

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔令和5（2023）年度 中間評価用〕

令和5年3月31日現在

研究期間：2021～2025
課題番号：21H04974
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
研究代表者氏名（ローマ字）：足立 伸一（ADACHI Shin-ichi）
所属研究機関・部局・職：大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・その他部局等
・理事
研究者番号：60260220

研究の概要：「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。本研究では、本計測手法の適用可能な分子種の範囲を画期的に拡大することにより、超高速分子構造科学という研究分野のさらなる展開を図っている。

研究分野：基礎化学、物理化学

キーワード：時間分解、X線、反応ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

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。これまでに申請者らは、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。

2. 研究の目的

上記の時間分解X線溶液散乱法の現状の課題を踏まえて、本研究では時間分解X線溶液散乱法の適用範囲を拡大するために、X線散乱計測におけるサンプリング周波数をこれまでより約3桁向上させることにより計測のS/N比を約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線散乱により直接観測することに挑戦している。

3. 研究の方法

本研究では、これまでの申請者らの装置開発と利用研究の成果を踏まえ、具体的に以下の3点において、時間分解X線溶液散乱法の適用範囲を拡張することに取り組んでいる。

- ① KEKの放射光施設において、本来のX線の繰り返し周波数（794kHz）を最大限に活かすことにより、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 S/N比の向上を活かして、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線散乱により観測する。
- ③ 国内のSACLAや海外の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の拡張に取り組む。

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。

4. これまでの成果

令和3年度～4年度における研究活動としては、新規実験装置の整備と既存の実験施設（KEK PF-ARおよびSACLA）を用いた研究成果創出の2つに分けられる。新規実験装置の整備においては、MHz繰り返し高強度レーザー装置を導入するとともに、高速読み出しX線検出器の導入検討を行った。既存の実験施設（KEK PF-ARおよびSACLA）を利用した時間分解X線実験としては、本研究の目的である軽元素のみから構成される分子を試料とした実験にはまだ至っていないが、金属錯体の時間分解X線溶液散乱の実験例として、以下の研究成果について報告する。共同研究者の片山を中心とする研究グループは、

2019年に光増感剤のプロトタイプである銅(I)フェナントロリン錯体([Cu(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)₂]⁺)に光エネルギーを与えると、分子が振動しながら正四面体型から平面型へと平坦化する様子を時間分解X線吸収分光によって観測することに成功した。しかしこの手法では、X線を吸収する銅原子に結合している原子の位置変化を捉えることに成功した一方で、金属錯体の周りに離れて位置している溶媒分子の動きは観測に掛かっていなかった。本研究では、より広範囲まで原子位置の変化を精密に可視化できる時間分解X線溶液散乱と時間分解X線発光分光を相補的に組み合わせることで、溶媒分子の動きの観測に取り組んだ。その結果、金属錯体(溶質分子)とアセトニトリル(溶媒分子)のそれぞれの構造変化を原子の位置情報として直接観測することに成功した。光を吸収した溶質分子は不安定な構造(正四面体型)から安定な構造(平面型)へと平坦化し、振動する。平坦化すると配位子の間の空間が広がるため、溶媒分子がそのスペースに入り込み、中心の銅原子に近づく様子が観測された。この過程は溶質分子の形状の変化が周囲の溶媒の再配置を駆動していると理解できる(溶質分子→溶媒分子)。光をあてた直後はこのような一方向的な相互作用が支配的だが、しばらく時間が経つと逆方向の相互作用(溶媒分子→溶質分子)の影響が観測された。すなわち、溶媒が入り込む動きによって溶質分子の振動が減衰し、更なる平坦化が進行することが初めて観測された。本研究により、溶質分子と溶媒分子の双方向的な相互作用を原子の動きとして説明することが初めて可能になった。この実験系では1個の金属原子(銅原子)を含むものの、本研究で目指している軽元素のみから構成される溶媒分子の過渡的な構造変化を捉えることに初めて成功したという意味で、今後の展開に向けて重要なマイルストーンとなる研究成果と考えている。

5. 今後の計画

本研究課題の前半の2年間は、新規装置の整備(調達・設置・動作確認等)と既存施設での予備的実験を実施した。これを踏まえて、令和5年度およびそれ以降は、以下のような研究計画を想定している。まずMHz繰り返し実験を効率よく実施するために、高フレームレートで読み出しが可能な二次元X線検出器を導入する。MHz繰り返しの時間分解X線溶液散乱実験については、令和3、4年度は、有機分子の構造フィティング用プログラムの開発や測定に有望な分子の探索を行ってきた。MHz繰り返しの時間分解X線溶液散乱実験の最初の試料としては、最初からハードルを上げて、軽元素のみから構成される分子を用いるのではなく、まずはすでに素性が分かっている重元素を含む試料を用いて、信号/ノイズ比の向上を段階的に評価しつつ、徐々に本来の目的である軽元素のみから構成される分子へと進めてゆく。そのような意味で、まずは、有機分子中に重原子が1個含まれるような分子を合成または購入し、実験を開始するべく、準備を進めている。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

【発表論文】

1. T. Katayama, T.-K. Choi, D. Khakhulin, A. O. Dohn, C. J. Milne, G. Vankó, Z. Németh, F. A. Lima, J. Szlachetko, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, M. Yabashi, T. J. Penfold, W. Gawelda, G. Levi, “Atomic-scale observation of solvent reorganization influencing photoinduced structural dynamics in a copper complex photosensitizer”, *Chem. Sci.* 14, 2572-2584 (2023).
2. R. Fukaya, J. Adachi, H. Nakao, Y. Yamasaki, C. Tabata, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, Y. Ishii, H. Kimura, S. Adachi, “Time-resolved resonant soft X-ray scattering combined with MHz synchrotron X-ray and laser pulses at the Photon Factory”, *Journal of Synchrotron Radiation* 29, 1414-1419 (2022).
3. K. Y. Oang, S. Park, J. Moon, E. Park, H. K. Lee, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, J. Kim, J. Kim, J.-H. Sohn, and H. Ihee, “Extracting Kinetics and Thermodynamics of Molecules without Heavy Atoms via Time-Resolved Solvent Scattering Signals”, *J. Phys. Chem. Lett.* 14, (2023).

【受賞】

1. 2023年度つくば賞(一般財団法人茨城県科学技術振興財団)足立、野澤の共同受賞

7. ホームページ等

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