

平成 30 年 4 月 16 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03800

研究課題名(和文) 超低温環境下での円偏波 ESR 法の開発

研究課題名(英文) Ultra-low temperature ESR spectroscopy with circularly polarized microwave

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) 11,800,000 円

研究成果の概要(和文)：磁性体のキラリティを評価する新しい手法として、円偏光(円偏波)を用いた磁気分光法は有望と考えられるが、実用レベルの測定法はまだ確立していない。本研究では、円偏波マイクロ波を用いた電子スピン共鳴の新技术として、円偏波マイクロ波の照射下で定常的な縦磁化の変化量を検出できる装置を設計・試作した。磁化の測定には、市販のSQUID磁束計を用い、電磁場シミュレーションに基づいて設計・製作した円筒導波管を組み合わせることで、測定システムを組み立てた。アキラルな有機ラジカルを標準試料として、円偏波による電子スピン共鳴を観測することができたが、信号強度の分析から、円偏波成分の混入が認められた。

研究成果の概要(英文)：A novel ESR spectroscopy method and a measurement instrument have been developed for examining chiral magnetic systems. The measurement instrument system allows us to detect the static longitudinal magnetization on a conventional SQUID magnetometer to which a circularly polarized microwave is introduced with a waveguide. The waveguide suitable for the detection of macroscopic magnetization under the static magnetic field and the circularly polarized microwave field was designed on the basis of electromagnetic field simulations. With this system, ESR signals were observed under the irradiation of the circularly polarized microwave field using a standard sample of an achiral organic radical of nitronyl nitroxide. It was found from the analysis of the ESR signals that the irradiated microwave was contaminated with linearly polarized wave. Possible causes of contamination are ascribed to the reflection of the polarized microwave at the edge of the waveguide.

研究分野：物理化学・磁気化学

キーワード：円偏波 円偏光 マイクロ波 ESR 電子スピン共鳴 SQUID磁束計 磁化 磁化率

1. 研究開始当初の背景

(1) キラリティをもつ磁性体では、自然光学活性(旋光性)と同時に、磁化に由来するファラデー効果を示す。さらに、これら2つの効果の単純な足し合わせを越えた、不斉磁気二色性または磁気キラル効果と呼ばれる新しい磁気光学効果をも示すことが期待される。磁気キラル効果は、これまでおもに、物質の光学的性質の面から調べられてきた。磁気キラル効果によると、光の伝播方向と磁化方向の相対関係によって吸光度や蛍光強度などが異なることになり、たとえば、光の伝播方向を反転しただけで吸光度に差が生じる^①。本研究では、磁気キラル効果を調べるためのまったく新しい変数軸を提案する。すなわち、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、円偏波(円偏光)のマイクロ波を用いた磁気分光法—円偏波 ESR—の装置開発を行なう。磁性体のキラリティを調べる手段として、磁化の起源であるスピンを直接、かつ、微視的に観察できる ESR を用いる点で画期的なものである。

(2) 従来の ESR では、マイクロ波の直線偏波を用いて、導波管と共振器の組み合わせで、ラーモア歳差運動による横磁化の振動成分 $M_{X,Y}$ を測定するのが普通である。周波数や磁場の大きさが例外的なものでない限りは、この空洞共振器を使う方法は感度の観点から有利である。しかし、いざ円偏波を用いる場合には、導波管と空洞共振器の組み合わせは、すぐ後で述べるように、本質的な不具合が生じる。本研究では、横磁化ではなく、静磁場と平行な縦磁化 M_z を検出することでこの不具合を巧みに回避して、磁気キラル効果の磁気共鳴的な直接検出を行なえる測定手法を開発する。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。例えば矩形導波管 (TE₁₀ モード) 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おり、1960 年代には、この寄生的に生じる円偏波を使って ESR 信号を得ることに米国や日本の研究者が成功している^②。ただ、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、空洞共振器との結合は低感度の透過型にするしかなく、感度が犠牲になるという欠点があった。矩形導波管に寄生的に生じる円偏波を使う方法では、円偏波の「純度」と測定感度の両立は難しく、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

円偏波マイクロ波を用いた ESR では、上記のような技術的な困難があった。本研究では、技術的に十分に確立した、高感度の磁化測定装置(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縦磁化を検出することで、結果的に円偏波 ESR 信号を得る方法をとる。検出の原理はシンプルである。静磁場 B_0 中に置かれた磁性体試料に

