

液化アルゴン冷却による(TMTTF)₂X塩の 常圧下低温顕微 SHG 観測

(分子科学研究所¹, 北大理物²・豊田理研³)

○山本 薫¹, 売市幹大¹, 河本充司², 松永悟明², 野村一成², 薬師久弥³

【序】金属伝導をしめすような高伝導の有機伝導体の一部において、電荷分布の粗密発生を伴った絶縁相転移が観測されている。これらの電荷粗密は低次元物質に特有な電荷密度波や、電子相関によるウィグナー結晶状の電荷秩序形成に由来すると考えられており、その伝導性・磁性殿関わりが注目されている

最近我々は、電荷秩序をしめす物質の中から自発電気分極する物質を発見し、その分極物性等について報告してきた [1-3]。これらの強誘電性物質は電子相転移である電荷秩序によって電気分極しているために、イオンの変位で分極する在来の強誘電体では困難であった高速応答・長寿命の電子デバイスの実現が期待できる機能性素材として興味深く、有機・無機を問わず物質探索が進められている。

本研究では、このような電子型強誘電体の物質群開拓を念頭に、誘電率の発散的な温度依存性から強誘電性の電荷秩序転移の発現が示唆されている擬一次元錯体(TMTTF)₂X塩の光学第二高調波 (SHG) 測定を行ったので報告する。

【実験】SHG の観測では信号強度の増幅のため強い励起光照射が必要となる。試料の昇温を抑えるためには高分子樹脂等への包埋処理が有効であるが、TMTTF 塩の電荷秩序相は極めて圧力敏感であるために、結晶格子への歪みが避けがたいマトリックス処理は行えない。そこで本研究では、低温まで凍結せず、且つ凍結しても高い柔軟性が期待できる液化アルゴンを熱伝導媒体とすることで、圧力・結晶歪みを抑えながらの低温 SHG 測定を試みた [4]。信号観測には Er ファイバーレーザー (100 fs, 20 MHz) を中心とする走査型レーザー顕微鏡を用い、SHG はすべて透過測定による二次元像観測により検出した。

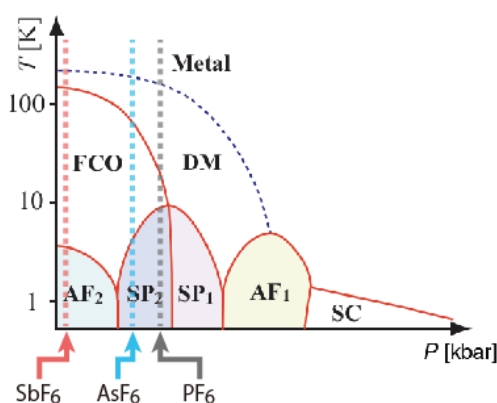


図1 (TMTTF)₂X 塩の圧力-温度相図 [FCO: 強誘電電荷秩序相, DM: ダイマーモット絶縁相, AF_n: 反強磁性相 ($n = 1, 2$), SP_n: スピン-パイエルズ相] (文献[5]より修正して転載)。破線 (赤, 青, 黒) はそれぞれ $X = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6$ の実行圧力。

【結果と考察】図1は関連物質の圧力-温度相図である。以下の実験では、実行的圧力の異なる3種類の8面体アニオン塩 ($X = \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6$) を試料として用いた。

図2は、液化アルゴン媒体中の単結晶試料の透過顕微鏡像とそのSHG像である。試料はすべて常温で反転対称性を持つが、図2(b)か

ら明らかなように低温では反転対称性の消滅を意味するSHGが活性化しており、自発分極していることが分かる。また、図2(b)では既にアルゴンが凍結しているが、SHGはバルク試料全体から発生しており、結晶への歪みの影響が抑制されていることが確認出来る。

図3は温度の関数としてプロットした3種類の試料のSHG強度をしめす。各物質共に、電荷秩序温度付近以下でSHGの活性化を示しており、この電子相転移によって自発分極していることが確認できる。さらに低温でこれらの塩は磁気相転移をしめすが、同型結晶であるにもかかわらずその基底磁性状態は異なっている(図1): AsF_6 塩および PF_6 塩は spin-Peierls 相と考えられる転移により非磁性となる一方で、 SbF_6 塩は、分子スタックの高い次元性にも関わらず反強磁性相を発現する。この反強磁性は、電荷秩序によって二次元的スピン相互作用が増強されることに帰着できると提案されており[5]、 SbF_6 塩がマルチフェロイクスの資格を満たす可能性が示唆されている。当日は、40 K以下のSHG測定の結果とラマン測定によって明らかにした電荷分離の温度依存性から、TMTTF塩における電荷秩序様式の特徴と SbF_6 塩におけるマルチフェロイクスの可能性について議論する。

【参考文献】 [1] K. Yamamoto et al., JPSJ 77 (2008) 074709; [2] APL, 96 (2010) 122901. [3] 山本薫, 固体物理, 44 (2009) 117; [4] K. Yamamoto et al., Phys. Stat. Solidi C9 (2012) 1189. [5] K. Yoshimi et al., PRL 108 (2012) 096402.

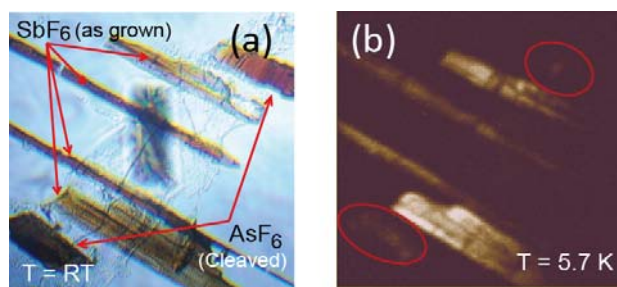


図2 (a) $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ 塩および $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$ 塩の単結晶の透過顕微鏡像, および(b)そのSHG像 ($T = 5.7 \text{ K}$)。

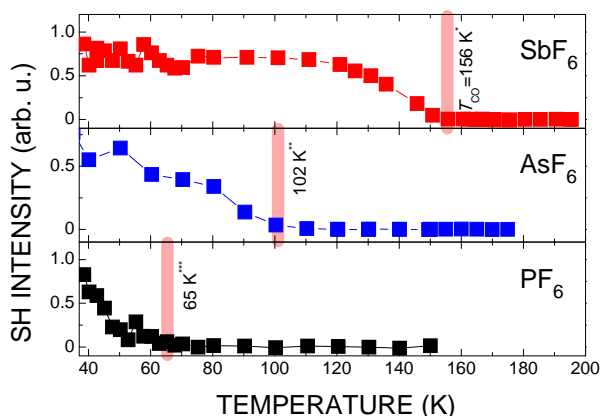


図3 SHG 信号強度の温度依存性

2C02

セレン原子導入型カテコール縮環 TTF 誘導体を基盤とした 新規有機伝導体の合成と構造、物性

(東大物性研¹、神戸大院理²、総合科学研究機構³、KEK 物構研 PF/CMRC⁴、分子研⁵) 上田 顕¹、加茂博道¹、磯野貴之¹、高橋一志²、中尾朗子³、熊井玲児⁴、小林賢介⁴、中尾裕則⁴、村上洋一⁴、売市幹大⁵、山本 薫⁵、森 初果¹

Synthesis, Structures, and Physical Properties of Novel Organic Conductors based on Selenium Analogues of Catechol-fused TTF Derivatives

(The University of Tokyo¹, Kobe University², CROSS³, KEK⁴, Institute for Molecular Science⁵) Akira Ueda¹, Hiromichi Kamo¹, Takayuki Isono¹, Kazuyuki Takahashi², Akiko Nakao³, Reiji Kumai⁴, Kensuke Kobayashi⁴, Youichi Murakami⁴, Mikio Uruichi⁵, Kaoru Yamamoto⁵, Hatsumi Mori¹

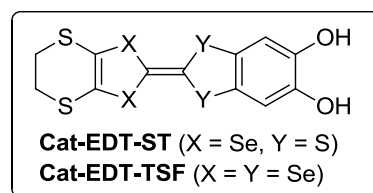
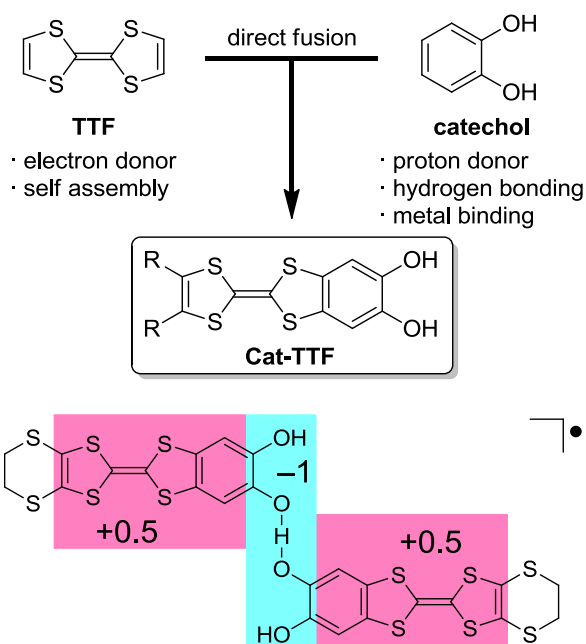
【序】新規な分子構造・ π 電子構造を有する電子ドナー・アクセプター分子の設計・合成は、伝導性をはじめとする物性開拓研究の根幹を成しており、また、近年盛んに研究が行われている次世代電子材料の開発の観点からもその重要性がますます高まっている。我々は、有機伝導体結晶中における非共有結合性分子間相互作用の活用による分子配列や電子構造の制御および新物性・新現象の開拓を目的として、TTF (テトラチアフルバレン)

