

共同利用研究ハイライト

実験と理論の共同研究による桂皮酸メチル誘導体の光誘起異性化の解明

江幡 孝之 広島大学大学院理学研究科 教授

1. はじめに

近年の実験技術の進化や計算手法の開発、コンピュータの計算能力の著しい向上、ソフトウェア開発のおかげで、簡単な分子から複雑な生体分子にわたり、構造や反応に関する研究が格段の進歩を遂げている。実験研究者は、スペクトルや信号の時間変化といった実験だけではなく、自ら理論計算を行い実験結果の解析や、構造をvisual化することが当たり前になってきている。しかしながら、電子励起状態の構造変化や反応については、まだまだ実験、理論ともにそれぞれの領域で困難が伴い、全体を理解するには実験化学者と理論化学者のエキスパートの協力が不可欠である。本研究で対象としている桂皮酸メチル誘導体は、紅色光合成細菌中に存在する走光性の光受容蛋白質 photoactive yellow protein (PYP) の発

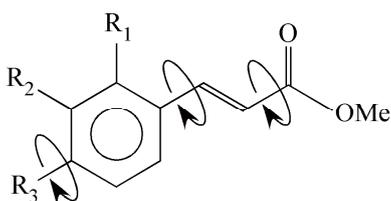
色団であるクマル酸のモデル分子として、また様々な置換基を付けた分子は日焼け止めなどの化粧品の候補として、研究がされてきた。この分子は、電子基底状態ではトランス体が安定であるが、光励起するとプロペニル基のC=C二重結合回りの回転でシス体へと異性化し、その後いくつかの中間状態を経た後、分子は最終的にトランス体基底状態に戻る。PYPでは、クマル酸の光異性化が紅色光合成細菌の負の走光性の引き金になっている。

光誘起初期過程や異性化がどの状態で進むかについては不明な点が多い。電子励起状態の光異性化はスチルベンやアゾベンゼンについてこれまでよく研究されているが、今回対象とした分子はカルボニル基を持つため、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態に近接する $^1n\pi^*$ 電子状態との相互作用や、水素結合などの環境の効果を考慮する必要

があるためにより複雑である。この協力研究は計算科学研究センターの江原教授と行っており、平成24年に広島大学で江原先生が集中講義をされたときの全体講演で、ちょうど私が始めようと準備をしていた桂皮酸メチル誘導体の異性化過程の理論計算結果を紹介され、是非共同研究をやりましょうということが始まりだった。

2. 協力研究の内容

実験は広島大学において、超音速分子線と波長可変レーザーを組み合わせ、気相極低温条件分子に対してレーザー誘起蛍光法や共鳴イオン化法による電子状態分光、ピコ秒レーザーによるポンププローブ法による $S_1(\pi\pi^*)$ 電子状態の寿命測定を中心に行った。また、水1分子を付けた水素結合錯体についても同様の研究を行い、水素結合が無輻射過程に及ぼす効果を調べた。計算は、電子基底状態については、PBE0/cc-pVDZレベルの密度汎関数法、電子励起状態は、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow ^1n\pi^*$ 電子状態の交叉についてはTD-PBE0/cc-pVDZを用い、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態内でのトランス→シス異性化の初期過程についてはCIS(D)/aug-cc-pVDZで計算を行った。超音速分子線による気相極低温分子生成の利点は、極低温になることでスペクトルがシャープになるとともにコンフォーマーを選別して個別に研究できることにある。図1に示すようにpMMC(para-Methoxy Methyl Cinnamate)では、トランス体だけでも4つのコンフォーマーが存在可能である。更に、表1に示すようにoMMCやmMMCではそれぞれ



	R ₁	R ₂	R ₃
pMMC(OMpCA)	H	H	OMe (OH)
mMMC(OMmCA)	H	OMe (OH)	H
oMMC(OMoCA)	OMe (OH)	H	H

表1 *o*-, *m*-, *p*-MMC(ortho-, meta-, para-Methoxy Methyl Cinnamate) および OM*o*-, *m*-, *p*-CA(Methyl ortho-, meta-, para-hydroxyl Cinnamate).

