

X線回折顕微法の原理

西野吉則 理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター
〒678-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

石川哲也 理化学研究所播磨研究所放射光科学総合研究センター
〒678-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 X線回折顕微法は、試料の結晶化を要さず、X線回折強度データから電子密度分布を再生する斬新な手法である。実験では、微小試料全体がコヒーレント X線によって照射されることが不可欠である。これにより回折強度パターンは、X線の波長程度の空間分解能での試料構造感性を持つ。本手法では位相問題への解として、X線回折強度パターンをオーバーサンプリング条件を満たすように細かくサンプリングする。回折強度からの試料構造の再生には反復法が用いられる。将来の SASE FEL 光源を用いた野心的な計画として、試料構造のスナップショットをフェムト秒の時間分解能で測定することが議論されている。

1. はじめに

X線結晶構造解析法を空間的周期構造を持たない一般の試料に拡張した新たな顕微法が、本稿で紹介する X線回折顕微法である。この手法では試料の結晶性を仮定しないため、これまで X線結晶構造解析法で扱うことが困難または不可能であった試料に対しても、X線回折に基づく構造解析の適用の場が広がる。X線の波長程度の高空間分解能と、X線の高い透過性による長いプローブ深さを併せ持つ、比類のない高空間分解能三次元構造解析を可能にする顕微法として注目を集めている。

X線回折顕微法は、X線結晶構造解析法と同様に、試料の回折強度データから試料構造を再生する。試料から十分遠方での X線回折波の複素振幅は、試料の電子密度分布の Fourier 変換で与えられるが、観測可能な物理量は強度のみで、位相は直接測定できない。このため、逆 Fourier 変換 (Fourier 合成) により電子密度を再生するためには、位相の回復が必要である。このよく知られた X線回折における位相問題は、X線結晶構造解析法と X線回折顕微法に共通に存在する。

X線回折顕微法における位相回復は、回折強度パターンを逆空間で十分細かく測定することにより実現する。ちなみに、X線回折顕微法で扱う微小試料による回折強度は連続的に分布するため、細かいサンプリングが可能となる。X線回折強度データからの位相回復には、計算機上での反復法が用いられる。レンズによる結像を用いた一般的な顕微鏡では、レンズにより逆 Fourier 変換が実効的に行われるが¹⁾、X線回折顕微法ではこのレンズの役割を計算機が果たしていると言える。

X線回折顕微法では、観察したい試料領域全体がコヒーレント X線で照射されていることが必須である。このため実験では、高コヒーレントフラックス X線源が求められる。現状では、SPring-8 のような低エミッタンス電子ビーム蓄積リングのアンジュレータ放射光が測定に用いられている。

さらに卓越したコヒーレンス性能を持つ次世代オンストローム波長 X線光源、SASE (Self-Amplified Spontaneous Emission: 自己増幅自然放出) FEL (Free Electron Laser: 自由電子レーザー) の計画が現在、日本 (SCSS)、欧州 (XFEL)、米国 (LCLS) で検討されている。日本では、理化学研究所が SPring-8 サイトで SCSS (SPring-8 Compact SASE Source) プロジェクト^{2,3)}を計画している。SASE FEL の短パルス、高ピーク輝度という優れた特性を利用することにより、X線回折顕微法をさらに時間軸方向に発展させた、超高精度四次元構造解析が可能になると期待されている。

ここで、X線回折顕微法の開発の歴史を振り返る。X線回折顕微法は、X線結晶構造解析における直接法の先駆者である David Sayre が、1952年に回折強度をオーバーサンプリングすることによる位相回復の可能性を説き⁴⁾、その後この原理に基づく顕微法を着想したことに始まる⁵⁾。Fourier 強度からの反復的位相回復法に関しては、1970年代から電子顕微鏡や天文学等におけるデジタル画像解析の分野で研究が進められた^{6,7)}。Sayre は、遅くとも 1990年代初頭にこの位相回復法の存在を知り、現在行われている X線回折顕微法の処方を描いた⁸⁾。それ以前の 1980年代から、Sayre は New York 市立大学 Stony Brook 校の Janos Kirz を中心とする X線光学・顕微法

ループと共同で、NSLSのビームラインU15やX1Aにおいて、結晶性を持たない微小試料の軟X線による回折実験を行ってきた⁹⁻¹¹⁾。そして、X線回折顕微法の最初の実験的成功が、KirzグループでSayreの指導を受けた当時の大学院生 Jianwei Miao らにより1999年にNature誌に発表され多くの関心を集めた¹²⁾。この論文では、金で作られた文字パターンの波長1.7 nmの軟X線による回折強度データから、試料像再生を行った結果が報告された。この成功を受け、X線回折顕微法の研究はその後世界的な広がりを見せている。現在、この手法をメインテーマの一つとする国際ワークショップ(X線コヒーレンス国際ワークショップ)が隔年で開かれるようになり、将来的なSASE FELの利用も視野に入れた活発な議論がされている。

X線回折顕微法の名称に関しては、この分野のコミュニティでも統一が取れていないのが現状である。2005年に開かれたX線コヒーレンス国際ワークショップにおいても、本手法の名称に関する議論が行われた。Kirzはこの手法を(x-ray) diffraction microscopyと呼ぶことを推奨し、coherent (x-ray) diffraction imaging等の他の名称は相応しくないと述べた。本稿ではx-ray diffraction microscopyの日本語直訳として、X線回折顕微鏡法と呼ぶことにする¹³⁾。

本稿は以下のように構成される。まず2節では、X線回折とスペックルについて、X線回折顕微法に即した形で論じる。引き続き、3節では位相回復の必要条件であるオーバーサンプリング条件について、そして4節では位相回復の具体的な手法である反復法について解説する。5節では、X線回折顕微法実験で要求されるX線のコヒーレンスに関する条件を示す。6節では、世界各地の放射光施設で進められているX線回折顕微法実験の状況について概説する。最終の7節では、本稿のまとめと、X線回折顕微法の展望について記す。

なお、本稿では主にX線回折顕微法の原理について論じ、実験や応用に関する詳細は割愛する。我々がSPring-8理研物理科学ビームラインBL29XULでこれまで行ってきたX線回折顕微法実験については、本稿とほぼ同時に準備を進めている日本語解説記事、参考文献¹⁴⁾を参考にして頂けると幸いである。

2. X線回折とスペックル

2.1 スペックル

X線は波としての性質を有し、波長程度のサイズの構造体による散乱で回折を起こす。結晶はX線の波長程度の周期での周期構造を持つため、結晶構造を反映した顕著なX線回折が起こる。この性質を利用した結晶構造解析が広く行われているのは周知の通りである。結晶によるX線回折では、離散的な逆格子点近傍で、各単位胞から

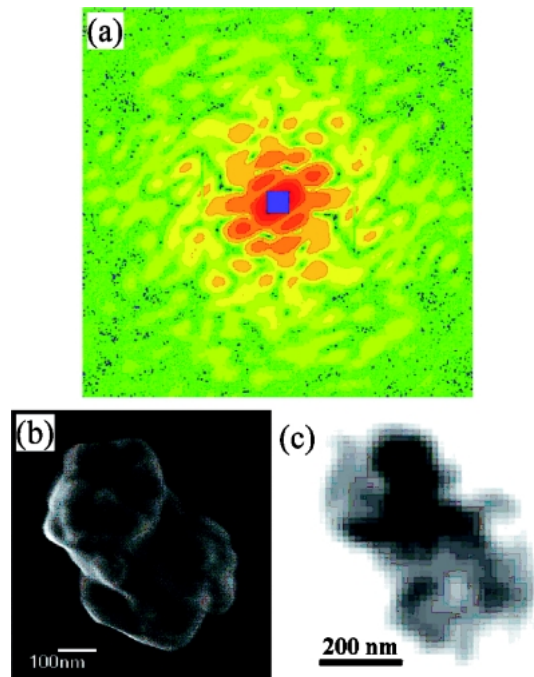


Fig. 1 (a) Diffraction intensity pattern of a single GaN particle (about 700 nm in size) measured using coherent x-rays with a wavelength of 2.48 Å at BL29XUL in SPring-8²⁶⁾. (b) Surface morphology of the sample measured by scanning electron microscope. (c) Two dimensional projection image of the sample reconstructed directly from the diffraction data of (a)²⁶⁾.

