

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350004

研究課題名(和文)近接場光励起による電子スピン分極発生を利用した界面磁気共鳴法の開発

研究課題名(英文)Magnetic resonance utilizing electron spin polarization created by evanescent light excitation

研究代表者

河合 明雄(Kawai, Akio)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50262259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：固液界面近傍の液相の特異な物性と化学反応への影響を解明するため、界面近傍に特異的な計測法の開発を行った。研究では、近接場光を利用した界面近傍のみの光照射により、(1)可視紫外吸収スペクトル測定を行う装置、(2)界面近傍の分子のみに電子スピン分極を発生させてESR測定する装置、を対象とした。(1)の装置では、界面近傍の色素分子の吸収スペクトル測定を行い、近接場光を用いた光照射法での問題点などを洗い出し、分光計測の実用化を進めた。またレーザー励起と同期した過渡吸収測定を行い、ポルフィリン誘導体の三重項緩和機構と並進拡散の考察を行った。(2)のESR装置は、共振器に内蔵する光学セルの製作を行った。

研究成果の概要(英文)：To investigate chemical reaction and diffusion dynamics near solid-liquid interface region, novel spectroscopic methods were developed. Two different types of spectrometer were built: One is a UV/Vis optical absorption spectrometry utilizing evanescent wave light irradiation and the other is an electron spin polarization assisted ESR apparatus utilizing evanescent light excitation of molecules near the interface. By the optical spectrometer, steady state absorption spectra of dye molecules in ionic liquids were observed for near interface region. Triplet relaxation process near the interface was also observed by a transient absorption method utilizing evanescent wave light as a probe of the triplet dye molecules. During the development of novel spectrometers, several important factors for successful measurements were summarized. As for the ESR apparatus, a unique cell which can be placed inside of ESR cavity was built. Trial ESR measurements have just started.

研究分野：物理化学

キーワード：全反射分光 近接場光 三重項 電子スピン分極 可視紫外分光 光化学反応 イオン液体 光分解

### 1. 研究開始当初の背景

磁気共鳴分光法は、優れた分子構造決定能力をもち、かつ MRI に代表されるように位置選択的な測定も可能なため、科学や医学の広い分野で使われている。磁気共鳴分光法の問題点の一つは、その感度低さで、微量な試料や微小領域の計測については、困難な場合が多い。私は、分子の光励起で常磁性化学種に生じる電子スピンの非熱分布状態、すなわち電子スピン分極に注目し、光を吸収した分子およびそれに関わった分子のみを選択的に計測する ESR 分光法の開発に取り組んでいる。電子スピン分極は、ESR 検出感度を飛躍的に高めるため、電子スピン分極をもつ分子は時間分解で ESR 計測することができる。このような方法は、光化学反応や生体分子の光応答に関する研究で盛んに用いられている。例えば私は、活性酸素の一種として注目される一重項酸素について、極めて大きな電子スピン分極が発生することを見出した。この電子スピン分極を時間分解 ESR 計測することで、一重項酸素の寿命を測定する方法を開発した。さらに、電子スピン分極の大きさから、酸素とラジカルの衝突分子間ポテンシャルに関する情報を得ている。また関連分野では、近年、ラジカルのスピン分極がラジカルに溶媒和した溶媒分子の核スピンの移動する Overhauser 効果を利用し、溶媒和構造に関する NMR 研究も展開されている。このようなスピン分極を利用する磁気共鳴法は、工夫しだいで計測対象を広い分野に展開可能である。

本提案研究では、今後の解明が大切と考えられる未知な観測対象の一つとして、固液界面近傍における液相をあげた。このような液相では、固体との界面の影響を受けて特殊な液体物性が発現する可能性がある。固体界面近傍の液相は、電極反応、触媒反応など、学問的にも実用上も重要な化学反応の宝庫であるが、その領域を選択的に観測することは困難を伴う。従って、このような界面近傍液相を計測するために、これまで一般的には利用されていなかった現象に着目し、新規な原理に基づく実験手法を開発したいと考えた。そこで利用する現象が、近接場光による分子励起や、その光励起による電子スピン分極発生である。

