

研究課題別評価

1. 研究課題名: 不均一磁場を用いたクラスター質量分析装置の開発
2. 研究者氏名: 河合 明雄
3. 研究のねらい

ラジカル分子は、人間が生活する環境である大気中から生命体内部に至るまでの非常に広い範囲に分布する不安定で反応性に富んだ化学物質である。例えば、大気中ではオゾン層生成と破壊に關与する酸素ラジカルやハロゲンラジカル、浮遊有機物の反応などに携わるOHラジカル、生命体内では老化を引き起こす有害なラジカルや病原菌の撃退に寄与する活性酸素ラジカルなどが挙げられる。また、人類の生産活動においてもラジカルは重要な物質で、半導体エッチング、ポリマ - 生成など、ラジカル反応を利用した例は大変多い。このようにラジカルの研究は広範な分野に渡り、その数も多いが、詳細な基礎研究という観点では未だ多くの課題があると思われる。ラジカルはその高い反応性から単離が難しく、一部の安定なタイプのラジカルを除けば実験が難しいことがその原因と考えられる。私の行ったさきがけ研究課題では、ラジカル分子を研究するための新しい原理に基づく装置を試作し、身近な存在ながら謎の多いラジカルの諸性質を解明することを目的とした。製作した装置ではラジカルに特異的に働く六極磁場を用いており、ラジカル化した常磁性分子やそのクラスターの質量選別および真空中での単離が可能である。さきがけ研究課題における装置開発は、特にラジカルクラスター - 研究装置としての性能に重点をおいて行った。分子が複数個集合してできた分子クラスターは、気液固体と比べて物理的性質や内部での化学反応性が異なる場合があり、大変興味深い系である。クラスターの研究は、スモーレーとクロトーらがカーボンクラスターの研究からフラレンを発見したように、新物質の創生という観点からも大変興味深い。クラスターの物質としての諸性質はクラスターサイズに依存することが多く、サイズという気液固体にはない新たな因子が重要になる。したがって、クラスターの質量を選別できる開発装置は、クラスター研究に不可欠なものといえる。さきがけ研究課題で製作を目指した装置は、ラジカルクラスターの質量選別が可能であるという特徴があるため、ラジカルのクラスター - サイズに依存した反応性、物性等、新たな研究分野の門戸を開くことが将来可能になると期待する。

4. 研究結果及び自己評価：

(1) 開発した装置の動作原理と概要および自己評価

これまでのクラスターの研究では、超音速分子線などでクラスターを生成し、特定分子や特定サイズのクラスターを質量選別して分光学的に調べることが多かった。サイズ選別の方法としては、イオン化法が一般的に用いられている。イオンは電場で飛行操作ができかつ検出も容易であるが、イオン化時のクラスターの破壊などの問題点も含んでいる。ところで、不對電子を持ったラジカルやそのクラスターでは、不均一磁場中を飛行したとき質量や量子数に依存して飛行軌跡が異なることが知られている。この飛行軌跡の違いを利用すれば、イオン化法のような分子やクラスターの破壊を伴わない質量選別が可能である (1)。これをラジカルクラスターの研究に適用すれば、ラジカルの研究とクラスターの研究の双方を組み合わせることが可能となる。不均一磁場により化学種を分離する場合、可能な限り大きな磁場勾配が要求され、また質量選別を可変で行うためには磁

場勾配を変化させる必要がある。従って、このような要請を出来る限り満たすような磁場を作る電磁石として六極電磁石フィルターを製作した。

さきがけ研究課題で開発した六極電磁石フィルターによる質量分析では、不對電子を持つ化学種が並進速度および方向の揃った分子線として六極磁場中に導入される。不均一磁場内では質量に応じて化学種の飛行軌跡が変わるため、磁場の空間分布を制御して飛行軌跡をコントロールすれば、異なる質量数の化学種を空間的に分離することが可能となる。不對電子を持った化学種の分子線は、6つの磁極がつくる円の中心部を進行する。六極磁石の場合、円の中心位置では磁場強度がゼロとなり、中心から外に向かって磁場強度が強くなっている。このような磁場勾配のある空間に不對電子を持つ化学種を置くと、スピンは外方向に押し出され、スピンでは中心に押し返す力が働く。分子線の場合、進行方向に垂直な速度成分が若干あり、飛行距離が長くなるほど分子線が発散し分子密度が著しく減少する。しかし、六極磁場中の中心にスピンを持つ分子線が導入された場合、勾配磁場による力で中心方向に押し返されるため、ある距離を進むとスピン分子線のみが収束する。このような原理で収束点に集まる分子の質量(m)と磁極先端磁場強度(B_0)は、今回製作した装置の場合では $m = 0.025 B_0$ の関係が成り立つ。例えば磁場強度が 0.5 T では分子量 125 が収束する。この装置の選別可能な質量最大値は、印加する磁場の最大強度で決まる。クラスター等を研究対象とする場合、分子量は様々になるので、最大磁場強度をなるべく大きくとれるように、磁極先端が円形の電磁石設計を行なった。実際に製作した六極電磁石では、100A の電流通電時で 1.6T の磁場強度が得られ、この磁場フィルターを用いた収束可能な最大質量数は400となる。過去のスピン偏極ビーム用の六極電磁石では最大磁場が1T程度で、製作した電磁石は最大磁場強度に関して大きな進展が見られた (1)。

