

電子スピン サイエンス

通号 **5**

Vol.3(Autumn)
2005

■ スピンサイエンスの散歩道

■ 総説・解説

スピントラップ剤 PBN の *in vivo* 薬理作用の機構

■ トピックス

新しい電子一核磁気共鳴分光法の開拓と分子スピニクスの創成

有機物質系における ESR：温度一周波数一圧力

多重極限 ESR によるスピンギャップ系の研究

■ 講座・技術ノート

繰り返しパルス磁場による ESR

■ 研究紹介

パルス強磁場 ESR におけるマイクロカンチレバーを用いた超高感度検出法の開発

■ 研究室紹介

ESRの生物医学応用を求めて 神奈川歯科大学 李 昌一 研究室

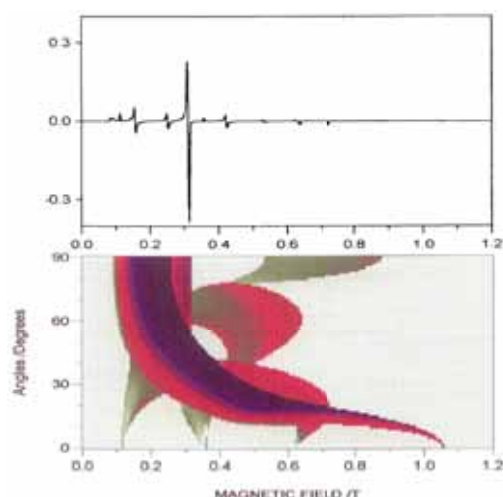
■ 連載

スピンサイエンスにまつわる四方山話 第2回 ESRの化学への応用の始まり

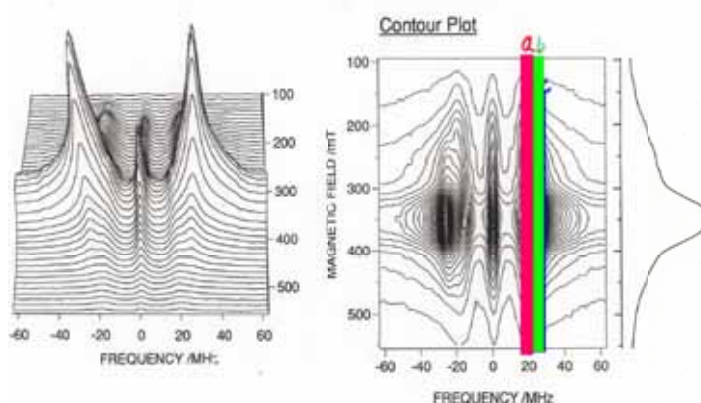
■ 読者の広場

海外生活 ～ベルリンに滞在して～ / ESR入門セミナーに参加して

■ 若手有志からの提案



2D Field-Swept ESRN Spectra of the Tricarbene Observed at 3.5K



表紙図説明

1,3-bis(nitrene)($S=2$)の2-MTHF剛体溶媒中で観測された微細構造スペクトル (左)
基底7重項安定トリスカルベンのエコー検出2次元ニューテーション
スペクトル (右)

大阪市立大学大学院理学研究科 工位武治 (本号トピックス参照)

電子スピンスイエンズ Vol. 3(Autumn) 通号 5

スピンスイエンズの散歩道

学官産を旅して / 大矢博昭	92
----------------------	----

総説

スピントラップ剤 PBN の <i>in vivo</i> 薬理作用の機構 / KOTAKE Yashige	95
--	----

トピックス

新しい電子—核磁気共鳴分光法の開拓と分子スピニクスの創成 / 工位武治*	102
有機物質系における ESR : 温度 - 周波数 - 圧力 / 溝口憲治	114
多重極限 ESR によるスピングャップ系の研究 / 櫻井敬博**・太田 仁・上床美也	124

講座・技術ノート

繰り返しパルス磁場による ESR / 野尻浩之	130
-------------------------------	-----

研究紹介

パルス強磁場 ESR におけるマイクロカンチレバーを用いた超高感度検出法の開発 / 木俣 基***・太田 仁・大道英二・長田俊人	136
---	-----

研究室紹介

ESR の生物医学応用を求めて / 李 昌一	138
------------------------------	-----

連載

スピンスイエンズにまつわる四方山話 (2) ESR の化学への応用の始まり / 廣田 襄	143
---	-----

退職

大矢先生京都復帰によせて / 山内 淳	147
向井和男先生の定年退官に寄せて / 田嶋邦彦	150

研究集会開催のお知らせ

第 44 回 電子スピンスイエンズ学会年会予告 (SEST2005) / 手老省三	152
APES06 のお知らせ / 太田 仁	153

研究集会開催報告

第1回 ESR 入門セミナー報告 / 手老省三	154
第9回 ESR フォーラム研究会開催報告 / 田嶋邦彦	157
第1回 ESR アカデミー開催報告 / 田嶋邦彦	158

読者の広場

海外生活 ―ベルリンに滞在して― / 松岡秀人	159
ESR 入門セミナーに参加して / 井上絢子	162
ESR 入門セミナーに参加して / 福島佳優	163

若手有志からの提案

電子スピンスイエンズ学会・「若手の会」設立の提案 / 国信健一郎	164
--	-----

編集後記	165
------------	-----

* 工位武治先生は平成16年度電子スピンスイエンズ学会賞を受賞されました。本記事は受賞を記念してご執筆いただいたものです。

** 櫻井敬博先生は平成16年度電子スピンスイエンズ奨励賞を受賞されました。本記事は受賞を記念してご執筆いただいたものです。

*** 木俣基先生は第43回電子スピンスイエンズ学会年会において優秀発表賞を受賞されました。本記事は受賞を記念してご執筆いただいたものです。

電子スピンスイエンズ学会誌「電子スピンスイエンズ」

編集委員長 中村敏和

編集委員 竹下啓蔵

萩原政幸

藤井敏司

有機物質系における ESR: 温度-周波数-圧力

MIZOGUCHI Kenji

溝口 憲治 <首都大学東京 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1 e-mail:mizoguchi@phys.metro-u.ac.jp>

