133] T. Yamamoto, A. Suzuki, Y. Nagai, T. Tanabe, F. Dong, Y. Inada, M. Nomura, M. Tada, and Y. Iwasawa. Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO_2-ZrO_2 Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis. *Angewandte Chemie Interna-*

tional Edition, Vol. 46, pp. 9253–9256, 2007.

[134] H. Matsui, N. Ishiguro, K. Enomoto, O. Sekizawa, T. Uruga, and M. Tada. Imaging of Oxygen Diffusion in Individual Platinum/$Ce_2Zr_2O_x$ Catalyst Particles During Oxygen Storage and Release. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 55, No. 39, pp. 12022–12025, 2016.

[135] N. Ishiguro, T. Uruga, O. Sekizawa, T. Tsuji, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, K. Nitta, T. Yokoyama, and M. Tada. Visualization of the Heterogeneity of Cerium Oxidation States in Single Pt/$Ce_2Zr_2O_x$ Catalyst Particles by Nano-XAFS. *ChemPhysChem*, Vol. 15, No. 8, pp. 1563–1568, 2014.

[136] K. Takita, M. A. Muquit, T. Aoki, and T. Higuchi. A sub-pixel correspondence search technique for computer vision applications. *IEICE TRANSACTIONS on Fundamentals of Electronics, Communications, and Computer Sciences*, Vol. 87-A, No. 8, pp. 1913–1923, 2004.

[137] T. Sasaki, Y. Ukyo, A. Suda, M. Sugiura, K. Kuroda, S. Arai, and H. Saka. Oxygen absorption behavior of $Ce_2Zr_2O_{7+x}$ and formation of $Ce_2Zr_2O_{7.5}$. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 111, No. 1294, pp. 382–385, 2003.

[138] S. N. Achary, S. K. Sali, N. K. Kulkarni, P. S. R. Krishna, A. B. Shinde, and A. K. Tyagi. Intercalation/Deintercalation of Oxygen: A Sequential Evolution of Phases in Ce_2O_3/CeO_2-ZrO_2 Pyrochlores. *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 24, pp. 5848–5859, 2009.

[139] J. Hsieh. *Computed Tomography: Principles, Design, Artifacts, and Recent Advances, Third Edition.* SPIE Press Books, 2015.

[140] H. Qu, F. Xu, X. Hu, H. Miao, T. Xiao, and Z. Zhang. SR-CT filter-back-projection algorithm and application in detection of microstructure evolution. *Procedia Engineering*, Vol. 7, pp. 63–71, 2010.

[141] R. Gordon, R. Bender, and G. T. Herman. Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography. *Journal of Theoretical Biology*, Vol. 29, No. 3, pp. 471–481, 1970.

[142] P. Gilbert. Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections. *Journal of Theoretical Biology*, Vol. 36, No. 1, pp. 105–117, 1972.

[143] X. Duan, F. Yang, E. Antono, W. Yang, P. Pianetta, S. Ermon, A. Mehta, and Y. Liu. Unsupervised Data Mining in nanoscale X-ray Spectro-Microscopic Study of NdFeB Magnet.

Scientific Reports, Vol. 6, p. 34406, 2016.

[144] A. Rovinelli, M. D. Sangid, H. Proudhon, Y. Guilhem, R. A. Lebensohn, and W. Ludwig. Predicting the 3D fatigue crack growth rate of small cracks using multimodal data via Bayesian networks: In-situ experiments and crystal plasticity simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 115, pp. 208–229, 2018.

[145] K. P. Murphy. *Machine Learning: A Probablistic Perspective*. MIT Press, 2012.

[146] C. M. Bishop. *Pattern Recognition and Machine Learning*. Springer, 2006.

[147] G. Schwarz. *The Annals of Statistics*, Vol. 6, No. 2, pp. 461–464, 1978.

