

X線回折顕微法

X-ray Diffraction Microscopy

西 野 吉 則

Yoshinori Nishino

^a独立行政法人理化学研究所 播磨研究所 放射光科学総合研究センター

要 旨 X線回折顕微法は、コヒーレントX線回折パターンから試料像を再構成する斬新な手法である。像再構成には計算機上での反復的位相回復法が用いられる。レンズを必要とせず、従来のX線顕微鏡の限界を超える高い空間分解能が達成できる。X線の高い透過能を利用した、厚い試料の内部構造の非破壊測定に特に有効である。理想的なX線位相コントラスト顕微法であり、無染色の細胞小器官など、X線に対して透明な物体に対しても高いコントラストが得られる。さらに、ナノ結晶試料のブラック反射近傍でのコヒーレントX線回折からは、歪み分布を得ることもできる。最先端のアンジュレーター放射光を利用した研究が世界的な広がりを見せている。また、次世代のX線源であるX線自由電子レーザーを利用した研究への期待も高まっている。本稿では、X線回折顕微法の原理および研究の動向について解説する。また、電子回折顕微法の研究の動向についても触れる。

キーワード : X線回折顕微法, コヒーレントX線, オーバーサンプリング, 反復的位相回復法

1. はじめに

X線回折顕微法は、波の位相が揃ったコヒーレントなX線で試料を照射した際に得られる回折パターンから試料像を再構成する斬新なX線顕微法である^{1~5)}。従来のX線結晶構造解析法を、結晶以外の試料にも適用できるように拡張した手法と言える。X線を用いた顕微法では、これまで、レンズが空間分解能を制限してきたが、X線回折顕微法はレンズを必要とせず、原理的には、原子分解能も達成可能である。X線は透過能が高いため、透過電子顕微鏡などでは困難であったマイクロメートル以上の厚さを持つ大きな試料に対しても、非破壊での三次元イメージングが可能となる。さらに、この手法はレンズによるコントラストの低下のない理想的な位相コントラスト顕微法であるため、無染色の細胞小器官など、X線に対して透明な物体に対しても高いコントラストでのイメージングを行うことができる⁶⁾。

図1にX線回折顕微法の概念図を示す。実験では、試料をコヒーレントX線ビームで照射し、回折パターンを二次元検出器で測定する。この際、後述するオーバーサンプリング条件を満たすように回折パターンを逆空間の細かい間隔で測定することが要求される^{3,7)}。試料像は、計算機を用いた反復的位相回復法により回折パターンから再構成される^{8,9)}。結像型顕微鏡の対物レンズの役割を計算機が行っていることに

なる。三次元試料像は、様々な入射角での回折パターンを測定することにより再構成できる。

本稿では、革新的なX線顕微法として世界的な注目を集めているX線回折顕微法について解説する。また、この手法の原理は、X線のみならず電子にも適用可能である^{10~13)}。本稿では、本誌の読者の方々のご専門分野にも配慮して、電子回折顕微法についても適宜触れたいと思う。

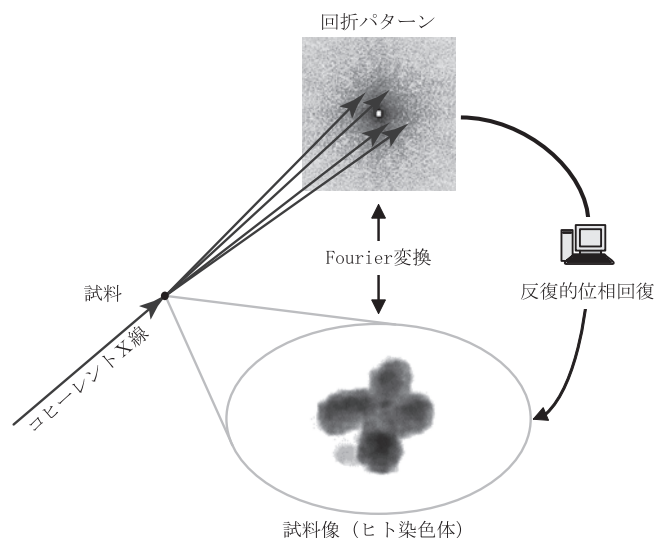


図1 X線回折顕微法の概念図。コヒーレントX線照射で得られる回折強度分布データから、計算機上で位相回復を行い、試料像を再構成する。ヒト染色体の測定例が示されている⁶⁾。

