

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709057

研究課題名(和文)放射光と自由電子レーザーを相補利用する多元的マルチスケール時空間X線イメージング

研究課題名(英文) Multi-modal multi-scale X-ray imaging complementary using synchrotron X-rays and free electron lasers

研究代表者

高橋 幸生 (Takahashi, Yukio)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00415217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円

研究成果の概要(和文)：X線自由電子レーザー施設SACLAにおいて集光した硬X線パルスを利用するコヒーレントX線回折イメージング技術を開発し、金属ナノ粒子の組織と粒径分布の複合解析に応用した。銀ナノキューブ粒子および金/銀ナノボックス粒子を試料として1000枚を越えるコヒーレント回折強度パターンを取得し、位相回復計算を実行することで、粒子の電子密度分布の投影を10nmより優れた分解能で可視化し、粒子径と内部組織の関係を明らかにした。これにより、SACLAのX線自由電子レーザーとSPring-8の高輝度放射光X線を相補的に利用するコヒーレントX線回折イメージングのスキームが完成した。

研究成果の概要(英文)：We developed high-resolution coherent X-ray diffraction imaging techniques using focused hard X-ray free-electron laser pulses at SACLA. We performed the coherent X-ray diffraction imaging analysis of nanoparticles, allowing us to analyze the size distribution of particles as well as the electron density projection of individual particles. We measured 1000 single-shot coherent X-ray diffraction patterns of shape-controlled Ag nanocubes and Au/Ag nanoboxes, and estimated the edge length from the speckle size of the coherent diffraction patterns. We then reconstructed the two-dimensional electron density projection with sub-10-nm resolution from selected coherent diffraction patterns. We established a scheme for the complementary use of XFEL at SACLA and synchrotron X-rays at SPring-8

研究分野：X線光学

キーワード：X線イメージング ナノ材料 X線自由電子レーザー 放射光

1. 研究開始当初の背景

位相の完全に揃ったコヒーレントな X 線による回折プロファイルを解析して実空間での物質構造を得ることができるコヒーレント X 線回折イメージング(CXDI: Coherent X-ray Diffraction Imaging)が、現在、新しい X 線イメージング技術として大いに注目を集めている。CXDI は、透過電子顕微鏡では比較的観察の難しい厚いバルク試料内部のナノメゾスケール微細組織の全体像を可視化可能である。これまで、第三代放射光施設 SPring-8 において、全反射集光鏡を駆使した CXDI の高分解能化に関する研究が推進され、10nm 程度の空間分解能で金属ナノ粒子の三次元電子密度分布を可視化することが可能となっている。CXDI は、次世代光源 X 線自由電子レーザー (XFEL: X-ray Free Electron Laser)を用いることで、その空間分解能および測定スループットの更なる向上が見込まれる。XFEL 光源は、SPring-8 の 10 億倍という極めて高いピーク輝度の超短パルス X 線を提供する。原理的には、数フェムト秒の時間分解能、シングルナノメートルの空間分解能を有するイメージングが XFEL シングルショットでの測定で達成可能である。

2. 研究の目的

SACLA の XFEL を光源として用いるシングルショット CXDI を開発・応用し、SPring-8 の高輝度放射光 X 線を用いる CXDI と相補的に利用するスキームを完成させることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

SACLA での CXDI 供用装置を活用し、シングルショット CXDI を開発する。試料の金属ナノ粒子は共同研究者より提供を受け、大阪大学において、CXDI 測定のための試料調製を行う。回折データの解析は、大阪大学で管理する専用の計算機を用いて行う。

4. 研究成果

試料には、ポリオール還元法によって合成された銀ナノキューブ粒子と、それを塩化金酸溶液中に浸しガルバニ置換反応によって作製する金/銀ナノボックス粒子を用いた。CXDI 実験は、XFEL 施設 SACLA の BL3 にて実施した。波長 2.25 オングストロームの X 線自由電子レーザーパルスを 1.5 マイクロメートルのスポットサイズに集光した。そして、銀ナノキューブ粒子あるいは金/銀ナノボックス粒子を散布した窒化ケイ素膜を集光面に配置し、1 Hz の繰り返しで、X 線自由電子レーザーパルスを照射した。X 線パルスは、照射領域にある試料を原子レベルで破壊するが、破壊が起こる前に X 線散乱が生じるため、粒子の構造情報を持つ回折パターンを得ることができた。このため、窒化ケイ素膜を集光面内で二次元的に走査して常に新しい試料粒子を供給し、レーザーパルスの照射と

