

X 線ホログラフィー

青 木 貞 雄

最近の軟 X 線レーザーの開発や干渉性の高いアンジュレーター放射光の実用化は、X 線ホログラフィー研究¹⁾への関心を高め、新たな発展の兆しを見せ始めている。特に、原子レベルでの画像解析法として登場した蛍光 X 線ホログラフィー²⁾は、結晶構造解析や分析化学方面の研究者に大きなインパクトを与え、いわゆる結晶の「位相問題」解決の有力な手段としてクローズアップされてきた。

X 線は短波長性と透過力が大きいという性質のほかに、吸収端や蛍光 X 線の利用による元素識別能力も高いというすぐれた特徴も備えている。これらの特徴は分光・分析的な利用や結晶構造解析などに広く利用されてきたが、有効なレンズがなかったために高分解能の顕微鏡の利用はほとんどなされなかった。最近になって、軟 X 線領域（波長おおよそ 2~5 nm）では、ゾーンプレート³⁾やウォルターミラー⁴⁾のような“X 線レンズ”に相当する結像光学素子の開発が進んできたが、分解能も数十 nm 程度であり、まだ原子レベルの解像力をもつには至っていない。

これに対して、X 線ホログラフィーは、比較的簡単な光学系で高分解能の X 線像が得られる。現在活発に行われている X 線ホログラフィーの研究には、軟 X 線のフレネル回折を積極的に利用して、細胞レベルの個体の微細構造を観察する光学的 X 線ホログラフィーと、結晶中の特定元素の蛍光 X 線を参照光源として周辺原子による散乱波（物体波）との干渉によってホログラムを得る蛍光 X 線ホログラフィーがある。前者の光学的な手法は、参照光源を物体とは分離したひとつの点（実際は有限な大きさ）として特定の物体の像再生を行う方法で、原理的にはどのような不均質試料でも観察可能である。後者は、結晶のように周期構造をもつ物体の単位格子中に参照光源（原子）が存

在して周辺原子との位置関係を決める。結果として、結晶の構造解析が直接可能になるが、空間的に積分された統計平均的な情報になる。これら 2 つの方法は、まったく別々なアプローチから研究が進展してきた。

本報では、光学的 X 線ホログラフィーの進展と、新しく開発の始まった蛍光 X 線ホログラフィーについて概観する。

1. 原子散乱因子と蛍光 X 線

X 線の最大の特徴は波長が短く透過力が大きいことである。このことは原理的に光学顕微鏡に比べ高分解能を与え、電子顕微鏡に比べ試料環境の自由度を拡大する。

X 線ホログラフィーで利用される主な物理量は、入射 X 線の波長と原子の種類によって決まる複素原子散乱因子 f である。この複素原子散乱因子は近似的に

$$f(\theta) = f_1(\theta) + if_2$$

と書ける。ここで θ は、入射 X 線と散乱 X 線とのなす角で、 f_1 は位相変化を f_2 は光電吸収を表す。 f_2 は角度にほとんど依存しないが、原子の吸収端波長付近では値が大きく変わる。 f_1 は散乱角 θ に大きく依存するが⁵⁾、光学的 X 線ホログラフィーに利用する軟 X 線領域では、 θ による変化は小さいものとして通常無視し、 $\theta=0$ での値を用いる。この場合複素屈折率 n は

$$\begin{aligned} n &= 1 - \delta - i\beta \\ &= 1 - (N r_0 \lambda^2 / 2\pi) (f_1 + if_2) \end{aligned}$$

と表される⁶⁾。ここで N は単位体積中の原子の数、 r_0 は古典電子半径、 λ は波長である。X 線ホログラフィーでは、これらの複素屈折率を積極的に利用して吸収コントラスト像のみならず位相コントラスト像を得ることができる。

