

XFELの短パルス性を用いた原子結合過程の直接観測

野澤 俊介^{1,2}, 足立 伸一^{1,2}, 佐藤 篤志^{3,4}

¹高エネルギー加速器研究機構(〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1)

²総合研究大学院大学(〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1)

³ヨーロッパX線自由電子レーザー(Holzkeppel 4, 22869 Schenefeld, Germany)

⁴自由電子レーザー科学センター(Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany)

Direct Observation of the Forming Process of Chemical Bonds by a Short Pulse of XFEL

Shunsuke NOZAWA,^{1,2} Shin-ichi ADACHI,^{1,2} and Tokushi SATO^{3,4}

¹High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

²The Graduate University for Advanced Studies, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

³European XFEL GmbH, Holzkeppel 4, 22869 Schenefeld, Germany

⁴Center for Free-Electron Laser Science, DESY, Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany

(Received April 5, 2017)

In this work, using an X-ray free electron laser, we visualize in real time the birth of a gold trimer complex that occurs via photoinduced formation of Au-Au covalent bonds by the femtosecond time-resolved X-ray solution scattering. This work demonstrates that it is possible to track in detail and in real time the structural changes that occur during a chemical reaction in solution using X-ray free-electron lasers and advanced analysis of time-resolved solution scattering data.

Key Words: X-ray free electron laser, Photoinduced bond formation, Time-resolved X-ray solution scattering

1. はじめに

試験管の中で起きている化学反応機構は、これまで主に統計的な結果を反応結果として観測することで説明されてきた¹⁾。新しい機能を持った分子を合成する際に、高効率・高選択的な反応場を設計していくためには、その分子一つ一つの素反応過程において電子波動関数の変化や、それに伴う原子の動きを直接観測することが必要となる。化学反応とは、原子間の結合の生成、あるいは切断によって異なる物質を生成する現象として定義される。現在では、このような電子状態・分子構造の変化を可視化するために、光電子顕微鏡や近接場顕微鏡等の様々なアプローチがなされている。本稿では、X線の超短パルス化という光源性能のブレークスルーをもたらしたX線自由電子レーザー(XFEL)の稼働に伴い、近年急速に発達してきたフェムト秒X線時間分解測定による動的分子構造解析法について紹介する。実際にこの手法を用いて、光合成モデル分子における光励起キャリア移動に伴う構造変化²⁾や、タンパク質中における高速な構造変化の伝搬³⁾等、幅広い分野において、XFELによるフェムト秒スケールでの光誘起構造変化の可視化が実現されている。

2. 時間分解X線測定の進歩

2.1 加速器を利用した時間分解X線測定

本研究における時間分解計測はポンプ・プローブ法を用いている。プローブ光に原子スケールの波長を持つX線を用いて時間分解測定を実施すれば、超高速構造変化を原子レベルで可視化することが可能となる。ここで放射光とSelf-Amplified Spontaneous Emission(SASE)を利用したXFELにおけるX線の発生原理の違いと、それらのX線パルス幅について簡単に説明する。

2.2 放射光におけるピコ秒パルスX線発生

放射光は、電子蓄積リング中の電子の軌道が磁場によって曲げられることで円運動の接線方向に放出される電磁場である。放射光パルスの時間的性質は高周波加速の周波数、蓄積リング中の電子ビームサイズ、電子バンチあたりに蓄積された電子数などの条件によって異なるが、パルス時間幅は半値幅で概ね50ピコ秒から100ピコ秒程度である⁴⁾。したがって放射光のパルス性を利用すれば、ピコ秒スケールの時間分解X線実験が可能となる⁵⁾。

2.3 XFELにおけるフェムト秒パルスX線発生

一方、現在、日本、米国で稼働中のXFELは(2017年からはドイツ、韓国でもXFELが稼働予定)、線形加速器とSASEの原理を用いている。光電放出や電界電子放出を用いて電子銃から良質なパルス電子ビームを取り出し、線形加速器によってほぼ光速に加速させ、長距離アンジュレーターに入射させる。アンジュレーターの中を蛇行する電子の動きは、お互いに強い相関を持ち、各電子の出す光が干渉することによりX線領域の自由電子レーザーがSASEとして発光する。放射光のリング型加速器とは異なり、XFELでは電子を蓄積させる必要が無いため、加速器内における進行方向の電子パンチ圧縮が容易となる。進行方向位置に相関したエネルギー変調を高周波電場によって付けることで線形加速器内においてパンチ圧縮が実現され、最終的には数ミクロン程度まで電子パンチは圧縮される。したがってXFELでは100フェムト秒以下の高強度パルスX線を用いた物性研究を行うことが可能となる⁶⁾。これまで、放射光における動的構造解析の最少時間分解能はピコ秒スケールに制限されていたが、XFELによってフェムト秒領域における素反応過程の構造変化を直接的に観測することが可能となった。