^a 〒 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
 TEL: 0791-58-2806; FAX: 0791-58-2807
 E-mail: nishino@spring8.or.jp
 2008年12月8日受付

2. 原理

2.1. 回折

X線は波としての性質を持っており、波長程度の大きさの構造体による弾性散乱で顕著な回折を起こす。無秩序な構造を持つ試料にコヒーレントX線を照射すると、レーザー光においては馴染み深い、スペckルと呼ばれる斑点模様が観測される。回折パターン中のスペckル構造は、試料によって散乱されたX線の干渉によって起こるため、試料構造の僅かな違いが回折パターンの顕著な違いを生む。X線回折顕微法は、回折パターンの試料構造に対するこの感性性を利用している。

ちなみに、X線結晶構造解析法もX線の回折を利用するが、一般に、照射X線は完全にはコヒーレントではない。しかし、試料構造の空間的周期性のため、コヒーレンス領域が単位胞よりも十分大きければ結晶構造を得ることができる。ただし、照射X線が完全にコヒーレントではないため、X線結晶構造解析法で得られる情報は、膨大な数の単位胞にわたる平均構造である。一方、コヒーレントX線を用いるX線回折顕微法では、空間平均ではない、ありのままの全構造を観察することができる。

X線回折顕微法実験に必要な高輝度でコヒーレントなX線は、放射光技術の発展と共に近年になって利用できるようになった。とはいえ、最先端のアンジュレータ放射光をもってしても、コヒーレンス領域は全ビーム面積の0.1%程度と非常に限られている。このため現状では、放射光ビームの限られたコヒーレンス領域のみを用いて実験を行っている。近い将来には、ほぼ完全な空間コヒーレンスを持つX線自由電子レーザーも利用可能となり¹⁴⁾、X線回折顕微法に代表されるコヒーレントX線利用研究の更なる発展が期待される。

X線回折顕微法は、X線結晶構造解析法と同様に、X線回折強度分布データから試料像(電子密度分布)を再構成する。X線回折波の複素振幅は、運動学的回折理論によると、構造因子 $F(\mathbf{K})$,

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

に比例する。ここで \mathbf{K} は散乱ベクトルで、その大きさはX線の波長 λ と散乱角 Θ を用いて $K=4\pi\sin(\Theta/2)/\lambda$ と定義される。電子回折の場合には、式(1)中の電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を静電ポテンシャル分布 $V(\mathbf{r})$ に置き換えることで、以下同様の議論ができる。

式(1)から分かるように、X線回折波の複素振幅(構造因子) $F(\mathbf{K})$ を計測することができれば、逆Fourier変換によって電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を再構成できる。しかし、測定可能な物理量は光子数から得られる構造因子の絶対値 $|F(\mathbf{K})|$ のみで、構造因子の位相は直接的には測定できない。このため、電子密度分布を再構成するためには、何らかの方法で回折波の位相を回復する必要がある。これが良く知られたX線回折における位相問題である。X線回折顕微法では後述する反

復法を用いて回折波の位相を回復し、試料像を再構成する。

一つの入射角でのX線回折測定は、逆空間(Fourier空間)のEwald球上の構造因子を与える。回折パターンの測定範囲が小さな立体角領域に限られ、Ewald球が平面とみなせる投影近似が成り立つ場合には、再構成像は電子密度分布の二次元投影像を与える。波長の長い軟X線による測定などでは、Ewald球の曲率が無視できない状況が多く、二次元像再構成においては回折ぼけの効果を考慮する必要がある。

また、様々な入射角での回折測定することにより、逆空間原点付近の三次元領域での回折強度分布データを取得できる。三次元回折強度分布データに対して、三次元Fourier変換を用いた反復法で位相回復をすることにより、試料の三次元像が再構成される。

透過配置を用いた前方小角領域での回折パターンからは、試料の電子密度分布が再構成される。さらに、試料が微結晶の場合には、反射配置を用いて、逆格子点近傍にスペckル構造を持つ回折パターンを観測することができる。逆格子点近傍の回折パターンからは、電子密度分布に加え、結晶の歪み場分布に関する有用な情報を得ることができ、材料科学分野での応用が大いに期待される^{5,15,16)}。