一方、蛍光 X 線ホログラフィーでは原子レベルの波長を利用するので、原子散乱因子の角度依存は重要である。蛍

筑波大学理工学系（〒305-8574 つくば市天王台 1-1-1）
E-mail: aoki@kirz.bk.tsukuba.ac.jp

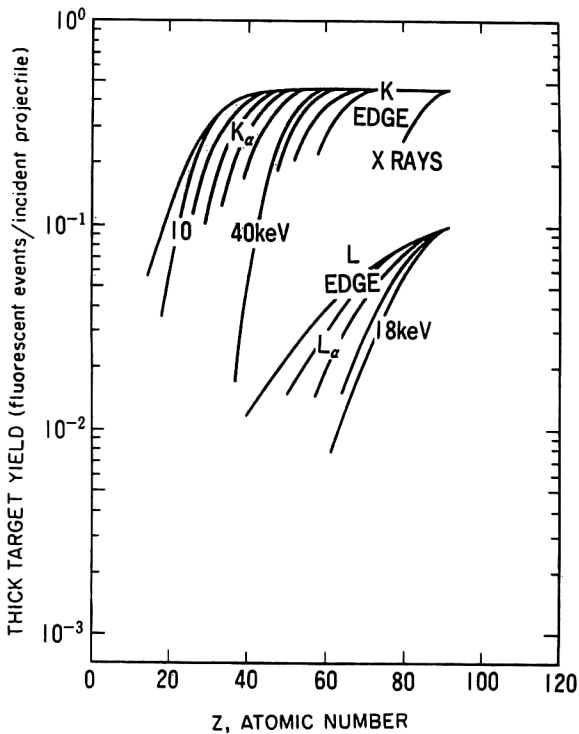


図1 原子番号による蛍光 X 線収量の違い。試料は十分厚いものとする。

光 X 線はその原子固有の吸収端より大きなエネルギーをもつ X 線によって励起され、球面波となって周辺に広がっていくが、波長は原子自身の特性 X 線の波長と同じである。励起効率は、図 1 に示すように軽元素では小さく、原子番号 20 近辺の元素から大きくなる⁷⁾。幸いにして、0.1 nm 前後の比較的波長の短い蛍光 X 線は、原子番号の大きな元素から効率よく発生する。

2. X 線光源と干渉性

X 線ホログラフィーでは、一般に干渉性の高い光源が要求される。X 線領域には、可視域のような干渉性のきわめて高いレーザーが存在しない。軟 X 線レーザーやアンジュレーター光など、従来の光源に比べればやや干渉性は向上しているが、干渉性を高めるための複雑な光学系の構成には、高分解能の分光や効率のよい集光が必要になる。

通常の可視光ホログラフィーの延長線上にある光学的 X 線ホログラフィーでは、光源に対して十分な時間的・空間的コヒーレンスが要求される。一方、蛍光 X 線ホログラフィーでは、特定原子からの発光が参照光源になり、その一部が周辺原子によって散乱され物体波となるので励起 X 線に対するコヒーレンスの要求は必ずしもない。

X 線源の時間的コヒーレンスは単色性 ($\lambda/\Delta\lambda$) の向上によって確保され、可干渉距離 (コヒーレント長) Δl は

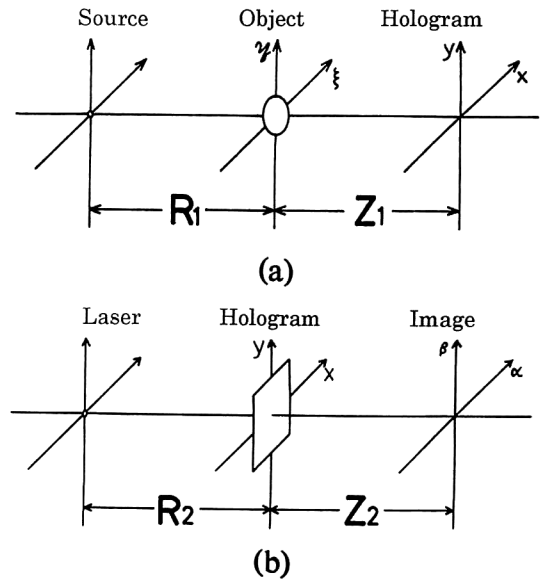


図2 (a) Gabor 型 X 線ホログラフィーの記録光学系。倍率 $= (R_1 + Z_1)/R_1$ 。(b) レーザーによる像再生光学系。再生像の倍率 $= \lambda_2 Z_2 / \lambda_1 Z_1$ 、 λ_1 は X 線の波長、 λ_2 はレーザーの波長。

