

# 超高速時間分解 X線溶液散乱法による液相化学反応のダイナミクス研究

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 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

野澤俊介

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

佐藤篤志

Center for Free-Electron Laser Science (CFEL) Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY)

Notkestrasse 85, 22607, Hamburg, Germany

要旨

X線自由電子レーザー光源および蓄積リング放射光源の超短パルスX線の特性を活かして、フェムト秒からピコ秒、ナノ秒オーダーに渡る幅広い時間領域において、時間分解X線溶液散乱法により液相光化学反応に伴う分子構造変化を直接観測した。今後、超高速時間分解X線計測手法のさらなる発展により、基底状態が励起状態に、または励起状態が基底状態に至る機序が実空間での階層的な時間発展として直接観測することが可能となり、基礎・応用の両面から利用研究が拡大してゆくと期待される。

## 1. はじめに

化学反応は、化学における最も基本的な過程であり、原子間の電子の移動に伴い原子間をつなぐ化学結合を生成もしくは切断するプロセスと定義される。あらゆる生命活動は複雑かつ巧妙な化学反応の組み合わせで成り立っており、我々の生活は化学反応によって支えられているといっても過言ではない。化学反応において、化学結合がどのようにして生成もしくは解離するかを実験的に直接観測することは化学者の夢の一つであるが、一方で、化学反応を手取るように観測することは極めて困難な課題であることは言うまでもない。

化学反応の理論は、18世紀から19世紀にかけて化学量論比から導出される経験則としてスタートし、経験則を物理的に説明づける物理化学の構築とともに、反応機構を説明するための化学反応論として発展してきた<sup>1)</sup>。例えば、化学反応を電荷の静電相互作用と価電子の受渡しにより説明する半経験的な方法論として発展した有機電子論は、典型的な有機化学反応の反応機構を説明する際に有効である<sup>2)</sup>。また、第一原理計算により反応中間体や遷移状態の過渡的な分子構造を理論的に予測する方法も、反応機構を推定するために一般的によく利用される。これら半経験的手法や分子軌道法に基づく理論的手法は、一般的な化学反応の反応機構予測には有効である一方、より複雑な分子が関与する化学反応について反応機構を正確に予測することはいまだ困難であり、その反応機構の本質的な理解のため

には実験的な測定手法による実証が不可欠である。

赤外から可視・紫外域における超短パルスレーザー技術の発展に伴い、フェムト秒からピコ秒オーダーで進行する超高速化学反応の研究手法として、超高速時間分解計測法は極めて有力である。ただし赤外から可視・紫外域における超高速時間分解分光法は、使用される光のエネルギー域で検出可能な価電子帯の電子状態や分子振動に関する情報を与える一方、分子構造に関しては直接的な情報を与えない。過渡的な分子構造の情報を得るには、より短波長の波が必須であり、超短パルスのX線や電子線の登場が待たれてきた。超短パルス電子線による時間分解電子線回折法は、主に気相反応における過渡的な中間体分子の構造解析に適用されて、いわゆる「フェムトケミストリー」分野において大きな成功を収めた<sup>3)</sup>。また近年では、薄片化した結晶固体試料に対しても時間分解電子線回折が適用され、注目すべき成果が報告されている<sup>4)</sup>。一方で、溶液中や固体表面・界面といった凝縮相で進行する化学反応の計測には、物質との相互作用が大きい電子線よりも物質への透過性の高いX線がより適しており、特に近年のX線自由電子レーザーの登場により、超短パルスX線によるフェムト～ピコ秒オーダーの超高速時間分解測定は、加速度的に発展する研究分野となりつつある。これまでのところ、X線自由電子レーザー (X-ray Free Electron Laser, XFEL) を用いた時間分解X線測定の報告例は比較的単純な化学反応に限定されているが、今後より一般的な化学反応にも適用範囲が拡大すると期待される。本稿では、パルスX

線を利用した時間分解 X 線溶液散乱法による化学反応の計測事例を紹介し、今後の超高速時間分解 X 線測定の実現について考察する。

## 2. 蓄積リング光源を利用した溶液反応ダイナミクスの実時間測定 (サブナノ秒オーダー)

### 2.1 蓄積リング光源を利用した時間分解 X 線溶液散乱測定装置

XFEL の利用開始以前から、蓄積リング光源のパルス特性を利用したサブナノ秒オーダーの溶液反応ダイナミクス研究が活発に行われてきた。近年の XFEL を利用した溶液反応ダイナミクス研究例では、従来の蓄積リング光源を利用して開発された測定技術を基盤としている。本稿の主なテーマは XFEL を利用したフェムト～ピコ秒オーダーの超高速溶液反応のダイナミクス研究であるが、ここではまず、サブナノ秒時間分解 X 線溶液散乱測定について概観し、その測定例を紹介する。蓄積リング光源から得られる放射光のサブナノ秒オーダーのパルス性は、蓄積リングにおけるシンクロトロン振動の位相安定性に由来し、そのパルス幅は RF バケット内に安定に蓄積される電子パンチの広がりによって決まる<sup>5)</sup>。放射光のパルス性を利用した時間分解 X 線測定法については、本学会誌の過去の記事や関連書籍等で解説している<sup>6,7)</sup>ので、それらを参考にしたい。

