

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20245002

研究課題名（和文）レーザー誘起パルスX線を用いた巨大分子系の光励起状態の構造解明

研究課題名（英文）Structural Investigation of Photo-Excited States of Large Molecular Systems by using Laser-Induced Pulsed X-ray

研究代表者

福村 裕史（FUKUMURA HIROSHI）

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50208980

研究成果の概要（和文）：フェムト秒レーザーパルスを適当なターゲットに集光しパルス X 線を発生させ、超高速時間分解 X 線回折測定システムを組み上げた。これを用いて、数種の半導体結晶と硫酸銅五水和物単結晶の光励起に誘起される過渡的格子変化を観測した。さらに光異性化分子の溶液の X 線散乱像より、溶質分子の構造変化に由来する動径分布関数の変化が求められることが示された。

研究成果の概要（英文）：An ultrafast X-ray diffraction measurement system has been built up by using a pulsed X-ray source generated with the focusing of femtosecond laser pulses onto a suitable target. The system was utilized for measuring transient lattice changes of a few semiconductor and copper sulfate penta-hydrate crystals induced with photo-excitation. In addition, it has been shown that changes in the radial distribution function due to structural changes of photochromic molecules can be obtained from X-ray scattering patterns of the solution including the molecules as solutes.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	31,500,000	9,450,000	40,950,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	39,600,000	11,880,000	51,480,000

研究代表者の専門分野：物理化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：レーザー誘起 X 線，時間分解 X 線回折，硫酸銅結晶，液体の X 線回折

1. 研究開始当初の背景

シンクロトロン放射光施設で発生する数10～100ps程度のパルスX線を用いて、電子励起状態の分子構造の研究が、2000年頃より行われるようになった。ドイツ・マックス・プランク研究所のTechertと Zachariasseは、電子励起状態において分子内電荷移動を起こす化合

物であるジメチルアミノベンズニトリルが、結晶中の励起状態でむしろ平面構造に近くなることを70psの時間分解能で示した（*J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5593）。また、Techertを含むグルノーブルのシンクロトロン放射光を使うグループは、ヨウ素を含む化合物が溶液内で分解していくプロセスも100ps程度の

時間分解能で調べている (*Science* 309 (2005) 1223)。このように分子系を対象として、時間分解X線回折を行っているグループは世界的にも数えるほどしか無く、しかもその時間分解能は70ps程度に留まっていた。

一方、レーザーを用いたパルスX線の時間幅は、当時より500フェムト秒程度と考えられており、これを用いて半導体の過渡的膨張や収縮が報告されている (*Nature*, 410 (2001) 65, *Science*, 306 (2004) 1771, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (2004) 5477)。これらの現象の解釈は熱的膨張あるいは、アブレーションによって表面から物質が飛び出す反動によって結晶が圧縮されることによるものとされており、電子励起状態生成によるものとは考えられていない。

このような状況の中、我々の研究室でも予備的実験により、レーザー誘起パルスX線によってシリコン単結晶のX線回折測定が可能となっていた。高出力・高繰り返しのレーザーと感度の高いX線検出器を導入すれば、光励起状態生成に伴うX線回折像の変化が測定できる見通しが立っていた。

2. 研究の目的

フェムト秒レーザーを水あるいはカセットテープに集光し、測定に十分な強度のパルスX線を長時間安定に発生させる技術確立する。このようにして最適化されたサブピコ秒X線パルスを用いて、固体あるいは溶液中の様々な分子系について、紫外・可視光励起に続く分子および分子集合体の構造変化を、時間分解X線回折法によって追跡する。最終的な目標は、電子励起状態における分子の構造とそのダイナミクスを原子間距離の直接測定により明らかにする事である。

