

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560712

研究課題名（和文）ナノ、ピコ秒時間分解分光法を用いたマイクロ波による反応促進機構の解明

研究課題名（英文） Study on the mechanism of reaction rate enhancement by microwave irradiation using nano- and pico-second time resolved spectroscopy.

研究代表者 高橋 憲司 (TAKAHASHI KENJI)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：00216714

研究成果の概要（和文）：マイクロ波照射場で、ピコ秒の時間分解能で蛍光寿命を測定できる体系を組上げた。この装置を用いて、蛍光プローブ分子 C153 の回転運動に及ぼすマイクロ波照射の影響を検討した。プローブ分子の回転速度の温度依存性を検討し、それらの活性化エネルギーを求めた。回転速度の活性化エネルギーは、マイクロ波照射場では小さくなることが分かった。つまり、マイクロ波照射場では、プローブ分子の回転が容易であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：An experimental apparatus that can measure fluorescence lifetime with picosecond time-resolution under microwave irradiation conditions was build up. Using the apparatus the effect of microwave irradiation on the rotational motion of a probe molecule C153 was investigated. The activation energy for the rotational motion was determined by measuring the temperature dependence of the rotational rate constants. It is found that the activation energy was reduced under the microwave irradiation conditions by comparing with that measured under conventional heating conditions. Therefore it may be concluded that, under the microwave irradiation conditions, the dipole molecule can rotate easily.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
2010 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：反応工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 ・ 反応工学・プロセスシステム

キーワード：マイクロ波，時間分解蛍光，蛍光異方性，分子配向，偏光，非熱的效果，分子回転

## 1. 研究開始当初の背景

マイクロ波加熱を用いると、通常加熱と比較して反応が高速で進行し、生成物の収率および選択率が増加する例が多く報告されている。その理由として、

(1) 反応媒体が均一に急速に加熱されること

に起因する効果（熱的效果）

(2) 局所過加熱による効果（熱的效果）

(3) 加熱だけでなくマイクロ波自体の作用に起因する効果（非熱的效果）

などが提案されている。また、マイクロ波の

効果は「電子熱触媒作用」であるとする主張もあるが、これまでにマイクロ波の非熱的効果により反応が促進されたという明確な実験事実はない。マイクロ波照射効果を化学プロセスへ応用し、マイクロ波加熱ならではの反応プロセスを構築するために、マイクロ波領域の電磁波と分子とのミクロな相互作用とそのダイナミクスの解明が必要である。そこで、本研究では、マイクロ波照射場に置かれた双極性分子の運動の変化に着目した研究を進めることにした。

## 2. 研究の目的

本研究では、マイクロ波による反応促進の理由を解明するために、主に次の2点に着目して研究を行う。

(1) 時間分解蛍光異方性測定によりマイクロ波交番電場におかれた反応分子の回転ブラウン運動の変化を測定し、分子運動の変化という側面から反応促進機構を検討する。

(2) 分子の回転運動の活性化エネルギーに及ぼすマイクロ波の影響について明らかにすることにより、通常加熱との違いを明確にする。

## 3. 研究の方法

(1) マイクロ波照射場での分子の回転運動の測定原理

蛍光強度の時間変化には蛍光プローブの回転運動の情報が含まれている。蛍光強度の時間変化から分子の回転運動に関する情報を抽出するための概念図を図1に示した。光が作る電場の振動方向が垂直方向に偏光したレーザー光を蛍光分子を含む試料へ照射すると、光吸収の遷移モーメントが、そのレーザー光の電場の偏光方向と平行な蛍光分子が励起されやすい。また、励起レーザーの偏光方向と垂直な蛍光分子は励起されにくい。

