

奥行き・広がりのある X 線分析

桜井健次*

Towards Multi-Scale and Multi-Dimensional X-ray Analysis

Kenji SAKURAI*

Imaging Physics Laboratory, Ibaraki Neutron Medical Research Center E301
162-1, Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan

(Received 18 January 2023, Revised 6 February 2023, Accepted 6 February 2023)

X-ray analysis has made remarkable progress over the 120 years since the early 20th century. At every critical turning point in its history, researchers in X-ray analysis and the related fields have been successful in providing new seeds that can bring a significant impact on all other scientific fields, and in giving suitable solutions to the unsolved scientific mysteries. For further development in the future, what points will be important? The author will discuss the necessity and perspectives of multi-scale and multi-dimensional X-ray analysis, based on 32 years' experience at a national research institute specializing in materials science.

[Key words] Imaging, Time-resolved analysis, Time-space analysis, Deep learning, X-ray laser

20 世紀初めから今日までの 120 年あまりの間、X 線分析はめざましい進歩を遂げてきた。X 線分析とその周辺の学術分野で活動する研究者は、幾度となく迎えた節目のたび、他のあらゆる科学分野に大きな影響を与えるような新たなシーズを提供するとともに、未解決問題に有効な答えを与えてきた。今後も新たな発展の道を見つけ、展開を遂げてゆくためにどのような点が重要なのだろうか。物質・材料研究を専門とする国立機関に 32 年身をおきながら行ってきた研究の経験をもとに、奥行きと広がりのある分析の必要性と展望を述べる。

[キーワード] イメージング, 時間分解測定, 時空間分析, 深層学習, X 線レーザー

1. 新しい測定手法, 機器, 技術の一般的な意義

Science 誌は、2022 年の Breakthrough of the year として James Webb 宇宙望遠鏡を挙げ、Golden Eye と評した¹⁾。2021 年 12 月 25 日に打ち上げられ、2022 年 1 月に L2 ラグランジュ点

に到達して撮像を開始し、これまでに得られなかった貴重な画像を続々と送信してきている。宇宙は膨張しており、ドップラー効果による赤方偏移があることから、ビッグバン直後の宇宙についてのあらゆる情報が赤外線域に入る。直径 6.4 m もの大口径の赤外線反射望遠鏡が宇宙空間に設置されてこそ、今後の科学の新展開を

イメージング物理研究所 茨城県那珂郡東海村白方 162-1 いばらき中性子医療研究センター E301 〒319-1106

* 連絡著者: keiji.sakurai@sakuraixlab.com

望むことが可能になる。未知領域を探求する新しい研究を可能にする決定打が、新しい測定手法、機器、技術の開発によってもたらされることを如実に示しており、印象深い。その宇宙望遠鏡という科学ツールを現実のものにするために、最新の材料工学の知識、技術が十二分に活用されている点も見逃せない。軽量・高強度で、かつマイナス 240℃の低温下で使用可能な赤外線ミラーは、ガスアトマイズ法で製造したベリリウム金属粉末を熱間等方圧加圧 (HIP) 法で焼結成形し²⁾、その表面に金コーティングを施すことによって製造された。大型のものにするため、18 枚のセグメントに分割しておき、宇宙空間で組み立て調整を行えるように設計されていた。

James Webb 宇宙望遠鏡の成功は、他の分野の科学研究に大きな示唆を与えるものと考えられる。きわめて高度な水準の測定手法、機器、技術は、研究の成否に関わる要件である。また測定機器には、最先端の知識と技術を導入するべきである。

歴史を振り返ると、1895 年の X 線の発見に続く、X 線関係の重要発見の第 2 波は 1912 年前後に訪れた³⁾。X 線回折現象および、それよりも少し早く発見されていた蛍光 X 線⁴⁾ は、20 世紀の科学、特に物質に関するあらゆる研究分野に大きな影響をもたらした。それらを用いた分析法およびその機器は、あらゆる物質の結晶構造と化学組成 (原子数比) を解明することができたからである。X 線分析は、他の分野の基礎科学の有用な研究ツールであるばかりではなく、化学や材料工学、優れた機能を持つ素材を開発し取り扱おうとする種々の産業において、重要な役割を果たし続けてきた。

総論としては、X 線に関連する広い意味の測

定技術は、初期の研究からおよそ 120 年以上経った今日でさえも、大きく展開してゆくポテンシャルを有していると考えられる⁵⁾。シンクロトロン放射を発生させ利用する蓄積リングや、そこで周回する電子の軌道のなかに設置される挿入光源、X 線自由電子レーザーなど、X 線領域の光源加速器が世界中に建設され、さらに種々の X 線光学コンポーネント、分光器や検出器も続々と開発されている。そのことにより、広範な分野で、X 線を用いる新しい研究が次々と生み出されている。

話を狭い意味の X 線分析に限定すると、未経験者でも手軽に扱えるブラックボックスのような専用機器が広く普及しており、成熟段階の様相を呈している。換言すれば、次のステップに進むべき時期が来ているということでもある。それでは、具体的にはどのような研究が重要なのだろうか。著者は、ごく最近まで、物質・材料研究を専門とする国立研究機関に身を置き、32 年間にわたり、新しい材料開発に資する計測・分析技術についての自問自答を繰り返す日々を送ってきた。本稿では、その経験をもとに、これからの X 線分析に関する私見を述べる。

2. 分析と物質合成の位置関係

化学や材料工学においては、従来にない魅力的な機能や特性を持つ物質を探求する研究が活発に行われる。その際、そのような機能や特性が得られるような合成、製造もしくは加工、プロセスの方法や条件を見出し、確立することは特に重要と考えられている。それは、同等の機能や特性を与える物質を再現性良く得るための情報だからである。図 1 に示すように、得られた試料を実際に分析すれば、その物質の構造と化学組成がわかる。合成、製造もしくは加工、

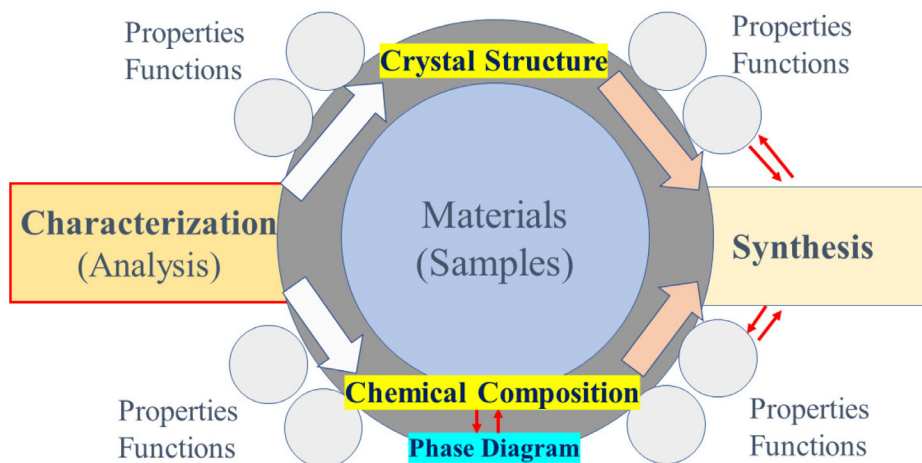


図1 分析と物質・合成の位置関係. 特定の機能や特性を示す試料の構造や化学組成のデータを分析によって得られると, 次の試料の準備の指針につながると期待される.

プロセスの方法や条件は, 結晶構造と状態図をもとに決めてゆくことが多いので, 手元の試料に関する構造と化学組成の分析データは, 次の試料の準備を検討する指針として利用できる. X線分析は, 結晶構造と化学組成の両方を行うことができ, しかも, それが非破壊的であり, すなわち同一試料を他の分析技術で再分析する余地を残している点, きわめて有用である.

20世紀半ばから今日に至るまで, 物質合成と分析の位置関係の大枠はそれほど変わっていないが, 分析技術の存在感は, 以前のほうがはるかに大きかったのではないだろうか. 現代では, その試料を代表する平均的な構造と化学組成の情報は必須ではあるとしても, それだけでは十分ではない場合が多い. 機能や特性は, むしろ他の要因によって左右されることが少なくない. わずかに含有されている欠陥や微量成分, 結晶構造の不完全さ, 限られた部位に偏析している元素の種類と量に注意を払う必要がある. 人工的に作成した積層構造などでは, 特定の界面や層のわずかな差異が重要な場合も少なから

ずある. このようなケースでは, 従来から行われてきていた, その試料を代表する平均的な構造と化学組成の分析では不十分である.

こうした問題は, 部分と全体の関係の理解に関する反省の文脈で語られることもある. 図2は, 古代インドから伝わる群盲評象の寓話を描いたものである⁶⁾. 誰にとっても自分の経験と技術の及ぶ範囲で得られる情報は, 制約付きの部分像であり, 全体像ではない. 今日の物



図2 群盲象を評す⁶⁾. Overspecializationは, 部分の知識を詳しく豊かにするものの, 全体像に対して盲目であることへの無自覚さを増す危険がある.

