

研究種目：基盤研究 B

研究期間：2007～2009

課題番号：19350008

研究課題名（和文） ピコ秒時間分解能の磁気共鳴法開発と光化学素過程の研究

研究課題名（英文） Development of pico-second time-resolved magnetic resonance spectrometer and its application for study of photochemical processes

研究代表者

河合 明雄 (KAWAI AKIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50262259

研究成果の概要（和文）：MRIなどに代表されるような広い分野で活用される磁気共鳴装置は、短寿命活性化学種の観測には不向きな装置である。この問題点の解決を目指し、最高でピコ秒時間分解能をもつ磁気共鳴分光装置を、レーザー光磁気効果を利用した原理に基づいて設計製作した。このような装置を用い、光化学反応や光物理過程で発生するスピン分極した常磁性分子の超高速観測実験を行い、装置の利点や欠点について総括した。

研究成果の概要（英文）：Magnetic resonance spectrometer such as MRI in medical care is a powerful and useful apparatus but its low time resolution prohibits us from observing short-lifetime reactive species. To solve this problem, a novel type magnetic resonance spectrometer based on laser opto-magnetic effects has been developed in this study. Several common photochemical and photophysical processes were measured as test of the spectrometer, which gave us some problems to be solved in near future.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
19年度	12,600,000	3,780,000	16,380,000
20年度	1,900,000	570,000	2,470,000
21年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：凝縮相光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：超高速磁気共鳴、光化学、スピン分極、光物理、超精密計測、ラジカル

1. 研究開始当初の背景

磁気共鳴法は、緩和時間測定による医療用MRIや材料の物性評価、タンパク質などの複雑な化合物の構造決定など社会への貢献度が高く、これらを実現した観測法の開発研究はいずれもノーベル賞（1991 Ernst, 2002 Wüthrich, 2003 Lauterber, Mansfield）を受けている。このような構

造決定に優れかつダイナミクスも研究できる磁気共鳴法は光物理化学の研究分野でも有益で、例えばESR法が光励起状態や反応中間体ラジカルなど電子スピンをもつ化学種の構造決定とダイナミクス研究に貢献している。光励起から始まる一連の現象は、大気環境化学、光合成や光機能材料開発など幅広い分野で重要で、新規現象

の発見や機構解明は基礎研究として意義が高い。光物理化学研究では高速な変化を直接観測することが不可欠で、これまでにパルス ESR 法や工夫をこらした時間分解 ESR 法のような高速応答可能な ESR 法の活用が進められてきた。しかし、現代の高速 ESR 測定には以下の3点で問題があった。

(1)時間分解能： ESR 法はマイクロ波共振器を用いるため、時定数の制約から時間分解能が最高でも数 10 ナノ秒である。化学で重要な分子の回転や振動の時間スケール（サブナノ秒）には程遠い。

(2)感度： ESR 法の感度は決して高くなく、時間分解測定のような雑音対策の必要な測定には多くの工夫が必要となる。

(3)水溶液サンプル： プローブのマイクロ波は水に吸収されやすく、ESR 測定が困難。感度に関し、私は α と β スピンの量比が熱分布から大きく外れた動的電子スピン分極（スピン分極）を利用して ESR 信号を増大させる方法を考え、これに資するスピン分極発生現象の発見と機構解明に取り組んできた。その大きな成果の例として、レーザー励起分子ラジカル間衝突でのスピン分極発生を報告（Kawai, A et. al, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9130 (1991)、被引用数 134 件）し、その後の実験で立証している。このようなスピン分極発生現象を使えば、レーザーで ESR 信号強度を増大させることができる。一方(1)は、現状の ESR 法では致命的な問題である。(3)は、実験の自由度を大きく低下させているのが実状である。

最近、マイクロ波共振器を用いないタイプの磁気共鳴法が半導体技術のスピン트로ニクス分野で発展してきた。この分野では半導体デバイス中で起きる電子スピン現象の観測に超高速の ESR 測定が必要になっている。新しいタイプの磁気共鳴法では、電子スピンがつくる磁化の運動をプローブ光の磁気光学効果を使って観測する（Awschalom, D. D

