



平成 27 年 12 月 14 日

報道機関各位

東京工業大学
科学技術振興機構(JST)
理化学研究所
愛媛大学

分子が変形する様子を 2 兆分の 1 秒刻みでコマ撮り撮影

－光機能性物質の動作メカニズム解明に成功－

【要点】

- 光照射により原子や分子が動く様子をコマ撮りで撮影し、「分子動画」を作成
- 光照射による物質状態の時間変化を研究する手法に道を拓く
- 光機能性材料の応答機構の解明や、生体分子などの動きを目で見て理解

【概要】

東京工業大学大学院理工学研究科の石川忠彦助教と腰原伸也教授、マックス・プランク物質構造ダイナミクス研究所(ドイツ)のドウェイン・ミラー教授らの共同研究グループは、光スイッチ(用語 1)候補材料である分子性結晶(用語 2) $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ (図 1 参照)に光をあて、原子や分子が動く様子の直接観測に世界で初めて成功した。結晶中の原子や分子の動きを 2 兆分の 1 秒という時間分解能と 100 分の 1 ナノメートル(nm)以下という空間分解能を併せ持つ「分子動画」として映像化し、結晶内での特定の分子の動きの組み合わせが結晶の機能と連携していることを明らかにした。

ミラー教授らが開発した、超短パルス電子線源(時間幅 0.4 ピコ秒程度、1 ピコ秒は 1 兆分の 1 秒)を用いることで、分光測定に匹敵する時間分解能が得られる電子線回折像測定(用語 3)装置により回折像をコマ撮りで撮影し、光照射によって構造が変化する様子を直接観測した。この手法により、生体分子をはじめとする様々な物質の光応答機構解明のための研究手法の革新が期待できる。

結晶中の原子や分子に光が当たるとどのように動き、形が変化するのが、物質

の光応答機構を解明する上での鍵を握っている。しかし、これまでは実際の物質の動き、特に光スイッチや光エネルギー変換(用語 4)物質の動作で重要な、1 兆分の 1 秒以下で起こる高速変化は光スペクトル(用語 5)の変化から推定するしかなかった。

本研究グループには理化学研究所の加藤礼三主任研究員や愛媛大学の山本貴准教授らが参画した。

研究成果は、12 月 18 日発行の米科学誌「サイエンス」に掲載される。

(注) この研究は科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」研究領域 (研究総括: 伊藤正 (大阪大学 名誉教授/大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター 特任教授)) における研究課題「光技術が先導する臨界的非平衡物質開拓」の一環として行われた。

●研究の背景と経緯

モノに光が当たると、光のエネルギーがモノを構成する原子や分子中の電子に吸収され、電子は励起状態となる。この励起状態にある電子が引き金となって物質全体の形(結晶構造)や電子状態(用語 6)を微弱な光ですばやく変化させ、場合によっては化学反応が起きる(一部は人工光合成とも呼ばれている)ことにより、様々な光機能が発揮されると考えられている。この考えに基づいて光機能材料の開発が現在、世界中で進められている。

光により情報を読み書きする光メモリーや信号の切り替えを行う光スイッチ、化学反応を促進する光触媒などはその一例である。光機能材料の開発は太陽光の有効利用による省エネルギー社会の実現や光通信、光コンピューティングへの応用による高速・高効率な情報インフラ開発など、我々の日常生活に様々な恩恵をもたらすと期待される。

光機能性物質の探索やその動作機構を解明するには、光励起によって引き起こされる電子状態や結晶構造の変化を経時的に観察し、どのような速さで、かつどのような順番で変化が進むのかを調べる必要がある。最近では、超短パルスレーザー光源(用語 7)の開発普及により、1~10 兆分の 1 秒程度の時間分解能で光学スペクトル測定が手軽に行えるようになり、これを用いた電子状態の時間変化の研究が盛んになっている。

これに加え、X 線を用いた回折像測定により、原子の位置を経時的に直接追えれば、光学スペクトル測定とは独立に分子や結晶の形状(構造)変化の直接観測が可能となる。しかし X 線を超短時間パルス化して、光照射後の回折像変化のコマ撮り撮影を行おうとすると、種々の問題が存在する。例えば、異なる発生源を持つ励起光パルスと X 線パルスを時間的に同期させる方法の問題、物質表面付近で

