

多層膜集光光学系を用いた超高フルエンスビームによるフェムト秒 X 線レーザーイメージングの分解能向上

湯本博勝^{1,2}, 小山貴久^{1,2}, 鈴木明大³, 西野吉則³, 大橋治彦^{1,2}

¹高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²理化学研究所 放射光科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

³北海道大学電子科学研究所 〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目

要旨

X 線自由電子レーザー (X-ray free-electron laser (XFEL)) 照明のコヒーレント回折イメージング (coherent diffractive imaging (CDI)) により、非結晶試料を非冷却状態で放射線損傷の前に観察可能となった。しかしながらフルエンスの不足のため、単一パルス照明時の CDI の分解能は従来およそ 5 nm であった。当グループでは、ナノ精度多層膜ミラーを用いた高効率、高フルエンス集光光学系を開発することで、CDI の分解能を向上させた。開発した集光光学系により 4 keV の X 線を 60 nm × 110 nm に集光し、フルエンス $3 \times 10^5 \text{ J/cm}^2/\text{pulse}$ 以上、フォトン密度 $4 \times 10^{12} \text{ photons}/\mu\text{m}^2/\text{pulse}$ 以上の超高密度集光ビームを実現した。開発した顕微システムにより溶液中の金ナノ粒子を単一パルス XFEL 照明で観察した結果、世界に先駆けて 2 nm の超高分解能を達成した。

1. はじめに

X 線自由電子レーザー (X-ray free-electron laser (XFEL))¹⁾ を利用したコヒーレント回折イメージング (coherent diffractive imaging (CDI))^{2,3)} に基づく単粒子イメージング (single-particle imaging (SPI)) により、非冷却下で放射線損傷を避けて非結晶試料の構造解析が可能と期待される。これは、従来の放射光による CDI では、観察中の試料の放射線損傷が避けられなかった^{4,5)} が、XFEL の単一パルスを利用することで “Diffraction-before-destruction”^{6,7)} と呼ばれる試料の破壊前測定を目指すものである。

XFEL 利用の CDI において空間分解能は、ウイルスに対して 7 nm (3 次元)⁸⁾、細胞小器官⁹⁾ やバクテリア^{10,11)} に対して数 10 nm、対称な金属ナノ粒子に対して 5.5 nm (3 次元)¹²⁾ や他の金属ナノ粒子に対して 10 nm 以下^{13,14)} が報告された。さらに最近の 2021 年には、メガヘルツレベルの XFEL を活用し、多数の金ナノ粒子から得られた弱い回折パターンを用いて平均 3 次元像が 3 nm 以下の分解能で回復された¹⁵⁾。単一パルスの XFEL 照明により試料が破壊されるため、多数粒子を用いる必要がある 3 次元像回復では、多数粒子の平均的な 3 次元像が得られる。なおこの観察では、集光フォトン密度 $6 \times 10^{10} \text{ photons}/\mu\text{m}^2/\text{pulse}$ のマイクロビームが用いられた。

XFEL 照明による CDI 分解能の向上のためには、様々な解決すべき課題^{16,17)} があるが、特に、非結晶かつナノサイズの観察対象粒子は、X 線との相互作用が小さいために、得られる回折強度情報が非常に少ない点が問題とな

る。このため、CDI 高分解能化においては、試料を照明するフルエンスを高めるための集光素子が極めて重要となる。さらに、単に高フルエンス集光ビームだけではなく、検出器において最大の効率でシグナル対ノイズ比の良好な回折パターンを得るためには、光源から検出器までの全ての光学素子や CDI 光学系、照明 X 線波長を含めて最適化した CDI 顕微システム全体の開発が必須である。

CDI において従来は、単一パルス照明による分解能 2 nm を達成するために十分良好なシグナル対ノイズ比の回折パターンが実験的には得られなかった。CDI 高分解能化のためには、高角側の回折パターンを取得する必要があるが、散乱強度は散乱角が大きくなるにつれておよそ 10^{-4} に比例して減衰する¹⁸⁾。本指標を踏まえると、CDI の分解能を 1 桁改善するためには、 10^4 倍の高フルエンスビームで試料を照明しなければならないことに相当し、高分解能化が非常に困難なことがわかる。

我々の研究グループでは、集光素子作製技術を向上することで、従来よりも高効率集光が可能でナノ精度多層膜ミラーを開発し、フルエンスの増強に成功した。さらにこれを用いた CDI 顕微システムを構築し、金ナノ粒子を観察した結果、単一パルス XFEL 照明の CDI により 2 nm 分解能 (2 次元) を達成した¹⁹⁾。

本稿トピックス記事では本成果の要点を中心に紹介し、実験条件や解析の詳細は文献¹⁹⁾ を参照頂きたい。XFEL 照明による CDI においては、壊れる前の試料を照明する X 線フォトン数が重要であるため、本稿では照明 X 線フォトン密度について、フルエンス (fluence (J/cm^2)) を重視し、強度 (intensity (W/cm^2)) と使い分けた。

2. 集光光学系の設計

2.1 XFEL 用集光光学素子の状況と多層膜集光ミラー

XFEL マイクロ/ナノ集光用の様々な光学素子（回折型^{20,21}、屈折型²²、反射型^{15,23-25}）が報告されている。全反射ミラー光学系は、他の回折型のゾーンプレートや屈折型レンズと比較して、高効率かつ広いエネルギースペクトル帯域の集光が可能であるという特長を持つ。全反射ミラーを利用したマイクロ集光により、 1×10^{11} photons/ μm^2 /pulse 以上の集光フォトン密度が日常的に提供されている^{23,25}。さらに高フォトン密度ビームとして、 1×10^{12} photons/ μm^2 /pulse 以上もしくは、 1×10^5 J/ cm^2 /pulse 以上のフルエンスを生み出す全反射ミラー^{24,25}がある。

