

光誘起伝導物質におけるスピンドイナミクスと蛍光部位との相関

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

【序】

近年, 光誘起機能性物質は, 基礎科学的な観点のみならず, 太陽電池や FET などの分子性デバイスなどへの応用という観点から非常に注目を集めている. 強い蛍光部位(PPD や Fluorene) と TTF とをリンカーでつないだ TTF 誘導体では, 分子内電子移動を起源とする光誘起伝導性を示すこと, その光誘起伝導性が蛍光部位に依存することが明らかにされている. [1, 2]

分子性デバイスへの発展を見据えた場合の問題点は, その光誘起伝導性の効率であり, これを解決するためには, 光誘起伝導性のメカニズムを解明することが不可欠である. しかしながら,

メカニズムに関する実験事実はほとんどない. そこで, 我々は電子スピンに着目し, 電子スピンドイナミクスという観点から, 光誘起伝導性のメカニズム解明を試みている. 現在までに, 時間分解 ESR 法により, TTF-PPD 系において, 励起三重項状態が存在することを実験的に示し, そのスピン密度がリンカー部位に集中することを明らかにしてきた. [3] 観測されたのは励起三重項状態であり, 光誘起機能に関する予想される電荷分離状態は観測できていない. その原因を解明するために, 蛍光部位とスピンドイナミクスとの相関を明らかにすることが本研究の目的である. そこで, 蛍光部として PPD, Fluorene, Pyrene を持つ TTF 誘導体(図 1)の時間分解 ESR 測定を行い, そのスピンドイナミクスを調べた.

【実験】

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. 時間分解 ESR 測定は, Bruker E680 スペクトロメーターを使用して, マイクロ波を連続波として照射し続ける従来の cw 時間分解 ESR 法のほかに, マイクロ波をパルス化したパルス ESR 法の両方により測定した.

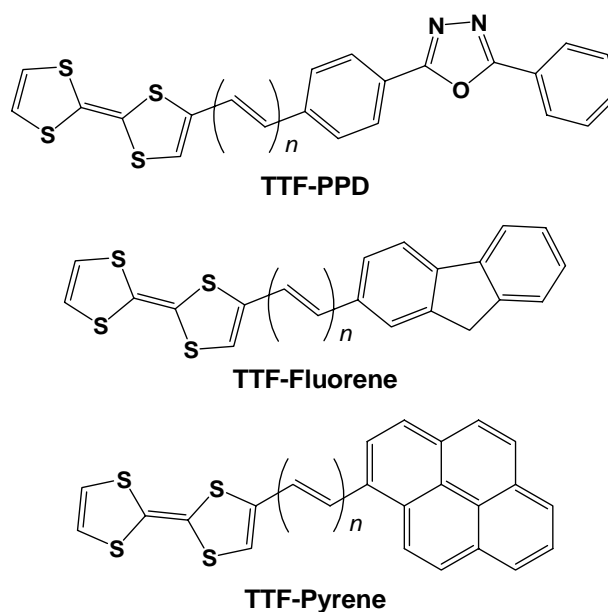


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体.

【実験結果】

図 2(a)に TTF-Fluorene のトルエン凍結溶液中における時間分解 ESR スペクトル(20 K)を示した. 図のスペクトルはレーザーのトリガーパルス後 1000ns における磁場挿引スペクトルである. トリガーパルス後 400 ns までは, シグナルが全く観測されなかったため, 定常状態においては閉殻系である. 光照射後に立ち上がるシグナルは光励起状態に由来するシグナルとみなすことができる. $g \sim 4$ に相当する 0.17T 付近にもシグナルを観測することができ, 観測されたスペクトルは励起三重項に由来すると考えることができる. 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にてスペクトルシミュレーションを行った.

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

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)により三重項とし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と確認できた. 用いたスピンハミルトニアンパラメータは, $S = 1$, $\mathbf{g} = (2.003, 2.003, 2.006)$, $|D| = 0.08 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.016 \text{ cm}^{-1}$ であった. 点双極子近似のもとで, D 値をスピン間距離に換算するとおよそ 3 \AA となり, かなり近接していることがわかる. この値は, TTF-PPD の励起三重項状態とほぼ同程度の値であり, TTF-Fluorene の励起三重項もリンカー部位にスピン密度が大きいことが予想される. またシグナル強度の時間依存性は, 励起三重項の寿命とみなすことができ, およそ 31.5 \mu s と見積もることができた. また固体状態についての時間分解 ESR 測定も現在行っているところである.

当日は, TTF-PPD, TTF-Fluorene, TTF-Pyrene についての時間分解 ESR 測定を行い, スピンダイナミクスの違いについて詳細に議論する予定である.

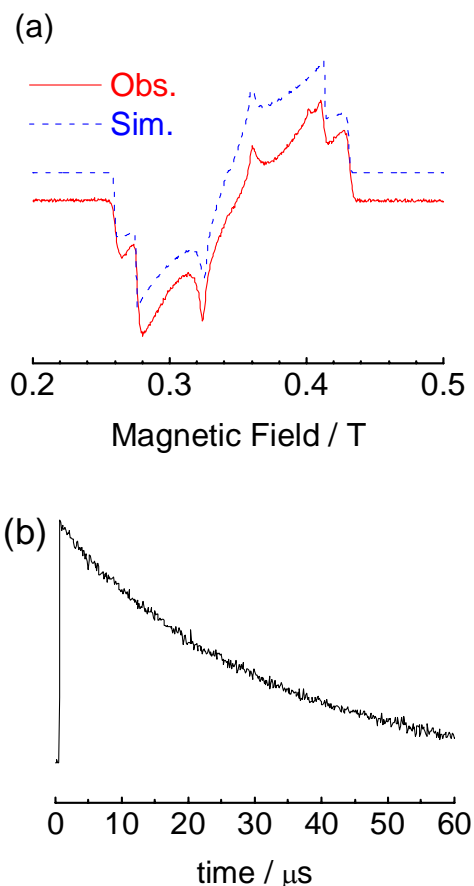


図 2. TTF-Fluorene の, (a) 1000 ns における磁場挿引時間分解 ESR スペクトル, およびそのシミュレーションスペクトルと (b) 0.43 T における ESR シグナルの時間依存性. (20K)

[1] H. Fujiwara *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 7200-7203.

[2] H. Fujiwara, *et al.*, *Physica B*, **2010**, 405, S12-S14.

[3] 古川 他, 第 3 回 分子科学討論会, **2009**, 2C18.