

化学反応のピコ秒ダイナミクスに対する超強磁場効果

Magnetic Field Effect on the Picosecond Dynamics of Chemical Reaction under Ultrahigh Magnetic Field

代表研究者 埼玉大学 若狭雅信 Saitama University Masanobu WAKASA

We constructed a water-cooled pulsed magnet which had a small room temperature bore (20 mm).

The maximum field and repetition rate were 32.5 T and 1 shot / 3 min, respectively. With this

pulsed magnet, we made ns-laser flash photolysis apparatus with a double-beamed probe light

system. We could realize precise measurements of magnetic field effects (MFEs) on photochemical

reactions in solutions together with the system and signal accumulation. We have been studying the

effects of ultrahigh magnetic fields (0-30 T) on photodecomposition reaction of p-aminophenyl

disulfide by triplet sensitization in a micellar solution of sodium dodecyl sulfate at 288 K. In this

reaction, a radical pair consisting of two equivalent (p-aminophenyl)thiyl radicals was generated.

The yield of the escaped (p-aminophenyl)thiyl radical increased steeply with increasing magnetic

field strength (B) from 0 to 1 T, but decreased gradually from 1 to 10 T. At 10 T, the yield of the

escaped radical became similar to that at 0 T. With increasing B from 10 T to 30 T, the yield still

decreased. Such inversion of MFEs was observed for the first time and could not be explained by

the ordinary relaxation mechanism of the MFEs.

研究目的

化学反応を磁場で制御することは科学者の夢のひとつであった。しかし、磁場が作り出す磁気エネルギー(1 T で 0.01 kJ / mol)は化学反応のエネルギー(数百 kJ / mol)に比べて著しく小さく、エネルギー的に化学反応を磁場で制御することは不可能であると考えられていた。そこで、我々はラジカル対のスピン変換過程が磁場で容易に制御できることに注目し、カルボニル化合物の光還元反応や有機ケイ素化合物の光分解反応など、ラジカル対を経由する反応の磁場効果を検討し、微少な磁気エネルギーで化学反応を制御出来ることを明らかにしてきた。本研究の準備段階として、室温磁場空間を持つパルスマグネット(最高磁場:28 T, 内径:23 mm)を用いた超強磁場ナノ秒過渡吸収装置(物質・材料研究機構(つくば)に設置)と電磁石(最高磁場:1.7 T)を用いたピコ秒過渡吸収装置(理化学研究所(和光)に設置)を独立に開発し、本研究の種となる数多くの成果を挙げた。すなわち、28 T 超強磁場下での実験では、カルボニル化合物の光還元反応の収量に対する磁場効果が、従来の理論に反して 20 T 程度の磁場で飽和が始まることを初めて見出し、収量の超強磁場効果に関する新理論を提唱した。一方、ピコ秒領域の実験では、同反応の 250ps 程度の反応ダイナミクスに現れる磁場効果を、1.7 T までの磁場下で直接観測に成功した。しかし、これまでの装置では、磁場効果の原因であるピコ秒領域のスピン変換過程に対する磁場効果を、超強磁場下で直接観測することができない。

本研究では、より高い磁場を発生できるパルスマグネットの開発を行うとともに、上記の装置を埼玉大学理学部に移設・融合・改良する。そして、30 T 以上の室温磁場空間を持つパルスマグネットとナノ秒およびピコ秒過渡吸収装置を組み合わせた超強磁場過渡吸収測定装置の完成と、これを用いた従来誰も成し得なかった 30 T 以上の超強磁場下でのピコ秒化学反応ダイナミクスの直接測定を目的とした。

