

強磁場によるスピン緩和速度変化と重原子ラジカル対反応への影響

(埼玉大院・理工¹, 物材機構², 理研³)○浜崎 亜富^{1,2}, 高増 正², 木戸 義勇², 西澤 潔³, 坂口 喜生³, 若狭 雅信¹

【序論】ラジカルが対を形成した状態はラジカル対と呼ばれ、そのスピン状態により一重項及び三重項の二つのスピン多重度を取りうる。特にラジカル相互がクーロン力の影響を受けない程度に離散した状態、いわゆる遠隔ラジカル対では、一重項及び三重項状態のエネルギー差はなくなり、多重度間でのスピン変換が容易となる。このスピン変換過程に対する磁場の作用は、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きた。しかし、その磁場効果の大部分は核スピンに起因する超微細相互作用機構 (HFCM) と、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 Δg 機構 (ΔgM) で説明されていた。

一方、同様の環境では、超微細相互作用の異方性 (δHFC) や g 因子の異方性 (δg) を起因とするスピン緩和についても磁場の影響を受けるとされる。緩和機構と呼ばれるこの磁場効果は、特に硫黄などの重原子ラジカル対の反応に対し、重要な意味を持つ。しかし、 ΔgM 等と比較してその効果は極めて小さく、中でも δg によるスピン緩和への磁場効果は高磁場域において観測されるため、実験例は数えるほどであった。

そこで我々は、緩和機構について詳細に検討するため、30 T 級水冷式パルスマグネット内において、硫黄-硫黄結合を持つジフェニルジスルフィド系の試料を用いたいくつかの実験を行ってきた。緩和機構の研究においては ΔgM の排除が必要と言える。ジフェニルジスルフィド系試料は光反応により等価なラジカル対、フェニルチイルラジカル対を生成するため、 ΔgM に起因する磁場効果の排除が可能となる。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反応を30 T 以下の磁場中で観測すると、2 T 程度までは δHFC による緩和の抑制により散逸ラジカル収量が増加し、2 T 以降では逆に δg によるスピン緩和の促進で散逸ラジカル収量は減少 (reversion) に転じた。その後 10 T でゼロ磁場の収量を下回り (inversion), 30 T 付近でスピン緩和促進は飽和した。¹⁾ この現象は、 δg によるスピン緩和でゼロ磁場のスピン変換速度を上回る事を証明した初の実験例であり、2 電子系での δg によるスピン緩和を示す式に適当な値を入れた時ともよく一致した。

ただし、化学反応研究に使用できる磁場としての30 T は世界最高水準であり、一般的とは言い難い。本研究では比較的低磁場での δg によるスピン緩和の促進を観測することを目的として、試料を再検討した。 δg によるスピン緩和は磁場強度と共に δg の大きさや回転相関時間等にも影響を受けると予想される。そこで、重原子である臭素を持つ、4-ブロモフェニルジスルフィド (BPDS) を合成し、その光反応で生成する4-ブロモフェニルチイルラジカル対を用い、過渡吸収測定装置により磁場効果測定を行った。

【実験】磁場発生装置は、1.7 T 以下では水冷式定常電磁石、1.7 T 以上は30 T 級水冷式ピッター型瞬間強磁界発生装置 (パルスマグネット) を用いた。過渡吸収測定装置の励起光源はナノ秒 Nd:YAG レーザーの第3 高調波 (355nm) および第4 高調波 (266nm) とした。モニター光

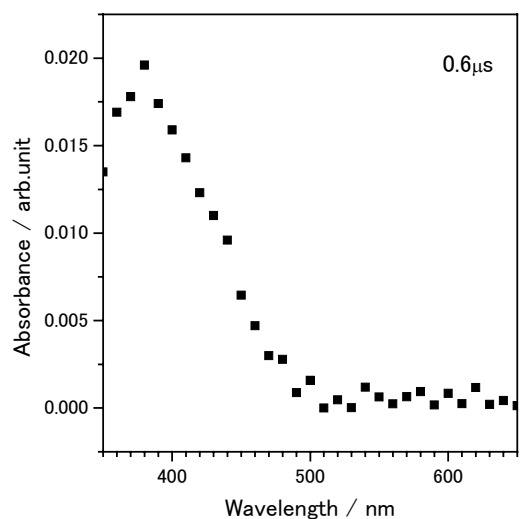


図1, 4-ブロモフェニルチイルラジカル吸収スペクトル

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。反応は、磁場効果を効率良く観測するため、キサントン (Xn) を増感剤とした三重項増感反応を使用した。また、ラジカルの拡散を抑制するため、反応場として SDS ミセル溶液を用いた。BPDS, Xn, SDS の濃度は、それぞれ 0.2×10^{-3} M, 0.5×10^{-3} M, 1.6×10^{-1} M とした。