質・材料研究は、応用別、素材別に細分化されている。分類自体は自然なものであるとしても、研究者の思考や研究活動がその狭い範囲に限定される傾向が目立つ。分析・計測はかなり以前から手法別の専門分野を形成しており、spectroscopy の専門家は波長別である。このような overspecialization (行き過ぎた細分化、専門化) は、群盲評象の弊害をもたらしやすい。その結果、自らが勝手に作った区画のすぐ外にある重要事象をみすみす見過ごすことも起きやすくなっている。

しばしば、電子顕微鏡やその他の原子スケール顕微鏡技術の微小領域分析に対し、「木を見て森を見ない」とする批判を見ることがある。部分と全体は、その対象を把握する際のあらゆる要素を考慮するもので、必ずしも空間スケールの文脈での視野の大小のみを指しているのではない点に注意を払いたい。自然界は、人工的なものも含め、不均一であり、その不均一さが機能や特性の本質に関わる場合は、それを観察するのに十分な空間分解能を持つ顕微鏡技術が必須である。換言すれば、分析技術は、必ずそのような能力を持つべきである。そのうえで、批判の主要なポイントは、むしろ、あらゆる現象がそのような細かな原子レベルの種々の構造や元素の分布のみで決まるわけではないという指摘にある。

かつて、学問や研究分野に公然と序列がつけられていた時代があった。1965年にCERN所長だったVictor Weisskopf博士は、「科学には“intensive”な研究(素粒子物理学に代表される根源的な真理を探究する研究)と“extensive”な研究(凝縮系物理学や化学や生物学やその他の分野の応用的な研究)がある」と述べたことがあった⁷⁾。知識の包含関係や学問の知的な上下構造

をそのようにとらえる風潮は珍しくなかった。1972年、P.W. Anderson博士は“More is different”と題する論文で反論し、自然界には階層構造があり、学問Xが学問Yの単なる応用で済んでゆくことはなく、新しい法則、新しい概念、新しい一般化が必要であり、そこにインスピレーションと創造性が求められると主張した⁸⁾。凝縮系物理学が素粒子物理学や宇宙物理学の下位にあるわけではない。研究対象が本質的に違うのだ。そして化学は物理学の単なる応用ですむものではなく、同じく生物学が化学の単なる応用ではすんでゆかない。今日では当然と受けとめられることも、必ずしもそうでもなかった時代があった。科学技術がどれほど発展したと思えたとしても、未知の領域のほうが既知と信じる部分よりも圧倒的に大きい。学問や分野の名称や区分などは、その発展段階で便宜上、暫定的に設定したにすぎない。

P.W. Anderson博士の論文から50年あまり経った現代では、複雑系、非線形系を研究対象とする機会が明らかに増えている。こうした系では、従来の知識・情報の和では導き出すことが難しいため、研究のツールも革新される必要がある。反応拡散系における種々の化学パターン形成、カオス現象の解明や、それらをセンサーとして応用を考える場合、試料が不変であることを前提とする従来の分析手法の多くには明らかな限界がある。静的な結晶構造と平均された化学組成は、研究遂行上必要な情報ではあるが、それがわかっただけでは不十分であり、その系の研究の核心部分はまた別の分析が必要である。

X線分析は、歴史的には、化学、材料工学をはじめ、多くの学問分野、さらには工業分析や環境分析の分野で大きな貢献を果たしてきた。その一方で、現代的な重要な問題に対して答え

を与えることができないものも少なからずある。自然界に多く存在し、材料の機能や特性にも深くかかわることの多い不均一さを種々のレベルで定量的に可視化し、複雑系や非線形系も含めた種々の変化を取り扱うことができれば、今よりもさらに発展の機会が得られるのではないかと考えられる。

3. 奥行きと広がりを求める

著者は、科学技術庁金属材料研究所および、その法人化、組織再編後の国立研究開発法人物質・材料研究機構に 32 年間所属した。実質的に最初の年から独立した研究テーマを持って活動し、新しい物質・材料の開発に資する分析・計測技術に関する研究を行ってきた。その主な

コンセプトが「奥行きと広がりを求める」ということである。試料の主成分の結晶構造や化学組成の数値の貴重さ、有用さは、十分に踏まえるべきである。そのうえで、ただの 1 点についての数値では十分ではなく、奥行きや広がりの部分に目をむけることが望まれる。それは新たに生まれているニーズへの受動的な対応にとどまるものではなく、従来からの物質合成と分析の位置関係を変え、新たな魅力的な機能や特性に分析側から能動的に迫るアプローチと言ってよい。著者は分析・計測の技術、機器、方法の開発だけではなく、自ら進んで材料研究にも取り組んできた。そのことによって、X 線技術の有効性を体感することができた。

図 3 は、X 線分析の特長をレーダーチャート

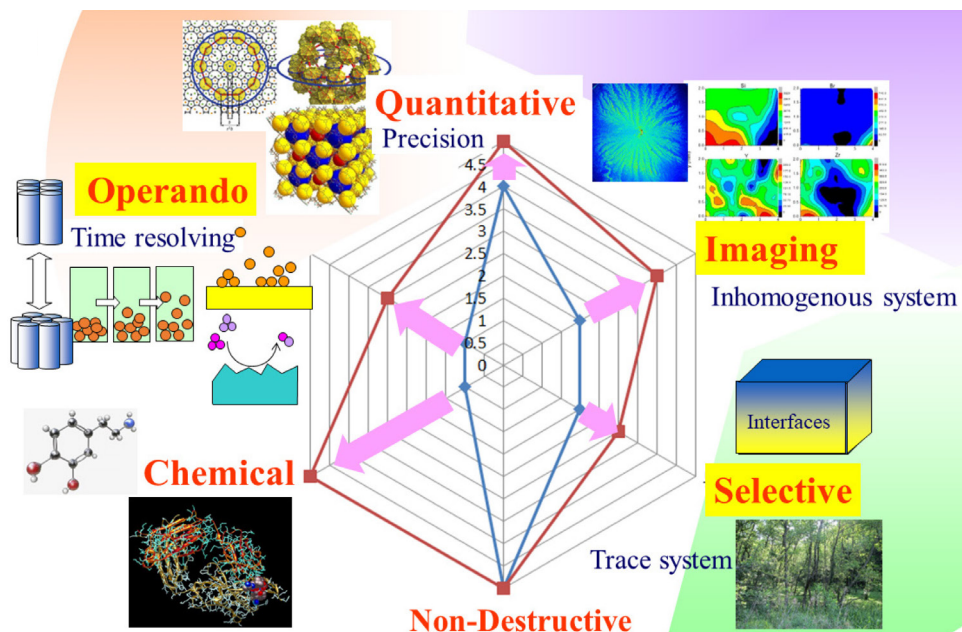


図 3 X 線分析の特長と将来発展方向。レーダーチャートで発展段階を 0 ~ 5 で示した。X 線分析は、非破壊性と定量性に関しては優れていることは既知であった。定量性については、リファレンスフリー分析の手法の導入により進歩を遂げている。化学状態分析は、X 線分析登場の初期には基礎研究にとどまっていたが、シンクロトン放射光の利用が活発に行われた 20 世紀後半に大きな発展を遂げた。空間情報(イメージング)や時間情報(時間分析、オペランド解析)、高度な選択性のある分析(超微量分析、界面分析等)は、それぞれ伸ばしているが、今後まだ大きな発展余地を残している未来課題ではないか。

に整理したものである。X 線技術は、他の技術よりも最初から優れていることが既知の有利な点がある。それは非破壊性と定量性である。定量性については、リファレンスフリー分析の手法の導入により近年も一層の進歩を遂げている。化学状態分析は、X 線分析登場の初期には基礎研究にとどまっていたが、シンクロトロン放射光の利用が活発に行われた 20 世紀後半には、吸収端の化学シフトを蛍光 X 線法によって測定し価数の区別を行う手法が世界中で広く利用されるようになった。空間情報（イメージング）や時間情報（時間分析、オペランド解析）、高度な選択性のある分析（超微量分析、界面分析等）は、それぞれ伸長しているが、今後まだ大きな発展余地を残している未来課題ではないか。そのような方向への展開には、SPRING-8 に代表される高輝度放射光施設や、先端的な量子ビームを利用することが有望と考えられたので、当初は、そのような実験研究を主に追求してきたが、後には、必ずしも、そのような大型研究施設のみではなく、実験室系の種々のツールの開発も重要であることに気づかされた。

4. 奥行きと広がりのある分析の実際

4.1 X 線・中性子反射率のイメージングと時間分解測定

21 世紀の現代、表面、界面の高度な測定技術は少なくない⁹⁾。ただ、最表面のみならず、露出していない埋もれた層や界面の情報が得られる技術は限られている。また、well-defined な清浄表面のみならず、超高真空ではない、大気あるいはさまざまな雰囲気下の実表面を計測できる手法となると、やはり難しくなり、対応できる方法は必ずしも多くない。薄膜を積層させてさまざまなデバイスを構成する場合、その機能

は膜構造、界面構造に左右されることが多く、その品質も含めて評価、検証する技術が不可欠であるが、それもなかなか思うままにならないのが実情である。

電子顕微鏡等による断面観察はよく用いられている。ただし、断面方向の構造が試料内の位置により異なることが多くあるので、どの地点を観察対象として選択するかという課題に直面するであろう。面内方向の不均一さを考慮に入れた断面解析はきわめて重要である。さらに非破壊的な測定ができること、データを定量的に扱えること、多数の試料の分析値を用いてスクリーニング検査を行ったりできることなども渴望されているポイントである。