の散乱がコヒーレントに重なり合い、強い回折強度を与える。これに対し、X線回折顕微法で扱う結晶性を仮定しない微小試料では、回折強度は一般に連続的に分布し、かつ結晶試料に比べ極めて微弱である。

入射X線のコヒーレンスがよい場合、無秩序な構造を持つ微小試料による回折強度パターンには、スペックルと呼ばれる斑点模様が観測される。例として、**Fig. 1(a)**にSPring-8 BL29XULで測定された、サイズおよそ700 nmの窒化ガリウム単一粒子からの、波長2.48 Åの硬X線による回折強度パターンを示す。スペックルのコントラストの良さは、実験に用いたX線のコヒーレンスの良さの指標となる。参考のため、**Fig. 1(b)**に試料の走査電子顕微鏡像(表面形状)を、**Fig. 1(c)**にX線回折顕微法により**Fig. 1(a)**の回折強度データのみから再生された試料の二次元投影像を示す。また、**Fig. 2**にはX線回折顕微法実験の概略図を示す。

スペックルは試料中の各構造体からの散乱X線の干渉によって起こるため、X線の波長程度の僅かな構造の違いに対しても、異なったパターンを示す。X線回折顕微法において、回折強度データから試料構造が決定できる根源的な理由は、スペックルパターンの試料構造に対するこの敏感性によるものである。X線光子相関法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)においても、スペ

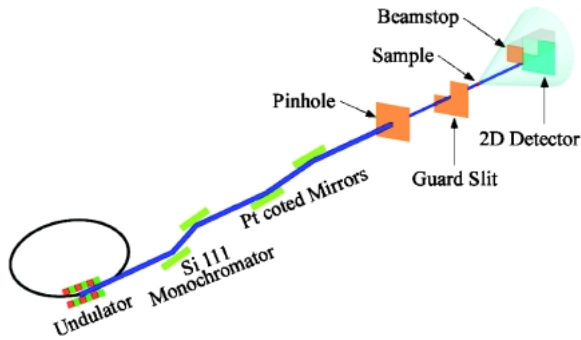


Fig. 2 Schematic view of x-ray diffraction microscopy experiment at BL29XUL in SPring-8. X-rays from the undulator source are monochromatized with a Si 111 double crystal monochromator, and higher harmonics are removed using total reflection mirrors. A pinhole and guard slits are used for precise measurement of weak diffraction intensities from the sample. Small-angle x-ray diffraction intensities are measured with a two-dimensional x-ray detector, such as an x-ray CCD detector.

ックルを用いた試料の静的構造やダイナミクスに関する研究が行われている。X線回折顕微法とX線光子相関法は相補的な実験手法として現在捕らえられているが、計画が進められているSASE FELの出現の後には、これら二つの手法が統一され、試料構造のダイナミックな変化が測定可能になると期待されている。

スペックルのサイズは試料サイズに逆比例する。これは試料中の最も離れた構造体からの散乱X線同士の間隔が、回折強度パターン中の最も短い周期の強度変動を生じ、試料が大きくなるほどその周期が短くなるためである。具体的にスペックルのサイズは、試料サイズを a とすると、逆空間で $2\pi/a$ である。前方散乱方向では、全ての散乱X線の位相はほぼ揃うため、前方の一つのスペックル(中心スペックル)は他の二倍のサイズ $4\pi/a$ を持つ。

入射X線のコヒーレンスが良くない場合には、スペックルパターンは波面の異なる様々なX線波の寄与で平均化され観測されない。このため、入射X線のコヒーレンスの良さを仮定しない従来型のX線小角散乱法においては、散乱強度パターンは試料構造に関する一定の情報を与えるものの、そこから直接的に試料構造を再生することはできない。

2.2 様々な場合のX線回折

X線回折顕微法に関わるいくつかのケースでの、X線回折について考察する。以下この節では、表式を簡単化するため、入射X線は完全にコヒーレントな単色平面波とし、入射X線を z 軸に取る。また、回折強度はFraunhofer近似が成り立つ十分遠方で観測するものとする。

2.2.1 微小試料による回折

微小試料による散乱では、試料物体中でのX線の多重散乱は無視でき、運動学的回折理論が適用できる。このとき、X線回折波の複素振幅は構造因子 $F(\mathbf{K})$ (電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ のFourier変換)、

$$F(\mathbf{K}) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{r}} f(\mathbf{K}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1)$$

に比例する。式(1)の二番目の等号では、電子密度分布が自由な原子の和で書けるものと仮定した。X線の吸収を考慮に入れると、原子散乱因子 $f(\mathbf{K})$ および電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は実効的に虚数関数になる。この実効的電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は、複素屈折率 $n(\mathbf{r})$ と次の関係にある¹⁵⁾,

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{k^2}{4\pi r_e} [n^2(\mathbf{r}) - 1] \approx \frac{k^2}{2\pi r_e} [\delta(\mathbf{r}) - i\beta(\mathbf{r})]. \quad (2)$$

ここで r_e は古典電子半径、 k は真空中の波数を表す。式(2)の最後の変形では、複素屈折率を $n = 1 - \delta + i\beta$ と、位相のずれ(屈折)を表す実部の δ と、吸収を現す虚部の β に分離し、X線に対して n の1からのずれが極めて小さいことを用いた。

吸収が無視でき電子密度分布が実数と見做せる場合、Friedelの法則の拡張 $F(-\mathbf{K}) = F^*(\mathbf{K})$ が成立し、X線回折強度パターンは逆空間で中心対称 $|F(-\mathbf{K})|^2 = |F(\mathbf{K})|^2$ になる。この性質を利用すると、中心対称化により実効的なデータ精度が上がり、また、もしX線回折強度が測定できない逆空間領域があっても、中心対称点でのデータがあれば補填可能である。

X線回折実験では、Fig. 3(a)に示すように、Ewald球面上の回折強度が観測される。一方、X線回折顕微法の二次元投影像再生においては、逆空間原点を通る、投影面に平行な面内の回折強度データが必要とされる。このため、二次元投影像再生には、幾つかの入射角での回折強度パターンを組み合わせ、所望の平面内の回折強度データを得る必要がある。また、三次元像再生においてほぼ等方的な空間分解能を得るためには、逆空間原点付近のほぼ等方的な領域でのX線回折強度データが必要となる。これは、Fig. 3(b)に示すように、様々な入射角でのX線回折強度パターンを測定することにより実現する。

2.2.2 微小試料でかつ、空間分解能が波長に比べ低い場合の回折

微小試料の回折において、散乱角が小さく、再生像の空間分解能が波長に比べ低い場合を考える。この条件は散乱ベクトルの各成分が波数 k に比べ小さい、 $K_x, K_y \ll k$ 、とする条件に等しく、Ewald球を平面で近似することと等価である。このとき、式(1)は、

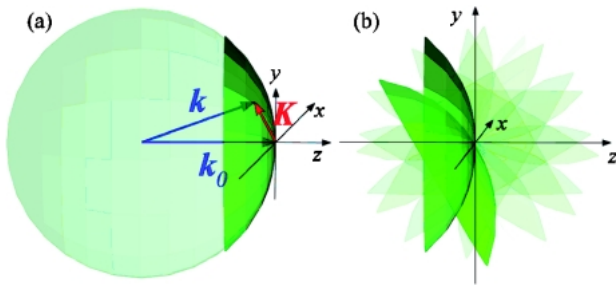


Fig. 3 Regions in reciprocal space covered by diffraction experiments. (a) Single diffraction measurement provides diffraction intensities in a near-forward region on the Ewald sphere. In measurement within a sufficiently small angle, the sphere may be approximated by a plane. (b) Diffraction data with a large number of different incident angles can cover nearly isotropic region around the reciprocal space origin.

$$F(K_x, K_y) = \int dx \int dy \left[\int dz \rho(\mathbf{r}) \right] e^{-i(K_x x + K_y y)}, \quad (3)$$

