

光化学反応の磁場効果：励起光に紫外光を使った場合と放射線を使った場合の相違について

埼玉大学 大学院理工学研究科 矢後 友暁*

Magnetic field effects on photochemical reactions initiated by UV light and ionising radiation are discussed in terms of spin dynamics in radical pair intermediates. When photochemical reactions are initiated by radiation, spin quantum coherence in radical pairs is maintained during chemical reactions. In the case of UV excitation, on the other hand, spin quantum coherence is quenched before recombination reactions due to a long lifetime of radical pairs. This difference gives an opposite magnetic field effect under low magnetic fields only for reactions initiated by radiation.

Keywords: photo-chemical reactions, magnetic Field, radicals, electron spins

1 光化学反応の磁場効果

一部の光化学反応の速度や収率が磁場により変化する事は1970年代より知られている¹⁾。光化学反応に磁場の効果が表れるためには、(1) 反応中間体として二つのラジカルが対となったラジカル対が生成すること、(2) 生成したラジカル対が再結合反応を起こすこと、(3) 生成したラジカル対の寿命がスピン変換可能である数ナノ秒から数マイクロ秒であることが必要である。1970年代から1990年代はじめまでに、さまざまな光化学反応系の磁場効果が報告され、そのメカニズムが活発に議論されてきた。最近では、三重項対に対する磁場効果²⁾、有機デバイス中の電子-正孔対の磁場効果³⁾、生体内で起こる光化学反応に対する低

磁場の効果⁴⁾などが注目を集めている。

磁場効果を示す光化学反応は、放射線の照射によっても引き起こすことができる。励起光に放射線を使った場合には、ラジカル対の状態のエネルギーが高くなり、再結合生成物がしばしば励起一重項状態となる。この場合、非常に感度の良い蛍光検出により磁場効果の研究を行うことが可能となる。励起光に放射線を用いた蛍光検出の磁場効果は、1970年代よりロシアの研究グループを中心に研究が進められてきた⁵⁻⁹⁾。これらの研究から、光化学反応の磁場効果に関するさまざまな知見が得られてきた。筆者はこれまで、埼玉大学で光化学反応に対する磁場効果を励起光に紫外光、中間体の検出に過渡吸収測定を用いて研究してきた。しかし、国際会議などで発表される放射線励起による磁場効果の実験結果では、紫外光励起による磁場効果と異なり、低磁場側に反対向きの磁場効果強く出ており、うまく理解できなこいとが度々あった。本稿では紫外光励起による光化学反応の磁場効果と放射線励起による光化学反応の磁場効果の相違について考察する。

2 磁場効果の原理

はじめに、光化学反応の磁場効果について、超微細相互作用機構に基づき簡単に説明する。多くの光化学反応は、一重項の基底状態の分子が励起光を吸収することから始まる。項間交差が遅い場合には、光化学反応は励起一重項から進行する。また、項間交差が速い場合には、励起一重項状態から励起三重項状態が生成した後、励起三重項状態から反応が進行する。磁場効果の発現には、系のスピン状態が鍵を握っている。

Figure 1 に励起一重項から反応が進行した場合および励起三重項から反応が進行した場合の光化学反応のスキーム図を示す。励起一重項から反応が進行する場合については、エネルギー準位を光イオン化によるラジカルイオン対の生成反応に合わせてある。光化学反応においては、反応前後でスピン状態が保存される。

Magnetic Field Effects on Photo-Chemical Reactions Initiated by UV Light and Ionising Radiation

Tomoaki YAGO* (Department of Chemistry, Saitama University),

〒338-8570 埼玉県さいたま市桜区下大久保 255

TEL: 048-885-3382, FAX: 048-858-9473,

E-mail: yago@chem.saitama-u.ac.jp

そのため、励起一重項から反応が進行する場合は一重項のラジカル対が、励起三重項から反応が進行する場合は三重項のラジカル対が生成する。ここでは、三重項ラジカル対がはじめに生成する光化学反応について説明する。ラジカル対からの再結合反応や逆電子移動反応においても、反応前後でスピン状態が保持される。そのため、三重項ラジカル対から生成物のスピン状態が一重項である再結合反応や逆電子移動反応は進行しない。一方、三重項ラジカル対は電子スピンと核スピンの磁気的な相互作用（超微細相互作用）などにより一重項ラジカル対へ変換可能である。したがって、三重項ラジカル対から再結合反応が進行する場合は、一重項ラジカル対を経由することになる。ラジカル対における一重項-三重項変換および三重項-一重項変換が磁場の効果を受けその速度が増減し、再結合反応の速度、効率も磁場の効果を受ける。これが磁場効果の簡単な原理である。磁場効果の向き（生成物の収量の増減）は、反応前のスピン状態（一重項であるか三重項であるか）と生成物のスピン状態により変化する。たとえば、励起一重項から反応が進行し、再結合生成物のスピン状態が一重項の場合、高磁場を印加することにより再結合生成物の収量は増加する。反対に、励起三重項から反応が進行し、再結合生成物のスピン状態が一重項の場合、高磁場を印加することにより再結合生成物の収量は減少する。

