

## 1P056

### 安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体の光誘起磁気特性

(<sup>1</sup>新潟大院自, <sup>2</sup>新潟大機器分析セ, <sup>3</sup>阪府大院理)

○阿部 匡矩<sup>1</sup>・古川 貢<sup>1,2</sup>・堀切 一樹<sup>3</sup>・藤原 秀紀<sup>3</sup>

### Photoinduced magnetic properties of TTF derivatives including a stable organic radical

(<sup>1</sup> Grad. School of Sci. and Tech., Niigata Univ.; <sup>2</sup> Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.

<sup>3</sup> Grad. School of Sci., Osaka Prefecture Univ.)

○Masanori Abe<sup>1</sup>, Ko Furukawa<sup>1,2</sup>, Kazuki Horikiri<sup>3</sup>, Hideki Fujiwara<sup>3</sup>,

#### 【序論】

TTF に蛍光分子を連結した系では、光誘起伝導性を示すことが知られており、我々は、機能発現時に TTF 部位から蛍光部位への電子移動した電荷分離状態が形成されることを時間分解 ESR 法により明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。一方、TTF に有機ラジカルを連結した系は、電荷分離による光誘起伝導性に由来する伝導電子と有機ラジカルに由来する局在電子を併せ持つ物質系と期待することができ、伝導性と磁性を光により制御可能な系として捉えることができる。現在までに、ニトロキシドラジカルと TTF を連結した物質群 **1**, **2**, **3**(図 1)が開発され、結晶構造および光誘起伝導性を示すことが明らかにされている<sup>[2]</sup>。しかしながら、光誘起磁気特性、および、光誘起伝導性メカニズムは未解明である。そこで、光誘起伝導性・磁気特性のメカニズム解明、並びに光による機能制御を目的に、TTF 分子単体、**1**, **2**, **3** の粉末試料およびトルエン容器試料の時間分解電子スピン共鳴(TR-ESR)スペクトルを測定し、光照射時のスピンドYNAMIXを調べた。

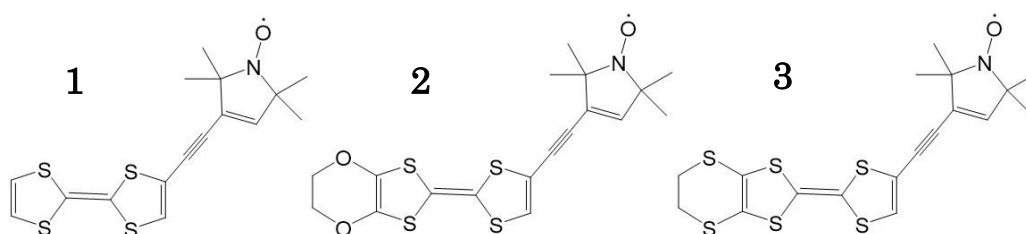


図 1 TTF 誘導体 **1**, **2**, **3** の分子構造.

#### 【実験】

TTF 単体、**1**, **2**, **3** の粉末試料をそれぞれ石英試料管に入れ、ヘリウムガス置換の後に封管した。トルエン溶液試料については、1 mM のトルエン溶液 60  $\mu$ L を石英試料管に入れ、真空ラインを用いて凍結脱気後に封管した。TR-ESR は Bruker E680 スペクトロメーターと、Spectra Physics MOPO パルス Nd:YAG レーザーとを Stanford DG535 パルスジェネレーターにて同期させて測定した。測定温度は、OXFORD CF935 ヘリウムフロー型クライオスタットにて 10–80 K の温度領域で制御した。また TR-ESR 測定では、TTF 部分の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に対応する 355 nm を励起して測定した。

#### 【結果・考察】

図 1 に、分子 **1** の粉末試料の 2 次元 TR-ESR スペクトルを示した。縦軸はレーザー照射後の時間、横軸は磁場、TR-ESR 信号強度を色で表した。図 1 では、レーザー照射後の、TR-ESR の信

