

導電性材料技術大全集 (技術情報協会,東京,2007),上巻,p.455-86.

第5章

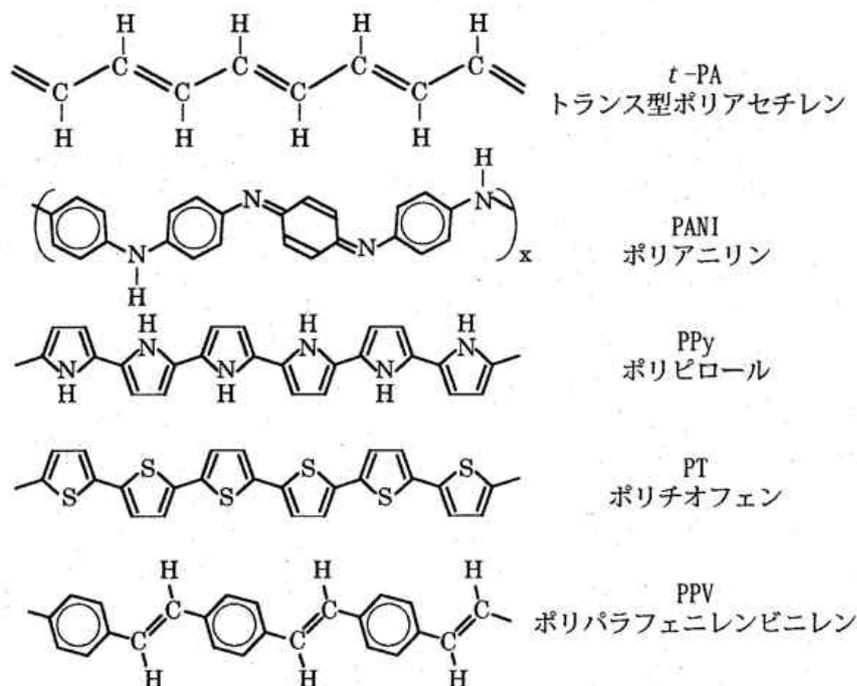
導電性高分子の磁性・電子状態・ダイナミクス

はじめに

導電性高分子は、通常、熱的にも溶媒にも溶解しにくく、実用上の可処理性を附加するために長い側鎖を付けたり、適した溶媒を探索するなどの工夫がされてきた。しかしながら、それでも高分子の特性として単結晶を作成することは容易ではなく、現状ではとても現実的とは考えられない。また、応用上においても必ずしも単結晶が必須とは限らない。

一方で、結晶性や結晶領域の境界部分に影響されない、導電性高分子の真性の電子状態や伝導特性を知ることは基礎、応用の両面に於いて重要である。この様な観点から、本稿では、高分子の結晶状態に応じてその電子状態や伝導特性を調べることが可能なユニークな方法の一つである電子スピン共鳴 (ESR) 法を「十分にドーピングした金属的な、或いは比較的高い電気伝導度を持つ系」に適用し、どのような情報がどのようにして得られ、そして、その結果がどのように理解されてきたか系統的な解説を試みる。物理の専門用語も多く、準1次元的な固体の基礎的物性の知識も必要となるが、可能な範囲で説明を加えていきたい。なお、用いた試料のドーピング濃度を必ずしも明記していないが、ポリアセチレン系は「十分にドーピング」は炭素あたり10%前後を意味し、5員環や6員環高分子の場合は、電気化学重合では環あたり20-30%程度になる。本稿中に PPy の例を上げているが、ピロール環あたり10-15%を超えるとはほぼ金属的な電子状態に到達し、通常、それ以上の高濃度では物性面で大きな変化が現れなくなる。

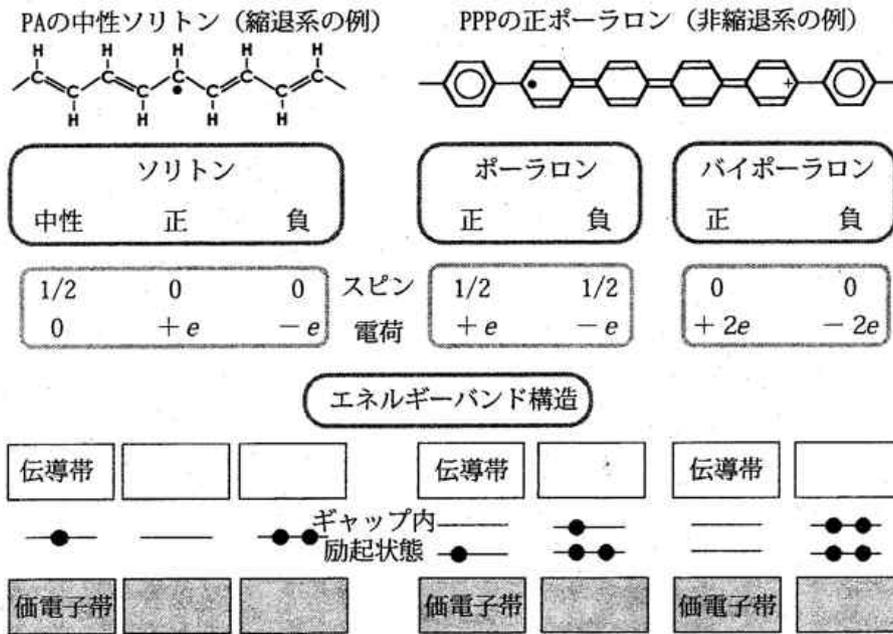
図1に、本稿で主に扱う導電性共役高分子の分子構造と略称を整理した¹⁾。この図は電荷を運



リング状分子に付随する水素原子は省略されている

図1 本稿で扱う主な導電性共役高分子の分子構造

ぶ「電荷担体」を導入する「ドーピング」を行っていない中性状態であり、基本的な電子状態は「低次元半導体」であることは良く知られている。第1部・3章で詳述されているように、高分子骨格から電子を引き抜き「正孔（ホール）」を注入するヨウ素を始めとしたハロゲン元素や AsF_6 分子などの「電子受容体（電子アクセプター）」、或いは高分子骨格に電子を供与するアルカリ金属元素などの「電子供与体（電子ドナー）」を用いて電荷担体を導入することにより初めて金属並みの高い電気伝導度を発現する¹⁾。ドーピングによって発生する電荷担体は、その濃度が低いときには、図2に示すような共役高分子に特徴的な、ドーパント近辺に局在した素励起だと考えられている。



導電性高分子の基底状態によって生成される電荷担体が異なる。隣接する原子（主に炭素、窒素）間の結合は1重結合或いは2重結合だが、それらを入れ替えたときに、格子を含めた π 電子系の基底状態エネルギーが変化しない縮退系（ポリアセチレン等）と変化する非縮退系（ポリパラフェニレン、ポリピロール等の多くの系）に大別される。

図2 導電性高分子のドーピングによる電荷担体の生成とその性質

素励起には図2に示すように、スピンや電荷の状態が異なるソリトン、ポーラロン、バイポーラロンがある。また、電子アクセプターをドープすると正の電荷を持ち、電子ドナーは負電荷を持つ素励起を生み出す。高分子内の1重と2重結合の結合交代の順番を入れ替えたときに系の基底状態エネルギーが変化しない「縮退系」と、変化する「非縮退系」とに分類できる。電子系の基底状態エネルギーは、ハイゼンベルグの不確定性原理*から「狭い領域に閉じ込められた

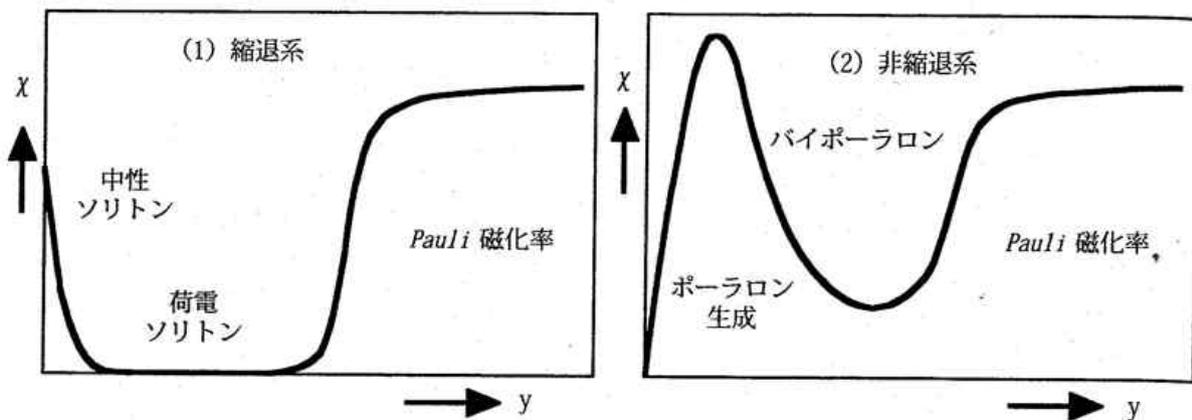
* ハイゼンベルグの不確定性原理：電子などの粒子が波動性の存在確率を示すため、電子の運動量 p と位置 x の曖昧さの間には $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ の関係が成り立っている。

ときに運動エネルギーが上昇」するので、電子が広い領域を動けるような結合交代の順番が安定になる。そのため、多くの共役系高分子では、1重と2重結合の組み替えにより電子が動ける空間の広さが実質的に変化するため、非縮退系に分類される。

その中で、ポリアセチレンの場合は結合交代の順番を入れ替えても実質的に構造、電子状態共に変化せず（図1の分子構造を左右反転させても何も変化しない）、縮退系の代名詞となっている。ドーピング前の（トランス型）ポリアセチレンには、電荷を持たずスピンを持つ構造欠陥として「中性ソリトン」が存在する。低温で安定なシス型からトランス型に熱異性化する際に生じた欠陥で、図1のようなエネルギーギャップの中心にソリトン準位を作ると考えられている。欠陥が移動して結合交代が入れ替わっても系のエネルギーが変化しない縮退系の特徴から期待されるように、フォノンとの相互作用により自由に1次元鎖上を運動している^{1,3)}。一方、ドーピングによりポリアセチレンの中性ソリトンがスピンを持たず電荷を持つ「荷電ソリトン」に変化するため、ドーピングの初期段階で中性ソリトンの減少に伴いスピンの急減する。荷電ソリトンは、縮退系導電性高分子のスピンを持たない電荷担体としてドーピング初期段階の物性を支配する⁴⁾。

他の多くの非縮退系高分子の場合は、図2のポリパラフェニレンの例のように電荷とスピンを合わせ持つ「ポーラロン」が励起され、導電性高分子の電気伝導を担う。ポーラロンの両端に位置する孤立電子（図中では●で表記）と正孔（+）が、仮に、完全に乖離すると中性ソリトンと荷電ソリトンに独立するが、キノイド構造（)はベンゾノイド構造（)より高いエネルギーを持つため安定には存在できず、有限の幅を持つポーラロンとなる。ソリトンは半導体のエネルギーギャップの中央に位置したが、ポーラロンはギャップ内の2つの準位からなる。ドーピング濃度が増加するに伴い、ポーラロン準位にもう1つの電荷担体がドーピングされると、電荷のみでスピンを持たない「バイポーラロン」が生成される。結果として非縮退系高分子においてもドーピングが進むにつれスピンの数が増加から減少に転じていく。

図3に、ドーピングにより導電性高分子の磁化率がどの様に振る舞うかを定性的に表した。ソリトンが生成される縮退系とポーラロンが生成される非縮退系の違いに注目しよう。縮退系のポリアセチレンでは、ドーピングによる中性ソリトンから荷電ソリトンへの変換によりスピンの減少し、均一なドーピングでは約1%弱で磁化率が消失する。その後しばらくはドーピング濃度を上げて荷電ソリトンが増加するだけで、理想的なドーピングを行えば磁化率は発現しない⁵⁾。モノマーユニットあたり5-10%程度ドーピングすると荷電ソリトンが互いに重なり合ってバンドを形成し、ドーパントの電荷にトラップされて動けなかった荷電ソリトンが、ドーパント電荷の遮蔽により自由に動けるようになる。最終的には、電子相関と電荷密度波ギャップからなる半導体のエネルギーギャップが消失し⁶⁾、金属的な電子状態の出現に対応する「パウリ磁化率」が出現する。



(1) ポリアセチレンなどの縮退系導電性高分子の場合

(2) 非縮退系高分子

図3 ドーピングと導電性高分子の磁化率

非縮退系では最初の様子がポリアセチレンとは異なる。数%までは、ドーピング濃度にほぼ比例してポラロンが生成され、磁化率に比例するスピンの数が増加する。しかし、それを過ぎるとバイポーラロンの生成が勝ってくるため磁化率の減少が始まり、それはパウリ磁化率の出現まで続く。この時に、パウリ磁化率が現れて金属的な電子状態が実現するかどうかは、それぞれの高分子が持つ結晶性に強く依存していることが ESR を通しても明らかになる。

本稿では、パウリ磁化率の出現が期待できるまで十分にドーピングした系について、磁性や電子状態を電子スピン共鳴 (ESR) を手段に調べてきた成果をまとめた。導電性高分子における ESR スペクトルの種々のパラメータが、どのような現象を通じてどのような物理量に関連しているか、また、どのような導電性高分子で適用されてきたかを表 1 にまとめた。ただし、これらの情報を得るには、

表 1 ESR スペクトルから得られる種々の情報

$N(E_F)$ は、金属のエネルギーバンドに下から順番に電子を詰めた時に、最も高いエネルギー (E_F) における単位エネルギーあたりの電子状態密度、エリョット機構、スピン拡散、等は本文を参照のこと。H-N 機構は、フランスの Houze and Nechtschein が最初に議論した ESR の緩和機構の 1 種。ρ は電気抵抗率、σ は電気伝導度、 $D_{//}$ と D_{\perp} はそれぞれ高分子鎖方向と鎖間方向の電子スピンの拡散率を表す。 λ_{so} はスピン-軌道相互作用結合定数。g-値は、ESR スペクトル位置の自由電子の位置からのズレを表す量。PA: ポリアセチレン, PPP: ポリパラフェニレン, PPy: ポリピロール, PT: ポリチオフェン, PMeT: ポリメチルチオフェン, PANI: ポリアニリン, PPV: ポリパラフェニレンビニレン

ESR によって得られる種々の情報					
パラメータ	信号強度	線幅 (緩和率)			
情報	スピン磁化率	エリョット機構	スピン拡散	H-N 機構	異方性
物理量	$N(E_F)$ (パウリスピン) とキュリースピン	$\propto \rho$	$D_{//}, D_{\perp}$	$\propto \rho$ 或いは σ	g-値の異方性
キーワード	ポラロン	λ_{so}	1次元性	酸素の効果	鎖の配向分布
関連高分子	全高分子	PPP, PA, PPy, PT, PMeT	PANI, PPV, PT, (PA)	PPy, PANI	PPy, PT

市販の X バンド (約 9.5 GHz) ESR 装置だけではなく、ホームメードの可変周波数 ESR 装置が必要になる。

ESR の信号強度は、導電性高分子の電子状態の良い指標となるスピン磁化率を与える。導電性高分子の磁化率は、SQUID (超伝導量子干渉素子) 磁束計を使えば高い精度で測定出来ることはよく知られている。しかし、SQUID で測定できるのは全磁化率であり、電荷担体の電子や正孔のスピン磁化率の情報を得るためにはスピン以外の寄与、電子の軌道運動から来る反磁性磁化率等を差し引く必要がある。例えば、金属に特有なパウリ磁化率の存在の確認は、導電性高分子の電子状態を探る上で重要な情報であるが、パウリ磁化率と同じ温度依存性を示す反磁性磁化率の差し引きの正確さが結果の信頼性を大きく左右する。

電荷輸送に絡む電荷担体のダイナミクスの情報は、多くの場合 ESR のスペクトル線幅の中に含まれる。しかし言葉を換えると、あらゆる情報が線幅に押し込められているため通常は分離が出来ず、ユニークな結論を得ることは困難を伴う。この分離をユニークに行うために、本稿で報告する情報は ESR の測定周波数を数 MHz から数十 GHz の広い領域で変えることにより得られた。短い時間領域で起こる電子のダイナミクスの影響は、ESR 線幅の周波数依存性に反映されるからである。ダイナミクスが反映される線幅の機構として、エリオット機構、スピン拡散機構、オーゼ・ネットシェン機構などがある。

