

### 3P121

## ポルフィリンダイマー励起三重項 二重項系の ニューテーション周波数の磁場依存性

(東工大・院理工) 浅野素子、石塚一彦、海津洋行

【序】励起状態からの反応、緩和のダイナミクスはその励起状態の性質に大きく依存するが、比較的大きな分子系において、系に不対電子スピンを導入し、励起部位と新たに導入したスピンとの相互作用によりスピン多重度を変えダイナミクスを制御することが試みられている。

架橋子で連結したポルフィリンダイマーは2つのスピン中心をもつことが可能で、2つのポルフィリンの中心間距離、配向は架橋子に依存する。一方が基底状態で反磁性のフリーベースポルフィリン、もう一方が銅(II)ポルフィリンなど基底状態で不対電子を1つもつダイマーでは、最低励起状態で励起三重項 二重項系をなす。このダイマーの励起状態からの緩和過程は三重項スピンと二重項スピンとの相互作用の大きさによって、大きく変わってくる。

励起三重項と二重項の相互作用が大きな場合には系全体の波動関数は四重項と二重項に分裂する。一方、相互作用が非常に弱い系では系の波動関数は三重項と二重項の積に近くなる。強く相互作用している場合の系のスピン多重度は容易に理解できるが、弱く相互作用する場合やまた両者の中間的相互作用の場合には強い相互作用の場合ほど単純ではない。本研究では、相互作用が比較的弱い~中間的相互作用の場合において系のスピン多重度がどのようになるか、実験的に明らかにするため、パルス ESR によるニューテーション周波数を測定した。

【実験】図1に用いた銅(II)-フリーベースポルフィリンダイマー( ${}^T\text{Cu-Bp-H}_2$ )の構造を示す。ポルフィリンユニットは TMBP で単量体の電子構造は、よく知られているテトラフェニルポルフィンと極めて近い。また、中心間距離は約 17 Å

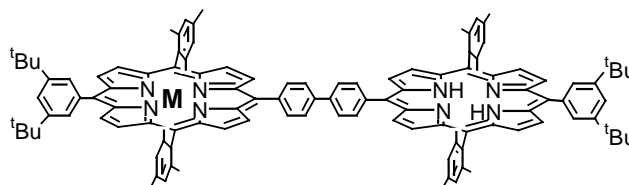


図1  ${}^T\text{Cu-Bp-H}_2$  ( $\text{M}=\text{Cu}$ )

ある。溶媒にはトルエンまたは液晶の E7 (Merck 社) を用い、freeze-pump-thaw cycle で脱気した。時間分解 CW - ESR は JEOL 社の RE1X をもとに組んだ装置を用いた。またパルス ESR の測定はブルッカー社製の E580 を用いた。温度は共に He クライオスタットで制御、サンプルの励起にはナノ秒 Nd:YAG レーザーの第 2 高調波または OPO レーザーを用いた。

【結果と考察】図2に  ${}^T\text{Cu-Bp-H}_2$  ダイマーのエネルギー準位を示す。銅(II)ポルフィリン部とフリーベースポルフィリン部の励起電子状態のエネルギー準位はそれぞれ対応する ( $\pi, \pi^*$ ) 状態において、銅ポルフィリンの方がやや高くなっている。銅ポルフィリンを励起すると、銅ポルフィリンの  ${}^2T_1, {}^4T_1$  状態 (ポルフィリンが三重項、銅不対電子との coupling で銅ポルフィリン全体としては trip-doublet, trip-quartet と慣習的に記す) に速やかに緩和し、これらの

状態から、フリーベース部励起三重項状態へエネルギー移動する。この最低励起状態は正確には銅(II)二重項と相互作用しており励起三重項 二重項系である。

$^1\text{Cu-Bp-H}_2$  のトルエン中の時間分解 ESR スペクトルは単量体フリーベースポルフィリン三重項に比べて、スペクトル幅が約 100mT 広く、またスペクトルの中心部に強い吸収バンドを持っている。

この特徴は先に報告した三重項 二重項が中間的相互作用をもつフェナントレン架橋ダイマーと似ている。また同じ架橋子をもち、電子構造の異なる DPP ダイマー（弱い相互作用の系）とは大きく異なっている。

この分子は直線型のダイマーであり、液晶中で配向させて測定を行った。図 3 に E7 中、540nm で励起した  $^1\text{Cu-Bp-H}_2$  の時間分解 ESR スペクトル（マイクロ波周波数 ~ 9.2GHz）を示す。B//L は磁場と液晶の director が平行の場合でポルフィリン平面内の X,Y 方向に磁場のかかった成分が現れる。また、B ⊥ L では Z 成分が主だが、X,Y 成分も幾分含まれる。

同じ条件下で、いくつかの磁場においてニューテーション周波数の測定（マイクロ波周波数約 9.7GHz）を行った。ニューテーション周波数は  $\omega_n = \sqrt{S(S+1) - Ms(Ms-1)}\omega_0$  で表され、スピン多重度に依存する。得られた周波数は磁場によって大きく異なった。

低磁場側 280 - 300mT（9.2GHz で 260 - 280mT 相当）ではほぼ二重項相当の周波数にピークが見られ、また、高磁場側 375mT（9.2GHz で 355mT 相当）では三重項に近いところにピークが現れた。ESR の共鳴磁場は分子軸と磁場との角度によって異なるので、観測された磁場依存性は、分子と磁場の角度によって波動関数の混ざり合いの度合いが大きく変わり、スピン多重度が異なることを示している。中間的相互作用の場合には、励起三重項内の双極子相互作用や銅(II)二重項の g 値および超微細結合定数の異方性による、もともとの共鳴エネルギー差に起因して、同じ相互作用の大きさでも、磁場と分子の角度に依存し、波動関数の混ざり合いが弱い相互作用から強い相互作用の場合まで大きく変化すると解釈できる。特に低磁場側では銅(II)基底状態のスペクトルともとの三重項のスペクトルがよく重なるため、より強い相互作用に近い波動関数となったと考えられる。

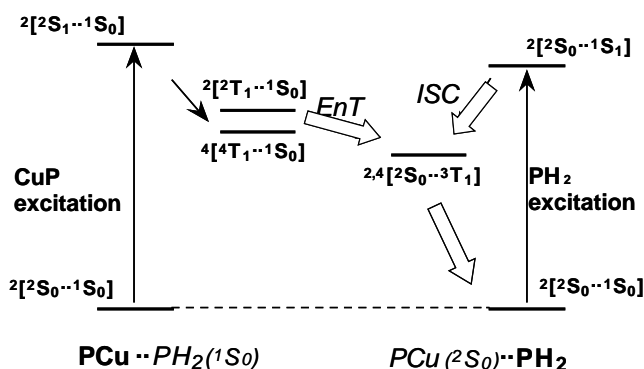


図 2  $^1\text{Cu-Bp-H}_2$  のエネルギー準位図

図 3 時間分解 ESR スペクトル