[148] M. Hirose, T. Higashino, N. Ishiguro, and Y. Takahashi. Multibeam ptychography with synchrotron hard X-rays. *Optics Express*, Vol. 28, No. 2, pp. 1216–1224, 2020.

[149] M. Hirose, K. Shimomura, A. Suzuki, N. Burdet, and Y. Takahashi. Multiple defocused coherent diffraction imaging: method for simultaneously reconstructing objects and probe using X-ray free-electron lasers. *Optics Express*, Vol. 24, No. 11, pp. 11917–11925, 2016.

[150] C. Bevis, R. Karl, J. Reichanadter, D. F. Gardner, C. Porter, E. Shanblatt, M. Tanksalvala, G. F. Mancini, H. Kapteyn, M. Murnane, and D. Adams. Multiple beam ptychography for large field-of-view, high throughput, quantitative phase contrast imaging. *Ultramicroscopy*, Vol. 184, pp. 164–171, 2018.

[151] L. I. Rudin, S. Osher, and E. Fatemi. Nonlinear total variation based noise removal algorithms. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, Vol. 60, No. 1, pp. 259–268, 1992.

[152] R. Horisaki, Y. Ogura, M. Aino, and J. Tanida. Single-shot phase imaging with a coded aperture. *Optics Letters*, Vol. 39, No. 22, pp. 6466–6469, 2014.

[153] R. Horisaki, R. Egami, and J. Tanida. Experimental demonstration of single-shot phase imaging with a coded aperture. *Optics Express*, Vol. 23, No. 22, pp. 28691–28697, 2015.

[154] R. Horisaki, R. Egami, and J. Tanida. Single-shot phase imaging with randomized light (SPIRaL). *Optics Express*, No. 4, pp. 3765–3773, 2016.

[155] J. M. Bioucas-Dias and M. A. T. Figueiredo. A New TwIST: Two-Step Iterative Shrinkage/Thresholding Algorithms for Image Restoration. *IEEE Transactions on Image Processing*, Vol. 16, No. 12, pp. 2992–3004, 2007.

[156] A. M. Maiden, G. R. Morrison, B. Kaulich, A. Gianoncelli, and J. M. Rodenburg. Soft X-ray spectromicroscopy using ptychography with randomly phased illumination. *Nature Communications*, Vol. 4, No. 1, p. 1669, 2013.

[157] F. Zhang, B. Chen, G. R. Morrison, J. Vila-Comamala, M. Guizar-Sicairos, and I. K.

Robinson. Phase retrieval by coherent modulation imaging. *Nature Communications*, Vol. 7, No. 1, p. 13367, 2016.

[158] Y. Nishino, Y. Takahashi, N. Imamoto, T. Ishikawa, and K. Maeshima. Three-Dimensional Visualization of a Human Chromosome Using Coherent X-Ray Diffraction. *Physical Review Letters*, Vol. 102, p. 018101, 2009.

[159] 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*, Vol. 13, No. 12, pp. 6028–6032, 2013.

[160] K. A. Nugent, A. G. Peele, H. M. Quiney, and H. N. Chapman. Diffraction with wavefront curvature: a path to unique phase recovery. *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 61, No. 3, pp. 373–381, 2005.

[161] G. J. Williams, H. M. Quiney, B. B. Dhal, C. Q. Tran, K. A. Nugent, A. G. Peele, D. Paterson, and M. D. de Jonge. Fresnel Coherent Diffractive Imaging. *Physical Review Letters*, Vol. 97, p. 025506, 2006.

[162] B. Abbey, K. A. Nugent, G. J. Williams, J. N. Clark, A. G. Peele, M. A. Pfeifer, M. de Jonge, and I. McNulty. Keyhole coherent diffractive imaging. *Nature Physics*, Vol. 4, p. 394, 2008.

[163] H. M. Quiney, A. G. Peele, Z. Cai, D. Paterson, and K. A. Nugent. Diffractive imaging of highly focused X-ray fields. *Nature Physics*, Vol. 2, No. 2, pp. 101–104, 2006.

