

3A17

分子の励起状態と構造ダイナミクスが生み出す新しい機能物質

(東京工業大学フロンティア共同研究センター¹、高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造研究所²、科学技術振興機構(JST)ERATO 腰原プロジェクト³、東京工業大学理工学研究科物質科学専攻⁴): ○腰原伸也^{1, 2, 3, 4}、足立伸一²、野澤俊介³、田崎遼子³、L. Geurin³、市川広彦³、佐藤篤志^{3, 4}、富田文菜^{3, 4}、一柳光平²、M. Chollet⁴、河田洋²、澤博²、大門正博³

【はじめに】

「物質の構造」と「性質(物性)」の関連の解明、ならびにその研究のために用いる技術開拓は、物質科学に共通する最も基本的テーマである。また、このテーマの重要性は、生体高分子の高次構造に基づく生体機能科学など、幅広い分野にとっても根源的なテーマである。基底状態ないしその近傍のエネルギー状態にある物質に関しては、構造観測技術も発達し、膨大な知見とそれに基づく精密な種々の理論が構築されつつある。例えば生命体の太陽エネルギー利用のほとんどを担う光合成や金属錯体の光反応機構も、その反応中心の精緻な構造に依存していることがよく知られている。このように特徴ある構造が魅力的な特性を発現していると考えてよい。このことから物質の構造を明らかにするための研究手段の改良は加速度的に発展してきている。近年では、後述のように、高輝度・高強度X線光源の登場によって、精密構造解析のみならず電子密度解析にまで手が届きつつある。¹⁾ 一方で、光励起状態のような高いエネルギー状態にある凝縮系物質、ましてや動的に構造が変化したり揺らいだりしているものに関しては、一部孤立分子を除くと「励起状態の物質構造の直接的観測」と「物性」という視点での研究は、今日に至るもほとんど見られないのが現状である。ところが昨今の大型放射光光源とパルスレーザー光の組み合わせ技術の進展、高強度超短パルスレーザーによるX線発生技術の進歩、さらには高感度2次元X線検出器の導入によって、ピコ秒時間スケールはもとより、場合によってはフェムト秒スケールの構造変化を、オングストロームスケールでとらえることすら可能となってきた。このピコ・フェムト秒時間スケールというのは、固体内フォノンによる振動1周期程度の時間に相当しており、凝縮系における基本的振動素励起のエネルギーに相当する時間分解能で、構造揺らぎを観測できる装置としてほぼ唯一のものである。我々はつい最近、この種の装置を用いて、電荷移動錯体における光誘起強誘電性発現の、マイクロ機構解明のための手がかりを得ることに成功した。²⁾ 加えて、結晶のみならず溶液等の不規則系においても、物質系を適宜選択すれば時間分解構造解析が可能となるような技術も登場するに至っている。以上の背景に基づき本講演では、時間分解構造解析技術の動向ならびにその物質科学的意味合いを実例に基づいて解説する。

【放射光光源によるパルスX線の発生と利用】

シンクロトロン放射光(放射光)は、加速器中の高周波電場によってほぼ光速近くまで加速され、かつバンチ化された電子から放出される電磁波であり、元来電子バンチ長程度の時間幅を持つパルス光源である。ただし、放射光分野の研究者の間ではこれまで放射光をどちらかといえばパルス光源としてではなく連続光源的に利用することが多かった。しかし、近年様々な分野でパルスX線光源を利用した実験への希求が高まるのに伴い、X線パルス光源の利用研究が大いに進展しつつある。我々が

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) のPhoton Factory Advanced Ring (PF-AR)において立ち上げを行ったポンプ・プローブX線回折実験装置の模式図とブロック図を図1に示す。PF-ARは通年単バンチ運転を行っている世界的に見ても非常に特徴的な電子蓄積リングであり、ポンプ・プローブ実験を行うのに適している。RF周波数は508MHz、バンチ周回周波数は794kHzであり、X線パルスセクタを使用しなければ、定常的に1.26マイクロ秒間隔でX線パルスが得られる。ビームラインに供給される508MHzのRFマスタークロック信号をRF増幅器で受け、その出力をX線パルスセクタ用とレーザー用の二つの信号に分岐する。X線パルスセクタ側はRF信号と、それをハーモニックナンバーで分周したバンチ周回信号をX線パルスセクタの回転制御に使用する。X線パルスセクタの制御装置でバンチ周回周波数(794kHz)の分周比(840)を指定することで、X線パルスの繰り返し周波数945Hzが決まる。一方、レーザー側は前述の例と同様に、6分周した信号をフェムト秒チタンサファイアレーザーに、さらに86500分周した信号を再生増幅の外部同期信号にして、X線パルスに同期して発振するレーザーパルスが得られる。

放射光実験用のビームラインの構成は以下のようなものである。アンジュレータから得られる放射光を、シリコン単結晶を用いた分光器で分光し、5-25keVの範囲で単色X線を得る。さらにこの単色X線を円筒型全反射ミラーで集光すれば試料位置で 10^{12} photons/sec程度の光子数が得られる(794kHz

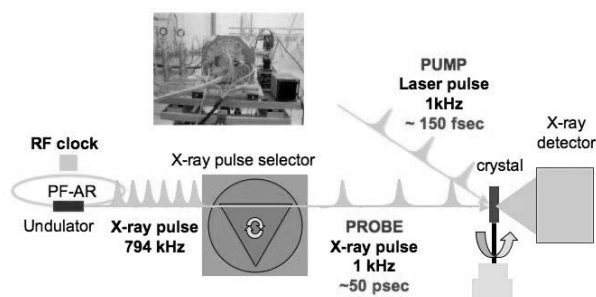


図1：シンクロトロンからのパルスX線と、同期されたフェムト秒レーザーを用いたピコ秒時間分解X線回折測定装置の概念図。

出射時)。X線パルスセクタでX線パルスを間引いた場合には 10^9 photons/sec程度と単位時間当たりの光子数が3桁ほど低下するが、それでもX線回折実験を行うには十分な光子数である。試料には、約1kHzの繰り返しでポンプ光(レーザー)とプローブ光(X線)が同期して入射し、X線パルス幅50ピコ秒の時間分解能でX線回折強度が検出器に記録される。この測定を、試料を回転させながら繰り返すことにより、結晶中で起こる動的構造変化を解析することが可能となる。

本講演では、電子蓄積リングから得られる放射光の時間的性質とレーザー・放射光ポンプ・プローブX線回折実験用のビームラインのハードウェア構成について解説し、さらに固体のみならず溶液中の光半応機構等、実際に本ビームラインで得られたデータを紹介し、動的構造解析技術が切り開く物質科学の将来像について概観したい。

【参考文献】

- 1) Philip Coppens: *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, (International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1997)
- 2) Eric Collet, Marie-Helene Lemeé-Cailleau, Marylise Buron-Le Cointe, Herve Cailleau, Michael Wulff, Tadeusz Luty, Shin-Ya Koshihara, Mathias Meyer, Loic Toupet, Philippe Rabiller, Simone Techert: *Science* **300** (2003) 613.