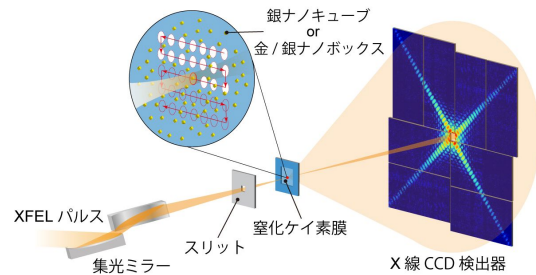


図 1 X 線自由電子レーザーパルスによる金属ナノ粒子のコヒーレント X 線回折実験の概念図。

同期して、単一パルス照射によるコヒーレント X 線回折データを X 線 CCD 検出器で収集した(図 1) 約 10000 枚の銀ナノキューブおよび金/銀ナノボックス粒子の回折強度パターンはスクリーニング処理され、孤立粒子にヒットした 1000 枚の回折パターンが抽出された。

コヒーレント X 線回折パターンは、粒子の微細構造に極めて敏感で、微細構造を反映した斑点模様が観測された。収集された回折パターンは斑点模様が鮮明であることから、SACLA で得られる X 線自由電子レーザーの干渉性が極めて高いことが分かった(図 2)。この斑点の大きさは、粒子径の逆数に対応していることから、粒子径を見積もることができる。したがって、全ての回折パターンについて、斑点の大きさを調べることで、粒度分布を導出することができる。1000 枚の回折パターンから粒度分布を導出し、ガウス関数で近似したところ、銀ナノキューブについては平均粒子径:144.0nm、金/銀ナノボックスについては平均粒子径:155.4nm という結果が得られました(図 3)。粒子径の決定精度は、約 3nm

