

第2回MI²・JAIST合同シンポジウム：データ科学における予測と理解の両立を目指して
@JST東京本部別館1階ホール 2019年6月5日

放射光を活用したナノスケール可視化 とデータ科学との融合

高橋幸生

東北大学 多元物質科学研究所



東北大学



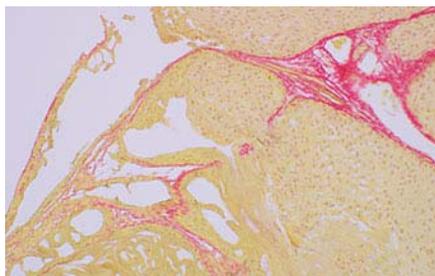
内容

1. 様々な可視化技術：百聞は一見に如かず
2. X線タイコグラフィ：広視野ナノ構造可視化法
3. スペクトロX線タイコグラフィ：次世代の顕微分光法
 - セリウム・ジルコニウム複合酸化物微粒子の価数イメージング
 - データ科学との連携による酸化反応の可視化
4. 将来展望：次世代放射光施設での展開
5. まとめ

様々な顕微鏡技術：百聞は一見に如かず

視覚情報は人間の判断にとって決定的である

光学顕微鏡

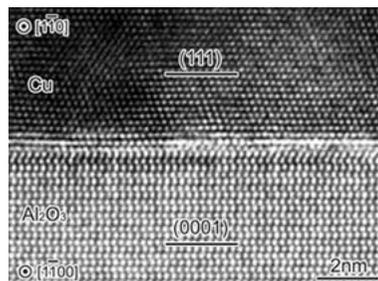


オリンパスHPより

対象物 透明物体、表面

空間分解能 ~200 nm

電子顕微鏡

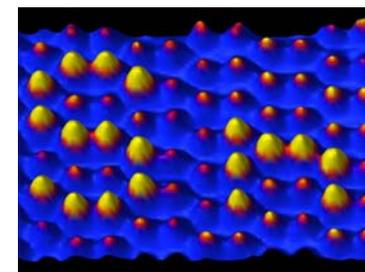
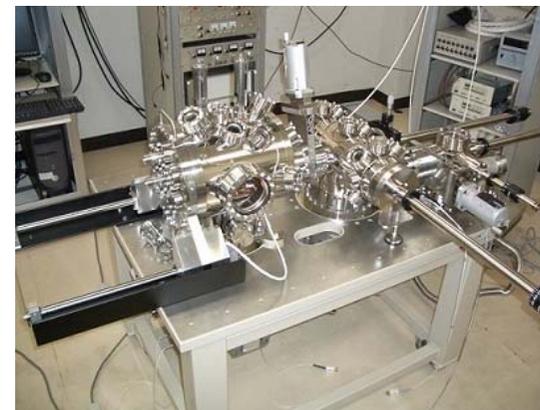


東京大学 幾原研究室HPより

薄膜、表面

<0.05nm(0.5Å)

プローブ顕微鏡



東京大学 杉本研究室HPより

固体表面

面内~0.2nm(2Å)
面直~0.01nm(0.1Å)

バルク試料(>数μm)のナノスケール非破壊観察は不得意

X線による可視化

X線プローブの特長

高い透過力: 厚い試料の内部構造情報

短波長性: 顕微鏡において高い空間分解能の可能性

X線源技術の飛躍的な進展

封入型X線管



輝度 $\sim 10^{12}$ 倍

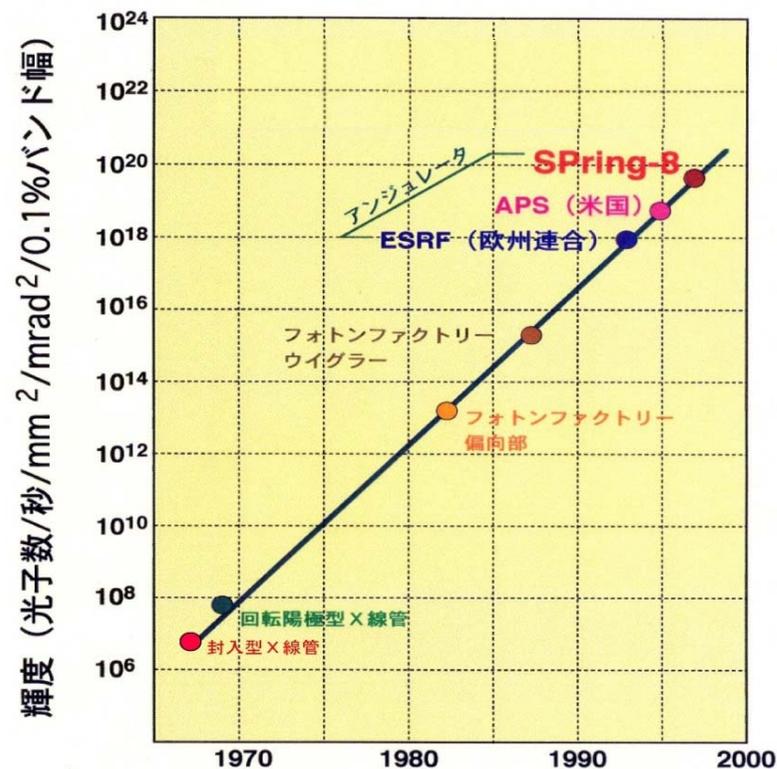
第三世代放射光施設 SPring-8



Wilhelm Röntgen
(1845-1923)



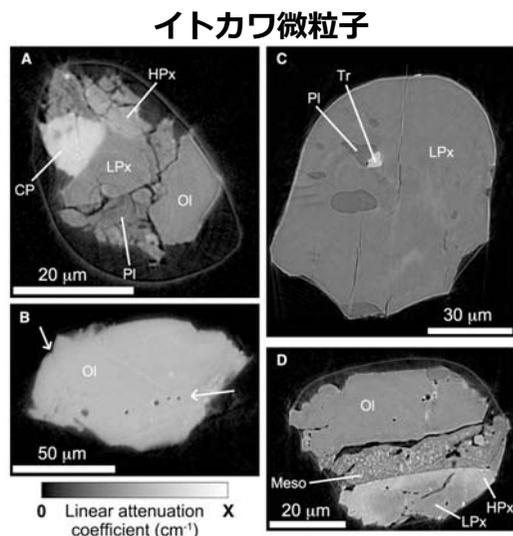
Fig. 1.—Photograph of the bones in the fingers of a living human hand.
The third finger has a ring upon it.
Nature 53, No.1369 (1896).



SPring-8のHPより

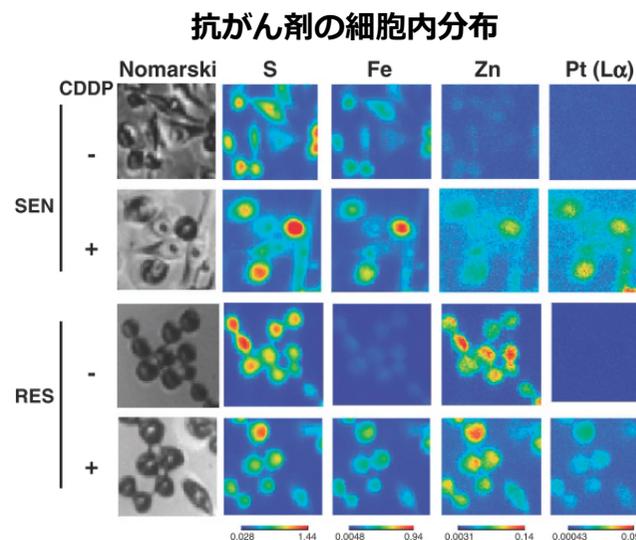
X線顕微鏡

結像型X線顕微鏡



A. Tsuchiyama *et al.*, Science 2011

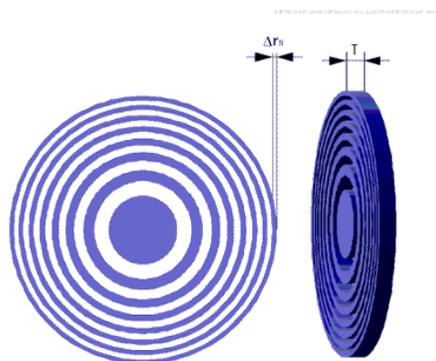
走査型X線顕微鏡



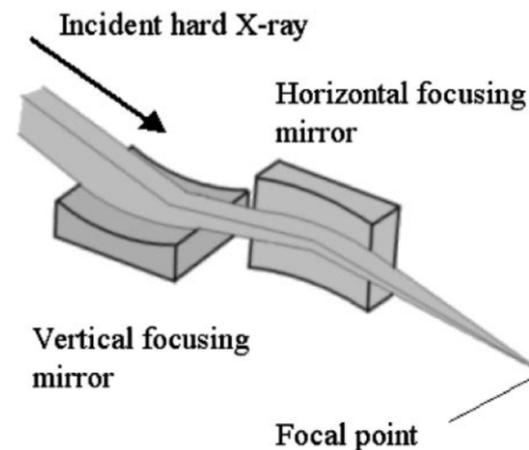
M. Shimura, A. Saito, S. Matsuyama *et al.*, Cancer Research 2005