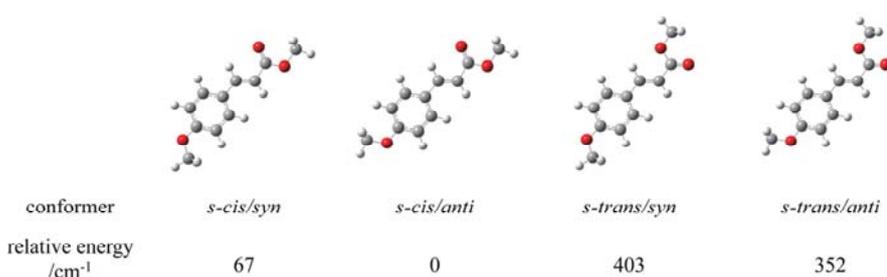


図1 トランス *p*-MMCの4つのコンフォメーション

8つのコンフォーマーが存在可能である。*p*MMCでは実際に3つのコンフォーマーが観測された。

まず置換基の位置に対する効果を調べたところ、*o*MMCや*m*MMCではともに $S_1(\pi\pi^*)$ ゼロ点準位から 1000 cm^{-1} ぐらいまでは、 $S_1(\pi\pi^*)$ 電子励起状態は27~7 nsの寿命を示し、コンフォーマーの違いや励起エネルギー依存はあまりみられない。一方、*p*MMCでは*s-cis/syn*, *s-trans/syn*, *s-cis/anti*の各 S_1 ゼロ点準位の寿命が、それぞれ280 ps, 108 ps, 80 psとコンフォーマーによって異なることと、さらに励起エネルギー増大に従い著しく短くなることが明らかになった(図2)。励起状態寿命がコンフォーマーによって大きく異なることは、我々にとって意外な結果で、対象とする分子の励起状態無輻射過程研究の難しさが分かる。また、*p*MMCのカルボニル基に水分子が付いた*p*MMC-H₂Oは、 S_1 ゼロ点準位の寿命が21 psと*p*MMC単体に比べ短くなるという結果を得た。

これらの実験結果に対して、電子励起状態のエネルギー計算を行った結果

を図3、図4に示す。図3は*p*MMC および*p*MMC-H₂O水素結合体における $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 電子状態間の無輻射緩和、図4は、 $S_1(\pi\pi^*)$ 状態でトランス→シス異性化反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線である。両者の過程で大きく異なるのは、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ の無輻射緩和では、*p*MMC-H₂O水素結合体では*p*MMC単体よりも交叉のエネルギー障壁が大きくなっている。これは、non-bonding軌道が水素結合により安定化し、結果として ${}^1n\pi^*$ のエネルギーが上がるためである。異性化に沿った反応座標では、比較的初期の部分(二面角 150° の辺り)において障壁が現れており、その障壁の大きさが*p*MMC-H₂O水素結合体の方が単体よりも低くなっている。

実験結果は、*p*MMC-H₂Oの方が*p*MMCと比べて無輻射過程へのエネルギー障壁が小さくなることを示唆しており、これら実験と理論計算の結果を総合して、我々は*p*MMCの電子励起状態は、トランス→シス異性化座標に沿って無輻射緩和が進むと結論した。この

結果は最終結論ではなく、まだ実験的には異性化途中の中間体、特にシス体の捕捉が不可欠である。また、異性化座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の全貌や ${}^1n\pi^*$ 電子状態との交叉が及ぼす効果等、まだまだ解明しなくてはならない問題点が多いチャレンジングな系である。実際、アムステルダム大学のBuma等は、 $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow {}^1n\pi^*$ 内部転換が、 S_1 状態の主な緩和経路であると主張しており、このことから電子励起状態反応の研究が単純でないことが分かる。光異性化を含めた無輻射過程の完全な理解に向け、今後とも江原先生のグループと協力研究を続けていきたいと考えている。最後に、この研究は私の研究室の博士課程3年の宮崎康典君の多大な努力によるところが大きいことを述べておきたい。

