

2P043

密度演算子を用いたポリビニルカルバゾール薄膜の 光伝導における磁気抵抗の計算

(新潟大院・自然¹、JST さきがけ²) ○高橋由佳¹、生駒忠昭^{1,2}

【序】非磁性有機分子における磁気抵抗(Magnetoconductance, MC)効果の機構として、Bobbertらにより bipolaron モデルが提案されている[1]。Bipolaron モデルでは、スピン選択的な bipolaron 形成を仮定し、核スピンと電子スピンとの間の超微細相互作用(hyperfine, hf)の磁場依存性を考慮することで、弱磁場領域(±50mT 以内)の実験結果を再現した。しかし近年、電子受容体であるルミクロム(LCH)をドーブした正孔輸送性ポリビニルカルバゾール(PVCz)薄膜(図 1)において、50mT を超える磁場領域で bipolaron モデルでは説明できない現象が報告されてきており[2]、機構解明が求められている。そこで本研究では、密度演算子法を用いて電子-正孔(e-h)対のスピン緩和を考慮したダイナミクスに関する量子力学的計算を試みた。

【計算方法】図 1 は電子受容体(A)をドーブした PVCz における光キャリア生成過程に関する概念図である[3]。高分子鎖に対応する一次元鎖を考え、ペンダント部位のカルバゾールが格子点に配置しているモデルである。光誘起分子間電子移動反応により、A⁻と Cz⁺からなる e-h 対を生成する。e-h 対は再結合反応により消失するとともに、隣接 Cz 基間の段階的な正孔

移動によって分離し、正孔が自由キャリアになることが知られている。すなわち、光注入されるキャリア数にとって、e-h 対ダイナミクスが重要な役割を果たしていることがわかる。密度演算子(σ)を用いると、e-h 対のダイナミクスは Liouville 方程式で記述できる。

$$\dot{\sigma}(n,t) = \hat{K}(n)\sigma(n,t) - i[\hat{H}(n), \sigma(n,t)] + \hat{R}_l(n)\sigma(n,t) \quad \dots(1)$$

\hat{K} 、 \hat{H} 、 \hat{R} はそれぞれ反応演算子、有効スピンハミルトニアン、スピン緩和演算子を表す。 n は擬一次元格子状の格子点(サイト)を指す(図 1 参照)。(1)式右辺の第 1 項は擬一次元格子モデルに基づく電荷ダイナミクスを表現しており、(2)式のように書き下せる。

$$\begin{cases} \hat{K}(1) \cdot \sigma(1,t) = -k_H \sigma(1,t) - k_{rec} \sigma(1,t) + k_H \sigma(2,t) \\ \hat{K}(n) \cdot \sigma(n,t) = +k_H \sigma(n-1,t) - 2k_H \sigma(n,t) + k_H \sigma(n+1,t) \quad (\because n \neq 1, 8) \quad \dots(2) \\ \hat{K}(8) \cdot \sigma(8,t) = +k_H \sigma(7,t) - (k_H + k_{dis}) \sigma(8,t) \end{cases}$$

第 2 項はコヒーレントなスピンドイナミクスを表現し、交換相互作用、超微細相互作用、およびゼーマン相互作用の項を含む。

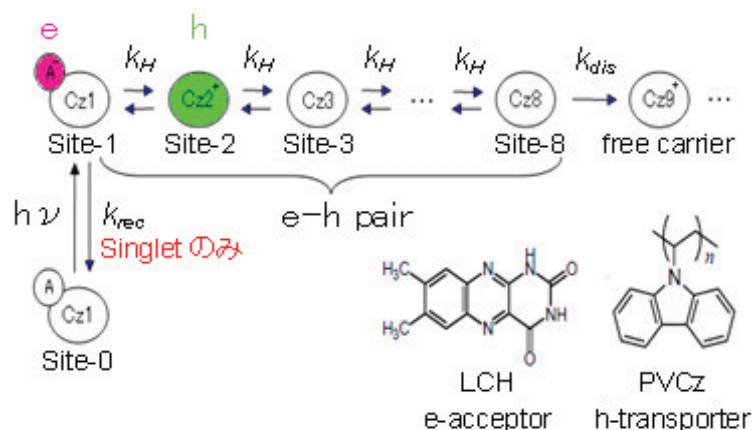


図 1 PVCz および LCH の分子構造と擬一次元格子モデルにおける e-h 対の電荷ダイナミクス

$$\hat{H}(n) = -\frac{J(n)}{\hbar} \left(\frac{1}{2} + 2\hat{S}_e \hat{S}_h \right) + \sum_{i=e,h} \sum_j \frac{A}{\hbar} \hat{S}_i \hat{I}_{i,j} + \sum_{i=e,h} \omega_{0,i} \hat{S}_{iz} \quad \dots(3)$$

