

平成 21 年 6 月 12 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007-2008

課題番号：19850004

研究課題名（和文） 励起三重項を試料としたピコ秒スピン検出の開発

研究課題名（英文） Development of pico-second spin detection instrument using the photo-excited triplet state

研究代表者 矢後 友暁（YAGO TOMOAKI）

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30451735

研究成果の概要：本研究は、光化学反応によって生成する反応中間体上の不對電子スピンを高速で検出する新たな手法を開発することを目的に行った。励起三重項状態を試料として、時間分解ファラデー回転測定装置の試作を行った。理論的研究から、反応中間体上の不對電子スピンのダイナミクスに対する重原子の効果および外部磁場の効果を明らかにし、測定に最適な外部磁場条件を明らかにした。不對電子スピンを高速で精度よく検出するためには、装置のさらなる高感度化が必要であることが示唆された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,370,000	0	1,370,000
2008 年度	1,280,000	384,000	1,664,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,650,000	384,000	3,034,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：励起三重項、スピニコヒーレンス、ピコ秒、有機分子

1. 研究開始当初の背景

光化学反応は、光エネルギーを化学的エネルギーに変換するエネルギー変換過程であり様々な分野で応用されている。例えば、光合成系においては光誘起電子移動反応により効率のよいエネルギー変換が行われており、その原理は現在太陽電池に応用されている。このような光化学反応の理解のためには、反応系の機能と構造がどのように結びついているかを明らかにすることが重要である。そのため、これまで多くの分光法が開発されてきた。蛍光測定や過渡吸収測定では、フェ

ムト秒の時間分解能で光化学反応を追跡することが可能であり反応系の機能に関する情報が得られる。しかし、これらの測定から反応中間体の電子構造を詳細に検討することは難しい。時間分解電子スピン共鳴（ESR）法などの不對電子スピンを観測する測定法は、常磁性の反応中間体の電子構造を決定できる強力な方法である。これまでの凝縮相における電子スピン検出には以下のような手法が挙げられる。

（1）一般的な電子スピン検出測定（時間分解 ESR 法）

試料に外部磁場を印加することにより、電子スピンのエネルギー準位をゼーマン分裂させる。そのエネルギー差に相当したマイクロ波を照射し、マイクロ波の発光、吸収を測定する。観測される常磁性種の g 値や超微細相互作用定数から、常磁性種の電子構造を精度よく決定することができる。また、スピンの双極子-双極子相互作用の観測から電子スピン間の距離を決定することができる (K. Möbius, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 129-139.)。しかし、電子スピン検出に共振器を用いるため X-band CW-ESR においては時間分解能が数 100 ナノ程度となる。また、パルス ESR においては、時間分解能は数 10 ナノ秒程度となるが、測定にデッドタイムが存在し寿命が 100 ナノ秒以下の短寿命種は観測できない。

(2) 半導体量子井戸で観測されている電子スピンのコヒーレンス現象 (偏光過渡吸収測定)

外部磁場存在下で偏光を用いた過渡吸収測定により電子スピンの歳差運動を直接観測する測定法である (S. Bar-Ad et al., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2491-2494.)。半導体量子井戸中で磁場方向に歳差運動している電子を、偏光を用いて励起する。光はスピンを持っており光励起前と励起後で全スピン量子数が保存されるため、ある位相のスピンのみが選択的に励起され、励起状態でスピンは位相をそろえて歳差運動する (コヒーレントな状態)。この励起状態をさらに偏光によりモニターすると、スピンコヒーレンスに由来する量子ビートが観測される。この量子ビートの周波数から半導体量子井戸中の電子の g 値や超微細結合定数を決定することができる。この測定法の時間分解能は過渡吸収測定の時間分解能程度となるため、フェムト秒でスピンを検出することができる。しかし、このような測定法を一般的な光化学反応にそのまま適用することはできない。これは光化学反応においては基底状態で電子スピンの対になり磁場に対して歳差運動していないため、偏光によりコヒーレンスをつくることができないからである。

(3) 光合成や有機分子の光励起状態で観測されるスピンコヒーレンス (時間分解 ESR 法)

申請者はドイツ フライブルグ大学において時間分解 ESR 法を用いて、光励起状態において生じるスピンコヒーレンス現象の研究を行ってきた。光誘起電子移動反応より生じたラジカル対がスピンコヒーレントな状態にあることはこれまでの研究からよく知られていた。申請者は、励起三重項状態においても時間分解 ESR 測定により核スピンコヒーレンスが生じることを見出した。また、理論的研究から電子スピンコヒーレンスが生