XFEL 光源の縮小投影となる集光点で高フルエンスビームを形成するためには、高い縮小倍率を持つ集光素子が有効である。ここで、全反射現象よりも回折現象を利用した多層膜ミラー²¹の方が大きな斜入射角を実現できるために、全反射ミラーと比較して、多層膜ミラーは短い長さで同じ開口サイズを実現できる。このため、全反射集光ミラーよりも多層膜集光ミラーの方が短い焦点距離で高い

縮小倍率の光学系を設計可能となる。多層膜ミラーはブラッグ反射ピークで特定の設計波長を反射するが、本研究のXFEL 照明による CDI では下記のように特定の設計波長により試料を照明するものであり、XFEL の入射エネルギーバンド幅を高効率に反射する多層膜の設計が可能であるため、多層膜集光ミラーは本研究の CDI 用途にふさわしい。一方、大きな斜入射角を有する短焦点距離の多層膜集光ミラー基板は、非常に急峻な入射角分布を持つ非球面形状となるため、表面加工や形状計測、多層膜コーティングを含め新たな技術開発がミラー作製プロセスに必要である。

2.2 多層膜集光ミラーの設計

CDI 用の集光ビームサイズは、試料サイズよりも大きくなるように目標サイズを 100 nm ¹⁷と設定した。また、試料直上流にガードスリットを設置できるようにミラー下流端と集光点間距離（ワーキングディスタンス）を確保する必要がある。ガードスリットの設置は、多層膜集光ミラーを含めた上流光学系からの寄生散乱を低減するためである。これにより、検出器上で取得する回折パターンにお

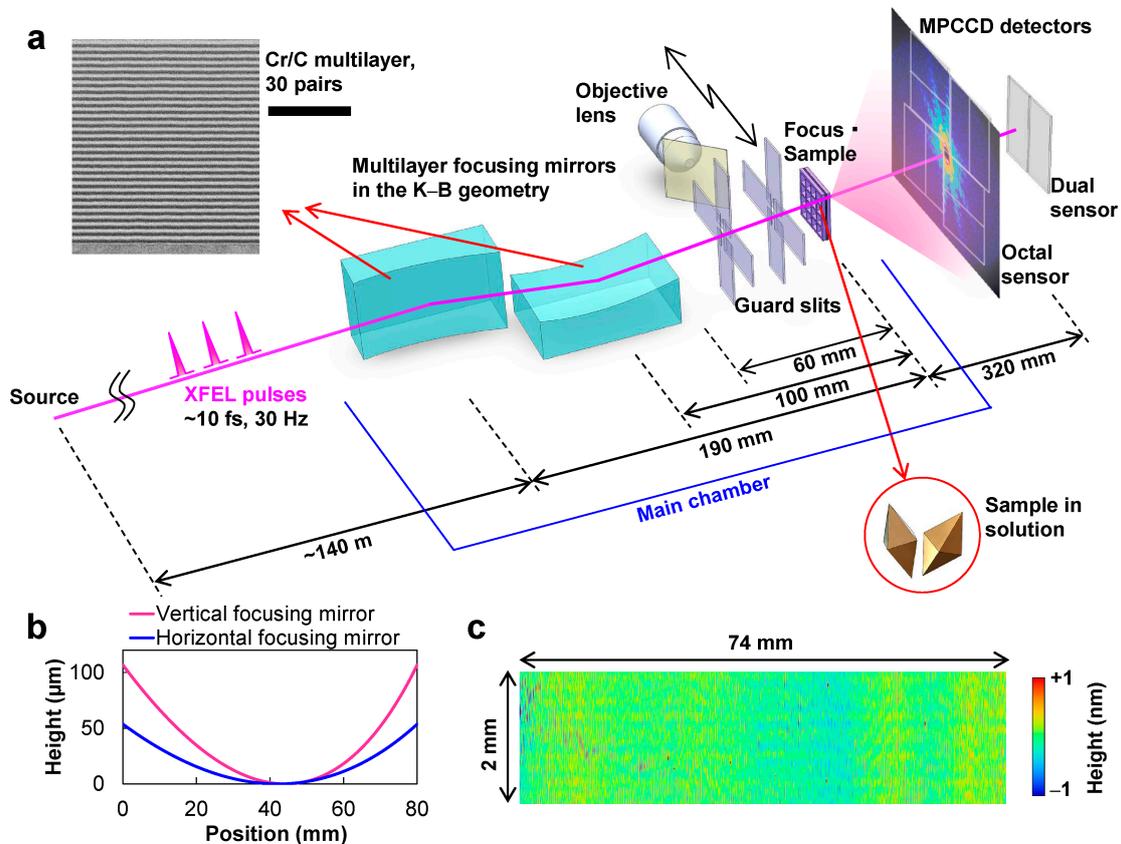


Fig. 1 (Color online) XFEL based coherent diffractive imaging system. (a) Schematic layout. The top left inset shows the cross-sectional image of Cr/C multilayer measured by a scanning transmission electron microscope (STEM). The scale bar is 60 nm. (b) Designed surface shapes of mirror substrates. (c) Measured figure error on the horizontal focusing mirror. Produced by modifying color formats of the figure in Ref.¹⁹ under a CC BY 4.0 license. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Table 1 Optical parameters of focusing mirrors.

