

3P030

弱交換相互作用系ビラジカルの

パルス電子スピンニューテーション分光学の確立

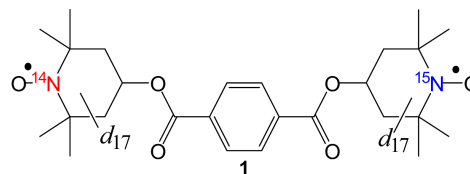
(阪大院理¹・阪大院理²・阪大院基礎工³・FIRST-JSPS⁴) 文部一希¹・佐藤和信^{1,4}・西田辰介^{1,4}・伊瀬智章¹・杉崎研司^{1,4}・中澤重顕^{1,4}・森田靖^{2,4}・豊田和男^{1,4}・塩見大輔^{1,4}・北川勝浩^{3,4}・工位武治^{1,4}

Pulse Electron Spin Nutation Spectroscopy of Weakly Exchange-Coupled Biradicals: A General Theoretical Approach and Determination of the Spin Dipolar Interaction

(¹Graduate School of Science, Osaka City University, ²Graduate School of Science, Osaka University, ³Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ⁴FIRST-JSPS) Kazuki Ayabe¹, Kazunobu Sato,^{1,4} Shinsuke Nishida,^{1,4} Tomoaki Ise,¹ Kenji Sugisaki,^{1,4} Shigeaki Nakazawa,^{1,4} Yasushi Morita,^{2,4} Kazuo Toyota,^{1,4} Daisuke Shiomi,^{1,4} Masahiro Kitagawa^{3,4} and Takeji Takui^{1,4}

【序論】近年、2つの電子スピンの交換相互作用で弱く結合した、弱交換相互作用系ビラジカル系の有用性が注目されており、核磁気共鳴における動的核分極効果による信号強度増強のための媒介物質[1]、量子コンピュータ/量子情報処理 (QC/QIP) における2量子ビットモデル系[2]としてなど、新規な応用が考えられている。弱交換相互作用系のスピン物性を特定することは系の電子状態の理解のみならず、このような新規な応用展開にとっても非常に重要な課題である。複数の電子スピンの強く相互作用している高スピン系におけるスピン状態の多重度の同定等には、パルス ESR 法を用いて ESR 遷移確率・強度を定量化する電子スピンニューテーション(ESTN)分光法[3]が有用である。この方法はスピン多重度の混在系にも適用できるので、スペクトルが重なる場合にも二次元化すれば明確にスピン種を同定できる。一方で、弱交換相互作用系に対する ESTN 分光法の適用はこれまでほとんどなく、方法論的な詳細はこれまで議論されてこなかった。そこで本研究では、QC/QIP のモデル系と位置付けられる少量量子ビット系へ ESTN 分光法を適用することにより、弱交換相互作用系に対する ESTN 分光法の確立を目指した。

【実験】試料には、右図に示すように一方の窒素原子のみを同位体標識した TEMPO ビラジカル分子 **1** のトルエン溶液を用いた。CW-ESR の測定は、Bruker Biospin E-500 分光器 (X-band)、



および Bruker Biospin 社と共同で開発した、コヒーレントデュアルマイクロ波を利用することができる Q バンドパルス ESR/ENDOR/ELDOR 分光器 (Q-band) を使用した。また、X バンド二次元電子スピンニューテーション(2D-ESTN)スペクトルの測定には一部改良した ESP 380 分光器を用いた。

【結果・考察】弱交換相互作用ビラジカルにおいて、マイクロ波ニューテーション周波数のスピン間相互作用(一般的には微細構造テンソル)に対する輻射場強度依存性に着目することにより、ニューテーション周波数の挙動について考察を行った。ニューテーション周波数の計算は、 g 因子の違い(Δg)が0である場合には解析的に、 $\Delta g \neq 0$ の場合には、密度行列の時間発展を数値的に取り扱うことによって行った。得られた輻射場強度依存性は、強交換相互作用系とは異なり、双極子相互作用、交換相互作用及び各ラジカルサイトの g 因子の違い(Δg)に依存することを示した。また、同時に、輻射場による電子スピンのニューテーション運動の振る舞いを、計算したニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性から明らかにし、ニューテーション運動を3種類に分類した(図1)[4]。

