

X線の短パルス性を用いた化学結合形成過程の直接観測

野澤俊介^{1,2}, 足立伸一^{1,2}

¹ 高エネルギー加速器研究機構, ² 総合研究大学院大学

Direct observation of chemical bond formation process using short pulse nature of X-rays

Shunsuke NOZAWA^{1,2}, Shin-ichi ADACHI^{1,2}

¹ High Energy Accelerator Research Organization, ² The Graduate University for Advanced Studies

Abstract

本研究では、電子蓄積リングとX線自由電子レーザー (X-ray free electron laser: XFEL) を用いて、光によって励起される金-金の原子間の共有結合形成過程をリアルタイムで可視化した。時間分解X線溶液散乱法によって測定されたX線分子動画により、溶液中の光化学反応で生じる構造変化を詳細かつリアルタイムに追跡することが可能であることが示された。

1. はじめに

化学反応とは、原子間の結合の生成、あるいは切断等によって異なる物質を生成する現象として定義される [1]。現在では、化学反応に伴う電子状態・分子構造の変化を可視化するために、電子顕微鏡や近接場顕微鏡等の様々なアプローチがなされているが、本記事では近年急速に発達しているX線時間分解測定による動的分子構造解析法について紹介する。

2. 時間分解X線測定の進歩

2-1. 加速器を利用した時間分解X線測定

本研究における時間分解計測はポンプ・プローブ法を用いている。プローブ光に原子スケールの波長を持つX線を用いて時間分解測定を実施すれば、超高速構造変化を原子レベルで可視化することが可能となる。ここで蓄積リングから得られる放射光と自己増幅自発放射 (Self-Amplified Spontaneous Emission: SASE) を利用したXFELにおけるX線の発生原理の違いと、それらのX線パルス幅について簡単に説明する。

2-2. 蓄積リングにおけるピコ秒パルスX線発生

放射光は、電子蓄積リング中の電子の軌道が磁場によって曲げられることで円運動の接線方向に放出される電磁場であるが、電子は放射光発生によって失うエネルギーを加速空洞の高周波数電場から補っている。特定の位相周りで加速空洞を通過する電子のみがリング内を安定に回り続けることができるため、結果として電子は長さ数 cm 程度の電子バンチを形成する。電子バンチが磁場によって加速運動すると、その空間的広がりに対応した時間幅を持つ電磁波 (放射光パルス) が発生する。放射光パルスの時間

的性質は高周波加速の周波数、蓄積リング中の電子ビームサイズ、電子バンチあたりに蓄積された電子数などの条件によって異なるが、パルス時間幅は半値幅で概ね 50 ピコ秒から 100 ピコ秒程度である [2]。したがって放射光のパルス性を利用すれば、ピコ秒スケールの時間分解X線実験が可能となる [3]。

2-3. XFEL におけるフェムト秒パルスX線発生

一方、現在、理研・播磨のSACLAのようなXFELは、線形加速器とSASEの原理を用いている。光電放出や電界電子放出を用いて電子銃から良質なパルス電子ビームを取り出し、線形加速器によってほぼ光速に加速させ、アンジュレーターに入射させる。アンジュレーターの中を蛇行する電子の動きは、お互いに強い相関を持ち、各電子の出す光が干渉することによりX線領域の自由電子レーザーがSASEとして発光する。リング型加速器とは異なり、XFELでは電子を蓄積させる必要が無いため、加速器内における進行方向の電子バンチ圧縮が容易となる。進行方向位置に相関したエネルギー変調を高周波電場によって付けることで線形加速器内においてバンチ圧縮が実現され、最終的には数ミクロン程度まで電子バンチは圧縮される。したがってXFEL施設では100フェムト秒以下の高強度パルスX線を用いた物性研究を行うことが可能となる [4]。

3. 化学反応の可視化

3-1. 拡散律速と時間分解測定

計測面から見ると、結合を切る瞬間を観測することに比べ [5]、結合ができる瞬間を観測することは非常に難しい。その理由は、結合形成は複数分子が関与する反応であり、分子が拡散する速度で反応速度が律速される溶液中におい

では、それよりも高速な時間分解能で結合形成過程を追跡していくことが難しいためである。そこで本研究では、弱い分子間力で複数の分子が結びついた会合状態を始状態として持つサンプルを用いた。会合体は、始状態の分子構造や、反応に寄与する分子数等を反応前にあらかじめ調整することができるため、反応過程研究においては理想的である。

3-2. ジシアノ金の光反応

金イオンにシアン化物イオンが配位した、ジシアノ金錯体は金-金イオン間に弱い分子間力が働き、溶液中では濃度に依存した大きさの会合体が形成される [6]。この会合体は励起波長や会合数に応じて多様な発光特性を持つことが知られており、分子センシング機能や液晶性発光材料といった応用面においても注目を集めている。この会合体の最低励起状態では、結合性 σ 軌道が占有されるため、パルスレーザー光によって溶液中サンプルを光励起すると、会合体中で程よい距離にいるジシアノ金同士が光励起直後に共有結合を形成して、新しい分子が生成されることが予想される。従って、拡散に律速されることなく、光をトリガーとして化学結合が生成する過程を直接観測するために、この会合体をサンプルとして、X線時間分解測定を実施した。