強く吸収される励起光に対して X 線は遥かに物質の奥深くまで侵入するために、関与する体積の違いから X 線回折像の光励起による変化は必然的に小さいという問題、さらには X 線による物質へのダメージの問題など、電子状態と構造変化の関係の解析はいまだ困難な状況にあった。

一方、ミラー教授らの研究グループはピコ秒(ps)以下の時間幅を持ち、かつ高強度のパルス電子線源を開発した。そして、これを用いた高い時間分解能を持つ電子線回折像測定装置を開発した。電子線パルスを用いるため、X 線パルスを使う際の問題の多くは解決されるうえに、放射光施設のような大型施設ではなく、通常の実験室に収まるコンパクトな測定装置で観測が可能となる。

そこで、電子状態の超高速な変化の観測を得意とする腰原教授と石川助教、ミラーグループのシュワート・ヘイズ博士と羽田真毅博士(現 JST さきがけ研究者、岡山大学)が協力して、同一の光応答材料候補に対して電子状態観測のための分光測定と構造変化観測のための電子線回折測定を複合・複眼的に組み合わせて利用する新手法を開発し、「結晶中での原子や分子の実際の動きを見る」という世界の光応答物質研究者の夢の実現に挑戦した。

●研究成果

東工大の石川助教らは電荷分離相転移(用語 8)を示す $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ (図 1 参照)を測定対象として、電子線回折測定による物質構造の時間変化の観測をヘイズ博士や羽田博士と協力して試みた結果、観測に成功した。さらに、特定の分子変形を仮定することのない新たな解析手法の適用により「分子動画」を作成することにも成功し、分子動画から光照射によって引き起こされた原子分子の動きを“直接”見ることに成功した。

測定対象である $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ は、理化学研究所の加藤礼三主任研究員のグループによって開発され、 $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 分子(図 1A)が結晶中で強く二量化(用語 9)して、この二量化の結合の強さと結晶中での分子の価数及び電気の流れやすさなどの特性が強く相関している。温度を下げると電荷分離相転移(図 1B、C)が起き、低温では、価数の異なる二量体が秩序だって整列するこの系(測定対象)特有の電荷分離相が実現していることを加藤グループが明らかにした。

石川助教らは愛媛大の山本准教授らの協力のもと、この電荷分離相転移による光学スペクトル変化(図 2A)の詳細を明らかにした。次に 100 K (低温電荷分離相、K は絶対温度の単位)において、光照射による光学スペクトルの時間変化測定を行い、図 2B の結果を得た。光照射直後の光学スペクトル変化は、高温相に変化した時に予想されるスペクトル変化(図 2B 中、太線)と一致しており、高温相と同様の状態が出現したことを示している。つまり、低温電荷分離相に光をあてると、氷が溶けて水になるように、二量体の価数の秩序が乱れて電子が動き出し金属状

態が生まれていることがわかった。

この光による状態変化は、光スイッチ材料への展開を可能とする重要な特性である。その発生機構に関しては、二量化の強さ(度合い)が変わるような構造変形が光励起によって超高速で引き起こされ、その結果、電子が動き出すと理論的に予測されているが、従来の手法では直接的な証拠を得ることはできなかった。

今回のパルス電子線によるコマ撮り回折像測定では、光学スペクトル測定とほぼ同じ時間分解能で、光照射により引き起こされる構造変化を捉えられた。この時間依存性を解析すると、光学測定の結果と時間変化がほぼ一致しており、同じ変化を構造と電子状態両面から見ていることが確実となった。理論予測通りに、電子状態変化と結晶格子構造変化との密接な関連性を示す結果である。

さらに、ミラーグループのアレクサンダー・マークス博士の協力のもと、ある程度自由に原子位置を動かし、実際の回折像測定データを再現する構造を決める手法でヘイズ博士がデータ解析を行った。この解析手法では、これまで行われていた原子分子の特定の動き方を特定したモデル解析と違い、想定外の動き方を再現することも可能である。

この解析結果を基にして、2兆分の1秒の時間分解能(測定間隔は5兆分の1秒)と100分の1nm以下の空間分解能を併せ持つ分子動画を作成した。図3は、作成した分子動画の一部である。すると、実際の分子の動きはごく限られた少数の典型的な動きの重ね合わせであることが、明確となった(図4)。その動き方の一つ(分子の回転運動：図4中の緑矢印)は、今回の研究で用いた解析手法なくしては発見が困難だったため、これまで誰も予想をしていなかった。分子動画から判明した原子分子の動きを用いると、これまでの光学測定の結果も矛盾なく説明できる。