X 線・中性子反射率法は、ある程度そのような期待に応えうる能力を備えた技術として知られている¹⁰⁻¹⁵⁾。試料環境をさまざまに制御した条件下で、表面の詳細な深さ方向の構造を検討し、あるいは薄膜・多層膜のそれぞれの層や界面についてのサブナノメートル～数 100 ナノメートルレベルの深さ方向の構造情報（ちょうど断面試料の透過電子顕微鏡写真から読み取られるものと等価な情報、例えば、各層の密度、厚さ、表面および各界面のラフネス等）を非破壊的に与えることができる。その X 線・中性子反射率法の欠点として、空間分解能がなく、広い面積の平均的な情報で代表するほかないこと、細かい角度スキャンを必要とするため、時々刻々の変化を追跡するのに適さないことがしばしば指摘されていた。

図 4 に示す通り、著者は、この X 線・中性子反射率法に奥行きと広がりを目指した。これまで、困難と考えられていたイメージングや時間分解測定を可能にするための開発を行ってきた。

X 線・中性子反射率法では、微小角で試料表

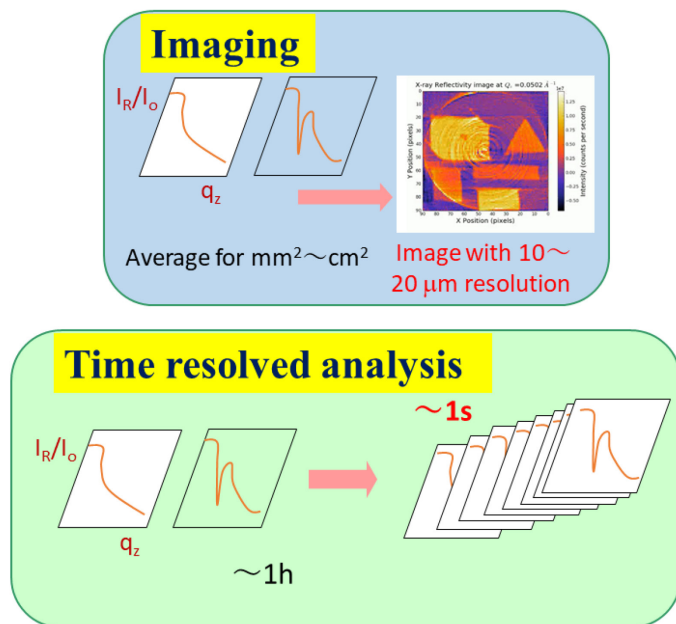


図4 X線・中性子反射率法に奥行きと広がりを付与する。斜入射配置のため微小ビームも試料上で広がってしまい、また細かい角度捜査を必要とする技術であるため、イメージングや時間分解測定は困難と考えられていた。一方、現実の表面・界面の課題の多くは、不均一さの可視化や構造変化の追跡を必要とするものだった。

面に入射する配置を用いるため、他の技術とは異なり、微小ビームを角度走査する手法によるイメージングは採用しにくい。試料表面上でのフットプリントがかなり大きくなるためである。そこで反射強度をポイントディテクターで測定する従来技術に対し、反射投影のプロファイルを1次元または2次元の空間分解能を持つ検出器によって測定する方法を導入した。試料ステージに面内回転機構を追加し、種々の面内回転角で反射投影プロファイルを収集し、その全データを用いて画像再構成演算を行うことにより、反射率のイメージングを行うことができる¹⁶⁻²¹⁾。多くの実験を放射光施設で行ってきたが、空冷の実験室系の低出力X線装置でも行うことができる²²⁾。さらに、現状の技術では微小ビームがほぼ得られないとされる中性子についても、同じコンセプトの手法によって界面可視化に成功した^{23,24)}。現時点では、十分な空間分解能があり、かつ飛行時間法による測定もできる1次元または2次元検出器はほぼ利用で

きない状況であるが、この部分は coded mask と通常の³He検出器を組み合わせることで解決できる²⁵⁾。

一方、時間分解測定を行うためには、当然のように行われている $\theta/2\theta$ スキャンを廃止する必要がある²⁶⁾。そのためには、高エネルギー域におよぶ連続X線スペクトルを持つ平行なX線を一定の視射角で照射し、その反射スペクトルをエネルギー分解能のある検出器で取得する方法²⁷⁻³⁴⁾や、単色X線源から出てゆくX線の光路が発散して別々の視射角に対応するようにし、1次元または2次元のX線検出器によってX線反射プロファイルを一括取得する方法(Naudonの方法³⁵⁻³⁷⁾)が有力である。Naudonの方法にもいくつかのバリエーションが考えられるが³⁸⁻⁴⁰⁾、X線回折用の縦長の線焦点X線源に超小型のモノクロメータを至近距離で設置し、その直後に試料を水平配置し、その試料の上空にナイフエッジのようなX線遮蔽体を置いて、長い真空パスを経て、その出口に1次元

または 2 次元 X 線検出器を置く方法は有力と思われる。著者は、フランス、ポアチエ大学の Naudon 研究室を訪ねて、実際に装置を触らせてもらい、一緒に測定を行った経験があり、その有用性をよく理解することができた。その後、著者自身の研究室で、回転対陰極型 X 線発生装置 (60 kV-300 mA) の線焦点と湾曲多層膜ミラー、シリコンストリップ検出器を組みあわせ、実用的な装置を発明することができた⁴¹⁾。装置開発の詳細に関する論文を出版する機会は残念ながら逃してしまっただが、この装置を活用して、polyvinyl acetate 超薄膜のガラス転移における膜厚異常⁴²⁻⁴⁴⁾ や、感温性ポリマーとして知られる Poly (N-isopropylacrylamide) 超薄膜の温湿度挙動の機構解明^{46,47)} の研究を行った。

4.2 蛍光 X 線イメージングおよび

派生する種々の X 線イメージング

蛍光 X 線スペクトルは、20 世紀のごく初めに発見され、後には多様な形態、形状、大きさの固体試料の化学組成を非破壊的に分析する方法として広く用いられるようになった。蛍光 X 線スペクトルを取得する方法として、従来からの結晶による X 線回折によって波長を分光する方法 (波長分散型) に加え、後には、1 個の半導体素子のみで広範囲の X 線スペクトルを一括取得する方法 (エネルギー分散型) も用いられるようになった。後者の方法は、素子の内部で生じた電子-正孔対の数を信号パルスの高さに変換し、その波高分析を行い、そのヒストグラムにより X 線スペクトルを取得する。

どの方法にも、それぞれに特色があり、適した利用分野があるが、エネルギー分散型の技術は、イメージングへの発展可能性を提供した点では意義が大きかったと言える。試料に入射さ

せる X 線を集光し微小ビームとし、XY 走査が可能なステージに試料を取り付ければ、試料上の各地点の蛍光 X 線スペクトルを半導体検出器で収集することにより、すべての元素についての位置情報を画像化することができる。走査型蛍光 X 線イメージングは、現在ではすでに実用化されているが、当初は微小な X 線ビームが容易には得られなかったこともあり、微小ビームを得やすい電子線を使った応用が先行した。走査型の蛍光 X 線イメージングが普及したのは、シンクロトロン放射光が本格的に利用されるようになった 1980 年代以後のことである。その後、モノキャピラリーやポリキャピラリーのような実験室系でも便利に利用できる X 線集光素子が普及し、今日では、蛍光 X 線分析法は、均一試料の平均的な化学組成の分析だけでなく、元素が不均一に分布する試料のイメージングも行えるようになっている。

このように、蛍光 X 線分析は、単なる平均情報にとどまらず、現実的な不均一系を対象として、その元素別の画像化に進みつつあった。他方、この技術は、走査を前提とするため、その開始点と終了点が存在し、そこに時間差があるため、試料が変化しない、静的なものであることを絶対条件としている。さらに、良好な画質を求めて、点数を増やし、積算時間を延ばすと、1 枚の画像を取得するだけでも膨大な時間がかかる。多数の試料を検討することは容易ではない。

そこで、著者は、この蛍光 X 線イメージングに一層の奥行きと広がりを目指す必要を感じた。走査をまったく行わず、スナップショットや動画をも取得できるようなイメージング技術の開発を目指した。

実際のところ、21 世紀に入る少し前くらいか

ら、新しいタイプの X 線イメージングの潮流が登場していた。それは 2 次元の半導体センサーを用いるものである。この技術に注目すると、投影型蛍光 X 線イメージングと呼ばれる、従来の走査型蛍光 X 線イメージングとはまた別のイメージング法が実現できる。図 5 および表 1 に、通常の蛍光 X 線スペクトル分析、走査型蛍光 X 線イメージング、投影型蛍光 X 線イメージングの歴史的な発展経緯とそれぞれの特色を示す。

X 線天文学の分野では、通常の科学用冷却型 CCD カメラを用いて、X 線エネルギー別のイメージングが行われていた^{47, 48)}。後には、放射光を用いた X 線イメージングにも応用されている⁴⁹⁾。CCD カメラを X 線用に用いる場合、蛍光物質を用いて X 線を可視光に変換してから

