

# 導電性高分子の磁気共鳴とスピンドイナミクス

溝 口 憲 治

応用物理 第 60 卷 第 10 号 (1991) 披刷

# 導電性高分子の磁気共鳴とスピンドイナミクス

溝 口 憲 治

導電性高分子は、ソリトン、ポーラロンあるいはバイポーラロンといった素励起が電気伝導を担う主役を演じていることから多くの関心を集めてきた。しかし、導電性高分子は単結晶が得られず、一般的に複雑な高次構造を持つために、マクロな電気伝導度からはこれらの素励起が準一次元鎖上でどのようなダイナミクスを持っているかは全く知ることができない。本解説では、これらの高分子中のソリトンやポーラロンが一次元的な構造の上をどのように動きまわっているかを、磁気共鳴を用いて実験的に調べた一連の報告について、その測定原理から最近ポリアニリンについて得られた興味深い結果までを解説してみたい。

**Keywords :** conducting polymer, soliton, polaron, bipolaron, nuclear magnetic resonance, electron spin resonance, frequency dependence, spin-lattice relaxation time, spin-spin relaxation time, line width

## 1. まえがき

代表的な導電性高分子であるポリアセチレンが白川<sup>1)</sup>によって自立膜として合成されてから、もう20年以上経過した。初期の頃に、合成したままの膜にドーピングして得られた電気伝導度は、数百 S/cm であった。膜を機械的に約2~3倍の長さに延伸配向すると、見かけの電気伝導度はさらに3千 S/cm まで上昇した<sup>2,3)</sup>。

その後、赤木、白川らは液晶の配向性を利用して高配向かつ高伝導度の(数万 S/cm)膜の合成法を開発した<sup>4)</sup>。さらに最近になって、合成に用いる触媒を溶媒(トルエン、最近はクメンやデカヒドロナフタレンなど)の沸点温度で

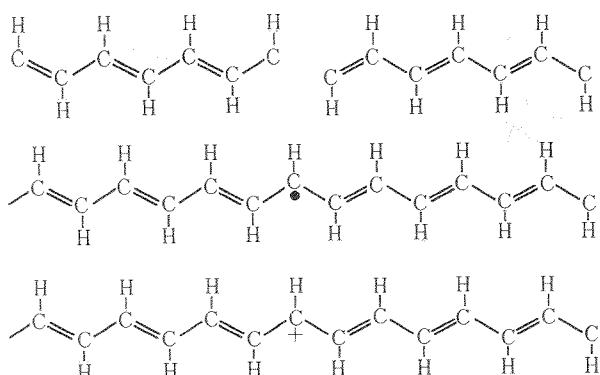


図 1 (上)縮退系高分子のトランス型ポリアセチレン。2つの結合交代の位相に対して、基底状態のエネルギーは変化しない。(中)中性ソリトン。2つの位相の間のドメイン境界に相当する。電荷は○で、スピントルボンは $\frac{1}{2}$ を持つ。(下)正荷電ソリトンの構造式。電荷は $+e$ で、スピントルボンは $\frac{1}{2}$ 。ドーピングによって生じたポーラロンは、荷電ソリトンと中性ソリトンに分れる。なお、電荷が $-e$ の負荷電ソリトンも存在する。

熱処理して、5~10倍まで延伸できる高配向ポリアセチレンが合成されるようになった(最初に Naarmann と Theophilou によって報告され、その後、種々の改良が加えられた<sup>5~7)</sup>)。

これらの高配向膜は、白川が最初に合成した物に比べてかさ密度が3倍、延伸後の配向度も数倍大きく、結果として電気伝導度は1桁以上増大している。電気伝導度のレコードとしては、十万 S/cm を越すような、金属の銅に匹敵する値が報告されている<sup>5,7)</sup>。

さて、この高い電気伝導度を担っているのは何であろうか? トランス型ポリアセチレン(t-PA)の場合には荷電ソリトン(図1(下))が荷電担体であり、また、t-PA以外の多くの導電性高分子の場合はポーラロン(図2(下))やバイポーラロンが電気伝導を担っているという考えが、多数の研究者に受け入れられている。

t-PA とほかの導電性高分子との違いは、一重結合と二重結合の順序を入れ替えたときに、それぞれの系の基底状

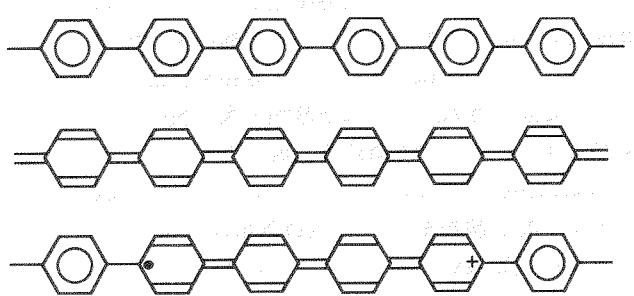


図 2 環状分子からなる非縮退系の高分子の例。(上)ベンゾノイド構造からなるポリパラフェニレン(PPP)。(中)キノノイド構造からなるポリパラフェニレン。(下)ベンゾノイド構造にキノノイド構造を挟んだポーラロン。

態のエネルギーが、t-PA のように縮退しているか、していないかにある。この様子は図 1(上)を見れば理解しやすい。t-PA の場合には入れ替えるても全く変化しないのに対し、ポリパラフェニレン (PPP) ではキノイド構造 (図 2(中)) のほうがベンゾノイド構造 (図 2(上)) よりも高いエネルギーを持つので、PPP 中のポーラロンは t-PA のようにエネルギーの損失を伴わずに 1 つの中性ソリトンと 1 つの荷電ソリトンとにかい離すことができない。さらに詳しくは小野寺氏による解説を参照していただきたい<sup>8,9)</sup>。

