

× 線解析による分子の励起構造の解明

| | | | |
|-------|------------|----|--------|
| 研究代表者 | 東工大 理工学研究科 | 教授 | 大橋 裕二 |
| 共同研究者 | 同 | 教授 | 谷森 達 |
| 同 | 同 | 教授 | 海津 洋行 |
| 同 | 姫路工大 理学部 | 教授 | 鳥海 幸四郎 |
| 同 | 名工大 工学部 | 教授 | 田中 清明 |

[ポスター発表]

- 1) リアルタイムX線画像解析の可能性－MPGC の開発－ 谷森達
- 2) 二次元検出器MSGCの開発 越智敦彦
- 3) MSGCを使用した超迅速X線結晶構造解析法 植草秀裕
- 4) SPring-8 低温真空カメラの立ち上げと微小結晶構造解析への応用 鳥海幸四郎
- 5) 多重露光法を用いた光照射下での単結晶X線回折実験 小澤芳樹
- 6) シンクロトロン放射光を利用した低分子微小結晶用ワイセンベルグ型イメージングプレート回折装置 DIP-LABO の開発 尾関智二
- 7) 超精密測定法の開発 田中清明
- 8) X線による不安定中間体のその場観察 河野正規
- 9) ホトクロミズムを示す結晶の準安定着色種の構造解析 原田潤
- 10) 光によって励起した分子の探索 海津洋行
- 11) コバロキシム錯体の結晶相光異性化反応の反応中間体の解析 大橋裕二
- 12) 中性子回折による水素移動反応の反応経路の解析 大橋裕二[○]、大原高志



X-Ray Analysis of Molecular Structure in Excited State

Yuji Ohashi

Professor, Tokyo Institute of Technology

The main goal of this project is to analyze the structures of the molecules at the excited state produced by photo irradiation or thermal agitation and to elucidate the physical and chemical properties of the molecules based on the excited structures. To observe the unstable structures very quickly, the new diffractometer for rapid collection (R-AXIS RAPID) using imaging plate as a detector has been designed and made. The intensity data were collected within about 2 hours with the diffractometer, although about 1 week has been necessary using the conventional four-circle diffractometer. The diffractometer is put on the market from Rigaku Co.Ltd. Moreover, a new detector (Micro-Strip-Gas-Chamber,MSGC) has been developed to obtain the data more quickly. The intensity data were collected within 1 second and the structure was successfully analyzed using the diffractometer with MSGC. The above diffractometers made it possible to analyze the unstable structures of the radicals, carbenes and nitrenes produced by photo irradiation. Furthermore, the excited structures of platinum complexes have been successfully analyzed. Such unstable structures at the intermediate and excited states make possible deeper understanding of the chemical and physical properties of materials.

X線解析による分子の励起構造の解明

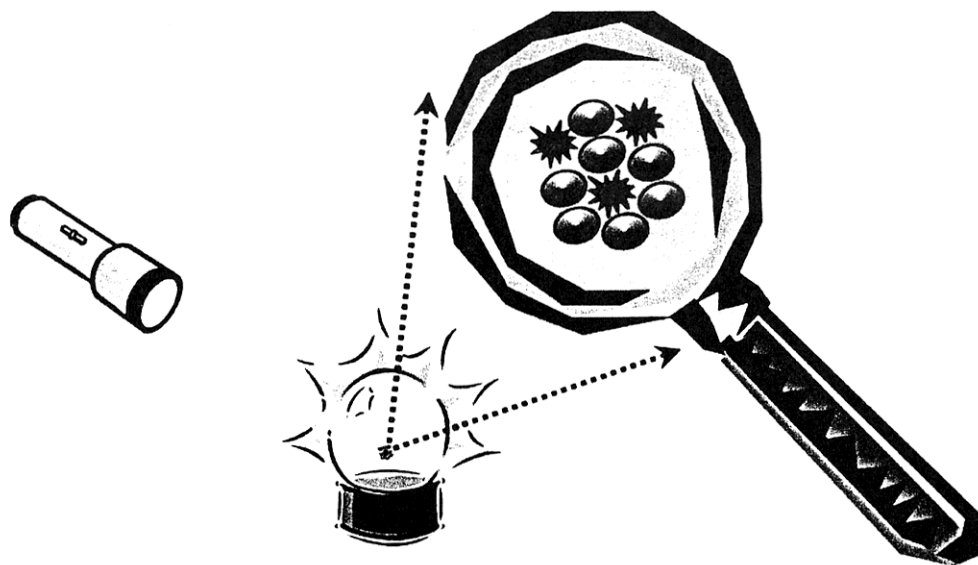
大橋 裕 二

東京工業大学大学院理工学研究科 教授

1. 本研究の目標

物質を構成する分子は光や熱などの外部刺激によって、そのエネルギー状態は励起する。また分子同士の衝突によっても励起する。この励起した分子は非常に活性であり、反応して新たな分子を作ったり、様々な物理的性質を示す要因となる。現代の物質科学は分子の励起状態を研究しているといつて過言ではない。この励起状態の性質を解明する上で、もっとも重要な要因となるのは励起状態の構造である。安定なエネルギー状態(基底状態)の分子が励起すると、励起状態でもっとも安定な構造に変化すると考えられている。したがって、励起状態の性質を解明するには基底状態とは異なる励起状態の構造を知ることが不可欠である。これまで数多くの実験手段を駆使して励起状態の構造が研究されてきた。しかしこれらの実験手段はほとんどが分光学的な手段で励起状態のエネルギー状態を測定して、エネルギー状態から構造を推定したものか、われわれが目で見えて測定できるマクロな反応性や物理的な性質から励起状態の構造を推定したものであって、決して励起状態の構造そのものを直接観察したものではない。直接観察するには、X線を利用した回折法によらなければならない。しかし励起状態の構造をX線で直接観察した例はまだ報告されていない。その大きな理由は励起状態は一般には短寿命であること、また励起している分子の数が少ないことのためである。しかし最近放射光の出現を始めとして励起状態の構造を研究する条件が整ってきた。

