2. 新しい構造物性の芽

光誘起現象と時分割構造解析の最近の動向

東京工業大学大学院理工学研究科 大橋裕二

Yuji OHASHI: Recent Advance in Photo-Induced Phenomena and Their Time-Resolved Structure Analyses

Recently the time-resolved X-ray analysis has been applied to organic crystals. Two-dimensional detector and low temperature technique made it possible to analyze the metastable species produced in the crystal by photoirradiation. The structures of the diplatinum complexes at the excited state have been analyzed with the same technique. The time-resolved analysis using the combination of the pulsed X-rays from synchrotron radiation and the exciting pulsed photons from laser has been developed. The structural changes in the processes of photo-excitation and the photo-induced phase transition in the time scale less than 1 ns have been made clear.

1. はじめに

最近、X線解析は放射光の利用によって適用範囲を大幅に広げてきた。高輝度で平行性が良く、波長可変という特質はタンパク結晶の解析に大きく貢献しており、今や生体高分子結晶の解析には不可欠の手段となっている。一方、放射光のパルス性を利用して、約15年前からタンパク結晶の反応過程を時分割測定してその機構を解明する方法が開発されてきた。タンパク結晶は60～70%の溶媒の水を含むため、反応途中で構造が変化しても結晶格子が壊れないことがこの研究を進めるうえでの利点となってきた。しかし分子が大きいいうえに乱れた構造であるので、反応活性点でのわずかな構造変化を定量的に捉えるのはかなり難しい。また光照射などの外部刺激で結晶性が悪くなるという困難な問題もあり、非常に条件の良い結晶に限られるようである。¹⁾

通常の有機分子の場合は精密な構造が得られる点では有利であるが、結晶格子が比較的強固であるので、結晶内の分子が構造変化を起こせば結晶格子は容易に壊れると考えられてきた。しかし筆者らはこれまでコバロキシム錯体の結晶で、光照射によって構造変化を起こしても結晶格子は崩壊しないという例を数多く報告し、崩壊しないで変化する条件を提案してきた。²⁾ さらに最近の二次元検出器による迅速で精密なデータ測定と解析方法の進歩によって、結晶内で10%程度の分子が構造変化しても、その変化を解析できるようになってきた。そのため反応が進行すると結晶格子が崩壊する場合でも崩壊直前で回折データを測定すれば変化した構造が得られることになり、大抵の有機結晶の反応は解析できると期待されるようになった。³⁾ このように有機結晶では困難だと考えられてきた結晶格子の崩壊という問題が解決されるようになったので、

放射光を利用した時分割解析が、広範にしかも精度良く行える環境が整ってきたと言えるであろう。本稿ではその現状について述べる。

2. 準安定中間体の構造解析

種々のコバロキシム錯体結晶の光異性化反応についてはこれまでに何度か報告してきた。⁴⁾ この特集の主題に沿った最近の例では、ホトクロミズムの構造解析がある。図1のサリチリデンアニリンの結晶は室温では淡黄色であるが、紫外光を照射すると赤色に変化する。この赤色結晶は室温に放置するか可視光を照射すると、元の淡黄色の結晶に戻る。この赤色の構造解析は昔から試みられてきたが成功しなかった。その理由は吸収極大の360 nmの紫外光を照射すると結晶の表面だけが赤色になり、結晶内部は変化していないためである。内部まで変化させる方法として、2倍の波長である720 nmのレーザー光を照射する方法を考案した。照射光の波長が長いので、結晶内に光が容易に到達するうえに、2光子が一度に吸収されて360 nmの光を吸収したと同様な効果を与えることができる。この2光子吸収法を利用して結晶を赤色化し、低温で結晶構造を解析することができた。得られた構造は、結晶内の

図1 N-3,5-tert-ブチルサリチリデン-3-ニトロアニリンの構造式。(Chemical formula of N-3,5-tert-butylsalicylidene-3-nitroaniline.)