1. はじめに

筆者がポリアセチレンなどの導電性高分子の ESR を始めたのが 1980 年前後で、それ以前は、希薄合金の不純物核 NMR を主な測定手段にしていた。^{1,2)} そのため、有機系を始めた当初も、40–50 MHz 辺りでポリアセチレンの陽子 NMR を観測し、その線形から構造の議論などをしていた。³⁾ 面白いことにその程度の低周波 (ESR の共鳴磁場は、20 ガウス弱) でも、1 ガウス程度の有機物質に特徴的な狭い線幅のお陰で容易に ESR が観測できる。この点を利用し、同一周波数で NMR と ESR を交互に観測してスピン磁化率の測定も行った。その延長として、当時話題になった、ポリアセチレン中に構造欠陥として存在する中性ソリトンのスライディング運動の証明のために、測定周波数を数 MHz から数 GHz まで変化させ、緩和時間 (線幅) の周波数スペクトルを測定したりもした。^{3,4)} 1999 年には圧力軸も取り込み、⁵⁻¹²⁾ 温度-周波数-圧力の 3 パラメータを使って、導電性高分子^{3,4,13-19)} をはじめ、反強磁性体のソーダライト、¹¹⁾ 強磁性体も含むフラーレン結晶、^{8,9,20)} 電荷移動錯体、^{7,21)} DNA²²⁾ などの種々の系に ESR を適用し、物性発現機構の解明に ESR が大変有効であることを経験してきたので、その概要をここに記させていただくことにした。

2. ESR で分かること

ESR から求まるパラメータは、

- 1) その共鳴位置 (g -因子)
- 2) 線形 (線幅)
- 3) 緩和時間

などである。1) の共鳴位置からは、大雑把にどんな環境にいる電子を観測しているかが分かる。 g -因子は、スピン軌道相互作用

を介した軌道磁気モーメントの影響を受けるので、スピン軌道相互作用 λ が小さい有機物質中の π 電子であれば、自由電子の値、 $g = 2$ に近いことが期待される。一方で、大きな λ を持つハロゲン元素などを含んでいると、その影響を受けて相対的に大きな g -シフトが観測される。有機結晶のように純良な単結晶の得られる系では、平面分子と磁場のなす角に依存した異方性が現れるため、より多くの情報が得られる。最近の解析からは、 π 電子の分子間ダイナミクスの情報をも与えてくれることが明らかになった。^{21,23)} もちろん、 g -シフトの大きさは平均的なスピン数に比例するので、金属、半導体、超伝導、その他の相転移の情報も与えてくれる。

2) の線形は、 g -シフトの異方性や、双極子相互作用などによる局所磁場の分布を反映すると同時に、電子スピンの運動やスピン間の相互作用による分布の先鋭化などに支配される。結果として、スピンの 3 次元構造や、電子のダイナミクスを反映する。

3) の緩和時間は、磁気共鳴を起こす際に電子が受け取ったマイクロ波のエネルギーを格子系に放出して元の状態に戻るのに要する時間を T_1 、スピン系内が一様になる時間を T_2 と呼び、電子スピン間の動的な相互作用や、電子スピンの回転や並進、分子間のホッピングなど、種々のダイナミクスを調べる手段として利用できる可能性を秘めている。

本稿では、これらの点をふまえ、温度-周波数-圧力の 3 つのパラメータを制御して物性発現機構の解明を試みた例をいくつか挙げながら、市販の X-バンド ESR だけでは手の届かない世界を紹介したい。

3. 周波数軸

温度軸は、物性の発現機構を探るには最も基本的なパラメータであるが、一般的に利用されているので、本稿では周波数と圧力に焦点をあてて話を進めたい。まず周波数軸について考えよう。X-バンド以外の ESR、特にミリ波・サブミリ波については、前号のトピックスに本河光博氏による磁性研究に関する詳しい解説があるのでご参照願いたい。

本稿で取り扱う周波数依存性は、次の2つのカテゴリーに分類できる。

1) 低周波領域 (数 MHz から数 GHz) を中心に緩和時間の周波数スペクトルを測定する、

2) g-シフトがスピン間の相互作用に比べて十分に大きくなる高磁場領域

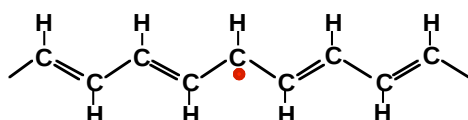
で、共にスピンのダイナミクスの情報が得られる。それぞれについて例を挙げながら見てみよう。

1) 緩和時間の周波数スペクトル

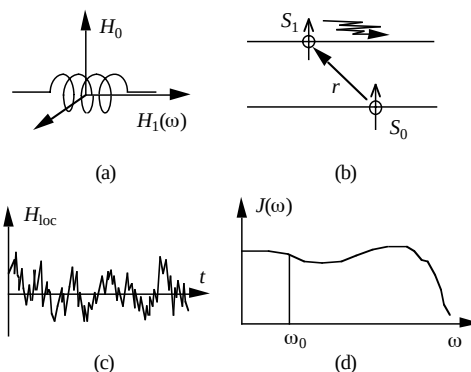
この手法は、図1に示すポリアセチレンの中性ソリトンダイナミクスの研究用に NMR で用いられてきた。²⁴⁻²⁶⁾ ポリアセチレンのような1次元鎖上を、スピン $S=1/2$ を持つ中性ソリトンが拡散運動をする時、陽子 NMR や ESR の緩和率 T_1^{-1} 、 T_2^{-1} が周波数 f の関数、 $f^{-1/2}$ に従う^{27,28)} ことを利用して、中性ソリトンの鎖上の拡散率 $D_{||}$ (rad/s) を見積もることが出来る。その原理の概略を、図2を用いて説明しよう。図2(b)に、1次元鎖上を拡散運動するスピン同士が互いに局所磁場を作る様子を模式的に示した。相互作用として双極子相互作用を考えると、^{29,30)}

$$H_{loc} \propto \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}$$

から分かるように、スピン間の距離 r 、相互作用する2つのスピンを結ぶベクトル $\mathbf{r}$ と静



(図1) トランスポリアセチレンの構造欠陥としての中性ソリトン



(図2) 緩和率の周波数依存性とスピンダイナミクスの関係

磁場 H_0 のなす角 θ に依存するため、図2(c)に示すように、スピンが拡散運動をすると局所磁場が時間的に揺動する。この複雑な局所磁場の時間変化は、図2(d)に模式的に示すような、拡散運動の次元性を反映した振幅を持つ角周波数スペクトル密度 $J(\omega)$ で再現できることが一般的に示される (フーリエ分解、フーリエスペクトル)。一方、磁気共鳴の緩和率 T_1^{-1} 、 T_2^{-1} は

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1) [J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)]$$

