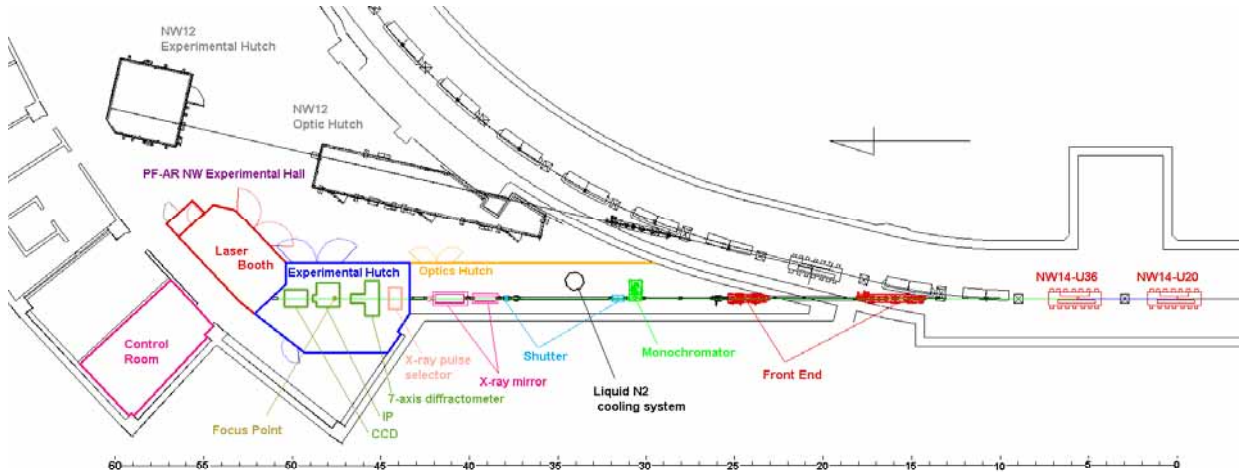


# 物質・生命科学における実時間構造ダイナミクス研究

PF-ARのビームラインNW14Aでは、物質科学・生命科学分野における「実時間構造ダイナミクス研究」を共通のテーマとして、単結晶、粉末結晶、溶液、タンパク質結晶など、様々な試料への時間分解放射光X線測定法の適用を目指しています。これまでの研究成果について報告します。



## マンガン酸化物薄膜Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>/STO(011)における光誘起構造転移

### 時間分解X線回折測定条件

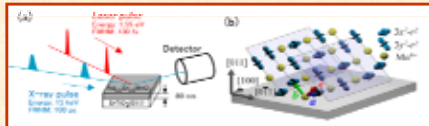
X線エネルギー範囲: 15 keV  
 繰り返し周波数: 1kHz  
 励起レーザー波長範囲: 800 nm  
 試料形状: 薄膜結晶 (膜厚80 nm)

Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>/STO(011)

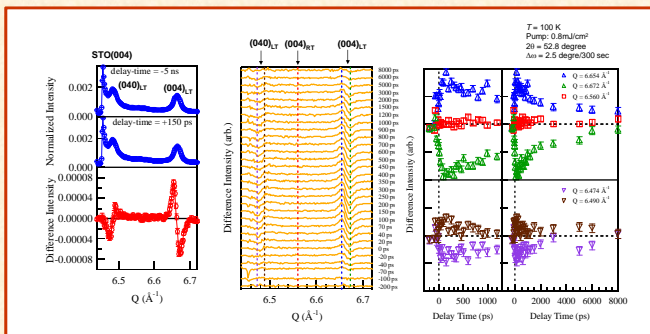


### Introduction:

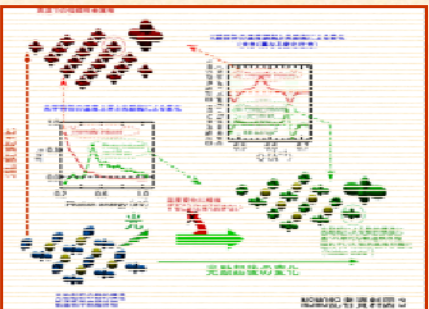
Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (NSMO) thin film shows a ferromagnetic (FM) metal phase (170 K < T < 250 K), and CE-type antiferromagnetic (CE-AF) insulator phase with charge and orbital ordering (T < 140 K). In the CE-AF insulator phase, photoinduced insulator to metal transition has been confirmed from optical measurements. To reveal dynamics of lattice and orbital ordered/disordered states in NSMO/STO(011) thin film, we performed time-resolved x-ray diffraction (TR-XRD) study.



