



News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：
 実用化に向けての異分野融合

班員から

X線分子動画像を用いた人工光合成研究

A04 班 野澤 俊介

引き続き A04 班に参加させていただきます。今後 2 年間は、KEK の放射光施設において従来の XAFS 測定と同様な感覚で（おおよそ 1 日測定を行えば、データ収集完了する）、時間分解測定が実施できるシステムを構築し、領域内における共同研究をより一層積極的に展開していくつもりです、どうぞよろしくお願い致します。今回は前半の研究成果についてご報告を兼ねて紹介をさせていただきます。

稼動し始めたばかりの XFEL を用いて、化学反応の可視化をテーマにし、化学結合形成によって分子が誕生する瞬間を捉えることを目標に、計測システムの構築・測定の実施を行ってきました。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ると、結合ができる瞬間を観測することは桁違いの難しさです。難しさの要因は、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決定される溶液中においては、結合を瞬時に作り、かつ高速な時間分解能で追跡していくことが困難なためです。その問題を乗り越えるため、我々は弱い分子間力で複数の分子が結びついた分子の集合体である会合体をサンプルとして用いました。会合体は、反応前の分子の構造や、反応に寄与する分子数等を反応前にあらかじめ調整しておくことができるため、反応過程研究においては理想的な始状態を持つサンプルであると言えます。

金イオンにシアノ化物イオンが配位した、金メッキなどに利用される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ています。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、特定の波長を持つ光を照射すると、会合体中で程よい距離にいる金原子同士が共有結合を形成し、新しい分子が生まれることが予想されます。本研究では、重元素間の距離情報を抽出することができる X 線溶液散乱という測定法により、光によって結合が形成される時の金イオン間の構造を、強力かつ極めて短時間だけ発光する XFEL のストロボ光源（波長 83 ピコメートル、発光時間 10 フェムト秒）を利用し、原子レベルで精密に調べました。

測定の結果、光をあてる前の金錯体の会合体は、金イオン同士が折れ曲がった構造を持ち、弱い引力のため会合体としての構造も不安定に揺れています（図 1, S_0 状態）、光をあてた瞬間に金イオン間の距離は急

激に縮まって強固な直線構造を取ることがわかりました（図 1, S_1 状態）。この構造変化から金-金間に化学結合が形成され新しい分子が誕生したことが分かります。1.6 ピコ秒後、直線構造を保ったまま金-金原子間距離が若干減少し T_1 状態となります。さらに 3 ナノ秒後には金錯体をもう一つ取り込み、直線構造を持った、さらに新しい分子へと変化します（図 1, tetramer 状態）。この分子からの発光の色は金錯体を取り込む前と比べて大きく変化するため、発光材料や分子センサーといった光機能材料としての利用も期待されていますが、この機能性の出現は金原子の数が増えた、分子構造の変化に起因することも本研究結果から理解できます。このように XFEL を用いてフェムト秒の時間スケールで分子動画像を撮影すると一重項の構造をも可視化することが可能となり、反応機構全体において分子の構造変化を追跡することができます。今後は実際の反応系に対しても XFEL を用いたフェムト秒領域のダイナミクス研究が数多く実施されていくことが期待されます。

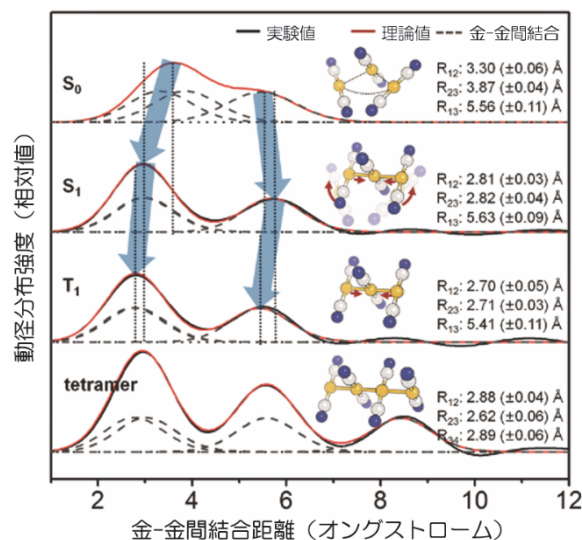


図2 光化学反応の進行に伴う分子構造変化を示す測定データ。光励起前 (S_0) と光励起後 ($S_1, T_1, \text{tetramer}$) における動径分布関数。横軸は金原子からの結合距離であり、ピークは分子中の金-金間結合距離を表す。

[1] K. Kim, S. Nozawa *et al.*, "Direct Observation of Bond Formation in Solution with Femtosecond X-Ray Scattering", *Nature*, **518**, 385 (2015).

新学術領域「人工光合成」ニュースレター

第3巻・第5号（通算第9号）平成27年8月1日発行

発行責任者：井上晴夫（首都大学東京 都市環境科学研究科）

編集責任者：八木政行（新潟大学 自然科学系）

<http://artificial-photosynthesis.net/>