

研 究 報 告 書

「フェムト秒電子線プローブで探索する機能性有機物質の光誘起ダイナミクス」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研 究 者: 羽田 真毅

1. 研究のねらい

本研究では、フェムト秒 (10^{-13} 秒: 10 兆分の 1 秒程度) の時間分解能を有するテーブルトップ型の電子線回折装置を開発し、光と有機物質の相互作用における分子の動的挙動を直接的に観察する。アゾベンゼンやジアリールエテンに代表される光誘起相転移を生じる有機物結晶・液晶 (機能性有機物) は光照射によってその物性を変化し、光エネルギーを直接運動に変換することが可能なため、電子デバイス・エネルギー分野で注目を集めている。このような機能性有機物質の光反応・光応答中の過渡的な構造を計測する技術は、その物質の物性を正しく評価する上で必要であり、また産業応用可能な新しい機能性有機材料を開拓する上でも、極めて重要である。電子線プローブは X 線プローブに比べ、炭素や酸素などの軽元素の分子構造・状態を高感度に測定でき、結晶だけでなく液晶、液体、気体などのあらゆる相の物質に適応可能である。すなわち、電子線プローブは機能性有機物の反応中の分子構造や相状態の過渡特性を直接的に観察するうえで極めて有効なものである。本研究では、日本ではほぼ未開拓であったフェムト秒～ナノ秒の時間スケールで光反応・応答中の分子構造の変化を観測する技術の確立を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

フェムト秒時間分解電子線回折法は、実験室系で有機物質の光照射下における構造変化の時間発展を測定することが可能な唯一の方法である。本研究では、テーブルトップ型のフェムト秒時間分解電子線回折を立ち上げ、光反応中の無機物質中の原子変位から有機物質中の分子の動的挙動を直接的に観測することを可能とした。まず、開発した装置のスペックを調べるために、DVD などの光記録媒体に利用されている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の相変化の初期過程の観測を行った。これにより、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶中の Ge 原子の $\langle 111 \rangle$ 方向への運動が相変化のキーとなっていることが回折手法で構造的に解明された。また、さきがけ研究内外の共同研究を通して、様々な有機物質の光反応・光応答の構造ダイナミクス計測を行った。特に、液晶分子のようなソフトマター系の物質は構造ダイナミクス計測の例はなく、本研究で初めて実現されたものである。

(2) 詳細

研究テーマ A「フェムト秒時間分解電子線回折装置の開発」

はじめに本研究では、有機物を高感度に計測するフェムト秒時間分解電子線回折装置の開発を行った。図1に開発した装置の概略図と写真を示す。フェムト秒レーザーから出力される

パルス幅 100 fs、波長 800 nm のパルス光は、ビームスプリッタにより試料を励起する光(ポンプ光)と電子線を発生する光(プローブ光)に分けられる。プローブ光は第三高調波発生により、紫外光に変換され、金薄膜フォトカソードに集光され電子線パルスが発生する。電子は静電場により 70~80 keV に加速され、試料位置でパルス幅 1 ps 以下、電子数 10^5 electrons/pulse を実現する。電子線パルスは、試料により散乱され、下流の CCD カメラにより、その回折像を取得する。ポンプ光は波長変換(266~800 nm)され、サンプルを励起する。ポンプ光とプローブ光の試料までの光路差は、遅延時間が 0 fs のとき同じ距離であり、光学遅延により時間遅延を変化させ、その回折像の時間変化を観測する。