第3項は、インコヒーレントなスピンドYNAMICSを示し、Redfield理論[4]によるスピン縦緩和(T_1)演算子(R_1)および横緩和(T_2)演算子(R_2)を用いて表した。

$$\begin{cases} \hat{R}_1(n) = \sum_{i=e,h} \left(\frac{g_i \mu_B}{\hbar} \right)^2 \overline{\delta B^2} \frac{\tau_i}{1 + \omega_{0,i}^2 \tau_i^2} \\ \hat{R}_2(n) = -\sum_{i=e,h} \left(\frac{g_i \mu_B}{\hbar} \right)^2 \overline{\delta B^2} \left(\tau_i + \frac{\tau_i}{1 + \omega_{0,i}^2 \tau_i^2} \right) \end{cases} \quad \dots(4)$$

表1 二電子スピン系におけるスピン緩和の分類

縦緩和(T_1)		横緩和(T_2)	
一量子	二量子	一量子	二量子
T_1^S	T_1^D	T_2^S	T_2^D

ここで、 τ は相関時間、 δB は揺動磁場である。e-h対の T_1 および T_2 緩和は、緩和で変化する量子数によってそれぞれ二つに分類できる(表1)。MR比は、site-0, $t = \infty$ における σ から次式に従って求めた。

$$MR = \frac{1 - \text{trace}[\sigma(0, t = \infty)_0]}{1 - \text{trace}[\sigma(0, t = \infty)_B]} - 1 \quad \dots(5)$$

【結果と考察】4通りに分類したそれぞれのスピン緩和を考慮した理論計算の結果を図2に示す。スピン緩和を考慮しない場合、MR比は15mT以下の低磁場で急激に減少した後、飽和した。これは、e-h対のhf機構に由来する。また、70および300mTに現れたピークは、eとhの分離距離に依存した交換相互作用によるものである。 T_1^S 、 T_2^D 緩和に関しては、相関時間 $\tau = 10^{-10}$ sのとき、低磁場MR効果に加え高磁場領域で緩やかなMR比の変化が現れた。さらに τ が長くなり緩和が加速されるに従い、MR比の絶対値が顕著に増加しており、これらの緩和が巨大MR効果にとって重要な因子であることが分かる。

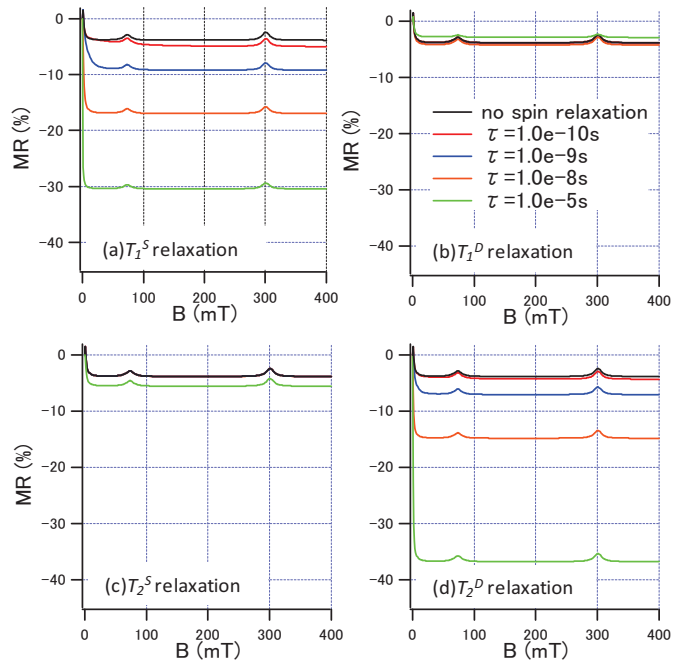


図2 スピン緩和を考慮したMR理論計算結果

また T_1^D 、 T_2^S 緩和に関しては、 τ を長くしても、顕著なMR比の変化は現れなかった。発表では、計算結果と実験値[2]を比較しながらスピン緩和の役割を議論する。

【参考文献】

- [1] P. A. Bobbert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216801 (2007)
- [2] T. Ikoma *et al.*, submitted.
- [3] F. Ito *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8707 (2005), F. Ito *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5161 (2006)
- [4] N. M. Atherton, *Principles of electron spin resonance* (Ellis Horwood and Prentice Hall, London, 1993)