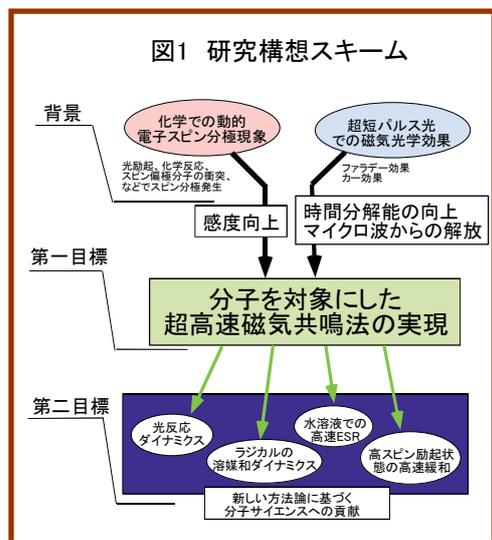
et. al, *Science* **306**, 1910 (2004) など)。観測の時間分解能に関しては、これらの研究のように用いるレーザー光源で調整できる。しかし高い測定感度が要求される点は問題が大きく、半導体ナノ粒子のスピン偏極電子のような特殊な対象に限り成功している。

2. 研究の目的

本研究では、スピン트로ニクス分野で発展してきた新しい磁気共鳴の方法と化学物質に発生する電子スピン分極の活用を行うことで、図1の構想のような分子を対象にした超高速磁気共鳴の実現を目指す。従来、ESR 分光法は、光化学反応の中間体であるラジカルや三重項を選択的に観測できることから、光物理や光化学素過程を理解するための有力な測定手段として用いられてきた。本研究で目指す時間分解能の高い磁気共鳴法を電子スピンが関わる光励起緩和とそれに続く化学反応の研究に適用することで、光物理や光化学過程の理解がより進展すると期待している。製作する装置におけるプローブ光には、ピコ秒パルスレーザーを用いてサブナノ秒領域の時間分解能を確保する。低い感度を補うためには、私がこれまで積み上げてきた化学物質に関する電子スピン分極研究の成果を活用する。この工夫により、世界で唯一の化学研究で使用できるピコ秒時間分解能の磁気共鳴法を開発し、これまで未知であったサブナノ秒領域の電子スピン情報に基づくダイナミクス研究や分子構造決定を、広範な光物理化学の系で展開する。光分解や項間交差などの基礎的な過程から酸化チタン界面での光化学反応のような応用分野まで広く観測対象とし、光合成や光機能材料開発、光重合、大気環境化学など幅広い分野で新規現象の発見や機構解明を行い、基礎から応用まで広く貢献することを目指す。

3. 研究の方法

本研究は、新しい原理に基づく分光装置を開発することが最大の目的であるため、装置設計と製作、および装置の性能を検証するのにふさわしいモデル系を探求することが主な研究内容となる。光検出による超高速 ESR 分光法の開発のためには、ピコ秒超短パルスレーザーと独自設計の光磁気効果の観測システムを併用した実験装置を開発する。また、観測に必要な電子スピン分極発生現象について、従来の時間分解 ESR 法による研究を行い、本研究で開発する装置の性能評価に最も適した化学反応系を探る。候補となる系の条件としては、(1)光によって大きなスピン分極が発生し、その寿命が数 ns 以上あること、(2)水中の現象、特に二酸化チタンなどの光触媒の系やたんぱく質などの生体系であること、(3)長時間の光照射に耐える安



定なスピン分極発生の系であること、などが挙げられる。各々の系について、スピン分極の大きさや発生の時間変化、化学的な安定性などを評価する。よい候補が決まったら、開発した実験装置を用いて超高速磁気共鳴スペクトルの測定を試み、開発する装置の長所や短所について考察し、将来の改良に向けた道筋を確立する。

4. 研究成果

2007年度は、製作する装置に用いるピコ秒YAGレーザーの機種選定と調達、磁気光学効果測定のための光学系の詳細の設計、試料を設置する永久磁石や電磁石を備えたセルホルダーの設計など、主に機器や部品の設計と調達を行った。当初、溶液での実験のみを計画したが、より広い適用範囲を目指して気体への展開を考案し、常磁性気体である酸素やNOなどの観測用に、気体試料を高濃度すなわち高圧にするための高圧セルも製作した。

