

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620071

研究課題名(和文) 励起高スピンドYNAMICKSの時間領域シミュレーションとスピン偏極

研究課題名(英文) Time-Dependent Simulation of Spin Dynamics for Photo-Excited High-Spin System and Generation of Spin Polarization

研究代表者

手木 芳男 (TEKI, Yoshio)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00180068

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：実験では、共役を伸ばしたアントラセン-X安定ラジカル系を複数合成し、時間分解ESRを測定したところ、励起状態でスピン偏極したと見られる信号が観測された。平面性を高めた系では、励起状態の失活により弱くスピン偏極したと見られる信号が観測された。時間領域シミュレーション法の開発では、三重項状態とラジカル間の交換相互作用を取り込んだ平均ハミルトニアン理論を用いたスペクトルシミュレーション法の開発に一定程度成功した。励起二重項状態からの失活による分極移動を取り込んだ拡張により、上記の励起状態でスピン偏極したスペクトルのシミュレーションに成功し、基底状態のわずかな偏極が予測された。

研究成果の概要(英文)：In this project, the following scientific achievements were obtained. We synthesized three kinds of anthracene-X-radical compounds, in which X is a pi-conjugate linker such as ethynyl groups. For the two compounds, time-resolved ESR spectra showing the dynamic electron spin polarization (DESP) generated in the doublet excited state were observed. We developed the spectral simulation method of time-domain ESR for the exchange-coupled triplet-radical pair systems using the averaged Hamiltonian theory (secular averaging). We have succeeded for the simulations of the TRESR spectra with the observed DESP for their allowed transitions. The slight generation of the DESP in the doublet ground state was predicted from the spectral simulation taking the decay from the polarized double excited state to the doublet ground state into account. The important knowledge toward the DESP generation both in the photoexcited states and the ground state was obtained in this project.

研究分野：スピン科学

キーワード：スピンドYNAMICKS 励起高スピン状態 時間領域シミュレーション 時間分解ESR 平均ハミルトニアン ラジカル スピン偏極

## 1. 研究開始当初の背景

励起状態を利用したスピン偏極の達成は、スピン科学の基礎研究としての重要性を持つだけでなく、大きなスピン偏極の生成はMRI等の医学分野やスピントロニクスへの応用の観点から見ても重要である。基底状態のラジカルのスピン偏極の生成の例としては、溶液中の励起三重項状態とラジカルとの衝突によるラジカル三重項機構(RTPM)[1]やスピン分極トランスファー機構(ESPT)が報告されていた[2]。また、それ以外にもケイ素フタロシアニンのTEMPOラジカルを上下から2個結合させた系において見られた基底状態の三重項性の増大の報告例がある[3]。光励起高スピン状態が関与するスピン選択的なエネルギー緩和機構がその原因であるとする解釈が提案されているが、この系では励起高スピン状態(五重項状態)は直接的には観測されていない。我々は電子アクセプター等の機能性部位をアントラセン部位に連結した系の時間分解ESRスペクトルを測定したところ、量子混合状態を経由したと考えられる特異な異常分極(高磁場副準位への選択的電子分極)を示す光励起四重項状態の信号を観測した[4、5]。またBODIPYという名で知られる機能性部位を付けた系では、それらに加えて、マイクロ波の放出を示すスピン分極(スピン偏極)した二重項状態(g値から判断して基底二重項状態)に由来する信号が観測された[4]。一方、もとの親分子では、そのような特異な異常分極や分極した基底状態由来の信号は観測されなかった。もし励起状態での分子内電子移動や量子混合状態を介して基底状態にスピン偏極を生じさせる機構を詳細に解明できれば、スピン偏極の大きさを制御できる可能性がある。

励起状態が関与するスピン偏極の生成を直接検出するには時間分解ESRやパルスレーザーと同期したパルスESR等の時間領域ESRが有力な研究手段である。しかし、そのダイナミクスの量子論的な解析には、密度行列の時間発展を解いてスピン系の量子ダイナミクスを計算する事が必要である。密度行列によりESRスペクトルをシミュレーションする手法は、これまでも電子ゼーマン相互作用に比べて微細構造項の大きさがかなり小さい場合や、超微細結合相互作用でスペクトルが分裂する場合等に適用され、成果を上げてきた。しかし、それらの大部分はいずれもマイクロ波の回転座標系で、ハミルトニアンの変化が消失する項のみを取り込んだ取扱いであった。しかし、不