一般に溶液散乱測定では溶媒からの 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 X 線散乱の差分信号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、これまで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、ジヨウ化エチレン分子の光異性化反応やヘモグロビンの 4 次構造変化などの測定例が報告されている<sup>8,9)</sup>。Fig. 1 に時間分解 X 線溶液散乱測定の模式図を示す。X 線溶液散乱のように広い逆空間に亘って比較的滑らかに変化する信号を対象とする場合には、試料に入射する単色 X 線について高いエネルギー分解能をそれほど必要としない。このような場合には、エネルギー分解能  $\Delta E/E \sim 1\text{--}5\%$  程度の多層膜ミラー

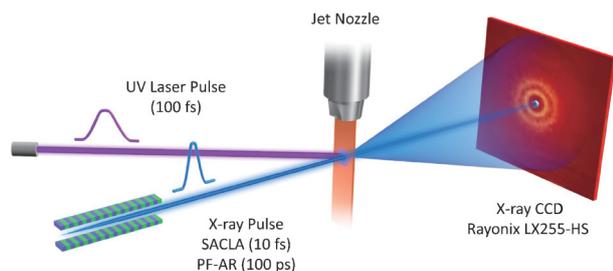


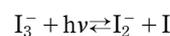
Fig. 1 (Color online) Schematic of time-resolved X-ray solution scattering at the XFEL and storage ring facilities.

を使い、1パルスあたりの入射光子数を増加させることにより、光子数による統計精度を向上させ、実効的な測定時間を短縮することができる。

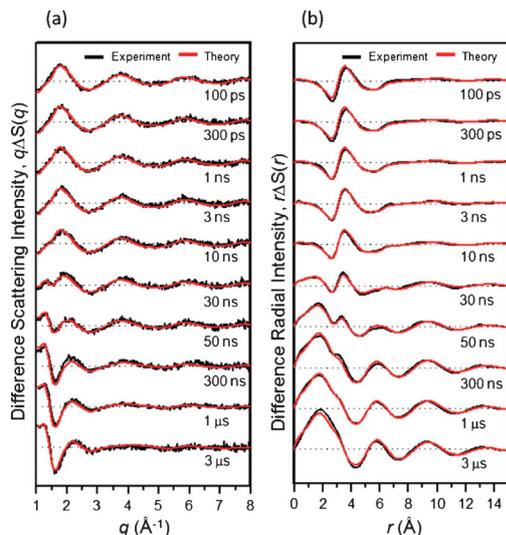
### 2.2 測定例：三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) の光解離反応

ここでは、サブナノ秒時間分解 X 線溶液散乱測定の実例として、KEK の PF-AR において行った三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) の溶液中での光解離反応の研究例について紹介する<sup>10,11)</sup>。この例では溶液中の三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) の光解離と再結合反応に伴う X 線溶液散乱の差分信号の時間変化を時間分解測定し、反応中間体の構造解析を行うとともに、合わせて反応機構解析を行った。

三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) は溶液中で 3 つのヨウ素原子が直線状に並んだ分子構造をとり、400 nm の光励起により、以下に示すような光反応で解離した後に再結合することが知られている。



試料は三種類の溶媒 (アセトニトリル, メタノール, 水) 中にヨウ素 ( $I_2$ ) とヨウ化カリウム (KI) を溶解させて  $I_3^-$  イオンが 10 mM の濃度になるように調製した。試料に入射する準単色 X 線のピークエネルギーを 18 keV に設定し、溶液試料から CCD 検出器までの距離を 50 mm として X 線溶液散乱測定を行った。励起レーザー光の繰り返しは 1 kHz, パルス当たりのエネルギーは 240  $\mu$ J, 励起密度は 2.6 MJ/mm<sup>2</sup> (励起波長 400 nm) である。レーザー光と放射光の遅延時間を 100 ピコ秒から 3 マイクロ秒まで変化させ、光励起前後の X 線溶液散乱の差分信号を動径方向に積分して、一次元の散乱曲線とした差分散乱強度およびそのフーリエ変換 (動径分布関数の差分) を求めた。その実験データと理論フィッティング結果を Fig. 2 に示す。励起直後 100 ピコ秒から約 50 ナノ秒に亘って観測される強度変化は、主に  $I_3^-$  が  $I_2$  と  $I^-$  の 2 成分に光解離した後に、2 成分が再結合することによる溶液中の分子構造変化に対応している。遅延時間 100 ピコ秒での X 線溶液散乱の強度変化に対する解析から、光解離前の  $I_3^-$  イオンの 2 つの I-I 間の結合距離は、溶媒の極性条件に依存して異なっており、最も極性の高い水溶液中では、三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) が屈曲した構造を取るのに対して、最も極性の低いアセトニトリル溶液中では、ほぼ直線状の構造を取ることが明らかとなった (Fig. 3)。また中間的な極性を持つメタノール溶液中では、両者の中間的な構造を取っている。このような溶媒極性の違いによる溶液中のイオンの分子構造の対称性の破れについて、DFT 計算から検討することにより、分子構造の違いは溶質分子と溶媒分子間の水素結合性の強さによって説明できることを示した<sup>10)</sup>。さらに、三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) の解離機構の励起波長依存性を検討したところ、400 nm では、 $I_3^-$  イオンが  $I_2$  と  $I^-$  に 2



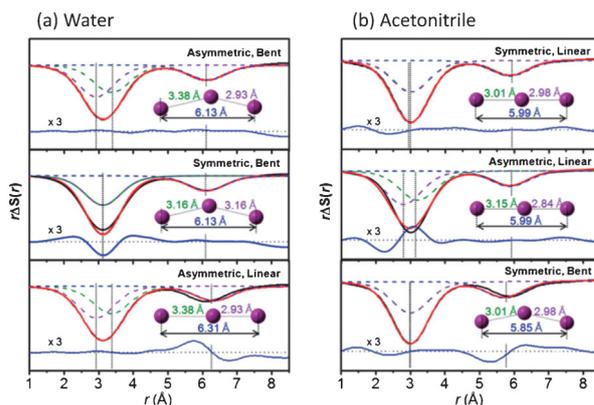
**Fig. 2** (Color online) Time-resolved difference X-ray scattering curves of  $I_3^-$  ion in methanol measured with 400 nm laser excitation. (a) Experimental difference scattering curves,  $q\Delta S(q, t)$ , at various time delays (black) and their theoretical fits (red) are shown together. Least-square fitting was employed with four variable structural parameters, and the chi-squared ( $\chi^2$ ) estimator was used to calculate the deviation between the experimental and theoretical scattering patterns. The variables are three I-I distances for the  $I_3^-$  ion ( $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_3$  for the distances between  $I_1$  and  $I_2$ ,  $I_2$  and  $I_3$ ,  $I_1$  and  $I_3$ , respectively) and the I-I distance for the  $I_2^-$  fragment ( $R_4$ ). The theoretical scattering pattern was calculated by standard diffuse X-ray scattering formulas with the four parameters as variables. (b) Corresponding difference radial distribution functions,  $r\Delta S(r, t)$ , obtained by sine-Fourier transformation of  $q\Delta S(q, t)$  in (a).

体解離するのが支配的であるのに対して、267 nm では、2 体解離と 3 体解離 ( $I^- + 2I$ ) が競合して進行すること、どちらの反応においても約 80 ナノ秒の寿命を持つ再結合過程を経て、 $I_3^-$  イオンが再生成することが明らかとなった<sup>11)</sup>。ここに示すように、蓄積リング光源を用いたサブナノ秒オーダーの時間分解 X 線溶液散乱測定では、光励起後、比較的遅い時間領域の溶液化学反応（解離、再結合反応など）における分子構造変化について、詳細に調べられることが特徴である。

### 3. XFEL 光源を利用した溶液反応ダイナミクスの実時間測定(フェムト秒~ピコ秒オーダー)

#### 3.1 XFEL 光源を利用した時間分解 X 線溶液散乱測定装置

XFEL 光源の登場により、これまで赤外から可視・紫外域の超短パルスレーザーでしか計測されていなかった実験系に対して、時間分解 X 線計測が適用できるようになり、超高速時間分解分光法とは相補的で、化学反応に関する多面的な情報が得られるようになった。ここではまず



**Fig. 3** (Color online) Structure reconstruction of  $I_3^-$  ion based on the bond distances. The contribution of  $I_3^-$  alone (black solid line) was extracted by subtracting the contributions of the solvent heating,  $I_2^-$  formation and cage effect from the experimental data. Theoretical curves (red) were generated by a sum of three I-I distances (dashed lines). The residuals (blue solid line) are displayed at the bottom. (a) In water solution, the theoretical curve calculated from the asymmetric and bent structure gave the best fit to the experimental curve (top panel). When one average distance (3.16 Å) instead of two unequal distances was used, the broad feature in the experimental curve cannot be matched (middle panel). When a linear and asymmetric structure is used, the sum of two I-I distances (6.31 Å) do not match the  $R_3$  (6.13 Å) determined from the experimental scattering curve, indicating the bent structure (bottom panel). (b) In acetonitrile solution, a symmetric and linear structure gave the best fit (top panel). If two unequal distances (3.15 Å and 2.84 Å) were used, the theoretical curve becomes broader than the experimental curve (middle panel). When a bent structure was used, the peak at 5.99 Å is shifted to a smaller value, giving a worse fit to the experimental curve (bottom).

SACLA における時間分解 X 線溶液散乱の装置配置について記述する。

#### 3.1.1 装置配置、X 線エネルギーと検出器の選択、溶媒の熱膨張の評価など

以下で紹介するのは、後述するジシアノ金 (I) 錯体溶液 ( $Au(CN)_2^-$ ) の時間分解測定のための装置配置であるが、装置配置自体は、前述の KEK の PF-AR における三ヨウ化物イオン ( $I_3^-$ ) の測定装置の配置とほぼ同様である。試料は、水を溶媒として、ジシアノ金 (I) 錯体 ( $Au(CN)_2^-$ ) を溶解させ 0.3 M の濃度に調製した。溶液濃度は、光励起によって得られる X 線散乱差分信号の強度と溶液の光学濃度等のいくつかの条件のバランスにより決定される。試料への放射線照射およびレーザー光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。また試料の損傷状態を確認するため、測定開始時の X 線散

乱曲線との間の差分信号が現れないことを測定中に定期的に確認している。

励起レーザー光はモードロック・チタンサファイアレーザーの再生増幅後に得られる800 nmのレーザー光の3次高調波(267 nm)を用いた。励起レーザー光のパルスエネルギーは150  $\mu\text{J}$ 、励起密度は2.1  $\text{mJ}/\text{mm}^2$ 、パルス幅は100フェムト秒である。溶液試料からCCD検出器までの距離を50 mmとしてX線溶液散乱測定を行った。XFELから得られるX線のエネルギーバンド幅( $\Delta E/E$ )は約0.6%であり、溶液散乱データの解析を行う上で十分小さいため、単色化を行うことなくそのまま試料への入射X線として使用している。レーザー光と放射光の遅延時間をマイナス5ピコ秒(励起前の参照時刻)から100ピコ秒まで変化させ、光励起前後のX線溶液散乱の差分信号を計測した後に、動径方向に積分してその後の解析に用いた。遅延時間100ピコ秒から3マイクロ秒までについては、KEKのPF-ARで別途計測し、SACLAで計測したデータと接続した。この際、100ピコ秒での差分信号が誤差範囲で重なっていることから、測定場所の違いによる系統誤差は無視できることを確認している(Fig. 4)。

試料に入射するX線のピークエネルギーを15 keVに設定した。この研究例のように低分子を溶質分子とする溶液散乱実験では、微細な構造変化を対象とした高分解能分子構造解析を必要とするために、なるべく高い $q$ 領域の測定データを取得できる高エネルギー・高フラックスのX線利用が研究の成否を左右する。その点、SACLAでは10 keV以上の高エネルギーX線を1次光で利用することができ、本測定法における大きなアドバンテージとなっている。同時に、このエネルギー域のX線を利用するにあたっては、X線検出器の選択も重要である<sup>12)</sup>。XFELにおけるX線回折・散乱測定では、シリコン半導体を検出材質とする直入射型のCCD検出器が使用されることが多いが、このタイプのCCD検出器は主に10 keV以下の計測で威力を発揮する反面、シリコンのX線吸収率が低下する10 keV以上のエネルギー域では、CCDの検出効率の低下が問題となる。本研究では、シリコン直入射型CCDで

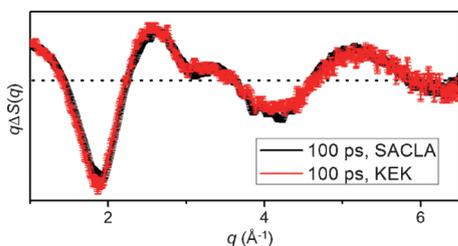


Fig. 4 (Color online) Difference scattering curves at 100 ps time delay measured at SACLA (black) and KEK (red). The two curves are nearly identical to each other within the experimental error, indicating that the difference scattering curves are highly reproducible and independent of the facility.

はなく、X線シンチレータタイプのCCD検出器(Rayonix社製LX255-HS)を採用した。このタイプのCCD検出器は、X線受光面にシンチレータを塗布することでX線を可視光に変換し、シンチレータ直後に位置するテーパードファイバーで可視光をCCDに導く構造となっており、シンチレータの材料、厚さを調整することにより10 keV以上のエネルギー域においても高い検出効率を実現することができる。今回使用したCCD検出器は10-120 Hz繰り返しのデータ読み出しが可能であり、SACLAのパルス繰り返しに合わせたショット・バイ・ショット測定にも対応することができる。この機能は後述のXFEL光の到達時刻モニターを使用する場合には必須である。

溶液の光反応では、対象とする溶質分子の光反応以外に、溶液に吸収された光エネルギーが系全体の熱エネルギーへと変換されて溶媒が加熱膨張するプロセスが必然的に含まれることになり、この過程によってもX線溶液散乱に差分信号が生じる<sup>13)</sup>。この差分信号の形状や強度、時定数は溶媒によって異なることから、個々のケースについて、適切に見積る必要がある。この溶媒加熱の影響の取扱いについては、様々な検討の結果、実測により溶媒加熱の効果を見積る方法が最も信頼性が高く、最終的にはこの方法を採用している。溶媒加熱効果の実測のための参照溶液としては、励起波長で適当な吸光係数を持ち、かつ溶液中で分子構造の変化を伴うような光反応が進行せず、溶媒の加熱のみが主要な寄与として観測できる溶液が必要であり、試料の測定条件に合わせて参照溶液を準備する。例えばジシアノ金(I)錯体水溶液の場合には、塩化鉄水溶液( $\text{FeCl}_3$ , 40 mM)を参照溶液として使用し、溶媒(水)の過渡的な熱膨張の効果を見積った(Fig. 5)。

### 3.1.2 タイミングジッターと到達時刻モニター

時間分解測定で重要な、計測の時間分解能について述べる。蓄積リング光源を利用した時間分解X線溶液散乱測定では、100ピコ秒以上の比較的遅い時間領域での化学反応

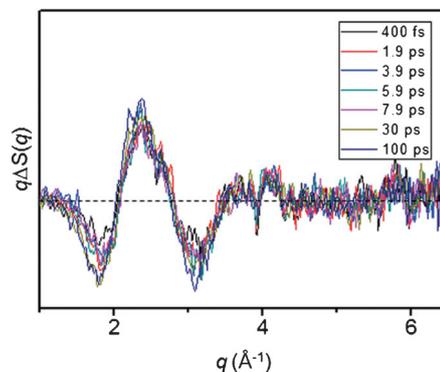


Fig. 5 (Color online) Experimental difference scattering curves,  $q\Delta S(q)$ , of  $\text{FeCl}_3$  solution measured at several selected time delays (400 fs, 1.9 ps, 3.9 ps, 5.9 ps, 7.9 ps, 30 ps and 100 ps).

が対象となり、レーザー励起によって一旦光解離した分子種が再結合する過程や、溶媒が熱膨張する過程などがX線散乱の差分信号として観測される。これに対して、XFELの場合は、フェムト秒オーダーから100ピコ秒までの時間領域における現象の解明に威力を発揮する。XFELのパルス幅は、SACLAの場合10フェムト秒程度と見積られている<sup>14)</sup>、一方で、実際には試料位置におけるXFEL光の到達時刻のばらつき(ジッター)が存在するため、測定全体の時間分解能はジッターによって支配される。XFEL光の到達時刻のジッターは0.2 ps (rms)と見積られており、このままではSACLAが持つパルス幅(10フェムト秒)を十分に活かすことができない。この状況を克服するための方策として、1ショット毎にX線パルスの到達時刻のジッターを検出し、全測定後に正しい到達時刻に修正する機能(到達時刻モニター機能)が米国LCLSやSACLAで実装されている<sup>15,16)</sup>。この機能を有効に活用することにより、今後計測全体の時間分解能をパルス幅(10フェムト秒)程度まで改善できると期待される。本稿で紹介する実験例は、到達時刻モニター機能が実装される以前に行ったものであるため、計測全体の時間分解能はX線パルスのジッターを含んで200フェムト秒程度と見積られている。

### 3.2 測定例：ジシアノ金(I)錯体における光誘起化学結合生成反応

XFELを用いたフェムト～ピコ秒オーダーの超高速分子構造解析の例として、時間分解X線溶液散乱法によるジシアノ金(I)錯体溶液中の化学結合形成過程の例について紹介する<sup>17)</sup>。

#### 3.2.1 本研究の動機

分子内の化学結合を光励起によって切断する過程を時間分解で測定する例は良く知られているが、分子間に新たな化学結合が生成する過程を時間分解で追跡する測定については、報告例がほとんどない。その理由は、溶液中の拡散律速過程を制御することの困難さにある。化学結合が生成する過程を観測するためには、ある特定の時刻において複数の反応種が結合を形成するのに十分近い距離に存在していることが必須の条件であるが、一般に溶液反応では拡散が律速過程となるため、そのような条件を溶液中の全ての分子種で満足させることは極めて困難である。その点、本研究で用いたジシアノ金(I)錯体  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (Fig. 6) は、Auophilic interaction と呼ばれる金原子間の弱い相互作用により、錯体濃度に依存して基底状態でオリゴマーの構造を形成する。オリゴマーの結合長が2量体、3量体と伸長することにより、発光スペクトルのピークが長波長シフトすることから、波長可変の発光材料としても注目されている分子である。この基底状態のオリゴマーに励起光を照射すると、電子が金-金間の結合性軌道に励起され、

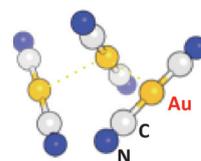


Fig. 6 (Color online) Schematic of  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  trimer.

金原子間に強固な共有結合が生成することが知られている<sup>18)</sup>。従って、このジシアノ金錯体の系は、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観測することができる理想的な実験系であるといえる。

ジシアノ金(I)錯体のフェムト秒～ピコ秒オーダーの超高速光化学研究は、富山大学の岩村らによって2013年に時間分解可視紫外吸収分光の報告がなされている<sup>19)</sup>。岩村らの測定結果では、光励起後約2ピコ秒の寿命で600 nm付近に過渡吸収の強度上昇が観測され、DFT計算と合わせた考察により、この時間域の過渡吸収の強度変化は3量体の3重項励起状態の分子構造がbent型からlinear型に変化していることに由来すると解釈されている。我々の研究グループは岩村らとの議論を行い、この実験系に時間分解X線溶液散乱測定を適用すれば、2ピコ秒の時間域における分子構造変化をより直接的に観測できる可能性があると考えた。またこの実験系で別の興味深い点として、上記のピコ秒の過程よりも遅い約2ナノ秒の時間領域の発光スペクトル変化が挙げられる。約2ナノ秒の時間域では、それより早い時間域では観測されなかった、460 nm付近に長波長シフトしたピークを持つ発光スペクトルが新たに出現することから、この時間領域では3量体の励起状態にさらに1個のジシアノ金錯体のユニットが結合した4量体構造へと変化していることが示唆されていた。これについても時間分解溶液散乱を用いれば、3量体から4量体への生成過程の分子構造の変化を直接的に観測できると考えた。これらの事前予測に基づき、ピコ秒オーダーの反応ダイナミクスについてはSACLAで、ナノ秒オーダーの反応ダイナミクスについてはPF-ARで、それぞれ時間分解溶液散乱の測定を開始した。

#### 3.2.2 試料の濃度平衡に関する検討

前述の通り、本測定の試料のジシアノ金(I)錯体は水溶液中で平衡状態にあり、試料濃度の0.3 Mでは、単量体、2量体、3量体の混合系になっている。岩村らによる高速分光測定では、2量体と3量体の過渡吸収変化が混合した条件での過渡吸収分光計測では解析が複雑なることから、2量体がほとんど吸収を持たず、3量体のみが選択的に励起される波長310 nmを励起レーザーの波長として選択し測定を行っている。一方、我々の実験では、励起波長310 nmと267 nmの2つの励起条件を検討した。波長310 nmでは3量体を選択的に励起することが可能であるが、我

々の測定では、この波長の励起光の励起レーザー光1パルス当たりのエネルギーが低く、X線散乱測定を行う上で十分な高S/N比の差分信号が得られないという問題点があった。一方、波長267 nmはチタンサファイアレーザーの3倍波であり、十分なパルス当たりのエネルギーが得られる反面、2量体と3量体の両方を励起する可能性がある。そこで、励起波長310 nmと267 nmの2つの励起条件で、ピコ秒オーダーのX線溶液散乱の差分信号および差分信号の時間変化を比較し、両者の結果は実験誤差の範囲内でよく一致することを確認した。また試料濃度0.3 Mで、波長267 nmで励起した場合の2量体と3量体それぞれのX線散乱差分強度への寄与について、単量体・多量体間の平衡定数を仮定して見積ったところ、波長267 nmで励起しても2量体の寄与は3量体の寄与に対して十分無視できると見積られた。以上のような検討を踏まえて、本研究では、励起波長267 nmの時間分解溶液散乱データを用いて以後の分子構造解析を行った。

### 3.2.3 結果と考察

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. 7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1マイクロ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1マイクロ秒までについてはKEKの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

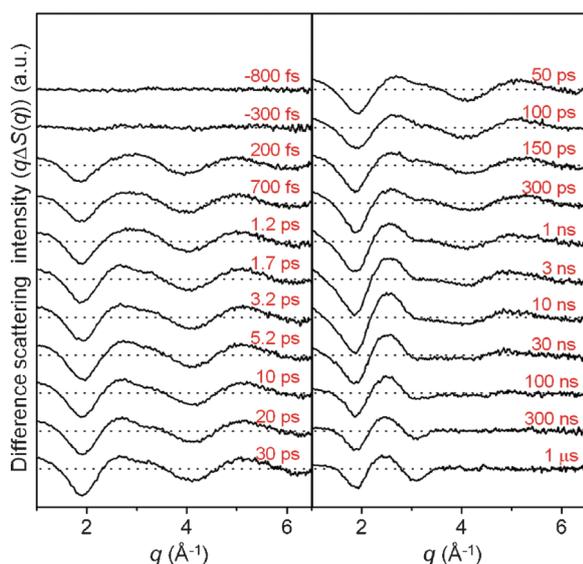


Fig. 7 (Color online) Experimental difference scattering curves,  $q\Delta S(q, t)$ , in the entire time range from  $-800$  fs to  $1 \mu s$ .

Fig. 8に示す。励起前のマイナス800フェムト秒から100ピコ秒の時間域では、第一近接 ( $P_1$ ) および第二近接 ( $P_2$ ) 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 $3.5 \text{ \AA}$ 付近に第一近接ピーク位置が観測され、Aurophilic interaction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 $2.8 \text{ \AA}$ 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、励起後に線幅が狭くなっていることも、励起前に弱い相互作用であったものが、励起後に強い共有結合となっていることが分かる。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 ( $P_3$ ) ピークは、4量体が生成していることを示す直接的な証拠である。

Fig. 8の結果を元にして、一連の動径分布関数に対して特異値分解 (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。SVD法は時間分解分光スペクトル解析等でよく利用される主成分解析の手法であるが、この一連の時間分解動径分布関数のデータに対しては、 $n_r$  個の実空間座標、 $n_t$  個の観測時刻からなる  $n_r \times n_t$  列のデータ行列を対角化することにより、主成分（この場合は励起状態および基底状態の動径分布関数）の特異値と、その経時変化が得られる<sup>17)</sup>。各特

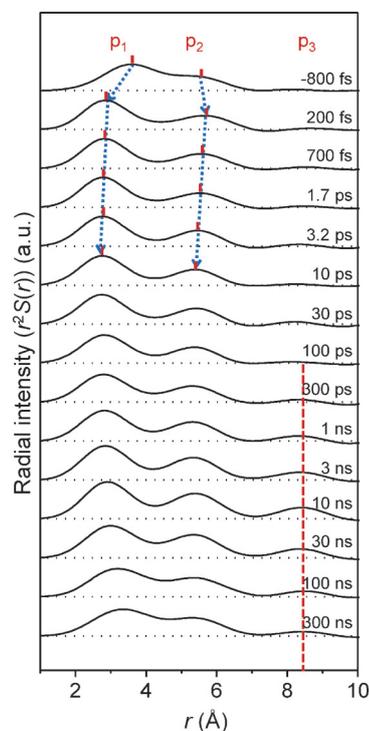


Fig. 8 (Color online) Radial distribution functions,  $r^2S(r)$ , obtained by sine-Fourier transformation of  $q\Delta S(q)$  after subtracting solvent contributions.

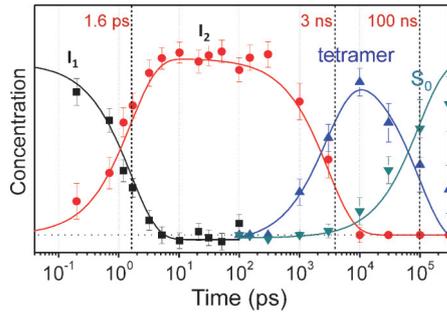


Fig. 9 (Color online) Time-dependent concentrations of the four states and their transition kinetics. The name of each species is indicated above each trace.

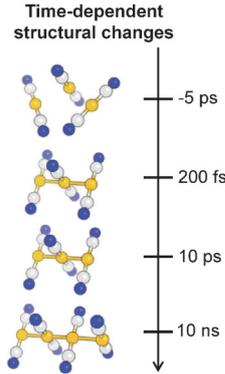


Fig. 11 (Color online) The time-dependent structural changes of the gold complex in real time.

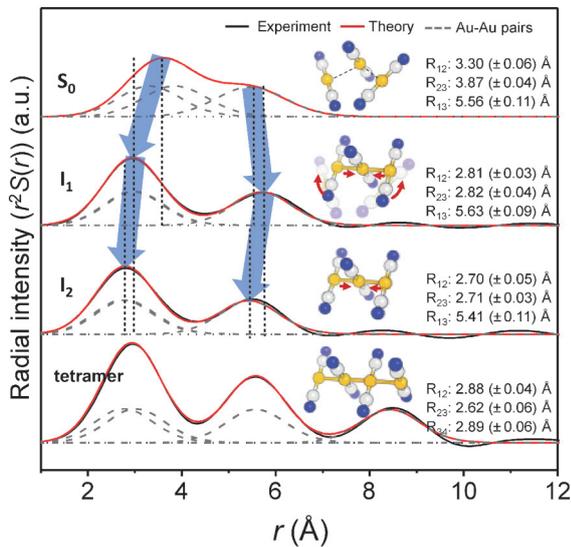


Fig. 10 (Color online) Species-associated RDFs of the four structures obtained from the SVD and PCA analyses (black) and their fits using model structures containing multiple Au-Au pairs (red). As fitting parameters, we considered three Au-Au pairs for  $S_0$ ,  $I_1$ , and  $I_2$  state and six Au-Au pairs for tetramer.

異値の経時変化 (Fig. 9) および各特異値に対応する動径分布関数 (Fig. 10) を示す。さらに Fig. 10 の各動径分布関数に対して 3 量体もしくは 4 量体の結合距離と角度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. 10) を決定した。

Fig. 10 の反応中間体構造とその時間発展から、ピコ秒の時間域で進行する分子構造変化の詳細が明確となる。ここでは便宜的に、SVD 解析で求められた基底状態を  $S_0$ 、最初に出現する中間体を  $I_1$ 、2 番目の中間体を  $I_2$ 、ナノ秒時間領域に現れる 4 量体を tetramer と表記する。3 量体の基底状態は屈曲した分子構造を持つのに対し、励起直後に生成する中間体  $I_1$  は、動径分布関数の第二近接ピーク的位置 (5.63 Å) が、第一近接ピーク的位置 (2.81 Å) のちょうど 2 倍になっていることから、直線状の分子構造へと変化していることが分かる。その後、1.6ピコ秒の寿命

で  $I_1$  が消失し、新たに 2 番目の中間体  $I_2$  が生成する。 $I_1$  と  $I_2$  の構造の違いは微妙であるが、明確に異なっており興味深い。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、3 量体分子は直線状を保ったまま、分子結合距離が 4% 程度短い、よりコンパクトな分子へと変化する。この微妙な構造変化の起源は明らかではないが、隣接する金原子に配位したシアニオン間の立体障害がピコ秒オーダーで解消されることを反映していると解釈している。これらの時間に依存したジシアノ金 (I) 錯体の構造変化を Fig. 11 にまとめた。 $I_1$  から  $I_2$  への過程における分子構造変化の解釈については、我々の測定から得られた結果 (直線状のまま短縮) と岩村らの時間分解過渡吸収測定から得られた結果 (屈曲型から直線型へ) が微妙に異なっており、その解釈をめぐっては、まだ議論が続いている。

#### 4. おわりに

SACLA と PF-AR を相互利用することにより、フェムト秒からピコ秒、ナノ秒オーダーに渡る幅広い時間領域で、溶液中の分子構造を X 線溶液散乱により直接観測することが可能となった。今後基礎・応用の両面で利用が拡大すると期待される。今後の展開に向けて、2 つの点を指摘しておきたい。

1 点目は、蓄積リング光源と XFEL 光源の相補的利用の観点である。XFEL 光源の登場により超高速 X 線計測の可能性が拓かれた一方で、世界的に利用可能な XFEL 光源は限られており、そのビームタイムは常に申請超過の状態にある。従って、もし事前の実験条件の検討が蓄積リング光源を用いて可能であれば、XFEL 施設で測定条件の試行錯誤を行うことは極力避け、蓄積リング光源を十分に活用すべきである。多くの時間分解測定はこれに当てはまる。蓄積リング光源は時間分解能で XFEL 光源に劣るものの、安定した測定を比較的長期間にわたって行うことができることから、光源による棲み分けと役割分担が今後

より重要になると考えられる。世界的な研究競争の中で、XFEL 光源から効果的にインパクトの高い成果を創出するための戦略が重要であろう。

2点目は、時間分解 X 線計測の時間分解能の観点である。前述の通り、到達時刻モニターの機能を有効に活用することにより、今後計測全体の時間分解能として、10フェムト秒以下の時間スケールが実現する。この時間域は近年赤外～紫外域で様々な試みが行われている一方で、X 線にとっては全く未開の地であり、今後超高速 X 線測定でしか実現できない、多くの重要な計測が行われると期待される。

時間分解 X 線回折・散乱計測は、実時間で発展する実空間構造として励起状態を捉える手法を提供し、そこから得られる情報は非弾性散乱測定から得られるエネルギー空間における励起状態の情報と相補的である。時間分解 X 線構造解析により、基底状態が励起状態に、または励起状態が基底状態に至る機序を実空間での階層的な時間発展として捉えることが出来ることで、基礎・応用の両面から、これまでの知識に新たな重要な側面を付け加えることができると期待している。

## 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、Changyong Song 博士、佐藤堯洋博士（現・東京大学）、小川奏博士（現・日本原子力研究開発機構）、（公財）高輝度光科学研究センターの登野健介博士、富樫格博士らとの共同研究である。

また本研究は、文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ「光エネルギーと物質変換」、科学研究費新学術領域「人工光合成」の支援を受けて実施された。

本研究の測定は、SACLA の BL3(EH2) と PF-AR の NW14A 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る。

## 参考文献

- 1) 例えば, P. L. Houston, "Chemical Kinetics and Reaction Dynamics", Dover Publications (2001).
- 2) 例えば, 井本稔著「有機電子論解説・第4版」東京化学同人 (1990).
- 3) 例えば総説として, A. H. Zewail: Pure Appl. Chem., **72**, 2219 (2000).
- 4) M. Gao, C. Lu, H. Jean-Ruel, L. C. Liu, A. Marx, K. Onda, S. Koshihara, Y. Nakano, X. Shao, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Yamochi, R. R. Cooney, G. Moriena, G. Sciaini and R. J. D. Miller: Nature **496**, 343 (2013).
- 5) 絵面栄二: OHO'03「加速器の基礎と先端加速器」1. 高周波加速入門 位相安定性とバンチの形成 (2003) 1-31.
- 6) 足立伸一, 田中義人: 放射光 **20**, 117 (2007).
- 7) 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 (日本放射光学会 大橋治彦, 平野馨一編, 2013) 283.
- 8) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos and M. Wulff: Science **209**, 1223 (2005).
- 9) M. Cammarata, M. Levantino, F. Schotte, P. A. Anfinrud, F. Ewald, J. Choi, A. Cupane, M. Wulff and H. Ihee: Nature Methods **5**, 881 (2008).
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) 岸本俊二, 田中義人編: 放射光ユーザーのための検出器ガイド-原理と使い方, 12. CCD 検出器 (日本放射光学会, 2011) 141.
- 13) M. Cammarata, M. Lorenc, T. K. Kim, J. H. Lee, Q. Y. Kong, E. Pontecorvo, M. Russo, G. Schiro, A. Cupane, M. Wulff and H. Ihee: J. Chem. Phys. **124**, 124504 (2006).
- 14) Y. Inubushi, K. Tono, T. Togashi, T. Sato, T. Hatsui, T. Kameshima, K. Togawa, T. Hara, T. Tanaka, H. Tanaka, T. Ishikawa and M. Yabashi: Phys. Rev. Lett. **109**, 144801 (2012).
- 15) M. Harmand, R. Coffee, M. R. Bionta, M. Chollet, D. French, D. Zhu, D. M. Fritz, H. T. Lemke, N. Medvedev, B. Ziaja, S. Toleikis and M. Cammarata: Nat. Photonics **7**, 215 (2013).
- 16) T. Sato, T. Togashi, K. Ogawa, T. Katayama, Y. Inubushi, K. Tono and M. Yabashi: Appl. Phys. Express **8**, 012702 (2015).
- 17) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee and S. Adachi: Nature **518**, 385 (2015).
- 18) M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson and J. P. Fackler: J. Am. Chem. Soc. **123**, 11237 (2001).
- 19) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara: J. Am. Chem. Soc. **135**, 538 (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 教授

E-mail: shinichi.adachi@kek.jp

専門：構造生物，高速時間分解 X 線計測

**【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），理化学研究所生物物理化学研究室研究員，KEK 物構研准教授を経て，2010年10月より現職。



**佐藤篤志**

Center for Free-Electron Laser Science (CFEL) Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Postdoctoral Research Associate

E-mail: tokushi.sato@desy.de

専門：光物性，放射光科学，X 線パルスを利用した時間分解計測

**【略歴】**

2009年東京工業大学理工学研究科物質科学専攻博士課程修了，博士（理学）。

高エネルギー加速器研究機構博士研究員を経て，2014年より現職。



**野澤俊介**

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

E-mail: noz@post.kek.jp

専門：光物性，高速時間分解 X 線計測

**【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，博士（理学）。

名古屋産業科学研究所研究補助員，高エネルギー加速器研究機構（KEK）研究機関研究員，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，KEK 物質構造科学研究所特別助教を経て，現職。

## Reaction dynamics in liquid phase revealed by ultrafast time-resolved X-ray solution scattering

**Shin-ichi ADACHI**

High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

**Shunsuke NOZAWA**

High Energy Accelerator Research Organization, Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

**Tokushi SATO**

Center for Free-Electron Laser Science (CFEL), Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY)  
Notkestrasse 85, 22607, Hamburg, Germany

**Abstract** We visualize in real time the reaction dynamics in liquid phase using femto- to nanosecond time-resolved X-ray solution scattering by complimentary use of SACLA (RIKEN) and PF-AR (KEK). This work showcases the possibility of tracking detailed structural changes in solution with sub-ps temporal and sub-angstrom spatial resolutions, thanks to the advent of X-ray free electron lasers and the advance of data analysis of time-resolved solution scattering data.