

## イオンペア状態を経由した特異なスピン分極を示す 光励起四重項状態

(阪市大院理\*, 阪市大院工\*\*) ○為国宏高\*, 手木芳男\*, 竹内準\*\*, 三浦洋三\*\*

【序】我々はこれまで光励起高スピン状態をとる  $\pi$ -共役スピン系についての研究を行ってきた。今回我々はエネルギーアクセプターである **BODIPY** が、フェルダジラジカルとアントラセンを挟んで対称につながれた分子を合成し、その光励起状態を時間分解 **ESR(TRESR)**、パルス **ESR** によって調べた。測定の結果、今回の分子は後で述べる **ae/ae** という特異なスピン分極パターンを示した。この結果から今回の分子は、**SO-ISC** とイオンペア状態からの電荷再結合過程によって形成される、新しい動的スピン分極メカニズムを通過している事が期待される[1]。

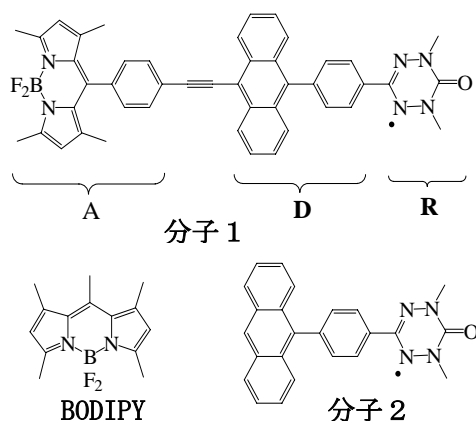


図1 分子の構造

【実験】分子内での光誘起電子移動を起こすために、図1に示しているような、ドナー(分子2)とアクセプター(**BODIPY**)をつないだ分子1を合成した。この分子に対して **UV/Vis** 吸収スペクトル測定、**CV** 測定を行い、基底状態での物性を調べた。また、分子1の励起状態での性質を解明するために過渡吸収測定、**TRESR** 測定、パルス **ESR** 測定を行った。**TRESR** と、パルス **ESR** は、ナノ秒パルスレーザーを用い波長 **505 nm** で光励起し、温度 **30K**、トルエンガラス溶媒中で測定した。

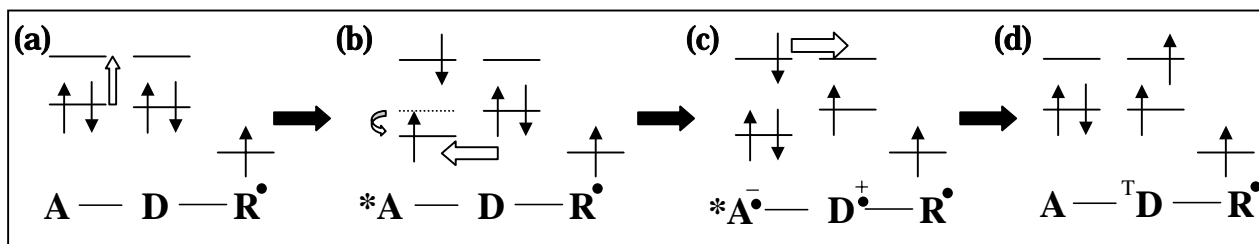


図2 光誘起電子移動の模式図

【結果と考察】図3は **UV/Vis** 吸収スペクトル測定の結果である。ドナーであるアントラセン部分に由来するピークが **447 nm** に、またアクセプターである **BODIPY** 部分に由来するピークが **505 nm** に現れている。分子1のアントラセン部分に由来するピークは **BODIPY** 部分との  $\pi$  共役を通じた相互作用により、分子2のものとは比べて約 **40 nm** 高波長側にシフトしている事がわかった。また **CV**

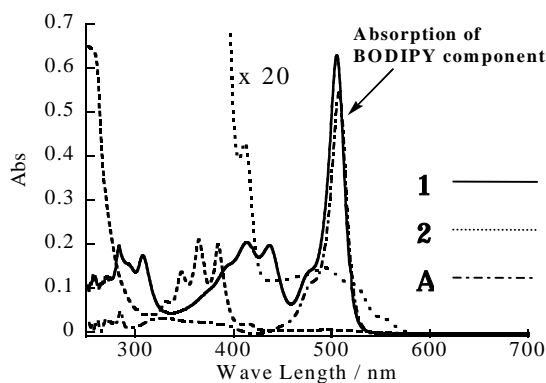


図3 UV スペクトル

測定の結果から、ドナーであるアントラセンの酸化電位と **BODIPY** の酸化電位はほぼ等しく、基底状態では **CT** 性はないことがわかった。しかし **BODIPY** の **HOMO** から **LUMO** に一電子励起された状態では、クーロン反発の軽減から図 2 b のように **BODIPY** の **HOMO** 軌道のエネルギーが下がる。その結果、図 2 c のようにドナーの **HOMO** から **BODIPY** への電子移動が起こりイオンペア状態となった後、電荷再結合が起こる事が期待される。今回の分子 1 の光励起高スピン状態はこの過程を通して形成されていると考えられる。

