

LIESST 挙動を示す Co 複核錯体の ESR

(阪市大院理*・九大先導研**) ○手木芳男*, 城越無限*, 金川慎治**, 佐藤治**

【序】以前に我々が報告した Co 複核錯体 $[\text{Co}(\text{dpqa})]_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$ (dhba = deprotonated 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, dpqa = di(2-pyridylmethyl)-*N*-(quinolin-2-ylmethyl)amine) (図1) は低温で LIESST 挙動を示し、その光励起効率は磁化率による測定では 25%程度であった[1]。今回、低温での ESR 測定を行い、ナノ秒パルスレーザーを用いてその LIESST 挙動を調べたところ、ほぼ 100%に近い効率で dhbq ラジカルの ESR 信号が消失することが確認された。また、光照射後の信号の回復挙動から現在、活性化エネルギーや緩和時間を見積もっており、磁化率でみられた磁化の回復挙動と比較する。また、固体試料以外に、ガラス溶媒中に希釈した試料でも LIESST の挙動が起こる温度は低下するが、同様の LIESST 挙動が確認された。講演ではこの希釈試料での結果も併せて報告する。

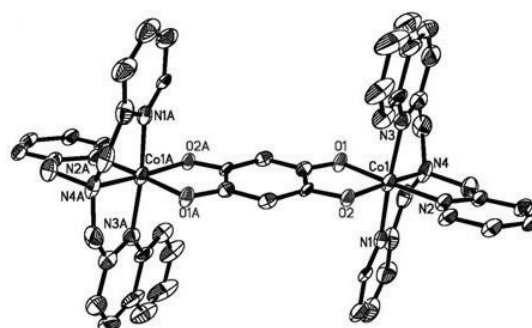


図1 $[\text{Co}(\text{dpqa})]_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$ の分子構造

【実験】 固体試料は、マイラーテープに薄く塗布したものを ESR 試料管にいれ、脱気後に熱交換ガスとして He ガスを数十 mmHg 封入した。また、精製した BuCN を剛体溶媒に用い Co 複核錯体希釈し、真空ラインで脱気したものをガラス試料として用いた。光照射にはナノ秒 Nd:YAG パルスレーザー (Continuum Surelite II) と OPO (Continuum Surelite OPO) を用いて行った。Oxford910 液体 He 移送型クライオスタットで温度制御し、ESR 測定は、JEOLTE300 を基本に、立体回路の信号を外部のロックインアンプを用いて位相敏感検波し、デジタル信号としてコンピュータに取り込み時間変化を測定した。全測定システムの制御には、LabVIEW による自作のプログラムを用いた。

【結果と考察】 図2に固体試料の光照射前後の ESR 信号の変化を示す。この信号 dhbq³⁻アニオンラジカルに帰属される。今回の実験では、低温での YAG レーザーを用いた光照射により、Co^{III}(LS)-dhbq³⁻-Co^{III}(LS) から Co^{III}(LS)-dhbq²⁻-Co^{II}(HS) (LS: 低スピン状態、HS: 高スピン状態) へ電子移動が起こり ESR 信号は殆ど完全に消失している事がわかる。今回の実験では、瞬間的に強力な光パルスを生じるパルスレーザーを用いたために光が試料内部にまで浸透した結果、既に報告されている磁化率の結果 (25%程度が光異性化) と異なり、光異性化は 100%近い効率で起こったと考えられる[2]。

図3にガラス試料の光照射前後（励起波長530 nm）の ESR 信号の変化を示す。今回の実験からガラス中に希釈した試料においても固体試料と同様に LIESST 現象を示す事が明らかになった。この結果は、LIESST 現象は、結晶場の助けなしでも分子それ自体で LIESST が起こることを意味している。今回の実験では、この現象はガラス試料の