図2 光照射によって生成した構造.⁵⁾ (Molecular structure produced by photoirradiation.) 白抜きの分子は照射前と同じで黒の結合が光照射によって生じた構造.

図3 2-(2',4'-ジニトロベンジル)ピリジンの構造式.
(Chemical formula of 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine.)

13%の分子が図2のように、OH基からHがNに移り、そのNH基が180°反転した構造になっている。結晶内でこの反転を可能にする隙間(反応空間)の大きさがこの赤色結晶の寿命を決めていることも明らかになった。⁵⁾

図3に示すピリジン誘導体の結晶は室温では無色であるが、紫外光を照射すると青色に変化する。この青色は不安定で室温に放置すると元の無色の結晶に戻る。この場合も2光子吸収法を用いて結晶にレーザー光を照射して青色化し、低温で結晶解析した。青色の状態は2つの6員環を結ぶベンジル(CH₂)基のH原子が引き抜かれて、ピリジンのN原子に結合していることが明らかになった。しかし図4からわかるように、ベンジル基のH原子はピリジンのN原子と逆方向を向いて距離も離れているので、N原子が直接H原子を引き抜くのは無理である。分子構造を検討すると、オルト位のニトロ基がベンジル基と近い接触距離にあり、特に問題のH原子とは2.28(2) Åしか離れていない。このニトロ基がH原子を引き抜き、C-N基の回りで回転して、ピリジン環のN原子に水素を渡すと考えられる。実際にニトロ基は回転して乱れた構造である。したがってこのホトクロミズムは図5のようなCH型(安定型)、OH型、NH型の3つの型があり、青色はNH型であることが説明できた。⁶⁾ 光照射によって一部のOH型やNH型がラジカルを生じて、さらに別の安定な化合物に変化することも見つけられた。この結果、ホトクロミズムを繰り返すと少しずつ反応に関与する分子数が減少して、徐々に発色が衰える原因になることも明らかにされた。⁷⁾

図4 光照射で生じた乱れた構造.⁶⁾ (Disordered structure produced by photoirradiation.) (a) 2つの6員環が見える方向、(b) ベンゼン環にほぼ平行な方向。CH型とNH型からなる乱れた構造。

図5 光照射で安定なCH型から生成する2つの準安定なOH型とNH型.⁶⁾ (Two meta-stable OH and NH forms produced from the stable CH form by photoirradiation.)

そのほかにも、Fe錯体やRu錯体で中心金属に配位したNO基やSO₂基の可逆的な光異性化、⁸⁾ ヘキサアリルビイミダゾール誘導体結晶の紫外光照射によるラジカル対の生成、⁹⁾ 紫外光照射によるラジカル¹⁰⁾ やニトレン¹¹⁾ の生成などいろいろな種類の有機結晶で準安定構造が報告されている。

3. 励起状態の構造解析

準安定構造が解析されても同じような方法では励起構造の解析が可能になるとは言えない。というのは、準安定構造は低温下では比較的長時間安定であるので、二次元検出器を使えば通常の方法で回折データの測定が可能である。しかし励起状態は低温下でも長くても数μ秒の寿命であるので、それより短い時間でないと測定できないのではないかと推定される。このような常識を破る現象が見つ

けられた。図6の白金錯体イオンを含む結晶に紫外光を照射すると励起するが、その励起三重項の寿命は約6 μ 秒とかなり長いことで知られていた。また励起状態の白金錯体はPt-Pt結合が短縮しているということが分光学的研究で推定されていた。そこで海津らはこの錯体の粉末結晶に紫外光を照射しながらX線回折パターンを調べたところ、図7に示すように高角側にシフトすることを見つけた。光照射を止めると元と同じ位置も戻ること確かめられた。¹²⁾ 高角側にシフトするということは光照射によって結晶格子が収縮することを意味しており、光照射によって膨張ではなく収縮するのは、この結晶中では白金錯体以外には考えられない。したがって白金錯体の励起状態の構造が生じたことで結晶格子の収縮が見られたと言える。しかし回折パターンは全体に高角側にシフトしていて元の基底状態の回折パターンは見られないのであるから、基底状態の格子は存在しないことになる。なぜ基底状態の格子が消えるのかが理解できず、何回も実験を繰り返すことになった。

