

電子スピン共鳴でみる常磁性有機分子の電子状態と分子構造

大阪市立大学大学院理学研究科

佐藤和信

電子スピン共鳴(ESR)法は、不対電子をプローブとして常磁性分子の磁氣的性質を調べる磁気共鳴分光法である。ESR 法では、分子の常磁性状態における電子スピンの分布が直接的にスペクトルに反映されるため、スペクトルから得られる磁氣的パラメーターは分子の微視的な電子状態や分子構造と密接に関連し、分子構造論的な知見を与えてくれる。特に、複数の電子スピンが介在する高スピン分子系では、電子スピン間の相互作用が ESR スペクトルに大きな影響を及ぼすため、ESR スペクトルが分子構造の推定に決定的な実験的根拠を与えることが多い。また、ESR の対象となる常磁性分子では、分子の不安定性のために X 線結晶構造解析などの適用に制限を受ける場合が多く、電子・分子構造に関する知見を得る手段は限られてしまい、唯一の情報が“ESR 法だけ”という場合が少なからず存在する。本講演では、電子・分子構造論的な立場から ESR の理解という点を念頭に、ESR に関係する磁氣的相互作用の理論的側面を解説し、ESR スペクトルから常磁性分子の電子・分子構造に関する知見をどの程度まで引き出すことが出来るのかを、我々がこれまでに明らかにしてきた高スピン系有機分子の例を挙げながら紹介する。

ESR 法では、通常、測定感度を飛躍的に向上させることを目的として、マイクロ波の共振回路を用いて一定のマイクロ波周波数に対して磁場掃引を行うことによりスペクトルの測定が行われる。これは、吸収エネルギーの違いで識別する一般の分光手法と ESR 法が大きく異なる点であり、ESR スペクトルがエネルギー論的な考察と直接結びつかないため、スペクトルの直感的な理解を妨げている要因の一つとなっている。そのため、一般に ESR 法では磁氣的相互作用パラメーターを介してスペクトルを理解することが多く、パラメーターを精度よく決定するためのスペクトル解析と磁氣的相互作用の理解が分子のミクロな性質を考察するために重要な鍵となってくる。

ESR スペクトルは、一般に電子ゼーマン項、微細構造項、超微細結合項、核ゼーマン項、核四重極相互作用項などの電子スピン及び核スピンの変数を顕わに含む相互作用項のみで構成されるスピンハミルトニアンを用いて理解される。各々の項は、輻射場(マイクロ波磁場)と分子の相対配向に依存し、それぞれ g テンソル、微細構造テンソル(D)、超微細結合テンソル(A)、核の g テンソル(g_n)¹、核四重極テンソル(Q)という配向依存的な相互作用定数(テンソル量)を用いて記述される。したがって、ESR スペクトル

¹ 核の g テンソルの方向依存性は小さいため、一般に等方的なスカラー量として扱われる。

から各相互作用の異方性が明らかとなれば、分子の常磁性状態における電子スピン密度の分布、局所的な原子軌道の広がり向き、さらには分子構造を考察することが可能である。

複数の電子スピンの介在する高スピン系では、相互作用の形態が複雑化とともにスピン系全体としての評価では電子・分子構造との関係が隠れてしまい、わかりにくくなる。そのため、電子・分子構造に関する知見を得るためには、高スピン系をいくつかのスピンサブユニットに小さく分割し、ユニット間がお互いに相互作用する系とする“相互作用モデル”を用いるほうが有用である。特に、高スピン系では電子スピン間に働く双極子-双極子相互作用がスペクトルに大きな影響を与えるため、微細構造項の評価が重要となってくるが、相互作用モデルを適用することにより微細構造項を個々のスピンサブユニット由来の寄与とユニット間の相互作用に由来する寄与に分割することができ、相互作用の起源を明確にするとともに複雑な電子スピン系の構造との関連がつかみやすくなる。相互作用モデルを適用して分子構造を明らかにした例として、2つのニトロキシドラジカル部位を導入したカリックス[4]アレンビラジカルや、三重項カルベンやニトレンが強磁性的に相互作用することにより高スピン状態を形成するポリカルベンやポリニトレンなどを取り上げ、ESR スペクトルや磁気的パラメーターと電子・分子構造との関連についてまとめる予定である。

2つのニトロキシドラジカル部位をもつカリックス[4]アレンビラジカルは、凍結溶媒中で線幅に極端な方向依存性をもつ三重項 ESR スペクトルを示す。この ESR スペクトルの特徴は、大きな超微細結合定数をもつニトロキシド部位の窒素の π 軌道方向とラジカル間の双極子-双極子相互作用から生じる微細構造が関係し、ニトロキシドラジカルの相対配向とラジカル間距離の決定に有益な情報を与えている。

ポリカルベンやポリニトレン分子では、それらの高スピン電子状態が各々のカルベンやニトレン部位の三重項状態と三重項状態間の相互作用によって形成されていると考えることができる。したがって、高スピン電子状態の微細構造テンソルには、三重項部位の微細構造と三重項状態間の相互作用から生じる微細構造が寄与するが、それぞれ炭素、窒素上の異なる 2 つの軌道に存在する電子スピンによる一中心型の相互作用が三重項状態間の相互作用(二中心型相互作用)に比べて大きいため、高スピン状態の微細構造テンソルはカルベンやニトレン部位の微細構造テンソル、つまりカルベンやニトレン部位の構造と配向のみに支配されることになり、高スピン分子の分子構造を推定することができる。

上記のような局在化したスピユニットとその相互作用からなる系では、相互作用モデルの有用性が示されるが、電子スピンの分子内に非局在化するような場合には有効な相互作用モデルの組み立てが困難となる。これは、高対称性の非局在型高スピン電子状態で直面するが、多体相互作用が顕わに出現する問題として興味もたれる。理論的にも未開拓なこの問題についても、当日紹介する予定である。