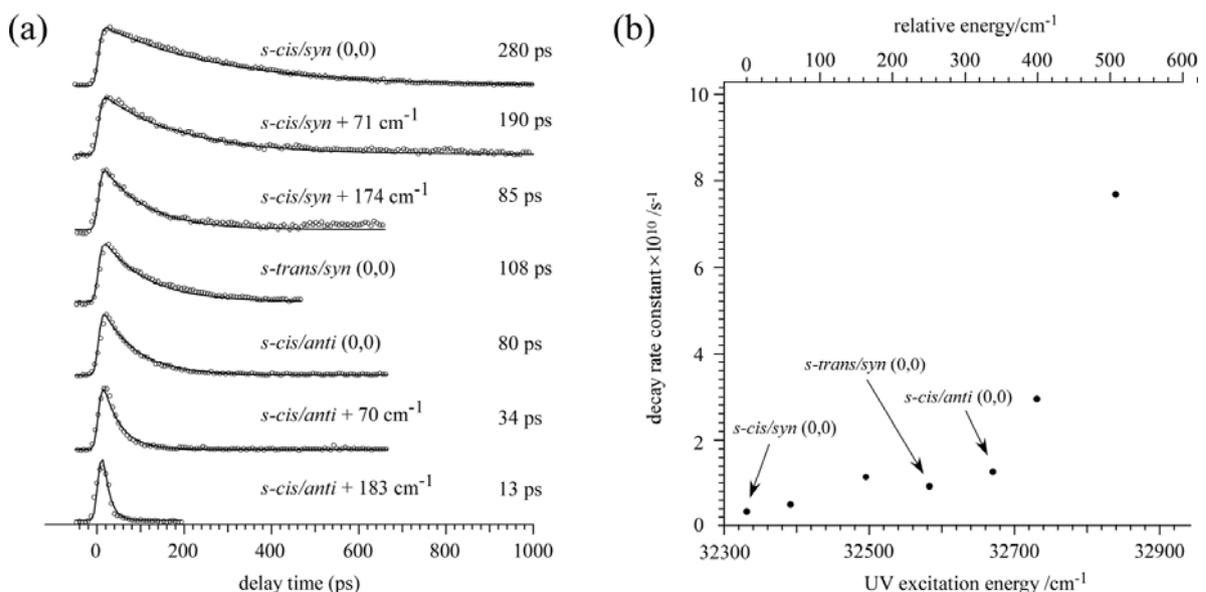


図2 (左) *p*-MMCの各コンフォーマーの S_1 状態の時間減衰の様子(それぞれ、一次の指数関数で減衰している)
(右) *p*-MMCの S_1 状態の減衰定数の励起エネルギー依存