●今後の展開

今回の研究成果により、光照射に応答した構造変化を直接観測できたため、理論モデルとの明確な比較が初めて可能となった。また初期過程においてこれまで考慮されていなかった分子の動きが観測されたことは、本物質を基にした光機能性分子材料の設計方針に重要な知見を与えるものである。

超短時間パルス電子線による電子線回折像のコマ撮り測定と特定の原子の動き方を仮定しない構造の時間変化決定手法の組み合わせは、汎用的で他の複雑な系にも適用できる。例えば、生体分子における光合成過程のような、思いもよらない複雑な動きをする場合にも、光照射に応答した構造変化の時間依存性を直接目で見て理解する道を拓くと期待される。

また、本研究で用いた超短時間パルス電子線を用いた高い時間分解能を持つ電子線回折像測定装置は、ドイツ国内でミラーグループが運用しているものであるが、ほぼ同じ性能を持つ装置を羽田博士が現所属の岡山大学で立ち上げ、運用を

開始しており、国内において同様の測定が現時点で可能となっている。

【用語説明】

- (1)光スイッチ：光をあてている間だけ電気が流れたり、色が変わったりするなど、光をあてることで起こる状態変化を使って、電気回路中のスイッチのような切り替え制御の役割を果たすこと。
- (2)分子性結晶：分子が分子構造を保ったまま、集合して結晶化した固体。分子が単位となって物性現象が起こる。
- (3)回折像測定：X線や電子線の持つ波としての性質を利用して、測定対象の物質にあてた時に物質内部の周期性により出来る回折パターンを観測し、そのパターンを解析する事によって、原子や分子の位置を決定する事を目的とした測定。
- (4)光エネルギー変換：光の持つエネルギーを取り出して、電気回路やエンジンを動かすような別の形のエネルギーに変換すること。
- (5)光スペクトル：物質が光をどの程度反射するか透過するかなどについては、あてた光の波長によってその割合が変わる。このような波長依存性を指す。光をあてた対象物質の性質を反映する。
- (6)電子状態：固体中の電子は単独で自由空間にいる場合と異なり、周りに存在する多数の原子や分子の特性やそれらが構成する結晶の周期性によって、その動きやすさや空間的な分布の仕方などが決まる。これによりその固体の持つ様々な性質(電気の流しやすさや磁性の有無など)が決まる。
- (7)超短パルスレーザー光源：ごく短時間だけ光るカメラのフラッシュのような光(“パルス光”と呼ぶ)を発するレーザー光源。ここでは、パルスの時間幅として、1 ps よりも短い程度のものを指す。
- (8)電荷分離相転移：同じ種類の分子や二量体(用語 9)が同じ価数を持っている状態から、電子のやり取りが起こる事で、違う価数の分子や二量体が存在する状態になる事。対象物質では、温度変化によってこのような状態変化が起こる。
- (9)二量化：分子二つが強く結合して、あたかも一つの分子のようにみなした方が良い状態になることを指す。また、結合した二つの分子をまとめて、“二量体”と呼ぶ。

◆外国人研究者スぺル

ドウェイン・ミラー(R. J. Dwayne Miller)教授

スチュワート・ヘイズ(Stuart A. Hayes)博士

アレクサンダー・マークス(Alexander Marx)博士

【論文情報】

掲載誌: Science

論文タイトル: Direct observation of collective modes coupled to molecular-orbital driven charge transfer

著者: Tadahiko Ishikawa, Stuart A. Hayes, Sercan Keskin, Gastón Corthey, Masaki Hada, Kostyantyn Pichugin, Alexander Marx, Julian Hirscht, Kenta Shionuma, Ken Onda, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Takashi Yamamoto, Hengbo Cui, Mitsushiro Nomura, Yugo Oshima, Majed Abdel-Jawad, Reizo Kato, R. J. Dwayne Miller