さて、これらの電荷担体はどのような運動をしているのだろうか？もし単結晶があれば、運動の異方性や温度依存性などは、電気伝導度で知ることができる。しかし、t-PA のようにフィブリル構造をもった膜では困難であろう。実際に t-PA の場合には、合成方法の改良によって電気伝導度は 10 倍以上に上がったが、温度依存性は定性的にはほとんど変化せずに、室温近辺を除いて半導体的な振る舞いを示す<sup>10,11)</sup>。この事実は、巨視的な測定法である電気伝導度が、フィブリル内の結晶部分の電気伝導を直接的に反映していないことを示唆している。

この障害を乗り越えるにはどんな方法が考えられるだろうか？1 つの試みは、結晶部分のみの電気伝導度を測ることであろう。しかし、実際にフィブリルを 1 本だけ取り出して測るのではなく、Voltage Shorted Compaction (VSC) 法と呼ばれる特殊な方法を用いる。その原理は、金属的な伝導を覆い隠してしまうフィブリル間の抵抗を、銀ペーストなどでバイパスして測ることである。FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> や ClSO<sub>3</sub><sup>-</sup>などをドープした t-PA について実際に試みられた結果、低温領域でも金属的な振る舞いが生き残っていることが示された<sup>12)</sup>。

得られた伝導度の温度依存性は  $T^{-\beta}$  ( $\beta = 2.0 \sim 2.3$ ) というべき乗則に従う。これは低次元系によく現れる依存性である<sup>12)</sup>。また、t-PA 以外の導電性高分子でも、同様に金属的振る舞いが見いだされているのも興味深い<sup>13,14)</sup>。

しかし、もっと微視的な手段で直接電荷担体のダイナミクスを観測できればさらに信頼性の高い結果を導きだせるはずである。それが本解説の主題であるスピンダイナミクスの磁気共鳴による研究である。具体的には、磁気共鳴のスピン-格子緩和率  $T_1^{-1}$  の周波数依存性から、スピンの感じる局所揺動磁場のスペクトルを求め、スピンのダイナミクスを解析する。

この方法はフランス・グルノーブルの Nechtschein のグループが、プロトン核磁気共鳴 (NMR) を使って、最初に電荷移動錯体に適用し、その後 t-PA の中性ソリトンのダイナミクスの研究に応用した<sup>15)</sup>。ところが、プロトン NMR 緩和率の解析結果を説明する機構が 2 通りあることが指摘され、解釈に疑義が生じた<sup>16)</sup>。すなわち、1) 本解説の主題で

ある、核スピンが準一次元的な運動をする電子スピンと結合する場合と、2) プロトンの磁化がプロトンスピン間のフリップ・フロップを通して、静止した局在電子スピンに流れる場合の 2 通りが実験的に区別できない。

われわれはこの曖昧さを取り除くために、電子スピン共鳴 (ESR) を適用して t-PA の中性ソリトンのダイナミクスについて、疑義のない結論を得ることに成功した<sup>17~21)</sup>。それと同時に、NMR と ESR とは互いに相補的な関係にあるが、特に、NMR のみから結果を出すときには注意が必要なことが確認された。

本解説では t-PA を例にしてスピンダイナミクスの測定原理を解説したあと、最近のポリアニリンの結果について説明をしたい。数式は少なめにして概念的な理解ができるよう努めた。詳しい定式や実験装置などに関しては別の解説を参照していただきたい<sup>22)</sup>。

## 2. スピンダイナミクスの測定原理

### 2.1 スピンの運動と緩和現象

この章では、電子スピンが空間的に運動する時になぜ緩和が起こるかを考えよう。そのために、磁気共鳴の原理を簡単に説明する必要がある。

磁気モーメント  $\mu = \gamma_j \hbar S$  を持つ  $S=1/2$  のスピンが一定磁場  $H_0$  中に置かれると、縮退がとけて  $\pm \gamma_j \hbar H_0 / 2$  の 2 準位にゼーマン分裂する。ここで、 $\gamma_j$  は  $j$  スpin ( $e$  は電子、 $n$  は核) の磁気回転比、 $\hbar$  はプランク定数/ $2\pi$  を表す。この準位間隔に相当する共鳴周波数  $f_0 (= \gamma_j H_0 / 2\pi)$  の、コイル

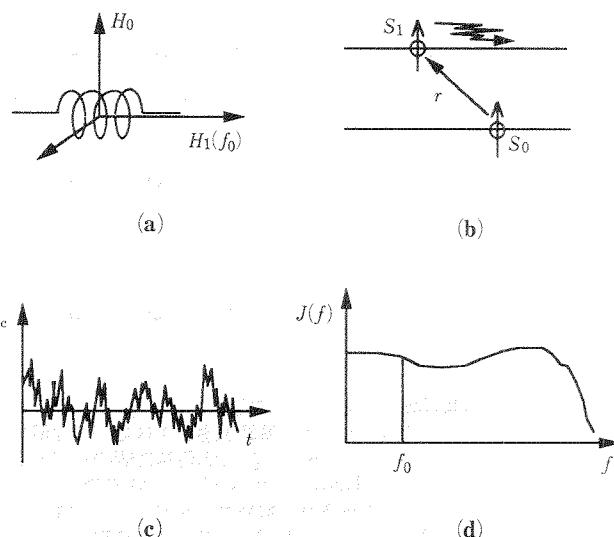


図 3 運動によるスピン格子緩和の説明のための模式図。(a) 静磁場  $H_0$  と高周波磁場  $H_1$  の関係。(b) 一次元的に拡散運動をするスピンとその位置  $r$ 。(c) 局所磁場  $H_{loc}$  の時間依存性の概念図。(d) 揺動磁場の自己相関関数のフーリエスペクトルの概念図。磁気共鳴の共鳴周波数  $f_0$  の振幅が緩和の速度を決定する。

