

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620063

研究課題名(和文)円偏波ESR法の開拓とキラリティ磁気化学の創成

研究課題名(英文)Circularly Polarized ESR Spectroscopy and Magnetochemistry of Molecule-based Magnets

研究代表者

塩見 大輔 (SHIOMI, Daisuke)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40260799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：スピン集合系のキラリティを評価する新しい測定手法として、円偏光(円偏波)を用いた磁気分光法が重要である。円偏波マイクロ波を用いたESRは過去にいくつかの試みがなされている。それらに対して本研究では、汎用のSQUID磁束計に円偏波マイクロ波を導入して、定常的な縦磁化を検出することで円偏波ESRを測定する装置系を設計・試作した。電磁場シミュレーションに基づいて製作した円筒導波管を、汎用のSQUID磁束計に組み込んだ。アキラリな有機ラジカルを標準試料として、円偏波マイクロ波によるESR信号を観測することに成功した。ただし、信号強度から、だ円成分の混入(円偏波への直線偏波の混入)が認められた。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel ESR spectroscopy method for examining chirality of spin assemblage systems. The static longitudinal magnetization can be detected with a conventional SQUID magnetometer where a circularly polarized (CP) microwave is introduced with a waveguide. The waveguide suitable for the detection of macroscopic magnetization under the static magnetic field and the CP field was designed on the basis of electromagnetic field simulations. For a standard sample of an achiral organic radical, ESR signals were observed under the irradiation of the CP microwave field.

研究分野：物理化学・磁気化学

キーワード：スピン キラリティー ESR EPR 円偏波 ラジカル SQUID

1. 研究開始当初の背景

近年、キラリティをもつ磁性体が注目されている。スピン集合系のキラリティを直接評価できる新しい測定手法として、円偏光(円偏波)を用いた磁気分光法が重要と考えられる。円偏波マイクロ波を用いた電子スピン共鳴法(ESR)は過去にいくつかの試みがなされている。矩形導波管の特定の場所に円偏波が生じることは古くから知られていた。1960年代には、この寄生的に生じる円偏波を取り出して、試料を内部に置いた空洞共振器を励振させることで円偏波 ESR が測定された例もある<sup>①</sup>。しかし、この方法で「純度」の高い円偏波(だ円偏波成分の混入、つまり直線偏波成分の混入のない円偏波)を励振させるためには、導波管内のマイクロ波を完全な進行波にする必要があり、空洞共振器との結合は低感度の透過型にせざるを得ない、という制約があった。導波管に寄生的に生じる円偏波を使う方法をとるかぎり、円偏波の「純度」と測定感度の難点は避けられない。この問題では、現在に至るまで本質的な解決は得られていない。

2. 研究の目的

上で述べたような従来の研究に対して本研究では、技術的に十分に確立した磁化測定装置(汎用の SQUID 磁束計)に、新たに円偏波マイクロ波を導入しながら定常的な磁化を検出することで、結果的に円偏波 ESR を測定できる装置系を開発することを目的とした。SQUID 磁束計を用いた縦磁化検出 ESR はすでに報告があるが<sup>②</sup>、本研究では輻射場を円偏波化することで、磁性体のキラリティの評価に応用することを目標とする。SQUID 磁束計に挿入する円筒導波管について、電磁場シミュレーションを行ない、試料位置でのマイクロ波のだ円偏波/直線偏波成分の混入の程度を評価した。さらに、その計算結果に基づいて、円偏波導波管-マイクロ波導入系を設計し、試作した。

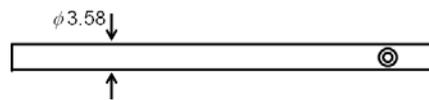
3. 研究の方法

電磁場シミュレーションは、CST Studio Suite 2013,2014 / MW Studio を用いて有限積分法により行なった。マイクロ波周波数は V 帯(約 69 GHz)に固定し、円筒導波管(図 1)の管壁は、すべて完全導体であるとした。左右円偏波の導入は、標準的な方法で行なった。すなわち、管軸(図 1 の z)に垂直な面内で互いに直交する 2 つの方向(x, y)で、TE モードの直線偏波を  $\pm \pi/2$  の位相差を設けて導波管の一端で励振した。得られる進行波の振動磁場について、複素振幅を空間座標の関数として求め、そこからだ円率などを算出した。

4. 研究成果

(1) まず、内径が一樣な円筒導波管(図 1 のモデル A、内径 3.6 mm)の振動磁場  $B_1$  を

モデル A



モデル B

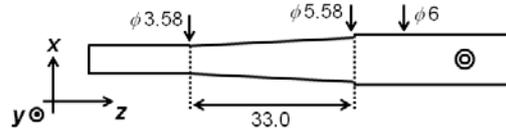


図 1. 電磁場シミュレーションで用いた導波管のモデル(A:内径が一樣な円筒. B:コーン構造を挿入した円筒). 管の左端で円偏波を励振し、磁化測定用の試料位置(◎)での複素振幅を算出する。