3-3. 超高速光学測定による先行研究

光学レーザーを用いたジシアノ金錯体の超高速光学測定は、富山大学の岩村らによって報告がなされており [7]、フェムト秒～ピコ秒の時間スケールの過渡吸収スペクトルにおいて、600 nm 付近に出現するピークは強度上昇を伴った、極めて複雑なピークシフトを示す。Density functional theory (DFT) 計算による励起状態の分子構造変化に起因した過渡吸収ピークの応答の考察では、折れ曲がった分子構造が直線型になるとピーク強度上昇を伴ったレッドシフトが起きることが示唆されているが、金原子間の距離が減少しても同じくレッドシフトが起きるため、可視域の過渡吸収応答と構造変化について明確な対応関係を見出すことは難しい。

したがって、会合体から化学結合が形成され、新しい分子が生まれる瞬間に起こる詳細な構造変化を示すには、この実験系に時間分解X線測定を適用し、分子構造変化を直接的に観測する必要がある。加えて、ナノ秒の時間スケールでは、500 nm 付近に新たな発光ピークが出現することが観測されている。この過渡的な発光色変化はこの材料の光機能性をもたらしているが、濃度と拡散係数の関係から、この時間スケールでは励起三量体が励起単量体と衝突し、それらが励起四量体へと構造変化することで、新しい発光色を生み出していることが示唆されている。これについても時間分解X線測定を用いれば、励起三量体から励起四量体への分子構造変化を直接的に観測することが可能である。これらの事前予測に基づき、ピコ～ナノ秒スケールの反応ダイナミクスについては KEK つくばキャンパス内

の放射光施設 PF-AR [8] で、フェムト～ピコ秒スケールの反応ダイナミクスについては兵庫県 SPring-8 キャンパス内のXFEL 施設である SACLA [4] で、それぞれ時間分解X線測定を行った。

3-4. 時間分解 X 線溶液散乱

蓄積リング型の放射光施設において発展してきた時間分解X線溶液散乱 (Time-resolved X-ray solution scattering: TRXSS) は、溶液サンプル中の溶解している分子の光誘起構造変化を追跡することができる画期的な動的構造解析法である [9]。波長が sub-Å の硬X線を用いた散乱シグナルは、原子レベルの構造情報を持つが、X線は電子によって散乱されるので、ジシアノ金錯体からの散乱シグナルは、主に金原子間の距離情報を与える。光照射によって溶液サンプルの中で現れる効果として、目的とする溶質の構造変化に加え、溶媒の熱膨張と、溶媒-溶質間相互作用であるケージ効果を考慮する必要がある。これらは別途行われる溶媒の熱膨張測定と、ケージ効果を考慮した分子動力学計算によって求められ、それらを測定シグナルから除去することにより、目的とする溶質の構造変化のみが抽出される。

実際の測定では、試料への放射線・レーザー照射による損傷を回避するために、溶液循環式ポンプを用いて、溶液試料を循環させており、溶液循環サイクルの途中に設置したジェットノズルから噴出する試料に合わせて、時間同期したX線とレーザー光を同一位置に照射している (Fig. 1)。試料の損傷状態もX線散乱シグナルを用いて測定中、定期的に確認されている。

サンプルであるジシアノ金錯体は、金原子にシアノ基が2つ直線的に配位した分子構造を持つ。溶液中の錯体濃度が高くなると、分子間力によって金-金原子が結びつき金原子で弱くつながった分子集合体 (会合体) を形成する。今回測定を行った試料濃度 0.3 M では、ジシアノ金分子が1つの単量体、2つ集まった二量体、3つ集まった三量体の混合系になっている。しかしながら、チタン・サファイアレーザーの3倍波である波長 267 nm で励起した場合、それぞれの会合体のX線散乱差分強度への寄与は、三量体からの成分が支配的であり、その他の会合体からの寄与は無視できる [11]。本研究では励起波長 267 nm を用いたジシアノ金 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 三量体について動的構造解析を行う (Fig. 2)。

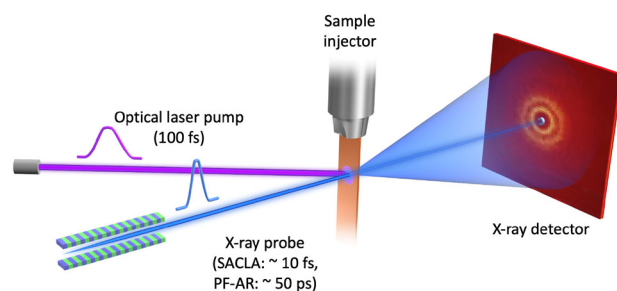


Figure 1 Schematic of time-resolved X-ray solution scattering at the storage ring and the XFEL facilities.

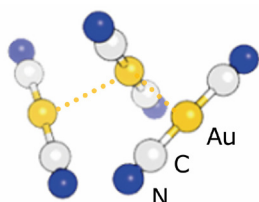


Figure 2 Schematic of $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ trimer.

4. 分子生成過程の可視化

4-1. 金原子間構造と結合性質の光誘起変化

試料の光励起後のX線溶液散乱の差分信号を時間分解計測した結果を Fig. 3 に示す。この図はレーザー光と放射光の遅延時間をマイナス 800 フェムト秒（励起前の参照時刻）から 300 ナノ秒まで系統的に変化させたときの一連の散乱差分信号の時間変化を示しており、遅延時間マイナス 800 フェムト秒から 100 ピコ秒までの速い時間域については SACLA で、遅延時間 100 ピコ秒から 300 ナノ秒までの時間域については PF-AR で計測し、両施設で計測したデータを遅延時間 100 ピコ秒で接続した。

次にこのX線散乱の差分信号の数値演算後にフーリエ変換することによって得られる動径分布関数の時間変化を Fig. 4 に示す。励起前のマイナス 800 フェムト秒から 100