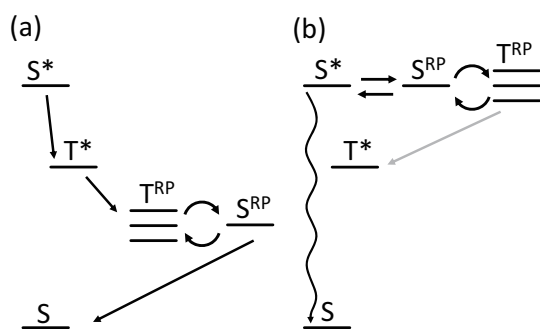


Figure 1. (a) Reaction scheme for photochemical reactions initiated by UV light. (b) Reaction scheme for photochemical reactions initiated by ionising radiation. S, S*, and T* denote singlet ground state, excited singlet state, and excited triplet state, respectively. S^{RP} and T^{RP} represent singlet and triplet radical pairs, respectively.

3 紫外光励起と放射線励起での磁場効果の相違

Figure 2 に紫外光励起と放射線励起の場合に観測される磁場効果を簡単な計算で再現した図を示す。縦軸が反応生成物の収量を表しており、磁場を印加しない状態での生成物の収量を 1 としている。横軸は磁場である。この計算例では、モデルを簡素化しているため、磁場効果の大きさ自体は比較、議論できない。しかし、磁場依存性曲線の形状については議論可能である。Figure 2 からわかるように、紫外光励起の場合には、磁場の印加とともに生成物が増加し、ある磁場でその増加が飽和する。一方、放射線励起の場合には、磁場印加とともに生成物の収量が一度減少する、その後、紫外光励起の場合と同様に生成物の収量が増加し、ある磁場でその増加が飽和する。また、ある磁場

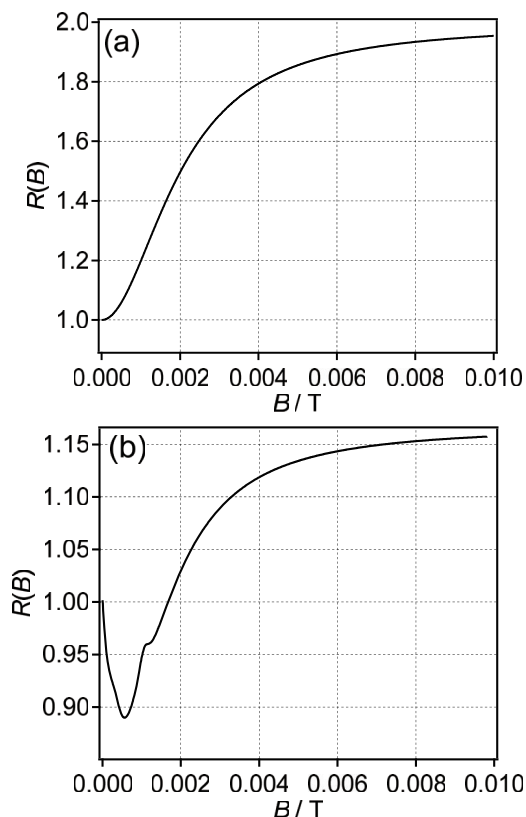


Figure 2. (a) Magnetic field effects on the yield of a photochemical reaction initiated by UV light (Calculations with a two-state model). (b) Magnetic field effects on the yield of a photochemical reaction initiated by ionising radiation (Calculations with a three-state model).

