

2Da01

符号や大きさの異なる交換相互作用 (J_1 と J_2) が共存する光励起三重項-ビラジカル系での J_2/J_1 に依存した D 値の減少とスピン整列

(阪市大院理) ○ 手木 芳男、中島 悟

【序】我々は、これまで π 共役スピン系の光励起状態でのスピン整列を研究してきた[1-3]。図 1 に示したジフェニルアントラセンをスピнкаップラーとして、側鎖に安定ラジカルを 2 つ π 共役付加した系では、光励起状態においても側鎖のフェニル基部分のスピン分極機構に基づく π トポロジーに依存したスピン整列が観測され、図 1 (a) の分子では、励起五重項状態が観測されている。一方、 π トポロジーの異なる(b)の分子では、時間分解 ESR 信号が検出されず、最低光励起状態は一重項であった。今回は、励起三重項とラジカルとの分子内交換相互作用の符号及び大きさがともに異なる事が期待される位置に π 共役安定ラジカルを付加した (c) の光励起三重項-ビラジカル系の電子状態について実験・理論の両面から研究した。

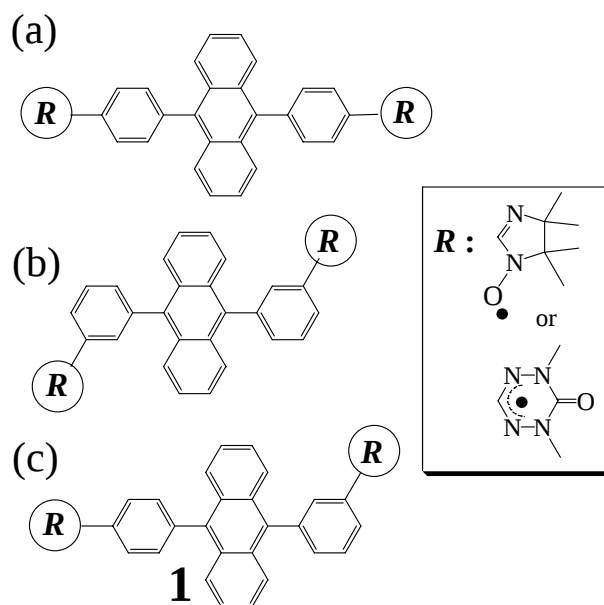


図1 π トポロジーの異なるアントラセン-ビスラジカル系

【方法】図 2 に模式的に示した符号と大きさの異なる分子内交換相互作用を持つ系で実現される 4 つの不對電子からなる特異な三重項状態では、 J_2/J_1 の比に依存して D 値の減少が起こる事が次のスピンハミルトニアンを用いた理論的取り扱いから期待される。

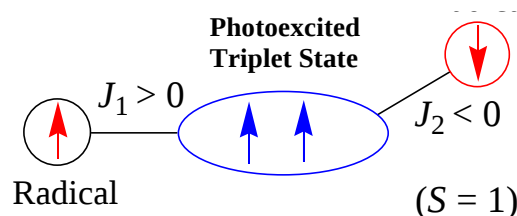


図2 符号と大きさの異なる交換相互作用を持つ特異な光励起三重項状態

$$H_{spin} = \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^T \cdot \mathbf{S}^T + \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{D}(T) \cdot \mathbf{S}^T + \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{R1} \cdot \mathbf{S}^{R1} + \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^{R2} \cdot \mathbf{S}^{R2} - 2J_1 \mathbf{S}^{R1} \cdot \mathbf{S}^T - 2J_2 \mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S}^{R2} \quad (1)$$

ここで、ラジカルユニット間およびラジカルとアントラセン部位の励起三重項間の双極子-双極子相互作用は、アントラセン部位の微細構造相互作用に比べて一桁以上小さいと見積もられるので (1) 式の取り扱いにおいて無視した。 π 共役スピン系では、分子内での不對電子スピン間の交換相互作用は、(1) 式の他の相互作用に比べ十分大きいのでゼロ磁場での交換相互作用のみからなるハミルトニアン H_{ex} のエネルギー固有値と波動関数を解析的に求め、それを用いて期待される D テンソルの減少因子 f を計算した。

一方、この予測を確かめる目的で、ジフェニルアントラセンのフェニル基のメタとパラ位にラジカルをつけた分子 1 (図 1 (c)) を合成し、その時間分解 ESR を測定した。この系では π トポロジーに基づく予測から分子内交換相互作用と最低光励起状態でのスピン整列は図 2 のようになることが期待される。