DOI: 10.1126/science.aab3480

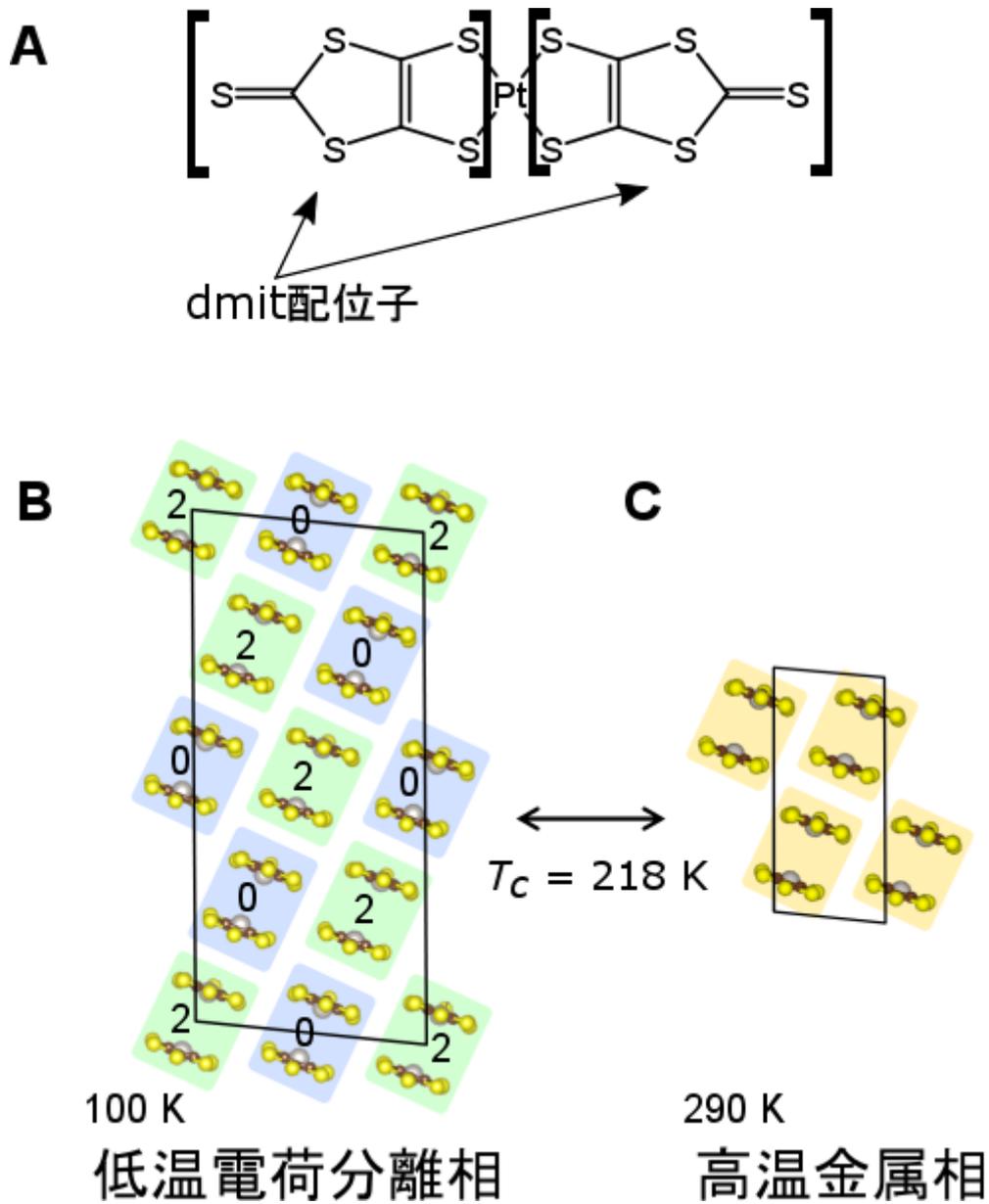


図 1. A : $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 分子の構造式。角括弧で囲まれた部分は dmit 配位子と呼ばれる。B : $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ の低温電荷分離相での $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 分子がつくる面における分子配列の様子。強く 2 量化した $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 分子が基本単位となっている。数字の“0”、“2”は、各々の 2 量体の価数(符号は負)を表しており、価数の異なる二量体が互い違いに規則正しく整列している。C : 高温金属相での同じく $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ 面内の分子配列の様子。すべての二量体は等価であることがわかる。