研究経過および考察

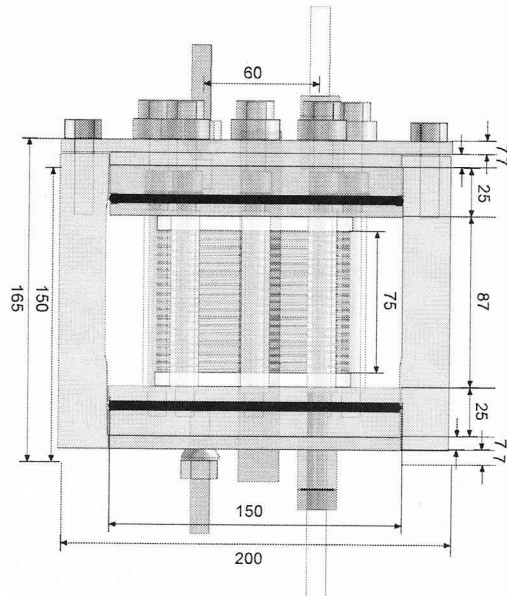
1. 超強磁場ナノ秒過渡吸収装置およびピコ秒過渡吸収装置の移設

両装置をそれぞれ物質・材料研究機構および理化学研究所より埼玉大学理学部に移設した。パルスマグネット用のコンデンサバンク(125kJ/5kV)は、物質・材料研究機構より移設後、設置場所の事情により仮設置後の2005年3月に、新設した専用小屋(30m²)に再移設を行った。それに伴い、電源、アース、さらにパルスマグネット本体への接続工事を行った。

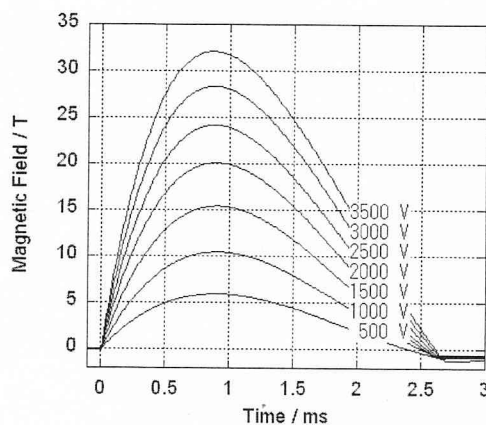
2. パルスマグネットの開発

従来のパルスマグネットより高磁場を発生させるために、室温磁場空間の小さいビッター型パルスマグネットを作成した。その概略図を図1に示す。現在の測定装置(モニター光を光学系を組んで導入する)では、内径を 20mmより小さくすることは難しい。そこで、内径 20mmで新しいパルスマグネットを作成した。これにより、同じ充電エネルギーで磁束密度を約 1.2 倍に高めることが可能となった。このパルスマグネットと 125kJ コンデンサバンク(容量 10mF, 最高充電電圧 5kV)により、発生させたパルス磁場の磁場強度の時間変化を図2に示す。3500V での充電で 32.5 T を発生す

ることができた。また、超強磁場が発生している時間については、図2からも明らかなように、 $\pm 2\%$ 程度の磁場変化で数百マイクロ秒は最高磁場を維持できる。通常のラジカル対の寿命は長くても数十マイクロ秒なので、その範囲では磁場は一定とみなすことができる。



〈図1〉



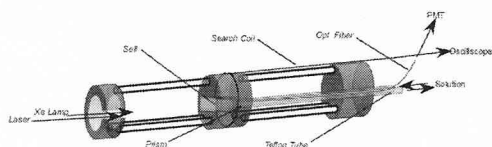
〈図2〉

内径を小さくしたことで、発生磁場強度に関しては従来のものと比較して問題ないが、耐久性に関しては若干問題が生じた。これまではパルスマグネットは 2000 回程度の磁場発生が可能であったが、今回作成したものは 500 回程度で、マグネット内で放電が起こり使用できなくなった。また、最高磁場に関しては、32.5 T 以上では安全に使用できなかった。そこで、以下の研究は 30T を最高磁場として行った。

今回開発した内径の小さいビッター型パルスマグネットでは 30T 以上の超強磁場下で磁場効果の研究を行うことは難しいことがわかった。そこで、次に巻き線式のパルスマグネットの開発を開始した。内径 16mm の FRP 樹脂に、カプトン〈ポリイミド樹脂〉等で絶縁被覆した 2 mm × 4 mm 角の銅銀線を水冷用のスペースを空けて、6~8重に巻き、50~60T を発生可能なパルスマグネットを現在開発中である。2005 年夏まえには1号機が完成予定である。