しかし実験を繰り返すうちにようやく結晶の平衡状態という概念に気づいた。すなわち、結晶の立場から見ると光が常に照射されているので、結晶内の分子は励起状態と基底状態とを行き来しているはずである。この速度はフ

ェムト秒かピコ秒のオーダーであるから、この速度に対応して格子が変形していると結晶格子が全体として崩壊してしまうであろう。励起状態と基底状態の構造を無理なく収められる格子になっていればどちらの状態でも瞬時に取れることになる。これが結晶の平衡状態である。この平衡状態で励起状態の濃度が数%あれば、準安定構造と同様に解析可能と考えられる。

そこで早速白金錯体の単結晶に光照射しながら回折データを測定した。比較のために陽イオンを図8に示すような種々のアルキルアンモニウム塩と取り換えた白金錯体結晶についても同様に試みた。その結果は表1に示すように、いずれの結晶も光照射によって結晶の単位胞の体積が収縮しており、白金錯体のPt-Pt結合が収縮していることが明らかとなった。Pnの結晶についてこの単位胞の収縮による粉末回折パターンの変化を計算してみた。図7とまったく同じ回折パターンが得られた。このことは平衡状態に達する条件は、結晶の粒子の大きさや照射光の強度にも影響されないことが明らかとなった。さらに理論的にも予測困難なPt-P結合の収縮も見られた。最も変化の大きいBzteの結晶では、Pt-Pt結合とPt-P結合の平均の収縮は0.0127と0.0085 Åとなった。^{13),14)} この結果、光励起によって白金錯体イオンは図9の矢印のような結合の収縮

図6 白金錯体陰イオンの構造式。(Chemical formula of diplatinum complex anion.)

図7 白金錯体の粉末回折パターン。¹⁴⁾ (Powder diffraction pattern of the diplatinum complex.) 回折パターン全体が高角側にシフトする。

図8 5種のアルキルアンモニウム陽イオンの構造式と略号。(Chemical formula and abbreviation of five alkylammonium cations.)

表1 5種の塩基の異なる結晶中における基底状態と励起状態の体積変化 $\Delta(V)$ と結合距離の変化 $\Delta(\text{Pt-Pt})$, $\Delta(\text{Pt-P})$. (Difference in Unit-cell Volume (ΔV) and Bond Distances ($\Delta(\text{Pt-Pt})$ and $\Delta(\text{Pt-P})$) Between the Ground State and the Excited State in Five Crystals with Different Ammonium Cations.)

結 晶	$\Delta(V) (\text{\AA}^3)$	$\Delta(\text{Pt-Pt}) (\text{\AA})$	$\Delta(\text{Pt-P}) (\text{\AA})$
Bu	-8.02	-0.0038	-0.0069
Pn	-20.33	-0.0081	-0.0053
Bzte	-13.86	-0.0127	-0.0085
Bztbu	-5.15	-0.0031	-0.0019
Bzdmp	-5.86	-0.0019	-0.0033

図9 白金錯体イオンの光励起による構造変化の方向.¹⁴⁾
(Structural change of diplatinum complex anion by photo-excitation.)