撮像することは一般的に行われている。この場合にも画像は得られるが、X 線のエネルギー情報は失われてしまう。そこで、蛍光物質を用いず、直接 CCD 素子に X 線を入れるようにする。そしてきわめて低い計数状態で、一見ノイズのように見える画像を取得し、その輝度値を読み取り、X 線のエネルギー情報を抽出する。蓄積画像を取得するのではなく、低計数状態の画像を繰り返し取得するところに特色がある。このような画像取得は、単一光子係数モードと呼ばれるが、実は、X 線のエネルギー情報は、それだけでは得られない。それは、単一素子の半導体検出器の場合とは異なり、1 つの光子が 1 つのピクセルで信号電荷を作るとは限らず、電荷が複数ピクセルに分散する場合(チャージシェア

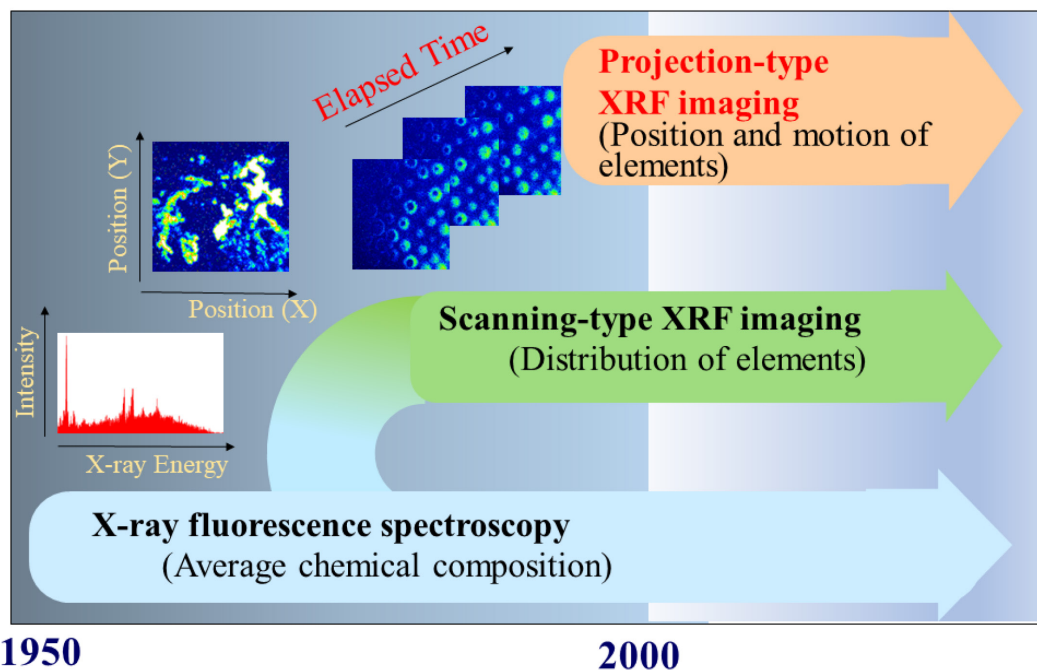


図 5 蛍光 X 線分析に奥行きと広がりを与す。走査型蛍光 X 線イメージングの登場と普及によって、現実の不均一な試料の元素別の分布を可視化することができるようになっていたが、高品位の画像の取得には膨大な時間がかかるという問題を抱えていた。そこで、スナップショット撮像や動画の取得も可能な投影型蛍光 X 線イメージングの技術開発に取り組んだ。

表 1 蛍光 X 線スペクトル分析と走査型・投影型蛍光 X 線イメージングの特徴の比較

	XRF analysis	Scanning-type XRF imaging	Projection-type XRF imaging
Available information	Average chemical composition (concentration and amount of each element)	Spatial distribution of each element	Spatial distribution (including motion) of each element
Optics	Not necessary	Focusing (mirror, poly-cap)	Imaging (collimator plate, pinhole, mirror, coded mask)
Detector	SDD, Si (Li)	SDD, Si (Li)	2D semiconductor detector
Typical spatial resolution	NA	0.05 ~ 2 μm (SR) 10 ~ 100 μm (Lab)	10 ~ 50 μm
Typical pixel number	NA	~ 100 \times 100	More than 1000 \times 1000
Typical measurement time	4 sec~10 min	Half day ~	10 msec ~ 3 min for one time frame

リングイベント)が多くあり、特に素子サイズが小さくなれば、その発生確率は著しく高まる。また、この現象は素子構造にかなり依存する。X 線イメージングへの応用を考える時、その補正方法を確立することが最も重要なポイントになると考えられる。

一方、エネルギー分解能を持つ 2 次元 X 線検出器だけで蛍光 X 線イメージングが行えるわけではない。X 線天文学等における測定とは異なり、蛍光 X 線イメージングでは、すぐ近くにある試料から放出される蛍光 X 線をどのようにして、検出面上に結像させるかという課題がある。著者は、1996 年にドイツ、ハンブルグで、T. Wroblewski 博士と出会って面談し、コリメータプレートを用いた X 線回折イメージングの研究を知った^{50, 51)}。コリメータプレートは厚さ 1 mm ほどのプレートに 1 ~ 6 ミクロン径の穴がすき間なくあいているものである。翌年、実験室系の X 線反射率測定装置のセットアップを流用して、コリメータプレート内蔵の科学用冷却 CCD カメラを試料に最接近させ、その隙間か

ら数度以下の低角度で入射 X 線を入れて試料表面を照明して投影型蛍光 X 線イメージング法による画像取得を試みた⁵²⁾。CCD カメラの窓部を作り変えた以外には、たいした工夫をしたわけではなかったが、30 分ほど蓄積撮像すると、試料の X 線像が現れた。このことがきっかけになり、放射光のビームラインで投影型蛍光 X 線イメージングの実験を開始した⁵³⁻⁵⁹⁾。放射光では、撮像時間は短く済み、やがて動画撮像もできるようになった。初期の研究では、X 線源には放射光の単色 X 線を用い、カメラは単一光子計数モードではなく蓄積モードで使用し、元素の識別は、入射 X 線のエネルギーを吸収端をはさんで変化させることによって行っていた。放射光利用では、ほとんどの試料に対し、短い時間で十分なカウントが得られる。特に、著者の場合、施設のビームラインのなかでも高強度と言われる場所で、自作の多層膜モノクロメータを持ち込み、かなり強い入射 X 線を利用していたので、楽にライブで試料からの X 線像が撮れていた。調整段階も、本番のデータ取得も常

に動画の状態であった。そこには、画像として十分使えるほどのカウントが来ているので、決して低計数条件ではない。もし単一光子計数モードを使って、カメラに入射する光子のエネルギー識別をするのであれば、きわめて短い時間で撮像を打ち切る必要があり、これには超高速カメラを必要とする。そのような先端的なカメラを利用する研究に進むのも 1 つの選択ではあるが、このことから、別の重要なことにも気づく。つまりは、必ずしも放射光ほどの大強度の X 線源を使用しなくても、元素識別能力のある投影型蛍光 X 線イメージングは可能である。

放射光ビームラインでの研究が進展し、元素の移動を見る動画の次に取り組んだのは、蛍光 XAFS イメージング^{60, 61)}である。通常の XAFS は、均一試料を前提とするが、むしろ科学的関心の多くは不均一さに関わっている。そこで、モノクロメータをスキャンするとき、そのエネルギーごとに、蛍光 X 線強度ではなく、投影型の蛍光 X 線像を取得することにすると、注目している試料上の領域に相当する画素に関して積分強度を個々の画像について求めて、エネルギーの関数として描くと、試料上の領域ごとの XAFS の検討を行うことができる。

この技術はコンビナトリアル材料研究のツールとして有望である⁶²⁻⁶⁵⁾。1 枚の基板上に多数の異なる条件で作成した試料を配列し、その試料を投影型蛍光 XAFS イメージングによって解析すると、1 回の XAFS スキャンで、多数の試料条件の効率的な検討を行うことができる。

また、XAFS イメージングは、X 線の吸収端に着眼してエネルギーをスキャンを行いながら、蛍光 X 線像を連続取得する手法であるが、必ずしも X 線の吸収端ではない別のエネルギーに注目することも有望である。かの T. Wroblewski

博士は、多結晶試料を対象とした先駆的な X 線回折イメージングを行っていたが^{66, 67)}、著者が行っている XAFS イメージングのセットアップを無変更のまま使用して、単に X 線のエネルギーのスキャン範囲を変えるだけで、X 線回折イメージングを行えることを示した⁶⁸⁻⁷³⁾。散乱角を約 90 度に固定したまま、特定の格子面間隔 d がブラッグ条件を満足するエネルギー近傍でスキャンを行うと、その d 値を持つ結晶格子面がある部位が明るくなる。この時点では、カメラは蓄積モードで使用しているため、カメラ側では、回折 X 線と蛍光 X 線の区別がつかない。そこで、吸収端よりも低いエネルギーでブラッグ条件を満足する格子面を探ることになる。この方法による X 線回折イメージングは応用範囲が広い。大きな結晶粒は X 線像としてその形、大きさを可視化できる。化学組成が同じで異なる結晶構造の物質の混合物の分布を画像化し、融解現象等の構造変化を解析し、さらに歪みの分布なども解析できる。

