

## 緩和機構による化学反応の磁場効果

(埼玉大理<sup>1</sup>・理化学研究所<sup>2</sup>・物質材料研究機構<sup>3</sup>)○浜崎亜富<sup>1</sup>・西澤 潔<sup>2</sup>・坂口喜生<sup>2</sup>・木戸義勇<sup>3</sup>・若狭雅信<sup>1</sup>

【序論】 ラジカルが対を形成したラジカル対のスピンの変換過程に対する磁場効果は、これまで数々の光反応において報告されており、その理論についても多くの研究が行われている。しかしその大部分はラジカル対を形成する二つのラジカルが不等価なもので、ラジカル間の  $g$  値の差に起因する磁場効果 ( $\Delta g$  機構) であった。

一方、超微細相互作用の異方性 ( $\delta HFC$ ) と  $g$  因子の異方性 ( $\delta g$ ) を考慮したスピン緩和も磁場により影響を受け、硫黄などの重原子ラジカルの反応に対しては、特に重要な意味を持つ。緩和機構と呼ばれるこの磁場効果は、 $\Delta g$  機構と比較してその効果を観測し難い。従って、緩和機構の研究においては  $\Delta g$  機構の排除が必要といえる。

等価なラジカルからなるラジカル対では、 $\Delta g$  機構に起因する磁場効果は起こりえない。そこでこれまで、芳香環にアミノ基を持つ、4-アミノフェニルジスルフィド (APDS) の三重項増感分解反応により発生する 4-アミノフェニルチイルラジカル対の磁場効果について、10 T までの磁場下で研究を行ってきた。<sup>1)</sup> その結果、2 T 程度までは  $\delta HFC$  による緩和の抑制、2 T 以上では  $\delta g$  による緩和の促進が観測された。しかし、10 T においても  $\delta g$  による緩和の促進は継続しており、緩和機構を総括的に議論し、解明することは不可能であった。

そこで、 $\delta g$  によるスピン緩和の全体像を把握するため、30 T パルスマグネットを用いた過渡吸収測定装置を構築し、10 T 以上の強磁場領域での測定を行った。

【実験】 励起光源はナノ秒 Nd:YAG レーザーの第 3 高調波 (355nm) および第 4 高調波 (266nm) である。モニター光はキセノンフラッシュランプ光で、マグネット内に置かれた石英セルに導入後、透過光を分光器で波長選別し、光電子増倍管とデジタルオシロスコープを用いてその強度の時間変化を検出した。また反応は、磁場効果を観測しやすくするために SDS ミセル溶液を用いた。

4-アミノフェニルジスルフィド、キサントン (Xn)、SDS の濃度は、それぞれ  $0.5 \times 10^{-3}$  M、 $1.0 \times 10^{-3}$  M、 $8.0 \times 10^{-2}$  M である。

【結果・考察】 APDS と Xn の SDS ミセル溶液を 355 nm で励起し、発生させた 4-アミノフェニルチイルラジカルの、560 nm における 0 T および 27 T における吸光度の時間変化を図 1 に示す。4-アミノフェニルチイルラジカル減衰は磁場効果を示し、相対ラジカル収量は約 6 % 減少した。

ラジカル A, B からなるラジカル対でのスピン緩和は、 $\delta HFC$ ,  $\delta g$ , 及び双極子-双極子相互作用 ( $d-d$ ) により起こり、それぞれ  $k_j^{\delta HFC}$ ,  $k_j^{\delta g}$ ,  $k_{AB}^{d-d}$  で表わされる ( $j=$

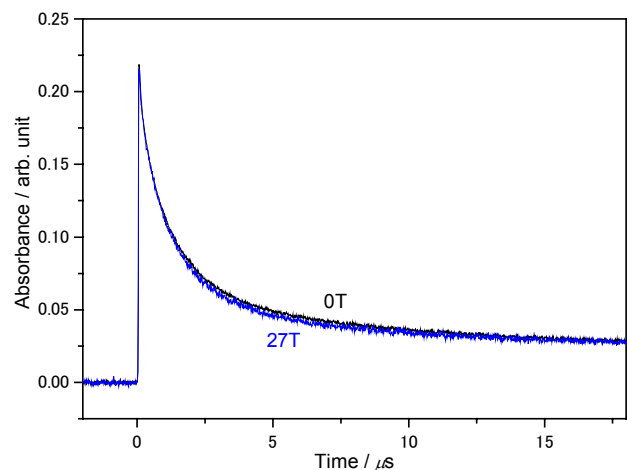


図1 APDSの磁場効果 (560nm)

A, B)。スピン緩和速度は これら  $k_r$  及び  $k_r'$  を用い、以下の式が得られる。

$$k_r = \sum_j k_j^{\delta HFC} + \sum_j k_j^{\delta g} + k_{AB}^{d-d}$$

$$k_r' = \sum_j k_j^{\delta HFC} + \sum_j k_j^{\delta g}$$

$B=0$  では図 2 (a) に示されるように、一重項、及び縮退した三重項状態間では、HFC によるスピン変換が容易に起こる。 $B > 0$  では磁場の増加に伴い HFC によるスピン変換は抑制する。また図 2 (b) のような三重項状態のゼーマン分裂により、 $\delta HFC$  及び  $d-d$  によるスピン緩和 ( $k_j^{\delta HFC}$ ,

