

光で覗く化学の世界

化学専攻 河合 明雄 研究室

河合 明雄 准教授 1964年東京都生まれ。東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻博士課程修了。2006年より、同理工学研究科化学専攻准教授。



光合成などに見られる光化学反応のように、化学現象の中には物質と光の相互作用により起こるものがある。河合研究室ではこの光と化学物質の相互作用をテーマとした物理化学の研究を行なっている。本稿では主に、河合研究室が掲げる目標の一つである新しい光現象の発見およびそれを利用した観測技術の開発について紹介する。

河合研究室とESR

なぜ、りんごは赤く見えるのだろうか。皆さんはこの疑問に対してどのように答えるだろう。一般的にはりんごが赤の補色である緑色の光を吸収するからだとされている。

このように多くの物質は特定の波長の光を吸収する。河合研究室では物質が吸収する光を観測することでさまざまな現象を解明しようとしている。

光の吸収を利用する測定法の一つに電子スピン共鳴 (ESR) がある (本稿末のコラム参照)。河合研究室では、ESRを応用することで電子のふるまいから分子のふるまいにいたるまで多くのことを調べている。本稿ではESRによる測定から始まった先生の研究を二つ紹介する。

一つ目は、電子スピンの存在比が偏るスピン偏極という現象の研究である。先生はスピン偏極の発生過程を説明する新しい理論を提唱した。現在、この理論は生体内で有害な一重項酸素の検出

にも応用されている。

二つ目は、20世紀末に発見されたイオン液体に関する研究である。発見されてまだ間もないイオン液体は解明されていないことが多く、その性質が世界中で競うように研究されている。河合研究室でも、光を用いたアプローチでイオン液体の特殊な性質を次々と見つけている。

それでは光をキーワードにしたこれらの研究を通して、河合研究室を覗いてみよう。

スピン偏極

かつて、河合研究室では基底状態の分子がレーザー光を吸収するとどのように励起するのかを研究していた。基底状態とは分子中の電子が一番低いエネルギー準位に属する状態であり、励起とは分子中の電子がより高いエネルギー準位に移ることである。また、この基底状態よりエネルギーが高い状態を励起状態という。先生は特に、基底状

態の分子がどのようにして三重項と呼ばれる励起状態になるのかを解明することに力を入れていた。

三重項というのはスピン多重度と呼ばれるもので、ゼーマン分裂（本稿末のコラム参照）によって生じる分子のエネルギー準位の数を表している。生じるエネルギー準位の数が3つのときは三重項、2つのときは二重項、1つだけのときは一重項という。

先生は、基底状態から三重項励起状態へ変化する過程のヒントを得ようとラジカルの利用を試みた。ラジカルとは、不対電子をもつ分子のことである。三重項状態の分子がラジカルに衝突するとラジカルの不対電子にスピン偏極が起こることが知られていた。先生は、この現象を注意深く観測することで三重項状態の分子の情報を得ようと思ったのである。

しかし、この試みは失敗した。当時、スピン偏極は三重項状態の分子によって引き起こされると考えられていた。ところが、ラジカルと三重項状態になりえない蛍光物質が入った溶液のESR測定でもスピン偏極が観測された。この偶然の発見からスピン偏極のメカニズムを解明するための先生の研究は始まった。

先生がESR測定で用いた蛍光物質の励起状態は一重項である。つまり、先生は一重項励起状態の分子もラジカルの不対電子にスピン偏極を起こすことを発見したことになる。この現象を説明するために先生は新しいモデルを考案した。

そこで、河合研究室ではさまざまなラジカルと一重項励起状態の物質を用いて検証実験を行うことにした。先生はこの検証実験を実現するために、モデルに基づいた理論計算に協力してくれる理論化学者を探し、スピン偏極の正確な大きさを測れる最新のESR装置を用意することに奔走した。

このようにして先生は検証実験を実現した。そして、モデルに多少の改良が必要となったものの、測定値は理論的に予測したスピン偏極の大きさと一致した。

では、酸素の一重項励起状態である一重項酸素の検出を例にとってスピン偏極のメカニズムを見てみよう。

一重項酸素分子とラジカルがぶつかると、一時

的にくっつき、衝突対を形成する。この衝突対の中の電子にはさまざまな相互作用がはたらく。その結果、衝突対の中の一重項酸素分子は一定の確率でエネルギーを失い基底状態の酸素分子になる。

