

Co 錯体の光誘起原子価互変異性の ESR 研究 (III)

(¹阪市大院理・²九大先導研) ○手木芳男¹、田代惇¹、城越無限¹、金川慎治²、佐藤治²

【序】光誘起原子価互変異性 (LIVT) や光誘起励起状態のスピントラップ現象 (LIESST) は、分子メモリーの有効候補として注目されている。今回、図 1 に示した Co 複核錯体 $1: [Co(dpqa)_2(dhbq)] (PF_6)_3$ ($dhba = \text{deprotonated-2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone}$, $dpqa = \text{di(2-pyridylmethyl)-N-(quinolin-2-ylmethyl)amine}$) の LIVT を、配位子の $dhbq^3$ の低温 ESR 測定により明らかにした。光照射中の信号の減衰、光照射後の信号の回復挙動から、活性化エネルギーや緩和時間を見積もり、速度論による解析を行った。また、固体試料以外に、ガラス溶媒中に希釈した試料でも LIVT が観測され、同様の測定、解析を行った。ガラス試料では量子トンネル機構が明瞭に観測された。本研究の一部は、一昨年の本

討論会で報告した[1]が、今回、光照射中と照射後の信号の減衰課程および回復過程の時間変化を詳細に解析し、有用な知見を得たので報告する。さらに、講演ではこの他に単核 Co 試料での結果もあわせて報告する予定である。

【結果と考察】 1 の合成と粉末磁化率の温度変化等は以前に報告した[2]。1 は低温で LIVT 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。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 LIVT 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。実験は、粉末試料とガラスマトリックスに希釈した試料の 2 種類について行った。粉末試料は、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) を用いた。ここでは、紙面の都合上ガラス試料の結果を中心に述べる。

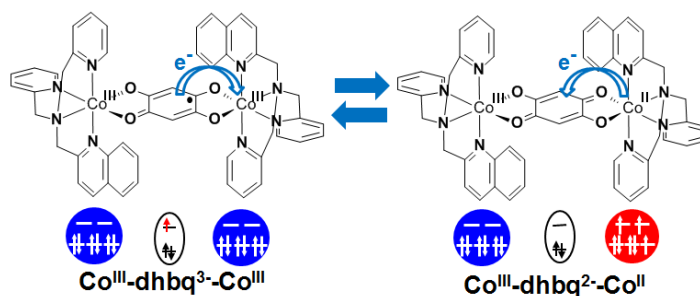


図 1 $[Co(dpqa)_2(dhbq)] (PF_6)_3$ の分子構造

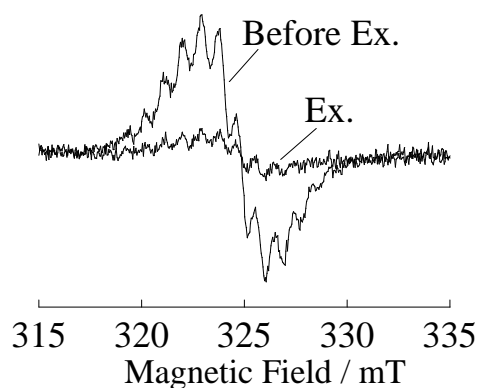


図 2 ガラス試料の光照射による ESR の変化

図2にガラス試料の光照射による $\text{d}h\text{b}q^{3-}$ アニオンラジカルの ESR 信号の変化を示す。等価な2個の Co^{III} ($I = 7/2$) 核による15本に分裂した Superhyperfine が明瞭に観測された。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、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{3-}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ から $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ (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。既に報告されて

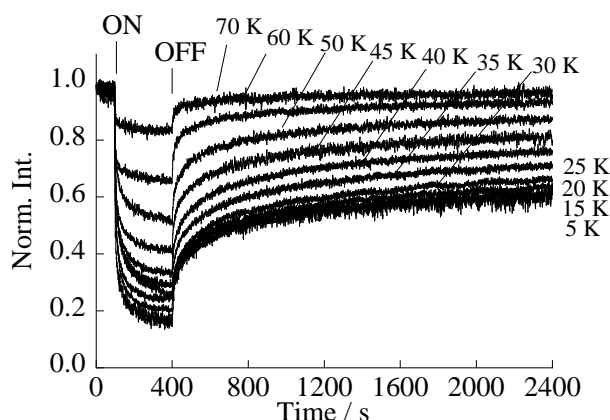


図3 グラス試料の光照射による ESR の減衰挙動と回復挙動の温度変化

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。この結果は、LIVT 現象は、結晶場の助けなしでも分子それ自体で起こることを意味している。図3に、ガラス試料について光照射による信号の減衰挙動と、照射後の回復挙動の温度変化を ESR 信号強度で追跡した結果をしめす。25 K 以下では温度変化があまり見られず、低温では量子トンネル機構が支配的に働いていることがわ

かる。図4には、20 K での ESR 信号の光照射中の減衰挙動とその解析を示した。減衰挙動は、次の式 (1) で良く解析できた。

$$I(t)/I(0) = 1 - \frac{k_1}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} + A e^{-k_3 t} \quad (1)$$

このことは、 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{3-}-\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})$ から $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{HS})$ へ移行する課程が、2段階である可能性を示唆する。考えられる可能性の一つとして、 $\text{d}h\text{b}q^{3-}$ 配位子からのスピンを保存した光誘起電子移動により形成される中間状態 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{LS})-\text{d}h\text{b}q^{2-}-\text{Co}^{\text{II}}(\text{LS})$ の可能性を挙げる事が出来る[3]。詳細は、当日議論する。

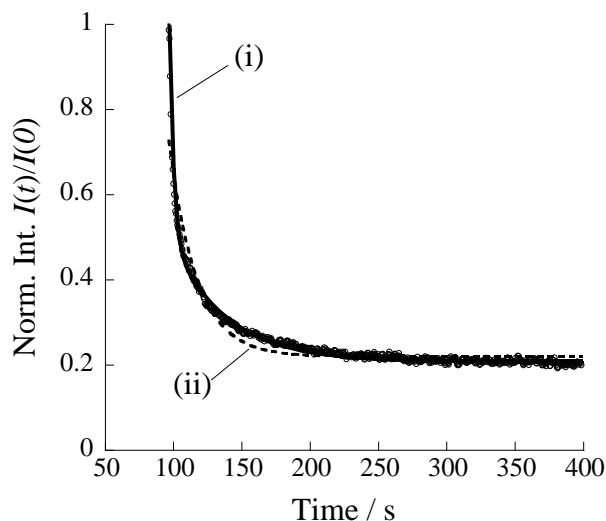


図4 グラス試料の光照射による ESR 信号の減衰の時間変化と解析 (i) Single Exponential によるフィット、(ii)式 (1) を用いたフィット

[1] 分子科学討論会 2009 講演要旨集、講演番号 4 C17 .

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

[3] Y. Teki, M. Shirokoshi, S. Kanegawa, and O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* in press (DOI:10.1002/ejic.201100467)