

参考文献

- 1) G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
- 2) K. L. Kelly, Ed. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- 3) K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *Adv. Mater.*, **20**, 26 (2008).
- 4) K. Imura, H. Okamoto, M. K. Hossain, M. Kitajima, *Nano Lett.* **6**, 2173 (2006).
- 5) K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K. Sasaki, H. Misawa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6928 (2008).



うえの・こうせい

1974年8月 埼玉県に生まれる。1999年3月北海道大学理学部化学科卒業、2001年3月北海道大学大学院理学研究科修士課程修了、2004年3月北海道大学大学院理学研究科博士課程修了。2001年4月から2006年3月まで日本学術振興会特別研究員 (DC1, PD)、2006年4月より北海道大学電子科学研究所助手・助教を1年ずつ務めた。2007年10月から科学技術振興機構「さきがけ」を兼務し、2008年4月から北海道大学電子科学研究所特任准教授を経て、2009年4月から現職。研究テーマは、金属ナノ構造を用いた光科学技術の創成。趣味は、ゴルフ、バスケットボール(観戦)。

共同利用研究 課題研究報告

パルスおよび高周波 ESRを用いたスピン 科学研究の新しい展開

■提案代表者

加藤 立久 城西大学大学院理学研究科物質科学専攻 教授

■共同研究者 (肩書きは2009年6月現在)

溝口 憲治 首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻 教授

坂本 浩一 首都大学東京大学院理工学研究科物理学専攻 助教

中村 敏和 分子科学研究所物質分子科学研究領域電子物性研究部門 准教授

古川 貢 分子科学研究所物質分子科学研究領域電子物性研究部門 助教

はじめに

本課題研究は、平成18年前期から平成20年後期の3年間、上記の3研究機関によって行われたものである。その研究計画概要の冒頭に書かれた内容は、分子研の共同研究委員会の委員以外の方が目にしたことはないと思われるし、今読み直しても新鮮でありかつメッセージ性が強いものと思われる。ここで再掲しておくことは有意義に思う。

電子スピン共鳴 (ESR) による分子科学研究は、20世紀後半の磁気共鳴の発見から時をおかずして大きな発展を

遂げ、一定の完成度に達している。一方、近年の物質科学の発展において、微視的かつ選択的なプローブでありスピンドイナミックスに関して直接的な情報が得られる ESR は、物質の機能性発現理解のための強力な実験手法として認識されている。実際、分子研の ESR 分光器は稼働率も高く、また協力研究や施設利用に広く利用されているのは周知のことである。

しかしながら、その洗練され高度化された研究手法はこれまで比較的簡単な孤立分子系に限られていた。それは、

分光器の磁場ならびに時間分解能の限界や感度の問題があるのと同時に、分子科学研究者の近視眼的な研究視野に起因するところもあるものと思われる。物質科学研究の展開には、こうした垣根を取り払い、次世代の磁気共鳴分光研究を推進する必要があるものと考えている。

幸いにも分子科学研究所には近年導入された、Bruker E680 多周波・パルス ESR 分光器があり共同利用に供している。高分解能 ESR の利点のみならず、高エネルギー特性を利用した複雑なス

ピン構造の決定、多周波領域にわたるスピンダイナミクス計測といった種々な点から、スピン科学研究展開を行える。

上述したように高度なESR分光手法を物質科学へ展開するために、孤立分子系ならびに分子集合体の両側面からアプローチを行う：1) スピンをプローブとした分子構造・スピン間相互作用を決定し複雑分子系の機能性を探る、

2) 分子集合体におけるスピンダイナミクス解析を行い、分子内自由度に絡んだ協力現象の可能性、分子集合体ならではの新規物性機能発現を目指す。

研究組織としては、ランタノイド内包フラーレンに関する豊富な専門知識を有する城西大学 加藤グループが主に1) を分担し、分子性導体のスピンダイナミクスに関する専門知識を有する首都大学東京の溝口グループが主に2) を分担する。これらの研究を総括した上で、多周波パルスESRの新たな可能性や研究展開を議論し、大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行う。

