

## 放射光で物質構造のダイナミクスに迫る

足立伸一

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1



分子の動きを直接観測することは、化学者のみならず、物質科学・生命科学研究者の夢である。本稿では「化学」と「結晶」というキーワードに、「物質構造のダイナミクス」を加えて、これまでの放射光利用研究における時間分解測定法の開発と利用研究例について概観し、その将来への期待について述べる。

## 1. はじめに

放射光を用いた物質研究は、極めて幅広い時間スケール ( $10^{-15}$ ~ $10^3$ 秒) と空間スケール ( $10^{-10}$ ~ $10^{-3}$  m) を対象として行われている。またその測定手法も実空間、逆空間、実時間、エネルギー空間における測定手法を組み合わせ、イメージング、回折・散乱、EXAFS、時間分解測定、光子相関測定、非弾性散乱などさまざまな測定手法が相補的に利用されている。本稿は、主に「化学」と「結晶(構造)」に関連する分野における物質の動的な研究を概観することを目的とし、具体的には放射光を用いた逆空間情報(回折・散乱, EXAFS)の実時間測定から、物質構造(実空間)のダイナミクスに焼き直した研究例を中心に俯瞰する。ただし放射光による実時間測定をすべての時間領域においてカバーすることは不可能なので、特に放射光のサブナノ秒(50-100ピコ秒)のパルス時間幅を活かしたナノ秒オーダーの化学反応やタンパク質中の反応ダイナミクスに関する時間分解測定を中心に紹介する。また最近ではX線自由電子レーザーの登場により、フェムト秒オーダーの化学反応の素過程、固体中の素励起などの直接観測が急速に発展しており、その測定例の一端についても触れる。本稿では、放射光パルス利用の草分け時代から現在に至る、物質構造ダイナミクス研究のための時間分解測定装置の開発と利用研究例について概観し、今後の物質構造ダイナミクス研究の方向性についても考察したい。

## 2. 放射光時間分解測定装置の開発と利用実験

## 2.1 放射光のパルス性を利用した時間分解測定~放射光利用初期

放射光は蓄積リングの周回周波数~RF加速周波数(0.1-500 MHz)程度の繰り返しで放射され、サブナノ秒(50-100ピコ秒)程度のパルス時間幅を持つパルス光源である。(放射光のパルス性については、本学会誌の過去の記事や関連書籍等を参考にしていきたい<sup>1-3)</sup>。)放射光

のパルス性を利用した放射光利用初期の測定例としては、ベル研究所のCohenらによる核共鳴散乱実験が1978年に報告されている<sup>4)</sup>。この測定では $^{57}\text{Fe}$ の核共鳴準位を14 keV付近のX線で励起して、 $^{57}\text{Fe}$ 核の励起緩和過程により放出される電子を検出している。しかし核共鳴散乱による信号は非常に微弱であり、弾性散乱による非共鳴の信号と区別することは難しい。そこでこの測定では、核共鳴信号が約100ナノ秒の寿命を持つことを利用した時間分解測定により微弱信号の観測を実現している。非共鳴の信号は14 keVのX線が入射後すぐに消失するが、核共鳴信号は入射後約100ナノ秒に渡って緩和するので、非共鳴の信号検出を測定スタートの基準信号とし、基準信号の発生から適当な遅延時間を置いた後に、100ナノ秒間だけ検出器にゲート信号をかけて核共鳴信号の検出を行う。(Fig. 1)これを蓄積リングの周回周波数(実際にこの実験ではスタンフォード大学の放射光施設SSRLで1.28 MHzの繰り返し周波数)で繰り返しながら入射X線のエネルギーをスキャンすることにより、入射X線のエネルギー14.4 keVにおいて微弱な核共鳴信号を観測することに成功した。(Fig. 2)この実験例は放射光利用初期に放射光のパルス性を利用した研究として紹介したが、核共鳴散乱測定法は特定の原子核の共鳴励起過程を利用して、特定原子の状態を選択的に観測する測定手法として発展している。

## 2.2 X線回折・散乱

物質構造のダイナミクスを実時間観測するための時間分解X線回折実験は、放射光施設だけでなく実験室のレーザー光源を用いて行われてきた。例えば、固体物理の分野においては、コヒーレントフォノンの実時間観測や光による絶縁体-金属相転移など超高速な光誘起現象を対象として、レーザープラズマX線光源を用いたピコ秒オーダーの時間分解X線回折測定が精力的に行われてきた<sup>5,6)</sup>。一方、化学・生物学に関連する分野では、時間分解タンパク質結晶構造解析を念頭において、放射光のパルス性を利用した時間分解X線回折実験が1980年代に提案された<sup>7,8)</sup>。放射光の白色X線を利用したラウエ回折法が時間分解X

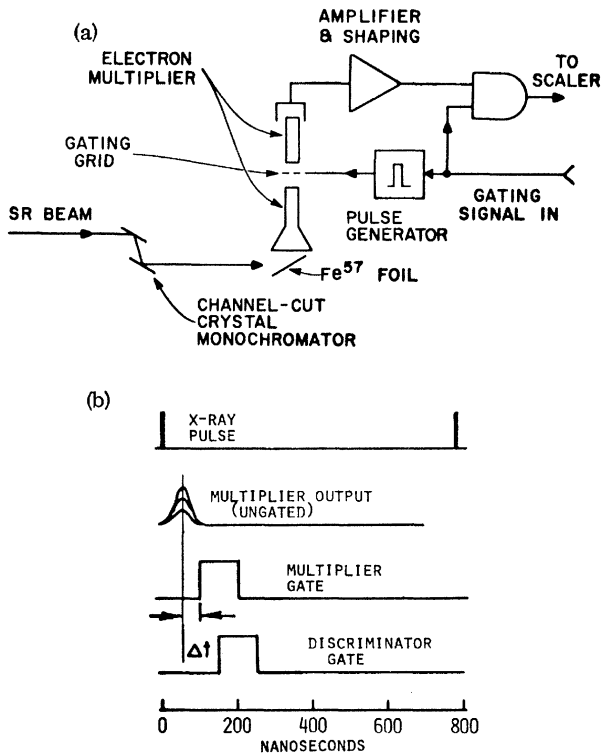


Fig. 1 (a) Schematic drawing of gated conversion electron detector used at the Stanford storage ring. (b) Timing diagram for the gating circuits shown in (a). Reprinted with permission from Cohen et al. Phys. Rev. Lett. (1978)<sup>4)</sup>. Copyright (1978) American Physical Society.

