

令和元年6月10日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17893

研究課題名(和文)超高速電子線回折法を用いた「水」の相転移構造ダイナミクスの直接観察

研究課題名(英文) Direct observation of phase transition dynamics of water with ultrafast time-resolved electron diffraction

研究代表者

羽田 真毅 (Hada, Masaki)

岡山大学・自然科学研究科・助教

研究者番号：70636365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：申請者は、フェムト秒時間分解電子線回折装置中で氷薄膜を作製するシステムを開発し、アモルファス状態の氷薄膜の紫外光の照射下における構造ダイナミクス計測を実施した。水分子は光照射によって第一近接の水分子の距離を変化させることなく、第二近接の水分子が動くような振る舞いを生じる。この結果は、計算科学で示された結果と良い一致を見せており、本研究は実験的にアモルファス状態の水分子の構造ダイナミクスを見た初めての例となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「水」は、物質の中でも最も身近であり、軽元素から成り立ち、その分子運動が極めて速いため、最もその構造ダイナミクスを観測することが困難であると考えられている。申請者は、「水」の光照射下での構造ダイナミクスを観測・解析する装置・技術を開発し、これまで計算的手法でしか明らかにされてこなかった水の紫外線照射下における分子運動を観測することに成功した。本研究成果は、米国化学会より発行されている学術誌(Journal of Physical Chemistry A 122, 9579 (2018).)に掲載された。

研究成果の概要(英文)：we developed a system to deposit H<sub>2</sub>O molecules onto ultrathin silicon nitride substrates in time-resolved electron diffraction apparatus to apply ultrafast time-resolved electron diffraction measurements for amorphous H<sub>2</sub>O molecules. The subtracted electron diffraction patterns before and after the ultraviolet photoexcitation represent O-H bond dissociation via multiphoton absorption and charge transfer, which trigger ionization and intermolecular disorder in the amorphous H<sub>2</sub>O. The results obtained in the experiments illustrate light-matter and matter-matter interactions in amorphous H<sub>2</sub>O molecules.

研究分野：光物性

キーワード：構造ダイナミクス 超高速現象 計測技術

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

従来の物質の静的状態を利用する機能性デバイスの開拓は限界を迎えつつあり、新しい動作原理に基づく機能性デバイスのフロンティアを開拓することが、今後の科学技術を発展させるために必要とされている。新しい動作原理を考案する上で、物質の過渡的な構造を理解することは、一つの重要課題である。世界ではX線自由電子レーザーの開発に代表されるように、物質の過渡的な構造を探索する研究が精力的に進められている。X線自由電子レーザーを用いた構造ダイナミクス計測では、X線回折法を用いてフェムト秒の時間スケールで誘起する物質と光との相互作用を原子・分子位置の動的変化から計測するものである。申請者が進めているフェムト秒時間分解電子線回折法は、電子線回折法を用いて物質の過渡構造を計測するものである。電子線回折法では、テーブルトップ型の小型装置が建設可能であるため、汎用性の高い物質の評価技術となり得る。さらに、電子線は軽元素物質に感度が高く、結晶から液晶・液体・気体試料も測定可能であり、様々な試料にフレキシブルに対応できる計測方法である。このように汎用性の高い実験手法であるにも関わらず、日本でのフェムト秒時間分解電子線回折の研究分野は、未開拓であった。申請者は、500 fsの時間分解能を持つ電子線回折装置を完成させており、無機試料から有機試料にわたる原子・分子の構造ダイナミクスの観測を行っている。本研究では、物質の中でも最も身近であり、最もその構造ダイナミクスを観測することが困難である「水」の構造ダイナミクス計測に挑戦する。

### 2. 研究の目的

本研究提案では、時間分解電子線回折法を用いて、水の構造を理解し、水の光照射下の構造ダイナミクスを解明することを目的とする。申請者は、開発したテーブルトップ型フェムト秒時間分解電子線回折装置に氷薄膜をその場で作製する機構を導入する。氷薄膜にフェムト秒レーザーを照射し、瞬間的に生じた液体状態の水の過渡構造を電子線回折法により捉えることを目的とする。電子線パルスは軽元素からなる物質の構造ダイナミクスを観測するのに最適なプローブであり、材料開拓を行っていくための基礎物性を探る重要な測定技術である。

### 3. 研究の方法

フェムト秒時間分解電子線回折法は、時間的に同期された光パルスと電子線パルスを用い、物質の過渡的な構造を計測する手法である。光パルスは物質中に反応を誘起するために、電子線パルスは回折像を得て過渡的な構造を決定するために用いられる。水の構造及び相転移ダイナミクスを計測するために、まずアモルファス状態の氷薄膜を蒸着法により作製する機構を作製する。フェムト秒電子線回折装置には液体室素冷却器が取り付けられており、基板温度を - 80 まで冷却することが可能である。作製したアモルファス状態の氷薄膜に光パルスを照射し、光のエネルギーを氷薄膜に吸収させることにより瞬間的な分子運動を生じさせる。その構造変化をパルス電子線により観測する。申請者は、まず液晶などの非常に曖昧な構造を持つ物質の構造をフェムト秒時間分解電子線回折法によって推定する解析手法(差分回折像の解析)を確立する。本解析手法をアモルファス状態の氷薄膜から得られるブロードな回折像とその変化(差分回折像)に適用し、その分子構造の変化の様子を解析する。

