

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}, 辻本 啓次郎³, 藤原 秀紀³, 中村 敏和^{1,2}

【序】

環境問題やエネルギー問題を解決する方法の一つとして分子性デバイス開発が挙げられる。分子性機能性物質は多くの可能性を秘めており、それらを有効活用するには、機能性の効率化が最大の課題であり、メカニズムの解明が不可欠である。

近年、蛍光性分子と伝導性分子とを組み合わせた単分子型光誘起伝導性分子が開発されてきた。[1, 2] (図 1) これらの光誘起伝導性メカニズムに関する報告例はほとんどない。そこで、我々は、時間分解 ESR 法を利用して、スピンドイナミクスという観点からメカニズムの解明を試みてきた。現在までに、TTF-PPD の孤立分子系において、励起三重項状態が存在することを実験的に示してきた。[3] 上記の励起三重項状態

は、光誘起伝導性との直接的な相関が見出されておらず、メカニズムの完全な解明には至っていない。凝集系におけるダイナミクス、および、各部位(蛍光部位、伝導部位、リンカー部位)の依存性の解明が残された課題といえる。

そこで、蛍光部位、スピンドイナミクス、光誘起伝導性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, BODIPY 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 surelite 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。

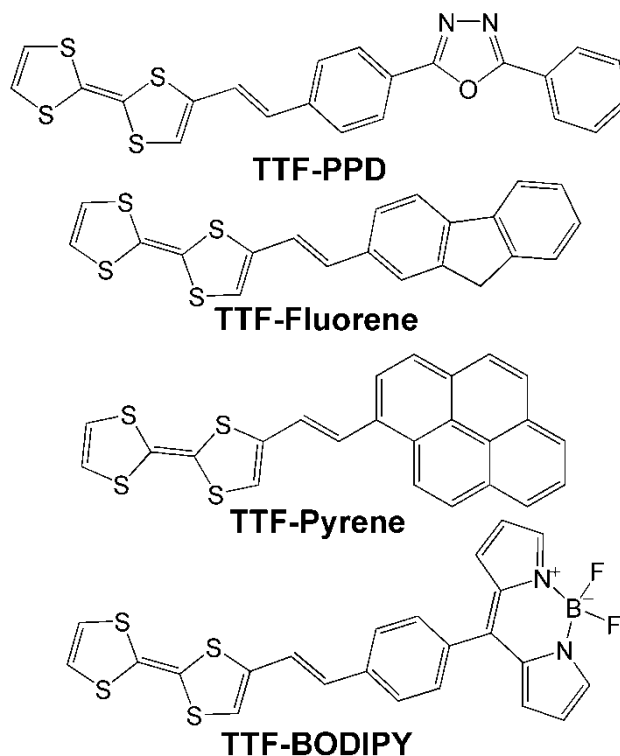


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体。

【実験結果】

図 2 に TTF-Fluorene の(a)トルエン凍結溶液 (532nm 励起), 及び(b)粉末試料(355nm 励起)における時間分解 ESR スペクトル(10 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.

凍結溶液試料では, 532nm 励起において, $g \sim 4$ 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られる. 以下のスピンハミルトニアンを用い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. シミュレーションの結果を図 2(a)に示した. 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 Å となり, 量子化学計算の結果と合わせると, スピン密度はリンカー部位に集中することが明らかになった.

一方, 粉末試料では, 532nm 励起では ESR シグナルを観測することは出来ず, 355nm 励起による ESR シグナル(図 2(b))を観測することが出来た. 得られたスペクトルは, 凍結溶液試料によるスペクトルと大きく異なり, 全幅が極端に狭いという特徴があった. このことから, D 値は非常に小さい, つまり, 極端に長いスピン間距離を持つことが予想される. またこのシグナルは, TTF や PPD 単体では観測されないことから, 複合分子に由来することは間違いない. 上記のことから, 得られたシグナルは, 光誘起伝導性を担う電荷分離状態に帰属出来る.

当日は, TTF-Pyrene, TTF-Fluorene, TTF-BODIPY などの時間分解 ESR スペクトル測定結果から, 蛍光部位とスピンドイナミクス, 光誘起伝導性との相関を議論する.

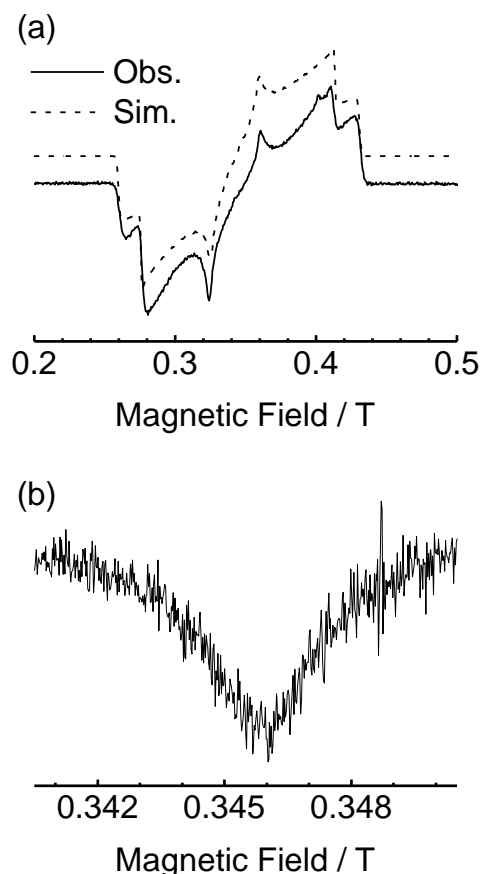


図 2. TTF-Fluorene の, (a)凍結溶液試料, 及び(b)粉末試料における磁場挿引時間分解 ESR スペクトル(20K, レーザー照射後 1000 ns). (a)の点線はシミュレーションスペクトル.

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

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

[3] K. Furukawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 292-294.