先述の通り、投影型蛍光 X 線イメージングは、必ずしも放射光を使用しなくても十分に実現できる。そこで、1.5 kW の X 線回折用の封入管を用い、低計数条件で多数の画像の収集を行い、チャージシェアリングイベントの補正法に注意を払いつつ、あらためて装置を再構築した。実験室系では、コリメータープレートのみならず、自家製のピンホールも頻繁に使用した。ピンホールは、タングステンフォイルにパルスレーザーを打ち込んで製作できる。コリメータープレートの場合は、試料に対して最接近配置が必須であるが、ピンホールではフレキシブルに対応してよい。また多数の異なる径のピンホールを用意しておき、最初は大きいものを使うと撮像の条件を探索しやすい。この頃に

は、科学用 CMOS カメラが入手できるようになっていたため、採用した。最新の CMOS カメラは高画素数で、かつ高速である。素子サイズも小さい。このことは、同時にチャージシェアリングの補正が必須であることを意味している。この時点では、その問題のためであろうか、CMOS カメラでの X 線カラーイメージングの報告はほぼない状況だった。結果としては、1.5 kW 程度の実験室系の X 線源と、市販されている科学用 CCD/CMOS カメラによって、多元素同時の蛍光 X 線イメージングを行うことができ、また、変化する系を対象として動画撮像も可能であることを示すことができた。

4.3 ディープラーニング

イメージングと時間分解測定の新技術は、必然的にデータの規模を桁で増やすものであることに注意を払う必要がある。奥行きと広がりを目指れば求めるほど、データの取り扱い方法そのものの革新に迫られる。

人工知能 (AI) は、コンピュータ登場と同時期の 1950 年代に誕生した。1980 年代には、当時のエンジニアリングワークステーションを活用したエキスパートシステム、知識ベースの活用、1993 年以後は、コンピュータの能力の飛躍的な発展と種々の理論の裏付けを得て、3 番目の AI ブームに入った。2011 年以後はビッグデータと深層学習により画像分野やソーシャルネットワーク分野を中心に飛躍的に能力を向上させ、その実力、有用性が多くの分野で認知され、存在感を増している⁸⁵⁾。

X 線イメージングでは、これまで医学という聖域に守られて遅れていたとされる胸部レントゲン写真などの AI による自動化が 2019 年以後、急速に進んだ^{86, 87)}。ほかの分野も含め画像の

解析に関して、すでに多くの実績を得ていることから、蛍光 X 線イメージングや派生する他の X 線イメージング技術においても、AI を駆使した高速の自動解析が近い将来行われるようになるのではないかと考えられる。

イメージングだけではない。X 線・中性子散乱・スペクトルデータの解析の分野でもすでに浸透が始まっている⁸⁸⁾。知識や経験が豊富な専門家やデータ解析に熟練したエキスパートの協力を得ることなく、ほぼ無人で、大量に取得されたデータを自動的に解釈し、何らかの判断を与えることを当面のゴールとしている。本命は、単なる X 線等のデータのハンドリングにとどまらず、化学、材料工学における新機能物質の自動探索への展開であろうか。数 10 年前から繰り返し提起され、その都度フェードアウトしており、今度こそはという流れと思われる。ただし、現時点でも新機能物質は毎年発見されており、手元のデータベースに必ずしもとられない研究者のマインドがしばらくはまだ優位性を保つかもかもしれない。そうであっても、近い将来、X 線等のデータについては、経験豊富な専門家やデータ解析に熟練したエキスパートが現在行っている仕事が自動的なシステムに置き換えられる可能性は十分ありそうである。いろいろな場面で AI による自動解析が多用される時代は遠からずやってくるが、それは喜ばしいことである。将来の X 線分析の専門家は、これまでとは異なる新しい魅力的な役割をになうことになるだろう。

4.4 相関分光分析・イメージング

著者の在職中には実行に移すことはできなかったが、奥行きと広がりを目指す研究として重要と考えたのは、相関分光分析と相関分光イ

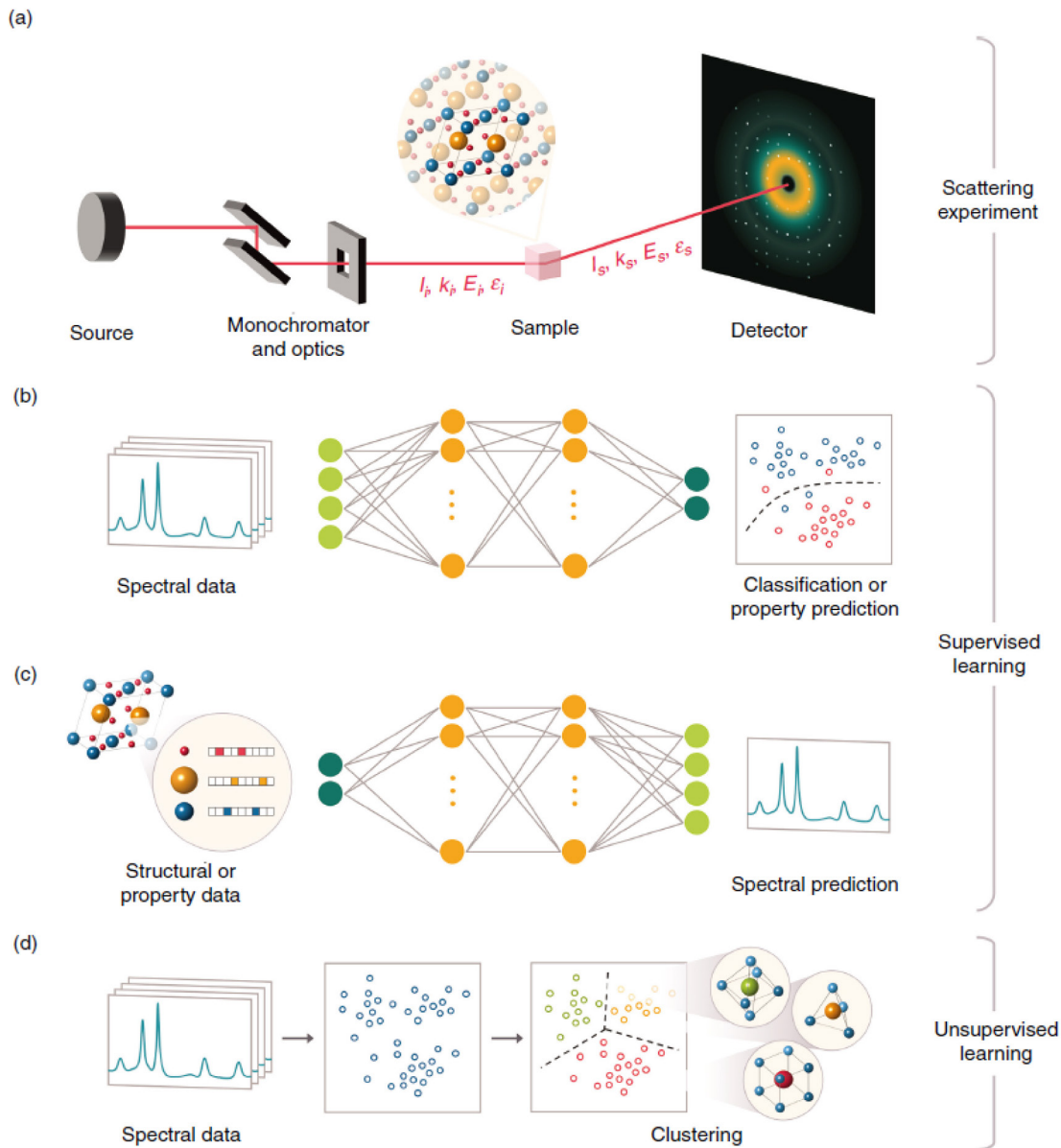


図 6 X 線・中性子散乱の機械学習 (文献 88) 中の Fig.2 を引用). (a) 散乱実験のセットアップ. (b) 散乱データを入力して行う教師あり機械学習 (材料の分類または特性予測). (c) 材料の構造 / 特性データを入力して行う教師あり機械学習 (散乱データの予測). (d) 教師なし機械学習 (散乱データの自動的な分類と解釈).

メーキングである.

20 世紀後半, 蛍光 X 線相関分光法の先駆的な研究⁸⁹⁾ が行われ, 今日までには, コヒーレ

ント X 線源を用い小角 X 線散乱と類似の配置をとる X 線光子相関分光法^{90, 91)} と複合させる試み⁹²⁾ も行われている. 蛍光 X 線は元素に固

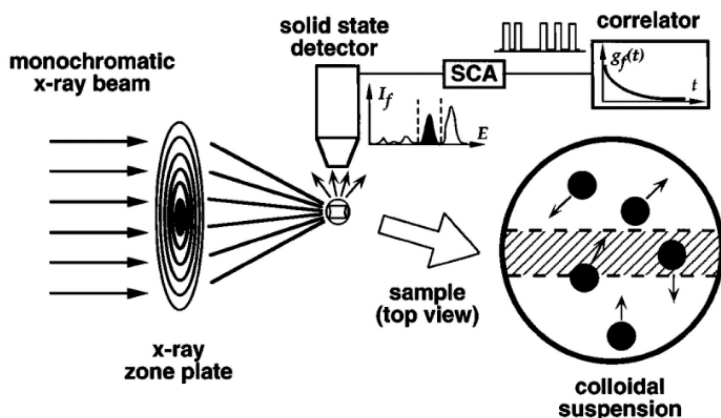


図7 蛍光 X 線相関分光法の先駆的研究において採用されたセットアップ(文献 89)中の Fig.1 を引用). 溶液中金および強磁性コロイド粒子, 凝集体が拡散・沈降する挙動のパラメータを解析した.