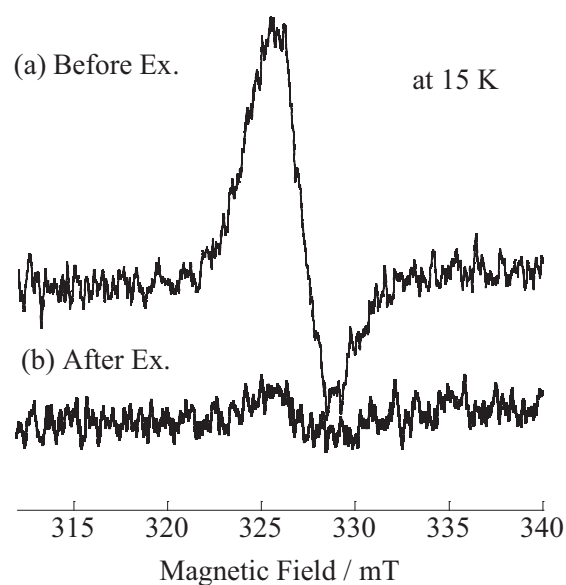


図3 ガラス試料の光照射前後の ESR 信号変化

と一致する)、ガラス試料では明らかにその変化が見て取れる。現在、より詳細な温度変化により、ガラス試料での活性化エネルギーを決定する事を試みている。また、固体試料での ESR の結果から活性化エネルギーを求め、磁化率の結果をと比較する予定である。今後、ガラス溶媒を変えることにより、溶媒極性と電子移動速度（障壁）についてのより詳細な知見が得られる可能性があると期待される。

【参考文献】

[1] B. Li, J. Tao, H-L. Sun, O. Sato, R-B. Huang and L-S. Zheng, *Chem. Commun.*, 2269 - 2771 (2008).

[2] C. Carbonera, A. Dei, J.F. Letard, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3136-3138 (2004).

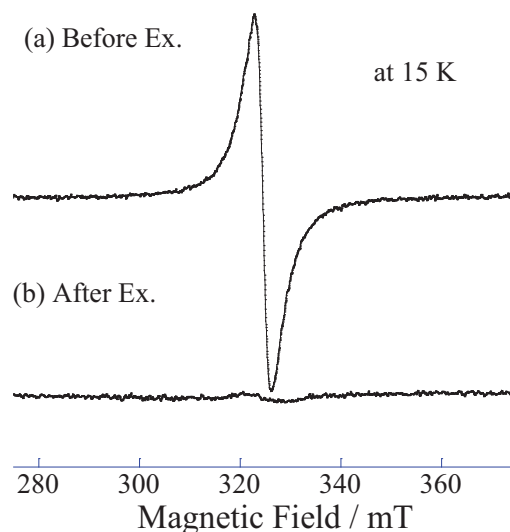


図2 固体試料の光照射前後の ESR 信号変化

場合固体試料に比べより低温でしか観測されず、元の低スピン状態へと戻る緩和時間が同じ温度では、より速くなっている結果だと考えられる。図4に、ガラス試料について測定温度を版化させた際の緩和挙動を ESR 信号強度で追跡した結果をしめす。30 K の低温では、固体試料では殆ど緩和する様子が見られなかったが（これは磁化率をモニターした結果[1]

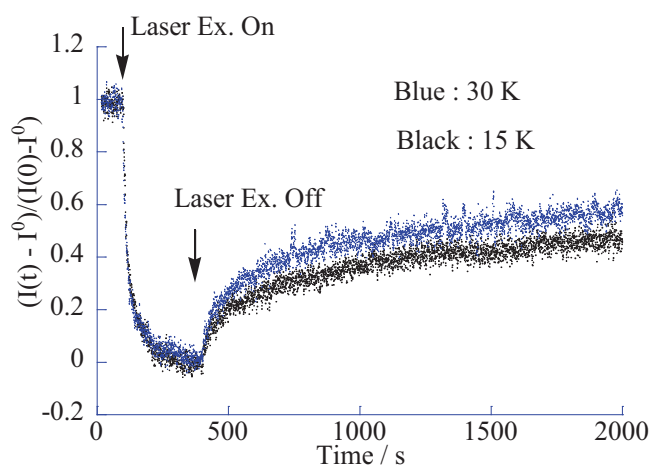


図4 ガラス試料の光照射後の ESR 信号の時間変化