$$\Delta l = \lambda^2 / \Delta \lambda$$

で表せる。この値は参照波と物体波の可能な光路差を与える。X 線領域では、一般的な分光器による単色化はおおよそ 10^3 前後である。結果として、コヒーレント長は軟 X 線で数 μm 、硬 X 線ではサブミクロン以下になる。特殊な回折格子あるいは分光結晶を組み合わせればこの値の 100 倍程度は向上するが、強度の著しい低下は免れない。

一方、X 線源の空間的コヒーレンスは、計測すべき物体の大きさやホログラム面の広さを規定する。電子線励起 X 線源のような平面状のインコヒーレント光源の場合、干渉性のある領域は古典的な考え方で定義できる。注目する平面上の 2 点が十分な可干渉性をもつ距離 D は

$$D = 0.16 \lambda L / r$$

で表される⁸⁾。ここで L は光源から注目する平面までの距離、 r は光源を円形と見なした場合の半径である。実験室系の微小焦点 X 線発生装置を利用した場合、直径 $1 \mu\text{m}$ 前後の X 線源は可能であるが、輝度が小さく、簡単な干渉実験でも計測時間が数時間を超える。同様な議論を単純にアンジュレーター光や X 線レーザーに適用するのは多少無理があるかもしれないが、おおよその目安は与えてくれる。高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (PF) のビームライン (BL2) の場合をみってみる¹⁾。光源の大きさは水平方向が約 3 mm、垂直方向が約 0.3 mm で、光軸に垂直な断面は楕円形に近い。アンジュレーター光は指向性がきわめて高く (水平方向 0.53 mrad、垂直方向 0.065 mrad)、光軸方向に少し伸びた光源とみなされ、

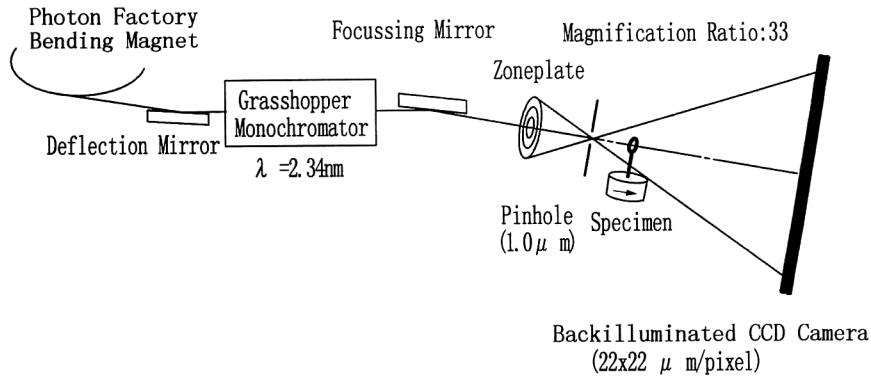


図3 放射光を利用した Gabor 型 X 線ホログラフィー記録光学系。参照光源はピンホール透過発散 X 線。試料は回転ステージに固定。光学系全体は高真空中。

また光軸上と光軸から離れた点では干渉性が異なると考えられるが、光軸近辺での空間的なコヒーレンスを光源の大きさと近似的に見積もってみる。使用波長 1.55 nm、光源から 25 m の位置では、水平方向約 4 μm、垂直方向約 40 μm の領域がほぼコヒーレントに照明されることになる。実際に筆者らが行った実験からみても近似的に近い結果が得られた。X 線レーザーの場合は、その増幅媒質によっても異なると予想され、簡単な議論は難しい。

