

## 擬一次元的光導電性分子の磁気伝導効果に対する電子スピン分極の影響

(東北大多元研) ○生駒忠昭, 秋山公男, 手老省三

**【序】**次世代技術として期待されているスピントロニクスにとって磁気伝導(抵抗)効果は重要な基礎物性である。近年、高い磁気伝導効率を実現させる有力な方法として、ナノスケールの人工格子や量子ドットが注目されている。量子構造体に閉じ込められた電子状態は離散的となるため、構造体間の電子輸送に量子系特有の厳しい電子スピン選択側が働く。我々がこれまで行ってきた電子受容体をドーブした光導電性ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)薄膜におけるキャリア生成の研究では、非晶質中ながらキャリア生成は一次元格子モデル(図1)におけるスピン保存的的正孔移動で十分理解できることを明らかにした。[1] 今回、PVCzの一次元的量子構造に着目し、分子性スピントロニクス材料の可能性を探る目的で、擬一次元的光導電性分子における電子-正孔対機構に由来した磁気伝導効果について理論的な研究を行った。

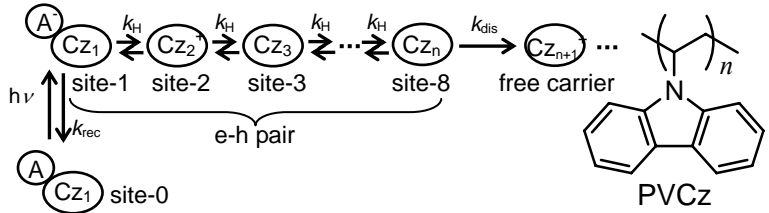


図1 PVCzの分子構造およびキャリア生成に対する一次元格子モデル

**【理論】** 対電子を有する電子と正孔の再結合は電子-正孔(e-h)対のスピン状態に依存するため、e-h 対のスピンダイナミクスを知る必要がある。密度行列演算子法を用いると e-h 対の運動方程式は Stochastic Liouville(SL)方程式で記述できる。

$$\dot{\rho}(n,t) = -i\hat{H}_{\text{eh}}^{\times}(n) \cdot \rho(n,t) + \hat{K}(n) \cdot \rho(n,t). \quad (1)$$

ここで、 $\hat{H}_{\text{eh}}$  は有効スピンハミルトニアンで  $\hat{K}$  は反応演算子であり  $n$  は一次元格子上の格子点位置を表している。また、 $\times$  は交換演算を意味している。格子点  $n$  に正孔が存在するときのスピンハミルトニアンに交換相互作用( $J$ )、超微細相互作用( $A$ )および Zeeman 相互作用( $B$ )項を考慮した。

$$\hat{H}_{\text{eh}}(n) = -J(n) \left( \frac{1}{2} + 2\hat{S}_e \hat{S}_h \right) + \sum_{i=e,h} \sum_j A_{i,j} \hat{S}_i \hat{I}_{i,j} + \sum_{i=e,h} g_i \mu_B B \hat{S}_{iz} \quad (2)$$

一方、一重項最近接 e-h 対からの再結合( $k_{\text{re}}$ )と隣接サイト間の一次元的な正孔移動( $k_{\text{H}}$ )および最遠距離対からの解離( $k_{\text{dis}}$ )ダイナミクスを反応演算子として現象論的に取り入れた。

$$\begin{cases} \hat{K}(n) \cdot \rho(n,t) = +k_{\text{H}} \rho(n-1,t) - 2k_{\text{H}} \rho(n,t) + k_{\text{H}} \rho(n+1,t) & (\because n \neq 1, 8) \\ \hat{K}(1) \cdot \rho(1,t) = -k_{\text{H}} \rho(1,t) - k_{\text{re}} \rho_{\text{SS}}(1,t) + k_{\text{H}} \rho(2,t) \\ \hat{K}(8) \cdot \rho(8,t) = +k_{\text{H}} \rho(7,t) - (k_{\text{H}} + k_{\text{dis}}) \rho(8,t) \end{cases} \quad (3)$$

求めたいキャリア収率は、 $t \rightarrow \infty$  で再結合せず残存した密度演算子成分に対応するので、(1) 式のラプラス変換で得られる積分型 SL 方程式を数値的に解いた。

e-h 対の初期状態は光誘起電荷分離を起こす前駆体のスピン状態に大きく依存する。電荷分離でスピン角運動量が保存されるならば、一重項からの電荷分離反応で一重項 e-h 対が生成し、三重項からの反応で三重項 e-h 対が生成する。また、もし前駆体が励起一重項からの分子内系間交差(isc)緩和で生成した励起三重項ならば、isc 緩和のスピン副準位選択性を反映したスピン分極( $\rho^{\text{ET}}$ )が三重項 e-h 対まで保持される。すなわち、励起三重項の波動関数( $T^{\text{ET}}$ )に対する三重項 e-h 対の波動関数( $T^{\text{eh}}$ )の射影成分が三重項 e-h 対のスピン分極( $\rho$ )となる。[2]

$$\rho_j = \sum_{k=X,Y,Z} \left| \left\langle T_j^{\text{eh}} \middle| T_k^{\text{ET}} \right\rangle \right|^2 \rho_k^{\text{ET}} \quad (4)$$