非常に高い ESR 測定周波数では、図 1 に示すような導電性高分子の種々のユニットに特有な共鳴条件 (g 値) を持つ事を利用して、高分子がどのような配向分布をしているか調べることも出来る。例えば、電解重合で合成したポリピロールは、機械的延伸を行うとほぼ単結晶的な 3 次元配向することも確認できた。また、ポリ 3 アルキルチオフェンを溶液界面上に浮かべて静かに溶液を排出することにより、チオフェンモノマーが分子面を界面に垂直に配向することも確認できた。

以下に、実験方法、結果、考察、まとめの順に述べる⁷⁾。なお、本稿で主に用いる磁気共鳴法については文献 9 を参照していただきたい。

1. 実験方法

1.1 電子スピン磁化率

表 1 の最初の項目である信号強度の測定からスピン磁化率を求めることが出来る。通常は、X バンド ESR 装置を用い、スピン数が較正された標準試料の信号強度と比較することによりスピン磁化率を較正する。本稿では、Schumacher-Slichter (ESR-NMR) 法と呼ばれる ESR と NMR を組み合わせてスピン磁化率を求める手法を用いた⁸⁾。一般的に、導電性高分子の試料内には

ドーピングにより導入された電子スピンのと共に NMR 信号を与える原子が含まれている。多くの場合、最も核磁気モーメントが大きく、強い信号強度を与える水素原子核「陽子」を利用する。測定周波数 (50 MHz 前後) を変更せずに外部磁場のみを変更して ESR と NMR 信号を測定し、それぞれの積分面積 A_{ESR} と A_{NMR} を比較すると、試料内に陽子スピン 1 つあたり電子スピンの何個含まれているか、装置の感度や測定試料の絶対量を知ることなく決定できる。導電性高分子ユニット内に含まれる水素原子数を掛ければ、ユニット 1 モルあたりのスピン磁化率 χ_e が得られる:

$$\chi_e = \frac{\gamma_e}{\gamma_p} \frac{A_{\text{ESR}}}{A_{\text{NMR}}} \chi_p, \quad \chi_p = \frac{N_p \gamma_p^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \quad (1)$$

ここで、 γ_i は電子 ($i = e$) 或いは陽子 ($i = p$) の磁気回転比、 χ_p はモノマーユニット 1 モルに含まれる水素原子数 N モルの核スピン磁化率、 I は核スピン、 \hbar はプランク定数、 k_B はボルツマン因子、そして T は温度を表す。互いに相互作用しない核スピンの磁化率は、単純にキュリースピン磁化率 χ_p で与えられる。この様にして求められた磁化率は、ESR 信号を与える電子のスピン磁化率のみを反映する。

1.1.1 導電性高分子における磁化率の温度依存性

固体中の電子スピンは、周囲との相互作用により振る舞いが変わる。導電性の無い固体中では電子はトラップされて動けない。そのため、基本的な振る舞いは自由なスピンの示すキュリー則

$$\chi_c = \frac{N_e g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{N_e g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2)$$

で理解される。ここで、 g は電子の g - 因子、 S は電子スピン、 μ_B はボーア磁子、 C はキュリー定数を表す。現実的には周囲の電子スピンとの相互作用の強さによってキュリー則からキュリーワイス則に変化する:

$$\chi_{\text{CW}} = \frac{N_e g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T - \Theta)} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3)$$

ここで、 Θ はキュリーワイス温度である。強磁性的なスピン間相互作用の時に Θ は正になり、有限の強磁性転移温度で磁化率が発散する。一方、スピン同士が反平行になるような反強磁性的相互作用の場合の Θ は負になり、キュリーワイス温度近辺で反強磁性転移を起こす可能性がある。

一方、導電性の高い金属的な場合は電子の波動関数が試料全体に非局在化し、電子間の相互作用とパウリの排他律[†]のために広いエネルギー領域に広がったエネルギーバンドを形成する。そ

[†] 電子と陽子の磁気モーメントの比、約 1,000 倍変える必要がある。

うすると、最もエネルギーの低い準位から、系に含まれる N 個の自由電子が順番にバンドに入るため、最後の電子が最も高いエネルギー（フェルミエネルギー E_F と呼ぶ）準位に入る。この場合には、 E_F 以下の電子は直上のエネルギー準位が詰まっているため自由にスピン状態などを変えることが出来ず、 E_F 近傍で、且つ熱エネルギー $k_B T$ 程度のエネルギー巾にいる電子のみが外から加えた磁場に応答して磁化を発生することが出来る。その結果、金属のスピン磁化率は温度に依存せず一定値を取り、パウリ磁化率と呼ばれる：

$$\chi_{\text{Pauli}} = N_0 \mu_B^2 N(E_F) \quad (4)$$

ここで、 N_0 はアボガドロ数、 $N(E_F)$ はフェルミエネルギーにおける電子の状態密度（通常、電子数/eVの単位で表す）で、バンド幅を W (eV) とすると、 $1/W$ 程度の大きさを持つ。

導電性高分子など、非晶性が高い場合には、温度領域ごとに異なる振る舞いを見せる。本稿でもキュリー磁化率とパウリ磁化率が2つの温度領域間でクロスオーバー的に変化する事が見出され、以下の実験式で再現された（2.1.2 参照）。

$$\chi_{\text{crossover}} = \chi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{T_0}{T}\right)^2} \quad (5)$$

1.2 ESR 線幅

ESR スペクトルの線形は、2項分布に対応するガウス分布的な線形や、釣鐘型のローレンツ分布、そして、これらの中間の場合がある。スピン数が少ない場合にはスピン間の波動関数の重なりが殆ど無いため、スピンがホッピングにより空間を移動する確率は極端に低くなる。この様に空間的に局在して動けない電子スピンの ESR 線形は周囲の核磁気モーメントを持つ原子核との超微細相互作用によって決まることが多く、ガウス分布に近くなる。一方、本稿で取り扱う様な十分なドーピングにより高い電気伝導度を持つ系では、通常、「運動による先鋭化」およびそれに伴う電子スピンの磁気緩和に起因したローレンツ型の ESR 線形を呈する。⁸⁾ この理由により、本稿では得られたスペクトルを（面積を1とした）ローレンツ曲線、

$$f(H) = \frac{1}{\pi \Delta H_{1/2}} \frac{1}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_{1/2}}\right)^2} \quad (6)$$

で最小二乗フィットし、線幅 $\Delta H_{1/2}$ や積分面積の見積もりを行った。逆に、ローレンツ曲線で再現できないスペクトルが得られた場合には、その線形の成因を良く考察の上解釈を下すような注意が必要になる。

⁸⁾ パウリの排他律：電子など、スピンの $1/2, 3/2$ 等の半整数のフェルミ粒子は、2つ以上の粒子が同じ量子状態を占有できないという量子力学的法則。そのため、 N 個の電子は全て別の準位に入る。

2. 実験結果と考察

2.1 スピン磁化率

導電性高分子のスピン磁化率は大きく2つに分類できる。1つは、PPy, PT, PPPのグループで、高分子鎖が比較的剛直で、結晶したときの乱れが少ないと考えられる系で、結晶領域ではパウリ磁化率を、非晶領域ではキュリー磁化率を示す。もう一方のグループは、PA, PANI, PPV等で、ドーパント種にも依存するが、単純なパウリとキュリー磁化率の和では再現されず、(5)式のようなパウリ磁化率からキュリー磁化率へ移り変わることが分かってきた³⁾。以下にそれぞれの場合の結果を紹介する。

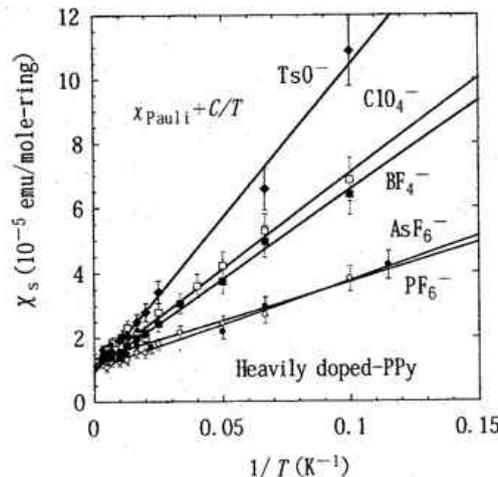
2.1.1 ポリピロール (PPy), ポリチオフェン (PT), ポリパラフェニレン (PPP)

(1) ポリピロール

種々のドーパントを入れたポリピロールのスピン磁化率を図4に示す。この系は窒素を含む5員環からなり、その分子面が互いに平行に揃った比較的結晶性の高い2次元的な導電面を構成する¹⁰⁾。そのため、パウリ磁化率が明確に観測される好例である。ここで横軸は、パウリ磁化率とキュリー磁化率の寄与を容易に分離できるように、温度の逆数 $1/T$ に取った：

$$\chi_e = \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Curie}} = \chi_{\text{Pauli}} + \frac{C}{T} \quad (7)$$

パウリ磁化率は温度に依存しないので、図4においてデータを再現する直線の傾斜がキュリー一定数 C を与え、 y 軸の切片がパウリ磁化率を与える。キュリー一定数が顕著にドーパント種に依存

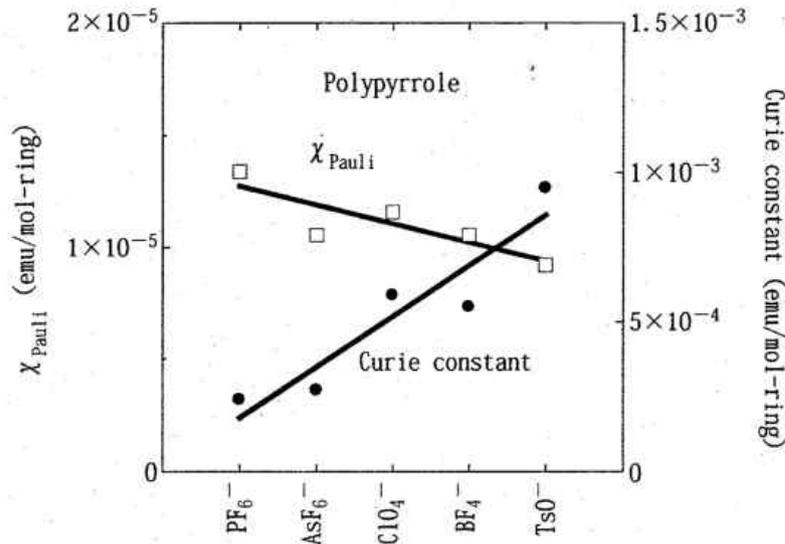


ドーパント種に依存してキュリー磁化率成分が大きく変化する。温度依存性は、 $\chi_{\text{Pauli}} + C/T$ で良く再現される。縦軸はピロールリングあたりの磁化率なので、この $1/4$ が炭素あたりになる。

図4 種々のドーパントを十分にドーブしたポリピロールにおけるピロール環あたりのスピン磁化率の温度依存性⁷⁾

していることが見て取れる。この様に、観測された磁化率が単純にパウリ磁化率とキュリー磁化率の和で表されるのは、パウリ磁化率を与える高い結晶性領域と、非晶質領域が明確に空間的に分離されていることを示唆している。相対的に剛直な導電性高分子鎖の場合にこの傾向が強い。後で見るように、PPV や PANI 等ではこの傾向はあまり強くない。

図4のデータを再現する実験式を用いて分離したパウリ磁化率とキュリー一定数を、図5にドーパント種に対してプロットした。金属的なパウリ磁化率は高い結晶性を必要とすることから、PPy-PF₆が最もパウリ磁化率が大きく、且つキュリースピン数が少ないという実験結果は、これらのドーパント種の中で PPy-PF₆ が最も高い結晶性を持つことを示唆している。詳細な構造解析がこの系で行われたのも相対的に高い結晶性に関係していると考えられる。反対に、PPy-TsO が最も結晶性が低いことを示唆する。パウリ磁化率の減少に対してキュリー一定数の変化が強いのは、パウリ磁化率の本性に依存している可能性がある。キュリー磁化率は寄与しているスピンの数に直接関係するが、パウリ磁化率には、フェルミエネルギー近辺の、全体から見ればほんの一握りのスピンの磁化のみが寄与しているため、実際に寄与しているスピンの数はパウリ磁化率の場合の何倍にも相当する。



PF₆⁻ から TsO⁻ (TolueneSulfonic acid) に移るにつれパウリ磁化率成分が減少し、キュリー成分が増大している。結晶部分と非晶質部分の割合とドーパント種との相関を示唆する。縦軸はピロールリングのあたりなので、この 1/4 が炭素あたりになる。

図5 パウリ磁化率とキュリーコンスタントのドーパント種との相関

(2) ポリチオフェン (PT), ポリパラフェニレン (PPP)

図6に AsF_6 をドーブした PT と PPP のスピン磁化率を示す。基本的な振る舞いは PPy と類似しており, $\chi_p + C/T$ に従うが, キュリー磁化率の大きさは PPy-TsO 程度であり, PPy- PF_6 の結晶性の高さには及ばない。

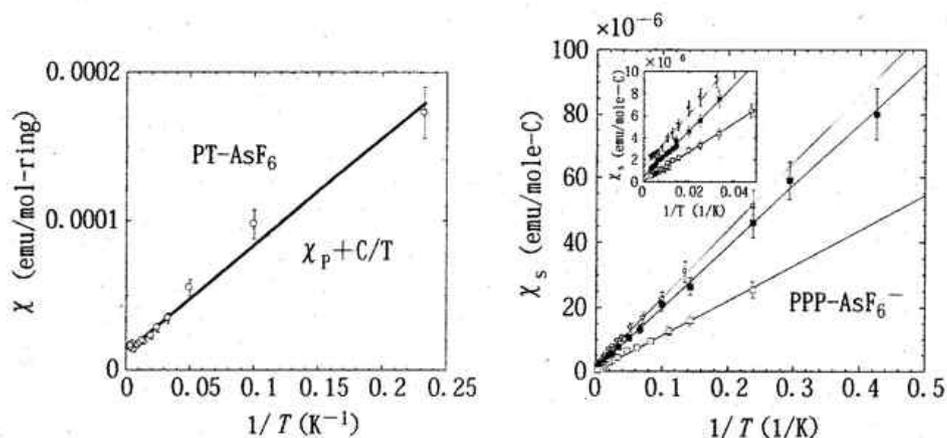


図6 (左) $\chi_p + C/T$ に従う PT- AsF_6 (電解重合) のリングあたりのスピン磁化率。PPy と同様に高い結晶性を持つ領域があると考えられる。しかし, キュリー成分が PPy- AsF_6 より大きいことから, PPy よりも多少結晶性は低い。
(右) 同様な温度変化を示す PPP- AsF_6 (化学重合) の炭素あたりのスピン磁化率 (リングあたりでは6倍)。パウリ磁化率, キュリー磁化率共に PT- AsF_6 に類似しているが, 多少結晶性は下がる。

2.1.2 ポリアセチレン (PA), ポリアニリン (PANI), ポリパラフェニレンビニレン (PPV)

これらの系のスピン磁化率は, ドーパント種に依存した振る舞いを示す。また, ドーピングの仕方も重要なファクターと考えられる。PPV の場合はクロスオーバーの振る舞いしか見出されていないが, 形状が複雑で結晶性を下げる傾向にある H_2SO_4 の場合に高い電気伝導度を示すことと関連している可能性がある。

(1) ポリアセチレン

図7に白川法で合成したポリアセチレンに2種のドーパント ClO_4 と K を入れた場合のスピン磁化率を示す。両者は顕著に対照的で, PA- ClO_4 は PPy と同様に $\chi_p + C/T$ に従うが, PA-K はパウリ磁化率とキュリー磁化率の間を移り変わるクロスオーバーを示す。

ヨウ素をドーブした場合も, PA- ClO_4 と同様に $\chi_p + C/T$ に従うことが確認されている。しかし, SQUID 磁化率なので, 反磁性差し引きの精度が絡むこの結果の判断は慎重に行う必要がある。なお, 類似の現象は PANI でも見られる。