実用的な空間分解能: 50~500nm

フレネルゾーンプレート



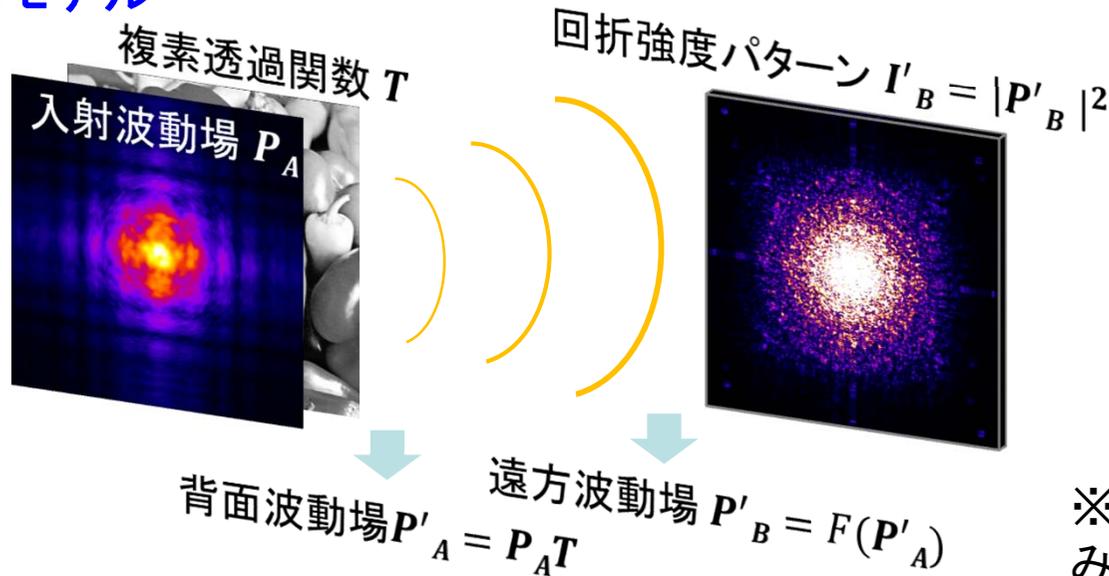
Kirkpatrick-Baez集光鏡



結像・集光素子によって空間分解能が大きく制限

位相回復問題：古くて新しい逆問題

観測モデル



複素透過関数

$$T(x,y) = \exp\left(-k \int \{\beta(x,y,z) + i\delta(x,y,z)\} dz\right)$$

$$\text{複素屈折率 } n = 1 - \delta + i\beta$$

$$I'_B = |\mathcal{F}(P_A T)|^2$$

$$= |\mathcal{F}(P_A) \otimes \mathcal{F}(T)|^2$$

※ Ptychography(タイコグラフィ)の語源は畳み込み(コンボリューション)を意味するFold

$$\left| \begin{pmatrix} \square & \dots & \square & \dots & \square \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \square & & \mathcal{F} & & \square \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \square & \dots & \square & \dots & \square \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P'_{A,1} \\ P'_{A,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ P'_{A,N} \end{pmatrix} \right|^2 = \left| \begin{pmatrix} P'_{B,1} \\ P'_{B,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ P'_{B,N} \end{pmatrix} \right|^2 = \begin{pmatrix} I'_{B,1} \\ I'_{B,2} \\ \vdots \\ \vdots \\ I'_{B,N} \end{pmatrix}$$

未知数： $2N$ $>$ 方程式の数： N

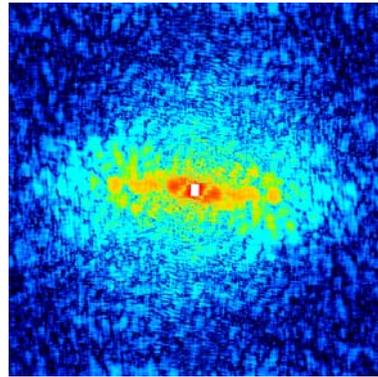
\mathcal{F} ：フーリエ変換行列

※ P を既知とした場合

タイコグラフィ位相回復の原理

照明光を空間的に重複させ、各照射点で回折強度パターンを取得(未知数<方程式数)

回折強度パターン@位置1



フーリエ変換



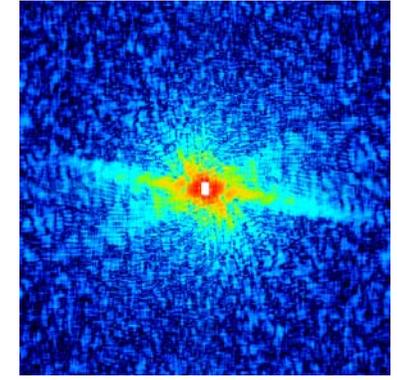
試料



フーリエ変換

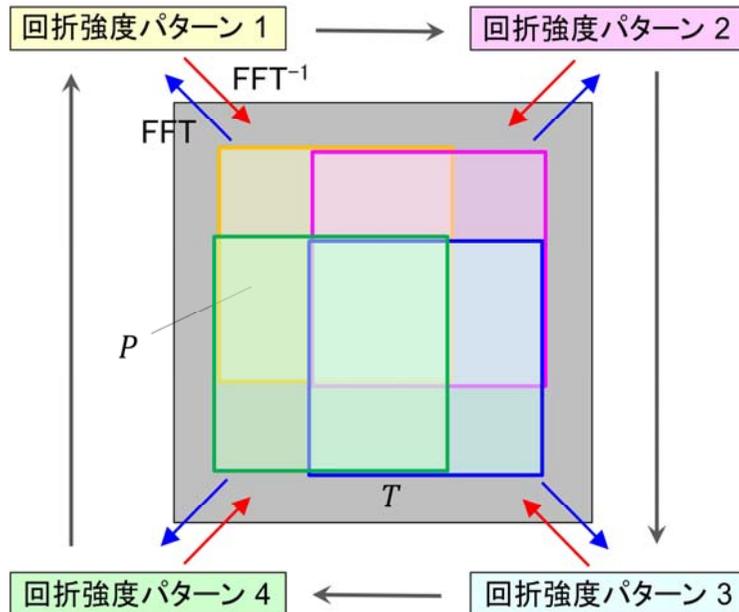


回折強度パターン@位置2



試料関数を共有

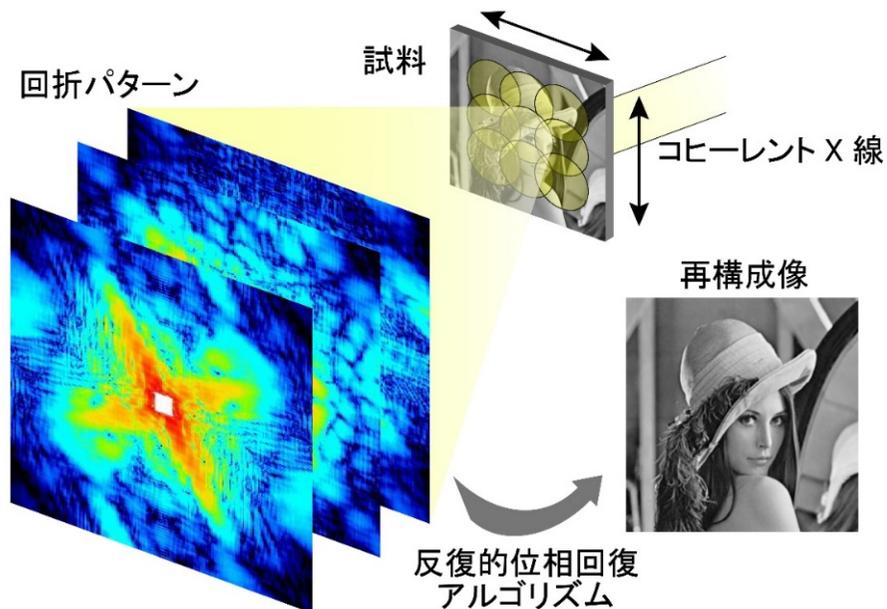
Ptychographical Iterative Engine



逆空間拘束: 回折波複素振幅の大きさを回折強度の正の平方根に置き換える。

照射点 1 で更新された回折波複素振幅を逆フーリエ変換し、照射点 1 での物体背面の波動場を計算する。そして、照射点 2 での複素振幅分布を計算する際、照射点 1 での複素透過関数の一部が引き継がれる。このプロセスを全照射点について行うことを 1 つのサイクルとし、このサイクルを繰り返すことで、複素透過関数の位相と振幅が再構成される。

X線タイコグラフィ：広視野ナノ構造可視化法



J.M.Rodenburg *et al.*, PRL 98,034801(2007)

1. サンプルにコヒーレントなX線を照射
2. サンプルを光軸垂直方向に二次元走査し、走査各点で回折パターンを取得
3. 回折強度パターンに反復的位相回復計算を実行し、試料像を再構成

次世代放射光におけるナノ構造可視化ツール

高分解能・高感度 硬X線タイコグラフィ法の開発

$$|Q| = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$$

再構成像の分解能

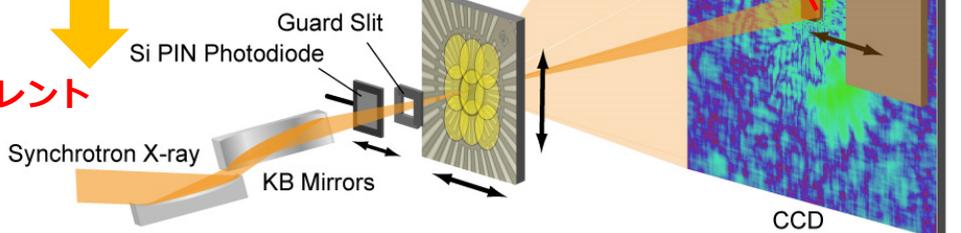
$$1/|Q|$$



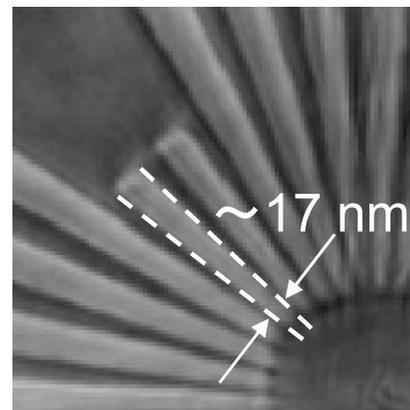
山内和人 教授
(大阪大学)



