

2024 年度
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

研究担当者	倉重佑輝
研究機関名	京都大学
所属部署名	理学研究科
役職名	准教授
研究課題名	相対論的多配置理論による光化学スピントロニクスの開拓
研究実施期間	2024 年 4 月 1 日～2025 年 3 月 31 日

研究成果の概要

開発した相対論的多配置理論の一つ、完全活性空間自己無撞着場理論に基づくスピン双極子相互作用計算を利用し、光化学過程の過渡種について時間分解電子スピン共鳴スペクトル (TR-EPR) と照合し解析を行なった。まず、三重項光増感剤となり得るドナー・アクセプター色素連結分子の光化学過程を理論的に明らかにした。当該連結分子はスピン軌道相互作用電子移動項間交差 (SOCT-ISC) による高効率な三重項への項間交差が示唆されていたが、本研究ではスピン軌道相互作用の異方性を算出し、分子軌道を用いた解析から実際に非平面的な配座における π 軌道間の電子移動励起に伴い軌道角運動量が生成することを実証すると共に、連結された色素がどのねじれ角度において項間交差が起きているのかを、スピン軌道相互作用の異方性から予測されるスピン偏極と同じく理論的に予測されるゼロ磁場分裂パラメータと合わせて実験の TR-EPR スペクトルと照合することにより明らかにすることが出来た。また、単核 Pt 錯体色素-ラジカル連結分子の光誘起スピン偏極の理論的な解析を行なった。当該ラジカル連結分子は奇数電子系であり二重項を基底状態に持ち、低励起状態に二重項と四重項を持つ。光照射により生じた二重項励起状態から、同じ電子占有状態でスピンの向きのみ異なるエネルギー的に近接した二重項と四重項を行き来する過程でスピン分布に偏りが生じて基底状態のスピン偏極に転写されると考えられる。そのスピン分布の偏りの起源は長らくゼロ磁場分裂によるわずかなエネルギー差とスピン双極子相互作用によるものとされていたのに対し、本研究では開発した相対論的多配置理論に基づくスピン双極子相互作用の算出から定量的にその影響を算出することで、実際は Pt イオン由来のスピン軌道相互作用を考慮することにより始めてスピン偏極の期限を正しく説明することができることを明らかにした。