

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24681016

研究課題名(和文) J - P A R C の大強度中性子を活用した光誘起現象の単結晶中性子構造解析

研究課題名(英文) Single crystal neutron diffraction study of crystalline-state photo-induced phenomena by using high intensity neutron of J-PARC

研究代表者

大原 高志 (Ohhara, Takashi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門J-PARCセンター・研究副主幹

研究者番号：60391249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では単結晶中性子構造解析による光誘起現象の「その場観察」法の確立を目的とし、単結晶中性子回折測定用に特化した光ファイバライトガイド付きクローズドサイクル冷凍機を新たに開発し、20K以下という低温環境下でのin situ可視光照射単結晶中性子回折測定を実現した。また、可視光照射による分子内プロトン移動が報告されている2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール(HPBI)について、測定用の単結晶を調製するとともに、J-PARCの単結晶回折計SENJUと上述の冷凍機を用いることで実際の単結晶中性子回折測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：This proposal aims to establish the in situ single crystal neutron structure analysis technique of crystalline-state photo-induced phenomena. In order to achieve the purpose, a new closed-cycle cryostat with a light guide and 2-axes goniometer for a single crystal diffractometer SENJU at J-PARC was developed and in situ light exposure neutron diffraction measurement of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazol (HPBI), in which a photo-induced intramolecular proton transfer is reported, with a Xe light and 425 nm long-cut filter at 18 K was successfully carried out.

研究分野：結晶化学

キーワード：単結晶中性子構造解析 光誘起 結晶相反応 J-PARC SENJU プロトン移動 ESIPT

1. 研究開始当初の背景

光照射によって誘起される発光や磁化といった固体物性は、様々な光学デバイスの開発に直結することから、これまで数多くの研究が行われてきた。近年、光機能性有機材料開発の進展に伴い、より複雑な構造を持つ物質の光誘起現象が研究対象となりつつある。これらの研究において重要性を増しているのが、単結晶 X 線構造解析による光誘起化学種の「その場観察」である。試料に *in situ* で光照射を行いながらの単結晶 X 線回折測定によって得られる光誘起化学種の立体構造は、化学種の特定や物性の予測において極めて重要な情報となるため、近年フォトクロミック有機分子をはじめと様々な有機光機能性分子の研究に用いられている。

一方、単結晶中性子構造解析法は、X 線での観察が難しい水素原子の構造情報を得るための極めて強力な手法である。このような中性子の特徴を生かした光誘起化学種のその場観察が実現出来れば、分子中の水素原子の観察による、光誘起化学種の特定という、X 線では非常に難しい解析を容易に行うことが可能となる。加えて、X 線での試料冷却で主に用いられるガス吹き付け型冷凍機では最低到達温度が 30K 程度なのに対し、金属製セルに対する透過率が高い中性子ではクロードサイクル型冷凍機を用いて数 K 程度の低温条件下での回折測定が容易に行える。そのため、光照射によって生成した準安定化学種の結晶中でのトラップを、X 線回折測定に比べて非常に容易に実現できる。このように、光誘起化学種の単結晶中性子構造解析の実現が光機能性材料の研究・開発に与えるインパクトは計り知れない。

従来の中性子施設では必要となる試料結晶のサイズが大きく、試料内部まで光が届かないため、このような光誘起化学種の単結晶中性子構造解析はほとんど不可能であった。しかし近年、大強度パルス中性子源である J-PARC の物質・生命科学実験施設 (MLF) が稼働を開始し、更に申請者らが開発を進めている新型単結晶中性子回折計「SENJU」が完成することで、状況は大きく変わりつつある。SENJU は 0.5mm 角という従来の測定に比べて 1 桁小さい単結晶試料での構造解析を可能とする中性子強度を持ち、加えて低温に代表される極端条件下での回折測定に最適化された単結晶中性子回折計である。そのため SENJU において極端条件下での光照射測定システムを構築することで、上述した中性子の特徴を生かした光誘起化学種の単結晶構造解析を初めて実現化できると期待される。

2. 研究の目的

本研究では、単結晶中性子構造解析による光誘起現象の「その場観察」法を確立することを目的とし、その実現のために試料結晶に可視光を照射しながら低温条件下での単結晶中性子回折測定を行うための低温装置を開