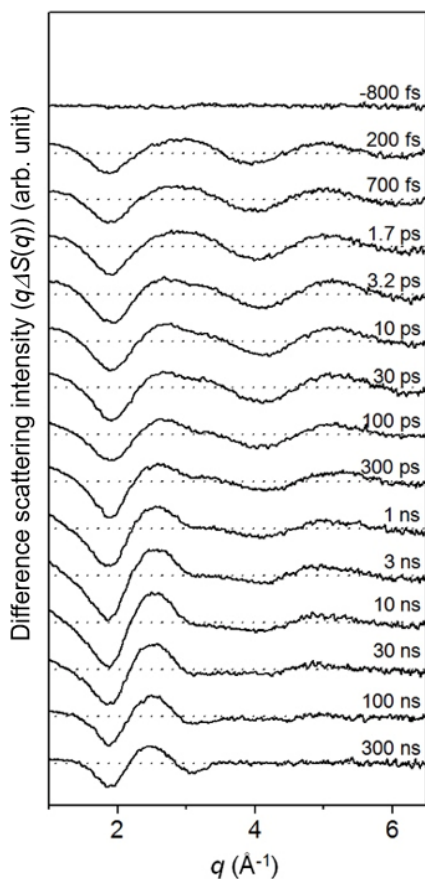


Figure 3 Experimental difference scattering curves, $q\Delta S(q,t)$, in the entire time range from -800 fs to 300 ns.

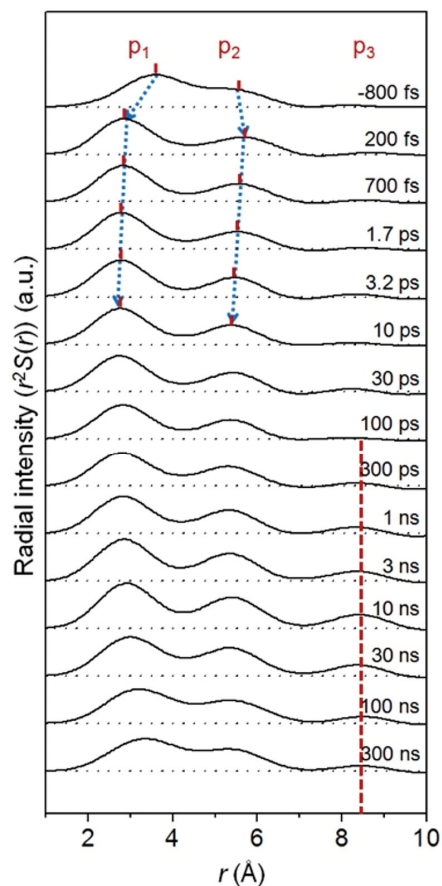


Figure 4 Radial distribution functions, $r^2S(r)$, obtained by sine-Fourier transformation of $q\Delta S(q)$ after subtracting solvent contributions.

ピコ秒の時間域では、第一近接 (P1) および第二近接 (P2) の金 - 金原子間距離に由来するピークが明瞭に観測されている。励起前マイナス 800 フェムト秒では、約 3.5 Å 付近に第一近接ピーク位置が観測され、金原子間の親和性に特有の弱い相互作用を反映した金 - 金原子間距離となっている。励起後 200 フェムト秒では、第一近接ピーク位置が 2.8 Å 付近にシフトしていることから、レーザー光照射により励起された電子が結合性軌道に占有されて、金 - 金原子間に強固な共有結合が生じたことを明確に示している。第一近接ピークの線幅を励起前後で比較すると、励起後では線幅が狭くなっており、励起前は弱い相互作用で結合していたものが、励起後に強い共有結合が形成されたことが分かる。一方、300 ピコ秒以降 10 ナノ秒にかけて新たに出現する第三近接 (P3) ピークは、四量体が生成していることを示す直接的な証拠であり、この構造変化が過渡的な発光色変化の起源である。

4-2. 分子生成過程に観測される複雑な構造変化

Fig. 4 の結果を元にして、一連の動径分布関数に対し特異値分解 (Singular Value Decomposition: SVD) 法を適用し、詳細な反応中間体の構造解析を行った (Fig. 5)。さらに各動径分布関数に対して、それぞれの金 - 金間結合距離をパ

ラメータとして構造精密化を行うことにより、基底状態構造と3つの反応中間体構造 (Fig. 6) を決定した。

Fig. 6をみると、まず三量体の基底状態 (S_0) は屈曲した分子構造を持っていることがわかる。また、これまで、過渡吸収差分スペクトルのDFT計算による解釈から屈曲構造を取ることが示唆されていた、励起直後に生成される中間体 T_1' は、動径分布関数の第二近接ピークの位置 (5.63 Å) が、第一近接ピークの位置 (2.81 Å) のちょうど2倍になっていることから、既に直線状の分子構造へと変化していることが分かった。その後、1.6ピコ秒の寿命で T_1' は消失し、新たに中間体 T_1 が生成する。 T_1' と T_1 の構造変化は、第一近接ピークは2.81 Åから2.70 Åへ、第二近接ピークは5.63 Åから5.41 Åへと短くなり、三量体分子は直線状を保ったまま、分子結合距離が4%程度短くなり、よりコンパクトな分子へと変化する。この構造変化

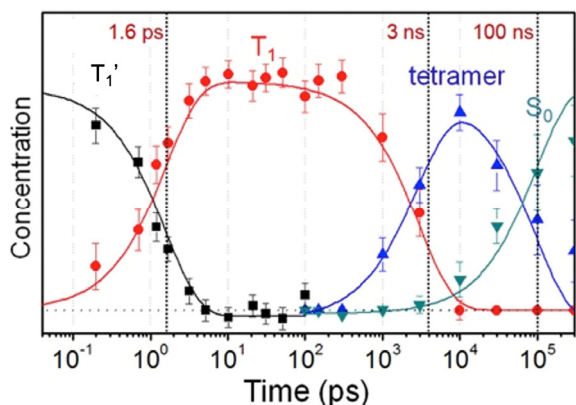


Figure 5 Time-dependent concentrations of the four states and their transition kinetics. The name of each species is indicated above each trace.