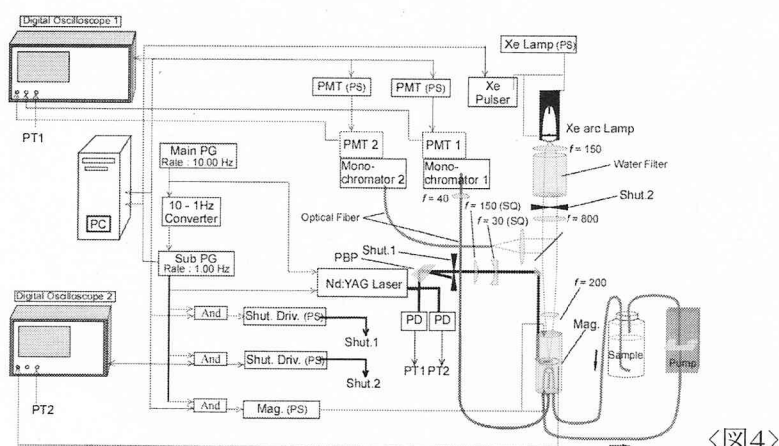
3. 超強磁場ナノ秒・ピコ秒過渡吸収装置の開発

内径の小さいビッター型パルスマグネットを用いて、超強磁場下で高精度にナノ秒およびピコ秒過渡吸収を測定できる装置を、移設した過渡吸収装置を用いて開発した。まず、パルスマグネットに合わせて、図3に示すよう石英フローセルを内包するセルホルダーを作成した。試料は光照射によるダメージを避けるために 1-2mL/min の流速で石英フローセル中をフローした。また、パルスマグネット中央での磁場強度を測定するために、セルホルダーの中央にサーチコイルを設置した。そこに発生する誘導起電力をオシロスコープでモニターし、積分することで図2に示した磁場強度の時間変化を得た。



〈図3〉

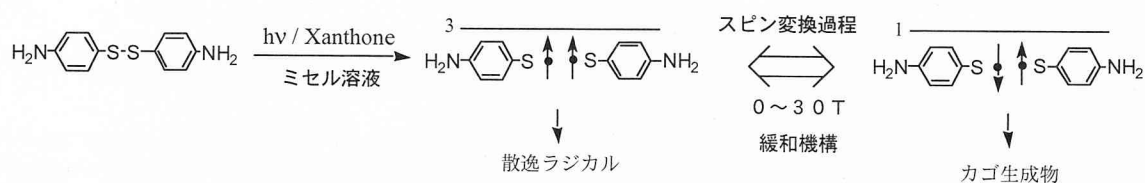
励起光として Nd:YAG レーザー (266, 355, 532nm) を用い、モニター光はキセノンフラッシュランプを光学系を組んで、フローセルに集光した。透過光は石英ファイバーで分光器に導き、PMT, ゲート付き ICCD およびストリークカメラ等で検出した。ナノ秒領域の測定装置の概略図を図4に示す。ナノ秒領域の測定では測定精度を上げるために、モニター光をダブルビーム化し、モニター光の変動を補正した。ピコ秒領域ではモニター光はフラットなので、シングルビームで測定した。



〈図4〉

4. ナノ秒・ピコ秒領域の化学反応ダイナミクスに対する磁場効果の測定

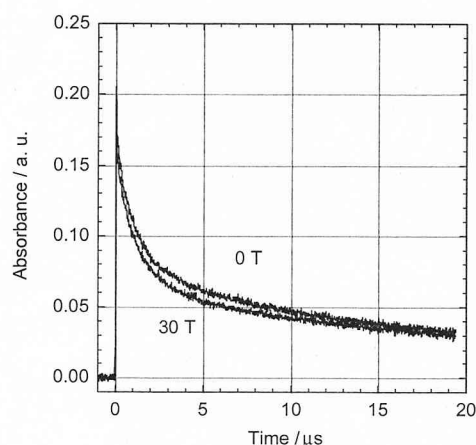
上記で開発した超強磁場ナノ秒過渡吸収測定装置を用いて p-アミノフェニジスルフィドの SDS ミセル溶液中での三重項増感分解反応に対する、30T までの超強磁場効果を研究した。本反応は、



レーザー光でキサントン(Xanthone)を励起し、生成したキサントンの励起三重項からp-アミノフェニルスルフィドへ三重項エネルギー移動を経由して、2つの等価なp-アミノフェニルチイルラジカルからなる三重項ラジカル対を生成する。