で (Fig. 2(b) では, 0.0013 T 付近) 上に凸の小さな磁場効果が見られることも放射線励起によって観測される磁場効果の特徴である。以上のように, 紫外光励起と放射線励起によって観測される光化学反応の磁場効果は, 特に低磁場の領域において大きな違いが見られる。4 節で述べるように, Fig. 2(a) は 2 状態モデルにより, Fig. 2(b) は 3 状態モデルにより計算している。どちらの計算においても系の始状態の量を 1 と考えている。2 状態モデルでは 1 の量が二つの状態に分散するのに対し, 3 状態モデルでは 1 の量が 3 つの状態に分散する。そのため, 見かけ上の磁場効果の大きさは, 2 状態モデルの方が大きくなる。しかし, 実際の反応系では多くのスピン状態が占有されるため, この差は本質的ではなく, ここでは議論できない。

4 紫外光励起で観測される磁場効果：2 状態モデル

ここでは, ラジカル対のスピン変換過程に対する磁場効果に着目する。簡単のため, 励起一重項から反応が進行し, 再結合反応も一重項ラジカル対のみから進行すると考える。また, 一重項のラジカル対の量が再結合生成物の収量に比例すると仮定する。ラジカル対のスピン状態は二つのラジカル対の対電子スピンの向きが異なる一重項 (S^{RP}) と対電子スピンの向きがそろった三重項 T^{RP} の二つに分類される。さらに, 三重項は, 上向きにスピンの向きがそろった T_+^{RP} 状態, 下向きにスピンの向きがそろった T_-^{RP} 状態, 横向きにスピンの向きがそろった T_0^{RP} 状態の三つのスピン状態がある。したがって, ラジカル対には S^{RP} , T_+^{RP} , T_-^{RP} , T_0^{RP} の四つのスピン状態がある。2 状態モデルでは, このうち S^{RP} - T_+^{RP} または S^{RP} - T_-^{RP} の二つのスピン状態のみを考える。紫外光励起で観測される磁場効果はこの 2 状態モデルで説明できる。2 状態モデルでは, S^{RP} - T_+^{RP} または S^{RP} - T_-^{RP} が超微細相互作用により混合している。この混合は, Fig. 3 のように表すことができる。Figure 3 では, 外部磁場の方向を量子化軸 (z 軸) としている。二つの矢印は, ラジカル対を形成する二つの対電子スピンを表している。左側のラジカルは, 超微細相互作用をもたずスピン状態が下向きに固定されている。右側のラジカルは, 核スピンと超微細相互作用を持つ。そのため, 外部磁場がない条件では対電子スピンの向きが核スピンがつくる磁場により x 軸方向に量子化され, 歳差運動している。この歳差運動により, 右側の対電子スピンの向きが上向きと下向きに交互に変化する。その結果, ラジカル対のスピン状態は一重項と三重項をいったりきたりする。

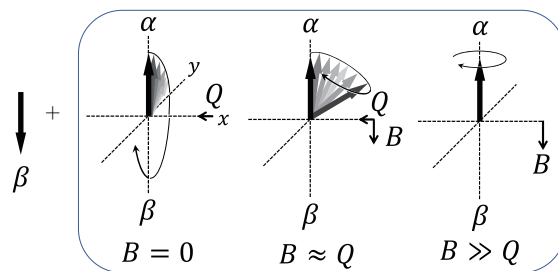


Figure 3. Scheme for spin state mixing in a radical pair based on the two-state model. The left arrow indicates the spin in a radical without hyperfine interactions while the arrows in right box denote the spin in a radical with hyperfine interactions. B and Q represent an external magnetic field and a magnetic field created by hyperfine interactions, respectively.

この時の, 一重項の割合は時間平均すると 50 % となる。外部磁場を印加すると, 右側の対電子スピンは徐々に外部磁場方向に量子化され, z 軸に対し歳差運動するようになる。そのため, 徐々に一重項 - 三重項変換が起こらなくなる。外部磁場が超微細相互作用より十分大きいときには, はじめのスピン状態が保持されるため, 一重項のラジカル対の割合が 100 % となる。磁場印加とともに, 一重項の割合が徐々に増加し, Fig. 2(a) のような磁場効果が得られる。しかし, この 2 状態モデルでは, 放射線励起の場合に見られるような低磁場での生成物の収量の減少は説明できない。

5 放射線励起で観測される磁場効果：3 状態モデル

実際に, 一つの核スピンをもつラジカル対のスピンハミルトニアンを詳細に吟味すると, スピン状態間の混合が S^{RP} - T_+^{RP} または S^{RP} - T_-^{RP} では表せず, S^{RP} - T_+^{RP} - T_0^{RP} または S^{RP} - T_-^{RP} - T_0^{RP} の 3 状態の混合となっていることがわかる¹⁰⁾。3 状態混合では, S^{RP} - T_0^{RP} 混合が重要となる。Figure 4 に, S^{RP} - T_0^{RP} 混合の模式図を示す。Figure 3 と同様に二つの矢印は, ラジカル対を形成する二つの対電子スピンを表している。一重項は, どの方向から見ても二つのスピン成分が打ち消された状態となっている。一方, T_0^{RP} は, 縦方向のスピン成分は打ち消されているが, 横方向にスピン成分を持つ三