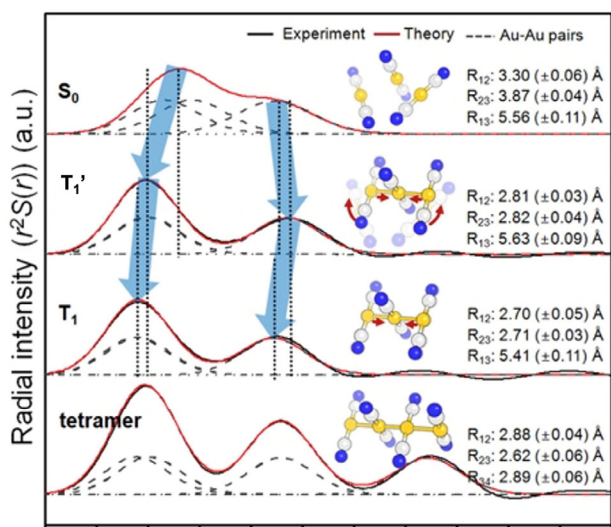


Figure 6 Species-associated RDFs of the four structures obtained from the SVD and PCA analyses and their fits using model structures containing multiple Au-Au pairs. As fitting parameters, we considered three Au-Au pairs for S_0 , T_1' , and T_1 state and six Au-Au pairs for tetramer.

から、金原子に配位したシアニオン隣の隣接分子間における立体障害は、ピコ秒オーダーで解消されることが示唆される。この後、3ナノ秒の時間スケールにおいて、励起状態の三量体分子は溶液中の単量体と衝突して四量体 (tetramer) 分子になる。この時間スケールは溶液濃度で説明できるため、 T_1 から tetramer への反応は拡散律速反応であると言える。

5. 波束振動の軌跡追跡による反応経路の可視化

5-1. タイミング計測による時間分解能の向上

ここまでは蓄積リングの放射光とXFEL光を相補的に利用することで、ピコ~ナノ秒の幅広い時間スケールにおいて、有限の寿命を持つ準安定構造の可視化を行ってきた。しかし、パルス幅約10フェムト秒のXFELの性能を極限まで利用すると、アト秒スケールで電子状態が光励起された後、その電子状態変化を感じて原子が動き出す瞬間を観測することができる。XFELの繰り返し周波数は数十Hzと比較的遅いため、アライバル・タイミング・モニター (Arrival Timing Monitor) 法という計測手法を用いて1ショット毎にサンプルに入射する励起レーザーとX線のタイミングを計測する事が可能であり、得られたデータを時間軸で規格化すると100フェムト秒以下の実験時間分解能を得ることができる。ここでは光によって原子が動き出す瞬間から、分子に内在する分子振動を介して結合が形成されていく様子について解説する。

5-2. 波束振動の軌跡

分子振動は、反応座標に沿った原子の動きをもたらすため、化学反応の進行に重要な役割を果たしていると考えられており、反応ダイナミクスを解釈する際の重要なパラメータとして議論されている。フェムト秒時間分解実験では、超短パルスレーザーによって、分子振動のコヒーレントな重ね合わせ、すなわち波束振動が生成される。その波束の運動は、分子のダイナミクスを記述する際にも用いることができる。

5-3.3 原子分子生成過程における反応経路

反応座標に沿った波束振動の時間発展 (すなわち軌跡) は、計算または想像上のポテンシャルエネルギー表面 (PES) 上に描かれるのが一般的だが、多次元核座標で記述しなければならないような多原子分子の場合、実験的にそのような波動振動の軌跡を追跡することは容易ではない。実際、ほとんどの実験的研究において、波束振動は実際の時間に依存した位置ではなく、通常モードで近似された周期的な運動の周波数として解釈されている。そのため、単純な多原子分子である3原子分子でさえ、波束振動の軌跡は実験的に測定されていない。例えば、 $A-B + C \rightarrow A + B-C$ という、3つの原子と2つの共有結合を含む、ありふれた二分子反応は、多くの教科書において R_{AB} と R_{BC} の2つの核座標による反応経路 (Fig. 7a) で示されているが、この反応経路を実験的に観測した例は今まで

無かった。ここで、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 三量体における光誘起結合形成は、3章で述べたように金三量体錯体が3つの金原子からなる3原子分子として近似できるため、3つの原子と2つの結合が関与するもう1つのタイプの単純な反応、 $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A-B-C}$ を研究するための優れたモデル系となる。