マイクロ波を照射すると、ESR の共鳴条件が満たされる磁場のあたりでのみ遷移に関わるゼーマン副準位の分布が変化し、静磁場と平行な縦磁化成分 (M_z) が減少する(図1)。この縦磁化の変化が ESR スペクトルに相当する。このような定常的な縦磁化の検出を通じた ESR の測定は、すでに報告^③があるが、輻射場(マイクロ波の振動磁場 B_1) を円偏波化したものはこれまでに皆無であり、磁気共鳴によって直接スピンを観ながらのキラリティの観測は、概念的提案も含めて本申請者による研究が初めてのものである。円偏波は、円筒導波管内を進行する直線偏波 (TE₁₁ モード) を、ポーラライザーによって変換することで得る。導波管クライオスタットを設計・製作し、円偏波励振系を含めた測定システムを構築することを本研究の目的とする。後述するように、円筒導波管の形状設計にあたっては、導波管内の円偏波の「純度」の維持に、特段の注意をはらった。

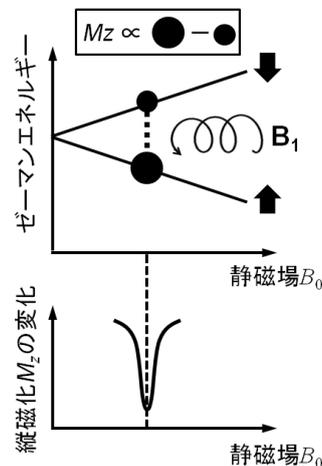


図1. 縦磁化検出による円偏波 ESR 法の原理。共鳴条件を満たすマイクロ波の照射により Zeeman 副準位の分布と縦磁化が変化する。

3. 研究の方法

(1) 円筒導波管の形状設計と電磁場シミュレーション：一般に、円筒導波管の一端に円偏波を励振した場合は、円筒内の中心軸上では横波としての円偏波が進行するが、中心から離れ内壁に近づくにつれて、だ円偏波成分の混入や振動面の傾斜が生じると予想される。これらは、有限の大きさをもつ試料の一部で $B_0 \perp B_1$ の関係が保たれない、あるいは、直線偏波成分が混入しただ円偏波が照射されるといった不具合が生じることを意味する。有限積分法による電磁場シミュレーションを行ない、純粋な円偏波を試料に照射するために最適な導波管の形状を探索した。すべてのシミュレーション計算は、ソフトウェアパッケージ CST Studio Suite 2015, 2016, 2017/ MW Studio (エーイーティー社) を用いて行なった。

(2) 励振源・円筒導波管を兼ねた細径クライオスタットの製作：導波管内で伝播可能な最大波長(カットオフ波長)と、現有の SQUID 磁束計に接続できる管径との関係から、マイクロ波の周波数は 70 GHz 前後(波長 4 mm 前後；V バンド)とした。管の材質は、磁性不純物の含有率が低い管材が入手しやすいことと、熱伝導率が低いことから、純チタン(表面研磨されたもの)を採用した。SQUID 磁束計の上下駆動機構(トランスポート)と接続する部分は、ステンレス(SUS304)を用いて製作した。

(3) アキラルな基準物質での円偏波 ESR の測定：基準試料(構造既知のラジカル)を用いて、V バンドでの円偏波 ESR を測定した。基準試料は、結晶中に反転中心と映進面をもつアキラルな構造をもつもの(ピリジン置換のニトロニルニトロキシド)を選び、静磁場 B_0 の印加方向、すなわちラーモア歳差運動の回転方向の効果のみが現れる条件下で、ESR を測定した。

4. 研究成果

(1) これまでの研究の予備的な電磁場シミュレーション計算から、円筒導波管の一部にコーン状の内径傾斜を与えて、いわゆるホーンアンテナ状のコネクタを経由させると、だ円偏波成分の混入や振動面の傾斜が著しく軽減されることがわかっている。本研究の V バ