に種々の化学修飾を施した電子ドナー分子を設計・合成し、それらを用いた有機伝導体の構造・物性に関する研究を行っている。

[1] 最近、プロトンドナー性、水素結合能および金属配位能を有するカテコールを TTF に直接縮環させた新規電子ドナー分子 **Cat-TTF** (右図) の合成に成功した。[1c] 塩基存在下でエチレンジチオ体 **Cat-EDT-TTF**

($R = -S(CH_2)_2S-$) の電解酸化を行ったところ、+0.5 価の 2 個のドナー分子が $[O \cdots H \cdots O]^{-1}$ 型の水素結合で連結された特異なダイマー型ユニット構造 (右図) を基盤とした純有機単成分伝導体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ が得られた。結晶中でドナーは κ -型に配列しており、単一成分の純有機物としては非常に高い電気伝導性 ($\sigma_{rt} = 3.5 \text{ S/cm}$) を示した。

これらの知見を基に今回、**Cat-EDT-TTF** の 2 個または 4 個の硫黄原子をセレン原子に置換した電子ドナー分子 **Cat-EDT-ST**, **Cat-EDT-TSF** (右図) およびこれらを用いた有機伝導体を合成し、その構造、物性を調査した。



【結果と考察】合成した **Cat-EDT-ST**, **Cat-EDT-TSF** のサイクリックボルタンメトリー測定を行った結果、第一酸化電位は母体 **Cat-EDT-TTF** と比較してそれぞれ 0.07 V, 0.09 V 高電位側にシフトしており、セレン原子の増加に従い電子ドナー性が低下していることが分かった。続いて、まずセレン原子を二個有する **Cat-EDT-ST** に対して、母体 **Cat-EDT-TTF** と同様に塩基存在下で電解酸化を行った。その結果、興味深いことに、TTF 体とほぼ同形構造の純有機単成分伝導体結晶 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ が得られた。すなわち、

$[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ 型の強い水素結合 ($\text{O}\cdots\text{O}$ 距離: ca. 2.5 Å) で連結された +0.5 価のドナー分子が π 型の

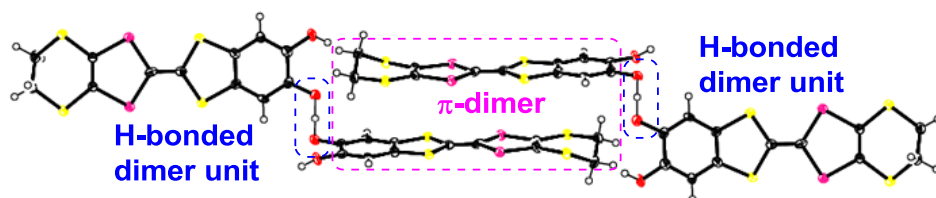


図1 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ における水素結合ダイマーと π ダイマー

のダイマーを形成し (図1)、全体として κ -型のドナー配列を有していることが分かった (図2)。バンド計算の結果、重なり積分およびバンド幅は TTF 体に比べて2~3倍程度大きくなっていました。また、室温常圧下での電気伝導度は 19 S/cm であり、TTF 体に比べて5倍程度伝導性が向上していることが分かった。さらに、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ に 1~2 GPa の圧力を印加することで、室温伝導度の大幅な向上および 150 K 付近までの金属的挙動が観測された。これは TTF 体が加圧下においても依然半導体的挙動を示すことと対照的である。このような低圧力下で金属的挙動を示す純有機単成分伝導体は大変珍しい。以上の結果は、この系においてセレン原子の導入が分子間相互作用および伝導性の向上に効果的であることを示している。

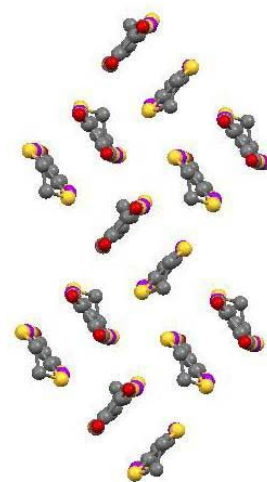


図2 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ におけるドナー配列

そこで最近我々は、セレン原子を4個含む **Cat-EDT-TSF** を用いた純有機単成分伝導体の作成に取り組んでいる。TTF 体や STF 体と同様の条件下で電解酸化を行ったが、上記のような単成分伝導体は現在のところ得られていない。ごく最近、過塩素酸アニオンとの電荷移動塩が得られ、予備的な X 線構造解析の結果、 κ -型のドナー配列 (図3) を有していることが示唆された。現在、良質な単結晶の作成および詳細な構造解析、物性測定を検討している。

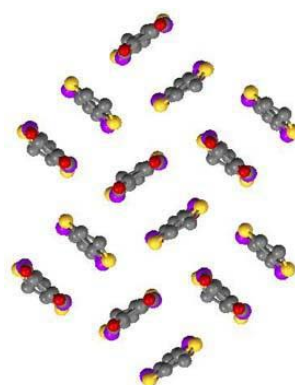


図3 **Cat-EDT-TSF** の過塩素酸塩におけるドナー配列

【参考文献】

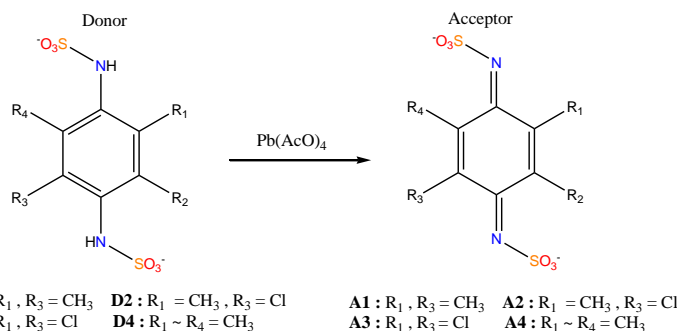
- [1] (a) Kimura, S.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2004**, 2454. (b) Ichikawa, S.; Mori, H. et al. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10130. (c) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron. Lett.* **2012**, 53, 4385. (d) Lee, S. C.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8673.

2C03 アニオニックドナー *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine
 およびアクセプター *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine
 (X, Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) とその電荷移動塩の構造と物性
 (兵庫県立大院・物質理) 瀧川 雄輝, 坪 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一

Structures and Properties of anionic donors *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine, acceptors *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine (X,Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) and their charge-transfer salts (Univ. of Hyogo) TAKIGAWA, Yuki; AKUTSU, Hiroki; YAMADA, Jun-ichi; NAKATSUJI, Shin'ichi

【序】私達はこれまでアクセプター性を有するアニオンを作成し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発を行ってきた。このようなアニオンはそのアクセプター部が電荷(x)を僅か ($x \ll 1$)に受け取り、錯体中ではアニオン全体で $-1-x$ の電荷を持つ可能性があり、このx分だけドナー層へのパーシャルホールドーブが期待できる。同様にドナー性を有する場合は、電荷(x)を僅か ($x \ll 1$)に押し出し、錯体中ではアニオン全体で $-1+x$ の電荷を持つ可能性があり、このx分だけドナー層への電子ドーブが期待できる。

以前に合成した、*N,N'*-Disulfo-1,4-benzoquinonediimine (dsqi) は不安定であったため[1]、私達はメチル基やクロロ基を導入した、強いアクセプター性を有するアニオン *N,N'*-Disulfo-2,5-dimethyl-(A1), 2-chloro-5-methyl-(A2), 2,5-dichloro-(A3) および 2,3,5,6-tetramethyl-(A4) 1,4-benzoquinonediimine を合成し、昨年分子科学討論会で報告した。今回は A1~A3 の BEDT-TTF 塩の構造解析とその物性について報告する。さらに、これらのアクセプターは右のような酸化反応によって得られるが、この前駆体であるフェニレンジアミン誘導体 (D1~D4) は逆に強いドナー性を示したため、電子ドーブ効果を期待し BEDT-TTF との電解を行った。その結果もあわせて報告する。



【実験と結果】 2,5-dimethyl-, 2-chloro-5-methyl-, 2,5-dichloro- および 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylenediamine を SO₃-Pyridine 錯体と氷水中で数時間反応し、続いて PPh₄Br と塩交換することにより、前駆体として上述した D1~D4 の PPh₄ 塩がそれぞれ得られた (収率はそれぞれ 14, 25, 36, 14%)。続いて塩化メチレン中で酢酸鉛 (IV) を用いて酸化することにより A1~A4 が得られた (収率はそれぞれ 57, 30, 43, 54%)。塩化メチレンとエーテルを用いて再結晶した。ジアニオン A1~A3 に関してはアクセプター性が強いほど不安定になる傾向があった。