[164] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F. J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda. First lasing and operation of an ängstrom-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*, Vol. 4, No. 9, pp. 641–647, 2010.

[165] T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, S. Goto, H. Hanaki, T. Hara, T. Hasegawa, T. Hatsui, A. Higashiya, T. Hirono, N. Hosoda, M. Ishii, T. Inagaki, Y. Inubushi, T. Itoga, Y. Joti, M. Kago, T. Kameshima, H. Kimura, Y. Kirihara, A. Kiyomichi, T. Kobayashi, C. Kondo, T. Kudo, H. Maesaka, X. M. Marteuchal, T. Masuda, S. Matsubara, T. Matsumoto,

T. Matsushita, S. Matsui, M. Nagasono, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, T. Ohshima, S. Ono, Y. Otake, C. Saji, T. Sakurai, T. Sato, K. Sawada, T. Seike, K. Shirasawa, T. Sugimoto, S. Suzuki, S. Takahashi, H. Takebe, K. Takeshita, K. Tamasaku, H. Tanaka, R. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, A. Tokuhisa, H. Tomizawa, K. Tono, S. Wu, M. Yabashi, M. Yamaga, A. Yamashita, K. Yanagida, C. Zhang, T. Shintake, H. Kitamura, and N. Kumagai. A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-Ångström region. *Nature Photonics*, Vol. 6, No. 8, pp. 540–544, 2012.

[166] 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.

[167] H. Yumoto, H. Mimura, T. Koyama, S. Matsuyama, K. Tono, T. Togashi, Y. Inubushi, T. Sato, T. Tanaka, T. Kimura, H. Yokoyama, J. Kim, Y. Sano, Y. Hachisu, M. Yabashi, H. Ohashi, H. Ohmori, T. Ishikawa, and K. Yamauchi. Focusing of X-ray free-electron laser pulses with reflective optics. *Nature Photonics*, Vol. 7, p. 43, 2012.

[168] K. He, M. K. Sharma, and O. Cossairt. High dynamic range coherent imaging using compressed sensing. *Optics Express*, Vol. 23, No. 24, pp. 30904–30916, 2015.

[169] A. L. D. Kilcoyne, T. Tyliszczak, W. F. Steele, S. Fakra, P. Hitchcock, K. Franck, E. Anderson, B. Harteneck, E. G. Rightor, G. E. Mitchell, A. P. Hitchcock, L. Yang, T. Warwick, and H. Ade. Interferometer-controlled scanning transmission X-ray microscopes at the Advanced Light Source. *Journal of Synchrotron Radiation*, Vol. 10, No. 2, pp. 125–136, 2003.

研究業績

主たる査読つき論文

学術論文

1. **M. Hirose**, K. Shimomura, T. Higashino, N. Ishiguro, and Y. Takahashi,
   'Nanoscale determination of interatomic distance by ptychography-EXAFS method using advanced Kirkpatrick–Baez mirror focusing optics',
   Journal of Synchrotron Radiation **27**, https://doi.org/10.1107/S1600577519017004, (2020).
2. **M. Hirose**, T. Higashino, N. Ishiguro, and Y. Takahashi,
   'Multibeam X-ray ptychography with synchrotron hard X-rays',
   Optics Express **28**, 1216–1224 (2020).
3. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, D.-N. Nguyen, H. Matsui, H. C. Dam, M. Tada. and Y. Takahashi,
   'Oxygen-diffusion-driven oxidation behavior and tracking areas visualized by X-ray spectro-ptychography with unsupervised learning',
   Communications Chemistry **2**, 50 (2019).
4. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada. and Y. Takahashi,
   'Visualization of Heterogeneous Oxygen Storage Behavior in Platinum-Supported Cerium-Zirconium Oxide Three-Way Catalyst Particles by Hard X-ray Spectro-Ptychography',
   Angewandte Chemie International Edition **130**, 1490–1495 (2018).
5. **M. Hirose**, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Use of Kramers–Kronig relation in phase retrieval calculation in X-ray spectro-ptychography',

Optics Express **25**, 8593–8603 (2017).