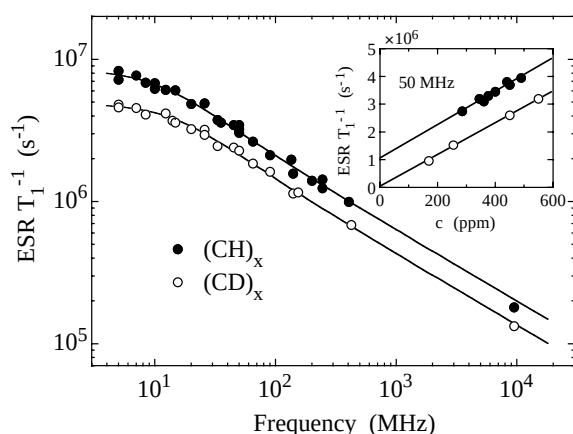
$$T_2^{-1} = \frac{3}{8} \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1) [J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega)]$$

の様に $J(\omega)$ に比例するので、測定角周波数 ω を変えて緩和率を測定すれば $J(\omega)$ が得られる。^{3,17,19,24,29-31)} ここで、 γ_S は電子スピンの磁気回転比、 $\hbar$ はプランク定数、 S は電子スピンを表す。 $J^{(i)}(\omega)$ についての詳細は文献を参照してほしい。さて、 $J(\omega)$ はスピンの拡散運動の次元性に依存するので、 $D_{||}$ 、 $D_{\perp}$ (rad/s) 等の異方的な拡散率を定量的に見積もれる。例えば、準1次元的な拡散運動の場合には、スペクトル密度 $J_{Q1D}(\omega)$ は、

$$J_{Q1D}(\omega) \propto \frac{1}{\sqrt{4D_{||}D_{\perp}}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\omega/2D_{\perp})^2}}{1 + (\omega/2D_{\perp})^2}}$$

で与えられる。^{27,28)} (拡散率 D をホッピング時間の逆数、 $1/\tau$ で表すこともある)

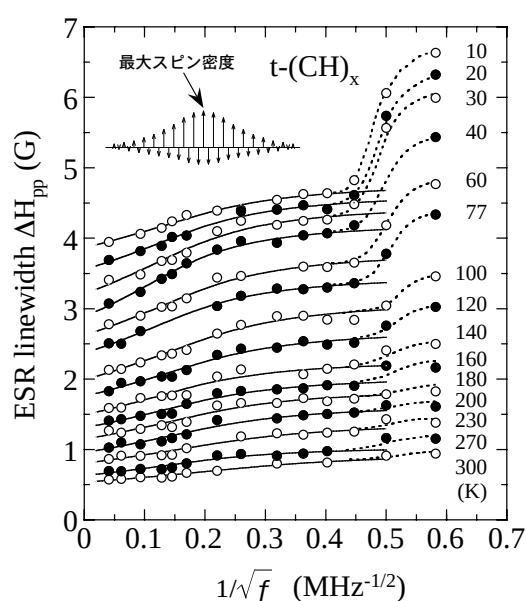
図3、4のフィッティング曲線はこの関数系を元にしており、そこから1次元鎖内拡散率



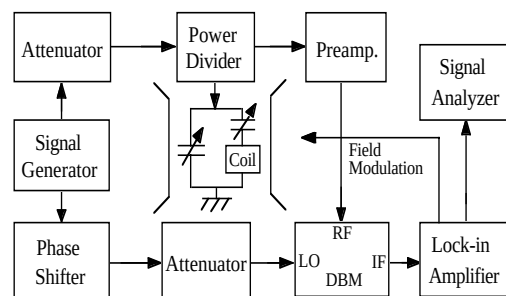
(図3) ポリアセチレンの中性ソリトンの T_1^{-1} の例

$D_{//}$ 、及び鎖間拡散率 $D_{\perp}$ を決定した。

図3に、 T_1^{-1} の測定例を示す。⁴⁾ アームチェア鎖のシス型からジグザグ鎖のトランス型に熱異性化する際に構造欠陥が生ずるため、トランス型のポリアセチレンには図1に示すようなスピン $S=1/2$ を持つ中性ソリトンが存在する。図3において、周波数が 100 MHz 以上で観測された $f^{-1/2}$ の周波数依存性は、中性ソリトンの構造から期待される1次元鎖上の拡散運動と良く対応している。これらの T_1^{-1} のデータは、原理的にパルス法では測定できない条件も含むため、全てのデータは図5に示した低周波 ESR 回路を用い、連続

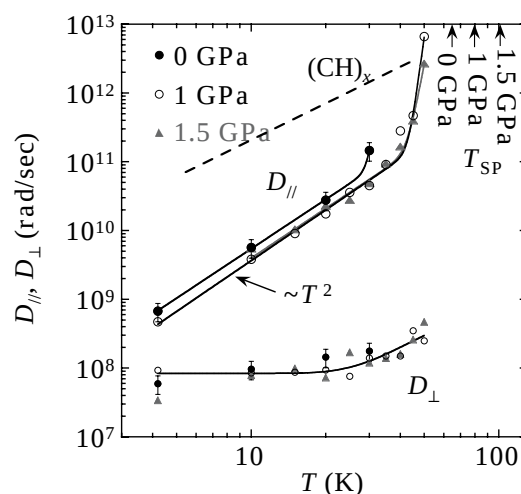


(図4) ポリアセチレンの中性ソリトンの T_2^{-1} (線幅) の例



(図5) 低周波 ESR 装置のブロック・ダイアグラム

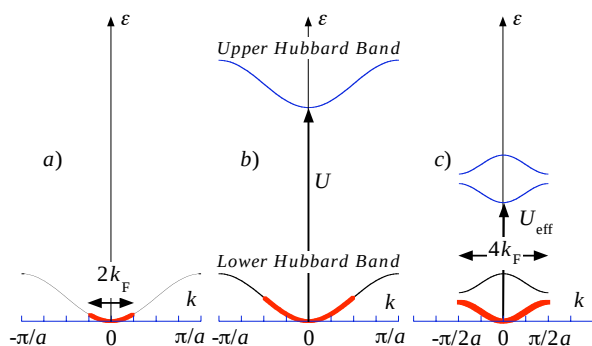
波の飽和法で、室温でのみ取られた。例えば、10 MHz ではパルス受信機の Dead time を 10 μ s 以下にすることは容易ではなく、それ以下の緩和時間は測定できないことになる。図4に温度依存性の結果を示したが、測定がより容易な T_2^{-1} (線幅) を解析して1次元鎖内拡散率 $D_{//}$ 、及び鎖間拡散率 $D_{\perp}$ を得た。^{3,19)} $D_{//}$ の温度依存性の一部を図6に破線で示したが、常温近くまで T^2 に比例して増加し、簡単な ϕ^4 模型の予測と良い一致を示す。³²⁾ この解析により、それ以前に報告されていた NMR の T_1^{-1} の解析結果の曖昧さを取り除き、初めて明解な結論を中性ソリトンに与えることが出来た。図4において $f^{-1/2}$ が 0.5 MHz^{-1/2} 以上の低周波数では線幅が急増する異常が見られるが、中性ソリトンのスピン濃度分布の最大値に対応する異常であることが分かっている。¹⁹⁾