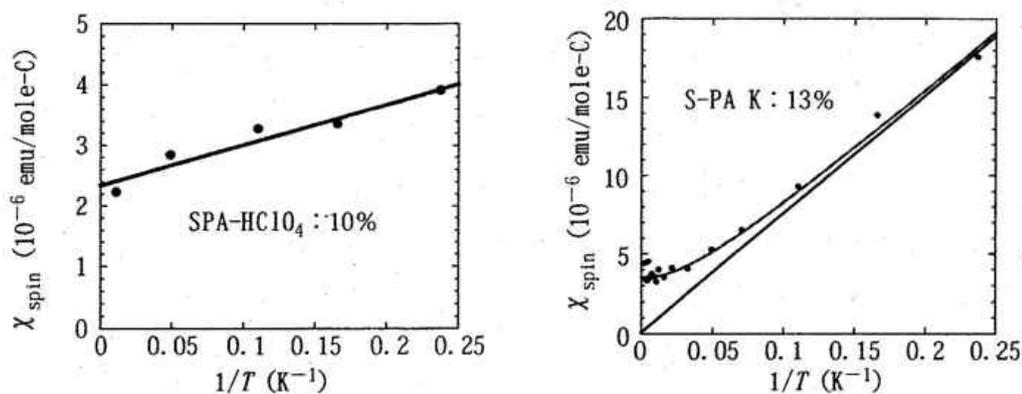


図7 (左) $X_p + C/T$ に従う PA-ClO₄ (白川法) の炭素あたりのスピン磁化率。キュリー磁化率の大きさは PPy-AsF₆ よりかなり小さく、より高い結晶性を持つと考えられる。パウリ磁化率の大小は、それぞれの系のバンド幅に依存するので、一概には判断できない。
(右) 同様に白川ポリアセチレンにカリウムをドーパした PA-K のスピン磁化率。PA-ClO₄ とは対比的に、 $X_p + C/T$ には従わず、クロスオーバーを示す。

(2) ポリアニリン

図8は PANI に CSA (camphorsulfonic acid) をドーパした場合で、溶媒の NMP (N-methylpyrrolidone) の除去の程度を変えた「Wet」と「Dry」のスピン磁化率を示す¹¹⁾。この場合も、ドーパント種の違いにより、スピン磁化率の振る舞いに変化する。また、ドーパントが同じ PANI-CSA であっても、空气中 135 度 C で熱処理をすると3日から14日で $X_p + C/T$ 的な振る舞いからクロスオーバーに完全に切り替わることが報告されている¹²⁾。これは、明ら

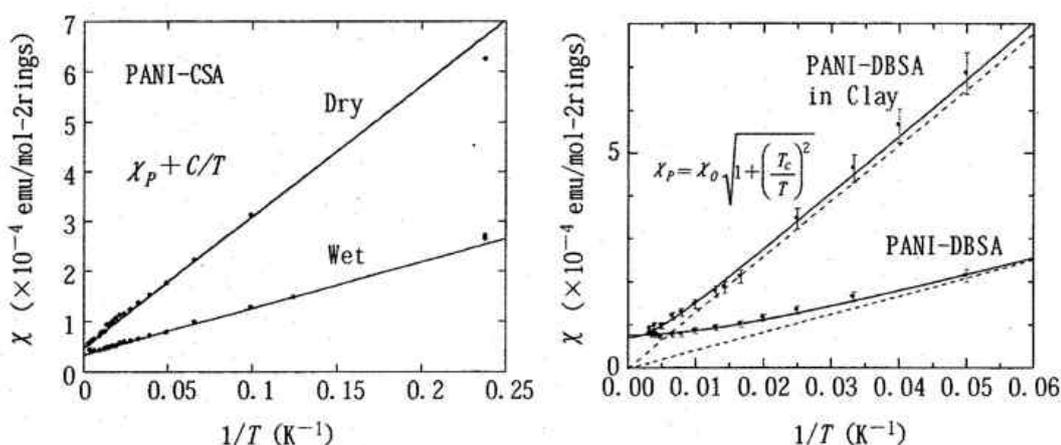


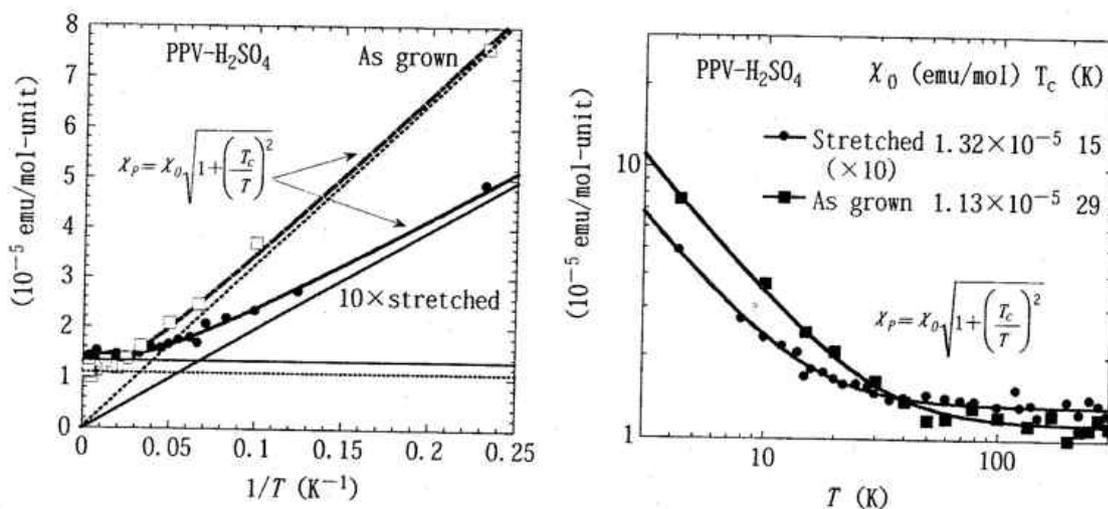
図8 (左) PANI-CSA のスピン磁化率¹¹⁾。Wet と Dry は、PANI-NMP-CSA 溶液からフィルムを作成し、溶媒の NMP の乾燥の程度を表す。完全に乾燥させるとキュリー磁化率が増加する。溶媒分子が PANI-CSA の結晶性にも影響を与える。しかし、どちらも $X_p + C/T$ に従うことから、結晶領域は比較的乱れが少ないと考えられる。

(右) PANI-DBSA (dodecylbenzensulfonic acid) のスピン磁化率 (試料は、高麗大学の Jinsoo Joo 氏提供)。明らかに PANI-CSA とは異なり、高温 ($1/T < 0.01$) では一定値に近づき、低温 ($1/T > 0.03$) では原点を通る直線 (キュリー則) に漸近し、両者の間のクロスオーバーが起こっている。粘度の層間で合成した PANI-DBSA も、キュリー成分は増加するが、基本的な振る舞いは変わらない。

かに構造変化がスピン磁化率の温度依存性に影響を与えていることの証拠である。局所的な欠陥が少ない PANI-CSA に加えた熱処理が、熱劣化による結晶中の欠陥の増加により、 $\chi_p + C/T$ 的振る舞いからクロスオーバーに変えたと理解できる。

(3) ポリパラフェニレンビニレン

図9は硫酸をドーブした PPV のスピン磁化率を表す。1つは未延伸のフィルムで、もう一つは10倍に延伸した後でドーブしたフィルムで測定された。どちらもクロスオーバーを示すが、機械的な1軸延伸がキュリー磁化率を減少させ、パウリ磁化率の増大を引き起こしたと考えられる。実際に、電気伝導度も桁違いに増加することに対応しており、結晶領域の増大と共に、図9(右)からくみ取れるように、キュリー磁化率が出現する温度も低下している。これは、結晶領域内の乱れも減少していることを示唆する結果である。



As grown は合成で得られたフィルムにそのまま硫酸をドーブし、10 × stretched は10倍に1軸延伸した後で硫酸をドーブした試料を表す。

(左) パウリとキュリー磁化率の和ではなく、明確なクロスオーバーを示す。10倍に延伸することにより、キュリー磁化率が減少し、パウリ磁化率が増大していることが分かる。

(右) スピン磁化率対温度プロット。キュリー磁化率が出現する温度 T_c の解析。延伸試料では、キュリー磁化率がより低温まで現れてこない。

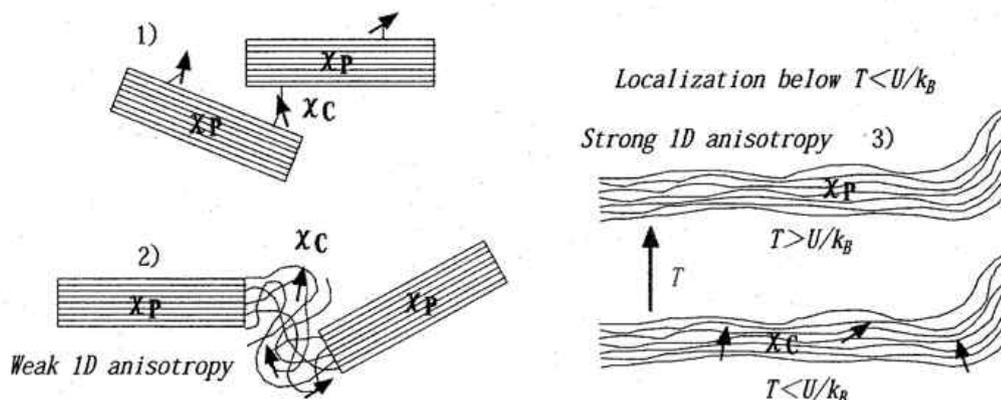
図9 ポリパラフェニレンビニレンに硫酸をドーブした2種の系のスピン磁化率の $1/T$ に対するプロット (試料は住友化学工業株の大西、野口両氏提供)

2.1.3 スピン磁化率の解釈

これまで見てきた種々の導電性高分子、種々のドーパント、そして、熱処理や延伸処理の効果から、導電性高分子とスピン磁化率の関係が見えてきたので、以下に整理してみよう。

図10に導電性高分子の結晶状態と、期待されるスピン磁化率を模式的に表す。1) は所謂、不純物や sp^3 欠陥などに起因する場合で、量的には少ないが、完全になくすことは難しい。2) は2.1.1で見てきた PPy, PT, PPP 等に代表される系のモデルである。モノマー分子が平面的な

場合が中心で、剛直な板を重ね合わせたような結晶化をするため、実現するのは準1次元的是あるが、異方的な2次元シートと考えられる。この結晶領域では、乱れの少ない高い結晶性を示すため、十分にドーピングされると金属的なパウリ磁化率を持つようになる」と理解される。一方で、高分子鎖が比較的剛直なため、結晶化を妨げる要因があると、強い非晶性を示し、隣接鎖間の電荷担体の相互作用が強く妨げられ、スピン磁化率はキュリーの的になる。

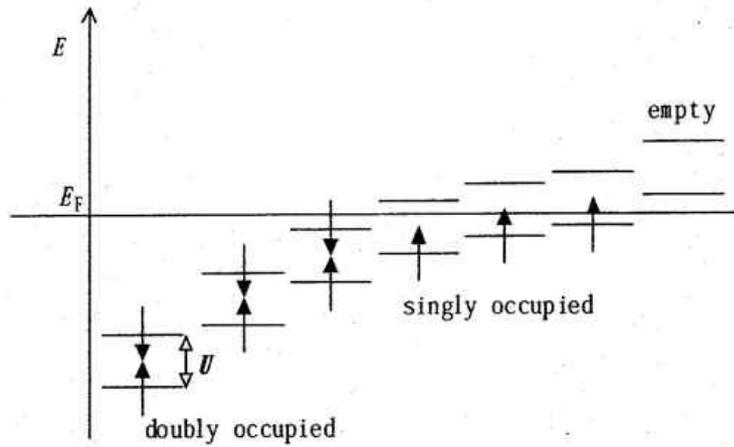


- 1) 不純物などの導電性高分子外の孤立したスピン。 2) 高い結晶性を持つ結晶領域とそれらと結ぶ非晶領域から成り、結晶領域ではパウリ磁化率を、そして、非晶領域ではキュリー磁化率を与える。この範疇の導電性高分子には、分子が平面的で、2次元的な π 電子のネットワークが出来ている。そのため、1次元的な異方性は比較的弱い。PPy, PT, PPP等。 3) 高分子鎖が単純な平面構造ではないため、剛直性が弱い。逆に言うと、フレキシブルであるため、結晶化はしやすいが、平面分子の場合のようにガッチリとした2次元的结合が出来にくく、弱い構造の歪みが入りやすい。この場合には、スピン磁化率が低温のパウリから高温のキュリー磁化率へクロスオーバーすることが予想される。

図10 導電性高分子のスピン磁化率を説明するモデル⁷⁾

図10の3)は2.1.2で見てきた系に当てはまるモデルを示す。このモデルは、上村等による半導体の電子状態を説明するために提案されたモデルが元になっている^{11,12)}。2.1.2で見た系は、モノマー分子は平面分子だけではないため、長距離で見ると構造的な自由度が高い系だと考えることが出来る。PAは、高分子鎖は比較的剛直として知られている通り、図7(左)の例のように、完全に2)の範疇の振る舞いが観測される。その一方で、図7(右)の如く3)の範疇に入る場合もある。この原因として、例えばソリトンなどの欠陥が本質的に存在するし、アルカリ金属のドーピング等では試料温度も上昇させるなど、局所的に欠陥や歪みが発生しやすくなる点が考えられる。また、PANIの場合はフェニル環の間に窒素が入り、孤立した高分子鎖は必ずしも平面構造が安定ではないことが、1)と2)の両ケースが現れる原因と考えられる。PPVも類似の条件を持つが、高い伝導度が実現するドーパント種が H_2SO_4 という複雑な構造を持つことが、結晶部分の局所的な乱れを生む原因とも考えられる。また、PANIやPPPの場合と同様に、構造的に水素原子間の立体障害が局所歪みを生み安んじ土壌にもなりそうである¹⁾。

このモデルの中心部分は、局所的結晶歪みによるアンダーソン局在にある^{11,13)}。結晶が完全



局所的な構造の乱れに起因する電子の局在化に伴い、各エネルギー準位に2つ目の電子が入る際にはクーロン反撥エネルギー U だけ上昇する。温度 T が U/k_B 以下になると、フェルミエネルギー近辺 U 内に位置する準位には2つ目の電子が入れないため singly occupied 状態が出現する。これらの電子は、 T が U/k_B 以下でキュリー的なスピン磁化率を与える。一方、 T が U/k_B 以上では U が熱エネルギー以下になるので、通常のパウリ磁化率に移り変わる。

図 11 図 10 のケース 3) の基礎となる上村理論の模式図¹³⁾

に周期的な構造を持つ場合には、バンド内の電子状態は均一に分布し、電荷担体の波動関数は試料全体に広がっている（言い換えると、自由に結晶全体を動ける）。しかし、局所歪みがあると、電荷担体はそのサイトにトラップされ、波動関数もその領域に閉じ込められる（その範囲内でしか動けなくなる：アンダーソン局在^{11,13)}）。通常の金属中の電子状態では上向きスピンと下向きスピンが対になってシングレット対を構成し、パウリ磁化率が現れる。しかし、トラッピングサイトに閉じ込められた波動関数が原因で（狭いところに2つの電荷担体を押し込めるにはエネルギーが必要）、対を作る2つめの電荷担体はそのサイトに来るためには両電荷担体間のクーロン反撥エネルギー U だけエネルギーが高くなる。それを温度に焼き直した $T_c \sim U/k_B$ 以下の温度では、最も高いエネルギーを持つフェルミエネルギー E_F の上下 U 程度の幅のエネルギー準位に異常が起こる。図 11 に模式的に示したように、その範囲では電子は孤立して入らざるを得なくなり、パウリ磁化率の代わりにキュリー磁化率を示すことになる。

これらのスピン磁化率の特徴と解釈は、ESR 線幅から得られるダイナミクスと矛盾は無く、良い一致を示すことを見ていこう。

2.1.4 状態密度 $N(E_F)$ と濃度依存性

これまで、多くの十分にドーブした導電性高分子が、金属で期待されるような温度に依存しないパウリ磁化率を示すことを見てきた。表 2 に種々の導電性高分子のパウリ磁化率から換算したフェルミエネルギーにおける状態密度 $N(E_F)$ の大きさをまとめた¹⁾。ポリマー内の炭素原子あたりの数値を示す。但し、PPy や PT, P3MT 系では伝導パスになっていない 5 員環の窒素