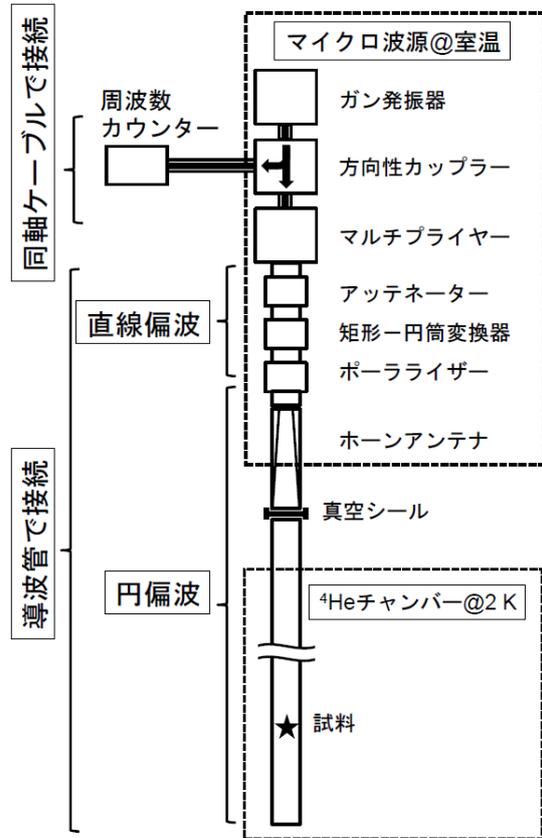


図2. 円偏波マイクロ波励振系と円筒導波管・細径クライオスタットのダイアグラム。

ンド円筒導波管でも、市販品で入手が容易なホーンアンテナの形状(軸長 33 mm の範囲で内径が 2 mm 増大する)を模してシミュレーションを行なった結果、円偏波成分の混入や振動面の傾斜が抑制できることが確かめられた。円偏波は、図2のシステム

- (i) ガン発振器 (K バンド (約 23 GHz))
- (ii) マルチプライヤー (周波数逡倍器, 3 倍の周波数にする)
- (iii) アッテネーター
- (iv) ポーラライザー (直線偏波から円偏波へ変換する)

で発生させ、これを導波管の上端にホーンアンテナを介して接続することで全励振システムを組み立てた。

(2) 純チタン材を用いて製作した、円筒導波管を兼ねた細径クライオスタットの概略を図3に示す。真空シール(ホワイトポリエチレン製、膜厚 0.5 mm)を挟んで、ホーンアンテナより上部は室温にあり、下部は室温から液体ヘリウムによる低温(約 2 K)までの温度勾配をもつ。

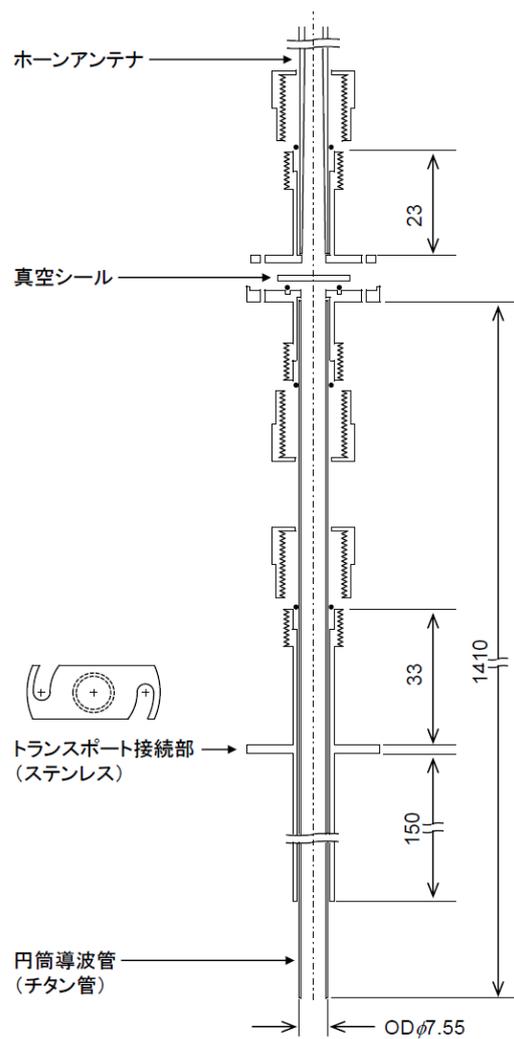


図3. 円筒導波管・細径クライオスタットの概略。

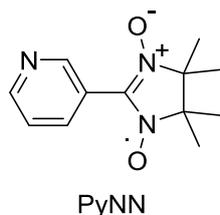


図4. アキラルな基準物質として用いたニトロニルニトロキシドラジカル **PyNN**.