次にサイクリックボルタメトリー測定を行った。ジアニオン A1~A4 の第一還元電位の値はそれぞれ +0.34 V, +0.46 V, +0.64 V, +0.11 V vs. SCE であった。特に、A3 に関しては DDQ よりも強いアクセプター性を示しており、置換基によってアクセプター性が制御されている事が分かる。しかし CV の再現性は良くなかった。

doner	anion	solvent (20ml)	shape	complex
BEDT-TTF	A1	CH ₂ Cl ₂	platelet	C1
BEDT-TTF	A2	CH ₂ Cl ₂	platelet	C2
BEDT-TTF	A2	PhCl+10%CH ₃ CN	block	C3
BEDT-TTF	A3	CH ₂ Cl ₂	platelet	C4
BEDT-TTF	A4	PhCl+10%CH ₃ CN	chip	C5
BEDT-TTF	D1	CH ₂ Cl ₂	platelet	C6
BEDT-TTF	D1	PhCl+10%CH ₃ CN	platelet	C7
BEDT-TTF	D2	CH ₂ Cl ₂	powder	C8

表1 アニオニックアクセプター (A1~A4)、ドナー (D1, D2) と BEDT-TTF との定電流電解の結果

ジアニオン **D1**~**D4** の第一酸化電位の値はそれぞれ +0.45 V、+0.65 V、+0.82 V、+0.87 V vs. SCE であった。特に、**D1** に関しては BEDT-TTF (+0.52 V vs. SCE) よりも高いドナー性を持つことが分かった。

H型セルを用いて行ったBEDT-TTFとの定電流電解の結果を表1に示す。**A4** に関しては微量の結晶を得ることが出来たが、結晶の質が悪く、現時点では構造解析が行えていない。**D2** に関しても、粉末状の結晶は得られたが構造解析を行うに到っていない。今回、**C6**と**C2**の結晶について構造解析を行ったところ、予備的ではあるがその構造が明らかになった。組成はそれぞれ (BEDT-TTF)₄**D1** と (BEDT-TTF)₄**A2** であった。

結晶学データ: (BEDT-TTF)₄**A2** *C2/m*, *a* = 11.783(14), *b* = 35.49(4), *c* = 4.193(5) Å, β = 99.99(4)°, *V* = 1727(4) Å³, *Z* = 2, *R* = 0.156。(BEDT-TTF)₄**D1** *P* $\bar{1}$, *a* = 6.741(3), *b* = 15.396, *c* = 18.573(9) Å, α = 80.25(2), β = 79.41(3), γ = 79.87(3)°, *V* = 1846.3(15) Å³, *Z* = 1, *R* = 0.197。

(BEDT-TTF)₄**A2** 内の**A2**は、複雑にdisorderした構造をとっている事が分かり、詳細については当日報告する。BEDT-TTF層では、ドナーは2回軸上に乗っていて半分が独立であった。一見 β'' -配列だが、uniform stackを形成していた(図1)。(BEDT-TTF)₄**D1** 内の**D1**は、ベンゼン環の中心に対称中心が位置ことによるCH₃基とCl基のPositional Disorderに加え、Translational Disorderもあり、詳細は当日報告する。ドナー配列に関しては、以前に報告された (BEDT-TTF)₄dsqi·4H₂O と同じ δ -配列、つまり $\delta\delta\delta\delta$ のように、分子長軸方向がずれたスタック構造を取っていた(図2)。

BEDT-TTF 塩の電気抵抗率測定を行った。**C2**は図1から良導体であると思われたが、得られた**C3**は ρ_{RT} = 7.69 Ω·cm, *E_a* = 0.226 eV の半導体挙動を示した。今後**C2**の結晶もあわせて再度測定する予定である。(BEDT-TTF)₄**A3** (**C4**)については、前回、130Kでサンプルが壊れるまでは金属的であることを報告した。今回、別の試料を用い、低温(4.2K)まで金属挙動を示すことが分かった(図3)。そして、**C6**の結晶は上述したように、 δ -類似配列で通常抵抗値の高い半導体になると考えられるが、抵抗率測定の結果 ρ_{RT} = 0.137 Ω·cm, *E_a* = 0.056 eV と、構造が類似している (BEDT-TTF)₄dsqi·4H₂O に比べて約50倍良好な伝導性を示す半導体であることが分かった(図4)。

これらの結果から、**D2**や**A1**, **A2**, **A4**に比べて**D1**や**A3**のような非常に強いドナー性やアクセプター性を持つアニオンとの錯形成によって得られた錯体の方が、より高い伝導性を示す傾向があることが分かった。

今後、構造解析の精密化、大きな結晶の作製、そして得られた塩の磁化率やESR等の物性の測定を行う予定である。

【参考文献】

[1] Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji and Scott S. Turner, *Crystals* **2012**, *2*, 182-192

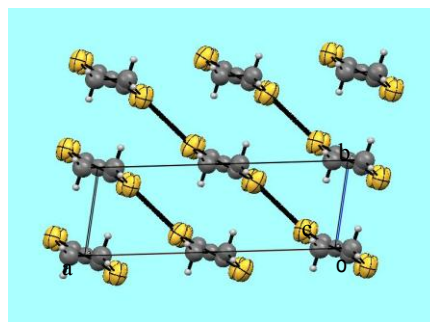


図1 (BEDT-TTF)₄ **A2** (**C2**) のドナー配列

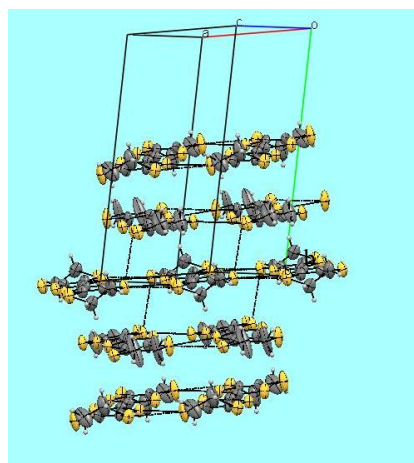


図2 (BEDT-TTF)₄ **D1** (**C6**) のドナー配列

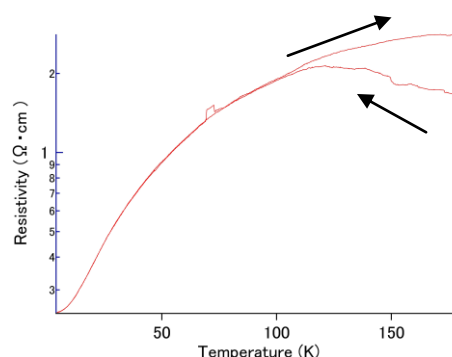


図3 (BEDT-TTF)₄**A3** (**C4**) の抵抗率の温度依存性

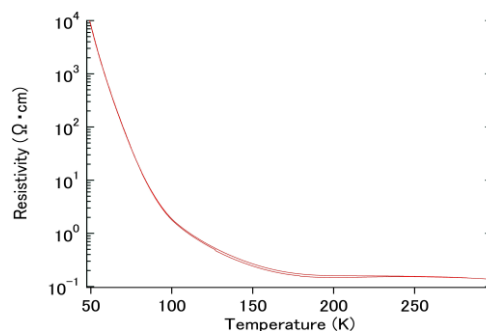


図4 (BEDT-TTF)₄**D1** (**C6**) の抵抗率の温度依存性

時間分解 ESR による光誘起伝導性 TTF 誘導体におけるメカニズムの解明研究

(分子研¹・総研大²・阪府大院理³・横国大⁴) 古川 貢^{1,2}, 辻本 啓次郎³, 藤原 秀紀³,
高橋誠弥^{1,4}, 中村 敏和^{1,2}

Time-Resolved ESR Study for Photoconductive Mechanism of Photoconductive TTF-derivatives

(Institute for Molecular Science¹・The Graduate Univ. for Advanced Studies²・Osaka Prefec.
Univ.³・Yokohama National Univ.⁴) Ko Furukawa^{1,2}, Keijiro Tsujimoto³, Hideki Fujiwara³,
Seiya Takahashi^{1,4}, Toshikazu Nakamura^{1,2}

【序】

近年、蛍光性分子と伝導性分子とを組み合わせた単分子型光誘起伝導性分子(図1)が開発されてきた。^[1,2] 我々は、これらの光誘起伝導性メカニズムを解明することを目的に、時間分解 ESR 法を利用して、スピンドイナミクス研究を行ってきた。伝導部に TTF を持つ系については、光誘起伝導性のコアとなる電荷分離状態は、固体試料、紫外光下において、光エネルギーの吸収、分子内電子移動を経ることで、形成されることを明らかにしてきた。^[3] 一方で、伝導部に EDT-TTF, 蛍光部に 1,3-benzothiazole (BTA) を持つ (EDT-TTF)BTA(図 1)に関しては、可視光領域においても光誘起伝導性を示すことが分光研究から示唆されているが、その詳細については解明されていない。本研究では、(EDT-TTF)BTA の光誘起伝導性メカニズムを解明し、今までの TTF 系との違いを解明することを目的に、時間分解 ESR を用いてスピンドイナミクスという観点からメカニズム解明を試みた。

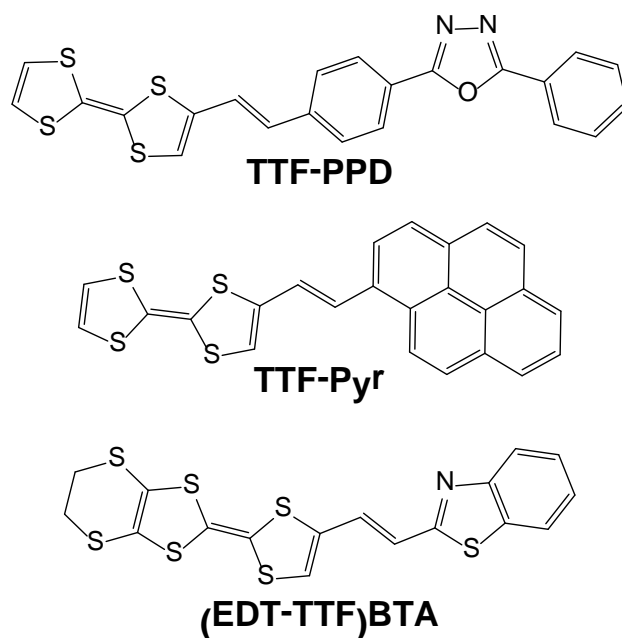


図 1. 光誘起伝導性を示す TTF 誘導体.