(a) NSMO時間分解X線回折実験の模式図  
 STO基板上に成長させたNSMO薄膜を試料としてレーザーポンプ・X線プローブ実験を行った  
 (b) その結晶構造、電子構造の模式図



光励起による、基本反射および軌道整列に伴う超格子反射の回折強度時間変化



光励起前の静的構造、温度変化による静的な構造変化、ならびに光励起による動的構造変化との比較

光励起前の低温状態の静的構造は、軌道秩序絶縁体相であるのに対して、高温状態の静的構造は、強磁性金属相である。光励起後の動的構造は、温度変化によって観測される静的構造とは異なり、格子歪みが弱まった、軌道秩序絶縁体相に類似構造になっていることが分かった。光によって実現される「隠れた物質相」を初めて観測した。

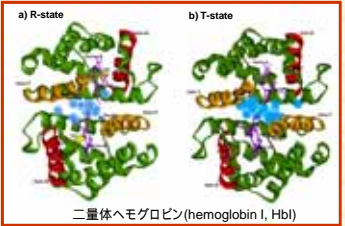
Transient photoinduced 'hidden' phase in a manganite  
 Ichikawa et al. Nature Materials, 10, 101–105 (2011)

## 水溶液中の二量体ヘモグロビンの光誘起R-T構造転移

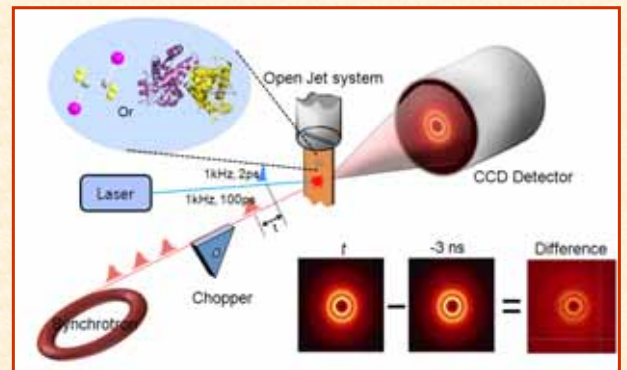
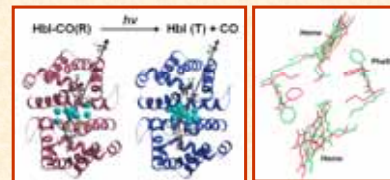
### 時間分解溶液散乱の測定条件

X線エネルギー範囲: 15 keV  
 繰り返し周波数: 10 Hz  
 励起レーザー波長: 532 nm  
 試料形状: 溶液 (キャピラリー封入)

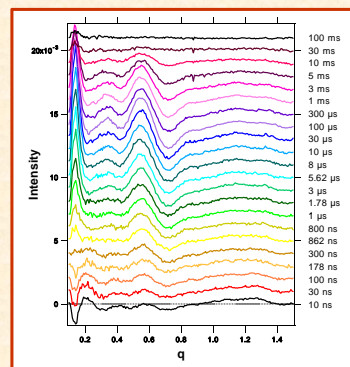
二量体ヘモグロビン(hemoglobin I, Hbl)は、ヘム(鉄ポルフィリン錯体)への配位子の可逆的な結合により四次構造変化を示し、配位子親和性を制御するアロステリックタンパク質である。配位子として一酸化炭素(CO)を用いることにより、時間分解X線溶液散乱法で、光誘起R-T構造転移の観測を試みる。



1. Structural transitions (R-T) upon ligand release (Red → Green).
2. Phe97 flipping, rearrangements of water molecules and heme movements facilitates R to T transition.
3. The allosteric changes are tightly coupled with tertiary structural changes not by quaternary changes.



時間分解X線溶液散乱実験の模式図



Hblの溶液散乱パターンへの光励起後の時間変化

光励起前の初期状態である一酸化炭素結合型の二量体ヘモグロビン(HblCO)はR型の四次構造をとる。光励起後、10ナノ秒から、マイクロ秒、ミリ秒オーダーに渡って、溶液散乱パターンの変化が観測されている。この変化は、一酸化炭素の光解離によって引き起こされる三次構造変化と、それに引き続くT型の四次構造変化に由来すると考えられる。構造変化の詳細は、現在検討中である。