

## 光増感分子をドーブしたポリビニルカルバゾール薄膜 における新規な磁気伝導効果

(東北大多元研) 荻原俊成, 生駒忠昭, 高橋 裕, 秋山公男, 手老省三

【序】我々は種々の光増感分子をドーブしたポリ-*N*-ビニルカルバゾール(PVCz)薄膜のキャリア生成過程および磁気伝導効果(MC)を調べてきた<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>。光生成電荷量に対する外部磁場依存性を詳細に測定したところ、三重項増感分子をドーブしたPVCz薄膜において低磁場領域(~100 mT)で異常なMCを初めて観測した<sup>8</sup>。得られたMCは電子-正孔対の電子スピン選択的再結合に由来するものである。しかし、この異常なMCの発生メカニズムに関して詳細はあまり分からない。そこで今回は、MC発生メカニズムについての新しい知見を得るために、幾つかの光増感分子ドーブPVCz薄膜におけるMC測定および時間分解ESR測定により検討を行った。また、より高磁場領域でMC値の挙動を知るために10 T級の超伝導磁石を用いて測定を行ったので報告する。

【実験】平均分子量  $5.7 \times 10^3$  のPVCzを再沈殿法により精製したものを使用した。2mol%程度の増感剤をドーブした。キャスト法によりITO透明電極上にPVCz薄膜を成膜した。光伝導性を測定するために金膜電極で挟んだサンドイッチ型ブロッキング電極セルを作成した。電極セル(C)と抵抗(R)からなるRC直列回路を組み、定電圧を印可した試料セルにナノ秒パルス光を照射して検出される誘起電荷量を測定した。励起光源として波長可変OPOレーザー( $\lambda=440 \sim 650$  nm, 10 Hz)およびNd<sup>3+</sup>:YAGレーザー第三高調波( $\lambda=355$  nm, 30 Hz)を用いた。試料セルに印加する外部磁場は、電磁石(玉川製作所: TM-YSV5410C)あるいは無冷媒超伝導磁石(住友重機: 10T-100VHT)を用いた。測定は室温、大気圧および減圧(~10<sup>-2</sup> Pa)環境下で行った。

【結果と考察】図1に側鎖カルバゾール(Cz)あるいはドーパント*trans*-アゾベンゼン(TAB)、ルミクロム(Lch)の選択的励起で観測された低磁場領域(0~100 mT)におけるキャリア生成収率に対するMCを示した(大気圧下)。Cz選択励起では、PVCz鎖上における励起子移動および系間交差(ISC)緩和の結果、励起三重項Cz(<sup>3</sup>Cz\*)からドーパントの1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)への電子移動が起こる。観測された超微細相互作用(HF)機構由来の正のMC(約8%)は、<sup>3</sup>Cz\*からの電荷分離過程を反映している<sup>7</sup>。一方、TAB,Lchで光増感した場合は、Czに比べ著しく大きな正のMCが観測された。TAB,Lchの両方において0~10 mT領域ではMCの急激な増加が観測され、三重項ジェミニートイオン対におけるHF機構で説明できる。また、20~100 mT領域でも外部磁場の増加に伴ってMCの増加が観測された。減圧条件(~10<sup>-2</sup> Pa)でTABドーブPVCz薄膜の光誘起

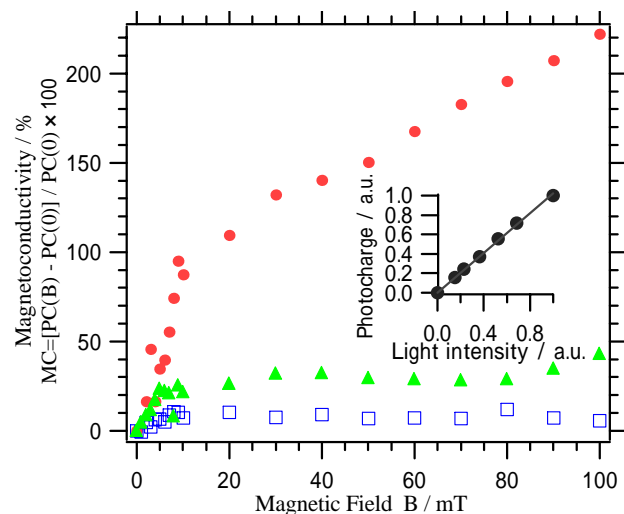


図1: TAB(●),Lch(▲),TCNB(□)をドーブしたPVCz薄膜の光誘起キャリア生成収率に対する磁気伝導効果  
挿入図: TABにおける励起光強度依存測定(441 nm; ~10<sup>-2</sup> Pa)

電荷量を測定したところ、MC効率が大気圧条件と比べて全体的に約 20 % 減少した。薄膜内部のスピンドायナミクスには大気中の常磁性分子の影響は小さいといえる。TABドープPVCz薄膜における光誘起電荷量は励起光強度に対して一次の比例関係を示す(図1の挿入図)。また、光誘起電荷量検出の励起スペクトルはTABの光吸収スペクトルと一致した。これらの事から、一光子で生成した励起三重項TABが電子-正孔対の前駆体であると帰属できる。