で作られた回転磁場のエネルギーを吸収して誘起される、これら2準位間の遷移を磁気共鳴吸収と呼ぶ(図3(a))。

さて、図3(b)のように電子スピニンが非常に早い拡散運動をしていると、スピニン間結合が変調されて、今注目しているスピニンS<sub>0</sub>は時間的に早く揺動する局所磁場H<sub>loc</sub>(図3(c))を感じる。H<sub>loc</sub>の自己相関関数G(τ)をフーリエ変換した揺動スペクトル密度J(f)は、拡散運動に特徴的な周波数依存性を持つ(図3(d))。そして、共鳴周波数f<sub>0</sub>成分は、先程の共鳴を起こさせる回転磁場と同じ役割を果たす。しかし、やり取りするエネルギーが、電子スピニンの運動を通してボルツマン分布した格子系に流れる点がコイルで作った場合と違う。その結果、磁化M<sub>z</sub>は格子温度のボルツマン分布に漸近し、その早さは揺動スペクトルのf<sub>0</sub>成分に比例する。

## 2.2 揺動スペクトル密度と拡散運動の次元性

早い運動による揺動磁場の自己相関関数G(τ)の具体的な定式化は、Abragam<sup>23)</sup>によって、場所r<sub>1</sub>にいるスピニンS<sub>1</sub>が、τ秒後に場所r<sub>2</sub>に見いだされる確率に乱雑関数F(r)の重みがかかったアンサンブル平均として与えられている：

$$G(\tau) = \iint p(r_1, t)\phi(r_1, r_2, \tau)F(r_1)F^*(r_2)dr_1dr_2 \quad (1)$$

ここで、r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>は時刻tおよびt+τにおけるスピニンS<sub>1</sub>の位置座標、pはスピニンS<sub>1</sub>を時刻tにr<sub>1</sub>に見いだす確率、すなわちスピニン濃度c、φは時刻tにr<sub>1</sub>にいることが既知のスピニンS<sub>1</sub>をτ秒後にr<sub>2</sub>に見いだす確率密度、そして、Fは時間を陰に含んだ乱雑関数であり、スピニン間結合の座標に依存する部分に相当する。これらの中で、φが揺動スペクトル密度J(f)の関数形を決める。

スピニンが拡散運動をしている場合には、確率密度φは、よく知られた拡散方程式 $\partial\phi/\partial\tau = D\Delta\phi$ の解として得られる<sup>23)</sup>。ここで、Dは拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)、Δはラプラス演算子を表す。また、異方的な醉歩模型の解としても等価な結果が得られる<sup>24)</sup>。

醉歩模型で、D<sub>z</sub>τ>>1の場合には、 $\phi(\tau) = \exp(-2D_z\tau)/\sqrt{4\pi D_z\tau}$ となる。ここで、D<sub>z</sub>>>D<sub>⊥</sub>で、D<sub>z</sub>は一次元軸上の、D<sub>⊥</sub>はそれと直角方向の拡散率(rad/s)を表す。これをフーリエ変換してφ(τ)のスペクトル密度ϕ(f)が得られる：

$$\phi(f) = \frac{1}{\sqrt{4D_z D_{\perp}}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\pi f/D_{\perp})^2}}{1 + (\pi f/D_{\perp})^2}} \quad (2)$$

多少複雑な形をしているが、D<sub>⊥</sub><<2πf<sub>0</sub><<D<sub>z</sub>の高周波領域ではずっと単純な形、 $\phi(f) \approx 1/\sqrt{4\pi D_z f}$ で近似できる。また、低周波側で予想される $1/\sqrt{f}$ の発散は、三次元的な周波数領域、すなわち、観測周波数があらゆる方向のホッピ

ング率よりも低い極限の $2\pi f_0 \ll D_{\perp}$ では押さえられ、一定値、 $\phi(f) \approx 1/\sqrt{2D_z D_{\perp}}$ に落ち着く。

この例では軸対象なホッピングを考えたが、3方向とも異方的な場合には、一次元的な周波数領域と三次元的な周波数領域の間に二次元的領域があり、対数的な周波数依存性をもったスペクトルが期待される<sup>24, 25)</sup>。

さて、緩和率はJ(f)に比例するので、電子スピニン間の双極子結合の場合は、

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3}\alpha^2 S(S+1)[J_1(f_0) + J_2(2f_0)] \\ = \alpha^2 S(S+1)cC_{\parallel}\Sigma_l[0.2\phi(f_0) + 0.8\phi(2f_0)] \quad (3)$$

$$T_2^{-1} = \frac{3}{8}\alpha^2 S(S+1)[J_1(0) + 10J_1(f_0) + J_2(2f_0)] \\ = \alpha^2 S(S+1)cC_{\parallel}\Sigma_l[0.3\phi(0) + 0.5\phi(f_0) \\ + 0.2\phi(2f_0)] \quad (4)$$

と表せる。ここで、αは $\gamma_e h$ を、またΣ<sub>l</sub>は(1)式の格子積分の多結晶平均<sup>25)</sup>を、C<sub>||</sub>は鎖と平行方向の格子定数を表す。Jの添字0, 1および2は、双極子結合による遷移に伴う磁気量子数mの変化量|Δm|=0, 1および2を表す。

T<sub>2</sub><sup>-1</sup>は横緩和あるいはスピニースピン緩和率と呼ばれ、今の場合にはESR線幅の広がりとして観測される。すなわち、スピニン格子緩和のために寿命が有限になったゼーマン準位は、不確定性原理の要請による幅を持つことになり、それが(4)式で表される共鳴線幅の広がり(寿命幅と呼ばれる)として現れてくる。

