

光誘起機能性物質の時間分解 ESR によるスピンドイナミクス研究

(分子研¹・総研大²・阪府大院理³) ○古川 貢^{1,2}, 杉島 泰雄³, 藤原 秀紀³, 中村 敏和^{1,2}

【序】

強い蛍光を示すジフェニルオキサジアゾール (PPD)基を有する TTF 誘導体は、分子内電子移動により光誘起伝導性を示すことが知られている。今までに、PPD—TTF 間に異なるスペーサーを用いた分子(図 1)では、PPD から TTF への電子移動に大きな影響を及ぼすことを吸収スペクトルなどから明らかにしてきた¹。またスペーサーの種類により、光誘起伝導度が異なることも実験的に示されている。この事実からも、電子移動による電荷分離状態がこの機能のメカニズムに大きな役割を果たしていることが明らかである。つまり、励起状態から電荷分離状態を形成するまでのダイナミクスにスペーサーが関与しており、そのメカニズムを解明することが光誘起機能の解明とみなすことができる。

これらの系は、単分子性の光誘起機能を示す数少ない例である。しかしながら、その伝導性発現のメカニズムに関しては、分子内での電荷分離状態が鍵を握ること以外に言及できる実験結果はない。デバイスへの展開を見据えた新規光誘起機能性材料開発においてメカニズムの解明は重要である。そもそもこれらの分子は基底状態においては閉殻系なので、電荷分離状態の場合には電子スピンの生成されているはずである。この電子スピンの生成・消失過程を明らかにできれば、電子スピンドイナミクスという観点から光誘起機能性のメカニズムに関する知見を得ることが期待できる。そこで、単分子型光誘起伝導性物質 TTF 誘導体の光励起直後の電子スピンのダイナミクスを時間分解 ESR により追跡し、光誘起伝導のメカニズムを解明することが本研究の目的である。

【実験】

時間分解 ESR 測定は、Bruker E580 スペクトロメーターを使用した。励起レーザーには、Continuum 製 minilite II の Nd:YAG レーザー(532, 355nm, ~5.0mJ)を使用し、Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた。高速シグナルを検出するために広帯域前置増幅器を使用した。

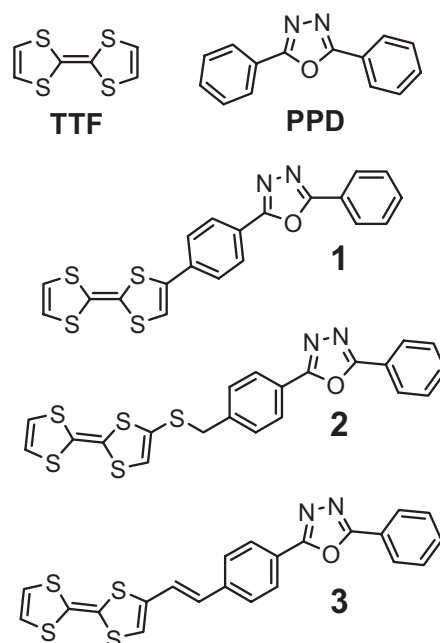


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体.

【実験結果】

図2(a)に分子3のトルエン溶液中における時間分解 ESR スペクトル(10 K)を示した. 縦軸, 横軸, 紙面垂直方向は, それぞれトリガーパルス後の時間, 磁場, シグナル強度を示している. トリガーパルス後 400 ns までシグナルが全く見えないのは, 分子3が定常状態では閉殻系であることを意味しており, その後のシグナルの立ち上がりがレーザー照射による過渡的状态を示している. この結果は, 光を吸収した後に, 基底一重項状態から励起三重項状態に達している証拠である. 図2(b)にはトリガーの 1000 ns 後の時間分解 ESR スペクトル(図2(a)の 1000 ns の磁場挿引スペクトルに対応)を示した. 得られたスペクトルに対して, 三重項を仮定した以下のスピンハミルトニアン

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}, \quad (1)$$

ここで, μ_B , \mathbf{S} , \mathbf{g} , \mathbf{B}_0 , \mathbf{D} はそれぞれボーア磁子, スピン演算子, \mathbf{g} テンソル, 静磁場, ゼロ磁場分裂テンソルを示している. 式(1)を用いてスペクトルシミュレーションを行った結果を図2(b)に示した. 実測値を良く再現しており, このことから得られたスペクトルは励起三重項に由来することは間違いない.

また同様の測定を TTF, PPD 分子のみでも行ったが, 全くシグナル得られないことが確認できた. したがって, 得られた ESR シグナルは分子3に由来していることは間違いない. シミュレーションから見積もられるゼロ磁場分裂定数 D はおよそ 0.078 cm^{-1} となり, これがすべて磁気双極子—双極子相互作用に由来するとみなすと, スピン間距離はおよそ 3 \AA となり, 極端にスピン間距離が短いように見える. つまり, 観測された ESR シグナルの起源は, 分子全体に非局在化した電子スピンではなく, どこかに局在化している電子スピンであり, 励起三重項状態とみなすことができる. ESR スペクトルは時間と共に, 相似形で減衰していくことから, 励起三重項状態から基底状態へと直接緩和していると考えられる. この結果は, 光照射による励起状態から, 電荷分離状態を形成するプロセスとは別に, 励起三重項状態を形成するプロセスが存在することを示している.

当日は, 分子1-3までの時間分解 ESR スペクトルを詳細に比較し, 光誘起伝導性とスピンダイナミクスの相関について詳細に議論する予定である.

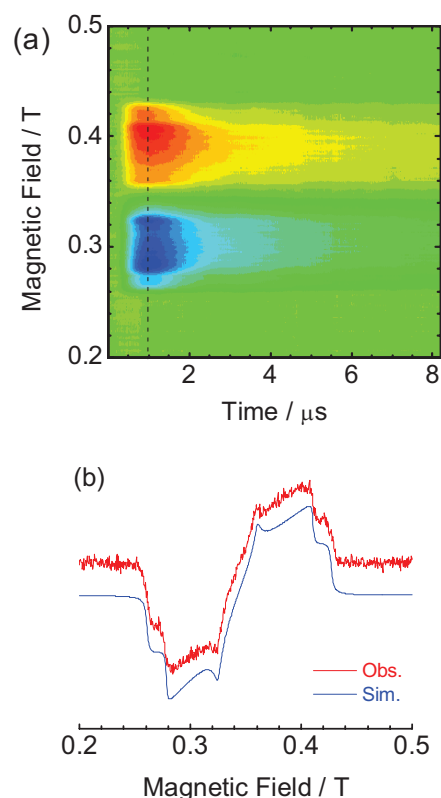


図2. 分子3における(a)二次元時間分解 ESR スペクトルと (b) 1000 ns における磁場挿引時間分解 ESR スペクトル, およびそのシミュレーションスペクトル.

¹ 杉島 他, 第2回 分子科学討論会(2008), 2P011.