2.4 XFELと放射光の相補的利用

XFEL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、利用可能なXFEL光源は世界的にも限られており、そのビームタイムは常に申請超過の状態にある。従って、実験条件の検討やピコ秒以降の時間スケールでの測定が蓄積リング型放射光を用いて実施可能であれば、XFEL施設で測定条件等の試行錯誤を行うことは極力避け、放射光を十分に活用すべきである。蓄積リング型放射光は時間分解能で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利点がある。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には、放射光とXFELを相補的に利用していく戦略が重要となると考えられる。

3. 化学反応の可視化

3.1 拡散律速と時間分解測定

計測面から見ると、結合を切る瞬間を観測することに比べ⁷⁾、結合ができる瞬間を観測することは非常に難しい。その要因は、結合形成は複数分子が関与する反応であり、分子が拡散する速度で反応速度が律速される溶液中においては、それよりも高速な時間分解能で反応を追跡していくことが難しいためである。そこで本研究では、弱い分子間力で複数の分子が結びついた会合状態を始状態として持つサンプルを用いた。会合体は、始状態の分子構造や、反応に寄与する分子数等を反応前にあらかじめ調整することができるため、反応過程研究においては理想的なサンプル形態であると言える。

3.2 ジシアノ金の光反応

金イオンにシアン化物イオンが配位した、ジシアノ金錯体は金-金イオン間に弱い分子間力が働き、溶液中では濃度に依存した大きさの会合体が形成される⁸⁾。この会合体は励起波長や会合数に応じて多様な発光特性を持つことが知られており、分子センシング機能や液晶性発光材料といった応用面においても注目を集めている。この会合体の最低励起状態では、結合性 σ 軌道が占有されるため、パルスレーザーによって溶液中サンプルを光励起すると、ジシアノ金錯体の反応性が瞬時に上がり、会合体中で程よい距離にいるジシアノ金錯体同士が光励起直後に共有結合を形成して、新しい分子が生成されることが予想される。従って、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直接観測するために、この会合体をサンプルとして、X線時間分解測定を実施した。

3.3 超高速光学測定による先行研究

光学レーザーを用いたジシアノ金錯体の超高速光学測定は、富山大学の岩村らによって報告がなされている⁹⁾。光励起直後、会合体中に化学結合が形成され、新しい分子が生まれる瞬間に起こる詳細な構造変化を示すには、この実験系に時間分解X線測定を適用させ、分子構造変化を直接的に観測する必要がある。加えて、ナノ秒の時間スケールにおいて観測される過渡的な発光色変化の起源についても時間分解X線測定を用いると構造的な視点から、その機能性を議論することが可能となる。これらの考察に基づき、本研究では放射光とXFELの戦略的な相補利用を実施し、フェムト~ピコ秒スケールの反応ダイナミクスについては兵庫県SPring-8キャンパス内に建設されたXFEL施設であるSACLA⁶⁾で、ピコ~ナノ秒スケールの反応ダイナミクスについてはKEKつくばキャンパス内の放射光施設PF-AR¹⁰⁾で、それぞれ時間分解X線測定を行った。

3.4 時間分解X線溶液散乱

蓄積リング型の放射光施設において発展してきた時間分解X線溶液散乱は、溶液サンプル中の溶解している分子の光誘起構造変化を追跡することができる画期的な動的構造解析法である¹¹⁾。波長がsub-オングストロームの硬X線を用いた散乱シグナルは、原子レベルの構造情報を持つが、X線は電子によって散乱されるので、ジシアノ金錯体からの散乱シグナルは、主に金原子間の距離情報を与える。光照射によって溶液サンプルの中では現れる効果として、目的とする溶質の構造変化に加え、溶媒の熱膨張と、溶媒-溶質間相互作用であるケージ効果を考慮する必要がある。これらは別途行われる色素サンプルを用いた熱膨張測定と、ケージ効果を考慮した分子動力学計算によって求められ、それらを測定シグナルから除去することにより、目的とする溶質の構造変化のみが抽出される。