この研究概要を基軸として、3年間に展開した具体的な研究概要を下記に示す。

1. 高スピン分子の高周波ESRによるスピン構造研究への展開

(a) 柱状ケージに包摂されたポルフィリン多量体

東大・藤田らは、2枚のパネル分子と3本の柱分子が6個のパラジウム金属を中心として、配位結合により柱状籠ケージへと水溶液中で自己集合することを報告した¹⁾。この柱状籠ケージ内部は、複数の π スタッキング・ゲストを包摂し得る空間サイズと疎水的化学環境を持っていて、分子間 π 相互作用場を提供することができる。また、3本の柱分子の長さを選択して包摂空間サイズをコントロールできる特徴を有する。そ

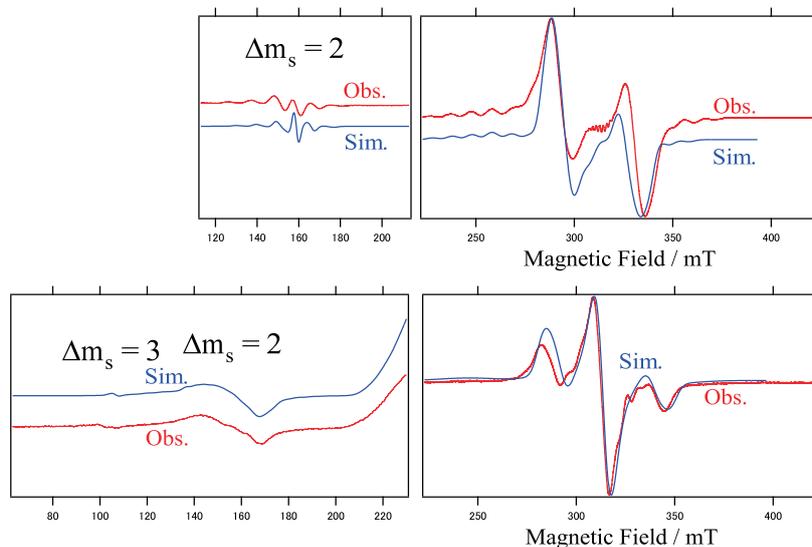


図1 銅ポルフィリン 二量体(上図)、三量体(下図)のスペクトル (Obs.: 実測スペクトル, Sim.: シミュレーションスペクトル)。

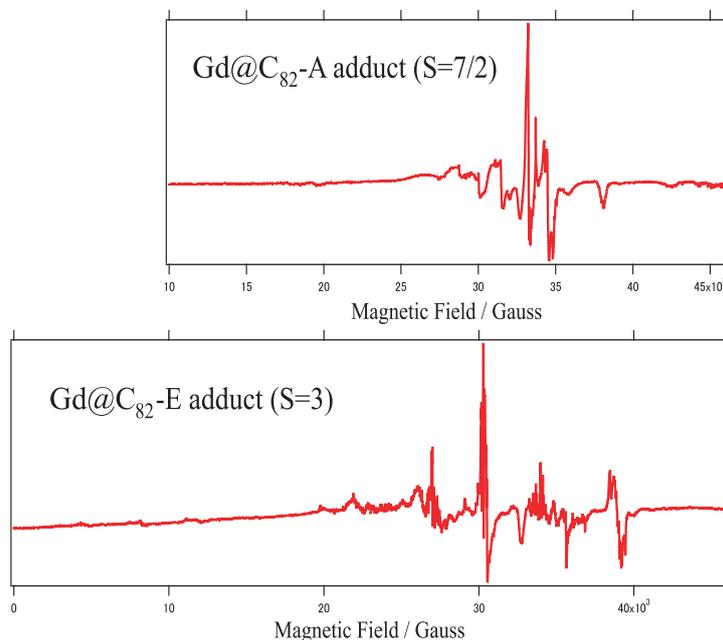


図2 Gd@C₈₂のモノ付加体-Aと-E単離・精製後の極低温・凍結溶液中での超高磁場(W-band) ESRスペクトル。付加体-AのESRスペクトルはスピン状態S=7/2に、付加体-EはS=3に帰属できる。

ここで、包摂空間サイズに依存した銅アザポルフィリン多量体形成を銅イオンに由来するESR測定で観察し、強磁性的な電子スピン結合状態が形成することを確認した(図1参照)。