	Horizontal focusing mirror	Vertical focusing mirror
Surface profile	Elliptical cylinder	
Substrate material	Synthetic fused silica	
Effective mirror length	74 mm	
Mirror substrate size	80 mm × 50 mm × 30 mm (thickness)	
Glancing angle on optical axis	25 mrad	
Focal length	190 mm	100 mm
Semimajor axis	70.095 m	
Semiminor axis	128.9245 mm	93.56175 mm
Spatial acceptance	1850 μ m	
Surface coating	(Cr/C) ₃₀ multilayer	
Focal spot size (FWHM)	~110 nm	~60 nm
Depth of focus (Twice the Rayleigh range)	± 40 μ m	± 10 μ m

いてバックグラウンドノイズを減らすことは、良好なシグナル対ノイズ比の回折パターンを取得する上で非常に重要となる。

本研究では、高フルエンスビーム形成のために、Kirkpatrick-Baez (K-B) 配置²⁶⁾型の多層膜集光ミラーを採用した。Fig. 1(a)に本研究で開発した CDI 顕微システムの実験配置を示す。Table 1 に集光ミラーの光学パラメータを示す。本光学系は、X 線自由電子レーザー施設 SACLA (SPring-8 Angstrom Compact free electron LAsEr)²⁷⁾において、100 nm 集光サイズにおける高フルエンス化に最適化し、最大の CDI 検出効率が得られるように、照明 X 線エネルギー 4 keV (波長 0.31 nm) として設計した。照明 X 線エネルギーは、発生する XFEL のパルスエネルギーや、ビームラインの光学素子による反射率、吸収率、回折パターンを取得する 2 次元検出器の検出効率、試料のコヒーレント散乱断面積 (波長の 2 乗に比例⁴⁾) のエネルギー依存等を踏まえて、最大のコヒーレント回折信号を取得できるように決定した (文献¹⁹⁾の Supplementary Figure 5)。

多層膜材料の Cr/C と 30 ペア数は、コーティングの技術的な難易度や放射線損傷の閾値を踏まえつつ、4 keV の X 線エネルギーにおいて、SACLA の入射エネルギーバンド幅 (約 30 eV (full width at half-maximum (FWHM))) に対して広い反射バンド幅 (100 eV (FWHM) 以上) となり、最大の反射率が得られるように選定した。ミラー開口サイズは入射ビームサイズ約 550 μ m (FWHM) よりも大きな 1850 μ m 角を持つ。ミラー基板は楕円筒面形状 (Fig. 1(b)) であり、最小曲率半径は 10 m 以下である。CDI に従来用いられてきた SACLA の 1 μ m 汎用集光光学系²³⁾の焦点距離の 1 から 2 m と比較して、本光学系の焦点距離は

190 mm と 100 mm であり、高縮小倍率に寄与している。XFEL のように複数のビームモードの和で表現されるレーザー光源を扱う場合、集光サイズは波動光学 (特に、ガウシアンビーム光学) に基づいて計算する必要があるが (詳細は文献²³⁾)、本光学系の場合の設計集光サイズ 110 nm × 60 nm (FWHM) (水平方向 × 垂直方向) は、SACLA の光源サイズの幾何学的縮小倍率でほぼ決まる。なお、550 μ m 角照明の際の多層膜集光ミラーによる回折限界集光サイズは、94 nm × 50 nm (FWHM) (水平方向 × 垂直方向) である。

3. 多層膜集光ミラーの作製

本研究では、開発対象とした楕円筒面ミラー基板の急峻な非球面形状に対応した超精密加工法と超精密表面形状計測法を駆使することで、ナノ精度 X 線ミラーを作製した。特に、製作上の大きな課題であった表面形状計測に関して、本研究の多層膜集光ミラーのように急峻な深い非球面を対象とした光学プローブ走査型形状計測装置 (Zero-method scanning-probe profilometer (ZSP) (文献¹⁹⁾参照のこと)) を新たに開発し、ステッチング干渉計と組み合わせることで対応した。ZSP では本ミラーの計測において、10 mm 以上の空間波長領域において 0.2 nm (root mean square (RMS)) の再現性が得られる。X 線ミラー基板の表面加工として本研究では elastic emission machining (EEM)²⁸⁾をベースとした加工装置を利用した²⁹⁾。EEM は、純水中に懸濁した微粒子と被加工物の固体表面間の化学反応を利用し、原子単位の除去加工が可能な超精密加工法である。ミラーの最終加工工程では、形状計測に基づき加工量分布を求め、数値制御形状修正加工を実施した (文献¹⁹⁾の Supplementary Figure 6 に形状修正加工時の形状誤差の過程を示す)。

理想的な設計集光サイズとメインピークの外側のバックグラウンド強度を抑えた集光ビームを実現するために、ミラー基板表面の形状誤差と表面粗さに関して、水平方向 (垂直方向) 集光ミラーについてそれぞれ RMS 値で 0.18 nm (0.23 nm) (評価領域: 74 mm × 2.0 mm) (Fig. 1(c)), 0.20 nm (0.46 nm) (評価領域: 282 μ m × 212 μ m) を達成した。これらの結果は、レーリーの $\lambda/4$ 波長基準³⁰⁾から見積もられる形状誤差高さ 1.55 nm (peak-to-valley) (約 0.4 nm (RMS)) や、Debye-Waller 因子が 0.8 となる反射率低下をもたらす表面粗さ 0.47 nm (RMS) を満足する。なお、最終加工工程は SPring-8 サイト内で作製した高精度表面加工装置²⁹⁾と上述の計測装置を用いて実施した。

必要精度を満足するまで基板を加工した後、(Cr/C)₃₀ 傾斜多層膜 (laterally graded multilayer) を DC マグネトロンスパッタ法によりコーティングした。コーティングに関しても SPring-8 サイト内の成膜装置を用いた。

