

(阪市大院理) ○東一哲也 手木芳男

【序】 $\pi$  共役スピン系は、分子内及び分子間の交換相互作用が大きく有機磁性研究において広く研究されている。我々は $\pi$  共役スピン系の光励起状態でのスピン整列を解明し、光による磁性の制御を可能とさせる純有機 $\pi$  共役スピン系の磁性材料の開発に取り組んでいる。今回、 $\pi$  共役スピン系での光励起状態のスピンドイナミックスを明らかにするために、図 1 に示した分子 1 及び 2 についてパルス ESR を用いて研究した。分子 1 は電子供与基であるジメチルアミノ基の導入により時間分解 ESR の信号強度が増大した分子である。分子 2 は特異な励起三重項状態が時間分解 ESR 法で観測された分子である。分子 1 は最低光励起状態として四重項状態をとることわかっており [1-2]、分子 2 は励起三重項と励起五重項の重ね合わせで観測した時間分解 ESR スペクトルをよく再現できることがわかっている [3]。

【実験】分子 1 に対しては 2-MTHF 剛体溶媒中に希釈した試料を用い 10K で 355nm レーザー (アントラセンの  $\pi^* \leftarrow \pi$ ) 照射後、0.8  $\mu\text{s}$  後にマイクロ波の  $\pi/2 - \tau - \pi$  パルスを照射してエコー検

出 ESR を測定した。また、そのスピン多重度を transient nutation 法により直接決定した。同様に分子 2 ではイソペンタン：ジエチルエーテル = 2:3 の剛体溶媒中に希釈した試料を用い 30K で

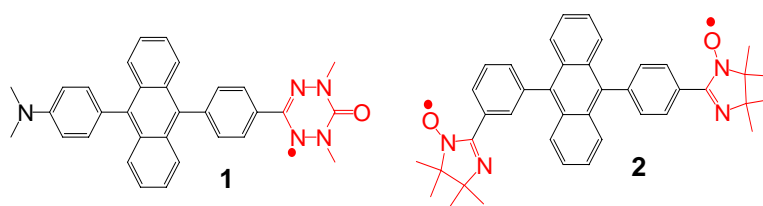


図 1 分子 1 と分子 2 の構造

355nm レーザー励起後、0.5  $\mu\text{s}$  後にマイクロ波の  $\pi/2$  パルスを照射し、その 540 ns 後に  $\pi$  パルスを照射してエコー検出 ESR を測定した。また、スピン多重度を直接決定するため分子 1 同様 transient nutation 法で測定を行った。

【結果と考察】分子 1 では電子スピンエコー検出 ESR の結果は時間分解 ESR の結果と一致し、予測どおり光励起四重項状態に由来する信号が明瞭に観測された。さらに transient nutation 法で励起四重項状態である事が確認できた。これらの結果からスピン間の交換相互作用が強い $\pi$  共役スピン系の光励起状態でもパルス ESR 法を用いた実験が可能であることがわかった。紙面の都合上これらのスペクトルは省略する。分子 2 では図 2 に示したように時間分解 ESR では三重項と五重項の重ね合わせのスペクトルが観測されたのに対し、エコー検出 ESR では図 3 に示したように光励起三重項状態に由来する信号のみが観測された。この時のスペクトルシミュレーションの値は  $g = 2.0045$ ,  $D = 0.036\text{cm}^{-1}$ ,  $E = 0.000\text{cm}^{-1}$  で時間分解 ESR のシミュレーションから求めた値と実験誤差内で一致した。ここで図 3 (左図) において 320mT 付近にみられるスペクトルは基底状態のラジカルに由来するものである。この実験では三重項状態の  $\Delta M_s = 0 \rightarrow 1$  遷移に対応する  $\pi/2 - \tau - \pi$  パルスをを用いた。図 4 には五重項 ( $\Delta M_s = 0 \rightarrow 1$ )  $\pi/2 - \tau - \pi$  パルスによるスペクトルを示した。五重項状態の吸収に対応する  $\pi/2 - \tau - \pi$  パルス照射での測定を行っても、五重項状態の吸収に由来する信号は観測できなかった。この原因は励起五重項状態の方が励起三重項状態よりも位相緩和時間が短く、スペクトルが減衰して観測できなかったものだと考えられる。また transient nutation 法により 300mT 付近の遷

移のエコー信号 ( $\Delta M_s = 0 \rightarrow 1$ ) と基底状態の 320mT 付近の遷移のエコー信号 ( $\Delta M_s = -1/2 \rightarrow 1/2$ ) の周期を比較すると約  $1/\sqrt{2}$  になっておりこのスペクトルが光励起三重項状態に由来するものである事が確認できた。