以前、我々は本反応の磁場効果に関して、超伝導磁石を用いたナノ秒過渡吸収装置で10Tまでの磁場下で研究を行い、緩和機構による磁場効果の逆転現象(reversion)を報告した。磁場の増加とともに、異方的超微細相互による緩和が抑制され、2T程度までスピン変換が遅くなった。しかし、それより高磁場では異方的 Zeeman 相互が大きくなるため、緩和が促進されスピン変換が逆に速くなり、ちょうど 10Tでゼロ磁場とほぼ同じになった。ただし、磁場依存性は 10Tで漸近的ではなく、より高磁場でさらにスピン変換が加速される inversion の可能性を示唆した。

今回、本反応について 30Tまでの測定を行ったところ、生成するp-アミノフェニルチイルラジカルの減衰は図5に示すように、ゼロ磁場より加速され、散逸ラジカル収量が約10%減少した。



〈図 5〉

こうした磁場効果は従来の緩和機構では説明できない。すなわち、従来の緩和機構では緩和速度に比べて、ゼロ磁場での三重項ラジカル対と一重項ラジカル対間のスピン変換が十分に速く、たとえ高磁場で緩和によるスピン変換が速くなっても、ゼロ磁場より速くなることはないと考えられていた。今回観測された磁場効果は、超強磁場下における新しい磁場効果として注目できる。現在、理論も含めて詳細に検討しているところであるが、可能な定性的な説明としては、次のようになる。本反応で生成するp-アミノフェニルチイルラジカルは重原子である硫黄中心ラジカルなので、電子スピンは硫黄原子上に局在化し、芳香環やアミノ基に流れない。さらに、硫黄原子(^{32}S (95.02 %), ^{34}S (4.21 %))はほとんどが核スピンをもたない。よって超微細相互作用が小さく、ゼロ磁場での三重項ラジカル対と一重項ラジカル対間のスピン変換が遅いと予想される。ところが高磁場では超微細相互作用によるスピン変換以外に、緩和による $T_{\pm 1}$ と S のスピン変換が加速されたために、三重項ラジカル対が効率よく一重項ラジカル対に変換し再結合するので、結果として散逸ラジカル収量が減ったと解釈できる。

まとめ

新規に小さな室温空間をもつパルスマグネットを開発し、それを用いた超強磁場ナノ秒・ピコ秒過渡吸収測定装置を作った。本装置を用いてナノ秒領域で、p-アミノフェニジスルフィドのSDSミセル溶液中での三重項増感分解反応に対する超強磁場効果を研究した。従来の磁場効果の理論では説明できない磁場効果をはじめて観測した。ピコ秒領域についても測定装置は完成したので、ピコ秒スピンダイナミクスに対する磁場効果の直接観測を行いたい。

30T 以上の超強磁場下では、反応系の温度を制御することで、磁気エネルギーと熱エネルギーが接近してくる。これは、熱による擾乱に打ち勝って、磁場で一分子を配向できることを意味する。すなわち、まったく新しい化学反応の制御が期待できる。そこで、今回開発した装置を用いて、今後は超強磁下でのラジカル対を経由しない、磁気エネルギーを利用した磁場効果の研究を展開していきたい。

研究発表

口頭発表

1. 浜崎亜富, 若狭雅信, ジフェニルジスルフィドおよびジセレニドの光反応の磁場効果, 光化学討論会, 2003 年 11 月, 島根
2. 浜崎亜富, 西澤 潔, 木戸義勇, 若狭雅信, 30 T 強磁場中におけるジフェニルジスルフィド類の光反応の磁場効果, 電子スピンスイエンス学会, 2004 年 11 月, 東京
3. 浜崎亜富, 西澤 潔, 木戸義勇, 若狭雅信, Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions of Diphenyl Disulfides, 磁気科学合同シンポジウム, 2004 年 12 月, 横浜