発すると共に、中性子の特徴を生かすことで機構解明が期待できる「プロトン移動」光誘起現象の解析を行い、光誘起現象の研究における中性子の有効性を実証することを試みた。

SENJU をはじめとする一般的な中性子散乱装置では、試料をクロードサイクル型冷凍機と共に真空槽内にマウントすることで低温測定を実現しているため、従来は光照射を行いながらの回折測定は難しかった。そこで本研究では「*in situ* 光照射回折測定用冷凍機」を開発し、SENJU において極低温/光照射下での単結晶中性子回折測定を実現するとともに、本冷凍機の開発を通して金属製セルの内部にセットされた試料に光照射を行うための手法を確立し、磁場や高圧といった他の極端条件と光照射を組み合わせた中性子回折測定を実現するための礎とすることを目的とした。

また「プロトン移動」の観察については、分子内水素結合を持つ発色分子の一つである 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazol (HPBI) 誘導体をターゲットとした。HPBI は enol 型から keto 型への励起状態プロトン移動 (ESIPT: 図 1) を伴うことで通常とは異なる発光特性を示すことから、新規蛍光プローブやレーザー素子といった有機光機能性材料として注目されているが、この HPBI では ESIPT によって生じる keto 型分子の準安定構造として、2つのリングがねじれた twist-keto 構造が量子化学計算から提唱されている。しかし、enol 型と keto 型の識別には水素原子の観察が不可欠であるために X 線による構造解析は難しいのに加え、準安定状態のエネルギー障壁が小さく準安定構造をトラップできないことから、実際に keto 型分子の構造を直接観察した例はない。そこで本研究では上述の冷凍機を用い、HPBI に対する光照射によって生じる keto 型分子を低温でトラップして単結晶中性子回折測定を行い、その構造を決定することを目的とした。

HPBI

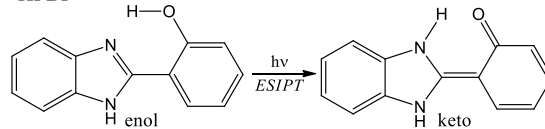


図 1 HPBI に対する光照射に伴う分子内プロトン移動

3. 研究の方法

(1) *in situ* 光照射回折測定用冷凍機の開発

中性子はアルミニウムやバナジウムに対して高い透過性を示すため、SENJU をはじめとする一般的な中性子回折計における低温測定では真空容器中に試料を封入するクロードサイクル型低温装置を用いることで数 K 程度の低温環境を実現している。そのため、本研究では低温装置内に密閉された試料に光を照射できる冷凍機の開発を行った。この

冷凍機は、通常のクローズドサイクル型冷凍機に光ファイバーを複数組み込めるようにしたもので、外部に設置した Xe や Hg 光源からの光を効率的に試料に照射することを実現すると共に、光ファイバーを介した試料の目視による観察や蛍光スペクトル等の測定も可能となっている。また、外部からのレーザーによる光照射を光ファイバーを通さず実現するため、試料を覆う金属製容器にも光学ポートを設置する。これにより、白色光源とレーザーという2つのタイプの光源に対応できる、汎用性の高い光照射回折測定システムとすることを目指した。加えて、単結晶回折測定に不可欠な試料結晶回転機構を冷凍機のコールドヘッド先端に組み込むことで、冷凍機本体や光ファイバー、光学ポートを回転させることなく、試料結晶のみを回転出来るシステムを目指した。

(2) 光照射条件下における HPBI の中性子構造解析

2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazol (HPBI) について光照射によって引き起こされるプロトン移動を観察するため、in situ 光照射条件下での単結晶中性子構造解析を行った。プロトン移動を伴う構造変化を中性子回折で観察するためには、結晶中でプロトン移動を起こす分子の割合が大きい方が望ましい。そこで本研究における構造解析用試料の調製では、HPBI の様々な誘導体について合成および結晶化を行い、十分な大きさの単結晶が得られると同時に蛍光スペクトルからより多くの分子がプロトン移動を起こしていると予想される誘導体を中性子回折測定の標的として探索し、最終的には HPBI を測定対象とした。単結晶中性子回折測定は前述の冷凍機内に試料結晶をマウントし、J-PARC/MLF に設置された単結晶中性子回折計 SENJU を用いて到達最低温度で行った。また、プロトン移動によって生成する twist-keto 型準安定化学種の結晶中での存在比は大きくないと予想されたことから、同じ結晶、同じ温度で光照射を OFF にした状態でも回折測定を行い、両データの差分をとることで twist-keto 型準安定化学種を観測し、プロトンも含めた立体構造の決定を試みた。

