

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655001

研究課題名(和文)全光検出型電子スピン分光法による電荷輸送過程の電子スピン制御機構の解明

研究課題名(英文) Study on the role of electron spin in charge transport process using by optical detected electron spin spectroscopy

研究代表者

秋山 公男 (Akiyama, Kimio)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10167851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：過渡的な磁気光学効果の検出系の最適化のために、定常状態でのFaraday Rotation (FR)測定装置を組み上げた。安定なProbe光の選定、検出系として光学ブリッジの最適化を行った。また、時間分解測定装置の性能確認に相当と考えられる光反応系の探索を、光誘起分子内電荷分離反応系を中心に進めた。同時に、既存のレーザーシステムと同期させることにより、時間分解測定装置として組み上げた。この装置を用いて、電荷輸送過程での電子スピン動力学的挙動を解明するための観測・解析を行った。

研究成果の概要(英文)：A steady-state faraday rotation (FR) measurement system was assembled for the optimization of the detection units of a transient magneto-optical effect. Monitoring the FR signal under the external field, both probe light and the suitable arrangements of the optical bridge system were established as a detection system. In addition, it has been investigated to find the appropriate photochemical systems which produce the spin polarized species efficiently and are suitable for the performance confirmation of the time-resolved measurement system. Combining and synchronizing the pulsed laser system with FR detection units, the home-build transient FR system has been completed as the system to observe the transient magneto-optic effects. I continue to improve the performance of home-build system and the research on the spin dynamics in the charge transport process.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子スピン 電荷分離 励起状態

1. 研究開始当初の背景

電子スピンの動的挙動を明らかにするための研究手法として、申請者は、時間分解電子スピン共鳴 (EPR) およびパルス EPR 法を用いて研究を進めてきた。これらの手法は、関与する過渡常磁性種の一義的同定あるいは構造についての精緻な知見を提供する。しかしながら、一連の研究を通じて、広く電子スピン系の挙動を解明する上でこれらの手法の持つ本質的な制約も明らかになってきた。特に、時間分解能の点では、共振器を用いた観測系を用いる限り制約を受ける。この制約を取り除くために、観測周波数の高周波化 (高磁場化) あるいはマイクロ波高増幅器の導入などの試みもなされている。本研究で観測対象とした過渡的磁気光学効果は、磁性種の消長についての情報とともに、外部静磁場内での電子スピン系のラーモアオ差に対応した変調として観測される。結果として、外部静磁場もしくは局所磁場との相互作用様式を反映した電子スピン系のコヒーレンスについての直接的情報を抽出できる。このことから、この手法は無機強磁性体・無機半導体内での電子スピン系動的挙動を明らかにする超高速分光法として用いられている。しかしながら、これまで分子スピン系への適用例はない。分子スピン系は、化合物の多様性・素子としての柔軟性などいくつかの特異な応用が考えられ、スピン輸送、スピン相関について詳細に解明することは極めて重要となる。

光検出型電子スピン共鳴分光法としてラマン検出法・4波混合法などが用いられてきたが、最近、磁気光学効果を用いたスピン系の検出手法が有力な分光手段として注目されている。特に、巨大な磁化を持つ無機強磁性体・無機半導体への応用研究が進められ、 10^{-12} s⁻¹ の時間分解能でのスピン相関とスピン輸送に関する知見が得られている (M. Ouyang and D. D. Awschalom, *Science* 301, 1074-1078 (2003))。この手法の分子内スピン系への適用の可否については、検出感度の点で不明であった。しかしながら、最近、磁気モーメントの小さい核スピン系についても、Xeの核スピン分極移動を利用した全光検出型核スピン分光法が報告された (I. M. Savukov, S. -K. Lee, and M. V. Romalis, *Nature* 442, 1021-1024 (2006))。電子スピンに比して小さな磁気モーメントを持つ核スピン系の検出感度向上のために核スピン分極移動が使われ、スピン系を記述するに十分な信号を得ている。このことは、核スピンに比して磁気モーメントの大きい分子内の電子スピン分極を観測するに十分な検出感度を有していることを示している。

