高分子の磁氣的性質

相馬 純吉

Junkichi Sohma, 北海道大学工学部

1. はじめに

電磁気学という言葉でわかるように、物質の磁氣的性質は電氣的性質とならんで重要な物性である。事実、物性物理学の教科書では磁氣的性質の記述に電氣的性質に劣らないページをさいている。材料科学でも電気材料の章と同じくらい磁気材料の章があるのが普通である。しかし、高分子物性としては、現状では磁気共鳴が高分子の磁氣的性質のすべてであるといっても過言ではなからう。しかし、当初は電気絶縁材料としてのみ用いられていた有機高分子が、今や合成金属の名のもとに、電気伝導性を示し、導体、半導体として関心を集めている。また、予想もしなかった強誘電性を示す高分子も今や、当然と思われている。このような変化を考えれば、現時点では磁性材料としてまったく無視されている有機高分子も、いつかは興味ある磁氣的性質を示す可能性もまったく否定することはできない。この小論では、現状に即して磁気共鳴の記述に重点をおくが、その基礎としての磁性一般にも簡単な説明を加えることとする。

2. 磁性

磁化の強さ M は加える磁場 H に比例し

$$M = \chi_0 H \quad (1)$$

と書ける。この物質定数 χ_0 を磁化率 (Magnetic Susceptibility) という。 χ_0 が負の物質を反磁性といい、大部分の物質はこれに属する。これは永久磁気双極子がなく、誘起磁気双極子が Lenz の法則¹⁾により、静磁場と逆向きになるためである。電子はそれ自身小磁石でその双極子能率はボーア磁子 β である。電子対を構成しない分子は永久磁気双極子を持ち、常磁性分子と呼ばれる。常磁性分子の磁気双極子の配向は磁場内ではボルツマン分布をとるので (図 1), その

平均に分子の数 N を掛けたものが磁化の強さ M となり

$$M = \frac{N}{3kT} S(S+1) g^2 \beta^2 H \quad (2)$$

と書ける²⁾。ここで S はスピン量子数、 g は g 因子で定数である。(1), (2) 式を比較すれば

$$\chi_0 = \frac{NS(S+1)g^2\beta^2}{kT} = \frac{C}{T} \quad (3)$$

となる。 C は定数で χ_0 が $1/T$ に比例する関係を Curie 則という。一方、磁気双極子 S_i, S_j 間の相互作用 J が熱エネルギーより大きい時には、磁気双極子は一方向に配列して磁区を作る。 J が負で平行にそろえば強磁性 (図 1-B) で、 χ_0 は常磁性よりけた違いに大きい。強磁性の温度変化は Curie-Weiss 則

$$\chi_0 = \frac{1}{T - T_c} \quad (4)$$

となり、 $T < T_c$ で強磁性、 $T > T_c$ で常磁性で T_c は転移温度 (Curie 点) である。 J が正で磁気双極子が反平行にそろえば反強磁性 (図 1-C), 磁気双極子の異なる成分があればフェリ磁性 (図 1-D) となる。

3. 有機物の磁性

有機物の化学結合の多くは共有結合である。共有結合では電子はすべて電子対を形成しているので、有機分子は後述の例外を除き、反磁性である。通常のイオ

相馬純吉 北海道大学工学部 (060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目) 教授・理博
昭和 27 年北海道大学大学院理学研究科修了。27 年北海道大学芸大助教授, 37 年北大工学部教授, 現在に至る。専門は材料科学, 特に高分子科学, 磁気共鳴。現在, ESR によるフリーラジカルの運動性, 反応性の研究, NMR による高分子の運動性の研究に従事。
<趣味> 雑書乱読, 音楽鑑賞

Magnetic Properties of Polymers

ン結合はそれぞれ閉殻を作っているイオン間の結合であり、閉殻内の電子はすべて対形成をしているので、これまた反磁性となる。したがって、有機高分子は反磁性であり、磁気的性質は有機高分子にとって興味ある物性とはいえない。

遷移元素といわれる原子はd軌道とs軌道のエネルギーレベルは接近しており、孤立原子でもd殻が空のままs殻に電子が入る。Fe原子の電子配置は $(3d)^6, (4s)^2$ で、3d軌道が空のまま4s軌道に電子が入っている。Fe³⁺では $(3d)^5$ 、Fe²⁺では $(3d)^6$ となる。この場合Hundの規則により、スピンは3dの各軌道にできるだけ平行に入る(図2)。Fe³⁺は5個のスピンが全部平行となるので、Fe³⁺イオンは5個の不對電子をもち、大きな磁気能率をもつ。6個のd電子をもつFe²⁺では不對電子は図2に示すように、4個の不對電子をもつ。この

