

### 3P-012

気相分子の超高速構造変形の実時間観測を目的とした気体X線回折実験

(<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 理化学研究所放射光科学総合研究センター,  
<sup>3</sup> 高輝度光科学研究センター)

佐藤 堯洋<sup>1,2</sup>, 山田 佳奈<sup>1,2</sup>, 岩崎 純史<sup>1,2</sup>, 大和田 成起<sup>2</sup>, 玉作 賢治<sup>2</sup>,  
矢橋 牧名<sup>2,3</sup>, 山内 薫<sup>1</sup>

#### Ultrafast X-ray diffraction for real-time measurements of ultrafast structural deformation of gas phase molecules

(School of Science, The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, RIKEN SPring-8 Center<sup>2</sup>, JASRI<sup>3</sup>)

Takahiro Sato<sup>1,2</sup>, Kana Yamada<sup>1,2</sup>, Atsushi Iwasaki<sup>1,2</sup>, Shigeki Owada<sup>2</sup>, Kenji Tamasku<sup>2</sup>,  
Makina Yabashi<sup>2,3</sup>, Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>

【序】 気体分子の幾何学的構造は、これまで電子線回折法を用いて決定されてきた。一方、Debye のグループが、 $\text{CCl}_4$  をはじめとした多原子分子の X 線回折像の観測を報告しているが [1]、X 線散乱断面積は電子散乱断面積に比較して 6 桁も小さいため、X 線回折法は気体分子の幾何学的構造の決定には利用されて来なかった。ところが、近年、SPring-8 の高輝度放射光( $10^{13}$  個/秒)や、10 fs のパルス幅内に  $10^{11}$  個以上の X 線光子を発生することができる高強度超短パルス X 線自由電子レーザー(XFEL)が実現し、気体分子の幾何学的構造の決定への X 線回折法の応用が現実のものとなった。さらに、XFEL 光は短パルス光であることから、時間分解計測も可能となるため、分子構造変化の実時間計測に利用できるものと期待されている[2, 3]。

一方、現在利用可能な XFEL 光源の波長は約  $1\text{\AA}$  であるため、X 線回折像から高い分解能で分子構造を決定するためには、低散乱角から高散乱角にわたる広い散乱角の領域で回折像を計測する必要がある。ところが、X 線用 2 次元検出器のサイズには上限があり、広い散乱角の領域をカバーするためには、試料から検出器までの距離であるカメラ長を短くしなければならない。我々は、XFEL 施設の SACLA から発生した X 線パルスを用いて時間分解 X 線回折実験を行うため、短作動距離仕様の 2 次元検出器を組み合わせた X 線回折像計測装置を開発した。そして、その性能を評価するために、SPring-8 の BL19LXU(理研物理科学ビームライン II)のシンクロトロン放射光を用いて気相試料による散乱 X 線の計測を行った。

【実験】 X 線回折像計測装置の模式図を図 1 に示す。X 線回折像計測装置は、(i) 上流光学系に起因する寄生散乱を除去することを目的とした 3 つの 4 象限スリット、(ii) ターボ分子ポンプを備えたフェムト秒レーザー導入用ミラーチャンバー、(iii) 試料導入部を備え、広角カプトン窓が装着された回折チャンバーから構成される。回折実験では、回折チャンバー中に設置したパルスノズル(開口径  $\phi$  0.8 mm)から、真空中に気相試料(四塩化炭素( $\text{CCl}_4$ ))を貯気槽圧 0.1 atm で噴出し、SPring-8 BL19LXU の Si(1 1 1)二結晶分光器によって波長選択したアンジュレータ放射光( $1\text{\AA}$ 、12.4 keV、 $10^{13}$  光子/秒、30 ps)を、4象限スリットおよび穴空きミラーを通過させた後、照射した。試料を通過し直進した X 線ビームはタングステン製

のビームストッパーに導入された。気相試料によって散乱した X 線は、カプトン窓を通過して大気中に設置したアバランシェフォトダイオード (APD) 検出器を用いて検出し、光子カウンティング法によって積算を行った。さらに、APD 検出器の位置を掃引することによって、散乱 X 線強度の角度分布を計測した。