このようにして生じる基底状態の酸素分子のもつ電子とラジカルの電子の間にはたらくスピン双極子相互作用がスピン偏極を起こす。スピン双極子相互作用とは、電子スピンによって生じる磁気起因する力のことである。衝突対が分離し、基底状態の酸素分子とラジカルがある一定の距離離れるとスピン双極子相互作用が強しくはたらく。これによってラジカルの不対電子の電子スピンがある一定の確率で変わる（図1）。以上の過程を経て電子スピンが変わることでスピン偏極が起こることを先生は説明したのだ。

河合研究室では、一重項酸素分子がエネルギーを失って基底状態の酸素分子になる過程の研究を続けている。それにあたって一重項酸素とラジカルの間にはどのような力がはたらいているのか、溶媒はこの力にどのように関与しているのかについて詳しく調べている。

イオン液体

■ イオン液体とは

イオン液体とは、陽イオンと陰イオンのみからなる常温で液体の物質である。イオン液体には陽イオンと陰イオンの組み合わせを変えると、新し

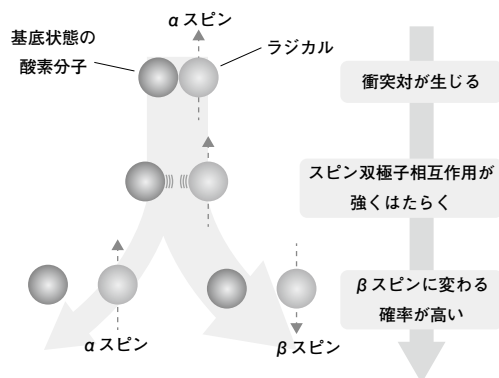


図1 スピン偏極

スピン双極子相互作用によって、αスピンのβスピンに変わる。

い種類のイオン液体になるという大きな特徴がある。近年イオン液体の素となる多くのイオンが開発され、イオン液体の種類が急激に増えた。

イオン液体は新たな溶媒として注目されている。一般に溶媒は化学反応の場として重要な役割を果たしている。これは、高校までの化学で扱った反応の多くが水という溶媒の中で起こることからも明らかであろう。化学反応の場として新たにイオン液体が加わることが期待されているのだ。

だが、発見されたばかりのイオン液体にはまだ謎が多い。重大な謎の一つは、なぜイオンだけからなる物質が常温で液体なのかである。通常、電荷の異なるイオン同士はクーロン力によりイオン結合をつくる。このイオン結合は非常に強いため、イオンのみからなる物質は常温ではNaClのように固体であるのがこれまでの常識であった。そのためイオン液体の存在自体が不思議なのである。

これらの謎を解き明かそうとイオン液体の研究が世界中で競うように行われている。先生もイオン液体を研究する化学者の一人である。先生は水やエタノールなどに代表される普通の液体とイオン液体の違いに着目して研究を進めている。

■ 溶質分子の回転速度

先生が行なった研究の一つにイオン液体中の溶質分子の回転についての研究がある。かねてから知られている水やエタノールなどの溶媒中では溶質分子は回転している。この回転はイオン液体を溶媒とした溶液中でも、同じように起こることが予想できる。そこで、先生はESRを用いてイオン液体中の溶質分子の回転速度を調べることにした。

普通の溶媒中の溶質分子の回転速度は主に溶媒の粘度で決まる。粘度の低いさらさらした溶媒中の溶質分子の回転速度は速く、粘度の高いどろどろした溶媒中の溶質分子の回転速度は遅い。この事実はストークス・アインシュタイン・デバイ理論において定式化されている。

イオン間にクーロン力がはたらくイオン液体の粘度は高いので、イオン液体中の溶質分子の回転速度は遅いと考えられていた。そこで先生はイオン液体の粘度から分子の回転速度を計算により予測し、その検証実験を行なった。

しかし、実験結果は意外なものだった。先生が用いた小さい分子はイオン液体の粘度の影響を受けていないかのような速さで回転していたのだ。だが、イオン液体中の大きい分子の回転速度は遅いことも他の研究室の実験でわかった。

この現象はイオン液体の構成要素が大きいためにできる隙間によるものだと先生は考えている。イオン液体を構成するイオンは大きいうえにこれらはクーロン力による結合をつくり、より大きな集団としてふるまう(図2)。そのため、イオン液体内には大きな隙間ができ、小さい分子はその隙間で回転していると考えたのだ。