ように不對電子をもつイオンを常磁性イオンといい、この種のイオンを含む有機物は常磁性を示す。上述のようにHundの規則が適用できるのは5つのd軌道が完全に縮退し、同じエネルギーにあるときであり(図2-A)、孤立イオンに近い状態にある場合である。Feイオンが配位子に囲まれているときには、この配位子場の影響³⁾でd軌道の縮退はとけ、図2-B, Cに示すようにe_gとt_{2g}に分裂する。その分裂のエネルギーΔが小さい場合はFe³⁺の5個の電子はHund則に従って各エネルギー準位に分布し、5個の不對電子を生ずる(図2-B)。もし、配位子とイオンとの軌道の重なりが大きく、共通結合に近くなれば、e_gとt_{2g}とのエネルギー分裂は大きく、エネルギーの低いt_{2g}のd軌道3個に5個の電子が入ることとなり、2つの電子対と1個の不對電子を生ずることとなる。この状態を低スピン状態、5個の不對電子の状態を高スピン状態という。X₀を測定すれば、Sは(3)式から実験的に決定することができる。

Ti³⁺、V³⁺、V²⁺などによくみられる常磁性イオンの磁気的な性質はd電子の数できまるので、化学種は異なっても、同数のd電子をもつCr³⁺とV²⁺(3d³)、

図1 物質と磁性とスピン状態

図2 d軌道電子、高スピン状態と低スピン状態

Mn³⁺とCr²⁺(3d⁴)の磁気的性質は似ている。

常磁性イオンとMetallo-Organic化合物を作っている合成高分子は著者の知る限り報告されていない^{*}。常磁性イオンとのMetallo-Organic化合物を含む生体高分子としてはヘモグロビン、ミオグロビンがある。これら生体高分子ではポルフィリン環の中央にFeイオンがあり、鉄の酸化、還元状態、配位子状態によって、Feのスピン状態は敏感に変わる⁴⁾。したがって、このようなBiopolymerでは磁気的性質は電子状態について興味ある知見を与えてくれる。Feイオン以外にもVイオンを含むヘムタンパク質やCuイオンをもつ酵素もあり、それらの磁気的性質⁵⁾は興味深い。

エネルギー状態が縮退していれば、Hund則により、電子対を作らずに不對電子を生ずる。著名な例は酸素分子で、その基底状態は縮退しており2個の不對電子をもち、三重項状態である。有機分子でも基底状態が縮退していれば、いくつかの不對電子を生じ、多重項になり得る。伊藤は有機分子m-フェニレンビス(フェニルメチレン)で、五重項(S=2)の芳香族炭化水素分子(図3-A参照)が存在することを1973年に初めて実証した^{6),7)}。今日では8個の不對電子(S=4, 9重項)をもつ有機化合物が伊藤・岩村らによって合成されている⁸⁾。分子内で多数のスビンの向

* 最近、白井らは金属フタロシアンを付加した高分子を報告している。第33回高分子学会年次大会、(1984)p. 463

図 3 多重項を示す有機分子の例

きがそろっていて、この分子が十分大きければ、この多重項分子は1つの磁区と見なせる。このように考えれば、有機物、特に有機高分子に強磁性をもたせることも夢ではなくなる。すでに、この可能性は又賀⁹⁾によって古くから指摘されていたが、伊藤¹⁰⁾によってより詳細に議論され、図 3-B の型の分子を構成単位とする高分子(図 3-C)が有望であるとされている。また、B型の分子を単位とする高分子と $-(CH_2)_n$ とのブロック共重合体を作って、常磁性分子の対電子軌道の重なりを n で制御し、 J の値を変えることも可能であろう。そうすれば1次元の有機強磁性体あるいは有機反強磁性体を合成することも原則的には不可能ではない。このような多重項分子は対電子が多く反応性が高く、不安定であるが、十分長い分子になれば非局在化による安定化も予想される。

