

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390012

研究課題名(和文)非接触式試料保持によるナノ粒子1粒の時間分解X線回折

研究課題名(英文)Time resolved X-ray diffraction measurements for a single sub-micrometer particle using an optical-trap sample holder

研究代表者

福山 祥光 (Fukuyama, Yoshimitsu)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：20332249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：光トラップを用いた非接触式試料保持機構と放射光パルスを用いて、ナノ粒子1粒に対する時間分解X線回折法の開発を行った。時間分解測定に必須な強度変調型光トラップを開発することにより、時間分解測定と同時にナノ粒子試料1粒の温度を決定する手法も確立した。また、シングルビーム光トラップを開発することにより、ナノ粒子1粒に対するX線回折像のS/Nを飛躍的に高めた。

研究成果の概要(英文)：Time resolved X-ray diffraction measurement system has been developed for a single sub-micrometer particle using an optical-trap sample holder and a high-flux focused synchrotron radiation beam. By using the optical-trap sample holder with intensity modulation, temperature of a single sub-micrometer particle was determined. The quality of the X-ray diffraction image by using the optical-trap sample holder was comparable to that of particle assemblage in a glass capillary.

研究分野：放射光科学

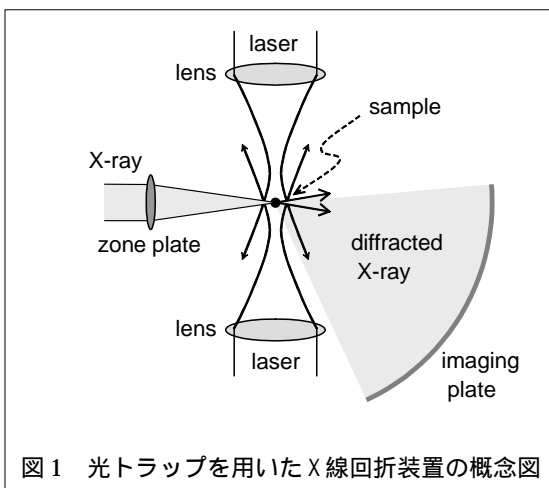
キーワード：ナノ構造物性

1. 研究開始当初の背景

(1) 申請者のグループは、SPring-8 の BL40XU のビームラインに専用の実験ハッチを設け、サブ 100 ナノメートルの空間分解能と 40 ピコ秒の時間分解能を併せ持った時間分解 X 線回折装置を開発し、マイクロメートルサイズの微小単結晶の構造解析や DVD 相変化記録材料のアモルファス - 結晶相転移の時間分解測定の研究を進めてきた。この研究では、マイクロメートルサイズの微小試料は直径約 3 μm のガラスピンに接着剤で固定されたが、この試料保持の方法には以下に示す 3 点の大きな問題点が存在した。

- ・サブマイクロメートルサイズの試料 1 粒を接着することは極めて困難。
- ・ガラスピンや接着剤からの X 線の散乱が回折データの S/N を著しく低下させる。
- ・ガラスピンや接着剤との接触により、純粋な物性研究や動的な構造研究が困難。

(2) これらの問題を解決するために、申請者は X 線回折実験において、試料と試料保持機構の接触を本質的に排除し得る光トラップを用いた非接触式試料保持機構を開発し、ゾーンプレートで集光した X 線マイクロビームと組み合わせることにより、ナノ粒子 1 粒に対する X 線回折実験を実現した。(科研費 基盤研究 C 一般 「高速結晶化過程の解明のための光トラップを用いた非接触式試料保持機構の開発」) 光トラップを用いた非接触式試料保持機構とは、レーザー光が試料粒子に与える散乱力と勾配力を用いて試料粒子を空中に保持することにより、試料との機械的な接触を排除した試料保持機構である。図 1 に光トラップを用いた X 線回折装置の概念図を示す。開発した光トラップを用いた非接触式試料保持と放射光パルスを組み合わせることにより、ナノ粒子 1 粒に対する時間分解 X 線回折測定が現実的となった。



2. 研究の目的

(1) 光トラップを用いた非接触式試料保持機構と放射光パルスを用いて、ナノ粒子 1 粒に対する時間分解 X 線回折法の開発を行うこと

が本研究の目的である。また、非接触式の試料保持方法では一般的に試料温度の決定が困難であるが、強度変調型光トラップを開発することにより、時間分解測定と同時にナノ粒子 1 粒の試料温度も決定することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 強度変調型光トラップの開発

ナノ粒子 1 粒に対する時間分解 X 線回折測定と試料温度の決定を実現するために、強度変調型光トラップを用いた非接触式試料保持機構を開発する。トラップ用レーザー光に音響光学変調器 (AOM) を用いて強度変調 (ON/OFF 変調) をかける。このとき、トラップの安定性、時間分解測定における遅延時間の確度を保証するため、強度変調時のライジングタイムは極力短いことが望まれる。レーザー光のビーム径を 1/10 に圧縮し、音響光学変調器で強度変調をかけることにより、ライジングタイムを短縮する。

