

光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF のスピンドイナミクス

(新潟大 機器分析セ¹・分子研²・総研大³) 古川 貢¹, 高橋誠弥², 金尚彬³, 陳龍³,
江東林^{2,3}, 中村 敏和^{2,3}

Spin Dynamics of Photoconductive Donor-Acceptor type COF

(Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.¹・Institute for Molecular Science²・The Graduate Univ. for Advanced Studies³) Ko Furukawa¹, Seiya Takahashi², Jin Shangbin³,
Chen Long², Jiang Donling^{2,3}, Toshikazu Nakamura^{2,3}

【序】

分子性デバイスの実現には、効率的な物質群の開発が不可欠である。水素吸蔵材料の一つとして、金属と有機物による金属有機骨格構造 (Metal Organic Framework) が脚光を浴びている。しかしながら、重金属の多く含まれている点は、環境という観点から改良すべき点と見なされる。そこで、有機分子を構成要素とした共有結合性有機骨格構造 (Covalent Organic Framework) が注目を集めている。

COF は、ナノスケールの細孔を持った結晶性の物質であり、触媒能や光機能といった機能性を示すことにより注目されている。[1] 近年、これらの COF 物質群に、ドナー・アクセプターの概念を導入することで、光誘起伝導性物質が開発されている。[2] 現在までに、我々は、ドナーとして ZnPc、アクセプターとして NDI もしくは PyDI を持つ COF (ZnPc-NDI-COF, ZnPc-PyDI-COF, 図 1) を開発しており、光誘起伝導性を示すことを明らかにしている。[3] さらに高効率物質の開発には、光誘起伝導性メカニズムの解明が不可欠であるが、現段階では未解明である。そこで、光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF の光誘起伝導性メカニズムの解明を目的に、MPc-NDI-COF ($M = \text{Zn, Ni, Cu}$), MPc-PyDI-COF ($M = \text{Zn, Ni, Cu}$), の時間分解 ESR にて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(355nm)を使用し、

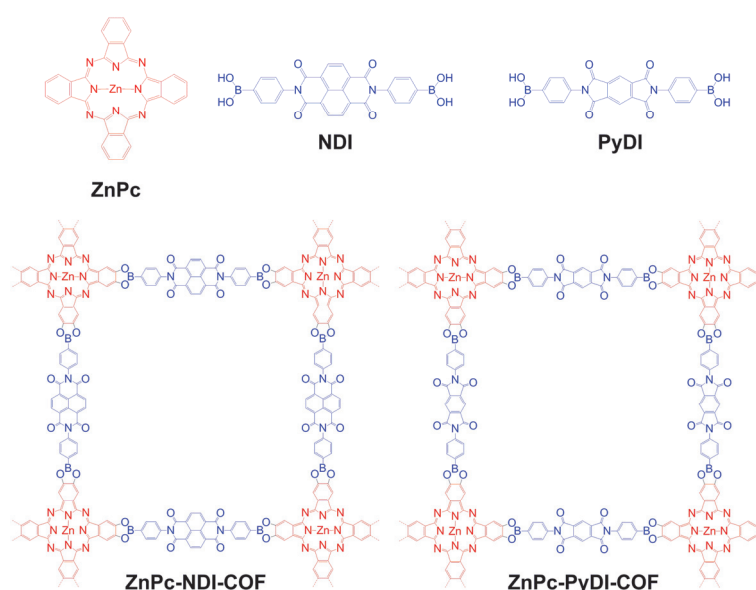


図 1. 光誘起伝導性ドナー・アクセプター型 COF.

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 に, 80 K における ZnPc-NDI-COF の時間分解 ESR スペクトルを示した。線幅の狭いシグナルを観測し, そのシグナルの起源は, スピン間距離が極めて長い電荷分離状態と同定することが出来た。また, ESR 信号の時間依存性から, 電荷分離状態の寿命は, およそ 865 μs と見積もられる。一方で, ZnPc-PyDI-COF においては, 10K できさえ, およそ 40 μs の寿命となり, ZnPc-NDI-COF とは, 極端に短くなった。このような寿命の違いを解釈するために, ドナー分子とアクセプター分子との二面角の違いに着目した。図 3 に, ZnPc-NDI-COF と ZnPc-PyDI-COF の量子化学計算による最適化構造を示した。ZnPc-NDI および, ZnPc-PyDI の 2 面角に大きな違いがみられ, PyDI では, 平面性を保持しているが, NDI の場合には, およそ 38 度のねじれが見られる。つまり, NDI の場合には, このねじれにより, PyDI に比べて重なり積分が小さくなり, その結果, 再結合の時間が抑制されていると見なすことができる。実際に ZnPc-NDI-COF の場合には, 室温においても, 1.8 μs の寿命を持つ時間分解 ESR シグナルを観測することができた。この他に, アクセプター依存性や, 中心金属依存性についても同様に調べており, 当日は, 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。

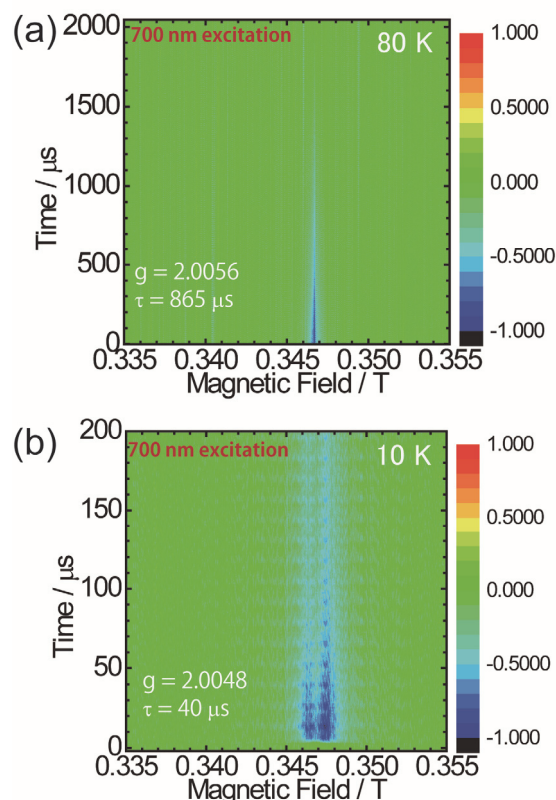


図 2. (a)ZnPc-NDI-COF と (b) ZnPc-PyDI-COF の 2次元時間分解 ESR スペクトル(10 K).

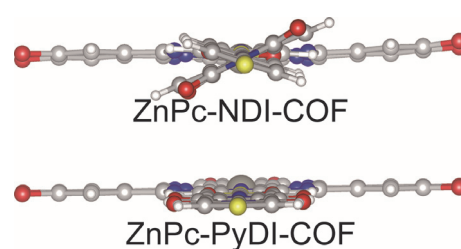


図 3. ZnPc-NDI-COF と ZnPc-PyDI-COF の最適化構造による 2 面角の違い。

[1] A. P. Cote *et al.*, *Science*, **2005**, 310, 1166 – 1170.

[2] D. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 14510 – 14513.

[3] S. Jin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 2017 – 2021.