

パルス FT-ESR 法による核スピン縮重系における

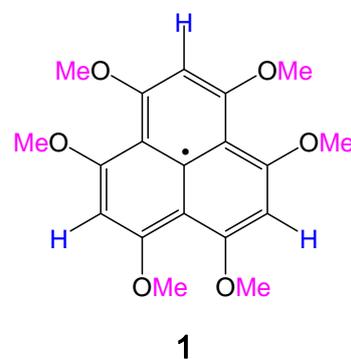
高核スピン角運動量の観測と量子干渉効果

(阪市大院理¹, 阪大院理³, FIRST-JSPS²) 佐藤和信^{1,3}, 上田顕²,
鈴木修一^{1,2}, 吉田健太², 福井晃三², 中筋一弘², 森田靖^{2,3}, 工位武治^{1,3}

Observation of Extremely High Nuclear-Spin Angular Momentum and
Quantum Coherence in a High Nuclear-Spin Degenerate System
as Studied by Pulsed FT-ESR Spectroscopy

(Osaka City Univ.¹, Osaka Univ.², FIRST-JSPS³) Kazunobu Sato^{1,3}, Akira Ueda²,
Shuichi Suzuki^{1,2}, Kenta Suzuki², Kozo Fukui², Kazuhiro Nakasuji²,
Yasushi Morita^{2,3}, Takeji Takui^{1,3}

【序】我々は、奇交互炭化水素ラジカルであるフェナレニルのβ位にt-ブチル基を導入することにより安定ラジカル結晶として、フェナレニルラジカル誘導体を単離することに成功し、その電子構造を明らかにしてきた。また、フェナレニル誘導体として、酸素原子や窒素原子を分子内に導入した、オキソフェナレニルやジアザフェナレニルなどの安定有機ラジカルを合成し、ヘテロ原子導入のトポロジー対称性制御による特異な電子構造・分子構造に由来した新しい分子機能性を見出してきた。フェナレニルのβ位全てにメトキシ基を導入したヘキサメトキシフェナレニル1は、高い対称性を有し、溶液ESRスペクトルの線幅は非常に小さく、分子内の全ての水素核に由来する超微細構造を明確に示す理想的な高分解能ESRスペクトルを与え、温度変化とともに超微細結合定数が連続的に変化する興味深い性質を有する[1]。今回、このラジカル分子1に溶液パルスESR法を適用し、磁氣的に等価な多くの核スピンを含む分子スピン系のスピン物性に関する知見とともに、温度依存する超微細結合相互作用に由来する電子スピンの量子干渉効果について考察を行った。



【実験】分子1をトルエン溶媒中に希釈し、170~300Kの温度領域で溶液ESRスペクトルを観測した。スペクトル測定には、磁場変調によるサイドバンドの影響をさけるため、小さな変調磁場、及び低い変調周波数を用いた。パルスESR測定には、部分的に改良を施したBruker社製ESP380Eパルス分光器を用いた。分光器の制御は、Specman4EPRソフトウェアで行った。

【結果と考察】分子1のトルエン溶液中におけるESRスペクトルは、非常に線幅の細かいスペクトルを示し、サイドバンドの影響を極力抑えるために、弱変調磁場・低変調周波数の条件下で測定する必要がある。ESRスペクトルには、多くのシャープな超微細結合分裂が観測され、分子内の等価な3個のβ位のプロトン核による超微細分裂が、18個のメ

キシ基内のプロトン核によってさらに19本に分裂していることを示した。ESRスペクトルの温度依存性より温度の減少とともにプロトン核による超微細結合定数は、 β 位の ^1H 核が減少し、メトキシ基の ^1H 核が増大することがわかった。これは、温度の減少とともに分子1の平面性が高くなることにより分子内の π 共役が広がり、電子スピン密度がフェナレニル骨格上からメトキシ基への非局在化効果が増大することにより説明できる。