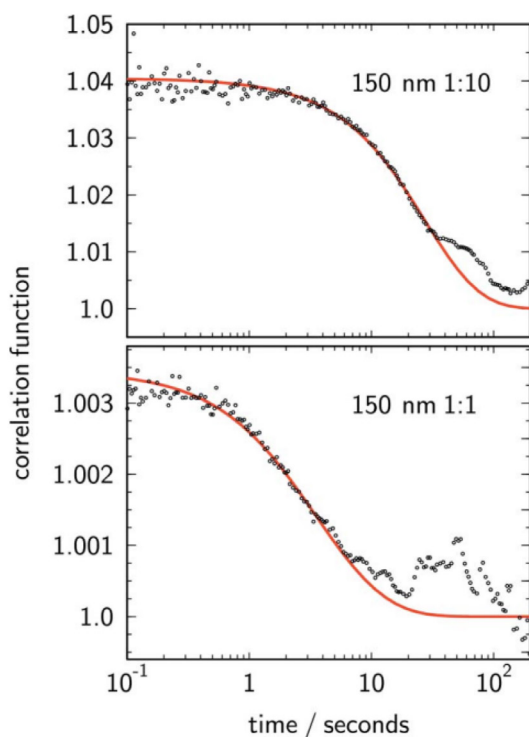


図8 蛍光 X 線相関分光法のコロイド粒子挙動解析への応用(文献 92)中の Fig.4 を引用). 水・グリセリン混合溶液中の直径 150 nm の Au ナノ粒子からの Au $L\alpha$ 蛍光 X 線強度相関(黒丸実験値, 曲線はモデルへのフィッティング). 水とグリセリンの比を 1:10 または 1:1 としして粘性を変化させたとき, それに対応する差異が検出された.

有なものであるため, これまでの X 線光子相関分光法で得られる情報が白黒テレビのようなものにとどまるところを, カラーテレビに進化させ, 元素のダイナミクスをとらえることに道を開くと期待される. これまでのところは, ブラウン運動やコロイド粒子の拡散・沈降のようなスローダイナミクスの研究事例が主であるが, 今後は他の系への意欲的な拡張も望まれる. 測定技術の観点では, 空間分解能を付与し, 時間と空間の両方の相関に着眼する展開や, 必ずしも X 線自由電子レーザーや回折限界シンクロトロン放射光源の利用のみに依存しない研究の可能性にも期待したい.

4.5 X 線レーザー

現時点はともかくとして, 将来の X 線分析は, X 線レーザーを取り入れたものになるだろう. 硬 X 線領域の X 線自由電子レーザーは, 2009 年にスタンフォードの Linac Coherent Light Source (LCLS) で初めて実現した. その後, 日本, ヨーロッパ, 韓国, 中国, スイス等でも続々と施設が建設され, 超短パルスのコヒーレント X 線が世界各地で利用できるようになった. X 線レーザーによりイオン化された原子やプラズマ

状態や固体の X 線スペクトルも多数報告されている⁹³⁾。波長の長い領域では、加速器ベースではない X 線レーザーも実現している⁹⁴⁾。

X 線レーザーは、現状は、フェムト秒領域のポンプ・プローブ実験や、シリアル結晶学、タイコグラフィ、および一般的なコヒーレント X 線回折イメージングの応用に活発に用いられている。X 線分析の観点でも、数々の興味深い新テーマが生まれてくると考えられる。それだけにとどまらず、伝統的な蛍光 X 線分析法の定量分析の信頼性向上にも寄与することが期待される⁹⁵⁾。蛍光 X 線強度の理論式と X 線物理定数(ファンダメンタルパラメーター, FP)を用いたりファレンスフリー分析の信頼性を制約する 1 つの要因は、FP の実測値の精確さがいまだ十分でないことだとされている。FP は内殻励起のプロセスに依存するため、厳密には定数ではなく変数である。X 線レーザーは内殻励起の条件と蛍光 X 線発生過程を制御できるため、その変数としての全挙動を計測し、データベース化して用いることも可能になるであろう。いっそう高い信頼性の分析に道を開くと期待される。

5. おわりに

本稿は、2022 年 11 月に兵庫県姫路市で開催された第 58 回 X 線分析討論会で著者が行った講演をもとに執筆した。機会を与えてくださった実行委員長の上原康先生をはじめ、ご関係の先生方に厚く御礼申し上げる次第である。本稿で紹介した研究成果の多くは、著者の運営していた研究室のメンバーや関係者の方々との共同研究によるものである。多大な貢献と有意義な学術的討論に深く感謝する。著者は定年退職を機に、長きにわたって研究活動の拠点とした茨

城県つくば市を離れた。32 年間勤務した国立研究開発法人物質・材料研究機構および 16 年間兼務した筑波大学数理物質系から、それぞれ名誉研究員、名誉連携教授の称号を頂いた。在職中、ご関係の皆様から賜った数々の貴重なご指導とご支援に厚く御礼申し上げる。奥行きと広がりのある X 線分析には超微量分析も重要である。著者も精力を集中した時期があったが⁹⁶⁻⁹⁹⁾、本稿では紙数の都合もあり全面的に割愛した。奥行きと広がりのある X 線分析の 1 つの典型である X 線イメージングについては、詳しい内容を英文書籍として出版の予定である¹⁰⁰⁾。

参考文献

- 1) *Science*, **378**, Issue 6625 (2022).
<https://doi.org/10.1126/science.adg2798>
- 2) Materion, O-30-H GRADE BERYLLIUM, <https://materion.com/-/media/files/beryllium/specsheets/o-30-h.pdf>
- 3) W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue: *Sitzungsber. Bayerische Akad. Wiss.*, **42**, 303-322 (1912); M. von Laue: *Sitzungsber. Bayerische Akad. Wiss.*, **42**, 363-373 (1912); W. H. Bragg: *Nature*, **90**, 219 (1912). <https://doi.org/10.1038/090219a0>; T. Terada, *Nature*, **91**, 135-136 (1913). <https://doi.org/10.1038/091135c0>
- 4) C. G. Barkla: *Nature*, **71**, 440 (1905). <https://doi.org/10.1038/071440a0>
- 5) Jens Als-Nielsen, Des McMorrow: "Elements of Modern X-ray Physics", Second Edition, (2011), (Wiley). <https://doi.org/10.1002/9781119998365>
- 6) "Blind men and elephant", from Martha Adelaide Holton & Charles Madison Curry, Holton-Curry readers (1914).
- 7) Victor Weisskopf, In Defense of High Energy Physics, in "Nature of matter - purposes of high-energy physics", (BNL 888 (T-360) edited by L. C. L. Yuan, Brookhaven National Laboratory, p.24-27 (1965). <https://nemenmanlab.org/~ilya/images/a/a4/Weisskopf-1965.pdf>

- 8) P. W. Anderson: More Is Different: Broken symmetry and the nature of the hierarchical structure of science, *Science*, **177**, 393-396 (1972).
<https://doi.org/10.1126/science.177.4047.393>
- 9) 西 敏夫 監修：“表面・界面技術ハンドブック”，(2016)，(エヌ・ティー・エス).
- 10) K. Stoev, K. Sakurai: Recent progresses in nanometer scale analysis of buried layers and interfaces in thin films by X-rays and neutrons, *Analytical Sciences*, **36**, 901-922 (2020).
<https://doi.org/10.2116/analsci.19R010>
- 11) 桜井健次 編：“新版 X 線反射率法入門”，(2018)，(講談社サイエンティフィク).
- 12) 桜井健次：X 線反射率法，*ぶんせき*, **8**, 320-327 (2015).
- 13) 桜井健次：X 線反射率法の応用について—薄膜・多層膜の埋もれた層・界面の密度，膜厚，ラフネスの決定—，*応用物理*, **78**, 224-230 (2009).
https://doi.org/10.11470/oubutsu.78.3_224
- 14) K. Stoev, K. Sakurai: Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry, *Spectrochim Acta*, **B54**, 41-82 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00160-8)
- 15) K. Sakurai, A. Iida: Fourier analysis of interference structure in X-ray specular reflection from thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L113-L115 (1992).
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.31.L113>
- 16) Vallerie Ann Innis-Samson, Mari Mizusawa, Kenji Sakurai: X-ray Reflection Tomography: A New Tool for Surface Imaging, *Anal. Chem.*, **83**, 7600-7602 (2011).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac201879v>
- 17) V. A. Innis-Samson, M. Mizusawa, K. Sakurai : X-Ray Reflection Tomography Reconstruction for Surface Imaging: Simulation Versus Experiment, X 線分析の進歩, **43**, 391-400 (2012).
- 18) J. Jiang, K. Hirano, K. Sakurai: Micro-imaging of buried layers and interfaces in ultrathin films by X-ray reflectivity, *J. Appl. Phys.*, **120**, 115301 (2016).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4962311>
- 19) J. Jiang, K. Hirano, K. Sakurai: Interface-sensitive imaging by an image reconstruction aided X-ray reflectivity technique, *J. Appl. Cryst.*, **50**, 712 (2017).
<https://doi.org/10.1107/S160057671700509X>
- 20) 桜井健次，蔣金星：X 線反射投影を用いた埋もれた薄膜界面の可視化，*表面科学*, **38**, 448-454 (2017). <https://doi.org/10.1380/jsssj.38.448>
- 21) 桜井健次，蔣金星，平野馨一：埋もれた界面の可視化—画像再構成を用いる X 線反射率イメージング—，*放射光*, **30**, 211-217 (2017).
- 22) J. Jiang, K. Sakurai: X-ray reflectivity imager with 15 W power X-ray source, *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 093709 (2016). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4962408>
- 23) 桜井健次：イメージングと融合する新しい中性子反射率法，*波紋*, **28**, 187-191 (2018).
https://doi.org/10.5611/hamon.28.4_187
- 24) K. Sakurai, J. Jiang, M. Mizusawa, T. Ito, K. Akutsu, N. Miyata: Neutron visualization of inhomogeneous buried interfaces in thin films, *Scientific Reports*, **9**, 571 (2019). <https://www.nature.com/articles/s41598-018-37094-5>
- 25) K. Sakurai, M. Mizusawa, J. Jiang, T. Ito: Hadamard coding of time-of-flight neutron reflectogram at grazing incidence, *Physica*, **B 551**, 426-430 (2018).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.014>
- 26) K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii: Recent Novel X-ray Reflectivity Techniques: Moving Towards Quicker Measurement to Observe Changes at Surface and Buried Interfaces, *Trans MRS-Japan*, **32**, 181-186 (2007). <https://doi.org/10.14723/tmrjsj.32.181>
- 27) Y. Nakano, T. Fukamachi, K. Hayakawa: The Influence of Surface Roughness on X-Ray Total Reflection Spectra, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**, Supplement, 17-2, 329-331 (1978).
<https://doi.org/10.7567/JJAPS.17S2.329>
- 28) D. H. Bilderback, S. Hubbard: X-ray mirror reflectivities from 3.8 to 50 keV (3.3 to 0.25 Å) Part I—Float glass, *Nucl. Instrum. & Methods*, **195**, 85-89 (1982). [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(82\)90762-5](https://doi.org/10.1016/0029-554X(82)90762-5)
- 29) D. H. Bilderback, S. Hubbard: X-ray mirror reflectivities from 3.8 to 50 keV (3.3 to 0.25 Å) Part II—Pt, Si and other materials, *Nucl. Instrum. & Methods*, **195**, 91-95 (1982). [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(82\)90763-7](https://doi.org/10.1016/0029-554X(82)90763-7)
- 30) W. E. Wallace, W. L. Wu: A novel method for

