

氏名 ^{かね}金 ^{もと}本 ^{かつ}勝 ^{いち}一
 学位(専攻分野) 博士 (人間・環境学)
 学位記番号 人博第87号
 学位授与の日付 平成12年3月23日
 学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
 研究科・専攻 人間・環境学研究科人間・環境学専攻
 学位論文題目 Study on The Dynamical Electron Spins in Conjugated Conducting Polymers
 (共役導電性高分子内の動的電子スピンの研究)

論文調査委員 (主査) 教授 山内 淳 教授 後藤 喬雄 助教授 馬場 正昭

論文内容の要旨

ポリピロールに代表される共役導電性高分子において、これまで電子スピンを有する過渡的な素励起状態(ポーラロン)と物性の関わりが注目されてきた。近年特に、それらポーラロンの導電キャリアとしての可能性も指摘され、電子スピンの共鳴(ESR)法から観測されるスピンの動的な振る舞いに注目が集まっている。一般にESR法は電子スピンの微視的情報を得るのに適しているが、高速に運動する電子スピンの対しては、その運動により信号が時間平均されたものに制約されてしまうため、情報の取得が容易ではない。本論文は、ESR法のうち新しい手法であるパルスESR法を用いて、導電性高分子内に存在する高速に運動する電子スピンの性質を解明することを主眼としている。特にその動的挙動と密接に関わる電子スピン緩和現象に着目し、物性との関連性を追求している。

従来は、ポリピロールのドーパント濃度変化に対するESR及び吸収スペクトルの挙動は、ポーラロンが結合したバイポーラロンの形成に重点を置いて解釈され、さらにバイポーラロンが機能発現に重要な役割をしていると考えられていた。しかしながら、近年では当時の解釈も再検討され、むしろポーラロンの重要性が指摘されている。このことに関連して、本論文の1章ではポーラロンの定義及び近年の学説の流れを概略的に紹介している。以後2章から7章まで、導電性高分子の代表物質としてポリピロールをとりあげ、研究した実験結果を中心に議論を展開し、最後に結論をまとめている。

2章では、試料の作成方法として、ポリピロールの電解重合に関して記述し、さらにはパルスESR測定についても解説している。

3章では高速移動を行っている電子スピンに対するESR信号の特徴について報告している。この場合のESRスペクトルが、異方的な情報を含まない均一な波形になることが知られているが、取り扱っている試料系が実際に均一になっていることを実験的に示し、さらに、パルスESR測定で観測される特徴についてもまとめている。特に、2パルス照射後の磁化のニューテーション運動を解析すると電子スピンの緩和時間の見積もりが行えることを指摘している。

4章では、導電性高分子中の電子スピンの起源を考察する意味で、ポリピロールにおける常磁性磁化率の解析を行った。これまで、導電性高分子の磁化率はスピンの局在を示唆するキュリー的な常磁性に従わないことが指摘されてきた。この原因の一つとして、励起三重項状態にあるスピンの寄与がこれまで考慮されてきたが、ここではパルスESRを用いた電子スピンニューテーション法を利用して励起三重項状態の可能性を否定し、キュリー的な常磁性との差違は、金属的なバンド構造で観測されるパウリの常磁性に起因すると結論づけている。

5章では、低濃度ドーパしたポリピロール中のポーラロンの動的挙動を、電子スピン緩和に注目して調べている。特に、同位体置換した試料の緩和挙動を比較することにより緩和機構を検討している。その際、1次元運動に対する緩和モデルと擬似3次元運動に対するそれを比較し、後者が緩和挙動の究明に有効であることを指摘している。つまりポーラロン状態では高分子の鎖間の相互作用が増し、電子スピンの鎖内に限定されない高次の運動を行っていることと結論づけている。

6章では、ドーパント濃度とともに変化する電子スピン緩和現象に着目し、電気伝導および磁化率の挙動を考慮して総合的な議論を行った。これまで電気伝導体中の電子スピンに対するスピン緩和挙動としては、温度とともに ESR 線幅が減少する、いわゆる運動による尖鋭化タイプと、逆に線幅が増加するエリオットタイプに大別されると報告されてきた。ポリピロールにおいてはドーパント濃度の増加により前者から後者への緩和機構の移行が観測された。そこで緩和挙動を2つの緩和機構の重ね合わせとして解釈し、金属的な領域に存在する電子スピンの緩和挙動と3次元的なホッピング運動を行うスピンのそれが2つの異なる緩和機構を与えていると結論づけた。この解釈は、磁化率や電子吸収スペクトルの結果とも矛盾なく対応している。また、ドーパント濃度の変化に伴う種々の物性変化は、ほぼ絶縁状態から金属状態へのある種の転移に起因すると結論づけることが可能となった。