(b) 炭素ケージに内包Gdイオンのスピン状態コントロール

筑波大学・赤阪らはGd@C₈₂とdiethyl bromomalonateが塩基存在下でBingel反応を起こし良い収率でモノBingel付加体が見られることを見出し²⁾、モノ付加体-Aと-Eの単離・精製に成功した。2つの付加体のESRスペクトルを超高磁場(W-band) ESR分光器で極低温・凍結溶液中で観測し対照的なESRスペクトルが得られ(図2参照)、付加体-AのESRスペクトルはスピン状態S=7/2に、付加体-EはS=3に帰属することができた。つまり、Gd@C₈₂のモノBingel付加体異性体のスピン状態が、付加反応の様式によりコントロールされることを明らかにした。

(c) 分子間相互作用プローブとしての窒素内包フラーレン(N@C₆₀)利用

窒素内包フラーレン(N@C₆₀)は擬・球対称場C₆₀の中心部に窒素原子(N)を内包した分子で、基底状態はスピン四重項(⁴S_{3/2})である³⁾。そのため、固体状態であっても分子磁性の異方性のない驚異的に鋭いESRスペクトル線を示し、周りの電子状態の等方性からの歪に対して敏感にスペクトル形状を変化させる。

C₆₀トルエン溶液とイソプロピルアルコール溶媒との液-液界面でナノサイズの針状単結晶(カーボンナノワイヤ・CNW)が成長することが知られていて、その結晶状態は透過型電子顕微鏡・電子線回折を用いて真空下で観察されている⁴⁾。N@C₆₀/CNWをESR測定し、溶液中での結晶成長の「そ

の場合観察(電子線の影響のない結晶構造観察)」を行った。その結果、液-液界面結晶成長中に結晶構造内に溶媒が入り込んで、強い分子間相互作用を及ぼしていることが判明した。

2. 分子性導体の多周波ESRによるスピンダイナミクス研究への展開

(a) アルカリTCNQ塩のspin-Peierls転移近傍におけるスピンと格子のダイナミクス

K-TCNQやRb-TCNQ等のアルカリ金属とTCNQ分子との化合物においては、アルカリ金属からTCNQ分子に移動した電子が、積層したTCNQの1次元鎖の伝導帯を半分だけ埋めhalf-filled bandを構成する。その為、常温でモット絶縁体であり、スピン自由度が残っている。しかし、温度降下に伴い、TCNQ分子の2量体化によるスピンシングレット化でスピンは消滅し、spin-Peierls相になる。その転移温度は400 K前後で、転移温度T_{SP}直下におけるスピンと格子のダイナミクスを調べるのに適した系といえる。

図3は、転移温度約T_{SP} ≈ 410 K以下のESRスペクトルの温度依存性を示す。温度上昇に伴い300 Kあたりから急激に線幅が広がり、信号対間隔も減少を始め、350 K以上では、1本のローレンツ型のスペクトルに変わる様子がよく分かる。図4には、間隔と線幅を温度に対して整理してある。約300 Kにおける対間隔の非常に急激な消滅が特徴的で、そこで線幅が最大値を取る。

spin-Peierls状態では、TCNQ対上の2つの電子スピンはシングレット対になり消えているため、絶対零度ではESR信号は観測されない。しかし、温度上昇に伴い、指数関数的に三重項対としてスピン対が発生し、図3の±50 G或いは±60 Gの信号対を与える。300 K以下では、スピン対は動けず、数も

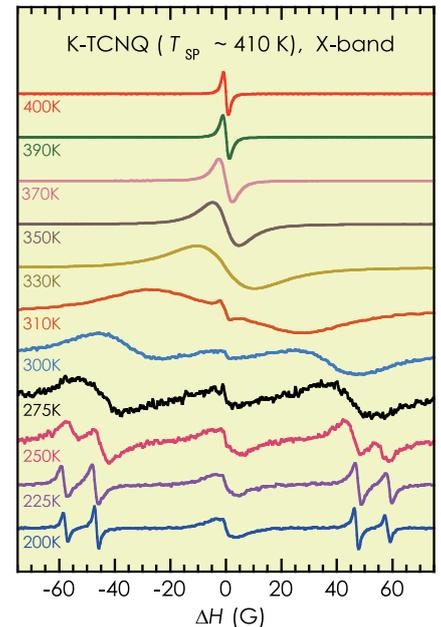


図3 X-bandにおけるK-TCNQのESRスペクトル温度依存性。310 K以下で観測される $\Delta H = 0$ 近辺の信号は、格子欠陥から来る。スピン対間の双極子相互作用による信号対(Pake doublet)は、±50 G或いは±60 Gの信号対に対応する。