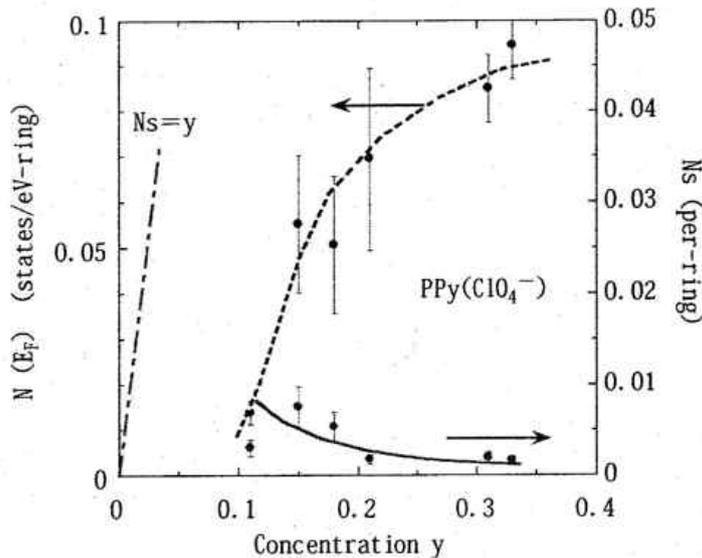
表2 種々の導電性高分子+ドーパントのフェルミエネルギー E_F における状態密度 $N(E_F)$
 (単位は、モノマーユニット骨格内(側鎖は除外)の1つの原子当たり、単位エネルギー当たり、
 スピン両方向当たりの状態数 (states/eV/(C + N)))

例えば、ポリアニリン (PANI) では、6つの炭素と1つの窒素の合計7を表の値に掛けるとアニリン
 ユニット当たりの状態密度になる。ピロールやチオフェンの窒素や硫黄原子は伝導経路から外れ
 るため含めない。状態密度はパウリ磁化率 χ_p から次の関係式を用いて導出した： $\chi_p = N_0 \mu_B^2 N(E_F)$
 $= 3.24 \times 10^{-6}$ emu/mole-C が $N(E_F) = 0.1$ states/eV/(C + N) に対応し、 N_0 はアボガドロ数で、
 μ_B はボーア磁子。下線を引いた値は SQUID による。

	PA	PPP	PPy	PT	P3AT	PANI	PPV
AsF ₆ ⁻	0.1	0.05 0.03	0.09	0.23 0.05 0.11			
I ₃ ⁻	<u>0.09</u>			≤ 0.02*	0.01		
PF ₆ ⁻			0.18 0.13		0.08		
ClO ₄ ⁻	<u>0.12</u>		0.10	0.12	0.09		
BF ₄ ⁻			0.05 0.08		~ 1.5	0.14 0.12	
TsO ⁻			0.05 0.08				
Cl ⁻						0.08 0.20	
CSA ⁻						0.04	
HSO ₄ ⁻			0.06			0.19	0.05 0.06 [10 倍延伸]
Br ₃ ⁻	<u>0.1</u>						
Na ⁺ (K ⁺)	0.07	(≤ 0.03*)					

や硫黄原子は含めない。状態密度の大きさは、ほぼ π 電子系のバンド幅の逆数に比例している
 で、数値の小さい PA 系は比較的バンド幅が広く、数値の多きな PANI 系はバンド幅が狭い傾向
 を反映していると考えられる。一方で、導電性高分子のスピン磁化率には常にキュリーの磁化率
 の寄与が観測され、試料が完全に一樣ではないことも示唆している点を考慮する必要がある。
 なお、数値の出所は元文献 (1) を参照していただきたい。

図 12 に PPy-ClO₄ のドーピング濃度依存性を示す。ドーピングによって注入された電荷は、
 非縮退系導電性高分子である PPy においてはポーラロンとして試料内に蓄えられる。ポーラ
 ンやバイポーラロンの広がり、結合交代が入れ替わることによる系のエネルギー上昇と、電荷
 担体が広がることによる運動エネルギーの低減との兼ね合いで決まり、通常、4 ユニット程度
 の広がりを持つと考えられている¹⁴⁾。図 12 において約 10% あたりから急激に状態密度が増大す
 るが、それをドーパントの平均間隔に直すと、ピロールユニット 7-8 個に相当する。この数値は、



PPy リングあたり約 10% 強のドーピングによりパウリの磁化率が現れる。それを換算した状態密度は 15% 以上で急激に増大し、飽和する。それに伴い、キュリー磁化率成分は急減する。原点から引いた一点鎖線は、ドーピングによって導入された電荷が全てスピンを持つ電荷担体に変ったとしたときの変化を示す。

図 12 フェルミエネルギーにおける状態密度 (1.4 式参照) とキュリー定数のドーパント濃度依存性

ポーラロンの 4 ユニット程度の広がりから考えると、ポーラロン、バイポーラロンが互いの波動関数の重なりが大きくなり、金属的な広がった波動関数に変わることを示唆している。

2.2 ESR 線幅

ESR の線幅の解析により、導電性高分子にドーパされた電荷担体のダイナミクスを知ることが出来る。表 1 に見たように、ダイナミクスは多様な形で線幅に現れてくる。また、それぞれの機構は電子状態に強く依存するので、電子状態を探る手段でもある。

ESR 線幅は、静的には、静止した電子スピンの隣接電子スピンとの双極子-双極子相互作用や核スピンとの超微細相互作用により作られる。多くの場合に、ガウス分布曲線と呼ばれる正規分布に近い形を示す。本稿で考える電子は金属、或いはそれに近い電子状態を持ち、結晶中を動き回ったり、交換相互作用を介して動くことにより、他の磁気モーメントが作る様々な局所磁場を短時間の内に経験する。その結果、「運動により平均化された局所磁場」を見る。運動が速ければ速いほど、また、運動する空間領域が広ければ広いほど局所磁場の平均値の分布は狭く、シャープなスペクトルを与える。これから見て行く ESR 線幅は、周囲の磁気モーメントの局所磁場が運動により平均化されほとんど消え去った後、緩和現象によりエネルギー準位に生ずる有限の寿命幅に起因して生ずる。以下に、どの様な機構が緩和を引き起こし、そこからどの様に電子のダイナミクスの情報を引き出すかを見ていこう。

2.2.1 エリオット機構^{15,16)}

ESR 信号は、磁場中に置かれた試料内の電子スピンの、磁場に平行な状態から反平行な状態に励起される際に吸収する電磁場のエネルギーを観測している。継続的に電磁場が吸収されない時には、吸収が「飽和」して信号が消えていく。そこで、継続的な吸収を確保するために、スピン系から格子にエネルギーが流れる「スピン格子緩和」現象が重要になる。エリオット機構は、その様な緩和機構の 1 種で、スピンと分子や結晶内の軌道運動とが結合する「スピン軌道相互作用」によって起こる。

金属中の電荷担体が不純物、格子欠陥、格子振動などにより散乱される時、軌道運動の散乱がスピン軌道相互作用を介してスピンの遷移を誘起するためにスピン格子緩和が起こる。スピン格子緩和現象は別の言葉で表現すると、磁場中の電子の励起準位（ゼーマン準位と呼ばれ、スピンが磁場に平行な場合が基底状態で、反平行が励起状態）の寿命を決める現象と言える。スピンの励起準位に滞在できる時間（寿命） Δt が短くなるということは、ハイゼンベルグの不確定性原理（「初めに」の脚注も参照） $\Delta p \Delta x \sim \Delta E \Delta t \sim \hbar$ から、そのエネルギー準位の幅が $\Delta E \sim \hbar / \Delta t$ だけ大きくなることに相当する。ゼーマン準位間のエネルギー差に電磁波のエネルギーが共鳴するので、準位の広がりこそっくり「スピン格子緩和率 $1/T_1$ 」による ESR 線幅の広がりとして現れる：^{15,16)}

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma_e T_2} \approx \frac{1}{\gamma_e T_1} = \alpha \left(\frac{\lambda}{\Delta E} \right)^2 \tau^{-1} = \alpha (\Delta g)^2 \tau^{-1} \propto \rho \quad (8)$$

ここで、 $1/T_2$ はスピン-スピン緩和時間と呼ばれる量で、緩和時間に由来する ESR 線幅を与える。金属中の電子の場合には、非常に速い運動をするため、緩和時間以外の磁氣的相互作用による静的な幅は無視でき、ESR 線幅は緩和時間のみにより支配される。 α はエネルギーバンドの形に依存する数係数、 λ はスピン軌道相互作用定数、 ΔE はスピン軌道相互作用が関与する励起状態と基底状態のエネルギー差、 τ は電子が散乱される平均時間間隔、 $\Delta g = \lambda / \Delta E$ はスピン軌道相互作用による g-シフト（共鳴磁場シフト）、そして、 ρ は金属の電気抵抗率を表す。

(8) 式から、導電性高分子の ESR 線幅がエリオット機構で緩和している場合は、線幅の温度依存性から電気抵抗の温度依存性を定性的に知ることが出来る。しかしながら、ESR 線幅の温度依存性が金属の電気抵抗と同じ傾向を示すと言うだけの理由で、闇雲にエリオット機構を ESR 線幅に適用するのは危険が伴う。最低限、その系が金属と解釈出来る他の実験的支持が必要になるだろう。一般的に、エリオット機構のみで ESR 線幅が支配されているかどうかは自明ではないことから、金属であることの傍証として捉えるべきで、他の多くの実験結果と合わせて検討の後に結論すべきである。

エリオット機構による解析をする上で、もう一つ注意すべき点がある。それは、原理的な事項

で、電子が散乱される際にスピンも反転する確率を持つわけであるが、電子系が完全な1次元系の場合には、この確率を与えるマトリックス要素がゼロになり、エリOTT機構が効かなくなるのである。実際に、2.1.2で扱ったスピン磁化率がクロスオーバーを示す系の場合には、電子系の1次元性が非常に高いためか、明確にエリOTT機構が効いていると思われる系は見出されていない。一方、2.1.1の系は異方的な2次元電子系を構成するため、エリOTT機構で解釈できるケースが多い。

以下にエリOTT機構が線幅を支配していると考えられるデータを見ていこう。

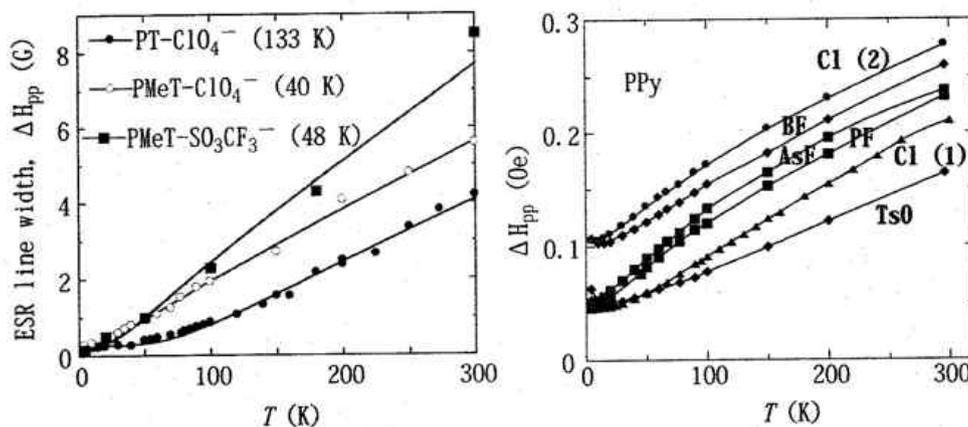
(1) ポリピロール, ポリチオフェンなど^{17,18)}

図13に2.1.1で確認した、全温度領域でパウリ磁化率が観測される異方的2次元電子系のESR線幅の温度依存性を示す^{17,18)}。硫黄を含む5員環ポリマーの場合は、1次元フォノン散乱による電気抵抗の温度依存性、

$$\rho = \rho_0 + \rho_{1D},$$

$$\rho_{1D} \propto \frac{1}{\cosh(T_w/2T) \sinh(T_w/2T)} \quad (9)$$

で良く再現される¹⁷⁾。ここで、 ρ_0 は不純物などによる残留抵抗、 ρ_{1D} は1次元フォノン散乱による抵抗を表し、 T_w は、波数 $2k_F$ の1次元フォノンの角周波数 ω_0 を温度 $T_w = \hbar\omega_0/k_B$ に直したものである。 T_w は100K程度の大きさを持ち、ポリアセチレンの場合とも矛盾はない¹⁷⁾。PPyの場合もおおよそその温度依存性は(9)式と矛盾は無いが、若干上に凸になっている。VSC抵抗との比較から、温度の平方根に比例した電気抵抗とコンシステントである¹⁸⁾。両者の線幅

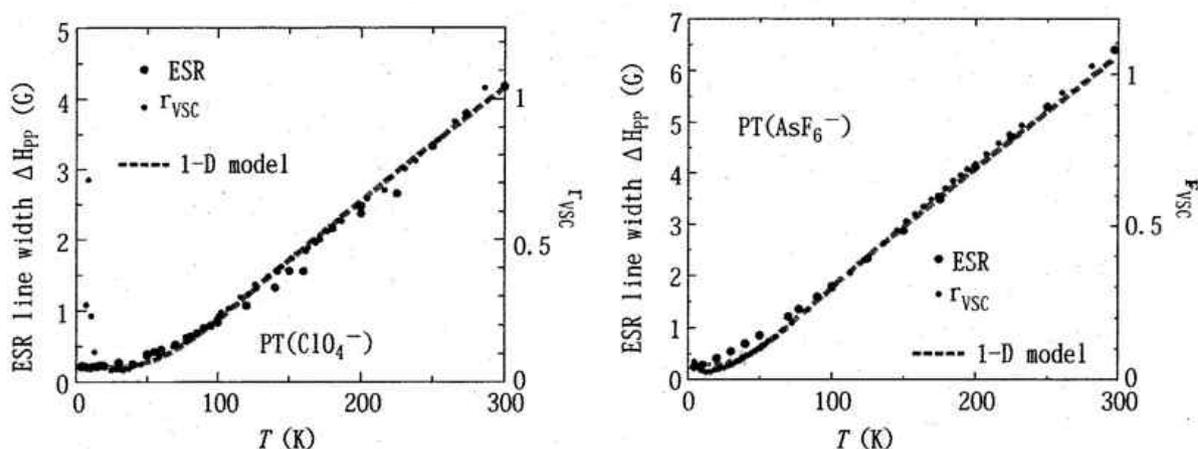


左の図中の曲線は、1次元金属を仮定したときに予想される電気抵抗率の温度依存性をフィットしたもの^{17,18)}。ESR線幅の温度依存性を良く再現していることが分かる。括弧内の温度は、波数 $2k_F$ の1次元フォノンの角周波数 ω_0 を温度 $\hbar\omega_0/k_B$ に直したものである。(右)のPPyの場合も通常の金属で期待される温度上昇に伴うフォノン散乱の寄与に対応する増加が見られる。これらのESR線幅の絶対値の10倍以上に及ぶ差異は、線幅の原因がスピン軌道相互作用だと考えると良く理解できる。

図13 パウリ磁化率が観測される(左) PT-C10₄⁻, PMeT-C10₄⁻, PMeT-SO₃CF₃⁻, と(右) 種々のドーパントをドーブしたPPyのESR線幅

の絶対値はこの後の(3) スピン軌道相互作用の考察で議論する。

図14にPTに ClO_4^- と AsF_6^- をドープした2種の系のESR線幅を、結晶内の電気抵抗を観測する試みとして報告されているVSC (Voltage Shorted Compaction) 法で求めた電気抵抗の温度依存性と比較した。VSC法は、試料膜表面に極々薄く銀ペーストを塗り、結晶粒界を銀ペーストの微少粒でバイパスすることにより、通常の導電性高分子の電気抵抗を支配している粒界の半導体層の影響を減らす方法である。多くの研究者も試みたが、必ずしも評価できる結果が出なかったが、当時中央大学に在職していた増淵伸一氏はESR線幅の温度依存性を再現する良質のデータを得ることに成功した。図14の2つのデータに代表されるように、ESR線幅とVSC抵抗の定性的一致は非常に良く、ESR線幅がエリオット機構で支配され、VSC抵抗が結晶内電気抵抗を見ている可能性を示唆するデータである。