【実験】

励起レーザーには、Continuum 製 surelite II の Nd:YAG レーザー(355nm)を使用し、Stanford DG535 パルスジェネレータによって ESR シグナル検出器と同期させた。励起レーザーの波長可変は BBO 結晶を利用して行った。時間分解 ESR 測定は、Bruker E680

スペクトロメーターを使用して、マイクロ波を連続波として照射し続ける従来の cw 時間分解 ESR 法のほかに、マイクロ波をパルス化したパルス ESR 法の両方により測定した。

【実験結果】

図 2(a)に(EDT-TTF)BTA の粉末試料から得られた時間分解 ESR スペクトル(励起光 : 532 nm)を示した。横軸、縦軸はそれぞれ、磁場、及びレーザー照射後の時間を示している。0.345 T 付近に寿命 40 μ s 程度の emission シグナルが観測され、一方で、孤立分子系では、図 2(b)に示したような典型的な励起 3 重項に由来する ESR スペクトルが得られた。粉末試料で観測されたシグナルは、孤立分子系では観測されなかったシグナルであり、そのシグナルパターンは、TTF-PPD や TTF-Pyr と同じであった。スペクトルの幅が極めて狭いことから、得られたシグナルは、スピン間距離が長い電荷分離(CS)状態由来のシグナルと見なせる。図 2(c)には、CS 状態に由来する ESR シグナル強度の波長依存性を示した。TTF-PPD 系では、紫外領域(355 nm)でしか CS 状態を観測することができなかったが、(EDT-TTF)BTA では、可視光領域でも、紫外領域と同様のシグナルが観測され、そのシグナル強度は、紫外領域よりも強くなるという結果を得た。この結果は、レーザー分光測定結果と矛盾しない。当日は、時間分解 ESR と、分子軌道計算の結果とを付き合わせて、光誘起伝導性メカニズムについて、詳細に議論する予定である。

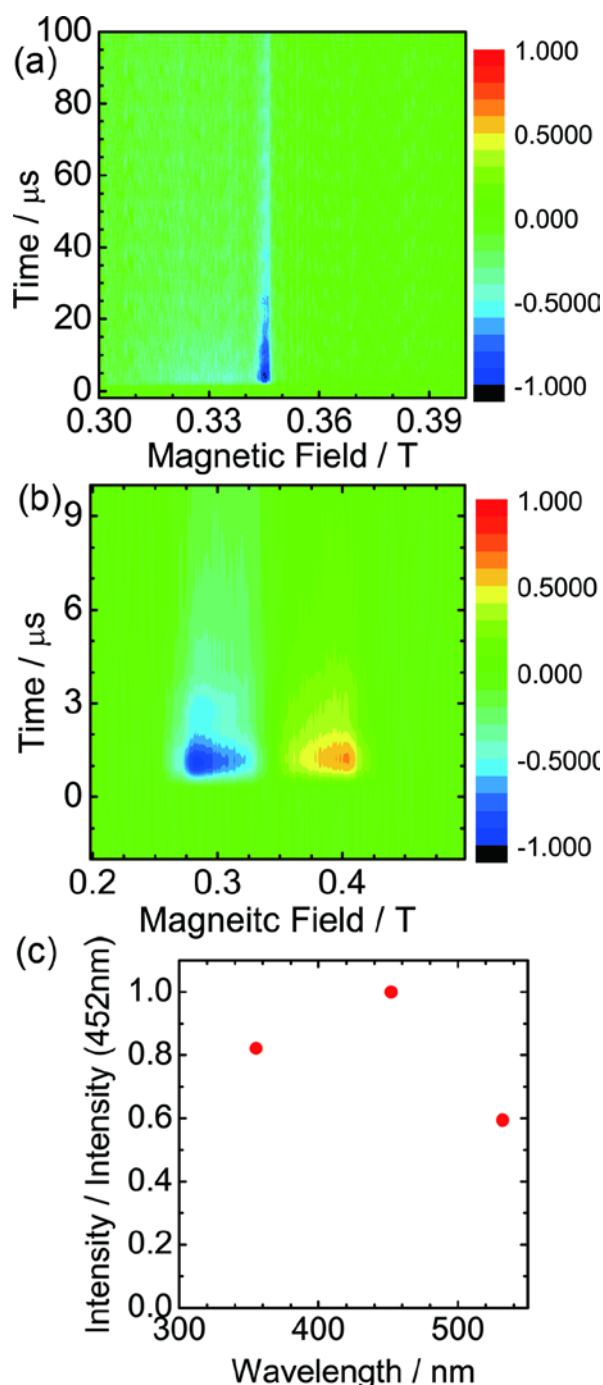


図 2. (EDT-TTF)BTA の(a)粉末試料、及び、(b) 孤立分子系における 2次元時間分解 ESR スペクトル(10 K). (c) ESR シグナル強度の励起波長依存性 (10 K).

- [1] H. Fujiwara *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 7200-7203.
 [2] H. Fujiwara, *et al.*, *Physica B*, **2010**, 405, S12-S14.
 [3] K. Furukawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2011**, 40, 292-294.

TTFCOONH₄ 塩ならびに類縁体の磁気共鳴研究

(分子研¹, 総研大², 物材機構³, 愛媛大院理工⁴)

中村 敏和^{1,2}, 古川 貢^{1,2}, 寺内 毅³, 小林 由佳³, 御崎 洋二⁴

Magnetic Resonance Investigation for TTFCOONH₄ and Its Analogue

(IMS¹, SOKENDAI², NIMS³, Ehime Univ.⁴)

T. Nakamura^{1,2}, K. Furukawa^{1,2}, T. Terauchi³, Y. Kobayashi³, Y. Misaki⁴

【序論】

近年、電子物性とプロトンダイナミクスが関連している事を示唆する実験結果が報告されている[1,2]. これらの系では顕著な同位体効果など、容易には説明できない現象も多数観測されている.(TTFCOO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x]は物材機構の小林グループによって開発された新規な有機伝導体である. 図のように、構成分子の TTFCOO · NH₄ は、一次元カラム構造を取るが、TTFCOO⁻も NH₄⁺も閉殻

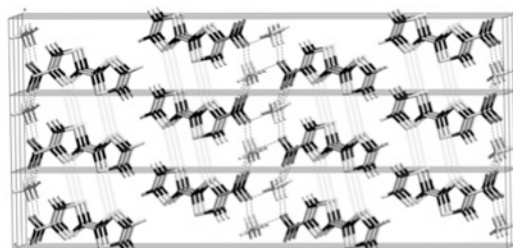


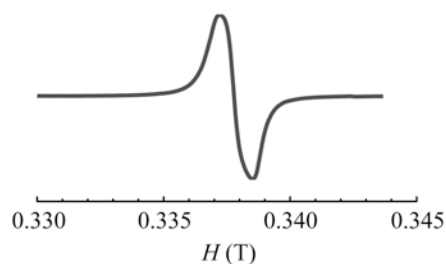
図1 (TTFCOO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x] の構造

であり本来電気は流れないはずある. ところが、結晶化時に NH₃が入ることでセルフドーピングされ、伝導体になっていると考えられている[1]. 一方、粉末試料しか得られていないこともあり、微視的な観点からの電子状態解明は行われていなかった. しかしながら、以下に述べるように、その電子状態やプロトンダイナミクスが明らかになりつつある.