高強度コヒーレント
X線の形成



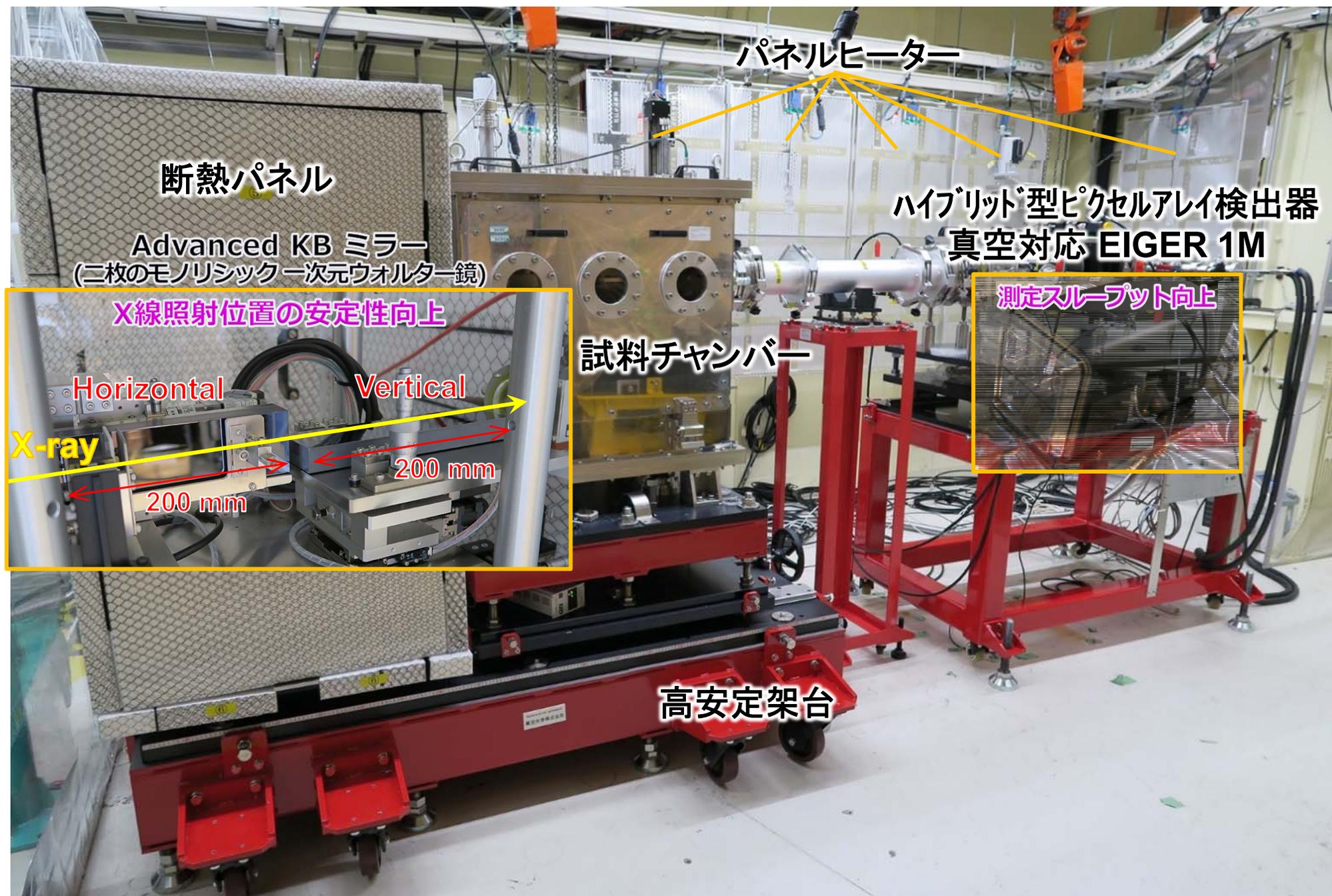
再構成像



- 6.5keV
- 12nm厚Taチャート
(位相シフト: $\lambda/251$)
- 1.1×10^{10} photons/s
- 露光時間: 36秒/1点
- **分解能: 13nm**
(位相回復伝達関数による解析)

