

1P051

## 分子デバイス測定に向けた時間分解 ESR 装置の高感度化の試み (2)

(阪市大院理) 松本 貴文・田代 惇・○手木 芳男

### Sensitivity improvement of time-resolved ESR apparatus for molecular device measurement (2)

(Osaka City Univ.) Takafumi Matsumoto, Atsushi Tashiro, ○Yoshio Teki

#### 1. 序論

通常の ESR 法では、磁場変調方式を用いて変調をかけて、ロックインアンプを使用して位相敏感検波をすることにより、S/N 比を向上させている。しかしながら、その時間分解能は、 $10^{-4}$  s 程度が装置の限界であった。このため、化学反応中間体や短寿命の励起状態などの過渡的な状態の検出は困難であった。1976 年に Weissmann らによって、磁場変調と位相敏感検波を行わず、代わりに強力なパルスレーザー光励起と ESR の直接検波方式を用いることにより動的電子スピン分極を生じさせ、短寿命のスピン多重項状態を感度良く検出できることが示された[1]。しかしながら、動的電子スピン分極を直接検波する方法は、磁場変調を行う方法に比べて S/N 比が悪く、また、動的電子スピン分極が小さい物質では、信号がノイズに埋もれてしまうという問題があった。今回、分子デバイスや有機スピントロニクスへの展開を視野に入れて、動的電子スピン分極が小さい物質や試料濃度の低い微小試料や薄膜試料でも過渡的な状態の検出が可能となるよう、時定数 1  $\mu$ s まで測定可能な高速 DSP ロックインアンプを用いて、時間分解 ESR 装置の高感度化を試みた。

#### 2. 実験

テスト試料として Strong Pitch, Weak Pitch, ナフチリイミドの励起三重項状態、アントラセンとピロメリチミドの電荷移動錯体等を用いて実験した。高速位相敏感検波には 2 位相の高速 DSP ロックインアンプ (Signal Recovery Model 7280) を用い時定数数  $\mu$ s で検波後の信号を、YAG レーザー励起を起点とし、高速オシロスコープで時間分解測定した。1 MHz の磁場変調は、ロックインアンプの変調出力を RF アンプで増幅し、自作の変換器でインピーダンス整合をとった後、通常の ESR 共振器の 100 kHz 変調用コイルを利用して ESR 共振器へ導入した。また、ロックインアンプの正弦波の変調出力を TTL 信号に変換し、PIN モジュレータを用いてマイクロ波の 1 MHz の ON/OFF 変調でも高速位相敏感検波測定が可能になるようにも改良した。

#### 3. 結果と考察

1 MHz の磁場変調を用いた、高速位相敏感検波では、従来の直接検波を行う通常の時間分解 ESR と比べて、時間分解能が一桁程度落ちてしまうが、高感度化が可能になることが期待できる。まず、1 MHz の磁場変調がどの程度共振器内に導入できている

かを調べる目的で、ESR の標準サンプルとしてよく用いられる Weak Pitch 用いて ESR 信号を観測して評価したところ約 0.2 G 程度導入できている事が判明した。

テストサンプルとして、アントラセンとピロメリチミド電荷移動錯体の単結晶試料を用いて測定したレーザー励起後約 3  $\mu\text{s}$  後の光励起三重項状態 [2] における信号強度の絶対値に対応する ESR スペクトルを図 1 に示した。

この時の時定数は S/N 比を上げるため 5  $\mu\text{s}$  に設定した。高速 DSP ロックインアンプを使用する事により 2.5  $\mu\text{s}$  の信号の遅れが見られ

た。また、位相敏感検波の際、通常の時間分解 ESR で信号強度が大きく変化する領域（非平衡状態の電子スピン分極が熱平衡分布へと移行している時間領域）では、信号を十分にロックできない事に由来すると考えられる振動が見られている（図 1 (b)）。現在まだ検討中であるが、10  $\mu\text{s}$  のより長い時間領域でも信号が観測されており、通常の時間分解 ESR では、ノイズに隠れてしまっていた励起状態のスピン副準位間で熱平衡になった状態が検出されている可能性もある。

また、凍結溶媒中におけるナフチリイミドの励起三重項状態を用いて通常の時間分解 ESR と比較したところ、S/N 比の改善が見られたが、この場合にも信号が十分にロックしないという問題も生じた。現在この改善方法を検討中である。今回、装置の改良点と時間分解 ESR の測定の高感度化の結果について発表を行う予定である。

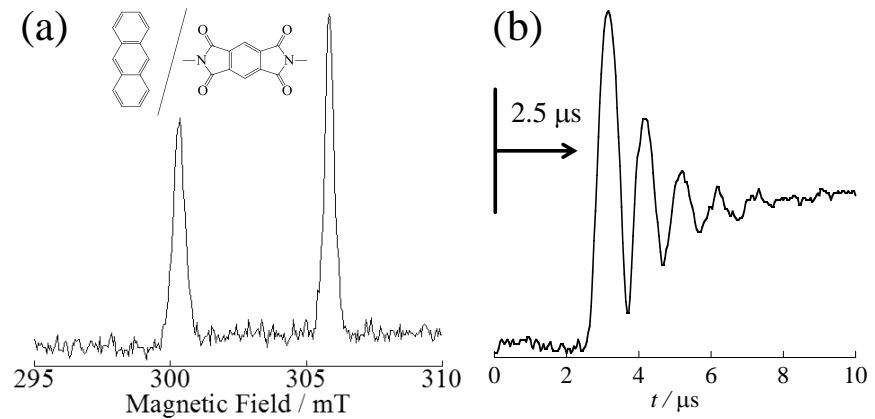


図 1 今回の装置を用いて室温で測定したアントラセン/ピロメリチミド CT 錯体の単結晶試料の光励起三重項状態の ESR スペクトル（低磁場側の 2 本の信号）とその時間変化 (a) ナノ秒パルス Nd:YAG レーザーの 2 倍高調波 (532 nm) で励起後約 3  $\mu\text{s}$  後の光励起三重項状態における信号強度の絶対値に対応する ESR スペクトル、(b) 約 306 mT の信号強度の時間変化

[1] S. S. Kim and S. I. Weissman, *J. Magn. Reson.*, **24**, 167 (1976).

[2] Y. Teki and K. Iimura, *J. Lumin.*, **87-89**, 296 (2000).