

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19350003

研究課題名（和文）高磁場高周波 ESR の高性能化と励起状態研究の新展開

研究課題名（英文）Development of High Field High Frequency EPR and Application to Studies on the Excited States

研究代表者 山内 清語 (YAMAUCHI SEIGO)  
 東北大学・多元物質科学研究所・教授  
 研究者番号 10127152

#### 研究成果の概要：

分子の構造などを解析する手段の一つである電子スピン共鳴(ESR)装置を、励起状態や光化学の研究用に大改造した。主な点は、高効率な光照射と極めて早い時間の測定である。これを用いて、EL など重要な金属錯体の最低励起状態を ESR で観測して、性質の起源が他の励起状態との相互作用であることを解明し、その状態を特定した。また、植物の光合成系で重要な電子移動の解析を行い、2つのルートのうち一つが支配的であることを明らかにした。

#### 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
2008 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：高周波 ESR, Wバンド ESR, 時間分解 ESR, 励起三重項, 電子スピン、  
 金属錯体、光合成、イオン対

#### 1. 研究開始当初の背景

電子スピン共鳴(ESR)法による励起状態の研究は、三重項の信号が観測されて以来 50 年、時間分解 ESR 法が開発されてからでも 20 年以上の歴史を持つが、未だに“通常周波数 9 GHz (X バンド) 低温固相”の研究領域を抜け切れていない。我々はこれを打破すべく、数々の展開・開発研究を行ってきた。それらは、1996 年の常温溶液中の亜鉛ポルフィ

リンの励起三重項 ESR 信号の解析であり、同年の励起三重項と相互作用できる位置にラジカルを配置したラジカル-三重項系の新しいタイプの励起状態の構築である。前者については、溶液中の励起状態でゼロ磁場分裂の異方性を残した初めての例となり、電子及び分子ダイナミクスの詳細な解析を行った。

後者については、固相、溶液、パルス、時間分解、cw (continuous wave) 法を問わず、

全ての可能な ESR 法を駆使して、その性質と相互作用大きさの相関について研究を重ね、性質の解明と制御を行ってきた。

これらの研究により、励起状態研究は急速な発展を遂げた。しかし、本研究を始めるまでは、高時間分解、高スペクトル分解、高感度をあわせ持つ高周波 ESR による十分な励起状態や光化学の研究はなされていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、数年前から開発してきた高周波 w バンド (95 GHz) ESR を本格的に活用し、励起状態および光化学研究の新たな展開をめざす。低温固相から常温溶液中まで、マイクロ波連続 cw の時間分解 ESR からパルス ESR まで、あらゆる場合を想定して、時間軸に沿った(time domain) 高周波 ESR 信号の観測を可能にする。

励起状態研究の対象は、金属錯体の励起状態とし、光反応については光合成系 I のイオン対とする。前者については、励起三重項の重要な ESR パラメータである g 値の異方性の観測に挑戦し、最低励起三重項の性質に影響を及ぼす(性質を支配する)高い励起状態の電子状態を解明する。

光合成系については、最近話題になっている「反応中心で起こる初期の電子移動経路の 2 つのルートのうちどちらが有効に働いているのか？」の検討を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 高周波装置の開発・改良

#### ① 時間分解 ESR

基本装置は、Bruker 社の高周波 ESR 装置を用いる。この装置は、時間分解能、光照射に関しては性能が悪く、我々の研究には使えない。従って、この点の改良をめざして、高時間分解能化と高効率の光照射法の開発に取り組んだ。

#### ② パルス ESR

既に前回の科研費研究により、高周波パルス ESR 装置の開発に成功していた。しかし、装置の自動化や最適化までは至っておらず、

本研究には不十分であった。したがって、本研究では、Lab VIEW プログラムを用いた装置の全自動化と標準試料を用いた装置の最適化をめざした。

### (2) 試料の調整

金属錯体試料のうち、白金錯体については、北大院理の加藤昌子教授と、ロジウム錯体についてはイスラエル・ヘブライ大学のレバノン教授との共同研究として合成を委託した。

光合成試料は、ドイツ・フライブルグ大学のコテ教授との共同研究として、シカゴ大学ウチグム研究員に調整を依頼した。

### (3) 高周波 ESR 実験

時間分解 ESR、パルス ESR とも、低温 (8-120 K) 剛体溶媒中で測定を行った。光照射は、直径 4 mm の光ファイバーを用い、YAG レーザーの 2 倍波(532 nm)・3 倍波(355 nm) および OPO レーザーによる 530-620 nm の波長領域の光を、サンプルの直上まで導入して行った。ESR については、マイクロ波の最高出力は時間分解 ESR で 5 mW、パルスで 250 mW である。マイクロ波周波数 94 GHz、磁場 34000 gauss 付近で実験を行っている。