電荷移動錯体も特有の磁性を示すことが知られている。電子供与体(D)と電子受容体(A)とを組み合わせると、基底状態で $D^+ A^-$ 型のイオンラジカルの対が生成され、2つのスピンの平行になれば常磁性が発現する。低温になるとこの種の化合物の χ_0 が減少するのが見られ、通常の常磁性の温度変化、Curie 則とは逆の温度依存性を示す。このような温度変化は交換積分 J が負で値が小さく、スピン反平行の状態がエネルギーの小さい基底状態で、平行スピンの三重項状態が励起状態であるときに起こる。 J の値が小さいため、室温以上で三重項状態のラジカル対も若干存在し、常磁性を示すが、温度が下がるとともに、反磁性状態の分子が増加し、常磁性は減少し、Curie 則と反対の温度依存性を示す。この機構による常磁性では $\ln \chi_0$ vs $1/T$ のプロットは直線となり、その傾きが J を与える。

タノール(構造図 4)およびその誘導体は安定なフリーラジカルであるが、これらラジカルは極低温で1次元的な反強磁性を示す¹¹⁾。しかもスピン系に短距離秩序のみならず長距離秩序の存在も考えられる。

タノール

図 4 比較的安定な常磁性分子の一例

4. 磁気共鳴

磁気共鳴、すなわち核磁気共鳴(NMR)と電子スピン共鳴(ESR)は高分子研究では重要な実験手段であることはいうまでもない。多くの人は、おそらく高分子の磁気的性質を測定しているという意識をもたずに NMR, ESR を測定しているのではなかろうか。しかし、磁気共鳴で測定している物理量は磁化率である。

NMR では、電子の永久双極子でできる前述の磁化率ではなく、核常磁性でできる磁化率 χ_N が測定量である。水素原子核(プロトン)はスピン 1/2 であり、電子に対すると同様に

$$\mu_N = g_N \beta_N I \quad (5)$$

の磁気能率を有する。ここで、 I は核のスピン量子数、 g_N は核の g 因子と呼ばれ、各核種について定数であり、 β_N は核ボーア磁子で次式で表わされる。

$$\beta_N = \frac{eh}{4\pi MC} \quad (6)$$

ここで M はプロトンの質量である。したがって、プロトンの磁気能率は電子よりもその質量比、約 1/1800 だけ小さい。(5)式の表示の代わりに磁気能率 μ_N と単位の角運動量 $\vec{I}\hbar$ との比、gyromagnetic ratio γ を用いて μ_N を表わす場合も多い。すなわち

$$\mu_N = \gamma \vec{I}\hbar \quad (7)$$

である。(5)、(7)式はともに μ_N を示す式であるから、等置すれば $\gamma = g_N \beta_N / \hbar$ となる。反磁性分子であっても、この核に由来する磁性をもつ。その磁化率 χ_N は電子の場合と同様に

$$\chi_N = \frac{NI(I+1)g_N\beta_N^2}{kT} = \frac{N\mu_N^2}{kT} \quad (8)$$

となる。これを核常磁性という。すなわち、反磁性の

分子であっても、この核による常磁性がある。これが NMR の原因である。ただし陽子、中性子の合成スピンのいずれも 0 になっている核種、たとえば ^{12}C 、 ^{16}O などは核常磁性を示さず、したがって、NMR は観測されない。

今、静磁場 H_0 を加えると縮退がとけて磁気量子数によるエネルギー差が現われ、

$$\Delta E = 2\mu_N H_0 = g_N \beta_N H_0 \quad (9)$$

の Zeeman 分裂を生ずる。Zeeman 分裂に等しい energy の photon $h\nu$ の電磁波を加えれば

$$h\nu = \Delta E = g_N \beta_N H_0 \quad (10)$$

となり、共鳴を生ずる。これが磁気共鳴である。上の (9)、(10) 式のように χ_N 、 μ_N で示される核磁子に注目すれば、NMR であり、 χ_N 、 $g_N \beta_N$ の代わりに (3) 式あるいは電子のボーア磁子を考えれば ESR である。形式はまったく同じであるが $\beta_N \approx \beta/1835$ であるので、同じ静磁場を加えても NMR の共鳴振動数は ESR よりも約 1800 分の 1 小さくなる。市販の装置では NMR はラジオ波、ESR はマイクロ波を用いるので、実験技術としては両者はかなり異なる。

上の (10) 式の共鳴条件は gyromagnetic ratio γ を用いれば、

$$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{g\beta}{h} H_0 = \gamma H_0 \quad (11)$$