4. CDI 顕微システム開発と集光光学系の評価

4.1 顕微システム開発

本研究では、作製した高効率多層膜集光ミラーを搭載した“MAXIC-S”と称されるCDI顕微システムを、SACLA BL2にインストールした (Fig. 2)。本顕微システムは、メイン真空チャンバーと、試料からの回折パターンを取得する2次元検出器であるmultiport charge-coupled device (MPCCD)³¹⁾から主に構成される。メイン真空チャンバーには、集光ミラー及びそのアライメント調整部、3軸試料走査ステージ、2段の4象限スリットを用いたガードスリットなどが収められており、試料交換チャンバーが付属する。MPCCD検出器の端部において、4 keVで分解能が最高2.0 nm (full-period resolution) に相当する高角側までの回折パターンを取得することができる。

4.2 集光光学系の評価

開発したCDI顕微システムを用いて、多層膜集光ミラーにより形成された集光ビームの特性評価を実施した。集光ビームの強度分布は、ナイフエッジスキャン法により評価した。ナイフエッジスキャン法では、多数のパルスの平均的な強度分布が得られるが、メインピークのビームサイズだけではなく、広い領域をスキャンすることで、メインピークから離れた位置まで広がった集光ビームの強度分布の情報を得ることができる。このため多数パルスの平均的な集光フォトン密度の評価が定量的に可能となる。

本評価では金ワイヤ直径200 μm をナイフエッジとして用いた。高強度集光ビームによるワイヤのアブレーションや熔融損傷を防ぐために、合計250 μm のカプトンフィルムと合計90 μm の単結晶シリコンを減衰板として集光ミラーの上流に置いた。なお、多層膜の3次反射光のエネルギーは、屈折率の効果により1次反射光のちょうど3倍の12 keVには一致しない (文献¹⁹⁾の Supplementary

Figure 7) ことなどから、光源で発生する3次高調波X線の含有率は、これらの減衰板使用時においても、十分に低い (10^{-9} オーダー) ものと見積もられた。

入射角やミラー間垂直度などの集光アライメント調整において、金ワイヤを用いたフォーコートテストを利用した。フォーコートテストは、ナイフエッジをビームの集光点付近に挿入し、光線を遮った際に下流側で観察される影を含む2次元強度分布の幾何光学的解釈から、ビームに含まれる収差 (ここでは、入射角やミラー間垂直度、焦点距離誤差によって発生した光線の理想的な光線からのずれ) の程度を定性的に評価する手法である。水平方向集光と垂直方向集光の集光面は、金ワイヤ直径10 μm と、ワーキングディスタンス60 mm内に挿入可能な試料観察用対物レンズの焦点深度6 μm を利用し、クロスする縦横のワイヤ像のフォーカスを合わせることで、5 μm の精度で調整した。なお、ワーキングディスタンス内で、上記対物レンズとガードスリットは切替利用できる。

評価された集光強度分布を Fig. 3 に示す。入射光の1パルスごとの強度変動は強度モニタ³²⁾により実測し取り除いた。得られた集光ビームサイズは、110 nm \times 60 nm (FWHM) (水平方向 \times 垂直方向) であり、設計集光サイズに一致する。2枚の多層膜集光ミラーによる2回反射の反射率は52%を実測した。なお、界面/表面粗さを0.3 nm (RMS) として計算される反射率は62%であった。

集光ビーム評価時のSACLAのパルスエネルギーはアンジュレータの直下流において平均470 μJ であった。これより集光面を通過するパルスエネルギーは61 μJ (9×10^{10} photons) と見積もられ、これとナイフエッジスキャン法から実測された集光面内での強度分布を用いることで、集光点でのフルエンスは 3×10^5 J/cm²/pulse、また、集光フォトン密度は 4×10^{12} photons/ μm^2 /pulse、強度 (intensity) は10 fs^{33,34)} のパルス長として 3×10^{19} W/cm² と評価された。

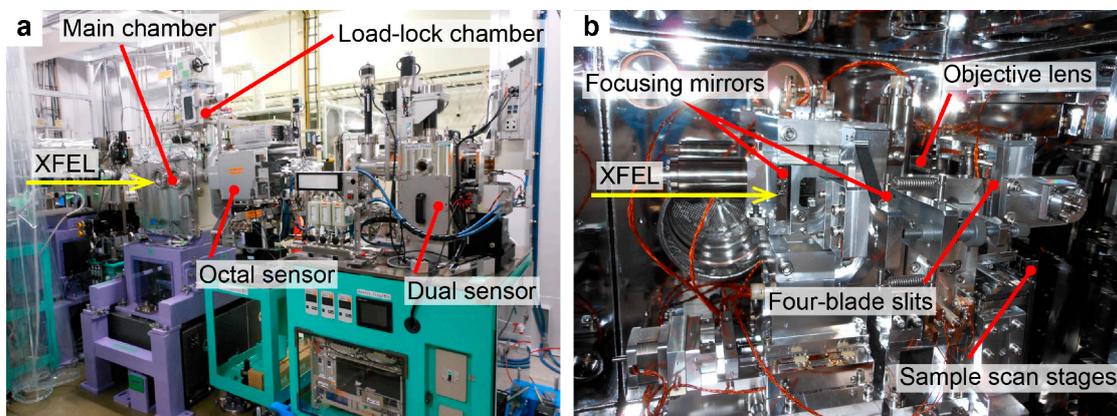


Fig. 2 (Color online) Photographs of CDI system called MAXIC-S. (a) Appearance of equipment. (b) Inside the main vacuum chamber. Produced by modifying color formats of the figure in Ref.¹⁹⁾ under a CC BY 4.0 license. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