を示している。

平衡状態で基底構造と励起構造の平均として得られた Pt-Pt 結合や Pt-P 結合の収縮が実際の励起構造ではどの程度の収縮になっているか興味がある。このことを確かめるために、SPring-8 で新たにイメージングプレートを検出器として設計された真空カメラを使って回折データが測定された。Bu の単結晶を CW He-Cd レーザー光で照射中の回折データと照射しないときの回折データを少しずらして同じイメージングプレート上に記録し、その強度差を利用して励起状態の構造とその占有率を最小二乗法で求めた。その結果 Pt-Pt 結合は $0.23 \text{ \AA}$ 短縮し、占有率は 1.4% となった。Pt-P 距離は求められなかった。ところで Bu の結晶は平衡状態では Pt-Pt 結合は $0.0038 \text{ \AA}$ 短縮すると求められているので、このときの励起構造の比率も同様に 1.4% とすると、Pt-Pt 距離は $0.27 \text{ \AA}$ 短縮しているはずであり、両方の実験はよく一致している。¹⁵⁾ 粉末状態と単結晶で同じ平衡状態に達しているの、励起構造の比率が同じ程度と推定することは合理的であろう。

4. 励起構造の時分割構造解析

類似の白金錯体結晶について Coppens らは時分割測定の結果を報告した。アメリカの放射光実験施設 NSLF で、 $196 \mu\text{s}$ のパルス X 線を使い、図 10 のように同じ周期のパルスレーザー光を白金錯体結晶に照射して、X 線パルスの直前で励起させるように装置を組み上げた。X 線パルスの幅は $33 \mu\text{s}$ であり、測定温度は 17 K である。十分な強度の回折データを振動法で測定した後に、光照射しないで回折データを同様に測定した。結晶を少しずつ回転させながら同様に光照射中と光照射しないときの回折データを測定した。先ほどの真空カメラのデータ解析と同様に、光照射中と光照射しないときの強度データの差を利用して、励起構造とその占有率を求めた。その結果、Pt-Pt 距離は $0.28(9) \text{ \AA}$ 収縮し、占有率は 2.0% と求められた。励起の $33 \mu\text{s}$ 後の構造が得られたことになる。¹⁶⁾ この方法は非常に有力な方法であるが、パルスレーザーで結晶の内部の分子まで励起させることが非常に難しく、内部の分子まで短時間で励起させると照射光の熱で分子構造

図10 時分割解析のデータ測定スキーム.¹⁶⁾ (Scheme for time-resolved data collection.) レーザーパルスは X 線パルスと同じ間隔で X 線パルスの直前に結晶を照射する。X 線パルスの幅は $33 \mu\text{s}$ で間隔は $196 \mu\text{s}$ 。

の乱れが生じやすいと思われるからである。しかしこのような方法でも、励起状態の濃度は同程度であり、Pt-Pt 距離の収縮も同程度であることは注目すべき事実である。

5. ピコ秒オーダーの時分割解析

さらに短い周期のパルス X 線とパルスレーザー光を組み合わせて、有機分子の励起構造の解析例が報告された。図 11a の N,N-ジメチルアミノベンズニトリルは 1 分子内に電子供与性の置換基と電子吸引性の置換基をもち、分光学的研究から励起状態の寿命は 1.9 ns と求められている。励起状態の寿命以内にパルス X 線で回折データを測定することを目指して、ヨーロッパの放射光実験施設 ESRF で、 150 fs のパルス幅のパルスレーザー光を室温で粉末結晶に照射し、照射直後に 100 ps 幅で波長が $0.753 \text{ \AA}$ のパルス X 線を照射してその回折データをイメージングプレートで測定した。この測定を繰り返して回折強度を積分して、照射 100 ps 後の粉末回折パターンを測定した。Riedveld 法で解析すると、分子が励起して変形している構造が得られた。図 11b に示すように、光照射前には N,N-ジメチルアミノ基はベンゼン環に対して 13° 折れ曲がっていたが、励起状態では平面に近づいて 3° となる。同時にジメチルアミノ基は C-N 基を軸として 10° 回転する。この回転は 1500 ps 後には元に戻る。¹⁷⁾ 非常に注目すべき結果であるが、パルス光の照射でこのように大きな分子変形が起こることについては疑問がある。粉末回折パターンからの解析はデータの正確さがそのまま構造に反映されるので、単結晶を使った解析が望まれる。