【結果・考察】 BPDS の SDS ミセル溶液を 266 nm で励起し、発生させた 4-ブロモフェニルチイルラジカルの吸収スペクトルを図 1 に示す。これより、磁場効果測定波長は 370 nm とした。BPDS と Xn の SDS ミセル溶液を 355 nm で励起し、370 nm で検出した 0 T および 7.5 T における吸光度の時間変化を図 2 に示す。減衰曲線は主に 3 成分で構成される。最も初期の減衰が Xn T-T 吸収、次いで 4-ブロモフェニルチイルラジカル対、最後が 4-ブロモフェニルチイルラジカルの散逸ラジカルである。このうち、磁場は 4-ブロモフェニルチイルラジカル対の消失へ作用し、相対散逸ラジカル収量は約 10 % 減少した (20 μ s 後)。図 3 にはゼロ磁場との相対散逸ラジカル収量の磁場依存性を示す。スピン緩和速度は比較的低磁場で大きく促進し、2 T 付近までで飽和したとみられる。

本現象は大きく分けて 2 つの理由により緩和が促進したと考える。一つに重原子添加による δg の増加、二つに重原子導入によるラジカルの回転相関時間の変化である。図 4、及び 5 は、これらを計算により検討したものである。それぞれの結果を元に、緩和が促進した原因についてさらに議論する予定である。

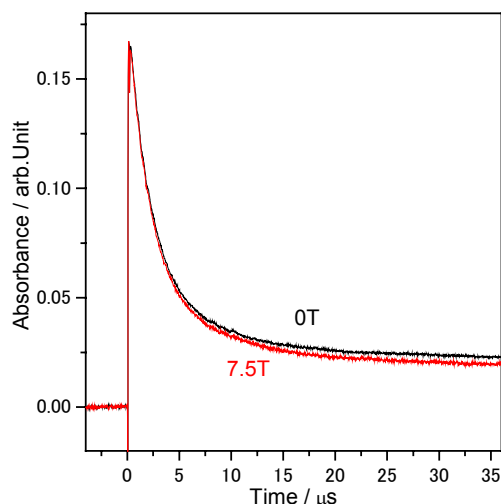


図2, ラジカル消失過程への磁場効果 (370nm)

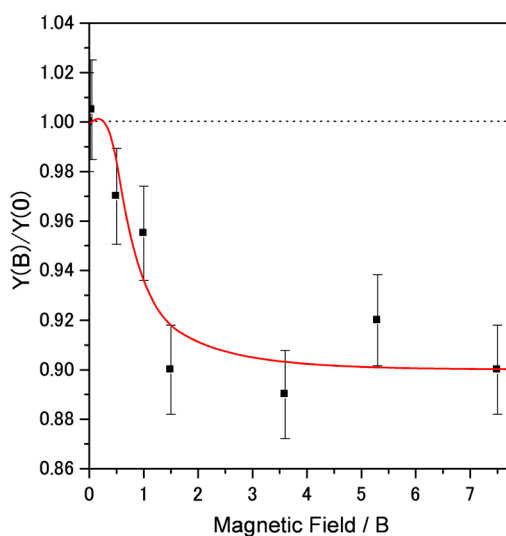


図3, 相対散逸ラジカル収量の磁場依存性 (20 μ s)

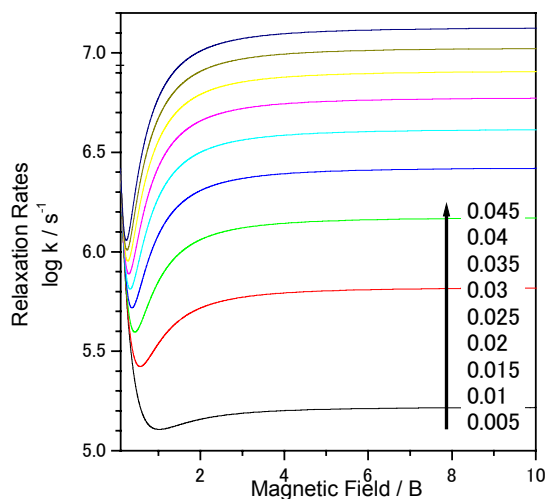


図4, 緩和速度の δg への依存性 (計算値)

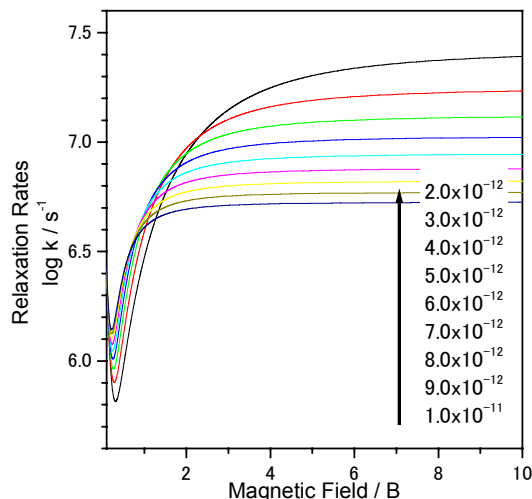


図5, 緩和速度の回転相関時間への依存性 (計算値)

図4, 5 は固定値として, δg : 0.04, δHFC : 0.002, 回転相関時間: 5.0×10^{-12} s, 回転相関時間 (ラジカル間): 1.0×10^{-10} s, ラジカル間距離: 1.3×10^{-9} m を用いた。

- 1) Atom Hamasaki, Kiyoshi Nishizawa, Yoshio Sakaguchi, Toshiyuki Okada, Giyu Kido, and Masanobu Wakasa, Chem. Lett. 34, (2005) 1692