

有機材料におけるスピン偏極の光発生

プロジェクト代表者：矢後友暁（理工学研究科・助教）

[序] 有機材料中では、無機材料中に比べスピン緩和時間が長い。これは、有機材料では、スピン軌道相互作用が小さく、また電子スピンのナノサイズの分子上に局在化しているためである。このため、有機材料は次世代のスピン트로ニクス材料として期待されている。現在の有機スピン트로ニクス研究においては、無機材料中でつくられたスピン偏極を有機材料中に注入するという方法が用いられている。このような方法では、常に無機材料からの有機材料へのスピン注入過程が問題となる。代表者は、理論的な研究より有機分子の光励起三重項状態において、外部磁場が数 10 mT 程度の条件で大きなスピン偏極が生成することを予測した。そこで、本研究では光を用いて有機材料中に直接スピン偏極を生成し、検出することを目的とした、

[測定装置の開発]

申請者はすでに時間分解ファラデー回転装置の構築を行っている。本研究では、精度よくスピン偏極を検出するためさらに装置の改良を行った。図1に本研究において開発した時間分解ファラデー回転測定装置の概略図を示す。以前の装置においては、試料に縦偏光のみを入射し、検光子通過後のモニター光の増減からファラデー回転を評価していた。このような方法ではモニター光の揺らぎや励起レーザーの Q-スイッチが大きなノイズ源となっていた。重要な改良点は、縦偏光および横偏光の両方の成分を同時にモニターし、その二つの差の成分のみを差動アンプにより増幅する点である。この装置により、モニター光の揺らぎ、励起レーザーの Q-スイッチによるノイズ等を取り除くことができ、高感度化が期待される。さらに差動アンプ、低雑音アンプ等を導入した。

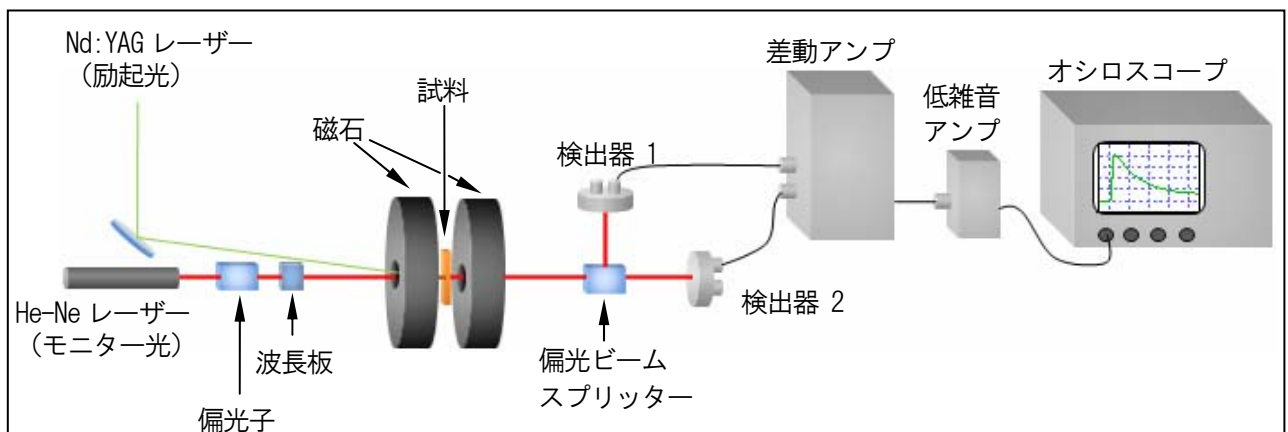


図1 本研究で開発した時間分解ファラデー回転測定装置の概略図

[スピンドイナミクスに対するスピン軌道相互作用の効果の研究]

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、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 [1,2]。今回の結果によるとスピン軌道相互作用により、スピン緩和が促進される。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。

[レベルクロス領域でのスピンドイナミクスに対する理論計算]

研究代表者は、密度演算子を用いた計算から有機分子の励起三重項状態において、外部磁場に依存して大きなスピン偏極が生成することを明らかにしている。しかし、これまでの計算においては、超微細相互作用を介した核スピンの効果を取り入れていなかった。本研究では、核スピンの効果を取り入れて、励起三重項状態の生成直後のスピンドイナミクスの外部磁場依存性を計算した。

図2に外部磁場が分子のZ軸と平行な場合に得られるスピン副準位の外部磁場依存性を示す。外部磁場が50 mT付近で二つのスピン副準位のエネルギーが等しくなる(レベルクロス領域) ことがわかる。このような条件では、二つのスピン状態が超微細相互作用によって強く相互作用する。図3に密度演算子を用いた計算から得られるスピン偏極の外部磁場依存性を示す。計算より、レベルクロス領域では、超微細相互作用の効果により大きなスピン偏極が生成することがわかった。また、磁化の時間発展を計算したところ、磁化は二つのスピン状態間のエネルギー差に等しい周波数で振動することがわかった。以上のように、理論計算より低磁場での励起三重項状態のスピンドイナミクスに対する重要な知見を得た。現在、論文投稿準備中である [3]。

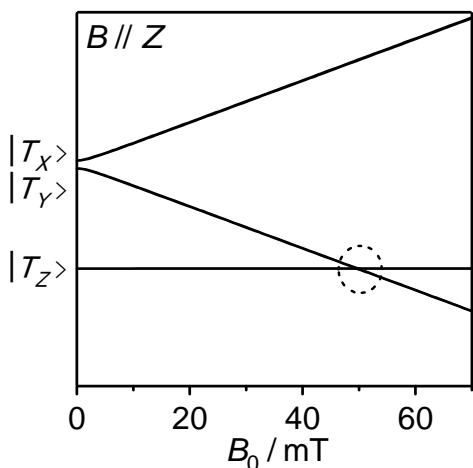


図2 励起三重項状態のスピン副準位の外部磁場依存性

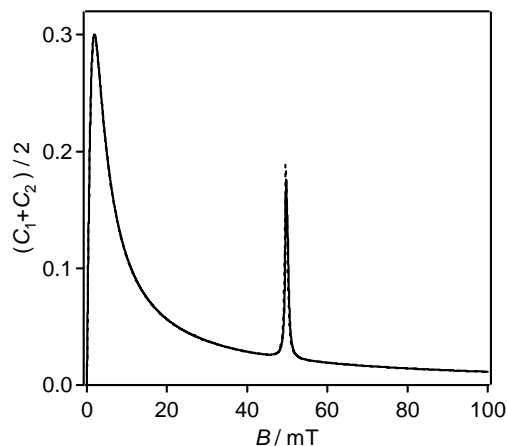


図3 励起三重項状態でのスピン偏極生成の外部磁場依存性

[まとめ]

時間分解ファラデー回転測定装置の改良を行った。また、理論的な計算から、有機分子の光励起三重項状態のスピンドイナミクスに対する有用な知見を得た。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] A. Hamasaki, T. Yago, M. Wakasa, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 14185-14192.
 [2] 矢後友暁・浜崎亜富・若狭雅信 “重原子を含むラジカル対で観測される磁場効果の溶媒粘度依存性” 第47回電子スピンサイエンス学会年会(九州大学医学部、2008年10月1日-10月3日)
 [3] T. Yago et al. in preparation.