誌上発表

1. Masanobu Wakasa, Sachiko Suda, Hisaharu Hayashi, Nobuharu Ishii, Mitsutoshi Okano, "Magnetic Field Effect on Photocatalytic Reaction with Ultra Fine TiO_2 Particles", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11882-11885 (2004).
2. Yasutaka Kitahama, Masanobu Wakasa, Yoshio Sakaguchi, "Viscosity Dependence of the Magnetic Field Effect Due to the Δg Mechanism", *J. Phys. Chem. A*, **108**, 754-757 (2004).
3. Masanobu Wakasa, Nobuharu Ishii, Mitsutoshi Okano, "Magnetic Field Effect on Photocatalytic Decomposition Reaction of tert-Butanol with Platinaized TiO_2 Particles", *Comptes Rendus*, in press (2005).
4. Masanobu Wakasa, Atom Hamasaki, Yoshio Sakaguchi, "Anomalous Magnetic Filed Effect Observed in the Reaction of a Triplet-Born Radical Pair Consisting of Two Equivalent Sulfur-Centered Radicals under Ultrahigh Fields of up to 30 T", *J. Phys. Chem. A*, submitted (2005)

Finger caption.

Fig. 1. Schematic diagram of water- cooled pulsed magnet. The diameter of its room temperature bore is 20 mm. The maximum field and a repetition rate are 32.5 T and 1 shot / 3 min, respectively.

Fig. 2. The observed time profiles of the magnetic field for each charging voltage of our condenser bank (10mF).

Fig. 3. Schematic diagram of a quartz flow cell and its holder.

Fig. 4. Schematic diagram of an experimental setup of our ns-laser flash photolysis apparatus. PD: pin photo- detector, Shut. Driv.: shutter driver, PT: photo-trigger, PMT: photomultiplier tube, PG: pulse generator, Mag.: pulsed magnet.

Fig. 5. Time profiles observed at 560 nm by triplet sensitization of the SDS micellar solution containing p-aminophenyl disulfide in the absence (upper) and in the presence of a magnetic field of 30 T (lower).