以上の議論からもわかるように、現在性能のよい X 線源でさえも、参照波と物体波の光路差で数 μm 以下、干渉性領域で 10 から数十 μm 前後である。効率のよい分光素子や集光素子との組み合わせで、これらの値を高め、実験条件を緩和する必要がある。ただし、X 線領域では光学素子の加工精度や均一性に対する要求が厳しくなるので、注意を要する。

3. X 線ホログラフィーの種類と実験例

これまで述べてきたように、X 線ホログラフィーは大別すると光学的 X 線ホログラフィーと蛍光 X 線ホログラフィーとに分けられる。両者は原理的には同じであるが、光学系が著しく異なり、適用対象も全く違う。

3.1 光学的 X 線ホログラフィー

干渉条件の厳しさと検出器の解像力の制約から、これまでに報告されているのは Gabor 型 X 線ホログラフィーとレンズレス・フーリエ変換型 X 線ホログラフィーである。

前者の記録光学系と再生光学系を図 2 に示す⁹⁾。空間分解能は、参照光源の大きさあるいは検出器の解像力によって規定される。光源から物体までの距離 (R_1) と物体から検出器面 (ホログラム面) までの距離 (Z_1) の比を大きくすることによって、像の高倍率化を図る。この場合、再生像の分解能は X 線ホログラム記録時の光源の大きさによる干渉縞のばけによって決まり、ほぼ参照光源の大きさによる

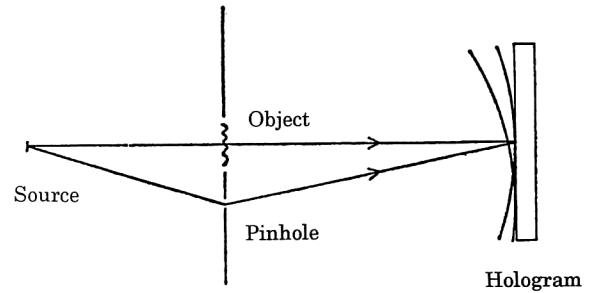


図5 レンズレス・フーリエ変換型 X 線ホログラム記録光学系。参照光源 (ピンホール) と物体は、光軸に垂直な同一平面に配置。

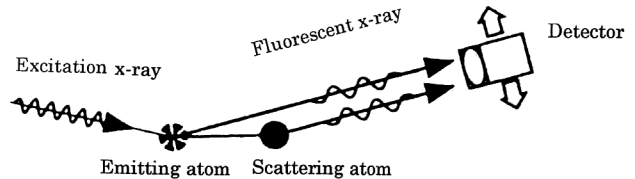


図6 蛍光 X 線ホログラム記録光学系。蛍光 X 線発光原子が参照光源、散乱 X 線原子が物体。2つの原子からの X 線が検出器面上で干渉。検出器は試料を中心とした球面上を走査。