図2 実験装置概略図

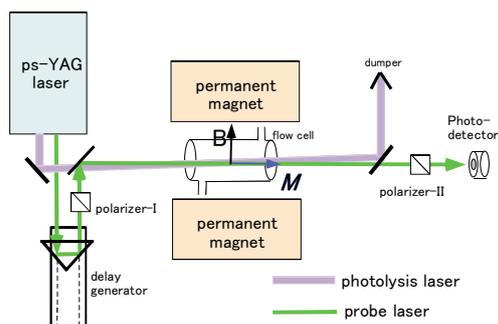


図2は、本研究で開発した光学システムの概略図である。このシステムでは、導入した1台のピコ秒YAGレーザーで(1)ラジカルや光励起状態生成用の励起パルス、(2)ファラデー回転プローブ用のパルス、の2つの直線偏光した超短パルス光を出力する。励起パルスによる光分解反応などにより、セル中にラジカルや三重項などを作って磁化を発生させる。遅延時間を置いてプローブパルスを入射し、磁気光学効果（ここではファラデー効果）で磁化を検出する。溶液サンプル用セルはフロータイプとし、永久磁石または電磁石の作る磁場中に設置する。永久磁石にはネオジウム磁石を採用し、磁場強度が最大4000 Gauss程度でセル全体を均一磁場でカバーする設計とした。ファラデー効果の測定では、polarizerを透過するプローブ光強度が最大になる角度を測定する。磁場とプローブレザーの配置は、磁場ベクトルとレーザーの波数ベクトルが垂直（Voigt配置）の場合と平行（Faraday配置）の両方を検討した。

装置製作と並行し、モデル系選定のための時間分解 ESR を用いた実験を行った。2007 年度に検討した系は、光重合でよく用いられる重合開始剤の有機溶媒中における光分解反応で、リン中心ラジカル、アルカン系やベンゾイル系のラジカルなどの観測を行った。各ラジカルに対し、パルス ESR 法などによってスピン分極の大きさを決定し、広範な反応系に対してスピン分極強度と分解反応の速さなどとの関係の考察を行った。化学反応を伴わない試料としては、常磁性分子の光励起状態緩和によるスピン分極発生の系、および磁性液体の系を検討した。前者としては図3のような試料を用いた。この試料では、芳香環部分が紫外線を吸収して励起状態となるが、ニトロキシドラジカル部位を有するために分子内でラジカル誘起緩和が起こる。その際、

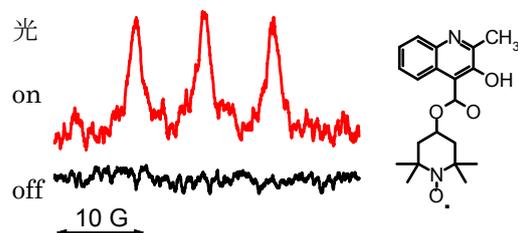


図3 光励起緩和で電子スピン分極が発生する TEMPO ラジカル含有試料（右）と光照射で得られた時間分解 ESR スペクトル

化学反応を伴わずにスピン分極が発生することを時間分解 ESR 測定（図3のスペクトル）で確認した。また、磁性液体試料としては、液体が全てニトロキシド系ラジカル分子で構成されているラジカルイオン液体を独自に合成開発した。これにより、装置のセル形状に合わせて自由に試料の形を変えられる常磁性液体サンプルを得た。この試料は可視波長域に吸収帯をもつため、532nm を用いた磁気光学効果のモデル的な測定試料として期待した。

2008年度は、磁気光学効果を見るために必要な磁場の発生源として、電磁石つきセルの設計製作を行った。超短パルスレーザーの磁気光学効果によるラーモア歳差運動観測を行う光学システムでは、用いる磁場の強度に関し、(1)ファラデー回転周波数がレーザーの時間分解能で検出可能な領域にする、(2)光反応の際に発生するスピン分極をなるべく大きくする、の2点を考慮する必要があった。この条件について理論計算し、1000~3000 Gauss が適当と結論し、0~4000 Gauss 程度までを発生させることのできる常伝導電磁石を導入した。その後、設置された電磁石の形状をもとにレーザー光路の設計を行った。