そこで本研究では、励起状態にある分子の構造を解析する手段を新たに開発する。具体的には、すでに二次元検出器として利用されているイメージングプレートを使った迅速解析装置を製作すること、さらに迅速に測定できる二次元検出器(MSGC)を開発すること、これらを利用し放射光をX線源として、励起構造を含む結晶からのデータをミリ秒からマイクロ秒で測定する回折装置を完成させる。一方、比較的長寿命の励起状態をもつ分子性結晶を探索し、上記の装置を使ってその励起構造を解析し、その性質の解明を行なうことである。さらにX線解析だけでなく、X線と相補的な性質をもつ中性子線を使って結晶内の分子の反応も追跡することとした。このような励起状態の分子の構造と性質を解明して物質研究に役立てることが本研究の目標である。

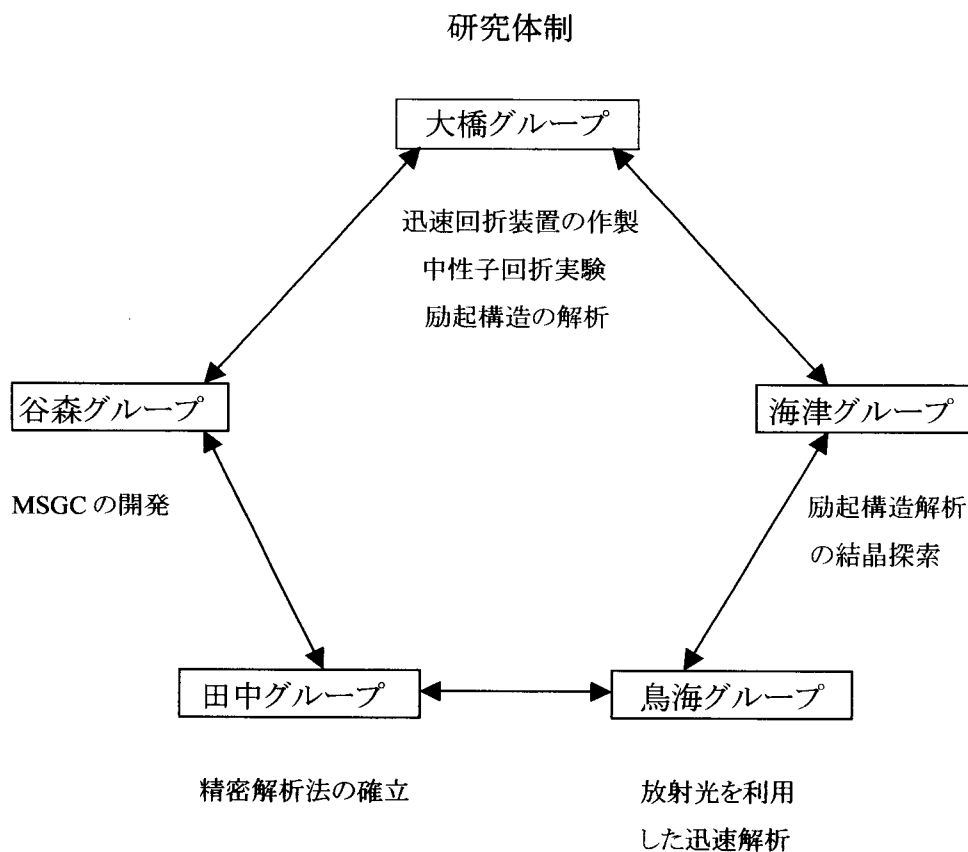


第1図 迅速で精密な測定ができるメガネ(X線回折装置)を開発し、光照射などの外部刺激によって結晶中に生じた励起分子の形と動きを観察して、物質の物理的・化学的性質を解明する。

2. 本研究の構成

本研究を具体的に進めるために第2図に示すように5つのグループを構成している。

- (1) 迅速X線解析のために新たに二次元検出器 MSGC (Micro Strip Gas Chamber) を開発する東工大谷森達助教授(現京都大学教授)を中心とするグループ、
 - (2) 励起構造を解析するための方法論を開発する名工大田中清明教授を中心とするグループ、
 - (3) SPring-8 で放射光を使って迅速解析を準備する姫工大鳥海教授を中心とするグループ、
 - (4) 比較的安定な励起分子を探索する東工大海津教授を中心とするグループ、
 - (5) これらのグループを統括し、実際に励起構造の解明を目指す東工大大橋のグループである。
- これらの5つのグループが協力して、これまでに例の無い励起構造を実際に解析するという目標に向かって研究をスタートさせた。



第2図 大橋チームの研究体制

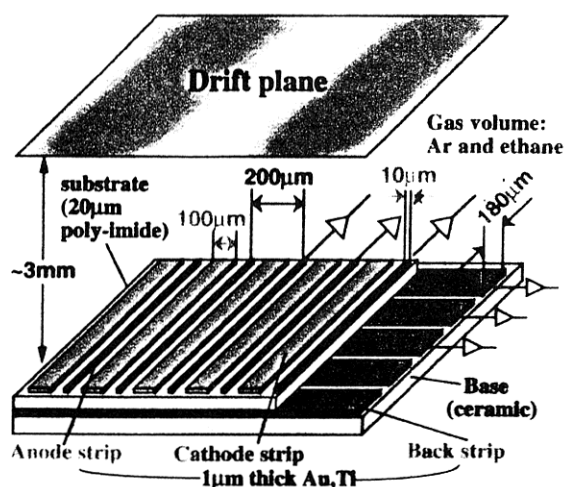
3. 具体的な研究成果

3.1 二次元検出器 (MSGC) の開発

本研究で目標とする新たな二次元検出器、MSGC (Micro Strip Gas Chamber)、は、絶縁体ポリイミドのフィルムの表と裏に縦と横方向に細い信号線 (Micro Strip) をプリント配線し、その基板を希ガスが充満した箱 (Gas Chamber) の中に入れる。X線の光子は希ガス分子と衝突して電子と希ガスイオンを放出するが、その電子を縦と横の信号線で検出することで、二次元の位置の情報と電子が到達した時間の情報を記録するものである。構造解析できるデータを測定するためには、検出面積として $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の面積が必要である。X線の位置情報を $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下で読み取るには、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 程度のストリップ間隔が必要となる。この結果 1024 チャンネルの信号を高速で処理するアンプシステムの開発が必要である。次いで、このデータを処理するために独自に開発したメモリモジュールを製作し、毎秒2.5M イベントの速さでデータの収集を行なうように設計した。さらに用いる希ガスに有機ガスを混合して高電圧で安定に動作させる必要がある。このような設計で第3図に示すような MSGC を製作し、実際に可視光の照射で変化する結晶について、約2秒で変化が最大になることを見つけ、時分割構造解析が可能であることを示した。

