

研究課題別研究評価

1. 研究課題名: レーザー励起分子場による有機磁性体のスピン整列制御

2. 研究者名: 手木 芳男

3. 研究のねらい:

最近、有機分子でも磁石になるものが見出されており、有機磁性体と呼ばれている。有機磁性体の磁性の発現メカニズムやスピン間の相互作用について、通常のエネルギーの低い状態(基底状態)では多くの事が解っている。一方、それらの光励起状態に目を向けて見ると、そこではスピン間の相互作用についてすら殆ど未解明である。この研究は光励起状態にして有機物質のスピンの向きを揃えると言うこれまでにない発想でスタートした。光励起状態でのスピン間の相互作用を解明し、光により生成した励起分子がつくる場で、分子内および分子間スピン整列を引き起こす事により、新規な光磁気機能を有機スピン系で実現する事を最終的な研究目標として研究を行った。

4. 研究結果及び自己評価:

・研究結果および自己評価

本研究では、(1) 共役有機スピン系の光誘起分子内スピン整列の達成、(2) 光励起高スピン状態の生成条件の解明、(3) 光励起分子場による分子間スピン整列の達成、を主として行った。

(1) レーザー光で生成した励起分子の場を利用した、有機スピン系での分子内スピン整列の達成を目指した。この目的のために YAG レーザーを励起光源とする時間分解 ESR 装置を組み上げ、光励起状態にする縮合多環芳香族部位とスピンの源としての安定有機ラジカル(R) を一分子中に集積した系を合成して、それらの光励起状態での分子内スピン整列を研究した。

その結果、フェニルアントラセンにイミノニトロキシドラジカルまたはフェルダジールラジカルを適切な位置に一つ付加した系において、4つの不対電子スピンの同じ向きに揃った励起四重項状態に由来する時間分解 ESR 信号が観測され、分子内スピン整列を達成する事に成功した。また、ジフェニルアントラセンに2個のイミノニトロキシドラジカルを対称に付加した系において光励起五重項状態が観測された。この系では、光励起により側鎖に付加したラジカル間の有効交換相互作用を“反強磁性的”から“強磁性的”に変化させることが可能であることを示せた。

これらの成果により、本研究の最終目標である「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するための一方の鍵である、励起分子場を利用した分子内スピン整列が達成する事ができた。

(2) 励起高スピン状態をとる 共役スピン系を分子設計する上での指導原理となる、光励起高スピン状態が形成されるための必要条件を解明する事を目指した。この目的のため以下の項目について検討した。

時間分解 ESR によって観測された動的スピン分極の生成機構の解明

電子ネットワークのトポロジーと光励起状態でのスピン整列の解明

の目的のために、分子軌道計算、スピン-軌道の行列要素の計算、光学スペクトルの詳細な検討、時間分解 ESR における動的スピン分極の時間変化測定等を行った。その結果、今回観測された励起高スピン状態が、ラジカル付加によって増強された系間交差と分子内の 共役を通じたエネルギー移動により引き起こされた可能性を明らかにした。 の目的のために、安定ラジカルを付加する位置をかえたトポロジー異性体と呼ぶべき分子を合成し、それらの光励起状態でのスピン整列を時間分解 ESR により明らかにした。また、分子軌道計算によりスピン整列機構について検討した。その結果、この系の分子内スピン整列にはアントラセン部位内でのスピンの非局在化と、側鎖のフェニル基を通じたスピン分極の双方がスピン整列に大きな寄与をしている事が明らかになった。これらの研究の結果、光励起高スピン状態が形成するための必要条件が解明され、励起高スピン状態をとる 共役有機スピン系を分子設計する事が可能になった。しかし、関与が予測される短寿命の電荷移動励起二重項状態の直接検出は、寿命との関係もあり現在の装置では不可能であった。より短寿命種の ESR による検出は、この分光法自体に由来する本質的問題であり、より高周波を用いた測定は、今後の課題である。

(3) 光励起分子場による分子間スピン整列の達成は、「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するためのもう一方の鍵である。本研究期間中には、種々の縮合多環芳香族安定ラジカルと、既存の電子受容体との組み合わせによる電荷移動結晶の作成を、主として拡散法により試みた。電荷移動結晶においてもラジカル種がほぼ 100% 生き残った数種類の試料を得る事ができたが、いずれも黒色粉末(または非常に細かい微結晶)であったため、励起子移動によるスピン整列を明らかにする事が出来なかった。今後の課題として、電解法等を用いた良好な結晶試料の育成および、化学合成した有限サイズのモデル分子系(ダイマー、トリマー、オリゴマー系)を用いたユニット間スピン整列の条件の検証等が不可欠である。また、磁気共鳴法以外の、たとえば光学スペクトルにおけるスピン整列と関係した特定の吸収等を見出し、それらをモニターすることにより系全体のマクロな分子間スピン整列を検証する等の手法の導入が、有機磁性系においても必要であると考えられる。

・今後の展開

「純有機磁性系における光による磁性制御」を達成するためのもう一方の鍵である「光励起状態を利用した分子間でのスピン整列」の達成が、大きな課題として残された。このためのアプローチとして電解法等を用いた良好な結晶試料の育成以外に、化学合成した有限サイズのモデル分子系(ダイマー、トリマー、オリゴマー系)を用いたユニット間スピン整列の条件の検証を行っていく。また、動的な分子間スピン整列を感度よく検出する方法の確立も必要である。そのためには、たとえば光学スペクトルにおけるスピン整列と関係した特定の吸収等を見出し、それらをモニターすることにより系全体のマクロな分子間スピン整列を検証する等の手法を有機磁性系においても導入する事を試みる。また、光励起高スピン状態から準安定な高スピン状態へと緩和する機構を探索し、無機のスピン-クロスオーバー系ではすでに知られている光誘起励起スピン状態のトラップ

(Light-Induced Excited State Spin Trapping; LIESST) を有機スピン系で達成する事も目指す。最終的には、光励起高スピン状態に特有の動的性質(電荷移動励起子や光誘起電子移動等)を利用した 共役有機磁性系における新しい分子間スピン整列を達成する事により、有機磁性系における光誘起磁性の実現を目指します。

5. 領域総括の見解:

第1期研究者の中で阿波賀邦夫氏と同様に、新規有機磁性体の開拓と物性探索を課題としているが、特に合成化学的な手法を駆使して多種多様な有機分子を組織的に合成することと、レザ - 光照射により生じた励起状態でのスピン整列の実現という発想で3年間の研究を進めてきたことが、本研究の特徴である。有機化学者としての息の長い研究スタイルの中に、他分野の研究者との交流を介して、既存分野の枠を超えた着想が導入されることを、領域総括として期待していた。このことは、時間分解電子スピン共鳴測定という本研究者独自の手法と、いくつかの萌芽的な測定例によって、この期待の一部が実現できたと判断される。本人独特の着実な研究態度と、3年間の本領域での他研究者との切磋琢磨の経験が、今後の研究の展開に活かされることを期待できよう。

6. 主な論文等:

(1)Y. Teki, K. Iimura, M. Sato, and Y. Fukuda, Y. Miura, Optical and Magnetic Resonance Studies of Ground and Excited Spin States on Some Open-Shell Organic Radicals, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 334, 305-312 (1999).

(2)Y. Teki, R. F. Ismagilov, and S. F. Nelsen, Intra- and Intermolecular Exchange on Symmetrical Hydrazine Diradical Dications and Comparison of the Magnetic Exchange with ET Parameters Derived from Their Optical Spectra, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 334, 313-322 (1999).

(3)Y. Teki, K. Iimura, Time-Resolved Electron Spin Resonance Detection of the Mobile Triplet Exciton in a Charge-Transfer Crystal, J. Luminescence 87, 296-298 (2000).

(4)Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, Y. Miura, Intramolecular Spin Alignment Utilizing the Excited Molecular Field between the Triplet ($S = 1$) Excited State and the Dangling Stable Radicals ($S = 1/2$) as Studied by Time-Resolved Electron Spin Resonance: Observation of the Excited Quartet ($S = 3/2$) and Quintet ($S = 2$) States on the Purely Organic π -Conjugated Spin Systems, J. Am. Chem. Soc., 122, 984-985 (2000).

(5) Y. Teki, M. Nakatsuji, Y. Miura, Spin Alignment between the Triplet Excited State of Phenylanthracene and the Dangling Verdazyl Radical as Studied by Time-Resolved Electron Spin Resonance.,
Int. J. Mater. Sci. B, in press (2001).

(6) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, Y. Miura, π -Topology and Spin Alignment Utilizing the Excited Molecular Field: Observation of the Excited High-Spin Quartet ($S = 3/2$) and Quintet ($S = 2$) States on the Purely Organic π -Conjugated Spin Systems,
J. Am. Chem. Soc. 123, 294-305 (2001).