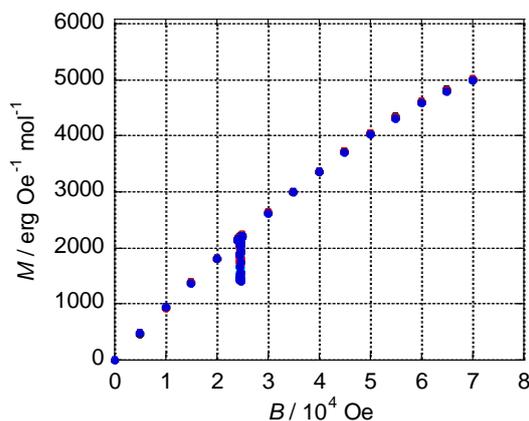


図5. PyNN 試料の磁化. (温度 $T = 1.9$ K)

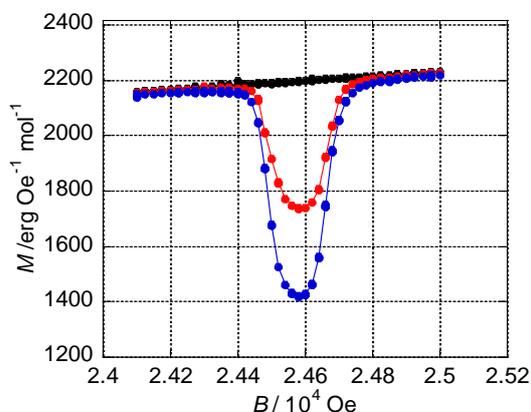


図6. PyNN 試料のマイクロ波照射による磁化の変化. 黒: マイクロ波の照射なし. 赤: 右旋円偏波の照射時. 青: 左旋円偏波の照射時. (温度 $T = 1.9$ K, マイクロ波周波数 $\nu = 68.940 \sim 68.955$ GHz)

(3) 基準試料として選んだラジカル試料を図4に示す. このラジカル (ピリジン置換のニトロニルニトロキシド **PyNN**) は既知物質^④であり, 結晶中に反転中心と映進面をもつアキラルな構造をもつことが知られている. 合成したラジカル試料について, X線結晶構造解析を行なったところ, 結晶多形は生じず既報どおりの構造をもつことが確かめられた

($C_{12}H_{16}N_3O_2$, monoclinic, $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 6.1510$ Å, $b = 30.233$ Å, $c = 12.983$ Å, $\beta = 100.67^\circ$). **PyNN** の無秩序配向微結晶試料を用いて測定した磁化曲線 (磁化の磁場依存性) を図5に示す. 別途測定した磁化率の温度依存性から, 結晶中の分子間に $|J/k_B| \sim 2$ K 程度の反強磁性交換相互作用が働くことが示唆されているが, 図5の磁化曲線はその結果と矛盾しない.

(4) マイクロ波を照射すると, 特定の磁場範囲で, 定常的な磁化 M の減少が起こることがわかった (図6). この磁場は, ラジカル **PyNN** の g 値 $g = 2.006$ (平均値) と照射したマイクロ波周波数 ($\nu = 68.940 \sim 68.955$ GHz) を考慮すると, ESR 共鳴磁場として矛盾はない. この磁化 M の減少分を ESR 共鳴吸収とすると, その強度 I (磁化 M の極値の差で近似) はマイクロ波のパワー P の平方根に比例することが確かめられた. 左右それぞれの円偏波を照射した時の強度 I の比は, およそ 1:0.6 であった. 静磁場の印加方向を逆転させると, ほぼ同じ強度比で左右円偏波に対する大小関係のみが逆転したことから, ラーモア歳差運動の回転方向の反転の効果が現れていると考えられる. 完全に偏極した円偏波が照射されれば, 強度比は 1:0 になるはずで, 本システムのマイクロ波では円偏波成分が大きい, すなわち直線偏波成分が混入していることが明らかになった. 円偏波成分を排除するためには, 使用しているポーライザーの基本性能はもちろんのこと, 円筒導波管の開放端や SQUID 磁束計内部での反射波に由来する反旋円偏波の影響を考慮する必要がある.

