

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦萌芽

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21654050

研究課題名（和文）

X線自由電子レーザーを利用する液体構造3次元解析法の開発に向けて

研究課題名（英文）

Towards the three dimensional structural analysis of liquid by using x-ray free electron laser

研究代表者

八尾 誠 (YAO MAKOTO)

京都大学・大学院理学研究科・教授 研究者番号：70182293

研究成果の概要（和文）：本研究では、X線自由電子レーザーから得られる高強度コヒーレントパルス光を用いた液体の3次元構造解析の実現を目指して、実験および解析手法の開発を進めた。実験では、XFEL実験に供する液体試料を生成するエレクトロ・スプレー・イオン化装置の開発と、XFELによる試料損傷の評価を行った。XFELを用いた液体の構造解析手法として、逆モンテカルロ法を基にした、実空間からの構造決定法の開発を行った。

研究成果の概要（英文）： We have developed an experimental apparatus and an analysis method aiming at realization of the three-dimensional structural analysis of the liquid using X-ray free electron laser. We developed an electro-spray ionization apparatus for producing liquid droplet sample for XFEL experiments. We also estimated the sample damage caused by FEL using SCSS test accelerator. A structure analysis method in the real space based on the reverse Monte Carlo method was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000 円	0 円	1,400,000 円
2010 年度	800,000 円	0 円	800,000 円
2011 年度	900,000 円	270,000 円	1,170,000 円
総計	3,100,000 円	270,000 円	3,370,000 円

研究分野：不規則系物理

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：X線自由電子レーザー、ナノ液滴、室温イオン液体、液体構造解析、逆モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

液体の3次元構造を実験的に解明することは、液体研究者の長年の夢である。それが、X線自由電子レーザー (XFEL) [図 1 参照] の出現により、現実のものになる可能性が膨らんできた。その理由は、XFELから放出されるX線が、位相の揃ったコヒーレント光であるためである。

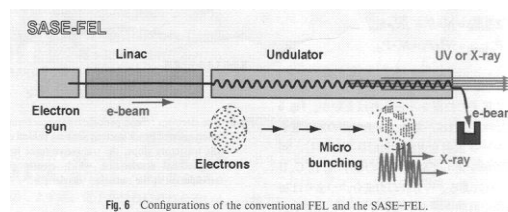


図 1 自由電子レーザー概念図

しかし、(1) 原子レベルでの解析を行なうためには、試料を非常に小さくしなければならないこと、(2)XFEL 光は超高輝度であるため、X線照射によって試料が著しい損傷を受けること、(3)回折像を解析する方法として、フーリエ空間内で行う「位相回復法」が知られているが、実空間での解析法は皆無である等、大きな問題が横たわっている。本研究では、これらの問題の克服を目指して、挑戦を進めた。

2. 研究の目的

本研究では、(1)ナノサイズ微小液滴作製、(2)放射線損傷調査、(3)実空間解析法開発の3つを目標とした。

3. 研究の方法

(1)ナノサイズ微小液滴作製：試料とX線検出器の間隔を数メートル以内に収めて、原子レベルの構造解析を行なうためには、数十ナノメートル程度の寸法の液滴試料を作製しなければならない。我々は、クラスター作製で培った技術を発展させて、パルス状の液体ビームを高真空中に噴射させる方法を開発する。試料としては、まず、蒸気圧が著しく低い室温イオン液体を試料として開発を進めた。

(2)放射線損傷調査：試料に硬X線を照射すると、光電子放出効果により深い内殻に正孔が形成され、次いでオージェ電子放出などの脱励起過程を通して次第に多価イオンになる。そしてついには蓄積された静電エネルギーを放出するため、試料が解離を起こす。我々は、多重同期3次元運動量イメージング法を発展させて、試料解離の様相を調べた。

(3)実空間解析法開発：「位相回復法」とは相補的に、実空間イメージを持ちつつ回折像を解析するため、Reverse Monte-Carlo (RMC) 法を応用した手法の開発を進めた。

4. 研究成果

(1)室温イオン液体試料のナノ液滴を生成することを目的として、エレクトロ・スプレー・イオン (ESI) 化を利用する液滴試料作製装置を試作した。ESI は、乾燥窒素などの噴霧ガスと電場を併用して電荷を有する液滴を生成する手法であり、引き出し電場の正負に応じて正イオンと負イオンのいずれも生成することができるという特長を有する。製