$k_{AB}^{d-d}$ ) も抑制される。一方、 $\delta g$  によるスピン緩和 ( $k_j^{\delta g}$ ) は磁場強度の増加とともに促進される。

$k_r$  及び  $k_r'$  によるスピン緩和速度の磁場依存性を図 3 に示す。横軸を磁場強度、縦軸を  $k_r + k_r'$  とし、 $g$  の異方性を変化させた曲線である

(a :  $\delta g = 0.0030$ , b :  $\delta g = 0.0023$ , c :  $\delta g = 0.0014$ )。  $\delta g$  の大きさを変化させることで、高磁場領域でのスピン緩和速度を促進させることが可能となる。一重項ラジカル対の再結合速度がこの緩和速度と競争できる反応では、このように明らかな MFE の逆転現象が観測される。

今回の実験で得られた相対ラジカル収量の磁場依存性を図 4 に示す。10 T を超える磁場領域では相対ラジカル収量は減少した。硫黄原子の導入により  $\delta g$  が増加し、図 3 - a のようにスピン緩和が磁場の増加と共に促進し、 $B > 10$  T では 0 T より一重項ラジカル対が生成しやすくなったためと考えられる。一方 19 T での収量の減少 (約 5 %) は、27 T での値とほぼ等しい。すなわち、磁場効果の飽和が起きている。これは、超強磁場領域ではスピン緩和は促進され、効率的に一重項ラジカル対になるが、一重項ラジカル対の再結合過程が律速段階となり MFE が飽和したものと理解できる。

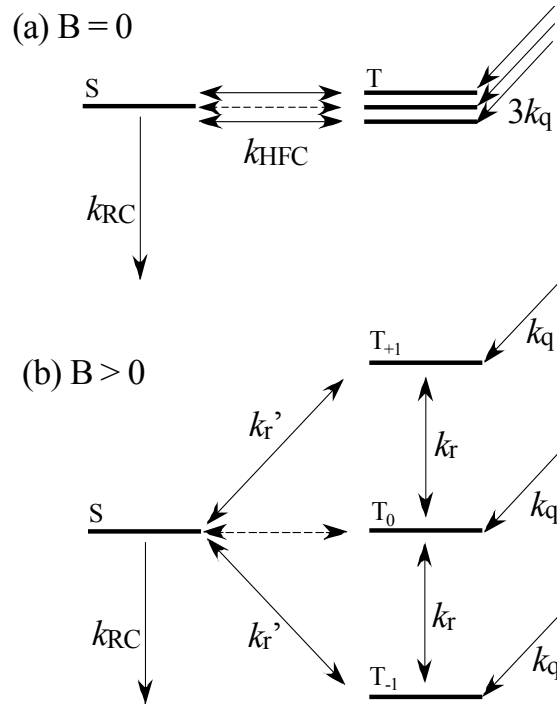


図 2 一重項及び三重項ラジカル対のエネルギー準位図

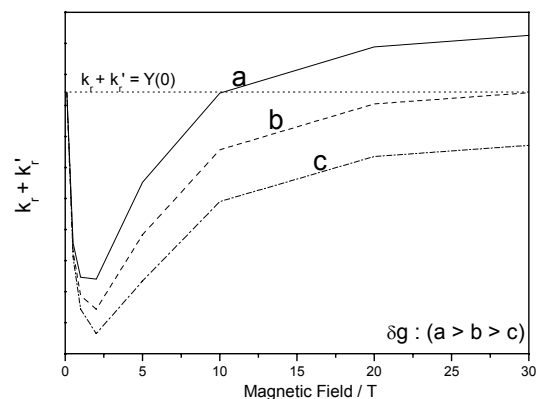


図 3 緩和速度の磁場依存性 (計算値)

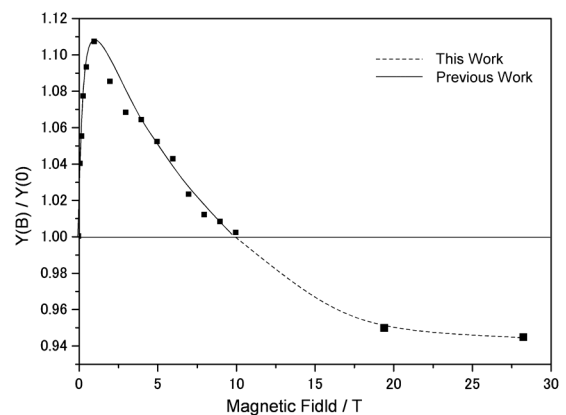


図 4 相対ラジカル収量の磁場依存性 (実験値)