[(TTFCOO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x]系の強磁場 ESR

W-band(94GHz)領域の強磁場 ESR 測定により、(TTFCOO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x]系の電子状態を調べた[3]. *g* 値の異方性は小さく X-band では十分な分離が行えないが、W-band測定では粉末 ESR パターンが観測され、ここから *g* 主値、線幅を決定し、単結晶試料と同等の情報を得る事が出来た. 併せて、量子化学計算を行うことにより、観測している信号が、TTFCOO 中性ラジカルに由来していて、スピンは主にホール的な TTF に分布していることが分かった. SQUID による磁化率結果と、ESR 信号強度から見積もった磁化率に対応していて、双方が本質的であること. この系は金属的ではないが、室温付近ではかなりの熱励起スピンの発生していて、ナローギャップ状態が達成できていることが明らかとなった. このギャップは、バンド絶縁体に由来するものとしては非常に小さく、おそらくは強相関

(a) X-band (9.489007GHz)



(b) W-band (93.9817GHz)

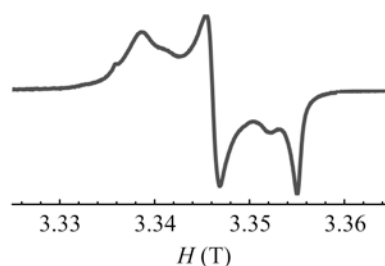


図2 X-band, W-band ESR スペクトル

性かランダムポテンシャルに由来するもので、金属状態になる一步手前の状態まで実現できている物と考えられる。

【(TTF₂COO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x]系の¹H-NMR】

本系の電子状態、分子運動、イオン伝導の是非を含め¹Hのダイナミクスを理解するために固体広幅¹H-NMR測定を行った。伝導を担うTTF₂COO分子とドーパ量を支配しているアンモニウム(アンモニア)サイトがあるので、任意性を減らすため重水素化した(TTF₂COO)[(ND₄)_{1-x}(ND₃)_x]とpristine試料対して測定を行った。図はD体の¹H-NMRスピン格子緩和率 T_1^{-1} (69MHz, 95MHz)の温度依存性を示したものである。

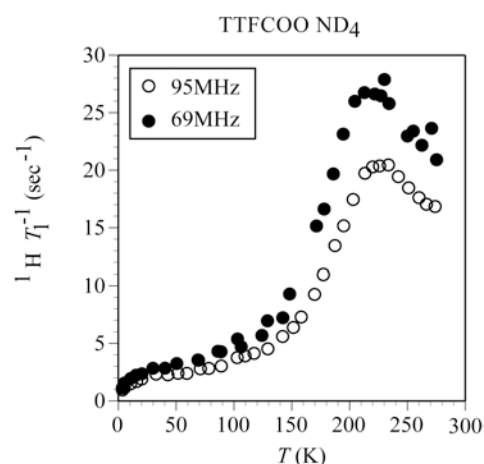


図3 ¹H-NMRスピン格子緩和率

T_1^{-1} がピークを示す200K近傍以下では、緩和曲線が単一ではないので図ではinitial-slopeを取っている緩和率は顕著な周波数依存性を示す。200K近傍ではピーク構造を示すことから、高温部では分子運動が支配的であると考えられる。また低温では、 T_1^{-1} の温度依存性が $T^{0.5}$ 乗に比例するように見えることから一次元スピン拡散が支配的なように思える。しかしながら、バンド計算の結果からは2次元的なフェルミ面が予想されており[4]、未解決な部分も残っている。

【TTPCOO系の電子状態】

金属性の向上のため、メインフレームをTTP骨格にした新規な分子が物材機構と愛媛大グループによって開発された[5]。TTP骨格は、TTF骨格に比べて π 拡張性がかなり高く、電子相関の現象と次元性の向上が期待される。今回はこのTTPCOO系の電子状態を磁気共鳴(ESRおよびNMR)により調べている。(TTPCOO)[(NH₄)_{1-x}(NH₃)_x]系の¹H-NMRスピン格子緩和率 T_1^{-1} はTTF骨格の物と同様に、170K近傍でアンモニウムの運動に由来すると思われるピークを示す。分子運動の寄与が見えなくなる低温では、Korringa的な緩和率の減少を示し金属的な挙動が示唆されるが、20K以下で温度依存性が弱くなり局在化の可能性がある。この系の強磁場ESR観測を行ったところ一軸対称的な g 値の異方性が観測された。二次元的な分子配列の可能性が示唆されるが詳細は検討中である。

【文献】

¹ (a)Y. Kobayashi, M. Yoshioka, K. Saigo, D. Hashizume, and T. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 9995. (b)T. Terauchi, Y. Kobayashi, H. Iwai, A. Tanaka, *Syn. Met.* **162** (2012) 531.

² H. Kamo, A. Ueda, T. Isono, K. Takahashi, and H. Mori, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 4385.

³ K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Kobayashi and T. Ogura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 053701 (4 pages).

⁴ 小林由佳他, 物理学会2011年「秋季大会」(富山大) 24pTG-3~24pTG-5.

⁵ T. Terauchi, Y. Kobayashi and Y. Misaki, *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 3277.

$^2\text{H}/^1\text{H}$, $^2\text{H}/^2\text{H}$ 相関NMRによる

リゾチーム結晶水和水のダイナミクス解析

(金沢大院・自然) 大橋 竜太郎、高畑 宏章、金子 亮、井田 朋智、水野 元博

Dynamical Analysis of Hydration Water in Lysozyme Crystal
using $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^2\text{H}/^2\text{H}$ correlation NMR

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

Ryutaro Ohashi, Hiroaki Takahata, Ryo Kaneko, Tomonori Ida, and Motohiro Mizuno

【序】近年、タンパク質結晶は新規機能性材料として期待されている。タンパク質結晶中には多くの水和水が存在しており、その物性に大きな影響を及ぼしている。よって、水和水の局所的なダイナミクス解析はタンパク質の構造と物性の関係を知る上で非常に重要となる。

これまで当研究室では固体NMRを用いたトリ卵白リゾチーム結晶中の水和水の動的構造解析を行ってきており、4サイト間の角振動運動（以下、振動運動）と等方的な回転運動の2つの異なる運動モードを持つ水分子が存在することがわかっている。また、試料中のすべての ^2H を観測する測定法（Q-echo法）と ^1H からの磁化移動を用いてタンパク質中の ^1H の近傍の ^2H を観測する測定法（CP法）とを結晶水の水和量に対する変化(Fig. 1)と、CP法を用いた温度変化測定 (Fig. 2)

により、準静止状態よりも振動運動の水分子の方が、タンパク質近傍に多く存在することが示唆された。本研究では、 ^1H , ^2H を分離した解析を行うため、MQ-MAS法による ^2H の化学シフトと ^2H の四極子相互作用による線形との相関実験、及びCP法を用いた ^1H の T_1/ρ の緩和時間による異種核2次元相関実験を行った結果について発表する。

【実験】測定試料には、トリ卵白リゾチーム結晶を重水で3回再結晶し、乾燥時間により水和水量を調節した。リゾチームは交換可能な ^1H は重水置換によってほぼ ^2H に置き換わる

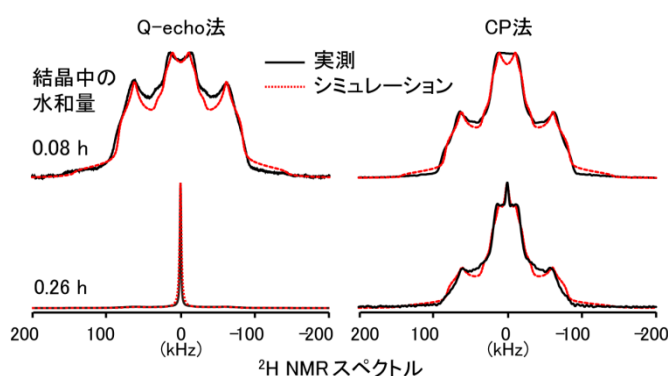


Fig. 1. 重水で結晶化したリゾチームの ^2H NMR スペクトル。測定法は、左がQ-echo法、右がCP法、水和水量は上が0.08h (g 重水/g タンパク質)、下が0.26 h。

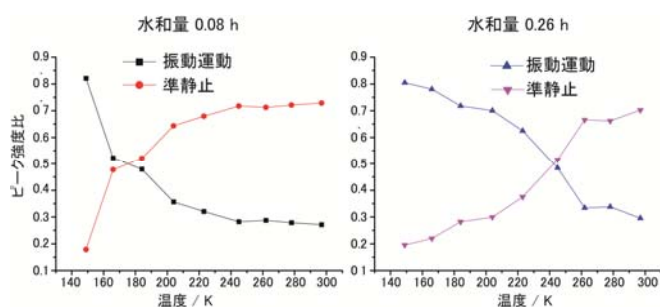


Fig. 2. 各運動状態のCP測定による強度比の温度変化。水和水量は左が0.08h、右が0.26 h。

ことが知られており[1]、交換する可能性のあるタンパク質の ^1H はほとんど ^2H と交換したものと考えられる。異種核相関測定には、ガラス管に封管した水和量 0.08 h (g 重水/g タンパク質)の試料を用いた。MQ-MAS 測定には 0.21 h とした粉末を JEOL-4mm MAS 用ローターに封じた試料を用いた。固体 NMR 測定はすべて JEOL ECA-300 により、7.4 T (^1H 295 MHz, ^2H 45.3 MHz)の磁場中で、室温で行われた。