2.2. オーバーサンプリング

X線回折顕微法における位相回復には、情報理論のサンプリング定理が用いられる。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に、どの程度細かくサンプリング点間隔(実験における測定点間隔)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の定理である。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。この最小周期の二分の一の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る。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には、エリアシングと呼ばれる現象が起こり、元のアナログ信号を完全に復元することはできない。

ここで、サンプリング定理を構造因子 $F(\mathbf{K})$ に適用する。式(1)より、構造因子は様々な振動成分 $\exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r})$ の和で構成されるが、試料のX線照射領域(試料サイズ)が有限の大きさ a_i を持つ場合、構造因子に含まれる最短の周期は、 K_i 方向に $4\pi/a_i$ である。ここで、下付き添え字の i は、三次元デカルト座標の各成分(x, y, z)をあらわす。したがって、構造因子 $F(\mathbf{K})$ を完全に復元するためには、最短周期の二分の一である $2\pi/a_i$ よりも細かい間隔で構造因子を測定する必要がある。

前述のように、構造因子の位相は直接観測可能ではなく、絶対値のみが観測できる。したがって、 K_i 方向に $2\pi/a_i$ の間隔で回折強度を測定すると、 $F(\mathbf{K})$ の復元に必要な情報量の半分しか得られない³⁾。この情報量の不足を補うため、X線回折顕微法では、さらに細い間隔で回折強度を測定し、既知

の情報を二倍以上を増やす。この回折強度の測定点間隔に関する条件はオーバーサンプリング条件と呼ばれ、位相回復の必要条件である⁷⁾。図2にオーバーサンプリングの概念図を示す。逆空間におけるオーバーサンプリングは、実空間において試料領域の外では電子密度がゼロであるという情報を付け加えることに相当する。

オーバーサンプリング条件は、回折強度の測定点間隔の細かさの指標であるオーバーサンプリング比 σ_i を用いて簡便にあらわされる。オーバーサンプリング比の各方向成分 σ_i は、 K_i 方向の測定点間隔を Δ_i とすると、 $\sigma_i = 2\pi / (a_i \Delta_i)$ で与えられる。これを用いると、オーバーサンプリング条件は、二次元像再構成では $\sigma_x \sigma_y \geq 2$ で、三次元像再構成では $\sigma_x \sigma_y \sigma_z \geq 2$ で与えられる。

回折パターン中のスペックルのサイズは典型的に $2\pi/a_i$ である。逆空間での測定点間隔は $\Delta_i = 2\pi / (\sigma_i a_i)$ 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、二次元像再構成の際のオーバーサンプリング条件は、スペックル中に検出器の2ピクセル以上を含むと言い換えることができる。

現実的には、逆空間での測定点間隔は波長や装置によって可変範囲が制限を受ける。このため実験では、試料サイズ a_i が小さく、スペックルサイズが測定点間隔の可変範囲よりも十分大きいことが望まれる。大きな試料に対しては、試料前に微小サイズのピンホールを置くなどしてオーバーサンプリング条件を満たすことができる^{13,17)}。