## 4. 研究成果

### (1) 装置

#### ① 時間分解 ESR

高時間分解化と高効率光照射をめざして研究を行い、Bruker ESR の 170 ナノ秒から 3 ナノ秒への超高速化と同装置の 3 倍の光照射効率を実現した。これは本研究を行うに十分な性能である。

#### ② パルス ESR

装置の自動化と性能向上に取り組み、格段に使いやすい装置に整備することができた。重要な成果を以下にまとめる。

- ・レーザー、マイクロ波ブリッジ、検波器、信号処理など全てのコンピュータ制御化
- ・8 個までのマイクロ波パルス列の任意の時間、パルス幅での作成
- ・内部発信器による共振周波決定の簡素化
- ・γ線照射石英、Mn、C<sub>60</sub>などの標準試料による装置の最適化

## (2) 金属錯体の励起三重項状態

励起状態の構造や電子状態を決める重要な ESR パラメータはゼロ磁場分裂(ZFS)と g 値である。前者については、X バンドの周波数(9 GHz)よりかなり大きな値を持つ場合に後者については異方性が小さい場合に、高周波 ESR が有用となる。本研究では、主に g 値について 3 つの系で大きな成果が得られた。

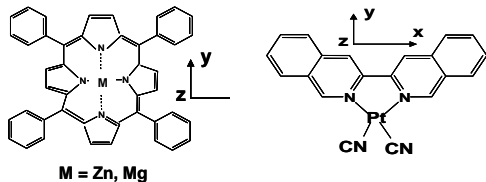


図1 金属ポルフィリンと白金錯体

### ① 金属ポルフィリン

図1の亜鉛(Zn)およびマグネシウム(Mg)ポルフィリン(TPP)について、励起三重項の ESR スペクトルが図2のように観測された。このスペクトルの解析から、 $g_x = g_y = 2.0022$ 、 $g_z = 1.9968$  と求められ、MgTPP では、 $g_x = g_y = g_z = 2.002$  と異方性を示さなかった。この結果から、これらの  $T_1(\pi\pi^*)$  状態にはヤーンテラー分裂した  $T_2(\pi\pi^*)$  が混合していることがわかった。

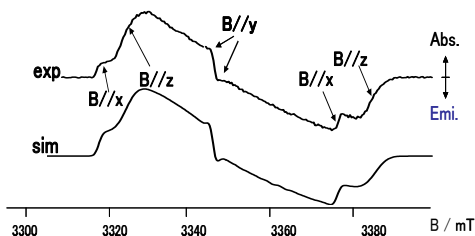


図2 亜鉛ポルフィリン励起三重項の時間分解 ESR スペクトル、40 K / toluene

### ② 白金(Pt)ビスキノリン錯体

この錯体も X バンドの ESR スペクトルが観測され、ゼロ磁場分裂は解析されている。W バンドの高周波 ESR スペクトルは図3のように観測され、g 値の異方性が、 $g_x = g_y = 2.0035$ 、 $g_z = 2.0048$  と得られた。この場合には、g 値が自由電子の  $g_e (= 2.0023)$  より大きくなり、 $T_1(\pi\pi^*)$  状態に、少なくとも 2 つの

よりエネルギーの高い  $T_1(d\pi^*)$  状態が混合していることがわかった。

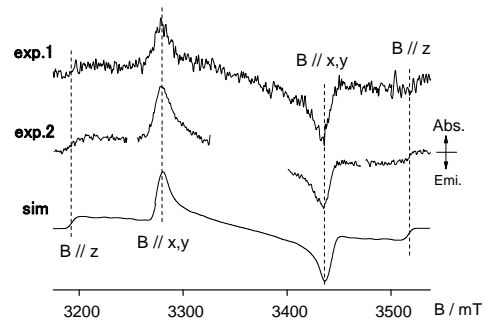


図3 白金ビスキノリン錯体励起三重項の時間分解 ESR スペクトル、40 K

### ③ ロジウム(Rh)コロール錯体

この Rh 錯体は、Zn 錯体、Pt 錯体が、それぞれ、 $d^{10}$  と  $d^8$  である①と②に対して、d 電子が 6 個の  $d^6$  の構造を持ち、励起状態の性質も他と異なることが期待される。