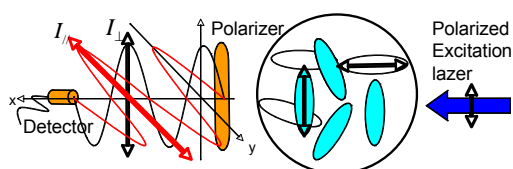


図1. 蛍光異方性による分子の回転運動測定のイメージ

次に励起された分子が出す蛍光を偏光板

を通して観測する。偏光板の向きが励起レーザーの偏光方向と平行ならば、励起された分子が出す蛍光が分子の回転とともに偏光板を通過しなくなるので、蛍光強度が弱くなる。逆に、偏光板の向きが励起レーザーの偏光方向と垂直ならば、励起された分子が出す蛍光が回転とともに偏光板を通過するので、蛍光強度が強くなる。それぞれの場合の蛍光強度の時間変化はEq. (1), (2)で示される。

$$\frac{I_{\parallel}}{I} = \frac{1}{3} + \frac{4}{15} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right) \quad (1)$$

$$\frac{I_{\perp}}{I} = \frac{1}{3} - \frac{2}{15} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right) \quad (2)$$

ここで  $I_{\parallel}$  は励起レーザーの偏光方向と平行な蛍光成分、 $I_{\perp}$  は励起レーザーの偏光方向に対して垂直な蛍光成分、 $\tau_{rot}$  は蛍光分子の回転緩和時間、 $I$  は蛍光寿命を表している。このように、蛍光強度の変化に分子の回転運動に関する情報が含まれている。本研究では、蛍光分子の回転の寄与を、時間分解蛍光異方性  $r(t)$  によって評価する。時間分解蛍光異方性  $r(t)$  は Eq. (3) で示され、励起レーザーの偏光方向と平行な蛍光成分  $I_{\parallel}$  と垂直な蛍光成分  $I_{\perp}$  より求めることができる。

$$r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = \frac{2}{5} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rot}}\right) \quad (3)$$

ここで、 $\tau_{rot}$  は蛍光分子の回転緩和時間を表している。一方、分子の回転緩和時間  $\tau_{rot}$  と溶媒の粘度の間には、流体力学的近似として Stokes-Einstein-Debye モデルを用いて、次の関係式(4)が成立する。

$$\tau_{rot} = \frac{V\eta}{k_B T} \quad (4)$$

ここで、 $\eta$  は流体の粘度、 $V$  は蛍光分子の流体力学的体積、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度である。このモデルを用いて、分子の回転運動と粘度や温度の関係について整理し、マイクロ波が分子運動へ及ぼす影響を検討する。

(2) 単一光子計数法による蛍光寿命測定の原理

1回の励起パルス光照射で蛍光分子が出す1個の光子しか検出されないように強度を調整して、時間電圧変換器 TAC (Time-to-Amplitude Converter) を用いた蛍光寿命測定のことを単一光子計数法という。TAC の原理は、励起光源が発生した時点

start time( $t=0$ )として検出器で検出し、コンデンサーに電荷をため始める。そしてもう一つの検出器によって初めての蛍光光子を観測した時点としてstop timeとして電荷の蓄えを終了する。その時点で蓄えられた電圧を計れば励起光が出てから光子が観測されるまでの時間を知ることができる。この操作を1秒間に数百万回のペースで繰り返し、測定を行うと、光子の発生確率分布がその蛍光分子の寿命として表すことができる。

単一光子計数法の特長として、光子1つ1つを測定しているため、感度が良いことと、TACによってピコ秒の時間分解能の蛍光測定が可能ということが挙げられる。

### (3) 実験装置

マイクロ波加熱または通常加熱しながら約60psの時間分解能で蛍光寿命を測定できる装置を組み上げた(図2)。Millenia Vを励起光源とするモードロックTi-サファイアレーザーからのフェムト秒パルス(800nm, パルス幅100fs)をBBO結晶を通して2倍波(400nm)に変換し、蛍光測定の励起光として用いた。折りたたみ可能なミラーを用いることによって、容易にマイクロ波装置と通常加熱装置に励起光の照射を切り替えられるように工夫した。