### 2. 研究の目的

固液界面近傍における液相での分子ダイナミクスは、通常のバルク液相中とは異なると指摘されている。このような界面近傍では、液相の光励起状態緩和や光反応も、特異なダイナミクスに支配される可能性が高い。このような界面近傍での光励起緩和や反応は、光触媒に代表されるような応用的側面も含めて、大変興味深い。界面近傍での光反応ダイナミクスを研究するには、界面領域の分子を選択的に励起し、かつ選

択的に観測する必要がある。このような観測は簡便な方法がなく、新しい観測法を開発することは界面の関わる現象全般に大きな貢献をし得る重要な研究課題である。

界面領域の光励起には、近年の研究で近接場光の利用が知られるようになった。可視紫外波長領域の近接場光を使えば、固液界面から 100nm 程度の領域の分子を選択励起することで、吸収法や蛍光分光法などによる観測が原理的には可能である。また、励起された分子が常磁性種で、励起によって電子スピン分極を持つ場合、その分子のみが時間分解 ESR で観測可能になる。私は、このような近接場光を用いた特殊で様々な分光法を開発し、これらを用いて光活性場としての界面の理解に貢献したいと考えた。本研究では、界面近傍を観測するための可視紫外分光装置や ESR 分光装置の開発を行い、実験的研究によって界面近傍液相における光反応や拡散ダイナミクスの特異性を解明する。具体的には、界面近傍における近接場光励起を利用する以下の研究開発を目指した。

(1) ESR 用の共振器内セル、および可視紫外分光用のセルを、設計製作する。

(2) 近接場光による固液界面近傍の液相の分子励起や光反応を、全反射吸収分光で観測する。

(3) 界面近傍での低感度な実験にふさわしい、大きな電子スピン分極を生じる光励起状態緩和現象や光分解反応を探索する。なるべく大きな電子スピン分極を生じることが重要な目標となる。

(4) 界面近傍における近接場光励起で、光励起状態の緩和や反応を可視紫外吸収分光法および時間分解 ESR 法で観測する。得られた実験結果から、励起状態寿命、反応速度、分子回転速度などを考察し、界面近傍液体の特異性、特に分子拡散ダイナミクスや光化学反応、溶媒和などについて、バルク相との違いに留意しながら考察する。

以上の 4 項目を必要に応じて繰り返し、界面近傍を選択的に観測する新しい計測法の確立、および実験的研究に基づいた界面近傍の分子ダイナミクスの特異性を総括する。

### 3. 研究の方法

本研究は、主に装置の開発が主題であるため、目的に沿った分光用光学系、試料セル、信号検出法などを設計・製作し、試験的な観測の結果をもとにデザインに修正と再製作を繰り返し、開発装置の性能を高めた。

装置の性能をチェックするためには、それにふさわしいモデル的な観測対象を探索することが重要である。このような対象を実験的に見出す作業を、開発装置の性能向上と並行して行った。主な観測対象は、イオン液体中における光励起状態の緩和現象である。イオン液体は、構成分子が全てイオンからなる

特殊な液体で、固体界面における固体の点電荷に対してクーロン力を通して強い影響を受けることが示唆されている。このようなイオン液体について、サファイアとの界面近傍における光反応を取り扱った。この実験を行うにあたっては、まず溶解した分子がどのような溶媒和を受けているかを定常光による吸収分光法で計測し、スペクトルシフトなどを評価する必要がある。基底状態での分子の情報がわかったら、続いてレーザー光励起による光反応の観測実験を行った。観測に用いた近接場光による光吸収分光システムを図1に示した。この装置は、本研究の経費で設計製作したものである。