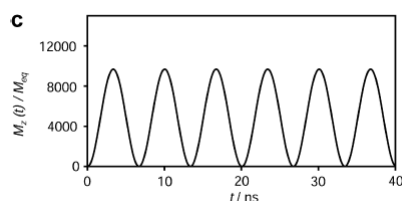


図 1 理論計算から得られる励起三重項状態で生じる電子スピンコヒーレンス。縦軸はコヒーレンスの振幅で、熱分布の大きさによって規格化されている。

じることを明らかにした。(図 1) これは、スピンコヒーレンス現象がラジカル対に特有の現象ではなく常磁性反応中間体が生成する場合の一般的な現象であることを示すものである。光化学反応によって常磁性の反応中間体が生成する場合、外部磁場存在下では反応直後スピンは位相をそろえてコヒーレントに歳差運動している。この歳差運動は時間分解 ESR 測定において、量子ビートとして観測される。この量子ビートの周波数から常磁性種の g 値や超微細結合定数を決定できる。これらの研究は、これまで時間分解 ESR 測定によって行われており時間分解能は共振器の使用により制限されている。

以上のように、凝縮相において光化学反応で生じる反応中間体上のスピンをピコ秒またはフェムト秒の時間分解能で観測する測定手法はいまだ確立されていない。そのため、このような時間領域で分子がどのような電子構造をとっているかは不明である。偏光を用いた過渡吸収測定により電子スピンを検出できるが、このような原理が光化学反応の研究に応用された例は皆無である。

2. 研究の目的

本研究においては、光化学反応によって生じる反応中間体上の不對電子スピンをピコ秒偏光過渡吸収測定によって検出することを目的とする。そのために、新たに偏光過渡吸収装置の開発を行う。本研究においては標準試料として、有機結晶中に埋め込まれたペンタセンの励起三重項状態を用いる。励起三重項状態で生成するスピンコヒーレンスを偏光過渡吸収測定により量子ビートとして観測し、電子スピン検出を目指す。得られた結果について、密度演算子法を用いた解析を行い、スピン検出に最適な条件を決定する。

3. 研究の方法

(1) 測定装置の構築

外部磁場存在下においては、電子スピンは磁場方向に対して歳差運動している。通常の ESR では、個々のスピンはばらばらに歳差運動しており、平均化された正味の磁化が観測される。(図 2a) 一方、光励起状態からの化

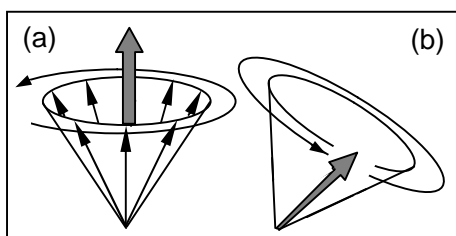


図2 (a)通常の電子スピン共鳴法におけるスピン歳差運動。正味の磁化(灰色部分)が観測される。(b)光化学反応直後のスピンの歳差運動。スピンは位相をそろえて歳差運動する。

学反応によって生じたラジカル対や励起三重項状態においては、反応中間体生成と同時にスピンが量子化されるため、反応直後にスピンは位相をそろえてコヒーレントに歳差運動を始める。(図2a)本研究においては、偏光を用いた外部磁場下での過渡吸収測定によりスピン歳差運動を直接観測する。光は量子数1を持っており、光の吸収前後で反応系の全量子数は保存される必要がある。例えば量子数+1の円偏光を照射した場合、光を吸収する分子のスピンは-1/2から+1/2に+1変化しなければならない。この場合、+1/2のスピンを持っている分子は光を吸収できない。したがってスピン-1/2の状態のみが選択的に観測される。このような原理に基づくと、偏光方向とスピンの歳差運動の軸を直角にすることによりスピンの歳差運動を直接観測することができる。実際の測定では、過渡吸収信号の時間変化が時間に対して振動する現象が観測される(量子ビート)。この振動をフーリエ変換することにより電子スピンや核スピンの g 値やスピン間の相互作用の大きさを決定し、短寿命の反応中間体の電子構造に対する知見を得る。例えば外部磁場が500 mTの場合、 g 値が2の電子スピンの歳差運動の周期は600ピコ秒程度となるため数ナノ秒の時間分解能で電子スピンを検出することができる。