しかし MSGC の持つ大きな問題点として、動作時のガス増幅率を大きくした時に放電破壊を起こすという不安定性が挙げられてきた。入射 X 線が生ずる信号を捕捉するためにはある程度以上のガス増幅率が必要であるが、現在の読みだし回路で充分なだけの増幅率を MSGC により得ようすると電極間の電圧を高くすることになり、放電が起こりやすくなる。このままでは長時間の測定には耐えられない。そこで、MSGC の電極間の電圧を放電が起こらない程度に低く抑え、増幅率を低く抑える代わりに、電子のドリフト領域内に中間ガス増幅器としてキャピラー電極を挿入して、全体の増幅率を大きくすると同時に、放電が起こらない手法を考案して MSGC に実装した。本研究において、MSGCはX線の画像検出器として開発してきたが、研究途上でMSGCのガス層を通過する荷電粒子の軌跡が霧箱のようにイメージとして三次元に観測できることが明らかになった。これは荷電粒子の軌跡を数百マイクロメートル間隔で測定していることを意味する。MSGCの高位置分解能と、10MHzで連続してデータを記録できるMSGC画像処理装置が組み合わせられることで初めて可能となる。この原理で短波長のX線(100keV以上)がガス層に入射した場合の反跳電子の軌跡を測定でき、短波長のX線や γ 線や α 線の入射方向を特定できる検出器とすることが可能であることを見いだした。現在このような短波長の電磁波や粒子線の強度ではなく、方向を検知する測定器が存在しないことから今後の用途が期待される。

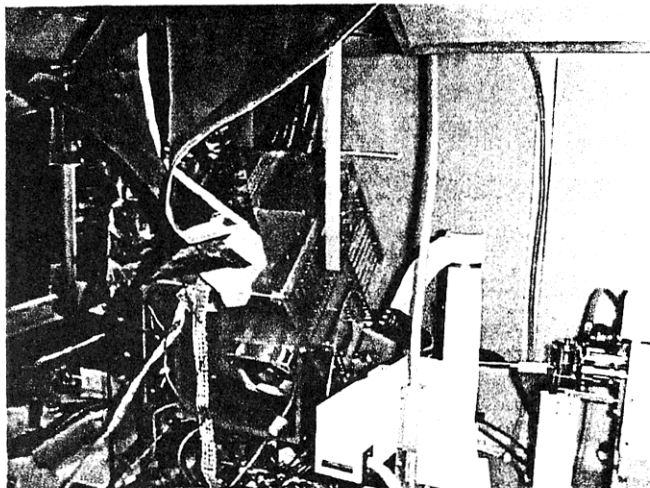
MSGCはキャピラリー電極の挿入により、動作の安定度が向上したが、放電破壊を本質的に解決していないことから、この欠点の克服が緊急の課題となった。そこで細い信号線を使わずに微小なガスカウンターを寄せ集めた検出器、MPGC (Micro Pixel Gas Counter)、を開発した。直径約 $50\text{ }\mu\text{m}$ で、長さが $100\text{ }\mu\text{m}$ の銅の小柱を陽極とし、周りを陰極が取り囲んだ構造である。MPGCでは陽極は太く、しかも陰極はプレートであるので放電破壊は起こらない。陽極の間隔が $400\text{ }\mu\text{m}$ とやや広いために位置の精度が劣るのが難点であるが、実際の回折データ収集には十分の精度である。すでに 3 cm 角のものでは動作試験も完了しているので、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の MPGC の製作を始めている。



第3図 MSGC の動作概念図

3.2 MSGCを使った迅速解析

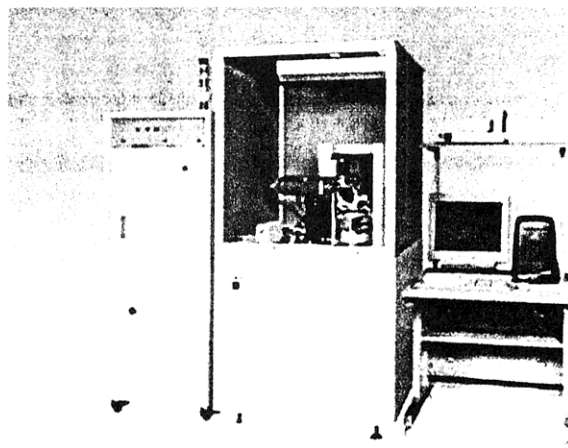
ここで試作されたMSGCをラウエカメラのフィルム部分に搭載して、通常のX線管球を線源として実際に構造解析を行った。標準結晶では、1分間でデータを収集して解析したところ、充分精度の良い結果が得られた。そこで、既存の回折装置の最速回転で測定できる限度の17秒でデータを収集して解析したところ、妥当な構造が得られた。さらに高速のデータを得るために、第4図に示すように、4軸回折装置のシンチレーションカウンターの代わりにMSGCを搭載して限界速度でデータ収集したところ、2秒でも充分データ収集できることが判明し、実際に標準結晶の構造解析ができた。なお未知構造の有機結晶でも20秒でデータを収集して解析に成功した。



第4図 X線発生装置に搭載したMSGC

3.3 迅速X線回折装置(R-AXIS-RAPID)の開発

MSGCを搭載したX線回折装置を完成して励起構造の解析を進めるには、MSGCの開発と平行して長寿命の励起構造を示す結晶の探索が必要である。しかし従来の4軸型自動回折装置ではデータ測定に約1週間も必要であり、励起構造の探索は不可能である。そこで最近X線の検出に使われるようになったイメージングプレートを使って2時間程度でデータが収集できる回折装置を理学電機株式会社との共同で開発した。第5図にそのカタログ写真が示されているように、この装置は「R-AXIS RAPID」の商品名で市販されている。この装置の性能評価を行ったところ、2桁近い時間短縮となったばかりでなく、測定精度も向上し、より微小な結晶でも解析できることが明らかになった。またX線がCuK α 線でも測定可能であり、CuK α 線を使うと、重原子を含まない有機結晶でもその絶対構造を決めることもできる程の精度であることも判明した。国内ではすでに70台以上納入されているが、最近、中国、アメリカなどの外国でも導入するところが増えている。後述するように、この装置で白金錯体の励起構造を解析した。