6. **M. Hirose**, K. Shimomura, A. Suzuki, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Multiple defocused coherent diffraction imaging: Method for simultaneously reconstructing objects and probe using X-ray free-electron lasers',
   Optics Express **24**, 11917–11925 (2016).

会議録

1. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi,
   'Nanoscale Chemical Imaging of Three-Way Catalyst $Pt/Ce_2Zr_2O_x$ Particles by Ptychographic-XAFS',
   Microscopy and Microanalysis **24**, 12–13 (2018).

その他の査読つき論文

学術論文

1. K. Shimomura, **M. Hirose**, T. Higashino, and Y. Takahashi,
   'Three-dimensional iterative multislice reconstruction for ptychographic X-ray computed tomography',
   Optics Express **26**, 31199–31208 (2018).
2. K. Shimomura, **M. Hirose**, and Y. Takahashi,
   'Multislice imaging of integrated circuits by precession X-ray ptychography',
   Acta Crystallographica Section A **74**, 66–70 (2018).
3. A. Suzuki, K. Shimomura, **M. Hirose**, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Dark-field X-ray ptychography: Towards high-resolution imaging of thick and unstained biological specimens',
   Scientific Reports **6**, 35060 (2016).
4. N. Burdet, K. Shimomura, **M. Hirose**, A. Suzuki, and Y. Takahashi,
   'Efficient use of coherent X-rays in ptychography: Towards high-resolution and high-throughput observation of weak-phase objects',
   Applied Physics Letters **108**, 071103 (2016).
5. K. Shimomura, A. Suzuki, **M. Hirose**, and Y. Takahashi,

‘Precession X-ray Ptychography with Multislice Approach’,
Physical Review B **91**, 214114 (2015).

会議録

1. K. Shimomura, **M. Hirose**, T. Higashino, and Y. Takahashi,
‘Multislice imaging of integrated circuits by X-ray ptychography’,
Microscopy and Microanalysis **24**, 26–27 (2018).

解説・総説

1. **広瀬 真**,
‘マルチビーム X 線タイコグラフィによる広視野ナノイメージング’, 放射光 **33**, (2020), 印刷中.
2. **M. Hirose**, N. Ishiguro, M. Tada, and Y. Takahashi,
‘Visualization of heterogeneous storage in platinum cerium-zirconium oxide three-way catalyst particles by hard X-ray spectro-ptychography’,
SPring-8 Research Frontiers 2018, 84-85.
3. **広瀬 真**,
‘硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる酸素吸蔵・放出粒子の三次元化学状態イメージング’,
生産と技術 **70**, 100 (2018).
4. **広瀬 真**, 下村 啓, Nicolas Burdet, 高橋 幸生,
‘放射光 X 線イメージング分光’,
光学 **47**, 232 (2018).
5. **広瀬 真**,
‘硬 X 線スペクトロタイコグラフィによる酸素吸蔵・放出材料の三次元価数識別ナノイメージング’,
放射光 **31**, 152–153 (2018).
6. Y. Takahashi and **M. Hirose**,
’Use of Kramers–Kronig relation in phase retrieval calculation in X-ray spectro-ptychography’,
SPring-8 Research Frontiers 2017, 54–55.

7. **広瀬 真**,
‘X 線タイコグラフィーによる高空間分解 XAFS イメージングの実現可能性の検討’,
放射光 **28**, 89–90 (2015).