オーバーサンプリング条件は位相回復の必要条件である

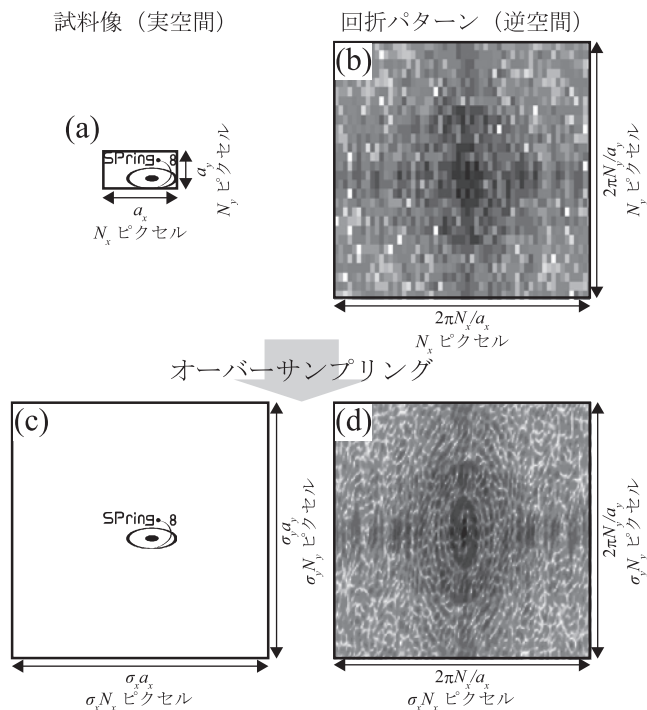


図2 オーバーサンプリングの概念図。X線回折顕微法では回折強度をオーバーサンプリング条件が満たされるように逆空間の細かい間隔で測定する。

が、サンプリング定理から位相を回復することはできないため、位相回復の十分条件ではない。X線回折顕微法では、経験的に位相回復が行えることが知られている反復法を用いて位相回復を行う。

2.3. 反復的位相回復法

X線回折顕微法では、X線回折強度分布データからの位相回復に Gerchberg と Saxton に端を発する反復法を用いる⁸⁾。図3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（またはランダムな回折波の位相）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っていく。

まず、逆空間での既知情報として、回折強度分布の測定データを用いる。この際、位相は実験的に得られないため、各反復における計算値をそのまま採用する。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、

$$G'_n(\mathbf{K}) = \frac{|F(\mathbf{K})|}{|G_n(\mathbf{K})|} G_n(\mathbf{K}), \quad (2)$$

で与えられる。ここで $|F(\mathbf{K})|$ は、X線回折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 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。

実空間では、試料が存在するであろうと推定される領域(サポート)の外では電子密度がゼロであることや、物理的に電子密度が非負であることなどを拘束条件として課することができる。ここで、試料が存在するであろう領域は、スペックルのサイズが試料サイズに反比例するため、典型的なスペックルサイズから推定することができる。実空間での拘束条件には様々な流儀があるが、Fienupにより提案されたHIO (hybrid input-output) アルゴリズムが一般的に用いられている⁹⁾。HIOアルゴリズムでは、第 $(n+1)$ 反復における実空間拘束条件を課した電子密度分布 $\rho_{n+1}(\mathbf{r})$ は、前反復の“入力” $\rho_n(\mathbf{r})$ と“出力” $\rho'_n(\mathbf{r})$ を用いて、

$$\rho_{n+1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho'_n(\mathbf{r}), & (\mathbf{r} \in S) \wedge (\rho'_n(\mathbf{r}) \geq 0), \\ \rho_n(\mathbf{r}) - \beta \rho'_n(\mathbf{r}), & \text{otherwise,} \end{cases} \quad (3)$$

で与えられる。ここで S はサポート領域をあらわす。HIO

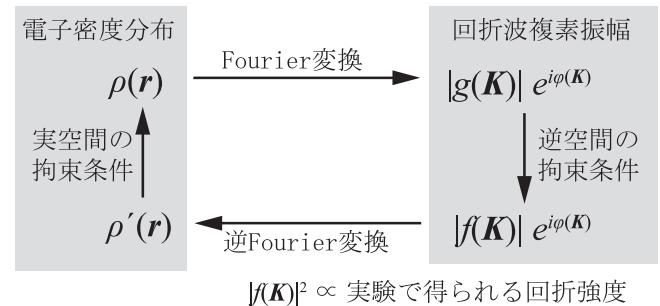


図3 反復的位相回復法の概念図。実空間および逆空間で既知の情報を補いながら、Fourier変換と逆Fourier変換を繰り返すことにより回折波の位相を回復する。

アルゴリズム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 (3) 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 付近の値において収束性が良いとされている。

実空間拘束条件を課した電子密度分布 $\rho_{n+1}(r)$ 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 $G_{n+1}(K)$ が得られる。その後、式 (2) からの手順が繰り返され、位相回復が進んでいく。

X 線回折顕微鏡法の初期においては、回折実験において回折パターンの中心部にビームストップの影となるデータ欠如領域が不可避免的に存在することが大きな問題であった。このため、試料像は X 線回折強度分布データのみから再構成できず、試料の概形を与える補足的なデータが必要であった。しかしその後、データ欠如領域を小さくする実験装置上の改良に加えて、データ解析において、反復的に電子密度分布を規格化する手法¹⁸⁾ や、反復的にサポートを改良する手法¹⁹⁾ が開発されて、現在では、回折強度分布データのみから試料像が再構成できるようになった。