これらの結果から以前、時間分解 ESR で得られた励起三重項状態と励起五重項状態の重なったスペクトルのうちパルス ESR 法により緩和時間の違いを利用して励起三重項状態の成分だけをとりだせたことがわかる。

このことは、分子 2 の励起状態は励起三重項状態と励起五重項状態が近似的に縮重していたことをスペクトル的に裏付ける結果となった。

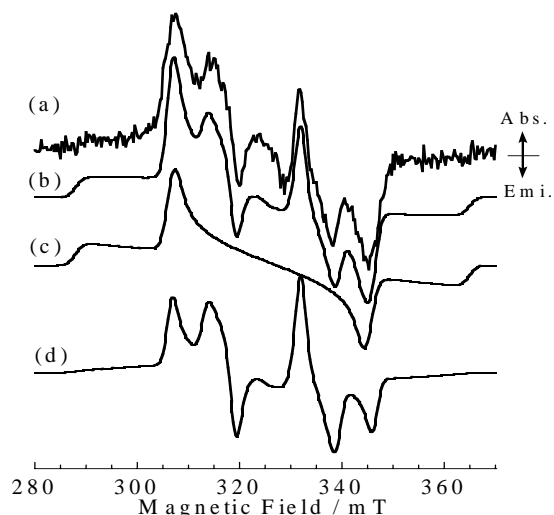


図2 分子1の時間分解ESRスペクトル(a)実測 (b)三重項と五重項スペクトルシミュレーションの重ね合わせ (c)三重項スペクトルシミュレーション(d)五重項スペクトルシミュレーション

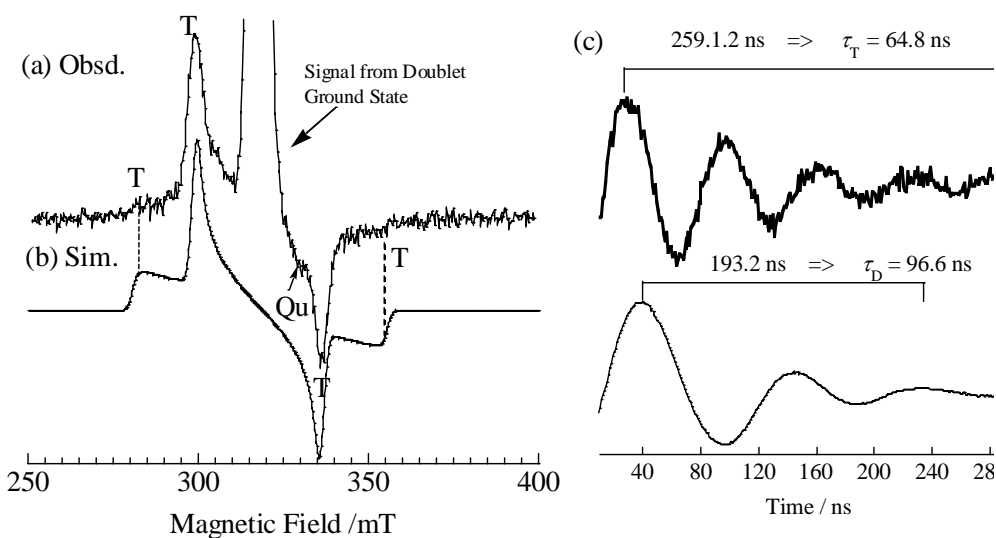


図3 分子2のエコー検出ESRとスペクトルシミュレーション(左図) 分子2の Transient nutation (右図)

現在、分子 2 の基底状態と励起三重項状態の位相緩和時間の測定を行っている。

【参考文献】

- [1] 東一 哲也 日本化学会第 84 春季年会要旨集, 2A3-27. [2] T. Toichi and Y. Teki, *Polyhedron*, in press. [3] Y. Teki and S. Nakajima, *Chem. Lett.*, **33**, 1500-1501 (2004).

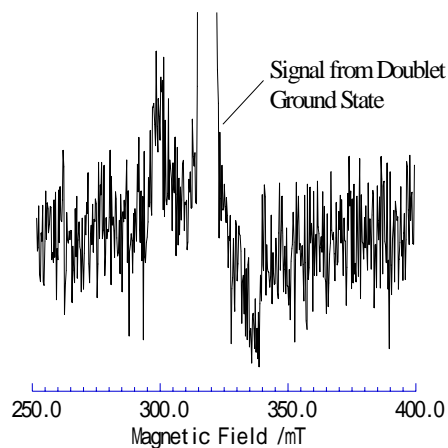


図4 分子2のエコー検出ESR