$\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{A-B-C}$ の反応における、3つの軌道の候補をFig. 7bに示す。この図において、軌道の始点はフランク・コンドン (FC) 領域と呼ばれ、光によって電子系は励起されているが原子は動き出す前の状態であり、基底状態と同じ構造を持つ (Fig. 7bにおける "Reactants" の座標位置)。そのため、基底状態での平衡構造は、励起状態でのFC領域の位置を決定し、FC領域で生成される励起状態の波束は、3つの原子と2つの結合を含む反応の反応物 ($\text{A} + \text{B} + \text{C}$) と考えることができる。この波束振動は、2つの等価な共有結合である Au-Au 結合を持つ生成物 (A-B-C) である T_1' の平衡構造に向かって移動する (Fig. 7bにおける "Products" の座標位置)。Fig. 7cの左に示した Reactants 構造のように、FC領域が、 R_{AB} が R_{BC} よりも短い位置にある場合、FC領域と T_1' の平衡構造を結ぶ最短経路は、協奏的な結合形成に対応する経路2である。また、他の経路も考えられる。例えば、経路1と経路3のように、2つの共有結合が時間的に順次形成される (つまり非同期的に形成される) 場合である。経路1と経路3の違いは共有結合の形成順序であり、経路1はAとBの間の共有結合が先に形成される経路、経路3はBとCの間の結合が先に形成されるもう一つのケースである。FC領域の位置や、協奏的または非協奏的な結合形成の候補の中から反応経路を決定するためには、多次元 PES 上でFC領域から出発した波束振動の初期運動を直接観察する必要がある。

Fig. 8aは、-1ピコ秒から2.2ピコ秒までの光励起前後の差分散乱カーブを2次元プロットした図である。Fig. 3

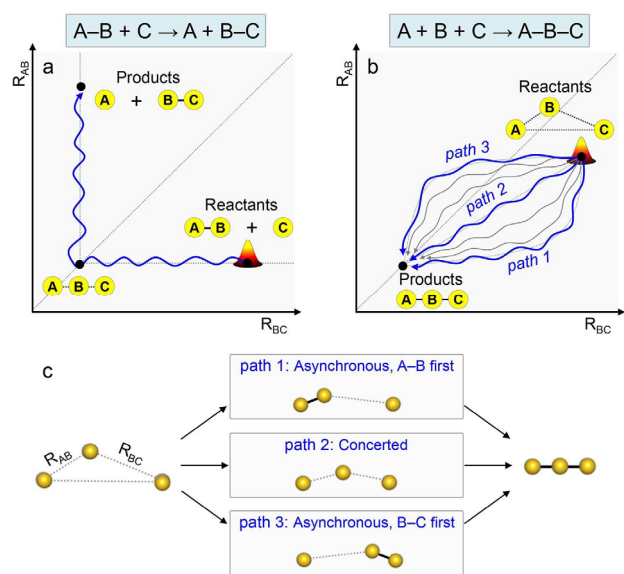


Figure 7 Schematic of reaction mechanisms for reactions involving three atoms and two bonds.

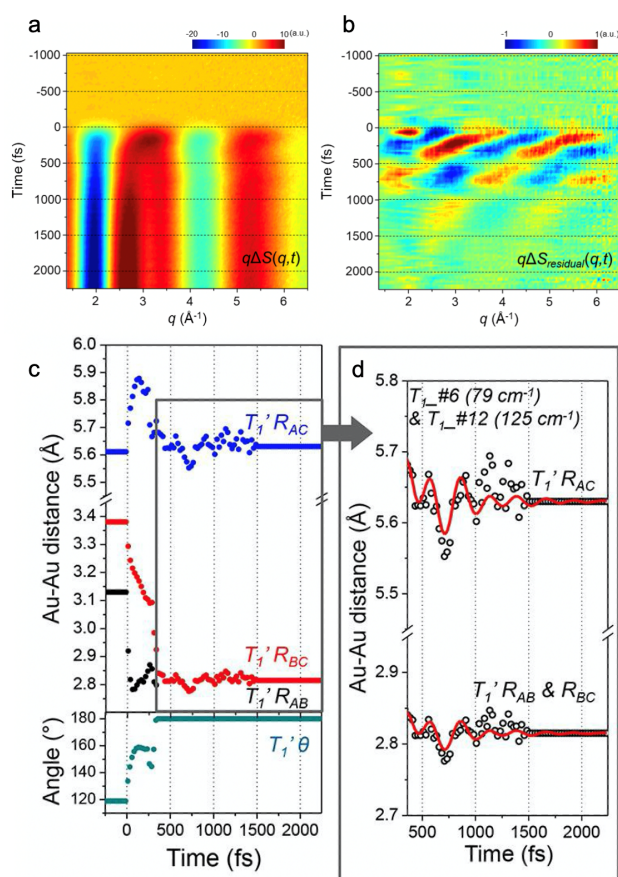


Figure 8 (a) The difference scattering curves. (b) The residual difference scattering curves created by removing the transition dynamics from T_1' to T_1 and the contribution of solvent heating from (a). (c) Time-dependent Au-Au distances, $R_{AB}(t)$, $R_{BC}(t)$, and $R_{AC}(t)$, and Au-Au-Au angle, θ , of T_1' . (d) Magnified views of the late time range (> 360 fs).

の時間分解能を上げ、25フェムト秒ステップで示した図である。この時間領域では、Fig. 5で示したように、光励起結合形成による S_0 から T_1' への構造変化と、 T_1' から T_1 への構造緩和 (寿命: ~ 1 ピコ秒) が起きる。この中に存在する波束振動の軌跡を抽出するために、Fig. 8aからSVD法により「 $T_1' - T_1$ の構造緩和成分」と「溶媒の熱膨張成分」を抽出し、それら成分をFig. 8aから差し引いた図を差分残差散乱カーブとしてFig. 8bに示す。Fig. 8bでは縞状のパターンが観測できるが、これが時間に依存した波束振動位置の変化を表している。すでに分かっている S_0 , T_1' , T_1 の構造を使いDFT計算によって内在する振動モードを解析すると、Fig. 8bで観測されるパターンは S_0 と T_1' における波束振動成分を重ね合わせると説明できることがわかった。よって本実験における波束振動成分は、励起状態のみならず、基底状態にも起因している。そこで、各時間点において励起状態、基底状態における各3つの金原子間距離をパラメータとしてグローバル・フィッティング解析を行った。ここでは紙幅の都合上、励起状態の波束振動と、その軌跡について詳しく解説していく (基底状態の波束振動成分については、引用論文 [12] を参照