3. 研究の現状

X 線回折顕微鏡法の基礎となるアイデアは 50 年以上も昔に提唱されたが³⁾、世界初の実験報告は 1999 年に行われた⁴⁾。実証までに長い年月を要したのは、コヒーレント X 線の利用が放射光の発展とともに近年になりやっと可能となったためである。その後、研究は世界的な広がりを見せ、実験装置やデータ解析法の改良が進められた。特に、波長の短い硬 X 線の領域では、日本の SPring-8 において多くの先駆的な研究が行われた²⁰⁾。今後は、さらに効率的な測定を行うためにも、集光ビームを利用することが望まれる^{21~23)}。基礎研究の充実と共に、世界的な研究の重点は、徐々に、応用研究や将来の X 線自由電子レーザー利用に向けた研究²⁴⁾ へと移りつつある。

3.1. 材料科学応用

材料科学系の試料に対しては、電子密度分布や歪み分布が三次元的に得られるようになった。研究初期のテストパターンを用いた三次元可視化のデモンストレーション実験^{25,26)} に続き、SPring-8 で我々が行った窒化ガリウム²⁷⁾ およびアルミニウム合金²⁸⁾ の電子密度分布測定や、アメリカの Advanced Photon Source (APS) で行われた鉛のナノ結晶中の歪み分布の測定¹⁶⁾ などの応用例が報告されている。

図 4 に、アルミニウム合金に対する X 線回折顕微鏡法の測定結果を示す²⁸⁾。測定は SPring-8 の理研物理科学ビームライン BL29XUL で行われた。試料の 2014 アルミニウム合金には、アルミニウム母相中に S 相 (Al_2CuMg) が析出していることが知られている。我々が用いた透過配置での X 線回折顕微鏡法では、電子密度分布が可視化されるが、試料の電子密度に関しては文献値が存在し、アルミニウム母相および S 相に対する値は、それぞれ、 $7.8 \times 10^2 \text{ electrons/nm}^3$ および $1.0 \times 10^3 \text{ electrons/nm}^3$ である。これら値から計算される、二

つの相の電子密度の差異は 25% 程である。図 4 (b) の三次元再構成像に示すように、我々はアルミニウム合金粒子試料中に S 相に由来すると解釈できる、電子密度の高い領域を観測することに成功した。マイクロメートルサイズの金属試料の内部構造を非破壊で観測することは、電子顕微鏡を含め他の顕微手法では困難であり、我々の測定では X 線の高い透過性が大いに活かされている。

3.2. 生物学応用

細胞小器官の高空間分解能での構造観察では、クライオ電顕が現在最も有力な手法であるが、厚い細胞小器官や細胞全体の可視化には、透過能の優れた X 線を用いた顕微鏡が潜在的優位性を有している²⁹⁾。X 線に対してこれらミクロンサイズの生物試料は、吸収によるコントラストが得られないほぼ理想的な位相物体であるが、X 線回折顕微鏡法は回折現象を利用することによって、試料による X 線波の位相シフトを高感度で検知することができる。

世界初の生物学応用は、SPring-8 の BL29XUL で我々が行った大腸菌の二次元観察である³⁰⁾。二次元投影像観察では、その後、アメリカの Advanced Light Source (ALS) での軟 X 線を用いた酵母菌観察³¹⁾ や、SPring-8 での魚の骨の観察³²⁾ などが報告されている。

最近になって、我々は、細胞小器官の三次元観察に世界で初めて成功した⁶⁾。試料には無染色ヒト染色体が用いられた。X 線回折強度分布データのみから、ヒト染色体の三次元像が再構成され、高い電子密度を持つ軸状構造が観察された。図 5 に、二次元および三次元の再構成像を示す。軸状構造の観察は、染色や標識の処理をしない状態では初めてであり、X 線回折顕微鏡法が無染色の生物試料を高いコントラストで観測するのに有効であることが示された。これにより、細胞小器官に対する硬 X 線 CT 撮影が現実のものとなった。X 線回折顕微鏡法は三次元の電子密度分布を与えるため、再構成像は X 線結晶構造解析法による原子分解能構造と直接対応させることができる点も重要である。

3.3. 電子回折顕微鏡法

X 線回折顕微鏡法の原理は、X 線以外のコヒーレントビームにも適用することができる。電子に対しては、電界放出電子銃からのコヒーレントな電子ビームを用いた電子回折顕微鏡法の成功例がこれまでに報告されている。