実際の測定では、試料への放射線・レーザー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 (Fig. 1)。試料の損傷状態もX線散乱シグナルを用いて測定中、定期的に確認されている。

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が⁵⁾、実際には試料位置におけるXFEL光とレーザー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決定されている。この状況を克服するため、1ショット毎にX線パルスとレーザーパルスの到達時刻を検出し、全測定後に正しい遅延時間に修正する計測機能がSACLAで実装された¹²⁾。本測定は上記機能が整備される前に行われたこともあり、実験システムにおけるすべてのジッターが含まれた装置時間分解能はおよそ500 フェムト秒であったが、現在では遅延時間計測機能を利用することで原理的には~10 フェムト秒の時間分解能を得ることが可能である。

サンプルであるジシアノ金(I)錯体は、金原子にシアノ基が2つ直線的に配位した分子構造を持つ。溶液中の錯体濃度が高くなると、分子間力によって金-金原子が結びつき分子集合体(会合体)を形成する。今回測定を行った試料濃度0.3 Mでは、ジシアノ金分子が1つの単量体、2つ集まった二量体、3つ集まった三量体の混合系になっている。しかしながら、チタン・サファイアレーザーの3倍波である波長267 nmで励起した場合、それぞれの会合体のX線散乱差分強度への寄与は、三量体からの成分が支配的であり¹³⁾、その他の会合体からの寄与は十分無視できる。本研究ではFig. 2に概念図を示したジシアノ金三量体において、波長267 nmで光励起した際の動的構造解析を行う。

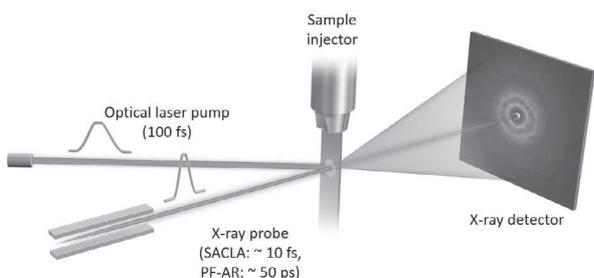


Fig. 1 Schematic of the time-resolved X-ray solution scattering at the XFEL and storage ring facilities.

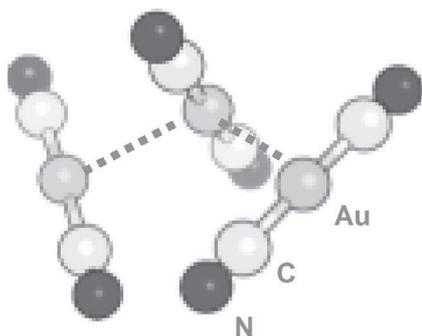


Fig. 2 Schematic of the Au(CN)₂-trimer.

4. 分子生成過程の可視化

4.1 金原子間構造と結合性質の光誘起変化

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. 3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300 ナノ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300 ナノ秒までの時間域については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。ここで、縦軸の散乱差分信号は入射X線と散乱X線の波数ベクトルの差で定義される横軸の散乱ベクトルに対して、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