(2) スピンドायナミクスに対する重原子の効果

励起三重項状態でのスピン偏極生成は、重原子による項間交差の収率に大きく影響される。一般に、重原子効果が大きいほど項間交差が促進されるため、スピン偏極生成の効率は向上すると考えられる。しかし、重原子の効果によりスピン緩和が促進されることも報告されている。溶液中のラジカル対の反応性に対する磁場効果データを統計リュービル方程式を用いて解析することにより、スピン緩和に対する重原子の効果を検討する。

(3) 密度演算子を用いた理論的研究
密度演算子を用いて、励起三重項状態での光誘起スピン偏極生成過程について理論的に研究する。

4. 研究成果

(1) 測定装置の構築

時間分解ファラデー回転測定装置を構築し、標準試料を用いて測定を行った。図3に、無偏光なプローブ光を用いた場合に観測された時間分解過渡吸収信号を示す。また、常磁性の標準試料をもちいて、ファラデー回転測定を行った。(図4)また、現在のところ、有機分子の励起光として、ナノ秒レーザーを用いているため時間分解能はナノ秒である。今後、装置の精度および時間分解能を向上させ、さらに時間分解ファラデー回転測定装置の改良を行う予定である。

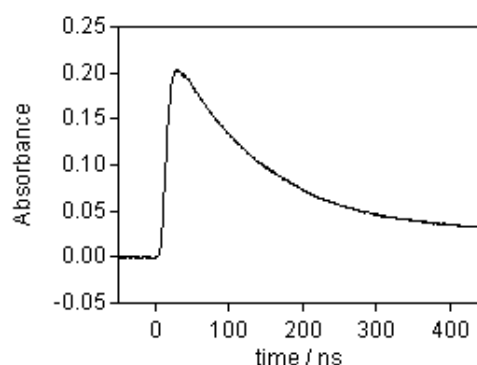


図3 標準試料を用いて観測した時間分解過渡吸収(偏光子なし)

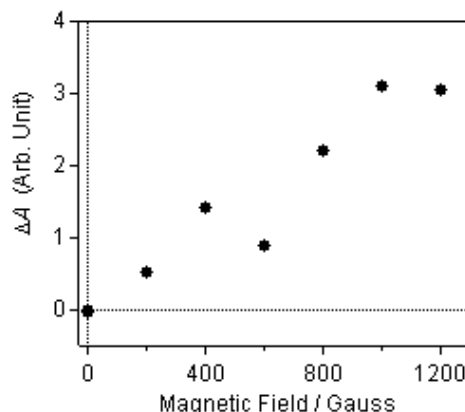


図4 標準試料を用いて観測したプローブ光の偏光面のファラデー回転(cw-測定)

(2) スピンドાયナミクスに対する重原子の効果

すでに得られている溶液中のラジカル対に対する磁場効果データを解析した。反応系は、ベンゾフェノンとチオフェノールの光化学反応である。この光化学反応では水素引き抜き反応によって二つのラジカルが対にな

ったラジカル対が生じる。ラジカル対の化学反応に対する磁場効果は、量子力学的な原理に基づいている。ラジカル間で化学結合が形成される場合、不対電子スピンの向きが異なっている（一重項状態）必要がある。二つの不対電子スピンの向きがそろっている（三重項状態）場合には、Pauliの排他原理により化学結合が形成されない。磁場効果は以下の段階をふんで発現する。

はじめに、水素引き抜き反応により、二つのラジカルが近接した接触ラジカル対が生成する。反応の前駆体が励起三重項状態であるため、接触ラジカル対のスピンの状態は純粋な三重項である。このような、二つのラジカルが近接した状態では、不対電子スピンの向きが強く相関しておりスピンの状態は変化せず、Pauliの排他原理より再結合反応も進行しない。

次に溶液中の拡散運動によりラジカル間の距離は徐々に離れていき、遠隔ラジカル対（ラジカル間距離 $r \geq 1 \text{ nm}$ ）が生成する。遠隔ラジカル対においては、不対電子スピン間の相関が弱く、外部磁場によってラジカル対のスピンの状態が変化する。この反応系においては、三重項のラジカル対の一部が、磁場印加により一重項のラジカル対に変換される。