となり、この ω は静磁場中でのスピンの Larmor 回転の角速度である。したがって、(10) 式の共鳴条件は、古典的モデルとしては Larmor 回転をしている系にその角速度に等しい角振動数の電磁波を加えて共鳴させていることになる。

Zeeman 分裂のエネルギー差 $g_N \beta_N H_0$ は熱エネルギー kT に比べ非常に小さく、室温、 $H_0 \approx 1\text{T}$ で $g_N \beta_N H_0/kT \approx 10^{-5}$ である。共鳴条件では、下のレベルから上る吸収と上のレベルから下に落ちる誘導放射とが同じ確率 P で起こる。したがって、真の吸収 W は、

$$W = N_D \rho h\nu - N_U P h\nu = (N_D - N_U) P h\nu \quad (12)$$

で表わされ、ここで N_D 、 N_U はそれぞれ下と上のエネルギー状態の分布数で、平衡状態ではボルツマン分布に従う。吸収度はこの分布数の差、 ΔN に比例するが、これは 10^{-5} で、この差は非常に小さい。これが NMR が IR などに比し感度が低い理由である。また、ESR では $g\beta H_0$ が $g_N \beta_N H_0$ より約 1,800 倍大きいので、NMR よりかなり感度はよい。また、この ΔN が 0 になれば吸収は観測されない。これを飽和という。NMR では ΔN が非常に小さいので容易に飽和が起こる。しかし、上のエネルギー状態にあるスピンの誘導放射することなしに他の自由度にエネルギー

を与えて下のレベルに落ちれば、すなわち、エネルギー緩和が起これば、飽和し難くなる。磁気共鳴は共鳴であると同時にこの緩和過程が重要で本質的に緩和現象であるともいえる。この磁気共鳴の基礎方程式が Bloch 方程式で¹²⁾

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \quad (13)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2} \quad (14)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (15)$$

である。ここで M_x 、 M_y 、 M_z は $\mathbf{M} = \chi_N \mathbf{H}$ の x, y, z 成分であり、 H_1 は共鳴電磁波の磁場成分である。平衡状態では $\mathbf{M}$ は静磁場方向 M_z の成分のみを有し、 M_x 、 M_y ともに 0 である。平行の M_z 成分を M_0 で示してある。上の三式の右辺第二項はそれぞれ各成分の平衡値からのずれに比例して平衡値を回復しようとする動きであり、緩和過程を示す項である。 $1/T_2$ 、 $1/T_1$ はそれぞれ比例定数でそれぞれの成分の緩和の rate である。 T_1 を縦緩和時間、またはスピン-格子緩和時間、 T_2 を横緩和時間、あるいはスピン-スピン緩和時間という。ここで、 M_x 、 M_y 、 M_z を核常磁性と見れば、上式は NMR の Bloch 方程式となり、電子の常磁性と見れば、ESR の Bloch 方程式となる。この Bloch 方程式の定常解は

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (16)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega = \frac{T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (17)$$

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

ここで磁化率 χ は複素数となり、 χ' 、 χ'' はそれぞれ実数部、虚数部である。 χ_0 は (8) 式または (3) 式と同じもので共鳴のないときの磁化率である。入射電磁波 H_1 が強く、 T_1 、 T_2 がそれぞれ大であれば $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ となり、 χ'' は 0 に近くなり共鳴吸収は観測されない。これが飽和である。系が吸収する電磁波のエネルギーは $W = \oint \mathbf{H}_1 d\mathbf{M} = \pi \chi'' \nu H_1^2$ だから $\gamma H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ の場合には

$$W = \frac{\omega \gamma H_1^2 M_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (18)$$

となり、磁気共鳴による吸収線は Lorentz 型になる。

T_1 、 T_2 をパルス法で直接決定することができる。詳細は成書¹³⁾を参照されたい。

5. NMR

5-1. 物性研究手段としての NMR

物性研究手段としての NMR は緩和現象の特質を利用している。前述の緩和には、磁気的な相互作用でスピンの選択的に吸収された電磁波のエネルギーがスピン系全体に分配されてゆく過程と（スピン-スピン緩和）、あるいはスピン系から他の自由度（格子と総称する）に消散してゆく過程（スピン-格子緩和）の2つの緩和過程がある。横緩和時間 T_2 は前者の時定数でスピン-スピン緩和時間とも呼ばれ、縦緩和時間 T_1 は後者の時定数でスピン-格子緩和時間といわれる。この緩和過程はスピン系の受ける摂動とその摂動のブラウン運動でできる。今、ブラウン運動で自己相関が $\exp(-t/\tau_0)$ 減少してゆくと仮定すれば（ τ_0 は相関時間）