先生が行なった他の実験でもこれを裏付ける結果が得られた。酸素分子やハロゲンイオンなどの小さい分子はイオン液体中での拡散が速かったのだ。これをもとに先生はイオン液体を利用する際にはイオン液体に存在する隙間についても考える必要があるということを学会で提言した。

■ これからの研究

イオン液体が提供するもう一つの反応の場として、固体との界面がある。昔から液体と固体の界面は重要な反応を担ってきた。私たちの身近にある電池はその一例で、電解液と電極の界面における反応によって電気を生み出している。

このような背景から、河合研究室ではイオン液体と固体の界面の研究を始めた。先生は、イオン液体と固体の界面に今までに見たことがないような性質があるのではないかと期待している。

先生が期待するイオン液体の性質の一つはイオ

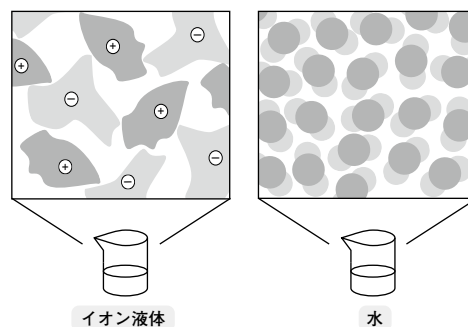


図2 液体中の隙間

イオン液体は水に比べて構成要素が大きいために、分子間に大きな隙間ができる。

ン結晶との界面に現れる。この界面では、イオン液体を構成するイオンと結晶を構成するイオンのクーロン力の影響できれいに整列すると考えたのだ (図3)。

だが、これを検証するのは容易なことではない。界面のみを測定しようとしてもその周囲まで測定され、界面の情報が埋もれてしまうからだ。そのために、まずは界面の測定を可能にする方法を考案しなければならない。

その中で浮上してきたのが近接場光と呼ばれるものの利用である。固体と液体の界面で光が全反射するとき、反射が起こる部分で光は境界の反対側に少し浸透する (図4)。この浸透した光を近接場光という。先生は、この近接場光にイオン液体が与える影響を反射光の吸収スペクトルを測定することで観測できるのではないかと考えた。この観測方法を全反射分光という。

全反射分光にはまだ確立した理論がないので、実験を繰り返し、試行錯誤しながら研究を進めている。まだ解明されていないイオン液体と固体の界面をこの方法で理解することを目指している。

研究理念と方向性

先生は今回紹介した研究以外にも、光により異性化するフォトクロミック・イオン液体の開発とその性質の研究など、さまざまな研究を行なっている。光をキーワードとした幅広い分野の研究は河合研究室の一つの特徴といえるだろう。

先生は理学系として基礎的な研究を行うことにこだわりをもっているが、これらの研究は時とし

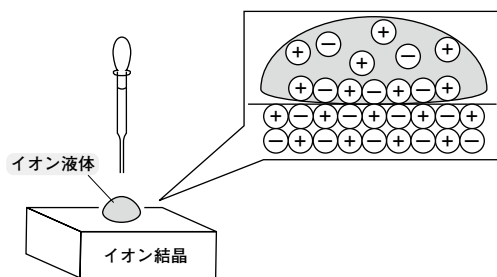


図3 イオン液体と結晶の界面

結晶を構成するイオンの影響を受けて、イオン液体中のイオンがきれいに整列する。

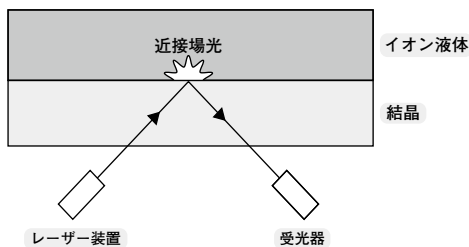


図4 近接場光

全反射する光の一部が界面に浸透する。

て実用的な技術に結びつくことがある。人体に有害な一重項酸素の検出はその一例である。

また、先生は遠い将来に現在の研究成果が応用され、社会に役立つことも夢見ている。例えば、スピン偏極の研究の成果がMRIへと応用されることを期待している。

医療現場で用いられているMRIはESRと似た原理で体内の水分子を検出している。この水分子と溶質との境界を見ることができれば検査精度が向上するのではないかと先生は思案する。