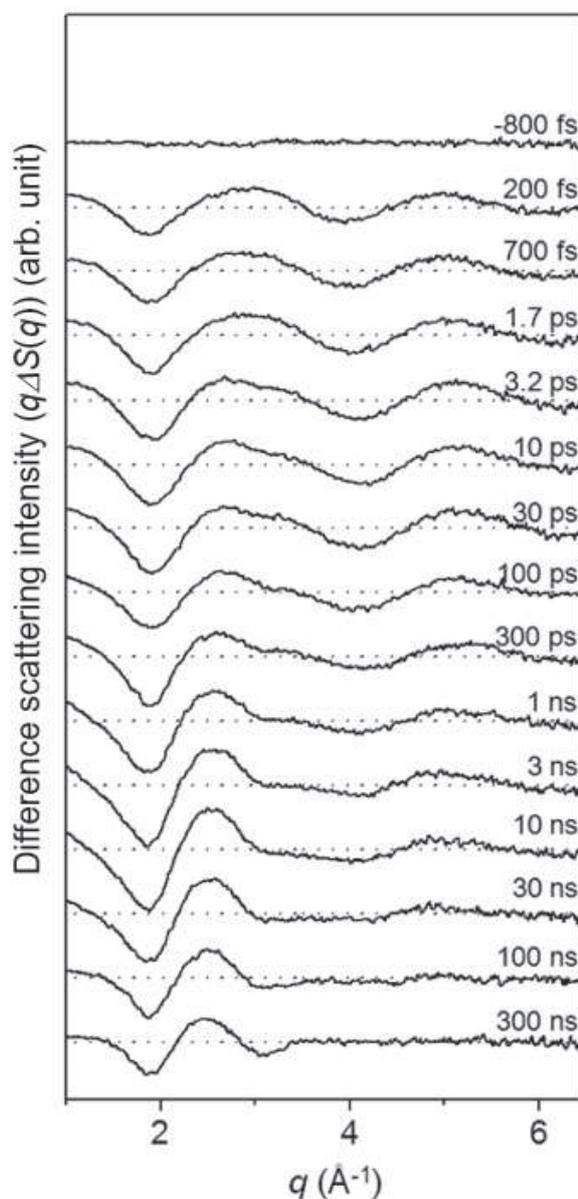


Fig. 3 Experimental difference scattering curves, $q\Delta S(q)$, measured at various time delays from -800 fs to 300 ns.

して一次元の散乱曲線にした後、高散乱ベクトルになるにつれて弱まる信号強度を考慮し、散乱ベクトルの1乗を信号強度に乗じたものである。非結晶サンプルの構造情報が得られるX線散乱実験に関する詳細と実験技術に関しては参考文献¹⁴⁾を参照して頂きたい。

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、溶質分子における動径分布関数の時間変化をFig. 4に示す。横軸は原子間距離であり、ピークは溶質分子がその距離の結合を持っていることを表す。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 Å付近に第一近接ピーク位置が観測され、金原子間の親和性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

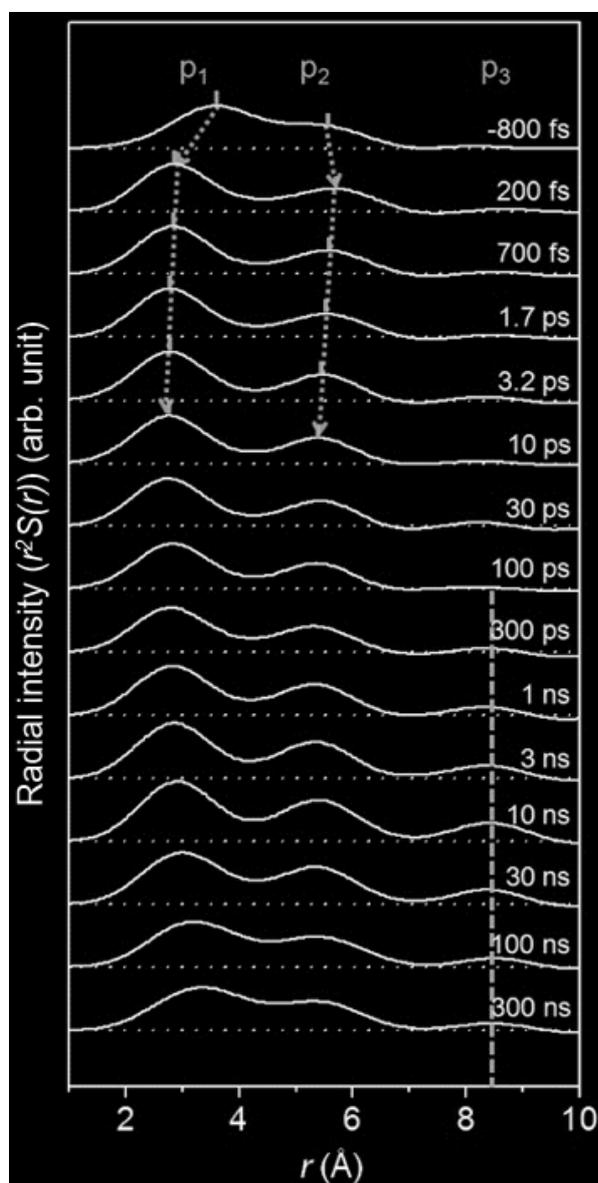


Fig. 4 Radial distribution functions, $r^2S(r)$, obtained by Fourier sine transformation of $q\Delta S(q)$ after subtracting solvent contributions.