3. 研究の方法

高繰り返し近赤外フェムト秒レーザー

を光源として用いて、光出力の一部を二つに分け、一方はポンプ光として適当な固体表面、溶液試料に照射し光励起状態をつくる。残りの光出力は、録音用カセットテープあるいは水溶液に集光してレーザープラズマを発生させ、ここから生ずるパルスX線をX線回折用プローブとする(図1)。このようにして、物質の光励起に伴う構造変化をサブピコ秒の分解能で捉えることができる計測システムを組み上げる。この計測システムの性能評価のため、既に光励起により格子間隔が変化することが知られているGaAsなどの半導体を試料とし時間原点を定める。さらに、より複雑な分子や金属錯体の結晶などを用いて、光励起に伴う構造変化を原子間の距離の関数として直接にモニターできる計測システムとして確立する。さらに本計測システムを用いて、溶液内分子の光励起に伴う構造変化を調べることをめざす。

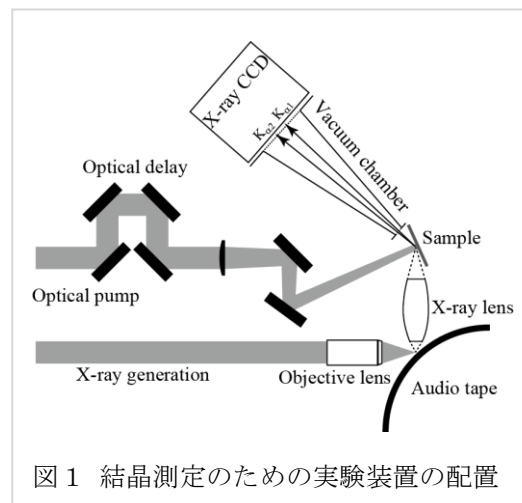


図1 結晶測定のための実験装置の配置

4. 研究成果

最初に安定なX線発生用光源として、当研究室で開発した溶液ターゲットを用いた。ダブルパルスの効果、偏光の効果などX線強度を高めるために様々な因子を調べたところ、通常の単一パルス照射と比較して数万倍の

強度の X 線強度が得られる条件を見出すことができた。しかしながら発生する X 線のスペクトルはブロードであり、エネルギー分散型測定には適しているが、回折測定には白色スペクトルの影響が大きく不向きである事がわかった。このため、これ以降はカセットテープを用いたパルス X 線源を用いる事とした。

我々の装置の性能評価のため、すでに幾つかのグループにより報告されている半導体結晶 GaAs (111)面の光励起による格子膨張を測定した。その結果、再現性の良い回折像変化がピコ秒の時間領域で捉えられた (図 2)。