Illinois 大の Zuo らは 2003 年に、電子回折顕微鏡法による二層カーボンナノチューブの観察を報告している¹¹⁾。Zuo らの実験では、Nano-area Electron Diffraction (NED) と名づけられた技術が用いられている³³⁾。NED ではコンデンサーレンズの集光点と、その下段の試料前レンズの前焦点を一致させることにより、試料に対するナノサイズでかつ収束・発散のない平行ビーム照射を実現している。

北海道大学の郷原一寿教授らのグループは、試料の放射線損傷を軽減することなどを目指して、20 kV という低エネルギーの電子ビームを用いた回折顕微鏡法測定を行い、多層カーボンナノチューブの観察に成功した¹²⁾。測定では、試料の後

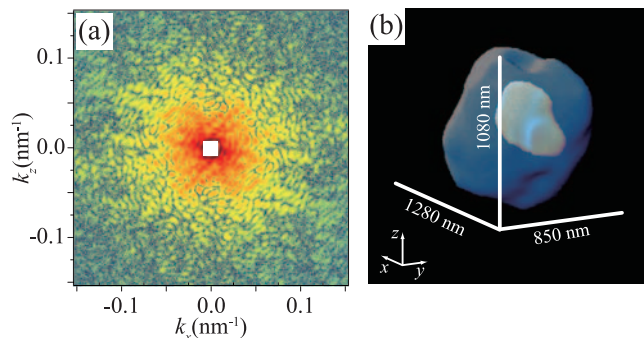


図4 アルミニウム合金に対する測定結果²⁸⁾。(a) コヒーレント X 線回折パターンと (b) 再構成された三次元電子密度分布。(b) において、青色は試料表面をあらわし、内部のオレンジ色は電子密度が高い領域を示す。

にレンズを用いない配置を採用している。

電子回折顕微鏡では、反復的位相回復法の実空間拘束条件に使われるサポート（周囲に散乱体のない孤立した微小サイズの試料）を確保するのが容易ではない（図2参照）。X線の場合には、微小試料を、散乱が無視できる100 nm程度の厚さの窒化ケイ素膜上に置くことが一般的に行われている。しかし、電子に対しては、散乱が無視できる支持基板を得ることは難しい。なお、上述の二つの測定例では、カーボンナノチューブ試料は支持基板なく自立しており、支持基板からの散乱の影響のない条件下で測定が行われている。

最近になり、このサポートの問題を克服する測定法が、名古屋大学の田中信夫教授らのグループによって提案された。この新たな測定法は制限視野ナノ電子回折法（SAND: selected area nano-diffraction）と呼ばれ³⁴⁾、この手法を用いたシリコン結晶のダンベル構造の観察成功が報告された¹³⁾。SANDでは、視野絞りをサポートとして用いることにより、広がった試料に対する測定を可能とする。なお、SANDで必要とされる微小で明瞭な境界をもつ制限視野を得るには、球面収差補正が必須である。

電子回折顕微鏡には、従来の電顕と比べて特筆すべき利点がいくつかある。まず、レンズによる収差の影響を受けないことが挙げられる。また、微小試料が完浴条件で平面波照射される場合には、回折パターンは試料の並進に依らない。このため、測定は試料位置のドリフトや振動に鈍感であり、三次元測定においては、試料の回転軸に対する精密なアライメントを必要としない。さらに、位相物体に対する一回の回折測定で、あらゆる周波数領域で完全な複素振幅伝達関数を持つ顕微鏡が実現できる。これにより、測定に必要な電子照射量を低く抑えることが可能となる。これらの利点は、将来の生物試料への応用などにおいて重要となるであろう。

4. おわりに

放射光利用研究は、近年その裾野を大きく広げ、比較的小型の放射光専用施設が世界各地で数を増やしている。これら新放射光施設では、コヒーレント X 線利用研究が大きな特