- determining thin film density by energy-dispersive x-ray reflectivity, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1203 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.115007>
- 31) T. Horiuchi, K. Ishida, K. Hayashi and K. Matsushige, *Adv. in X-Ray Anal.*, **39**, 171-180 (1995).
<https://doi.org/10.1154/S0376030800022588>
- 32) M. Bhattacharya, M. Mukherjee, M. K. Sanyal, Th. Geue, J. Grenzer, U. Pietsch: Energy dispersive x-ray reflectivity technique to study thermal properties of polymer films, *Journal of Applied Physics*, **94**, 2882 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1596717>
- 33) K. Sakurai, M. Mizusawa, Y. Imai: *KEK Proceedings*, 2006-3, 29-32 (2006).
- 34) K. Sakurai, M. Mizusawa, M. Ishii, S. Kobayashi, Y. Imai: Instrumentation for X-ray reflectivity in micro area: present status and future outlook, *Journal of Physics: Conference Series*, **83**, 012001 (2007).
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/83/1/012001>
- 35) A. Naudon, J. Chihab, P. Goudeau, J. Mimault: New apparatus for grazing X-ray reflectometry in the angle-resolved dispersive mode, *J. Appl. Cryst.*, **22**, 460-464 (1989). <https://doi.org/10.1107/S0021889889005819>
- 36) A. Naudon: *Analisis (France)*, **18**, I22-I22 (1992).
- 37) J. Chihab, A. Naudon: *J.de Phys.*, III (France), **2**, 2291-2300 (1992).
- 38) U. Niggemeier, K. Lischka, W. M. Plotz, V. Holy: X-ray Reflectometer for the Diagnostics of Thin Films During Growth, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 905-908 (1997).
<https://doi.org/10.1107/S0021889897002483>
- 39) L. N. Koppel: US patent No.5, 619, 548, X-ray thickness gauge, (1997), Date of Patent: 8 April 1997, Filing Date: 11 August 1995.
- 40) T. Miyazaki, A. Shimazu, K. Ikeda: Surface adsorption layer of propylene on polyimide, *Polymer*, **41**, 8167-8171 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00189-0)
- 41) 桜井健次, 水沢まり: X線反射率測定装置およびX線反射率測定方法, 日本国特許第3903184号, (2007).
- 42) M. Mizusawa, K. Sakurai: In-situ X-ray reflectivity measurement of polyvinyl acetate thin films during glass transition, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **24**, 012013 (2011).
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/24/1/012013>
- 43) Y. Liu, K. Sakurai: Uniaxial Negative Thermal Expansion of Polyvinyl Acetate Thin Film, *Langmuir*, **34**, 11272-11280 (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01607>
- 44) Y. Liu, K. Sakurai: Slow dynamics in thermal expansion of polyvinyl acetate thin film with interface layer, *Polymer Journal.*, **51**, 1073-1079 (2019).
<https://www.nature.com/articles/s41428-019-0211-6>
- 45) Y. Liu, K. Sakurai: Thermoresponsive Behavior of Poly(N-isopropylacrylamide) Solid Ultrathin Film under Ordinary Atmospheric Conditions, *Chemistry Letters*, **46**, 495-498 (2017). <https://doi.org/10.1246/cl.161135>
- 46) Y. Liu and K. Sakurai: Thickness Changes in Temperature-Responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Ultrathin Films under Ambient Conditions, *ACS Omega*, **4**, 12194-12203 (2019).
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01350>
- 47) H. Tsunemi, K. Mizukata, M. Hiramatsu: Characteristics of Optical CCD as an X-Ray Image Sensor, *Jpn J. Appl. Phys.*, **27**, 670 (1988).
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.670>
- 48) H. Tsunemi, S. Kawai, K. Hayashida: Performance of the Charge-Coupled Device for Direct X-ray Detection in the Energy Range of 1-9 keV at the Synchrotron Radiation Facility, *Jpn J. Appl. Phys.*, **30**, 1299 (1991).
<https://doi.org/10.1143/JJAP.30.1299>
- 49) 青木貞雄, 鬼木 崇, 今井裕介, 橋爪惇起, 渡辺紀生: X線分析の進歩, **46**, 124 (2015).
- 50) T. Wroblewski, S. Geier, R. Hessmer, M. Schreck, B. Rauschenbach: X-ray imaging of polycrystalline materials, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3560-3562 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.1145469>
- 51) T. Wroblewski: An X-ray Camera, *Synchrotron Radiation News*, **9**, 14 (1996). <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08940889608602867>
- 52) K. Sakurai: Total-reflection X-ray fluorescence imaging, *Spectrochimica Acta*, **B54**, 1497 (1999).
[http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00071-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00071-3)
- 53) 桜井健次: 動画撮像可能な蛍光 X線顕微鏡の開発, X線分析の進歩, **33**, 245-251 (2002).