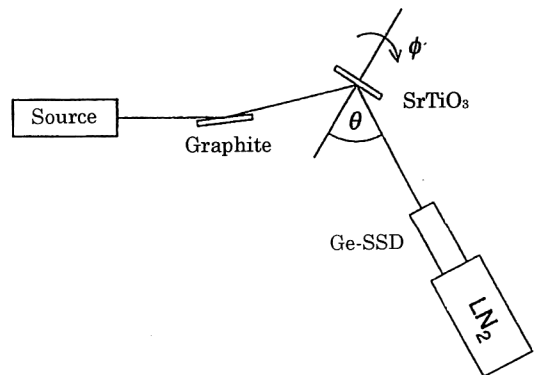
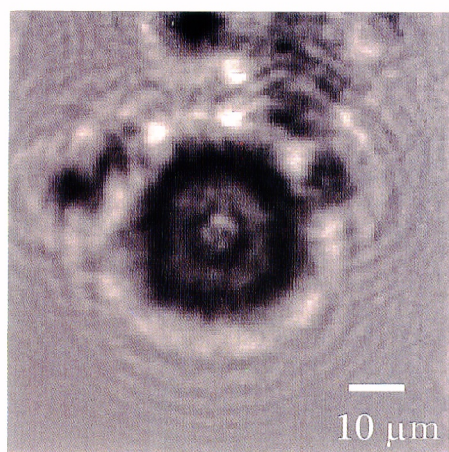
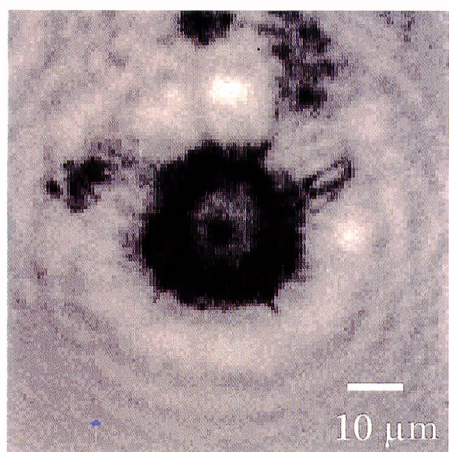


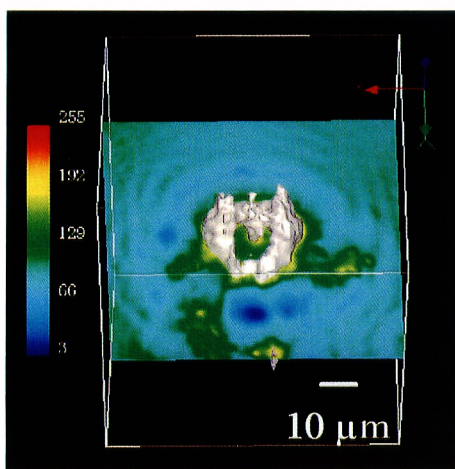
図7 蛍光 X 線ホログラム記録実験光学系。励起 X 線は試料に対して約 45° で入射。測定は θ , ϕ を変えて行う。



(a)



(b)



(c)

図4 (a) CCDカメラで撮影した珪藻土のGabor型X線ホログラム、倍率33倍、波長2.3 nm、露出時間15分。(b) フレネル変換を利用して計算した再生像。(c) 7枚の異なる方向(試料の回転による)の再生像から求めた珪藻土の3次元トモグラフィー像。