<引用文献>

- ① (a) C. Train, R. Gheorghe, V. Krstic, L.-M. Chamoreau, N. S. Ovanesyan, G. L. J. A. Rikken, M. Gruselle, and M. Verdagner, *Nature Materials*, **2008**, 7, 729. (b) C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 16838.
- ② (a) C. A. Hutchison and B. Weinstock, *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.
- ③ (a) B. Cage and S. Russek, *Rev. Sci. Instrum.*, **2004**, 75, 4401. (b) T. Sakurai, R. Goto, N. Takahashi, S. Okubo, and H. Ohta, *J. Phys.*, 2011, 334, 12058. (c) T. Sakurai, K. Fujimoto, R. Goto, S. Okubo, H. Ohta, and Y. Uwatoko, *J. Magn. Reson.*, **2012**, 223, 41.
- ④ C.-J. Lee, H.-H. Wei, G.-H. Lee, and Y. Wang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1998**, 45, 349-353.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi and T. Takui, “Behaviour of DFT-Based Approaches to the Spin-Orbit Term of Zero-Field Splitting Tensors: A Case Study of Metallocomplexes, $MIII(acac)_3$ ($M = V, Cr, Mn, Fe$ and Mo)”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, *19*, 30128-30138. 査読有
DOI: 10.1039/C7CP05533A
- ② T. Yamane, K. Sugisaki, T. Nakagawa, H. Matsuoka, T. Nishio, S. Kinjyo, N. Mori, S. Yokoyama, C. Kawashima, N. Yokokura, K. Sato, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Toyota, D. H. Dolphin, W.-C. Lin, C. A. McDowell, M. Tadokoro and T. Takui, “Analyses of Sizable ZFS and Magnetic Tensors of High Spin Metallocomplexes”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, *19*, 24769-24791. 査読有
DOI: 10.1039/c7cp03850j
- ③ K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi, and T. Takui, “Quasi-Restricted Orbital Treatment for the Density Functional Theory Calculations of the Spin-Orbit Term of Zero-Field Splitting Tensors”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, *120*, 9857-9866. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b10253
- ④ K. Sugisaki, S. Yamamoto, S. Nakazawa, K. Toyota, K. Sato, D. Shiomi and T. Takui, “Quantum Chemistry on Quantum Computers: A Polynomial-Time Quantum Algorithm for Constructing the Wavefunctions of Open Shell Molecules”, *Journal of Physical Chemistry A*, **2016**, *120*, 6459-6466. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpca.6b04932
- ⑤ S. Yamamoto, S. Nakazawa, K. Sugisaki, K. Sato, K. Toyota, D. Shiomi and T. Takui, “Adiabatic Quantum Computing with Spin Qubits Hosted by Molecules”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2015**, *17*, 2742-2749. 査読有
DOI: 10.1039/C4CP04744C

[学会発表] (計 19 件)

- ① 山根健史, 杉崎研司, 佐藤和信, 神崎祐貴, 豊田和男, 塩見大輔, 田所誠, 工位武治, 大きなゼロ磁場分裂定数を持つ高スピン金属錯体の ESR スペクトルにおける一般的な解析式とレニウム錯体への適用, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年
- ② T. Yamane, K. Sugisaki, K. Sato, K. Toyota,

D. Shiomi, T. Takui, Revisit to the ESR analyses of high-spin manganese, iron and cobalt complexes with sizable ZFS parameters, as studied by full spin Hamiltonian approaches and quantum chemical calculations, The 11th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2017 年

- ③ 崎山弾, 巽俊輔, 杉崎研司, 佐藤和信, 豊田和男, 塩見大輔, Sharvan Kumar, Sudhir Kumar Keshri, Yogendra Kumar, Pritam Mukhopadhyay, 工位武治, ESR/ENDOR 法を用いたホスホニウム基を有する安定なナフタレンジイミドラジカルイオンの電子状態の研究, 第 56 回電子スピンサイエンス学会年会, 2017 年
- ④ 杉崎研司, 山本悟, 中澤重頭, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治, 量子コンピュータによる開殻分子の量子化学計算に向けて: 新たな配置状態関数生成法, 第 56 回電子スピンサイエンス学会年会, 2017 年
- ⑤ T. Yamane, K. Sugisaki, T. Nakagawa, K. Sato, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Toyota, M. Yoshizawa, M. Tadokoro, T. Takui, Analysis of Sizable ZFS and Magnetic Tensors of a High Spin Pseudo-Octahedral $ReIII,IV$ Dinuclear Complex: Exact Analytical and Zeeman Perturbation Treatments and Quantum Chemical Calculations, The 5th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST2017), 2017 年
- ⑥ 山根健史, 中川朋樹, 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, 分子主軸座標系における単結晶 ESR 法を用いた大きなゼロ磁場分裂定数を持つ高スピンレニウム(III,IV)二核錯体の磁気的性質, 日本化学会第 96 春季年会, 2017 年
- ⑦ 杉崎研司, 山本悟, 中澤重頭, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治, 量子コンピュータによる開殻分子の Full-CI 計算に向けて: 多項式時間で配置状態関数を生成する量子アルゴリズムの開発, 日本化学会第 96 春季年会, 2017 年
- ⑧ 杉崎研司, 山本悟, 中澤重頭, 豊田和男, 佐藤和信, 塩見大輔, 工位武治, 量子コンピュータによる量子化学計算: 多電子スピン系の波動関数を生成する多項式時間量子アルゴリズム, 第 55 回電子スピンサイエンス学会年会, 2016 年