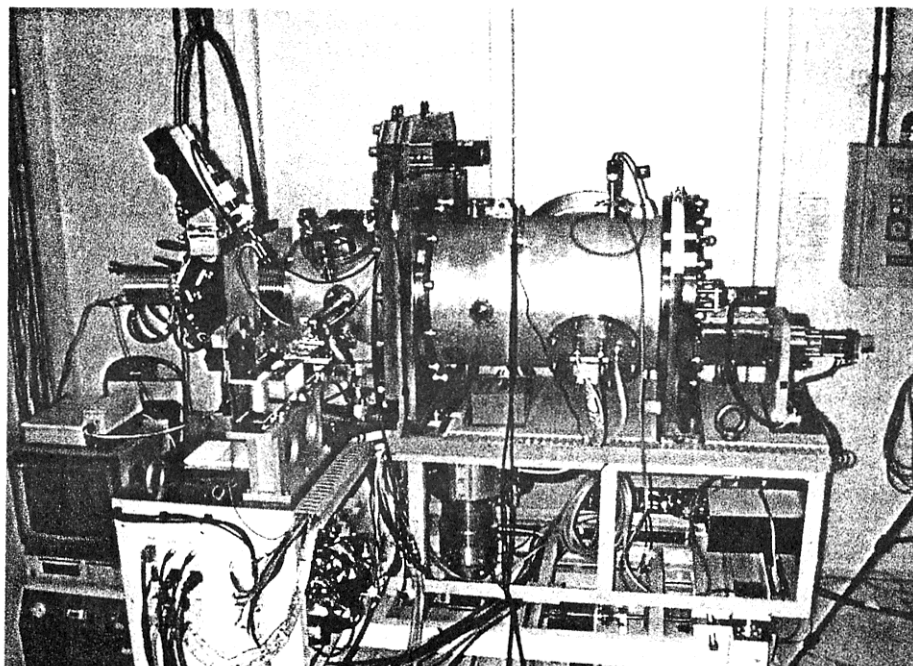
第5図 R-AXIS RAPIDの全景

3.4 放射光施設(SPring-8)における測定法の開発

3.4.1 極低温真空カメラ法

単結晶X線解析法を用いて励起分子の三次元構造を決定するには、光励起に伴う微小な構造変化を極低温で観測できる高感度なX線回折装置の開発と方法論の改良、および極微小結晶を用いた構造解析を可能とする高輝度X線光源の利用が重要である。励起寿命は試料の冷却により長くなり、励起密度が高くなって構造解析に有利になる。しかし、極低温X線回折実験では真空断熱材からのX線散乱に伴うバックグラウンドが大きいこと、ベリリウム真空断熱材により結晶の直接観察が不可能なことや結晶試料への光照射が困難なことなどが問題であった。これらの問題点を解決する手段として、第6図に示すような、結晶試料(ヘリウムクライオスタットのクールドヘッド部)、イメージングプレート検出器、およびイメージングプレート読取り・消去部をすべて高真空中に収納した低バックグラウンド型真空X線カメラを開発した。この装置の特長は、(1) 極低温でもバックグラウンドの極めて小さい回折像が得られる、(2) 結晶試料温度を 30K 程度まで冷却可能である、(3) 極低温でも真空チェンバーの石英窓を通して結晶試料を CCD カメラで直接観測可能であり結晶センタリングが容易である、(4) IP 読取り・消去機構を真空チェンバー内に収納したため反射強度データを迅速に測定可能となった。また、(4) 光照射の On/Off に伴う回折像の変化を1枚のイメージングプレートに記録できる、(5) 振動写真法とワイセンベルグ写真法が可能である、などである。

この装置を使って、(1) 6×6×33 mm の微小な錯体結晶の解析に成功した、(2) 白金錯体の原子価秩序の変化に伴う散漫散乱を測定した、(3) 光照射に伴う構造相転移の観測することができた、(4) 白金錯体結晶に光を照射し、照射前後の回折斑点を同一のイメージングプレート上に記録することで、光照射で格子定数が変化することを見つけた。



第6図 SPring-8 における極低温真空カメラの全景

3.4.2 微小結晶解析法

SPring-8で微小結晶のデータを収集できる装置をマックスサイエンス社と共同で開発し、DIPLABOの商品名で市販された。この装置をSpring-8のBL04B2ビームラインに設置した。この装置を使用して実際にデータ収集を行った。直径が約35ミクロン程度の有機針状結晶の解析が精度良く解析することができた。また短波長のX線を使用しているの

X線の吸収が非常に少なく、重原子を含む結晶の精密解析には最適の装置となっている。

3. 4. 3 MSGCによるデータ収集法

第3図で示したMSGCを用いSPring-8の放射光によるX線回折測定を試みた。BL46XUビームラインで波長が0.70 ÅのX線を使ってデータ収集を試みたところ、250ミリ秒で全データを集めることができ、構造を解析することができた(R = 14%)。現時点ではこれ以上の時間短縮は機械的な精度、X線の集光、光源の安定度など解決すべき点は多いが、ミリ秒程度の時間短縮は充分可能であろうと予測される。

3. 5 精密解析法の開発

結晶内の数少ない励起分子の構造を解明するには、現在の測定精度をはるかに上回る精密解析法の確立である。「1%から0.1%へ」を研究目標として、測定法・系統誤差の補正法・解析法の抜本的な改良を行った。そしてまず、CeB₆の電子密度の温度変化から、近藤効果による電子密度の変化過程を追跡した。その結果、①温度低下に伴い、最も外側に位置する5p軌道と4f軌道は各々伸縮し、4f軌道は安定化する。それにも関わらず、4f電子数は減少する。②Ceから移動した4f電子が、B₆正八面体同士を連結するB-B結合に局在する。③B-B結合に局在した電子により、低温で非調和熱振動が惹起される。これは振動準位の多様な組み合わせによる結晶全体の最適エネルギー達成を可能にするため、④エントロピーの増大に対応する。したがって、⑤測定温度範囲内の電子移動はエントロピーの増大によるもので、Ceからの4f電子の流出は止められないことを明らかにした。さらに高精度の実験を行うために、Heクライオスタットを搭載可能な真空カメラ回折計を製作した。真空カメラによりKNiF₃の電子密度を測定し、4軸回折計の結果と比較したところ、最終R因子は各0.7%および0.4%となった。斜め入射補正のより高度化、IP上の斑点位置の精密決定等のソフトおよび同時反射の検知法の完成により、この真空カメライメージングプレート法(VCIP法)による測定の精度は4軸回折計を上回ると予想される。