(2) 時間分解測定システムを構築

放射光パルスに同期した 1kHz の基準信号を作り、放射光パルスを切り出すためのチョッパーと強度変調型光トラップにおいてトラップ用レーザーの ON/OFF を制御する音響光学変調器を駆動させる。時間分解測定を行うためには、チョッパーに送る信号と音響光学変調器に送る信号の間に適当な遅延時間を設ける必要がある。本研究では遅延時間を精密に制御するためにトリガークロック遅延時間発生装置を導入する。

(3) シングルビーム光トラップの開発

研究開始当初には予定していなかった開発である。ナノ粒子 1 粒に対する X 線回折測定では、試料体積が小さく回折信号が弱い。回折測定中、X 線マイクロビームとナノ粒子試料のオーバーラップを保证するために、常に 2 方向から試料を監視できるシングルビーム光トラップを開発する。

4. 研究成果

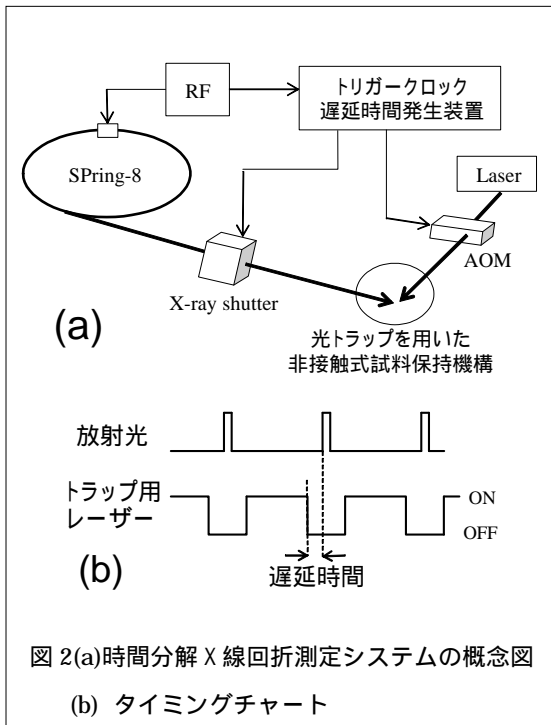
(1) 強度変調型光トラップの実現

トラップ用レーザーに音響光学変調器を用いて強度変調 (ON/OFF 変調) をかけることにより強度変調型光トラップを実現した。その際、音響光学変調器に入射するレーザー光のビーム径をビームエキスパンダで圧縮することにより、スイッチングスピードを約 200nm まで短縮した。

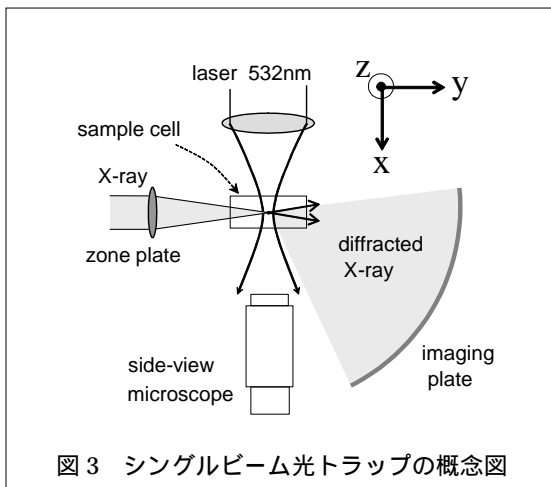
また、トラップされたナノ粒子の位置の安定性を迅速に評価するシステムも構築した。2 次元動画計測ソフトウェアを導入することにより、トラップされたナノ粒子の追跡を自動的にを行い 1/30 秒ごとの粒子の重心位置情報からトラップ粒子の安定性を評価した。こ

のシステムの開発により、トラップされたナノ粒子の位置安定性の評価に必要な時間を約 1/10 に短縮し、実験中のトラップ条件にフィードバックをかけることを可能にした。

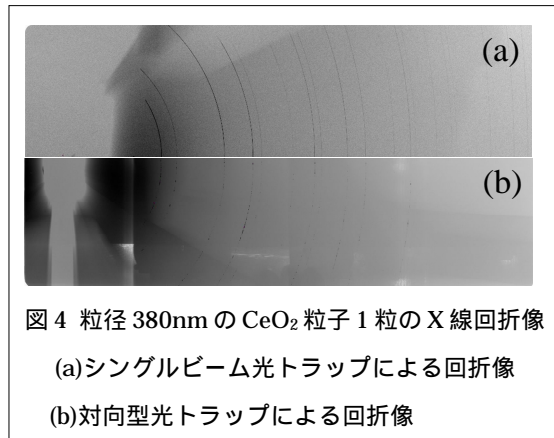
(2) 時間分解 X 線回折測定システムの構築
放射光パルスに同期した基準信号を作り、強度変調型光トラップの変調周波数と同期させるシステムと遅延時間を正確に発生させるシステムを構築することによりナノ粒子 1 粒の時間分解 X 線回折測定システムを構築した。図 2 に時間分解 X 線回折測定システム概念図と放射光パルスとトラップ用レーザーのタイミングチャートを示す。