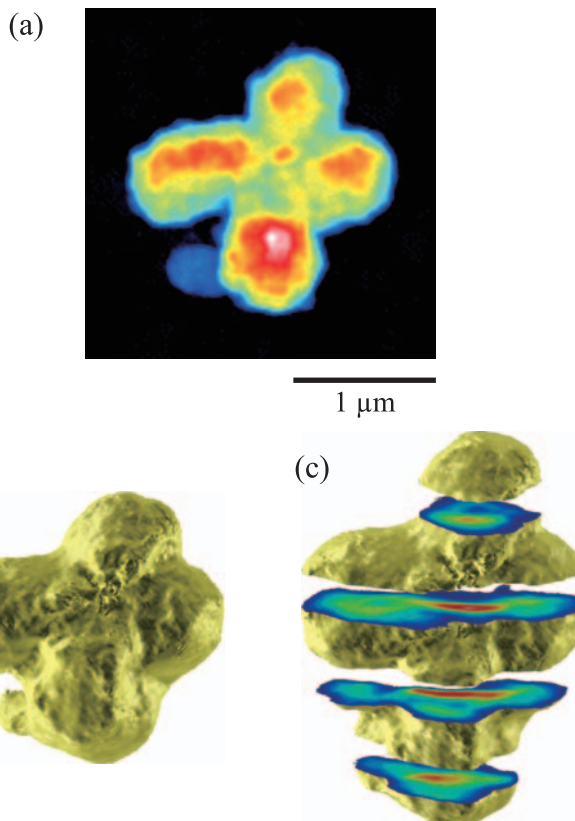


図5 ヒト染色体に対する X 線回折顕微鏡での測定結果⁶⁾。(a) 二次元再構成像、および三次元の再構成像の (b) 表面レンダリング像と (c) 断面画像。軸状に密度の高い構造が観察された。

色となっており、X線回折顕微鏡法を主目的とするビームラインの運用も始まりつつある。例えば、Swiss Light Source (SLS) では cSAXS (Coherent Small Angle X-ray Scattering) ビームラインがユーザー運転を開始した。

さらに現在、日本、アメリカ、欧州で、次世代の X 線源である SASE (Self Amplified Spontaneous Emission: 自己増幅自発放射) 型の X 線自由電子レーザー計画が進められている¹⁴⁾。日本での X 線自由電子レーザー計画は、平成 18 年度から始まった第 3 期科学技術基本計画の国家基幹技術の一つに挙げられており、SPring-8 サイトで建設が進められている。X 線自由電子レーザーは、空間的にほぼ完全にコヒーレントな、大ピーク強度、超短パルス X 線であり、これを利用することによって、X 線回折顕微鏡法の飛躍的な展開が期待される。例えば、結晶化が困難または不可能な種類の生体超分子試料を次々と X 線自由電子レーザーに照射することにより、三次元構造解析を行うというシナリオが議論されている^{35,36)}。X 線自由電子レーザーの超短パルス性能により、試料構造が破壊される前に X 線回折測定を行う可能性が開け、従来の限界を超えた高空間分解能が達成できると期待されている。X 線自由電子レーザーを利用した測定は、技術的チャレンジを伴うが、これまで見ることのできなかった世界が開ける大きな可能性を秘めている。

最後に、以下の方々をはじめとする共同研究者に感謝する(敬称略)：石川哲也、前島一博、香村芳樹、Changyong Song (以上、理研)、高橋幸生、山内和人(以上、阪大)、松原英一郎(京大)、Jianwei Miao (UCLA)。本研究は科研費およびX線自由電子レーザー利用推進課題の助成を受けたものである。