【結果と考察】Fig. 3 に重水で結晶化したリゾチーム結晶の ^2H MQ-MAS スペクトルを示す。MQ-MAS を用いると、F 1 観測 (図の縦方向) には、1 次の四極子相互作用を除いたスペクトルが現れるため、他の弱い相互作用 (化学シフト等方値など) による分離が可能となる。まず F 1 観測 (縦方向) の射影スペクトル (図の右側) に着目すると、Fig. 3 のように、6 ppm 付近と 8 ppm 付近にピークが観測された。また、8 ppm のピークの方が、6 ppm のピークよりもかなり広幅となっている。化学シフトと線幅から考察すると、6 ppm のピークは重水由来であり、水和の影響によってバルクな水の化学シフト 5 ppm から 1 ppm だけ低磁場シフトしていると考えられる。また、8 ppm 付近のピークは再結晶時にタンパク質中に取り込まれた $^2\text{H-N}$, 及び $^2\text{H-O-C}$ 由来で、リゾチーム分子内の構造の違いにより広幅なピークを示していると考えられる。

次に F 2 観測 (図の横方向) の射影スペクトル (図の上側) に着目すると、大きく分けて線幅の異なる 2 つの粉末線形が重なった形となっている (線幅の小さい方を点線で示した)。F 1 観測と合わせると、線幅の小さい粉末線形はリゾチーム結晶中の水和水由来であり、水分子の運動により粉末線形の線幅が小さくなっていると考えられる。この運動としては、これまでの線形解析で得られた振動運動が該当すると思われる。また、F 1 観測 8 ppm, F 2 観測で広幅な粉末線形を示すピークから、タンパク質中に取り込まれた ^2H 原子核は、 ^2H NMR の線形を変化させるような運動をしていない準静止状態にあると考えられる。これまで結晶水和水とタンパク質中の ^2H の分離が困難であったが、Fig. 3 に示した化学シフトと四極子による粉末線形との相関により、室温では、振動運動している ^2H 原子核は重水中に、準静止状態にある ^2H 原子核はタンパク質中にある、と分離できた。 ^1H の $T_1 / ^2\text{H}$ の T_1 の緩和時間による異種核 2 次元相関実験については、講演当日に説明する。

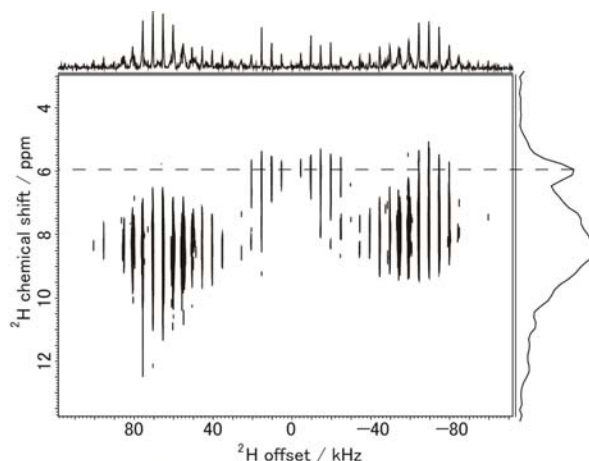


Fig. 3. 重水で結晶化したリゾチーム結晶の ^2H MQ-MAS の2次元スペクトルと射影スペクトル。横方向が ^2H のMAS下での主に四極子相互作用による粉末線形(横軸はオフセット周波数)、縦方向が ^2H の化学シフトによるスペクトルを示す。

[1] Wasyl S. Hnojewyj and Lloyd H. Reyerson, J, J. Phys. Chem. B, 65, 1694 (1961).

2C07

アザアダマンタン-*N*-オキシラジカルの固体内分子運動

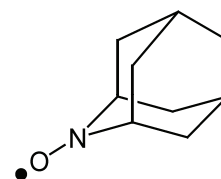
(東北大多元研) 星野哲久・武田貴志・芥川智行

Molecular Dynamics of Azaadamantane-*N*-oxyl in Solid

(IMRAM, Tohoku Univ.) Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, and Tomoyuki Akutagawa

【序】 アダマンタンは、球状の分子構造のため常温において分子が結晶中で回転運動している柔粘性結晶を形成することが知られている。柔粘性結晶は、温度変化による秩序—無秩序相転移などの興味深い現象を示すが、バルク物性との融合の観点からは未開拓である。近年、中辻らにより 2-アザアダマンタン-*N*-オキシラジカル (1) が常温付近でヒステリシスを伴うサーモクロミズムおよび常磁性-反磁性相転移を示すことが報告された。¹ この分子は、磁性と極性を持つ事から、外部電場等により磁性・誘電性・光学特性の多重スイッチングが期待できる。そこで本研究では、分子 1 の単結晶 X 線結晶構造解析・誘電率測定・固体 NMR 測定により、相転移に伴う結晶構造と固体内分子運動の相関について明らかにするとともに、外部刺激によるスイッチングの可能性について検討を行った。

【結果と考察】 図 1 は、低温相 (250 K) および高温相 (300 K) の単結晶 X 線構造解析の結果を示す。1 の低温相は空間群 *Pbcn* で結晶化し、原子位置・分子配向にディスオーダーは観測されなかった。隣接する 2 つのオ



2-アザアダマンタン-*N*-オキシラジカル (1)

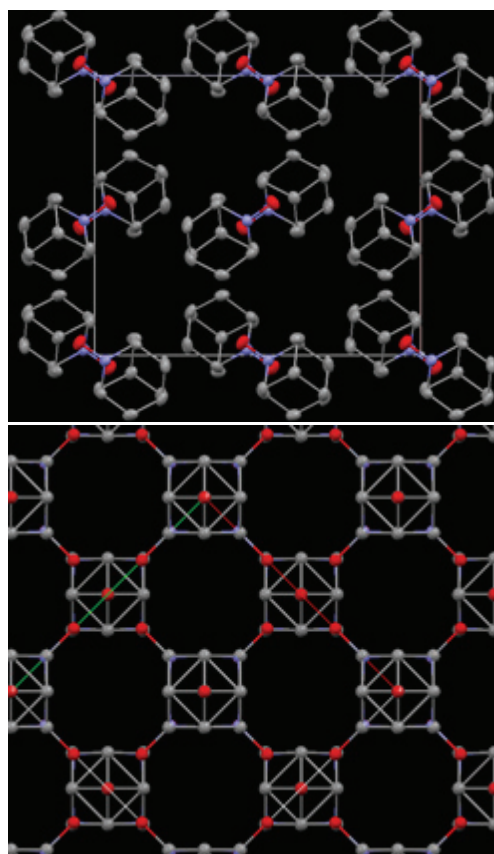


図 1 1 の X 線結晶構造。(上) 低温相 (250 K) の *b* 軸投影図、(下) 高温相 (300 K) でのディスオーダーの様子。

キシラジカル部位同士が 2.317 (3) Å の分子間距離で 2 量化し、互いのスピンを打ち消し合っていた。一方、**1** の 300 K における空間群は $Fm3m$ であり、配向のディスオーダーが観測された。全ての 2 級および 3 級炭素は、それぞれ等価位置に帰属され、柔粘性相であることが示唆された。

DSC 測定では、ヒステリシスを伴う可逆なピークが観測された (図 2)。加圧成型ペレットの比誘電率測定においても大きなヒステリシスを伴う変化が観測された (図 3)。低温相 (250 K) では、 ϵ_1 の値は約 7 で 295 K まで温度依存性を示さないが、300 K 付近における高温相への転移に伴い ϵ_1 の値は約 35 まで増加した。その後、冷却過程では ϵ_1 値は僅かに温度依存性を示し、280 K で急激に減少し、大きなヒステリシスを示した。以上の結果は、低温相では凍結していた分子回転運動が高温相への転移で熱励起され、配向分極により大きな誘電率の変化を示したものと考えられる。

現在我々は ^1H MAS-NMR の温度変化測定を行い、固体内における分子回転運動について研究を行っている。また **1** の外場によるスイッチングについても検討を行っており、当日論議する予定である。

【参考文献】

- 1) S. Matsumoto, T. Higashiyama, H. Akutsu, S. Nakatsuji *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10879.

