

機関番号：12401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 年 ~ 2010 年

課題番号：21750009

研究課題名（和文） 時間分解ファラデー回転測定装置の開発と有機スピン偏極材料への応用

研究課題名（英文） Construction of time-resolved Faraday rotation measurement system and its application to the organic spin polarized materials.

研究代表者

矢後 友暁 (Yago Tomoaki)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30451735

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、有機分子の励起三重項状態を用いて有機材料中に大きな磁化を発現させ、観測することである。本研究では、差動アンプ等を用いて、磁化を観測するための時間分解ファラデー回転測定装置の改良を行った、また、アメリカ ワシントン大学セントルイス校のLin教授の研究室において、Lin教授およびドイツ フライブルグ大学のKothe教授との共同研究を行った。理論計算から、励起三重項状態のスピン副準位のエネルギーがレベルクロスする領域で大きなスピン偏極が生成することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the present study is generation and detection of the large magnetization in organic materials by employing the photo-excited triplet states of organic molecule. Time-resolved Faraday rotation measurement system has been developed by using the lasers, polarizers, and amplifiers. Also the magnetic resonance study on the photo-excited triplet state was performed in Prof. Lin's laboratory at Washington University in St. Louis, collaborating with Prof. Lin and Prof. Kothe from Freiburg University in Germany. Theoretical analysis revealed that the large spin polarizations are generated in the level-crossing region of the triplet state.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	102,000	4,420,000

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：励起三重項、ファラデー回転、電子スピン偏極、有機材料

1. 研究開始当初の背景

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（例えば、Pramanic et al. *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 216-219）。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。有機材料中に直接スピン偏極を効率よく生成できれば、そのインパクトは大きく現在の有機スピントロニクス研究に多大な貢献をすると考えられる。

申請者は、理論的な研究 (Yago et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 438, 351.) より、有機分子の光励起三重項状態において、外部磁場に依存し、非常に大きなスピン偏極 (スピン偏極率 : $(n_{\alpha} - n_{\beta}) / (n_{\alpha} + n_{\beta}) \times 100 \approx 30\%$) が生成することを予測した (図 1)。しかし、このような大きなスピン偏極はいまだ実験的に観測されていない。

予測されるスピン偏極は、外部磁場が励起三重項状態のスピン双極子-双極子相互作用の大きさ (数 10 mT 程度) と等しい条件で生成する。電子スピンの一般的な測定

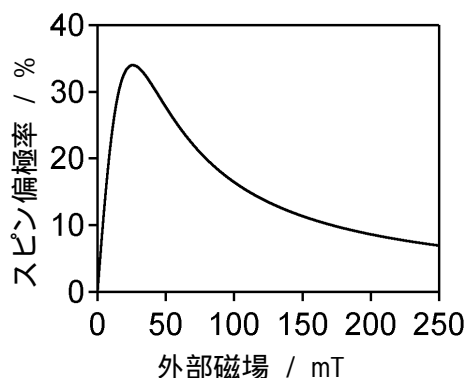


図 1 : 理論計算から得た励起三重項状態でのスピン偏極発生 of 外部磁場依存性。(Yago et al. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 438, 351.)

法である磁気共鳴測定では、測定において外部磁場を 300 mT 以上印加するため、このスピン偏極の観測できない。(励起三重項状態の電子スピン共鳴スペクトルは、常に点対称であり正味のスピン偏極は生成していない)。励起三重項状態での光スピン偏極生成および緩和の磁場依存性の実験的な報告例はほとんどなく、申請者が知る限り “Y. Takagi *Chem. Phys. Lett.* **1985**,

119, 5-10.” のみである。

無機半導体中の超高速スピンドイナミクスを検出するためには、これまで時間分解ファラデー回転測定が用いられてきた (例えば、Ohno et al. *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 195304)。ファラデー回転測定では、測定磁場は任意に選ぶことができる。また、過渡吸収測定と同等の時間分解能が期待できる。