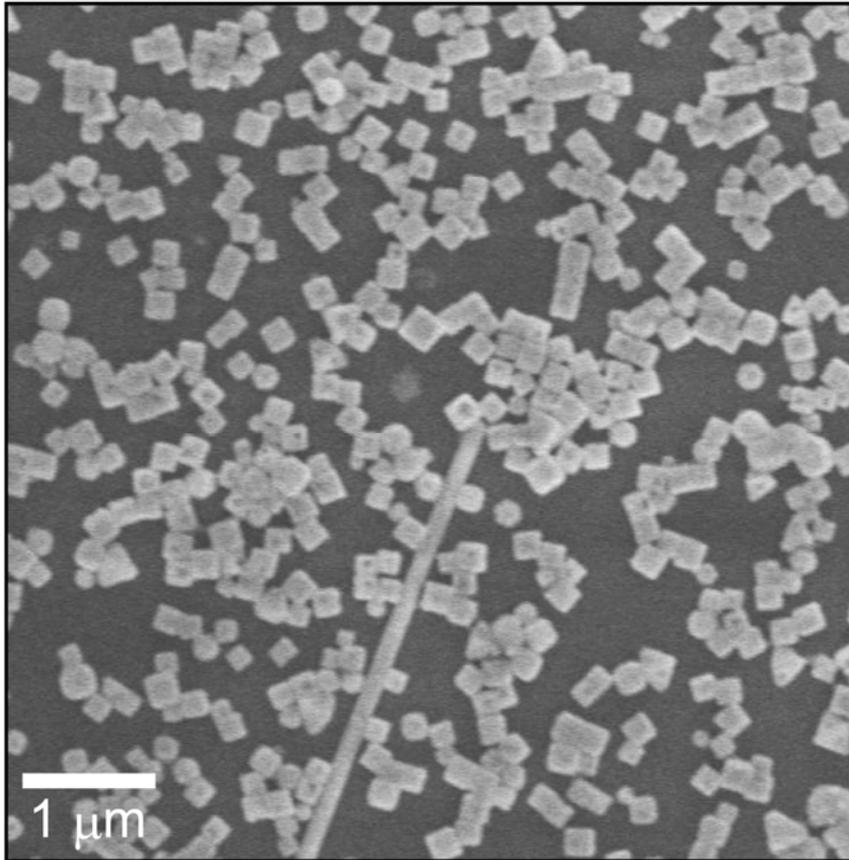
世界最高水準の空間分解能を実現

X線タイコグラフィ装置の外観

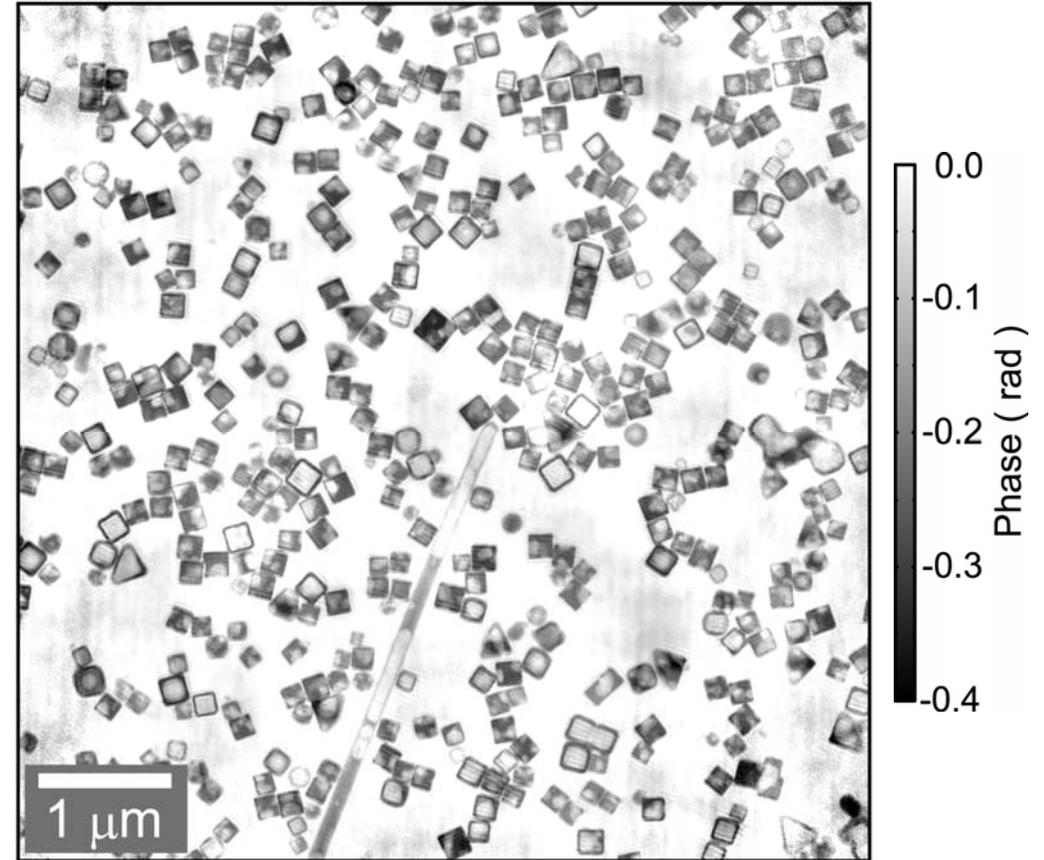


金/銀ナノ粒子の観察: SEM vs. X線タイコグラフィ

SEM



集光X線タイコグラフィ



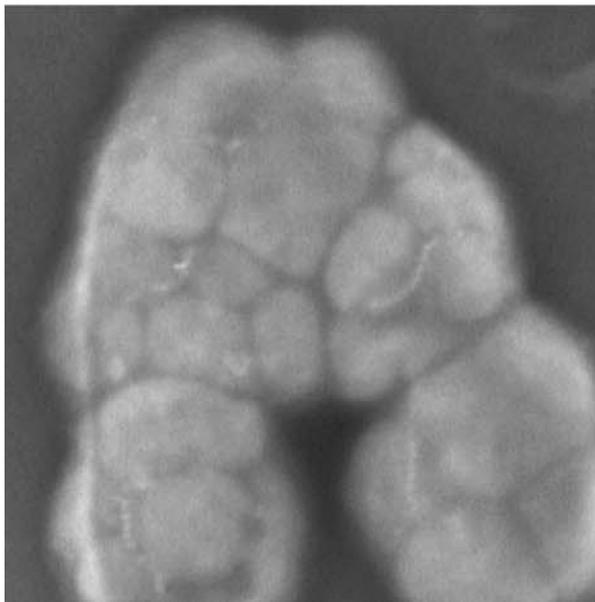
- X線エネルギー: 11.7 keV
- 7×7, 500nmステップ
- 測定時間: ~12 h
- 各点でのX線照射時間: 280 s
- 視野: ~5×5 μm²
- ピクセルサイズ: 8.3 nm

- 約450個のナノ粒子、一本のナノロッド
- ホーロー構造、チューブ構造
- 0.1 radの位相シフトが 3.4×10^5 electrons/nm²に対応

定量的な電子密度イメージング

磁性細菌MO-1の観察: SEM vs. X線タイコグラフィ

SEM

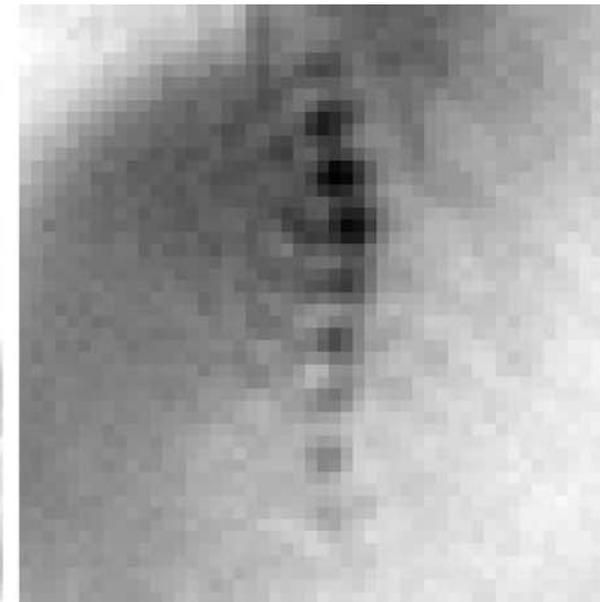


1 μm

X線タイコグラフィ



1 μm



200 nm

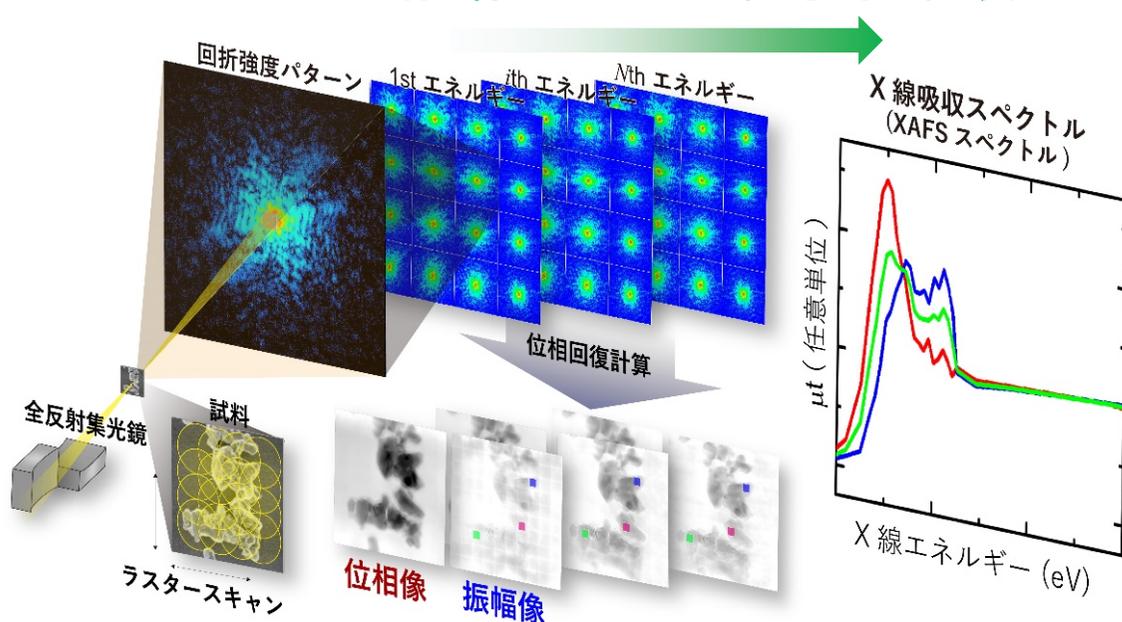
- X線エネルギー : 6.5 keV
- 11×11, 400nm ステップ
- 視野: $\sim 4 \times 4 \mu\text{m}^2$
- ドーズ : $1.63 \times 10^8 \text{ Gy}$ at each position
(\sim Maximum tolerable dose for 20nm structure)
M. R. Howells *et al.*,
J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **170**, 4 (2009)
- ピクセルサイズ : 17 nm

- 5つのバクテリア
- マグネタイト微粒子が数珠状に繋がったマグネトソーム
- マグネタイト微粒子は20nm-70nmのサイズ

磁性細菌MO-1の外形とマグネトソームの空間分布

X線タイコグラフィによるスペクトロスコピーへの展開

入射X線エネルギー軸方向へ発展



X線タイコグラフィ

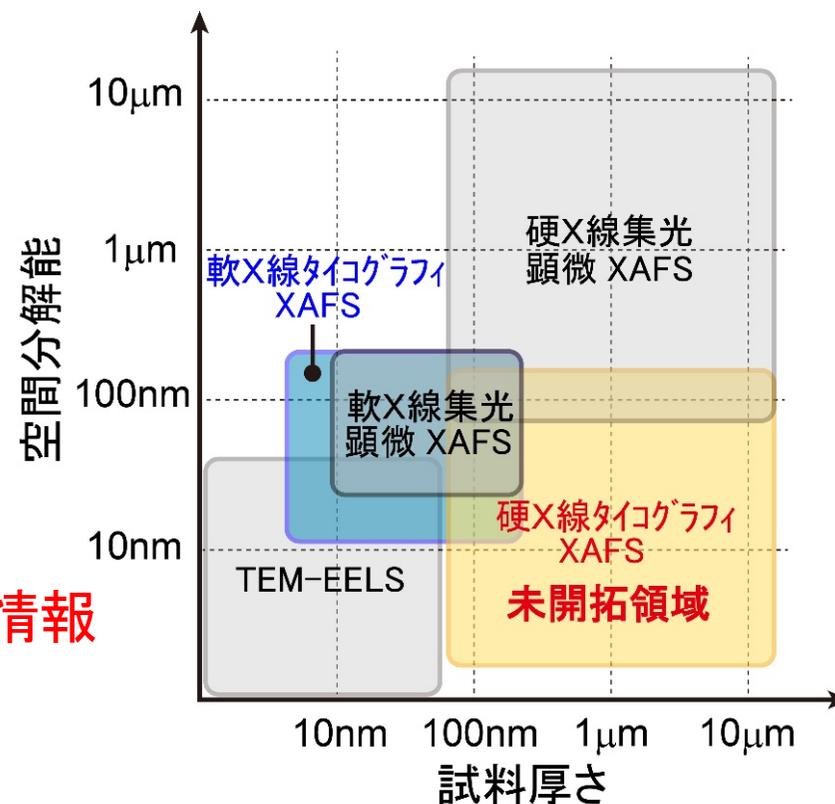
✓ ナノ構造可視化法

X線吸収微細構造(XAFS)法

✓ 化学状態

融合

試料の組織構造と化学状態を
ナノメートル空間分解能で可視化



先行研究

- 電子エネルギー損失分光法(TEM-EELS)
D. Muller *et al.*, Nature **430**, 657-661 (2004)
- X線集光顕微XAFS法
E. Smit *et al.*, Nature **456**, 222-225 (2008)
- 軟X線タイコグラフィ-XAFS法
D. A. Shapiro *et al.*, Nat. Photonics **8**, 765-769 (2014)

未開拓領域: 厚いバルク試料のナノスケール情報
“硬X線タイコグラフィ-XAFS法”

新しい位相回復アルゴリズムによるブレークスルー

解決すべき課題: 位相回復計算の収束性

「硬X線領域ではX線の吸収量が小さく、従来の位相回復計算ではXAFSの再構成が困難」

複素透過関数(試料像を表す関数)

$$T(\mathbf{r}, E) \cong \underbrace{\exp(-k\beta(\mathbf{r}, E)t)}_{\text{振幅(X線吸収量)}} \cdot \exp(-ik\delta(\mathbf{r}, E)t)_{\text{位相(試料電子密度)}}$$

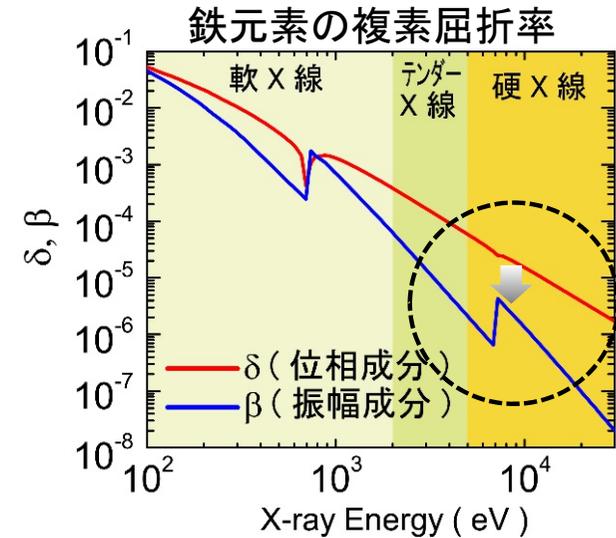
Kramers-Kronigの関係(KKR)を拘束条件として利用する位相回復アルゴリズムの提案

$$f_1(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' f_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad P \int_0^\infty : \text{Cauchyの主値積分}$$

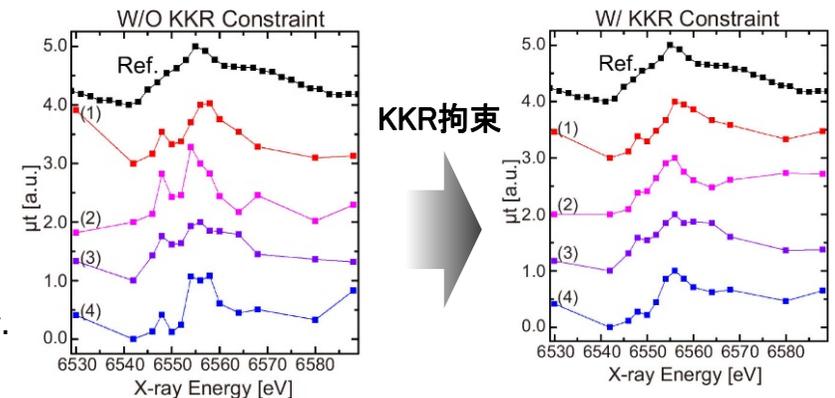
複素透過関数に適用

$$-\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{E' \{\ln|T(\mathbf{r}, E')|/\lambda\}}{E'^2 - E^2} dE' - \frac{\arg(T(\mathbf{r}, E))}{\lambda} = r_e t(\mathbf{r}) \sum_j n_j(\mathbf{r}) Z_j = \text{const.}$$

KKR拘束: 振幅像のKK変換と位相像の差分はエネルギーに依らず一定



マンガン酸化物のタイコグラフィ-XAFSスペクトル



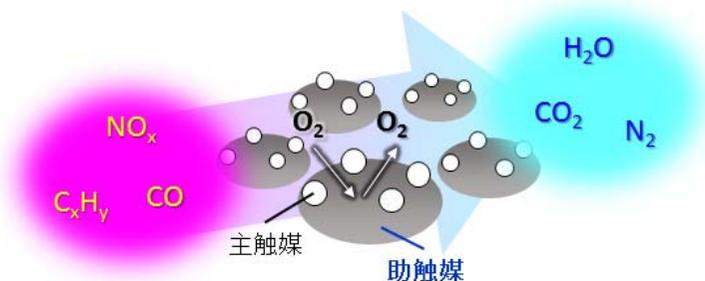
世界に先駆けて硬X線領域におけるタイコグラフィ-XAFS法を実証

酸素吸蔵・放出材料 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ (CZ)

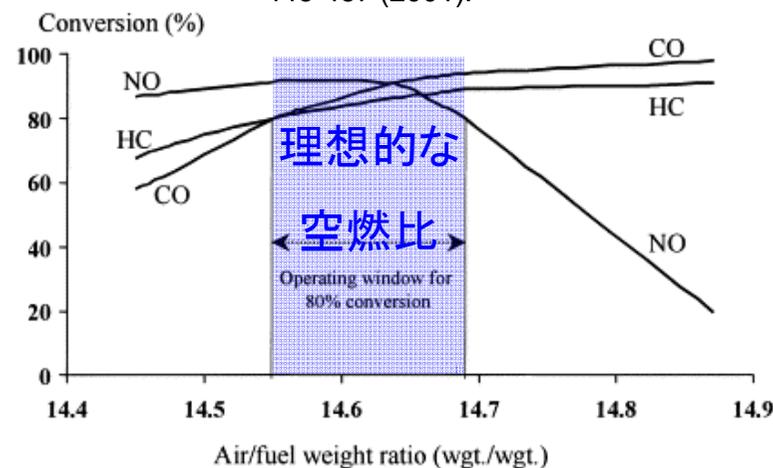


唯 美津木 教授
(名古屋大学)

自動車排ガス浄化触媒システム



R. M. Heck and R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A*, **221**, 443-457 (2001).

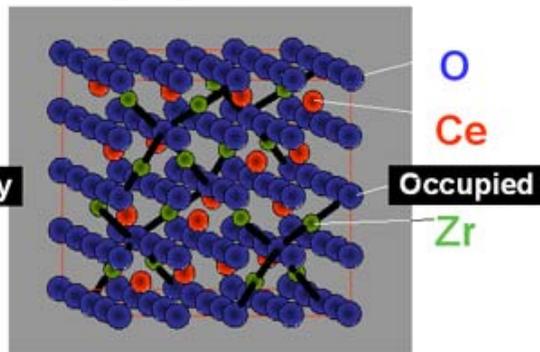
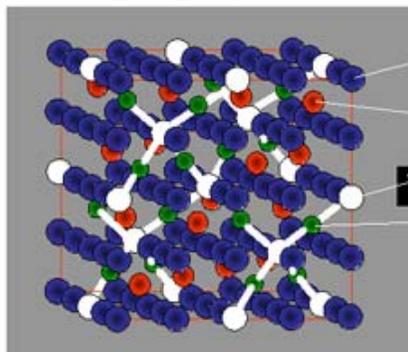


反応効率を維持するため酸素吸蔵・放出能を示す助触媒が必要

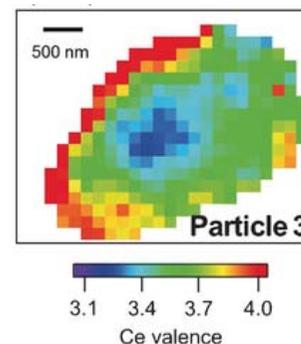
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ ($7 \leq x \leq 8$): CZ

酸素放出状態
 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ce^{3+})

酸素吸蔵状態
 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ (Ce^{4+})



走査型顕微XAFS法による研究



空間分解能='集光径'

400nm × 150nm

H. Matsui, M. Tada *et al.*,

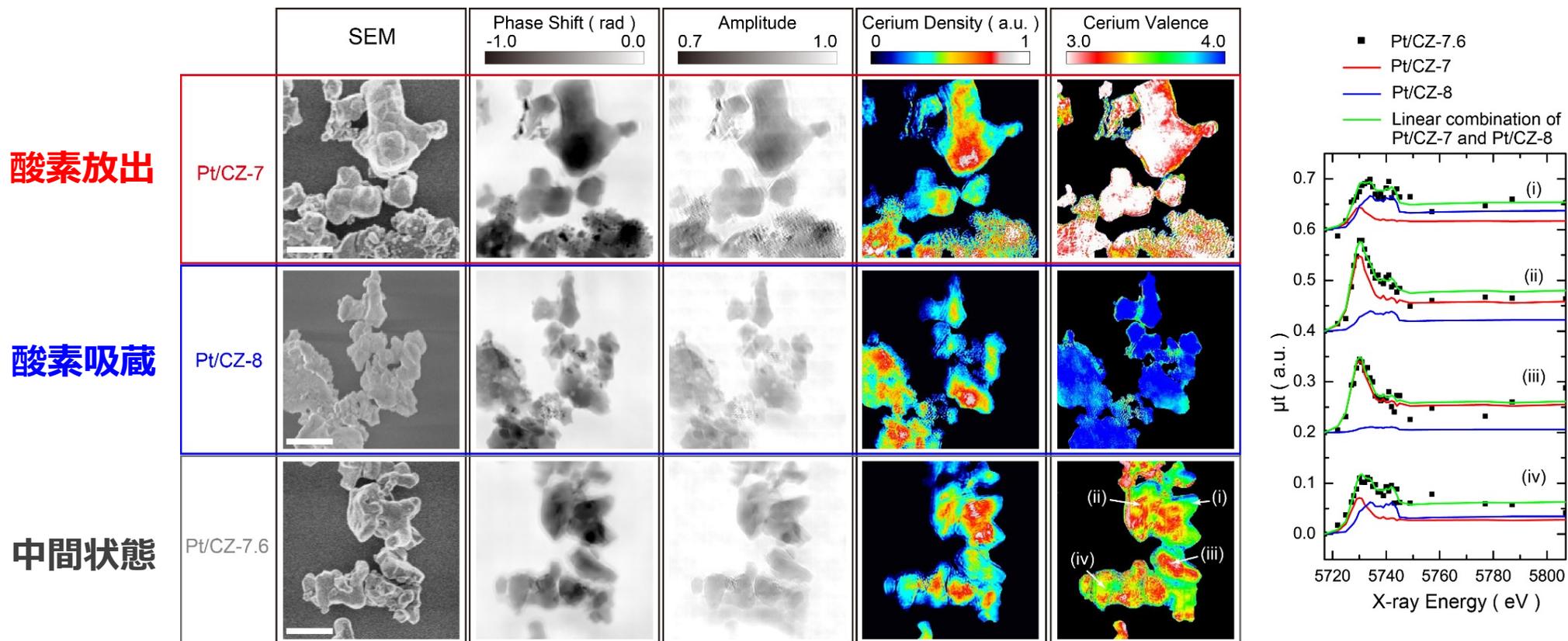
Angew. Chem. Int. Ed.