と変形できる。式(3)は、構造因子が試料の入射 X 線方向への投影像の Fourier 変換で与えられることを表している。すなわち、一つの入射角での X 線回折強度データから、試料の二次元投影像が再生できる。これは、実験データの解釈に多くの入射角での X 線回折強度測定が必要であった式(1)の状況と比べると、非常に重要な簡略化である。一方、高散乱角まで含む X 線回折強度データに式(3)を適用すると、二次元再生像には回折ぼけが生じる。

式(3)が成立し、かつ吸収が無視できる場合、二次元検出器上で観測される X 線回折強度パターンは中心対称性を持つ。これまで我々が SPring-8 BL29XUL で行ってきた実験では、これら近似が成り立つ場合のみを扱ってきた。今後、より高空間分解能を目指す際や、吸収の無視できない試料を扱う場合は、これまで用いてきた、装置、データ取得法およびデータ解析法を適宜変更する必要がある。

2.2.3 比較的厚い試料でかつ、空間分解能が波長に比べ著しく低い場合の回折

試料が比較的厚く多重弾性散乱が無視できない場合を考える。試料中での回折波の広がりが無視できる場合、試料背面での X 線波複素振幅は複素透過率に比例する。また、試料から十分遠方での X 線回折波の複素振幅は、試料背面での複素振幅の Fourier 変換に比例する。したがって、X 線回折波複素振幅は、複素透過率の Fourier 変換に比例する。

複素透過率 $q(x, y)$ は、多重散乱の効果を Rytov 近似で取り入れ、その短波長極限 $k \rightarrow \infty$ を取ると¹⁶⁾、

$$q(x, y) = \exp \left[-i \frac{2\pi r_c}{k} \int dz \rho(\mathbf{r}) \right]$$

$$\approx \exp \left[-ik \int dz [\delta(\mathbf{r}) - i\beta(\mathbf{r})] \right], \quad (4)$$

で与えられる。式(4)の最後の式変形では、電子密度分布と複素屈折率との関係式(2)を用いた。式(4)は試料の複素透過率が、位相のずれ δ および吸収 β に関する投影で与えられることを示している。これは、近似に用いた短波長極限において、試料内での回折波の広がりを見無視しているためである。ちなみに、屈折の効果は、位相のずれ δ を通じて考慮されている。この複素透過率に対する投影近似は、位相コントラスト・イメージング法で多用されている。

式(4)の複素透過率に対する投影近似が成立する条件は、試料前面に存在する構造体による回折波の広がりが見無視できる空間分解能 s よりも小さいとする、 $2t\lambda/s < s$ で与えられる。ここで t は試料の最大の厚さである。したがって、複素透過率の投影近似は、再生像の空間分解能が波長に比べ著しく低い場合、 $s > \sqrt{2t\lambda}$ に成立する。X 線回折顕微法では、高空間分解能を目指すのが常であるので、この近似は適切とは言えない。また、位相コントラスト・イメージング法においても、式(4)に基づく解析法では、回折ぼけのため高空間分解能は得られない。

なお、式(4)に対し位相の空間変動が小さいとするいわゆる弱位相近似を適用すると¹⁷⁾、X 線回折波複素振幅は式(3)の構造因子の投影近似と等しくなる。しかし、2.2.2 節の場合とは式の導出において異なる近似を用いているため、適用範囲が異なることに注意を要する。

3. オーバーサンプリング

3.1 オーバーサンプリング条件

X 線回折顕微法では、回折強度パターンを細かくサンプリングすることにより構造因子 (X 線回折波複素振幅) の位相を回復する。位相回復に必要なサンプリング間隔の条件は、以下で論じるオーバーサンプリング条件で与えられる。

まず、試料が二次元の位相物体の場合 (式(3)で $\rho(\mathbf{r})$ が実数の場合) を考える。**Fig. 4(a)** の SPring-8 のロゴマークを二次元試料像に見立て議論を進める。試料のサイズは $a_x \times a_y$ とし、これを $N_x \times N_y$ ピクセルに離散化する。離散化した二ピクセル分の大きさ $2a_{x,y}/N_{x,y}$ (または定義によっては一ピクセル分の大きさ $a_{x,y}/N_{x,y}$) が空間分解能に相当する。ここで $2a_{x,y}/N_{x,y}$ は、 x 方向に $2a_x/N_x$ 、 y 方向に $2a_y/N_y$ の大きさを持つ事を意味する。以下の数式の表記においても、同様の略記を用いる。離散化した試料像が担う情報は $N_x N_y$ [実数] である。ここで、[実数] は実数が担う情報量を表す。

構造因子の計算値は、式(3)より、試料像を Fourier 変換することにより得られる。ここで、離散化した逆空間の

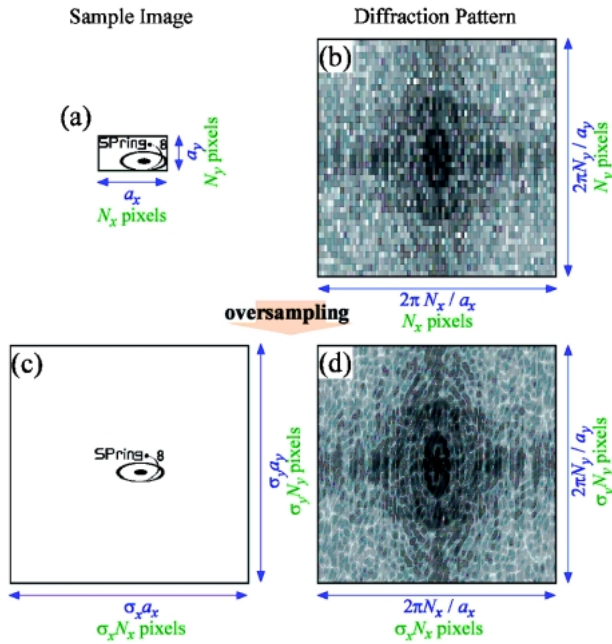


Fig. 4 Diffraction patterns with different sampling intervals, and the corresponding real-space images. (a) Original sample image. (b) Calculated diffraction intensity pattern. With a finer sampling of the diffraction pattern as in (d), a no-electron-density region appears in the corresponding real-space image around the sample as shown in (c).

一ピクセルの大きさは、試料サイズに逆比例し、 $2\pi/a_{x,y}$ で与えられる。離散化した構造因子は $N_x \times N_y$ ピクセルの複素数であるが、Friedelの法則の拡張により中心対称な点は複素共役な値を持つため、独立な情報量は全体の半分である。したがって、構造因子は試料像と同じ $N_x N_y$ [複素数]/2 = $N_x N_y$ [実数]の情報量を担う。これは、試料像と構造因子がFourier変換という一対一の可逆変換で結ばれていることによる当然の結果である。

実験では構造因子の絶対値の二乗に比例するX線回折強度のみが測定される。**Fig. 4(b)**には回折強度パターンの計算値を示す。離散化した回折強度パターンは全情報量の半分である $N_x N_y$ [実数]/2を担い、直接測定できない位相が残りの半分の情報を担う。このように、試料サイズが $a_{x,y}$ のとき、逆空間で $2\pi/a_{x,y}$ の間隔でX線回折強度パターンをサンプリングすると、位相情報は完全に失われ、情報量の不足のため回復することはできない。

次に、X線回折強度パターンをより細かくサンプリングした場合を考える。**Fig. 4(d)**に横方向に σ_x 倍、縦方向に σ_y 倍細かくサンプリングした回折強度パターンを示す。ここで $\sigma_{x,y}$ は各方向のオーバーサンプリング比と呼ばれる¹⁸⁾。この場合、逆空間の一ピクセルの大きさは $2\pi/(\sigma_{x,y} a_{x,y})$ である。また、離散化した回折強度パターンは $\sigma_x N_x \times \sigma_y N_y$ ピクセルで、情報量は $\sigma_x \sigma_y N_x N_y$ [実数]/2となる。逆空間ではこの場合も、測定可能な情報(X線回折強度パターン)が全情報量の半分しか担わない状況は変

わらない。

ところが、実空間では以下に示すように状況は異なる。**Fig. 4(c)**に、**Fig. 4(d)**の回折強度パターンに対応する実空間像を示す。この場合も、回折強度パターンの最大散乱角は変わらないため、空間分解能は変わらない。したがって、試料領域は $N_x \times N_y$ ピクセルである。一方、実空間全体は逆空間同様 $\sigma_x N_x \times \sigma_y N_y$ ピクセルとなる。このため、試料像の周りに電子密度ゼロの領域が現れる。