のこと)。Fig. 8cに、構造解析から得られた構造パラメータ R_{AB} , R_{BC} , R_{AC} , Au-Au-Au角 (θ) の時間変化を示した。これらの構造パラメータの時間変化から、波束振動の軌跡を、 R_{AB} vs. R_{BC} vs. Au-Au-Au角度 (θ) という多次元核座標で再構成することができ、金三量体の3つのAu原子の相対的な位置を理論計算に頼ることなく、純粋に実験データに基づいて記述することができる。

5-4. 非同期的な結合形成

波束振動の軌跡は、(i) 初期の時間帯 (< 360 フェムト秒) における、FC領域から始まる T_1' の PES 上での波束振動の初期運動と、(ii) 後期の時間帯 (> 360 フェムト秒) における、 T_1' の平衡構造の周りでの調和振動、といった2つの時間領域で記述することができる。初期の時間帯 (< 360 フェムト秒) では、波束振動が PES 上を移動し、平衡構造に近づく。まず、結合形成の反応メカニズムを調べるために、共有結合の形成と、屈曲から直線への構造変化の進行に対する初期の波束振動の動きを調べた。具体的には、Fig. 9a に示すように、励起状態の波束は、FC領域 ($R_{AB} = 3.13 \text{ \AA}$, $R_{BC} = 3.38 \text{ \AA}$, $\theta = 119^\circ$) で波束が生成され、 T_1' の PES 上を移動して T_1' の平衡構造 ($R_{AB} = 2.82 \text{ \AA}$, $R_{BC} = 2.82 \text{ \AA}$, $\theta = 180^\circ$) へと向かう。 T_1' の励起状態の波動振動は、 θ の座標に沿って、FC領域 ($\theta = 119^\circ$) から始まり、335 フェムト秒で平衡状態の T_1' ($\theta = \sim 180^\circ$) に到達して、屈曲から直線へ構造変化する。共有結合形成の進行状況は、Fig. 9b に示すように、励起状態の波束の軌跡を R_{AB} - R_{BC} 平面に投影することで、より明確に可視化することができる。励起状態の波束の軌跡を見ると、2つの共有結合の形成は、協調的かつ同期的には起こらないことがわかる (例えば、Fig. 7b の経路2)。それどころか、 R_{AB} は 35 フェムト秒で平衡状態の T_1' の共有結合の長さ (2.82 Å) まで急速に減少し、60 フェムト秒ではさらに短くなって、軌道全体で最小の長さに達する。この初期の軌跡は、FC領域の PES の形状が、 R_{BC} 軸よりも R_{AB} 軸に沿って急峻になっていることを示している。その後、 R_{BC} は減少し続け、 R_{AB} は 97 cm^{-1} の周波数で平衡結合長の周りを振動し、最終的に R_{BC} が 360 フェムト秒で平衡結合長に達することから、非同期的な結合形成のメカニズムが裏付けられた。具体的には、基底状態の短い Au-Au 対で共有結合が早く形成されており、Fig. 7b に示した経路1の軌跡のように反応が進行していることがわかる。

5-5. 結合形成を媒介する対称伸縮モード

また、 R_{BC} の時間的変化は R_{AB} の時間的振動と相関していることも理解できる。0 フェムト秒から 60 フェムト秒の間に R_{AB} は 0.35 Å, R_{BC} は 0.16 Å, それぞれ急速に減少している。一方、60 フェムト秒から 260 フェムト秒までの時間領域では R_{AB} は 0.09 Å, R_{BC} は 0.16 Å 増加した。つまり R_{BC} の減少率は、それ以前の時間帯に比べてはるかに低い。その後 260 フェムト秒から 360 フェムト秒にかけて R_{AB} は 0.03 Å, R_{BC} は 0.25 Å 減少し、 R_{BC} の減少率は初期

