

4P-046

## 電場変調分光法を用いた環状チアジルバイラジカル BDTDA の評価

(名大院・理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 名大院・工<sup>3</sup>)

鷹氏啓吾<sup>1</sup>, 水津理恵<sup>2</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2</sup>, 岸田英夫<sup>3</sup>, 中村新男<sup>3</sup>

### Electric field modulation spectroscopy of a cyclic thiazyl biradical BDTDA

(Department of Chemistry<sup>1</sup>, RCMS<sup>2</sup> and Department of Applied Physics<sup>3</sup>, Nagoya Univ.)

Keigo Takauji<sup>1</sup>, Rie Suizu<sup>2</sup>, Kunio Awaga<sup>2</sup>, Hideo Kishida<sup>3</sup>, Arao Nakamura<sup>3</sup>

#### 【序】

バイラジカル化合物はその特異性ゆえに今までになかった新奇な物性が期待される。例えば、環状チアジルバイラジカル化合物である BDTDA (= [4,4'-Bis(1,2,3,5-dithiazoly)]) (図 1) 分子は、2 分子間で各々のラジカルスピンを打ち消しあうようにダイマーを形成し、薄膜状態では基板に対して分子面を平行にした状態で緻密な結晶性の高い配向膜を形成する。この特異な分子配向ゆえに BDTDA 分子は、光を照射することで巨大な過渡電流を流す光物性などがすでに報告されている。しかし、このようにバイラジカル化合物は大きな可能性を持つにも関わらず、閉殻系化合物に比べ電子構造などに関する詳しい知見が得られていないのが現状である。そこで、今回我々は BDTDA 分子に着目し、電場変調分光法による評価を行った。この BDTDA の電子構造の評価は巨大過渡電流の新たな考察にも繋がる大きな意味を持つ。低温における吸収測定と併せて、求められた測定結果より BDTDA の電子構造の解明を試みた。

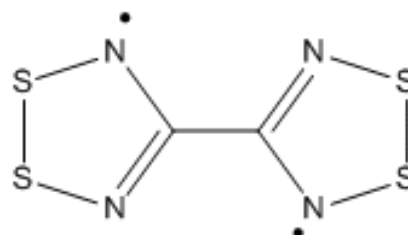


図 1 BDTDA の分子構造

#### 【実験】

BDTDA を Oakley らの論文[1]に従い合成をした後、真空蒸着法により薄膜作製を行った。膜厚は 300nm であり、石英基板上に作成したサンプルを低温吸収測定に用いた。そして、電場変調吸収測定法のためには図 2 のような ITO と Al 電極で挟まれたようなサンドイッチセルを作製した。この電極間に交流電圧(周波数  $f=1$  kHz、6,8,10,12V)を印加する。このサンプルに Al 電極側から光を照射し、印加電場と同期した光の透過率変化(2f 信号: 2 kHz)をロックイン検出することにより電場変調吸収スペクトルを得た。各測定は 7K から 300K の領域における温度依存性を測定した。なお、電場変調測定については 7K における印加電圧依存性も測定した。

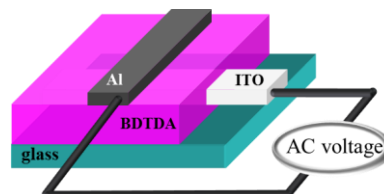


図 2 サンドイッチセルの構造

### 【結果および考察】

図 3 (a)には BDTDA の吸収スペクトルの結果を示す。黒線は室温(300K)における吸収スペクトルを示し、赤線は低温(7K)におけるスペクトルを表している。この結果より、低温では 2.2 および 2.3 eV の他にも 1.8-2.4 eV にかけて複数の吸収帯を持つ微細な構造が明らかになった。図 3 (b)には低温吸収スペクトルの一次微分と二次微分を施したグラフを示す。

図 3 (c)は 7K における電場変調吸収スペクトルの印加電圧依存性の結果を示している。1.8-2.4 eV 付近に吸収増加および吸収減少を表す透過率の複雑な増減が観測された。このスペクトルは図 3(b)の一次および二次微分スペクトルと完全には一致しない。そのため許容準位の他に、複数の禁制準位が存在していると考えられる。離散準位モデルを使いスペクトル解析を行った。当日は、これらのスペクトル解析をもとに、BDTDA の電子構造について議論する。またバイラジカル性と電子構造の関係についても議論する予定である。

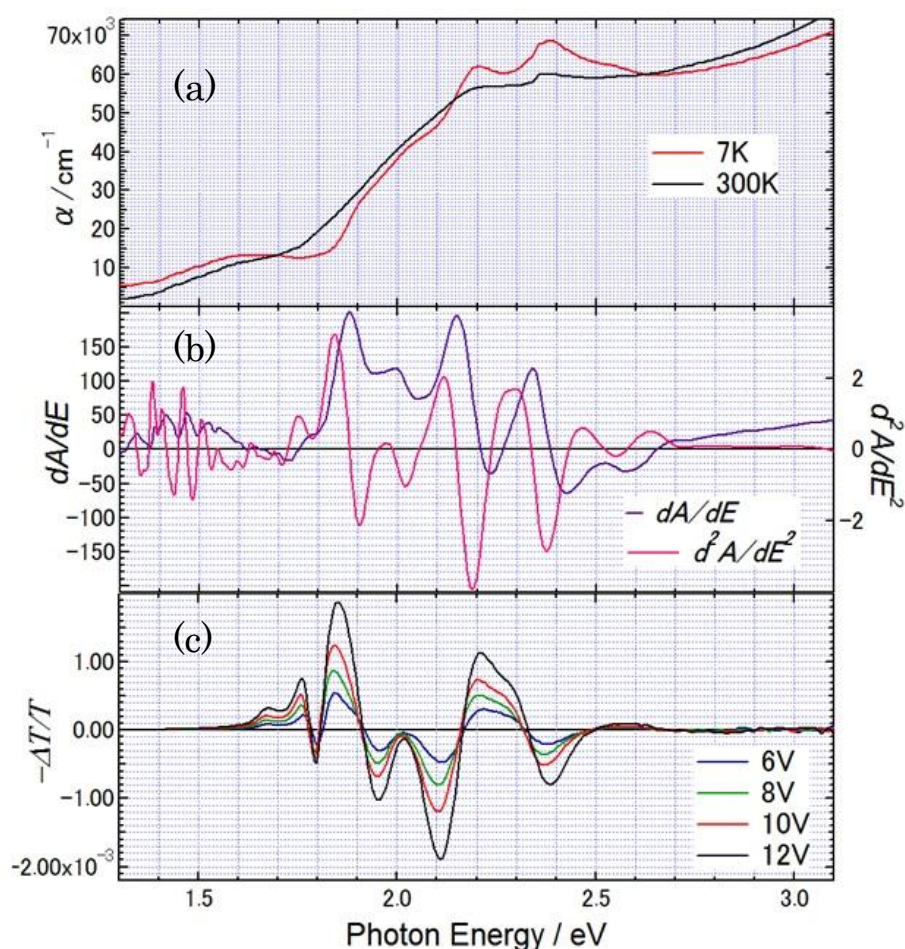


図 3 (a)吸収スペクトル (b)吸収スペクトルの微分グラフ  
(c)7K における電場変調吸収スペクトルの印加電圧依存

[1] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. Plastr, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 330 (1996).