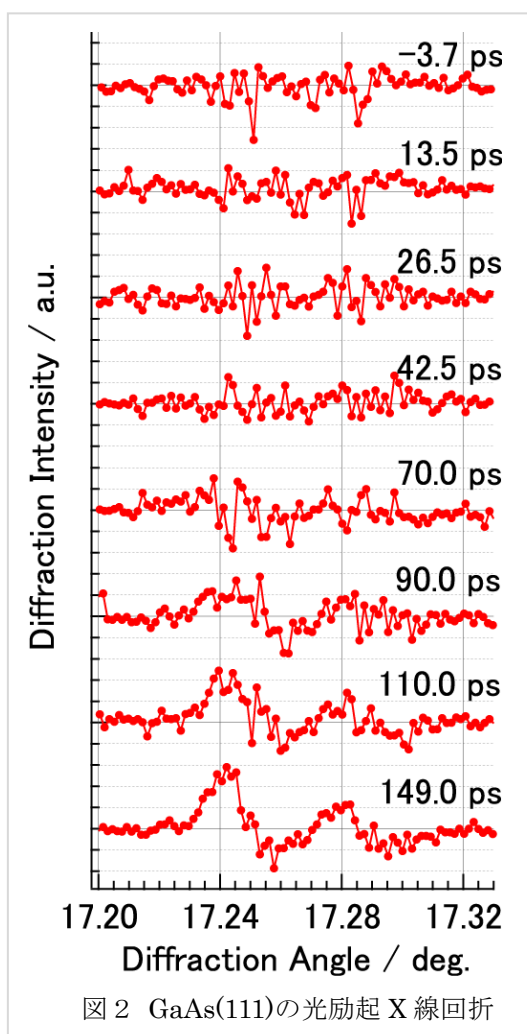


図 2 GaAs(111)の光励起 X 線回折

また、その回折角を時間に対してプロットすると数 10 ps から 100 ps にかけて格子が膨張する様子が明らかとなった。このデータと既

に報告されている結果を比較し、時間軸の校正を行った (図 3)。

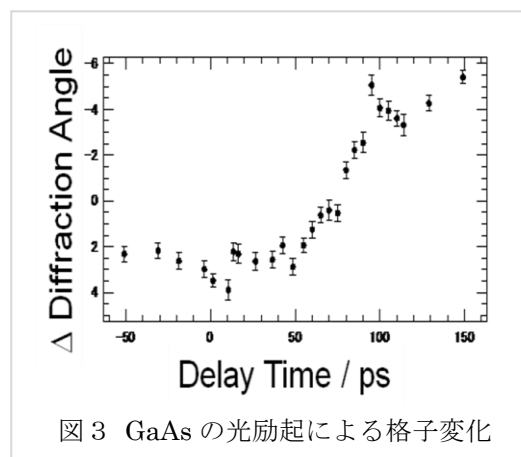


図 3 GaAs の光励起による格子変化

次に硫酸銅 5 水和物の単結晶を用いて、光励起後の X 線回折像の変化を観測した。硫酸銅結晶は、800 nm 付近に d-d 遷移に伴う光吸収帯があるので、この吸収帯をフェムト秒パルスの基本波で励起する事が可能である。しかも、吸収係数が大きくないため結晶を比較的深くまで励起することができる。一方、錯体や分子性結晶は一般に熱伝導度が小さく、高繰り返しの光励起によって光緩和による熱が蓄積しやすい。このため、測定中には定常的な熱膨張が起こるので、光励起による過渡的現象の測定には、様々の注意が必要であることが明らかとなった。解析結果の一例を図 4 に示す。

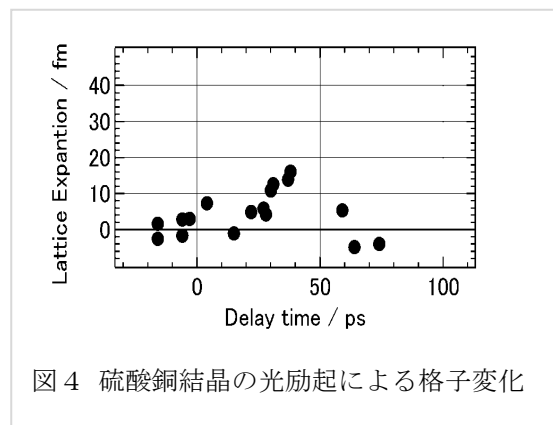


図 4 硫酸銅結晶の光励起による格子変化

この結果は、銅原子と硫黄原子を結ぶ結合方向では光照射直後に変化は無いが、30~40 ps 程度では格子の伸長が観測され、再度この

結合は緩和する事を示している。最初の誘導期は、配位している水分子の O-H 伸縮など高波数の振動モードに電子励起のエネルギーが優先的に移行し、続いて配位子間の振動エネルギーの再分配が起こるとすれば説明できる。この伸長の 50 ps 以降における緩和は、さらに低波数の振動モードであるフォノンモードへのエネルギー移動によるものであろう。全振動モード間でのエネルギー交換が平衡に達する時間領域と考えても良い。

単結晶から溶液へと試料を変えるにあたって、まず溶液中で溶質分子に由来する X 線回折像が取れるかどうかを確認するため、ヨウ素原子を二つ分子内に含むアゾベンゼンについて、定常 X 線回折装置を用いて測定を行った。また、パルス X 線を用いた溶液・粉末試料用の X 線回折装置も作製した (図 5)。