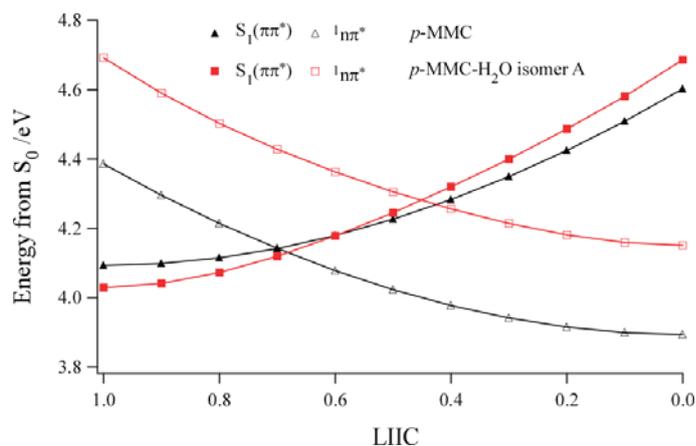


図3 pMMC (黒) および pMMC-H₂O (赤) における S₁(ππ*) と ¹nπ* 状態の交叉

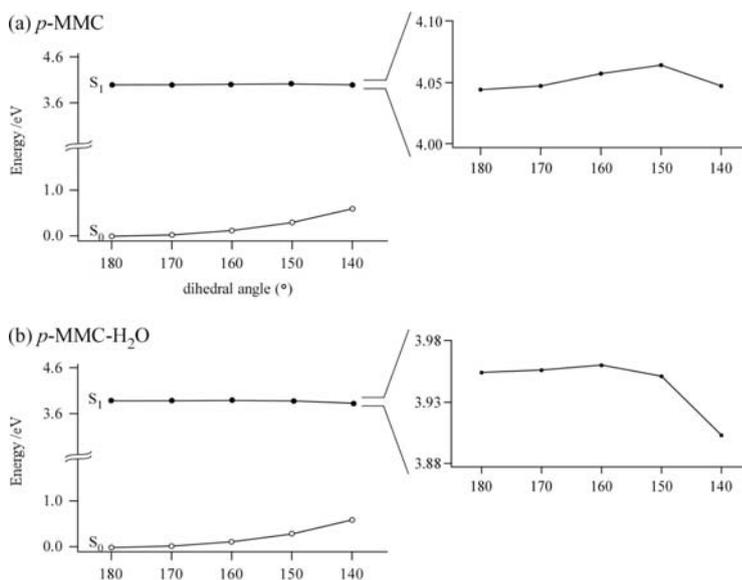


図4 pMMC (上) および pMMC-H₂O (下) の S₁(ππ*) 状態のトランス→シス異性化初期部分のポテンシャルエネルギー曲線



えばた・たかゆき

1981年東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士(理学)取得、同年東北大学理学部化学科助手、1993年東北大学理学部化学科助教授、1996年東北大学大学院理学研究科化学専攻助教授、2004年より現職。
 専門：物理化学、機能性分子のレーザー分光
 趣味：テニス(学生時代から約40年、今でも楽しんでいます)

参考文献

[1] D. Shimada, R. Kusaka, Y. Inokuchi, M. Ehara, T. Ebata, "Nonradiative decay dynamics of methyl-4-hydroxycinnamate and its hydrated complex revealed by picosecond pump-probe spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 8999 (2012)

[2] Y. Miyazaki, K. Yamamoto, J. Aoki, T. Ikeda, Y. Inokuchi, M. Ehara, T. Ebata, "Experimental and theoretical study on the excited-state dynamics of *ortho*-, *meta*-, and *para*-methoxy methylcinnamate", *J. Chem. Phys.*, 141, 244313 (2014)

[3] E. M. M. Tan, S. Amirjalayer, B. H. Bakker, W. J. Buma, "Excited State Dynamics of Photoactive Yellow Protein Chromophores Elucidated by High-Resolution Spectroscopy and Ab Initio Calculations". *Faraday Discuss.* 163, 321(2013)

準安定多価分子イオンの生成機構 ——OCSの場合——

副島 浩一 新潟大学理学部 教授

1. はじめに

我々のグループでは、主に軽元素で構成される3原子分子を対象にして、内殻光電離後の分子解離過程を調べている。大きな内部エネルギーを持つ内殻空孔状態の分子は、光もしくは電子を放出してエネルギー緩和をするが、軽元素で構成された分子の場合は電子放出過程、すなわちオージェ過程が主要な緩和機構となる。つまり、光電離後の分子の中間状態として、光電子および複数のオージェ電子が抜けた多価イオン状態が形成される。ほとんどの多価分子イオンは、核間に働くクーロン反発力によって、その後速やかに解離するが、多価分子イオンの電子状態によっては準安定な状態を維持する場合がある。どのような電子緩和過程の時に準安定な多価分子イオンが生成されるのであろうか？ 幾つかの基本的な二原子分子を除き、それら準安定な二

価分子イオン生成のメカニズムの詳細は未だ不明である。OCSは準安定な2価分子イオン； OCS^{2+} を形成することが知られており、この疑問に答える実験対象として最適な分子であると言える。ここでは、S2p, C1s, O1sの内殻光電離過程： $OCS + h\nu \rightarrow (OCS)^{2+} + e_{photo} + e_{Auger}$ における準安定な OCS^{2+} の生成機構を、オージェ電子・光イオン同時計測 (AEPICO) 実験によって解明した研究について以下に簡単に紹介する。

2. オージェ電子・光イオン同時計測実験

実験は、BL4B及びBL6Uにおいて、図1に模式的に示した繁政グループが開発した電子-イオン多重同時計測装置を使用しておこなった。この装置は、広い検出立体角と高いエネルギー分解能を両立させたダブルトロイダル型電子エネルギー分析器 (DTA) と飛行時

間型イオン運動量分析器 (i-TOF) を組み合わせることによって、AEPICO実験が高効率で実施できる特徴を有している。AEPICO実験法を使えば、内殻光電離後に生成されたイオン群のそれぞれのイオン種に対して、どのような電子緩和機構によってそれらが生成されたのか、二価分子イオンの電子状態とイオン種とを関連付けることが可能となる。