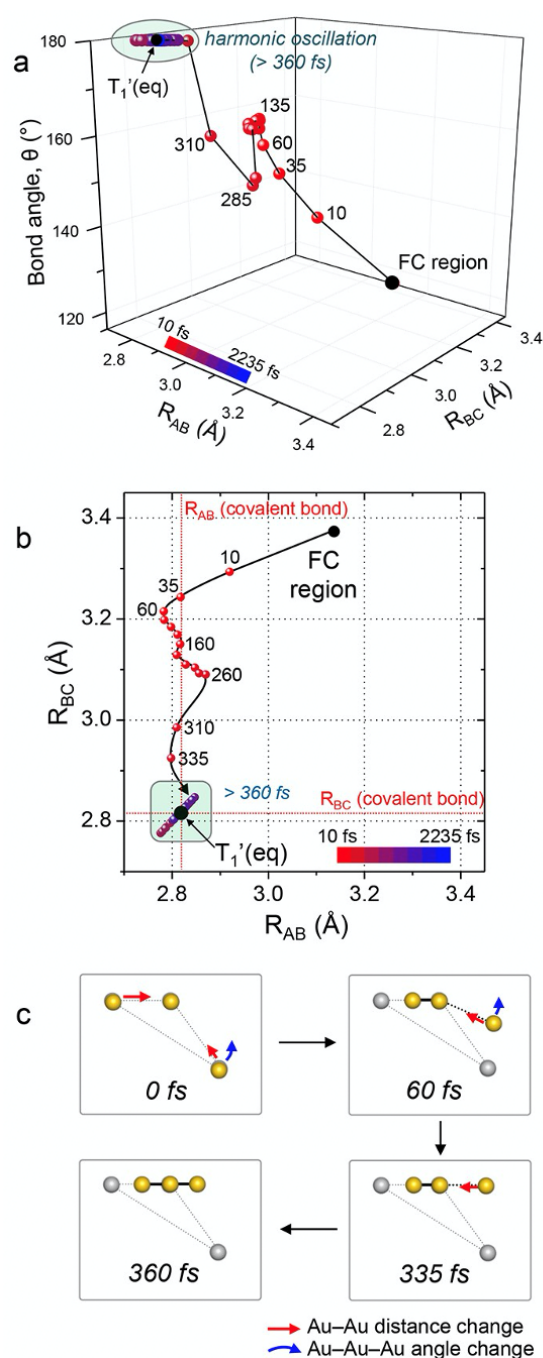


Figure 9 Trajectories of the excited-state wave packets determined from TRXSS data.

値に戻った。この R_{AB} と R_{BC} の正の相関は、金三量体の対称的な伸縮モードの振動が結合形成を媒介していることを示している。 T_1' の PES 上での初期波束振動の動きに伴う金三量体複合体の詳細な構造変化を Fig. 9c にまとめた。

5-6. 直線平衡構造周りにおける調和的な振動

波束振動は後半の時間帯 (> 360 フェムト秒) で平衡構造の周りを振動している。Fig. 8d に、360 フェムト秒の時間遅延後の構造パラメータの時間的変化を示す。すべての構造パラメータは、平衡値の周りで単純に振動していることがわかる。後半の時間領域におけるこれらの振動を特

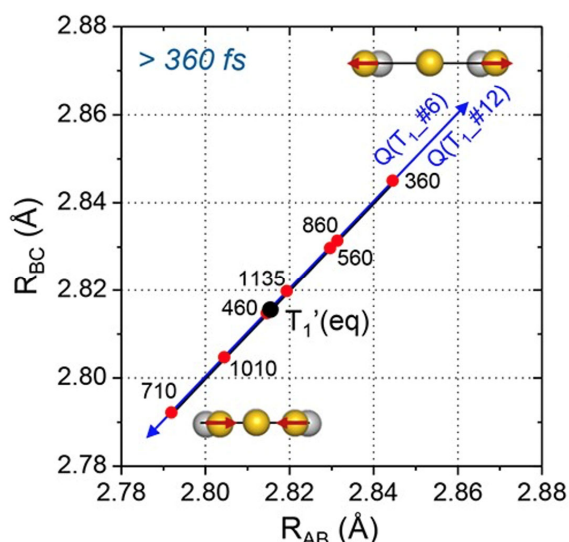


Figure 10 Harmonic oscillations of excited-state wave packets in the late time range.

徴づけるために、構造解析で得られた T_1' の $R_{AB}(t)$, $R_{BC}(t)$ および $R_{AC}(t)$ を、さまざまな振動ノーマルモードの組み合わせでフィッティングした。 T_1' では、Fig. 8d に示すように、 79 cm^{-1} と 125 cm^{-1} の周波数を持つ2つの対称的な伸縮モードの和が、Au-Au 距離の時間的変化に満足のいくフィットを与える。したがって、 79 cm^{-1} と 125 cm^{-1} の周波数を持つ2つの振動は、 T_1' の2つの対称的な伸縮モード、 $T_{1_#6}$ (理論周波数 = 63 cm^{-1}) と $T_{1_#12}$ (理論周波数 = 92 cm^{-1}) にそれぞれ割り当てられた。

後半の時間領域 (> 360 フェムト秒) における T_1' の波束振動の軌跡を、 R_{AB} 対 R_{BC} の核座標で Fig. 10 に示す。平衡構造からの波束振動の変位は、活性化された振動モードの2つの法線座標 ($T_{1_#6}$ と $T_{1_#12}$) に沿った構造変化の総和で表される。Fig. 10 に示すように、波束振動は、活性化された振動モードの法線座標に対して振動し、最終的には振動が干渉し合い、互いにキャンセルして平衡構造に近づく。したがって、後半の時間領域では、波束振動が、平衡構造の周りで調和的な振動をしていると結論づけることができる。ここで重要なことは、X線溶液散乱の信号には、振動モードの振動数と原子レベルの動きのパターンの情報が含まれているため、波束振動の動きによって現れたこれらの調和振動は、特定の通常モードに明確に割り当てることができるということである。

5-7. 結合形成過程の X 線分子動画

第5章で説明してきた内容の X 線分子動画は YouTube の KEK チャンネルにアップロードされている (Fig. 11)。ぜひ図中の QR コードからアクセスして頂きたい。「百聞は一見に如かず」のことわざのように、光励起によって原子が動き出す瞬間から、分子に内在する分子振動を介して結合が形成されていく様子が、一見で分かりやすく理解して頂けると思う。

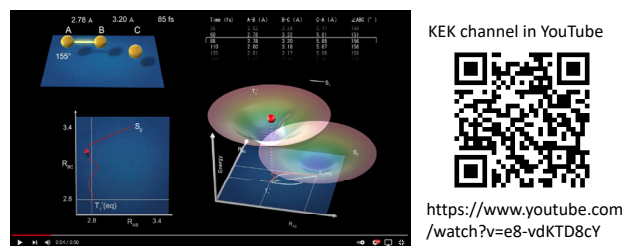


Figure 11 X-ray molecular movie of the bond formation process (<https://www.youtube.com/watch?v=e8-vdKTD8cY>).