なる。従来はX線ホログラムの記録に写真乾板を使い、像再生にレーザーを使うことが多かったが、最近ではX線

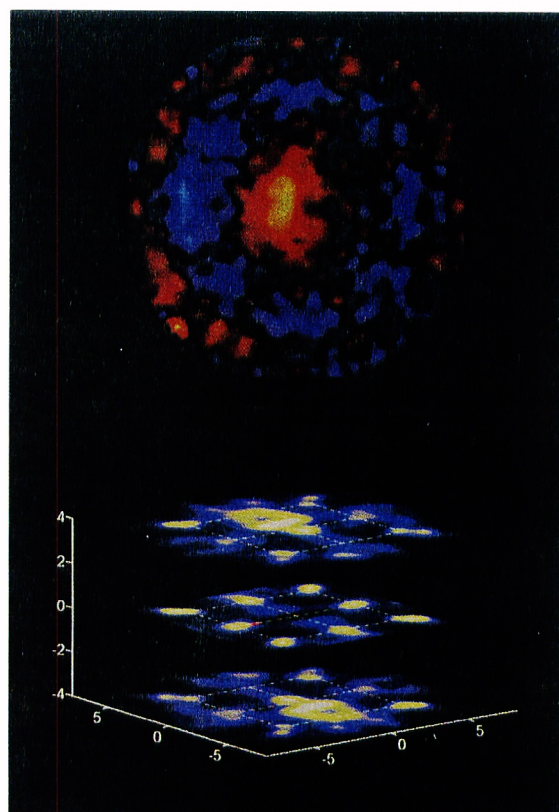


図8 (上図)SrTiO₃の蛍光X線ホログラム。この図は横軸を $k_x = \sin\theta \sin\phi$ 、縦軸を $k_y = \sin\theta \cos\phi$ として表示。半径は0.92。 θ と ϕ は図7の定義による。(下図)蛍光X線ホログラムからのSrTiO₃の3次元再生像。図で示されている原子像は、Srの位置のみ、中心の原子像のない部分が参照光源の位置。スケールはオングストローム単位。(本図は文献2)より転載)

用のCCDカメラで記録し、計算で像再生を行うこともできる。X線ホログラムを多数の点物体によるフレネルゾーンパターンと仮定し、そのパターンをフレネル変換して像を再生する。さらにこの手法を発展させ、多数の異なる角度の再生像からトモグラフィー演算を施し、3次元の像再生を行うこともできる。放射光利用のGabor型X線ホログラム撮影光学系を図3に示す¹⁰⁾。回折格子分光器によって分光された波長2.3 nmの軟X線をゾーンプレートで縮小集光し、1 μm径のピンホールを透過させ、発散X線を物体に照射してCCDで記録する。一定の角度ごとのホログラムを10数枚撮影し(図4(a))、計算によって各角度での再生像を得る(図4(b))。それぞれの再生像を幾何学的な投影像とみなし、トモグラフィー演算によって3次元的な再生像を得る(図4(c))。1枚のX線ホログラム撮影時間は15分だった。3次元像再生に用いたホログラム数は7枚で、14°おきに、-42°から+42°まで振った。分解能は低いがリング状の珪素土の立体的なパターンが再生できた。

Gabor 型特有の双子像による像の劣化は、多数枚の重ね合わせによって影響が減少した。ホログラム撮影倍率が 33 倍、CCD のピクセルサイズが $22\ \mu\text{m}$ 角なので、分解能はピンホールの大きさで決まり、約 $1\ \mu\text{m}$ である。より微小なピンホールの使用と前述のアンジュレータ光の利用によって、2 桁近い分解能の向上が期待される。

一方、Gabor 型 X 線ホログラムでも光源の大きさによる分解能の低下を避ける配置がある。図 2(a) で示した光学系で、物体から検出器面までの距離を光源から物体までの距離より小さくすると、光源の大きさによる干渉縞のぼけが小さくなる。その距離の比を極端に大きくすると光源の大きさの影響が無視できる。しかしながら、この場合でも検出器の解像力がほぼ分解能になってしまう。現在のところ解像力の最も大きい検出器としてレジスト (PMMA) が使われている。PMMA の感度は原子核乾板に比べて 2 桁以上も低いが、解像力は $10\ \text{nm}$ を切ることができる。干渉縞はレジストの凹凸で表されるので、その読み取りには電子顕微鏡か原子間力顕微鏡 (AFM)¹¹⁾ が用いられる。像再生は読み取られたデータの計算によって求められる。

図 5 に示すレンズレス・フーリエ変換型 X 線ホログラフイーは、ヤングの干渉実験とほぼ同じ光学系である¹⁾。この光学系によれば、物体面と参照光源が同一平面にあることによってフレネル回折の影響をなくし、物体のフーリエ変換パターンが形成される。Gabor 型の欠陥である双子像の分離と干渉縞間隔の増大が可能なので、検出器として CCD カメラが利用できる。像再生も逆フーリエ変換光学系で容易にでき、計算機による像再生が可能である。この光学系の分解能は参照光源の大きさによる。ゾーンプレートを集光素子として用い、集光ビームを参照光源、透過ビーム (0 次光) を物体に照射して物体波とした光学系によって $0.1\ \mu\text{m}$ を切る分解能を得ている¹²⁾。さらに物体を回転させ、一定の角度ごとの X 線ホログラムの再生像から、トモグラフィー演算を使って 3 次元像を得る試みもなされている。

