

1P029

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

(東北大理¹, 東北大院理², 龍谷大理工³)

○ 五月女光¹, 小野林季², 松島進一², 小野博司², 梶本真司², 福村裕史², 大西和樹³,
西川康明³, 内田欣吾³

【序】X 線回折測定は直接的に原子の分布を与えるという点で他の分光的手法に比べて優れている。そのため長年に渡って X 線回折測定により有機物や無機物、タンパク質などの結晶構造の決定がなされてきたが、X 線結晶学により求められた分子構造は溶液内での構造とは一般的に異なるものである。そのため結晶構造ではなく溶液内分子構造を観測するために溶液の X 線散乱測定も行われてきた。また近年では溶液中の過渡的な化学種を直接的に観測するため、シンクロトロン放射光を用いた時間分解 X 線散乱測定も行われている。

一般的な溶液の時間分解 X 線散乱測定はレーザーパルスを用いたポンプ光、放射光 X 線パルスを用いたプローブ光とするポンプ - プローブ法で行われている。しかし、高輝度放射光 X 線のパルス幅は現在 100 ps 程度が限界であり、それより高速に起こる現象を観ることは困難である。例えば、アゾベンゼンやスチルベンといったフォトクロミック分子の光異性化は数 ps で完了すると考えられているため、放射光 X 線で観ることは難しい。また、レーザー（ポンプ光）と放射光（プローブ光）の同期の問題もある。

そこで本研究ではサブピコ秒程度のレーザー誘起パルス X 線を光源とした超高速時間分解 X 線散乱測定に向けて、重原子を含む試料溶液の定常状態 X 線散乱測定を行い、求められる試料の条件や実験データの解析法について検討した。

【実験】溶液の定常状態 X 線散乱(XRD)測定には粉末 X 線回折装置(MAC Science, M03XHF)を用いた。試料は重原子としてハロゲンを含む CCl₄/toluene 溶液(0.01 M、0.1 M、1 M)と CH₂I₂/cyclohexane 溶液(0.24 M)を用いた。これらの試料を PET フィルムで挟み CuK_α線を照射することで、試料溶液の散乱強度曲線を得た。このようにして得られた散乱強度に対して、バックグラウンドの補正と試料の X 線吸収の補正を行った。その後、構造に依存する散乱強度の項をフーリエ変換することで溶液内の原子-原子間距離の分布を表す動径分布関数を得た。

レーザー誘起パルス X 線を光源とした定常状態の XRD 測定に関しては、フェムト秒レーザー光を対物レンズでオーディオカセットテープまたは重金属イオンを含む水溶液の液膜に集光することで発生したパルス X 線を回転楕円体モノキャピラリで試料溶液の液膜に集光し散乱された X 線を CCD で検出する予定である。

【結果と考察】0.01 M、0.1 M、1 M の 3 種類の濃度の CCl₄/toluene 溶液及び toluene

の散乱強度曲線を Fig.1 に示す。これらの散乱強度曲線を解析して得た動径分布関数を Fig.2 に示す。濃度別に CCl₄/toluene 溶液と toluene の差分を破線で示した。Fig.2 の動径分布関数を見ると、0.01 M の CCl₄/toluene 溶液では toluene に比べ有意な変化が観られないが、0.1 M、1 M の CCl₄/toluene 溶液では CCl₄ の Cl-Cl 間距離 2.9 Å に対応する分布が増加していることが分かる。この実験結果より、1 分子中に 2 つのハロゲンを含む場合、分子内 Cl-Cl 間距離の動径分布の増加を XRD 測定で観測するために必要な溶質分子の濃度は 0.6 M、Br-Br 間では、0.03 M、I-I 間では 0.006 M と見積もることができる。

次に UV 照射による CH₂I₂ の光解離の観測を試みた。UV 照射による 1 mM の CH₂I₂/cyclohexane の吸収スペクトルの変化を Fig.3 に示す。これより UV 照射に伴い CH₂I₂ が光解離し I₂ が生成していることが分かる。次に XRD 測定で光解離を観測するため、0.24 M の CH₂I₂/cyclohexane 溶液に対して UV 照射の前後で XRD 測定を行った。また対照実験として cyclohexane に対しても同様の実験を行った。UV 照射の前後での散乱強度曲線の差分を Fig.4 に示す。Fig.4 中の 20 度弱のシャープな散乱強度の増加は窓材である PET フィルムの UV 照射による変化と思われるが、その他の領域の変化は CH₂I₂/cyclohexane 溶液のみで現れるので、溶質分子である CH₂I₂ の光解離によるものであると考えられる。

今後はこれまで検討してきた試料溶液の条件を踏まえて、レーザー誘起パルス X 線を光源とした定常状態 X 線散乱測定を行う予定である。また、ハロゲン化アゾベンゼンの光異性化についても XRD 測定を試みる。

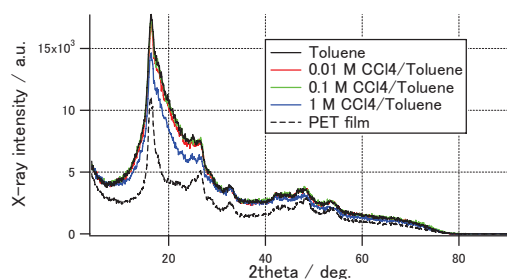


Fig.1 CCl₄/toluene 溶液の散乱強度曲線

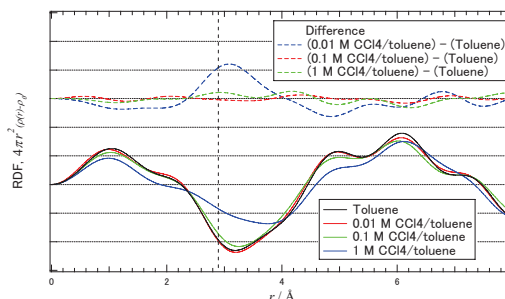


Fig.2 CCl₄/toluene 溶液の動径分布関数

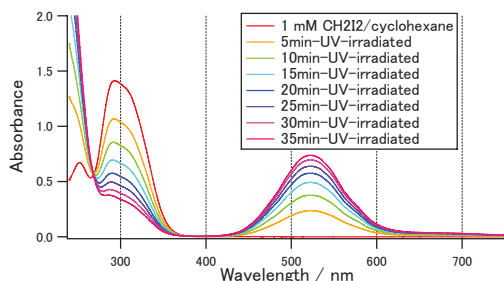


Fig.3 CH₂I₂/cyclohexane 溶液の吸収スペクトル

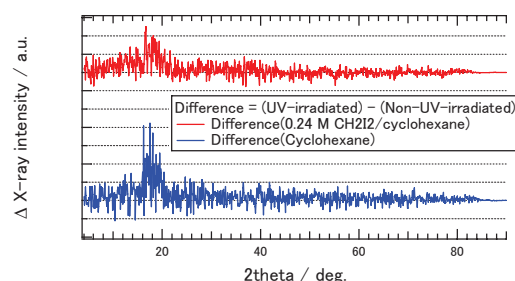


Fig.4 UV 照射による散乱強度の変化

【参考資料】

- 1) 早稲田嘉夫 松原英一郎 『X 線構造解析 原子の配列を決める』内田老鶴圃 (1998)
- 2) Keiko NISHIKAWA, et al, JJAP., 30, 1303 (1991)