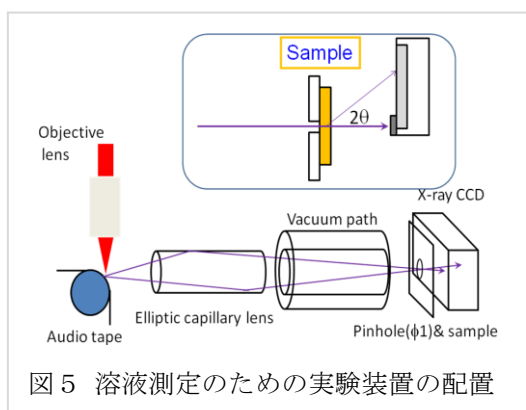


図 5 溶液測定のための実験装置の配置

定常 X 線回折装置を用いた予備的実験では、図 6 に示すように光異性化に伴う溶質と溶媒分子の変化が明瞭に捉えられた。すなわち、トランス体からシス体に異性化することによって、溶質分子に含まれるヨウ素間距離に相当する距離の動径分布関数に変化した。さらに興味深いことに、溶媒分子の動径分布関数にまで大きな変化が現れた。これは、トランス体が双極子モーメントを持たないのに対し、シス体は双極子モーメントを有するため、溶媒の配向が光励起に伴い大きく変化することに起因するものと考えられる。

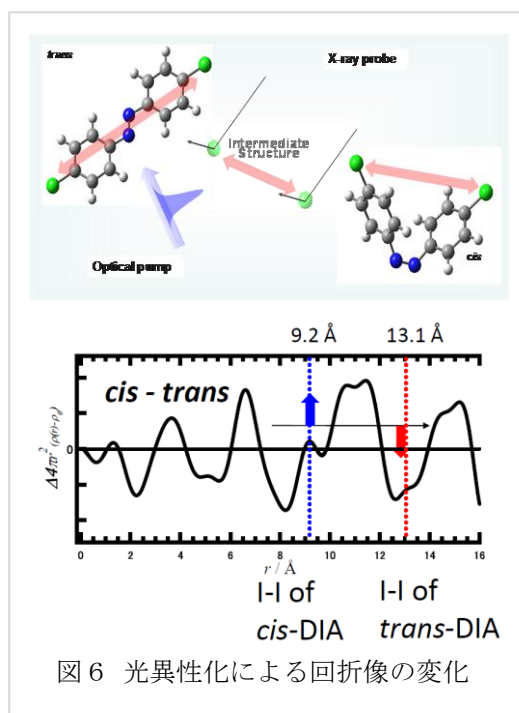


図 6 光異性化による回折像の変化

以上のように、溶液中における溶質分子の光励起状態の構造変化の研究が可能なところまで到達した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① 福村裕史, “溶液内における光化学反応の新展開 –超高速時間分解 X 線散乱による反応ダイナミクス–”, *化学* (査読無), **65**, 70-71 (2010)
- ② H. Odaka, T. Miura, K. Hatanaka, S. Wiebel & H. Fukumura, “A picoseconds Hard X-ray Study of the Fluorescence Dynamics of Anthracene Derivatives and 8-Hydroxyquinoline Complex Microcrystals,” *J. Phys. Chem. C* (査読有), **113**, 11969-11974 (2009).
- ③ D. Sato, S. Matsushima, H. Ono, S. Kajimoto, H. Fukumura & K. Hatanaka, “Circularly Polarized Femtosecond Laser-Induced Pulsed X-Ray Emission from Distilled Water,” *レーザー研究* (査読有), **37**, 901-904 (2009).
- ④ K. Hatanaka, H. Ono & H. Fukumura, “X-ray pulse emission from cesium chloride aqueous solutions when

- irradiated by double-pulsed femtosecond laser pulses,” *Appl. Phys. Lett.* (査読有), **93**, 064103 (2008).
- ⑤ K. Hatanaka, K. Yomogihata, H. Ono, K. Nagafuchi, H. Fukumura, M. Fukushima, T. Hashimoto, S. Juodkazis & H. Misawa, “Hard X-ray generation using femtosecond irradiation of PbO glass,” *J. Non-Cryst. Solids* (査読有), **345**, 5485-5490 (2008).
- ⑥ K. Hatanaka, T. Ida, H. Ono, S. Matsushima, H. Fukumura, S. Juodkazis & H. Misawa, “Chirp effect in hard X-ray generation from liquid target when irradiated by femtosecond pulses,” *Opt. Express* (査読有), **17**, 12650-12657 (2008).