3. 6 二光子吸収によるホトクロミズム着色種の構造解析

サリチリデンアニリン類は光照射により可逆的な色変化(ホトクロミズム)を示す代表的な化合物として知られ、古くから多くの研究が行われてきた。しかしながら、その着色体は不安定であるために分子構造は決定されていない。この化合物の一種である、N-3,5-ジ-tert-ブチルサリチリデン-3-ニトロアニリンの結晶を用いてこの不安定な着色体の構造をX線結晶解析で初めて明らかにすることができた。薄黄色の単結晶にパルスレーザー光(730 nm)を照射すると暗赤色に変化する。照射した結晶を90 KでX線結晶解析を行ったところ、光照射前から存在するエノール体の他に、光照射によって生じたトランス-ケト体が約10%生成していることが明らかになった。そして、この結晶にXeランプを用いて波長が530nm以上の可視光を照射したところ、光照射前と同じ薄黄色に戻り、解析の結果、光照射前と同じくすべての分子がエノール体に変化していた。この結果からサリチリデンアニリン類のホトクロミズムはエノール体とトランス-ケト体の互変異性化反応に由来することが明らかである。光照射により可逆的な反応を起こす結晶中にX線結晶解析で検出可能な量の光生成物あるいは準安定状態を発生させることは通常的光照射では非常に困難な場合が多いが、本研究ではパルスレーザーを用いた二光子励起によって反応させることでこの問題を解決することができたのである。この方法は今後多くの光反応過程で生じる不安定種の構造解析にも適用可能な有効な手法となるであろう。

3. 7 低温下での不安定中間体のその場観察

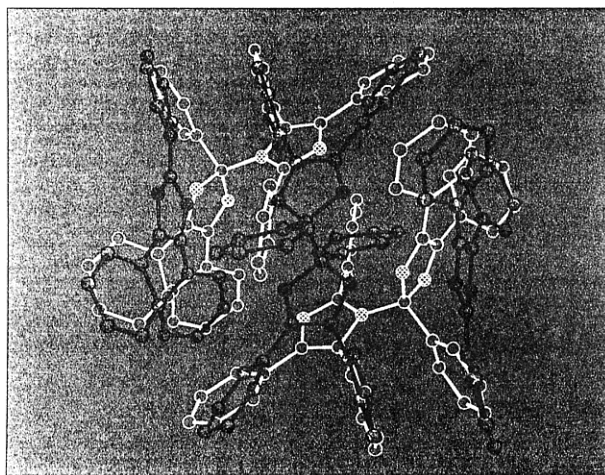
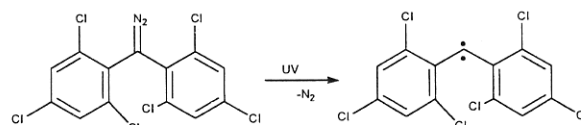
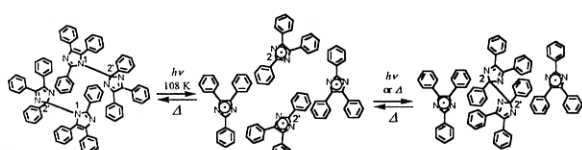
3. 7. 1 ルテニウムニトロシル錯体の構造変化

ルテニウムニトロシル錯体は光照射によって寿命の長い準安定状態が生成することが分光学的手法により明らかに

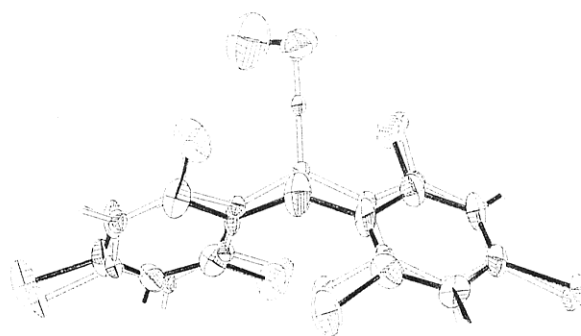
されていたが、その構造は未知であった。低温下で光照射した結晶の構造を解析した結果、元の錯体分子の中の一部の分子で、ルテニウムに結合したニトロシル基が(Ru-NO)から(Ru-ON)へと結合の組み替えを起こしていることを見いだした。

3. 7. 2 有機ラジカルの生成とその反応経路

ホトクロミック化合物であり、高分子ラジカル重合開始剤として使用されてきたヘキサアリールビイミダゾール (HABI) 類は分光学的に精力的に研究されてきた。その誘導体の一種で、工業界で長年使用されてきた *o*-Cl-HABI の単結晶に低温下で光照射を行いながら、X線回折によりその構造解析した。この結晶を再び室温に昇温すると元の状態に完全に戻る可逆な系であることを見いだした。また、X線回折で得られた3次元情報を用いてラジカル間の相互作用を理論計算により詳細に検討したところ、ESRの実験結果とよく対応する結果が得られた。空間を通じたスピン相互作用をX線解析結果に基づいて正確に見積もることができた。次いで、HABI および HABI のフッ素誘導体の結晶を同様に調べてみた。*o*-Cl-HABI とは異なり、対称中心により関係づけられた2分子が光照射により2組のラジカルペア中間体を生成し、さらに分子交換反応が進行し、2個のラジカルに挟まれた2,2'-二量体が生成することを明らかにした(第7図)。生成した2,2'-二量体は、今まで構造が知られていなかったピエゾ二量体であることを赤外吸収スペクトルおよび理論計算により明らかにした。HABI 結晶と同形である *m*-F-HABI 誘導体の結晶でも同様な現象は観察されたが、一定温度での変化の様子は異なっている。これは結晶中での分子の動きやすさ・反応空間の大きさが結晶相光反応では重要であることを示している。反応中間体のラジカルの動きが系統的に解明できれば反応機構の解明に役立つであろう。



