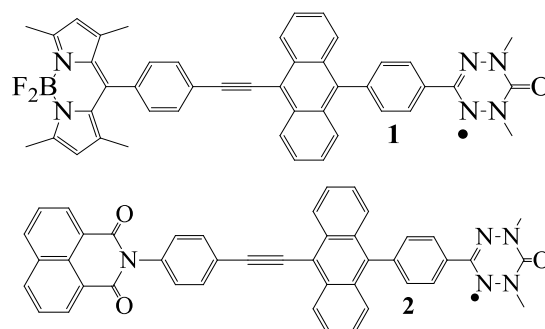


2C03

二重項-三重項弱交換スピン系を経由する経路による光励起高スピン π ラジカル系の特異な電子スピン分極形成の理論的シミュレーション

(阪市大院・理) ○松本 貴文, 手木 芳男

【序】我々が以前に見出した励起高スピン状態をとる有機 π ラジカルは、それ自体で光励起高スピン状態をとる。また、BODIPY (エネルギーアクセプター) やナフチルイミド (電子アクセプター) などの機能性部位を付けることにより電荷分離イオン対状態を経由した後、系間交差を伴う電荷再結合により形成されると考えられる特異な動的スピン分極を示



す励起四重項状態を、時間分解 ESR を用いて確認した [1, 2]。この特異な動的電子スピン分極形成の機構として図 1 に示した二重項-三重項弱交換量子混合状態の二重項性を持つ副準位に選択的に分布した状態 (量子コヒーレンスの消失した状態) からの分極移動モデルを提唱した [1, 2]。このモデルの真髄は、図 1 に示したように元々はエネルギーのさらに高い二重項状態 ($A^* - D - R$) から二重項-三重項量子混合状態 (電

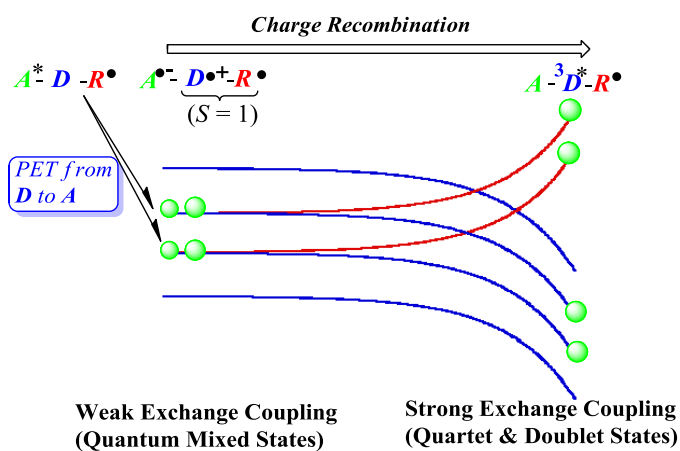


図 1 弱交換量子混合系から四重項-二重項状態への分極移動の模式図

荷分離イオン対状態 $A^- - D^+ - R$) に移ってきた記憶 (スピン状態メモリー) が量子コヒーレンス消滅の結果として失われ、副準位に選択的に分布した状態となるため、その後は、波動関数の混ざりの程度に応じて強く交換結合して形成される四重項状態と二重項状態のどちらにも分極移動できる点である。今回、弱く交換結合している電荷分離イオン対状態 (二重項-三重項弱交換量子混合状態) に光励

起された後に選択的に分極が起こり、その後に、強く交換結合して形成される二重項-四重項状態にこの分極が移動する過程を、数値計算だけでなく摂動論を用いた解析解でも取り扱い、スペクトルシミュレーションを行った。この解析解により、コヒーレンス項が消えた後に、量子混合状態に選択的に分布した状態は強く交換した高磁場状態へ分極移行することが解析的に示された。また、最終的に得られるスペクトルは、量子混合状態の D 値にはあまり依存しないことも示すことができ、今回は、これらについて報告する。