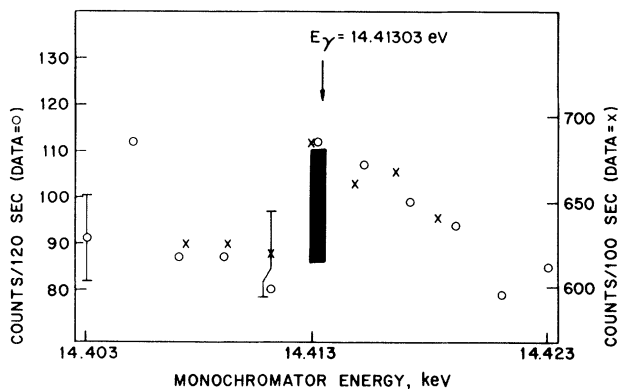


Fig. 2 Resonance curves observed by scanning the X-ray monochromator over the nuclear excitation energy. The hyperfine-broadened nuclear resonance is  $5 \times 10^{-7}$  eV wide, and so the shape of the observed resonance actually represents the energy resolution of monochromator. Actual counts are shown for 100 sec (x) or 120 sec (o). Reprinted with permission from Cohen et al. Phys. Rev. Lett. (1978)<sup>4)</sup>. Copyright (1978) American Physical Society.

線回折測定に適していることが1984年に Moffat らによって提案され<sup>7)</sup>, その後, 実際にコーネル大学の放射光施設 CHESS のシングルバンチモードを利用して行われた放射

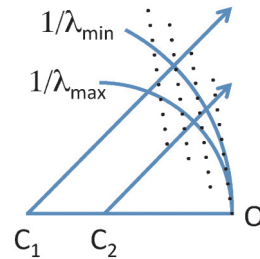
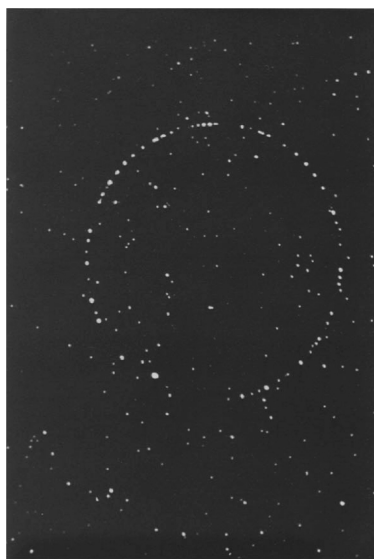


Fig. 3 (Color online) The Ewald construction for Laue diffraction. A central section of the reciprocal lattice, origin O, is illuminated by X-rays of wavelength  $\lambda$ , where  $\lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}$ .  $C_1O = 1/\lambda_{\min}$  and  $C_2O = 1/\lambda_{\max}$ .

光の単一 X 線パルスによる露光実験が報告されている<sup>8)</sup>。単結晶を用いた X 線結晶構造解析では, 一般に分光器で単色化した X 線を用い, 単結晶を回転させながら逆格子点がエバルド球を順々に通過するように条件を設定して X 線回折強度を検出器で記録する。一方, 白色 X 線を入射光として用いるラウエ回折法の場合には, 白色 X 線スペクトルの最短波長と最長波長に対応するエバルド球に挟まれた領域にある逆格子点からの回折強度が同時に観測されるため, 単結晶を回転させる操作が不要となる。(Fig. 3) ラウエ回折法を利用すれば, 回折データの取得に必要な X 線露光時間は, 単結晶の回転時間にはよらず, 結晶に入射する X 線の時間幅のみで決まり, 仮に十分な入射 X 線のフォトン数が確保できれば, 原理的には放射光の単一パルスから物質構造解析に必要な回折強度を得ることが出来ることから, 時間分解測定に適している<sup>7)</sup>。

単一の放射光パルスによるラウエ回折実験を行うためには, 単一の放射光パルスによる回折強度のみを検出器で記録する必要がある。仮に検出器に対して電気的なゲート信号をかけて, 単一パルス分だけを記録することができればよいが, 一般にタンパク質結晶の X 線回折測定に用いられるような大面積の 2 次元 X 線検出器に単一パルス分だけ切り出す高速なゲート信号をかける機能を持たせることは難しい。そこで, 放射光を適当な周波数に間引き, 単一パルスでの露光実験を実現するための高速回転シャッタが開発された。前述の CHESS では, 120ピコ秒のパルス時間幅の X 線が, 2.56マイクロ秒ごとに試料位置に到達するので, 切り欠きを入れた円盤を 400 Hz 程度の回転数で高速に回転させ, 約 1 マイクロ秒だけシャッタが開閉するように設計された。このシャッタを用いて, タンパク質の単結晶 (リゾチーム) のラウエ回折写真の測定例が報告された<sup>8)</sup>。(Fig. 4)

1990年代に入って放射光のパルス性を利用した時間分解 X 線回折測定法の開発が世界各地で進んだが, 特に ESRF のビームライン ID09 において活発に研究開発が進められた。ESRF の Wulff らは, ESRF のシングルバンチから放射される X 線パルスを切り出すためのシャッタを独自に開発し, 時間分解 X 線結晶回折実験のシステムを

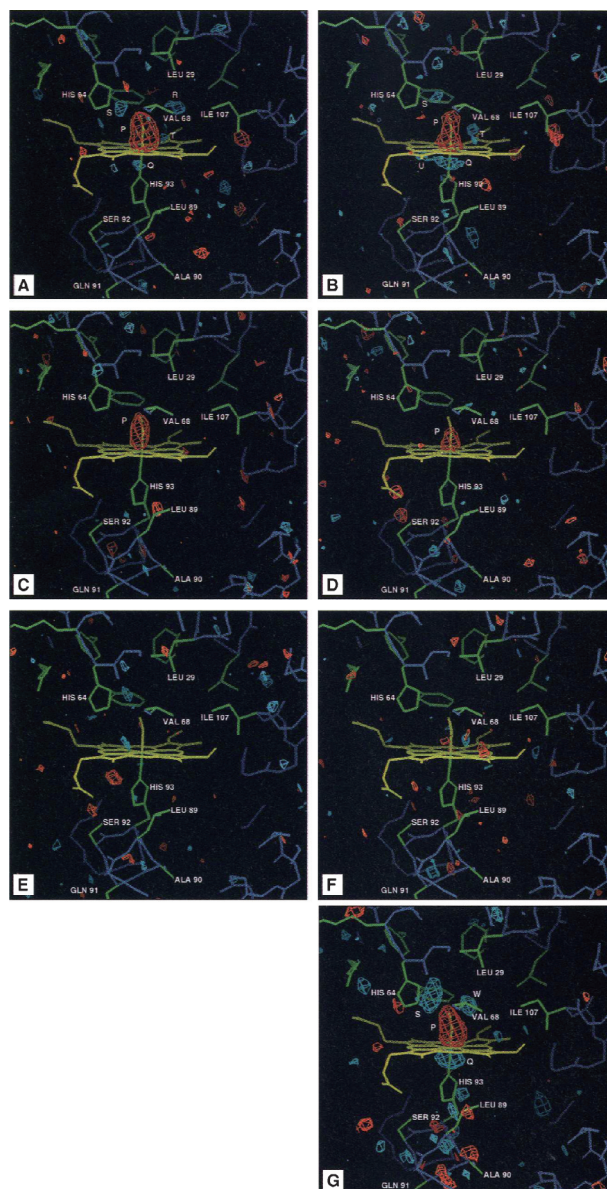


**Fig. 4** A single bunch, 120 ps, Laue diffraction pattern from the protein lysozyme crystal. Reprinted with permission from LeGrand et al. Nucl. Instr. and Meth. A. (1989)<sup>8</sup>. Copyright (1989) Elsevier.

構築した<sup>9)</sup>。Moffat らは、この測定システムを用い、光反応性を有する一酸化炭素 (CO) 結合型ミオグロビン結晶を試料として、ナノ秒オーダーの時間分解ラウエ回折測定を行った<sup>10)</sup>。その研究では、5 ナノ秒幅の YAG レーザー光パルスを試料に照射して結晶中の CO 分子を光解離させ、一定の遅延時間後に 120 ピコ秒幅の白色 X 線パルスを入射することにより、CO 分子がタンパク質分子内でトラップされている過渡的な状態の結晶構造をストロボ撮影的に観測することに初めて成功している。(Fig. 5) その後ビームライン ID09 では、さらに進んだサブナノ秒オーダーの CO 結合型ミオグロビン結晶の時間分解測定が行われるとともに<sup>11)</sup>、細菌の光センサータンパク質であるフォトアクティブ・イエロープロテイン結晶<sup>12)</sup>や有機分子の粉末結晶<sup>13)</sup>などにも時間分解 X 線回折法が適用され、一連の成果が創出された。

また単結晶ではなく、溶液試料を測定対象としたピコ秒オーダーの時間分解 X 線溶液散乱測定も行われている。単結晶の場合とは異なり、溶液散乱測定では溶媒分子からの X 線散乱が巨大なバックグラウンド信号となるため、溶質分子の光反応に伴う散乱信号の強度変化をいかに精度よく測定するかが重要なポイントとなる。そのため、この測定法はヨウ素や金属原子といった比較的重い元素を含む分子や、溶液中のタンパク質分子の光反応に適用されており、ヨウ素分子の光解離、ジヨウ化エチレン分子の光異性化反応 (Fig. 6) やヘモグロビンの 4 次構造変化などの測定例が報告されている<sup>14-16)</sup>。

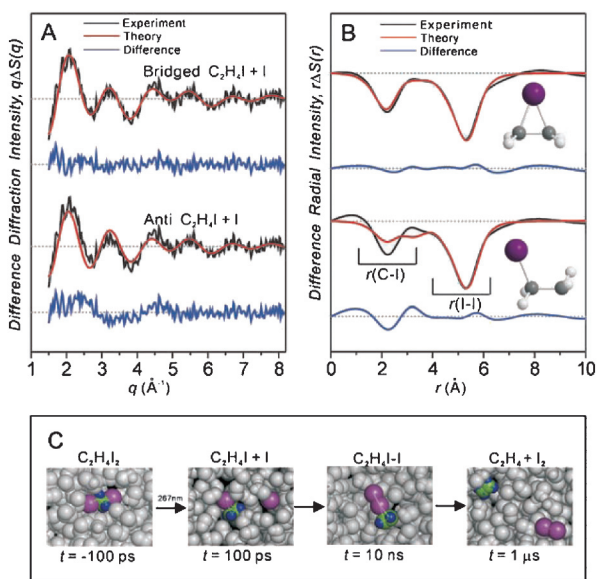
ESRF で開発された時間分解 X 線回折・散乱実験の測定技術は、その後 Advanced Photon Source (APS), SPring-8, KEK の PF-AR などにも普及した。SPring-8 では



**Fig. 5** (Color online) Difference Fourier maps of the heme region of photolyzed myoglobin (Mb) CO, at different time delays after the laser pulse. The maps are calculated at 1.8 Å resolution with structure factor amplitudes  $\Delta F = \{ |M_b^*(t)| - |F(M_bCO)| \}$  obtained from the combined single and multiple reflections. The model of MbCO is also shown. Maps are contoured at  $\pm 3\sigma$  ( $0.12 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Negative contours are shown in red and positive in blue. (A) 4-ns time delay after CO photodissociation (B) 1- $\mu\text{s}$  delay (C) 7.5- $\mu\text{s}$  delay (D) 50.5- $\mu\text{s}$  delay (E) 350- $\mu\text{s}$  delay (F) 1.9-ms delay (G) reference difference Fourier map calculated from deoxy Mb and MbCO models. Reprinted with permission from Srajer et al., Science (1996)<sup>10</sup>. Copyright (1996) AAAS.

40 ピコ秒の時間分解能で X 線回折と光学反射率の同時測定ができるシステムが構築され、DVD-RAM 表面のメモリ用薄膜層に用いられる  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  を試料として、アモルファス相から結晶相へと超高速転移する過程に関してナノ秒オーダーの相転移のメカニズムが解明されている<sup>17)</sup>。



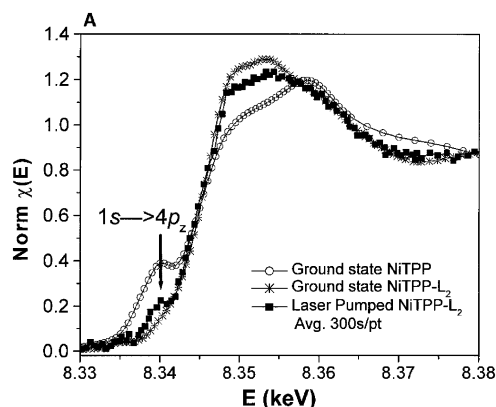


**Fig. 6** (Color online) (A and B) Structure determination of the  $C_2H_4I$  radical in methanol at  $t = 100$  ps. The contribution from  $C_2H_4I$  alone is isolated by subtracting other contributions from the raw data, allowing comparison with the gas-phase model of the anti and bridged structures. (A) Theoretical (red) and experimental (black) difference intensities for two possible reaction channels. The differences between the theory and experiment are also shown in blue. The upper curves are for the formation of the bridged  $C_2H_4I$  radical and the lower ones are for the classical anti structure. (B) Corresponding radial density functions for the two possible reaction channels, and molecular structures (iodine, purple; carbon, gray). (C) A schematic reaction mechanism based on time-resolved x-ray diffraction in solution. Reprinted with permission from Ihee et al. *Science* (2005)<sup>15</sup>. Copyright (2005) AAAS.

### 2.3 X線吸収微細構造

一方、時間分解X線吸収微細構造(XAFS)測定の分野では、1984年に Mills らによって放射光の単一パルスの時間分解能を利用した XANES 測定が提案された。こちらも時間分解X線回折実験の場合と同様に、コーネル大学 CHESS のグループによって初期の実験提案がなされているのは興味深い。実際に報告されているのは、マイクロ秒オーダーの時間分解測定であるが、光反応性を示すタンパク質である CO 結合型ミオグロビン溶液を試料として、YAG レーザーで試料を励起し、CO 分子がミオグロビン中の鉄原子から解離して 5 配位型(デオキシ型)に変化し、その後、CO 分子が再結合する過程を鉄の K 吸収端 XANES の時間変化から追跡している<sup>18)</sup>。

固体物理の分野ではレーザープラズマ軟 X 線パルスを用いた時間分解 XAFS 実験が行われ、シリコンのレーザー加熱による過渡的なダイナミクスをシリコンの L 吸収端 XAS により 18 ナノ秒の時間分解能で追跡した実験が Murakami らによって 1986 年に報告された<sup>19)</sup>。一方、化学分野の高速な時間分解 XAFS 測定については、主に金属錯体を対象として、光励起状態の電子状態と構造に関する



**Fig. 7** XANES spectra near the Ni K-edge region, with normalized x-ray absorption  $\mu(E)$  as a function of x-ray photon energy  $E$ . The shoulder feature at 8.340 keV that is present in the ground state NiTPP and in the laser-pumped sample is indicated by the arrow. The XANES spectrum for the laser-pumped sample can be approximated by mixing the ground state spectra of NiTPP- $L_2$  and NiTPP with a ratio of 7 : 3. Reprinted with permission from Chen et al. *Science* (2001)<sup>20</sup>. Copyright (2001) AAAS.

る測定例が2000年以降に報告されている。Chen らは、APS のセバールバンチモードを利用して、ニッケル・ポルフィリン錯体の光励起に伴う配位子解離と再結合反応をニッケル K 吸収端の XANES スペクトルを用いてナノ秒オーダーで追跡した。その研究では、配位子の光解離に伴い、配位数が 6 配位から 5 配位へと変化し、プリエッジに特有のピークが現れることを報告している<sup>20)</sup>。(Fig. 7) 同様な測定は、銅フェナントロリン錯体について行われ、98 ナノ秒の励起寿命を持つ metal-to-ligand charge transfer (MLCT) 状態では、中心金属の銅が 1 価から 2 価へと変化し、溶液中の配位子が銅原子に結合した 5 配位構造が過渡的に生成すると報告した<sup>21)</sup>。Chen らの測定は、希薄濃度の溶液試料を用いているため、検出器にゲルマニウム SSD 検出器を用いた蛍光 XAFS 法で行われており、1 スペクトルの測定に約 20 時間を要していた。一方、Chergui らは Advanced Light Source (ALS) のハイブリッドモードの孤立した単バンチを用いて、ピコ秒 XAFS 実験を開始した。光増感剤としてよく知られているルテニウム(II)ピピリジン錯体を試料として、ルテニウム L 吸収端での XAFS 測定により、三重項 MLCT 励起状態の電子状態と構造について議論している<sup>22,23)</sup>。(Fig. 8) Chergui らは蛍光 X 線検出器としてアバランシェフォトダイオードを使用した時間分解 XAFS 測定システムを構築することにより、1 スペクトルあたりの測定時間を大幅に短縮した。その後、Chergui らは Swiss Light Source (SLS) に拠点を移し、鉄ピピリジン錯体、ヨウ素分子溶液などを試料として時間分解 EXAFS 測定を行うとともに、バンチスライスを利用したフェムト秒オーダーの時間分解 XAFS 測定を行うなどの成果を上げている<sup>24-27)</sup>。ピコ秒オーダーの

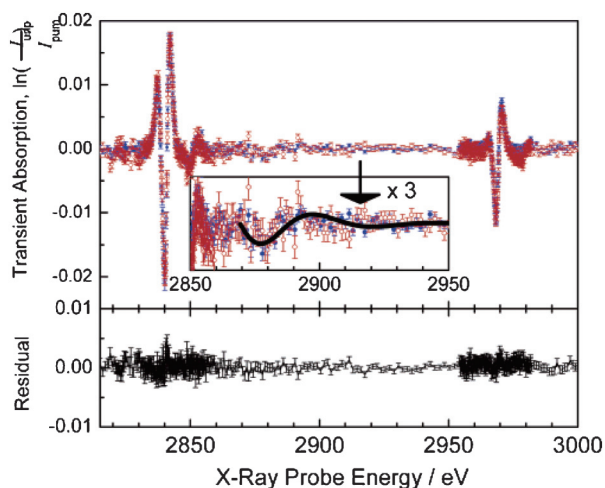


Fig. 8 (Color online) Difference absorption spectra of  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  at 50 ps and 70 ns. The inset shows a zoom of the EXAFS region (together with the transient difference EXAFS from the FEFF simulation). Reproduced from. Reprinted with permission from Gawelda et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2006)<sup>24</sup>. Copyright (2006) American Chemical Society.

時間分解 XAFS 測定法は、その後 APS, KEK の PF-AR などにも普及しており、溶液や不均一系の分子構造のダイナミクスを観測するための手法として確立しつつある。

#### 2.4 国内の放射光施設における物質ダイナミクス研究

一方、日本国内においては、1980年代後半から放射光の時間構造を利用したレーザー・放射光同期測定が行われている。分子科学研究所の UVSOR では、90 MHz の RF マスター信号をモードロック YAG レーザーの外部同期信号としてレーザーと放射光を同期した実験が行われ、1989年に Mitani らによって報告されている<sup>28</sup>。またその後、UVSOR において時間分解光電子分光による半導体表面の研究が Kamada らによって進められた<sup>29</sup>。SPring-8 では、508 MHz の RF 信号を 6 分周した 84.7 MHz の外部同期信号を使ってモードロックチタンサファイアレーザーを発振させ、さらにこの信号を 84700 分周して 1 kHz にして再生増幅を行い、増幅されたレーザーパルスと放射光パルスとの同期実験が行われ、X 線と可視光を同時測定できるストリークカメラを利用して、そのパルスごとのジッターが極めて正確に見積もられている<sup>30</sup>。またこの成果を活かして、前述の DVD-RAM 薄膜層に用いられる  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  がアモルファス相から結晶相へと超高速転移する過程の観測が行われた<sup>17</sup>。KEK の PF-AR では通年シングルバンチ運転の特徴を生かして、時間分解 X 線実験専用のビームライン NW14A が建設され、時間分解 X 線回折・散乱・XAFS 測定が幅広く行われている<sup>31</sup>。最近では、SPring-8 の東京大学放射光アウトステーション物質科学ビームライン BL07LSU に時間分解軟 X 線分光実験

ステーションが整備され、高輝度軟 X 線パルスと超短レーザーパルスを組み合わせたポンプ・プローブ時間分解光電子分光測定により、光誘起表面相転移や表面化学反応などの動的現象における電子状態・化学状態・振動状態・原子構造変化の測定が可能となっており、動的現象の機構解明が精力的に進められている<sup>32</sup>。

### 3. より高速な物質構造ダイナミクスの測定を目指して

従来の放射光蓄積リングから放射される放射光パルスの時間幅はサブナノ秒 (50–100 ピコ秒) 程度であるが、電子バンチにフェムト秒レーザー光で変調を加える (バンチスライシング) ことにより、フェムト秒オーダーの時間幅を持つ X 線パルスを生成することができる。また近年、X 線自由電子レーザーが共用を開始したことにとともに、フェムト秒オーダーの時間分解 X 線測定が報告されるようになってきた。

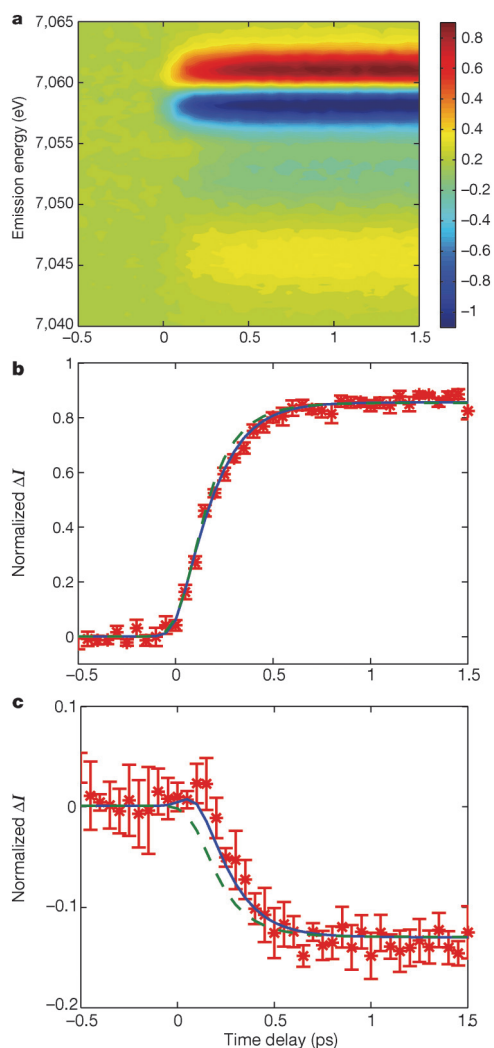
#### 3.1 バンチスライシング

従来の蓄積リングを利用してフェムト秒幅の短パルス放射光を生成させる手法として、バンチスライシングが Advanced Light Source (ALS) で初めて実証され<sup>33</sup>、Swiss Light Source (SLS)、BESSY-II などいくつかの放射光施設で利用実験が行われている。バンチスライシング技術は、蓄積リング内の磁場中を通過する電子バンチに同期してフェムト秒レーザーパルスを入射し、レーザーパルスの電場によって変調を受けた電子バンチからの放射光を選択的に取り出すことで、フェムト秒幅の放射光パルスを生成する。この方法では、これまで放射光では実現できなかったフェムト秒の超短パルス X 線が生成できる反面、電子バンチの一部のみを切り出しているために、得られる X 線の光子数が 1 パルスあたり  $10^3$  フォトン程度であり、比較的限られた実験手法について適用されている。例えば、酸化バナジウム  $\text{VO}_2$  の光誘起絶縁体-金属相転移<sup>34</sup> やニッケルの超高速非磁化過程<sup>35</sup> に関する研究が行われている。

SLS のバンチスライスを利用した例として、鉄(II)ピピリジン錯体の高スピン状態の生成過程を鉄 K 吸収端 XANES の時間変化から 250 フェムト秒の時間分解能で追跡した実験例が 2009 年に Bressler らによって報告された<sup>27</sup>。その時間発展の解析から、この鉄錯体の高スピン状態が一重項および三重項の MLCT 状態を経て、光励起から 150 フェムト秒後に生成していることを主張している。

#### 3.2 X 線自由電子レーザー (XFEL)

2014 年現在、硬 X 線領域でレーザー発振する XFEL として、理化学研究所の SACLA とスタンフォード大学の LCLS が稼働している。XFEL ではフェムト秒オーダーの時間幅の X 線パルスを利用して、時間分解 X 線回折、X



**Fig. 9** (Color online) Time-dependent photo-induced iron  $K\beta$  difference spectra and kinetic modeling of spin crossover dynamics. (a) Time-dependent optically-induced two-dimensional  $K\beta$  fluorescence difference spectra for  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ . (b, c) The difference signal measured at a  $K\beta$  fluorescence energy of 7,061 eV (b) and 7,054 eV (c) for  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$  (red), as well as the best fit achieved for kinetic models with (blue) or without (green dashed) a  ${}^3T_{1,2}$  transient. Reprinted with permission from Zhang et al. *Nature* (2014)<sup>36</sup>. Copyright (2014) NPG.

線溶液散乱, X線発光分光などの測定が行われている。

前述のSLSのパンチスライスを利用した鉄(II)ピピリジン錯体の測定では, 入射光子数の不足が原因でデータの精度が十分でなく, Zhangらは, 同じ試料を用いてLCLSを利用したフェムト秒オーダーのX線発光分光実験を行った<sup>36)</sup>。鉄 $K\beta$ 線のサブピコ秒オーダーの発光スペクトルの時間変化を観測し, その時間発展の解析から光励起後の鉄スピン状態の緩和過程( $1,3MLCT \rightarrow {}^3T \rightarrow {}^5T_2$ )をより高い精度で実証することに成功している。(Fig. 9)

また生命科学分野では, ナノ/マイクロサイズの結晶を

サンプルインジェクタで噴射しながら結晶にXFEL光を照射してX線回折を測定する手法(Serial Femtosecond Crystallography, SFX)と可視光レーザーによる光励起を組み合わせた, 時間分解SFXが試みられている。例えば, 光合成の反応中心である光化学系II(Photosystem II, PSII)複合体の結晶を用いて, 可視光励起前と励起後の酸素発生部位であるマンガン・クラスターの構造変化を観測した測定<sup>37)</sup>や, X線回折とX線発光分光の同時測定を行い, 可視光励起前後のPSII中のマンガンのスピン状態をマンガン $K\beta$ 線でモニターしながら構造解析した例<sup>38)</sup>などが報告されている。これらの時間分解X線構造解析では反応機構の詳細を直接観測するまでには至っていないが, 原理的な可能性が示されており, 今後さまざまな化学系・生物系試料を用いてXFELによるフェムト秒時間分解構造解析実験が益々進展するものと期待される。

#### 4. おわりに

放射光X線を用いた物質構造のダイナミクス研究を, 主に化学と結晶(構造)に関連する研究例を中心に概観した。XFELの共用開始により, フェムト秒オーダーの反応素過程を含めた追跡が可能となり, まさに「分子の動きを見る」という物質科学・生命科学者の夢が実現しつつある。今後は, 単に時間分解X線測定で分子の構造変化と電子状態変化を見ることに留まらず, その測定の有用性が基礎・応用の両面でさらに拡大すると予想される。基礎科学のための動的構造解析法は, 物質の励起構造を実時間で発展する実空間構造として捉える手法を提供し, そこから得られる情報は, 従来のエネルギー空間における励起状態の測定から得られる情報と相補的である。放射光を用いた時間分解構造解析により, 基底状態が励起状態に, また励起状態が基底状態に至る機序を階層的な時間発展として捉えることが出来れば, これまでの励起状態の知見に新たな重要な側面を付け加えることになるだろう。また応用面では, 例えば, 来るべき「水素社会」に向けて, 光触媒によるソーラー水素発生のメカニズムを解明することにより, 資源エネルギー問題の解決につながる研究分野の創出, 日本のイノベーション創出を勇気づける研究の展開といったことが社会から求められている。放射光のパルス性を活かした物質構造ダイナミクス研究は, 放射光黎明期の1980年代から緩やかに発展してきたが, 基礎・応用両方の観点から重要性を増し, X線自由電子レーザーの発展と連携して, 今後益々目が離せない研究分野となると期待される。

#### 参考文献

- 1) 足立伸一, 田中義人: 放射光 **20**, 117 (2007).
- 2) 絵面栄二: OHO' 03「加速器の基礎と先端加速器」高周波加速入門



- 3) 足立伸一, 田中義人: 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 (日本放射光学会, 2008) 283.
- 4) R. L. Cohen, G. L. Miller, K. W. West: *Phys. Rev. Lett.* **41**, 381 (1978).
- 5) C. Rose-Petruck, R. Jimenez, T. Guo, A. Cavalleri, C. W. Siders, F. Raksi, J. A. Squier, B. C. Walker, K. R. Wilson, C. P. J. Barty: *Nature* **398**, 310 (1999).
- 6) A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Raksi, P. Forget, J. C. Kieffer: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 237401 (2001).
- 7) K. Moffat, D. Szebenyi and D. Bilderback: *Science* **223**, 1423 (1984).
- 8) A. D. LeGrand, W. Schildkamp, B. Blank: *Nucl. Instr. Meth.* **A275**, 442 (1989).
- 9) D. Bourgeois, T. Ursby, M. Wulff, C. Pradervand, A. LeGrand, W. Schildkamp, S. Laboure, V. Srajer, T.-Y. Teng, M. Roth, K. Moffat: *J. Synchrotron Rad.* **3**, 65 (1996).
- 10) V. Srajer, T.-Y. Teng, T. Ursby, C. Pradervand, Z. Ren, S. Adachi, W. Schildkamp, D. Bourgeois, M. Wulff, K. Moffat: *Science* **274**, 1726 (1996).
- 11) F. Schotte, M. H. Lim, T. A. Jackson, A. V. Smirnov, J. Soman, J. S. Olson, G. N. Phillips, M. Wulff, P. A. Anfinrud: *Science* **300**, 1944 (2003).
- 12) B. Perman, V. Srajer, Z. Ren, T.-Y. Teng, C. Pradervand, T. Ursby, D. Bourgeois, F. Schotte, M. Wulff, R. Kort, K. Hellingwerf, K. Moffat: *Science* **279**, 1946 (1998).
- 13) S. Techert, F. Schotte, M. Wulff: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2030 (2001).
- 14) R. Neutze, R. Wouts, S. Techert, J. Davidsson, M. Kocsis, A. Kirrander, F. Schotte, M. Wulff: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195508 (2001).
- 15) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos, M. Wulff: *Science* **309**, 1223 (2005).
- 16) M. Cammarata, M. Levantino, F. Schotte, P. A. Anfinrud, F. Ewald, J. Choi, A. Cupane, M. Wulff, H. Ihee: *Nature Methods* **5**, 881 (2008).
- 17) Y. Fukuyama, N. Yasuda, J. Kim, H. Murayama, Y. Tanaka, S. Kimura, K. Kato, S. Kohara, Y. Moritomo, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, H. Tanaka, T. Ohshima, M. Takata: *Appl. Phys. Exp.* **1**, 045001 (2008).
- 18) D. M. Mills, A. Lewis, A. Harootunian, J. Huang, B. Smith: *Science* **223**, 811 (1984).
- 19) K. Murakami, H. C. Gerritsen, H. Vanbrug, F. Bijkerk, F. W. Saris, M. J. Vanderwie: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 655 (1986).
- 20) L. X. Chen, W. J. H. Jager, G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, J. P. Hessler: *Science* **292**, 262 (2001).
- 21) L. X. Chen, G. Jennings, T. Liu, D. J. Gosztola, J. P. Hessler, D. V. Scaltrito, G. J. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10861 (2002).
- 22) M. Saes, C. Bressler, R. Abela, G. Grolimund, S. L. Johnson, P. A. Heimann, M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 047403 (2003).
- 23) M. Saes, F. van Mourik, W. Gawelda, M. Kaiser, M. Chergui, C. Bressler, D. Grolimund, R. Abela, T. E. Glover, P. A. Heimann, R. W. Schoenlein, S. L. Johnson, A. M. Lindenberg, R. W. Falcone: *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 24 (2004).
- 24) W. Gawelda, M. Johnson, F. M. F. de Groot, R. Abela, C. Bressler, M. Chergui: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5001 (2006).
- 25) W. Gawelda, V. T. Pham, M. Benfatto, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, A. Hauser, C. Bressler, M. Chergui: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057401 (2007).
- 26) V.-T. Pham, W. Gawelda, Y. Zaushitsyn, M. Kaiser, D. Grolimund, S. L. Johnson, R. Abela, C. Bressler, M. Chergui: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1530 (2007).
- 27) C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. ElNahas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela, M. Chergui: *Science* **323**, 489 (2009).
- 28) T. Mitani, H. Okamoto, Y. Takagi, M. Watanabe, K. Fukui, S. Koshihara, C. Ito: *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1569 (1989).
- 29) S. Tanaka, S. D. More, K. Takahashi, M. Kamada: *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 659, (2003).
- 30) Y. Tanaka, T. Hara, H. Kitamura, T. Ishikawa: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1268 (2000).
- 31) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, H. Cailleau, S. Yamamoto, K. Tsuchiya, T. Shioya, H. Sasaki, T. Mori, K. Ichiyonagi, H. Sawa, H. Kawata, S. Koshihara: *J. Synchrotron Rad.* **14**, 313 (2007).
- 32) M. Ogawa, S. Yamamoto, Y. Kousa, F. Nakamura, R. Yukawa, A. Fukushima, A. Harasawa, H. Kondoh, Y. Tanaka, A. Kakizaki, I. Matsuda: *Rev. Sci. Instrum.* **83** 023109 (2012).
- 33) R. W. Schoenlein, W. P. Leemans, A. H. Chin, P. Volfbeyn, T. E. Glover, P. Balling, M. Zolotarev, K.-J. Kim, S. Chattopadhyay and C. V. Shank: *Science* **274**, 236 (1996).
- 34) A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067405 (2005).
- 35) C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius, R. Mitzner, T. Quast, K. Hollmack, S. Khan, C. Lupulescu, E. F. Aziz, M. Wietstruk, H. A. Duerr, W. Eberhardt: *Nat. Mater.* **6**, 740 (2007).
- 36) W. Zhang, R. Alonso-Mori, U. Bergmann, C. Bressler, M. Chollet, A. Galler, W. Gawelda, R. G. Hadt, R. W. Hartsock, T. Kroll, K. S. Kjær, K. Kubicek, H. T. Lemke, H. W. Liang, D. A. Meyer, M. M. Nielsen, C. Purser, J. S. Robinson, E. I. Solomon, Z. Sun, D. Sokaras, T. B. van Driel, G. Vanko, T.-C. Weng, D. Zhu, K. J. Gaffney: *Nature* **509**, 345 (2014).
- 37) C. Kupitz, S. Basu, I. Grotjohann, R. Fromme, N. A. Zatsepin, K. N. Rendek, M. S. Hunter, R. L. Shoeman, T. A. White, D. Wang, D. James, J.-H. Yang, D. E. Cobb, B. Reedner, R. G. Sierra, H. Liu, A. Barty, A. L. Aquila, D. Deponte, R. A. Kirian, S. Bari, J. J. Bergkamp, K. R. Beyerlein, M. J. Bogan, C. Caleman, T.-C. Chao, C. E. Conrad, K. M. Davis, H. Fleckenstein, L. Galli, S. P. Hau-Riege, S. Kassemeyer, H. Laksmono, M. Liang, L. Lomb, S. Marchesini, A. V. Martin, M. Messerschmidt, D. Milathianaki, K. Nass, A. Ros, S. Roy-Chowdhury, K. Schmidt, M. Seibert, J. Steinbrener, F. Stellato, L. Yan, C. Yoon, T. A. Moore, A. L. Moore, Y. Pushkar, G. J. Williams, S. Boutet, R. B. Doak, U. Weierstall, M. Frank, H. N. Chapman, J. C. H. Spence, P. Fromme: *Nature* **513**, 261 (2014).
- 38) J. Kern, R. Alonso-Mori, R. Tran, J. Hattne, R. J. Gildea, N. Echols, C. Glöckner, J. Hellmich, H. Laksmono, R. G. Sierra, B. Lassalle-Kaiser, S. Koroidov, A. Lampe, G. Han, S. Gul, D. DiFiore, D. Milathianaki, A. R. Fry, A. Miahnahri, D. W. Schafer, M. Messerschmidt, M. M. Seibert, J. E. Koglin, D. Sokaras, T.-C. Weng, J. Sellberg, M. J. Latimer, R. W. Grosse-Kunstleve, P. H. Zwart, W. E. White, P. Glatzel, P. D. Adams, M. J. Bogan, G. J. Williams, S. Boutet, J. Messinger, A. Zouni, N. K. Sauter, V. K. Yachandra, U. Bergmann, J. Yano: *Science* **340**, 491 (2013).

## 著者紹介



### 足立伸一

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学第二研究系 教授

E-mail: shinichi.adachi@kek.jp

専門：放射光科学，構造生物学

#### 【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修了，博士（工学）。日本学術振興会特別研究員（高エネルギー物理学研究所），理化学研究所研究員（生体物理化学研究室），高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授を経て，2010年10月より，現職。

# Unveiling structural dynamics of materials by synchrotron radiation

**Shin-ichi ADACHI** Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK  
1-1 Oho, Tsukuba, Japan

**Abstract** Materials bear intrinsic dynamics in wide range of time ( $10^{-15}$ – $10^3$  sec) and length ( $10^{-10}$ – $10^{-3}$  m) scales. Synchrotron radiation is a powerful tool to pin down the materials dynamics in time-length and relevant energy-momentum spaces. This review covers the history of time-resolved X-ray measurement by utilizing pulsed nature of synchrotron radiation to study structural dynamics of materials in the time-length scale, and tries to foresee the future direction of structural dynamics studies.