$$\frac{1}{T_1} \propto \langle |\mathcal{H}|^2 \rangle \left\{ \frac{C_1 \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + \frac{C_2 \tau_0}{1 + 4\omega_0^2 \tau_0^2} \right\} \quad (20)$$

$$\frac{1}{T_2} \propto \langle |\mathcal{H}|^2 \rangle \left\{ C_3 \tau_0 + \frac{C_4 \tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} + \frac{C_5 \tau_0}{1 + 4\omega_0^2 \tau_0^2} \right\} \quad (21)$$

の型となり、 $\mathcal{H}$ はハミルトニアンの中の摂動項である。ここで摂動としてはスピン間の磁気双極子相互作用^{12),14)}が最も普通であり、ほかに Spin-Rotation Coupling^{12),14)}、化学シフト異方性^{12),14)}、四重極相互作用^{12),14)}がある。高分子の場合には、磁気双極子相互作用が主な摂動である場合が多い。この相互作用を仮定すれば、観測できる T_1 、または T_2 より相関時間 τ_0 を決定することができる。この相関時間は分子運動のよい目安であるので、NMR は高分子の分子運動の研究には古くから用いられ¹⁶⁾、主鎖のミクロブラウン運動、側鎖回転などの分子運動を分離して観測することができた。また、力学緩和、誘電緩和と関連させて NMR を観測¹⁷⁾することにより、固体高分子の各種の運動モードの分離に寄与するなど、この NMR 緩和による分子運動の研究は著しい発展をとげた。その詳細は成書^{18),19)}にゆずる。また、最近の発展については、この物性入門講座の“分子運動と固体物性”に北丸の優れた紹介²⁰⁾があるので、重複をさける。

5-2. 分析手段としての NMR

分析手段としての NMR は、他の分光分析と同じく、共鳴現象の応用である。化学種により、核をとり囲む電子状態が異なるので、化学種によって共鳴振動数が異なる。これを化学シフトという。したがって、特定の共鳴振動数、すなわち特定の化学シフトが観測さ

図5 Tacticity の相違による化学シフトの変化

れば、それに対応する化学種が同定される。この化学シフトはきわめて小さく、プロトンで ppm のけたであり、 ^{13}C 核でも 100 ppm 程度である。したがって T_2 が短く、線幅が広い場合には、ppm のけたの化学シフトは検知できない。分子運動が活発な液相では、双極子相互作用が平均化され、 T_2 が長くなるので、ppm のけたの化学シフトが観測可能になる。化学シフトが観測可能な NMR を高分解能 HR-NMR という。今日、プロトン、 ^{13}C の化学シフトは多数の化合物について決定されており、データベースとしてストックされている²¹⁾。化合物名によるスペクトル、あるいは化学シフトを与えたときの化学種、そのいずれの検索も可能である。分光分析手段としての NMR の長所は、ピーク高がそのまま核の個数に比例していることである。換言すれば吸光係数は常に 1 であり、スペクトルの強度を見れば、少なくとも相対濃度は直ちに知ることができる点である。

高分子への応用としては、まず NMR による立体規則性 (tacticity) の決定^{22),23)}がある。ポリアクリロニトリルを例にとれば、シンジオタクチック状態 (図5のA状態) ではメチレンの2個の水素の周囲の電子状態は等価である。一方、イソタクチック状態 (i 状態) のメチレン水素は図で示されるように、等価とは見なされず、メチレンの2個の水素の化学シフトが異なって観測される。この相違から、立体規則性の分率を決定することができる。また、共重合体では、A-A、B-Bとも異なる結合 A-B に対応する化学シフトが観測され、A-ホモポリ-B-ホモポリマーの混合物と明らかに区別される。さらに、モノマー組成比²⁴⁾あるいはモノマー連鎖長²⁵⁾も決定することができる。また、各化学シフトについての T_1 も容易に測定できるので、溶液状態での分子の各部分、たとえばポリプロピレンのメチレン、メタン、メチルの分子運動についての知見を得ることができる²⁶⁾。

