

## 垂直型および平行型EPR遷移強度によるZFS定数の新しい決定方法

(弘前大院・理工) ○花木 章嗣, 宮本 量

### A new method for evaluating the ZFS constants by using transition intensities of the EPR

(Hirosaki Univ.) ○Akitsugu Hanaki, Ryo Miyamoto

#### 【序論】

電子常磁性共鳴法 (EPR) は, 外部磁場中で縮退が解けた電子スピン副準位間の遷移を観測する, 磁気共鳴分光法のひとつである. EPR スペクトルの解析はシミュレーションによって行われることが多い. しかし吸収が広範囲の磁場領域にわたっていて磁場が届かない場合などのように, スペクトルの全体像を完全には観測できない場合には, 解析は困難になる. そこで本研究では,  $S \geq 1$  の系において出現するパラメーターであるゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数をより簡単かつ正確に決定する方法の開発を目指す.

#### 【理論】

EPR には, 外部静磁場に対するマイクロ波の振動磁場の方向の違いから, 垂直型 EPR と平行型 EPR がある. 通常の装置は垂直型でありその選択則は  $\Delta m_S = \pm 1$  であるが, 禁制遷移の観測を容易にするために平行型が用いられることがあり, この場合の選択則は  $\Delta m_S = 0$  である. このように, 垂直型と平行型では選択則が異なるために遷移確率が異なる. このことを利用して ZFS 定数を求めることを試みた.

$S \geq 1$  の系のスピンハミルトニアンは, 次の式で表される.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= g\mu_B \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \\ &= g\mu_B (B_x \hat{S}_x + B_y \hat{S}_y + B_z \hat{S}_z) + D \hat{S}_z^2 + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)\end{aligned}$$

ここで  $g$  は  $g$  因子,  $\mu_B$  はボーア磁子,  $D$  と  $E$  は ZFS 定数,  $B_x, B_y, B_z$  は磁場の各成分,  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  はスピン演算子の各成分である.  $S = 1$  の場合, スピンハミルトニアンの固有関数は,  $m_S = +1, 0, -1$  を基底とする線形結合で次のように表すことができる.

$$\Psi_a = a_1 | +1 \rangle + a_2 | 0 \rangle + a_3 | -1 \rangle$$

さらに始状態を  $\Psi_a$ , 終状態を  $\Psi_b$  とすると, 垂直型と平行型の遷移確率は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned}P_{\perp} &\propto |\langle \Psi_b | \hat{S}_x | \Psi_a \rangle|^2 = \frac{|a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_2 b_3 + a_3 b_2|^2}{2} \\ P_{\parallel} &\propto |\langle \Psi_b | \hat{S}_z | \Psi_a \rangle|^2 = |a_1 b_1 - a_3 b_3|^2\end{aligned}$$

すなわち、遷移確率は混合係数を通して ZFS 定数に依存することになる。S = 1 のとき、D = 0.05, 0.10, 0.15 cm<sup>-1</sup> の場合の遷移強度比の計算例を図 1 に示す。実験的には、垂直型と平行型の吸収強度比から ZFS 定数を見積もることができると考えられる。

### 【実験】

S = 1 の系として、ニコチンアミドを軸配位子とした酢酸銅 (II) 二量体、[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)], [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)<sub>2</sub>], [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] を合成した。EPR スペクトルは、Bruker EMX-Plus を使用し、室温、X-band で測定した。また共振器として、垂直型と平行型の測定が可能なデュアルモード共振器 (ER4116DM) を使用した。

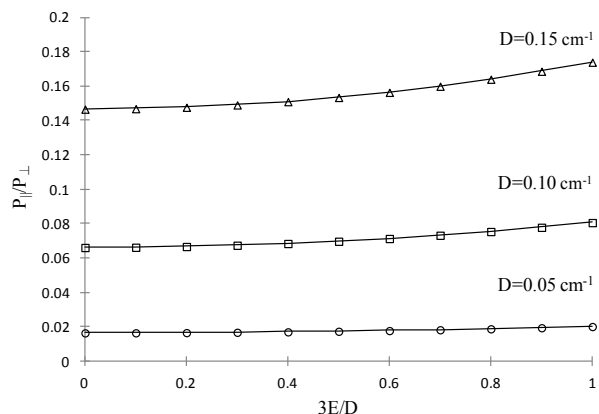


図1. 遷移強度比のZFS定数依存性。

### 【結果・考察】

[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)] についての EPR スペクトルを図 2 に示す。さらに、0 ~ 1500 G における実測の吸収強度比から得られた ZFS 定数を、シミュレーションによって得られたパラメータと文献値<sup>1)</sup>と一緒に表 1 に示す。これより、実測の EPR スペクトル強度比から ZFS 定数を求められることがわかった。さらに、今回のように、あるひとつのピークの強度比によって ZFS 定数を見積もることができるので、広範囲なスペクトルを測定することなく、試料の情報が得られることが示された。

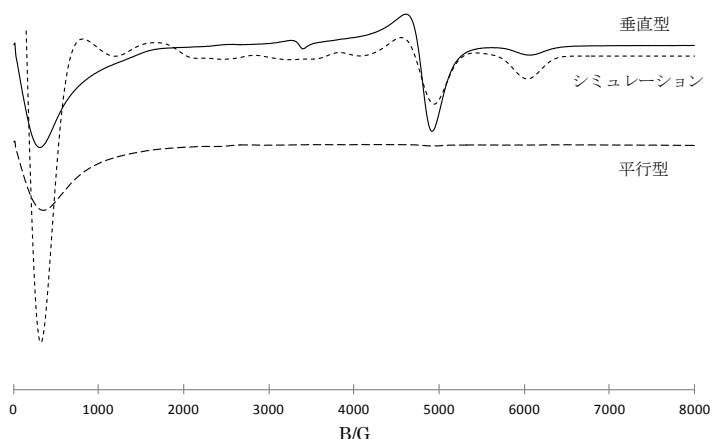


図2. 室温における[Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)]の X-band EPR スペクトル。

表 1. [Cu<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(nia)] のスピンハミルトニアンパラメータ。

	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	D/cm <sup>-1</sup>	3E/D
本研究	-	-	0.3835	0.050
図 2	2.366	2.09	0.340	0.050
文献値	2.366	2.09	0.346	0

### 【参考文献】

1) Bojan, K.; Ivan, L.; Iztok, T.; Primož, Š.; Marko, P.; Franc, P.; Andrew, J. P. W.; David, J. W.; Joachim, S. *Polyhedron* **1999**, *18*, 755-762.