多結晶の導電性高分子の結晶部分の電気抵抗を調べる試みとして、試料表面に銀ペーストを非常に薄く塗布するVSC法による抵抗の測定がある^{16,17)}。ESR線幅がエリオット機構で支配されているとすると、その温度依存性は電気抵抗の温度依存性で再現されるはずであり、これらのデータはその可能性が高いことを示す。他の系でも同様の一致が見出されている^{16,17)}。

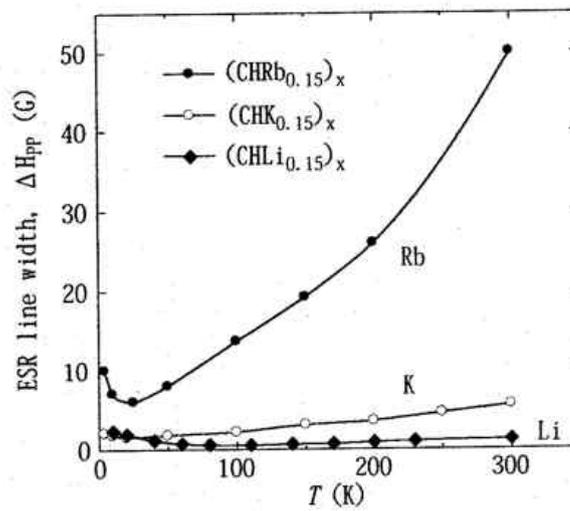
図14 PT- ClO_4^- (左) と PT- AsF_6^- の ESR 線幅と VSC 抵抗、1次元フォノン散乱との比較¹⁶⁾

※カラーの図は巻頭ページ参照

(2) ポリアセチレン¹⁹⁾

図15に示したのは、2.1.2の範疇では唯一エリオット機構で解釈されているアルカリ金属イオンをドープしたPAである。図7(右)に示したカリウムをドープしたPAではクロスオーバーが観測されている。しかし、文献18で報告されたESR線幅の温度依存性はいかにもアルカリ金属イオンのスピン軌道相互作用の元素依存性を良く再現しており、エリオット機構が支配的と解釈されている。低温領域で電気抵抗の増大が観測されるが、これは、2.1.2で見た磁化率のクロスオーバーを起こさせる要因が顔を出している：温度がクーロン反撥エネルギー U と同程度の低温で電荷担体の局在が効いてきて電気抵抗が増大する。アルカリ金属をドープしたポリアセチレンは3本の鎖がアルカリ金属の1次元アレイを囲む様な構造が報告されており²⁰⁾、アルカ

リ金属イオンと高分子鎖の結合は十分強いと考えられる。この点は、電子系が、より3次元的になりエリオット機構が効きやすいことと、アルカリ金属のスピ軌道相互作用が直接電気抵抗に現れてくる理由を説明する。



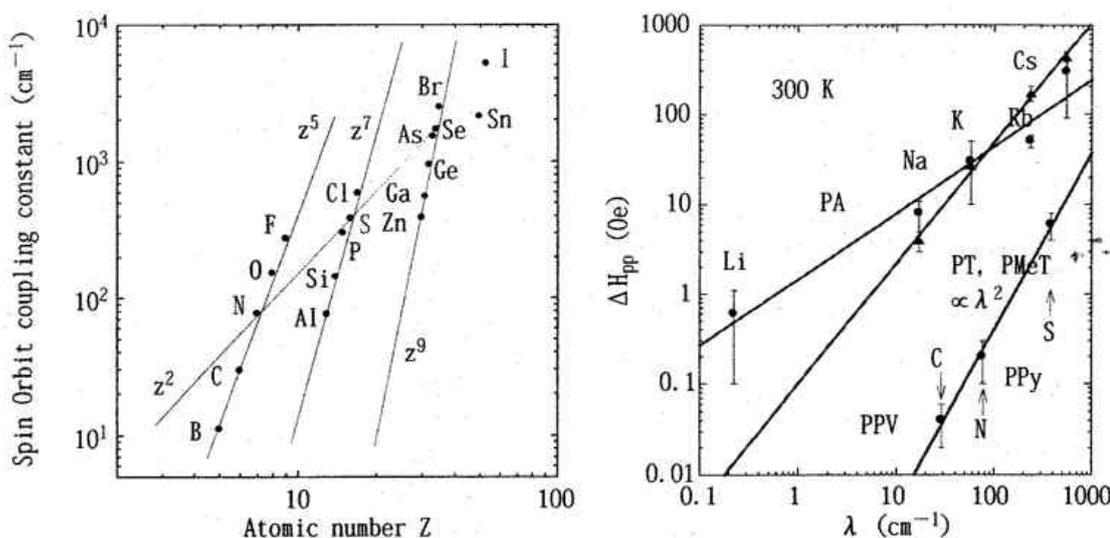
Li, K, Rbの順番にESR線幅が広がっている。この傾向は、エリオット機構を支配しているスピ軌道相互作用の大きさが原子番号の冪乗で増加することと一致するため、エリオット機構が支配的だと解釈されている¹⁹⁾。

図15 アルカリ金属をドーブしたポリアセチレンのESR線幅

(3) スピ軌道相互作用の考察⁷⁾

図16に、エリオット機構に起因する線幅の大きさを決める重要な因子である、スピ軌道結合定数 λ [cm^{-1}]と原子番号の関係を整理した²¹⁾。アルカリ金属をドーブしたPAでは、PAの炭素原子よりも、PA骨格上の π 電子と強く相互作用したアルカリ金属イオンの原子軌道のスピ軌道結合定数が線幅を支配していることが分かる。

AsF₆等のアクセプター分子をドーブした場合には事情が大きく異なる。ドーパントと高分子鎖骨格上の π 電子の結合は非常に弱いため、高分子骨格上にスピ軌道相互作用が大きい元素があるかどうか重要になり、C, N, Sの順番で原子番号の2乗に比例していることが読み取れる。ドーパント分子内の重い元素が効かないことは図13に明確に示されている。高分子骨格に硫黄を含むPT, PMeTと、窒素を含むPPyを比較すると、骨格にスピ軌道相互作用が小さいPPy系では、原子番号の大きなAsF₆をドーブしてもESR線幅は常にPT, PMeTの1/10以下にしかない。PT, PMeTやPPy系は、電気伝導度の大きさ、パウリ磁化率の大きさに本質的な差はないのにも関わらず、10倍以上も異なる線幅を持つ原因は、エリオット機構以外の他の線幅の機構では説明が付かない。この点は、反対に、2.1.1項で見たPT, PPy等の系では、ESR線幅がエリオット機構で支配されていることの明確な証拠と言える。



周期律表の同一の周期内では、原子番号 z の非常に強い冪乗に依存する。周期表の窒素の VA 族を縦に辿ると、ほぼ z^2 に依存して増加することが分かる。(右) 種々の導電性高分子において、スピン軌道相互作用を支配している元素のスピン軌道結合定数と ESR 線幅の関係。ポリアセチレンに Li から Cs までのアルカリ金属 (電子ドナー) を入れた場合は、Li を除けばほぼアルカリ金属の原子番号の 2 乗に依存する。同様な解析を電子アクセプタードープの系についても試みると、ドーパント内の原子ではなく炭素、窒素、硫黄で z^2 の依存性が見出された⁷⁾。

図 16 (左) 原子番号 z とスピン軌道結合定数 λ の関係²¹⁾

2.2.2 スピン拡散^{1-3,22-25)}

導電性高分子は構造上 1 次元性の強い電子状態を持つ。そのため、高分子中の電子の運動は準 1 次元的になる。図 17 に説明するように、隣接するスピンの互いの位置に作り出す双極子磁場の大きさや方向はスピンの高分子内の運動に伴い時間変化をするため、線幅の原因となるスピン-スピン緩和が起こる。この緩和に伴う線幅は図 17 (右) に模式的に示すように、局所磁場がどのような時間的変化をするかに強く依存する。導電性高分子の場合に特徴的な、準 1 次元的な電子スピンの拡散運動がある場合には、ESR 線幅は、

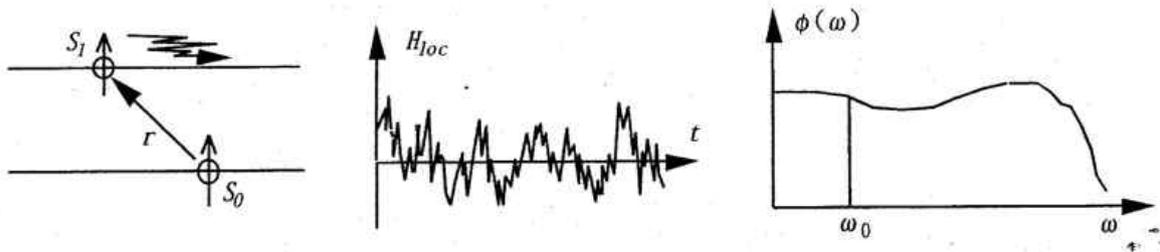
$$\phi_{q1D}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{4D_{//}D_{\perp}}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\omega/2D_{\perp})^2}}{1 + (\omega/2D_{\perp})^2}} \quad (10)$$

に比例することが知られている^{1-3,22-25)}。一見、複雑な形をしているが、 D_{\perp} を境に、高周波側と低周波側の 2 つの極端な条件を考えると、様子が分かりやすい。周波数が高い極限では、

$$\phi_{q1D}(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2\omega D_{//}}}, \quad \omega \gg D_{\perp} \quad (11)$$

と近似でき、低い極限では一定値、

$$\phi_{q1D}(\omega) \approx \frac{1}{\sqrt{2D_{\perp}D_{//}}}, \quad \omega \ll D_{\perp} \quad (12)$$

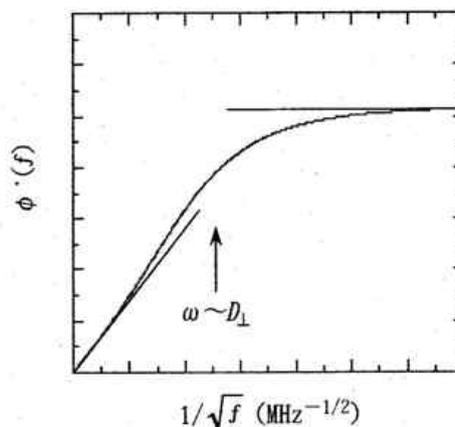


(左)2本の隣接する高分子鎖上をスピンの0とスピンの1が拡散運動をしている場合の模式図。距離 $r(t)$ 離れたスピン間には距離とスピンの向きが互いになす角に依存した局所磁場 H_{loc} を互いに及ぼし合う。(中) スピン0が感じるスピンの1の作る磁場の時間依存性。双極子-双極子相互作用の場合は、大きさ、符号の両方がこれらのスピンの運動に伴い時間のランダムな関数として変化する。この様な局所磁場の時間依存性は、多くの振動数の波の重ね合わせにより再現できる(フーリエ合成)。言い方を変えると、スピン0は色々な振動数の局所磁場を感じている。(右) この様な時間依存する局所磁場のフーリエ成分 $\phi(\omega)$ を角振動数 ω に対して表すことが出来る。ESRの測定磁場 ω_0 のフーリエ成分の大きさに比例したスピン格子緩和やスピン-スピン緩和が起こり、線幅を広げる。

図17 スピン拡散とESRの線幅(スピン-スピン緩和率)の関係²⁴⁾

になる。図18に(10)式の様子を示す。以下に、種々の1次元性の高い系について、測定周波数を広い範囲にわたり変化させて、高分子鎖上の1次元拡散率 $D_{||}$ と鎖間を飛び移る鎖間拡散率 D_{\perp} の温度依存性を中心に見ていこう。対象となる系は2.1.2で見たような局所的な乱れが発生しやすいために高い結晶性領域が出来にくく、鎖間結合が弱い準1次元系に限られる。

スピン拡散機構で見ているスピンのダイナミクスは、 D_{\perp} よりも短い時間で観測すると、スピンは一本の高分子鎖上を動き回っているように見えるが、 D_{\perp} よりも長い時間で見ると、隣接する鎖に飛び移ったり、戻ってきたり、といった鎖間のダイナミクスの影響による局所磁場の揺らぎの変化を見ていることになる。

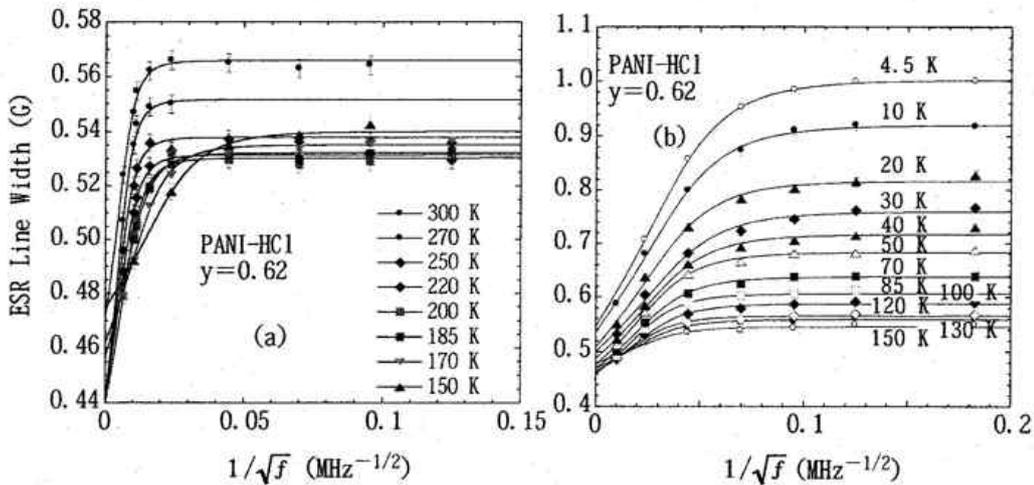


横軸が逆数なので、 D_{\perp} を境に、高周波数領域は原点の近くで直線的に増加し、低周波数領域は水平線を引いた右端で一定値になる。高周波領域の直線から鎖内のスピン拡散率 $D_{||}$ が、低周波領域の一定値から鎖間の拡散率 D_{\perp} が見積もれる。

図18 スピン拡散緩和機構で支配されるESR線幅を周波数の平方根の逆数に対してプロットした様子

(1) PANI-HCl^{1,24-28)}

図 19 にスピン拡散機構による解析が生かされた例として、PANI-HCl の ESR 線幅の周波数および温度依存性の結果を示す²⁴⁾。脱ドーブされたエメラルディン・ベース (EB) を適度な pH の水溶液で平衡にして陽子付加を行い、ホールをドーブする²⁹⁾。全ての温度領域で図 18 に示した (10) 式の関数系で再現されている。高周波側の直線の傾斜が緩いほど高分子鎖上の拡散率が速いことに対応するので、150K あたりに拡散率のピークが有ることを示唆している。



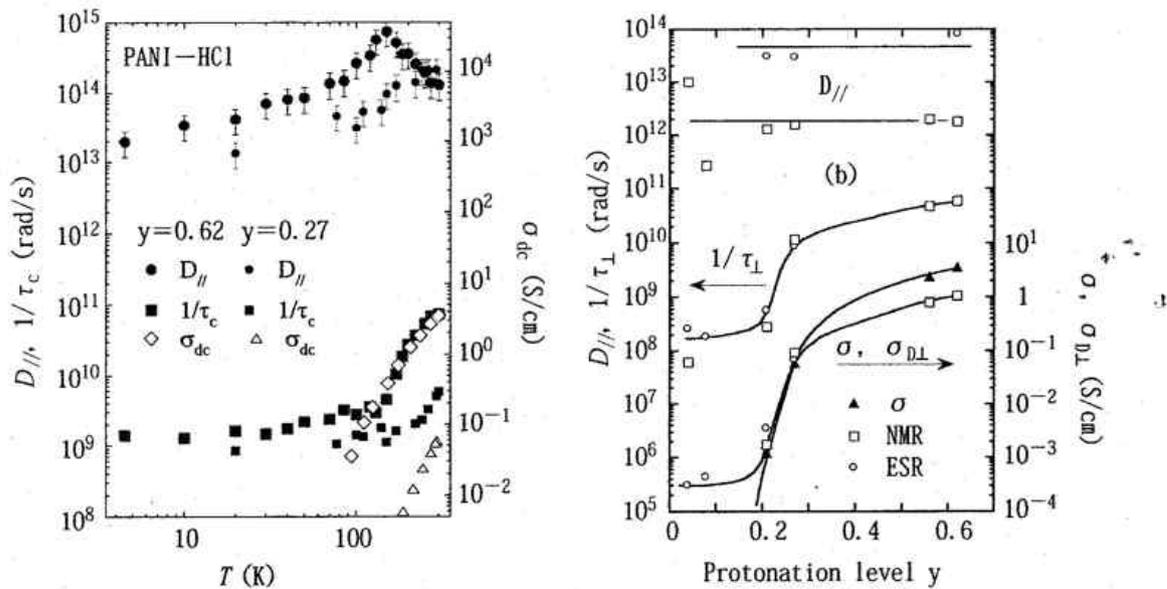
横軸は、周波数の平方根の逆数。原点よりの高周波数側では図 18 の様に直線的に伸びていき、右側の低周波領域では一定値に落ち着く。(左) 150K 以上、(右) 150K 以下。これらのデータは、約 30MHz から 9,500MHz の範囲で ESR 測定周波数を変えて測定した。

図 19 ポリアニリンに塩酸を用いて陽子附加 (ドーピング) した系の ESR 線幅の周波数依存性²⁴⁾

図 20 に高分子鎖上 $D_{//}$ 、鎖間 $D_{\perp} = 1/\tau$ のスピン拡散率を温度とドーパント濃度の関数として示す^{1,24-28)}。鎖上の拡散率は電気伝導度に比例する量であるが、150K にピークを持ち、高温側ではフォノン散乱による金属的な温度変化をすることを明確に示している。150K 以下では、半導体的な状態に転移していると考えられる。ドーパント濃度を約半分に減らすと、金属的な温度領域が 200K 以上に限定されることも分かった。室温では、ほとんど拡散率の濃度変化が見られないことは興味深い。

一方、鎖間の拡散率は、温度、濃度のどちらの依存性も同一の試料の直流電気伝導度の依存性と定性的に良く一致する。これは、直流電気伝導度が高分子全体の寄与と言うよりも、鎖間の飛び移りによって律速されていることを明確に示唆している。

$D_{//}$ と D_{\perp} の比を取ると、スピン拡散の異方性が得られる。室温では、濃度が 0.62 では約 10^3 程度だが、半分の 0.27 では約 10^4 以上に増大し、更に濃度が下がると急激に増大する傾向が見える。また、温度が下がるにつれ異方性は増大する。 $y = 0.62$ の PANI-HCl で 150K では約 10^5 から約 10^6 になる。



どちらも直流電気伝導度 σ の温度 (左), 濃度依存性 (右) と比較している。鎖間の拡散率 $D_{\perp} = 1/\tau$ と σ の定性的一致は大変良く, 直流電気伝導度が高分子鎖間のホッピングにより律速されていることの良い証拠となっている。なお, 遅い拡散率には測定技術上の限界があるため, $y < 0.2$ で電気伝導度が更に減少しても, 一定値で寝てしまう様子が見えている。拡散率から電気伝導度を $\sigma_{DL} = e^2 N(E_F) D_{\perp} c_L^2$ で見積もった²⁵⁾。

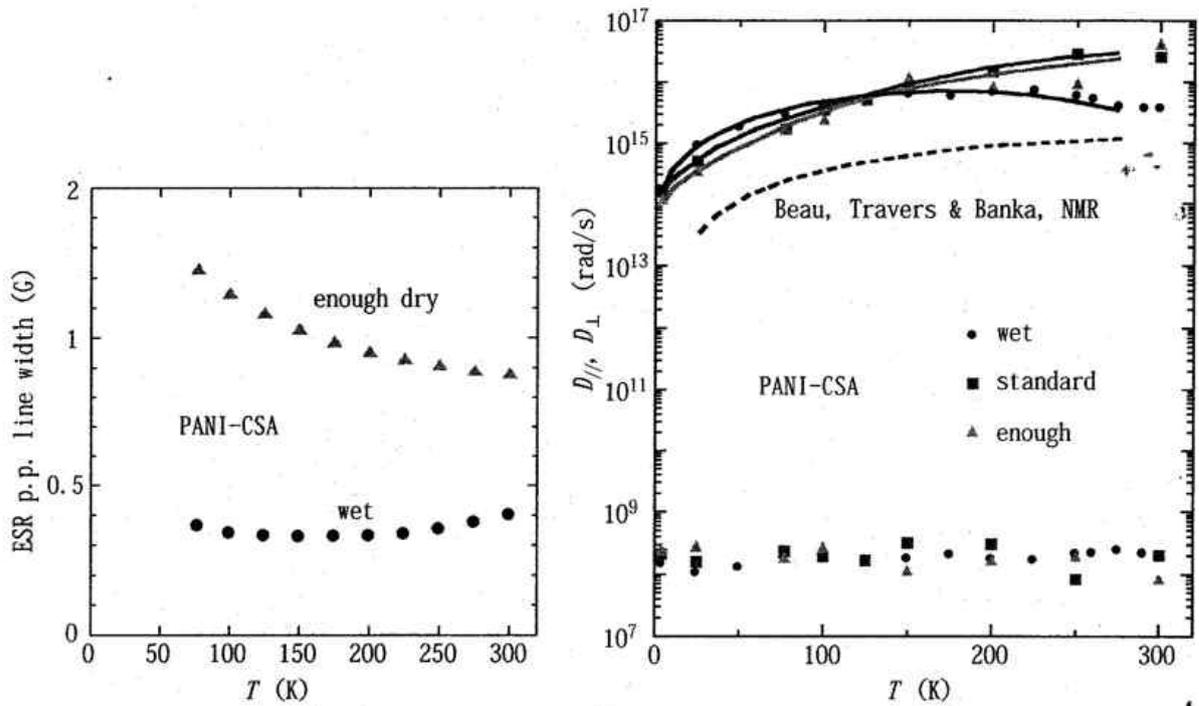
図 20 PANI-HCl の高分子鎖上の拡散率 $D_{//}$ と鎖間の拡散率 $D_{\perp} = 1/\tau$ の温度依存性 (左)²⁴⁻²⁸⁾ とドーパント濃度依存性 (右)^{24,25,27)}。

※カラーの図は巻頭ページ参照

(2) PANI-CSA

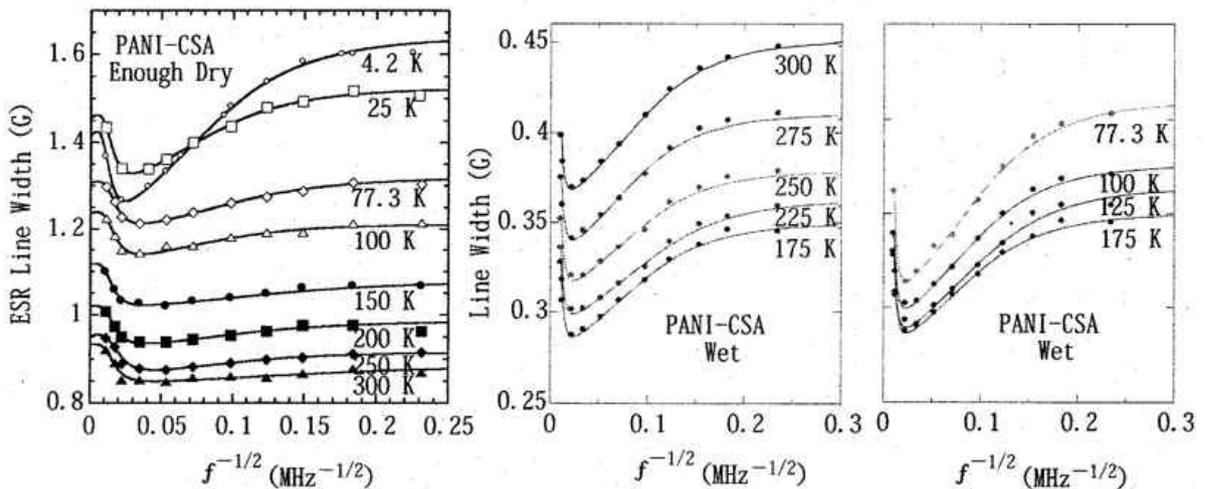
この系は, 初めて PANI で室温近辺で金属的, すなわち, 温度上昇に伴いフォノン散乱によって電気抵抗が増大する振る舞いが報告されて詳しく調べられてきた³⁰⁾。PANI-HCl とは異なり, EB と CSA (camphorsulfonic acid) を溶解させた NMP (N-methylpyrrolidone) 溶液をキャストして乾燥させる。その際に, どの程度, NMP を除去するかに依存して物性が変化することも知られている。図 21 に PANI-CSA の ESR 線幅の温度依存性を, また, 周波数依存性から求めた拡散率の温度依存性を示す。「wet」は生乾きの状態で, 「enough dry」は言葉通り十分に乾燥させた。全温度領域で両者の振る舞いは異なり, 乾燥させることにより, 付加的な線幅が加わることを示している。図 22 の ESR 線幅の周波数依存性からもう少し詳しく見てみよう。

周波数依存性だけに注目すると, 良く乾燥した Enough Dry と Wet で大きな差異は見いだせない。Wet については, 低温のデータを示していないが, 基本的に Enough Dry と同様に, 周波数依存性が強くなり, 低温でスピンの拡散率が小さくなっている。 $f^{-1/2}$ が 0.15 以上 (約 50MHz 以下) で周波数依存性が消え, 3 次元的な運動の範疇に入るため一定値に落ち着く。その周波数は乾燥具合にはほとんど依存しない。さらにこの振る舞いが全く温度に依存しないことから, 実際の鎖間のホッピングの速度を見ているのではなく, 鎖間の電子間交換相互作用がこの



$D_{//}$ の破線は NMR の緩和率の解析から導かれた値を示す³¹⁾。

図 21 PANI-CSA の ESR 線幅 (測定周波数は約 50MHz) の温度依存性 (左) と図 22 に示す ESR 線幅の周波数依存性から評価した高分子鎖上と鎖間の拡散率の温度依存性 (右)



どちらにも見られる高周波数側 (原点近く) の線幅の急増は共鳴磁場の g 値の異方性によって現れている可能性がある。

図 22 PANI-CSA の ESR 線幅の周波数依存性: 「Enough Dry」(左) 「Wet」の 175K 以上 (中), 175K 以下 (右)

現象を支配していると解釈される。その点は、図 21 (右) の拡散率の温度依存性を見ると、 D_{\perp} が乾燥具合や温度に依存しないことから確認できる。従って、図 21 の線幅の温度依存性が乾燥具合に依存しているが、その原因は、電子の拡散運動にはあまり依存せず、他の線幅の機構にあると結論される。1 つはエリオット機構であるが、図 21 (右) に見られるように拡散率が高い異方性を示すので、純粋な 1 次元系ではエリオット機構が無効になる点も良く検討する必要がある。

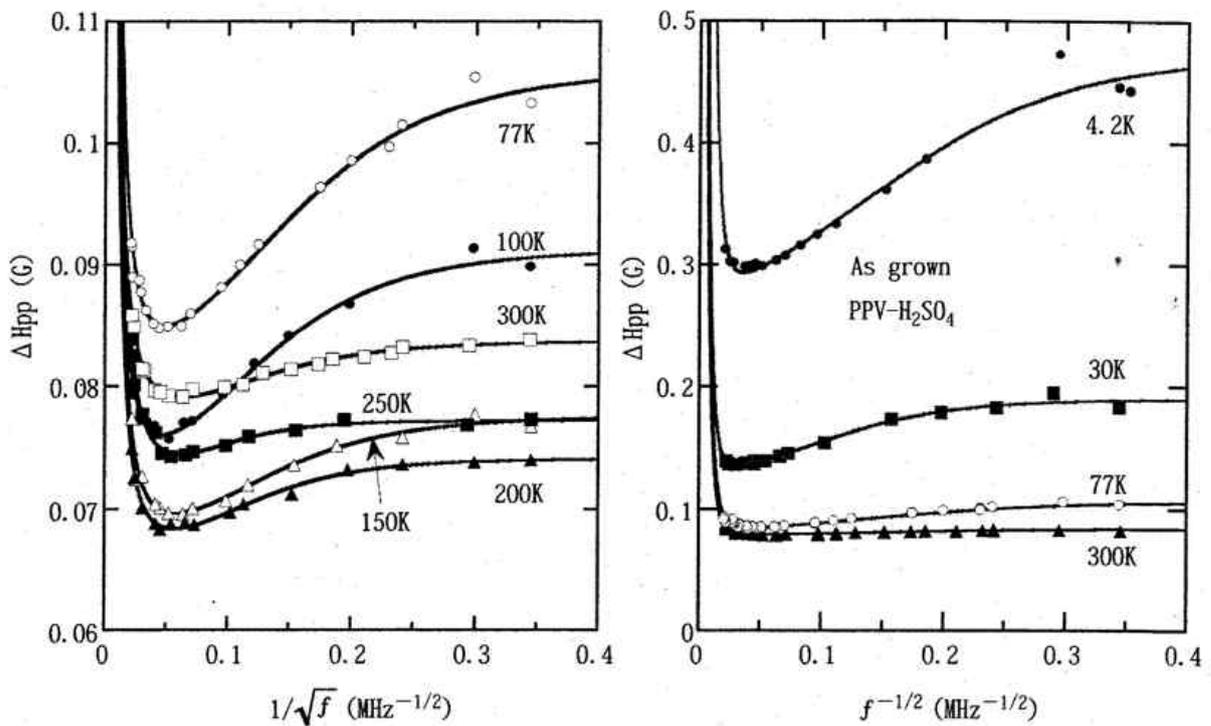
Wet の試料では、鎖上のスピンの拡散率には明確なピークが見られ、直流電気伝導度のピークが観測されることと関連し興味深い。NMR の緩和率の周波数依存性を解析しても拡散率が評価できるが、図 21 (右) に破線で示したように、ESR から求めた拡散率と矛盾のない結果を与える³¹⁾。異方性 $D_{//}/D_{\perp}$ は、室温で、 10^{7-8} 以上と非常に高いことが特徴である。PANI のスピン磁化率は作成法やドーパント種によっては局所歪みが反映されたクロスオーバー的振る舞いを示す。その原因として考えられたことは立体障害などにより鎖間の結合エネルギーが十分に高くないため、結晶化はするが多くの局所歪みを伴っており、低温でアンダーソン局在を起し易い点である。それは、鎖間の相互作用が弱く、高い異方性を持つことと一致する。これらのことから、PANI-CSA は高温領域でわずかながら金属的な抵抗の温度依存性が表れるが、ミクロに見る限り、局所歪みが多い系で、金属性は高くない、と結論される。

NMR の緩和率の結果が金属電子に特徴的なコリンハ則 $T_1T = \text{const.}$ に従うことから、金属的電子状態を持つ、と結論された³²⁾。一見矛盾するようであるが、1 次元系では、単純なコリンハ則は成り立たず、 $T_1T \propto (D_{//} \omega)^{1/2}$ と書き換えられる為、 $T_1T = \text{const.}$ は $D_{//} = \text{const.}$ を意味することになり、図 21 の結果と矛盾はしない。

(3) ポリパラフェニレンビニレン³³⁾

図 23 に硫酸をドーブした未延伸の PPV の ESR 線幅を示す。4.2K から温度上昇に伴い、準 1 次元拡散による線幅が単調に減少していることが分かる。横軸のゼロに近い高周波数領域の、直線的周波数依存性の傾斜が高分子鎖上の拡散率の逆数を与えるので、温度上昇に伴い電荷担体の鎖上の拡散率が単調増加していることを示唆する。

(10) 式を元に、未延伸 PPV- H_2SO_4 の ESR 線幅の周波数依存性から見積もった拡散率を図 24 に示す。温度上昇に伴い、単調に増加することが確認される。高分子鎖上の拡散率の大きさは室温で 10^{17} とかなり大きな値を取る。これは、見積もる際に、試料として完全な結晶を仮定しているため、緩い結合で不完全な結晶を持つ未延伸試料の拡散率としては過大評価している可能性がある。拡散率の異方性 $D_{//}/D_{\perp}$ は 10^9 以上と極めて大きい。これは、 $D_{//}$ が過大評価されている点も考慮する必要があるとはいえ、 D_{\perp} が真のスピンの鎖間ホッピングではなく、交換相互作用などにより底上げされる効果を考えると、実際にかなり大きいことは間違いないであろう。



実線は、準1次元拡散による線幅とg-値の異方性による広がり効果を加えて実験値を良く再現する。

図23 未延伸のPPVに硫酸をドーブした系のESR線幅の周波数依存性

図24中央に、PPV-H₂SO₄の10倍延伸膜のESR線幅を未延伸の場合と比較した。全温度領域でかなり延伸により増大することが分かる。この実験結果は、何らかの線幅を広げる機構が延伸によってもたらされたことを意味する。すなわち、延伸による結晶性と鎖間結合の増大により、1次元性が高すぎる為が無効化されていたエリオット機構による線幅が生き返ったという可能性が考えられる。エリオット機構であれば、電気抵抗率 ($\propto 1/D_{||}$) に比例したESR線幅が現れると予想される。10倍延伸試料の $D_{||}$ の見積もりが困難なので、近似として未延伸膜の $D_{||}$ を考えると、低温で抵抗 ($\propto 1/D_{||}$) が増大する、あるいは温度上昇につれてどんどん抵抗が小さくなる振る舞いは、図24(中)の線幅の温度依存性に類似していると見て取れる。

図24(右)に10倍延伸膜のESR線幅の周波数依存性を示す。図23の未延伸膜の場合と比較すると、線幅の大きさは増大しているが、周波数変化は4.2Kで半分程度に減少している。20Kでは急激に周波数依存性が消えており、未延伸の30Kと比較しても遙かに小さい。この結果は、10倍延伸により、局所歪みが著しく減少し、低温に於ける電荷担体のアンダーソン局在化が押さえられていることを示唆している。もう一つ見逃せない点は、4.2Kの周波数依存性に於いて、 D_{\perp} より低周波数領域(図では右端の方)で運動が3次元的になり周波数に依存しなくなることである。10倍延伸膜では D_{\perp} がかなり高周波数側(図中左端)に移動している。図24(左)の拡散率の温度依存性の絵に描き込んであるが、約10倍高周波数側に移動した。これも、結晶性が桁違いに改善されたことに対応していることは明らかであろう。

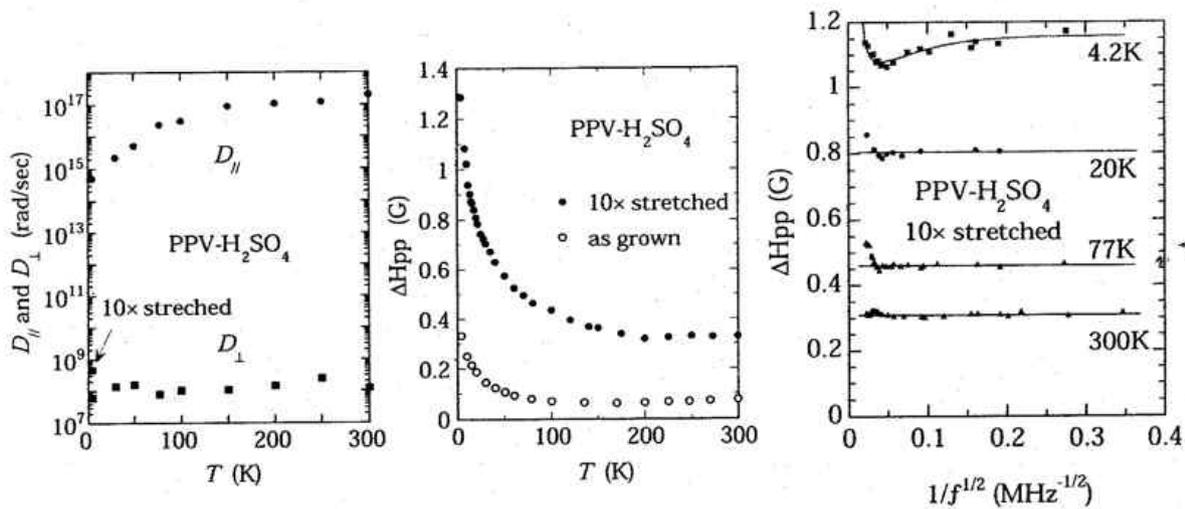


図 23 の未延伸の場合に比較して、線幅は広がったが、周波数変化は小さくなっている点に注意。

図 24 (左) 図 23 の周波数依存性から見積もった未延伸の PPV-H₂SO₄ の高分子鎖上と鎖間の拡散率の温度依存性³³⁾

(中) 未延伸と 10 倍延伸フィルムの ESR 線幅の比較。延伸により、線幅が広がる

(右) 10 倍延伸試料の ESR 線幅の周波数依存性

※カラーの図は巻頭ページ参照

(4) ポリアセチレン³⁴⁾ 等

PA や PPy, PT 等は強い鎖間結合により高い結晶性を持つ膜が得られる。その結果、鎖上、鎖間の拡散率が大きくなるのに伴い ESR 線幅の周波数依存性が小さくなりすぎて ESR からスピンドイナミクスを調べるのが困難になる。そこで、電子のダイナミクスを傍らで観測している水素の原子核、陽子の NMR を利用すると磁気モーメントが小さい分、大きな拡散率を調べられる特徴を利用した。PA に Br を付加およびドーブし、¹H NMR のスピン格子緩和率 $1/T_1$ の周波数、温度依存性を調べた結果を図 25 (左) に示す。スピン格子緩和率は温度の約 1.5 乗で増加し、(10) 式

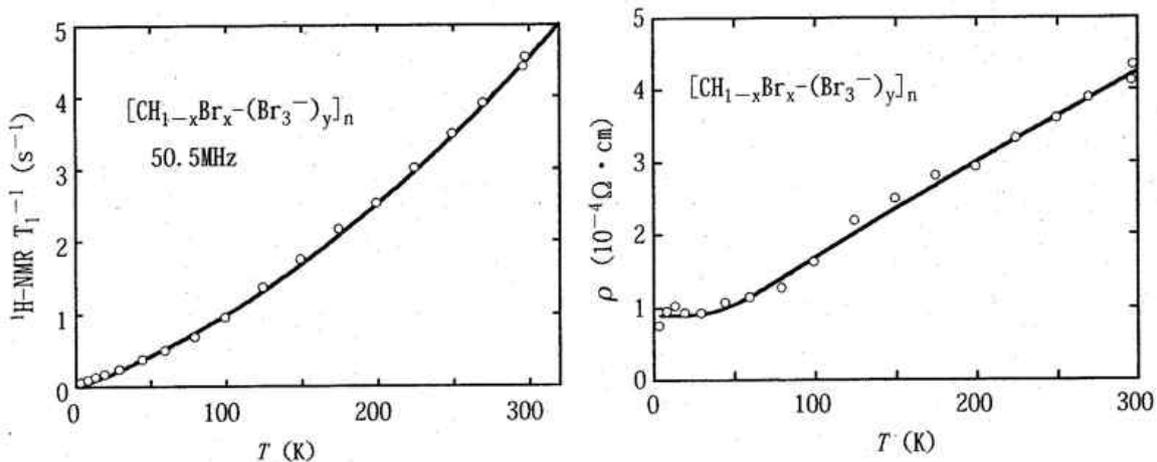


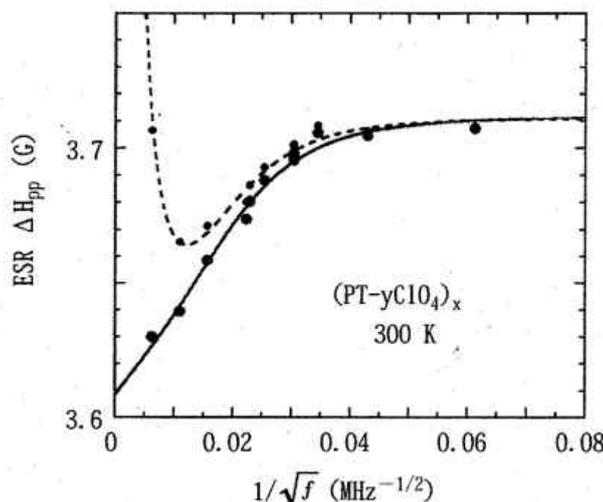
図 25 Br をドーブしたポリアセチレンの¹H NMR のスピン格子緩和率³⁴⁾ (左)

スピンの拡散運動を仮定して解析して得られた高分子鎖上の拡散率を

$\sigma_{D1} = e^2 N(E_F) D_1 c_1^2$ を用いて変換した電気抵抗率の温度依存性³⁴⁾ (右)

を含む NMR の緩和率の式³⁴⁾ から鎖状の拡散率を導き、電気抵抗率を評価したのが図 25 (右) である。50K 以上では抵抗が直線的に増大した。抵抗の大きさは、室温で約 $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ と、直流電気抵抗と矛盾のない結果を与えた。

3次元性が比較的高い PT-ClO₄ の ESR 線幅の周波数依存性を図 26 に示す。3次元性が高いために、鎖間の拡散率が大きく、高い周波数領域で詳細な周波数変化の測定が必要になる。鎖上の拡散率も大きく、周波数変化は、線幅の数%程度と小さく、g 値の異方性の幅も加わり困難な実験であるが、この 1 例だけ報告された³⁵⁾。 $D_{\parallel} = 1.9 \times 10^{15} \text{ rad/s}$ と $D_{\perp} = 5.5 \times 10^9 \text{ rad/s}$ の定量的な解析から、 $\sigma_{D\perp} = e^2 N(E_F) D_{\perp} c_{\perp}^2$ を用いて室温で $\sigma_{\parallel} = 1,200 \text{ S/cm}$ 、 $\sigma_{\perp} = 4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ が得られた。異方性 D_{\parallel}/D_{\perp} は 10^4 程度で、2.1.2 で取り扱ったクロスオーバーを示す系の異方性よりも数桁は小さい特徴を持つ。



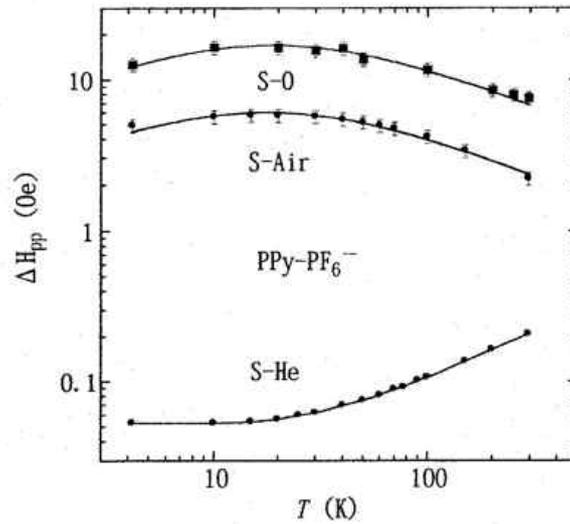
スピン拡散機構による ESR 線幅の周波数依存性が観測された。

図 26 PT-ClO₄ の ESR 線幅の周波数依存性³⁵⁾

2.2.3 酸素の効果：オーゼ・ネットシェン (Houze-Nechtschein) 機構^{36,37)}

図 27 に PPy-PF₆ の ESR 線幅に対する酸素分子の効果を示す³⁶⁾。純粋なヘリウムガス雰囲気中の S-He の温度依存性は、図 13 (右) に示したように、ドーピングした PPy で共通に見られる振る舞いであり、エリオット機構が線幅の原因と解釈される。ところが、酸素を導入した S-Air や S-O は明らかに S-He とは逆の傾向を示し、エリオット機構以外の別のメカニズムが寄与している。オーゼとネットシェンは、ドーピングした PPy の ESR 線幅が酸素の存在により顕著に増大することを実験的に見出し、その線幅の機構を説明するモデルを提案した (H-N モデル)³⁷⁾。

そのモデルの要点は、高分子に吸着し固定された酸素分子のスピンのポーラロンの様な電荷担体のスピンと交換相互作用し、電荷担体のスピン反転が誘起され、緩和率の増大に応じた線幅の広がりが現れるという内容である。この時に、酸素のスピン格子緩和率は十分に大きく熱浴的な



S-He はヘリウムガス雰囲気中, S-Air と S-O は, 400torr の He ガスに加えて, 空気と 10torr の酸素を封入した試料。空気が入ると全く逆の傾向の温度依存性を示す。

図 27 異なる環境下に置かれた PPy-PF₆ の ESR 線幅³⁶⁾

取り扱いが可能だと仮定した。そうすると, ESR 線幅 ΔH_{H-N} は, 電子スピンの反転確率 p , 電荷担体が酸素分子を訪れる周波数 K , ピロール環あたりの酸素分子濃度 C を用いて,

$$\gamma_e \Delta H_{H-N} \approx pKC, \quad p = \frac{16}{27} \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + 1}, \quad \alpha = \frac{3J}{2\hbar} t_w \quad (13)$$

で与えられる。ここで, J は交換相互作用エネルギー, t_w は酸素スピンと電荷担体のスピンの 1 回あたりに相互作用する時間を表す。

H-N モデルの特徴は, ΔH_{H-N} がポーラロンなどの電荷担体の拡散率 $D_{//}$ と直接関連していることである。その理由は, 酸素分子を訪問する頻度 K と t_w が共に $D_{//}$ と関連しているためである。 $D_{//}$ が大きければ早く酸素分子の位置まで到達できるので, K は $D_{//}$ に比例する。一方 t_w は, $D_{//}$ が大きいと早く酸素分子の位置を通過してしまうため, $t_w = 1/D_{//}$ とおく事が出来る。従って, (13) 式は $\omega_J = (3/2) J/\hbar$ と置いて,

$$\gamma_e \Delta H_{H-N} \propto D_{//} \frac{(\omega_J/D_{//})^2}{(\omega_J/D_{//})^2 + 1} \quad (14)$$

と書ける。これより, 相互作用の強さ $\omega_J/D_{//}$ が 1 より大きい, 小さいかによって ESR 線幅は 2 通りの振る舞いをするようになる。すなわち, $\omega_J/D_{//} \gg 1$ の強結合の場合は

$$\gamma_e \Delta H_{H-N} \propto D_{//} \quad (15)$$

と, 鎖上の拡散率 $D_{//}$ に ESR 線幅が比例し, $\omega_J/D_{//} \ll 1$ の弱結合の場合は, 逆に,

$$\gamma_e \Delta H_{H-N} \propto 1/D_{//} \quad (16)$$

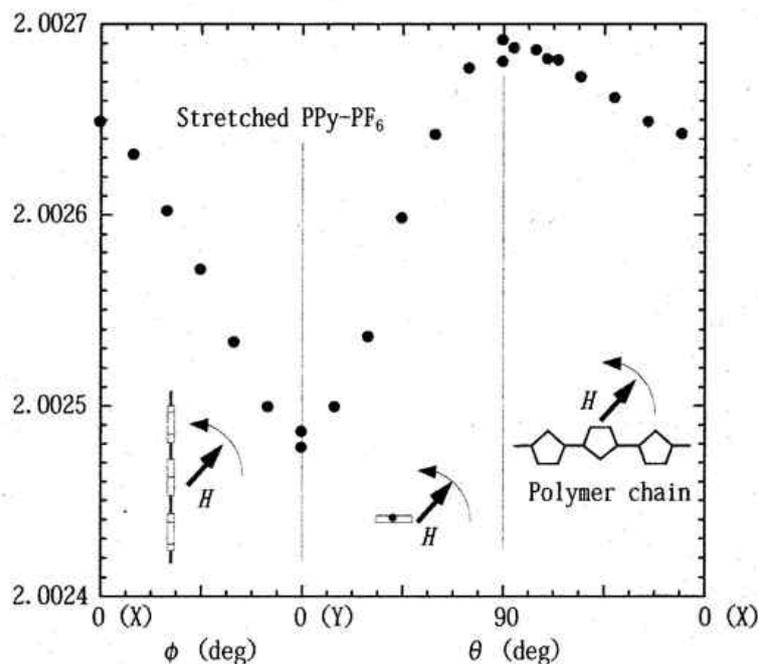
と, $D_{//}$ の逆数に比例する。酸素と電荷担体の結合の強さは, $1/D_{//}$ に比例するので, $D_{//}$ が温度と共に増大する場合には, 低温の強結合から高温の弱結合に移り変わるために, 図 27 の