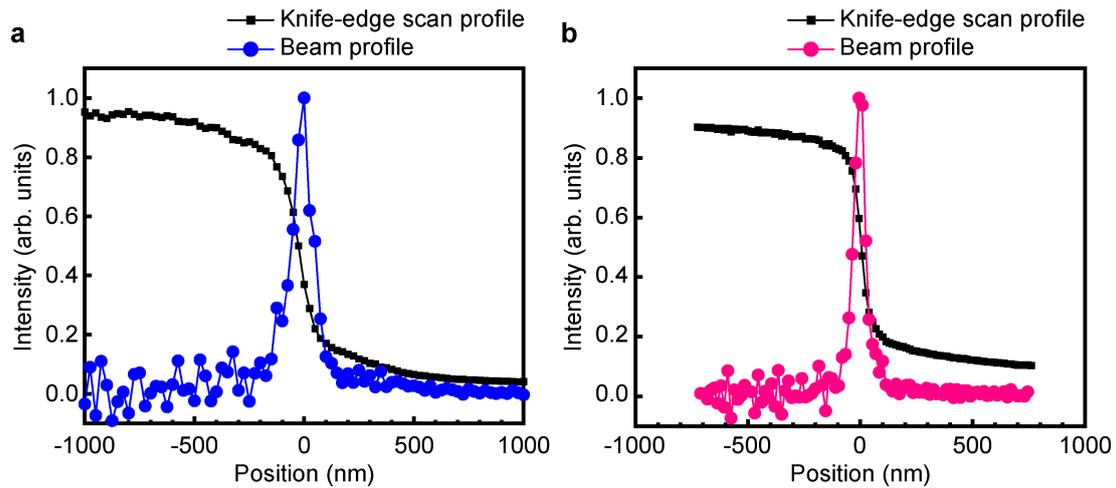


Fig. 3 (Color online) Measured intensity distributions of focused beam. (a) Horizontal direction. (b) Vertical direction. Produced by modifying color formats of the figure in Ref.¹⁹⁾ under a CC BY 4.0 license. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

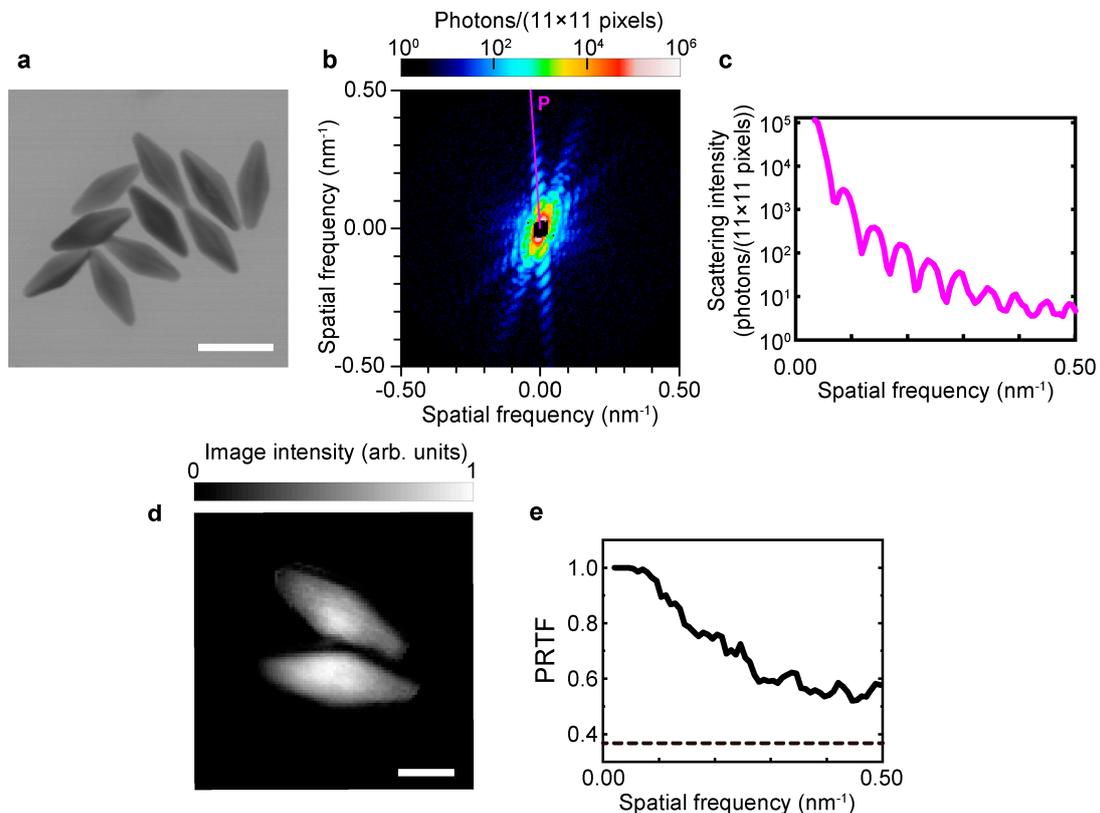


Fig. 4 (Color online) Demonstration of single-shot XFEL based coherent diffractive imaging. (a) Bipyramidal Au nanoparticles measured by a STEM. The scale bar is 50 nm. (b) Measured coherent X-ray diffraction pattern. (c) Profile along line P in (b). (d) Reconstructed image with a pixel size of 1 nm. The scale bar is 20 nm. (e) Phase-retrieval transfer function (PRTF) for the image (d) showing 2 nm resolution. Produced by modifying color formats of the figure in Ref.¹⁹⁾ under a CC BY 4.0 license. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

5. フェムト秒 X 線レーザーイメージング

本研究では、単一パルス XFEL 照明による CDI を、フェムト秒 X 線レーザーイメージングと呼び、開発した顕微システムを用いて、テスト試料を観察した。これを実施

することで、開発した顕微システム MAXIC-S 全体の性能評価とした。

観察対象とした試料は、水溶液中のバイピラミッド (bipyramid) 構造を持つ金ナノ粒子 (Nanoseedz Ltd.) である。真空チャンバー内での観察において、溶液試料を

