

4C13

ピロメリット酸二無水物をアクセプターとする電荷移動錯体結晶のサブピコ秒過渡吸収顕微分光

(愛媛大院・理工)

石橋千英, 宇高 修, 朝日 剛

Sub-ps transient microspectroscopic study on crystalline charge-transfer complex of pyromellitic dianhydride as a electron acceptor

(Ehime Univ.)

Yukihide Ishibashi, Osamu Udaka, and Tsuyoshi Asahi

【序】

顕微過渡吸収分光は、サブマイクロメートルの空間分解能で固体材料中の励起状態や光反応ダイナミクスを実時間で解析することができる有力な分光手法である。これまでに我々は、フェムト秒 Ti: Sapphire レーザー発振器 (790 nm、1 W、80 MHz) のみを光源としたサブピコ秒過渡吸収分光システムを構築してきた。本発表では、構築したシステムを用いた電荷移動 (CT) 錯体結晶の過渡吸収分光の結果について報告する。図 1 に示すベンゼンのメトキシ置換体 (TMB) をドナー分子、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) をアクセプター分子とした弱い CT 錯体について結晶における光電荷分離状態の生成、失活過程のダイナミクスを考察した。

【実験】

ドナー分子には、123TMB、124TMB、135TMB を用いた。ドナー分子と PMDA の 1:1 アセトニトリル溶液をガラス基板上に滴下し、溶媒を蒸発させることにより得た CT 錯体結晶を試料とした。過渡吸収顕微分光測定には、Ti: Sapphire レーザーの第 2 高調波 (中心波長: 395 nm) を励起光として用いた。一方、観測光には、基本波をフォトニッククリスタルファイバーに集光することにより発生させた白色光 (500~800 nm) を用い、バンドパスフィルター (線幅 10 nm) により観測波長を選択し、励起光同軸で対物レンズ (×60、NA=0.70) により試料に集光した。透過光を対物レンズ (×20) でコリメートした後、高感度フォトディテクターによって検出し、一波長での過渡吸光度の時間変化を測定した。異なる観測波長での過渡吸光度の

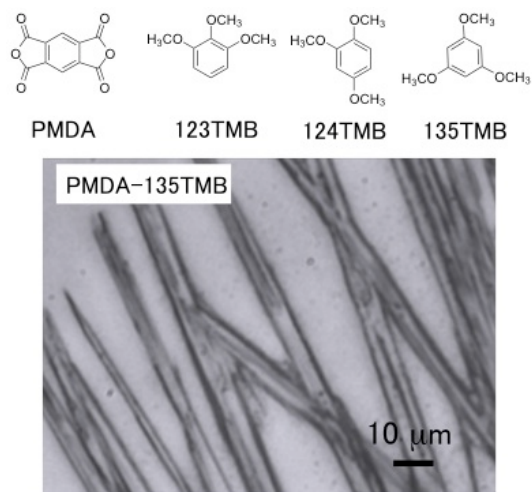


図 1. PMDA とメトキシ基の置換位置の異なる TMB の分子構造と PMDA-135TMB 微結晶の画像

時間変化から、過渡吸収スペクトルを再構築した。

【結果と考察】

一例として 135TMB-PMDA の弱い CT 微結晶の結果を示す。図 1 に示すようにガラス基板上的針状の CT 結晶は、黄色であり、400 nm 付近に CT 吸収帯がある¹⁾。図 2 に過渡吸収スペクトルと 680 nm における過渡吸光度の時間変化を示す。励起直後から 630 nm と 680 nm 付近に極大を持つスペクトルが観測された。波長 680 nm のピークは、PMDA アニオンの吸収ピークと一致した¹⁾。一方、630 nm のピークは、135TMB カチオンに帰属された。この CT 錯体の光励起状態はほぼ一電子が移動したイオン対状態と考えられる。680 nm のアニオンの吸収の立ち上がりは、装置の応答関数に比べて遅く、パルス幅を考慮に入れたコンボリューション解析から 1.3 ps の時定数での立ち上がりが観測された。メトキシ置換体 123TMB および 124TMB においても同様の結果が得られ、PMDA アニオンの吸収の立ち上がりは、それぞれ 0.8 ps と 0.9 ps となった。既に結晶微粉末のフェムト秒過渡拡散反射分光の測定により、これらの CT 錯体では 1 対のドナー-アクセプターに局在化したイオン対励起状態が生成することが報告されている¹⁾。しかし、時間分解能の問題から、この局在化したイオン対状態の生成時間は直接明らかにされていなかった。本研究において、PMDA アクセプターとの弱い CT 錯体中では、局在化したイオン対が光励起後 1 ps 以内に生成することがわかった。

発表では、生成したイオン対の失活過程についても併せて報告する予定である。

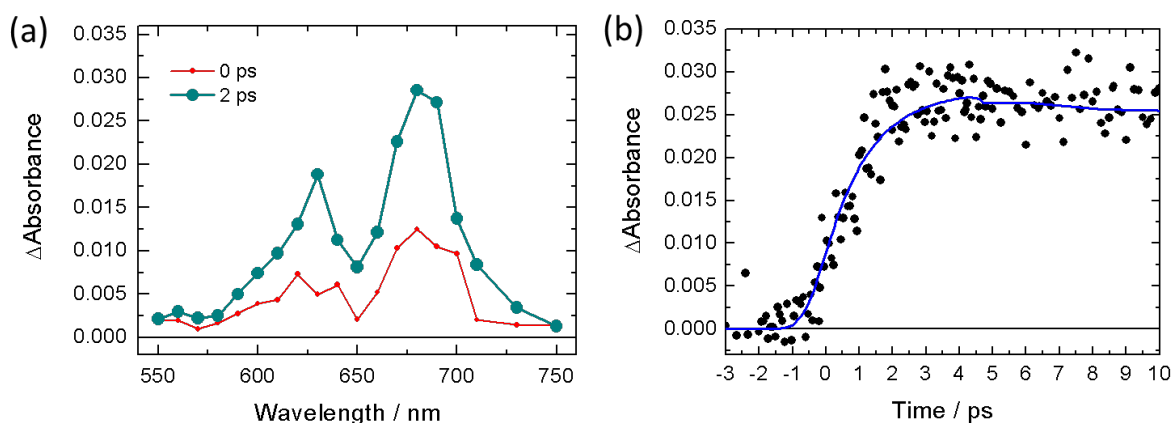


図 2. (a)フェムト秒 395 nm パルスレーザー励起による 135TMB-PMDA 電荷移動錯体微結晶の過渡吸収スペクトル (励起後 0 ps と 2 ps) と (b)680 nm における過渡吸光度の時間変化

1) T. Asahi, Y. Matsuo, H. Masuhara, and H. Koshima, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 612.