PPy-PF₆ の様に ESR 線幅がピーク構造を持つことが予想される。

しかし、とても残念なことに、図 27 の結果から、拡散率 $D_{//}$ が温度上昇に伴い、金属のようにフォノン散乱の増加と共に $D_{//}$ が減少するのか、半導体や絶縁体のように熱励起により $D_{//}$ が増大するのか、の判定は出来ない。どちらの場合でも、全く同じ様にピーク構造を示すことは容易に理解できる。従って、図 27 から得られる結論は、酸素の存在によって新たな緩和機構による線幅が加わることで、約 20K で相互作用が強結合と弱結合の間で入れ替わることで、だけである。H-N モデル以外の緩和機構なり、金属であることの証拠がある等の情報が無い限りは、このモデルだけから金属とも何とも結論を下すことは出来ない。図 27 の場合は、S-He の線幅がエリオット機構の結果であることから、金属的な拡散率の温度依存性、すなわち温度上昇と共にフォノン散乱により拡散率が遅くなる温度依存性を持つはずなので、低温側が弱結合、高温側が強結合であると結論することが出来る。一般的には、安易な結論を下すことは間違いの元になる点に注意したい。

2.2.4 分子配向分布を見る—高磁場 ESR —^{38,39)}

図 28 に、2 倍に機械的延伸配向を行った PPy-PF₆ における ESR g 値の異方性を示す。配向膜の 3 軸の周りに磁場を回すと、それぞれの方向の特徴的な g 値の異方性が観測される。これは、ほぼ、単結晶的にポリピロール鎖が揃っていることを意味している。当初は、延伸方向に対して

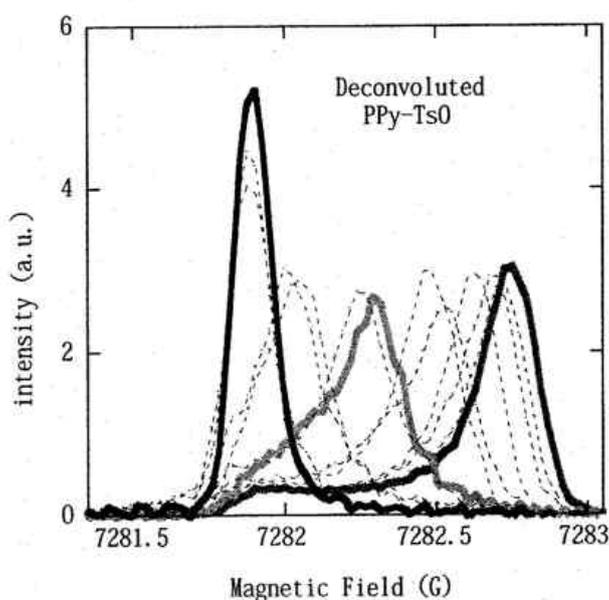


延伸方向にポリピロール鎖が配向し、ピロール分子面は膜に垂直方向に配向している。 ϕ は配向膜の面内で延伸方向を 0 度として磁場を加える角度を回転した。 θ 方向は、90 度の時に磁場が膜に垂直で、Y 軸は膜に平行で、延伸軸に垂直方向、X 軸は延伸方向を表す。単結晶的にポリピロール鎖が配向していることが確認できる。

図 28 PPy-PF₆ の 2 倍延伸配向膜の g 値の異方性

垂直な方向は配向していないと考えていたため、延伸軸と膜に垂直軸の間で磁場を回転させたために、延伸したにも係わらず、全く g 値の異方性が増加しないため、随分と悩んだ時期があった。これは、延伸をしなくても重合電極に垂直な方向にピロール分子面が立つ傾向があることに気がつかなかったことが原因である。しかし、延伸により、その配向度は顕著に増大した。

図 29 は Q バンドで測定された PPy-TsO の ESR スペクトルを示す。エリオット機構などによる緩和率の幅はデコンボリューションにより差し引いてある。このスペクトルの形を解析すると、^{38,39)}ピロール分子面がどのような分布をしているのか知ることが出来る^{38,39)}。この方法は、高磁場 ESR 装置が必要になるというデメリットはあるが、単結晶が得られない高分子の分子配向分布を知る有効な手段となりうるであろう。



スピン格子緩和率によるローレンツ型の幅はデコンボリュートして差し引いてある³⁸⁾。スペクトル毎の磁場は延伸配向軸の周りに回転させた。

図 29 PPy-TsO の 10T の磁場中合成の配向膜に磁場を掛ける角度をパラメータとして取られた Q バンド (約 24GHz) スペクトル

おわりに

以上、多くの系について、スピン磁化率を始め、種々の起源の線幅などの解析から、導電性高分子がどのような電子状態を持つかを見てきた。得られた情報をまとめて整理したのが表 3 である。

表 3 では、導電性高分子を大きく 2 つに分類した。これは、スピン磁化率で行った分類に一致する：2.1.1 と 2.1.2。スピン磁化率が単純にパウリ磁化率とキュリー磁化率の和で書けるグループと、両者を温度と共にクロスオーバーするグループに相当する。前者は、単純な理解が可能で、試料内に結晶領域と非晶領域とが混在している。このグループに属するのは、比較的剛直な高分子鎖を持ち、結晶により高い凝集エネルギーが得られるが、剛直性の為に、部分的乱れ

表3 十分にドーブした種々の導電性高分子のESRから見た諸物性

結晶性が低いほど構造の乱れを反映し、キュリー磁化率の増大と共に鎖内/鎖間のスピン拡散率(電気伝導度に比例)の異方性が増大し、半導体的になる。一方、結晶性が上がると異方性が減少し、パウリ磁化率と金属的な温度変化が現れる。

タイプ	高分子ドーパント	結晶性	$D_{//}/D_{\perp}$ 室温	特徴
低い結晶性 広い結晶領域 + 弱い局所歪み = アンダーソン局在 弱い鎖間結合 高い1次元性 低い金属性	PANI - HCl	比較的高い	$\approx 2 \times 10^3$	$D_{//}$: 150 K 以上で金属的 ($\propto T^{-2}$) $D_{\perp} \propto \sigma_{dc}$
	- CSA	広い X 線回折線	$\geq 10^6 - 10^8$	$D_{//}$: 広い温度領域で半導体的 σ_{dc} より温度変化大きい
	- H ₂ SO ₄	アモルファス的	$\geq 10^6 - 10^7$	$D_{//}$: 半導体的
	PPV - H ₂ SO ₄ 未延伸	アモルファス的 高い結晶性	$\geq 10^8$	パウリの磁化率 50K 以下でアンダーソン局在 $D_{//}$: 半導体的
	延伸配向試料		$\leq 10^4?$	20K 以下でアンダーソン局在 $D_{//}$: 半導体的
高い結晶性領域 + 非晶領域 = 強い鎖間結合 高い次元性 (2-3 次元) 高い金属性	PPy - PF ₆ - AsF ₆ - ClO ₄ - BF ₄	結晶性は高いが ドーパント種に 依存	$\leq 10^4$	大きなパウリ磁化率 ESR 線幅: エリオット機構 $D_{//}$: 金属的 ($\propto T^{-0.5}$)
	PT - AsF ₆ - ClO ₄	比較的高い	$\approx 10^5$	パウリ磁化率+キュリー磁化率 ESR 線幅: エリオット機構 $D_{//}$: 金属的 ($\propto T^{-2}$)
	PMT - PF ₆ - ClO ₄	比較的高い	$\leq 10^4$	パウリ磁化率+キュリー磁化率 ESR 線幅: エリオット機構 $D_{//}$: 金属的 ($\propto T^{-1}$)
	PA - Li, K, Rb	高い	$\leq 10^4$	ESR 線幅: エリオット機構 $D_{//}$: 金属的 ($\propto T^{-1} \sim T^{-1.5}$)
	PA - AsF ₆ - Br ₃	高い	$\leq 10^4$	大きなパウリ磁化率 $D_{//}$: 金属的 ($\propto T^{-1}$)
	PPP - AsF ₆	比較的高い	$\leq 10^4$	パウリ+大きなキュリー磁化率 ESR 線幅: 温度変化せず

が結晶化を妨げやすいと考えられる。結晶領域の結晶性は、平面的な分子からなる鎖のせいと比較的高く、準1次元と言うよりも、異方的2次元系に近いと考えられる。その結果、高い次元性を持つ金属のESR線幅を決めるエリオット機構が線幅の原因として支配的になっている。ESR線幅の系の違い、例えば、PPy系の0.1Gと言う狭い線幅と、PT系の10G近くという100倍近い線幅の違いは、スピン軌道相互作用が重元素ほど強い幕上で効いてくる、というエリオット機構の特徴無くては説明は不可能と考えられる。金属中のエリオット機構による線幅は電気抵抗に比例する。PTは温度の2乗に比例して、PPyでは1/2乗に比例していることがエリオット線幅から示唆されている。

一方、クロスオーバー系は、比較的フレキシブルな構造で（これは鎖内の隣接分子間の立体障害も関与）、結晶化後も鎖間の π 電子間の重なりが十分大きくなりえないため、凝集エネルギーがそれほど大きくないと同時に、局所的な乱れが生じやすい。比較的フレキシブルなため、それなりに鎖が配向しやすいが、局所歪みが生じやすいことからアンダーソン局在が有意に効いてきて、低温領域ではパウリ磁化率的な基底状態を取れず、クロスオーバー的なスピン磁化率の温度依存性を示す。弱い鎖間結合のために、エリオット機構が効いてくるには電子系の1次元性が高過ぎる。しかし、その高い1次元性の故に、スピン拡散によるESR線幅が支配的になり、鎖内、鎖間の電荷担体の微視的なダイナミクスが容易に調べることが出来た。中では比較的結晶性の高いPANI-HClでは、150K以上で金属的な拡散率の温度依存性が観測されている。しかし、それより低温側では微視的に見ても半導体的な温度依存性を示す。PPVはクロスオーバー系の代表であるが、未延伸膜は局所歪みによるアンダーソン局在効果によって支配されている。しかし、機械的延伸により格段に結晶性が改善されている。これらの系では高温領域のスピン拡散率が予想外に高く、電気伝導度が高い点を支持しているように見える。その理由は現状では明確ではない。高い1次元性の為に、フォノンも1次元的になり、散乱が減少する可能性もあるかも知れない。

高分子は単結晶の作成が困難である。しかし、PPVで見たように、機械的な延伸配向は確実に結晶性を上げるし、電気伝導度もめざましく改善される。鎖間の拡散率は約1桁上昇した。PPyにおいても元々電気化学重合した膜内では、ピロール環が電極に対して垂直に立つ傾向がある。2倍ほどの機械的延伸でも、その配向性が準単結晶的になることが高磁場ESRのg値の解析から分かった。この方法は他の系でも有効に利用できる可能性があると考えられる。

最後に、この原稿の元になる膨大なデータは、試料を提供して下さったフランス・グルノーブルのM. Nechtshein, J. -P. Travers, C. Menardo, 韓国・高麗大学のJ. Joo, 住友化学工業の太西さん、野口さん、東京医科大の増淵さん、中央大学の風間さん、防衛大学の清水さん、当時都立大の盛岡くん、木村さん、そして、これまで研究室で共同研究をしてきた坂本さんを始め、

個々の名前は挙げませんが、多くの学生、院生の皆さんのお陰で得られました。ここに、深く感謝いたします。そして、研究のために多くの時間を割くことが出来たのも家族の協力のお陰である点、この場を借りて感謝いたします。

文 献

- 1) K. Mizoguchi and S. Kuroda, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers : Spectroscopy and Physical Properties*, edited by H. S. Nalwa (Wiley, Sussex, 1997), Vol. 3, p. 251
- 2) K. Mizoguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1 (1995)
- 3) K. Mizoguchi, S. Masubuchi, K. Kume, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Phys. Rev. B* **51**, 8864 (1995)
- 4) W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979), W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980)
- 5) S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. J. Heeger, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1123 (1980)
- 6) 溝口憲治 *日本物理学会誌* **56** 巻, 576-83 (2001)
- 7) K. Mizoguchi, *Synth. Metals*, **119**, 35-38 (2001)
- 8) R. T. Schumacher and C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **101**, 58 (1956)
- 9) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1961), and C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1989)
- 10) Y. Nogami, J. -P. Pouget, and T. Ishiguro, *Synth. Met.* **62**, 257 (1994)
- 11) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5988
- 12) B. Beau, J. P. Travers, F. Genoud, and P. Rannou, *Synth. Met.* **101**, 778-779 (1999)
- 13) H. Kamimura, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **72**, 206 (1982)
- 14) J. L. Brédas, in *Handbook of Conducting Polymers*, edited by T. Skotheim (Dekker, New York, 1986), p. 859-914
- 15) R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 266 (1954), Y. Yafet, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, N. Y., 1965), Vol. 14, p. 1
- 16) Y. Yafet, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic, N. Y., 1965), Vol. 14, p. 1
- 17) K. Mizoguchi, M. Honda, N. Kachi, F. Shimizu, H. Sakamoto, K. Kume, S. Masubuchi, and S.

- Kazama, *Solid State Commun.* **96**, 333 (1995)
- 18) 増淵伸一, 溝口憲治, *応用物理* **65**, 270 (1996)
 - 19) F. Rachdi and P. Bernier, *Phys. Rev.* **B33**, 7817 (1986), and Bernier, C. Fite, A. El-Khodary, F. Rachdi, K. Zniber, H. Bleier, and N. Coustel, *Synth. Met.* **37**, 41 (1990)
 - 20) H. Baughman, L. W. Shacklette, N. S. Murthy, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 253 (1985), and Chen, M. J. Winokur, Y. Cao, A. J. Heeger, and F. E. Karasz, *Phys. Rev.* **B45**, 2035 (1992)
 - 21) W. Gordy, *Theory & Application of Electron Spin Resonance* (John Wiley & Sons, New York, 1980)
 - 22) M. A. Butler, L. R. Walker, and Z. G. Soos, *J. Chem. Phys.* **64**, 3592 (1976), and C. A. Sholl, *J. Phys. C* **14**, 447 (1981) and A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1961)
 - 23) 溝口憲治, *応用物理* **60**, 997 (1991)
 - 24) K. Mizoguchi *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 1 (1995)
 - 25) K. Mizoguchi in *Materials and Measurements in Molecular Electronics (M3E'96)*, edited by K. Kajimura and S. Kuroda (Springer-Verlag, Tokyo, 1996), Vol. **81**, p. 70-84
 - 26) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. -P. Travers, and C. Menardo *Phys. Rev. Lett.* **63**, 66 (1989)
 - 27) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, and J. -P. Travers *Synth. Met.* **41**, 113 (1991)
 - 28) K. Mizoguchi and K. Kume, *Solid State Commun.* **89**, 971 (1994)
 - 29) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Q. Wu, and S. I. Yaniger, original PANI, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985)
 - 30) A. P. Monkman and P. N. Adams, *Synthetic Metals* **41-43**, 627 (1991)
 - 31) B. Beau, J. P. Travers, F. Genoud, et al., *Synth. metals* **101**, 778 (1999)
 - 32) A. C. Kolbert, S. Caldarelli, K. F. Thier, et al., *Phys. Rev.* **B51**, 1541 (1995)
 - 33) H. Sakamoto, N. Kachi, F. Shimizu, K. Mizoguchi, K. Kume, T. Ohnishi, and T. Noguchi, *Synth. Met.* **84**, 681 (1997)
 - 34) F. Shimizu, K. Mizoguchi, S. Masubuchi, and K. Kume *Synth. Met.* **69**, 43 (1995)
 - 35) K. Mizoguchi, M. Honda, S. Masubuchi, S. Kazama, and K. Kume *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1239 (1994)
 - 36) K. Mizoguchi, N. Kachi, H. Sakamoto, K. Yoshioka, S. Masubuchi, and S. Kazama *Solid St. Commun.* **105**, 81 (1998)

- 37) E. Houze and M. Nechtschein, Phys. Rev. **B53**, 14309 (1996)
- 38) S. Sato, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Morioka, and T. Kimura _Synth. Metals, 135-136, 421 (2003)
- 39) D. W. Breiby, S. Sato, E. J. Samuelsen, and K. Mizoguchi _Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics **41**, 3011 (2003)