国際学会発表

口頭発表

1. **M. Hirose (Invited)**,
‘Development and application of hard X-ray spectro-ptychography’,
The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics, Miyagi (Japan), 10.2019.
2. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi,
‘Nanoscale Chemical Imaging of Three-Way Catalyst $Pt/Ce_2Zr_2O_x$ Particles by Ptychographic-XAFS’,
The 14th International Conference on X-ray Microscopy, Saskatoon (Canada), 8.2018.
3. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi,
‘Three-dimensional chemical imaging of oxygen storage and release particles by hard X-ray spectro-ptychography’,
Coherence 2018: International Workshop on Phase Retrieval and Coherent Scattering, New York (USA), 6.2018.
4. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi,
‘Nanoscale Chemical Imaging of Oxygen Storage and Release Particles by Hard X-ray Spectro-Ptychography’,
International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo (Japan), 10.2017.
5. **M. Hirose**, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
‘High-resolution chemical imaging using hard x-ray spectro-ptychography’,
SPIE Optics + Photonics 2017, San Diego (USA), 8.2017.
6. **M. Hirose**, A. Suzuki, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
‘High-resolution imaging XAFS using X-ray ptychography’,

The 13th International Conference on X-ray Microscopy, London (UK), 8.2016.

7. **M. Hirose**, A. Suzuki, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Multiple Defocused CXDI: A Method for Simultaneous Reconstruction of Isolated Samples and Probe Using XFELs', Coherence 2016: International Workshop on Phase Retrieval and Coherent Scattering, Saint-Malo (France), 5.2016.

ポスター発表

1. **M. Hirose**, N. Ishiguro, K. Shimomura, H. Matsui, M. Tada, and Y. Takahashi,
   'Development and application of hard X-ray spectro-ptychography using Kirkpatrick-Baez mirrors',
   Synchrotron Radiation Instrumentation 2018, Taipei (Taiwan), 6.2018.
2. **M. Hirose**, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Use of Kramers–Kronig Relation in Hard X-ray Spectro-Ptychography',
   The 24th Congress of the International Commission for Optics, Tokyo (Japan), 8.2017.
3. **M. Hirose**, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Multiple defocused coherent X-ray diffraction imaging: method for simultaneously reconstructing objects and X-ray free-electron lasers',
   International Conference on X-ray Optics and Applications 2017, Kanagawa (Japan), 4.2017.
4. **M. Hirose**, A. Suzuki, K. Shimomura, N. Burdet, and Y. Takahashi,
   'Simultaneous reconstruction of isolated objects and probe functions from multiple diffraction intensities', The 13th Symposium on X-ray Imaigng Optics, Aichi (Japan), 11.2015.

国内学会発表

口頭発表

1. **広瀬 真**, 東野 嵩也, 石黒 志, 高橋 幸生,
   'マルチビーム X 線タイコグラフィによる広視野ナノイメージング',
   第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 愛知, 2020 年 1 月.
2. **広瀬 真**, 下村 啓, 東野 嵩也, 高橋 幸生,
   'タイコグラフィ EXAFS によるナノスケール結合長決定',

第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 福岡, 2019 年 1 月.

3. **広瀬 真**, 石黒 志, 下村 啓, 松井 公佑, 唯美津木, 高橋 幸生,
‘タイコグラフィ XAFS による三元触媒 $Pt/Ce_2Zr_2O_x$ 粒子の酸化状態ナノイメージング’,
第 21 回 XAFS 討論会, 北海道, 2018 年 9 月.
4. **広瀬 真**, 石黒 志, 下村 啓, 松井 公佑, 唯美津木, 高橋 幸生,
‘硬 X 線タイコグラフィによる酸素吸蔵・放出材料の三次元価数識別イメージング’,
第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 茨城, 2018 年 1 月.
5. **広瀬 真**, 下村 啓, N. Burdet, 松井 公佑, 唯美津木, 高橋 幸生,
‘硬 X 線タイコグラフィによる価数識別イメージング’,
第 30 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 兵庫, 2017 年 1 月.
6. **広瀬 真**, 鈴木 明大, 下村 啓, N. Burdet, 高橋 幸生,
‘孤立物体のコヒーレント X 線回折強度パターンから試料像と入射プローブを同時に再構成する方法の提案’,
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, 東京, 2016 年 1 月.