励起構造ではないが、光照射によって強誘電体に可逆的に相転移する現象が ESRF の同じグループで測定された。図 12 に示すように、電荷移動型錯体のテトラシアフルバレンと p-クロラニルの結晶構造は室温では b 軸方向に等間隔で並んでいる。前記の実験と同様に、単結晶に 300 fs のパルスレーザー光で X 線パルスの直前に光照射し、 100 ps 幅の X 線パルスで回折データを測定した。

図11 N,N-ジアミノベンズニトリルの構造式と光照射による構造変化.¹⁷⁾ (Chemical formula of N,N-diaminobenzonitrile and photo-induced structural change.) (a) 構造式, (b) 光照射によるジメチルアミノ基の構造変化. ジメチルアミノ基はベンゼン環と共平面に近くなり, 同時にN-C結合の回りで回転する.

図12 テトラチアフルバレンとp-クロラニルの複合体の構造式. (Chemical formula of tetrathiafulvalene and p-chloranil.)

図13に各反射強度の時間変化を示している. 100 ps 後から徐々に変化し, 1 ns 後にはほぼ平衡に達している. 非常に特徴的な変化は, 光照射前は空間群 $P2_1/n$ で, 0k0 は消滅則で消える反射が, 照射後は030が現れて, Pn になることである. 光照射2 ns 前の構造と, 光照射1 ns 後の構造を解析した. 図14に両者を比較している. このような変化は分光学的結果とも一致している. この構造変化の特徴は, 光照射によって相転移が誘起されて結晶全体にわたって構造が短時間で変化したという集合体の動きが加わったために, このような短時間で結晶全体の変化を示す消滅則の変化が見られている.¹⁸⁾ この点は1分子が

日本結晶学会誌 第46巻 第1号 (2004)

図13 レーザー光照射前後の回折斑点の強度変化.¹⁸⁾ (Intensity change in diffraction spots before and after the laser pulse.)

図14 光誘起相転移前後の構造変化.¹⁸⁾ (Structural change before and after photo-induced phase transition.) (a) 照射前の構造では2分子が等間隔, (b) 光照射後の構造では片方の分子に近寄る.

孤立して変化する励起構造の変化と比べて有利な点であり, このような短時間で明確な結果が得られた原因であろう.

6. 測定器の開発

このような時分割構造解析の検出器としてはイメージングプレート (IP) か CCD が使われてきた. これらはある一定時間データを溜め込む必要があるため, 何回かのパルス X 線からの回折データを積分することが不可欠である. そうすると光照射に対して可逆的に変化する現象であることが必須の条件となる. しかし可逆的に進行する現象なら, 連続的に X 線を照射していれば, 光照射前の状態と光照射中の状態が熱力学的な平衡状態になり, 照射中の状態の濃度が一定値を超えれば, 通常の解析でも観測されるはずである. 一定値を超えていなければ時分割解析も不可能である. したがって, 本来の意味で時分割解析を目指すためには, 1 個ずつのフォトン計測できる検出器の開発が不可欠である.

筆者らはこれまで谷森らと共同で MSGC (Multi-Strip-Gas-Counter) を開発してきた. この装置を使えば, 1 秒以下で構造解析が可能であることが示された.¹⁹⁾ MSGC は

図 15 白金錯体結晶の光照射による回折斑点の動き.²⁰⁾ (Gradual change in diffraction angle of the photo-irradiated diplatinum complex crystal.) (a) 光照射オン前後と (b) 光照射オフの時点での回折角の変化。矢印の時点で ON-OFF。光照射 ON-OFF 直後数秒間は特別な変化を示す。照射すると回折角度は減少し、光照射を止めると元に復帰する。約 20 秒露光では変化は収斂していない。