作した装置に対して、試料生成の重要なパラメータである試料流量、噴霧ガス流量、印加電圧によるビーム生成の様子を確認した後に、真空槽内に設置して生成する試料ビームの質量分析を行った。また、最終的なX線自由電子レーザーでの実験に対応するために、多段の差動排気を有する真空槽を製作し、ESI 装置を設置した状態での動作確認を進めた。

(2)XFELの試験機としてSPring-8内に建設され共同利用に供されている極紫外自由電子レーザー (EUV-FEL) を使った予備的な実験により、試料損傷などについて検討を進めた。最も単純な物質と考えられる希ガスのクラスターを試料として、レーザー光の吸収に伴ってクラスターから放出されるイオン、電子の分光を行った。特に、クラスターから放出される電子数について、クラスターサイズが小さい時には、サイズに比例するが、サイズが大きくなると飽和効果のため、光電子放出が著しく抑制されることを見出した。

(3)構造モデリング手法を開発するため、典型的なイオン液体である[C4mim][PF6]について、従来の放射光を用いた回折実験を行い、モデリングに用いる構造データを得た。回折実験から得られた1次元の構造因子データ $S(Q)$ に対して、逆モンテカルロ法 (RMC) を用いた構造モデリングを行った。特に、イオン液体試料の $S(Q)$ の微細な構造を再現することを目的として、RMC法に分子力学 (MM) 法を組み込んだ、RMC_MM法による解析手法の開発を進めた。

室温イオン液体の構造解析の可否について評価するために、従来のX線回折などで得られる構造情報を持ちてXFELで期待されるスペックル像の再構成を行い、評価を進めた。得られたスペックルパターン (図2) には明瞭な液滴サイズ依存性が見られ、特に像の強度分布の周期に現れる液滴サイズ依存性から、XFEL実験で必要とされる試料サイズなど、実験遂行のための条件などについての情報が得られた。

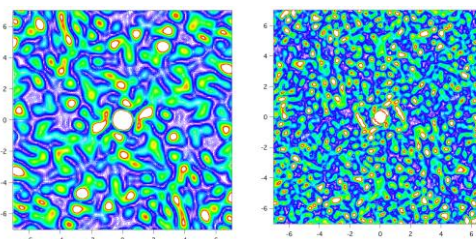


図2 異なる粒子サイズ (左: 0.6nm、右: 1.2nm) のイオン液体試料で期待されるスペックルパターン。

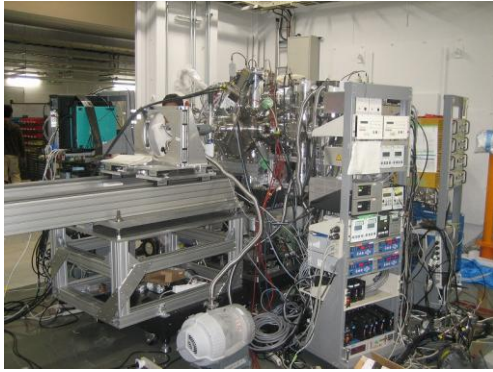


図3 SACLA 実験ハッチ内の装置写真

(4) XFEL 施設である SACLA を利用して、XFEL パルスによるシングルショット X 線回折実験の技術開発および予備的な測定を行った。液体試料を真空中に導入可能な液体ジェット装置を用いていくつかの高分子微結晶を導入し、XFEL 照射によって得られる回折像の取得を試みた。実験を行うために、液体ジェット導入可能な高真空チャンバー、装置の精密位置調整機構、散乱光除去光学系などの開発と調整を進めた (図3)。

粒子径がマイクロメートルオーダーの微結晶を試料とした計測からは XFEL パルス 1 ショット毎に明瞭なラウエ回折像が観測され、1 ショット XFEL 回折によって構造解析が可能なことを確認した。これらの予備的なデータから、高品質の X 線回折取得のために必要な装置の精度についての知見を得ると共に、目的とする液体試料で必要となる集光条件を始めとする種々の条件についての知見を得た。以上の予備実験を通して、実機で行う実験のための装置改造や解析手法の検討を進めた。

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 17 件)

1. Doubly resonant three-photon double ionization of Ar atoms induced by an EUV free-electron laser, E. V. Gryzlova, Ri Ma, H. Fukuzawa, K. Motomura, A. Yamada, K. Ueda, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik, S. I. Strakhova, A. Rouz'ee, A. Hundermark, M. J. J. Vrakking, P. Johnsson, K. Nagaya, S. Yase, Y. Mizoguchi, M. Yao, M. Nagasono, K. Tono, T. Togashi, Y. Senba, H. Ohashi, M. Yabashi, and T. Ishikawa, Phys Rev A 84 (2011) 063405. 査読有

2. Second-order autocorrelation of XUV FEL pulses via time resolved two-photon single ionization of He, R. Moshhammer, Th. Pfeifer, A. Rudenko, Y. H. Jiang, L. Foucar, M. Kurka, K. U. Kühnel, C. D. Schröter, J. Ullrich, O. Herrwerth, M. F. Kling, X.-J. Liu, K. Motomura, H. Fukuzawa, A. Yamada, K. Ueda, K. L. Ishikawa, K. Nagaya, H. Iwayama, A. Sugishima, Y. Mizoguchi, S. Yase, M. Yao, N. Saito, A. Belkacem, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, and T. Togashi, OPTICS EXPRESS Vol. 19, Issue 22, pp. 21698-21706 (2011). 査読有

3. Coulomb explosion imaging of bromobenzene and bromophenol molecules following Br K-shell ionization, H Iwayama, K Nagaya, H Murakami, Y Ohmasa, M Yao, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43 (2010) 185207. 査読有

4. Photoelectron spectroscopy of sequential three-photon double ionization of Ar irradiated by EUV free-electron laser pulses, H Fukuzawa, E V Gryzlova, K Motomura, A Yamada, K Ueda, A N Grum-Grzhimailo, S I Strakhova, K Nagaya, A Sugishima, Y Mizoguchi, H Iwayama, M Yao, N Saito, P Piseri, T Mazza, M Devetta, M Coreno, M Nagasono, K Tono, M Yabashi, T Ishikawa, H Ohashi, H Kimura, T Togashi and Y Senba, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43 111001 (2010). 査読有

5. Ion-ion coincidence studies on multiple ionizations of N₂ and O₂ molecules irradiated by EUV free-electron laser pulses. A. Yamada, H. Fukuzawa, K. Motomura, X.-J. Liu, L. Foucar, M. Kurka, M. Okunishi, K. Ueda, N. Saito, H. Iwayama, K. Nagaya, A. Sugishima, H. Murakami, M. Yao, A. Rudenko, K. U. Kühnel, J. Ullrich, R. Feifel, A. Czasch, R. Dörner, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, and T. Togashi, J. Chem. Phys., 132, 204305 (2010). 査読有

6. Contactless measurements of charge migration within single molecules. K. Nagaya, H. Iwayama, A. Sugishima, Y. Ohmasa, M. Yao, App. Phys. Lett., 96, 233101 (2010). 査読有

7. Inhomogeneous charge redistribution in Xe clusters exposed to intense extreme ultraviolet free electron laser. H. Iwayama, A. Sugishima, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa, K. Motomura, X.-J. Liu, A. Yamada, C. Wang, K. Ueda, N. Saito, M. Nagasono, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, and T. Togashi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43 (2010) 161001. 査読有

8. Multiple ionization of atomic argon irradiated by EUV free-electron laser pulses at 62 nm: evidence of sequential electron strip. K. Motomura, H. Fukuzawa, L. Foucar, X.-J. Liu, G. Prümper, K. Ueda, N. Saito, H. Iwayama, K. Nagaya, H. Murakami, M. Yao, A. Belkacem, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi and H. Kimura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 42 221003 (2009). 査読有

9. Dissociation dynamics of C₆H₆ and C₆H₅F molecules following carbon 1s and fluorine 1s photoionization studied by 3D momentum imaging method. A. Sugishima, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, J. Adachi, Y. Kimura, M. Yamazaki, A. Yagishita, J. Chem. Phys. 131 (2009) 114309. 査読有

10. Frustration of direct photoionizations of Ar clusters in intense extreme ultraviolet pulses from a free electron laser. H. Iwayama, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, G. Prümper, M. Okunishi, K. Shimada, K. Ueda, T. Harada, M. Toyoda, M. Yanagihara, M. Yamamoto, K. Motomura, N. Saito, A. Rudenko, J. Ullrich, L. Foucar, A. Czasch, R. Dörner, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, and H. Kimura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 42 134019 (2009). 査読有

[学会発表] (計 23 件)

1. 会議名 : JSPS-DFG Bilateral Seminar”
場所 : Kyoto, Japan
発表日時 : 10 Oct. 2011
発表題目 : " Cluster experiments at SCSS: present status and perspective "
発表者氏名 : K. Nagaya, Kyoto U.

2. 会議名 : International workshop

DyNano2011 “Structure and Dynamics of Nano-objects using short wavelength radiation”

場所 : Kyoto, Japan

発表日時 : 3-7 Oct. 2011

発表題目 : " Dynamics of multiple photoionization of rare-gas clusters caused by intense EUV-FEL pulses "

発表者氏名 : K. Nagaya

3. 会議名 : International workshop DyNano2011 “Structure and Dynamics of Nano-objects using short wavelength radiation”

場所 : Kyoto, Japan

発表日時 : 3-7 Oct. 2011

発表題目 : " Measurements of charge migration within single molecules using deep inner-core excitation combined with molecular imaging method "

発表者氏名 : K. Nagaya, H. Iwayama and M. Yao Kyoto U.

4. 会議名 : 日本物理学会 秋季大会

場所 : 富山大学

発表日時 : 2011 年 9 月 24 日

発表題目 : 「EUV-FEL によるクラスターの多重イオン化とダイナミクス」

発表者氏名 : 永谷清信

5. 会議名 : 日本物理学会 第 66 回年次大会、

場所 : 新潟大学、

発表日時 : 2011 年 3 月 25 日(金) - 28 日(月)

発表題目 : ① 「EUV-FEL によるクラスターの多重イオン化とダイナミクス」(招待講演)、
永谷清信 京大院理

6. 会議名 : 文部科学省科学特別研究費補助金 特定領域研究報告会 特定領域研究ソフトウェア物理研究会

発表日時 : 2011 年 1 月、

場所 : 東京大学

発表題目 : 動的散乱法による複雑液体の表面張力波の研究

広工大工, 京大院理 大政義典, 八尾誠

7. 会議名 : International conference on many particle spectroscopy of atoms, molecules, clusters and surfaces (MPS2010),

場所 : Sendai, Japan,

発表日時 : 4-7 Sep. 2010

発表題目 : "Studies on Interaction of Clusters with Intense EUV-FEL Pulses at SPring8"(invited),

K. Nagaya

8. 会議名 : Symposium on “Invitation to Integrated Complex System Sciences”, 2010年8月5日、
場所 : 京都大学 理学研究科セミナーハウス、
発表題目 : 「イオン化における “More is Different”」, 八尾誠

9. 会議名 : Workshop of Room Temperature Ionic Liquids in NDA
場所 : 防衛大学、
発表題目 : “ Inhomogeneous chemical reaction fields” (invited),
発表日時 : July 21, 2010, M. Yao.

10. 会議名 : 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals,
場所 : Italy, Roma,
発表日時 : July 11-16, 2010.
発表題目 : “Metallic-like droplets produced by irradiating rare-gas clusters with free electron laser pulses” (oral), Makoto Yao,

11. 会議名 : International Workshop (DyNano-2010): Structure and Dynamics of Nano-objects using short wavelength radiation,
場所 : France, Corsica,
発表日時 : April 21-25, 2010.
発表題目 : “ Self-organized charge redistribution in pure and mixed rare-gas clusters” (invited),
Makoto YAO

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八尾 誠 (YAO MAKOTO)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 : 70182293

(2) 研究分担者

永谷 清信 (NAGAYA KIYONOBU)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号 : 30273436

川北 至信 (KAWAKITA YUKINOBU)
日本原子力研究開発機構・J-PARC センター
研究者番号 : 50264015