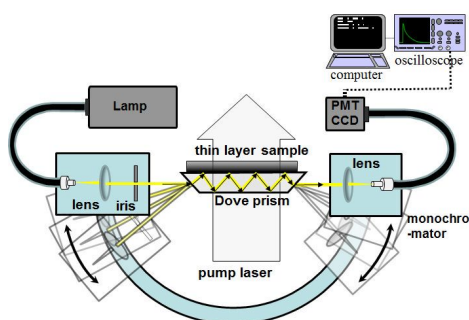


図1 界面近傍を観測対象とした可視紫外全反射吸収分光装置とその過渡吸収分光への応用

この装置の特徴の一つは、モニタする近接場光の入射角度が可変となるように回転ステージを備えていることである。近接場光の界面への浸透距離については、様々な因子がかかわることが理論的に示されている。従って、実験的に吸光度の入射角度依存性を測定することで、理論の検証を進めようと考えた。さらには、理論解析に基づいた近接場光浸透距離の決定を、スペクトル形状の正しい理解につなげることを目指した。

光励起で生じる短寿命化学種の計測では、時間分解観測での感度を向上させるため、ランプとしてXeフラッシュランプを用いた。これにより、近接場光による界面近傍液体層の過渡吸収計測を、ナノ秒時間分解能で行うことができた。試料としては、ポルフィリン誘導体(TPPS)やキサントン系色素などについて、イオン液体に希釈した溶液を調整し、用いた。

近接場光励起のESR分光法への応用に関しては、光学系を備えた試料セルを、可視紫外吸収計測での知見を活かしながら設計製作した。ESRの共振器中にセルを設置した計測試験の段階に入っている。

#### 4. 研究成果

固液界面近傍の液相で、界面から数10ナノメートル程度のメゾスコピック領域における液体分子間の相互作用や溶質に対する溶媒和、その空間における溶質拡散や反応のダイナミクスを研究するために、界面近傍に

高感度な近接場光を用いた全反射分光装置の開発を行った。本研究では、2つの装置開発に重点をおいた。一つは、可視紫外光をモニター光とする電子スペクトル測定装置であり、もう一つは紫外線励起で発生する動的電子スピン分極を利用した界面選択的なESR分光測定装置である。また、これらの装置を用いて研究するのに適した試料や反応系について、広く検討を行った。具体的には、イオン液体の電荷移動吸収、イオン液体の光異性化反応、溶液中の光分解反応などを研究し、詳細については既に投稿論文で発表した。本報告では、開発した装置を用いて行った計測実験について、論文未発表の内容を中心に概説する。

装置開発に関し、電子スペクトル測定装置については、「3. 研究方法」の章で述べた分光装置を設計製作した。始めに、試験計測として、TPPSやエリスロシンBなどの有機色素の高濃度溶液、電荷移動吸収を示すイオン液体などの試料について、近接場光による界面近傍の吸収スペクトル測定を行った。図2aには、一例としてTPPSの計測結果を示した。図には、3つの異なる入射角度に対して測定したスペクトルが示されており、また比較のために通常のパルク層に対する透過法(Transmission)での吸収スペクトルも示した。これらと比較すると、近接場光のスペクトルが、入射角度に依存してピークが異なることがわかる。近接場光の浸透距離について角度依存性を計算し、スペクトルに対してモニタ光の光路長補正を行ったところ、図2bのように全てのスペクトルが一致した。このことより、近接場光の浸透距離の補正が理論的に正しく行われていることが検証された。