核スピン状態を無視すると、分子内励起三重項状態における  $J$  項は著しく大きいので、スピンハミルトニアン( $\hat{H}_{\text{ET}}$ )は微細相互作用( $D$ )項と  $B$  項で近似できる。

$$\hat{H}_{\text{ET}} = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{\text{ET}} \cdot \hat{S} \quad (5)$$

$D$  項 (異方的内部磁場) で量子化されている副準位( $T_x, T_y, T_z$ )の主軸は、外部磁場が印加されると  $B$  項の寄与に

よって量子化軸が磁場軸方向に漸近し、波動関数も無限磁場における固有関数( $T_{-1}, T_0, T_{+1}$ )へと変化する。有限磁場における  $T^{ET}$  は(5)式の数値的対角化によって求めた。一方、三重項 e-h 対における  $D$  項は小さく、核スピン状態を無視したハミルトニアンは(2)式の  $J$  項と  $Z$  項で支配されている。したがって、磁場に関係なく  $\{T_{-1}, T_0, T_{+1}\}$  が  $T^{ch}$  として適切であるが、 $T^{ET}$  が磁場に依存するので  $\rho^{ch}$  は磁場強度および角度の関数となる。

**【結果と考察】** PVCz 一次元格子にとって合理的な磁気および動力学的定数を用いた SL 方程式(1)式から計算されたキャリア生成収率の外部磁場効果を図 2a に示した。10mT 以下の弱磁場領域で急激な変化がみられる。これは遠距離分離した e-h 対(サイト4-8)による超微細機構である。Zeeman 相互作用で一重項-三重項エネルギー縮退が解かれスピン変換が抑制された結果である。また図中の黒線で示したように初期条件が一重項の場合( $\rho_{SS}=1$ )は負の磁場効果を示すのに対し、三重項の場合( $\rho_{T-T}=\rho_{T_0T_0}=\rho_{T_{+1}T_{+1}}=1/3$ )は正の磁場効果を示した。前駆体のスピン多重度に関係なく、10mT 以上では 45mT のディップを除き磁場効果はほぼ飽和している。45mT のディップは中距離分離 e-h 対(サイト3)に由来する。S 状態 e-h 対と  $T_{\pm}$  状態 e-h 対が縮退しスピン変換が促進したのが原因である(レベル交差機構)。

正の磁気伝導効果に対する初期スピン分極の影響を調べるために、励起三重項状態を前駆体にしたときの e-h 対のスピン分極比を(4)式を用いて計算した。図 2b は無秩序配向した励起三重項分子の電荷分離で生成した e-h 対のスピン分極比を表している。ゼロ磁場のスピン分極比は熱緩和状態( $\rho_{T-T}=\rho_{T_0T_0}=\rho_{T_{+1}T_{+1}}=1/3$ )に等しいが、磁場とともに一旦大きくなり再び減少する傾向を示した。スピン分極比が最大となる磁場は励起三重項における微細構造定数( $D$  値)にほぼ等しい。また、最大比は  $D$  値に依存せず、 $D=100$ mT の場合のスピン温度は約 130mK に匹敵する。一方、励起三重項分子が外部磁場に対し特定の配向をとっている場合はさらに極端な分極比となった(図 2c,d)。優先的に isc する副準位の分子主軸( $Z$  軸)と磁場が直交している場合は  $\rho_{T_0T_0}$  が常に 0 であり、 $B \parallel D/2$  で  $\rho_{T-T}:\rho_{T_{+1}T_{+1}}$  比が最大となった。逆に、磁場が  $Z$  軸と平行の場合は常に  $\rho_{T_0T_0}=1$ 、 $\rho_{T-T}=\rho_{T_{+1}T_{+1}}=0$  で変化しない。