X線回折顕微法では、電子密度がゼロでない領域、すなわち試料の概形を大まかにであっても予め知っていることが望ましい。試料の概形に関する事前の情報がない場合には、電子密度分布の自己相関関数(X線回折強度パターンのFourier変換)や、以下に示すように、スペックルのサイズから見積もることも原理的には可能である。数学用語で、ある関数値がゼロでないパラメータ領域をサポートと呼ぶが、X線回折顕微法でも電子密度がゼロでない領域をサポートと呼ぶ。

実空間でサポートの情報が与えられると、サポートの外では電子密度がゼロという拘束条件を付加できる。サポートが担う情報量は最大で $(\sigma_x \sigma_y - 1) N_x N_y$ [実数]である。サポートの情報量が逆空間で失われた位相の情報量 $\sigma_x \sigma_y N_x N_y$ [実数]/2以上になれば、位相回復の必要条件が満たされる。すなわち、電子密度ゼロ領域がサポートよりも大きいことが要求される。この条件は $\sigma_x \sigma_y \geq 2$ で与えられ、二次元像再生のオーバーサンプリング条件と呼ばれる¹⁸⁾。また、 $\sigma_x \sigma_y$ は二次元像再生のオーバーサンプリング比と呼ばれる。

2.1節で見たように、X線回折顕微法で扱う微小試料の回折強度パターン中にはスペックルと呼ばれる斑点模様が見れ、スペックルのサイズは $2\pi/a_{x,y}$ である。オーバーサンプリング比 $\sigma_{x,y}$ の場合、逆空間でのサンプリング間隔が $2\pi/(\sigma_{x,y} a_{x,y})$ なので、スペックル中には $\sigma_x \sigma_y$ ピクセルが含まれる。したがって、二次元像再生のオーバーサンプリング条件は、スペックル中に2ピクセル以上含むと言い換えることができる。また、実験において試料サイズ(サポート)を予め知らない場合でも、スペックルの検出器上でのピクセルサイズからはオーバーサンプリング比 $\sigma_{x,y}$ が求まるので、これと逆空間でのサンプリング間隔 $\Delta K_{x,y}$ から、試料サイズを $2\pi/(\sigma_{x,y} \Delta K_{x,y})$ と見積もることが可能である。

上の例では二次元実数像の再生を取り扱ったが、二次元複素数像の場合も同様な議論ができる。違いは、実空間では複素数像を扱うので情報量が二倍になり、逆空間でもFriedelの法則の破れから情報量が二倍になるという点だけである。結局、オーバーサンプリング条件は二次元実数像の場合と同じ $\sigma_x \sigma_y \geq 2$ で与えられる。

二次元以外の実数および複素数の像再生においても、位相は測定されず、逆空間で必要な情報の半分が失われている状況は変わらない。このため、オーバーサンプリング条

件は、一次元の場合 $\sigma_x \geq 2$ 、三次元の場合 $\sigma_x \sigma_y \sigma_z \geq 2$ で与えられる¹⁸⁾。いずれの場合も、 N 次元像再生のオーバーサンプリング条件は、スペックルが占める N 次元領域中のサンプリング点が2以上と言い換えることができる。

X線回折顕微法実験においてオーバーサンプリング条件を単純に満たすためには、電子密度ゼロ領域が必要となる。したがって、試料は三次元的に有限の大きさを持つ微粒子か、二次元的に有限の大きさを持つワイヤー(ロッド)形状¹⁹⁾を持つことが求められる。

3.2 サンプリング定理

オーバーサンプリング条件と類似の事柄に、サンプリング定理に基づくオーバーサンプリングがある。サンプリング定理とは、連続的に変化するアナログ信号を、一定間隔の離散点でサンプリングしデジタル化する場合、どの程度細かくサンプリング点間隔を取れば元のアナログ信号を完全に復元できるかを与える数学的な定理である。この定理によると、アナログ信号に含まれる最小の周期の二分の一よりも細かくサンプリング点間隔を取ることが要求される¹⁾。この最小周期の二分の一の間隔(Nyquist間隔)でのサンプリングはNyquistサンプリングまたは臨界サンプリングと呼ばれ、これよりも細かいサンプリングはオーバーサンプリング、荒い場合はアンダーサンプリングと呼ばれる。アンダーサンプリングの場合、エリアシングが起り、元のアナログ信号を完全に復元することはできない。

サンプリング定理をX線回折に適用する。サイズ $a_{x,y,z}$ の試料の構造因子に含まれる最小の周期は、式(1)より $4\pi/a_{x,y,z}$ である。また回折強度パターンは、この二分の一の周期 $2\pi/a_{x,y,z}$ の振動成分を含む。したがって、X線回折強度パターンに対するNyquist間隔は、 $\pi/a_{x,y,z}$ で与えられる^{4,20)}。この場合、3.1節で定義したオーバーサンプリング比 $\sigma_{x,y,z}$ は2である。以上より、サンプリング定理に基づく用語では、 $\sigma_{x,y,z} = 2$ がNyquistサンプリング、 $\sigma_{x,y,z} > 2$ がオーバーサンプリングとなる。

一次元像に対してはサンプリング定理に基づくオーバーサンプリングと位相回復のためのオーバーサンプリング条件は等号を除き一致する。一方、二次元像や三次元像では、サンプリング定理に基づくオーバーサンプリングはオーバーサンプリング条件よりも厳しい制限となる。このように、サンプリング定理に基づくオーバーサンプリングと、3.1節で論じたオーバーサンプリング条件とは、厳密な意味では異なるが、X線回折顕微法では、両者の区別をあいまいにした形でオーバーサンプリングという用語が使われることが多い。

サンプリング定理はX線回折強度の情報を完全に復元できても、位相は一般に回復できないという点に注意を要する。サンプリング定理に基づく位相回復が例外的に可能なケースとして、試料が中心対称性を持つ場合が挙げられ

る⁴⁾。この場合、構造因子は実数になり、位相は0または π (正または負の実数)のいずれかとなる。この位相(符号)は、サンプリング定理から復元された回折強度パターンのゼロ点から推定可能である。

3.2.1 X線結晶構造解析法におけるサンプリング定理

本論から少し離れるが、X線結晶構造解析法とサンプリング定理との関わりについて触れる。結晶構造因子 $F(\mathbf{K})$ の定義式(式(1)の右辺の積分範囲を単位胞とした表式)では実空間座標 \mathbf{r} に関して連続積分が行われる。この逆Fourier変換は、逆格子ベクトル \mathbf{K} に関しての連続積分である。したがって、もし単純に逆Fourier変換により結晶構造(単位胞中の電子密度分布)を決定しようとすると、連続的な \mathbf{K} での結晶構造因子が必要となる。しかし、X線結晶構造解析法のFourier合成、

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} F(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5)$$

では、実験データが存在する逆格子点 \mathbf{g} での結晶構造因子のみが用いられる。これは以下のようにサンプリング定理を考慮すると正当化される⁴⁾。なお、多く見受けられる証明では、無限の大きさの完全結晶の空間的周期構造を仮定するが、サンプリング定理に基づく証明ではこの仮定を必要としない。

結晶構造が単位胞と格子の畳み込み積分で与えられることから理解できるように、“結晶”に対する回折強度測定は、“単位胞”の回折強度パターンを逆格子点でサンプリングしていることに等しい。結晶構造因子の定義式から、結晶構造因子に含まれる最短の周期は、基本格子ベクトルの長さを $|\mathbf{a}_i|$ とすると、対応する逆格子ベクトルの方向 \mathbf{b}_i に $4\pi/|\mathbf{a}_i|$ である。このため結晶構造因子に対するNyquist間隔はこの二分の一の $2\pi/|\mathbf{a}_i|$ で、逆格子点の間隔(Bragg間隔)と等しい。したがって、サンプリング定理より、逆格子点での結晶構造因子は結晶構造を再生するのに十分な情報を含んでおり、連続的な \mathbf{K} での結晶構造因子は必要ではないことが証明される。