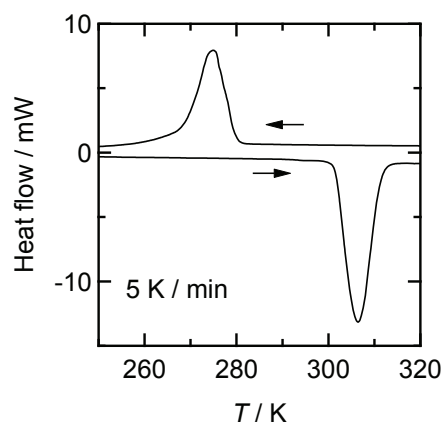
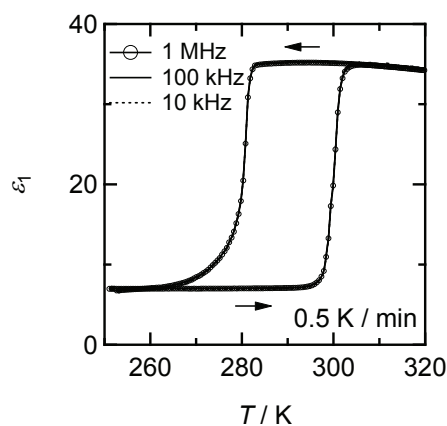


図 2 **1** の DSC チャート



多孔性材料へのポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の吸着と NMR による物性評価
(横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科) 鈴木 敦, 本多 尚

NMR Studies of Poly (*N* - Isopropylacrylamide) Adsorbed on Porous Materials
(Grad. Sch. of Nanobiosci. Yokohama City Univ.) Atsushi Suzue, Hisashi Honda

[序] ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(P(NIPAAm))は Fig. 1 のような構造を持った温度応答性高分子であり、水に対して特異的な溶解挙動を示す。P(NIPAAm)水溶液は下限臨界共溶温度(LCST : Lower Critical Solution Temperature)を 32 ° C 付近に持ち、この温度以下で P(NIPAAm)は水に溶けるが、それより高い温度では水にほとんど溶けないことが知られている。この特徴を利用して、様々な分野への応用が期待されているが、実用にいたっているケースは少ない。これは、P(NIPAAm)を粉末状態で扱うと、水にさらされる環境ではすぐに流されてしまう事が主な原因と考えられる。また、粉末状態の P(NIPAAm)は吸水・脱水の再現性に乏しいことが、我々のこれまでの実験で明らかになった(Fig. 2)。そこで、本研究ではメソポーラスシリカやシリカゲルなどの多孔性材料に、P(NIPAAm)を物理的・化学的に吸着させることで、吸水・脱水する機能を保ちつつ耐水性の高い固体材料の開発を試みた。また、固体試料の NMR 測定や重量測定、耐水性の評価により、試料の物性評価を行った。以下メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)、シリカゲル/P(NIPAAm)と記す。

[実験] 本研究では、主に 3 種類の試料を扱った。1 つは、未修飾の P(NIPAAm)、残る 2 つは、メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)とシリカゲル/P(NIPAAm)である。P(NIPAAm)は、ラジカル重合によって合成した。メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)は、先に、メソポーラスシリカを合成し、そこにモノマーと重合開始剤を含む溶液を加え、細孔内でラジカル重合させて試料を得た。シリカゲル/P(NIPAAm)は文献¹⁾を参考に調整した。つまり、シリカゲルの OH 基に、P(NIPAAm)

の主鎖と同じビニル基を結合させ、そのビニル基と P(NIPAAm)主鎖のラジカル重合により、シリカゲル/P(NIPAAm)の合成を行った。シリカゲルに P(NIPAAm)が吸着されている事は、¹³C CP / MAS NMR 測定で調べた。また、メソポーラスシリカ/P(NIPAAm)を大量の水に浸水させ、上澄み溶液の ¹H NMR 測定と固体試料の ¹³C CP / MAS NMR 測定によって耐水性の評価を行った。吸水・脱水機能は、これらの試料の重量変化の温度依存性測定と TG / DTA 測定から評価した。NMR 測定には、Bruker 社製の Avance600 スペクトロメーターを用いた。測定周波数は、¹H 核が 600.13 MHz、¹³C 核が、150.92 MHz で、固体 ¹³C NMR 測定には、CP/MAS 法を用いた。CP(交差緩和)法のコンタクトタイムは、1 ms で、MAS(magic angle spinning)速度は、5 kHz で測定を行った。溶液の ¹H NMR 測定は、水の信号を内部標準とし、ケミカルシフトの補正を行った。TG / DTA 測定には、エスア

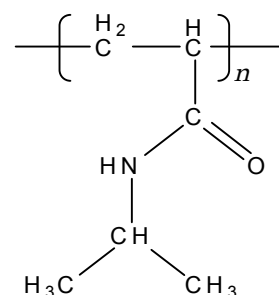


Fig. 1 P(NIPAAm)

そこで、本研究ではメソポーラスシリカやシリカゲルなどの多孔性材料に、P(NIPAAm)を物理的・化学的に吸着させることで、吸水・脱水する機能を保ちつつ耐水性の高い固体材料の開発を試みた。また、固体試料の NMR

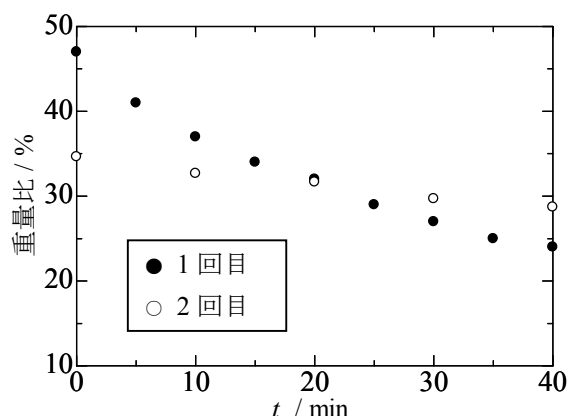


Fig. 2 飽和水蒸気圧下(約 21 ° C)で一晩吸水させた P(NIPAAm)を約 36 ° C の気温下に静置し、重量を測定した。測定は同じ試料で 2 回繰り返した。2 回目の測定では吸水・脱水量共に低下している。

アイ・ナノテクノロジー社製の EXSTAR TG / DTA 6300 を用いた。昇温速度は 1 °C / min、下降速度は 5 °C / min で、ホールド時間は 10 分という条件で測定を行った。

[結果と考察] 得られた試料の固体 ^{13}C CP/MAS NMR 測定の結果を Fig. 3 に示す。図より、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) に P(NIPAAm) のピークが観測できた。このことから、P(NIPAAm) はメソポーラスシリカに吸着されているといえる。また、シリカゲル / P(NIPAAm) に Fig. 3 のようなスペクトルの変化が観測された。しかし、この結果だけではシリカゲルの吸着の有無は判断できなかった。

次に、P(NIPAAm)、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) を多量の水に浸し、よく攪拌した後、上澄溶液の ^1H NMR 測定を行った。得られた結果を Fig. 4 に示す。P(NIPAAm) は浸水する事で水に溶解し、P(NIPAAm) のピークが観測されたが、メソポーラスシリカ / P(NIPAAm) の結果には P(NIPAAm) のピークが観測されず、水に溶解していない事が分かった。これにより、P(NIPAAm) をメソポーラスシリカに物理的に吸着させることで耐水性が向上する事が明らかになった。次に、TG 測定の結果を Fig. 5 に示す。

この結果から、メソポーラスシリカに P(NIPAAm) を物理的に吸着させる事で、脱水量が増加している事が分かった。また、25 °C での吸水量も P(NIPAAm) 単体よりも増加していた。加えて、Fig. 2 と同様に吸水させたメソポーラスシリカ / P(NIPAAm) の重量変化の温度依存性測定の結果を Fig. 6 に示す。この結果から、2 回目の測定でも 1 回目と同じように水を放出しており、繰り返し吸水・脱水の機能を示す事が明らかになった。これらの結果より、メソポーラスシリカに P(NIPAAm) を物理的に吸着させることで、耐水性と吸水・脱水量が向上し、吸水・脱水を繰り返す機能を併せ持つ事が明らかになった。

[参考文献] 1) Masaki Nakajima, Keiichi Kimura, Toshiyuki Shono *Anal. Chem.* **55**: 463-467 (1983).