対電子スピン間の微細構造相互作用項の大きさが電子ゼーマン相互作用と同程度になると、この様な取り扱いではスペクトルのパターンすら十分には再現できない。以前に申請者は固体NMRで開発された平均ハミルトニアン理論を、高スピンラジカルの光励起四重項状態の解析に適用し、密度行列の時間発展を解く量子ダイナミクス計算に基づくスペクトルシミュレーションに一定程度成功していたが[6]、本課題の研究開始当初ではこの手法を量子混合系等のより複雑な電子状態へ適用するには幾つかの問題点が存在していた。

**<引用文献>** (1) A. Kawai et al., *J. Phys. Chem.*, **95**, 9130 (1991). (2) T. Imamura et al., *J. Phys. Chem.*, **90**, 6741 (1990). (3) K. Ishii et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 702 (2001). (4) Y. Teki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006); *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008). (5) Y. Takemoto, Y. Teki, *ChemPhysChem.*, **12**, 104 (2011). (6) Y. Teki, *ChemPhysChem.*, **9**, 393 (2008).

## 2. 研究の目的

すでに記載した研究開始当初の背景から、励起状態を利用したスピン偏極生成を探索する目的で、理論的研究と実験的探索に相当する以下の2つの研究課題で研究した。

(1) 量子ダイナミクス計算に基づく時間領域ESRのスペクトルシミュレーション法を開発する事により、ラジカルの光励起高スピン状態の時間変化とスピンダイナミクスの解析法を確立する。

(2) ラジカルの光励起状態を利用してスピン偏極を達成する可能性を実験により見出す。

## 3. 研究の方法

目的で示した理論的な研究項目(1)と実験的な研究項目(2)の2つの課題を並行して実施し、そこで得られた知見を、互いに密接にリンクさせながら、以下に示す方法により、ラジカルの光励起状態が関与するスピン偏極生成を探索した。

( ) 励起三重項部位とラジカル部位との交換相互作用を顕に取り入れて、平均ハミルトニアン理論を応用した密度行列の時間発展による時間領域ESRの量子スピンダイナミクスシミュレーション法を開発する。

( ) ラジカルの光励起状態を利用してスピン偏極を達成する可能性の一つとしてピラジカル系の励起状態を利用する可能性を

実験的に探る。

( )もう一つの可能性の一つとして、励起三重項とラジカルが分子内で弱く交換相互作用した系により形成される量子混合状態を利用する方法の実験的検証を試みる。

#### 4. 研究成果

研究の方法の所で記載した( )~( )にしたがって、順に研究成果を記載する。

研究項目( )の成果

以前に申請者は固体NMRで開発された平均ハミルトニアン理論を、高スピンラジカルの光励起四重項状態の解析に適用し、密度行列の時間発展を解く量子ダイナミクス計算に基づくスペクトルシミュレーションに一定程度成功していた。しかし、本課題の研究開始当初では、三重項状態にある部位と安定ラジカル部位が交換相互作用して形成される状態(図1)をあらわにとり扱った

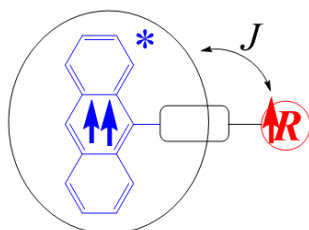


図1 三重項部位とラジカルが分子内で交換結合した系の例

場合、最大の問題点として、交換相互作用の大きさ $J$ を大きくして行くにつれて、本来連続的に移行できるはず

である、二重項状態と四重項状態が量子混合した状態から純粋な四重項状態へのスペクトルの連続移行ができないという困難が、存在していた。この困難は、平均ハミルトニアンを用いて密度行列の時間発展を計算する