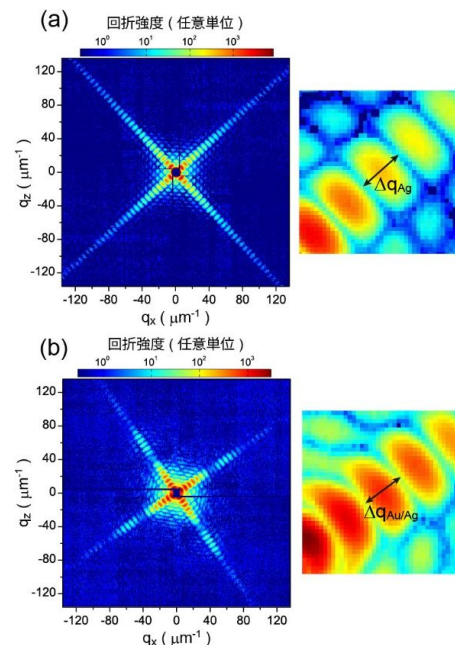


図 2 XFEL パルス照射によって取得したコヒーレント X 線回折強度パターン。(a)銀ナノキューブ粒子、(b)金/銀ナノボックス粒子。

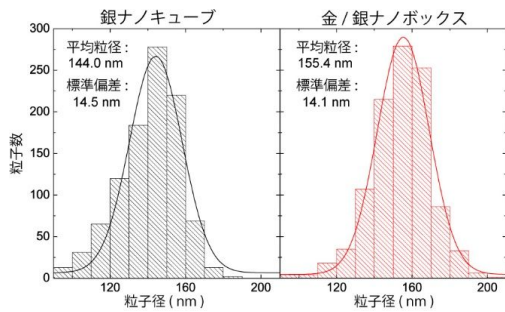


図 3 コヒーレント X 線回折パターンから導出した銀ナノキューブ、金/銀ナノボックス粒子の粒度分布。

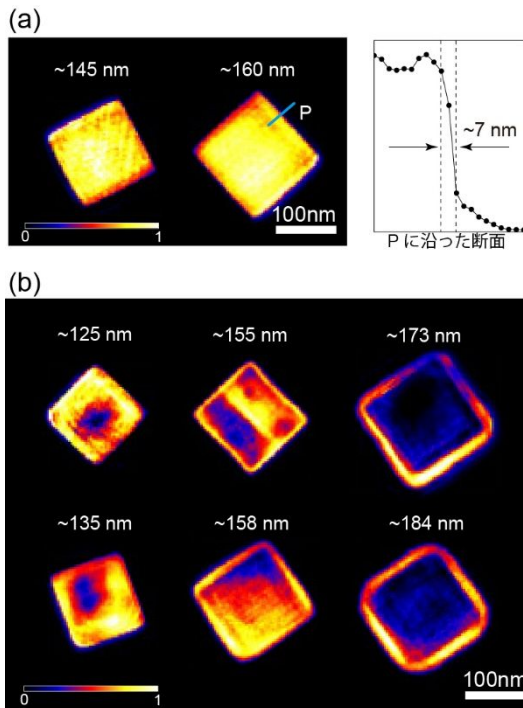


図 4 (a)銀ナノキューブ粒子の電子密度分布投影像およびその断面プロファイル。(b)金/銀ナノボックス粒子の電子密度分布投影像。

であり、極めて高い精度で、粒度分布を導出できていると言える。銀ナノキューブに比べて金/銀ナノボックスの平均粒子径が大きいのは、ガルバニ置換反応の初期過程において銀ナノキューブの表面に金の層が形成されたからであり、平均粒径の差から約 5.7nm 厚さの金の層が銀ナノキューブの表面に形成されたという、反応のダイナミクスに関連した知見も得られた。

一方、コヒーレント X 線回折パターンに位相回復計算を実行することで、個々の粒子の電子密度投影像を再構成することもできた(図 4)。銀ナノキューブからの回折パターンに位相回復計算を実行すると、電子密度が一様であることを反映したコントラストが得られ、粒子端におけるコントラストの変化から分解能を見積もると約 7nm であり、X 線自由電子レーザーを用いたコヒーレント X 線回折イメージングで達成された世界最高の分解能であった。また、金/銀ナノボックスの再

構成像は、中空構造を反映した電子密度コントラストが得られていることが分かる。粒子径が大きくなるにつれて、中空構造が大きくなっており、粒度分布の結果と照らし合わせると、多くの粒子で 20-40%の領域が中空である部分的な中空構造を有していることが分かった。

これにより、SPring-8 の高輝度放射光 X 線を利用して孤立粒子を高分解能三次元イメージングし、SACLA の XFEL を利用してナノ組織と粒径分布を複合的に解析するスキームが完成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

(1) Y. Takahashi, A. Suzuki, N. Zettsu, T. Oroguchi, Y. Takayama, Y. Sekiguchi, A. Kobayashi, M. Yamamoto, M. Nakasako, Coherent Diffraction Imaging Analysis of Shape-Controlled Nanoparticles with Focused Hard X-ray Free-Electron Laser Pulses, *Nano Letters* **13**, 6028-6032 (2013).

(2) 高橋幸生, 高分解能・高感度 X 線タイコグラフィー, *表面科学* **34**, 574-579 (2013).

(3) 高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージング, *高圧力の科学と技術* **23**, 237-244 (2013).

(4) 高橋幸生, X 線タイコグラフィー技術の進展, *顕微鏡* **49**, 103-109 (2014).

(5) A. Suzuki, S. Furutaku, K. Shimomura, K. Yamauchi, Y. Kohmura, T. Ishikawa, Y. Takahashi, High-resolution multislice x-ray ptychography of extended thick objects, *Physical Review Letters* **112**, 053903 (2014).

(6) K. Shimomura, A. Suzuki, M. Hirose, Y. Takahashi, Precession X-ray Ptychography with Multislice Approach, *Physical Review B* **91**, 214114 (2015).

(7) N. Burdet, K. Shimomura, M. Hirose, A. Suzuki, Y. Takahashi, Efficient use of coherent X-rays in ptychography: Towards high-resolution and high-throughput observation of weak-phase objects, *Applied Physics Letters* **108**, 071103 (2016).

(8) M. Hirose, K. Shimomura, A. Suzuki, N. Burdet, Y. Takahashi, Multiple defocused coherent diffraction imaging: Method for simultaneously reconstructing objects and probe using X-ray free-electron lasers, *Optics Express* **24**, 11917-11925 (2016).