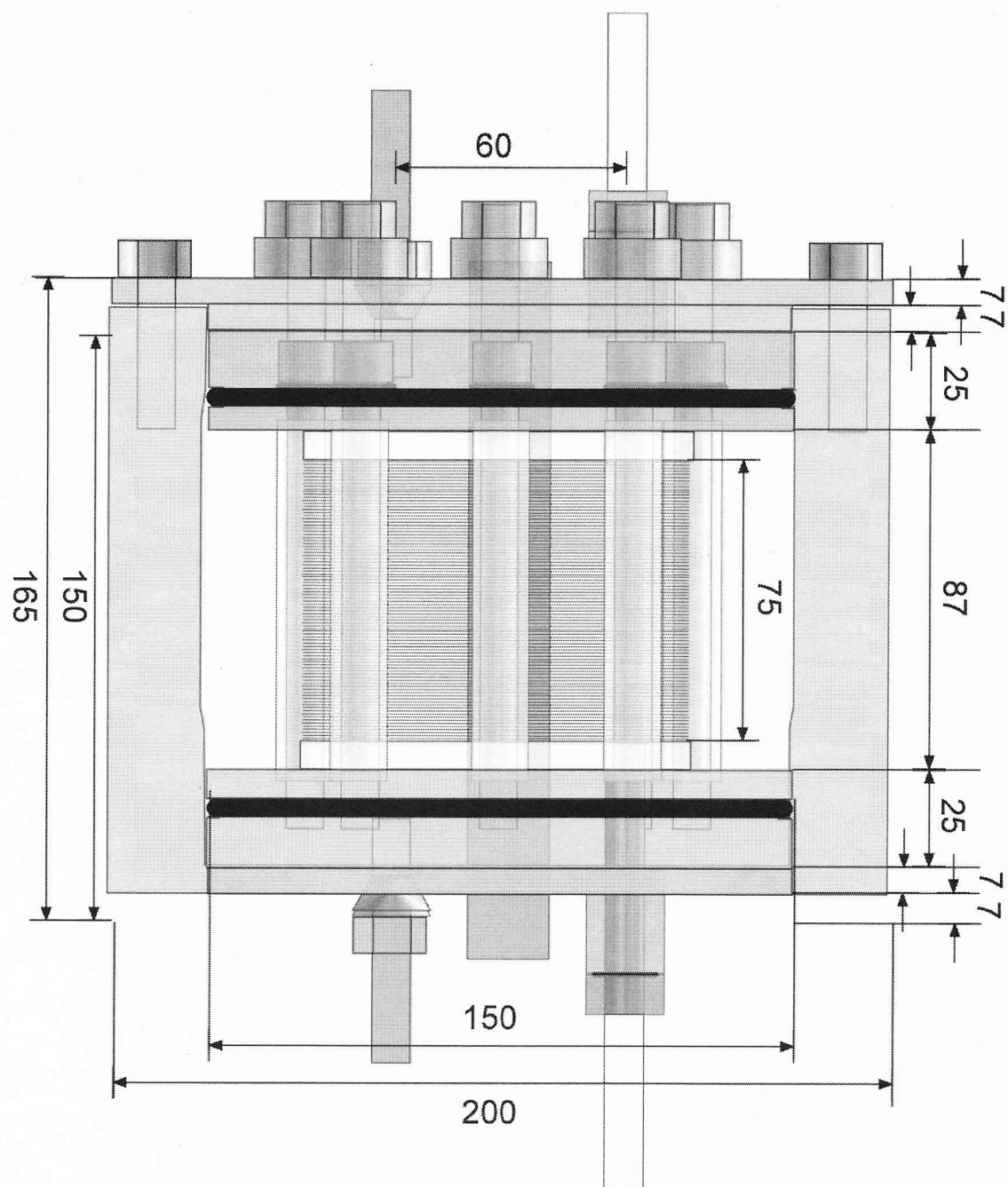


Fig.1. Masanobu Wakasa.