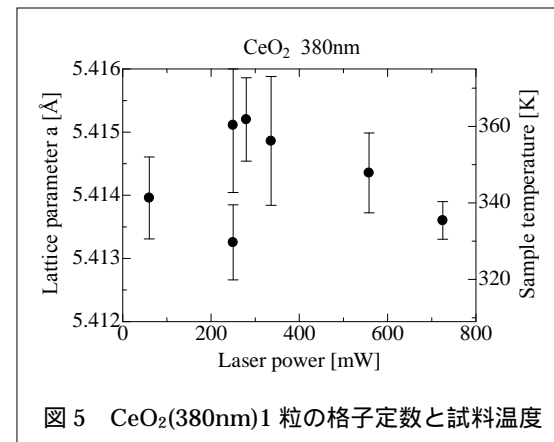
(3) シングルビーム光トラップの実現
回折測定中、X 線マイクロビームとナノ粒子試料のオーバーラップを保证するために、常に 2 方向から試料を監視できるシングルビーム光トラップを開発した。図 3 にシングルビーム光トラップの概念図を示す。sample cell



の真上 z 方向に top-view microscope が設置されており常に 2 方向から試料を監視できる (図 3 中では図が複雑になるために省略してある) また、これまで開発してきた光トラップは対向型と呼ばれ 2 本のレーザー光をレンズで集光し対向させる配置であり、2 本のレーザー光の光軸を正確に重ね合わせることが保持した試料粒子の安定性向上の鍵となる。時間的制約が厳しい放射光実験において、この正確なアライメントを実験ハッチ内で実現することは困難でありまた実験の効率を悪化させる原因であった。シングルビーム光トラップを用いた非接触式試料保持ユニットを開発することにより、測定中に X 線が試料粒子に当たっていない時間を短縮し、回折測定 of S/N を飛躍的に改善した。図 4 に開発したシングルビーム光トラップと旧来の対向型光トラップを用いて測定した、粒径 380nm の CeO_2 粒子 1 粒の X 線回折像を示す。露光時間はシングルビーム光トラップ 30 分、対向型光トラップ 60 分である。シングルビーム光トラップによる測定は露光時間が半分であるにもかかわらず、S/N が飛躍的に改善し精密解析が可能であることが確認できた。



(4) ナノ粒子 1 粒の試料温度の測定
強度変調型光トラップで保持したナノ粒子 1 粒の X 線回折測定を行い格子定数を算出することにより試料粒子の温度を決定する手法を確立した。図 5 にトラップ用レーザー光の出力を変えた時の試料粒子の温度変化を示す



す。レーザーに強度変調をかけることにより、試料の電子状態が変わり結晶に歪等が生じていないことを確認している。
本研究で得られた結果全般について、現在投稿論文を準備中である。

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 2 件)

Anomalous Lattice Shrink of a Single CeO₂ Sub-micrometer Particle in an Optical Trap, Yoshimitsu Fukuyama, Nobuhiro Yasuda, Shigeru Kimura, and Masaki Takata, J. Phys. Soc. Jpn., Vol.82, No.11, p.114608 (2013). 査読あり [<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.114608>]

System of laser pump and synchrotron radiation probe microdiffraction to investigate optical recording process, Nobuhiro Yasuda, Yoshimitsu Fukuyama, Shigeru Kimura, Kiminori Ito, Yoshihito Tanaka, Hitoshi Osawa, Toshiyuki Matsunaga, Rie Kojima, Kazuya Hisada, Akio Tsuchino, Masahiro Birukawa, Noboru Yamada, Koji Sekiguchi, Kazuhiko Fujiie, Osamu Kawakubo, and Masaki Takata, Rev. Sic. Inst., **84**, 063902-1-063902-5 (2013). 査読あり [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4807858>]

[学会発表](計 2 件)

福山祥光 安田伸広 木村滋 “光トラップされた CeO₂ サブミクロン単一粒子の格子収縮” 日本物理学会第 69 回年次大会(2014 年 3 月 27 日 - 30 日 東海大学 (神奈川県平塚市))

福山祥光 安田伸広 木村滋 “光トラップを用いた非接触式試料保持機構の開発” 第 27 回日本放射光学会年会・合同シンポジウム(2014 年 1 月 11 日 - 13 日 広島国際会議場 (広島県 広島市))

6. 研究組織

(1)研究代表者

福山 祥光 (Fukuyama Yoshimitsu)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター
- 利用研究促進部門 研究員

研究者番号：20332249