T<sub>1</sub><sup>-1</sup>は、通常パルスNMR法が使われるが、低周波ESRでは、1μs以下という短い緩和時間のためにパルス法は使えない。そのために次節のt-pAの中性ソリトンの場合には定常波法(CW法)による飽和法が使われた。しかし、低温では線幅が緩和時間だけでなく、不均一磁場によって支配されるので、飽和法も解析が困難になり、線幅(T<sub>2</sub><sup>-1</sup>)の解析が重要になる。

## 3. t-PА の中性ソリトン

### 3.1 ESR T<sub>1</sub><sup>-1</sup>

図4に準一次元系の例として、室温でCWの飽和法で得たt-(PA)のESRのスピニン格子緩和率T<sub>1</sub><sup>-1</sup>を示した<sup>17)</sup>。測定周波数は10から450MHzで、通常のXバンドESRと比べると2桁以上低い周波数である。Xバンドのデータも含めると3桁以上の周波数領域に及ぶ。図中の実線は(3)式を表しており、一次元領域の高周波側で $1/\sqrt{f}$ に良くあい、三次元領域に入る数十MHz以下では一定値に落ち着く傾向がはっきりと見える。

2組のデータはt-(CH)<sub>x</sub>と水素を重水素に置換したt-(CD)<sub>x</sub>に対応している。両者の違いは、超微細結合の寄与の差からくる。この点は、図4の内挿図のように中性ソリ

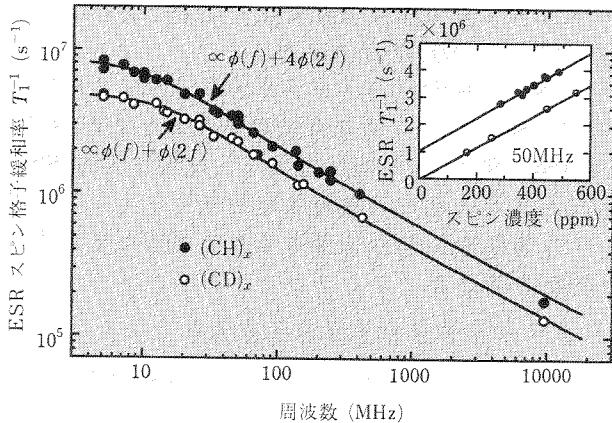


図4 室温、飽和法で得たトランク型ポリアセチレン(t-PA)の中性ソリトンによるスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ 。 $t-(CH)_x$ と $t-(CD)_x$ の違いは、主に核スピンとの超微細結合からくる。実線は(3)式を表す<sup>17)</sup>。

内挿図  $t$ -PA の  $T_1^{-1}$  のスピン濃度依存性。電子スピン間の双極子結合の場合には(3)式で表せ、スピン濃度に比例する。超微細結合( $y$ 軸切片)は磁気回転比 $\gamma$ の2乗に比例し、水素は重水素より約40倍大きい<sup>17)</sup>。

トンの濃度を変えて  $T_1^{-1}$  をプロットすると理解しやすい。 $t-(CH)_x$ ,  $t-(CD)_x$ ともに、双極子結合の場合の(3)式の予測通り、濃度に比例して直線的に変わる。一方、 $t-(CH)_x$ の場合は大きな $y$ 軸切片が残り、 $t-(CD)_x$ の $y$ 軸切片との比がほぼ磁気回転比 $\gamma$ の2乗に比例することから、これらの $y$ 軸切片は超微細結合が緩和機構であると結論できる<sup>23)</sup>。そういうわけで、この図はスピン格子緩和の機構を知るうえで決め手となった重要な図である。

なお、図4内挿図の横軸、スピン濃度 $c$ は、NMRとESRを組み合わせた Schumacher-Slichter 法で決めた<sup>27)</sup>。この方法は、ESRの積分強度と同一試料内の核、今のはプロトンの NMR の積分強度との比を、感度などが変わらないように、同一周波数(普通は数 10 MHz)で測定する。NMRの積分強度に比例する核スピンの磁化率は構造式とキュリー則から容易に計算できるので電子スピン磁化率が求まる。この方法は、特別な標準試料がないといいう利点がある。

### 3.2 中性ソリトンの拡散率

(3)式を表す図4の実線のパラメーターから、鎖上の拡散率 $D_{\parallel}$ と鎖間の拡散率 $D_{\perp}$ を見積もれる。ただし、飽和法が使えるのは室温近辺に限られるため、温度依存性は線幅( $T_2^{-1}$ )を解析して求めた。図5に $t-(CH)_x$ の例を示す<sup>21)</sup>。図中の実線は(4)式を表す。一次元拡散的な高周波領域の、 $1/\sqrt{f} = 0.2 \sim 0.3$ 程度までほぼ直線的に増加し、それ以上では平らになる傾向が見られる。さらに周波数が下がると、 $1/\sqrt{f}$ が0.4(6 MHz)あたりから、特に低温で著しく

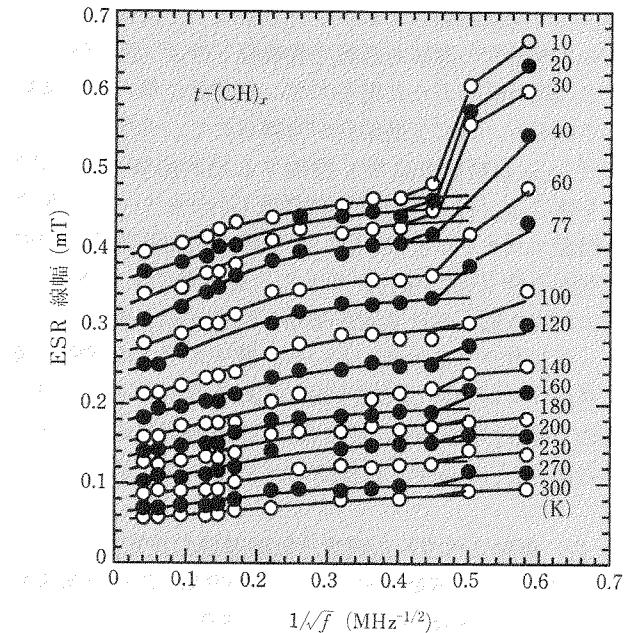


図5 トランク型ポリアセチレンの ESR 線幅の周波数依存性<sup>21)</sup>。実線は(4)式を表す。低周波での急激な増大はトラッピングが関係しており、(4)式では説明できない。

線幅が増加するが、(4)式では説明できない現象で、これを理解するには、もう少し詳しく中性ソリトンのダイナミクスを考える必要がある。

ESRの線幅のうち、周波数に依存しない幅(図5の $y$ 切片)は温度の降低とともに大きくなる。これは(4)式の各項のうち、周波数によらない $0.3\phi(0)$ の項だけでは説明しきれず、中性ソリトンがトラッピングサイトと呼ばれる少し深めのポテンシャルに捕まつて、ほかのスピンと静的な結合(この場合には、主にプロトンとの超微細結合)をする必要性が指摘された<sup>15)</sup>。このモデルによれば、低温での $y$ 切片の増大は、中性ソリトンがトラッピングサイトに留まっている時間の割合が、温度が下がるにつれて大きくなるとして理解できる。

陽子との超微細結合の強さに、その位置のスピン密度 $\rho$ を乗じたものが、実効的な結合の強さになる。これを周波数で表した値よりも、ESRの共鳴周波数の方が低くなると、それまで電子と核の各共鳴線が超微細結合の強さよりも離れていたために、静的な線幅にはきかなかった非対角項がききはじめる。これが、6 MHz以下の低周波で現われた線幅の異常増大の原因と解釈できる。

そうすると、線幅の増大が始まる周波数から、逆に実効的な結合の強さを求められる。良く知られた超微細結合の強さ、 $2.3(\text{mT}/\text{スピン})$ を使うと、炭素原子上に局在しているスピン密度 $\rho$ が約0.1以上と得られ、中性ソリトンが10数個の炭素原子上に非局在するという、理論的予測の裏

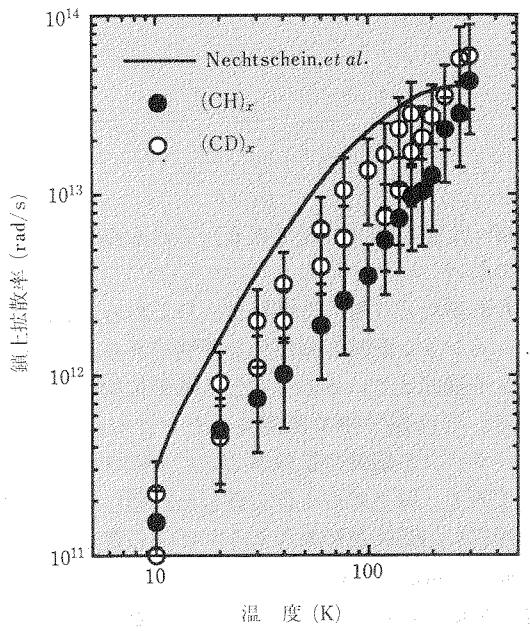


図 6 温度の関数として表した、中性ソリトンのポリアセチレン鎖上拡散率<sup>21)</sup>。 $T^2$ で大きくなる傾向が見える。大きな誤差は、トラッピングの補正からくる。

付けを与える<sup>21)</sup>。この値は ENDOR による、より精度の高い結果、 $\rho=0.11\sim0.19$ と一致し、上に述べた解釈の妥当性を裏付けている<sup>28)</sup>。また、上の解釈から予測される通り、超微細結合の弱い  $t-(CD)_x$  ではこの異常は観測されない<sup>21)</sup>。

図 6 に、図 5 をトラッピングの効果を含めて解析して得た、鎖上の拡散率の温度依存性を示す。主な特徴は  $D_{\parallel}$  が温度のほぼ 2 乗に比例して増大する点である。この温度変化は、低温で中性ソリトンの運動は平均自由行程が長くフォノンがブレーキになるような運動ではなく、逆にフォノンとの衝突が拡散運動の駆動力であることを示唆している。また、似た温度依存性が陽子の NMR で報告されていたが<sup>15)</sup>、ESR の場合と違って、NMR の緩和機構の解釈自身に疑問が上がっていた<sup>16)</sup>。しかし、トラッピングの解析の誤差が大きいことを考慮した上で、図 6 のように NMR も ESR と同じ傾向を示すことから、NMR も中性ソリトンの運動を見ている可能性が高いことがわかった。

理論的なアプローチもいろいろされており<sup>29,30)</sup>、解説も書かれているので参照していただきたい。

#### 4. ポリアニリンにおけるスピンドイナミクス

最近の話題としてポリアニリン (PANI) の絶縁体-導体転移について説明しよう。

##### 4.1 ポリアニリンの物性

PANI は、電気伝導度は最高でも  $100 \text{ S/cm}$  程度と余り高くないが、空気中でもかなり安定な導電性高分子として知られている<sup>31)</sup>。また、通常のドーピングはもちろんのこと、陽子付加と呼ばれる独特な電荷担体の注入法がある。エメラルディンベース (EB, 図 7(上)) と呼ばれる絶縁体の PANI を適当な pH の塩酸水溶液中に浸すと、陽子が窒素の孤立電子対から電子をもらい、水素として結合し、同時に