以上のように光学的 X 線ホログラフイーは、軟 X 線領域での研究が先行している。これは干渉条件や干渉縞の間隔が長波長ほど緩和されるという実験的な理由からきている。放射光や軟 X 線レーザーの発展からみて、分解能のさらなる向上が期待できる。

3.2 蛍光 X 線ホログラフイー

前節で述べたように、光学的 X 線ホログラフイーでは参照光源の大きさの制約から原子レベルの分解能はまだ得られていない。X 線を原子サイズのスポットに集光する技術は現在では困難であるが、原子自身からの発光あるいは散

乱 X 線を参照光源とすれば、原子レベルの分解能も可能となる。しかしながら、特定原子 1 個からの X 線強度はきわめて弱く、光学的 X 線ホログラフイーの手法を直接適用するのは非常に困難である。この困難さは、参照光源を物体から切り離して外部に配置するということと、光源を 1 つに限定するところからくる。X 線を利用して原子レベルのホログラフイーを考えた場合、結晶構造解析の類推から計測対象を結晶に限定しても有用である。結晶の周期性を考えた場合、単位格子中の特定原子からの X 線を参照光源とし、格子中の残りの原子を物体とすれば、その関係はすべての単位格子に等価である。結晶中の単位格子の数はきわめて多い。単位格子の 1 辺を $1\ \text{nm}$ とした場合、 $1\ \text{mm}^3$ の結晶に含まれる単位格子の数は 10^{18} 個にもなる。結晶のサイズを小さめに見積もってもきわめて大きな数になる。単位格子からの X 線強度が弱くても、結晶全体になると有意な値が見込まれる。

以上のような考え方を基本にして、Szöke は単位格子中の特定の原子を X 線で励起して、蛍光 X 線あるいは光電子・オージェ電子を発生させて参照光源とするホログラフイーを提案した¹³⁾。蛍光 X 線ホログラフイーは、蛍光 X 線を参照光源とした場合を総称していう。

蛍光 X 線ホログラム記録光学系の概念を図 6 に示す。参照光源となる原子の蛍光 X 線を励起するために、原子の吸収端エネルギーより大きな X 線を入射させる。励起された蛍光 X 線は原子から球面波となって広がっていく。そしてその一部は近接する原子に当たって散乱される。散乱された X 線と元の球面波とが検出器面上で重ね合わさり、干渉縞を形成する。注目する原子から検出器までの距離は十分に遠いので、フラウンホーファー回折場として取り扱える。像再生はヘルムホルツ-キルヒホッフの積分定理を使い計算で行う¹⁴⁾。

蛍光 X 線ホログラムの撮影とその像再生に初めて成功した実験光学系を図 7 に示す²⁾。励起 X 線源は実験室系の封入式 X 線管 ($2\ \text{kW}$) を用いている。検出 X 線のエネルギーは注目する原子の蛍光 X 線なので、エネルギー分解可能な検出器 (ゲルマニウム半導体検出器等) を使う。試料は SrTiO_3 単結晶板を使用し、参照光源用の原子を Sr とした。 SrTiO_3 は等軸晶系に属し、格子定数は $0.39\ \text{nm}$ である。Sr の K 殻の蛍光 X 線 ($16.1\ \text{keV}$) を励起するために、Mo の $K\alpha$ 線 ($17.4\ \text{keV}$) を利用した。Mo ターゲットからの連続 X 線がバックグラウンド信号として邪魔をするので、入射 X 線は分光して使っている。3 次元像情報を得るためには、立体的に広い角度範囲の干渉縞を記録しなければならない。そこで図のような検出器の配置として、入射