OCS分子の基底状態における価電子軌道の電子配置は、 $(6\sigma)^2(7\sigma)^2(8\sigma)^2(9\sigma)^2(2\pi)^4(3\pi)^4$ である。i-TOFで得られたS2p, C1s, O1s内殻光電離過程で生成されるイオン群の飛行時間 (TOF) スペクトルを、それぞれ図2(a)、(b)、(c)に示す。3200ns付近にあるピークが OCS^{2+} に対応し、その両脇にある OC^+ と S^+ は、 OCS^{2+} が2体解離して生成したイオンである。それ以外にも、 OCS^{2+} が3体解離して生成した C^+ や

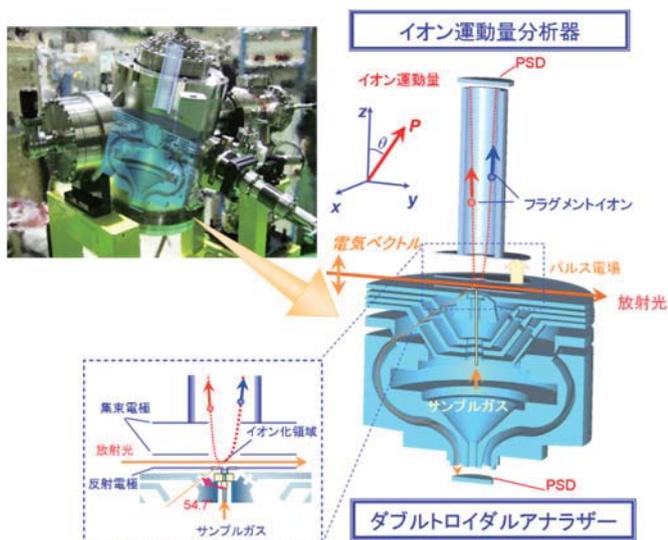


図1

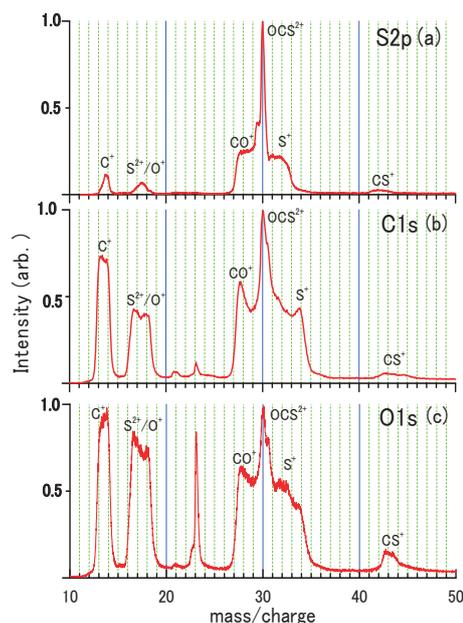


図2

O⁺が観測されている。(a)～(c)のTOFスペクトル中のOCS²⁺とOC⁺のピーク強度比を比較すると、明らかに(a)で大きくなっていることがわかる。すなわち、S2p内殻光電離過程では、準安定なOCS²⁺が効率よく生成されていることになる。なぜ、S2p内殻光電離過程だけが、効率よく準安定OCS²⁺を生成するのだろうか？ その答えは、図3に示したAEPICO実験で得られた同時計測オージェスペクトルから読み解くことができる。図3(a)、(b)、(c)に、それぞれS-LVV, C-KVV, O-KVVオージェスペクトルを示す。図中赤線で示してあるスペクトルは、同時計測処理していない通常のオージェスペクトルを、青線で示してあるのがOCS²⁺と同時計測処理したオージェスペクトルを示している。図3の横軸はオージェ終状態の内部エネルギーで、内殻電子のイオン化ポテンシャルと実験的に得られるオージェ電子の運動エネルギーの差で求められる。これはまた、オージェ終状態として生成される、価電子軌道に2つの空孔が存在する二価分子イオンの束縛エネルギーに相当する。例えば、図3(a)の30～35eVにある幅の広いバンドピークは、OCSの最外殻の価電子軌道である3πから電子が2つ抜けた状態；(3π)⁻²に対応している。図3(a)の赤線と青線を比較すると、オージェ終状態が(3π)⁻²の時、OCS²⁺が準安定な状態を維持できることがわかる。理論計算によるOCS²⁺ (3π)⁻²状態のポテンシャル曲線は、フランク-コンドン領域に深いポテンシャル極小を有する擬束縛状態であり、その厚いポテンシャル障壁のためにトンネリング確率が非常に小さくなることを考えると、この状態が準安定

