



研究課題名 時間分解 X 線溶液散乱法による光化学反応の構造可視化

高エネルギー加速器研究機構・理事

あだち しんいち

足立 伸一

研究課題番号： 21H04974

研究者番号： 60260220

研究期間： 令和3年度～令和7年度 研究経費（期間全体の直接経費）： 483,400 千円

キーワード： 超高速ダイナミクス、X 線、構造科学

【研究の背景・目的】

「百聞は一見に如かず」の言葉の通り、溶液化学反応中の分子構造の変化を実験的に直接観測することは化学者の夢である。本研究課題では、この化学者の夢を実現するために、時間分解 X 線溶液散乱法のさらなる深化を目指す。

我々のグループが、これまで開発を進めてきた時間分解 X 線溶液散乱法は、溶液中で進行する光化学反応に伴う分子構造の変化を直接観測することを可能とする他に類をみない計測手法である。我々はこれまでに、ジシアノ金錯体、ヨウ化物イオンなどを実験対象として、溶液中におけるフェムト秒～ナノ秒オーダーの分子構造変化を明らかにしてきたが、その最大の課題は、現状の計測方法における X 線散乱信号とバックグラウンド信号の強度 (S/N) 比の制限から、実験試料となる分子内に金 (Au) やヨウ素 (I) といった元素周期表の第 5、第 6 周期より下に位置する重い元素が含まれていなければ十分な S/N 比が得られず、より軽い元素から構成される分子を計測の対象にできないという点にあった。本研究では、本計測手法の適用可能な分子種の範囲を画的に拡大することにより、超高速分子構造科学のさらなる展開を図る。

【研究の方法】

本研究では、これまでの我々の装置開発と利用研究の成果を踏まえ、以下の 3 点において、時間分解 X 線溶液散乱装置 (図 1) を高度化する。

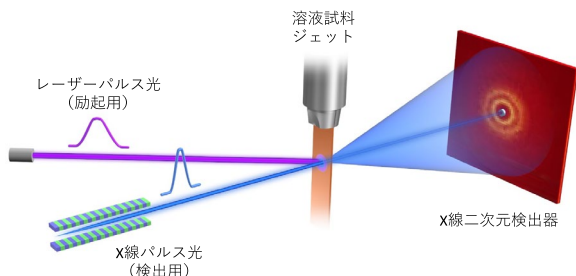


図 1 時間分解 X 線溶液散乱実験の模式図

- ① 高エネルギー加速器研究機構(KEK)の放射光施設 PF-AR において、現在の X 線散乱計測のサンプリング周波数(1kHz)を、約 3 桁向上させる。
- ② サンプリング周波数の向上に伴う S/N 比の向上を踏まえて、第 1～第 3 周期の軽元素のみから構成される分子の光化学反応を対象として時間分解 X 線溶液散乱実験を行い、分子構造の変化を X 線散乱により観測できることを実証する。

- ③ さらに、高繰り返し運転を実施している XFEL 施設を利用し、フェムト秒オーダー計測においても、軽元素のみから構成される分子の光化学反応を対象とした計測技術の開発に取り組む。

KEK の PF-AR では、通年シングルバンチモードで運転が実施されており、電子の周回周波数は 794kHz に設定されている。この周波数を計測のサンプリング周波数とすることにより、現状の 1kHz から約 3 桁 (794kHz) のサンプリングレートの向上が実現する。これにより、計測の S/N 比が約 30 倍改善し、第 1～第 3 周期の軽元素のみから構成される分子であっても、溶液光化学反応における分子構造の変化を X 線散乱により観測可能になると見込まれる。装置技術的には X 線集光や熱負荷対策などの課題に適切に対応し、計画的な装置開発を経て、研究期間内に着実に成果創出へと導く。

【期待される成果と意義】

時間分解 X 線溶液散乱法は、高速な溶液光化学反応における分子構造変化 (= 分子の動画) の精密計測を可能とするユニークな計測手法であり、今後はその適用範囲をさらに拡大するための研究開発が重要である。また、時間分解 X 線溶液散乱法から得られる情報のみならず、赤外～紫外域の超高速レーザー分光法により得られる情報、理論計算から得られる情報等を相補的に組み合わせることにより、分子の励起状態の電子状態と分子構造に関する豊富な知見が、これまでにない精度で得られることが期待される。これらの相補的な情報は、分子の励起ダイナミクスを総合的かつ多面的に理解するために重要であり、光反応機構の解明から、さらには光による物質制御、新機能の開拓といった将来の光関連の研究分野の発展に寄与すると期待される。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ J. G. Kim, S. Nozawa, S. Adachi & H. Ihee *et al.*, "Mapping the emergence of molecular vibrations mediating bond formation" *Nature*, **582**, 520–524 (2020).
- ・ K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, H. Ihee & S. Adachi *et al.*, "Direct observation of bond formation in solution with femtosecond X-ray scattering", *Nature*, **518**, 385–389 (2015).

【ホームページ等】

<http://research.kek.jp/people/adachis/>