MLEA (micro-liquid enclosure arrays)¹⁰⁾に封入することで、溶液中のナノ粒子観察が可能である。ナノ粒子は、サイズや形状に応じて特異な物理的、化学的性質が発現するために、広い応用分野が見込まれる³⁵⁾。バイピラミッド金ナノ粒子はサイズと形状を制御して合成可能であり、溶液中で高い波長選択性と光学的感度をもつため、様々な高機能プラズモニクデバイスへの応用に役立つものと期待される³⁶⁾。

金ナノ粒子の観察結果を Fig. 4 に示す。走査型透過電子顕微鏡による金ナノ粒子の観察像 (Fig. 4(a)) より、形状とサイズの揃ったバイピラミッドナノ粒子を利用でき、サイズは長手方向に55 nm、短手方向に20 nm である。この金ナノ粒子の体積は、1辺20 nm の立方体程度と非常に小さい。Fig. 4(b)は、試料に単一パルスのXFELを照射した際に得られたコヒーレントX線回折パターンであり、Fig. 4(c)は Fig. 4(b)中のラインPに沿った強度分布である。ガードスリットを試料から2 mm 上流位置に設置することで、十分に低いバックグラウンドレベルをMPCCD上で実現しており、空間周波数で0.021から0.50 nm⁻¹の領域において高品質な回折パターンの取得に成功した。バックグラウンドノイズは、金ナノ粒子からの信号に対して、MPCCDの端部において3桁少ない。この回折パターンを用いて反復的位相回復計算により求められた試料像 (Fig. 4(d)) より、2個の金ナノ粒子が観察され、サイズは長手方向58 nm または55 nm、短手方向21 nm であり、走査型透過電子顕微鏡で観察された形・サイズとも矛盾しない。位相回復計算において分解能評価に典型的に用いられる phase-retrieval transfer-function (PRTF)³⁷⁾が1/eを下回る基準より本回復の分解能を見積もった結果、検出器の端に相当する0.5 nm⁻¹においても1/eより十分に高いことから、2 nm (full-period resolution) (2次元) が得られた (Fig. 4(e))。PRTFは、空間周波数の関数として、実測した回折振幅 (実測回折強度の平方根) に対する回復振幅の比で定義され、位相回復結果が実測値をどれだけ忠実に再現しているかを示す指標として使われる。

6. 本研究の意義

6.1 試料に含まれる電子数

試料回復像と金の密度から、観察した2つの金ナノ粒子に含まれる総電子数は 8.5×10^7 個と見積もられた。この電子数は、例えば、1つの直径約70 nm のウイルス (rice dwarf virus³⁸⁾) と同等である。CDIでは試料中に含まれる電子によるX線の散乱により、回折パターンが得られ、これに基づき試料の電子密度分布像を回復する。本研究では、このように生体ナノ粒子 (biological nanoparticles) と同等の非常に少ない電子数をもつ試料に対して、単一パルスXFEL照明下で、2 nm 分解能を達成したという点で意義がある。

ただし、回折パターンは、入射X線のフルエンスと試料に含まれる電子数で決まるものではなく、試料の構造因子に依存するため、本研究で観察したナノ粒子に含まれる電子数と同等の試料であったとしても、2 nm 分解能の像回復が常に可能とは限らない点に注意が必要である。また、散乱X線強度は、試料とその周囲の電子密度差にも依存するため、例えば、試料を真空中で観察した場合の方が、溶液中で観察した場合よりも、大きな回折強度が得られる。特に、生体ナノ粒子を水中で観察する場合には密度差が小さいため、金属ナノ粒子よりもさらに高空間分解能観察が困難となる。(参考: 文献¹⁹⁾の Supplementary Note 1)

本研究では溶液中で試料を観察しており、このような実験構成は、将来、生体ナノ粒子を水中で観察するために有益な様々な技術的知見を与えてくれるものと期待する。

6.2 回折強度による集光フルエンスの見積

散乱角がゼロの前方散乱強度は、試料の形に依存せず、入射X線のフルエンスと、試料中の総電子数の2乗に比例する。この関係を用いることで、入射X線の集光フォトン密度を見積もった結果、 9×10^{12} photons/ μm^2 /pulse が得られた。これはナイフエッジスキャン法で見積もったフルエンスの約2倍であるが、ナイフエッジスキャン法により得られた結果は、強度変動を伴う多数のパルスの平均情報であるため、低い集光フォトン密度が見積もられるのは妥当である。これらの独立した評価から見積もられた結果がほぼ一致することは、互いの信頼性を示すものと言える。

6.3 LCLS, European XFEL の CDI 用集光ビームとの比較

Linac Coherent Light Source (LCLS)¹⁾や、European XFEL³⁹⁾のCDIにおいても、CDI観察結果から集光ビームのフォトン密度が見積もられた^{15,25)}。例えば、LCLSのCXI 100 nm 集光K-B光学系⁴⁰⁾では、5.5 keVにおいて、 1.9×10^{12} photons/ μm^2 /pulse、また、European XFELでは先に示したように、 μm -scale focusing 光学系により、6 keV、3 μm 集光で、 6×10^{10} photons/ μm^2 /pulse である。LCLSやEuropean XFELでは、光源で発生するパルスエネルギーが約3 mJと、SACLAと比べて非常に大きい。他のXFEL施設のCDI光学系と比較して本研究で開発した集光光学系は、高効率、高縮小倍率により高フルエンスを達成した。

6.4 フォトン密度 9×10^{12} photons/ μm^2 /pulse の展開

本研究で評価された集光フォトン密度 9×10^{12} photons/ μm^2 /pulse は、生体分子のSPI計算機シミュレーションにおいて、3次元でサブナノメートル分解能が得られる集光フォトン密度条件 1×10^{13} photons/ μm^2 /pulse^{41,42)}と同