ポスター発表

1. **広瀬 真**, 下村 啓, 高橋 幸生,
‘Multiple Defocused CXDI を利用した三次元イメージング法の実現可能性の検討’,
第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 茨城, 2018 年 1 月.
2. **広瀬 真**,
‘硬 X 線タイコグラフィによる価数識別ナノイメージング’,
第 5 回新学術領域「ナノ構造」若手の会, 東京, 2017 年 7 月.
3. **広瀬 真**, 鈴木 明大, 下村 啓, 高橋 幸生,
‘X 線タイコグラフィーによる高分解能 XAFS イメージングの実現可能性の検討’,
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, 滋賀, 2015 年 1 月.

受賞

1. 第 33 回日本放射光学会学生発表賞, 2020 年 1 月.
2. 第 21 回 XAFS 討論会学生奨励賞, 2018 年 9 月.
3. SRI Poster Awards, 2018 年 6 月.

4. 平成 30 年度上期海外論文発表奨励賞, 2018 年 4 月.
5. 第 31 回日本放射光学会学生発表賞, 2018 年 1 月.
6. XIA X-ray Nanoimaging Young Investigator Award, 2017 年 8 月.
7. 第 28 回日本放射光学会学生発表賞, 2015 年 1 月.

特許

1. 高橋 幸生, 鈴木 明大, 下村 啓, **広瀬 真**,
   特許第 6528264 号, ‘イメージング装置及び方法’, 2019 年 5 月, 登録.

研究費獲得実績

1. 日本学術振興会特別研究員 (DC1) 特別研究員奨励費 (H29.4–H31.3, 17J01673),
   ‘スペクトロスコピック X 線回折イメージングの開発と化学・磁気イメージングへの応用’,
   3,100 千円

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東北大学多元物質科学研究所 高橋 幸生教授 (大阪大学大学院工学研究科 招へい教授) に深甚の謝意を表します．本研究に関して日頃から数々の御指導を賜り，本論文を御精読頂き有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 遠藤 勝義教授，山内 和人教授，桑原 裕司教授に心より謝意を申し上げます．日頃から御指導頂きました東北大学多元物質科学研究所 石黒 志助教，大阪大学大学院工学研究科 佐野 泰久准教授，大久保 雄司助教，松山 智至助教に謹んで感謝申し上げます．日頃より御指導と激励を頂きました安武 潔教授，山村 和也教授，荻 博次教授，森川 良忠教授，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．また諸般の事務手続きを行って頂いた 野中 真希氏，松原 知子氏，久保 英里子氏，寺井 嘉奈子氏に心から感謝致します．

SPring-8 BL29XUL を利用した研究において多くの示唆を頂き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チーム 香村 芳樹チームリーダーに心から感謝申し上げます．自動車排ガス浄化触媒の研究において御指導および御議論頂きました名古屋大学大学院理学研究科 唯 美津木教授，松井 公佑助教に心から感謝申し上げます．データマイニングの研究において御指導頂きました北陸先端科学技術大学院大学知識マネジメント領域 Dam Hieu Chi 准教授に心から感謝申し上げます．

研究生活では多くの素晴らしい仲間に恵まれました．共に研究に取り組んだ鈴木 明大博士，下村 啓博士，Nicolas Burdet 博士，竹ヶ鼻 仁氏，東野 嵩也氏，瀬戸 洋介氏に心から感謝申し上げます．日頃から切磋琢磨した稲田 辰昭氏，田尻 光毅氏，宮崎 俊亘氏，安田 周平氏をはじめとする遠藤研究室，山内研究室の諸氏に心より感謝致します．

本研究の一部は日本学術振興会特別研究員特別研究奨励費 (17J01673) の助成を受けて行われました．ここに深く感謝致します．

最後に，本研究の遂行にあたって家族と友人の終始変わらぬ暖かい励ましがあったことを記し，謝辞と致します．