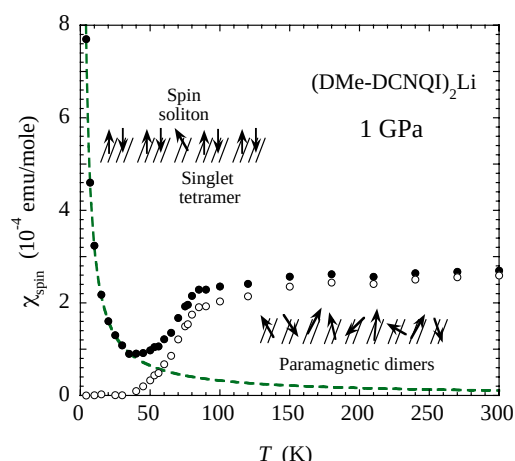
(図6) (DMe-DCNQI)₂Li の拡散率。破線はポリアセチレン。

これらの測定には図5に示す低周波 ESR 装置を用いた。基本的には、連続波 NMR 装置と同じで、部品としては広帯域の製品を選べばよい。低周波 ESR は共鳴磁場が低いので、静磁場は正負に振れるようにしておく必要がある。

最近の応用例として、ダイマー型 Mott 絶縁体、 $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Li}$ がある。^{7,21)} DMe-DCNQI 分子 2 枚あたりに 1 つの電子が Li から移動して、 $1/4$ 充填 π バンドを構成する。高温領域では DMe-DCNQI 分子が 2 量体化して図7の c) の $4k_F$ -CDW (ダイマー型 Mott 絶縁体) 状態になっているが、約 65 K 以下の低温領域では 4 量体のスピンパイエルズ (SP) 相に転移する。図8に 1 GPa 下のスピン磁化率を示すが、SP 転移以下の温度領域でキュリー的な磁化率が現れる。これは、何らかの理由により結晶がドメイン構造を作り、そこに含まれる DMe-DCNQI 分子数が 4 の倍数でないために全スピンのシングレットになれず、スピンが残るためだと理解できる。⁷⁾ 例えば $4N+n$ 枚であれば、 $n=1,2,3$ の可能性が考えられ、ポリアセチレンの中性ソリトンのように、スピンを持つ欠陥が結合の組み替えによりドメイン内を自由に動けるので、これをスピンソリトンと呼ぶことにする。図9は低温領域における緩和率、 T_2^{-1} の周波数スペクトルを示す。⁷⁾ この準 1 次元拡散運動に特徴的な周波数スペクトルから、図

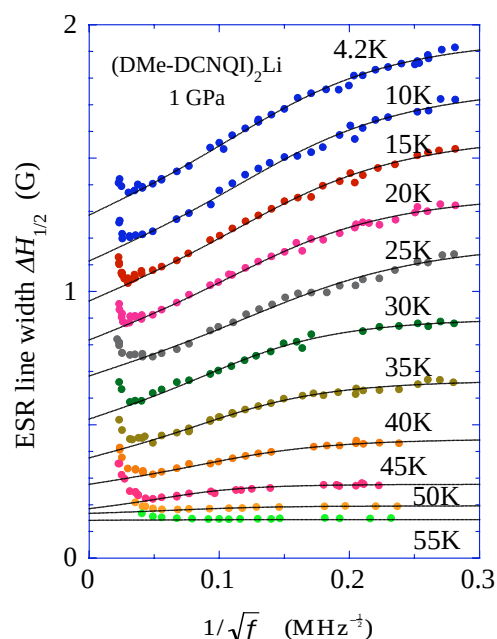


(図7) $1/4$ 充填強相関電子系の模式的エネルギー準位。b) 2 つ目の電子はクーロン反発 U だけ損する。c) 1 次元系の Peierls 不安定性によるギャップが開く ($4k_F$ -CDW 状態)。



(図8) $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Li}$ の磁化率。1 GPa では約 80 K で SP 転移を起こす。

6に示した $D_{||}$ 、 $D_{\perp}$ の解析結果を得た。図6と一緒にプロットしたポリアセチレンの $D_{||}$ と比較して特徴的な点は、鎖内の拡散率 $D_{||}$ が、どちらの系でもほぼ T^2 に比例することである。 ϕ^4 ソリトン模型³²⁾で示唆されるように、ソリトンを構成するユニットの質量の逆数に依存することも確認された。図6における $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Li}$ の $D_{||}$ に特徴的なことは、SP 転移温度に向かって $D_{||}$ が急激に速くなっていくことである。これは、スピンソリトンの性格に強く係わっていると考えられる。SP 転移点では全てのシングレット 4 量体がダ



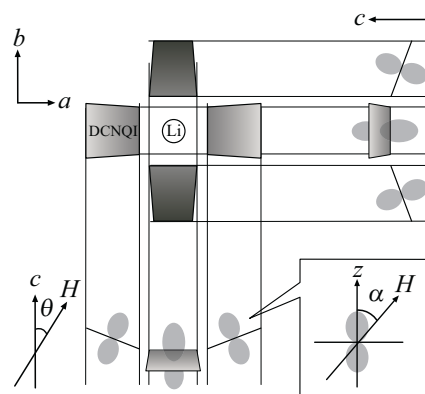
(図9) 1 GPa における $(\text{DMe-DCNQI})_2\text{Li}$ の SP 相のスピンソリトンの T_2^{-1} (線幅)

イマーに乖離し、スピンの自由度を持つ Mott 絶縁相に入るため、定性的には 4 量体とスピンソリトンのガラス状態になるためだと考えている。DMe-DCNQI コラム間のホッピング率である D_1 は、この温度領域では弱い温度変化を示している。この温度依存性は、次節で紹介する高磁場領域の解析結果と良く一致し、両解析法の合理性を裏付けている。