- ⑨ 山根健史, 中川朋樹, 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, 主軸座標系における単結晶 ESR スペクトル, SQUID 測定および量子化学計算を用いた高スピンレニウム錯体の電子状態の解明, 第 55 回電子スピンサイエンス学会年会, 2016
- ⑩ T. Yamane, T. Nakagawa, K. Sato, K. Sugisaki, Y. Kanzaki, K. Toyota, D. Shiomi, M. Yoshizawa, M. Tadokoro, and T. Takui, Electronic Structures and Proton-Electron Synchronized Dynamics of Rhenium(III,IV) Binuclear Complexes as Studied by Single-Crystal ESR Spectroscopy, SQUID Measurements and Quantum Chemical Calculations, The 10th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2016 年
- ⑪ T. Yamane, T. Nakagawa, K. Sato, K. Sugisaki, Y. Kanzaki, K. Toyota, D. Shiomi, M. Yoshizawa, M. Tadokoro and T. Takui, Electronic Structures and Proton-Electron Synchronized Dynamics of Re(III,IV) Binuclear and Re(IV) Mononuclear Complexes as Studied by Single-Crystal ESR, Magnetic Susceptibility and Quantum Chemical Calculations, The 4th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST 2016), 2016 年
- ⑫ 山根健史, 中川朋樹, 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, 分子主軸座標系における単結晶 ESR 法を用いた大きなゼロ磁場分裂定数を持つレニウム(III,IV)二核錯体の磁気的性質の解明, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年
- ⑬ 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, プロトン-電子同期移動を示すレニウム(III/IV)二核錯体およびレニウム(IV)単核錯体の単結晶 ESR による研究, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年
- ⑭ T. Yamane, T. Nakagawa, S. Tatsumi, K. Sato, K. Sugisaki, Y. Kanzaki, K. Toyota, D. Shiomi, M. Yoshizawa, M. Tadokoro, and T. Takui, Electronic structures of rhenium (III,IV) binuclear complexes with large ZFSs as studied by single-crystal ESR spectroscopy in the principal axis system and quantum chemical calculations, The 9th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2015 年
- ⑮ T. Nakagawa, T. Yamane, K. Sato, K. Sugisaki, Y. Kanzaki, K. Toyota, D. Shiomi, M. Yoshizawa, M. Tadokoro and T. Takui, Synchronized proton-electron transfer systems in rhenium complexes with mixed-valence states as studied by single-crystal ESR spectroscopy, The 9th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2015 年
- ⑯ 山根健史, 中川朋樹, 巽俊輔, 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, 大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム(III,IV) 2 核錯体の分子主軸座標系における単結晶 ESR 研究, 第 54 回電子スピンサイエンス学会年会, 2015 年
- ⑰ 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, レニウム(IV)単核および混合原子価レニウム(III,IV)二核錯体の単結晶 ESR スペクトルと電子状態: プロトン-電子同期運動系, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年
- ⑱ 山根健史, 中川朋樹, 巽俊輔, 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, 大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム(III,IV) 二核錯体の単結晶 ESR スペクトルと電子構造: 分子主軸座標系における単結晶 ESR 解析と量子化学計算, 第 9 回分子科学討論会, 2015 年
- ⑲ T. Yamane, K. Sato, S. Tatsumi, K. Sugisaki, Y. Kanzaki, K. Toyota, D. Shiomi, M. Yoshizawa, M. Tadokoro and T. Takui, A Single-Crystal ESR Study of Electronic Structure and Proton Dynamics of Binuclear Rhenium Complexes with Hydrogen bonded biimidazolate Ligands in a Mixed-Valence State, The 3rd Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications" (3rd AWEST 2015), 2015 年

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