

スピン状態混合を用いた励起三重項光誘起スピン偏極

山口 潤、^{A)}北川 雄司、高木 芳弘

兵庫県立大院物質理、姫工大理 ^{A)}

Photo-excited triplet spin state mixing used optically induced spin orientation

J. Yamaguchi, ^{A)}U. Kitagawa, Y. Takagi

Graduate School of Material Science, University of Hyogo

Department of Material Science, Himeji Institute of Technology^{A)}

Abstract

Fast optical spin orientation has been observed in the excited triplet state in single crystals of aromatic hydrocarbons. The electron spin orientation originates from the spin state mixing due to the coupling between the zero-field splitting and Zeeman energy. Calculation of the spin expectation values predicts generation of spin coherence as well as the static orientation.

1.はじめに

光を用いた電子スピン偏極は、一般に不対電子の系が対象となるが、基底状態がスピン一重項の反磁性分子においても、一重項内の電子励起後、芳香族カルボニル化合物や含窒素芳香族化合物など、項間交差の顕著な系では励起三重項にスピン分布の異方性が現れることはしばしば起こる[1]。項間交差はスピン軌道相互作用により異なる多重項状態が mixing することによって起きるが、このとき誘導基による軌道角運動量の異方性があると、三重項スピン準位間に分布差が生じる。このとき、励起三重項スピンは磁場の印加によりゼロ磁場固有

状態間に状態混合を生じ、スピン偏極がもたらされる。

2.励起三重項状態における

スピン状態混合とスピン偏極

外部磁場の存在下で光励起をパルス的に行い、三重項に初期スピン分布を生じた時刻を $t=0$ としてスピン期待値の時間発展を計算する。

二軸結晶の場合、スピンハミルトニアンは

$$H = \mathbf{m}_b \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

...

のように書ける。ここで m_b は、ボーア磁子、 g は電子スピン、 S は電子の g 因子テンソル、 H は外部磁場、 D 、 E はゼロ磁場分裂定数である。

これを用いて、密度行列の運動方程式は、

$$i\hbar \dot{\mathbf{r}}(t) = [\mathbf{r}(t), H]$$

と書くことができ、この解を求めるために、ユニタリー行列で対角化したハミルトニアン $H_d \equiv U^{-1} H U$ を用いて解くと

$$\mathbf{r}(t) = U e^{-i/\hbar H_d t} U^{-1} \mathbf{r}(0) U e^{i/\hbar H_d t} U^{-1}$$

となる。ここで $\mathbf{r}(0)$ は、光遷移の選択則による初期条件であり、初期条件の分布は速い項間交差によりゼーマンエネルギーが無視できる程度に素早く生じるものとします。スピンの期待値は、

$$\langle \mathbf{S}(t) \rangle = Tr[\mathbf{S} \mathbf{r}(t)] \quad \dots$$

で表される。

密度行列の初期条件を次のようにおく。

$$\mathbf{r}(0) = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \dots$$

いま、 x 軸を分子面に垂直な方向、 z 軸を分子内面のカルボニル基を含む方向にとり、外部磁場を x 軸に沿って印加したときの各成分の期待値は 式より、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= (b^2 - c^2) \sin 2q \cos 2q (1 - \cos w_+ t) \\ &\quad - 2bc (\cos 2q)^2 \sin w_+ t \quad \dots (a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle S_y \rangle &= ab \sin 2q (\cos w_0 t - \cos w_+ t) \\ &\quad - ac (1 - \cos 2q) \sin w_0 t + ac (1 + \cos 2q) \sin w_+ t \quad \dots (b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle &= ac \sin 2q (\cos w_0 t - \cos w_+ t) \\ &\quad - ab (1 - \cos 2q) \sin w_0 t + ab (1 + \cos 2q) \sin w_+ t \quad \dots (c) \end{aligned}$$