第7図 HABI 結晶の光照射による不安定な2,2'-二量体の生成



第8図 ジフェニルジアゾメタンの光照射による不安定なカルベンの生成(黒い結合の分子)

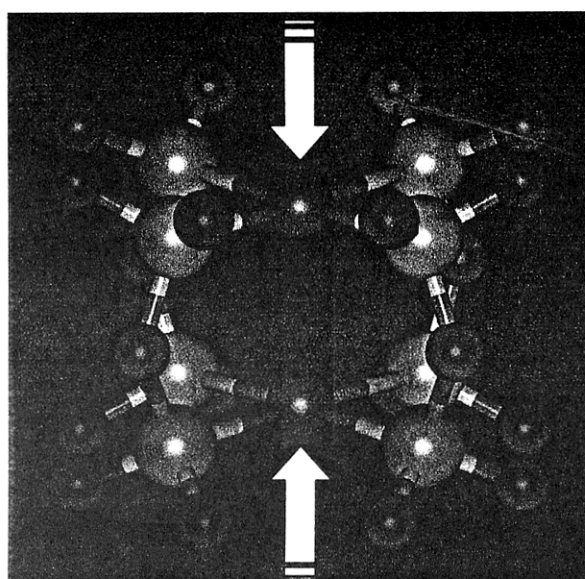
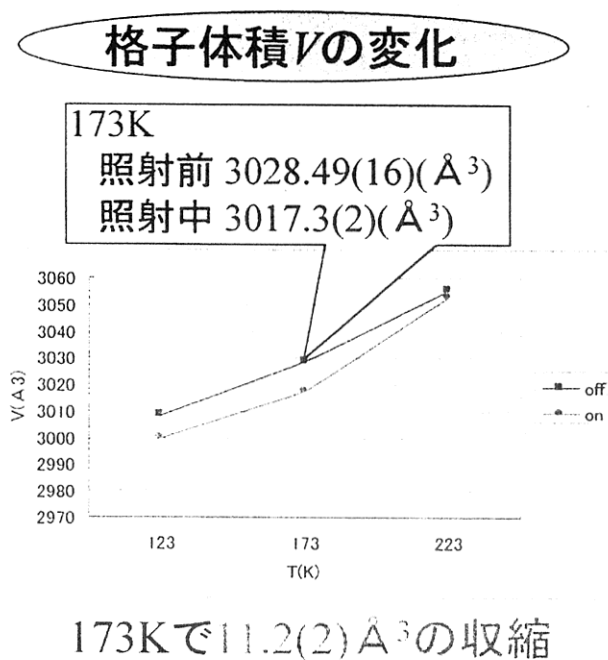
3. 7. 3 有機反応中間体カルベンとナイトレンの構造解析

同様に、さらに反応性に富んだ不安定な三重項カルベンの直接観察に成功した。第8図に示すヘキサクロロジフェニルジアゾメタンの結晶に可視光を80Kで照射しながらX線回折データを収集して、その構造を解析した。光照射で脱離した窒素分子と結晶場により摂動を受けた三重項カルベンを初めて観測することに成功した。中央のカルベン炭

素の結合角はジアゾメタンの角度と明らかに広がっている。さらに芳香族アジド化合物の結晶からは光照射で脱離した窒素分子とナイトレン分子の構造が見つけた。低温下で光反応させながら結晶解析するという方法によって、標的化合物を結晶化してから X 線回折を行う従来のやり方では不可能である不安定活性種の構造解析が可能になった。

3. 8 白金錯体の光励起構造の解析

4個のホスホン酸で架橋した白金錯イオン、 $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4+}$ ($\text{pop} = (\text{P}_2\text{O}_5\text{H})^2-$)、はこれまで分光学的に研究されてきた。金属-金属間分子軌道の遷移による一重項状態への遷移が 369 nm、三重項状態への遷移が 435 nm に現れる。発光は 403 nm と 511 nm に現れ、蛍光寿命は 1 ns 以下であり、リン光の寿命は室温で 7.5 μs である。Pt-Pt 間距離は基底状態では 2.925 Å であるが、励起すると結合軌道に電子が入ることから結合距離が短くなると予想されている。この錯イオンに類似した2種の錯体結晶、 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{pop})_4]$ と $[\text{Pn}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{pop})_4]$ を作り、光照射しながら3つの温度で格子定数を測定し、構造解析を行った。その結果、温度を上げると格子定数は増加するが、第9図(a)に示すようなどの温度でも光照射すると格子体積は減少する。構造解析した結果、どの温度でも構造はほとんど同じであるが、第9図(b)に示すように、Pt-Pt 間距離は有意に減少する。従って励起構造を観察していることが明らかになった。



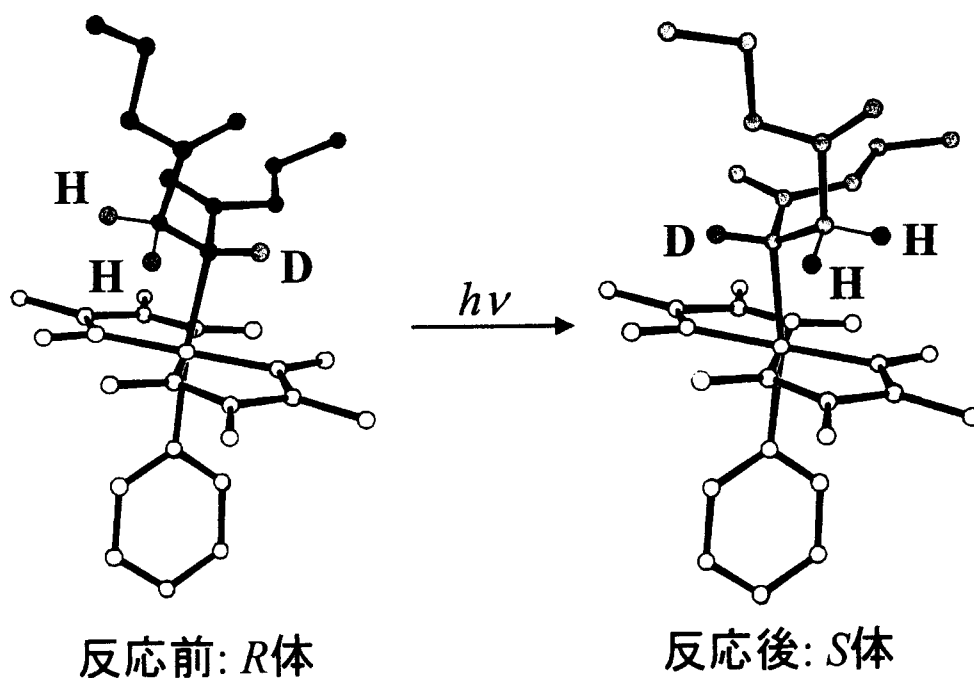
第9図(a) $[\text{Pn}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{H}_2(\text{pop})_4]$ 結晶の光照射による格子体積