- 54) K. Sakurai, H. Eba: Micro X-ray Fluorescence Imaging without Scans: Toward an Element-Selective Movie, *Anal. Chem.*, **75**, 355 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1021/ac025793h>
- 55) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり: 非走査型蛍光 X 線イメージング法による動画計測技術, まてりあ, **41**, 616 (2002).
<https://doi.org/10.2320/materia.41.616>
- 56) K. Sakurai, M. Mizusawa: Fast X-Ray Fluorescence Camera Combined with Wide Band Pass Monochromatic Synchrotron Beam, AIP Conference Proceedings, 705 (Synchrotron Radiation Instrumentation 2003, San Francisco), p.889 (2004).
<http://doi.org/10.1063/1.1757938>
- 57) 桜井健次, 江場宏美, 水沢まり: 蛍光 X 線顕微鏡: 位置走査を必要としない元素イメージング技術を中心に, ぶんせき, **11**, 644 (2003).
- 58) 桜井健次: 投影型蛍光 X 線イメージング法による高速元素マッピング, 応用物理, **73** (6), 754 (2004).
<https://www.jsap.or.jp/ap/2004/06/ob730754.xml>
- 59) 江場宏美, 桜井健次: 蛍光 X 線イメージングによる元素移動過程の動的観察, X 線分析の進歩, **38**, 331-340 (2007).
- 60) K. Sakurai, M. Mizusawa: Quick atomic-scale structure imaging by synchrotron x-rays: a new tool for probing realistic inhomogeneous systems, *Nanotechnology*, **15**, S428-S431 (2004).
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/6/021>
- 61) M. Mizusawa, K. Sakurai: XAFS imaging of Tsukuba gabbroic rocks: area analysis of chemical composition and local structure, *J. Synchrotron Rad.*, **11**, 209-213 (2004). <https://doi.org/10.1107/S0909049503028024>
- 62) H. Eba, K. Sakurai: Combinatorial Fluorescence XAFS Imaging of Manganese Complex Oxides, *Chemistry Letters*, **34**, 872-873 (2005).
<https://doi.org/10.1246/cl.2005.872>
- 63) H. Eba, K. Sakurai: Enhancement of CO₂ Absorbance for Lithium Ferrite —Combinatorial Application of X-Ray Absorption Fine Structure Imaging, *Materials Trans.*, **46**, 665-668 (2005).
<https://doi.org/10.2320/matertrans.46.665>
- 64) H. Eba, K. Sakurai: Rapid combinatorial screening by synchrotron X-ray imaging, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2608-2614 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.077>
- 65) 江場宏美, 桜井健次: 高速蛍光 X 線イメージング法による ZnGa₂O₄ コンビナトリアル試料の迅速評価, X 線分析の進歩, **38**, 121-130 (2007).
- 66) T. Wroblewski: MAXIM-A Novel Method for the X-Ray Imaging of Strain, *Mater. Sci. Forum*, **404-407**, 121-126 (2002). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.404-407.121>
- 67) T. Wroblewski, A. Bjeoumikhov: X-ray diffraction imaging of bulk polycrystalline materials, *Nucl. Instrum. Methods.*, **A538**, 771-777 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.09.022>
- 68) 水沢まり, 桜井健次: 投影型 X 線回折イメージング法による氷の融解・凝固過程の *in-situ* 観察, X 線分析の進歩, **40**, 279-290 (2009).
- 69) K. Sakurai, M. Mizusawa: X-ray diffraction imaging of anatase and rutile, *Anal. Chem.*, **82**, 3519 (2010).
<https://doi.org/10.1021/ac9024126>
- 70) 水沢まり, 桜井健次: 投影型 X 線回折イメージング法による液体金属ガリウムの凝固・融解時不均一結晶組織の *in situ* 観察, 分析化学, **59**, 499 (2010).
<https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.59.499>
- 71) H. Eba, H. Ooyama, K. Sakurai: Combination of projection-based XRF, XAFS and XRD imagings for rapid spatial distribution analysis of a heterogeneous material, *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 1105 (2016).
<http://doi.org/10.1039/C6JA00024J>
- 72) M. Mizusawa, K. Sakurai: 2D real space visualization of d-values in polycrystalline bulk materials of different hardness, *Journal of Applied Crystallography*, **54**, 597-603 (2021).
<https://doi.org/10.1107/S1600576721001631>
- 73) M. Mizusawa, K. Sakurai: Projection-type X-ray Diffraction Imaging for Polycrystalline Materials: Application to Vickers Hardness Test Blocks, *Advances in X-ray Analysis*, **64**, 51-58 (2021). <https://www.icdd.com/axa-login/?article=56817116519d7b>
- 74) W. Zhao, K. Sakurai: Seeing elements by visible-light

- digital camera, *Scientific Reports*, **7**, 45472 (2017).
<https://www.nature.com/articles/srep45472>
- 75) W. Zhao, K. Sakurai: CCD camera as feasible large-area-size x-ray detector for x-ray fluorescence spectroscopy and imaging, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 063703 (2017).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4985149>
- 76) W. Zhao, K. Sakurai: Realtime Observation of Diffusing Elements in a Chemical Garden, *ACS Omega*, **2**, 4363 (2017). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930>
- 77) 桜井健次, 趙文洋: 蛍光 X 線による多元素同時動画イメージング, X 線分析の進歩, **49**, 83-94 (2018).
- 78) 桜井健次, 趙文洋: 化学反応中の元素の動きを X 線の動画で連続取得, ISOTOPE NEWS, No.757, 18 (2018).
https://www.jriias.or.jp/books/pdf/201806_RIYOGIJUTSU_SAKURAI_HOKA.pdf
- 79) 桜井健次, 趙文洋: 時々刻々移動する元素の動きを可視化する X 線技術の開発, 耐火物, **70**, 399 (2018).
- 80) 桜井健次, 趙文洋: 蛍光 X 線による元素のスナップショットおよび動画イメージング, ぶんせき, **6**, 228-234 (2019).
- 81) W. Zhao, K. Sakurai: *Journal of Synchrotron Radiation*, **26**, 230-233 (2019).
<https://doi.org/10.1107/S1600577518014273>
- 82) W. Zhao, K. Hirano, K. Sakurai: Expanding a polarized synchrotron beam for full-field x-ray fluorescence imaging, *Review of Scientific Instruments*, **90**, 113704 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5115421>
- 83) W. Zhao, K. Hirano, K. Sakurai: Antiscattering X-ray fluorescence analysis for large-area samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, **34**, 2273-2279 (2019).
<https://doi.org/10.1039/C9JA00220K>
- 84) W. Zhao, K. Sakurai: *Physical Review Materials*, **3**, 023802 (2019). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.023802>
- 85) Geoffrey E Hinton: Learning multiple layers of representation, *Trends in Cognitive Sciences*, **11**, 428-34 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.tics.2007.09.004>;
- Y. LeCun, Y. Bengio, G. E. Hinton: Deep Learning, *Nature*, **521**, 436-444 (2015).
<https://www.nature.com/articles/nature14539>
- 86) Sun Microsystems の共同創業者 Vinod Khosla 氏は早くから放射線科医不要論を唱えており (<https://www.youtube.com/watch?v=ijNbe6jmmNA>), トロント大学 G.E. Hinton 教授も技術的に十分可能な段階にあると 2016 Machine Learning and Market for Intelligence Conference で述べた。 (<https://www.youtube.com/watch?v=2HMPRXstSvQ>).
- 87) Sara Reardo: Rise of Robot Radiologists, *Nature*, **576**, S54-S58 (2019). <http://dx.doi.org/10.1038/d41586-019-03847-z>; Etta D. Pisano: AI shows promise for breast cancer screening, *Nature*, **577**, 35-36 (2020). <http://dx.doi.org/10.1038/d41586-019-03822-8>; Neil Savage: How AI is improving cancer diagnostics, *Nature*, **579**, S14-S16 (2020). <http://dx.doi.org/10.1038/d41586-020-00847-2>
- 88) Z. Chen et al.: Machine learning on neutron and x-ray scattering and spectroscopies, *Chem. Phys. Rev.*, **2**, 031301 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0049111>
- 89) Jin Wang, Ajay K. Sood, Parlapalli V. Satyam, Yiping Feng, Xiao-zhong Wu, Zhonghou Cai, Wenbing Yun, Sunil K. Sinha: X-Ray Fluorescence Correlation Spectroscopy: A Method for Studying Particle Dynamics in Condensed Matter, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1110 (1998).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1110>
- 90) 初期の重要な研究報告の例としては, G. Grübel, D. L. Abernathy, D. O. Riese, W. L. Vos, G. H. Wegdam: Dynamics of dense, charge-stabilized suspensions of colloidal silica studied by correlation spectroscopy with coherent X-rays, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 424-427 (2000).
<https://doi.org/10.1107/S0021889800099994>; Tilo Seydel, Anders Madsen, Metin Tolan, Gerhard Grübel, Werner Press: Capillary waves in slow motion, *Phys. Rev.*, **B63**, 073409 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.073409>
- 91) 最近の総合報告としては, Sharon Berkowicz, Sudipta Das, Mario Reiser, Mariia Filianina, Maddalena Bin, Giulio Crevatin, Franz Hennies, Clemens Weninger, Alexander Björling, Paul Bell, Fivos Perakis: Nanofocused x-ray photon correlation spectroscopy,

- Phys. Rev. Research*, **4**, L032012 (2022).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevResearch.4.L032012>
- 92) O. Leupold, G. Grübel, S. V. Roth, C. Schroer, W. Roseker, M. Sikorski, A. Robert: X-ray fluorescence correlation spectroscopy –a tool to study element-specific dynamics", *J. Appl. Cryst.*, **40**, s283-s285 (2007). <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889807017852>
- 93) 例えば, Roberto Alonso-Mori et al.: Femtosecond electronic structure response to high intensity XFEL pulses probed by iron X-ray emission spectroscopy, *Scientific Reports*, **10**, 16837 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-74003-1>
- 94) T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiūnas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M Murnane, H. C. Kapteyn: Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers, *Science*, **336**, 1287-1291 (2012).
<https://doi.org/10.1126/science.1218497>
- 95) 桜井健次 編著：“リファレンスフリー蛍光 X 線分析入門”, (2019), (講談社).
- 96) H. Eba, C. Numako, J. Iihara, K. Sakurai: Trace Chemical Characterization Using Monochromatic X-ray Undulator Radiation, *Anal. Chem.*, **72**, 2613-2617 (2000). <https://doi.org/10.1021/ac991308f>
- 97) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi: Downsizing of Johansson spectrometer for x-ray fluorescence trace analysis with brilliant undulator source, *Nucl. Instrum. & Methods*, **A467-468**, 1549-1552 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)00756-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)00756-2)
- 98) K. Sakurai, H. Eba, K. Inoue, N. Yagi: Wavelength-dispersive total-reflection X-ray fluorescence with an efficient Johansson spectrometer and an undulator X-ray source: Detection of 10^{-16} g-level trace metal, *Anal. Chem.*, **74**, 4532-4535 (2002). <https://doi.org/10.1021/ac025720y>
- 99) 桜井健次：ローランド円半径 100 ミリの超小型ヨハンソン型蛍光 X 線分光器の開発，X 線分析の進歩，**35**, 201-208 (2004).
- 100) K. Sakurai, W. Zhao:“X-ray Fluorescence Multi-element Dynamic and Still Imaging”, (2024), (IOP Publishing) 出版予定.