

## 電子スピン研究の醍醐味

山内 淳\*

## 1. はじめに

京都化学者クラブ例会で表題の話をしていただいたが、このたび海洋化学研究誌に月例卓話として執筆を依頼された。この題名で本稿をまとめるとなると、気軽に講演(お話)をするのとは異なり、文にし辛い面があるのは否めないが、できるだけ講演に沿ってまとめてみたい。電子スピン研究の醍醐味とはなにか、それを理解していただく説明をして、電子スピン研究の何が面白いのかの私見をまとめることとする。

そもそも電子は原子の構成要素であるが、その量子論的取り扱いにより化学結合の本質をになうので分子の構造・性質を支配している。また、反応も化学結合の組換えである。さらに、分子は分子間相互作用などにより凝集して物質界を構成するから、物質の性質を支配しており、物質科学としての化学の主役が電子であることは何人も認めるところである。ところで電子は電荷を持っていることは周知のことであるが、もうひとつの属性スピンを持つことを認識する機会は稀であろう。化学の主役の電子を理解するということはその属性の電荷・スピンの両面から同じ程度に把握することが大事であると筆者は考える。どちらかが重点的に現れる分野は多い。それでもその陰に他者が影響していることがあり、そこから新しい展開が約束されるのではないだろうか? スピンが磁性の根源であることを念頭においていつもいうことだが、物理学での電磁気学は電子の電流・電界と磁界が

分離されるものでないことを明らかにしている。物質と光の相互作用を考えても、光(電磁波)は直交する電界と磁界の波動からなっているので、物質中の電子(電荷とスピン)に同じ程度の相互作用をしていることになる、一応こまめで、電子のスピンという属性を強調しておいて、次にすすませさせていただく。

## 2. スピンの発見

原子スペクトルは多くの元素を同定し、化学の発展に貢献したが、原子中の電子の状態が不連続であると同時に原子に固有であることによる。これは理論的には量子力学の発展により解決することになり、原子を構成する電子の状態は、原子核の周囲の運動として量子化されていること、原子核周囲に存在確率(波動関数)としてしか把握できないという特徴が明らかにされた。極座標で状態を示すと、波動関数は

$$\phi(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) \Theta_{l, m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{主量子数})$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (\text{方位量子数})$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \quad (\text{磁気量子数})$$

$n, l, m_l$  は量子数とよばれ、原子核周りの電子の運動を規定する。ここでは  $l \neq 0$  において磁気量子数が存在することを強調しておく。従って、磁場中で原子スペクトルを測定すると、スペクトル線が分離するが、これは正常ゼーマン効果として知られていた。ところがこれでは説明がつかない分裂が起ることがあり、異常ゼーマン

\*京都大学名誉教授

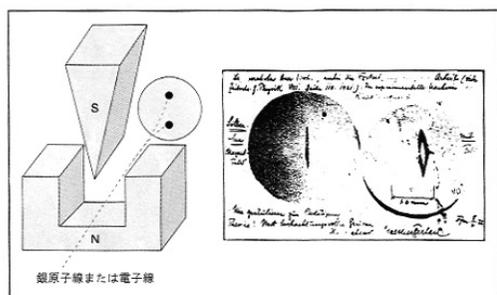


図1 シュテルンとゲルラッハの実験

効果とよばれて、謎とされていた。この解決に登場するのがスピンであるが、そのきっかけとなった実験は1922年のことである。シュテルンとゲルラッハは銀原子線を磁場中に通すと、2つに分離することをボーアに報じている(図1)。

Agは最外殻電子配置 $5s^1$ をとり、 $5s$ 電子の磁場に対する応答を実験は示唆している。結局電子はスピンという運動の自由度をもつことが明らかにされて、原子核の周囲の軌道運動に加えて、スピン運動によるスピン量子数

$$S = 1/2, m_s = \pm 1/2 \quad (\text{スピン量子数})$$

が存在することが明らかになった。軌道とスピンの運動の様子は原子と太陽-地球系の類似として話されるように、スピンとは電子の自転としての性格をもつ。軌道とスピンのいずれも電子の空間運動に付随して磁気モーメントを持つことを意味し、原子・分子・物質の磁的性質と関連する。電子スピンのイメージを図2に示す。