4. 研究成果

(1) 単結晶中性子回折計 SENJU における in situ キセノン光照射低温回折測定の実現

本研究において最も重要な成果は、単結晶中性子回折計 SENJU における in situ キセノン光照射低温回折測定の実現である。SENJU は J-PARC・MLF の BL18 に設置された物理・化学研究を目的とした単結晶中性子回折計であり、本研究代表者が装置責任者を務めている。SENJU では J-PARC の大強度パルス中性子を活用し、更に高効率測定のための大面積検出器やバックグラウンド低減のための真空試料

槽の導入により、従来の単結晶中性子回折計では難しかった 0.1mm³ サイズの単結晶試料を用いた構造解析を可能にした。しかし一方で試料結晶が真空試料槽で覆われるため、そのままでは本研究の目的である低温での in situ 光照射回折測定は不可能である。そこで本研究では光導入用のライトガイドを組み込んだクローズドサイクル型冷凍機の開発を行った。

SENJU で用いる試料環境機器は真空散乱槽の上部から挿入した際に真空を保持するためのフランジを有しているが、本冷凍機ではこのフランジ面に5か所のサービスポートを取り付けた。また、冷凍機先端部には真空、低温環境下でも稼働するピエゾ素子を用いたモーター2個からなる fixed- γ 型の2軸ゴニオメータを取り付け、構造解析用データの収集に不可欠な真空槽内での試料結晶の回転を実現した。真空槽内への可視光導入については、 $\phi 5\text{mm}$ の石英ガラス製光ファイバーからなる真空対応ライトガイドを製作することで実現した。このライトガイドは全長が約3mあり、ガイド入口から2mのところの真空境界となるハーメチックフランジによってフランジ面のサービスポートに固定する。このため、散乱槽内部のガイド長は約1mとなる。ライトガイドの出口は試料位置のすぐ外側に位置する輻射シールドに取り付けた光学窓に固定したが、この際、スーパーインシュレーターおよびカプトンフィルムでガイド出口を覆い、輻射シールドとガイドの間の断熱を確保することでガイドを経由した熱流入による試料温度の上昇を最小限に抑えた。冷凍機の全体構成及びライトガイド先端部の写真を図2に示す。

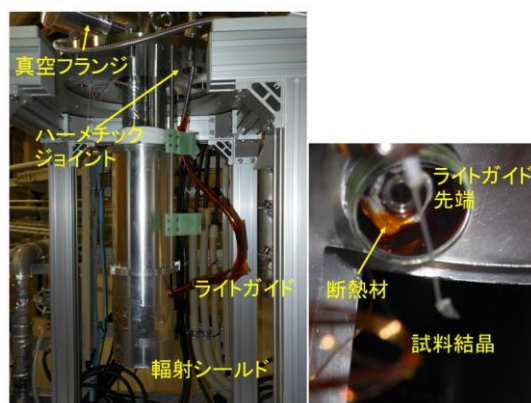


図2 in situ 光照射回折測定用冷凍機。(左) 冷凍機全体図。上部の真空フランジに取り付けたハーメチックジョイントを介してライトガイドが輻射シールド内の試料位置に導かれる。(右) 輻射シールド内部。光学窓を通してライトガイドから試料結晶に可視光が照射される。

続いて本冷凍機の冷却能力を試すため、冷却と同時に可視光を導入した際の試料位置の到達温度について調べた。光源としては朝日分光製 MAX-303 キセノン光源用い、フィルタ