(b) $[\text{Pt}_2(\text{pop})_4]^{4+}$ 構造と Pt-Pt 間距離の収縮方向

3. 9 中性子回折による反応経路の解析

コバロキシム錯体のコバルト原子に結合した種々のアルキル基が光照射によって結晶格子を保ったまま異性化することは知られている。しかし光照射前後で解析された構造を比較することだけでは、異性化に伴って複数個ある水素原子がどのように移動するか不明である。そこで一部の水素原子を重水素原子で置き換えて光照射し、中性子回折を行って、重水素の移動を観察した。これまでに1-シアノエチル基のラセミ化、2-シアノエチル基の 2-1 異性化、3-シアノプロピル基の 3-1 異性化の反応を取り上げて、水素が移る過程を解明した。さらに、第10図に示すようにコバロ

キム錯体で嵩高い不斉な置換基、(R)-1, 2-ジエトキシカルボニルエチル基、を持つもののラセミ化反応も取り上げた。これまでのラセミ化反応はコバルト-炭素結合が開裂して、ラジカルが生じ、このラジカルが反転して再結合することでラセミ化が進行するが、このように嵩高い置換基のラジカルが結晶格子を壊さずに同様に反転できるかが疑問とされてきたが、光照射した結晶を中性子回折した結果、同様な機構で反転すると結論された。このような水素移動の機構は今後一般の有機反応に広く適用されると予想される。



第10図 (R)-1, 2-ジエトキシカルボニルエチル基のラセミ化反応に伴う重水素原子の移動

4. 成果のまとめと今後の展望

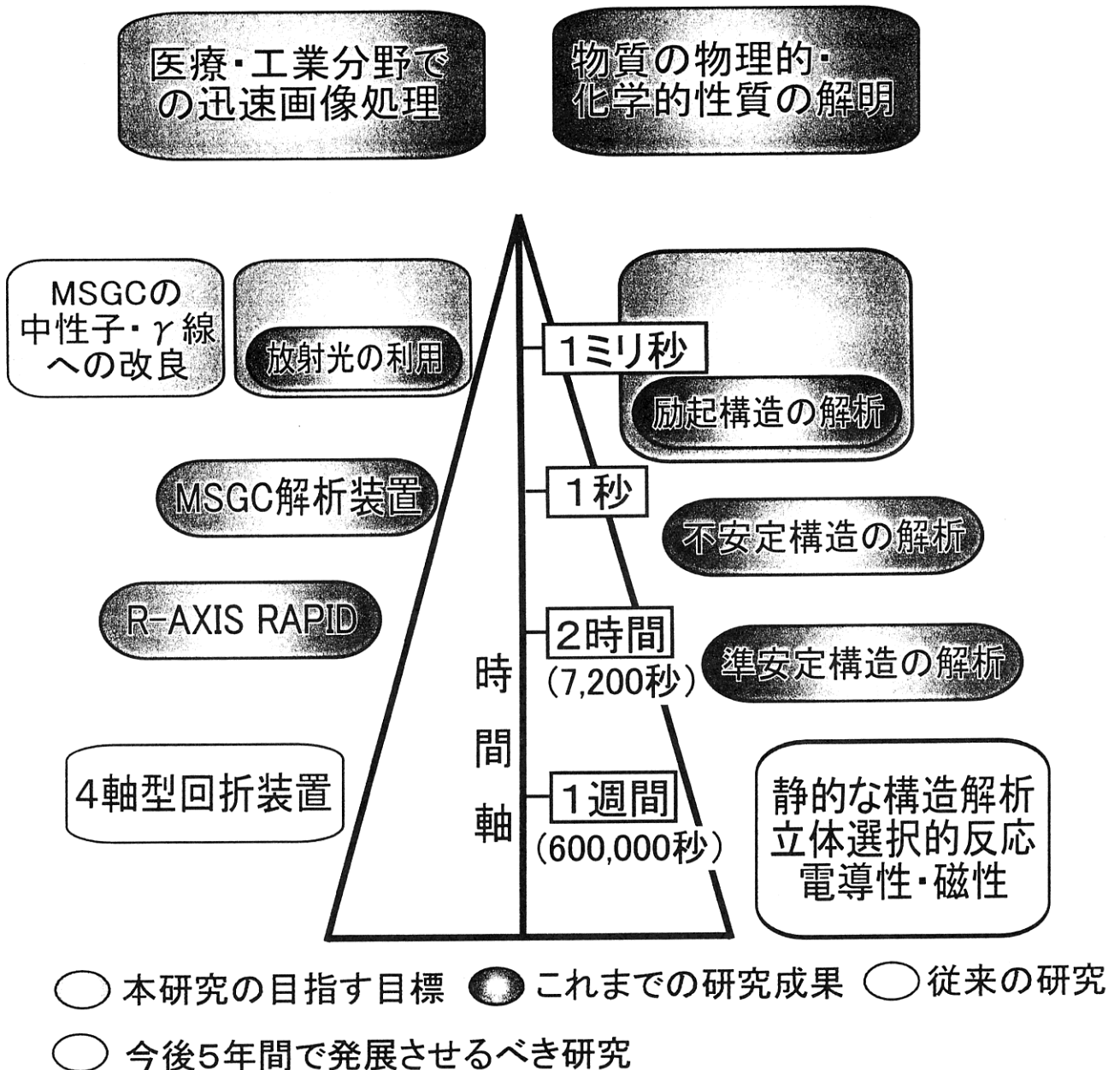
本研究で目標とした分子の励起構造のX線解析は、第11図に示すように、一方ではその解析の基盤となる迅速かつ精密なデータを得る迅速回折装置の開発と放射光をX線源とする測定法の開発があり、もう一方では比較的長寿命の励起構造の探索にあった。前者の目標では新たな回折装置 R-AXIS RAPID を開発し、汎用回折装置として理学電機から市販された。さらに全く新たな二次元検出器 MSGC を開発し、実際に2秒で構造解析に成功した。放射光施設 SPring-8 では、極低温真空カメラを BL02B2 ビームラインに設置し、汎用微小結晶回折装置を BL04B02 ビームラインに設置した。これらを使って放射光での実験を可能にした。そして MSGC を使って実際に構造解析を試みた。未だX線の安定度やマシンタイムが限られているために放射光では十分な結果は得られていないが、実験時間の増加とともに新たな発展が期待できる。