自転を角運動量ベクトルで示し、それに起因する磁気モーメントはそれと反対方向を向く。この様に量子化された2つの状態は磁場中で2つのエネルギー準位を生む。これにより図1は説明されるし、異常ゼーマン効果は軌道とスピンの合体した磁気効果として解決されることになった。なお、スピンはシュレディンガー方程

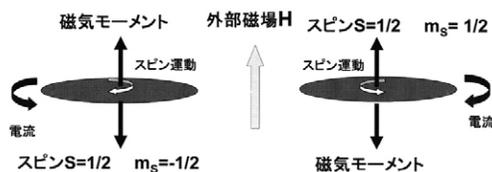


図2 スピン運動と磁気モーメント

式からは導入されず、これに相対論的補正を行ったディラック方程式で自然に導かれる。

### 3. 電子スピン共鳴 (ESR) の原理と特徴

以下話を分かりやすくするため、方位量子数と磁気量子数に基づく軌道角運動量はないもの、すなわち、凍結されている(これは自由原子や希土類以外ではよく起ること)としてまとめる。さて、スピンによる磁気モーメント $\mu$ は

$$\mu = -g\mu_B S$$

で与えられる。ここに $\mu_B$ は原子・分子磁石の単位(ボーア磁子)であり、 $S$ はスピン角運動量を表す。 $g$ は $g$ 値とよばれる比例定数であり、自由電子では2.0023であるが、原子中ではその軌道状態が反映される(これがスピンから電子の軌道状態を探る鍵の1つ)。磁場 $H$ 中でエネルギーは

$$E = -\mu \cdot H$$

となるから $\mu$ の式をいれて $S$ を成分 $m_s$ で示すと、

$$E = g\mu_B m_s H \quad (m_s = \pm 1/2)$$

をえる。これから図3のようなゼーマン分裂とESRスペクトル(横軸磁場掃引、縦軸電磁波の吸収)をえる。スペクトル吸収位置は電磁波の振動数 $\nu$ とプランク定数 $h$ を用いて次式をえる。

$$H_0 = h\nu / g\mu_B$$

また、 $H_0$ から試料の $g$ 値を決めることができ

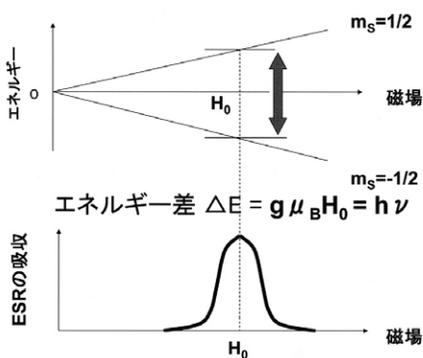


図3 ゼーマン分裂と ESR スペクトル

る。すなわち、 $g = h\nu/\mu_B H_0$  となる。  $g$  値は電子の波動関数と原子核の種類に依存する。

ESR スペクトルは本来 1 本線の吸収 (図 3) であるが、核スピン  $I$  を持つ原子核と相互作用 (核のスピンも磁気モーメントを持つから、両者は磁氣的に相互作用する) する。これを

$$E = AI \cdot S$$

のようにかく。ここで比例定数  $A$  を超微細相互作用 (hf) 定数という。このとき ESR スペクトルは、核スピン  $I$  の量子化成分  $m_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I$  ( $2I+1$  個の状態) の影響により 1 本線が  $2I+1$  個の吸収線に分裂する。この分裂間隔は hf 定数  $A$  値を与え、この数値は電子スピンの占有する波動関数そのものと関連づけられる (これがスピンから電子の軌道状態を探るもう 1 つの鍵)。

ESR スペクトルから得られる  $g$  値と hf 定数  $A$  値は電子の軌道状態 (波動関数) の知見を与えることができることを意味し、量子力学の実験的検証となっていることが電子スピン研究の醍醐味である。これは電子の属性 (スピン) を直接観測する実験法なればこそできることであると考える。また、誤解を恐れずにいえば、他の分光学・実験手法ではなしえないことでもある (異論もあることであろう)。