2) 高磁場領域の周波数依存性

市販の ESR 装置は X (9 GHz 帯)、K (24 GHz 帯)、Q (34 GHz 帯) とあるが、最近では、W (94 GHz 帯、3.3 T) バンドも使えるようになってきた。本稿のデータは、全て分子研に設置された装置を用いた協力研究 (加藤立久氏 (現・城西大)、中村敏和氏、古川貢氏) による成果である。首都大の研究グループでは低周波 ESR と手製の K バンドを保有しているが、分子研との協力研究をスタートすることになった動機は、導電性高分子の分子配向を K バンドの g -シフトの異方性を利用して調べていたことにある。K バンドは、帯には少々短かく、改善の方策を検討している時に、中村敏和氏に相談を持ちかけ、W バンドを管理されていた加藤立久氏との協力研究が実現した (現在は中村氏が管理者)。また、現・産総研ポスドクの平岡牧君が (DMe-DCNQI) $_2$ Li の ESR の研究を進めていたが、やはり、X や K バンドの分解能に不満を感じている時で、分子研の Q、W バンド装置を用いた協力研究が大きなブレークスルーにつながった点、この場を借りてお礼申し上げたい。^{7, 21)}

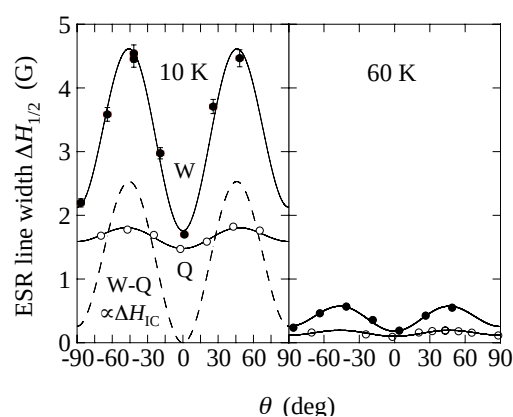
図 1 0 に、(DMe-DCNQI) $_2$ M, (M=Li, Ag) の構造を示す。高磁場領域の周波数依存性は、スピンのダイナミクスと g -シフトによる異方性とが同じオーダーになることがポイントであり、結晶内の各分子がどのような配向を持つかが重要な要素になる。この系の特徴は、 g -シフトに関しては、磁場 H を c -軸に掛けた場合には全ての DMe-DCNQI 分子が等価になる一方で、磁場を c -軸から傾けると、



(図 1 0) (DMe-DCNQI) $_2$ M, (M=Li, Ag) の模式的構造

a - b 面内のどの方向に掛けるかには依存するが、一般的には全ての分子が非等価になる点にある。図 1 1 に、10 K と 60 K おける Q と W バンドの線幅の異方性を示したが、非常に強い周波数依存性が見られる。この周波数依存性の起源を知る上で、 $\theta = 0$ で異方性がほとんど無くなる点は大きなヒントになった。10 K では $\theta = 0$ で 0.2 ガウス程度残っているが、これは常温でも観測されるため、W バンド用の超伝導磁石の磁場の不均一だと考えている。

この系は、スピン軌道相互作用定数 λ の大きな重い元素を含まないため g -シフトの異方性は小さく、Q と W で誤差の範囲内で一致し (反強磁性が絡む場合には常磁性共鳴を見ていたとしても必ずしも一致するとは限らない)、温度には殆ど依らずに $g = 2.00340 - 0.00070 \cos 2\theta$ で良く再現される。 g -シフトと図 1 0 の構造の情報から、隣接する



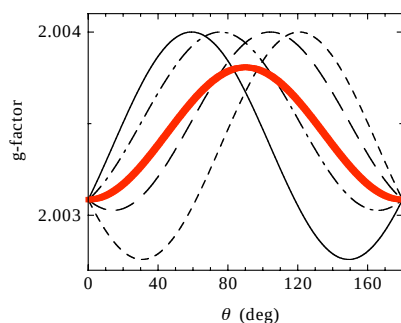
(図 1 1) 10 K と 60 K における線幅の異方性。H を c -軸を含む面内で回転。

4つの非等価な DCNQI カラム上の電子の共鳴磁場の差を定性的に見積もったのが図 1 2 の 4 種の細線である。g-値の差は共鳴磁場の差に比例するので、図 1 1 の W バンドの異方性と同じ傾向が見て取れる： $\theta = 0$ 度ではゼロ、45 度辺りで最大になり、90 度では小さいが有限に残る。このことから、図 1 1 の強い周波数依存性は、隣接する DCNQI カラムの共鳴磁場の差が、電子のホッピングによって「運動による先鋭化」^{29,30)} される様子を見ていると結論した。その様子を図 1 3 に示す。間隔 2δ よりも電子のカラム間ホッピング率 $D_{\perp}$ が遅い時にはそれぞれの共鳴磁場に 1 本ずつ、計 2 本の信号が現れるが、間隔と同程度になると平均の位置に信号が現れ始め、更に $D_{\perp}$ が速くなるとカラム間ホッピングによる中央の信号の線幅 ΔH_{ICH} は反比例して狭くなる：³⁰⁾

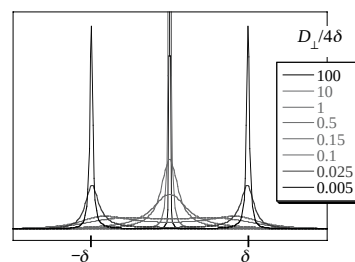
$$\Delta H_{ICH} = \frac{\delta^2}{4D_{\perp}} \propto H_0^2, \quad Q\delta \propto \Delta g H_0,$$

ここで、 Δg は隣接する DCNQI 分子の g 値の差を表す。このモデルが正しければ、この機構による異方性は周波数、或いは外部磁場の 2 乗に比例する。これは図 1 1 のデータと良く一致する事が確認されている。²¹⁾

この様にして得た $D_{\perp}$ の温度依存性を図 1 4 に示す。最低温度では、前節で求めた値、 $D_{\perp} = 10^8$ (rad/s) とほぼ一致しており、ほとんど動かなくなったスピンソリトン間の交換相互作用を見ているため、一定値に落ち着く。温度上昇に伴い、数十 K でコブを作り、その



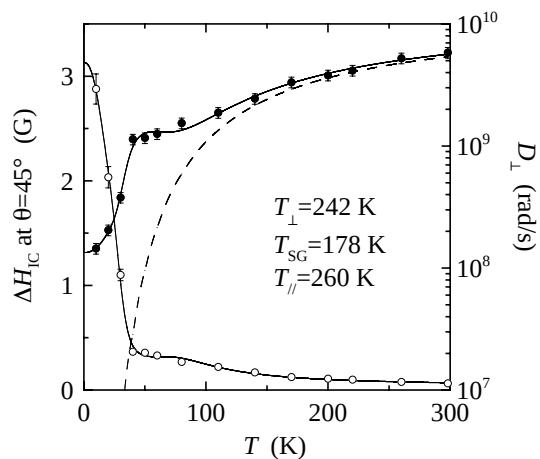
(図 1 2) 磁場を c-軸から回転：期待される 4 つの不等価な DCNQI 分子の g-値と、観測値に対応する平均値（方位角 23 度）



