

# 光励起三重項色素分子のラジカル消光と動的電子スピン分極発生機構

(東工大院理工) ○田村俊紘、高橋広奈、河合明雄

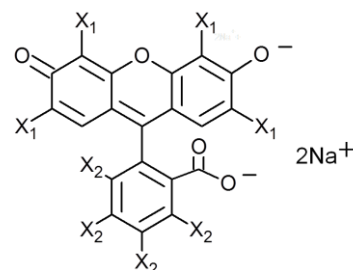
## Dynamic electron polarization created in the radical quenching of photoexcited triplet states of organic dyes

(Tokyo Institute of Technology) ○Toshihiro Tamura, Hirona Takahashi and Akio Kawai

【序論】TEMPO などのニトロキシドラジカルは、EPR 分光法におけるスピンプローブ分子として広く用いられている。しかし、極性溶媒中においては観測用マイクロ波の誘電損失による感度低下が深刻な問題となる。ニトロキシドラジカルは、光照射により生成した励起三重項状態の分子と衝突してエネルギー緩和すなわち消光すると、その電子スピン分布が熱平衡から外れた動的電子スピン分極 (DEP; dynamic electron polarization) の状態を示す。我々はこの現象を利用し、光照射によってスピンプローブ分子の EPR 信号を制御する実験法の開発を目指している。これまでに我々は、水溶液中でキサントゲン系色素 (Figure 1) の光励起三重項がニトロキシドにより消光される際に、特に大きな DEP が発生することを報告した<sup>1</sup>。この大きな DEP はシグナルの光制御に有利であり、DEP 発生に寄与する因子の詳細な解明は今後の発展にとって重要である。本発表では、様々な光励起三重項分子のニトロキシドラジカルによる消光で発生する DEP の大きさをパルス EPR 分光法および時間分解 EPR 分光法により測定し、DEP の発生メカニズムについて議論する。

【実験】測定試料として、色素分子-ニトロキシドラジカルの混合溶液を調製し、フローさせながらレーザー照射 (Nd: YAG 532 nm または 355 nm) することで色素分子の光励起三重項状態を生成させた。色素分子として、キサントゲン系色素 (Figure 1) や tetraphenylporphyrin tetrasulfonic acid (TPPS)、メチレンブルー (MB) を用いた。

EPR 測定には Bruker E580 を用いた。時間分解 EPR スペクトルは、信号を直接ボックスカー積分器 (Stanford SR250) に通し、ゲートをかけて積算することで得た。色素分子-ラジカルの混合溶液にレーザーを照射すると、DEP 発生によりラジカルの磁化の大きさが変化する。この経時変化を、パルス EPR 分光法による free induction decay (FID) 強度測定から得た。得られた FID 強度の時間変化を、DEP による磁化発生の項を取り入れた修正 Bloch 方程式および三重項の反応速度式により解析し、DEP の大きさを決定した。解析に要するスピンの縦緩和時間は inversion recovery により、ラジカルによる励起三重項の消光速度定数は過渡吸収測定法により、それぞれ求めた。

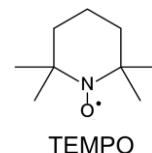


Xanthene dyes

Rose Bengal :  $X_1 = \text{I}$ ,  $X_2 = \text{Cl}$

Eosin Y :  $X_1 = \text{Br}$ ,  $X_2 = \text{H}$

Erythrosine B :  $X_1 = \text{I}$ ,  $X_2 = \text{H}$



TEMPO

Figure 1. Molecular structures of xanthene dyes and TEMPO

【結果と考察】Figure 2 は、色素-TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl) の混合水溶液に対してレーザー照射直後に観測した時間分解 EPR スペクトルである。ニトロキシドラジカルに特有な N 原子の核スピン  $I=1$  による三重分裂の超微細構造がみられる。これは光照射に

より TEMPO 上に DEP が発生し、TEMPO の熱分布磁化による EPR 信号よりはるかに強い信号が得られたことを表す。特筆すべき点は、色素により EPR 信号強度が大きく異なることである。Rose Bengal で極めて大きく、TPPS では弱く、MB では微弱でピークが確認されない。これは光照射で生じる DEP の大きさが色素により大きく異なるためだと考えられる。この結果は、Rose Bengal – TEMPO の系の EPR 信号が光に対して最も鋭敏な応答を示すことを示唆する。