〔学会発表〕(計 18 件)

(1) 高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージング, 日本学術振興会「結晶加工と評価技術」第 145 委員会, 第 135 回研究会「X 線を用いた先端材料評価」明治大学, 2013 年 8 月 23 日

(2)高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージングの現状と将来展望, 第 69 回日本顕微鏡学会・学術講演会, シンポジウム「最先端イメージングにより材料科学にどのようなブレーク・スルーが可能か」ホテル阪急エキスポパーク, 2013 年 5 月 20 日

(3)Y. Takahashi, High-resolution ptychographic imaging, 22nd International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM22), Hamburg, Germany, September 2-6, 2013

(4)Y. Takahashi, High-resolution and High-sensitivity X-ray Ptychography Using Focused Hard X-ray Beam, Ptycho2013, Hohenkammer, Germany, May 4-7, 2013

(5)高橋幸生, コヒーレント X 線が拓く新しい結晶学, 第 27 回日本放射光学会年会、広島国際会議場, 2014 年 1 月 12 日

(6)鈴木明大, 古宅伸, 下村啓, 山内和人, 香村芳樹, 石川哲也, 高橋幸生, マルチスライスアプローチを用いた高分解能 X 線タイコグラフィ, 第 27 回日本放射光学会年会、広島国際会議場, 2014 年 1 月 13 日

(7)高橋幸生, 鈴木明大, 是津信行, 苜口友隆, 高山裕貴, 関口優希, 小林 周, 山本雅貴, 中迫雅由, XFEL コヒーレント回折イメージングによる金属ナノ粒子の組織と粒度分布の複合解析, 第 27 回日本放射光学会年会, 広島国際会議場, 2014 年 1 月 13 日

(8)高橋幸生, コヒーレント X 線によるナノイメージング, SPring-8 コンファレンス, グランフロント大阪ナレッジシアター, 2014 年 3 月 7 日

(9)高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージングが拓く構造可視化の新しい世界, 医学・生物学電子顕微鏡技術学会第 30 回学術講演会, 大阪大学銀杏会館, 2014 年 5 月 24 日

(10)Y. Takahashi, High-Resolution Coherent Diffraction Imaging with Focused Hard X-ray Beams at SPring-8 and SACLA, The Annual Users' Meeting and Workshops of NSRRC, Hsinchu, Taiwan, Sep. 10-12, 2014

(11)高橋幸生, コヒーレント X 線が拓く新しい 3 次元イメージング, 結晶学会シンポジウム「量子ビームの拓く新しい 3 次元イメージング」, 東京大学農学部, 2014 年 11 月 3 日

(12)高橋幸生, X 線タイコグラフィによる生物試料の高分解能観察を目指して, 分子生物学会ワークショップ, 神戸国際会議場, 2015 年 12 月 4 日

(13)下村啓, Nicolas Burdet, 鈴木明大, 広瀬真, 高橋幸生, 部分コヒーレント X 線を用いたタイコグラフィ, 第 29 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 東京大学フューチャーセンター推進機構, 2016 年 1 月 10 日

(14)高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージングによるナノ材料粒子の組織と粒形分布の複合解析, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会「実用講座 分散凝集のすべて 2

016」, 日本化学会館, 2016 年 12 月 13 日

(15)高橋幸生, 高分解能コヒーレント X 線回折イメージング: ナノ構造のその場観察を目指して, 日本物理学会, 金沢大学, 2016 年 9 月 15 日

(16)Y. Takahashi, High-resolution Bragg Ptychography Using Focused Hard X-ray Beams, International Workshop on Bragg Coherent Diffractive Imaging, Hsinchu, Taiwan, March 23-24, 2016

(17)Y. Takahashi, High-resolution Coherent X-ray Diffraction Imaging at SPring-8 and SACLA, The 15th International Conference on X-Ray Lasers(ICXRL2016), Nara, May 22-27, 2016

(18)高橋幸生, コヒーレント X 線回折イメージングの今後の可能性, PF 研究会「PF 挿入光源ビームライン BL-19 の戦略的利用に関する研究会」, KEK つくばキャンパス 小林ホール, 2017 年 1 月 17 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ:

<http://www-up.prec.eng.osaka-u.ac.jp/takahashi>

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 幸生 (TAKAHASHI YUKIO)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 00415217

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし