

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔令和2（2020）年度 研究進捗評価用〕

平成29年度採択分  
令和2年3月31日現在

フェムト秒時間分解 X 線溶液散乱による分子構造の超高速  
ダイナミクスの直接観測

Visualizing ultrafast dynamics of molecular structure  
with femtosecond X-ray solution scattering

課題番号：17H06141

足立 伸一（ADACHI, SHIN-ICHI）

高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授



研究の概要（4行以内）

「百聞は一見に如かず」の言葉の通り、化学反応中の分子構造変化を実験的に直接観測することは、我々化学者の夢である。本研究課題では、時間分解能 100 フェムト秒以下の時間分解 X 線測定システムを構築し、この装置を活用して、溶液中でフェムト秒オーダーで進行する超高速な分子構造や電子状態変化の、X 線計測手法による直接観測に挑戦する。

研究分野：物理化学、放射光科学

キーワード：X 線自由電子レーザー、フェムト秒パルス、時間分解 X 線計測

1. 研究開始当初の背景

近年、パルス幅が数フェムト秒の極短 X 線パルスを発生する X 線自由電子レーザー（X-ray Free Electron Laser, XFEL）施設が日本、米国を始めとする世界各地で建設されて運転を開始し、一般のユーザーによる利用実験が本格化したことにより、X 線領域での干渉性やフェムト秒超短パルス特性を活かした先端的な研究が急速に進展している。

2. 研究の目的

溶液中で進行するフェムト秒オーダーの超高速な光化学反応の計測においては、これまで主に赤外から紫外域における時間分解分光法が用いられてきたが、これらの時間分解分光法は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で、分子構造に関する情報は間接的な情報に限定される。液相の分子構造に関する直接的な情報を与えるより有力な測定法は、分子内の結合長と同程度の波長を有する X 線による回折・散乱現象を利用した時間分解測定法である。本研究課題では、フェムト秒～ピコ秒オーダーの時間分解 X 線計測手法を活用することにより、液相の超高速な分子構造変化の直接観測を目指す。

3. 研究の方法

本研究課題では、これまで研究代表者等が開発を進めてきた従来型の時間分解 X 線溶液散乱測定システムを基盤として、このシス

テムにタイム・スタンプ解析機能を加味した計測を実現し、従来より高い時間分解能（時間分解能 100 フェムト秒以下）の時間分解 X 線溶液散乱測定を実現する。この新しい計測システムを活用して、溶液中においてフェムト秒オーダーで進行するコヒーレントな分子構造の変化（原子間距離の時間変化）の直接観測に挑戦する。また、本研究課題において整備した高時間分解能 X 線回折・散乱・分光計測システムを、さらに幅広く応用展開するために、計測可能な試料および適用可能な測定手法の拡大を図る。その試みとして、光触媒機能を有する半導体ナノ結晶や金属錯体、光誘起相転移を示す金属酸化物薄膜等の光励起初期過程を対象として、その構造および電子状態のフェムト秒オーダーのダイナミクスの計測に挑戦する。

4. これまでの成果

研究代表者らが平成 27 年に発表した、シアノ金錯体 ( $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ) の時間分解 X 線溶液散乱実験の論文 [Kim *et al.*, *Nature*, **518**, 385 (2015)] では、溶液中の金錯体の三量体の光励起後に金原子間に結合が形成する過程を、時間分解能 500 フェムト秒で観測したことを報告した。しかしながらこの測定では、レーザー励起直後から 1 ピコ秒の間に光励起初期過程の構造変化に由来するコヒーレントな振動の兆候が見られたものの、励起直後から 1 ピコ秒までに起こるイベントをより高い時間分解能で詳細に解析するに足る実験

データが得られていなかった。そこで、本研究課題においては、上記の時間分解能を向上させた X 線溶液散乱計測システムを活用し、同じシアノ金錯体溶液を試料として、液相光化学反応の超高速初期過程の直接観測を試みた。その結果、光励起初期過程の時間分解 X 線溶液散乱データにおいて、レーザー励起直後から 1 ピコ秒の間に、散乱強度が時間的に振動する成分を明瞭に観測することに成功した。これは、上記の計測システムの時間分解能の改善が、我々の当初の思惑通りに効果を発揮したことを示す実験結果である。

測定された振動成分を詳細に解析することにより、この振動成分には、シアノ金錯体三量体の基底状態(S<sub>0</sub>)および励起状態(T<sub>1</sub>)における金原子間の距離の時間変化(分子振動)の寄与が含まれていることが明らかとなった。本研究課題に特徴的な点としては、光励起直後から 1 ピコ秒の間に、シアノ金錯体三量体の分子構造が時々刻々と振動しながら変化してゆく時間発展の様子を逐次追跡することが可能となった点が挙げられる。一般に、可視から紫外光領域での超高速分光計測分野では、分光スペクトルの時間変化の振動成分をフーリエ解析し、理論化学計算との対比により、励起状態での分子振動モードを特定するという研究例が数多く報告されている。本研究の成果はこのような研究例とは本質的に異なる。本研究においては、時間方向(t)に振動する成分は、散乱角方向(q)の振動成分、すなわち、分子の構造情報を逆空間に焼き直した情報である。したがって、本研究課題では単に励起状態での分子振動を特定するだけではなく、光励起に伴う励起状態及び基底状態の分子構造の時間的変化そのものを、約 100 フェムト秒の時間精度で追跡することが可能となった。本研究課題の成果については、取りまとめが完了し、現在論文を投稿中である。このような溶液光反応の 1 ピコ秒以下の初期過程における分子構造の変化を X 線計測により直接観測することに成功した成果は、これまでに世界的にも例がなく、オリジナリティーの高い研究成果であると考えている。

また、本研究課題で開発した高時間分解能 X 線回折・散乱・分光計測システムについては、これを活用して測定手法の適用範囲を拡大する取り組みを行っている[1-4]。これまでに銅 1 価フェナントロリン錯体の光励起後の構造変化と分子振動の計測を試み、Cu-K 吸収端での X 線吸収分光スペクトルの解析から、光励起直後の電子移動 (MLCT) に伴う錯体構造のヤーン・テラー歪みと分子振動を明らかにした[1,2]。さらに、光触媒である酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)の光励起初期過程における電子状態と構造変化に関する研究[3]、アルミニウム薄膜の衝撃圧縮過程における材料構造変化に関する研究[4]などにも取り組み、そ

れぞれ研究成果を論文として報告している。

## 5. 今後の計画

本研究課題で開発したタイム・スタンプ解析機能を加味した高時間分解能の X 線回折・散乱・分光計測システムを活用して、さらなる利用実験の展開を図る。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. T. Katayama, T. Northey, W. Gawelda, C. J. Milne, G. Vankó, F. A. Lima, R. Bohinc, Z. Németh, S. Nozawa, T. Sato, D. Khakhulin, J. Szlachetko, T. Togashi, S. Owada, S. Adachi, C. Bressler, M. Yabashi, and T. J. Penfold, "Tracking multiple components of a nuclear wavepacket in photexcited Cu(I)-phenanthroline complex using ultrafast X-ray spectroscopy", **Nature Comm.**, **10**, 3606 (2019).

2. T. Katayama, S. Nozawa, Y. Umena, S. Lee, T. Togashi, S. Owada, and M. Yabashi, "A versatile experimental system for tracking ultrafast chemical reactions with X-ray free-electron lasers", **Structural Dynamics**, **6**, 054302 (2019).

3. A. Koide, Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, S. Takakusagi, B. Ohtani, Y. Niwa, S. Nozawa, K. Ichianagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, M. Yabashi, Y. Yamamoto, M. Katayama, K. Hatada, T. Yokoyama, and K. Asakura, "Photoinduced anisotropic distortion as the electron trapping site of tungsten trioxide by ultrafast W L<sub>1</sub>-edge X-ray absorption spectroscopy with full potential multiple scattering calculations", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **22**, 2615-2621 (2020).

4. K. Ichianagi, S. Takagi, N. Kawai, R. Fukaya, S. Nozawa, K. G. Nakamura, K.-D. Liss, M. Kimura and S. Adachi, "Microstructural deformation process of shock-compressed polycrystalline aluminum", **Scientific Reports** **9**, 7604 (2019).

5. 2019 年度 (第 9 回) 高エネルギー加速器科学研究奨励会 奨励賞 (西川賞) 「放射光 X 線による物質構造の超高速ダイナミクス計測法の開発と応用」 足立伸一、野澤俊介

## 7. ホームページ等

1. <http://research.kek.jp/people/adachis/kibans/>
2. <https://academist-cf.com/journal/?p=11841>