固相高分解能 NMR については紙幅の関係で文献²¹⁾にゆずる。

図 6 PE ラジカルの減衰曲線

6. ESR

6-1. ラジカル検出手段としての ESR

ESR は電子スピンの Larmor 回転の共鳴であり、磁気共鳴の節で述べた磁化率 χ を電子による常磁性磁化率と見れば電子スピン共鳴の式となる。換言すれば、常磁性分子が存在しなければ ESR は観測されない。逆に、ESR から見れば反磁性分子は存在しないと同じであって、多数の反磁性分子の中に少数の常磁性分子のみを選択的に検知することになる。これが ESR の大きな特長である。種々の常磁性分子、イオンの中で、高分子物性研究で重要なのは遊離基（フリーラジカル*）である。高分子ラジカル（Macroradical）を作る最も簡便な方法は高分子を放射線照射することである。このラジカルからの ESR スペクトルを解析することによりそのラジカル種を同定することができる。このようにして、現在、多数の高分子ラジカル種が ESR で検知、同定されている。その詳細については総説²⁷⁾、成書²⁸⁾を参照されたい。放射線で生じたラジカルを検知、同定し、その変化を追跡することは放射線高分子化学^{29), 30)}の中心的な問題である。したがって、ESR 放射線高分子化学に広く応用されている。

光照射でラジカルが生成される場合も多く、ESR は高分子の光化学でも有用な実験手段^{31), 32)}である。高分子を機械的に破壊すればラジカルが生ずることが ESR で確認されている^{33)~36)}。高分子の巨視的な破壊が常に微視的な破壊、すなわち分子鎖切断をひき起こしている。ESR が高分子のメカノケミストリーに 1 つのブレイクスルーを与えたといえよう。高分子の劣化過程ではラジカル反応が主要な反応であることが多い。したがって、ESR は高分子の劣化の研究には貴重な知見を与える^{37)~39)}。

* 単にラジカルともいう。

(A) 単結晶

a. $\theta = 0^\circ$

$$H_g \quad H_g = \frac{h\nu}{g_g \beta} \quad H \quad g_g \parallel H$$

b. $0^\circ < \theta < 90^\circ$

$$H$$

c. $\theta = 90^\circ$

$$H_\perp = \frac{h\nu}{g_\perp \beta} \quad H_\perp \quad H \quad g_\perp \perp H$$

(B) 無定形

d. 吸収

$$H_g \quad H_\perp \quad H$$

e. 1 次微分

$$H_g \quad H_\perp \quad H$$

f. 速い回転

$$H_g \quad H_\perp \quad H$$

図 7 軸対称 g 異方性があるときの単結晶試料と多結晶（無定形）試料の ESR 線型

6-2. ESR による分子運動の研究

i) 間接的方法

ラジカルは不安定活性種なので、易動度が大きいと容易に反応し消滅する。ラジカルからの ESR を測定するためには、ラジカルを低温媒質中に捕捉安定化しなければならない。高分子ラジカルは母分子の高分子媒質に捕捉されていると考えてよい。たとえば 77 K γ 線照射して生じたポリエチレンのラジカルは母分子ポリエチレン媒質に安定に捕捉され、77 K では長い時間消滅しない。媒質中のラジカルの消滅は拡散律速なので、媒質の運動が凍結された状態ではラジカルは消滅しない⁴⁰⁾。温度が上がると、媒質の易動度がふえると、ラジカルの消滅反応が進み、ラジカル数が減少する。図 6 はポリエチレンラジカルの減衰曲線^{41), 42)}で、77 K γ 線照射で生じたラジカルを含むポリエチレンを一定時間一定温度で熱処理したのち、再び 77 K で ESR 測定し、その相対強度を熱処理温度でプロットしたものである。図に見られるように、ラジカルの消滅は段階的に起こり、また媒質の結晶化度によっても変化する。しかも、この急速な消滅の起こる温度域はそれぞれポリエチレンの γ 分散、 β 分散の温度域によく対応している。この事実はラジカルの消滅は γ 分散、 β 分散に対応する分子運動によって加速されるこ