同様の考察から、単位胞のX線回折強度パターンに対するNyquist間隔はBragg間隔の半分であり、半整数のMiller指数での回折強度データが必要である⁴⁾。したがって、このFourier変換である、“単位胞”の電子密度分布の自己相関関数を得るには、半整数のMiller指数での回折強度データが必要である。一方、“結晶”の電子密度分布の自己相関関数であるPatterson関数は、結晶と同じ空間的周期構造を持ち、実験データが存在する逆格子点(整数のMiller指数)でのX線回折強度のみから計算できる。

4. 反復的位相回復

X線回折顕微法において、オーバーサンプリング条件が位相回復の必要条件であることを3.1節で示した。一方、オーバーサンプリング条件は位相回復の十分条件ではない。すなわち、オーバーサンプリング条件を満たしても、位相回復ができるかどうかは、現在の数学的知識では不明である。実用的には、Ralph GerchbergとOwen Saxtonにより提唱された反復法⁶⁾で位相回復を行うことが可能であり、X線回折顕微法ではこれに基礎を置く手法が用いられている。以下では、この反復的位相回復法について解説する。

4.1 Gerchberg-Saxtonの反復法

X線回折顕微法におけるX線回折強度データからの位相回復には、GerchbergとSaxtonに端を発する反復法が用いられる⁶⁾。なお、参考文献6)のGerchbergとSaxtonのオリジナル論文では、実空間および逆空間での強度が既知の場合が扱われたが、実空間の強度を用いず、逆空間の強度のみから位相回復を行う拡張は、James Fienupによってなされた²¹⁾。

Fig. 5に反復法の概念図を示す。反復法では、ランダムな電子密度分布（またはランダムな位相）から出発し、Fourier変換と逆Fourier変換を繰り返す。そして各反復において実空間および逆空間で既知の情報を補う。

まず、逆空間ではX線回折強度の実験データを補う。この際、位相は各反復における計算値を採用する。第n反復における構造因子の計算値を $G_n(\mathbf{K})$ とすると、逆空間拘束を課した後の構造因子 $G'_n(\mathbf{K})$ は、

$$G'_n(\mathbf{K}) = \frac{|F(\mathbf{K})|}{|G_n(\mathbf{K})|} G_n(\mathbf{K}), \tag{6}$$

で与えられる。ここで $|F(\mathbf{K})|$ は、X線回折強度の実験データから求めた構造因子の絶対値を示す。さらに、 $G'_n(\mathbf{K})$ を逆Fourier変換することにより、逆空間拘束条件を満たす電子密度分布 $\rho'_n(\mathbf{r})$ が得られる。

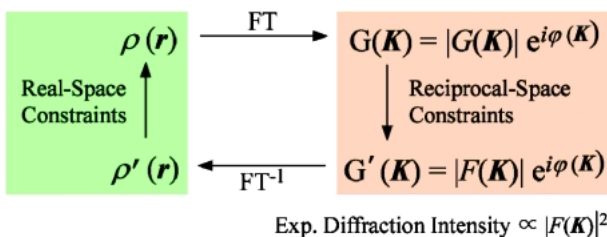


Fig. 5 Conceptual scheme of iterative phase retrieval. The phase set is recovered by iteratively applying Fourier transform and inverse Fourier transform with constraints in both reciprocal and real space at each iteration.

実空間では、電子密度がサポートの外ではゼロであること、また物理的に電子密度が負でない値を持つことが拘束条件として課される。最も単純には、実空間拘束条件は、

$$\rho_{n+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\mathbf{r}), & (\mathbf{r} \in S) \wedge (\rho'_n(\mathbf{r}) \geq 0), \\ 0, & \text{otherwise,} \end{cases} \tag{7}$$

で与えられる。ここで、Sはサポートを表す。実空間拘束条件を課した電子密度分布 $\rho_{n+1}(\mathbf{r})$ をFourier変換することにより、第(n+1)反復目の構造因子の計算値 $G_{n+1}(\mathbf{K})$ が得られる。その後、式(6)からの手順が繰り返され、反復が進んでいく。

式(7)を用いた方法では、位相回復の誤差が常に減少する（または変化しない）ので、誤差低減アルゴリズムと呼ばれる。また、このアルゴリズムは最急降下法と見做すこともできる⁷⁾。このGerchbergとSaxtonの手法は、X線結晶構造解析において位相改良法として用いられる溶媒平滑化法と酷似していることが多くの研究者によって指摘されている。

4.2 FienupのHIOアルゴリズム

Gerchberg-Saxtonの反復法の単純な拡張である誤差低減アルゴリズムは、最急降下法に基づくため、誤差空間の局所最小値に陥り易く、大域最小値を見つけることが困難である。この困難を解決する強力な手法が、Fienupにより提案されたHIO (hybrid input-output) アルゴリズムである⁷⁾。HIOアルゴリズムでは、式(7)の代わりに、 $\rho_{n+1}(\mathbf{r})$ は前反復の“入力” $\rho_n(\mathbf{r})$ と“出力” $\rho'_n(\mathbf{r})$ を用いて、

$$\rho_{n+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\mathbf{r}), & (\mathbf{r} \in S) \wedge (\rho'_n(\mathbf{r}) \geq 0), \\ \rho_n(\mathbf{r}) - \beta \rho'_n(\mathbf{r}), & \text{otherwise,} \end{cases} \tag{8}$$

で与えられる。式(8)では、実空間拘束条件を満たさない場合に、電子密度をゼロとはせず、徐々に減らしていく。式(8)の β は電子密度を徐々に減らす度合いを制御するパラメータで、経験的に1付近の値が収束性が良いとされている。

HIOアルゴリズムにおいて、電子密度分布の推定として意味を持つのは、逆空間拘束条件を満たす $\rho'_n(\mathbf{r})$ である。ここで注意すべき点は、電子密度分布の推定 $\rho'_n(\mathbf{r})$ は、位相回復の誤差の度合いにかかわらず、常にX線回折強度の実験データを再現するということである。また、HIOアルゴリズムにおいては、 $\rho_n(\mathbf{r})$ や $G_n(\mathbf{K})$ は、式(7)の実空間拘束条件も、式(6)の逆空間拘束条件も満たさず、補助的に現れる関数としての意味合いしか持たない。

HIOアルゴリズムでは、収束誤差は反復の途中で一時的に増えることもあるが、大域最小値を探し出す収束性は非常に優れている。この優れた性質のため、X線回折顕

微法では、HIO アルゴリズムに基づく位相回復が一般的に行われている。

4.3 差分写像

位相回復の異なった手法として、Veit Elser によって提唱された差分写像 (differential map) 法がある²²⁾。差分写像法は、いくつかの拘束条件を満たす電子密度分布を探し出すより一般的な手法で、X 線回折顕微法や X 線結晶構造解析に応用できる。この手法は HIO アルゴリズムを特別な場合として含み、かつ HIO アルゴリズムの収束性がなぜ優れているかの根拠に関して一定の説明を与える。

差分写像法にはいくつかのパラメータが存在するが、それらパラメータの間にある関係が成立するとき、最適収束条件が満たされる。差分写像法を X 線回折顕微法に適用すると、HIO アルゴリズムで $\beta=1$ がこの最適収束に当てはまる。これにより、従来経験的に行われてきた β が 1 付近とする選択を正当化する説明が与えられた。また、HIO アルゴリズムとは別の最適収束するパラメータセットでの差分写像でも、HIO アルゴリズムと同等の収束性のよい位相回復が行えることも示された。差分写像法は HIO アルゴリズムを拡張した優れた数学的前進であるが、これまでのところ HIO アルゴリズムを凌ぐ位相回復法を提示している訳ではない。

4.4 反復の収束と解の一意性

位相回復の誤差は、X 線回折顕微法では、通常実空間で定義され、例えば、

$$E_n = \left[\frac{\sum_{r \notin S} |\rho'_n(\mathbf{r})|^2 / \sum_r |\rho'_n(\mathbf{r})|^2}{r} \right]^{1/2}, \quad (9)$$