測定システムの製作と並行し、試運転に用

いるのに適した観測対象を模索する予備実験を継続した。紫外線照射で効率よく分解しかつ大きなスピン分極を発生する分子が適しているため、時間分解 ESR 装置で光分解生成ラジカルのスピン分極強度測定を行った。いくつかの系を検討し、図 4 のようなイミド系ラジカルを生成するオキシムエステル類の光分解反応の系が、これまでモデルとして想定していたりん系ラジカルと同じくらい強いスピン分極を生成することを見出した。また、水溶液試料でスピン分極を安定に発生する系として、ローズベンガルなどの色素と TEMPO ラジカルの系が熱分布の数倍におよぶスピン分極を生じることを見出した。また生体分子の系としては、アルブミン中のトリプトファン残基が水溶液中の TEMPO と衝突する系で大きなスピン分極を生じることを見出した。

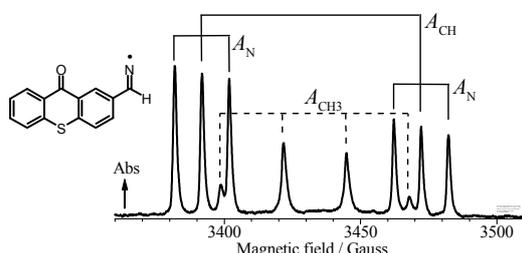


図 4 オキシムエステル化合物の光分解で生じた大きなスピン分極をもつラジカルであるイミドとメチルの時間分解 ESR スペクトル

2009 年度は製作した超短パルスレーザーの磁気光学効果によるラーモア歳差運動観測を行う光学システムを用い、いくつかのモデル分子系に対して超高速時間分解 ESR スペクトルの測定を試みた。オキシムエステル系の化合物やりんを含む芳香族ケトン類は、分光計測でピコ秒台の速い光分解反応が起きることがわかっている。これらの系をパルス ESR 法で観測し、ラジカルの生成速度がサブナノ秒であることを磁化の測定からも確認した。また、レーザー照射直後の数百ナノ秒間は極めて大きな非熱分布電子スピンによる巨大磁化が発生することも確認した。これらのサンプル溶液を観測対象に選別し、制作した装置内に設置されている小型の電磁石中のフローセル中を通し、ピコ秒励起による光分解を行った。電磁石から発生させることのできる磁場 0~4000 ガウスの範囲の様々な磁場に対して光分解とファラデー効果による磁化の観測実験を行ったが、モニターに用いるファラデー回転用のプローブ光を検出する光学系の設置に問題があり、明瞭にラーモア周波数を決定するに耐えるだけの磁化の時間変化は観測できなかった。この結果をもとに、プローブに用いる偏光のクオリティーの問題や、ファラデー効果が大きく発現

するプローブ波長の選別が大切であるとの考察を行った。装置の組み立て作業は既に終了しているため、研究期間終了後は、ピコ秒レーザーの波長を変換するなどの工夫をすることで明瞭なファラデー効果の超高速時間分解観測を行う。これにより、本研究の最終的な目的であるピコ秒時間分解磁気共鳴分光計測の実現を目指す予定である。

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 10 件)