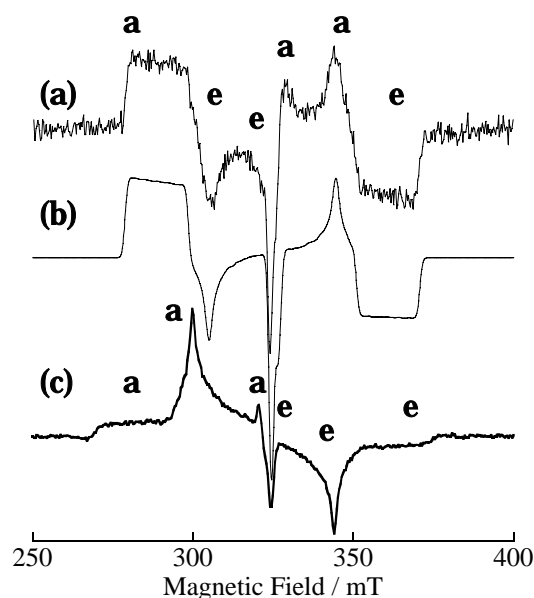


図 4 (a) 分子 1 の TRESR スペクトル  
(b) シミュレーション  
(c) 分子 2 の TRESR スペクトル

図 4 a は分子 1 の **TRESR** 測定の結果であり、4 c は以前に当研究室で報告した分子 2 の **TRESR** スペクトルである。この分子 2 ではスピン軌道相互作用に由来する系間交差 (**SO-ISC**) によって光励起四重項状態が形成される。この場合、**TRESR** スペクトルに反映されるスピン分極パターンは **aaa/eee** または **eee/aaa** となることが知られている (**a**: マイクロ波の吸収、**b**: マイクロ波の放出)。今回の分子 1 の **TRESR** スペクトルで観測された動的スピン分極パターンは **aee/aae** であり、分子 2 のスピン分極パターンとは明らかに異なっている。4 b は **SO-ISC** と、光誘起電子移動により形成されるイオンペア状態を経由した分岐メカニズムを足しあわせたシミュレーションで、実測と **325 mT** 付近を除いてよく一致している。シミュレーションから得られたスピンハミルトニアンパラメーターは  $S = 3/2$ 、 $g = 2.0035$ 、 $D = 0.0215 \text{ cm}^{-1}$ 、 $E = 0.001 \text{ cm}^{-1}$  であった。

さらに、スピン多重度を確認するためにパルス **ESR** 測定を行った。図 5 a は、1 のエコー検出 **ESR** スペクトルであり、図 5 b, 5 c はそれぞれ励

起状態と基底状態での **transient nutation** スペクトルである。この矢印で示した **nutation** の周期がいずれも、基底状態 ( $S = 1/2$ ) の信号の周期の約 **1.7 倍** ( $\sqrt{3}$  倍) になっていることから、図 5 a の中の矢印で示した 4 つのピークはすべて四重項状態に由来するものである事を確認した。また、分子 1 の **TRESR** スペクトル (図 3 a) の中の **325 mT** 付近のピークは励起四重項状態の  $M_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$  と基底状態の  $M_s = -1/2 \leftrightarrow +1/2$  が混合したものであることもわかった。

以上の事から今回合成した分子 1 は **SO-ISC** とイオンペア状態からの電荷再結合過程によって形成される、動的スピン分極メカニズムを通っているのが妥当であると言える。この仮定の詳しい説明については講演で述べる。

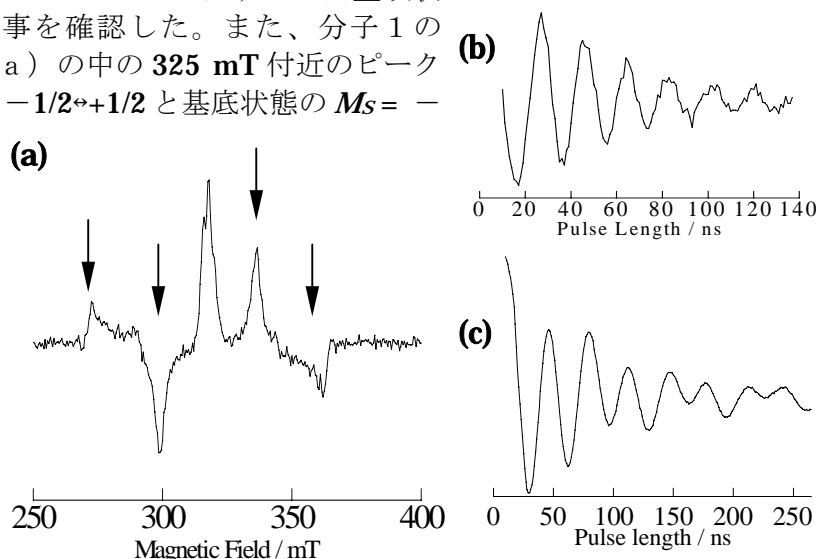


図 5 分子 1 のパルス **ESR** スペクトル (a) エコー検出 **ESR** スペクトル  
(b), (c) **Transient Nutation** スペクトル (b: 励起状態, 337 mT c: 基底状態)