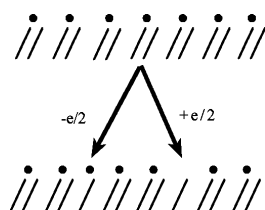
(図 1 3) 2δ 離れた 2 つの共鳴磁場間を $D_{\perp}$ でホップした時の先鋭化した線形

後は破線で示された指数関数的な熱励起型になる。コブが出来る原因は、温度上昇によりスピンソリトンが動き始め、静的な交換相互作用ではなく、ダイナミックになるためである。ソリトン数の温度変化 $n(T)$ 、ソリトン同士が会合する頻度 $D_{//}$ 、そして会合している時間の関数としてのスピン間相互作用確率 p の 3 つの因子の積 $n(T)D_{//}p$ で $D_{\perp}$ が決まる。すなわち、ソリトンの拡散 $D_{//}$ が速くなれば $D_{\perp}$ は増大するが、速すぎると相互作用する時間が無くなり p が $D_{//}^{-2}$ で減少し、結果として $D_{\perp}$ がコブを作る。³³⁾

さて、65 K 以上の $4k_F$ -CDW 状態で観測された熱励起型の原因は何であろうか。ダイマー型 Mott 絶縁相ではもともと各ダイマーが 1 つの電子を持つので、隣のカラムのダイマーにホップするとダイマー上の 2 つ目の電子になるため、図 7 で見たように電子間クーロン反撥 U だけエネルギーの損をし、温度が U/k_B にならない限りホッピングは起こりえ



(図 1 4) ΔH_{ICH} と $D_{\perp}$ の温度依存性。中抜きが ΔH_{ICH} 、黒記号が $D_{\perp}$ 。



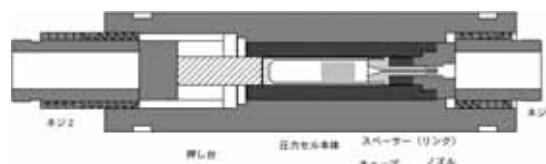
(図15) スピン・ホールソリトン対

ないことになる。図14の熱励起型を説明するモデルとしては、図15に模式的に示した $4k_F$ -CDW ギャップ内準位へのソリトン対の熱励起が考えられる。ダイマーの熱乖離により、DCNQI分子1枚あたりの平均電荷 $-e/2$ に対して、それぞれ $+e/2$ 、 $-e/2$ の分数電荷を運ぶホールソリトン、スピンソリトン対が生じると考えると、Li 塩を始め、Ag 塩、 $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$ 塩など、測定したあらゆる ESR データは勿論、直流電気抵抗、X線の超格子反射の温度変化など、すべて上手く説明できることが分かった。³⁴⁾

この系の研究が始まった当初は、電気伝導度が 10-100 S/cm と比較的高く、且つ温度にほとんど依存しない、或いは弱く金属的になるため、65Kの転移も1次元系特有のパイエルス機構による金属-絶縁体転移と考えられていた。しかし、このWバンド ESR による研究から、分数電荷を運ぶホールソリトンがこの物質の物性を支配していることが明らかになった。最後に、導電性高分子の ESR の積み重ねがWバンドデータの解釈に有効に生きた点も強調しておきたい。

4. 圧力軸

有機系の結晶は、結合が非常に弱いファン・デル・ワールス力なので、物性発現を担う相互作用を手頃な圧力でチューニング出来るという特徴を持つ。初心者にも比較적取り扱いやすい、1-2 GPa までの CuBe 製クランプタイプ圧力セルを利用して有効なデータを得られることが多いが、ESR を行った例は余り多くはない。首都大グループは、低周波 ESR と図16に示すピストンシリンダー型のクランプタイプ圧力セルを組み合わせ



(図16) クランプ型加圧セルの模式図

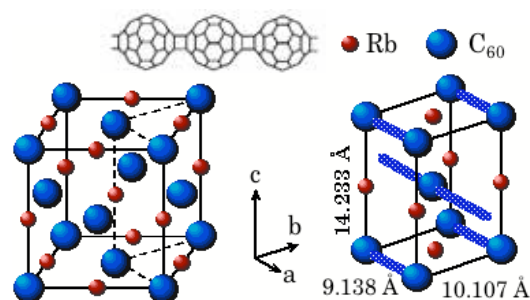
ることにより、3 GPa (NiCrAl 内筒：物材機構の松本武彦先生との協力研究) までの加圧下 ESR を進めてきた。将来的には、10 GPa を目指した開発も進めている。本稿では、ソーダライト、磁性フラーレン化合物、電荷移動錯体などの適用例の中から幾つかを紹介したい。

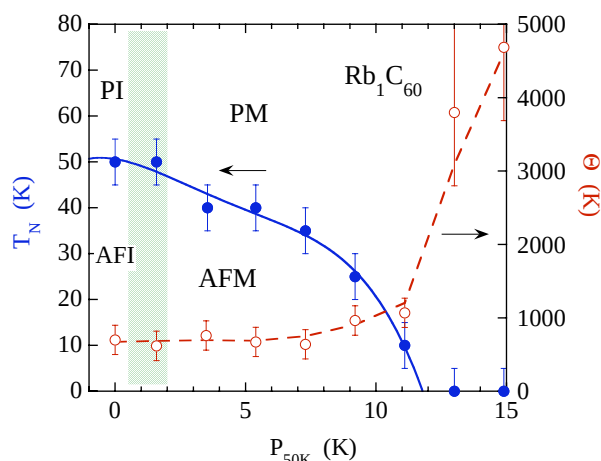
1) 磁性フラーレン^{8,9,20,35,36)}

C_{60} と1価の電子ドナーのアルカリ金属や TDAE (Tetra-kis-dimethylaminoethylene) の化合物は、それぞれ1次元 C_{60} ポリマー、及び有機強磁性体として知られている。ここでは、静水圧による RbC_{60} と TDAE- C_{60} の相転移などそれぞれの物性発現機構に関してどのような情報が得られたのかを見ていこう。

A) RbC_{60} ポリマー相^{9,35,36)}

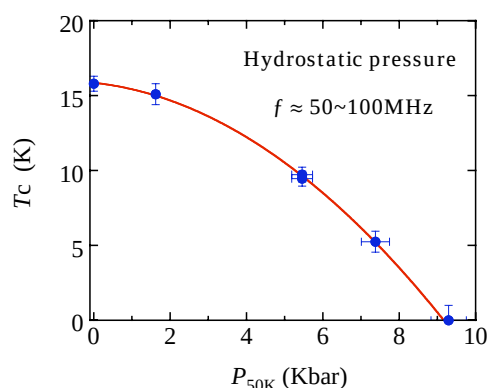
この系は、 C_{60} 同士が2重結合を開いて結合した1次元鎖と Rb の化合物で、図17に示す構造を持つ。330 Kに高温の面心立方構造 (fcc) から (110) 方向に C_{60} 分子が繋がったポリマー相への構造相転移がある。Rb は1価の正イオンで、物性は C_{60} の π 軌道に移った電子が担う。ダフニー油 7373³⁷⁾ を媒体にして 1.5 GPa (50 K) の圧力まで加え、ESR と ^1H NMR から求めた常磁性スピン磁化率とキュリーワイス温度を図18に示す。常

(図17) RbC_{60} の構造。左が 330 K 以上の高温相、右が低温相のポリマー相。

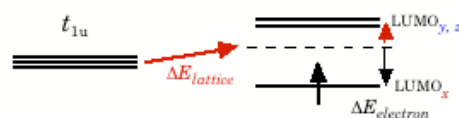


(図 18) RbC₆₀ ポリマー相の圧力相図。中抜き記号はキュリーワイス温度。

圧では約 50 K に常磁性絶縁相-反強磁性絶縁相転移が見られる。この系も、常温の電気伝導度は約 100 S/cm と比較的高く、当初は 1 次元パイエルス型の金属-絶縁体転移と考えられたが、圧力下の電気伝導度の報告³⁸⁾から否定された。図 18 と電気伝導度を組み合わせることによって初めてこの系の本質が明らかになる：常圧ではギャップの小さな Mott-Hubbard 絶縁体で、加圧により鎖間距離が減少し、約 1.2 GPa で 3 次元的な金属相に転移する。金属相では、最低温度までパウリ的な磁化率が観測される。この系の特徴として、鎖間距離を縮めると C₆₀ 分子が 3 角格子を形成するため反強磁性相互作用のフラストレーションが起こり、比較的珍しい反強磁性金属相が数 kbar から 10 kbar の間で安定化されることにある。



(図 19) TDAE-C₆₀ 強磁性転移温度の圧力相図。実線は協力的 Jahn-Teller 模型



(図 20) 1 価の C₆₀ 分子の Jahn-Teller 歪みによるエネルギー準位の変化

一般的に、常磁性-反強磁性転移では共鳴磁場などの条件が著しく変化するため、常磁性 ESR 強度の急減により容易に転移温度を見積もれるという特徴も持つ。

B) TDAE-C₆₀ 強磁性^{8,20,39)}

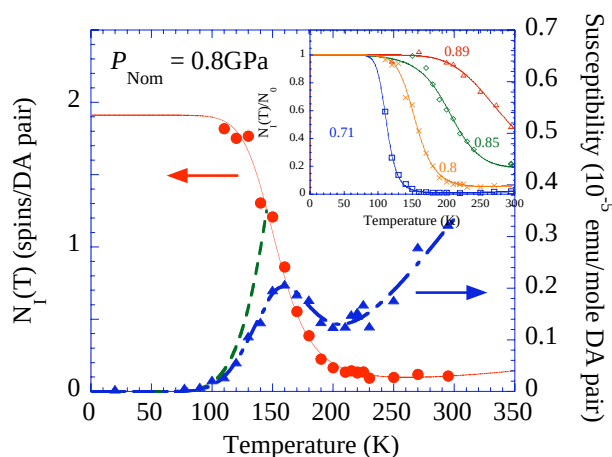
この系は、底心単斜晶で、16 K の高い転移温度を示す純粋な有機強磁性体として知られる。その起源を調べる試みは色々なされたが、決め手に欠けていた。図 19 に、数十 G の低磁場の ESR 信号強度から求めた転移温度の静水圧依存性を示す。磁場は強磁性転移を消し去るので、低磁場測定は強磁性転移の信頼性に重要な意味を持つ。図 20 に示すように、1 価の C₆₀ 分子は Jahn-Teller 歪みによりラグビーボール状に伸びて系が安定化する。産総研の川本徹氏を中心にそれらの協力的相互作用と強磁性発現との関連を検討し、図 19 の実線で示すように定性的にも定量的にも圧力相図を理解できることが分かった。⁸⁾ 現在、単結晶試料をエポキシ樹脂で固め、一軸変位の実験⁴⁰⁾を進めている。⁶⁾ その結果は川本のモデルを支持し、且つ、予想しない展開を見せており、今後の解析が楽しみである。

1 GPa 前後の静水圧実験の結果、この系は常温で RbC₆₀ と同様なフラーレンポリマーになることも明らかになった。²⁰⁾

2) 電荷移動錯体

静水圧の加圧実験は、(DMe-DCNQI)₂Li,^{7,41)} (BEDT-TTF)(ClMeTCNQ),^{5,42,43)} (BEDT-TTF)-ICl₂, (BEDO-TTF)(Cl₂TCNQ) 等で進めている。

(DMe-DCNQI)₂Li は、構造上の理由から加圧に対して大変良好な 1 次元性を保つので、スピンパイエルス転移の圧力依存性を調べるには格好の系といえる。現在までに、2.6



(図 2-1) ET(ClMeTCNQ)の中性-イオン性転移。スピン磁化率から求めた相図

GPa まで非常に良い 1 次元性を保ち、転移温度が圧力の指数関数で再現できることが分かっている。従来、多くの系で T_{SP} の圧力効果が調べられてきたが、圧力による構造変化が統一的な解釈を妨げてきたので、今回初めて Cross & Fisher⁴⁴⁾ らのモデルを実験的に確認できたことになる。⁴⁵⁾

(BEDT-TTF)(ClMeTCNQ)は、圧力、温度の関数として中性-イオン性転移を起こす交互積層系である。イオン相では BEDT-TTF から ClMeTCNQ に電子が移動し、交互に正負のイオンが並んだ構造を取る。スピン磁化率の温度-圧力依存性の解析から、図 2-1 の内挿図に示す、各圧力、温度におけるイオン相の割合を決定することが出来た。興味深い点の一つは、転移点より高温の中性相にも係わらず、圧力が常温における転移圧に近づくにつれ、有限のイオン相が消えずに残ることである。これらの振舞は、両相を隔てる 1 次転移のポテンシャル障壁が転移温度の上昇に伴い減少し、2 次転移に近づくクロスオーバー的振舞に変わるためであると理解できる。^{5,42,46)}

最後に、本稿は多くの方々との共同研究の成果であり、この場をお借りして共同研究者の皆様に深く感謝致します。

参考文献

1) K. Mizoguchi, K. Mizuno, K. Kume, *J. Phys. F*, **10**, (1980) 1539-1557.