具体的には、溶質に光を当てることで原子核のもつ角運動量である核スピンを偏極させ、それが溶質に水和している水分子に与える影響を見るところがある。これによってMRIで観測された水がどのような状態にあるのかを特定できるようになると考えられている。

しかし、この技術を実現するためには基礎的な研究をもっと行う必要があると先生は語る。核スピン偏極が周りの分子にどのような影響を及ぼすのかが実験的にはまだ確かめられていないのだ。

先生は自身が生きている間にMRIへの応用を達成することは難しいという。それでも現在行なっている基礎研究を通して遠い未来の社会に貢献することを夢見ながら先生は研究を進めているのだ。

執筆者より

難しい分野であるにも関わらず、先生はわかりやすく説明してくださいました。最後になりますが、お忙しい中快く取材を引き受けてくださった河合先生に心よりお礼申し上げます。

(三好 亮暢)

Column ESR

■ 電子スピンのゼーマン分裂

すべての電子は角運動量という物理量をもっている。角運動量とは回転するものがもつ運動量のことである。電子の角運動量は電子スピンと呼ばれる。電子スピンのには α スピンと β スピンの2種類のみがあり、各電子はそのどちらかをもつ。この2種類のスピンは大きさが等しく、互いに逆向きであることが知られている。

電子がとりうるエネルギーの値はエネルギー準位と呼ばれる。電子に磁場をかけると電子スピンによって生じる磁気の影響で電子のもつエネルギーが変化する。この現象をゼーマン分裂と呼ぶ。電子は2種類のスピンをもつのでゼーマン分裂によって2つのエネルギー準位を生じる(図1)。

電子スピンと磁場の相互作用によって生じるゼーマン分裂は次に紹介する電子スピン共鳴という観測方法に応用されている。

■ 電子スピン共鳴の原理

電子スピン共鳴 (ESR) とは、光の一種であるマイクロ波を用いて電子の状態を調べる手法である。ESRでは試料にける磁場の強さとマイクロ波の吸収量の対応を調べる。この原理をもう少し詳しく見ていくことにする。

ESRで試料に磁場をかけるのは試料中に電子の

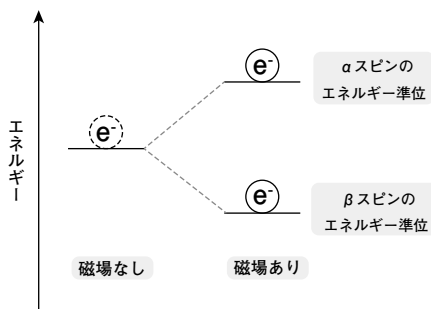


図1 ゼーマン分裂

ゼーマン分裂を起こすためである。この時に生じるエネルギー準位間の差 ΔE は磁場の強さに比例する。つまり、磁場を調整することで ΔE を調整できる。

マイクロ波の吸収は ΔE とマイクロ波のもつエネルギー E が一致したときのみ起こる。ESRでは E を一定に保つので、磁場を連続的に変化したときのマイクロ波の吸収を調べればいつ ΔE が E と一致したのかわかる。

では、マイクロ波の吸収はどのようにして起こるのかを見てみよう。 ΔE と E が一致したとき低いエネルギー準位にある β スピンをもつ電子がマイクロ波を吸収し、上のエネルギー準位まで上がる。これに伴ってこの電子のスピンは α スピンに変わる(図2)。

逆に何らかの作用で高いエネルギー準位にある電子が低いエネルギー準位まで落ち、 α スピンの β スピンに変わることがある。このとき、 ΔE に相当するエネルギーがマイクロ波という形で放出されることがある。このマイクロ波の放出もESRでマイナスの吸収量として観測される。

ESRではこのようにして磁場に対するマイクロ波の吸収量のデータが得られる。これを用いると試料中の電子や分子のさまざまな情報を知ることができる。

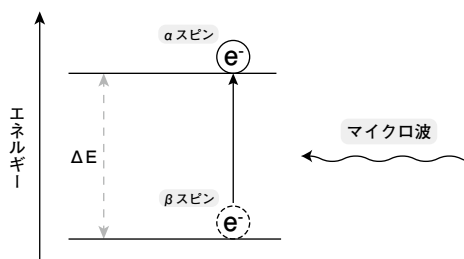


図2 ESRの原理