一なし、ロングカットフィルター($\lambda_{\text{max}}=425$ nm)あり、バンドパスフィルター($\lambda=400$ nm)ありで光源の出力を最大にしたところ、試料位置の温度はそれぞれ 60K、17K、10K となった。一方、光源をオフにした際の試料位置の到達温度は 7K であった。すなわち、本冷凍機では in-situ での光反応に必要な波長を選択することで、ヘリウム吹付型の冷凍機(～30K)に比べてより低温での in situ 光照射中性子回折測定が可能となったと言える。更に、本冷凍機を SENJU に設置し、実際に中性子ビームを照射することで試料結晶以外の部分から発生するバックグラウンドの確認を行った。その結果、予想されていた輻射シールドのアルミ箔由来のもの以外のバックグラウンドは観測されず、従来 SENJU で用いている冷凍機とほぼ同程度のバックグラウンドレベルであった。このことは、本冷凍機を用いることで低バックグラウンドで精度の高い回折測定が可能であることを示している。

(2) SENJU を用いた HPBI の単結晶中性子構造解析

本研究における in-situ 光照射中性子回折測定のターゲットである HPBI について、結晶化と単結晶中性子構造解析を行った。HPBI の結晶化では、市販の HPBI (Aldrich co. ltd.) を 50°C のメタノール-水混合溶媒に溶解し、ドラフト内に 5 日間放置することで SENJU での単結晶中性子回折測定が可能サイズである 4.0 x 1.5 x 0.3 mm の単結晶を得ることに成功した。本研究の目的は HPBI における光誘起プロトン移動の観察であるが、HPBI 結晶では分光学的研究から温度変化による分子内プロトン移動も示唆されていたことから [1]、第 1 段階として光の未照射状態における構造を構造学的に確認する目的で 4K および室温における HPBI の単結晶中性子構造解析を行った。回折測定は SENJU を用いて行い、4K では 42 時間、室温では 45 時間の測定で構造解析用の反射データを得た。構造精密化の結果、水素原子を含む全ての原子の座標および異方性温度因子を束縛条件なしで精密化することができ、光未照射状態の HPBI の構造を水素原子を含めて決定することができた。分子内 N-H...O 水素結合に注目したところ、室温で分子内 N...H 水素結合距離が僅かに短くなったものの、予想された温度変化に伴う分子内プロトン移動は観測されなかった(図 3)。このことから、蛍光励起スペクトルの温度変化については分子内プロトン移動以外の要因の存在が示唆される。続いて第 2 段階として、光照射によって生じると考えられる HPBI の分子内プロトン移動タイの存在を観察するための in situ 可視光照射回折測定を同様に SENJU を用いて行った。光源はキセノン光源 MAX-303 を用い、ロングカットフィルターを用いて 425nm 以下の波長

の可視光を選択的に照射したところ、試料温度 17K での in situ 光照射単結晶中性子回折測定を行うことに成功した。この測定では光照射下で試料結晶を 2 軸で回転させながら構造解析に必要な逆空間の情報をスキャンすることに成功しており、構造解析を目的とした極低温下での in situ 光照射単結晶中性子回折測定法を確立できたと言える。測定後の試料結晶はわずかなひび割れや透明度の変化が見られ、何らかの反応の進行が示唆されることから、現在慎重に解析を進めている。

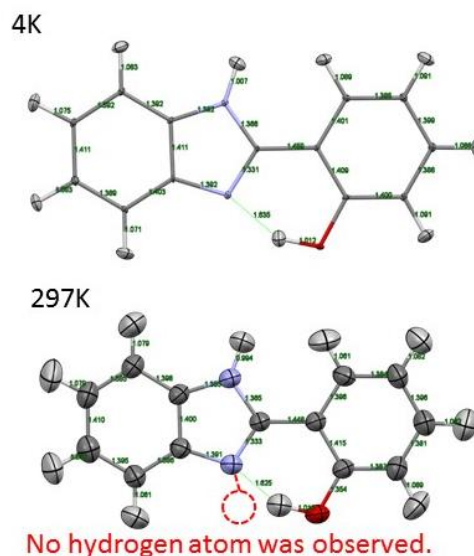


図 3 (上)4K および(下)297K で測定した HPBI の単結晶中性子構造解析結果。

(3) 今後の展望

本研究では極低温条件下における in situ 可視光照射単結晶中性子構造解析を実現し、手法として確立することができた。本研究で開発した冷凍機については内部の光学窓の最適化を進める等の改良を行うことで、より低温での測定を目指している。今後は本研究で確立させた手法を J-PARC の一般課題も含めた幅広い有機光機能性材料研究に展開することで、光化学および中性子化学コミュニティーの発展に繋げていきたい。