55, 12022-12025 (2016).

広視野・高空間分解能で複数粒子の酸化状態を可視化

CZ粒子の価数識別ナノイメージング

- 測定試料: <math><1\mu\text{m}</math>厚 1wt%Pt/CZ
 - i. CZ7 (酸素放出)
 - ii. CZ8 (酸素吸蔵)
 - iii. CZ7.6 (酸素吸蔵途中)
- 入射波動場: 500nm集光ビーム
- X線エネルギー: 5.707-5.807keV(32点)
- 走査点数: 9×9 steps
- 露光時間: 4.0s/step

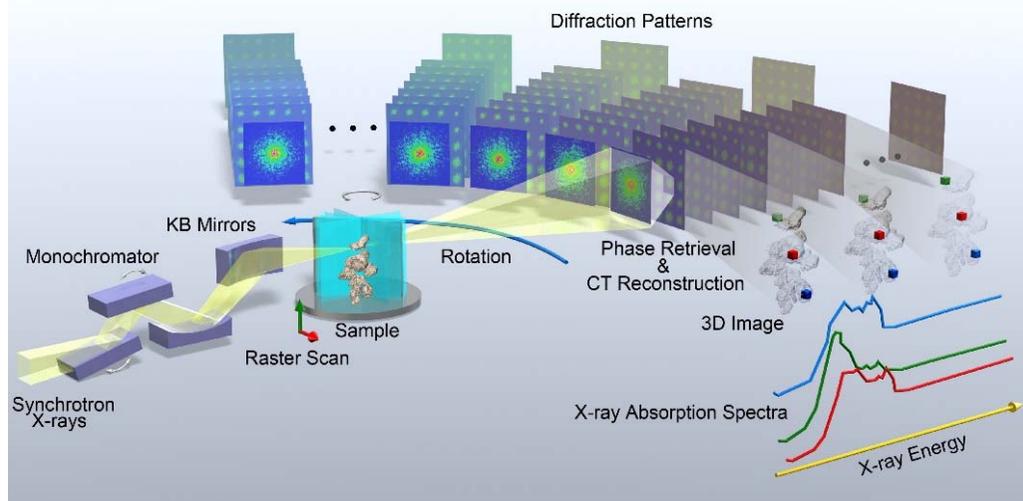


(ピクセルサイズ: 13nm、分解能40-50nm)

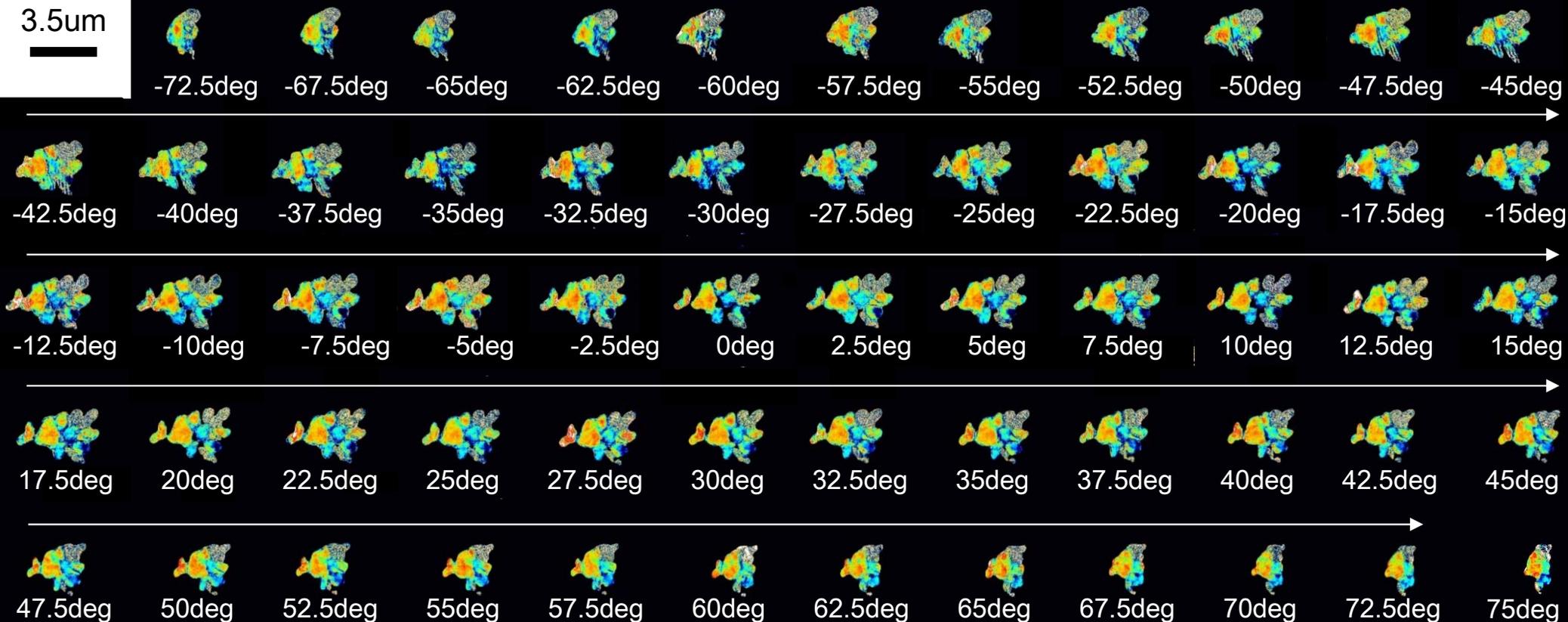
粒子毎に様々なドメイン構造が形成されている様子を可視化

2次元から3次元へ: 計算機断層撮影

- 測定試料: CZ7.6
- 入射波動場: 500nm集光ビーム
- X線エネルギー: 5.700-5.762keV(29点)
- 走査点数: 8×8
- 角度: $-75^\circ \sim 75^\circ$ (2.5° ステップ)
- 露光時間: 0.6~4.0s/step
- 測定時間: 5日間
- 回折強度パターンの枚数: 109,312 (>1 TByte)