その後、溶液中の拡散運動により二つのラジカル間の距離が小さくなると、再結合反応が進行する。再結合反応は一重項ラジカル対のみから進行し、遠隔ラジカル対でのスピンの変換を反映する。そのため、反応収量に対する磁場効果が発現する。

この原理から、磁場効果の大きさが、ラジカル間のスピン相互作用に強く依存することが分かる。

ラジカル対の収量に対する磁場効果を観測し、解析した。図5に様々な粘度で得られた

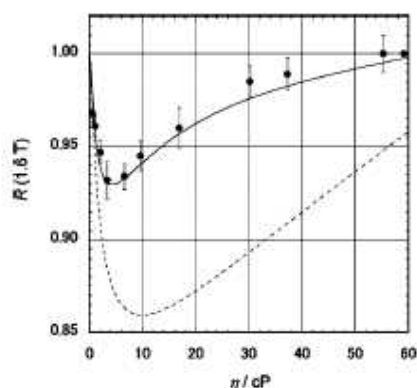


図5 観測された光化学反応の磁場効果の粘度 (η) 依存性とシミュレーション結果。

ラジカル収量に対する磁場効果の実験データと計算値を示す。重原子がない場合、磁場効果の大きさは、粘度の増加に伴い増加すると予測される。しかし、実験では、ある粘度

以上では磁場効果が粘度の増加に伴い減少する様子が観測された。この実験結果を、重原子の効果を検討して解析した。解析から、重原子を含む系ではスピン-軌道相互作用の効果が大きいことが確認された。有機分子ラジカルにおけるスピン-軌道相互作用の効果は、主に(1) g 値の変化および、(2) スピン緩和の促進 (3) 三重項状態の接触ラジカル対からの再結合反応（通常はスピン禁制）の促進であることが確認された。ファラデー回転測定においては、スピン-軌道相互作用が大きいほうが励起三重項の収率が高くなるため、測定には有利である。しかし、今回の結果によるとスピン軌道相互作用により、スピン緩和も促進される。これは、ファラデー回転測定において、測定効率が低下することを意味している。したがって、スピン緩和があまり促進されない程度のスピン-軌道相互作用を持つ材料において、時間分解ファラデー回転測定が最も容易であることが示唆された。

(3) 密度演算子を用いた理論的研究

密度演算子を用いて、励起三重項状態での光誘起スピン偏極生成過程について理論的研究を行った。有機分子の光励起によって、まず励起一重項状態が生成する。この励起一重項状態からの項間交差により励起三重項状態が生成する。項間交差の効率は、スピン-軌道相互作用の大きさによって決まる。有機分子での項間交差はスピン副準位選択的である。したがって、励起三重項生成直後には非常に大きなスピン分極が生成する。しかし、この状態では正味の磁化は生成していない。外部磁場が存在する場合、励起三重項状態のスピン状態が磁場の影響を受けて変化する。その結果、新しくできたスピン状態において、スピンコヒーレンスおよび磁化を伴ったスピン分極が生成する。このようなスピン分極およびスピンコヒーレンスの生成は磁場に大きく依存する。

密度演算子を用いて、励起三重項状態でのスピン状態の変化に伴うスピン分極およびスピンコヒーレンスを計算した。その結果、励起三重項状態のスピン副準位がレベル交差する外部磁場領域で非常に大きなスピンコヒーレンスおよび磁化が生成することを明らかにした。この結果から、実験を進める上で非常に重要な情報が得られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

浜崎亜富、矢後友暁、若狭雅信、Magnetic field effect on a radical pair reaction as a probe of micro-viscosity, Journal of

Physical Chemistry B, 112, 14185-14192, 2008, 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

矢後友暎、神戸正雄、若狭雅信、Magnetic field effects on charge recombination processes in the solvent separated radical ion pair systems involving heavy atoms, A joint conference of the international symposium on electron spin science and the 46th annual meeting of the society of electron spin science and technology, 2007年11月8日、静岡グランシップ

矢後友暎、若狭雅信、g値の異方性によるスピン緩和機構に対する理論的考察、日本化学会第88回春季年会、2008年3月30日、立教大学

矢後友暎、浜崎亜富、若狭雅信、重原子を含むラジカル対で観測される磁場効果の溶媒粘度依存性、第47回電子スピンスイエンス学会年会、2008年10月2日、九州大学

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢後 友暎 (YAGO TOMOAKI)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30451735

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし