

## 有機固体中で生じる反応活性種のスピン状態のピコ秒検出

プロジェクト代表者：矢後友暁（理工学研究科・助教）

### [序]

近年、有機結晶や有機膜などの有機固体を用いた機能デバイス（有機太陽電池、有機EL素子など）の開発が盛んに行われている。このような有機デバイスにおいては、分子の構造や置換基を変えることによって容易にその電気的および光学的特性をコントロールすることができる。また材料となる有機物も安価である。そのため有機デバイスは次世代のデバイスとして期待されており、有機EL素子などはすでに実用化されている。

有機デバイスにおいては、電荷をもったカチオン、アニオン、励起子などの短寿命（フェムト秒～マイクロ秒）の反応活性種が電荷およびエネルギー伝達、さらにはエネルギー変換などの役割を担っている。よって、これらの短寿命活性種のダイナミクスがその電子構造とどのような関係があるかを明らかにすることは非常に重要である。例えば、励起子がひとつの分子上に局在化している場合と、二つの分子上に非局在化している場合では、励起子の発光特性や拡散係数などが大きく異なることが知られている。有機固体中の反応活性種を観測するため、これまで様々な時間分解分光法が開発されてきた。蛍光測定や過渡吸収測定では、フェムト秒の時間分解能で活性種のダイナミクスを追跡することが可能である。しかし、これらの測定法では反応活性種の電子構造を詳細に検討することは難しい。

そこで、本研究においては、有機固体中に発生させた反応活性種の電子スピンを、超高速で検出する新規な測定方法の開発を目的とした。具体的には、有機固体中での光化学反応によって生じたスピニコヒーレンスを、時間分解ファラデー回転測定を目的とする装置の開発を行った。また、時間分解ファラデー回転測定において重要な要素であるスピン-軌道相互作用のスピンダイナミクスに対する効果を検討した。

### [測定装置の開発]

有機固体中でのスピン状態を検出するため、時間分解ファラデー回転装置の構築を行った。励起光源はNd:YAGレーザーを用い、モニター光にはHe-Neレーザーを用いた。磁極に穴があいている磁石を用い、磁場方向とモニター光は平行とした。図1に開発した時間分解ファラデー回転装置の模式図を示す。この装置を用いて、まず通常の過渡吸収測定（図2）およびcwでのファラデー回転測定（図3）を行ない、装置の性能評価を行った。

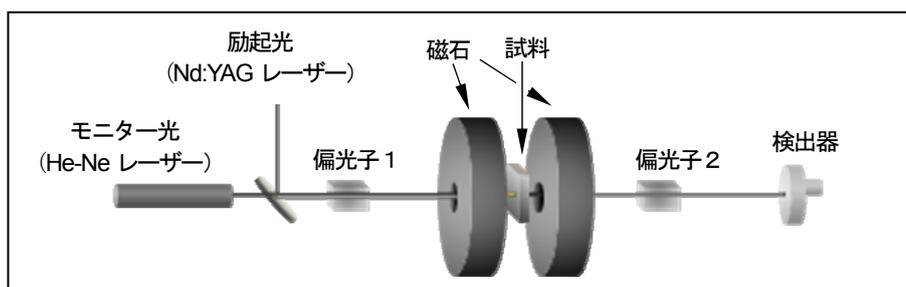


図1：時間分解ファラデー回転測定装置の簡略図。磁場方向と光の進行方向は平行となっている。

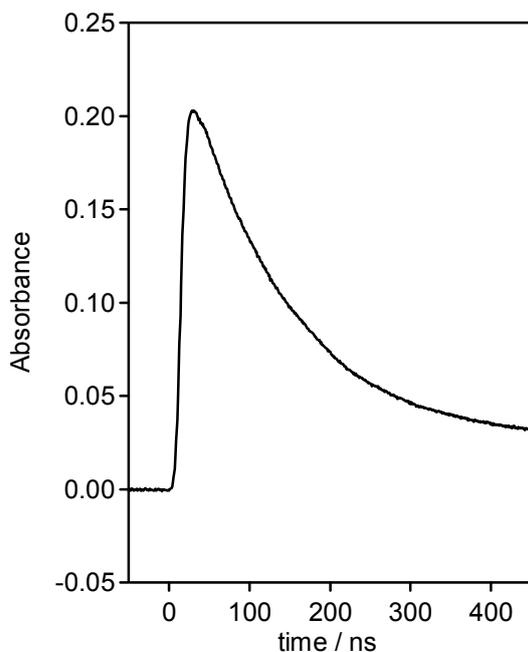


図 2 標準試料を用いて観測した時間分解過渡吸収 (偏光子なし)。

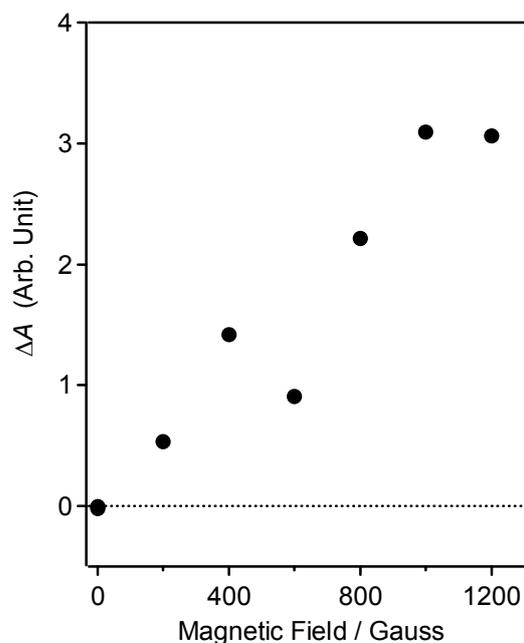


図 3 標準試料を用いて観測した偏光面のファラデー回転 (cw-測定)。

#### [スピンドYNAMICSに対するスピン-軌道相互作用の効果]

ファラデー回転測定においては、スピン-軌道相互作用の効果が重要である。そこで、常磁性反応中間体でのスピンドYNAMICSに対するスピン-軌道相互作用の効果を理論的に解析した[1-3]。すでに得られている溶液中のラジカル対に対する磁場効果データを解析したところ重原子を含む系ではスピン-軌道相互作用の効果が大きいことが確認された。解析から、有機分子ラジカルにおけるスピン-軌道相互作用の効果は、主に(1)  $g$  値の変化および、(2) スピン緩和の促進であることがわかった。ファラデー回転測定においては、スピン-軌道相互作用が大きいほうが測定には有利である。しかし、今回の結果によるとスピン軌道相互作用により、スピン緩和も促進される。これは、ファラデー回転測定において、測定効率が低下することを意味している。したがって、スピン緩和があまり促進されない程度のスピン-軌道相互作用を持つ材料において、時間分解ファラデー回転測定が最も容易であることが示唆された。

#### [まとめ]

ファラデー回転測定および時間分解過渡吸収測定が可能である測定装置を開発した。また、常磁性反応中間体のスピンドYNAMICSに対する効果を理論的に検討した。今後は、開発した装置および得られたデータを用いて時間分解ファラデー回転測定を行っていく予定である。

#### [文献]

[1] Hamasaki Atom, Tomoaki Yago, and Masanobu Wakasa *J. Phys. Chem. B* accepted.

[2] Tomoaki. Yago, Masao Gohdo, Masanobu Wakasa: Magnetic field effects on charge recombination processes in the solvent separated radical pair systems involving heavy atoms : A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007) (2007年11月・静岡・グランシップ)

[3] 矢後 友暁、若狭 雅信:  $g$  値の異方性によるスピン緩和機構に対する理論的考察: 日本化学会第88回春季年会 (2008年3月・池袋・立教大学)