- ① Akio Kawai, Shuichi Mori, Kazuhide Tsuji, Kazuhiko Shibuya, "CIDEP created by the quenching of photo-excited tryptophan at protein surface: A challenge to CIDEP probing of protein structural changes", Appl.Magn.Reson., 38, 206-215, 2010, 査読有
- ② Akio Kawai, Daiki Kawamori, Tomoo Monji, Tooru Asaka, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya, "Photochromic Reaction of a Novel Room Temperature Ionic Liquid: 2-Phenylazo-1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(pentafluoroethyl-sulfonyl) amide", Chem.Lett. 39, 230-231 2010, 査読有
- ③ Akira Ida, Eiji Furui, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya, "Kinetic study on the photoabsorption process of gaseous O₂ dimol at 630 nm in a wide pressure range", Chem.Phys.Lett., 488, 130-134, 2010, 査読有
- ④ Tooru Asaka, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya, "Photochromism of 3-butyl-1-methyl-2-phenylazoimidazolium in room temperature ionic liquids", J.Photochem.Photobiol.A Chemistry, 209, 12-18, 2010, 査読有
- ⑤ Yusuke Miyake, Takehiro Hidemori, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya, Shinichi Koguchi, Tomoya Kitazume, "EPR Study on Rotational Diffusion in Viscous Ionic Liquids: Analysis by a Fractional Stokes-Einstein-Debye Law", Chem.Lett., 38, 124-125, 2009, 査読有
- ⑥ Nobuyuki Akai, Parazs David, Akio Kawai, and Kazuhiko Shibuya, "Cryogenic Neon Matrix-isolation FTIR Spectroscopy of Evaporated Ionic Liquids: Geometrical Structure of Cation Anion 1:1 Pair in the Gas Phase", J.Phys.Chem.B 113, 4756-4762, 2009, 査読有
- ⑦ Eiji Furui, Akira Ida, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya, "Observation of collision-induced near-IR emission of singlet oxygen O₂ a¹Δ_g generated by visible light excitation of gaseous O₂ dimol", Chem.Phys.Lett., 471, 45-49, 2009, 査読有

〔学会発表〕(計 72 件)

① Takehiro Shiozaki, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya "Triplet excited state quenching by molecular oxygen in ionic liquids", ACS meeting, March 20-25, 2010, San Francisco, U.S.A.

② Akio Kawai, Shuichi Mori and Kazuhiko Shibuya, "Spin polarization created at the quenching of photo-excited tryptophan by free radicals in solution and at protein surfaces", 11th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, August 9-14, 2009, St.Catherines, Canada.

③ Akio Kawai and Kazuhiko Shibuya, "Photo- and thermal-isomerization reactions of phenylazo substituted ionic liquids", Mejiro One-day Symposium on Ionic Liquids - Structure and Dynamics, June 30, 2009, Tokyo, Japan.

④ Akio Kawai, Takehiro Hidemori, Yusuke Miyake, and Kazuhiko Shibuya, "Solvation and diffusion dynamics of paramagnetic molecules in ionic liquids as studied by EPR spectroscopy", International Symposium on Structure and Dynamics of ionic liquids in Kanazawa, September 2-3, 2008, Kanazawa, Japan.

⑤ Akio Kawai, Yusuke Miyake, Takehiro Shiozaki, Tohru Asaka, Takehiro Hidemori, Nobuyuki Akai and Kazuhiko Shibuya, "Slow rotational motion of triplet porphyrin dimer in ionic liquids at room temperature as studied by time-resolved EPR spectroscopy", A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology, November 6-9, 2007, Shizuoka, Japan.

⑥ Akio Kawai, Takehiro Hidemori, Yusuke Miyake, Tohru Asaka and Kazuhiko Shibuya, "Local solvated structure and slow rotational motion of paramagnetic molecules in room temperature ionic liquid", 2nd International congress on ionic liquid, August 5-10, 2007, Yokohama, Japan.

⑦ Akio Kawai, Takehiro Hidemori, Yusuke Miyake, Tohru Asaka and Kazuhiko Shibuya, "Rotational motion of photochemical intermediate paramagnetic molecules", Structure and Dynamics of ionic liquid, August 2-4, 2007, Chiba, Japan.

⑧ Akio Kawai, Takahito Fuse, Hajime Terazono and Kazuhiko Shibuya, "CIDEP study on the quenching of singlet oxygen molecule by free radicals", IIX International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena, June 18-23, 2007, Venice, Italy.

〔その他〕

ホームページ等

強光子場科学研究懇談 JILS Newsletter
に 2009 年 2 月に行った講演内容が掲載
(<http://www.jils.jp/>)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 明雄 (KAWAI AKIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 50262259

(2) 研究分担者

無し ()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

無し ()

研究者番号 :