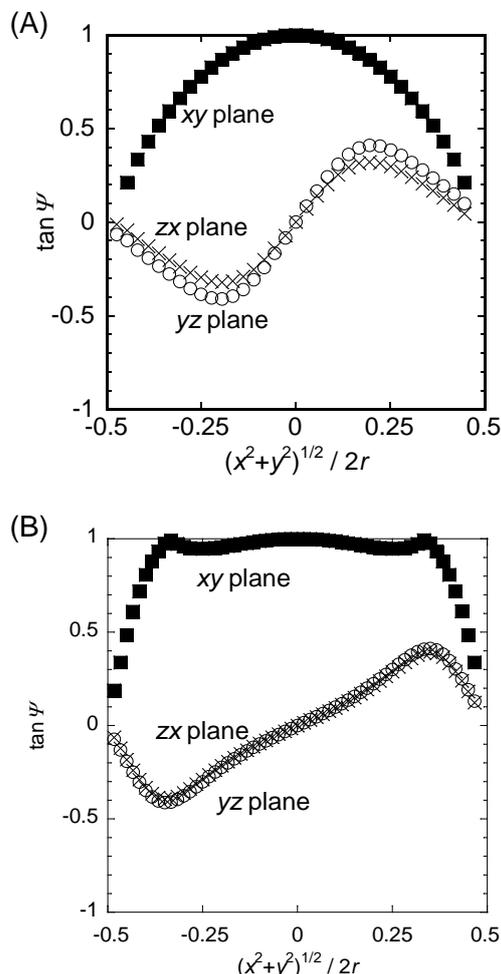


図 2. 右円偏波を導入した場合の、振動磁場の複素振幅から算出しただ円率  $\Psi$  (■: xy 面内, ○: yz 面内, ×: zx 面内の成分). (A): モデル A,  $2r = 3.6$  mm; (B): モデル B,  $2r = 6.0$  mm.

解析した。xy 面内成分の振幅は、円筒の中心で最大になった。また、だ円率  $\Psi$  (長軸と短軸の比)は  $\pm 1$  であることから、管の中心では横波としての円偏波が進行することがわ

かった。しかし、中心から離れるにつれて、伝播方向（管軸  $z$  方向）成分の振幅が増大した。SQUID 磁束計内では、定常的な縦磁化は導波管に平行な鉛直方向（// 静磁場  $B_0$  //  $z$ ）に生じるため、試料の全体積にわたって  $B_0 \perp B_1$  の関係が保たれないことになる。また、図 2(A) に示すように、中心から離れるにつれてだ円率  $\Psi$  が 1 から大きくなり、直線偏波成分が混入しただ円偏波が試料の一部に照射されることがわかる。振幅とだ円率のこのような傾向は、円筒導波管の  $TE_{11}$  モードや矩形導波管の  $TE_{10}$  モードで一般に見られる振動磁場分布と類似のものと考えられる。

(2) 次に、励振波源と試料の間にコーン構造を挿入した導波管（図 1 のモデル B. コーン部の傾斜 = 内径 2 mm 増/軸長 33 mm）について同様の円偏波計算を行なった。内径が一定（6 mm）になる試料位置では、振動磁場の振幅はモデル A とほぼ同様の位置依存性を示したが、だ円率は  $\tan \Psi \approx 1$  を保つ領域が広がることがわかった（図 2(B)）。これなら、直線偏波成分の混入が少ない円偏波に試料を完浴させることができる。

(3) シミュレーションの結果に基づいて、コーン構造を含む導波管を試作した。コーン付き円筒導波管（SQUID 磁束計のサンプルロッドを兼ねる）の上部にポーライザー、周波数通倍器、アッテネーター、ガン発振器からなる円偏波発生系を接続した。V 帯のマイクロ波照射時でも試料部温度がマイクロ波非照射時と同様の 2 K に保たれることを確認した。

(4) アキラルな結晶構造をもつ有機ラジカル（芳香環で置換されたニトロニトロキシドラジカルの誘導体）のランダム配向微結晶を標準試料として、円偏波マイクロ波を照射しつつ磁化曲線を測定した。マイクロ波の照射がない場合は、通常の常磁性体で見られるような、スピン量子数  $S = 1/2$  の Brillouin 関数で再現できる磁化曲線が観測されたが、円偏波マイクロ波を照射すると、共鳴条件を満足する磁場領域で磁化の減少が観測された。この磁化の減少量は、マイクロ波のパワーの平方根（振動磁場  $B_1$  の振幅に対応する）に比例しており、定常的な ESR 共鳴吸収に相当することが確かめられた。さらに、静磁場の印加方向の反転、すなわちラーモア歳差運動の回転方向の反転の効果のみが現れる条件下で、ポーライザーの有無（それぞれ左右円偏波、直線偏波の照射に対応する）による磁化曲線の変化を調べた結果、ESR 信号の強度は、円偏波の左右旋性に応じた傾向を示したものの、だ円率  $\Psi$ （左右円偏波で  $\tan \Psi = \pm 1$ ）を反映したのから若干ずれていることがわかった。これは、円偏波に直線偏波成分が混入していることを示しており、今後の課題として、クライオスタット内での反射波に由来する逆旋偏波成分の除去が必要である。

<引用文献>

① a) C. A. Hutchison *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 56. b) R. L. Bell, *Phys. Rev. Lett.*, **1962**, 9, 52. c) 岡部哲夫, 日立評論, **1962**, 44, 2042.