マイクロ波加熱装置は導波管型シングルモードタイプ(IDX, グリーンモチーフ, 最大出力300W)である。また、マイクロ波導波管の試料加熱部分は改良を加え、励起レーザーと蛍光をそれぞれ透過する4つの光学窓( $\phi 6\text{mm}$ ,  $\phi 15\text{mm}$ )を互いに直交するように配置した。蛍光は励起レーザーに対して垂直方向で観測した。蛍光観測は、単一光子計数法を用いて測定した。検出器にはアバランシェフォトダイオード(id-100)を用い、時間相関単一光子計数モジュール(Becker&Hickl, SPC-130)にて行った。

また、試料の吸収波長を知るために、紫外可視赤外分光光度計(日本分光(株), V-570ST)を用いて定常状態吸収スペクトルを測定し、蛍光波長を知るために、分光蛍光光度計(日本分光(株), FP-6200)を用いて、定常状態蛍光スペクトルを測定した。

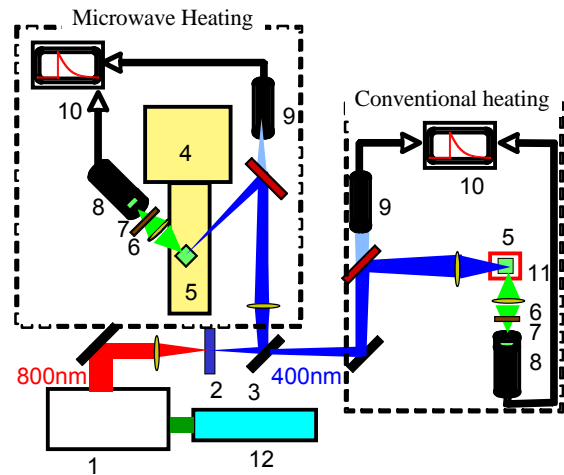


図2. 実験装置図

1:Ti-sapphire femtosecond laser 2:BBO crystal  
3:Flip mount mirror 4: Microwave generator  
5:sample 6:Polarizer 7:Band pass filter (532nm)  
8: Avalanche photodiode 9:Reference photodiode  
10:Computer 11:Heater 12:Millennia V

### (4) マイクロ波装置の電場強度の計算

蛍光分子へ及ぼすマイクロ波電場の影響を知るために、マイクロ波装置の試料加熱部分における電場強度を求めた。マイクロ波の電場強度は Eq. (5) で表される。

$$E = \sqrt{\frac{\rho c_p \frac{dT}{dt}}{2\pi f \epsilon_0 \epsilon''}} \quad (5)$$

ここで、 $E$ は電場強度、 $\rho$ は密度、 $c_p$ は比熱、 $\frac{dT}{dt}$ は昇温速度、 $f$ は振動数、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon''$ は誘電損失である。電場強度  $E$  を求める前に、昇温速度  $\frac{dT}{dt}$  を求める必要がある。まず、 $\frac{dT}{dt}$  を求めるために、水4mlセル( $1 \times 1 \times 4\text{cm}$ )に入れ、マイクロ波出力100Wまたは300Wで加熱した。マイクロ波加熱開始から10秒の昇温速度を用いると、100Wのとき  $\frac{dT}{dt} \approx 1.6[\text{K/s}]$ 、300Wのとき  $\frac{dT}{dt} \approx 3.7[\text{K/s}]$  だった。水の誘電損失  $\epsilon'' = 9.26$

[ $\cdot$ ]を用いて計算したところ、100W のとき、 $E \doteq 2.30 \times 10^3$  [V/m]、300W のとき  $E \doteq 3.49 \times 10^3$  [V/m] という電場強度であることがわかった。

#### 4. 研究成果

マイクロ波照射場での時間分解蛍光測定例として、混合溶媒グリセリン：エタノール=70：30 のマイクロ波加熱時の蛍光強度の時間変化を図3に示した。温度が上がるにつれて垂直成分  $I_{\perp}$  と平行成分  $I_{\parallel}$  の減衰が速くなった。通常加熱時も同様の結果が得られた。混合溶媒グリセリン：エタノール=70：30 のマイクロ波加熱時の垂直成分  $I_{\perp}$  と平行成分  $I_{\parallel}$  の減衰を3つの指数関数の和(Eq. (6))でフィッティングし、それぞれの速度定数を求めた結果を表1に示した。

$$I = A_0 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + A_3 \exp(-k_3 t) \quad (6)$$

