

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(4)

(阪市大院・理) ○松本 貴文, 手木 芳男

【序】我々は、以前に光励起高スピン状態を取る π ラジカルに、図1に示した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[1-3]。

この特異な動的電子スピン分極形成の機構として

図2に示した二重項-三重項弱交換系の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2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-三重項弱交換系の量子混合状態 (電荷分離イオン対状態 $A^{\cdot-} - D^{\cdot+} - R$) 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

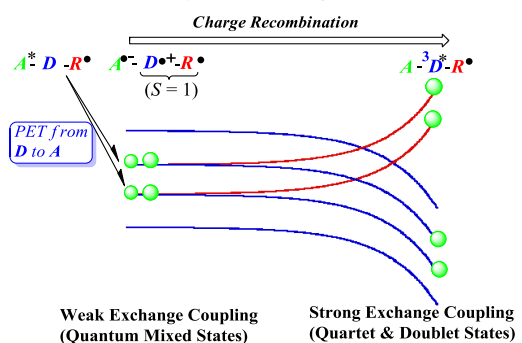


図2 弱交換量子混合系から四重項-二重項状態への分極移動の模式図

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-三重項弱交換系の量子混合状態) 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のスペクトルシミュレーションを行った。さらに、コヒーレンス項が消える過程を交換相互作用のゆらぎとして、確率論的なリュービル方程式を用いて計算した。そして電子移動過程における量子コヒーレンスの消失についても同様の方法で計算した。

【方法】今回、取り扱った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。

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

H_Z , H_{zfs} , H_{ex} はそれぞれゼーマン相互作用、双極子相互作用、交換相互作用を表す。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。

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

確率論的リュービル方程式は、以下のようにし、電子移動速度と緩和に対する依存性

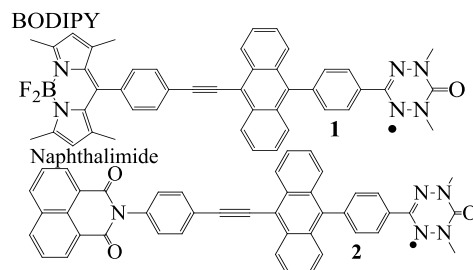


図1 特異な動的スピン分極を示す分子

について調べた。L はリュービル演算子で、 k_{ET} は電荷再結合の速度、 Γ は緩和行列を表し、 ρ は密度行列を表す。

$$\frac{d\rho_L^{QM}(t)}{dt} = -iL^{QM}(B)\rho_L^{QM}(t) - k_{ET}\rho_L^{QM}(t) + \Gamma\rho_L^{QM}(t) \quad (3)$$

$$\frac{d\rho_L^{SC}(t)}{dt} = -iL^{SC}(B)\rho_L^{SC}(t) - k_{ET}\rho_L^{SC}(t) + \Gamma\rho_L^{SC}(t) \quad (4)$$

この時、上付きの QM は電荷分離イオン対状態を、SC は最終状態を表す。

【結果と考察】 数値計算の結果を図 3 に示す。これは、式(3)と式(4)の方程式より、

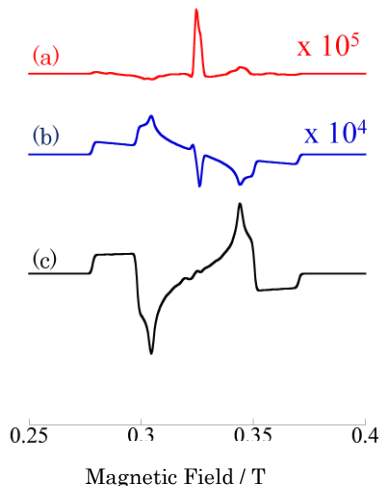


図 3 数値計算結果
(a) $k_{ET} = 1.0 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ (b) $k_{ET} = 1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (c) $k_{ET} = 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

電荷再結合の電子移動速度をパラメーターとすることで求めた最終的に時間分解 ESR で観測された状態の分極を表し、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。この図 3(c) の電荷再結合の速度がラーモア周波数の逆数より約 100 倍遅い時の結果は、実験のスペクトルの形状とよい一致を示している。また、図 4 には、時間分解 ESR で確認された最終的な状態に対する電荷分離イオン対状態の交換相互作用の依存性について示した。これより、途中で経過する電荷分離イオン対状態の交換相互作用が大きく、二重項状態と三重項状態が量子混合しなくなると、実験のスペクトルを再現しないことが確認された。一方、電荷分離イオン対状態の交換相互作用の揺らぎを緩和として式(3)と式(4)に導入すると、緩和時間の広い範囲で今回の特異な動的電子スピン分極を再現することができた。このことから、交換相互作用の揺らぎによる緩和の過程により、電荷分離イオン対状態のコヒーレンス項が消失し、そこからの SC 状態へ移動することによっても実験を再現できることが分かった。これらのことから、この特異な分極を示す四重項状態は、量子混合状態の生成とそのコヒーレンス項が量子混合状態の交換相互作用の揺らぎの過程か、電子移動の過程により減少することで出現することが分かった。すなわち、この特異な分極は、量子情報が消えることにより、二重項と四重項の重ね合わせで書き表せる量子混合状態において、四重項への分極移動が可能になるプロセスにより生じていることが明らかになった [4]。

- [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).
 [3] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhysChem*, **12**, 104 (2011).
 [4] Y. Teki and T. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5728 (2011).

電荷再結合の電子移動速度をパラメーターとすることで求めた最終的に時間分解 ESR で観測された状態の分極を表し、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。この図 3(c) の電荷再結合の速度がラーモア周波数の逆数より約 100 倍遅い時の結果は、実験のスペクトルの形状とよい一致を示している。また、図 4 には、時間分解 ESR で確認された最終的な状態に対する電荷分離イオン対状態の交換相互作用の依存性について示した。これより、途中で経過する電荷分離イオン対状態の交換相互作用が大きく、二重項状態と三重項状態が量子混合しなくなると、実験のスペクトルを再現しないことが確認された。一方、電荷分離イオン対状態の交換相互作用

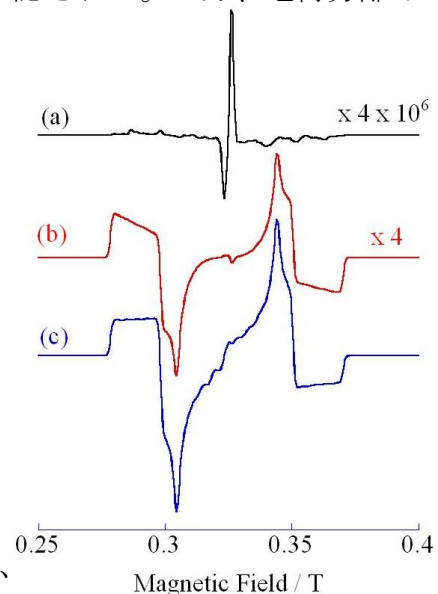


図 4 電荷分離イオン対状態の交換相互作用に対する依存性
(a) $2J = 5 \times 10^{15} \text{ Hz}$ (b) $2J = 5 \times 10^8 \text{ Hz}$ (c) $2J = 5 \times 10^6 \text{ Hz}$