7章においては、酸素分圧とともに連続的に変化するポリピロールの ESR 線幅の挙動を、電子スピン緩和機構から検討し、得られる知見をまとめた。ESR 線幅は酸素分圧とともに可逆的に増加するが、吸収スペクトルはほとんど変化を示さなかった。このことから、酸素がポリピロール上で物理吸着され、双極子相互作用により、緩和機構に影響を与えていると解釈した。そこで、物理吸着に基づくラングミュア吸着式を利用し、ポリピロール上における酸素吸着の平衡定数及び速度定数の見積もりを行い、酸素に依存する線幅変化を定量的に評価した。

論文審査の結果の要旨

近年、金属の代替として導電性高分子に注目が集まっている。高い導電性を示す高分子は、有機物の特徴である軽量化、並びに合成技術の発達を最大限に生かした機能性の向上など次世代のデバイスとして期待される。しかしながら、機能性及びその応用性に関する研究が発展していく一方で、その機能の発現機構を含めた基礎的研究では多くの未解決な課題を残している。特に、導電性高分子が脚光を浴びた当時の物性に関する研究の多くが現在見直されてきている。申請者は、新型装置であるパルス ESR を最大限に利用し、その当時の報告との矛盾点を明確にすることを研究の契機として、種々の物性と導電性高分子中に存在する電子スピンの挙動との関連性を追求している。即ち本申請論文は、パルス ESR 法を用いて、導電性高分子内で高速に移動する電子スピンの平均化によって失った情報を最大限に引き出し、磁化率、電子吸収スペクトル、さらには電気伝導度の挙動を矛盾なく説明しようとしている。さらに、導電性高分子の物性に関する知見を得るだけでなく、高速に移動する電子スピンの与える磁気共鳴現象を基礎的に明らかにしようとした点にも本論文の意義がある。

申請者は、まず3章において、高速運動する電子スピンに対するパルス ESR の応答を検討した。パルス ESR 法は、通常の連続 ESR 法に比べて歴史が浅く、十分なデータが提供されていない。その意味で申請者は、パルス ESR 測定から得られる高速に移動する電子スピンの情報を取得する手段の開発に努め、最終的に2パルス照射後の磁化の挙動に注目し、その時間挙動を解析することにより、スピン格子緩和時間の見積もりを行えることを指摘している。ここで述べられている実験手法の確立が以下の各章で展開された研究において重要な成果を与えたと判断される。

4章では、ESR 測定で観測される電子スピンの起源を考える意味で、磁化率の挙動に注目している。これまで導電性高分子における磁化率の温度依存性の解釈は混沌としており、十分な説明がなされていなかった。その主要な解釈の一つとして、温度とともに増加する励起三重項状態からの寄与が理論的に指摘されてきたが、申請者はパルス ESR を利用した電子スピンニューテーション法を応用して、電子スピン量子数を直接決定し、三重項状態からの寄与の可能性を否定した。さらにドーパント濃度を変化させた試料に対する磁化率を解析することにより、パウリの常磁性とキュリーの常磁性の重ね合わせにより、磁化率の挙動が説明されることを指摘している。

5章においては、低濃度ドーパされたポリピロールの電子スピン緩和挙動を詳細に解析している。特にピロール中の水素を重水素置換した試料と無置換の試料との緩和挙動を比較することにより、電子スピン緩和機構が、水素核との超微細結合相互作用の揺らぎにより支配されていることを見出した。さらに、緩和挙動を、一次元型の相関関数を利用したモデルと擬似三次元型の運動に対するモデルとで比較・解析し、ポリピロールに代表される非縮退型導電性高分子では、電子スピンの擬似三次元型の運動を行っていることを初めて指摘している。

ポリピロールに対する電子スピン緩和挙動のドーパント濃度依存性を、種々の物性測定の結果と照らし合わせた総合的な議論を6章で展開している。これまで電気伝導体の電子スピンの与えるスピン緩和機構としては、導電性高分子も含めて、温度と共に ESR 線幅が増加するエリオット機構と逆に温度とともに減少する運動による尖鋭化機構に大別されて解釈され

てきた。この現象がドーパント濃度に依存して現出してくることが明確に示されており、この成果も高く評価することが出来る。

さらに7章においては、上述のスピンの緩和理論を応用して、ポリピロールにおける ESR 線幅の酸素分圧依存性を説明することを試みている。これまでも ESR の酸素効果を取り扱った研究が報告されてきたが、本申請論文では、酸素効果を定量的に評価し、ポリピロール上の酸素吸着を、ESR を用いて解明する手段を提供している。この研究は吸着現象あるいは触媒化学へ役立つものと評価される。

以上のように、本論文は、共役導電性高分子の物性を電子スピン緩和過程の立場から局所的に明らかにすると共に、磁気共鳴法の新たな展開（高速スピン緩和系への適用）を可能にしたものといえる。また、電子スピンの分子環境に関連した本研究は人間・環境学研究科人間・環境学専攻分子・生命環境論講座分子環境分野にふさわしい研究と認められる。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 12 年 1 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。