で与えられる。すなわち、サポートの外で電子密度が如何に小さいかが誤差の指標となる。ちなみに、X 線結晶構造解析では逆空間で位相回復の誤差である R 因子が定義されるが、HIO アルゴリズムでは $G_n(\mathbf{K})$ は前述のように補助関数的な意味合いしか持たず、また $|G'_n(\mathbf{K})|$ は常に実験データと等しいため、逆空間で適切な誤差を定義できない。

理想的には、誤差 E_n がゼロになったとき (且つ、サポート内で電子密度分布 $\rho'_n(\mathbf{r})$ が非負のとき)、 $\rho'_n(\mathbf{r})$ は実空間拘束条件も逆空間条件も満たす解となる。これら条件を満たす解が見つかったとき、それが真の解と言えるか、言い換えれば、実空間拘束条件も逆空間拘束条件も満たす偽の解が存在するかについては、古くから多くの議論がある^{23,24)}。

まず、X 線回折顕微法における解の自明な非一意性について述べる。もし $\rho'_n(\mathbf{r})$ が実空間拘束条件も逆空間拘束条件も満たす解のとき、電子密度分布を実空間拘束条件を満たす範囲で \mathbf{r}_0 だけ併進移動させた $\rho'_n(\mathbf{r}+\mathbf{r}_0)$ も自動的に

解となる。これは、 $\rho'_n(\mathbf{r})$ と $\rho'_n(\mathbf{r}+\mathbf{r}_0)$ の構造因子は全体に掛かる位相因子 $\exp(-\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_0)$ だけ異なり、同じ X 線回折強度パターンを与えるためである。また、空間反転した電子密度 $\rho'_n(-(\mathbf{r}+\mathbf{r}_0))$ も、構造因子が元の複素共役で与えられ、X 線回折強度パターンは同一である。このため、サポートの条件が満たされれば解となる。これら自明な非一意な解のうち、反復的位相回復でどの解に収束するかは、最初に与えるランダムな電子密度分布 (またはランダムな位相) に依存する。

この自明な非一意な解以外に偽の解が存在するかについては、以下の結論で大方のコンセンサスが得られている。(1)一次元像回復に対しては、偽の解が存在する²³⁾。(2)二次元以上の像回復については、偽の解が存在することは病的にまれ (pathologically rare) である²⁴⁾。二次元以上の像回復においても、対称性から一次元に帰着できる場合 (例えば、同心円状構造) には、偽の解が存在する。

以上は理想的な場合を扱ったが、実際の計算では精度に限られているので、どこまで誤差 E_n が小さくなれば解とするかの判断にあいまいさが残る。更に、実際の実験データにはノイズやデータが測定できない領域が含まれる。これらデータの不完全性のため、二次元以上の像回復においても偽の解の存在は否定できない。特に、X 線回折の実験データでは、前方付近のビームストップの影の領域に常にデータの欠如領域が存在するが、この場合、実空間拘束条件も逆空間条件も近似的に満たす偽の解が存在することが指摘されている^{25,26)}。これら問題に関しては、今後更なる数学的な理解の進展が不可欠である。

4.5 前方付近のデータ欠如の問題

X 線回折顕微法の実験データからの像再生では、最近に至るまで、X 線回折強度データに加え、別実験 (例えば、軟 X 線顕微鏡) による低空間分解能の試料像を必要としていた。これは実用上の大きな障害で、X 線回折顕微法の主な問題点とされてきた。この問題を克服する位相回復法の改良が、我々のグループによって提案されたのでここで紹介する²⁷⁾。

この問題の原因は、X 線回折強度実験データに常に存在する、ビームストップの影となる前方付近のデータ欠如である。欠如データは、全電子数や試料概形といった重要な情報を担っているため、X 線回折強度データのみからの試料像再生が格段に難しくなる。ちなみに、式(1)から分かるように、 $\mathbf{K}=0$ の前方散乱 X 線回折強度が全電子数を決める。

我々は、前方付近に大きなデータ欠如がある場合、通常の HIO アルゴリズムでは全電子数の計算値が反復と共に無秩序に増加することを見出した。そしてこの問題を解決するため、HIO アルゴリズムに全電子数を反復的に規格化する改良を加えた、MHIO (modified HIO) アルゴリズムを開発した²⁷⁾。

MHIO アルゴリズムでは、式(6)が変更される。具体的には、X線回折強度実験データが存在する場合は、通常のHIOアルゴリズム同様に実験データを用い、実験データが存在しない場合は、計算値 $G_n(\mathbf{K})$ を用いる。ただし、 $\mathbf{K}=0$ の前方散乱に対してのみ、全電子数の規格化因子 $m_n^{(0)}$ を掛ける。これを数式で表すと、

$$G'_n(\mathbf{K}) = \begin{cases} \frac{|F(\mathbf{K})|}{|G_n(\mathbf{K})|} G_n(\mathbf{K}), & \mathbf{K} \in D, \\ G_n(\mathbf{K}), & (\mathbf{K} \notin D) \wedge (\mathbf{K} \neq 0), \\ m_n^{(0)} G_n(0), & \mathbf{K} = 0, \end{cases} \quad (10)$$

となる。ここで、規格化因子 $m_n^{(0)}$ は、

$$m_n^{(0)} = \alpha \left(\frac{\sum_{\mathbf{K} \in D} 1}{\sum_{\mathbf{K} \in D} |F(\mathbf{K})| / |G_n(\mathbf{K})|} - 1 \right) + 1, \quad (11)$$

で与えられる。ここで、 D は実験データが存在する逆空間領域を示し、 α はパラメータで0.5から1の間の値が経験的に収束性が良い。式(11)に示すように、規格化因子 $m_n^{(0)}$ は、X線回折強度実験データから決定し、実験的に決定できない真の全電子数は用いない。

このMHIOアルゴリズムを用いることで、全電子数が真の値に収束することがシミュレーションで示された。また、このアルゴリズムをSPring-8 BL29XULで測定した金のナノ構造パターン試料の実験データに適用することにより、硬X線領域で世界初のX線回折強度実験データのみからの試料像再生に成功した。

X線回折強度実験データのみからの試料像再生を可能にする他の方法として、Shrink-Wrap法と呼ばれる反復的にサポートを変更する手法も提案されている²⁸⁾。

5. X線のコヒーレンス

X線回折顕微法では、入射X線のコヒーレント領域は試料サイズより大きくなければならない。すなわち、試料中のどんなに離れた二点で散乱されたX線同士も十分に干渉しなければならない。シンクロトロン放射光のようなカオス光に対して、この条件は²⁹⁻³¹⁾、

$$\text{横コヒーレンス長}_{x,y} = \frac{\lambda R}{2\pi \Sigma_{x,y}} > a_{x,y}, \quad (12)$$

で与えられる。ここで、 $a_{x,y}$ は試料RMSサイズ、 λ は波長、 $\Sigma_{x,y}$ は光源RMSサイズ、 R は光源から試料までの距離を表す。光源のパワーを有効活用するよう、コヒーレント領域を試料サイズよりやや大きめに整合させることも重要である。

低エミッタンス電子ビーム蓄積リングのアンジュレータ放射光では、垂直方向では回折限界エミッタンスを実現しており、コヒーレンスに優れている。我々がSPring-8でこれまで行ってきたX線回折顕微法実験の典型的な場合では、垂直方向のX線ビームサイズは試料サイズ(1 μm 程度)の100倍のオーダーで、多くのコヒーレントフラックスを無駄にしている。今後、試料位置にX線を集光させることも検討に値する。この場合、集光素子後のX線の波面の精密決定が問題となる。一方、水平方向では電子ビームのエミッタンスが悪く、放射パワーの大部分を占めるインコヒーレントなフラックスが無駄になっている。水平方向のコヒーレンス長は垂直方向に比べ著しく短い、SPring-8でのこれまでの典型的実験では、試料サイズと同程度を確保している。

これに対し、計画が進められているSASE FELでは、垂直水平の両方向で回折限界を達成した完全な空間コヒーレンスを持つX線が得られる。また、横方向平面内で等方的なビームサイズを持つことは、多くのX線回折顕微法実験にとって都合が良い。アンジュレータ放射の角度発散は、アンジュレータ長を L とすると $\sqrt{\lambda/L}$ で与えられるので³²⁾、非常に長い(～100 m)アンジュレータを持つSASE FELは、指向性に優れている。さらに、コヒーレント領域を試料サイズに整合させれば、放射パワーを最大限利用した理想的な実験が実現する。