$$\text{ただし、} \tan 2q = \frac{D_z - D_y}{2g m_b H}$$

ここで、初期分布について ab, bc など密度行列の非対角要素はゼロとしているので第 1 項に注目します。 \tan はゼロ磁場分裂エネルギーとゼーマンエネルギーとの比として定義します。 w_0, w_+, w_- はゼーマン周波数である。期待値には定常項と振動項が含まれており、この中で定常項は磁場を印加した x 方向のスピンの成分である $\langle S_x \rangle = (b^2 - c^2) \sin 2q \cos 2q$ の項のみである。この x 成分の定常項をスピンのベクトルで図示すると Fig.1 のようになる。簡単に説明するためにスピン 1/2 のモデルを用いると、 H は印加磁場、 H_1 はゼロ磁場分裂エネルギーを磁場に換算したいわば仮想的な磁場、 $M(0)$ は時刻 $t=0$ における磁気モーメントとすれば、 $t=0$ で磁気モーメント $M(0)$ が生じるが、仮想磁場方向に生じるので実際には観測されない。 $M(0)$ は印加磁場 H と仮想磁場 H_1 の合成磁場 H_{eff} を軸にして振動数の歳差運動を行う。 t 秒後の磁気モーメントの印加磁場成分 M は図から $M(t) \sin 2q \cos 2q (1 - \cos w t)$ となっている。実際には存在しない仮想磁場を使ったモデルを考えることで、 $M(t)$ の値は先ほどの計算結果と一致し、このモデルでよく説明できることが分かる。

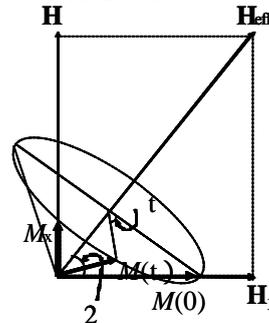


Fig.1 仮想磁場を用いたスピンの歳差運動モデル

3. 実験方法

実験には光源として Q スイッチパルス Nd:YAG レーザー(波長: 1064nm) を非線形結晶 DKDP(KD₂PO₄; 重水素リン酸カリウム)により、第三高調波(波長: 355nm) に変換し、パルス幅 20ns 程度、パルスエネルギー約 1.0mJ を用いた。パルス繰り返し 10Hz で、試料には光照射と垂直な方向に磁場を印加し、光パルスで生じた誘起磁化をピックアップコイル(1~10 回巻き)で誘導起電力として広帯域増幅器で 10~100 倍増幅後、デジタルオシロスコープで時間波形を観測した。試料の磁場依存性を観測するために電磁石(0~0.57T)を用いた。電磁石の電源はコンピュータから CAMAC 標準インターフェースを介して、パルス発生器を動作させ、ポテンショメーターを駆動することで定電流電源の電流値を設定した。試料への光の照射には、光学損傷を避けるためにビーム径を結晶面上で 1.5mm 程度に抑えた。また高周波雑音の混入を避けるために試料やケーブルはアルミ箔でシールドを施した。

実験で用いた試料は、芳香族炭化水素のベンジル(C₆H₅COCOC₆H₅)、ベンゾフェノン(C₆H₅COC₆H₅) 及び、ベンゾイン(C₆H₅CH(OH)COC₆H₅)の単結晶、またピペロナル(CH₂(O₂)C₆H₅CHO)の多結晶である。単結晶はメタノールに溶かし、蒸発法で得たものである。