弱交換相互作用系のニューテーション運動の実証のため、トルエン凍結溶媒中において、弱交換相互作用ビラジカル **1** ($\Delta g = 0$)のニューテーション周波数の輻射場強度依存性を測定した。得られた依存性(図2)は、輻射場強度が微細構造定数と同程度の領域において、理論計算により予測されたものと良い一致を示し、この依存性のシミュレーションにより、ビラジカル **1** の双極子相互作用の大きさを決定した。得られた微細構造定数の値を用いて、トルエン凍結溶媒におけるビラジカル **1** の無秩序配向 CW-ESR スペクトルのシミュレーションを行った。このシミュレーションにより、磁気パラメータを全て決定し、微細構造定数(双極子相互作用が支配的な寄与)と交換相互作用の値は、分子軌道計算の結果と良い一致を示した。

【文献】

- [1] Y. Matsuki, T. Maly, R. G. Griffin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4996 (2009).
 [2] K. Sato, S. Nakazawa, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3739 (2009).
 [3] (a) A. V. Astashkin, A. Schweiger, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 595 (1990). (b) J. Isoya, H. Kanda, M. K. Bowman, *Phys. Rev.*, **B41**, 3905 (1990). (c) K. Sato et al., *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, **43**, 280 (1994).
 [4] K. Ayabe, K. Sato, T. Takui et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 9137 (2012).

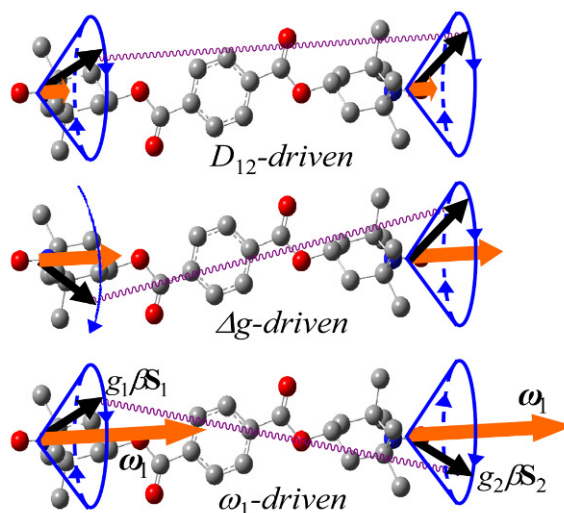


図1. 弱交換相互作用ビラジカルにおける電子スピンニューテーション運動のベクトルモデル

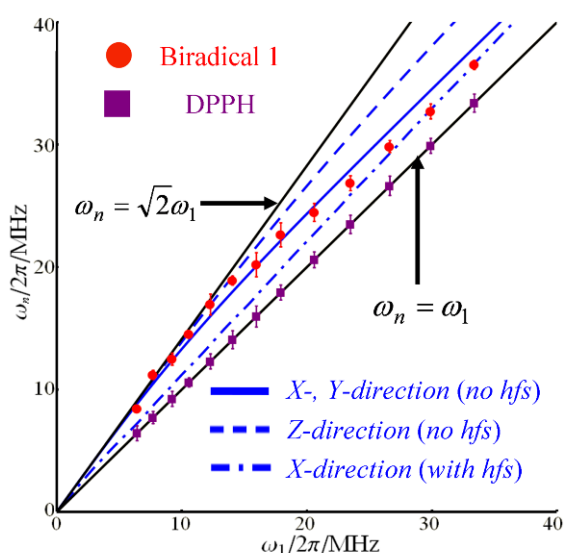


図2. ビラジカル **1** とニューテーション周波数のマイクロ波強度依存性と理論計算の結果