[謝辞] TG / DTA 測定は、米子工業高等専門学校物質工学科 田中晋准教授にご協力頂いた。

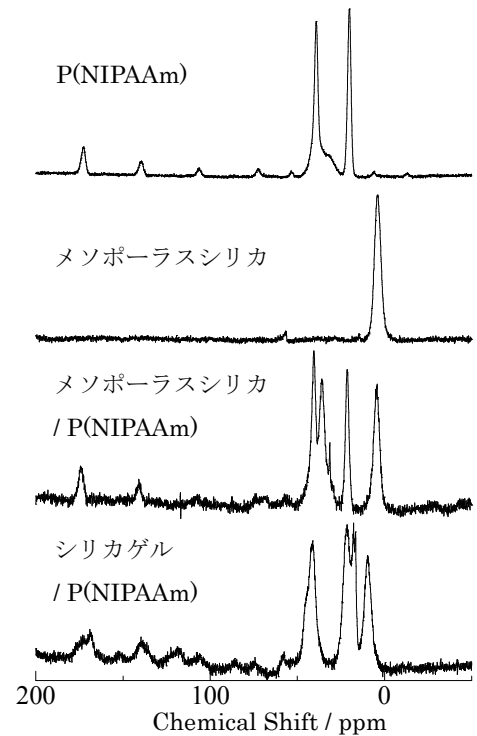


Fig. 3 ^{13}C CP/MAS NMR 測定結果

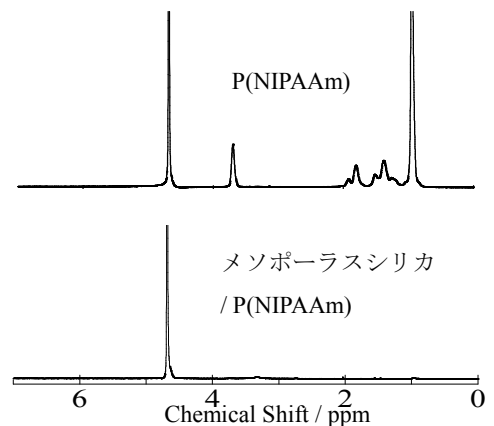


Fig. 4 上澄溶液の ^1H NMR 測定結果

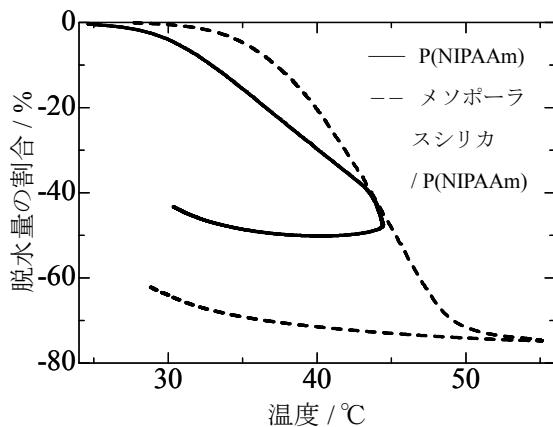


Fig. 5 TG 測定結果。縦軸は吸水量に対する脱水量の割合

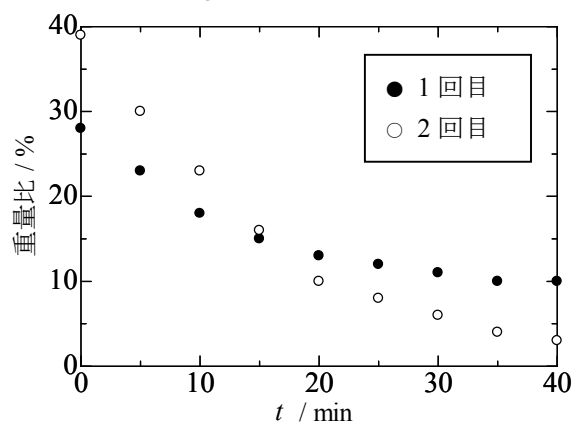


Fig. 6 重量変化の温度依存性測定結果

2C09

核スピン偏極した固体アルカリ塩のスピン拡散とイオン移動

(兵庫県立大学大学院物質理学研究科) 石川 潔

Spin Diffusion and Ion Movement in Hyperpolarized Alkali Salts

(University of Hyogo, Graduate School of Material Science) Kiyoshi Ishikawa

【概要】 固体や液体を構成する原子の核スピン偏極率を、外部磁場中の熱平衡状態の値より格段に大きくする、さまざまな方法がある。我々は、それら既存の技術とはまったく異なる——気体 Cs 原子をレーザー光でポンピングし、固体 Cs 塩を核スピン偏極する——方法を開発した[1]。光ポンピングによってスピン偏極した Cs 原子が固体表面に吸着すると、原子から Cs 塩に偏極が移る。核スピン偏極率に比例して固体の NMR 信号が増大するので、増大率を指標とし、気体中の拡散スピン流[2]、表面におけるスピン偏極移行[3]、薄膜 Cs 塩中のスピン拡散[4]などを観測した。これら過程を詳しく調べた結果、以下のように、固体の核スピン偏極に到ると結論した。

- A. 気体中の拡散スピン流は、原子衝突や超微細相互作用によって電子スピン流と核スピン流が結合して流れ、表面に達する。
- B. 表面に吸着した原子から、核磁気双極子相互作用によって、固体の核スピンの偏極が移る。
- C. 固体中で核磁気双極子相互作用によりスピン拡散する。スピン拡散長(スピン緩和時間内に角運動量が拡散する距離)は 100 nm 程度である。

以上より、次のように実験条件を最適化すると、固体の核スピン偏極率が増大する。

1. 過程(A, B)に関し、表面に到達する核スピン流が最大となるように、温度(原子密度)・緩衝ガス圧・磁場・レーザー波長を調整する。
2. 過程(B)に関し、表面において(ラジカル)電子は本質的でなく、表面近傍の Cs 核の NMR 周波数やスピン緩和時間は、バルク試料と変わらない。したがって、固体の表面積を広げ、単位時間あたりに注入される角運動量を増やす。
3. 過程(C)のみでは、原子からもらった核スピン偏極は表面付近にとどまる。双極子相互作用を超える拡散機構を導入し、表面だけでなく固体内部も核スピン偏極する。具体的には、イオンの併進運動を活性化し、Cs⁺に角運動量を輸送させる。

上の条件(1)のためには、気体のスピン流を数値シミュレーションし、実験パラメータを決めた。条件(2)のため、容器にガラスウールを入れ、Cs 塩の薄膜をウール表面に作成した。ウールの隙間にある Cs 原子を光ポンピングするので、偏極原子気体に接触した広い表面積を介し、薄膜に角運動量が注入された。条件(3)を実現するため、原子を光ポンピングするレーザーに加え、加熱レーザーを固体 Cs 塩に照射した。すると、高温の結晶ではイオンの易動度が増加し、NMR 信号が格段(熱平衡状態の数千倍)に大きくなった[5]。

【実験】 磁場 0.56 T (Cs NMR 周波数 3.17 MHz)、容器温度 100 °C で、Cs 原子の D2 線(波長 852 nm) または D1 線(894 nm) で光ポンピングした。さらに、原子遷移に非共鳴のレーザー(790 nm) で固体 CsCl を加熱しながら、Cs イオンの NMR 信号を観測した。その結果、Cs NMR 信号が大きいときは、NMR 線幅が鋭化していた。また、信号増大に要する時間は、固体のスピン緩和時間(~650 s) より、はるかに短かく、10 s 程度だった。しかしながら、小さな永久磁石で磁場を発生

させたので、磁場の均一度や時間安定性に欠け、線幅や周波数シフトについて詳しく調べることができなかった。

次に、超伝導磁石 9.4 T (Cs NMR: 52.5 MHz)を使い、同様の実験を試みた。固体表面におけるスピン偏極移行は Cs 核どうしの磁気双極子相互作用によるので、吸着原子の運動の特性時間が短い極限では、高磁場にしても移行効率の減少はわずかである。この予想どおり、高磁場でも表面でスピン偏極移行し、Cs 塩(CsCl, CsI)の Cs NMR 信号は増大した。また、高磁場なので NMR 周波数シフトが大きく、線幅の変化とともに正確に測定できた。その結果、次の 2 つの特徴を見いだした。

I. 増大した Cs NMR 信号の線幅は、100 °Cにおける固体の共鳴線より狭い。

II. NMR 線幅が狭いほど、信号(共鳴線スペクトルの面積)が増大する。

なお、増大した信号は CsCl では低周波数側にシフトしたが、CsI ではシフトしなかった。

【考察】 レーザー加熱により Cs 塩の温度が上昇し、イオン(Cs^+ , Cl^- , or I^-)の易動度が増加する。Cs 核スピンは $7/2$ であり一般に電気四重極子分裂があるが、四重極子モーメントが小さいので、電場(勾配)による NMR 線形の変化は無視できる。むしろ、イオンの運動により Cs 核の感じる磁場が平均化され、NMR 線が尖鋭化する(motional narrowing)。これら Cs 塩ではアニオンの易動度の方が Cs^+ より大きく [6, 7]、アニオンのみの運動によっても Cs 核における磁場が平均化され、共鳴線が尖鋭化しうる。結果(I)だけでは、 Cs^+ がスピン角運動量を輸送しているか、明らかでない。しかし、磁場を 0.56 T から 9.4 T に変えても NMR 信号が増大するので、異なる NMR 周波数のアニオンに偏極が移り、アニオンがスピン輸送し、アニオンから固体内部の Cs^+ に偏極が移る可能性は低い。 Cs^+ が角運動量を輸送しているのが自然であり、そうであれば、結果(II)は次のように説明できる。

【結論】 Cs 核が表面で原子から受け取った角運動量が、 Cs^+ の拡散運動により微結晶内部に輸送された。つまり、 Cs^+ を含むイオンの易動度が大きくなり NMR 線が尖鋭化するとき、微結晶全体が核スピン偏極し、信号が大きくなるのである。

参考文献

- [1] **Spin transfer from an optically pumped alkali vapor to a solid**, K. Ishikawa, B. Patton, Y.-Y. Jau, and W. Happer, Phys. Rev. Lett. **98**, 183004 (2007).
- [2] **Transfer of spin angular momentum from Cs vapor to nearby Cs salts through laser-induced spin currents**, K. Ishikawa, B. Patton, B. A. Olsen, Y.-Y. Jau, and W. Happer, Phys. Rev. A **83**, 063410 (2011).
- [3] **Glass-wool study of laser-induced spin currents en route to hyperpolarized Cs salt**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 013403 (2011).
- [4] **Spin accumulation in thin Cs salts on contact with optically polarized Cs vapor**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 033404 (2011).
- [5] **Hyperpolarization of ^{133}Cs nuclei enhanced by ion movement in a cesium salt**, K. Ishikawa, Phys. Rev. A **84**, 061405(R) (2011).
- [6] **Self-diffusion in single crystals of CsCl**, I. M. Hoodless and R. G. Turner, J. Phys. Chem. Solids **33**, 1915 (1972).
- [7] **Diffusion and ionic conductivity in cesium bromide and cesium iodide**, D. W. Lynch, Phys. Rev. **118**, 468 (1960).