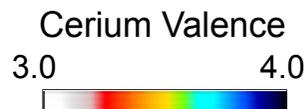


3.5um

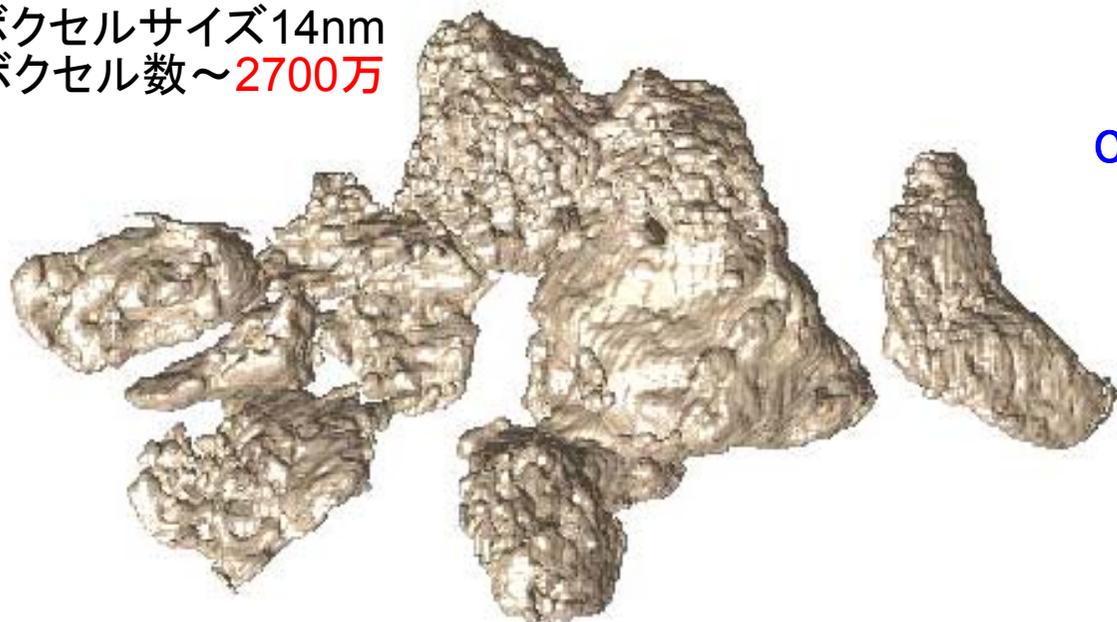


三次元価数分布像：ビッグデータ

三次元Ce価数分布



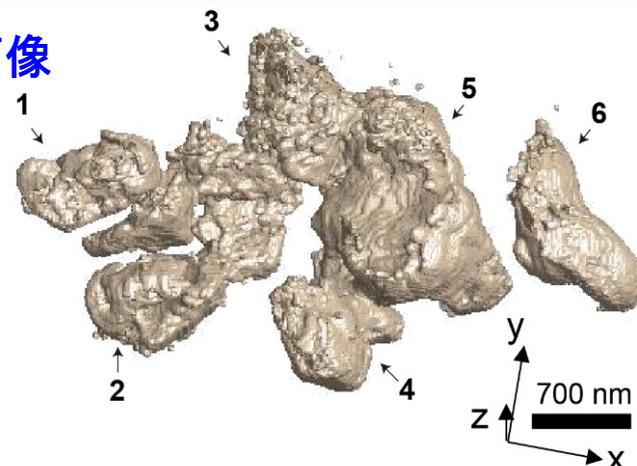
ボクセルサイズ14nm
ボクセル数~2700万



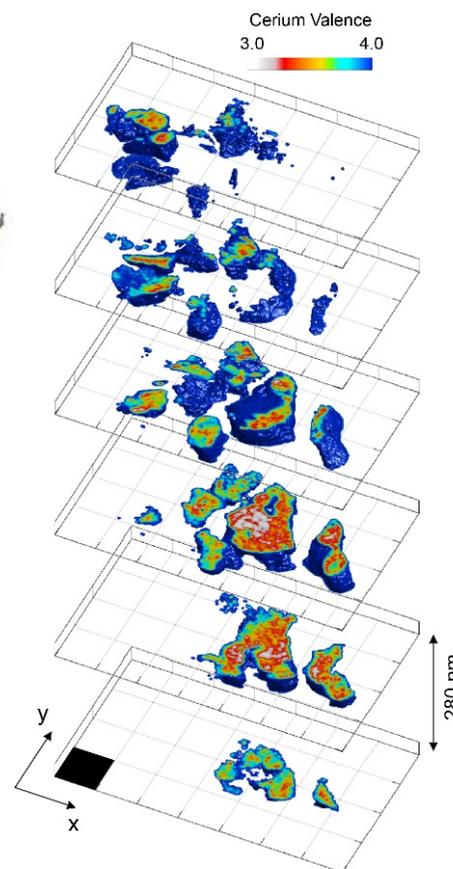
**Ce^{3.5+}相が凝集したドメイン構造
の存在を確認**

データ科学との連携

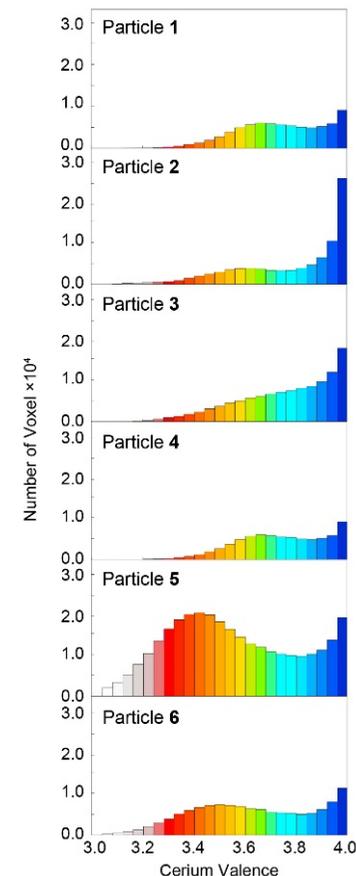
表面像



Ce価数分布の断面像



Ce価数のヒストグラム



酸素拡散の様子を可視化：機械学習の活用

記述子

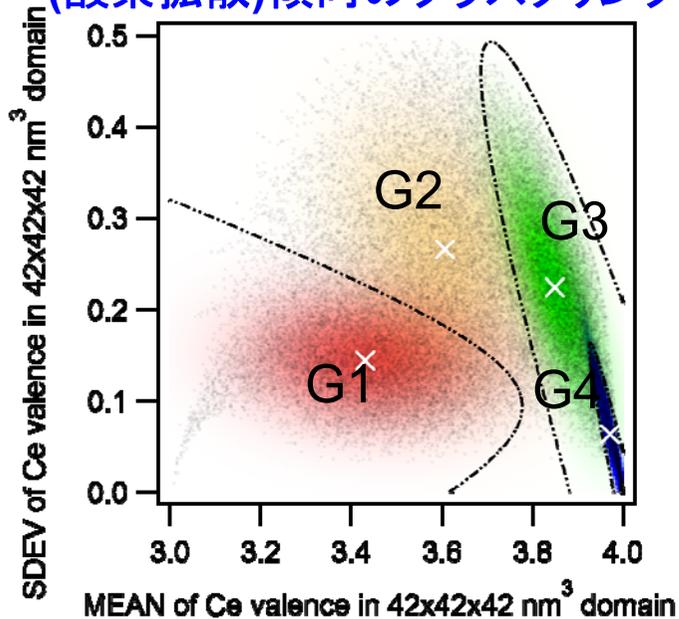
- $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ドメイン内の平均Ce価数 ($m(x,y,z)$)
- $42 \times 42 \times 42 \text{ nm}^3$ ドメイン内のCe標準偏差 ($sd(x,y,z)$)
→ Ce価数分布の導関数の絶対値に相当
- 空間座標 x, y, z

→教師なし学習



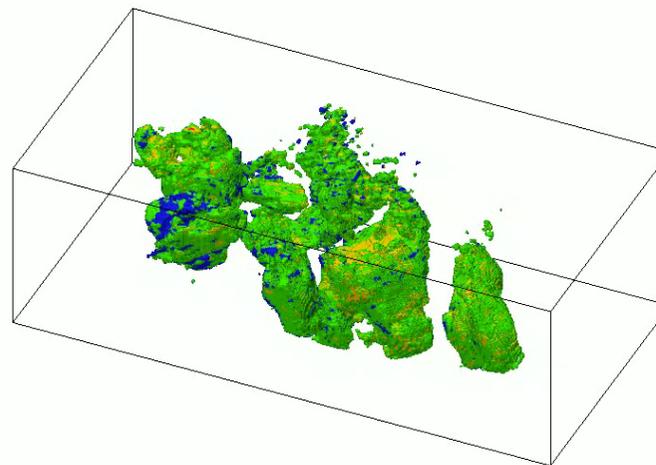
ダムヒョウチ 准教授
(北陸先端大)