縦(時間)方向のコヒーレンスに関しては、コヒーレンス長が最大の光路差よりも長い必要がある。この条件は²⁹⁻³¹⁾、

$$\text{縦コヒーレンス長} = \frac{\sqrt{2 \ln 2} \lambda^2}{\pi \Delta\lambda} > \frac{\lambda a_{x,y}}{s}, \quad (13)$$

で与えられる。ここで、 $\Delta\lambda$ は波長FWHMバンド幅、 s は所望の空間分解能を表す。式(13)から分かるように、要求される縦コヒーレンス長は、所望の空間分解能が短いほど長い。逆の言い方をすると、縦コヒーレンス長は再生像の空間分解能の最小値を制限する。したがって、大きなサイズの試料に対し高空間分解能を達成するには、バンド幅の狭いX線が要求される。

アンジュレータ放射(k 次高調波)の縦コヒーレンス長は、アンジュレータ周期数を N とすると、おおよそ $kN\lambda$ で与えられる³³⁾。非常に大きい周期数($N \sim 10^4$)のアンジュレータを持つSASE FELは、バンド幅が狭いため、分光器を用いずX線回折顕微法実験を行うことも検討に値する。

式(13)の条件が満たされていれば時間モード数が多くても、可視度を損なうことなく回折を起こす。すなわち、X線回折顕微法実験において、凝縮パラメータ(ポーズ縮重度)^{29,30)}の高さは直接的には要求されない。したがって、SASE FELは、蓄積リングのアンジュレータ放射光

同様、時間方向は多モードであるが、X線回折顕微法実験に悪影響を与えない。

X線回折顕微法実験において、試料の静的構造の測定では平均輝度の高さが求められ、ダイナミクスに関わる測定ではピーク輝度の高さが求められる。SASE FELは従来の蓄積リングのアンジュレータ放射光に比べ、平均輝度でおおよそ4桁、ピーク輝度に至っては8桁以上も高い³⁴⁾。このため、SASE FELでは、単一パルスの照射で得たX線回折強度データを多数組み合わせ、単分子試料の三次元構造を得ることも可能になると期待されている³⁵⁾。

6. 世界的な研究の状況

この節では、1999年のX線回折顕微法の最初の実験的成功以降の、実験面での世界的な研究の状況を概説する。

我々のグループは、X線回折顕微法の最初の実験を行ったMiaoらと共同で、SPring-8 理研物理科学ビームラインBL29XULにおいて、より波長の短い硬X線を用いた高空間分解能のX線回折顕微法実験を2001年に始め、基礎・応用面での研究を推し進めた^{14,36,37)}。これまでに、大腸菌から半導体材料に至る広範な試料の測定に成功している^{26,38-40)}。また、更なる空間分解能の向上を目指し、真空仕様の大面積イメージングプレート検出器の開発を行っている³⁶⁾。

X線回折顕微法の先駆的研究を続けてきたNew York市立大学Stony Brook校のグループは、最初の実験的成功の後、ALSの軟X線ビームライン9.0.1に実験の場を移し新たな装置開発を進めた⁴¹⁾。ALSに移った最大の理由は、NSLSに比べコヒーレントフラックスが多く、X線回折顕微法実験に適しているためである。この新たに開発された装置を使い、現在までのところ、大きく分けて二つのグループが実験を行っている。一つは装置開発を手掛けたStony Brookグループで、イースト菌を試料に用いた測定をこれまでにやっている²⁵⁾。もう一つのグループは、Lawrence Livermore国立研究所、Arizona州立大学、ALSの合同チームである。彼らは、ALSにあった前身の装置で、金のナノ粒子を試料に用いた実験を行っていたが^{28,42)}、その後、Stony Brookグループが開発した装置に乗り換え実験を行っている。最近では、金のナノ粒子で三次元的に作られたピラミッド状の試料の測定を行っている⁴³⁾。彼らは、将来のX線SASE FEL実験をにらんで、DESYのVUV FEL施設TTF (TESLA Test Facility)を用いた単分子測定⁴⁴⁾のスタディを計画している。

少し趣きを異にした実験が、Illinois大学のIan Robinsonらのグループによって進められている^{45,46)}。本稿で紹介した手法では、前方(逆空間原点近傍)のX線回折強度データを用いるが、彼らはナノ結晶試料に対する非前方の逆格子点近傍のX線回折強度データを用いて試料像を

再生する。これまでに、APSのビームライン34-ID-Cを用い、金のナノ結晶試料の二次元および三次元での試料像再生に成功している。彼らの手法には測定の簡便さにおいて多くの利点があるが、得られた試料像が、試料の結晶性の不完全さのため、電子密度分布に直接対応していないという難点がある。再生像の適切な解釈には、今後の理論面での進展が必要である。

最近になり、いくつかのグループがX線回折顕微法実験に新たに参入している。一つはHASYLABのグループで、これまでにESRFのビームラインID1を用いた硬X線領域での実験を行っている。また、APSのビームライン2-ID-Bでは、MiaoらのグループがAPSの顕微法グループと共同で、軟X線領域での実験を始めた。

7. おわりに

本稿ではX線回折顕微法の諸原理について解説した。X線回折顕微法実験が満たすべき条件は、3.1節で述べたオーバーサンプリング条件と、5節で述べたX線のコヒーレンスに関する条件、式(12)と式(13)、で与えられる。これら条件を満たす実験で得られたX線回折強度データからの試料像再生には、反復的位相回復法、特に、HIOアルゴリズムまたはその改変が一般に用いられることを述べた。以下、本稿の締め括りとして、蓄積リングのアンジュレータ放射光およびSASE FELを用いた実験に対する今後の展望について述べる。

X線回折顕微法の優れた能力は、蓄積リングのアンジュレータ放射光を用いたこれまでの実験でも既に実証されている。今後もし本手法をメインテーマの一つとするビームラインができ、測定が半自動化されれば、放射線損傷が問題とならない試料に対しては、ルーチン的測定が可能になるであろう。ただ、三次元構造解析を行う場合は、現状ではデータ解析に多くの時間を要するので、より効率のよい位相回復法や高速な計算機システムの開発が今後の課題となる。

卓越したコヒーレンス性能を誇るSASE FELは、X線回折顕微法の飛躍的発展を促すと期待される。特に、極めて高いピーク輝度を利用した単一パルス照射でのX線回折強度測定により、フェムト秒時間分解能での試料のスナップショットが得られると期待される。さらに、ポンプ・プローブ等の手法を用い、原子レベルでの構造変化のフェムト秒スナップショットムービー測定の可能性も論じられている。従来技術では到底なし得ないこれら実験が実現した際の、科学へのインパクトは計り知れない。

一方、SASE FELを用いた実験における課題として、試料の放射線損傷が挙げられる^{47,48)}。特に生物試料に対しては、他の顕微法同様に、試料損傷が懸念される。単分子試料では、単パルス照射時に試料がCoulomb爆発することが予測される。放射線損傷は、主に、光電吸収による試

料へのエネルギー付与によって引き起こされる。SASE FELのような超短パルス光では、非線形プロセスによる線吸収率の減少、すなわち飽和吸収が起こることが予測される⁴⁷⁾。この現象は、内殻励起状態の光子吸収断面積が基底状態に比べ著しく小さいために起こり、内殻励起状態の寿命(～fs)の間に複数の光子が入射すると顕著になる。この飽和吸収による試料損傷の軽減に関しては、シミュレーションによる多くの予測が存在するが、実際にどのような状況が起こるかはSASE FELの完成を待たなければならない。試料損傷が顕著になる前に、試料像再生に必要な統計精度を持ったX線回折強度データの取得が可能かが焦点となる。

謝辞

SPring-8 BL29XULにおけるX線回折顕微法実験は、California大学Los Angeles校のJianwei Miao博士、Changyong Song博士、理化学研究所播磨研究所の高橋幸生博士、香村芳樹博士らとの共同研究である。