高周波時間分解 ESR スペクトルが図4のように観測され、g 値の異方性が、 $g_x = 1.995$ 、 $g_y = 1.990$ 、 $g_z = 2.002$  と他の錯体とは異なる結果が得られた。これらの g 値は、 $T_1(\pi\pi^*)$  状態が、よりエネルギーの高い  $T_1(\pi d)$  状態と相互作用していることで理解される。

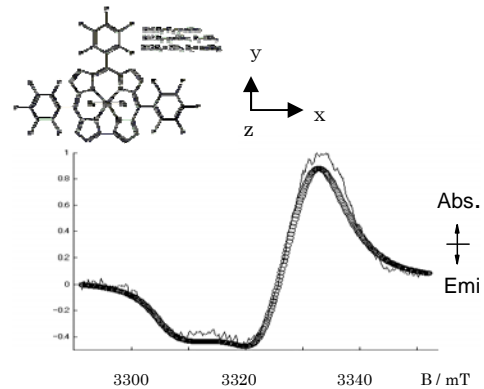


図4 Rh コロール錯体と励起三重項の時間分解 ESR スペクトル、40 K / toluene

これらの錯体の励起状態の g 値の異方性は、表1のようにまとめられる。錯体によって g 値が  $g_e(2.0023)$  より大きい場合と小さい場合がある。これらは上に述べたように異なるより高い励起状態の寄与によるものであるが、図5に示したように混合する励起状態

が  $T_1(\pi\pi^*)$  状態に対して、電子励起かホール励起によって決まることがわかった。これは非常に重要な結論である。

表 1 各錯体の g 値

	g value		
	$g_x$	$g_y$	$g_z$
ZnTPP	2.0022	2.0022	1.9968
Pt(b-iq)(CN) <sub>2</sub>	2.0035	2.0035	2.0048
Rh corrole	1.995	1.990	2.002

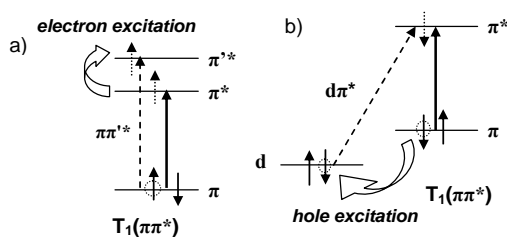


図 5 電子励起とホール励起

### (3) 光合成系 I の光誘起電子移動

試料は、好熱性シアノバクテリア (*synechococcus lividus*) で、光合成系 I 反応中心のイオン対  $P_{700}^+A_1^-$  の高周波 ESR スペクトルを観測した。本研究では、図 6 の 2 つ (A と B) の電子移動ルートのうちどちらが有効であるかを決定した。

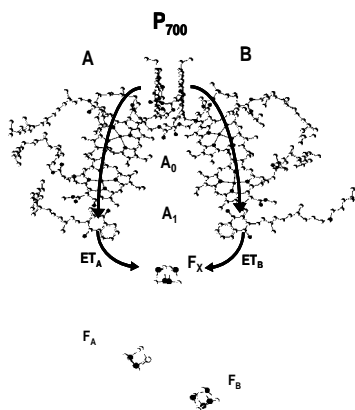


図 6 光合成系 I の反応中心における 2 つの電子移動ルート

100 K の比較的遅い時間 0.2-1  $\mu$ s では過渡吸収と ESR の実験から、ルート B で電子移動が起こり、早い時間でルート A の移動が示唆された。化学的な還元により A ルートのみを有効とすることが可能であり、この 2 つと

早い時間のスペクトルを比較すれば、2 つのルートの検証が可能である。ESR 法の特徴は A と B のイオン対のスペクトルが著しく異なることである。

A と B ルートのスペクトルを、それぞれ、図 7 a) と b) に示し、100 K の早い時間 0.01-0.02  $\mu$ s のスペクトルを図 8 に示す。これらの図から容易に、早い時間でも B ルートの電子移動が支配的であることがわかる。

