

## 時間分解高周波 ESR 法による励起多重項状態の研究

(東北大多元研) イスラム サイフル、岩崎 洋平、高橋 克明、大庭 裕範、  
山内 清語

【序】時間分解ESR法は、励起三重項 ( $T_1$ ) 状態の電子構造や電子状態を解析する手段として、一般的な分光手段の一つである。最近では、 $T_1$ 状態ばかりでなく、励起二重項 (D)、四重項 (Qa)、五重項状態 (Qu) など種々の励起多重項状態の観測に用いられている<sup>1)</sup>。観測できる状態も固相のみでなく溶液中の観測も可能になっている<sup>2)</sup>。我々は最近、高周波 ESR (95 GHz) 装置の開発を行っているが、この装置は高時間分解能(10 ns)と高スペクトル分解能を有し、励起状態の研究にも非常に有効な分光手段である。本講演では、金属ポルフィリンの励起三重項状態と亜鉛ポルフィリンにラジカルを配位させた励起多重項状態について、固相と溶液相の高周波 ESR スペクトルを観測し、高周波法の有用性を示す。さらに、溶液中の励起状態ダイナミクスの解析、固相中の励起状態の  $g$  値の異方性解析と、それに基づく議論を行う。

測定した分子は、図 1 のような金属ポルフィリンとそれらのラジカル置換体である。

【実験】3つのポルフィリン(図 1 a)と亜鉛ポルフィリンのニトロキソドラジカル軸配位体(図 1 b)のトルエン溶液を脱気して試料とした。光励起は、OPO レーザーの 580-600 nm により、0.5 mm の光ファイバーを通して行った。試料は、5mm 程の共振器内の内径 0.5-0.7 mm の石英管内にある。時間分解高周波 ESR 信号やスペクトルは、20-300 K の範囲で、6 MHz と 100 MHz の増幅器を用いて観測した。

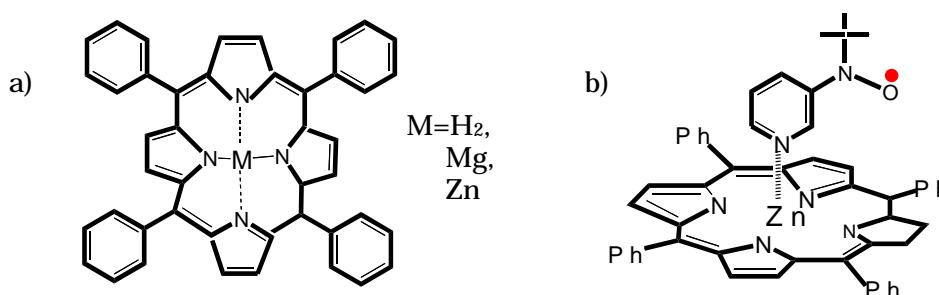


図 1 a) 金属ポルフィリン (MTPP)と b) そのラジカル置換体 (ZnTPP-3NOPy)

【結果と解釈】いくつかの系で、時間分解 W バンド ESR スペクトルを観測した。典型的なスペクトルを X バンドのスペクトルと並べて、図 1 と図 2 に示す。これらのスペクトルの比較から、以下のことがわかる。

- 1) 図 1 の ZnTPP 励起三重項のスペクトルについては、X バンドではピークが分離せず、 $g$  値の異方性が決められない。しかし、W バンドの実験から、異方性を  $g_{xx} = g_{yy} =$

2.002、 $g_{zz} = 1.997$  と決定することができた。ゼロ磁場分裂は、XバンドとWバンドで変化していない。

2) 図2の三重項 - ラジカル対の励起状態や基底状態スペクトルの中央付近のピークから、Xバンドでは励起二重項 ( $D_1$ ) と励起四重項 ( $Q_1$ ) の区別が明確でないが、Wバンドでは明らかに $Q_1$ の信号のみが観測されていることがわかった。

これらの結果を含めて、議論する。

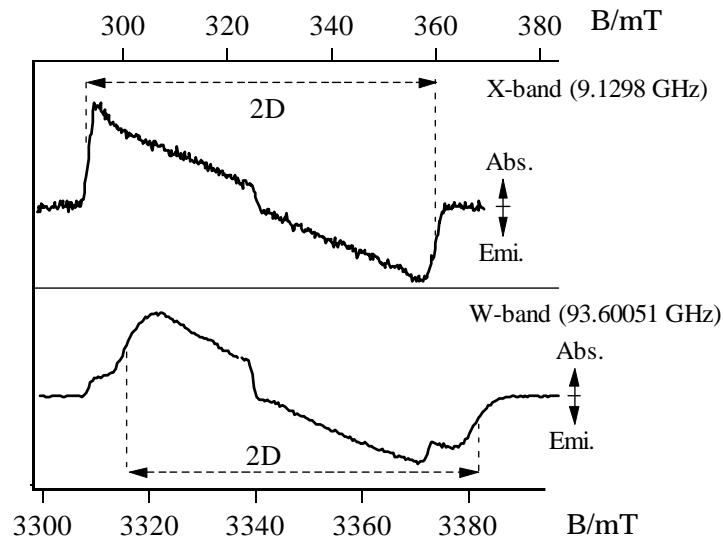


Fig.1 Time-resolved EPR spectra of the excited triplet states of ZnTPP at 40 K.

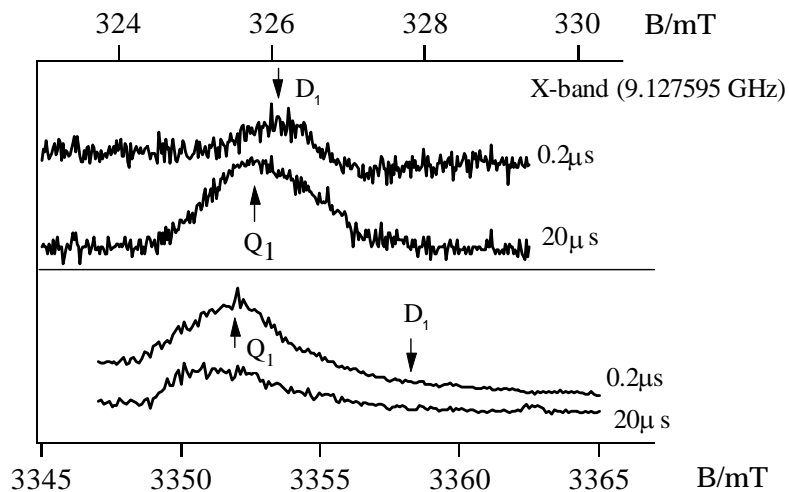


Fig. 2 Time-resolved EPR spectra of the excited multiplet states in the ZnTPP-3NOPy system at 40 K

【文献】1) S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1255-1268 (2004).

2) Y. Iwasaki, K. Katano, Y. Ohba, S. Karasawa, N. Koga, and S. Yamauchi, *Appl. Magn. Reson.*, **23**, 377-391 (2003).