長寿命の励起構造では準安定構造から不安定構造の解析に成功し、ついに白金錯体結晶では励起構造の解析にも成功した。低温下で光照射しながら精密なデータを収集する方法が確立したので、今後は対象とする結晶が広範に拡大すると予測される。この意味で本研究の目標はほぼ達成したと言えるであろう。

今後の課題として、第一は放射光を利用したデータ収集の方法論を確立して、さらに迅速にミリ秒やマイクロ秒でのデータ収集を目指すことである。これまでの経験から結晶全体での構造変化はミリ秒程度で十分な成果が期待できる。第二に現状では生成した不安定な構造や励起構造は10%程度必要であるが、もっとわずかに生成した系について

も解析できる精密解析法を開発することが必要である。その結果さらに広範な結晶で励起構造の解析が可能となるであろう。第三はMSGCあるいはMPGCをX線だけでなく、中性子や γ 線などにも適用範囲を広げることも必要である。第四はMSGCやMPGCを構造解析の検出器とするだけでなく、迅速画像処理装置として、医療用や工業用に発展させることが必要である。その成果は充分期待できるであろう。

X線解析による分子の励起構造の解明



第11図 X線解析による分子の励起構造の解明

重要論文

- 1) Development of an imaging microstrip gas chamber with a 5cm x 5cm area based on multi-chip module technology
Toru Tanimori, Atsuhiko Ochi, Seiji Minami and Tomofumi Nagase
Nucl. Instr. & Met. Phys. Res., **A381**, 280-288 (1996).
- 2) Distortion of the Unit Cell of Platinum(II) Complexes under Light Irradiation
T. Ikagawa, T. Okumura, T. Otsuka and Y. Kaizu
Chem. Lett. **1997**, 829-830
- 3) Development of ultra-fast data acquisition system for 2-dimensional microstrip gas chamber
A. Ochi, T. Tanimori, S. Aoki, Y. Nishi
Journal of Synchrotron Radiation, **5** 1119-1122, 1998.
- 4) Real-Time in situ Observation of Chemical reactions
Yuji Ohashi
Acta Cryst. **A54**, 842-849 (1998).
- 5) First results from the crystal structure analysis beam line at Spring-8.
Y. Noda, K. Ohshima, H. Toraya, K. Tanaka, H. Terauchi, H. Maeta & H. Konishi
J. Synchrotron Rad. **5**, 485-487 (1998).
- 6) X-ray Analysis of Structural Changes in Photochromic Salicylideneaniline Crystals. Solid-State Reaction Induced by Two-Photon Excitation
Jun Harada, Hidehiro Uekusa and Yuji Ohashi
J. Am. Chem. Soc., **121**, 5809-5810 (1999).
- 7) The first in situ Direct Observation of the Light-Induced Radical Pair from a Hexaarylbiimidazolyl Derivative by X-ray Crystallography
Masaki Kawano, Tomokatsu Sano, Jiro Abe, and Yuji Ohashi
J. Am. Chem. Soc., **121**, 8106-8107 (1999).
- 8) Novel X-ray Analyzing methods using a Micro Strip Gas Chamber
Atsuhiko Ochi, Toru Tanimori, Yuji Nishi, Tsutomu Nagayoshi, Yasuro Nishi, Yuji Ohashi, Hidehiro Uekusa, Hidenori Toyokawa, Katsunori Inoue and Tetsuro Fujisawa
SPIE **3774**, 76-86 (1999)
- 9) Electron Density Study of KNiF₃ Crystal by Vacuum Camera Imaging Plate Method
E. A. Zhurova, V. V. Zhurov and K. Tanaka
Acta Cryst. **B55**, 917-922 (1999)
- 10) Direct Observation of deuterium migration in crystalline-state reaction by single-crystal neutron diffraction. II. 3 - 1 Photoisomerization of a cobaloxime complex
Takashi Ohhara, Jun Harada, Yuji Ohashi, Ichiro Tanaka, Shintaro Kumazawa and Nobuo Niimura
Acta Cryst., **B56**, 245-253 (2000).
- 11) X-Ray diffraction and spectroscopic studies of the light-induced metastable state of a ethylenediamine nitrosyl ruthenium complex
Masaki Kawano, Ayako Ishikawa, Yoshiyuki Morioka, Hiroshi Tomizawa, Eiicho Miki, and Yuji Ohashi
J. Chem. Soc. Dalton Trans., **2000**, 2425-2431.

特許出願

- 1) イメージングマイクロストリップガスチェンバー
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 2) マイクロストリップガスチェンバー高速データ収集システム
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 3) 導電型キャピラリプレートによるガス放射線検出器
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 4) 補助アノード配線を用いた耐放電破壊型マイクロストリップガスチャンバー
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 5) イメージングプレートX線回折装置
発明者 大橋裕二、佐々木勝成、横沢裕
- 6) X線回折装置
発明者 大橋裕二、片山忠二、桶谷三雄
- 7) MSGCによる反跳電子の軌跡映像からの γ 線入射方向決定方法及びその装置
発明者 谷森 達、越智敦彦、西 勇二
- 8) ピクセル型電極によるガス増幅を用いた粒子線画像検出器
発明者 谷森 達、越智敦彦
- 9) 真空カメラ
発明者 田中清明

受賞

- 1) 平成11年度手嶋記念研究賞（発明賞）
「マイクロストリップガスチャンバーの開発」
谷森 達、越智敦彦
- 2) 平成12年度手嶋記念研究賞（発明賞）
「イメージングプレートX線解析装置の開発」
大橋裕二、佐々木勝成、横沢裕