表1より、一番遅い成分である  $k_1$  は蛍光寿命の減衰速度を表し、速い成分の  $k_2, k_3$  は蛍光プローブの回転による速度定数であると推測される。温度が上がるにつれて、 $k_1, k_2, k_3$  ともに値が大きくなる傾向が見られた。

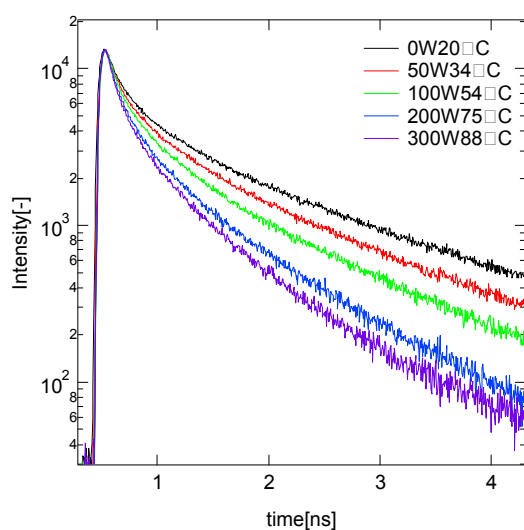


図3-a. マイクロ波照射場での蛍光減衰の例

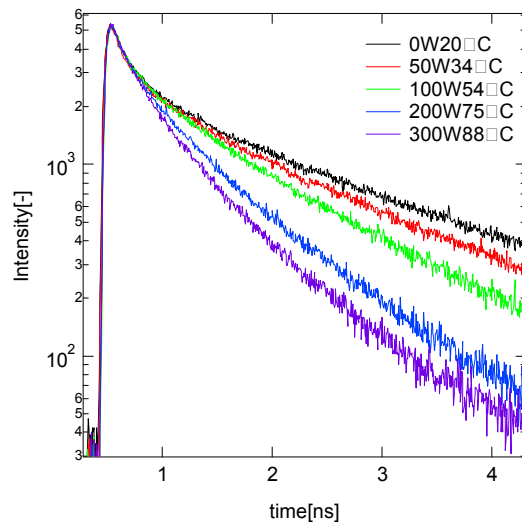


図3-b. マイクロ波照射場での蛍光減衰の例

次にマイクロ波加熱時の蛍光異方性の時間変化を図4に示した。温度が上がるにつれて減衰が速くなった。通常加熱時も同様の結果が得られた。そして、蛍光異方性の時間変化を単一指数関数または2つの指数関数の和でフィッティングすることにより回転緩和時間  $\tau_{rot}$  をそれぞれ求めた。高粘度 ( $\eta \geq 6$  [mPa·s]) の溶媒中では蛍光プローブの回転モードが2つ観測できるため2つの指数関数の和でフィッティングできるが、低粘度 ( $\eta < 6$  [mPa·s]) の溶媒中では蛍光プローブの速い回転モードが観測できないため、単一指数関数でフィッティングを行った。同様に他の混合溶媒でもフィッティングを行い、回転緩和時間  $\tau_{rot}$  を求めた。

混合溶媒グリセリン：エタノール=70：30 のときの回転緩和時間の逆数  $1/\tau_{rot}$  を温度の逆数  $1/T$  に対してアレニウスプロットした結果を図5に示した。図5よりマイクロ波加熱時の方が通常加熱時よりも傾きが小さかった。この傾きは、蛍光プローブが回転するのに必要なエネルギーに相当するので、マイクロ波加熱時の方が、蛍光プローブが回転するのに必要なエネルギーが小さかったといえる。

