

時間分解 ESR による光誘起伝導性 TTF 誘導体におけるメカニズムの解明研究

(分子研¹・総研大²・阪府大院理³・横国大⁴) 古川 貢^{1,2}, 辻本 啓次郎³, 藤原 秀紀³,
高橋誠弥^{1,4}, 中村 敏和^{1,2}

Time-Resolved ESR Study for Photoconductive Mechanism of Photoconductive TTF-derivatives

(Institute for Molecular Science¹・The Graduate Univ. for Advanced Studies²・Osaka Prefec.
Univ.³・Yokohama National Univ.⁴) Ko Furukawa^{1,2}, Keijiro Tsujimoto³, Hideki Fujiwara³,
Seiya Takahashi^{1,4}, Toshikazu Nakamura^{1,2}

【序】

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(図1)が開発されてきた。^[1,2] 我々は、
これらの光誘起伝導性メカニズムを解
明することを目的に、時間分解 ESR 法
を利用して、スピンドイナミクス研究
を行ってきた。伝導部に TTF を持つ系
については、光誘起伝導性のコアとな
る電荷分離状態は、固体試料、紫外光
下において、光エネルギーの吸収、分
子内電子移動を経ることで、形成され
ることを明らかにしてきた。^[3] 一方で、
伝導部に EDT-TTF, 蛍光部に
1,3-benzothiazole (BTA) を持つ
(EDT-TTF)BTA(図1)に関しては、可視
光領域においても光誘起伝導性を示す
ことが分光研究から示唆されているが、その詳細については解明されていない。本研
究では、(EDT-TTF)BTA の光誘起伝導性メカニズムを解明し、今までの TTF 系との違
いを解明することを目的に、時間分解 ESR を用いてスピンドイナミクスという観点
からメカニズム解明を試みた。

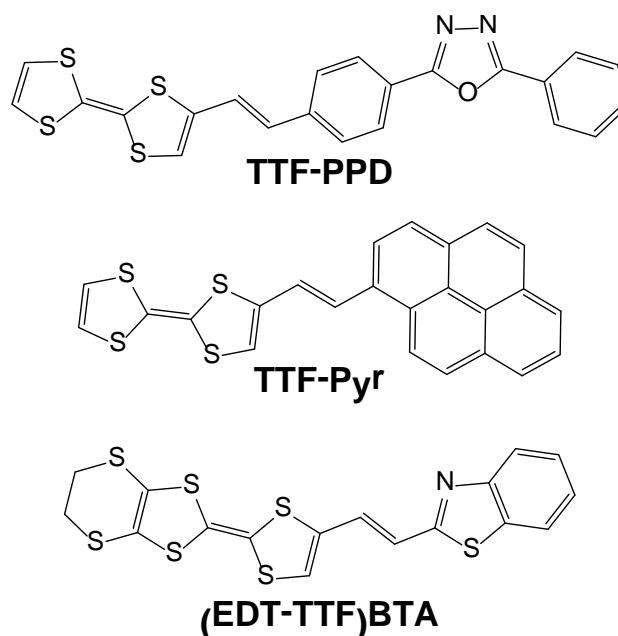


図1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体.

【実験】

励起レーザーには、Continuum 製 surelite II の Nd:YAG レーザー(355nm)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。励起レーザーの波長可変は BBO 結晶を利用して行った。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。

【実験結果】

図 2(a)に(EDT-TTF)BTA の粉末試料から得られた時間分解 ESR スペクトル(励起光 : 532 nm)を示した。横軸、縦軸はそれぞれ、磁場、及びレーザー照射後の時間を示している。0.345 T 付近に寿命 40 μs 程度の emission シグナルが観測され、一方で、孤立分子系では、図 2(b)に示したような典型的な励起 3 重項に由来する ESR スペクトルが得られた。粉末試料で観測されたシグナルは、孤立分子系では観測されなかったシグナルであり、そのシグナルパターンは、TTF-PPD や TTF-Pyr と同じであった。スペクトルの幅が極めて狭いことから、得られたシグナルは、スピン間距離が長い電荷分離(CS)状態由来のシグナルと見なせる。図 2(c)には、CS 状態に由来する ESR シグナル強度の波長依存性を示した。TTF-PPD 系では、紫外領域(355 nm)でしか CS 状態を観測することができなかったが、(EDT-TTF)BTA では、可視光領域でも、紫外領域と同様のシグナルが観測され、そのシグナル強度は、紫外領域よりも強くなるという結果を得た。この結果は、レーザー分光測定結果と矛盾しない。当日は、時間分解 ESR と、分子軌道計算の結果とを付き合わせて、光誘起伝導性メカニズムについて、詳細に議論する予定である。

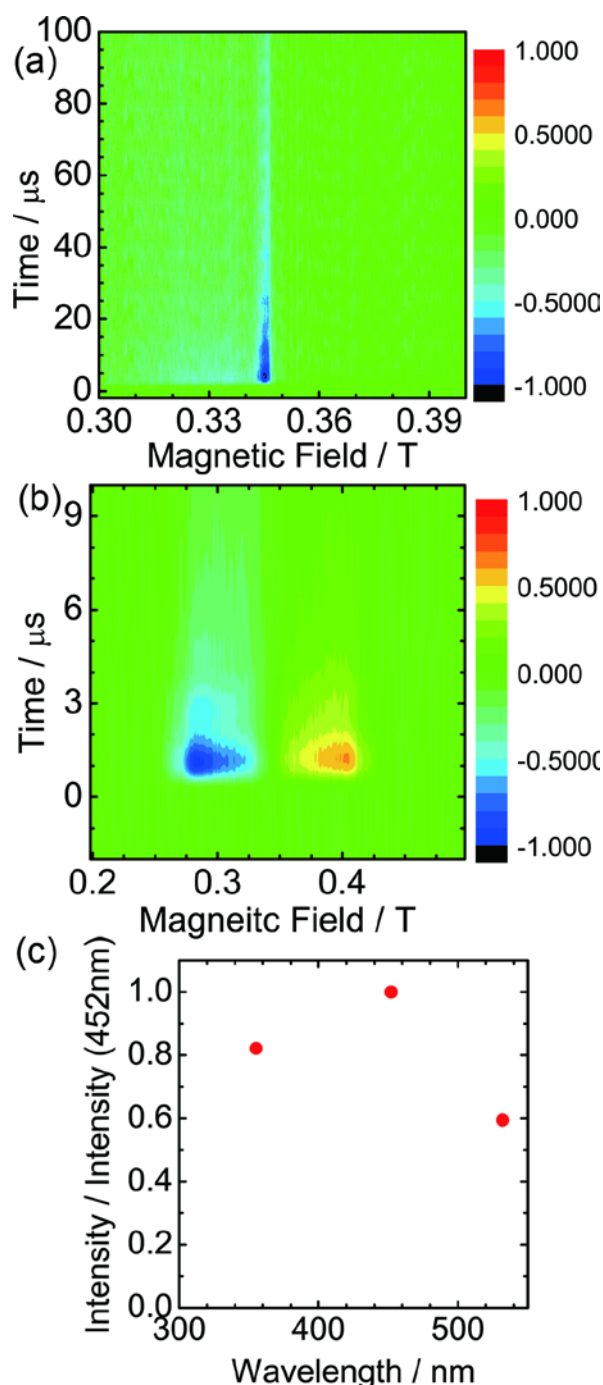


図 2. (EDT-TTF)BTA の(a)粉末試料、及び、(b) 孤立分子系における 2次元時間分解 ESR スペクトル(10 K). (c) ESR シグナル強度の励起波長依存性 (10 K).

- [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.