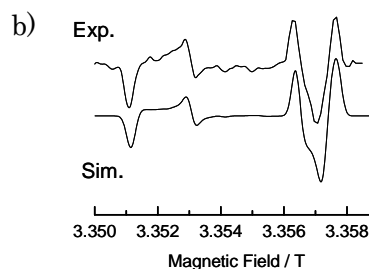
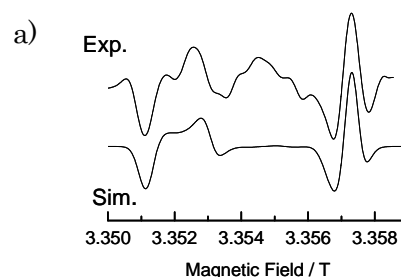


図 7 電子移動 a) A ルートと b) B ルート

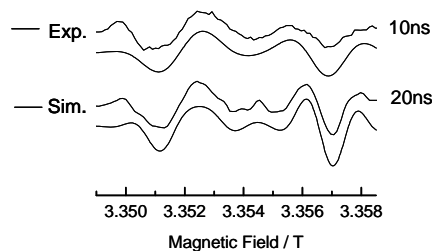


図 8 100 K の早い時間で観測されたイオン対の ESR スペクトル

### (4) まとめ

① 時間分解およびパルス高周波 ESR 装置を開発・改良して、励起状態及び光化学研究に最適な装置とし完成させた。

② 3種の金属錯体の励起状態について、励起三重項状態の高周波 ESR スペクトルを観測し、シミュレーションから g 値の異方性を決定した。

③ g 値の異方性から、 $T_1(\pi\pi^*)$  状態の性質に大きな影響を与える励起状態を同定できることを示し、3つの錯体でそれぞれ、 $T_2(\pi\pi^*)$ 、 $T_2(d\pi^*)$ 、 $T_1(\pi d)$  状態であることを解明した。

④ 光合成系 I の反応中心における初期の電子移動は、2つのルートではなく、1つのルートが支配的であることを明らかにした。

## 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 11 件)

① S. Yamauchi, M. Tanabe, K. Takahashi, S. S.M. Islam, H. Matsuoka, and Y. Ohba, Shifts of g Values in the Excited Triplet States of Metal Complexes Studied by Time-Resolved W-band EPR, *Appl. Magn. Reson.*, in press (2009). (査読有)

② T. Yamaji, I. SM. Saiful, M. Baba, S. Yamauchi, J. Yamauchi, Intermolecular Hydrogen Bonds between a Radical and a Diamagnetic Matrix : cw-W-band ESR Investigations of 2,6-di-tert butyl-4-hydroxymethyl phenol, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 58-64 (2009). (査読有)

③ Spin Coupling in the Supramolecular Structure of a New Tetra (Quinoline-TEMO) Yttrium(III) Complex, L. Maretto, M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, I. SM Saiful, Y. Ohba, T. Kajiwara, M. Yamashita, S. Yamauchi, *Inorg. Chem.*, **46**, 660-669 (2007). (査読有)

[学会発表] (計 28 件)

① Time-Resolved 95 GHz EPR Studies on the Excited States

S. Yamauchi, I. Saiful, Y. Ohba, and V. Tarasov APES (6th Asia Pacific EPR/ESR Symposium) 2008. 7.18 Cairns, Australia

② Studies on the Excited States by means of Various EPR Techniques

S. Yamauchi  
ISESS-SEST 2007

2007.11.8 Shizuoka, Japan

③ New Aspects of W-band EPR on the Studies of Excited states

S. Yamauchi  
Zavoisky 100  
2007.9.27 Kazan, Russia

ほか 25 件

[図書] (計 2 件)

① ESR 法

山内清語, 生駒忠昭

第 5 版実験化学講座 20-1 分析化学 丸善, 第 8 章 p.387-397 (2007)

[その他]

業績に関する情報

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 清語 (YAMAUCHI SEIGO)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号 10127152

(2) 研究分担者

大庭 裕範 (OHBA YASUNORI)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号 10176985

松岡 秀人 (MATSUOKA HIDETO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号 90414002

(3) 連携研究者

秋山 公男 (AKIYAMA KIMIO)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号 10167851