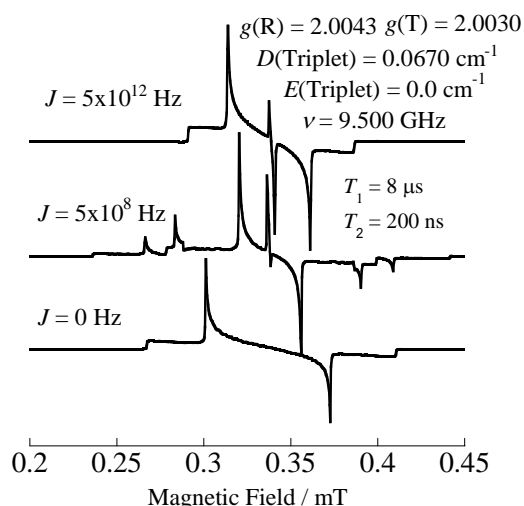


図2 時間分解 ESR スペクトルの交換相互作用依存性のシミュレーション

際に適切な表現基底を選択してやり、近似を一次で止めてやる等の改良によりある程度克服できた。 $J$ の大きさを変えて行った時の典型的な結果を図2に示した。 $J$ を大きくしていった時に、量子混合した状態から純粋な四重項状態のスペクトルに連続的に移行できている事が解かる。

また、後で示すアントラセン X 安定ラジカル系の時間分解 ESR 測定で観測された励起状態でのスピン偏極と見られる信号のシミュレーションにも成功した。その結果を実測と併せて図3に示す。ここで Abs. および Emi. は、マイクロ波の吸収および放出による信号であることを意味する。ここでは、先に成功した $J$ を頭に取り入れたプログラムに、励起二重項状態から基底二重項状態への失活経路を加えた拡張を行い、スペクトルをシミュレーションした。このシミュレーションからスペクトルに表れている 330 mT 付近のマイクロ波の放出信号は、主に動的にスピン偏極した励起二重項状態に由来するものであり、またそこからの基底二重項状態への失活により、基底状態が僅かにスピン偏極するという知見が得られた。しかし残念ながら計算から見積もられた基底状態スピン偏極の大きさは非常に小さい値であった[学会発表]これは、実験を行ったこの系では、交換相互作用 $J$ の大きさが、量子混合を生じさせるにはまだまだ大きい事が要因の一つであると考えられる。しかし、計算ではわずかに基底状態がスピン偏極するという結果が得られ、本研究課題の目標達成に必要な重要

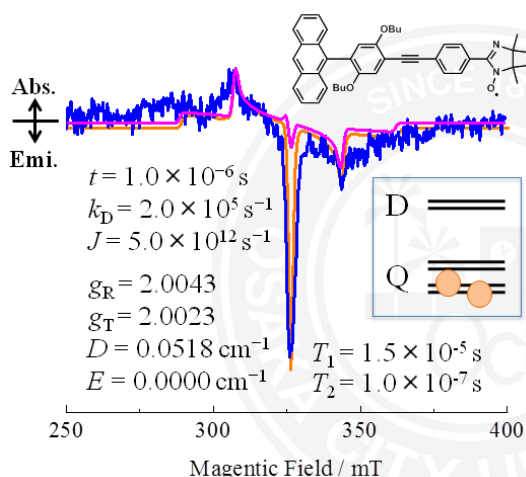


図3 共役を伸ばした系の実測の時間分解 ESR スペクトルとそのシミュレーション 赤：純粋な励起四重項状態を仮定したシミュレーション、橙色：交換相互作用 $J$ を頭に取り込み、また励起二重項状態から基底状態への失活を取り込んだシミュレーション

な知見の一つが得られた。また、励起状態を介したスピン偏極を予測できるスペクトルシミュレーション法の開発に一定程度成功した。これらの成果は、平成 29 年度の日本化学会春季年会で発表した [ **学会発表** 及び ]

#### 研究項目 ( ) の成果

ラジカルの光励起状態を利用してスピン偏極を達成する可能性を実験的に探る目的で、ピラジカル系を検討した。ピラジカル系に関しては、当初の申請書では研究対象とする分子には想定いなかったが、申請書提出から採択時の間に本研究課題の到達目標である「励起状態を利用したスピン偏極生成」と密接に関連する興味深い知見が得られたので、課題採択後の 1 年目の研究実施計画の段階で研究項目に加えたものである。

ドイツのマックスプランク研究所の M. Baumgarten 教授との共同研究により、図 4 に示したピレン骨格を挟んで対称なパラ位にニトロキシドラジカルを付けたニトロキ

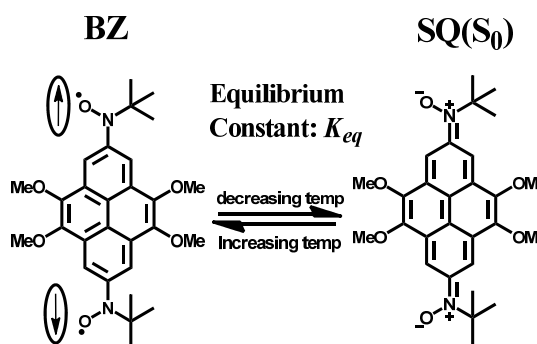


図 4 ピレン骨格有するニトロキシドラジカル系 室温溶液中では、ベンゾノイド構造 (BZ) とセミキノイド構造 (SQ) が平衡状態にある

シドラジカルを付けたピラジカル系の励起状態と基底状態の電子状態を研究した。ガラス溶媒中に希釈したピラジカル系の時間分解 ESR 測定を低温で行ったところ図 5 に示した信号が得られた。スペクトルシミュレーションから観測された状態は三重項状態 ( $S = 1$ ) であり、またその微細構造パラメータの大きさは  $|D| = 0.0112 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E| = 0.0014 \text{ cm}^{-1}$  と求まった。これらの値は、分子軌道計算 (ORCA プログラムパッケージ使用) で見積もられた電子的基底状態にある三重項状態 ( $T_0$ ) の値と良く対応した。この事から、このピラジカル系では光励起状態を経由する事により、基底状態にスピン偏極が生成されたもの

と推測される。この知見は、本研究課題の目標達成への重要な手掛かりを与えるものである。この成果は、著名な国際誌に Communication として掲載された [ **雑誌論文** ] ピラジカル系の励起状態ダイナミクスとそれを經由するスピン偏極生成に関する更なる知見を得る目的で、ペンタセン骨格を有する系を合成し、それに関しても同様の測定を行った。この系は、昨年度修了した基盤研究 (B) [課題番号で励起状態ダイナミクスを利用した光耐久性の向上の観点からも研究対象とした系である。この系では、光励起状態での多様な経路の形成と、ラジカル付加により増強された系間交差の増強により、著しい光耐久性が実現された [ **雑誌論文** ]。しかし、本研究で目指したスピン偏極の状態は時間分解 ESR で観測できなかった (分極した基底状態の可能性も考えられる非常に弱い信号は観測されたが、明確な議論は不可能であった)。両者の違いがどこから来るかは、今後の検討課題で有るが、それが解明できれば、本課題の目標が達成された事になる。この意味で、本研究により実験的な知見が蓄積されたといえる。

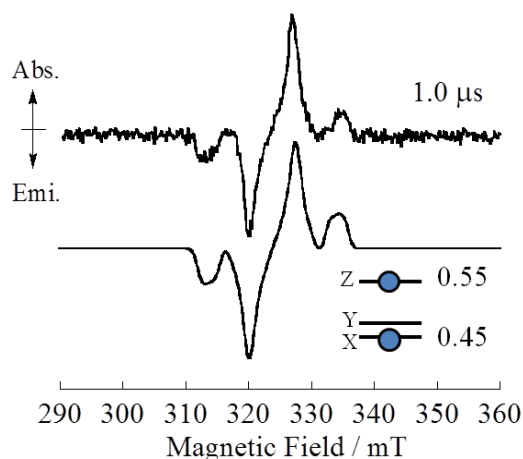


図 5 ピレン骨格有するピラジカル系の時間分解 ESR とそのシミュレーション

#### 研究項目 ( ) の成果

共役を伸ばしたアントラセン X 安定ラジカル系を合成して、その励起状態を時間分解 ESR で測定したところ、励起状態でのスピン偏極と見られる信号が観測された。フェルダジルラジカル系における実験結果を図 6 に示す。さらに、安定ラジカルの種類をフェルダジルラジカルからイミノニトロキシドに変えた系でも同様の結果が再現さ

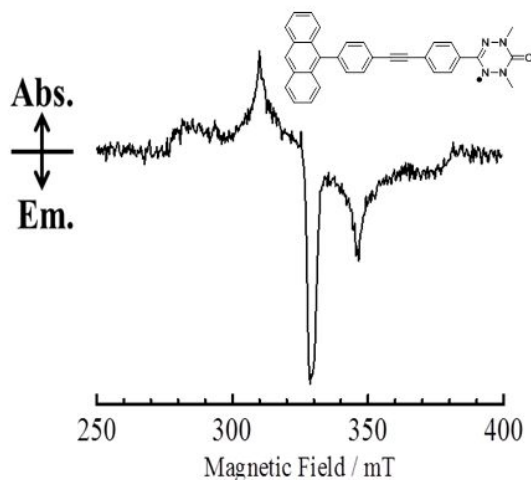


図 6 共役を伸ばしたアントラセン フェルダジルラジカル系の時間分解 ESR スペクトル

れた。イミノニトロキッド系の実測スペクトルは、すでに図 3 にシミュレーションと共に示した。研究項目(1)の所でも記載したが、これらのスペクトルに表れている 330 mT 付近のマイクロ波の放出信号は、主に動的にスピン偏極した励起二重項状態に由来するものであり、またシミュレーションからはそこからの基底二重項状態への失活により、基底二重項状態が僅かにスピン偏極するという知見が得られた。このように実験結果とそれと密接にリンクさせた理論的取り扱いにより本研究課題の目標達成の手がかりが得られた。さらに、平面性を高めた系では、逆に交換相互作用が大きくなり、励起状態の高速失活により弱くスピン偏極した二重項状態に由来すると思われる信号が観測された。これらの成果は、分子科学討論会と日本化学会春季年会でそれぞれ発表した [ **学会発表 及び** ]

#### 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 2 件)

A. Shimizu, A. Ito, Y. Teki,  
“Photostability Enhancement of the Pentacene Derivatives Having Two Nitronyl Nitroxide Radical Substituents”, *Chem. Commun.*, 査読有、52 巻、2016、2899-2892 [ **Inside Front Cover** ].

DOI: 10.1039/c5cc09481j

R. Ravat, Y. Teki, Y. Ito, E. Corelik, and M. Baumgarten, “Breaking the Semi-Quinoid Structure: Spin-Switching from Strongly Coupled Singlet to Polarized Triplet State”, *Chem. Eur. J.*, 査読有、20 巻、2014、12041-12045.

DOI: 10.1002/chem.20140338

[ 学会発表 ] (計 3 件)

手木芳男, “平均ハミルトニアン理論を用いた時間分解 ESR スペクトルと励起状態スピンドイナミックシミュレーションの現状と問題点”. 第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 16-19 日、慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県、横浜市)。

加藤賢, 清水章皓, 手木芳男, “共役を伸ばしたアントラセン-ラジカル連結系の励起状態ダイナミクス”, 日本化学会第 97 春季年会、平成 29 年 3 月 16-19 日、慶応義塾大学日吉キャンパス (神奈川県、横浜市)。

木村敦育, 清水章皓, 伊藤亮孝, 手木芳男, “架橋部位を伸ばしたアントラセン-安定ラジカル連結系の励起状態と基底スピン偏極”, 第 10 回分子科学討論会、平成 28 年 9 月 13-15 日、神戸ファッションマート (兵庫県、神戸市)。

[ その他 ]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/RKIN/OU/subMolSpin/subMolSpin.html>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

手木 芳男 (TEKI, Yoshio)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 00180068

(2) 研究協力者

清水章皓 (SHIMIZU, Akihiro)

大阪市立大学・大学院理学研究科・後期博士課程 3 年生