図 8 テフロン[®]の過酸化ラジカルの ESR

図 9 側鎖末端ラベル PMMA

とを示唆している。この方法は分子運動そのものの検知ではなく、ラジカルの減衰を通して、高分子の分子運動を間接的に検知していることになる^{40), 42)}。図 6 で 120 K の減衰は γ 分散とは異なる何らかの運動が無定形部分で活発化したことを示唆している。

iii) ESR による分子運動の検知

ESR の g 因子は元来テンソル量である。また、ESR のスペクトル線の分離をきめる結合定数 A もテンソルである。したがって、無定形高分子中にラジカルが捕捉され、その ESR スペクトルの異方性が大きければ、図 7 に示すような独特のパターンを示す。図 7 c, d は g 因子に軸対称の異方性のあるときのパターンである。分子運動が十分速くなれば g 因子の異方性は平均化され対称な 1 本線となる (7 図 f)。図 8 はテフロン[®]の過酸化ラジカルの ESR スペクトルである⁴³⁾。A では異方性の線型が高温では 1 本線になっている。これは等方的でランダムな回転運動による平均化である。一方、B では g_3 に対応するピークは高温でも残っている。これは高温での分子回転が g_3 方向に平行な軸のまわりで起こり、 g_1 と g_2 が平均化されるが g_3 成分は変化しないことを示す。このように等方的なランダム回転か、ある軸のまわりのランダム回転かを区別することができる。平均化に寄与する分子運動は周波数単位で表わした g 成分の差 Δg より十分速い頻度でゆらいていなければならない。過酸化ラジカル Δg は 10^3 Hz 程度であるので平均化に必要な分子運動の相関時間は少なくとも 10^{-9} s でなければならない。このように速い分子運動を選択的に検知できるのが ESR の特徴といえよう。同様な研究が PE でもなされている⁴⁴⁾。

ラジカルを系内にもたない場合には比較的安定なラジカル (たとえばニトロキシドラジカル) を高分子に

化学的に結合させ、そのラジカルからの ESR を観測して、高分子の分子運動を研究することができる。これをスピンラベル法という。図 9 に示した例は PMMA の側鎖末端をラベルしたものである。このようにラベルした高分子の ESR を測定し、結合定数テンソル主値の平均化を観測すれば、側鎖末端⁴⁵⁾あるいは主鎖末端⁴⁶⁾の局所的な分子運動を選択的に検知することができる。ナノ秒程度の速い、局所的な分子運動を検知できるのがこのスピンラベル法の特徴である。分子にラジカルを化学結合させたラベル法に対し、常磁性分子を媒質内に溶かし込み、その ESR を測定する方法をスピンプローブ法という。この場合も、媒質の分子運動が活発になれば、その中にある常磁性分子の運動も盛んになるので、媒質の分子運動を ESR で調べることができる。スピンラベル法、あるいはスピンプローブ法を用いて高分子の分子運動を研究した例についてはプロシーディング⁴⁷⁾を参照されたい。最近、分子運動の異方性が ESR で検知⁴⁸⁾されたことは興味深い。

7. お わ り に

物質の磁気的性質 (磁性) は特徴的な性質で観測も容易である。その起源も電子スピンであることが知られているので、理論的取り扱いも比較的早くに発展し、物性理論の一つのモデルとなっていた。たとえば、強磁性-常磁性転移は典型的な 2 次 の 相転移で、その理論は他の 2 次転移に応用されている。また、強誘電性は強磁性と平行な面が多く、磁性研究をモデルとして進歩してきたように思われる。強誘電性が発現する温度を Curie 点と呼ぶことなどはこのことを示唆している。また、磁気共鳴は共鳴現象であると同時に緩和現象である点が特徴で、他の分光法と若干

異なっている。この特徴を上手に使うことにより、固体高分子のような複合系ではこれからも磁気共鳴の興味ある応用、発展が期待される。この小論が将来の発展に少しでも役立てば、望外の喜びである。