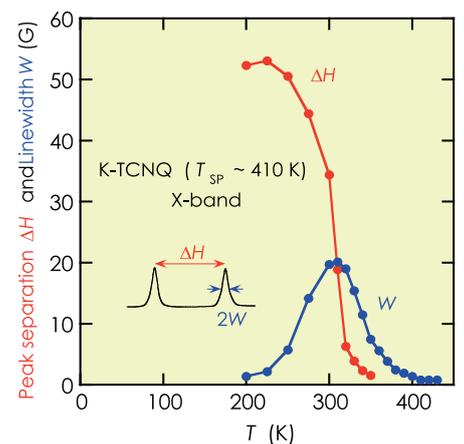


図4 外側の±60 Gの信号対間隔とESR線幅の温度依存性。間隔の急激な消滅とESR線幅のピークが興味深い。

少なく孤立しているが、転移温度に近づくにつれスピンの急激な増加と熱運動が活発になる。スピン対は熱乖離してスピンソリトンとして拡散運動を始めると、スピン間の双極子相互作用がスピン間隔の3乗に逆比例して減少するため、300 Kの信号対間隔の急激な消滅を与えると理解される。

一方、ESR線幅は、スピン数の増大に伴い急激に増大するが、熱拡散運動による線幅の先鋭化とのせめぎ合いの結果、山を作り減少していく。これらの振る舞いを解析すると、乖離したスピンソリトンの拡散係数が決定できる。それによると、300 Kから400 Kの間で5桁にも及ぶ1 eV程度の熱励起的温度変化が見出され、TCNQの2量体格子の固相-液相転移を見ていると考えることで理解できることが分かってきた。

なお、これらの解釈を得る上で、多

周波ESRスペクトルによる相互作用解析が非常に有効であった点を強調したい。なお、試料は、産総研・長谷川先生にご提供いただきました。

3. 機能性固体のパルス、時間分解ESRによるスピンドイナミクス研究への展開

(a) パルスESRによる(TMTTF)₂X塩のspin-Peierls-反強磁性相境界近傍でのスピンドイナミクス研究

一次元1/4-filled系(TMTTF)₂X塩は、電荷秩序相や競合基底状態の発見など近年再び注目を集め、我々も主に磁気共鳴の観点から研究を行ってきた。加えて最近、東大物性研グループにより、一般化相図の最陰圧側に位置する(TMTTF)₂SbF₆においても超伝導が発見され、圧力-温度相図上においてス

ピンパイエルス相が2つの反強磁性相に挟まれているという修正一般化相図が提唱された。一方、一般的には圧力印加は鎖間の相互作用を大きくし次元性を向上させるので、一次元量子相転移であるスピンパイエルス相が2つの反強磁性相(3次元的磁気秩序)に挟まれることは、物理の一般常識に反している。我々は、これらの未解決な問題を明らかにするために、相境界近傍に位置すると考えられる(TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5)塩に対してパルスESR測定を行った。図5に、同塩に対してCW-ESR法で求めたESR信号の線幅と積分強度(磁化率に対応している)の温度依存性を示す。図6には、パルスESR法により求めた、スピン-格子緩和率 T_1^{-1} とスピン-スピン緩和率 T_2^{-1} の温度依存性を示す。(TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5)塩のCWの結果を見ると、10 K以下で

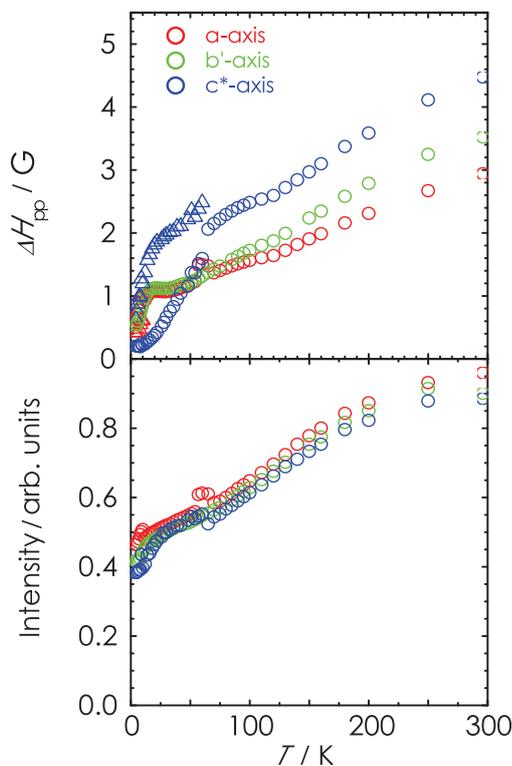


図5 (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5)に対するESR信号の線幅と強度の温度依存性。

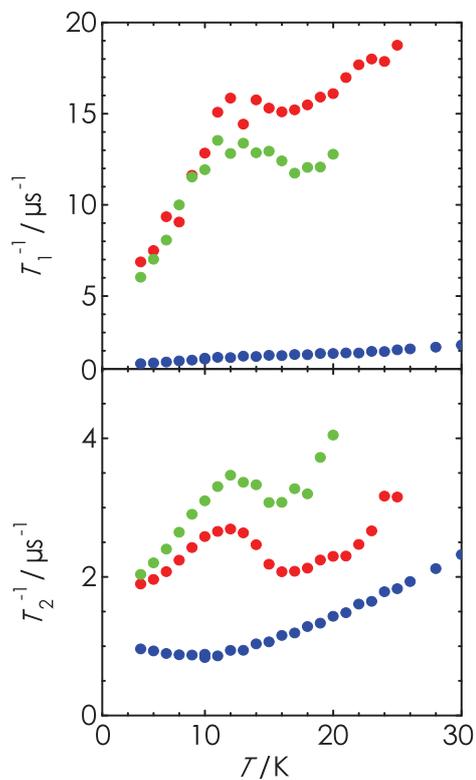


図6 (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] (x~0.5)の T_1^{-1} , T_2^{-1} の温度依存性。

線幅に急激な減少が観測されるが、磁化率に関してはスピンパイエルス転移で期待されるような明瞭な減少は観測されない。これは、 $x \sim 0.5$ 領域では相転移が抑制されていることを示している。スピンパイエルス相転移を起こす $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ 塩の T_1^{-1} は、相転移温度近傍で異常な振る舞いを示すものの低温では通常の等方的ギャップ的な振る舞い（フルギャップ、指数関数的）を示すのに対し、 $(\text{TMTTF})_2[(\text{AsF}_6)_x(\text{SbF}_6)_{1-x}]$ ($x \sim 0.5$) 塩では 10 K 近傍の hump の後、温度に比例するような緩やかな現象が観測されるに過ぎない。これはスピンギャップに line-node などがあるような時（異方的ギャップ、ギャップレス転移）に観測される温度依存性である。詳細については検討中であるが、新規な電子相がこの境界領域に実現している可能性があり、これはパルス ESR 法によ

て初めて明らかになったものである。

結語にかえて

上記のように、分子科学研究所が保有する多周波・パルス ESR 装置を利用することにより、従来の高分解能 ESR という意味のみならず、高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定や高周波特性を利用したスピンダイナミクス計測が可能となった。複雑分子系、分子集合体に関する豊富な専門知識を有する 3 グループが協力することにより、多周波パルス ESR を用いた物質科学の新展開が行えたこと自体、研究グループのアクティビティーを高める上で非常に大きな経験であった。加えて、本課題研究を進行する上で、ESR 研究の関連研究者やコミュニティとの関わり通じて得られた経験も大きい物があつた。

本課題研究進行中の、2007年12月17日(月)～12月19日(水)には、本課題研究が進行している事もあり、首都大の溝口先生のご提案もあり、「先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索」というタイトルで分子研研究会も開催した。非常に盛況な研究会であり、国内における ESR 研究が非常に活発に行われていることを再認識した。同時に、ESR コミュニティーから共同利用研究所としての分子科学研究所に対する熱い期待を含んでいる物と考えている。まだ、公にはできないそうだが、分子科学研究所に新しい先端的 ESR 計測システムが平成 21 年度中に導入されると聞いている。ますますもって、分子科学研究所が、ESR 先端計測の提供の場となると共に、研究者間の交流、そして研究の情報発信源となり、国内外の研究者の吸引力となることを切に期待したい。

参考文献

- 1) a) M. Yoshizawa, J. Nakagawa, K. Kumazawa, M. Nagao, M. Kawano, T. Ozeki, and M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 1810-1813 (2005); b) M. Yoshizawa, M. Nagao, K. Kumazawa, and M. Fujita, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5383-5388 (2005).
- 2) L. Feng, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, E. Horn, K. Yoza, N. Mizorogi, and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17136-17137 (2005).
- 3) N. Weiden, H. Kaess, and K. -P. Dinse, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9826(1999).
- 4) K. Miyazawa, Y. Kuwasaki, A. Obayashi, and M. Kuwabara, *J. Mate. Res.*, **17**, 83(2002).