面内で検出器の角度 (θ) を変えると同時に試料の法線を軸として試料を回転 (ϕ) させて干渉縞を検出した。得られた SrTiO₃ の蛍光 X 線ホログラムを図 8 上部に示す。結晶表面は (100) の格子面に設定しているが、実際には 3° 近く傾いていた。そのため本来であれば、4 回対称パターンになるはずであるが、この傾きのために図のように対称性が崩れてしまっている。図 8 下部は 3 次元的に表示された再生像である。再生像に示されたパターンは Sr 原子のみが示されている。Ti と O は原子散乱因子が小さいために、この実験では再生できていない。空間分解能は面内では約 0.07 nm、面に垂直な方向では約 0.2 nm が得られている。

蛍光 X 線ホログラフィーの研究は、つい最近始まったばかりである。この方法がこれまでの X 線結晶構造解析と比べ、本質的に直接法であるということが重要である。蛍光 X 線励起効率は軽元素では低いので、適用対象が限られるかもしれないが、元素置換等の工夫によって発展が見込まれる。

X 線ホログラフィーは、その有用性から以前から大きな期待が抱かれていた。X 線領域におけるハードウェアの進歩の遅れから実用化が困難であったが、最近の高輝度放射光の発達や軟 X 線レーザーの出現は、その困難さを払拭しつつある。光学分野の研究者のみならず広い分野の研究者が積極的に参入できる環境になりつつある。

文 献

- 1) S. Aoki and S. Kikuta: "Soft X-ray interferometry and holography," *Short Wavelength Coherent Radiation and Applications Conf. Proc. 147* (AIP, New York, 1986) pp. 49-56.
- 2) M. Tegze and G. Faigel: "X-ray holography with atomic resolution," *Nature*, **380** (1996) 49-51.
- 3) J. Thieme, C. David, N. Fay, B. Kaulich, R. Medenwaldt, M. Hettwer, P. Guttman, U. Kogler, J. Maser, G. Schneider, D. Rudolph and G. Schmahl: "Zone plates for high resolution X-ray microscopy," *X-ray Microscopy IV* (Bogorodskii Pechatnik, Chernogolovka Moscow, 1994) pp.487-493.
- 4) S. Aoki, T. Ogata, S. Sudo and T. Onuki: "Sub-100 nm-resolution grazing incidence soft X-ray microscope with a laser-produced plasma source," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3477-3480.
- 5) 柿木二郎: "X 線の結晶による回折理論", X 線結晶学, 仁田勇 監修 (丸善, 東京, 1959) pp. 93-177.
- 6) A. H. Compton and S. K. Allison: *X-rays in Theory and Experiment* (D. Van Nostrand, New York, 1935) p. 279.
- 7) C. J. Sparks, Jr.: "X-ray fluorescence microprobe for chemical analysis," *Synchrotron Radiation Research*, ed. H. Winick (Plenum Press, New York, 1980) pp. 459-512.
- 8) M. Born and E. Wolf: *Principles of Optics*, 4th ed. (Pergamon Press, New York, 1970) p. 511.
- 9) S. Aoki and S. Kikuta: "X-ray holographic microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13** (1974) 1385-1392.
- 10) N. Watanabe, K. Sakurai, A. Takeuchi and S. Aoki: "Soft-X-ray Gabor holography by use of a backilluminated CCD camera," *Appl. Opt.*, **36** (1997) 7433-7436.
- 11) M. R. Howells, C. J. Jacobsen and S. Lindaas: "X-ray holographic microscopy using the atomic-force microscope," *X-ray Microscopy IV* (Bogorodskii Pechatnik, Chernogolovka Moscow, 1994) pp. 414-428.
- 12) 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*, **256** (1992) 1009-1012.
- 13) A. Szöke: "X-ray and electron holography using a local reference beam," *Short Wavelength Coherent Radiation and Applications Conf. Proc. 147* (AIP, New York, 1986) pp. 361-367.
- 14) J. J. Barton: "Photoelectron holography," *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1356-1359.

(1998年1月19日受理)