であるという今回の実験結果は、極めて妥当であると言える。しかし、なぜS2p内殻電離過程の時だけ(3π)⁻²オージェ終状態が効率的に生成されるのかという疑問が残る。この疑問に答えるためには、3π分子軌道の波動関数の空間分布を知る必要がある。理論計算によれば、3π分子軌道の波動関数は、S原子近傍で大きな振幅を持ち、S2p内殻軌道との重なりが極端に大きい。電子間のクーロン相互作用の大きさに比例するオージェ遷移確率は、波動関数の重なりでその大小が決まるため、S2p内殻イオン化後のオージェ遷移過程において、OCS²⁺ (3π)⁻²状態の顕著な生成が起こると考えられる。内殻空孔状態の電子緩和過程が、原子近傍で局所的に進行するなら、図3の同時計測オージェスペクトル(青線)は3π分子軌道の原子サイト分布を直接反映するものとして捉えることもできる。今後はOCSで明らかになった局所的な電子緩和過程が一般的であるか、対象の

分子種を広げて研究を進める予定である。

3. おわりに

大学教員(特に地方大学教員)が自由に使える校費が大幅に削られている最近の動きを見ると、近い将来、大学では実験装置を動かすことすらまもなくなくなる時が来ると予想される。その時、UVSORのような全国共同利用施設の役割が、我々地方大学教員にとって今にも増して重要になってくる。現在のUVSORの運営状況やサポート体制には非常に満足しており、是非この状態を将来にわたって続けていただきたいと切に願う。もちろん、UVSORで得た実験データを世に出し、施設のアクティビティを世間に対してアピールする協力は惜しまない覚悟である。

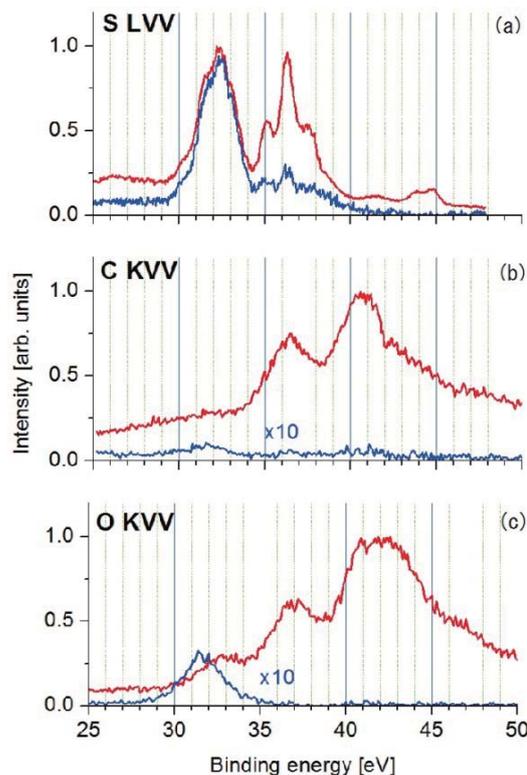


図3



そえじま・こういち
1993年3月東京都立大学理学研究科物理学専攻博士課程修了(博士(理学)取得)。学振特別研究員等を経て、1996年8月新潟大学自然科学研究科助手、2001年12月同理学部助教授、2015年4月より現職。
専門：原子分子物理学、多価イオン科学
趣味：山歩き

幾何学的フラストレーションを有する磁性体のESRによる研究

太田 仁 神戸大学分子フォトサイエンスセンター 教授

櫻井 敬博 神戸大学研究基盤センター 助教

1. はじめに

近年、量子効果が顕著な形で現れる磁性体やその現象の探索、研究が盛んに行われています。その対象の一つが、スピン間に幾何学的なフラストレーションを有するいわゆるフラストレーション系と呼ばれる磁性体です。本研究は、典型的なフラストレーションを有する格子であるカゴメ格子の、特に $S = 1/2$ の Heisenberg 型反強磁性体のモデル化合物に関するものです。