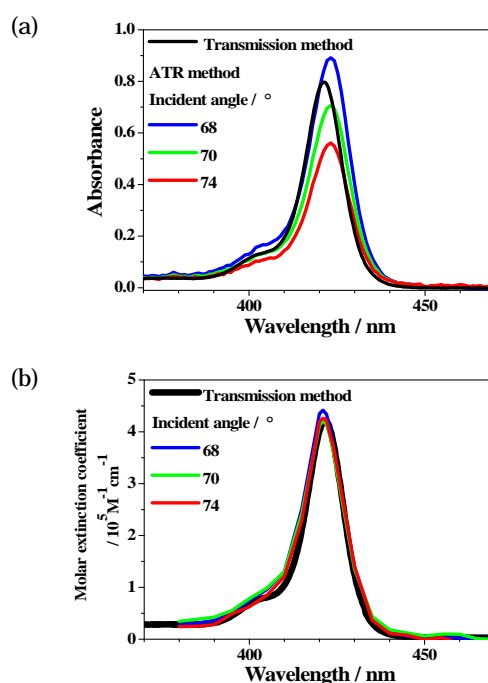


図2 (a)界面近傍に対して観測したTPPSの吸収スペクトルと、(b)浸透距離依存性の補正後のスペクトル

この他、エリスロシンでも同様の観測結果と浸透距離依存性が確認された。

なお、本研究での試験的な計測実験によれば、TPPS のジシアンアミド系イオン液体溶液では、極めて高濃度においても TPPS がダイマーを形成しないことが明らかになった。通常、TPPS はダイマーを形成し易いことが知られ、このような振舞いは大変興味深い。この原因は現在検討中である。この他、近接場光による界面近傍液体の計測を、ピリジニウム系イオン液体に対しても行い、紫外波長領域に現れる電荷移動吸収のスペクトルが、通常のパルク層の場合に比べて大きくレッドシフトすることがわかった。このスペクトル変化については、(1)試料の異常分散、(2)界面近傍の液体物性異常、の2つの原因が考えられる。サンプルの近接場光波長に対する異常分散が大きい場合の効果について理論的な考察を行ったところ、シフトは異常分散による浸透距離の大幅な変化による可能性が高いと推察した。この結果は、吸光度が極めて高い試料を計測する場合には、スペクトルの解釈に関して複雑な理論解析が必要なることを示唆するものであった。

界面近傍の可視紫外吸収の実験については、光反応の時間分解計測も成功した。図3はTPPSのイオン液体溶液について、パルク層およびサファイア基盤とイオン液体の界面近傍液相におけるTPPS三重項の過渡吸収測定結果である。この実験では、液体中に