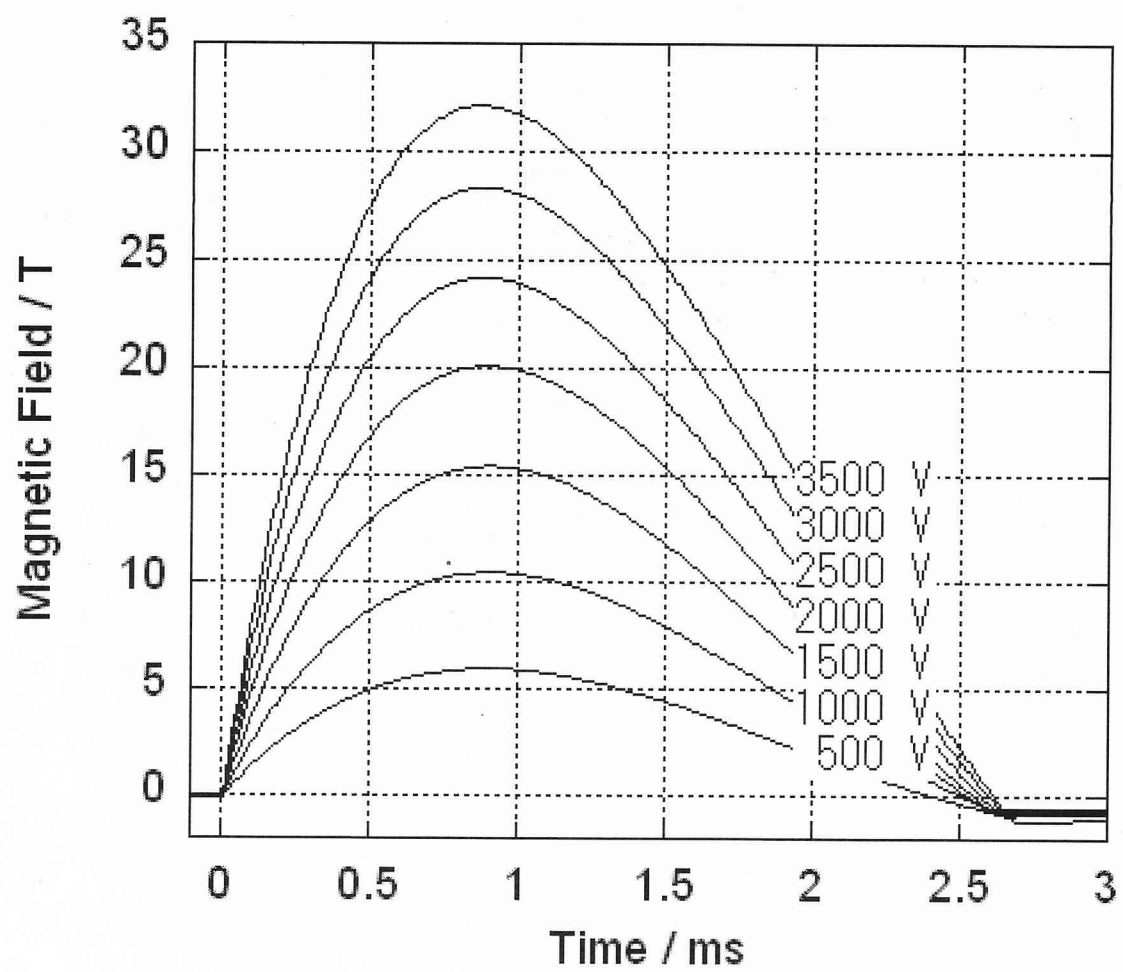


Fig.2. Masanobu Wakasa.

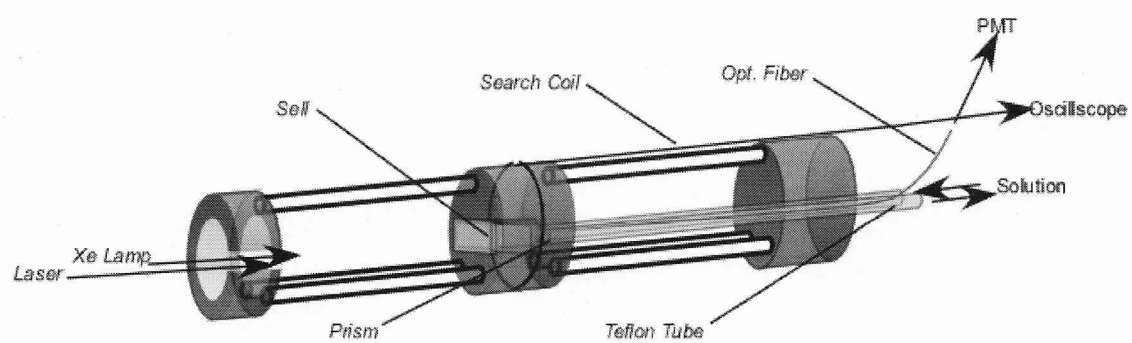


Fig.3. Masanobu Wakasa.

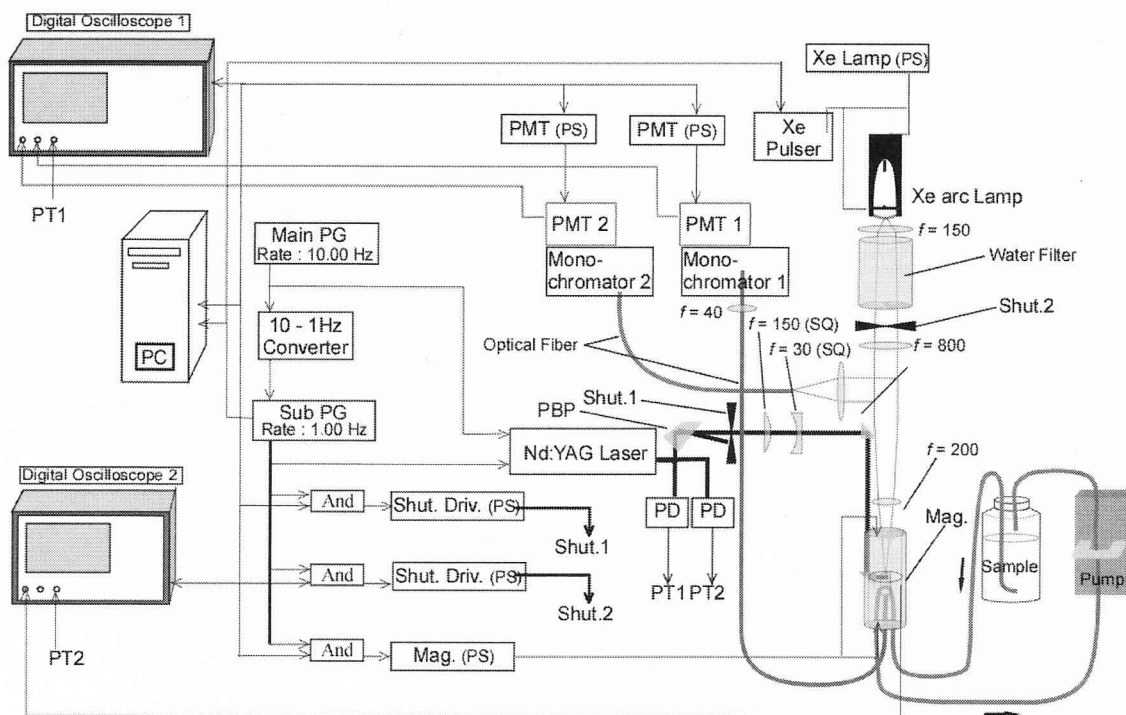


Fig.4. Masanobu Wakasa.