$S = 1/2$ Heisenberg 型カゴメ格子反強磁性体は、実験、理論両面から未だその基底状態が完全には明らかにされていない系です。スピンをベクトルとして取り扱えば基底状態としてはエネルギーを最低にするスピン配置での秩序状態が期待されますが、理論的には量子効果により更にエネルギーの低い状態が存在することが示唆されています^[1]。一方、現実のモデル化合物では、格子に歪みがある等の理由により、理論が予測する様な顕著な量子効果を見出すには至っていません^[2-4]。そこで、

本研究では新しいカゴメ格子のモデル化合物 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ ^[5] を取り上げて、ESR によりその性質を探る事としました。

我々は、神戸大学で 50 T を越える強磁場と広い周波数範囲 (0.1 ~ 7 THz) に亘る多周波数での ESR 測定を行っています。しかし物質によっては低周波数領域、即ち X (10 GHz)、Q (35 GHz) band での ESR 測定がどうしても必要になる場合があります。その様な場合、我々は、これらの ESR 装置が大変良く整備された分子研の共同利用を利用します。そして本物質はこの X-band での ESR 測定が系の基底状態を理解する上で非常に重要でした。

2. カゴメ格子化合物 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ の ESR 測定

図 1 に $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ の ab 面内及び bc 面内の結晶構造を示します。磁性イオンである Cu^{2+} ($S = 1/2$) が ab 面内でカゴメ格子を形成し、面間

化合物で隔てられています。この構造から本系は二次元性が高く、理想的なカゴメ格子のモデル物質になっているのではないかと考えられました。しかし実際には 7 K 程度で秩序化することが NMR 測定から示唆されています^[6]。ただその秩序状態の詳細ははっきりしていませんでした。今回我々は、本系の粉末試料を用い、強磁場 ESR 測定及び X-band ESR 測定を行って、常磁性状態においては特徴的な ESR スペクトル、低温では秩序状態を示唆する集団励起モードを観測しました。

図 2 は 210 GHz での常磁性状態における ESR スペクトルです。スペクトルは低磁場側のピークと高磁場側の肩からなる、一見すると典型的な一軸異方性を有する粉末パターンを示しています。スペクトルの形状から、磁性イオン Cu^{2+} のホール軌道は $3z^2-r^2$ 軌道を基底状態とすることを想起させます。しかし点電荷モデルによる結晶場計算を行った結果、当初の予想に反してホール軌道は x^2-y^2 , yz 及び $3z^2-r^2$ 軌道の

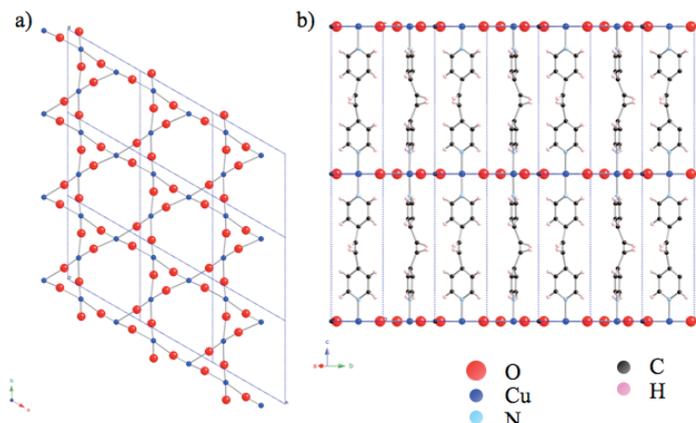


図 1 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ の ab 面 (a) 及び bc 面内 (b) の結晶構造