等である。このフォトン密度は、European XFELのSPB/SFX 100 nm scale focusing 光学系の設計値 (5 keV, 集光フォトン密度 5×10^{12} photons/ μm^2 /pulse^{41,43})を想定した条件である。なお、本研究で実現した集光ビームのフルエンスは、R. Neutzeらがシミュレーションに用いた12 keV集光ビーム (3×10^{12} photons / 100-nm diameter spot)⁶⁾に対して2桁小さいが、照明X線波長が異なる点や、現実の光学系ではノイズの問題がある等、生体ナノ粒子のオングストローム分解能のSPIの実現性を見積もることは、照明フルエンスの単純なスケールリングによる比較だけでは困難である。

3次元像回復においては、多数の粒子を同一とみなして、得られた回折パターンにより像回復計算を行うため、多数の粒子の平均的な像が得られる。なお、3次元像回復では、2次元像回復できないような弱い回折パターンを用いることができる^{44,45)}。単一パルスXFEL照明によるCDIでは、2次元像の回復に限られるものの、本研究で開発したCDI顕微システムにより、個々のナノ粒子の個別の構造を観察できるため、10 fsの時間分解能で、試料の動的特性に関する知見が得られると期待できる。

7. おわりに

本研究で実現した集光ビームのフルエンスは、SACLA汎用1 μm 集光²³⁾と比較して約50倍である。本CDI顕微システムMAXIC-Sは、現在SACLA BL2のEH4b内に常設されており、ガイドレールを装備し比較的容易に光軸に挿入・退避可能である。利用前には施設側でアライメント調整されユーザーに提供される。MAXIC-Sを用いることで生体試料や機能性材料の観察が進み、研究成果も発表されつつある^{46,47)}。

本研究では、超高精度ミラー作製上の課題であった表面形状計測法を始めとするミラー作製基盤をSPring-8において構築することで、急峻な非球面形状を持つナノ精度多層膜集光ミラーの開発に成功した。現在よりもさらに高フルエンス集光ビームを100 nmサイズで実現するためには、1回の反射により2次元集光可能な楕円面ミラー⁴⁸⁾の利用も有効であるが、技術的に解決すべき課題がある。あわせて、光源のパルスエネルギーの増強や、入射ビームプロファイルの改善(理想的なガウシアンプロファイルを持つ入射ビーム)が可能ならば集光フォトン密度が向上し、応用範囲が広がると期待される。

将来、高強度XFELを用いたCDIは、常温の溶液環境下における生体分子の動的挙動を観察できれば、構造と機能との関係を解き明かす重要なツールになると期待される。本研究で開発したCDI顕微システムMAXIC-Sが、そのような先端X線分析技術につながる基盤として活用されるよう利用者の声を募り、一層の改良・改善を行いたい。

本稿では、SACLAにおける多層膜を用いたCDI顕微システムについて紹介したが、SPring-8においては100 keVなどの高エネルギーX線領域において多層膜光学素子の導入を進めている。エネルギーバンド幅1%で従来のシリコン二結晶分光器と比較して約300倍の高フラックスビームが利用できるようになり、100 keVマイクロ集光ビームやビーム拡大ミラー光学系が開発され試験利用が始まっている。多層膜光学素子を用いた高フラックスビームによる新たなX線分析手法開拓の基盤がSACLAだけでなくSPring-8でも整備されつつあることを付言する。

謝辞

本研究は、理化学研究所 城地保昌チームリーダー、北海道大学 新井田雅学学術研究員、高輝度光科学研究センター 登野健介主席研究員、理化学研究所 別所義隆客員研究員、理化学研究所 矢橋牧名グループディレクターとの共同によって得られた研究成果です。本稿では共同研究者の内5名が代表して執筆いたしました。本研究は、科学研究費補助金(15H05737, 17H04819, 20H05433, 22H04741)、新エネルギー・産業技術総合開発機構「FC-Platform」、科学技術振興機構「X線自由電子レーザー施設重点戦略課題推進事業」、人と知と物質で未来を創るクロスオーバーアライアンス、物質・デバイス領域共同研究拠点の助成を受け、SACLA利用課題として行われました。

参考文献

- 1) P. Emma *et al.*: Nat. Photonics **4**, 641 (2010).
- 2) H. N. Chapman *et al.*: Nat. Phys **2**, 839 (2006).
- 3) J. Miao *et al.*: Science **348**, 530 (2015).
- 4) Q. Shen *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **11**, 432 (2004).
- 5) M. R. Howells *et al.*: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **170**, 4 (2009).
- 6) R. Neutze *et al.*: Nature **406**, 752 (2000).
- 7) K. J. Gaffney *et al.*: Science **316**, 1444 (2007).
- 8) D. Assalauova *et al.*: IUCrJ **7**, 1102 (2020).
- 9) M. F. Hantke *et al.*: Nat. Photonics **8**, 943 (2014).
- 10) T. Kimura *et al.*: Nat. Commun. **5**, 3052 (2014).
- 11) G. van der Schot *et al.*: Nat. Commun. **6**, 5704 (2015).
- 12) R. Xu *et al.*: Nat. Commun. **5**, 4061 (2014).
- 13) Y. Takahashi *et al.*: Nano Lett. **13**, 6028 (2013).
- 14) Y. Ihm *et al.*: Nat. Commun. **10**, 2411 (2019).
- 15) K. Ayyer *et al.*: Optica **8**, 15 (2021).
- 16) Z. Sun *et al.*: Appl. Sci. **8**, 132 (2018).
- 17) A. Aquila *et al.*: Struct. Dyn. **2**, 041701 (2015).
- 18) D. Starodub *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **15**, 62 (2008).
- 19) H. Yumoto *et al.*: Nat. Commun. **13**, 5300 (2022).
- 20) C. David *et al.*: Sci. Rep. **1**, 57 (2011).
- 21) S. Matsuyama *et al.*: Sci. Rep. **8**, 17440 (2018).
- 22) A. Schropp *et al.*: Sci. Rep. **3**, 1633 (2013).
- 23) H. Yumoto *et al.*: Nat. Photonics **7**, 43 (2013).
- 24) H. Mimura *et al.*: Nat. Commun. **5**, 3539 (2014).
- 25) B. J. Daurer *et al.*: IUCrJ **4**, 251 (2017).
- 26) P. Kirkpatrick *et al.*: J. Opt. Soc. Am. **38**, 766 (1948).
- 27) T. Ishikawa *et al.*: Nat. Photonics **6**, 540 (2012).
- 28) K. Yamauchi *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **73**, 4028 (2002).