6. おわりに

本研究では蓄積リング光源と XFEL 光源を相補的に利用することで、フェムト〜ピコ〜ナノ秒の幅広い時間スケールで、ジシアノ金錯体の光反応における構造変化の全貌を可視化した [10,12]。実際に得られた構造変化は、これまで考えられてきたものとは異なり、光によって共有結合が形成されると三量体は直ちに強固な直線構造になることがわかった。さらには、 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 三量体の波束振動の軌跡をリアルタイムで追跡した。その結果、光励起された $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 三量体の反応機構が、3つの核座標に沿って直接的に可視化され、光化学反応の進行に参与する分子振動が、これまでにない高い精度で同定された。本研究では、結合形成反応を駆動する振動運動について、反応の機構的な要素を正確にタイミングよく捉えることで、詳細な反応メカニズムの理解を可能にしている。

本研究では、原子散乱因子が大きい金原子の運動のみをモニターしたが、原理的には、炭素や窒素などの軽い原子の運動を可視化することも可能である。PF-AR におけるサブ MHz オーダーの高繰り返し放射光源や、LCLS-II HE のような次世代の高周波数 XFEL 光源を用いることで、より高効率な測定が可能になれば、軽元素を含んだ動的構造解析も盛んに実施されてくると考えられる。化学反応式において分子の「結合」や「解離」といった過程は、これまで形式的に矢印一つで記述されてきた。本測定手法をこれらの観測に応用することで、今後は隠れた中間状態が可視化され、光反応経路設計に活かされることが期待される。

7. 謝辞

本研究は、韓国 KAIST, IBS の Hyotcherl Ihee 教授の研究グループ、国立研究開発法人理化学研究所の石川哲也センター長、矢橋牧名グループディレクター、佐藤亮洋博士 (現・SLAC)、(公財) 高輝度光科学研究センターの片山哲夫博士、登野健介博士、富樫格博士らとの共同研究である。また本研究は、KEK 放射光共同利用実験 (2011G655, 2012G778, 2012G779), SACLA 重点戦略課題 / 一般課題 (2016A8035, 2016A8055, 2016B8056, 2016B8073, 2017A8043, 2017A8053, 2017B8029), 文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題, JST さきがけ「光エネルギーと物質変換」, 科学研究費助成事業 (25107527, 26102014, 15H00890, 17H06141, 17H06438, 19H05782)

の支援を受けて実施された。本研究の測定は、PF-ARのNW14AとSACLAのBL3(EH2)において行った。両施設の光源・ビームラインのスタッフ、関係者に深く御礼申し上げます。

引用文献

- [1] P. L. Houston, "Chemical Kinetics and Reaction Dynamics", Dover Publications (2001).
- [2] 足立伸一, 田中義人: 増補版 放射光ビームライン光学技術入門 第12章 光の時間構造を使う(日本放射光学学会 大橋治彦, 平野馨一編, 2013) 283.
- [3] H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos, and M. Wulff, *Science* **209**, 1223 (2005).
- [4] T. Ishikawa, H. Aoyagi *et al.*, *Nature Photon.* **6**, 540 (2012).
- [5] K. H. Kim, J. H. Lee, J. Kim, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichianagi, H. Ki, J. Kim, S. Adachi, and H. Ihee, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 165505 (2013).
- [6] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, and J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11237 (2001).
- [7] M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 538 (2013).
- [8] S. Nozawa, S. Adachi, S. Koshihara *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **14**, 313 (2007).
- [9] K. H. Kim, H. Ki, K. Y. Oang, S. Nozawa, T. Sato, J. Kim, T. K. Kim, J. Kim, S. Adachi, and H. Ihee, *ChemPhysChem*, **14**, 3687 (2013).
- [10] K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, H. Ihee, and S. Adachi *et al.*, *Nature* **518**, 385 (2015).
- [11] S. H. Sohn, W. Heo, C. Lee, J. Kim and T. Joo, *J. Phys. Chem. A* **123**, 6904 (2019).
- [12] J. G. Kim, S. Nozawa, S. I. Adachi, H. Ihee *et al.*, *Nature* **582**, 520 (2020).

(原稿受付日: 2021年10月18日)

著者紹介

野澤俊介 Shunsuke NOZAWA



高エネルギー加速器研究機構(KEK)・物質構造科学研究所, 総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・物質構造科学専攻, 准教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
e-mail: noz@post.kek.jp
略歴: 2002年東京理科大学理学研究科物理学専攻博士課程修了, 2002年

名古屋産業科学研究所研究補助員, 2003年KEK物構研研究機関研究員, 2004年科学技術振興機構ERATO腰原非平衡ダイナミクスプロジェクト研究員, 2009年KEK物構研特別助教, 2012年KEK物構研准教授。理学博士。

最近の研究: 人工光合成系における光励起状態

足立伸一 Shin-ichi ADACHI



高エネルギー加速器研究機構 理事, 総合研究大学・高エネルギー加速器科学研究科・物質構造科学専攻, 教授
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
e-mail: shinichi.adachi@kek.jp

略歴: 1992年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程終了, 1992年日本学術振興会特別研究員(高エネルギー物理学研究所), 1993年理化学研究所生体物理化学研究室研究員, 2003年KEK物構研助教授, 2010年KEK物構研教授, 2021年KEK理事。博士(工学)。
最近の研究: 光化学反応の構造可視化