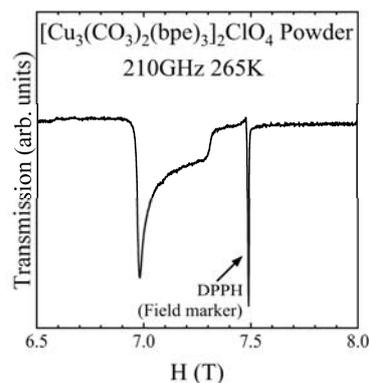


図 2 210 GHz、265 K における ESR スペクトル

混成軌道からなり、中でも x^2-y^2 軌道の重みが最も大きいことが分かりました。そして Cu^{2+} サイトの交換相互作用による平均化の結果、 ab 面内で g 値が等方的かつ垂直方向に比べ大きくなり、面に垂直な方向の g 値がより2に近づいているということが分かりました。この様にスペクトルの粉末パターンと構造との対応が明らかになりました。

一方、転移温度以下4.2 Kでは、常磁性状態とは明らかに異なる振る舞いが観測されました。図3は g 値の周波数依存性を示したもので、周波数の低下に伴って g 値の差が大きくなっています。特にX-bandにおいて二つの g 値の差が大変大きくなっている様子が明らかです。常磁性状態であれば g 値は周波数に依存しないはずなので、この振る舞いは、観測された共鳴が秩序状態における集団励起由来であることを示しています。反強磁性状態、強磁性状態のESRモードを実験値と比較し、

他の報告されている実験事実等も考慮して検討を行った結果、強磁性状態であると考えるのが最も妥当であるとの結論に至りました。図の実線は強磁性共鳴モードによるフィッティングの結果を示しており、比較的良く実験を再現しています。この様に、X-bandを含む広い周波数範囲でのESRモードの観測により、本系の基底状態が強磁性状態であることが明らかになりました。

3. おわりに

カゴメ格子化合物 $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{bpe})_3] \cdot 2\text{ClO}_4$ は、残念ながらフラストレーション由来のエキゾチックな量子効果を示す物質ではありませんでしたが、ESRによってその常磁性状態や秩序状態を詳細に明らかにすることができました。ESRがスピン系の研究で非常に強力な武器になる事がお分かり頂けたのではないかと思います。同時に本系に関しては低周波数領域のESR測定が非常

に威力を発揮した例となりました。本系については今後Q-bandのESR測定を分子研の共同利用により行い、図3のフィッティングをより確かなものに行いたいと考えています。最後に、分子研の共同利用でいつもお世話になっている中村敏和准教授をはじめ関係者の方々に、紙面を借りて篤くお礼申し上げます。



おおた・ひとし

1982年東京大学理学部卒業。1986年東京理科大学大学院博士課程中退。1987年神戸大学理学部助手、1994年同大学理学部助教授、2001年同大学分子フォトサイエンス研究センター教授、2007年同大学自然科学系先端融合研究環分子フォトサイエンス研究センター教授、現在に至る。神戸大学において、一貫して強磁場ESR測定装置の開発と量子スピン系をはじめとしたその物性研究への応用に従事。



さくらい・たかひろ

1992年大阪大学理学部卒業。1994年大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻修了。同年カネボウエヌエスシー（株）、2003年神戸大学自然科学研究科構造科学専攻修了、博士（理学）取得。同年神戸大学研究基盤センター助手、2007年同助教、現在に至る。特に圧力下ESR装置の開発と応用に従事。

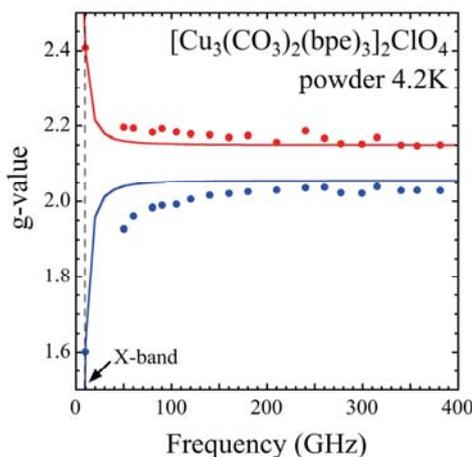


図3 4.2 Kにおける g 値の周波数依存性。
点線はX-bandの周波数を示す

参考文献

- [1] Ch. Waldtmann *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **2** (1998) 501.
- [2] Z. Hiroi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001) 3377.
- [3] M. P. Shores *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13462.
- [4] Y. Okamoto *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 033701.
- [5] P. Kanoo *et al.*, *Dalton Trans.* **26** (2009) 5037.
- [6] H. Kikuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Conf. Proc.* **1** (2014) 012019.