### 4. 研究成果

2017 年度には、フェムト秒時間分解電子線回折装置中で氷薄膜を作製するシステムを開発し、得られた回折像を解析するため解析手法を確立した。2018 年度は 2017 年度に開発したシステムを用いて、アモルファス状態の氷薄膜の光照射下における構造ダイナミクス計測を実施した。得られた氷の電子線回折図形から、氷はアモルファス状態であることが分かった。また、これに近紫外の光を照射し、氷の光乖離過程において水分子がどのようにふるまうかを観測することに成功した。水分子は光照射によって第一近接の水分子の距離を変化させることなく、第二近接の水分子が動くような振る舞いを生じる。この結果は、計算科学で示された結果と良好一致を見せており、本研究は実験的にアモルファス状態の水分子の構造ダイナミクスを見た初めての例となった。本成果は、米国化学会より発行されている学術誌 (Journal of Physical Chemistry A 122, 9579 (2018).) に掲載された。また、時間分解電子線回折法が、アモルファス状態の材料にも適用可能 (日本結晶学会誌 61, 23 (2019)) であることが分かり、時間分解電子線回折法の利用可能性の幅を大きく広げた。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者には二重下線)

[雑誌論文](計 4 件)

- (1) M. Hada, "Ultrafast Time-resolved Electron Diffraction Applying for Amorphous H<sub>2</sub>O Molecules" *Nihon Kessho Gakkaishi* **61**, 23-28 (2019). 査読有
- (2) M. Hada, Y. Shigeeda, S. Koshihara, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Hayashi, "Bond Dissociation Triggering Molecular Disorder in Amorphous H<sub>2</sub>O" *The Journal of Physical Chemistry A* **122**, 9579-9584 (2018). 査読有
- (3) M. Hada, S. Saito, Y. Hayashi, K. Miyata, Y. Shigeta, K. Onda, "Novel Techniques

for Observing Structural Dynamics of Photoresponsive Liquid Crystals” *Journal of Visualized Experiments* **135**, e57612 (2018). 査読有

- (4) M. Hada, S. Saito, S. Tanaka, R. Sato, M. Yoshimura, K. Mouri, K. Matsuo, S. Yamaguchi, M. Hara, Y. Hayashi, F. Röhrlich, R. Herges, Y. Shigeta, K. Onda, R.J.D. Miller, “Structural Monitoring of the Onset of Excited-State Aromaticity in a Liquid Crystal Phase” *Journal of the American Chemical Society* **139**, 15792-15800 (2017). 査読有

〔学会発表〕(計 9件)

- (1) 羽田真毅、重枝勇歩、林靖彦、腰原伸也、「紫外光励起による解氷の構造ダイナミクス」第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018/9/18-21. (口頭発表)
- (2) M. Hada, I. Katayama, K. Ichianagi, W. Chen, S. Mizote, T. Sawa, T. Suzuki, T. Nishikawa, Y. Yamashita, T. Yokoya, T. Seki, J. Matsuo, T. Tokunaga, R. Fukaya, S. Nozawa, Y. Minami, Y. Arashida, K. Tsuruta, S. Koshihara, Y. Hayashi, S. Adachi, J. Takeda, Y. Nishina, “Structural dynamics evidencing plasmon-induced reduction in Graphene Oxide”, Gordon Research Conference 2018, Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems, Galveston, the USA, 2018/02/4-9. (ポスター発表)
- (3) 羽田真毅「時間分解電子線回折法を用いたソフトマテリアルの構造ダイナミクス」埋もれた界面のX線・中性子解析ワークショップ2018、東京、2018/1/21-23. (招待講演)
- (4) 羽田真毅、慶尾直哉、西川亘、山下義文、林靖彦、横谷尚睦、松尾二郎、浅香透、鈴木達也、阿部伸行、有馬孝尚、小沢陽、沖本洋一、腰原伸也、「超高速電子線回折法を用いて探索するコバルト酸化物の光誘起酸素移動」第27回日本MRS年次大会、横浜、2017/12/5-7. (招待講演)
- (5) M. Hada, “Ultrafast Structural Dynamics with Femtosecond Electron Diffraction”, Current trends in Optical and X-Ray metrologies of key enabling nanomaterials/devices for the Ubiquitous Society, renewable energy and health (OptoXNano2017), Okayama, 2017/11/19-23. (招待講演)
- (6) 羽田真毅、慶尾直哉、村上寛虎、西川亘、山下善文、林靖彦、横谷尚睦、松尾二郎、浅香透、鈴木達也、阿部伸行、有馬孝尚、沖本洋一、腰原伸也、「時間分解電子線回折法を用いたEuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.38</sub>の構造ダイナミクス計測」日本物理学会2017秋季大会、盛岡、2017/9/21-24. (口頭発表)
- (7) M. Hada, N. Keio, Y. Hayashi, T. Asaka, T. Arima, Y. Okimoto, S. Koshihara, “Photoinduced Oxygen Transportation in EuBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.38</sub>”, International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR2017), Sun-Moon Lake, Taiwan, 2017/8/18-21. (招待講演)
- (8) 羽田真毅、「時間分解電子線回折法の液晶分子ダイナミクスへの展開」物性研短期研究会「光で見る・操る 電子物性科学の最前線～強相関、トポロジ、低次元、ダイナミクス～」東京、2017/06/12-14. (招待講演)
- (9) M. Hada, “Molecular dynamics of photofunctionalized liquid crystals”, Photoinduced Phase Transitions 6 (PIPT6), Sendai, Japan, 2017/06/04-09. (招待講演)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。