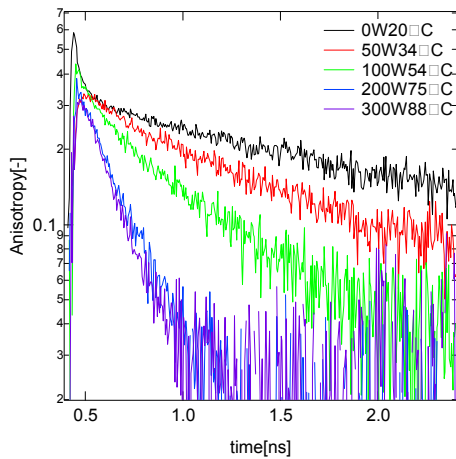


図 4. 蛍光異方性の測定例. (glycerol : ethanol =70 : 30)

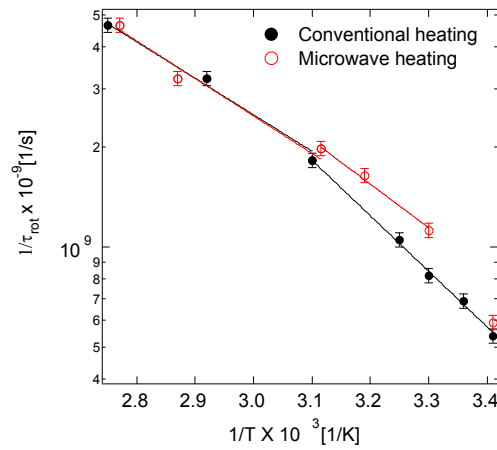


図 5. 分子回転時定数の温度依存性

次に Eq. (4)で表される流体力学的モデルに従い、回転緩和時間  $\tau_{rot}$  を  $\eta/T$  (温度/粘度) に対してプロットした結果を図 6 に示した。マイクロ波加熱時も通常加熱時も  $\tau_{rot}$  と  $\eta/T$  の間に比例関係が得られた。このことから、蛍光プローブ分子の回転運動は Stokes-Einstein-Debye の流体力学的モデルで近似できるといえる。また、 $\eta/T < 0.07$  [mPa·s/K]ではマイクロ波加熱時と通常加熱時で回転緩和時間  $\tau_{rot}$  にほとんど差は見られなかったが、 $\eta/T \geq 0.07$  [mPa·s/K]ではマイクロ波加熱時の方が通常加熱時より回転緩和時間  $\tau_{rot}$  が小さくなった。つまり、マイクロ波照射によって蛍光プローブの回転速度

が速くなったということがわかった。また、図 6 よりそれぞれのプロットの傾きを求めたところ、マイクロ波加熱時は  $7.22 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>K/N]、通常加熱時は  $5.08 \times 10^{-6}$  [m<sup>2</sup>K/N]であった。マイクロ波によって、蛍光プローブの回転速度が約 1.4 倍速くなった。これは、マイクロ波によって、微視的粘度が小さくなったか、微視的温度が高くなったためと考えられる。この結果より、マイクロ波による反応促進の理由は、マイクロ波照射によって分子の回転速度が速くなり、頻度因子が増加したためということが示唆された。

表 1. 分子回転時定数の偏光依存性

	$I_{//}$			$I_{\perp}$		
	$k_1$ x10 <sup>-9</sup>	$k_2$ x10 <sup>-9</sup>	$k_3$ x10 <sup>-9</sup>	$k_1$ x10 <sup>-9</sup>	$k_2$ x10 <sup>-9</sup>	$k_3$ x10 <sup>-9</sup>
0W 20°C	0.440	1.85	8.81	0.440	1.95	8.23
50W 34°C	0.515	2.03	10.2	0.515	2.06	10.6
100W 54°C	0.655	2.32	10.4	0.655	1.96	10.9
200W 75°C	0.804	2.66	11.4	0.804	2.07	9.84
300W 88°C	1.10	3.11	11.8	1.10	2.74	10.9