【方法】今回、取り扱った全スピンハミルトニアンを以下に示す。また、上付き文字のDは二重項を、Tは三重項を表す。

$$H_{spin} = H_Z + H_{zfs} + H_{ex} \\ = \beta_e B \cdot g^D \cdot S^D + \beta_e B \cdot g^T \cdot S^T + S^T \cdot D^T \cdot S^T - 2JS^D \cdot S^T \quad (1)$$

下付きのZはゼーマン相互作用を、zfsは双極子相互作用を、exは交換相互作用を表す。量子混合状態の交換相互作用は弱いために、 $|H_Z|, |H_{zfs}| \gg |H_{ex}|$ として扱った。また、波動関数は、 H_{zfs} と H_{ex} を H_Z に対する摂動として求めた。最終状態は交換相互作用が強いので、 $|H_{Zeaman}|, |H_{zfs}| \ll |H_{ex}|$ として取り扱った。分極形成は密度行列で取り扱い、状態間の変換は単純に波動関数のユニタリー変換として取り扱った。初期状態は励起二重項であるため、量子混合状態への射影演算子は、以下のようにした。

$$\Lambda = (|D_{+1/2}\rangle\langle D_{+1/2}| + |D_{-1/2}\rangle\langle D_{-1/2}|)/2 \quad (2)$$

【結果と考察】数値計算の結果を図2に示す。これは、量子混合状態での密度行列の非対角項（コヒーレンス項）を消して副準位への選択的分布を実現した後、TRESRで

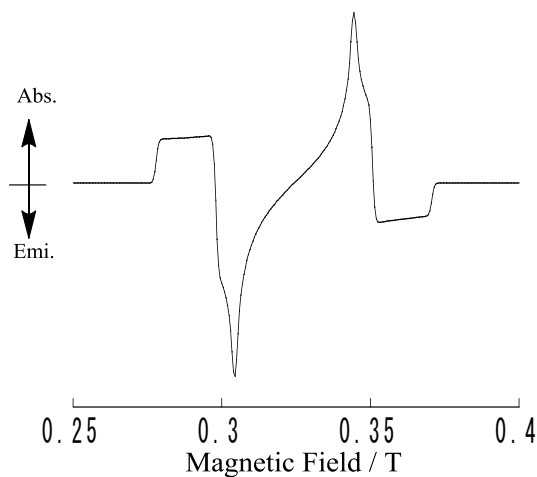


図2 数値計算結果

観測した有限磁場の下での強い交換相互作用系へユニタリー変換することによって得られた密度行列を用いて分極を表し、共鳴磁場と遷移強度を求めることによりシミュレーションしたものである。この特異な分極を示す四重項状態の出現は、量子混合状態のコヒーレンス項を消したために、二重項の性質が消えて、量子混合状態が二重項と四重項の重ね合わせで書き表せるために、四重項への分極移動が可能になったためである。また、コヒーレンス項を消さない場合、二重項の寄与が主になる事も確認した。この図2の結果は、実

験のスペクトルの形状とよい一致を示している。コヒーレンス項が消失する原因は、初期状態から量子混合状態に移った後に、交換相互作用のゆらぎの効果のために時間とともに量子混合状態の定常状態になるためだと思われる。摂動論から、量子混合状態の密度行列の対角項に入る零磁場分裂パラメータの影響は2次の効果である事も確認できた。実際、このことは数値的対角化による厳密な計算でも確認でき、途中経由する量子混合状態での零磁場分裂パラメータの大きさがゼーマンエネルギーと同程度にならない限り、最終的なシミュレーションスペクトルに影響を与えなかった。同様に、交換相互作用の効果も、交換相互作用がある程度大きくなり、シミュレーションスペクトルに大きな変化を与えなかった。摂動計算と数値計算は、量子混合状態においての交換相互作用と零磁場分裂パラメータが実際に予想される程度に小さい間は、よい一致を示した。

[1] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).

[2] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008).