- 29) H. Yumoto *et al.*: Proc. SPIE **9206**, 920605 (2014).
 30) M. Born *et al.*: Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 7th edn. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2006).
 31) T. Kameshima *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **85**, 033110 (2014).
 32) K. Tono *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **82**, 023108 (2011).
 33) Y. Inubushi *et al.*: Appl. Sci. **7**, 584 (2017).
 34) I. Inoue *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **26**, 2050 (2019).
 35) C. Burda *et al.*: Chem. Rev. **105**, 1025 (2005).
 36) J.-H. Lee *et al.*: Nat. Commun. **6**, 7571 (2015).
 37) H. N. Chapman *et al.*: J. Opt. Soc. Am. A **23**, 1179 (2006).
 38) A. Munke *et al.*: Sci. Data **3**, 160064 (2016).
 39) W. Decking *et al.*: Nat. Photonics **14**, 391 (2020).
 40) M. Liang *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **22**, 514 (2015).
 41) C. H. Yoon *et al.*: Sci. Rep. **6**, 24791 (2016).
 42) C. Fortmann-Grote *et al.*: IUCrJ **4**, 560 (2017).
 43) R. J. Bean *et al.*: J. Opt. **18**, 074011 (2016).
 44) R. Fung *et al.*: Nat. Phys. **5**, 64 (2009).
 45) A. P. Mancuso *et al.*: J. Biotechnol. **149**, 229 (2010).
 46) Y. Matsumoto *et al.*: Opt Rev **29**, 7 (2022).
 47) M. Nakano *et al.*: Optica **9**, 776 (2022).
 48) H. Yumoto *et al.*: Sci. Rep. **7**, 16408 (2017).

著者紹介

**湯本博勝**

公益財団法人高輝度光科学研究センター
ビームライン技術推進室 主幹研究員

E-mail: yumoto@spring8.or.jp

専門：X線光学，精密工学

【略歴】

2008年3月大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻博士後期課程修了。博士（工学）。2008年4月より現所属機関 研究員。2018年4月より現職。

**小山貴久**

公益財団法人高輝度光科学研究センター
ビームライン技術推進室 主幹研究員

E-mail: koyama@spring8.or.jp

専門：X線光学

【略歴】

2007年3月兵庫県立大学大学院物質理学研究科・物質科学専攻博士後期課程修了。博士（理学）。同特任助教，高輝度光科学研究センター研究員を経て，2018年4月より現職。

**鈴木明大**

北海道大学電子科学研究所 准教授

E-mail: akihiro.suzuki@es.hokudai.ac.jp

専門：X線イメージング

【略歴】

2016年大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻 博士後期課程修了。博士（工学）。北海道大学電子科学研究所助教を経て，2021年10月より現職。

**西野吉則**

北海道大学電子科学研究所 教授

E-mail: yoshinori.nishino@es.hokudai.ac.jp

専門：X線光学

【略歴】

1996年大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。博士（理学）。高輝度光科学研究センター・研究員（技術担当），DESY HASYLAB・客員研究員，理化学研究所放射光科学総合研究センター・専任研究員などを経て，2010年4月より現職。

**大橋治彦**

公益財団法人高輝度光科学研究センター
ビームライン技術推進室 主席研究員

E-mail: hohashi@spring8.or.jp

専門：ビームライン技術

【略歴】

1992年3月豊橋技術科学大学大学院システム情報工学専攻単位修得退学，1996年総合研究大学院大学にて博士（理学）。1992年分子科学研究所，1996年高輝度光科学研究センター研究員を経て，2017年4月より現職。

High-fluence multilayer focusing optics to explore high-resolution femtosecond X-ray laser imaging

Hirokatsu YUMOTO^{1,2}, Takahisa KOYAMA^{1,2}, Akihiro SUZUKI³,
Yoshinori NISHINO³, Haruhiko OHASHI^{1,2}

¹Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

²RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

³Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Kita 21 Nishi 10, Kita-ku, Sapporo 001-0021, Japan

Abstract X-ray free-electron laser (XFEL) based coherent diffractive imaging (CDI) has enabled us to observe non-cryogenic and non-crystalline objects at high resolution before radiation damage. However, the resolution of CDI in single-XFEL-pulse exposure was previously limited to ~5 nm due to the lack of fluence. Our group has enhanced the spatial resolution of CDI by developing a highly efficient focusing optics using ultrahigh-precision multilayer mirrors. The mirrors focused 4 keV X-rays to 60 nm × 110 nm, achieving a high photon density beam at $>4 \times 10^{12}$ photons/ μm^2 /pulse or a fluence of $>3 \times 10^5$ J/cm²/pulse. Using the developed CDI system, an unprecedented high resolution of 2 nm was demonstrated by observing gold nanoparticles in solution by single-XFEL-pulse exposure.