置が2.8 Å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、励起後では線幅が狭くなっており、励起前は弱い相互作用で結合していたものが、励起後に強い共有結合が形成されたことが分かる。これは結合性の変化によってポテンシャルエネルギーの幅が狭くなったことに対応する。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、四量体が生成していることを示す直接的な証拠であり、この構造変化が過渡的な発光色変化の起源である。 P_3 が出現する時定数は本サンプル濃度における一量体と三量体との拡散律速で説明できるため、反応性が高い励起状態のシアノ金分子の衝突によって四量体は形成されることがわかる。

4.2 分子生成過程に観測される複雑な構造変化

Fig. 4の結果を基にして、一連の動径分布関数に対し特異値分解(Singular Value Decomposition: SVD)法を適用して、反応中間体における過渡構造成分を特異値として4成分(S_0 , I_1 , I_2 , tetramer)のKineticsを抽出した。(Fig. 5)。さらに主成分分析(Principal Component Analysis: PCA)によって抽出した上記4成分の動径分布関数に対して、それぞれの第一、第二、第三近接の金-金間結合距離をパラメータとしてグローバルフィッティングを行い、基底状態構造と3つの反応中間体構造(Fig. 6)を決定した¹⁴⁾。

Fig. 6で示された金原子間の構造変化をみると、まず三量体の基底状態(S_0)は屈曲した構造を持っていることがわかる。また、これまで、過渡吸収差分スペクトルのDFT計算による解釈から屈曲構造を取ることが示唆されていた、励起直後に生成される中間体 I_1 は、動径分布関数の第二近接ピークの位置(5.63 Å)が、第一近接ピークの位置(2.81 Å)のちょうど2倍になっていることから、既に直線状の構造へと変化していることが分かった。その後、1.6ピコ秒の寿命で I_1 は消失し、新たに中間体 I_2 が

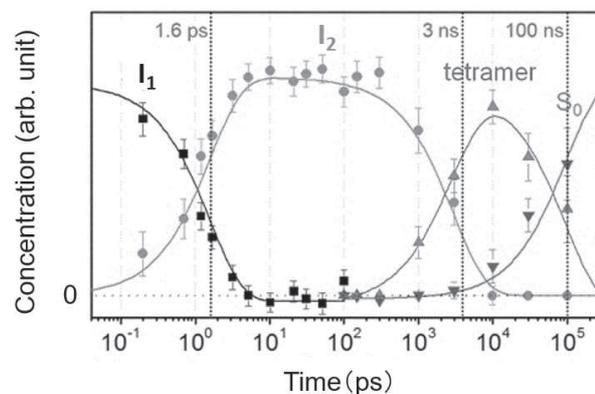


Fig. 5 Time-dependent concentrations of the four states (S_0 , I_1 , I_2 , tetramer) and their transition kinetics. The vertical black dotted lines indicate the temporal positions corresponding to the time constants of the three kinetic components.

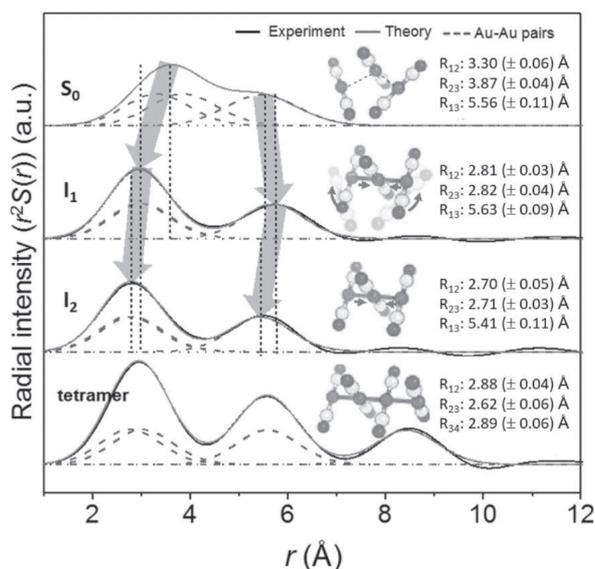


Fig. 6 Species-associated RDFs of the four structures obtained from the singular value decomposition and principal-component analyses and their fits obtained by using model structures containing multiple Au-Au pairs. As fitting parameters, we considered three Au-Au pairs for the S_0 , S_1 and T_1 states and six Au-Au pairs for the tetramer.