#### 4. 量子論の基礎概念と関わる ESR

基礎科学的醍醐味として 3 つの例をあげる。

##### (1) 水素原子の ESR

水素原子は最も単純な原子・物質であり、これを安定に捉えることは困難である。しかし、筆者らは不安定な単純種をトラップできるマトリックスや結晶の特性を利用して、水素原子を室温でも観測できる系を見出した [1]。高温処理したリン酸カルシウム  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を X 線照射した試料から図 4 の ESR スペクトルをえる。ESR は  $1s$  軌道の電子に起因するが、水素核が核スピン  $I = 1/2$  をもつため、2 本の hf 分裂を示している。これからえられるパラメータは  $g = 2.00219$ ,  $A = 49.6\text{mT}$  (見かけ上の分裂は  $49.9\text{mT}$ ) である。この  $g$  値からは水素原子であることを示唆する (鍵 1)。何故なら、 $g$  値はほぼ自由電子の  $g$  値 (2.0023) に等しく、これは  $s$  軌道なるが故の結果である (方位量子数  $l = 0$ )。一方  $A$  値は  $1s$  波動関数そのものを検証する。

$$\phi_{1s} = (1/\pi)^{1/2} (1/a_0)^{3/2} \exp(-r/a_0)$$

であるが、これから計算した値は  $A = 50.81\text{mT}$  となり、すこぶる一致はよい。水素原子の ESR がシュレディンガー方程式からえられる波動関数の正しさを実証している。なお、

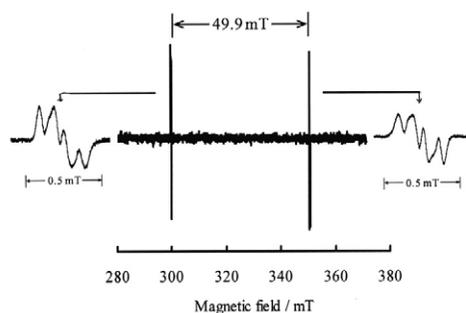


図4 水素原子の ESR スペクトル

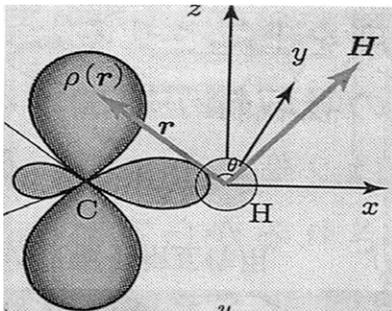


図5 炭素の2pz 軌道電子と水素核の相互作用

ずれば水素原子が周囲の原子に取り囲まれて、電子が1s 軌道から少し周囲に流れ出ている効果による。

## (2) ラジカルの ESR

炭素中心の有機ラジカルは2pz 軌道に不対電子をもつので、この炭素と結合する水素原子の hf 分裂を調べると、2pz 軌道の妥当性を検証できる。系は模式的に図5 のようになる[2]。やはりえられるパラメータは  $g$  値と  $A$  値であるが、こんどは  $l=1$  であるから  $g$  値にも有効な変化が現れる(詳細は省略)。  $A$  値には、図5 から分るように2pz 軌道の電子と水素核の空間配置が重要になってくるから、単結晶の ESR 角度変化を詳細に追跡することから、 $p$  軌道がどのように空間分布しているかを検証することができる訳である。

## (3) 分子軌道の妥当性

原子軌道から構成される分子軌道は  $\pi$  電子近似では次のようにおく。

$$\phi = \sum C_i \phi_i$$

$i$  は  $\pi$  電子が広がる炭素について和をとる。これから永年方程式を解いて、分子のスピ状態を導き出すのであるが、この考え方の正しさを実験からえるには ESR の超微細分裂 (hf) を

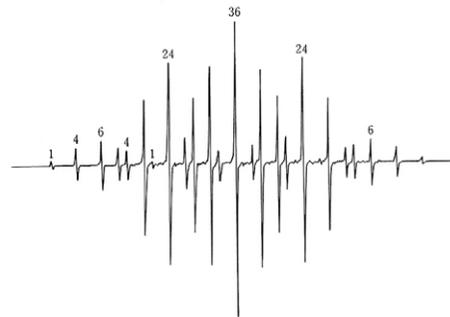


図6 ナフタレン陰イオンラジカルの ESR

除いて他に方法はない。図6 [2,3] はナフタレン陰イオンラジカルの ESR スペクトル(分裂は8 個の水素核による)であり、合計25本の成分が特定の強度比で分裂している。解析すると2 種類の  $A$  値をえるが、これはナフタレン分子の対称性から  $\alpha$  水素(1 位) 4 個と  $\beta$  水素(2 位) 4 個からくる。この2 種の  $A$  値の検討は上で近似した分子軌道の取り扱い(線形結合)の妥当性を結論する。