4. 光誘起磁化の測定結果

Fig.2 はベンジル、ベンゾフェノン、ピペロナルを試料とし、光誘起磁化の信号波形である。これらはスピン期待値の式(a)の定常項に対応する。光誘起磁化信号を見

ると、印加磁場によって信号強度と緩和時間の変化が見られた。

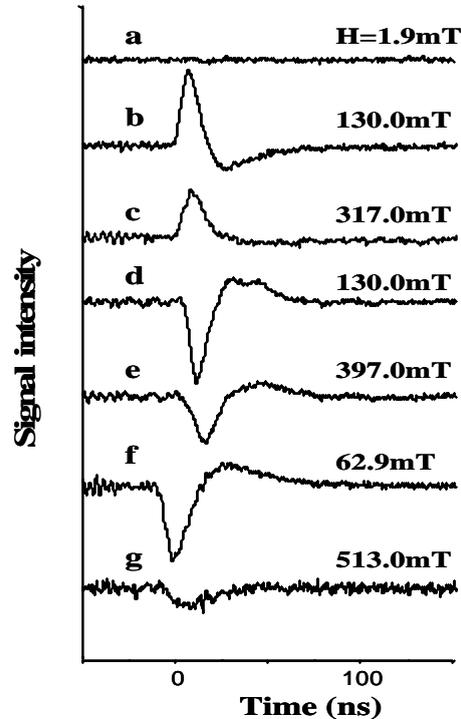


Fig.2 a),b),c)ベンジル(単結晶)
d),e)ベンゾフェノン(単結晶)
f),g)ピペロナル(多結晶)の信号波形

また、ベンジル及びベンゾフェノンについては単結晶を用いて測定を行ったので電磁石の方位を変化させることで磁場の方位依存性についても調べた。ベンゾフェノンの単結晶では磁場の方位依存性が Fig.3 のように得られた。実験結果と計算値との照合には取り付けた試料の方位が不明なので、スピン期待値の第一項を種々の磁場の方向に対して、磁場の関数として表し、 $\theta = 45^\circ$ の実験値と最も合うものを選びフィッティングを行った。ここで 式の密度行列の初期条件はベンゾフェノンでは $a^2=0.004$ 、 $b^2=0.01$ 、 $c^2=0.986$ であり、 式のゼロ磁場

分裂定数 $D=-0.158$ 、 $E=0.021$ である[2]。さらに印加磁場の方向を 45° 傾けると実験値と計算値とが大きく異なった。ベンジルの単結晶を試料とし、同様の実験を行ったところ、ベンゾフェノンと同様磁場の方向には依存は見られたが計算値とは異なった結果となった。実験値と計算値を Fig.4 に示す。

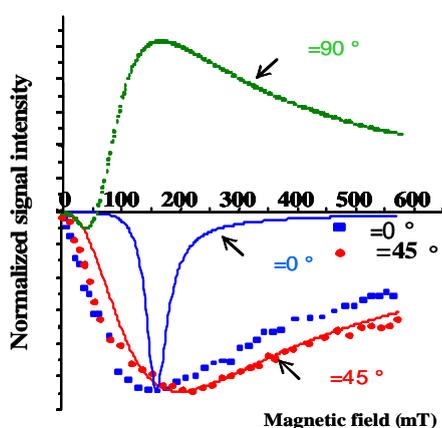


Fig.3 磁場依存性と磁場の方向に対する依存性

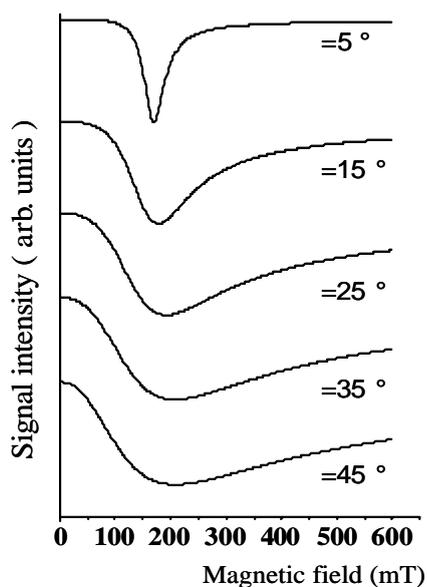


Fig.4 ベンゾフェノンの場合での
スピン期待値の計算結果

原因の一つとして、試料の単結晶は溶液からの蒸発法を用いて作成したものであり、結晶性が不完全であったことが考えられる。そこで現在、単結晶の育成方法を気相成長法に変え、単結晶性の優れた結晶育成を行っている。また、結晶の分子面を測定していないため計算値と異なった可能性もある。

5.まとめ

芳香族炭化水素であるベンジル、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ピペロナルの四種類の試料について直線偏光で状態混合による光誘起磁化の観測をした。また、光誘起磁化の信号を得たことから単結晶性の良い結晶を用いて測定を行えば、磁場の角度依存性の実験結果が計算値と一致するはずである。さらに、スピン期待値の(a)式の第二項にでている振動項であるコヒーレンススピンがこれらの試料の単結晶でも期待されることから今後観測したい。

参考文献

- [1] Y. Takagi : Chem. Phys. Lett. Vol. 119, No1 (1985)
- [2] M. Kinoshita N. Iwasaki N. Nishi : APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS, 17(1), 1-94 (1981)