Figure 3 に Rose Bengal – TEMPO の混合水溶液中における FID 強度の時間変化を示す。FID 強度は TEMPO 上の磁化の大きさに比例する。従って、Figure 3 の経時変化は、磁化がレーザー照射で生じた DEP によって減少し、その後再び平衡状態に緩和していくことを示す。この経時変化は、修正 Bloch 方程式および三重項の反応速度式から良く再現することができ、Rose Bengal – TEMPO の系の DEP の大きさを熱平衡時の  $-150$  倍と決定した。他のキサントゲン系色素もこれに近い値であった。これまで研究された一般の有機化合物では、光による DEP が熱平衡時の  $\pm 10$  倍程度<sup>2</sup>であったことから、キサントゲン系色素の値が非常に大きいことがわかる。

DEP は、三重項とラジカルが衝突している間の異方的ゼロ磁場分裂 (ZFS) 相互作用によるスピン状態混合で発生する。大きな DEP が発生する要因として (1) 三重項の ZFS が大きい、(2) 色素とラジカルの衝突対の寿命が長い、の 2 点が挙げられる<sup>3</sup>。キサントゲン系色素は局在電荷を有するイオンであるため、水溶液中での拡散が遅いと考えられる。これにより (1) 分子回転が遅いことで異方的 ZFS が平均化されずに有効に働き、かつ(2) 並進拡散が遅いことで三重項–ラジカル衝突対の寿命が長くなるため、DEP が大きくなると考えられる。一方、MB – TEMPO の系では、水溶液中で DEP の大きさが熱平衡時の  $-10$  倍程度である。MB は電荷が非局在化したイオンで、水溶液中における拡散が比較的速いため、DEP が小さくなると解釈した。以上より、キサントゲン系色素 – TEMPO の混合水溶液に対する光照射は TEMPO の EPR 信号強度に大きな影響を与え、その原因は色素の遅い拡散にあると結論した。

今回の発表では、重要な要素である拡散運動の他、溶媒を変化させることによる DEP 発生メカニズムへの溶媒効果について、ラジカルによる三重項消光機構の観点から議論する。

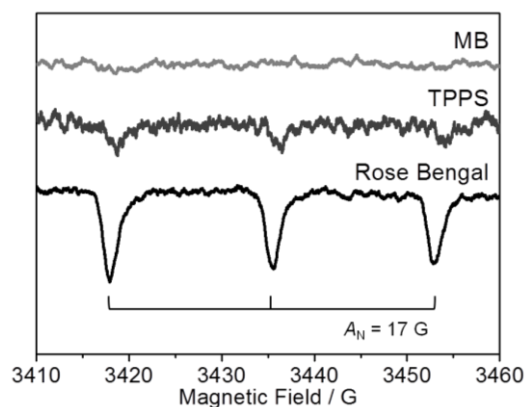


Figure 2 Time resolved-EPR spectra of TEMPO in Dye – TEMPO systems. ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 532 nm , Gate time = 1.5 – 2.0  $\mu\text{s}$ )

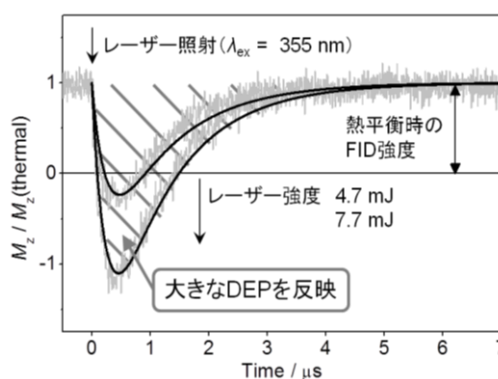


Figure 3 Time profiles of FID intensity measured under the laser excitation of aqueous Rose Bengal – TEMPO system .

- [1] H. Takahashi, M. Iwama, N. Akai, K. Shibuya and A. Kawai, *Mol. Phys.*, **2014**, 112(7), 1012-1020.
- [2] Y. Kobori, K. Takeda, K. Tsuji, A. Kawai and K. Obi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 5160.
- [3] A. I. Shushin, *Mol. Phys.*, **2002**, 100, 1303.