文 献

- 1) 西野吉則, 石川哲也: 放射光, **19**, 3–14 (2006)
- 2) 西野吉則, 石川哲也: まてりあ, **45**, 99–105 (2006)
- 3) Sayre, D.: *Acta Crystallogr.*, **5**, 843 (1952)
- 4) Miao, J., Charalambous, P., Kirz, J. and Sayre, D.: *Nature*, **400**, 342–344 (1999)
- 5) Robinson, I.K., Vartanyants, I.A., Williams, G.J., Pfeifer, M.A. and Pitney, J.A.: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 195505 (2001)
- 6) Nishino, Y., Takahashi, Y., Ishikawa, T., Imamoto, N. and Maeshima, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 018101 (2009). また、この研究内容は *Nature*, **457**, 238 (2009) や *Physics Today*, **62**(2), 20 (2009) 等で紹介された。
- 7) Miao, J., Sayre, D. and Chapman, H.N.: *J. Opt. Soc. Am. A*, **15**, 1662 (1998)
- 8) Gerchberg, R.W. and Saxton, W.O.: *Optik (Stuttgart)*, **34**, 275–284 (1971)
- 9) Fienup, J.R.: *Appl. Opt.*, **21**, 2758–2769 (1982)
- 10) Weierstall, U., Chen, Q., Spence, J.C.H., Howells, M.R., Isaacson, M. and Panepucci, R.R.: *Ultramicroscopy*, **90**, 171–195 (2002)
- 11) Zuo, J.M., Vartanyants, I., Gao, M., Zhang, R. and Nagahara, L.A.: *Science*, **300**, 1419–1421 (2003)
- 12) Kamimura, O., Kawahara, K., Doi, T., Dobashi, T., Abe, T. and Gohara, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 024106 (2008)
- 13) Morishita, S., Yamasaki, J., Nakamura, K., Kato, T. and Tanaka, N.: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 183103 (2008)
- 14) 北村英男, 新竹 積, 石川哲也: 放射光, **16**, 77 (2003)
- 15) Williams, G.J., Pfeifer, M.A., Vartanyants, I.A. and Robinson, I.K.: *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 175501 (2003)
- 16) Pfeifer, M.A., Williams, G.J., Vartanyants, I.A., Harder, R. and Robinson, I.K.: *Nature*, **442**, 63–66 (2006)
- 17) Rodenburg, J.M., Hurst, A.C., Cullis, A.G., Dobson, B.R., Pfeiffer, F., Bunk, O., David, C., Jefimovs, K. and Johnson, I.: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 034801 (2007)
- 18) Nishino, Y., Miao, J. and Ishikawa, T.: *Phys. Rev. B*, **68**, 220101(R) (2003)
- 19) Marchesini, S., He, H., Chapman, H.N., Hau-Riege, S.P., Noy, A., Howells, M.R., Weierstall, U. and Spence, J.C.H.: *Phys. Rev. B*, **68**, 140101 (2003)
- 20) Nishino, Y., Miao, J., Kohmura, Y., Takahashi, Y., Song, C., Johnson, B., Yamamoto, M., Koike, K., Ebisuzaki, T. and Ishikawa, T.: *IPAP Conference Series*, **7**, 414–416 (2006)
- 21) Abbey, B. *et al.*: *Nature Physics*, **4**, 394–398 (2008)
- 22) Thibault, P. *et al.*: *Science*, **321**, 379–382 (2008)
- 23) Schroer, C.G. *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 090801 (2008)
- 24) Chapman, H.N. *et al.*: *Nature Phys.*, **2**, 839–843 (2006)
- 25) Miao, J.W., Ishikawa, T., Johnson, B., Anderson, E.H., Lai, B. and Hodgson, K.O.: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 088303 (2002)
- 26) Chapman, H.N. *et al.*: *J. Opt. Soc. Am. A*, **23**, 1179 (2006)
- 27) Miao, J., Chen, C.C., Song, C.Y., Nishino, Y., Kohmura, Y., Ishikawa, T., Ramunno-Johnson, D., Lee, T.K. and Risbud, S.H.: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 215503 (2006)
- 28) Takahashi, Y., Nishino, Y., Ishikawa, T. and Matsubara, E.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 184105 (2007)
- 29) Henderson, R.: *Q. Rev. Biophys.*, **28**, 171–193 (1995)
- 30) Miao, J., Hodgson, K.O., Ishikawa, T., Larabell, C.A., LeGros, M.A. and Nishino, Y.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 110–112 (2003)
- 31) Shapiro, D., Thibault, P., Beetz, T., Elser, V., Howells, M., Jacobsen, C., Kirz, J., Lima, E., Miao, H., Neiman, A.M. and Sayre, D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 15343–15346 (2005)
- 32) Jiang, H., Ramunno-Johnson, D., Song, C., Amirbekian, B., Kohmura, Y., Nishino, Y., Takahashi, Y., Ishikawa, T. and Miao, J.: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 038103 (2008)
- 33) Zuo, J.M., Gao, M., Tao, J., Li, B.Q., Twisten, R. and Petrov, I.: *Microsc. Res. Tech.*, **64**, 347–355 (2004)
- 34) Yamasaki, J., Sawada, H. and Tanaka, N.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 123 (2005)
- 35) Neutze, R., Wouts, R., van der Spoel, D., Weckert, E. and Hajdu, J.: *Nature*, **406**, 752–757 (2000)
- 36) Miao, J.W., Hodgson, K.O. and Sayre, D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 6651 (2001)