

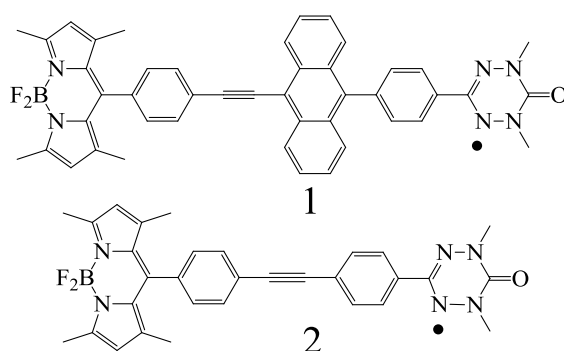
Bodipy-安定ラジカル弱交換スピン系の

光励起状態と時間分解 ESR(2)

(阪市大院・理) ○川中優輔, 手木芳男

【序】我々の以前の研究で励起高スピン状態をとる有機 π ラジカルの励起高スピン状態は、ラジカル部位の付加による増強系間交差によって引き起こされていることが確認されている。また、エネルギーアクセプターである Bodipy とアントラセンおよび安定ラジカルを連結した系 (1) や Bodipy のかわりに弱い電子アクセプターであるナフチルイミドを連結した系では、電荷分離イオン対状態を介したと考えられる

特異な動的電子スピン分極を示す時間分解 ESR が測定された[1,2]。またこの特異な動的スピン分極の形成と電荷分離イオン対状態から励起高スピン状態へ移るには、二重項—三重項が量子混合した状態の形成が重要である事を理論的にも明らかにした[3]。これらの研究



を通して励起状態のダイナミクスにとり、量子混合状態が重要であることがわかった。

そこで本研究では、交換相互作用が弱いスピン量子混合状態の励起状態での電子状態を明らかにする目的として、分子 1 からアントラセンを取り除きエネルギーアクセプターである Bodipy と安定ラジカルを弱く交換相互作用させた分子 2 を合成し、室温 ESR、紫外可視吸収スペクトル、時間分解 ESR を測定した。また Gaussian 03 を用いた分子軌道計算も行った。

【実験】分子 2 の合成は菌頭カップリングを用い、ラジカルへの酸化には p-ベンゾキノンを用いて行った。分子 2 の純度は元素分析と磁化率測定により確認した。時間分解 ESR 測定では、355 nm の YAG レーザーを使用しブチロニトリルの剛体溶媒中 30 K で行った。また、励起状態のスピンダイナミクスを詳細に明らかにする目的で時間分解 ESR は温度変化と時間変化の測定を行った。

【結果・考察】図 1 に、355 nm のパルスレーザーで光励起した際の 0.5 μ s 後の分子 2 の時間分解 ESR の結果を示す。得られたスペクトルは、今回測定した全磁場領域でマイクロ波の放出の信号を示した。260 mT~320 mT までの幅広い信号と 320 mT~330 mT のシャープな信号が観測された。これがそれぞれ別々の状態からの信号であるか、もしくは同一スピン状態からの信号であるかを時間依存性を調べることにより検証を試みた。幅広い信号とシャープな信号がそれぞれ別々の状態からの信号である場合には幅広い信号が励起四重項状態からのもの

ので、シャープな信号が励起状態を經由して分極した基底二重項状態からの信号であると考えられる。また両方が同じスピン状態によるものであれば、D 値の非常に大きな量子混合状態からの特異な信号である可能性がある。

図2に時間分解 ESR の時間依存性を示す。スペクトルの幅広い部分とシャープな部分は時間の経過につれ、共に同じように減衰していることがわかる。仮に、励起四重項状態の信号が時間の経過と共に減衰していき基底二重項へと移っていくのであれば、幅広い信号

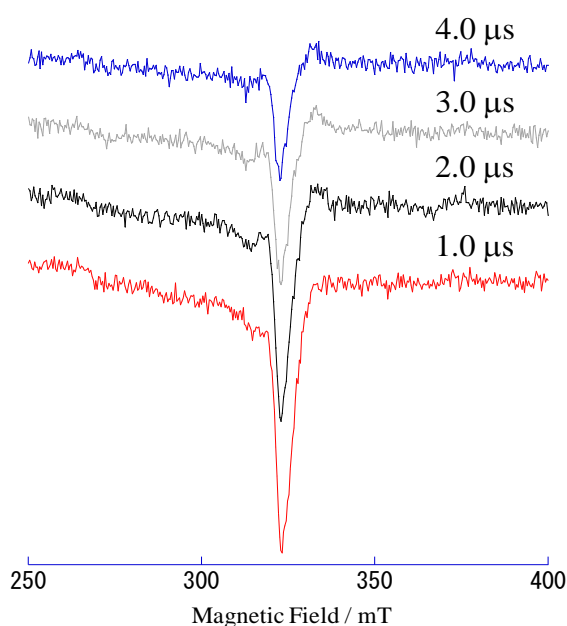


図2 TRESR スペクトルの時間依存性

れは ESR 試料管の石英の格子欠損からの信号が重なっているためである。図3に 30 K と 90 K のデータを示したが、これからわかるように温度の変化に伴うスペクトルの強度の変化はほとんど確認できなかった。スペクトルの帰属等詳細については現在のところ未解明であるが、今後スペクトルシミュレーションを用いてそれらを明らかにしていく。

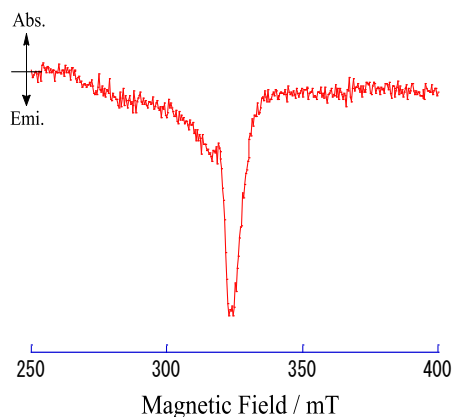


図1 355nm 励起で得られた分子2の TRESR スペクトル

の減衰につれて分極した基底二重項の信号が増えていくはずである。今のところ、得られた時間分解 ESR の信号はすべて類似の時間変化をすることから、これは同一状態からの特異な信号であると推察している。

図3には 324 nm のシャープな信号の強度の時間変化を示した。0-0.2 μs の間にマイクロ波の吸収信号がみられるが、こ

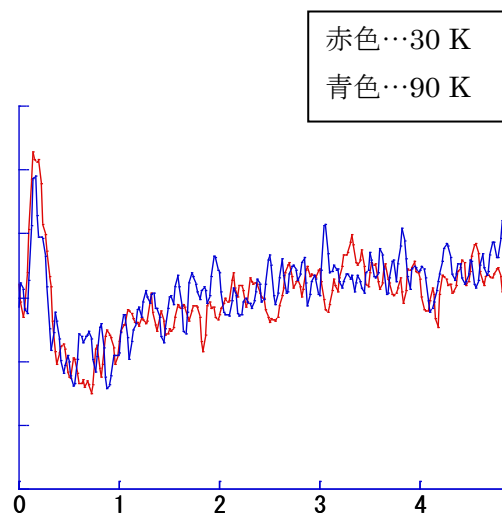


図3 TRESR スペクトルの温度依存性

- [1] Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381(2008).
- [2] Y. Takemoto and Y. Teki, *Chem. Phys. Chem.*, **12**, 104 (2011)
- [3] Y. Teki, and T. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5728 (2011)