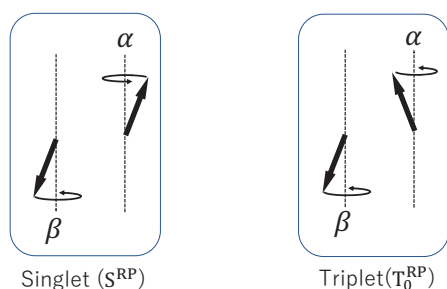


Figure 4. Spins in S^{RP} and T_0^{RP} states. Spins rotate along the quantization axis. In S^{RP} , two unpaired spins are completely cancelled and the state have no magnetization. In T_0^{RP} , longitudinal spin components are cancelled whereas the state have a transvers magnetization. In the case that the rotation speeds for the two spins are different, S^{RP} is converted to T_0^{RP} .

重項状態である。もし、二つのスピンの z 軸方向の歳差運動の速度に差があれば、 S^{RP} が T_0^{RP} に T_0^{RP} が S^{RP} に変換される。

磁場がない条件で3状態系のスピンハミルトニアンを対角化すると、三つの固有状態のうち二つの状態が全く同じエネルギーを持っているという結果が得られる。同じエネルギーを持っている二つの状態は、どちらも S^{RP} と T_0^{RP} 成分を持っている。このことから、磁場がない条件ではFig. 4に示す二つの対電子スピンの同じ速度で歳差運動していることが示唆される。すなわち、磁場がない条件で $S^{\text{RP}}-T_0^{\text{RP}}$ および $T_0^{\text{RP}}-S^{\text{RP}}$ 変換は抑制されている。このスピン状態変換の抑制は、わずかな磁場を印加した瞬間に二つの状態にエネルギー差が生じ解除される。その結果、低磁場で $S^{\text{RP}}-T_0^{\text{RP}}$ および $T_0^{\text{RP}}-S^{\text{RP}}$ 変換が促進され、生成物の収量の現象が観測される。この効果は、二つのラジカル g 値の違いによる磁場効果(Δg 機構)に一見類似しているが、本質的には全く別の効果である。この、 $S^{\text{RP}}-T_0^{\text{RP}}$ および $T_0^{\text{RP}}-S^{\text{RP}}$ 変換の促進は、 $S^{\text{RP}}-T_+^{\text{RP}}$ または $S^{\text{RP}}-T_-^{\text{RP}}$ 変換の抑制と競合しており、高磁場では $S^{\text{RP}}-T_+^{\text{RP}}$ または $S^{\text{RP}}-T_-^{\text{RP}}$ 変換の抑制が優勢となるため、最終的には生成物の収量の増加が観測される。以上のように、Fig. 2の低磁場での生成物の現象は、ラジカル対のスピン状態における3状態混合により説明される。

6 紫外光励起で観測される磁場効果において3状態モデルが適用されない原因

ラジカル対のスピンハミルトニアンからは、3状態混合モデルが支持される。それでは、紫外光励起において、3状態混合モデルから予測される低磁場での生成物の収量の減少が観測されない原因はなぜだろうか？ 上述したように、3状態混合においては、対電子スピンの歳差速度が保たれている必要がある。対電子スピンの歳差速度は、周囲の磁気的な摂動により容易に変化する。低磁場での生成物収量の減少を観測するためには、対電子スピンの歳差運動が周囲の影響により変化してしまう前に再結合反応が起こることが必須となる。放射線励起の磁場効果測定においては、感度の高い蛍光検出がしばしば用いられる。蛍光検出の磁場効果測定では再結合反応速度が速く、超微細相互作用が通常の有機分子より一桁大きい分子が反応分子として選ばれることが多い。その結果、対電子スピンの歳差速度が周囲の影響により変化してしまう前に観測が終了し、低磁場での生成物の収量の減少が観測できる。このような磁場効果が観測されることは、蛍光検出の磁場効果測定においては、ラジカル対のスピン g 値の量子コヒーレンスが保持されていることを意味する。