【結果】 X 線ビームに対して、APD 検出器位置を、0.5 mm 毎に鉛直方向にスキャンし、各点において、10 秒間積算することによって得られた散乱 X 線強度を図 2(a)に示す。また、図 2(b)に、12.4 keV の X 線による CCl<sub>4</sub> 分子からの散乱 X 線強度  $I(s)$  の計算値を示す。ここで、散乱 X 線強度  $I(s)$  は、散乱パラメタ  $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$  に対して式(1)を用いて計算した。

$$I(s) = I_e \left( 4f_{\text{Cl}}^2 + f_{\text{C}}^2 + 12f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin(s \cdot l_{\text{Cl-Cl}})}{s \cdot l_{\text{Cl-Cl}}} + 8f_{\text{C}}f_{\text{Cl}} \frac{\sin(s \cdot l_{\text{C-Cl}})}{s \cdot l_{\text{C-Cl}}} \right) \quad (1)$$

ここで、 $I_e$  は電子の散乱能、 $l_{\text{Cl-Cl}}$  と  $l_{\text{C-Cl}}$  はそれぞれ Cl-Cl、C-Cl 原子間の核間距離、 $f_{\text{C}}$  と  $f_{\text{Cl}}$  はそれぞれ Cl、C 原子の原子散乱因子を示す。図 2(a)に示した X 線散乱分布には、CCl<sub>4</sub> の Cl-Cl と C-Cl 原子間距離を反映した散乱 X 線の干渉成分が、極大値、極小値として、2 周期にわたって観測され、散乱 X 線強度  $I(s)$  の計算値は実験値をよく再現している。本研究によって、高輝度 X 線光源を用いて、気相分子の幾何学的構造が決定できることが示された。

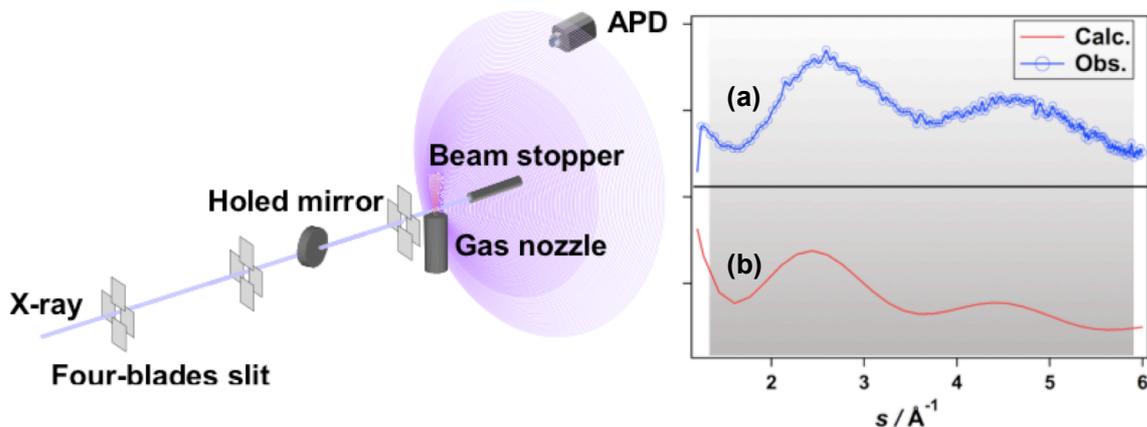


図 1. X 線回折像計測装置

図 2. (a) CCl<sub>4</sub> 気相試料の X 線の散乱分布曲線。(b) 理論計算によって得られた CCl<sub>4</sub> の X 線散乱分布  $I(s)$ 。

#### 【参考文献】

- [1] P. Debye, *et al.*, *Phys. Z.* **30**, 84 (1929).
- [2] M. P. Minitti, *et al.*, *Faraday Discuss.* **171**, 81 (2014).
- [3] M. P. Minitti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015).