号強度の変化を見ることができ、信号強度が 0 より大きい Absorption の信号を赤で、信号強度が 0 より小さい Emission の信号を青で示した。光照射前から Absorption 信号は存在しており、また Emission の信号は光照射後に確認できる。図 2 に、レーザー照射後 0.5 ms の磁場挿引 TR-ESR スペクトルを示した。得られたスペクトルは、340 mT 付近の鋭い Absorption の信号と、335 mT 付近の線幅の広い Emission の信号の 2 種類の信号の和で再現されることが明らかになった。また同様の測定を TTF のみで行ったところ、信号を得ることができなかった。このことから、得られた信号は TTF のみの信号ではなく、TTF 誘導体 **1, 2, 3** に帰属することができる。得られた信号のうち Absorption 信号は光照射前から観測されている信号であることから、ニトロキシドラジカル由来の信号であると帰属した。一方、Emission 信号については、光励起後のみ観測された。つまり Emission 信号は、TTF 部位への光照射後に、TTF 部位からラジカル部位への電子移動により形成される電荷分離状態に由来する信号と帰属できる。次に電荷分離状態の起源を解明するために、分子間相互作用のない溶液試料で、分子 **1, 2, 3** の TR-ESR 測定を行った。その結果、単分子状態では TR-ESR 信号は何も観測することができなかった。次に、溶液試料の試料管中の溶媒を蒸発させた粉末試料の TR-ESR 測定を行った。その結果を図 3 に示した。345 mT 付近に Emission 信号が得られた。この信号は光照射前には観測されておらず、Emission 信号であることから、粉末試料で観測された電荷分離に由来する Emission 信号と同定することができる。つまり、これらの結果は、この系における電荷分離状態は、分子内電子移動により形成されるのではなく、分子間電子移動により電荷分離を形成することを示す実験的な証拠と言える。**2, 3** についても、**1** と同様の Absorption 信号と Emission 信号が観測されており、当日は電荷分子状態の形成の詳細なメカニズム、および、**1, 2, 3** の違いについての詳細を議論する予定である。

[1] H.Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 1765-1770.

[2] 堀切一樹「安定有機ラジカルを有する TTF 誘導体を用いた多機能性物質の開発」大阪府立大学 2015 年度卒論

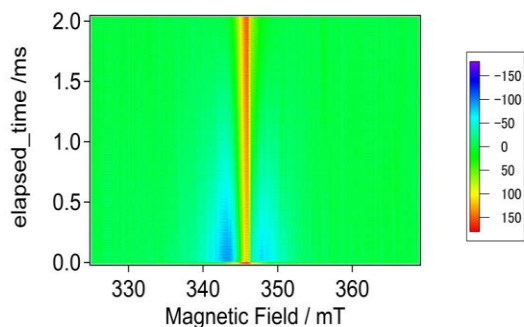


図 1. 10 K における分子 **1** の TR-ESR スペクトル。

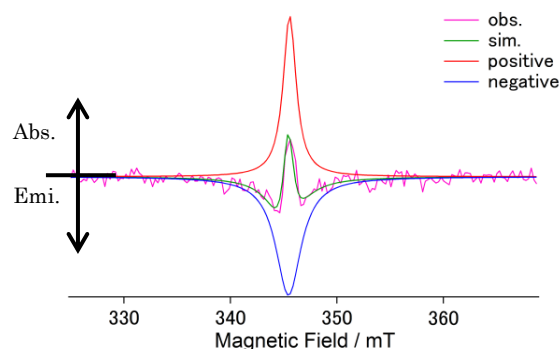


図 2. 10 K におけるレーザー照射 0.5 ms 後の分子 **1** の磁場挿引 TR-ESR スペクトル。

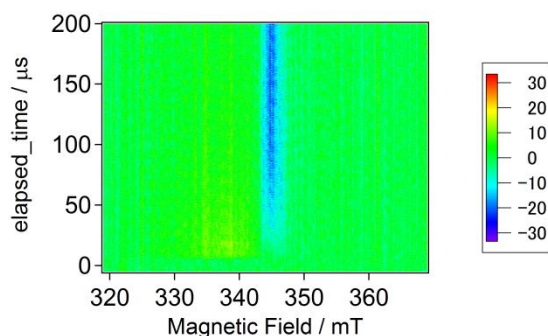


図 3. 10 K における固体様にした分子 **2** の TR-ESR スペクトル。