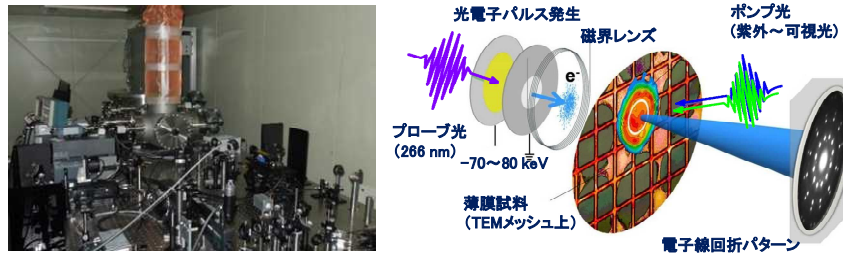


図 1. フェムト秒時間分解電子線回折装置

研究テーマ B「DVD 材料の相変化の初期過程の直接観測」

カルコゲナイドガラス系材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶は、レーザー光照射によって結晶相・アモルファス相へと可逆の相変化を示し、またその書き込みの速さ(10 ns/bit)および繰り返し耐久の高さ($>10^6$ cycle)から、CD から DVD などの光記録デバイスに広く応用されている。近年、さらに高速な光記録デバイス開発に向け、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶にフェムト秒レーザーを照射することにより生じる非熱的相転移現象の積極的な利用が注目されている。研究テーマ A で開発したフェムト秒時間分解電子線回折装置を用いて、この $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の光誘起相変化の初期過程の観測を行った $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶に入射フルーエンス閾値 ($8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) 以下の近紫外光を照射すると、10~20 ps 程度で(222)及び(420)回折線の強度が特異的に減少するが、(220)及び(400)回折線は変化しないことがわかった。これは、結晶構造の周期性を乱さずに一部の原子が格子内で移動することを示している。すなわち、Ge 原子の八配位から四配位へ一時的に移動することに対応する。また、閾値以上の光を照射すると、単位格子内の複数の Ge 原子が同時に動くことにより、結晶の周期構造が崩れパーマナントなアモルファス化が生じることが解明された。

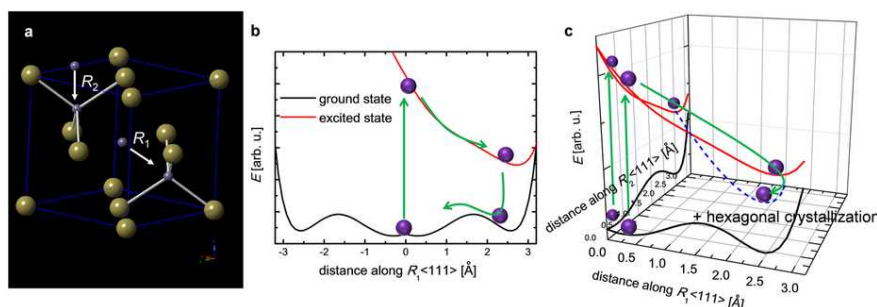


図 2. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 結晶の光誘起相変化の初期過程

研究テーマ C「フェムト秒時間分解電子線回折法の液晶分子計測への展開」

液晶分子は機能を発現するメソゲンコアと、分子に流動性を持たせる炭素鎖によって構成される。液晶分子の機能は、このコアの持つ配向秩序が柔軟に動くことによって生じる。したがって、コアの配向秩序構造を決定することが液晶分子の機能を考えるうえで重要となる。一般に、液晶分子の電子線回折像は炭素鎖によるハローパターンの中に埋もれてしまい、構造決定が困難である。特に光応答・機能で特に重要な構造である π スタッキング構造は、3~5 Å程度であり、これは炭素鎖の持つ面間距離と一致するため、静的な回折法では決定することが困難である。本研究では、フェムト秒時間分解電子線回折法により、分子の光応答による電子線回折像の差分を解析する手法を考案し、 π -シクロオクタテトラエン骨格を持つ液晶分子(さきがけ内共同研究: 京都大学・齊藤尚平研究者から提供)の π スタッキング構造の詳細を明らかにした。また、この分子のコアは基底状態ではサドル型の構造をとり、光照射により平面化することが予想されているが、我々はこのサドル・平面変化の構造ダイナミクスを実験的に追跡することに成功した。

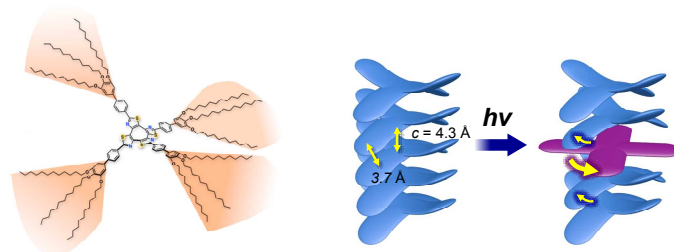


図 3. π -シクロオクタテトラエン骨格を持つ液晶分子の構造とダイナミクス

3. 今後の展開

本研究では、フェムト秒時間分解電子線回折装置を用いることにより、今まで計測することが困難であった液晶分子の構造およびダイナミクス計測のフロンティアを開拓することに成功した。今後、本研究で確立した超高速時間分解電子線回折技術が一般的に液晶分子などのソフトマテリアルに適用するかどうかを探索し、化学・材料分野の研究者と連携をとりながら、様々な分子の構造やダイナミクスの解明を展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、フェムト秒の時間スケールでの物質の構造ダイナミクスを計測する装置(フェムト秒時間分解電子線回折装置)を開発した。本装置は、ドイツやカナダ、アメリカなどで開発されている最新鋭の装置と同程度のスペックを持ち、極めて高い時間分解能と原子空間分解能を有する。また、有機物質の分子ダイナミクスを追うことが可能な装置は、本研究で開発されたものに限られる。さらに、本研究では、材料合成や理論に携わる研究者との密な連携のもと、これまで計測することが困難であった液晶分子の構造およびダイナミクス計測に成功した。この結果、液晶・ソフトマター材料分野において今までにない計測手法の提案をし、世界を