参考文献

- J. W. Goodman: Introduction to Fourier Optics, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1996).
- <http://www.xfel.spring8.or.jp/>
- 北村英男, 新竹 積, 石川哲也: 放射光 **16**, 77 (2003).
- D. Sayre: Acta Crystallogr. **5**, 843 (1952).
- D. Sayre: Imaging Processes and Coherence in Physics, ed. by M. Schlenker et al. (Springer Verlag, Berlin, 1980) 229.
- R. W. Gerchberg and W. O. Saxton: Optik (Stuttgart) **34**, 275 (1971).
- J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).
- D. Sayre: Direct Methods of Solving Crystal Structures, ed. by H. Schenk (Plenum Press, New York, 1991), 353.
- W. B. Yun, J. Kirz and D. Sayre: Acta Crystallogr. **A43**, 131 (1987).
- D. Sayre and H. N. Chapman: Acta Crystallogr. **A51**, 237 (1995).
- D. Sayre, H. N. Chapman and J. Miao: Acta Crystallogr. **A54**, 232 (1998).
- J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz and D. Sayre: Nature (London) **400**, 342 (1999).
- 本手法と同様の名称で、異なる手法を指す場合もあるので注意を要する。例えば、X線回折を利用した多結晶中の結晶粒の方位等のマッピングを行う three-dimensional x-ray diffraction microscopy という手法や、x-ray diffraction topography の日本語訳としてX線回折顕微法が用いられる場合がある。
- 西野吉則, 石川哲也: まてりあ, in press.
- M. Lax: Rev. Mod. Phys. **23**, 287 (1951).
- T. J. Davis: Acta Crystallogr. **A50**, 686 (1994).
- P. Guigay: Optik (Stuttgart) **49**, 121 (1977).
- J. Miao, D. Sayre and H. N. Chapman: J. Opt. Soc. Am. A **15**, 1662 (1998).
- J. M. Zuo, I. Vartanyants, M. Gao, R. Zhang and L. A. Nagahara: Science **300**, 1419 (2003).
- C. Song, Y. Nishino, Y. Kohmura, R. Bergstrom, Y. Takahashi, T. Ishikawa, L. Graham, M. J. Glimcher and J. Miao: in preparation.
- J. R. Fienup: Opt. Lett. **3**, 27 (1978).
- V. Elser: J. Opt. Soc. Am. A **20**, 40 (2003).
- Yu. M. Bruck and L. G. Sodin: Opt. Commun. **30**, 304 (1979).
- R. Barakat and G. Newsam: J. Math. Phys. **25**, 2190 (1984).
- D. Shapiro, P. Thibault, T. Beetz, V. Elser, M. Howells, C. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, H. Miao, A. M. Neiman and D. Sayre: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **102**, 15343 (2005).
- J. Miao, Y. Nishino, Y. Kohmura, B. Johnson, C. Song, S. H. Risbud and T. Ishikawa: Phys. Rev. Lett. **95**, 085503 (2005).
- Y. Nishino, J. Miao and T. Ishikawa: Phys. Rev. B **68**, 220101(R) (2003).
- S. Marchesini, H. He, H. N. Chapman, S. P. Hau-Riege, A. Noy, M. R. Howells, U. Weierstall and J. C. H. Spence: Phys. Rev. B. **68**, 140101(R) (2003).
- J. W. Goodman: Statistical Optics (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- L. Mandel and E. Wolf: Optical Coherence and Quantum Optics (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- コヒーレンス長の“幅”の定義には異なる流儀が存在する。参考文献29)の定義は、ここに示した表式に $\sqrt{\pi}$ を乗ずる。また、幅の計算ではGauss分布を仮定した。
- K.-J. Kim: Nucl. Instrum. Methods **246**, 71 (1986).
- D. A. Attwood, K. Halbach and K.-J. Kim: Science **228**, 1265 (1985).
- TESLA Technical Design Report, ed. by G. Materlik and Th. Tschentscher (2001).
- J. Miao, K. O. Hodgson and D. Sayre: Proc. Nat. Acad. Sci. USA **98**, 6641-6645 (2001).
- Y. Nishino, J. Miao, Y. Kohmura, Y. Takahashi, C. Song, B. Johnson, M. Yamamoto, K. Koike, T. Ebisuzaki and T. Ishikawa: Proceedings of the 8th International Conference on X-ray Microscopy (The Institute of Pure and Applied Physics, Tokyo) in press.
- 西野吉則: Isotope News **594**, 2 (2003).
- J. Miao, T. Ishikawa, B. Johnson, E. H. Anderson, B. Lai and K. O. Hodgson: Phys. Rev. Lett. **89**, 088303 (2002).
- J. Miao, K. O. Hodgson, T. Ishikawa, C. A. Larabell, M. A. LeGros and Y. Nishino: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 110 (2003).
- J. Miao, J. E. Amonette, Y. Nishino, T. Ishikawa and K. O. Hodgson: Phys. Rev. B **68**, 012201 (2003).
- T. Beetz, M. R. Howells, C. Jacobsen, C.-C. Kao, J. Kirz, E. Lima, T. O. Mentis, H. Miao, C. Sanchez-Hanke, D. Sayre and D. Shapiro: Nucl. Instrum. Methods A **545**, 459 (2005).
- H. He, S. Marchesini, M. Howells, U. Weierstall, H. Chapman, S. Hau-Riege, A. Noy and J. C. H. Spence: Phys. Rev. B. **67**, 174117 (2003).
- H. N. Chapman, A. Barty, S. Marchesini, A. Noy, C. Cui, M. R. Howells, R. Rosen, H. He, J. C. H. Spence, U. Weierstall, T. Beetz, C. Jacobsen and D. Shapiro: arXiv:physics/0509066 (2005).
- J. C. H. Spence and R. B. Doak: Phys. Rev. Lett. **92**, 198102 (2004).
- I. K. Robinson, I. A. Vartanyants, G. J. Williams, M. A. Pfeifer and J. A. Pitney: Phys. Rev. Lett. **87**, 195505 (2001).
- G. J. Williams, M. A. Pfeifer, I. A. Vartanyants and I. K. Robinson: Phys. Rev. Lett. **90**, 175501 (2003).
- R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel, E. Weckert and J. Hajdu: Nature (London) **406**, 752 (2000).
- M. R. Howells, T. Beetz, H. N. Chapman, C. Cui, J. M. Holton, C. J. Jacobsen, J. Kirz, E. Lima, S. Marchesini, H. Miao, D. Sayre, D. A. Shapiro and J. C. H. Spence: arXiv:physics/0502059 (2005).

● 著者紹介 ●



西野吉則

理化学研究所播磨研究所放射光科学総合
研究センター・先任研究員

E-mail: nishino@spring8.or.jp

専門：X線光学，X線顕微法

【略歴】

1996年大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了，理学博士。1996年-2001年勲高輝度光科学研究センター。1998年-2000年ハンブルク放射光研究所客員研究員。2001年-理化学研究所播磨研究所。2005年10月より現職。



石川哲也

理化学研究所播磨研究所放射光科学総合
研究センター・副センター長

E-mail: ishikawa@spring8.or.jp

専門：X線光学

【略歴】

1982年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了，工学博士。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手，東京大学工学部助教授，理化学研究所・マイクロ波物理研究室主任研究員を経て，X線干渉光学研究室主任研究員。加速器工学，X線光学等の研究に従事。2005年10月より現職。

Principles of x-ray diffraction microscopy

Yoshinori NISHINO

RIKEN Harima Institute, RIKEN SPring-8 Center,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

Tetsuya ISHIKAWA

RIKEN Harima Institute, RIKEN SPring-8 Center,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

Abstract X-ray diffraction microscopy is an innovative method to reconstruct the electron density distribution from its x-ray diffraction intensity data with no need of sample crystallization. In experiments, it is essential that the whole region of a sample particle is illuminated with coherent x-rays, so that the x-ray diffraction intensity pattern has sensitivity to the sample structure in the wavelength spatial resolution. In the method, x-ray diffraction intensity patterns are sampled finely enough to satisfy the oversampling condition for solving the phase problem. The reconstruction of the sample structure from the diffraction intensity pattern is performed using an iterative method. An ambitious plan with future SASE FEL sources is under discussion, to measure snapshot images of sample structure in femto second time resolution.