[学会発表] (計 10 件)

- ① S. Matsushima, H. Sotome, S. Kajimoto & H. Fukumura, “Laser-Induced X-ray Sources for Time-Resolved Diffraction of Transient States of Solids and in solutions,” 6th Asian Photochemistry Conference (Wellington, New Zealand, 2010 年 11 月 16 日).
- ② 松島進一, 五月女光, 東遥介, 梶本真司, 福村裕史, 「フェムト秒レーザー誘起パルス X 線回折法による無機結晶の過渡的構造変化」, 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪 (大阪 2010 年 9 月 14 日).
- ③ 五月女光, 小野林季, 松島進一, 梶本真司, 福村裕史, 大西和樹, 西川康明, 内田欣吾, 「X 線散乱測定による溶液内 4,4'-ジヨードアゾベンゼンの光異性化反応の追跡」, 2010 年光化学討論会 (千葉 2010 年 9 月 8 日).
- ④ 五月女光, 小野林季, 松島進一, 小野博司, 梶本真司, 福村裕史, 大西和樹, 西川康明, 内田欣吾, 「溶液内光異性化過程の観測に向けたレーザー誘起パルス X 線を用いた X 線散乱測定」, 2009 年分子科学討論会(名古屋, 2009 年 9 月 21 日)
- ⑤ 松島進一, 五月女光, 梶本真司, 畑中耕治, 池田憲昭, 福村裕史, 「サブピコ秒時間分解 X 線回折を用いた硫酸銅五水和物単結晶の光励起に伴う超高速ダイナミクス」, 2009 年光化学討論会, (桐生 2009 年 9 月 16 日).
- ⑥ S. Matsushima, H. Sotome, S. Kajimoto, K. Hatanaka, N. Ikeda, H. Fukumura, “Ultrafast X-ray Diffraction Study on the d-d Transition of Copper Sulfate Pentahydrate Single Crystals,” Global COE Summer School 2009 (仙台 2009 年 8 月 21 日).
- ⑦ S. Matsushima, H. Odaka, H. Ono, K. Hatanaka, H. Sotome, S. Kajimoto & H. Fukumura, “ULTRAFAST X-RAY PULSE GENERATION AND ITS APPLICATION TO TIME-RESOLVED DIFFRACTION OF INORGANIC SOLIDS,” XXIV International Conference on Photochemistry (Toledo, Spain, 2009 年 7 月 24 日).
- ⑧ S. Matsushima, S. Kajimoto, K. Hatanaka, H. Fukumura, C. W. Schneider, T. Lippert, “X-ray Diffraction Studies of a Structural dynamics with Ligand Field Absorption of a Copper Sulfate Pentahydrate Single Crystal,” JSPS-KOSEF Asian Science Seminar:”Frontiers of the Photocatalysis and Photochemistry of Advanced Materials,” (川崎 2009 年 3 月 4 日)
- ⑨ H. Ono, K. Hatanaka & H. Fukumura, “X-ray Intensity Increase due to transient Phenomena Induced by Femtosecond Laser Double Pulse Irradiation onto Aqueous Solution Films,” Global COE Summer School, (仙台 2008 年 8 月 18 日).
- ⑩ S. Matsushima, K. Ono, T. Yokota, K. Hatanaka & H. Fukumura, “Towards Sub-picoseconds Time-resolved X-ray Diffraction Measurement of a Copper(II) Sulfate Pentahydrate Single Crystal,” Global COE Summer School, (仙台 2008 年 8 月 18 日).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

- (1)研究代表者
福村 裕史 (FUKUMURA HIROSHI)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50208980
- (2)研究分担者
梶本 真司 (KAJIMOTO SHINJI)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：80463769
- (3)連携研究者
ザンペイソフ ヌルボシン (ZHANPEISOV NURBOSYN)
東北大学・国際教育院・准教授
研究者番号：10326275