図 2b,c,d (無秩序配向、 $B \parallel X, Y$  および  $B \parallel Z$ ) で示したスピン分極をもつ三重項 e-h 対が生成したときの磁気伝導効果を図 2a にピンク線で示した。無秩序配向の場合には超微細機構が現れる弱磁場領域より高い磁場でも伝導度が徐々に増加し、熱緩和三重項 e-h 対より高い値を示した。この傾向は分極比の増加に対応している。 $B \parallel X, Y$  の場合の磁気伝導効果は弱磁場領域から高く、熱緩和三重項 e-h 対の約二倍に及んだ。これは  $\rho_{T_0T_0}=0$  の効果が明瞭に反映されている。一方、 $B \parallel Z$  の場合は負の磁気伝導効果となりレベル交差機構はほとんど消失した。負の磁気伝導効果は、Zeeman 相互作用で遠距離 e-h 対の  $T_0$  状態が  $T_{\pm 1}$  状態から分離され電荷再結合可能な S 状態との結合が相対的に強まった結果と考察される。今後  $\hat{H}_{eh}$  にインコヒーレントな寄与を取り入れた計算も行い、一次元光導電性分子における高い磁気伝導効果の可能性を議論する予定である。

**【参考文献】** [1] T. Ikoma et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3234-3236 (2001). F. Ito et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4722-4723 (2003). F. Ito et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7208-7213 (2005). F. Ito et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8707-8717 (2005). Ikoma et al., *Phys. Rev. B*, **71**, 195206-1-13 (2005). T. Ogiwara et al., *Chem. Phys. Lett.*, **411**, 378-383 (2005). [2] K. Akiyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5324-5327 (1994).

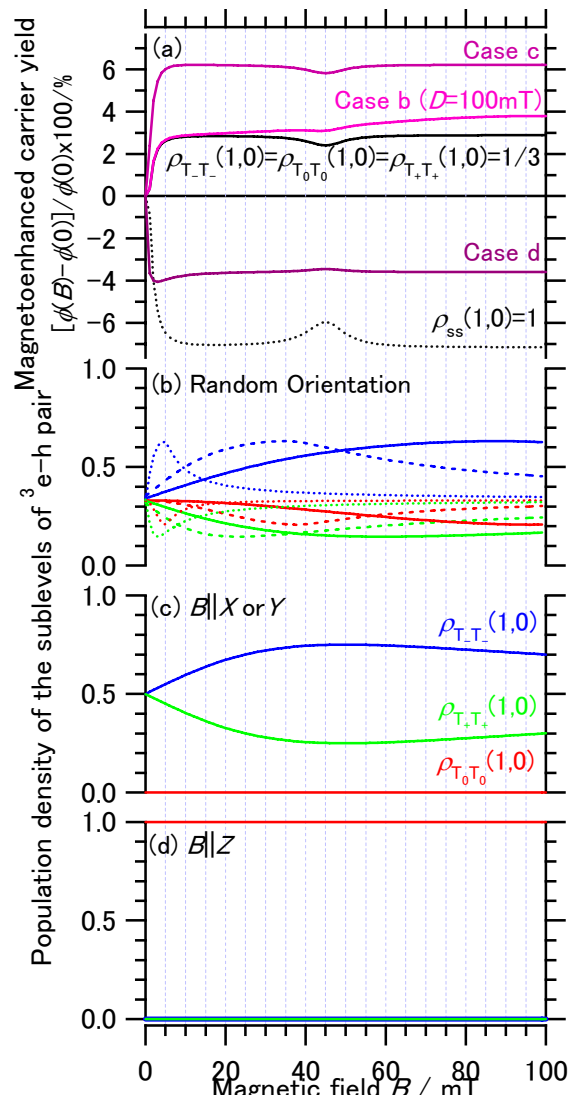


図2 (a)一次元格子におけるキャリア生成収率および(b, c, d)副準位選択的iscが起源の三重項 e-h 対のスピン分極に対する磁場効果。計算に用いた磁気的および動力学的定数: (a)  $J_1=1.0 \times 10^{12}$ ,  $J_2=3.0 \times 10^{10}$ ,  $J_3=4.0 \times 10^9$ ,  $J_{4-8}=0$  rad s<sup>-1</sup>,  $A(F=1)=8 \times 10^{-4}$  T,  $g_e=g_h=2.0030$ ,  $k_{\uparrow}=k_{\downarrow}=4.5 \times 10^8$ ,  $k_e=7.0 \times 10^7$  s<sup>-1</sup>, (b)  $\rho_2^{ET}=1$ ,  $D=5(\dots\dots), 40(\dots\dots), 100$  mT (—) mT, (c, d)  $\rho_2^{ET}=1$ ,  $D=100$  mT。

一方、 $B \parallel Z$  の場合は負の磁気伝導効果となりレベル交差機構はほとんど消失した。負の磁気伝導効果は、Zeeman 相互作用で遠距離 e-h 対の  $T_0$  状態が  $T_{\pm 1}$  状態から分離され電荷再結合可能な S 状態との結合が相対的に強まった結果と考察される。今後  $\hat{H}_{eh}$  にインコヒーレントな寄与を取り入れた計算も行い、一次元光導電性分子における高い磁気伝導効果の可能性を議論する予定である。