分子1のパルスESR法により観測された自由誘導減衰(FID)スペクトルを図1に示す。一定の間隔(約0.7ナノ秒)で信号が現れ、徐々に減衰するFIDパターンを示した。

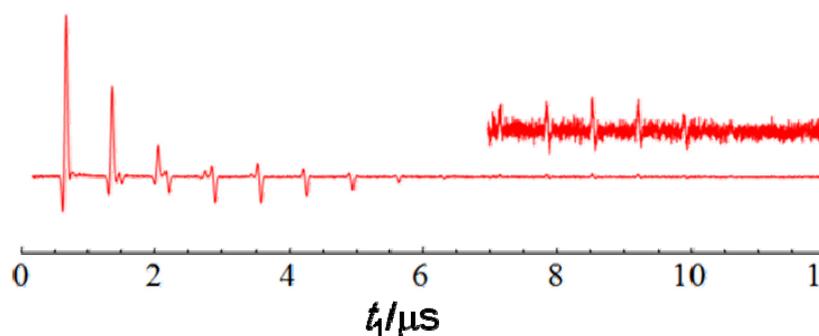


図1 分子1のFIDスペクトル ($T=240\text{K}$)

等価な核スピンが多く存在する場合には、このような現象が見られることが予想でき、核スピン縮重系であることを明確に示している。この間隔は、温度を280Kに上げると広くなり、メトキシ基の ^1H 核超微細結合定数が小さくなることに対応して

いる。図2は、2つの $\pi/2$ パルス間隔(t_2)を変えながらFIDスペクトル(t_1)を観測した分子1の二次元スペクトル(a)及びフーリエ変換スペクトル(b)である。これは、分子1の溶液状態において

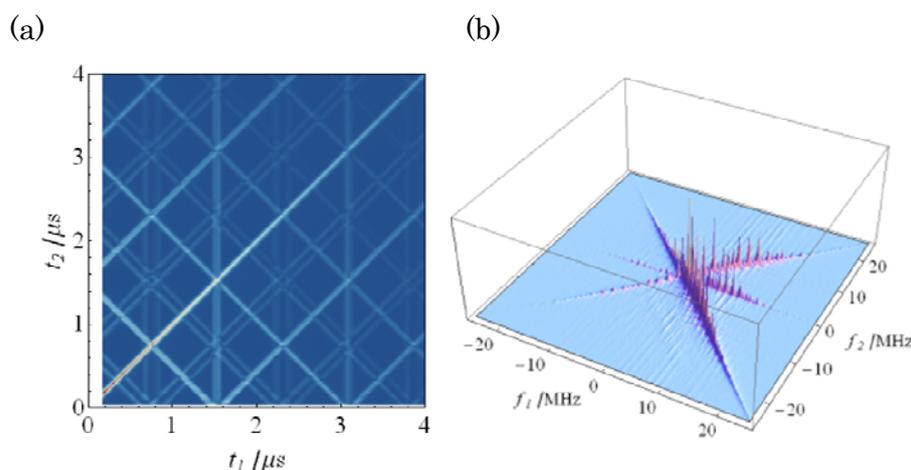


図2 分子1の二次元パルスESRスペクトル ($T=240\text{K}$)

$\pi/2$ パルス後の量子コヒーレンスの時間発展を観測したものであり、2つのマイクロ波パルスによる量子干渉効果である。電子スピンと等価な3個と18個の核スピンが介在するスピン系に対して、縮重核スピンに対する角運動量の合成則を利用して、スピンハミルトニアンを最大 $F=9$ の合成角運動量を含むブロックに対角化し、各々のブロックをLiouville von Neumann運動方程式に基いてシミュレーションを行うことによりスペクトルを再現した。また、磁場掃引を用いたFIDの静磁場依存性も観測しており、発表では分子1における量子干渉効果の詳細について考察する。

文献

[1] 佐藤和信, 森田靖, 工位武治ほか, 第4回分子科学討論会(大阪), 2P038 (2010年).