現在、申請者は励起三重項状態で生成するスピン偏極を観測するため時間分解ファラデー回転測定装置の開発を行っている。

2. 研究の目的

(1) “高感度ナノ秒時間分解ファラデー回転 (Time-Resolved Faraday Rotation: TR-FR) 測定装置の開発 ”

(2) “有機材料中の励起三重項状態におけるスピン偏極の生成および緩和過程の直接観測 ”

(3) “量子力学に基づいた解析によるスピン偏極およびスピン緩和機構の解明 ”

3. 研究の方法

(1) 本研究では、まず高感度時間分解ファラデー回転 (TR-FR) 測定装置の開発を行う。

本研究においては、微小な光強度の変化を検出する必要がある。申請者は、すでに TR-FR 測定装置の開発を行っている。現在の装置は、二つの偏光子を用いた直交偏光子法にそって設計されており、検出感度は高くない。そこで本研究では、モニター光強度の揺らぎの補正、励起レーザーからのノイズ低減を行い、検出感度の向上をはかる。そのため、新たに差動アンプ、低雑音アンプ等を導入する。

(2)-1 開発した TR-FR 測定装置を用いて、様々な有機材料で測定を行う。

(2)-2 励起三重項状態を低磁場磁気共鳴測定によって検出する。(アメリカ・ワシントン大学 Lin 教授とドイツ・フライブルグ大学 Kothe 教授との共同研究)

(3) 励起三重項状態の磁場下でのスピンドイナミクスについて、量子力学に基づいた解析を密度演算子法により行う。

研究成果

(1) TR-FR 測定装置の開発

これまでの測定装置においては、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。そこで測定装置を改良し高感度化を図った。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がある程度取り除くことができた。

励起光としては、ナノ秒の Nd: YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) または第三高調波 (355 nm) を用いた。モニター光に He-Ne レーザー (633 nm) を用いた。(このモニター光は直線偏光している。) 波長板により直線偏光を円偏光 (実際には楕円偏光) に変換した。試料を通過すると、それぞれの直線偏光の偏光面はファラデー回転効果により回転する。試料通過後のモニター光を、偏光ビームスプリッターにより二つの直線偏光成分に分割し検出器で同時に検出した。差動アンプにより、二つの偏光成分の差のみを増幅し、得られた過渡信号を、低雑音アンプによりさらに増幅しオシロスコープに入力した。測定前に、試料に光を照射しない条件で二つの偏光成分の強度が等しくなるよう波長板を調整し、有機材料の光学的異方性の効果を補償した。

上記の測定装置を構築した。

(2)-1 TR-FR 測定

試料として、亜鉛ポルフィリン、Alq3 を用いた。これらのサンプルを溶液に溶かすか、または真空蒸着による薄膜にして測定を行った。これらの測定から、このシステムでは、少なくとも、過渡吸収信号、試料の屈折率変化による信号、およびファラデー回転信号の三種類の信号が観測されることがわかった。このうち、ファラデー回転信号のみが外部磁場強度に依存する。信号の磁場依存性の検討を行ったが、有意な磁場依存性の観測には至っていない。無機、有機材料にお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。また、重原子を含む励起三重項状態分子の光反応性を調べるために溶液中でナノ秒過渡吸収測定を行い、光電流発生に重要である光誘起電子移動反応に対する重要な知見を得た。

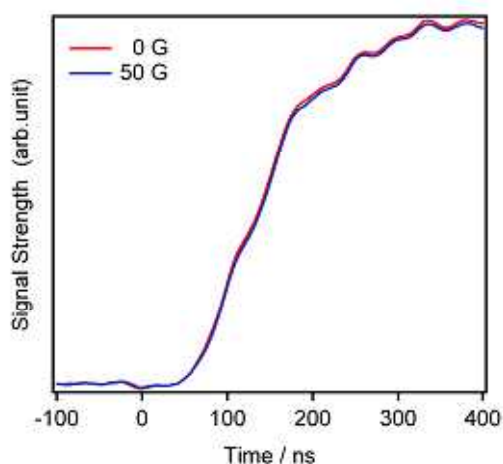


図2：開発した装置で観測される信号の時間変化。信号は、少なくとも、過渡吸収信号、試料の屈折率変化、ファラデー回転からなると考えられる。レーザーによるノイズの影響はわずかである。青線はゼロ磁場での測定。赤線は50 G磁場下での測定。わずかながら磁場依存性があるように見えるが、再現性に乏しかった。