(1)~(3)の例でみるように、電子スピを研究することから、電子の軌道状態の知見がえられるところが面白いところである。なお、紫外・可視スペクトル等では軌道のエネルギー差の知見をえるわけで、軌道の情報は間接的とならざるをえないことを指摘しておく。

## 5. 応用研究の多様性・特異性の例

電子スピ研究のもう1つの醍醐味は応用研究の多様性・特異性である。思わぬ研究の展開がなされるので、醍醐味というより面白く、そんなことが分るのですかと楽しくなってくる。21世紀の2 大中心を形成する応用分野は物理・化学素材のマテリアルサイエンス、生物・医学・薬学・農学のバイオサイエンスであるが、それ以外の分野でも時と共にアイディアに富んだ

ESR スピンサイエンスが広がりつつある。ESR でしか知りえない展開が科学者の知りたいという意欲を大いにかき立てている。

講演では、マテリアルサイエンスから太陽電池に関わるアモルファスシリコン、情報伝達の光ファイバー、高分子劣化機構などを取り上げた。バイオサイエンスでは光合成の酸素合成(酸素時計)やPSIとPSIIのZスキームでの展開と今はやりの活性酸素に関わるお話をした。特に後者は老化・寿命にかかわる健康科学に発展しているところも紹介した。いずれの応用研究でもESRでしか追求しえない知見をえて、研究を新展開へと導いている。

紙面も残り少なくなってきたが、こんなものでもESRがでるといってお話も紹介した。図7は抹茶のESRスペクトルを示す。一般に植物の葉が有するスピンは金属イオンを含む酵素からくるものが殆どである。ほかには活性酸素関係から派生した有機ラジカルであるが、このスペクトルにもそれがよく現れている。金属イオンとして $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ などが認められる。また $Mn^{2+}(I=5/2)$ の6本線の中央に認められる鋭い1本線が有機ラジカル( $g=2.00$ )を示している。この信号は自然環境下の酸化因子(光、放射線、酸素など)からくるので時間と共に蓄積する。これをヒントに次のデータ(図8)を解釈して欲しい。図はお茶の葉の市場価格とこのラジカル強度の相関を示す[4]。なぜこれがよい相関を示すのか? また、この食品化学データから健康にはよいお茶(価格の高い)を飲みなさいということになる。すなわち、活性酸素派生の有機ラジカルは老化を促し、寿命を縮めるという訳である。そして話はSOD(活性酸素無毒化酵素)を多く含む、あるいは活性酸素除去能力のある健康食品を取りなさいとの結論に導かれるのである。

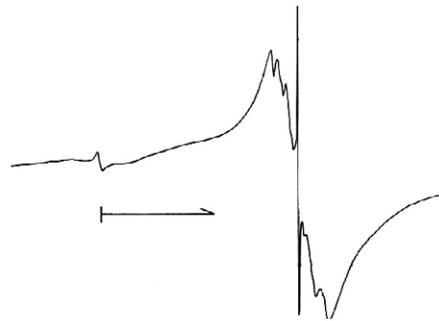


図7 抹茶のESR(矢印は100mT)

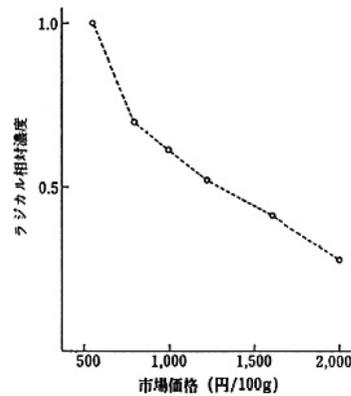


図8 お茶の有機ラジカルのESR強度と価格

他方関連するもう1つの展開は、時間と共に蓄積するラジカル信号の時間エボルーションを調べてみる。この時間発展を調べたのち、この信号がなくなると推測される時間(過去の)、これは何を意味するか? この考えがESR年代決定法につながっているのである。たとえば、岩石に生成しているラジカルの信号がなくなると推定される過去の時間がこの岩石の生成時を意味する。

最後にマテリアルサイエンスあるいはバイオサイエンスを中心とするESR応用研究の展開をESR利用樹として図9に掲げておく。

この月例卓話の小文から少しでも電子スピン研究の醍醐味・面白さが理解いただければ幸いです。

