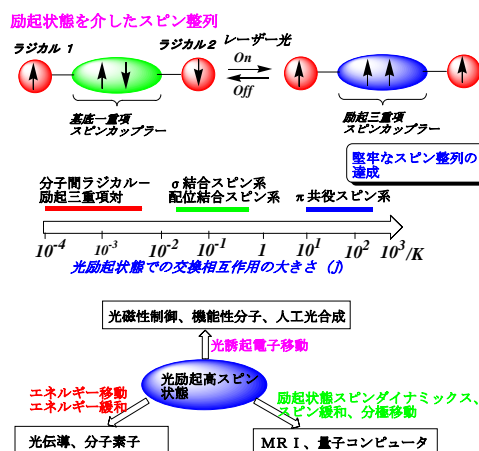


|          |      |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 1    |
| ディビジョン名  | 物理化学 |

|     |  |
|-----|--|
| 大項目 | 1. 分子分光学および分子集合体の構造                    |
| 中項目 | 1-4. 磁気共鳴                              |
| 小項目 | 1-4-7. 時間分解ESRの発展 - πラジカルの光励起状態研究の新展開- |

概要（200字以内）

堅固なスピン整列をとるπラジカルの光励起高スピン状態が達成された。光励起状態を介してラジカル間の磁氣的相互作用を強磁性的へと変化できる事が示された。さらに、光誘起電子移動で生じるイオン対を経由した特異な動的スピン分極を示す光励起四重項状態が観測された。今後、光励起高スピン状態からの電子移動励起状態スピンダイナミクスや化学反応の解明、πラジカルを用いた分子素子の実現が期待される。



現状と最前線

現在、有機磁性の研究対象は、有機物の操作性に着目してスピンを制御し、複合機能の発現を目指す方向に発展してきている。その中でも、π共役系は分子内・分子間で大きな交換相互作用が期待され、そのスピン整列は現在も有機磁性の主要な研究対象である。基底状態に於いては、ポリカルベンの研究等からπトポロジーを通じた分子内スピン整列の概念が確立されており、πラジカルの電子状態や分子内・分子間での交換相互作用やスピン整列も解明されている[1]。しかし、光励起状態におけるπラジカルのπトポロジー則とスピン整列は明らかになっていなかった。また、スピン間交換相互作用が非常に大きいπラジカルの光励起状態でのスピン整列や電子状態や、動的電子スピン分極、エネルギー緩和や電子移動等の動的性質については、今だ多くが未解明である。

励起状態を詳細に研究する手段としては、時間分解ESRが非常に有力である事が確立されており、これまでも様々な有機分子の光励起電子状態や、光化学反応機構の解明に用いられてきた。励起三重項状態とラジカルから形成される高スピン状態の存在は、東工大の小尾らによる溶液状態のラジカル種と励起三重項種の衝突により生じるCIDEPを説明するラジカル-三重項対機構(RTPM)の発見によりその存在が示唆されていたが、その四重項状態の検出は1995年にCorvajaらによるC<sub>60</sub>の励起三重項状態とニトロキシドラジカルをσ結合で連結させた系の報告を端緒とする。その後、東北大学の山内らによる励起三重項Znポルフィリンにラジカルを配位させた系のガラス状態での時間分解ESRによる研究報告等[2]が存在する

が、それらは何れも系内の交換相互作用が非常に小さく堅固なスピン整列が達成されているとは言い難く、機能性スピン系の構築にとっては問題点が多い。

我々は、有機 $\pi$ ラジカル系の光励起高スピン状態の検出に成功した。また、励起高スピン状態形成における $\pi$ トポロジー依存性を明らかにし、光励起高スピン系の分子設計が可能になった[3]。図1には、先に述べた $\sigma$ 結合系と配位結合系と共に、光励起高スピン $\pi$ ラジカルの代表例1~3を示した。分子1の最低光励起状態では、ジフェニルアントラセン部位の光励起三重項状態とラジカルとの交換相互作用により

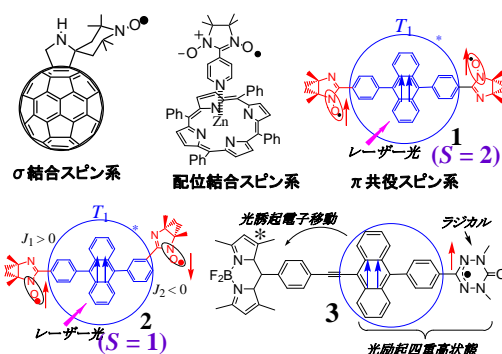


図1 光励起高スピン $\pi$ ラジカルの例

より分子全体の堅牢なスピン整列（光励起五重項状態）が達成された。この系は、光励起により分子内の有効交換相互作用の符号が負から正へ変化し、励起分子場を利用した分子内スピン整列の制御が可能であることを示す事ができた例である。また、最近、アントラセンの光励起三重項状態を介して、2つのラジカルが反強磁性的に相互作用した分子2において、スピン関数の混ざり合いにより微細構造分裂が減少した特異な最低光励起三重項状態と、それに近接した五重項状態の検出にも成功した[3]。この4つの不対電子からなる特異な最低光励起三重項状態では、微細構造テンソルが交換相互作用の比に依存して減少する。これにより、 $\pi$ ラジカルの励起状態での分子内交換相互作用の比を初めて実験的に見積もる事ができた。さらに、分子3では、光誘起電子移動で生じるイオン対状態を経由した特異な動的スピン分極を示す光励起四重項状態を、世界に先駆けて観測する事に成功した。その時間分解ESRスペクトルは、分子内電荷再結合過程により誘起された動的スピン分極形成機構により説明する事ができた。

[1] P. M. Lahti ed., *Magnetic Properties of Organic Materials*, Marcel-Dekker (1999).

[2] S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1255-1268 (2004)、及びその引用文献。

[3] Y. Teki, *Polyhedron*, **24**, 2299-2308 (2005)、及びその引用文献。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 光励起高スピン状態からの電子移動、エネルギー移動やスピン分極移動の解明
  - 励起高スピン状態の励起状態スピンダイナミックスの解明
  - 励起高スピン状態からの化学反応
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 励起高スピン状態と光合成系、励起高スピン状態を利用した効率の高い人工光合成系の実現
  - $\pi$ ラジカルを用いた光磁気記録素子や分子素子の実現

キーワード

$\pi$ ラジカル、光励起高スピン状態、スピン整列、CIDEP、時間分解ESR

(執筆者： 手木 芳男 )