(2)-2 励起三重項状態の低磁場電子スピン共鳴測定。(アメリカ、ワシントン大学セントルイス校化学科 Lin 研究室での研究)

2 か月程度、Lin 教授の研究室において、低磁場電子スピン共鳴測定の研究を行った。研究の目的は、励起三重項状態において、外部磁場の効果によって生成する電子スピンコヒーレンスを観測することである。密度演算子を用いた計算から、磁場下で、励起三重項状態が生成すると、電子スピンコヒーレンスが生成することが予測されている。このコヒーレンスは、マイクロ波発振として、観測することが可能である。通常の磁気共鳴測定との相違は以下の通りである。

・外部磁場方向と共振器内でのマイクロ波の磁場方向が平行（通常は垂直）

・リファレンスとして用いるマイクロ波の位相とレーザーのタイミングを同期させる必要がある。

上記のことを踏まえて、新規に低磁場磁気共鳴測定装置を開発し、励起三重項状態のペンタセンを試料として測定を行った。様々な磁場条件、温度条件で測定を行ったが、電子スピンコヒーレンスの検出には至らなかった。これはマイクロ波の位相とレーザーの同期が不十分だったからではないかと考えている。

(3) 励起三重項状態生成直後のスピンドYNAMICSの理論的研究

ある磁場下で、項間交差により励起三重項状態が生成した場合、電子スピンは、はじめに分子内での磁場を感じ、その直後に外部磁場を感じる。励起三重項状態の生成とともに電子スピンの量子化軸が瞬間的に分子内軸から、外部磁場軸へ変化する。このため、励起三重項状態では、外部磁場に依存して、非常に大きなスピン偏極とスピンコヒーレンスが生成する。本研究では、特に、励起三重項状態のスピ副準位のエネルギーがレベルクロスするような磁場条件において、密度演算子を用いてスピン

ダイナミクスの計算を行った。その結果、このような領域では非常に大きなスピン偏極とスピンコヒーレンスが生成することがわかった。

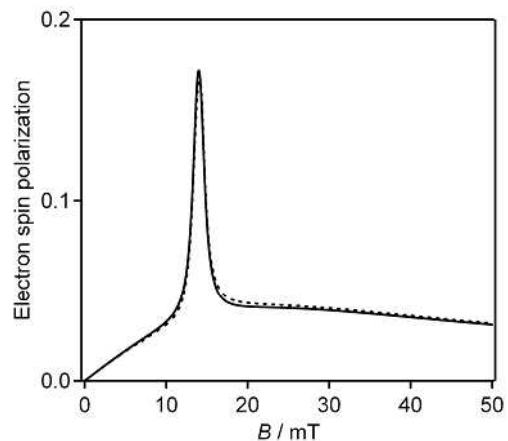


図3：密度演算子を用いて計算される励起三重項状態で生成する電子スピン分極の磁場依存性。三重項のスピ副準位のエネルギーがレベルクロスする外部磁場条件で非常に大きなスピン分極が生成する。

4. 研究成果

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1件)

矢後友暁、神戸正雄、若狭雅信、Journal of Physical Chemistry B, アメリカ化学会誌、査読有、114 巻、2010、pp 2476-2483.

[学会発表](計2件)

矢後友暁、若狭雅信、第90回日本化学会春季年会、2010年3月26日、近畿大学本部キャンパス

矢後友暁、神戸正雄、若狭雅信、光化学討論会、光化学討論会、2009年9月18日、桐生市市民文化会館

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

矢後 友暁 (YAGO TOMOAKI)
埼玉大学・理工学研究科・助教
研究者番号 : 30451735

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

以上