生成する。 I_1 と I_2 の構造変化は、第一近接ピークは 2.81 \AA から 2.70 \AA へ、第二近接ピークは 5.63 \AA から 5.41 \AA へと短くなり、三量体におけるの金原子は直線状を保ったまま、結合距離が4%程度短い、よりコンパクトな構造へと変化する。この構造変化から、金原子に配位したシアニオン間の隣接分子間における立体障害は、ピコ秒オーダーで解消されることが示唆される。

5. おわりに

本研究ではXFELと放射光を相互利用することで、フェムト〜ピコ〜ナノ秒の幅広い時間スケールで、ジシアノ金錯体の光反応における構造変化の全貌を可視化することに成功した¹³⁾。特に中間状態 I_1 はXFELにおいてフェムト秒スケールのX線時間分解測定を行うことで初めて観測された状態である。実際に得られた構造変化は、これまで考えられてきた三量体の光反応とは異なり、光によって共有結合が形成されると三量体は直ちに強固な直線構造になることが直接的に可視化された。

今回、実時間計測に成功した共有結合の形成過程と同じく、化学反応ダイアグラム中で重要な反応経路であっても、これまでは観測が難しく、形式的に矢印一つで記述されてきた分子の「挿入」や「脱離」といった過程についても、今後は隠れている中間状態が次々と可視化されて

いき、より詳細にその反応が理解され、実用的な光反応経路設計が数多く行われていくことが期待される。

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(現・POSTECH)、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) P. L. Houston: *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics* (Dover Publications, 2001).
- 2) D. Arnlund, L. C. Johansson, C. Wickstrand, A. Barty, G. J. Williams, E. Malmerberg, J. Davidsson, D. Milathianaki, D. P. DePonte, R. L. Shoeman, *et al.*: *Nature Methods* **11** (2014) 923.
- 3) S. E. Canton, K. S. Kjer, G. Vankó, T. B. van Driel, S. Adachi, A. Bordage, C. Bressler, P. Chabera, M. Christensen, A. O. Dohn, *et al.*: *Nature Communications* **6** (2015) 6359.
- 4) 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.
- 5) H. Ihee, M. Lorenc, T. K. Kim, Q. Y. Kong, M. Cammarata, J. H. Lee, S. Bratos, and M. Wulff: *Science*, **209** (2005) 1223.
- 6) T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka, Y. Asano, N. Azumi, T. Bizen, H. Ego, K. Fukami, T. Fukui, Y. Furukawa, *et al.*: *Nature Photon.* **6** (2012) 540.
- 7) K. H. Kim, J. H. Lee, J. Kim, S. Nozawa, T. Sato, A. Tomita, K. Ichianagi, H. Ki, J. Kim, S. Adachi, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* **110** (2013) 165505.
- 8) M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, and J. P. Fackler: *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11237.
- 9) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, and T. Tahara: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 538.
- 10) S. Nozawa, S. Adachi, J. Takahashi, R. Tazaki, L. Guérin, M. Daimon, A. Tomita, T. Sato, M. Chollet, E. Collet, *et al.*: *J. Synchrotron Rad.* **14** (2007) 313.
- 11) K. H. Kim, H. Ki, K. Y. Oang, S. Nozawa, T. Sato, J. Kim, T. K. Kim, J. Kim, S. Adachi, H. Ihee, *et al.*: *ChemPhysChem* **14** (2013) 3687.
- 12) T. Sato, T. Togashi, K. Ogawa, T. Katayama, Y. Inubushi, K. Tono, and M. Yabashi: *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 012702.
- 13) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, *et al.*: *Nature* **518** (2015) 385.
- 14) 小角散乱特集「21世紀の小角散乱-放射光利用小角散乱実験技術の最先端」: *放射光* **19** (2006).