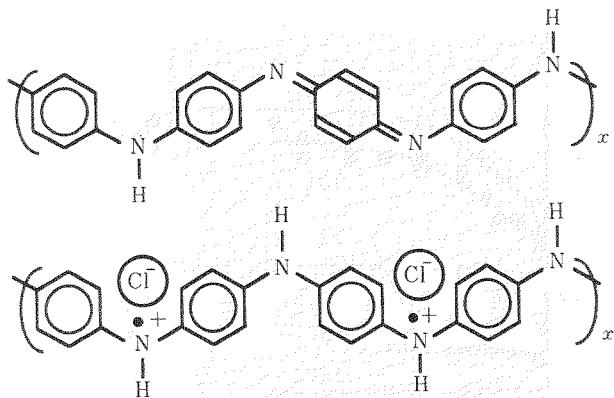


図 7 ポリアニリン。(上)エメラルディンベース(EB)。(下)EB に陽子付加してつくられたエメラルディンソルト(ES)とポーラロン。

ホールが PANI 鎮上に生成し、周囲に配位した塩素イオンとエメラルディンソルト(ES, 図 7(下))を構成する。この時に、PANI 鎮上の総電子数は一定、という特徴を持つ。また、水溶液の pH を適当な値に調整してやると、任意のホール濃度が得られる。

pH を 10 から 0 まで変えると、電気伝導度は  $10^{-9}$  から  $10\sim100 \text{ S/cm}$  まで連続的に変わる。Epstein ら<sup>32)</sup>は、スピノン磁化率がパウリとキュリーが混ざった温度依存性を示し、かつ、パウリ成分はホール濃度に比例して増えることから、析出的に陽子付加されて生じた、ポーラロン格子金属微粒子によるパーコレーション転移の可能性を指摘した。しかし、一方で陽子付加は、窒素に 2 つの水素が付加した  $\text{CH}_2$  基がランダムに生成するので金属的にはならず、不規則性がパウリ的な磁化率を与える重要な因子になっている、との指摘もされた<sup>33)</sup>。

##### 4.2 ポリアニリンにおけるスピンドイナミクス

こういった状況のなかで、微視的な側面を見るために、スピンドイナミクスの測定を、フランス、グルノーブルのグループと協同研究で行った<sup>33~36)</sup>。

当初は、プロトンの NMR  $T_1^{-1}$  の周波数依存性を、9 種類の異なるホール濃度の ES について調べた。しかし、NMR のデータだけでは、スピンドイナミクスが充分に解析しきれないことがわかった。その理由は、NMR の  $T_1^{-1}$  がスペクトル密度  $\phi(f_n)$  と  $\phi(f_e)$  の両方に比例するので ( $f_n$  は核の、 $f_e$  は電子の共鳴周波数>)、(3) 式にフィットして得た定数が、 $f_n$  と  $f_e$  のどちらに相当するのか区別がつかないのである。そこで、ESR の線幅 ( $T_2^{-1}$ ) の周波数依存性を調べた。

図 8 に、室温の ESR 線幅を  $1/\sqrt{f}$  に対して示した。一見して、 $1/\sqrt{f}$  に比例する一次元的拡散領域から、一定値に落ち着く三次元的領域へ移り変わる切断周波数  $\tau_c^{-1}$  (準一次元拡散で支配されている時は  $D_{\perp}$  に等しい) が、ホール濃度  $y$  の增加とともに、急速に高周波側 ( $1/\sqrt{f}$  が小さい方向) に移っていくのがわかる。 $\tau_c^{-1}$  は測定周波数から直接決まるので、曖昧さが少ないという大きな特徴を持ち、逆に、鎖上の拡散率  $D_{\parallel}$  は、 $1/\sqrt{f}$  に比例する部分の傾斜と、結晶

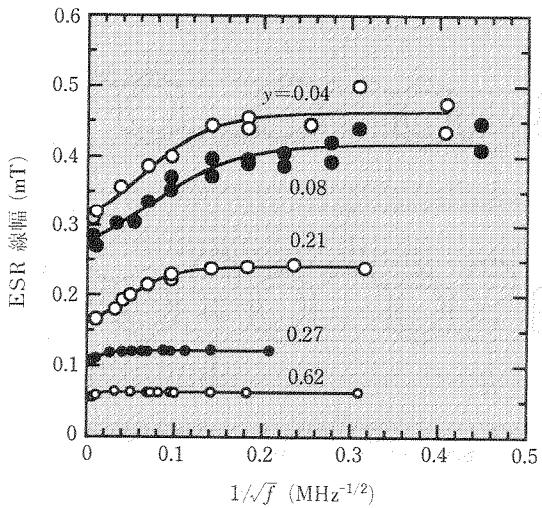


図 8 ポリアニリンの ESR 線幅の  $1/\sqrt{f}$  依存性。 $f$  は共鳴周波数。折れ曲がりの周波数が陽子付加率  $y$  と共に急激に高周波に移動するのが見られる。

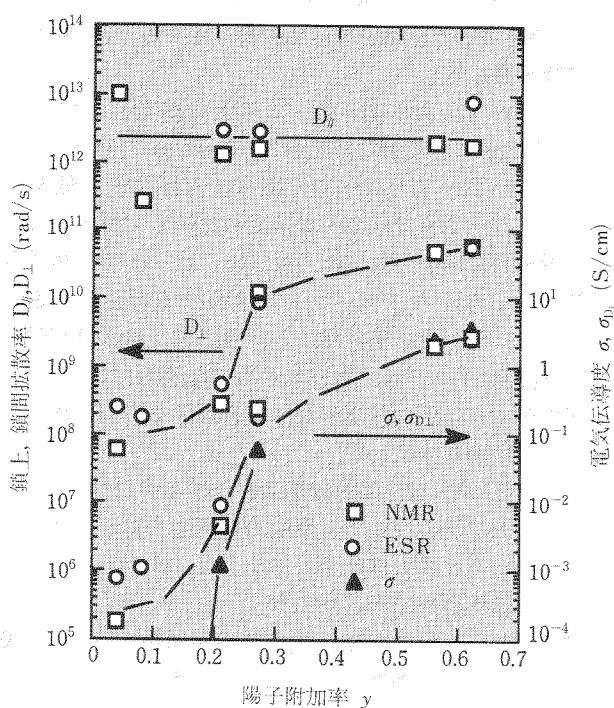


図 9 室温でのポリアニリン中のポーラロンの拡散率と電気伝導度<sup>35)</sup>。陽子付加率  $y=0.2\sim0.3$  で鎮間拡散率  $D_{\perp}$  が 2 衍以上急激に変化するが、鎖上拡散率  $D_{\parallel}$  はほぼ一定値を示す。これは、パーコレーション転移をミクロスコピックに観測したと解釈できる。 $D_{\perp}$  は(2)式に合わせて文献 35)の半分にとった。

構造から計算する(4)式の格子和が必要なため、絶対値の精度を上げるのは一般的にいって難しいことが多い。

図 8 をもとに、NMR  $T_1^{-1}$  も含めて、(3)式と(4)式をフィットして得た  $D_{\perp} (= \tau_e^{-1})$  と  $D_{\parallel}$  を図 9 に示した<sup>33~35)</sup>。この図の解釈から興味深い結論が導きだせる。そのために注目すべき 2 つの点の 1 つは、高分子鎖の間を飛び移る速さである  $D_{\perp}$  が、陽子付加率  $y$  が 0.2~0.3 のところで急激に 2 衍程度増大すること。もう 1 点は、 $D_{\perp}$  が急激に変化するにもかかわらず、 $D_{\parallel}$  が  $y$  の値によらずに、い

つもほぼ一定値を示すことである。これらの 2 点は何を意味するのか？

われわれがたどり着いた結論は、(1)これらの実験結果がパーコレーション転移の微視的な証明である、(2)パーコレーションを構成しているのは充分に陽子付加された 1 本の鎖である、(3)4 端子法で測定されたマクロな電気伝導度は、ポーラロンの鎖間の拡散率  $D_{\perp}$  に支配されている、という点である。以下にもう少し詳しく説明しよう。

まず最初に、ESR 信号を与えるスピノの数は陽子付加率  $y$  に比例して増加するので、スピノは新たに陽子付加された領域に生成されるポーラロンであると理解される。すると、 $D_{\parallel}$  が  $y$  によらないのは、観測しているスピノが  $y$  によらずにほぼ同一の環境、すなわち、十分に陽子付加された鎖上にいることを意味する。その上で、 $D_{\perp}$  が  $y$  の増加に伴って 2 衍程度増大するのは、鎖間を飛び移っていく、十分に陽子付加された領域が、 $y=0.2\sim0.3$  近りで急速に広がっていくためと解釈できる。これらが、結論(1)と(2)の主な根拠である。

最初が 1 本の導電性の ES の鎖という結論は、鎖 1 本の純一次元系の金属が可能かどうかという点で、また、ES の伝導機構が金属的かホッピング的かという点でおおいに議論がわいており、興味あるモデルも提案されている<sup>37~39)</sup>。ただし、われわれの現在の結論では、 $D_{\parallel}$  から見積もった平均自由行程が格子間隔より短いことから、鎖内の伝導は金属的ではなく、ホッピング的である。

ポーラロンはスピノ担体であると同時に電荷担体でもあるので、得られた  $D_{\parallel}$ 、 $D_{\perp}$  から、関係式  $\sigma_{D_{\parallel}, \perp} = ne^2 D_{\parallel, \perp} / kT$  を用い、鎖上、鎖間の伝導度を見積もることができる。ここで、 $n$  は電子濃度、 $k$  はボルツマン定数。その結果、 $\sigma_{D_{\parallel}}$  が四端子法の  $\sigma$  の実測値より 1~2 衍大きくなり、鎖間のホッピングが電気伝導度を律速している可能性がある。

図 9 に  $\sigma$  と  $\sigma_{D_{\perp}}$  を一緒に示したが、両者が定性的、定量的に良く一致するのがわかる。定量的な一致はかなり偶然の結果と考えられるが、定性的な一致は  $D_{\perp}$  が  $\sigma$  を支配している証拠といえよう ( $y$  が小さいところで  $D_{\perp}$  が平らになるのは、この領域では、ほかの原因で切断周波数が決まっているためと理解される<sup>36)</sup>)。このことは、 $\sigma$  と  $\sigma_{D_{\perp}}$  の温度依存性の良い一致からもいえる<sup>36)</sup>、また、結晶性の高い部分分配向膜の電気伝導度は定量的には上昇するが、定性的には粉末の場合と変わらない<sup>39)</sup>。これは伝導路に入る鎖間ホッピングの割合が、結晶性が高い分減少したためと理解できる点からも裏付けられる。

この結論は、完全にパーコレートした  $y$  においても成り立つので、導電状態においてさえ鎖間の伝導はホッピング的であると結論され、ES が、すくなくとも三次元的な金属