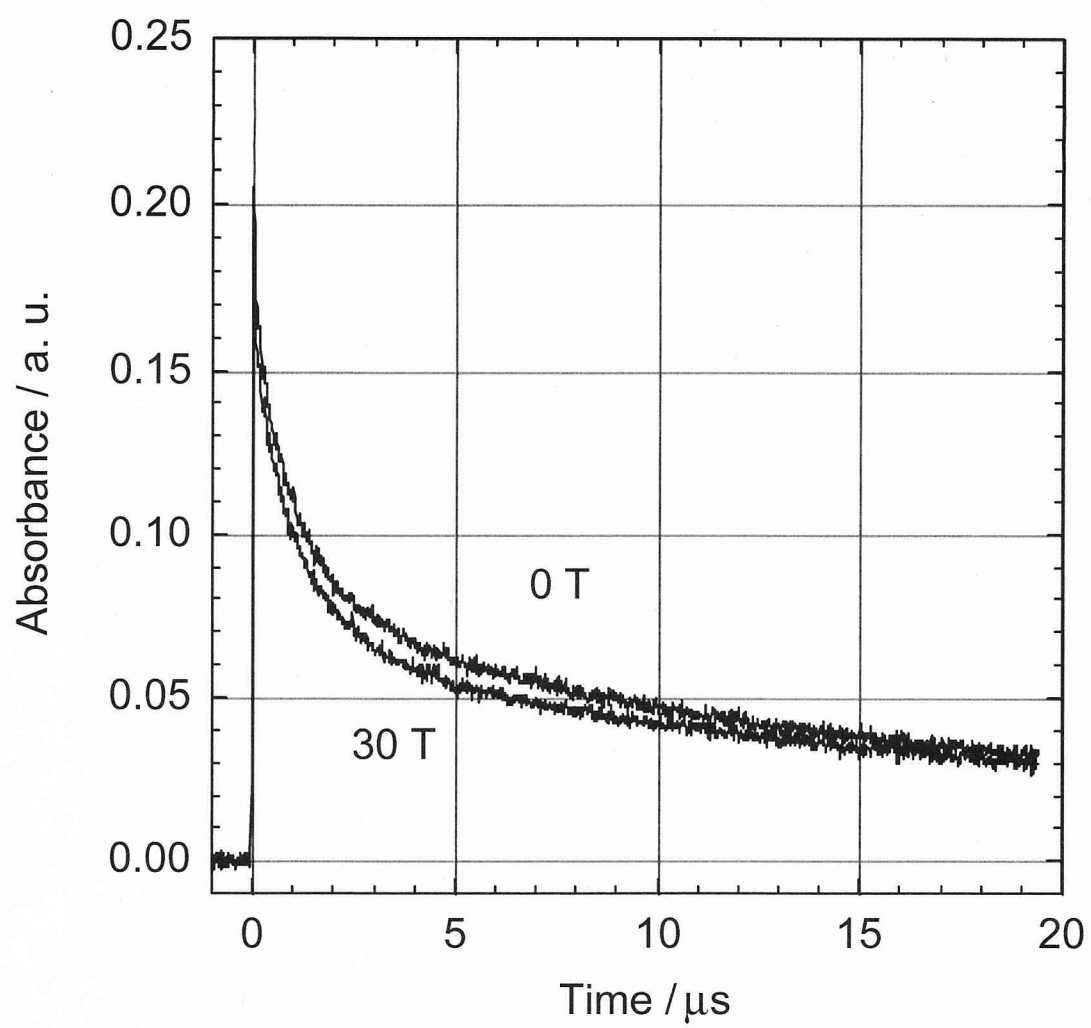


Fig.5. Masanobu Wakasa.