ベイズ推定によるCe価数分布
(酸素拡散)傾向のクラスタリング

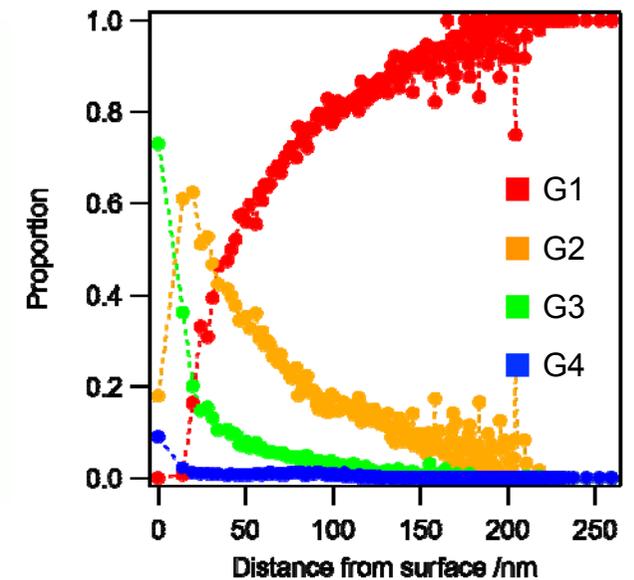


4種類の相関傾向を抽出

酸素拡散傾向の3次元空間分布



酸素拡散傾向の存在割合の
粒子深さ方向プロファイル



表面からバルク方向へG1 → G2 → G3 → G4の順番
で反応フェーズが伝播・拡散していく描像を可視化

“動的機能”である酸素拡散の様子を可視化

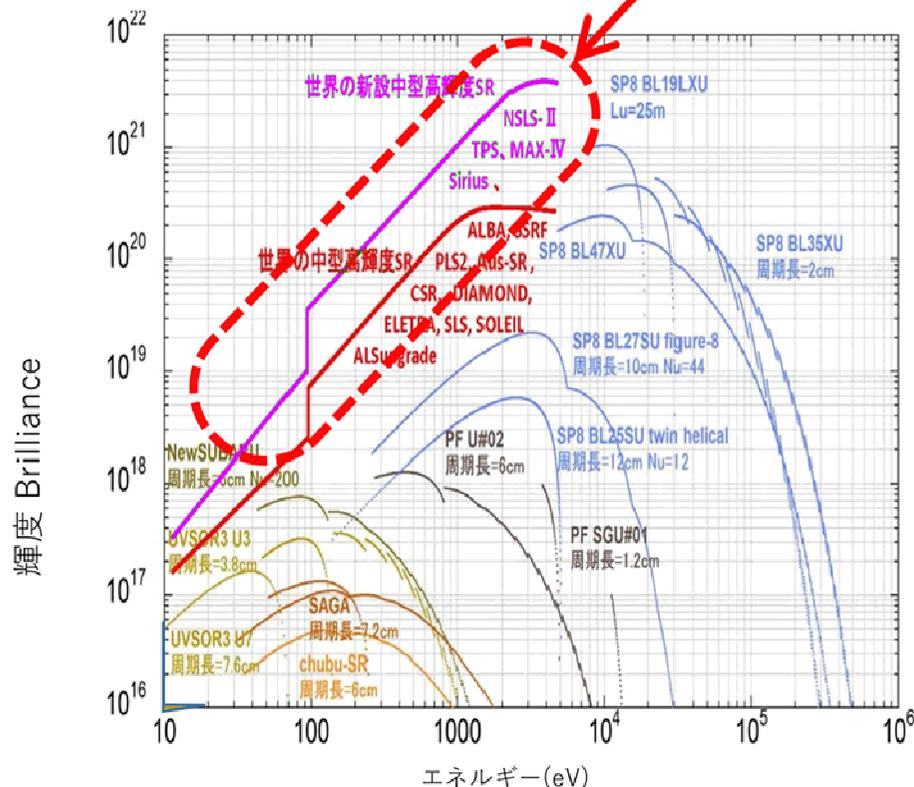
次世代放射光のトレンド：低エミッタンス化

高輝度化、高コヒーレンス化

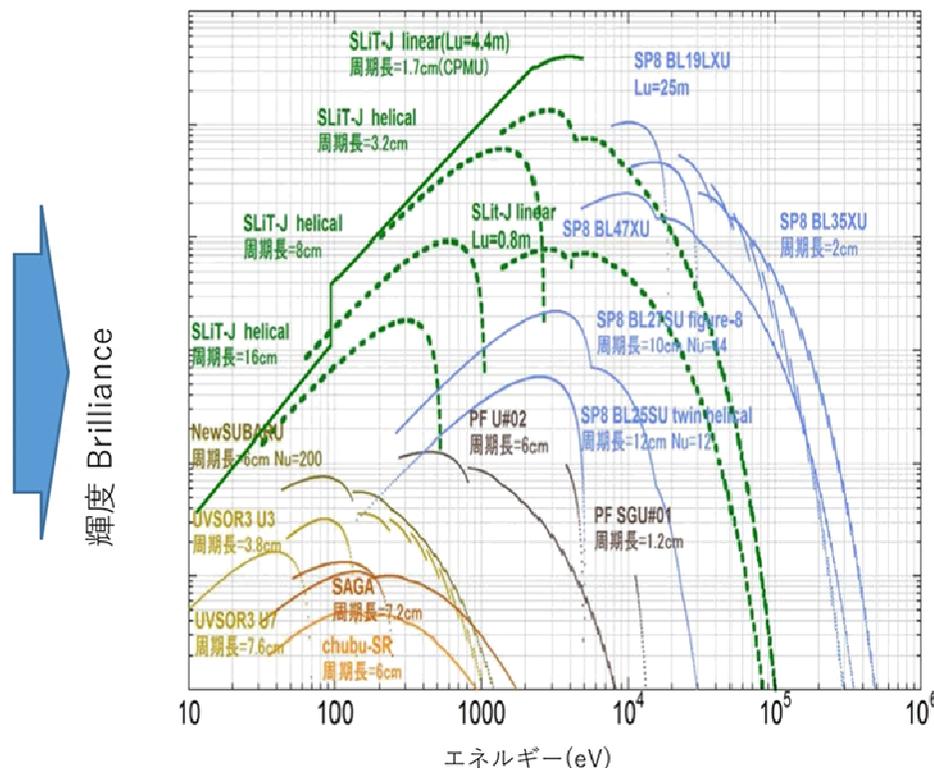
国内では

SLiT-J、SPring-8 II ...

現在、日本はこの領域で遅れを取っている



SLiT-Jが実現すると世界で稼働しているSR施設の性能を超えて、新設中の中型高輝度SRに比類する性能を持つ施設が実現する



出典「SLiT-J Webサイト:<http://www.slitj.tagen.tohoku.ac.jp/outline/index.html#p001>」

SLiT-J: 5keV以下でSPring-8の輝度の10~100倍

SPring-8 II: 5keV以上でSPring-8の輝度の10000倍(準単色光)

次世代放射光施設@東北大学青葉山新キャンパス

- 官民地域パートナーシップによる次世代放射光施設の推進
国の主体:量子科学技術研究開発機構(QST)
地域パートナー:光科学イノベーションセンター、宮城県、仙台市、東北大学、東北経済連合会
- 2023年度に運用開始予定
- 現在造成工事中



次世代放射光を活用したモノづくりのイノベーション

SPring-8

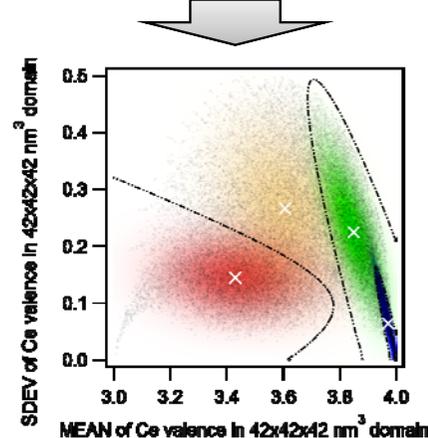
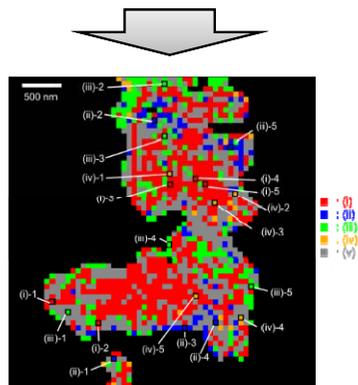
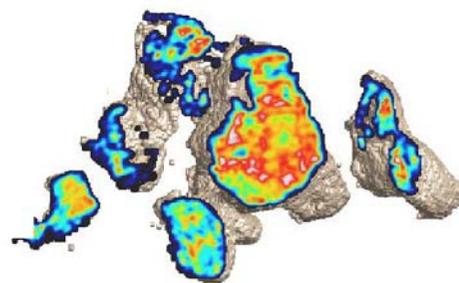
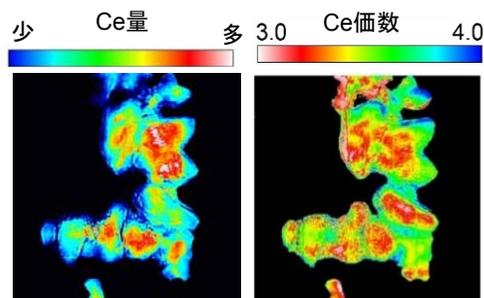
- ✓ 空間分解能20~40nm
- ✓ 数時間(2D)/試料
- ✓ 数日(3D)/試料



次世代放射光施設(SLiF-J)

- ✓ 高空間分解能化
⇒ シングルナノメートルの空間分解能
- ✓ 高スループット化
⇒ **数分**(2D)/試料、**数時間**(3D)/試料

スペクトロX線タイコグラフィ: 究極の分析ツール



多次元ビッグデータ

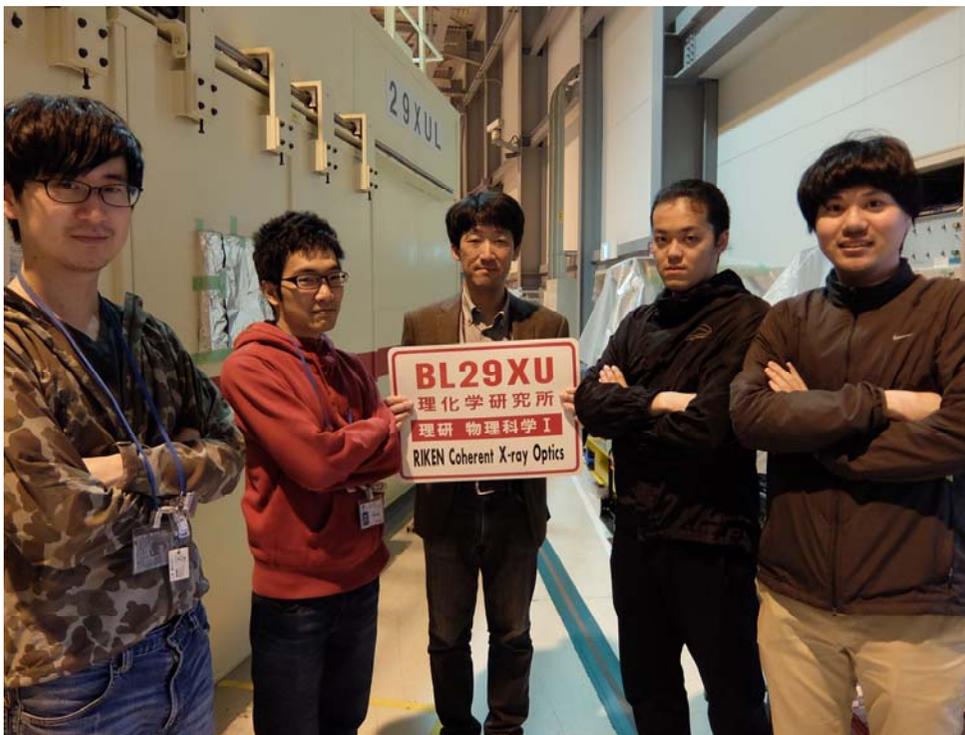
- 電子密度、歪み、元素、価数、磁性
- 三次元空間

データ科学

- 画像分類
- 特徴量の抽出による機能解析

仮説検証サイクルの高速化: モノづくりのイノベーション

共同研究者・謝辞



大阪大学/理研放射光センター

- 広瀬 真 (D3、学振DC1)
- 東野 嵩也 (M2)
- 瀬戸 洋介(M1)
- 下村 啓 博士(現在: JAXA)
- 鈴木 明大 博士(現: 北大電子研助教)



理研放射光センター

- Nicolas Burdet博士(現: Berkeley Lab)



名古屋大学

- 唯 美津木 教授
- 松井 公佑 助教



東北大学多元研

- 石黒 志 助教



北陸先端科学技術大学院大学

- ダム ヒョウ チ 准教授

- 理研放射光センター連携研究「可視化物質科学」(H26-H30)
- JST先端計測「暗視野X線タイコグラフィ法の開発」(H26-H29)
- 科研費新学術領域研究「ナノ構造情報」(H26-H29)
- 科研費基盤研究(S)「多次元X線タイコグラフィによる次世代放射光顕微分光プラットフォームの構築」(H30-)

先端計測



科研費
KAKENHI



ご清聴ありがとうございました