② a) B. Cage *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, 75, 4401. b) T. Sakurai *et al.*, *J. Phys.*, **2011**, 334, 012058.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① T. Furui, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, E. Tretyakov, S. Tolstikov, G. Romanenko, V. Ovcharenko, "Preparation and Magnetic Properties of Metal-Complexes from N-t-Butyl-N-oxidanyl-2-amino-(nitronyl nitroxide)", *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 802-809. 査読有  
DOI: 10.1021/ic4020898

② R. Tanimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui and K. Okada, "Synthesis and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxides with an Adjacent Chiral Group", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 314-322. 査読有  
DOI: 10.1246/bcsj.20130264

③ K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, M. Kitagawa, and T. Takui, "An ab initio MO Study of Heavy Atom Effects on the Zero-Field Splitting Tensors of High-Spin Nitrenes: How the Spin-Orbit Contributions are Affected", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 9171-9181. 査読有  
DOI: 10.1039/c4cp00822g

④ S. Suzuki, H. Yokoi, M. Kozaki, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui and K. Okada, "Synthesis and Properties of a Bis[(nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion]-Palladium Complex", *Eur. J. Inorg.*

*Chem.*, **2014**, 4740-4744. 査読有

DOI: 10.1002/ejic.201402564

- ⑤ A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, "Indeno[2,1-b]fluorene: A 20 pi Electron Hydrocarbon with Extremely Low Energy Light Absorption", *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2013**, 52, 6076-6079. 査読有  
DOI: 10.1002/anie.201302091
- ⑥ K. Ayabe, K. Sato, S. Nakazawa, S. Nishida, K. Sugisaki, T. Ise, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, S. Suzuki, K. Okada, T. Takui, "Pulsed Electron Spin Nutation Spectroscopy for Weakly Exchange-Coupled Multi-Spin Molecular Systems with Nuclear Hyperfine Couplings: A General Approach to Bi- and Triradicals and Determination of Their Spin Dipolar and Exchange Interactions", *Mol. Phys.*, **2013**, 111, 2767-2787. 査読有  
DOI: 10.1080/00268976.2013.811304
- ⑦ S. Nishida, J. Kawai, M. Moriguchi, T. Ohba, N. Haneda, K. Fukui, A. Fuyuhiko, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Nakasuji, Y. Morita, "Control of Exchange Interactions in Dimers of 6-Oxophenalenoxyl Neutral Radicals: Spin-Density Distributions and Multicentered-Two-Electron Bonding Governed by Topological Symmetry and Substitution at the 8-Position", *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 11904-11915. 査読有  
DOI: 10.1002/chem.201301783

[学会発表] (計 4 件)

- ① 澤田駿, 中澤重顕, 河盛萌子, 杉崎研司, 佐藤和信, 豊田和男, 塩見大輔, 尾向宏介, 古井孝宜, 倉津将人, 鈴木修一, 小寄正敏, 岡田恵次, 工位武治, 直結型開殻置換基を

もつ安定ニトロキシド三重項分子の希釈単結晶 ESR/ENDOR スペクトル解析と磁気テンソルの高精度量子化学計算, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-3 月 29 日, 日本大学 (千葉県, 船橋市).

- ② 中川朋樹, 山根健史, 佐藤和信, 杉崎研司, 神崎祐貴, 豊田和男, 塩見大輔, 吉澤真, 田所誠, 工位武治, ビイミダゾールを配位子とする高スピンレニウム単核金属錯体の単結晶 ESR スペクトルと磁気テンソルの量子化学計算, 日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日-3 月 29 日, 日本大学 (千葉県, 船橋市).
- ③ 杉崎研司, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 北川勝浩, 工位武治, 修正した QRO 法による零磁場分裂テンソルのスピン軌道項の DFT 計算, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21 日-9 月 24 日, 広島大学 (広島県, 東広島市).
- ④ 山根健史, 佐藤和信, 巽俊輔, 杉崎研司, 神崎祐貴, 豊田和男, 塩見大輔, 吉澤真, 田所誠, 工位武治, 単結晶 ESR スペクトル法による混合原子価レニウム二核錯体の電気的, 磁氣的性質の解明, 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 21 日-9 月 24 日, 広島大学 (広島県, 東広島市).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

塩見 大輔 (SHIOMI DAISUKE)  
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 40260799