ではありえないこと、すなわち三次元的ポーラロジ格子金属モデル<sup>39)</sup>とは相いれないことを意味する。

## 5. む す び

スピンドイナミクスの高分子への応用例を2つ示してきたが、その有用性を理解していただけただろうか。この方法から得られる情報は微視的な電子の運動であり、ほかの方法では代えがたいところがある。ただし、問題は光や熱の測定のように、どんな対象でも適用できるとは限らないことである。例えば、必ず電子スピントリニティが必要であり、また、逆に、運動しているスピントリニティ以外に、局在した電子スピントリニティがたくさんあると、運動しているスピントリニティが見えなくなるといった問題がある。

現在のところ、まだ十分に成功はしていないが、ドープしたt-PAに適用する努力をつづけている。まえがきに記したように、ドープしたt-PAは $10^5 \text{ S/cm}$ と非常に高い室温の電気伝導度を示すが、その結晶内の電気伝導度の温度依存性はいまだによくわかっていないので、ぜひこの方法を適用できる試料を準備して、成功させたいと考えている。また、ポリアニリンへの応用も、まだ解決すべき問題が残されている。そのほか、幾つかの適用可能例に興味を持っているが、さらに、この測定法の特徴を活かした対象分野を広げていきたいと考えている。皆さまからいろいろとご教示いただければ幸いである。

## 文 献

- 1) H. Shirakawa and S. Ikeda : Polym. J. **2**, 231 (1971).
- 2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger : J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977).
- 3) C. K. Chiang, A. J. Heeger, M. A. Druy and A. G. MacDiarmid : J. Chem. Phys. **73**, 946 (1980).
- 4) K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh and T. Nakahara : Synth. Met. **17**, 241 (1987).
- 5) H. Naarmann and N. Theophilou : Synth. Met. **22**, 1 (1987).
- 6) K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura and Y. Tanabe : Synth. Met. **28**, D1 (1989).
- 7) 塚本遵：日本物理学会誌, **46**, 479 (1991).
- 8) 小野寺嘉孝：固体物理, **18**, 369 (1983).
- 9) 小野寺嘉孝：固体物理(光物性、電子格子相互作用)特集号, 169 (1987).
- 10) Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki and K. Akagi : Solid State Commun. **65**, 147 (1988).
- 11) Y. Nogami, H. Kaneko, T. Ishiguro, A. Takahashi, J. Tsukamoto and N. Hosoi : Solid State Commun. **76**, 583 (1990).
- 12) S. Masubuchi, K. Mizoguchi, K. Mizuno and K. Kume : Synth. Met. **22**, 41 (1987).
- 13) X. Bi, Y. Yao, M. Wan, P. Wang, K. Xiao, Q. Yang and R. Qian : Makromol. Chem. **186**, 1101 (1985).
- 14) R. Qian, J. Qiu and D. Shen : Synth. Met. **18**, 13 (1987).
- 15) M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, M. Guglielmi and K. Holczer : Phys. Rev. **B27**, 61 (1983).
- 16) N. S. Shireen, Y. Tomkiewicz, H. Thomann, L. Dalton and T. C. Clarke : J. de Phys. **44**, C3-223 (1983).
- 17) K. Mizoguchi, K. Kume and H. Shirakawa : Solid State Commun. **50**, 213 (1984).
- 18) K. Mizoguchi, K. Kume, S. Masubuchi and H. Shirakawa : Solid State Commun. **59**, 465 (1986).
- 19) 久米潔, 溝口憲治, 増渕伸一：月刊フィジクス, **8**, 210 (1987).
- 20) K. Mizoguchi, K. Kume, and H. Shirakawa : Synth. Met. **17**, 439 (1987).
- 21) K. Mizoguchi, S. Komukai, T. Tsukamoto, K. Kume, M. Suezaki, K. Akagi and H. Shirakawa : Synth. Met. **28**, D393 (1989).
- 22) K. Mizoguchi : Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia **37**, 53 (1990).
- 23) A. Abragam : *Principles of Nuclear Magnetism*, Chapter 8 (Oxford University, Oxford, 1961).
- 24) M. A. Butler, L. R. Walker and Z. G. Soos : J. Chem. Phys. **64**, 3592 (1976).
- 25) C. A. Sholl : J. Phys. **C14**, 447 (1981).
- 26) K. Mizoguchi, K. Kume and H. Shirakawa : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **118**, 459 (1985).
- 27) R. T. Schumacher and C. P. Slichter : Phys. Rev. **101**, 58 (1956).
- 28) S. Kuroda, H. Bando and H. Shirakawa : J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3956 (1985).
- 29) 和田靖, 小野嘉之 : 日本物理学会誌, **41**, 3 (1986).
- 30) S. Jeyadev and E. M. Conwell : Phys. Rev. **B36**, 3284 (1987).
- 31) 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 : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **121**, 173 (1985).
- 32) A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter and A. J. Epstein : Synth. Met. **18**, 285 (1987).
- 33) M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J. P. Travers and B. Villeret : Synth. Met. **29**, E211 (1989).
- 34) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers and C. Menardo : Synth. Met. **29**, E417 (1989).
- 35) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers and C. Menardo : Phys. Rev. Lett. **63**, 66 (1989).
- 36) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J. P. Travers and C. Menardo : Proc. Int. Conf. Synth. Met. Tübingen, 1990, Synth. Met.
- 37) D. S. Galvao, D. A. dos Santos and B. Laks : Phys. Rev. Lett. **63**, 786 (1989).
- 38) H. L. Wu and P. Phillips : Phys. Rev. Lett. **66**, 1366 (1991).
- 39) Z. H. Wang, C. Li, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein : Phys. Rev. Lett. **66**, 1745 (1991).

(1991年7月3日 受理)