<引用文献>

- ① H. Konoshima, S. Nagao, I. Kiyota, K. Amimoto, N. Yamamoto, M. Sekine, M. Nakata, K. Furukawa and H. Sekiya, Excited-state intramolecular proton transfer and charge transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole crystals studied by polymorphs-selected electronic spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 14, 2012, 16448-16457.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① M. Mitsumi, K. Ezaki, Y. Komatsu, K. Toriumi, T. Miyatou, M. Mizuno, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, Y. Kitagawa, T. Hanashima, R. Kiyonagi, T. Ohhara and K. Nakasuji, Chemistry Eur. J., 査読有, 2015, in press. DOI: 10.1002/chem.201500796
- ② T. Ohhara, R. Kiyonagi, A. Nakao, 以下 10 名, Current status of a TOF-Laue single crystal neutron diffractometer SENJU, J. Neutron Res., 査読無, 2015, in press.
- ③ T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Kaneko, 以下 10 名, Current Status of an Extreme Environment Single Crystal Neutron Diffractometer SENJU at J-PARC, JPS Conf. Proc., 査読有, 2015, in press.
- ④ 日下勝弘, 大原高志, 山田太郎, 鬼柳亮嗣, J-PARC における単結晶中性子回折装置, 日本中性子科学会誌「波紋」, 査読有, vol. 25, 2015, pp. 171-178 (依頼執筆)
- ⑤ 大原高志, J-PARC の大強度中性子を用いた結晶化学の新展開, 日本結晶学会誌, 査読有, vol. 56, 2014, pp. 301-306 (依頼執筆) DOI: 10.5940/jcersj.56.301
- ⑥ 阿久津和弘, 大原高志, J-PARC におけるパルス中性子ビームの利用と展望 1, 日本分析化学会誌「ぶんせき」, 査読有, vol. 2014, 2014, pp. 617-621 (依頼執筆)
- ⑦ T. Kawasaki, T. Nakamura, K. Toh, T. Hosoya, K. Oikawa, T. Ohhara, R. Kiyonagi, 以下 5 名, Detector system of the SENJU single-crystal time-of-flight neutron diffractometer at J-PARC/MLF, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 査読有, vol. 735, 2014, pp. 444-451 DOI: 10.1016/j.nima.2013.09.057
- ⑧ T. Kawasaki, K. Kaneko, N. Aso, A. Nakamura, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki, T. Ohhara, 以下 6 名, Single crystal neutron diffraction study of high neutron absorbing compound EuGa_4 , JPS Conf. Proc., 査読有, vol. 1, 2014, 014009(4 pages) DOI: 10.7566/JPSCP.1.014009
- ⑨ K. Oikawa, T. Kawasaki, T. Ohhara, R. Kiyonagi, 以下 11 名, Instrument design and performance evaluation of a new single crystal neutron diffractometer SENJU at J-PARC, JPS Conf. Proc., 査読有, vol. 1, 2014, 014013(5 pages) DOI: 10.7566/JPSCP.1.014013
- ⑩ K. Kusaka, T. Hosoya, T. Yamada, K. Tomoyori, T. Ohhara, M. Katagiri, K.