けん引する可能性の芽を見出すことができたことは、当初のねらいを越えた成果であると考えている。今後、本手法がソフトマター物質の計測手法のスタンダードの一つになり、その計測結果が材料開発にフィードバックされることにより、新規材料の探索が可能となると期待している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

日本初となる機能性有機物質の構造ダイナミクスを観測することが可能なフェムト秒時間分解電子線回折装置を開発した。また、さきがけ内の共同研究を通して、液晶分子(π -シクロオクタテトラエン骨格を持つ液晶分子)の構造ダイナミクス観測に世界で初めて成功し、その励起状態に特異な芳香族性(Baird's芳香族性)を明らかにした。装置の開発や移転等に研究期間のほとんどを費やしたため、本さきがけ研究の成果をジャーナルに掲載することができなかったのは残念であるが、研究の新規性及び新規の装置開発をゼロベースで行うという研究姿勢が認められ、さきがけ専任研究員から岡山大学に助教として採用されたことは特筆に値する。また、国際共同研究を遂行している、独創的な研究を行っているという評判を得ており、国内外の招待講演が増えていることから、今後の研究者としての飛躍が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Masaki Hada*, Katsura Norimatsu, Sei'ichi Tanaka, Sercan Keskin, Tetsuya Tsuruta, Kyushiro Igarashi, Tadahiko Ishikawa, Yosuke Kayanuma, R. J. Dwayne Miller, Ken Onda, Takao Sasagawa, Shin-ya Koshihara, Kazutaka G. Nakamura, "Bandgap modulation in photoexcited topological insulator Bi_2Te_3 via atomic displacements", *Journal of Chemical Physics* **145**, 024504 (2016).
2. Tadahiko Ishikawa, Stuart A. Hayes, Sercan Keskin, Gastón Corthey, Masaki Hada, Kostyantyn Pichugin, Alexander Marx, Julian Hirscht, Kenta Shionuma, Ken Onda, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takashi Yamamoto, Hengbo Cui, Mitsushiro Nomura, Yugo Oshima, Majed Abdel-Jawad, Reizo Kato, R. J. Dwayne Miller*, "Direct observation of collective modes coupled to molecular orbital-driven charge transfer", *Science* **350**, 1501-1505 (2015).
3. Masaki Hada*, Wataru Oba, Masashi Kuwahara, Ikufumi Katayama, Toshiharu Saiki, Jun Takeda, Kazutaka G. Nakamura*, "Ultrafast time-resolved electron diffraction revealing the nonthermal dynamics of near-UV photoexcitation-induced amorphization in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ", *Scientific Reports* **5**, 13530 (2015).
4. Masaki Hada, Dongfang Zhang, Kostyantyn Pichugin, Julian Hirscht, Michał A. Kochman, Stuart A. Hayes, Stephanie Manz, Regis Y.N. Gengler, Derek A. Wann, Toshio Seki, Gustavo Moriena, Carole A. Morrison, Jiro Matsuo, Germán Sciaini, R.J. Dwayne Miller*,

“Cold ablation driven by localized forces in alkali halides”, *Nature Communications* **5**, 3863 (2014).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Zernike seminar, University of Groningen “Time-resolved Electron Diffraction Revealing the Structure and Dynamics of Photo-active Materials, From Phase Change Memory, Graphene Oxide to Liquid Crystal” Groningen Netherlands, Mar. 2016.【国際招待講演】
2. “時間分解電子線回折法を用いた有機・無機結晶から液晶にわたる光誘起構造変化” 日本物理学会(2016年9月)【シンポジウム講演】
3. Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai- Young Researcher Award (2017年1月)【受賞】
4. 第37回応用物理学会講演奨励賞(2015年3月)【受賞】
5. 羽田真毅「テーブルトップ型フェムト秒電子線回折法を用いた超高速構造ダイナミクス観測」真空 59(2) pp. 40~51 (2016)【著作物】