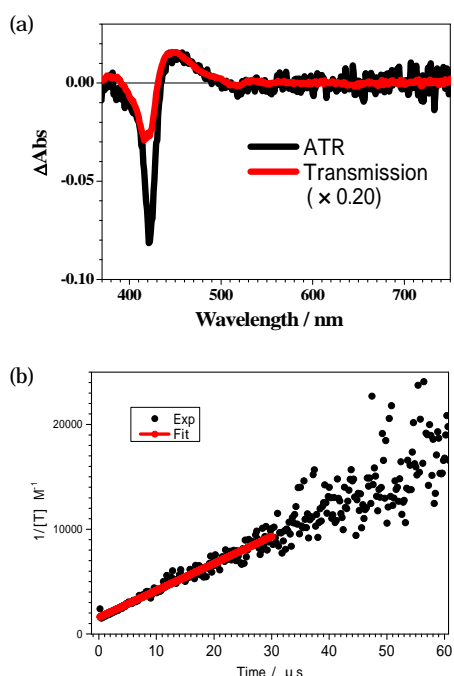


図3 TPPS のイオン液体溶液で観測した (a) 過渡吸収スペクトル、および (b) 三重項濃度と時間の関係

溶解した TPPS に対し、ナノ秒レーザー (432nm) を用いて光励起し、生じた三重項

状態を Xe フラッシュランプのモニター光を近接場光の光源として用いることで、界面近傍の過渡吸収を計測した。

図3aは過渡吸収スペクトルで、レーザー照射後にTPPS基底状態のブリーチングが430nm付近に観測され、それに対応して450nm付近に三重項TPPSの吸収バンドがみられた。TPPSの三重項については、2分子衝突による緩和過程が知られているため、界面近傍でのこの過程について調べた。図3bは、三重項TPPSの濃度の逆数を過渡吸収から見積もり、これを時間に対してプロットしたものである。2分子反応で三重項TPPSの減衰が起こる場合、図3bのような直線関係が得られることから、この傾きより速度定数を決定した。得られた値は、通常のパルク相における値よりも少し小さいことがわかった。ポルフィリン三重項の2分子衝突による緩和は、拡散律速で起こることがわかっており、これより、界面近傍でのポルフィリン三重項の拡散が若干遅いことが示唆された。このことは、界面近傍のイオン液体が固体の電荷分布の影響を受けて特殊な液体構造をとるとする仮説に関連して興味深い結果である。

TPPSと同様の過渡吸収測定は、エリスロシンBでも行い、エリスロシンBのダイマー中における光誘起電荷分離の観測に成功した。今後、界面近傍における様々な化学反応の計測がすすめば、固液界面のより深い理解がすすむと思われる。

また、EPR計測に関しては、界面近傍での近接場光励起での観測を可能にするために、大きな電子スピン分極を生じる反応系の探索を行った。具体的にはオキシムエステルの光分解によるイミニルラジカル生成反応、キサントン系色素の光励起三重項状態とニトロキシドラジカルの衝突などで、大きな電子スピン分極発生が期待されることを論文で発表した。

ESR共振器内で近接場光励起するためのセルの設計に関しては、平板フローセルをDoveプリズム上に設置し、Doveプリズムの光ファイバーによってレーザー光を導入することで近接場光励起を行う装置を製作した。研究期間内での信号検出には至っていないが、これまでの可視紫外での電子スペクトル測定研究で培った技術ノウハウを生かし、研究期間後に若干の光学系の工夫などを行いながら計測実行を目指す。

## 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 12 件)

Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai, Dinesh Chandra Khara, Anunay Samanta, "Temporal Behavior of the Singlet Molecular Oxygen Emission in Imidazolium and Morpholinium



Ionic Liquids and Its Implications", J.Phys.Chem. B, (2015) in press. [査読有](#), DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b01996](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01996)

Yoichi Murakami, Toshiyuki Ito, [Akio Kawai](#), "Ionic Liquid Dependence of Triplet-Sensitized Photon Upconversion", J.Phys.Chem. B, **118**, 14442-14451 (2014). [査読有](#), DOI: [10.1021/jp508901d](https://doi.org/10.1021/jp508901d)

Yusuke Miyake, Hirona Takahashi, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya, [Akio Kawai](#), "Structure and reactivity of radicals produced by photocleavage of oxime ester compounds studied by time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy", Chem.Letters, **43**, 1275-1277 (2014). [査読有](#), DOI: [10.1246/cl.140296](https://doi.org/10.1246/cl.140296)

Mami, Horikawa, Nobuyuki, Akai, [Akio Kawai](#), Kazuhiko Shibuya, "Vaporization of Protic Ionic Liquids Studied by Matrix-Isolation FTIR Spectroscopy", J.Phys.Chem. A, **118**, 3280-3287 (2014). [査読有](#), DOI: [10.1021/jp501784w](https://doi.org/10.1021/jp501784w)

Hirona Takahashi, Masaki Iwama, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya, [Akio Kawai](#), "Pulsed EPR study on large dynamic electron polarisation created in the quenching of photo-excited xanthene dyes by nitroxide radicals in aqueous solutions", Mol.Phys., **112**, 1012-1020 (2014). [査読有](#), DOI: [10.1080/00268976.2013.827255](https://doi.org/10.1080/00268976.2013.827255)

Tsuyoshi Yoshida, Tomoo Monji, Daiki Kawamori, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya [Akio Kawai](#), "Solvent Dependent Photoisomerization Quantum Yield of 2-Phenylazo-1-alkyl-3-methylimidazolium Cation in Ionic Liquids under  $S_1(n, \pi^*)$  Excitation", Chem.Letters, **42**, 1490-1492 (2013). [査読有](#), DOI: [10.1246/cl.130723](https://doi.org/10.1246/cl.130723)

Yusuke Miyake, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya, [Akio Kawai](#), "Solute Size-Dependent Rotational Diffusion of Nitroxide Radicals in Ionic Liquids as Studied by EPR Spectroscopy", Chem.Letters, **42**, 1429-1431 (2013). [査読有](#), DOI: [10.1246/cl.130682](https://doi.org/10.1246/cl.130682)

Takahiro Ogura, Nobuyuki Akai, Kazuhiko Shibuya, [Akio Kawai](#), "Charge Transfer Electronic Absorption Spectra of 1-Ethylpyridinium Cation and Halogen Anion Pairs in Dichloromethane and as Neat Ionic Liquids", J.Phys.Chem. B, **117**, 8547-8554 (2013). [査読有](#), DOI: [10.1021/jp402329v](https://doi.org/10.1021/jp402329v)

Yoichi Murakami, Hitomi Kikuchi, [Akio Kawai](#), "Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Time-Resolved Analysis of Delayed Fluorescence", J.Phys.Chem. B, **117**, 5180-5187 (2013). [査読有](#), DOI: [10.1021/jp401474n](https://doi.org/10.1021/jp401474n)

Yoichi Murakami, Hitomi Kikuchi, [Akio Kawai](#), "Kinetics of Photon Upconversion in Ionic Liquids: Energy Transfer between Sensitizer and Emitter Molecules", J.Phys.Chem. B, **117**, 2487-2494 (2013). [査読有](#),

DOI: [10.1021/jp3124082](https://doi.org/10.1021/jp3124082)

Takahiro Ogura, Nobuyuki Akai, [Akio Kawai](#), Kazuhiko Shibuya, "Gas phase electronic absorption spectroscopy of room temperature ionic liquids; N-ethyl-3-methylpyridinium or 1-butyl-3-methylimidazolium cation with bis(trifluoromethylsulfonyl)amido anion", Chem.Phys.Letters, **555**, 110-114 (2013). [査読有](#), DOI: [10.1016/j.cplett.2012.10.075](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.10.075)

〔学会発表〕(計 13 件)

[Akio Kawai](#), "Charge transfer interaction of halide anions in ionic liquids", International Workshop on Ionic Liquids and Related Materials, organized by Prof. Y.Ouchi at Tokyo Tech., November, 12, **2014**, 東京工業大学(東京都目黒区).

[Akio Kawai](#), "Charge transfer interaction in ionic liquids as studied by UV-Vis optical absorption spectroscopy", 248<sup>th</sup> ACS national meeting, Symposium: Physical Chemistry of Ionic Liquids organized by prof. E.Castner et al., August, 9-14, **2014**, San Francisco, U.S.A.

Hirona Takahashi, Toshihiro Tamura, and [Akio Kawai](#), "Light Induce Dynamic Electron Polarization in Aqueous Solutions of Organic Dyes and Nitroxide Radicals as Studied by Pulsed EPR Spectroscopy", The 2nd Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications", June 15-17, **2014**, 淡路夢舞台国際会議場(兵庫県淡路市).

Hirona Takahashi, and [Akio Kawai](#), "Photoinitiated Radical Polymerization of Silane Coupling Agents as Studied by Pulsed EPR Spectroscopy" Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, November 12-16, 2014, 東大寺総合文化センター(奈良県奈良市).

Tsuyoshi Yoshida, Tomoo Monji, Daiki Kawamori, [Akio Kawai](#), and Kazuhiko Shibuya, "Photoisomerization quantum yields of novel ionic liquids with phenylazo group", The 33rd International Conference on Solution Chemistry, July 7-12, 2013, 京都テルサ(京都市南区).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
無し

## 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：