Kurihara, I. Tanaka, N. Niimura, Evaluation of performance for IBARAKI biological crystal diffractometer iBIX with new detectors, J. Synchrotron Radiat., 査読有, vol. 2013, 2013, pp. 994-998

DOI: 10.1107/S0909049513021845

- ⑪ T. Yokoyama, M. Mizuguchi, Y. Nabeshima, K. Kusaka, T. Yamada, T. Hosoya, T. Ohhara, K. Kurihara, I. Tanaka, N. Niimura, Hydrogen-bond network and pH sensitivity in human transthyretin, J. Synchrotron Radiat., 査読有, vol. 2013, 2013, pp. 834-837 DOI: 10.1107/S090904951302075X
- ⑫ S. Ogo, K. Ichikawa, T. Kishima, T. Matsumoto, H. Nakai, K. Kusaka and T. Ohhara, A functional [NiFe]hydrogenase mimic that catalyzes electron and hydride transfer from H_2 , Science, 査読有, vol. 339, 2013, pp. 682-684 DOI: 10.1126/science.1231345
- ⑬ T. Kawasaki, M. Takahashi, T. Ohhara, I. Tanaka, K. Kusaka, T. Hosoya, T. Yamada and K. Kurihara, Structure of Morpholinium Tribromoplumbate $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}_2\text{PbBr}_3$ Studied Using Single-Crystal Neutron Diffraction, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, vol. 81, 2012, 094602(6 pages) DOI: 10.1143/JPSJ.81.094602

[学会発表] (計 14 件)

- ① 大原高志, 大強度パルス中性子線による結晶構造解析の基礎理論と最新状況, 日本化学会第 95 春季年会(招待講演), 2015 年 3 月 26-29 日, 日本大学(千葉県船橋市)
- ② 大原高志, 鬼柳亮嗣, 以下 5 名, 励起状態プロトン移動を示す有機発光材料 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole の単結晶中性子構造解析, 日本中性子科学会第 14 回年会, 2014 年 12 月 11-12 日, 北海道立道民活動センター(北海道札幌市)
- ③ 大原高志, J-PARC の大強度中性子を用いた結晶化学の新展開, 平成 26 年度日本結晶学会年会(招待講演), 2014 年 11 月 1-3 日, 東京大学(東京都文京区)
- ④ 大原高志, J-PARC の大強度中性子を利用した単結晶中性子構造解析の最前線, 分子連関相乗系研究部門研究会「分子機能解明のための結晶学の利用」(招待講演), 2014 年 8 月 30 日, 東京理科大学(東京都新宿区)
- ⑤ T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Kaneko, 以下 10 名, SENJU, Extreme Environment Single Crystal Neutron Diffractometer at J-PARC, 23rd Congress and General

Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2014), 2014 年 8 月 5-12 日, Palais des congress de Montreal (Montreal, Canada)

- ⑥ T. Ohhara, R. Kiyanagi, K. kaneko, 以下 10 名, Sample environment devices for a TOF-Laue single crystal diffractometer SENJU at J-PARC, The 12th Conference of the Asian Crystallographic Association, 2013 年 12 月 7-10 日, HKUST(HongKong, China)
- ⑦ 大原高志、鬼柳亮嗣、及川健一、以下 13 名、単結晶中性子回折計 SENJU の高度化と試料環境の現状、平成 25 年度日本結晶学会年会、2013 年 10 月 12-13 日、熊本大学(熊本県熊本市)
- ⑧ T. Ohhara, R. Kiyanagi, T. Kawasaki, 以下 13 名, Development of a new TOF single crystal diffractometer SENJU at J-PARC, International Conference on Neutron Scattering (ICNS2013), 2013 年 7 月 8-12 日, Edinburgh International Conference Centre (Edinburg, U.K.)
- ⑨ 大原高志, 中尾朗子, 以下 13 名、新規単結晶中性子回折計「SENJU」による有機化合物結晶の構造解析、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 22-25 日、立命館大学(滋賀県草津市)
- ⑩ T. Ohhara, R. Kiyanagi, 以下 15 名、SENJU: A New Extreme Environment Single Crystal Neutron Diffractometer at BL18 of J-PARC, A Joint Meeting of the Asian Crystallographic Association (AsCA), Society of Crystallographers in Australia and New Zealand (SCANZ)、2012 年 12 月 2-5 日、Adelaide, Australia
- ⑪ 大原高志, 鬼柳亮嗣, 以下 13 名、特殊環境微小単結晶中性子回折計 SENJU の立ち上げと現状、平成 24 年度日本結晶学会年会、2012 年 10 月 25-26 日、東北大学(宮城県仙台市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大原 高志 (OHARA, Takashi)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・J-PARC センター・研究副主幹

研究者番号：60391249