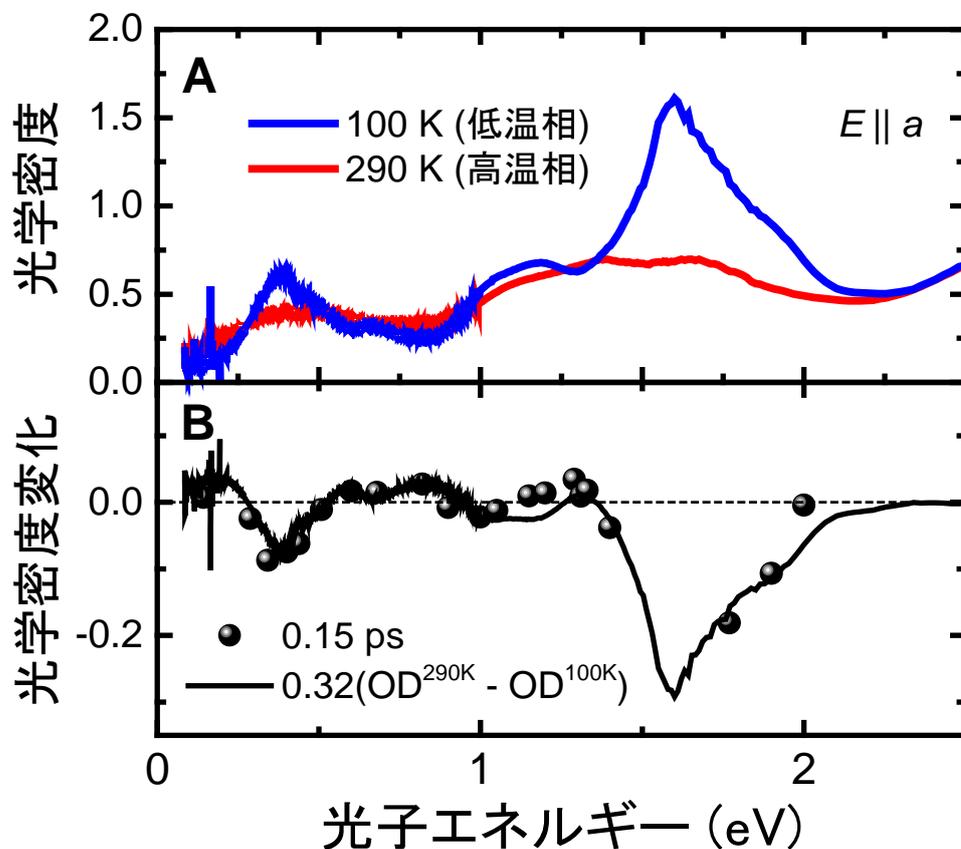


図 2. A : $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ の光学密度スペクトルの温度依存性。電荷分離相転移(相転移温度 $T_c = 218 \text{ K}$)に伴い、スペクトル形状が大きく変化している。B : 100K(低温相)における光励起後 0.15 ps の光学密度変化差分スペクトル(黒丸)と比較のために計算した高温相(290 K)と低温相(100 K)の光学密度の差分スペクトル。測定エネルギー域全域にわたってスペクトル形状は良い一致を示しており、光励起直後に電荷分離状態が溶けて、金属状態が生成している事を示唆している。

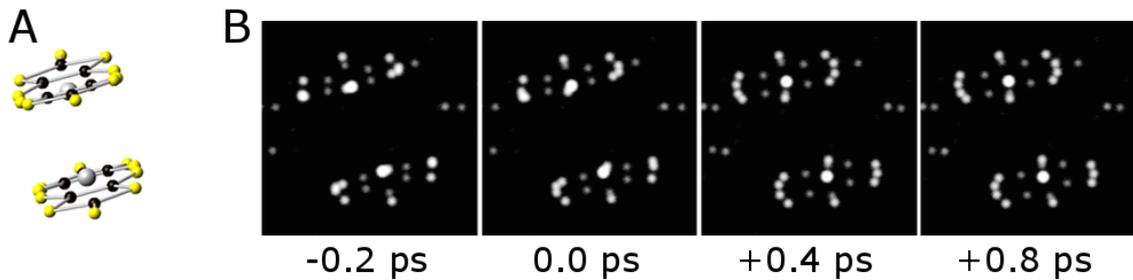


図 3. A : 光励起前の Pt(dmit)₂二量体の構造の模式図。灰色の球が Pt 原子、黄色の球が S 原子、黒色の球が C 原子を表す。B : 電子線回折像を解析して作成した、各遅延時間における Pt(dmit)₂二量体の構造。A の模式図と同じ方向から見ており、白い球体が各原子を表す。