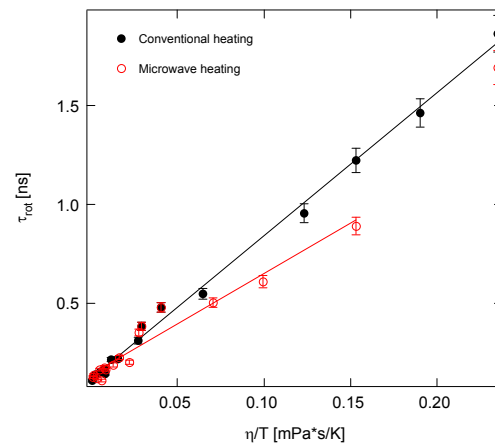


図 6.  $\tau_{rot}$  と  $\eta/T$ との関係

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

① Kenji Takahashi, Hiroaki, Tezuka, Shingo Kitamura, Toshifumi Satoh and Ryuji Katoh, Reactions of Excited-Benzophenone Ketyl Radical in a Room Temperature Ionic Liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 1963-1970(2010)

② Y. Hiejima, M. Hayashi, A. Uda, S. Oya, H. kondoh, H. Senboku, K. Takahashi, Electrochemical carboxylation of  $\alpha$ -chloroethylbenzene in ionic liquids compressed with carbon dioxide, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 1953-1957 (2010)

〔学会発表〕(計8件)

① Kenji Takahashi, Plasma chemistry on water surface. Part 1. - Microwave-induced CO<sub>2</sub> plasma jet-, International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology, 2011年3月9日, 東京大学弥生講堂 (東京都)

② Kenji Takahashi, Plasma chemistry on water surface. Part 2. -Laser Breakdown Plasma and water mist, International Workshop on Radiation Effects in Nuclear Technology, 2011年3月9日, 東京大学弥生講堂 (東京都)

③ Kenji Takahashi, Reaction of solvated electron in excited state in ionic liquids, The 3rd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, 2010年9月14日, Treasure Island Resorts (India)

④ Kenji Takahashi, Reaction control of benzophenone ketyl radical at excited state by successive two-color nanosecond laser pulses in ionic liquid, 3<sup>rd</sup> Congress on Ionic Liquids, 2009年6月1日, Cairns, Australia

⑤ 高橋憲司, マイクロ波照射場における蛍光プローブ分子の溶媒和状態の変化, 化学工学会 第74年会, 2009年3月20日(横浜)

⑥ Shutaro Nagaya, Ai Konishi, Harumi Kaga, Kenji Takahashi, Fluorescence lifetime and molecular rotational motion under microwave irradiation, Global Congress on Microwave Energy Applications, 2008年8月6日(大津)

⑦ Momoko Hayashi, Miho Hamauchi, Hiroe Satoh, Kenji Takahashi, Toshifumi

Satoh, Toyoji Kakuchi, Harumi Kaga, Formation of Anhydroglucose from Polysaccharide in Ionic Liquids by Microwave Irradiation, Global Congress on Microwave Energy Applications, 2008年8月6日(大津)

⑧ Akiyoshi Sasaki, Masahide Sasaki, Kenji Takahashi, Atsushi Narumi, Toshifumi Satoh, Toyoji Kakuchi, Harumi Kaga, Microwave-Assisted Heating of Glucose in High-Boiling Solvent, Global Congress on Microwave Energy Applications, 2008年8月6日(大津)

〔図書〕(計2件)

① Kenji Takahashi, James F. Wishart, "Charged Particle and Photon Interactions with Matter" (担当 Chapter 11. Radiation chemistry and photochemistry of ionic liquids, p.265-287) (Ed. by Hatano, Mozumder and Katsumura), CRC Press, Taylor & Francis Group (2010.12)

② Hiroe Satoh, Momoko Hayashi, Toshifumi Satoh, Toyoji Kakuchi, Harumi Kaga, Kenji Takahashi, "Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology" (担当: Chapter 12. Formation of Anhydrosugars from Polysaccharides in Ionic Liquid), ACS Symposium Series, Vol.1038, American Chemical Society(2010.10)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 憲司 (TAKAHASHI KENJI )  
金沢大学・自然システム学系・准教授  
研究者番号 : 00216714