図2は大気圧条件で測定したLchドープPVCz薄膜のキャリア生成収率に対する高磁場領域(~8 T)におけるMCを示す。測定した全高磁場領域で正のMCが観測された。また高磁場実験においてMCは1 T付近まで増加し続け、最高 120 % 程度にも達することも分かった。1 T以降ではMCの値がほぼ一定値を示すことも分かった。0.1 ~ 1 T領域付近でのMC増加は、低磁場領域 20 ~ 100 mTで観測されたMC増加現象(図1参照)の延長過程を観測したものと考えられる。これらMC挙動は電子-正孔対における異方的HF、および異方的双極子-双極子相互作用のスピン格子緩和

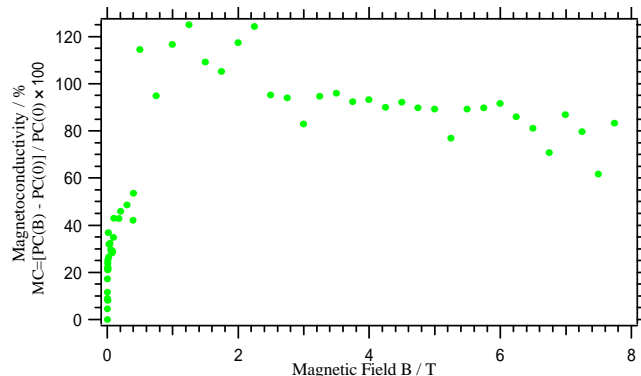


図2: LchをドープしたPVCz薄膜の高磁場領域(~8 T)におけるキャリア生成収率に対する磁気伝導効果

(SLR)機構によって説明できる<sup>9</sup>。またTABドープPVCz薄膜でも、100 mT以降で外部磁場の増加に伴うMCの増加が観測されている。これもSLR機構によるものと推測される。

各種光増感分子の励起三重項状態におけるスピン状態を明らかにするために時間分解ESR測定を行った。図3に、得られた結果をまとめた。TAB, Lchが励起三重項状態の最高副準位へ優先的にISCすることを見出した。一方、励起一重項Czは<sup>3</sup>Cz\*のすべてのスピン副準位へほぼ均等にISCする事が知られている<sup>10</sup>。よってキャリア生成収率に対するMC効率の大きな差異は、前駆体である増感剤の励起三重項スピン分極が原因の一つと考えられる。

【謝辞】強磁場実験は共同利用施設である東北大学金属材料研究所強磁場伝導材料センターで行った。

で増加し続け、最高 120 % 程度にも達することも分かった。1 T以降ではMCの値がほぼ一定値を示すことも分かった。0.1 ~ 1 T領域付近でのMC増加は、低磁場領域 20 ~ 100 mTで観測されたMC増加現象(図1参照)の延長過程を観測したものと考えられる。これらMC挙動は電子-正孔対における異方的HF、および異方的双極子-双極子相互作用のスピン格子緩和

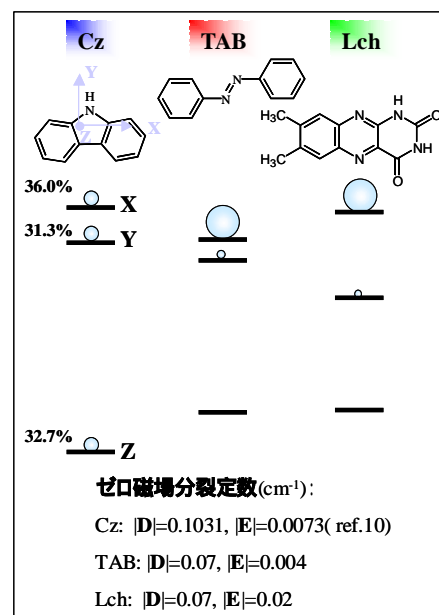


図3: 光増感分子の励起三重項状態のスピン状態

<sup>1</sup> T. Ikoma, M. Nakai, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, and T. Ishii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3234 (2001).

<sup>2</sup> F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, Y. Kobori, and S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4722 (2003).

<sup>3</sup> F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, A. Watanabe, and S. Tero-Kubota, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 8707 (2005).

<sup>4</sup> F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, and S. Tero-Kubota, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 7208 (2005).

<sup>5</sup> T. Ikoma, K. Akiyama, and S. Tero-Kubota, *Phys. Rev. B.*, **71**, 195206 (2005).

<sup>6</sup> T. Ogiwara, T. Ikoma, K. Akiyama, and S. Tero-Kubota, *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 378 (2005).

<sup>7</sup> T. Ikoma, F. Ito, T. Ogiwara, K. Akiyama, and S. Tero-Kubota, submitted to *Chem. Lett.*

<sup>8</sup> 荻原、生駒、秋山、手老、日本化学会第 85 春季年会、講演予稿集CD-ROM (4G3-07)。

<sup>9</sup> Y. Tanimoto, and Y. Fujiwara, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Photochemistry and Photobiology Vol. 1: Inorganic chemistry*, American Scientific Publishers, 2003, p413.

<sup>10</sup> W. Goldacker, D. Schweitzer, and H. Zimmerman, *Chem. Phys.*, **36**, 15 (1979).