研究代表者は、これまで均一系・不均一系での光反応初期過程についての電子スピンをプローブとした研究を進めてきた。特に、光反応初期過程で生成する電子スピン分極とその相関に関する研究から、励起状態ダイ

ナミクス・反応機構について時間分解およびパルス EPR 法を用いて明らかにしてきた。分子スピン素子を展望した研究を進めるに当たって、従来に磁気分光法と全光検出型の高速電子スピン分光法を相補的に活用することにより、機能発現に関与する電子スピン動力学の詳細について解明し得るものと考えた。

2. 研究の目的

本研究は、分子スピンエレクトロニクス研究の基盤となる電子スピン相関の高速検出手法の開発を行い、分子内電子スピン系の動的挙動を解明する手法として確立することを目的として行われた。このために、過渡的な磁気光学効果を観測する全光検出型電子スピン分光システムを組み上げて、その具体的応用として、有機半導体薄膜中で生成する過渡的常磁性種の電子スピン相関の動的消長について詳細に明らかにする。このことを通じて、分子スピン素子の構築のための分子設計指針を提案する。

具体的には、研究期間内に、

(1) 過渡磁気光学検出法を分子スピン系の電子スピンの動的挙動を解明する新規分光手法として確立する。本研究で研究対象とする常磁性種の電子スピン相関時間は比較的長い時間 (ナノ秒からマイクロ秒) 域であると考えられるので、現有のレーザーシステムを用いてナノ秒領域での時間分解分光システムを構築する。また、この手法の技術的な時間分解能は、全光学検出法を採るので pump-probe 法を用いればフェムト秒域となるので、この時間域での測定系の構築を展望する基礎的な知見の収集を行う。

(2) 研究代表者がこれまで蓄積してきた研究成果を背景にして、電子スピン分極を効率的に誘起する光反応系をの探索を進める。この中から、分極強度の大きな系を抽出して用い、本研究で組み上げた分光システムの性能確認を行う。

(3) 所定の性能を確認した後、従来のパルス EPR 法では検出不可能であった有機半導体薄膜中の電子・正孔対の電子スピン系の動的挙動について定量的解析を進め、分子素子の機能発現との関連について明らかにする。

(4) 一連の研究を総括して、全光検出型電子スピン分光法を用いた分子スピン素子研究の新しい分野を開拓することを展望して行う。

3. 研究の方法

本研究は、全光検出電子スピン分光法の短寿命常磁性種の動的消長と電子スピン相関について明らかにする新規の分光手法として確立することを目指して進める。

(1) 定常状態での Faraday Rotation (FR) 測定装置を組み上げ、最終的に目的とする時間分解 FR 装置の検出系の性能確認を行う。プローブ光として長時間安定に発振する周波数安定型単一モードレーザを用い、プローブ光の変調周波数での位相検波検出法によ

り行う。1/2 波長板、偏光プリズム素子、Photodiodeは、基本的な光学ブリッジを構成しているため、定常状態での測定から、このブリッジの配置や外部静磁場との関係について整理する。このことにより、磁気光学効果の検出系の最適条件を決定する。

(2) 検出系の位相情報も含めた性能確認の後に、電子スピン分極を持つ常磁性種を生成させる励起パルスレーザーと遅延パルス発生器をシステムに追加する。パルスレーザーと観測系の同期を取り、時間分解測定システムとして組み上げる。

(3) 研究代表者がこれまで蓄積してきた数多くの光反応系について系統的に整理し、電子スピン分極強度の大きな系を探索する。この反応系を用いて、開発した全光検出型電子スピン分光法の検出感度の評価と観測系の最適化を行う。

(4) マイクロ秒領域での電子スピン分極強度を時間分解 EPR およびパルス EPR 測定により決定、観測される FR 信号強度との対応から、電子スピン動力学的研究を進める。

(5) 組み上げた全光検出電子スピン分光法を用いて、従来のパルス EPR 法では電子スピン相関に関する情報を抽出することが困難であった電極上に成膜した素子構造を持つ試料系への応用研究を進める。

4. 研究成果

(1) 定常状態でのFaraday Rotation (FR) 測定装置を組み上げ、最終的に目的とする時間分解FR装置の検出系の性能確認を行うことを目指した。プローブ光の安定性と観測される“信号の質”について検討し、研究目的の達成に十分な性能をもちうるレーザー装置を確定した。これと並行して、光学ブリッジを用いた検出系の構成要素の検討を行い、1/2 波長板、偏光プリズム素子、および差動増幅系を構成するPhotodiodeが最適であることが判った。最終的に、標準試料として、水溶液でのVerdet's定数が正であるHBr水溶液と負であるFeCl₃水溶液を用いて、FR信号の位相情報も含めた感度確認を行った。この際、プローブ光の変調周波数での位相検波法も併用して、完成した定常状態FR測定装置の性能を確認した。

(2) 既存のレーザーシステム(パルス色素レーザー)を転用することにより、pomp-probe法を用いた時間分解測定装置として組み上げるための条件検討を進めた。特に、励起レーザーとプローブ光の偏光面の微小回転を観測する同期制御系の最適化を行った。

(3) 時間分解測定装置の性能確認に相当と考えられる光反応系の探索を、光誘起分子内及び分子内および分子間電荷分離反応系を中心に進めた。この中で、特に電子スピン分極が強く表れる以下の系を取り上げ、生成するラジカル対の電子スピン分極のスピンド力学的な解析を進めた。光反応初期過程で生成する過渡的な電子スピン分極は、熱分布の占有比の数十から百倍に達するので、十分な強

度でFR信号を観測できると考えた。

¹³C₆₀ やキノン/アミン系は溶液中で強くスピン分極した信号を与えることから、有力な光反応系として取り上げた。

適当なホストにdopeしたペリレンは広範な外部磁場域でその励起三重項種による電子スピン分極信号が観測されているので、この系についても観測対象とした。

分子内電荷分離系、特に、重原子を含む一連の電子供与体-受容体系についての電子スピンドイナミクスについての研究を進めた。このことにより、生成する分極種の重原子の役割、電子スピン間相互作用について明らかにした。

(4) 時間分解磁気光学効果に由来する信号の時間依存性は、パルスEPR法で観測される電子スピンの自由誘導減衰(FID, Free Induction Decay)と全く同等である。そこで、時間分解FR測定と相補的にパルスEPR法を用いた解析を進めることとし、上記の反応系を用いて、パルスEPR法で観測されるFID信号の解析を進め、時間分解FR信号との比較可能なスピンド力学的情報の蓄積を行った。

(5) 最終的に、過渡的な磁気光学効果の観測系の構築に向けて、定常状態での結果を整理して、目的とする時間分解FR装置の検出系の性能確認を行った。また、過渡的な時間応答が、対象とする分子スピン系の電子相関時間についての知見を抽出するに十分なものであることを、システム全体の時間応答から確認した。現状のシステムの時間分解能は、観測系の時間応答は十分高速であるため、励起レーザーのパルス幅(16 ns)により規定されている。一連の時間分解測定システムについての基本的な性能確認ができたので、時間分解FR信号のフーリエ変換の結果と対応する磁場強度での常磁性種のパルスEPR法による結果との整合性について検討を進めた。

(6) 前述した光反応系について、過渡的なFR信号の観測を行った。しかしながら、十分に強くスピン分極していると確認されている反応系であっても、過渡的なFR信号以外の観測系からの装置的な揺動がスピン分極したラジカル対に起因する微弱な信号に重畳して現れた。そこで、この要因を取り除くために、外部静磁場との関係も含めた多様な実験配置で改良を行った。

(7) 試料系として、Cast法あるいはSpin-coat法により電極上に成膜した素子構造を持つ試料系を用いて、磁気光学効果の測定を進めた。電子受容体をドーピングした有機共役高分子薄膜中に生成する電子-正孔対についても測定を進めた。この系は、Dopeした電子受容体によりその特性が大きく変化することが知られており、関与する電子-正孔対の電子スピン相関について興味を持たれた。薄膜試料では、磁気光学効果に由来すると関連付けられる信号は観測できなかった。この原因は、試料の絶対量が少ないことと光誘起される電子スピン分極強度が十分でないこと

に起因していると考えられた。

(8) 本研究を通じて、全光検出型電子スピン分光法の新しい応用を開拓する契機を提供したと確信している。しかしながら、当初、目的とした電荷輸送過程に關与する電子スピンの役割を解明する鍵となる動力学的挙動を取り扱うために十分な質の高い信号を観測するに至っていない。この点については、現時点で判明している改良すべき点は

高速・高感度検出系のさらなる改良
外部磁場印加に力学的影響されない試料配置

強磁場下での観測と微小信号処理

等が今後の主要な検討課題であると判明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Karimata, A., Kawauchi, H., Suzuki, S., Kozaki, M., Ikeda, N., Keyaki, K., Nozaki, K., Akiyama, K., Okada, K. Photoinduced Charge Separation of 10-Phenyl-10H-phenothiazine-2-Phenyl-anthraquinone Dyad Bridged by Bicyclo[2.2.2]octane. *Chem. Lett.*, 査読有、2013, 42, 794-796. doi: 10.1246/cl.130062

Wakikawa, Y., Ikoma, T., Yamamoto, Y., Fukushima, T., Aida, T., Akiyama, K. Effect of Acceptor Lamination on Photocarrier Dynamics in HoleTransporting Hexabenzocoronene Nanotubular Self-Assembly. *J. Phy. Chem. C*, 査読有、2013, 117, 15295-15305. doi: 10.1021/jp402640k

Kobayashi, A., Yamaji, M., Nakajima, S., Akiyama, K., Tero-Kubota, S., Kato, S. -I., Nakamura, Y. Photochemical behaviors of a tethered 1,3-diketone derivative studied by transient absorption and time-resolved EPR measurements. *Chem. Phys. Lett.*, 査読有、2013, 553(3), 101-105. doi: 10.1016/j.cplett.2012.10.067

[学会発表](計 4 件)

岡田恵次・杉村亮治・鈴木修一・小寄正敏・木本健嗣・佐藤翼・野崎浩一・清水宏樹・池田憲昭・秋山公男、トリフェニルアミン-白金ポルフィリン-ナフタルジイミド三連結体のスピン制御型光電子移動反応、光化学討論会、愛媛(2013.9.13)

杉村亮治・鈴木修一・小寄正敏・木本健嗣・野崎浩一・清水宏樹・池田憲昭・秋山公男・岡田恵次、白金ポルフィリンを三重項増感部とするトリフェニルアミン・ナフタルジイミド連結体の光電子移動、2012 光化学討論会、東京(2012.9.13)

堀越敬史・鈴木修一・小寄正敏・木本健嗣・野崎浩一・松下浩典・池田憲昭・秋山公男・岡田恵次、ジアニルフェニルアミン、ナフ

タルンジイミド連結型ビス(2-ピリジリイミノ)イソインドリン-Pt-アセチリドの光電荷分離および電荷再結合、2012 光化学討論会、東京(2012.9.12)

T. Horikoshi, S., Suzuki, A., Kurimata, R. Sugimura, M. Kozaki, K. Kimoto, K. Nozaki, M. Hironori, N. Ikeda, K. Akiyama, K. Okada, Photoinduced Charge Separation in Bis(2-pyridylimino)isoindoline-Pt-acetylides Linked with Dianisylphenylamine and Naphthalene Diimide. The 2nd International Symposium on Electron Spin Science, 松島(2012.7.23).

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 公男 (AKIYAMA, Kimio)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：10167851

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：