



## ● 分子構造と磁気構造

公募A班 三野 広幸

名古屋大学の三野と申します。学生の頃から電子スピン共鳴 (ESR)、特に光合成の研究に携わってまいりました。マイクロ波技術はここ数十年大きく発展いたしました。マイクロ波領域を用いる ESR 法でも、かつてはできなかった測定が可能になってまいりました。学生時代には携帯電話もなかった事を思えば隔世の感があります。しかし、できないことはまだまだたくさんあると痛感する毎日です。

“ESR は他の分光法に比べてわかりにくい“ということを聞くことがあります。しかし、ESR の解釈はスピン系のみによるシンプルな量子力学に従うため、一般的な他の分光法よりはるかに単純です。むしろ一般的な分光法では量子力学的な解釈がしきれないので、複雑な部分に触れていないのが実情だと思います。分光学としての手法が最も進んでいるのは NMR だと思いますが、NMR の場合には核の相互作用範囲は 10 Å 程度です。一方、ESR において電子の相互作用は 100 Å と長距離です。そうするとスピン系だけを考えると、いっても相互作用が広範囲にわたるため必要な情報が埋もれてしまいがちです。相互作用には、短距離では原子間相互作用、長距離ではタンパク間にまたがるものまで含まれます。そのため、標準的な ESR 測定の場合には信号の解釈は難しくなります。埋もれた個々の相互作用の情報を取り出す工夫が ESR の専門家の役目といえるかと思えます。

分子科学における“磁気構造”なるものはずいぶん抽象的なものなのかなと思います。磁気構造での議論の中心となるのは交換相互作用“ $J$ ”です。日常的に使っている人にとっては当たり前の概念なのでしょうが、生物系の方に説明するとなるとなかなか難しいものではないでしょうか。“ $J$ がわかれば構造がわかるのか”と尋ねられることもあるのですが、別に構造を知りたいのなら他の方法があるわけですが、磁気構造はリアルな分子構造の内側の顔といえるかもしれません。

最近では、量子化学計算も汎用化され、専門家でなくても計算することが可能になってきましたが、磁気構造との関係については誤解されていると感じることもあります。“ESR で見ているスピン反転は小さなエネルギーだから分子構造のエネルギーの議論において磁気構造は無視してもかまわない”といわれることもしばしばあります。確かに ESR で見ているスピン反転というのは小さなエネルギーです。しかし、軌道を決定した時点で分子上のスピンの向きはその軌道の固有の値として決まってしまうので、ESR で観測されるパラメーターというのは軌道の性質そのもの

になります。つまり、分子軌道を実験的に検証できるのが磁性であるといえるかと思えます。

本計画での私の研究課題として、マンガングラスタ一の  $S_2$  状態の異性体構造に焦点を当てています。 $S_2$  状態では 2 つの異性体構造の存在が以前から ESR で検出されています。一つは  $g = 2$  マルチライン信号と呼ばれる信号で、酸素発生へのマンガンの直接関与を初めて示した歴史的な信号です。 $g = 2$  信号はマンガンの超微細構造も明確で、ESR による酸素発生系の研究ではこの信号についてのものが圧倒的に多いです。もう一つは  $g = 4$  信号と呼ばれる信号です。 $g = 4$  信号は超微細構造が見えず、また高スピン ( $S = 5/2$ ) であるということから  $g = 2$  マルチライン信号のように詳細な解析を行うことがなかなか困難です。2011 年に X 線結晶構造解析からマンガングラスタ一の“ゆがんだ椅子構造”が発表され大きなインパクトになりました [1]。それに続いて  $S_2$  の異性体構造の存在が量子化学計算によりドイツのグループと日本の山口先生のグループにより提案されています [2,3]。結晶構造、量子化学計算、ESR の結果は一見とてもよく対応しているように思えます。三者はそれぞれ専門的であり詳細の理解のためには“言葉の壁”を超える必要があります。その点ではドイツのグループは異分野での連携をうまくやっているように見受けられます。しかし、連携しているがゆえに整合性の中に隠れた問題点を理解するのはなかなか困難でもあります。実際、 $g = 4$  信号は今のところきちんと解釈できているわけではありません [4]。また、 $S_2$  状態には  $g = 4$  に見よく似た  $g = 5$  という別の状態が存在しており、こちらの状態が  $S_3$  状態との遷移に関係している可能性もあります [5]。このあたりの異性体構造が反応機構に与える解釈については ESR 単独での解釈だけでは難しいところです。本新学術をとおして、日本でも他分野間での連携の機会があることを幸いに思います。

### 参考文献

- [1] Umena et al. Nature (2011) **473**, 55-60.
- [2] Pantazis et al. Angew. Chem. (2012) **51**, 9935-9940.
- [3] Isobe et al. Dalton Trans. (2012) **41**, 13727-13740.
- [4] Mino and Nagashima, J. Phys. Chem. B. (2020) **124**, 128-133
- [5] Taguchi et al., J. Phys. Chem. B. (2020) **124**, 5531-5537

新学術領域「革新的光物質変換」ニューズレター  
 第3巻・第10号 (通算第34号) 令和2年10月1日発行  
 発行責任者: 沈 建仁 (岡山大学 異分野基礎科学研究所)  
 編集責任者: 八木政行 (新潟大学 自然科学系)  
<http://photoenergy-conv.net/>