発表論文

- 5) Porphine Dimeric Assemblies in Organic-Pillared Coordination Cages, K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato, K. Watanabe, and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1803-1806, (2007).
- 6) Electron Spin Dynamics in $(\text{DMe-DCNQI})_2M$ ($M = \text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x < 0.14$), Ag), M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto and H. Tajima, *J. Low Temp. Phys.* **142** (2006) 617-620.
- 7) EPR Study of the Electronic States of β' -(BEDT-TTF)(TCNQ), S. Konno, S. Kazama, M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, H. Taniguchi, T. Nakamura and K. Furukawa, *J. Low Temp. Phys.* **142** (2006) 621-624.
- 8) AF-like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- π -Band in Fe-DNA, K. Mizoguchi, S. Tanaka, M. Ojima, S. Sano, M. Nagatori, H. Sakamoto, Y. Yonezawa, Y. Aoki, H. Sato, K. Furukawa and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 043801 (4pages).
- 9) Multi-frequency ESR studies on low-dimensional antiferromagnets, ζ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (THF) and γ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$, K. Maeda, T. Hara, K. Furukawa and T. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81** (2008) 84-90.

- 10) Possible One-dimensional Helical Conductor: exa-peri-hexabenzocoronene Nanotube, T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima and T. Aida, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 034710 (6pages).
- 11) High field ESR measurements of quantum triple chain system $Cu_3(OH)_4SO_4$, S. Okubo, H. Yamamoto, M. Fujisawa, H. Ohta, T. Nakamura and H. Kikuchi, J. Phys.: Conf. Series **150** (2009) 042156 (4pages).
- 12) W-band ESR による分子性固体の物性研究, 古川 貢, 中村敏和, 日本赤外線学会誌 **16** 巻 2号 2007 p.40-44, 特集「ミリ波, テラヘルツ, 赤外分光の物性応用」
- 13) 光誘起相転移・光誘起現象の観点から迫る分子性固体, 中村敏和, 古川 貢, レーザー研究 **36** 巻 6号 2008 p.339-342 特集「光誘起相転移とその計測技術」
- 14) 有機導体・分子性固体の多彩な競合電子相 - 多周波数・パルス磁気共鳴による物性研究 - 中村敏和, 古川 貢, 岩瀬文達, まぐね **4** 巻 5号 2009 p.224-228 特集「磁気共鳴技術の最近の発展と話題」



かとう・たつひさ
 1953年四国生まれ、四国育ち。1979年に京都大学大学院博士課程を中退後、分子科学研究所文部技官、1984年京都大学理学部助手、1992年分子科学研究所助教授、2004年4月より現職。研究テーマは、フラレンや有機分子の分子磁性に関する磁気分光学的研究。



みぞぐち・けんじ
 1948年に東京で生まれる。1973年に東京都立大学大学院博士課程を中退後、同助手、1987年同助教授、その後半年間仏グルノーブルCENG基礎研・客員研究員、1989年金材技研客員研究員、1995年4月より現職。研究テーマは、多周波・加圧下ESRを中心手法とした有機導体の電子状態。週末テニスを楽しむ。グランドスラム大会の度に寝不足に。分子研では空のテニスコートを横目で眺めながら実験に専念。

共同利用研究 実施状況

平成20年度(後期)共同利用研究実施状況

協力研究	「RISM理論を用いたタンパク質の水和構造についての研究」を始め44件
UVSOR施設利用	「X線照射により生成する欠陥の発光測定」を始め84件
施設利用	「遷移金属錯体を含む高分子膜状の有機-無機複合材料の磁性測定」を始め40件

平成20年度(後期)分子研研究会

開催日時	研究会名	提案代表者	参加人数
2009年 1月23日(金)	プラズモニク物質と分子科学研究	上野 貢生 (北海道大学電子科学研究所)	39名
2009年 3月 5日(木) ~ 6日(金)	ピラジカル化学とその展望	安倍 学 (広島大学大学院理学研究科)	65名