10 ナノ秒でデータのやり取りができるので、マイクロ秒の変化には対応できると予想されている。最近この装置を放射光実験施設 SPring-8 に設置して時分割測定を試みた。白金錯体の単結晶にキセノン光を照射し、1 個の回折斑点の回折角を秒単位で追跡した。現段階では強度が十分でないで、1 回の測定では精度良いデータは得られないので、数十回の積分値を使っているが、図 15 に示すように、光照射直後から徐々に回折角は増加して、結晶格子が収縮しているのが観測される。この変化は 20 秒後でもまだ平衡に達していない。この時点で光照射を止めると回折角は減少し、結晶格子は元の大きさに増加し始める。²⁰⁾ レーザー光はどフォトン数が多くないこともあるが、この結果は結晶構造全体の変化は分子 1 個の変化に比べてはるかに遅く、回折現象で見える構造変化はミリ秒やマイクロ秒でも十分追跡可能ではないかと推測される。

7. おわりに

定量的な時分割構造解析の実験はようやく始まったば

かりである。しかし光誘起相転移や励起構造状態の構造など、これまで考えもつかなかった速い構造変化が観測されるようになった。高輝度の放射光の利用と MSGC の欠点を克服した新たな時分割測定の検出器 (MPGC) の開発で、マイクロ秒やナノ秒で変化する過程を見ることも可能になるであろう。21 世紀は動的過程の構造を解析する時代となるであろう。

文 献

- 1) Moffat: *Chem. Rev.* **101**, 1569 (2001).
- 2) Y. Ohashi: *Acc. Chem. Res.* **21**, 268 (1988).
- 3) Y. Ohashi: *Acta Crystallorg.* **A54**, 842 (1998).
- 4) 大橋裕二: 日本結晶学会誌 **37** 1-3 (1995).
- 5) J. Harada, H. Uekusa and Y. Ohashi: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5809 (1999).
- 6) P. Naumov, A. Sekine, H. Uekusa and Y. Ohashi: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8540 (2002).
- 7) P. Naumov and Y. Ohashi: *J. Phys. Org. Chem.*, in press.
- 8) P. Coppens, D. V. Fomitchev, M. D. Carducci and K. Culp: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 865 (1998).
- 9) M. Kawano, T. Sano, J. Abe and Y. Ohashi: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8106 (1999).
- 10) M. Kawano, K. Hirai, H. Tomioka and Y. Ohashi: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6904 (2001).
- 11) T. Takayama, M. Kawano, H. Uekusa, Y. Ohashi and T. Sugawara: *Helv. Chim. Acta* **86**, 1352 (2003).
- 12) T. Ikagawa, T. Okumura, T. Otsuka and Y. Kaizu: *Chem. Lett.* 829 (1997).
- 13) N. Yasuda, M. Kanazawa, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.* **31**, 1132 (2002).
- 14) N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 15) Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi, K. Toriumi, N. Yasuda, H. Uekusa and Y. Ohashi: *Chem. Lett.* **32**, 62 (2003).
- 16) C. D. Kim., S. Pillet, G. Wu, W. K. Fullagar and P. Coppens: *Acta Crystallogr.* **A58**, 133 (2002).
- 17) S. Techert, F. Schotte and M. Wulff: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2030 (2001).
- 18) E. Collet, M. L. Cailleau, M. B. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller and S. Techert: *Science* **300**, 612 (2003).
- 19) A. Ochi, H. Uekusa, T. Tanimori, Y. Ohashi, H. Toyokawa, Y. Nishi, Y. Nishi, T. Nagayoshi and S. Koishi: *Nucl. Inst. & Met. Phys. Res.* **A467-468**, 1148 (2001).
- 20) N. Yasuda, H. Uekusa, Y. Ohashi, T. Tanimori, T. Tajima, Y. Nishi, Y. Tsuji and S. Adachi: *Chem. Lett.*, submitted.

プロフィール

大橋裕二 Yuji OHASHI

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
Department of Chemistry and Materials Science,
Tokyo Institute of Technology
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551,
Japan

e-mail: yohashi@cms.titech.ac.jp

最終学歴: 東京大学大学院理学系研究科博士課程
中退

専門分野: 結晶化学, 不安定構造の X 線解析