ラジカルおよびラジカルクラスターの質量選別を行うには、これらの分子線を形成する必要がある。製作した分子線形成用真空装置とパルスバルブによる分子線形成は、二酸化窒素分子のレーザー分光で確認した。開発した装置では、収束点と分子線形成用パルスバルブの出射口との距離は 1m 程度と長く、分子線の収束点到達時間を正確に把握することが難しい課題となっており、現在 Q マスによる分子線到達時間測定を行っている。到達時間を把握したら、レーザー誘起蛍光や多光子イオン化法によるクラスターの検出、質量選別能力の向上や、感度向上の工夫などを行う。

(2) 今後の展開

さきがけ研究によって開発した装置の特徴であるラジカルクラスター - 質量選別および単離能力を生かして今後研究を進める。この特徴について興味深い点や期待できる点は、(1)ラジカル反応研究で、反応分子をラジカルに近接させた状態で各種実験を行えること、(2)ラジカルクラスターは結晶や溶液とは異なり有限サイズの分子集団であるため、新物性を示す可能性があること、(3)ラジカルに溶媒分子を付着させたクラスターを形成できるため、ラジカルの溶媒和に関する研究モデルに利用できること、である。それぞれの項目に対する具体的なテーマを以下に示す。

特徴 (1) クラスター形成で選別された分子間の分光や反応研究

大気中での酸化反応に関与する重要な活性種として注目されている HO_2 - 水、 CH_3O_2 - 水などのラジカルクラスターを質量選別単離し、ラジカルの光励起によるクラスター内部緩和過程や化学

反応の追跡をレーザー分光法で行う。HO₂ - 水などは、酸化反応での重要性が指摘されながら、電子励起スペクトルすら解決していないクラスターである。私の装置でこれらのラジカルクラスターを非破壊的に単離すれば、クラスターに起因した励起スペクトルを観測出来る。また、近年、ラジカル - 励起分子間の錯体が新たな常磁性分子として注目され、主に凝縮相で研究されている。ラジカル - 励起対象分子クラスターを形成単離すれば、対象分子部位励起で励起分子 - ラジカル分子間相互作用や反応速度の研究が可能である。励起状態 - ラジカル相互作用で強磁性的カップリングを示すことが指摘されているナフタレンとガルビノキシルの系などを対象とし、蛍光モニターで新たな常磁性励起状態を観測する。こうした研究は、光励起による質量選別が可能で一部の系を除けば未知のものが数多く存在し、私の装置による研究方法確立は意義が高い。

特徴 (2) 新たな物性を持ったクラスターの探索

ラジカルクラスターの新物性探索では、アブレーション法などで炭素やケイ素などの元素クラスターを形成し、六極磁場フィルター質量選別スペクトルを観測する。以前のクラスター研究は、イオン質量選別を行っていたため、電気的中性クラスターについては知見が得られない。本装置は電子スピンを持つクラスター - のみに作用するため、収束できたクラスターは常磁性と証明出来る。どのような質量のクラスターが常磁性かを探索し、ラジカルクラスターの磁性等を研究する。

特徴 (3) ラジカルクラスターを利用した溶媒和構造の研究

化学物質の溶媒和構造は、分子の諸性質、特に化学反応性を制御するため、溶媒和構造の研究は重要である。ラジカルに溶媒分子を付着させたクラスターを形成し、電子分光などで構造を研究すれば、溶媒分子個数とラジカル電子状態の関連などが考察出来、ラジカルクラスターの溶媒和の仕組みを議論出来る。ラジカル種は数多く、研究対象は極めて広いが、第一段階は、私が過去に ESR 測定で溶媒和による構造変化を指摘しているベンゾフェノンケチルラジカル [J.Phys.Chem.A.,2001,105, 9628] の溶媒和クラスターについて、電子スペクトル測定、赤外レーザー解離スペクトル測定、マジックナンバー探索による安定クラスター構造の推測などを行い、クラスター内結合や溶媒和の詳細を議論したい。

5. 領域総括の見解

遊離基(ラジカル)を含む不安定分子の研究は、各種の有利な化学反応や生体内での有害反応の分子機構に関連して、重要な研究課題である。本研究者は、ラジカル分子からなる特定のサイズの集合体(クラスター)を分子ビームとして空間的に分離するための質量分析装置を独自の原理のもとに設計・製作することを第一の目的とし、次いで、選別された分子クラスターを用いて、その諸特性を評価し、通常の試験管内化学反応では実現できない反応の可能性を探索することを提案した。この研究計画の基本は、六極の電磁石を利用した不均一磁場空間の実現であり、その開発に3年間の研究期間のほとんどが費やされた。最終的に、これまでの最高磁場強度をかなり上回る磁場強度(1.6 テスラ)と必要な磁場勾配を有する装置が得られ、自作の分子形成用真空装置と組み合わせて、分子線が予備的段階ながら確認された。意欲的ながら難度の高い実験であるため、予測される成果を得るにはまだ数歩の段階であるが、今後の進展は期待に値する。

6.主な論文等

単名論文

1) 河合明雄

“常磁性分子の質量選別を目的とした六極磁場フィルターの試作”

日本分光学会誌「分光研究」・第49巻・4号・p 193・2000年

2) 河合明雄

“電子スピン分極プローブ法による凝縮相での励起消光過程の研究”

日本分光学会誌「分光研究」・第50巻・4号・p147・2001年

共著論文

3) Akio Kawai, Yasuyuki Watanabe and Kazuhiko Shibuya

“Time resolved ESR study on energy difference of quartet and doublet states in radical-triplet encounter pairs”

Molecular Physics・2002年印刷中

4) Akio Kawai, Takahito Fuse and Kazuhiko Shibuya

“Quenching of singlet molecular oxygen ($^1\Delta_g$) by vitamins and polyphenols studied by time-resolved ESR”

Proceedings of the third Asia-Pacific ESR/EPR Symposium・2002年印刷中