文 献

- 1) Purcell: バークレー物理学コース2巻, 電磁気学, 近角訳, 丸善 (1975) 第7章
- 2) キッテル: 固体物理学入門 (下), 山下他訳, 丸善 (1979) 第15章
- 3) C.J. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill (1962), F.A. Cotton: *J. Chem. Ed.*, **41**, 466 (1964)
- 4) D.J.E. Ingram: Biological and Biochemical Application of ESR, Adam Hilger, London (1969)
- 5) T. Vängård: *Biological Application of ESR*, Ed. by Swartz *et al.*, Wiley (1972) Chap. 9
- 6) T. Takui, K. Itoh: *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 120 (1973)
- 7) K. Itoh: *Pure and Appl. Chem.*, **50**, 125 (1983)
- 8) Y. Taki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3722 (1983)
- 9) N. Mataga: *Theoret. Chim. Acta (Bal.)*, **10**, 372 (1968)
- 10) 伊藤公一: 化学の領域, **37**, 152 (1983)
- 11) J. Yamauchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2301 (1971)
- 12) C.P. Slichter: Principles of Magnetic Res. (2nd Ed.) Springer (1978) Chap. 2
- 13) たとえばフェラー, ベッカー著, 赤坂, 井元訳: パルスおよびフーリエ変換 NMR, 吉岡書店
- 14) A. Carrington, A.D. McLachlan: Introduction to Magnetic Resonance, Houper (1969) Chapt. 11
- 15) たとえば J.G. Powles: *Proc. Phys. Soc. London*, **69**, 281 (1956)
- 16) A. Odajima, J. Sohma, Koike: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **12**, 272 (1957)
- 17) N. Saito, K. Okuno, S. Iwayanagi, T. Hideshima: Solid State Phys. Ed. Seitz and Turnbull **14** (1963)
- 18) 高分子学会編: 高分子の磁気共鳴 (高分子実験学) **18**, 1章, 2章, 共立出版 (1975)
- 19) I. Ya. Solomin, A.N. Lyubimov: The NMR of Polymers (Eng. Trans.) Plenum (1970)
- 20) 北丸竜三: 高分子, **32**, 588 (1983)
- 21) 化技研編集: スペクトルデータベース
- 22) F.A. Bovey, G.V.D. Tires: *Adv. Polym. Sci.*, **3**, 139 (1963)
- 23) R. Yamadera, M. Murano: *J. Polym. Sci.*, **133**, 821 (1965)
- 24) 西岡篤夫: 高分子, **15**, 309 (1966); R. Chûjô: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 2669 (1966)
- 25) H.J. Harwood, W.M. Ritchey: *Polym. Lett.*, **3**, 419 (1965)
- 26) たとえば Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chûjô: *Makromol. Chemie*, **168**, 163 (1973)
- 27) D. Campbell: *Macromol. Review*, **4**, 91 (1970)
- 28) B. Rånby, J.F. Rabek: ESR Spectroscopy in Polymer Research, Springer (1977)
- 29) The Radiation Chemistry of Macromolecules Ed. by Dole, Academic Press Vol. I (1972), Vol. II (1973)
- 30) 篠原健一, 柏原久二: 放射線と高分子, 横書店 (1968)
- 31) B. Rånby, J.F. Rabek: Photodegradation, Photooxidation, Photostabilization of Polymers, Wiley (1975)
- 32) K. Tsujii: *Adv. Polym. Sci.*, **12**, 132 (1973)
- 33) J. Sohma, M. Sakaguchi: *Adv. Polym. Sci.*, **20**, 109 (1976)
- 34) H.H. Kausch: Polymer Fractures, Springer (1978) Chap. 6
- 35) E. Andrew, P.E. Reed: *Adv. Polym. Sci.*, **27**, 1 (1978)
- 36) T. Nagamura: Methods of Exp. Phys., **16**, Poly. Phys. Academic (1978) Chap. 14
- 37) Degradation and Stabilization of Polymers Ed. by Geuskens, Applied Sci. Publisher (1975)
- 38) W. Shnabel: Polymer Degradation, Hansen International (1981)
- 39) J. Sohma: *Pure and Appl. Chem.*, **55**, 1595 (1983)
- 40) 相馬純吉: 物性, **8**, 59 (1963)
- 41) H. Kashiwabara, S. Shimada, J. Sohma: ESR Application to Polymer Research, Ed. By Rånby, Kinell (Almyvist, Wiksell, Stockholm) (1973) p. 275
- 42) 相馬純吉: 高分子化学, **27**, 289 (1977)
- 43) S. Moriuchi, H. Kashiwabara, J. Sohma: *Polymer*, **11**, 630 (1970)
- 44) Y. Hori, S. Shimada, H. Kashiwabara: *Polymer*, **18**, 1143 (1977)
- 45) M. Shiotani, J. Sohma: *Polym. J.*, **9**, 283 (1977)
- 46) M. Sakaguchi, H. Kashiwabara: *Polymer*, **23**, 1594 (1982)
- 47) Molecular Motion in Polymers by ESR (MMI Symp. Series Vol. 8) Ed. Boyer and Keimath, Honwood Academic Press New York (1978)
- 48) M. Shiotani, J. Sohma, J.H. Freed: *Macromol.*, **16**, 1495 (1983)