一方、紫外光励起の磁場効果測定では、数十ナノ秒程度の時間分解能を持つ過渡吸収測定が使われることが多い。これは、過渡吸収がラジカルの吸収を直接観測できるリーズナブルな方法であるからである。また、通常の有機分子を反応分子に用いた場合、ラジカル対の寿命が数百ナノ秒から数マイクロ秒である場合に大きな磁場効果が観測される。過渡吸収による磁場効果測定では、測定する間にスピン歳差運動速度が周囲の影響によりかき乱され、初期の状態が保たれていない。そのため、紫外光励起による測定では低磁場での生成物収量の減少は明瞭に観測されないと考えられる。ナノ秒過渡吸収測定で観測されるラジカルでは、スピンの量子コヒーレンスはもはや保たれていない。紫外光励起と放射線励起の磁場効果は本質的に異なる部分はない。しかし、観測する時間領域の相違により見かけ上大きな違いが現れてしまう。

7 まとめ

本稿では、放射線励起と紫外光励起で観測される光化学反応の磁場効果について議論した。放射線励起と蛍光検出を組み合わせることにより、ラジカル対にお

いてスピン量子コヒーレンスが保たれた状態を、再結合生成物の収量をアウトプットとして観測できる。このことは、ラジカル対のスピンを用いた量子デバイスが設計可能ではないかと期待させる。実際に、ラジカル対のスピンの状態を光学的に超高速で観測できることが報告されている¹¹⁾。一方、電子スピンの量子操作は、マイクロ波パルスで行うことが一般的であり、現状その操作に数ナノ秒から数十ナノ秒かかってしまう。ラジカル対のスピンを用いた量子デバイス設計にはスピン操作をコヒーレンスが保たれるピコ秒程度で行うことが必要である。ピコ秒でのスピン操作を行う一つの方法は、スピン操作をマイクロ波ではなく可視光で行うことである。可視光でのスピン操作は、スピン-軌道相互作用を増強することにより、ピコ秒オーダーで行うことができると考えられる¹²⁾。しかし、この場合はスピン-軌道相互作用がスピン緩和も引き起こしてしまうため、緩和を抑える工夫が必要となる。この分野のさらなる発展に期待している。

〈参 考 文 献〉

- 1) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 51.
- 2) T. Yago, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 27858.
- 3) T. Ikoma, T. Ogiwara, Y. Takahashi, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, Y. Takahashi, T. Suzuki, Y. Wakikawa, *Synthetic. Met.*, 160 (2010) 285.
- 4) J. Xu, L. E. Jarocha, T. Zollitsch, M. Konowalczyk, K. B. Henbest, S. Richert, M. J. Golesworthy, J. Schmidt, V. Déjean, D. J. C. Sowood, M. Bassetto, J. Luo, J. R. Walton, J. Fleming, Y. Wei, T. L. Pitcher, G. Moise, M. Herrmann, H. Yin, H. Wu, R. Bartoelke, S. J. Kaesehagen, S. Horst, G. Dautaj, P. D. F. Murton, A. S. Gehrckens, Y. Chelliah, J. S. Takahashi, K.-W. Koch, S. Weber, I. A. Solov'yov, C. Xie, S. R. Mackenzie, C. R. Timmel, H. Mouritsen, P. J. Hore, *Nature*, 594 (2021) 535.
- 5) O. A. Anisimov, V. M. Grigoryants, S. V. Kiyarov, K. M. Salikhov, S. As. Sukhenko, Yu. N. Molin, *Theor. Exp. Chem.*, 18 (1983) 256.
- 6) D. V. Stass, N. N. Lukuzen., B. M. Tadjikov, Yu. N. Molin, *Chem. Phys. Lett.*, 233 (1995) 444.
- 7) V. O. Saik, A. E. Ostafin, S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 7347.
- 8) E. V. Kalneus, A. A. Kipriyanov Jr., P. A. Purtov, D. V. Stass, Yu. N. Molin, *Appl. Magn. Reson.*, 30 (2006) 549.
- 9) T. I. Pichugina, D. V. Stass, *Appl. Magn. Reson.*, 38 (2010) 179.
- 10) T. R. Timmel, U. Till, B. Brocklehurst, K. A. McLauchlan, P. J. Hore, *Mol. Phys.*, 95 (1998) 71.
- 11) D. Mims, J. Herpich, N. H. Lukzen, U. E. Steiner, C. Lambert, *Science*, 374 (2021) 1470.
- 12) S. Bar-Ad, I. Bar-Joseph, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 2491.

〈著 者 略 歴〉

矢後 友暁：略歴：東北大（安積研 → 手老研）→ ドイツフライブルグ大学（Kothe 研）→ 産総研（加藤-古部グループ）→ 埼玉大（若狭研）。専門：光化学，スピン化学。