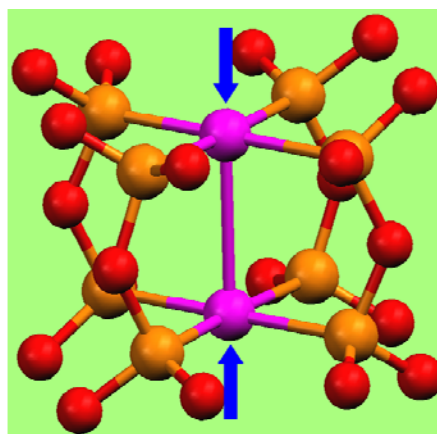


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-2. 固体構造と機能
小項目	3-2-1. 時間分解結晶構造解析

概要（200字以内）

固体中の分子構造変化を時間軸に沿って立体的に観察することで、化学反応・相転移・分子の励起構造などを完全に理解することが出来る。このような結晶構造解析の夢が現実となりつつある。光誘起相転移や光励起構造解析は、分光学的 pump & probe 法と同様に短パルスレーザーと放射光パルス X 線の組み合わせによる回折測定で、また、固体中の不可逆な化学反応は新しい二次元 X 線検出器を用いた超迅速 X 線回折測定により行われる。



白金錯体の光励起構造変化

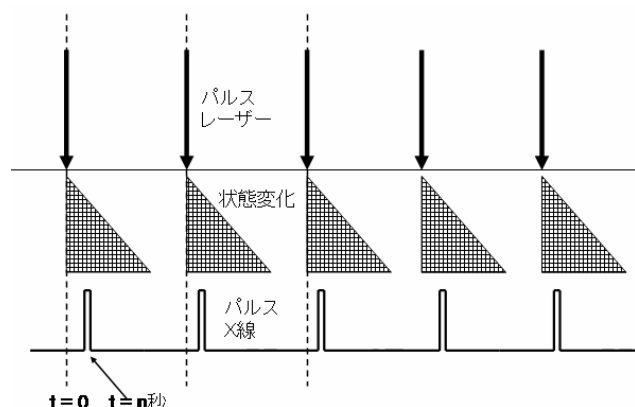
現状と最前線

X 線結晶解析法は結晶中の分子の三次元構造を精度よく決定し観察する事に優れた方法であり、これまでに非常に多くの重要な分子の構造が明らかとなってきた。そして近年発達してきた、新しい二次元 X 線検出器（IP, CCD）とパルス X 線（放射光）、パルスレーザーなどの組み合わせにより、結晶構造を短い時間幅で切り取って観察する手法が開発された。この結果、結晶内の化学反応や光誘起相転移などによる分子構造の変化を時間分解結晶構造解析により、映画のコマ送りで観察することが可能となってきた。これは計算化学の結果や分光測定で推定されてきた、化学反応や相転移による分子構造変化を立体的に目で見ることと相当し、これらの現象を根本的に理解する上で非常に重要な手法と言える。

代表的な手法としては、光誘起現象をパルスレーザーと放射光を使った pump & probe 法で観察する例が挙げられる。結晶にパルスレーザー（pump 光）を照射し（ $t=0$ 秒）、誘起された現象が基底状態に戻るまでの任意の瞬間（ $t=n$ 秒後）に強力なパルス X 線（放射光; probe 光）を照射してその瞬間の X 線回折データを測定する。これを 1kHz 程度で繰り返せば、二次元 X 線検出器で十分に回折強度を積分し結晶解析することができ、 $t=n$ 秒後のスナップショットが得られる。さらに、パルス X 線の照射タイミング（ $t=n$ 秒）を変えて測定を繰り返せば、光誘起現象の開始から終了までの構造変化をコマ送りで観察することも可能である。寿命がマイクロ秒以下の金属錯体や有機物の光励起状態の構造解析、光誘起相転移の観察、タンパク質結晶中の

光反応の解析などが行われている。

ただし、この方法は必然的に現象が可逆的であること、結晶内部で分子が揃って構造変化することが前提となっており、変化を繰り返すことが難しい非可逆反応を観察することには向いていない。非可逆反応を時間分解結晶構造解析するためには、どうしても反応中の結晶からの回折X線を超迅速に測定し、時間分解する手法が必要である。現在、リアルタイム性を持つ二次元X線検出器を開発し、反応中の結晶からの回折X線をすべて測定した後に、時間軸に沿って回折データを整理し解析することで非可逆反応を追跡する手法が考えられている。代表的な手法としては、連続回転結晶法との組み合わせがある。結晶解析に必要なデータは結晶一回転分のデータで得られるため、例えば結晶を毎秒十回転させながら連続してリアルタイムでX線回折データを測定し、データを100ミリ秒ごとに切り出せば、その時間分解で構造解析が可能となる。この手法では繰り返しは不要で一回の測定で時間分解解析が可能となる利点があるが、時分解能は現在それほど高くない。ただし、結晶を回転させる必要のない粉末結晶解析や多波長X線（白色X線）を使ったラウエ法の利用により、さらにリアルタイムX線検出器の特長を生かした測定が可能になると考えられている。



左図は pump & probe 法のタイミングを説明している。t=0 秒でパルスレーザーが照射され、状態変化が始まるが、任意の瞬間 (t = n 秒) にパルスX線を照射することによりその瞬間の分子構造だけをスナップショットすることができる。繰り返し単位はミリ秒程度。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

化学反応の過程を三次元分子構造を元に理解すること

リアルタイムX線検出器により、反応中の分子構造変化を明らかにすること

より微小な結晶・領域で時間分解結晶構造解析が可能になること

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

X線レーザーにより時間分解能力が向上し、分子構造変化のより微細な解析を行うこと

キーワード

放射光X線、光誘起現象、時分割測定、リアルタイムX線検出器

(執筆者： 植草 秀裕)