2) K. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, (1977) 1600-1609.
 3) K. Mizoguchi, S. Kuroda, in H. S. Nalwa (eds.), *Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties*, (Wiley, Sussex, 1997), Vol. 3, p. 251-317.
 4) K. Mizoguchi, K. Kume, H. Shirakawa, *Solid St. Commun.*, **50**, (1984) 213-218.
 5) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004) 186401 (1-4).
 6) K. Mizoguchi, M. Takei, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzu, D. Mihailovic, *Polyhedron*, to be published.
 7) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002) 174413 (1-4).
 8) T. Kawamoto, M. Tokumoto, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, (2001) 1892-1895.
 9) H. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Mizoguchi, M. Kosaka, K. Tanigaki, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000) R7691-7694.
 10) K. Mizoguchi, M. Machino, H. Sakamoto, M. Tokumoto, T. Kawamoto, A. Omerzu, D. Mihailovic, *Synth. Met.*, **121**, (2001) 1778-1779.
 11) K. Mizoguchi, T. Takanashi, H. Sakamoto, L. Damjanovic, V. I. Srdanov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, (2000) 467-472.
 12) K. Mizoguchi, *J. Korean Phys. Soc.*, **36**, (2000) 360-365.
 13) K. Mizoguchi, K. Kume, H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **17**, (1987) 439-445.
 14) K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J.-P. Travers, C. Menardo, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, (1989) 66-69.
 15) K. Mizoguchi, K. Kume, *Solid St. Commun.*, **89**, (1994) 971-975.
 16) K. Mizoguchi, M. Honda, N. Kachi, F. Shimizu, H. Sakamoto, K. Kume, S. Masubuchi, S. Kazama, *Solid St. Commun.*, **96**, (1995) 333-337.
 17) K. Mizoguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**,

- (1995) 1-19.
- 18) K. Mizoguchi, N. Kachi, H. Sakamoto, K. Yoshioka, S. Masubuchi, S. Kazama, *Solid St. Commun.*, **105**, (1998) 81-84.
 - 19) K. Mizoguchi, S. Masubuchi, K. Kume, K. Akagi, H. Shirakawa, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995) 8864-8873.
 - 20) K. Mizoguchi, M. Machino, H. Sakamoto, T. Kawamoto, M. Tokumoto, A. Omerzu, D. Mihailovic, *Phys. Rev. B*, **63**, (2001) 040417(R) (1-4).
 - 21) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, R. Kato, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, (2003) 056604 (1-4).
 - 22) K. Mizoguchi, S. Tanaka, T. Ogawa, N. Shiobara, H. Sakamoto, *Phys. Rev. B*, **72**, (2005) 033106 (1-4).
 - 23) S. Konno, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Taniguchi, T. Nakamura, K. Furukawa, *J. Low Temp. Phys.*, to be published.
 - 24) M. Nechtschein, F. Devreux, R. L. Greene, T. C. Clarke, G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, (1980) 356-359.
 - 25) K. Holczer, J. P. Boucher, F. Devreux, M. Nechtschein, *Phys. Rev.*, **B23**, (1981) 1051-1063.
 - 26) M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, M. Guglielmi, K. Holczer, *Phys. Rev.*, **B27**, (1983) 61-78.
 - 27) C. A. Sholl, *J. Phys. C*, **14**, (1981) 447-464.
 - 28) M. A. Butler, L. R. Walker, Z. G. Soos, *J. Chem. Phys.*, **64**, (1976) 3592-3601.
 - 29) C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1989.
 - 30) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1961.
 - 31) 溝口憲治, *応用物理*, **60**, (1991) 997-1003.
 - 32) Y. Wada, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **B18**, (1978) 3897-3912.
 - 33) E. Houze, M. Nechtschein, *Phys. Rev.*, **B53**, (1996) 14309-14318.
 - 34) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto, H. Tajima, *J. Low Temp. Phys.*, to be published.
 - 35) K. Mizoguchi, A. Sasano, H. Sakamoto, M. Kosaka, K. Tanigaki, T. Tanaka, T. Atake, *Synth. Met.*, **103**, (1999) 2395-2398.
 - 36) H. Sakamoto, S. Kobayashi, K. Mizoguchi, M. Kosaka, K. Tanigaki, *Synth. Met.*, **121**, (2001) 1103-1104.
 - 37) K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, N. Shirakawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, (1997) 2490-2493.
 - 38) K. Khazeni, V. H. Crespi, J. Hone, A. Zettl, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **56**, (1997) 6627-6630.
 - 39) K. Mizoguchi, M. Takei, M. Machino, H. Sakamoto, M. Tokumoto, T. Kawamoto, A. Omerzu, D. Mihailovic, *J. Mag. and Mag. Mat.*, **272**, (2004) E215-216.
 - 40) M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, (2000) 176-181.
 - 41) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Kato, K. Furukawa, R. Kato, K. Hiraki, T. Takahashi, *J. Mag. and Mag. Mat.*, **272**, (2004) 1077-1078.
 - 42) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Hasegawa, *Synth. Met.*, **135-136**, (2003) 611-612.
 - 43) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Hasegawa, *Synth. Met.*, **133-134**, (2003) 627-628.
 - 44) M. C. Cross, D. S. Fisher, *Phys. Rev. B*, **19**, (1979) 402-419.
 - 45) M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Matsumoto, in preparation.
 - 46) H. Sakamoto, K. Mizoguchi, T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.*, to be published.

電子スピンスイエンス 第3巻 秋号（通号5）

発行年月日 平成17年10月3日

印刷年月日

発行 電子スピンスイエンス学会

編集 電子スピンスイエンス学会編集委員会

印刷

電子スピサイエンス学会 事務局

青山学院女子短期大学 家政学科 生活科学研究室内

渡部徳子

〒150-8366 東京都渋谷区渋谷4-4-25

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/sest/index.html>

e-mail: sest@kobe-u.ac.jp