【結果】図 3 には、4 つの不对電子スピンから形成される各スピン状態のエネルギーの J_2/J_1 の比に対する依存性を示した。また図 4 には各状態の微細構造テンソル D とカップリング部位であるジフェニルアントラセンの光励起三重項状態の $D(T)$ との関係 ($D = f D(T)$) を示す減少因子 f の依存性を示した。

図 1 (c) の分子 1 (R:イミノニトロキシ

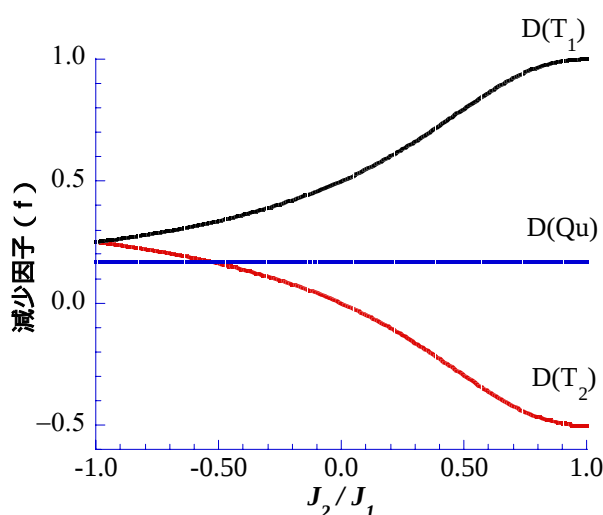


図 4 減少因子 (f) の J_2/J_1 依存性

は図 4 における J_2/J_1 が約 - 0.2 のところの値に相当する。講演ではスピнкаップラーであるジフェニルアントラセンの光励起三重項状態におけるラジカル付加部位のスピン密度との関連や、この 4 つの不对電子から形成される特異な光励起三重項状態の電子状態の詳細についてもあわせて述べる予定である。また、講演では図 1 (c) でラジカルの種類を変えた系の結果についても述べる予定である。

【文献】

[1] Y.Teki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984(2000). [2] Y. Teki, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294(2001). [3] Y. Teki, et al., *Mol. Phys.*, **100**, 1385(2002).

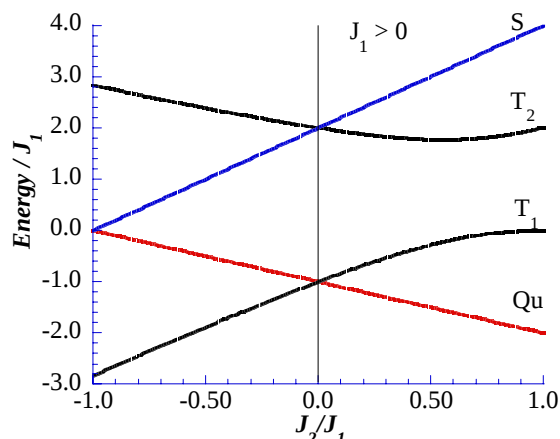


図 3 各スピン状態のエネルギー変化

ドラジカル)の時間分解 ESR を測定したところ図 5 に示したように、アントラセンの光励起三重項状態の微細構造分裂に比べ半分以下の D 値を示す励起三重項と思われる信号が得られた。スペクトルシミュレーションより $S = 1$, $D = 0.030 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.0025 \text{ cm}^{-1}$ と求まった。この D 値の大きさは、スピнкаップラーであるアントラセンの D 値 ($D = 0.0710 \text{ cm}^{-1}$) の約 43%であり、これ

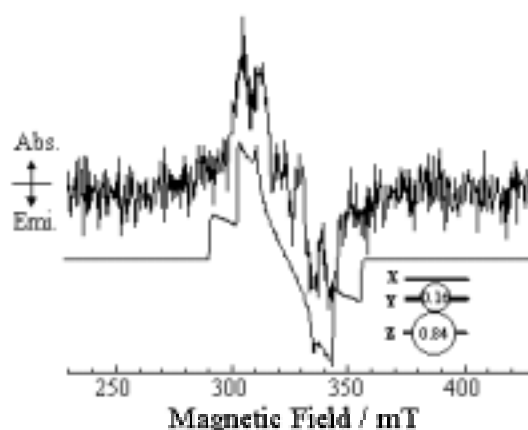


図 5 分子 1 の時間分解 ESR