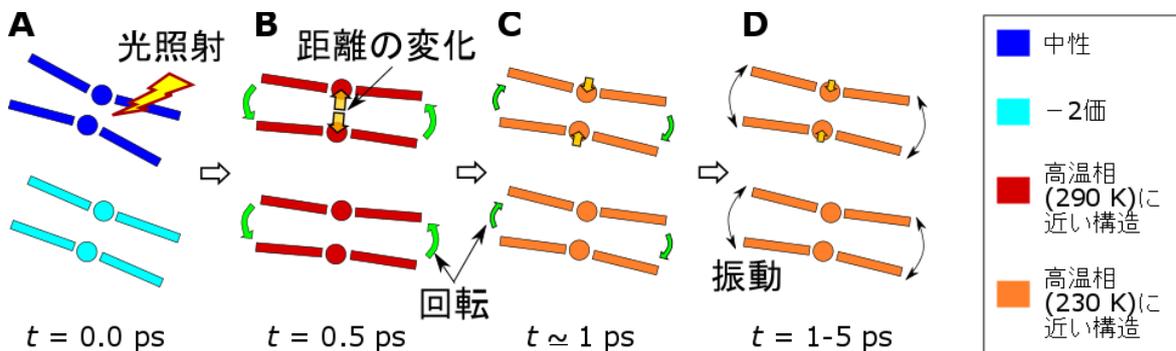


図 4. 本研究で判明した構造変化ダイナミクスのまとめ。図中丸は、Pt 原子を表し、長方形は dmit 配位子を表す。色分け(凡例参照)は、光学測定から判明した二量体の価数や二量化度の強さの違いを区別している。矢印は電子線回折から判明した原子位置の動きを表す。緑矢印で表される分子全体の回転運動は、これまで予想されていなかった動きである。

【問い合わせ先】

(研究に関する事)

石川 忠彦(イシカワ タダヒコ)

東京工業大学大学院理工学研究科 物質科学専攻 助教

E-mail: tishi@chem.titech.ac.jp

Tel/Fax: 03-5734-2614

腰原 伸也(コシハラ シンヤ)

東京工業大学 大学院理工学研究科 物質科学専攻 教授

E-mail: skoshi@cms.titech.ac.jp

Tel/Fax: 03-5734-2449

スチュアート・ヘイズ (Stuart A. Hayes)

ドイツ マックス・プランク物質構造ダイナミクス研究所(MPSD) 博士

E-mail: stuart.hayes@mpsd.mpg.de

Tel: +49 (0) 40 8998-6219

ドウェイン・ミラー(R. J. Dwayne Miller)

ドイツ マックス・プランク物質構造ダイナミクス研究所(MPSD) 教授

E-mail: dwayne.miller@mpsd.mpg.de

Tel: +49 (0) 40 8998-6260

加藤 礼三(カトウ レイゾウ)

理化学研究所 加藤分子物性研究室 主任研究員

E-mail: reizo@riken.jp

Tel: 048-467-9408

Fax: 048-462-4661

山本 貴(ヤマモト タカシ)

愛媛大学 大学院理工学研究科 環境機能科学専攻 准教授

E-mail: yamataka@ehime-u.ac.jp

Tel/Fax: 089-927-9608

(JST事業に関する事)

鈴木 ソフィア沙織 (スズキ ソフィアサオリ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

E-mail: crest@jst.go.jp

Tel : 03-3512-3531

Fax : 03-3222-2066

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報センター

E-mail: media@jim.titech.ac.jp

Tel: 03-5734-2975

Fax: 03-5734-3661

科学技術振興機構 広報課

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

Tel : 03-5214-8404

Fax : 03-5214-8432

理化学研究所 広報室 報道担当

E-mail : ex-press@riken.jp

Tel : 048-467-9272

Fax : 048-462-4715

愛媛大学 総務部 広報課 広報チーム

E-mail : koho@stu.ehime-u.ac.jp

Tel: 089-927-9022

Fax: 089-927-9052