

イオン注入されたポリアニリン中でのプローブイオン周辺の分子レベルの構造解析

パルス ESR 法による解析

Structure analysis around probe ions in polyaniline doped ions – Analysis with pulsed ESR method -

太田 信昭¹⁾

中川 清子²⁾

西山 文隆¹⁾

Nobuaki OHTA

Seiko NAKAGAWA

Fumitaka NISHIYAMA

¹⁾広島大学

²⁾都立産技研

キーワード イオン注入 ポリアニリン パルス ESR 構造解析

1. 目的 導電性高分子になりうるポリアニリンにイオン注入した場合に、注入イオン及び放射線照射による損傷周辺の分子レベルの構造を、選択的、かつ高感度に検出できる ESR およびパルス ESR 法を用いて明らかにする。

2. 方法 A V F サイクロトロン照射； 室温でペレット状の試料を破断し、3cm×3cm のプラスチック容器に入れ、HY1 のポートから He4+(100MeV, 2.0pμA) を照射した。照射時間は1時間以内で数点変化させた。3MeV タンデム加速器照射； 室温で 12mm のペレット試料(厚さ 0.5~1mm)に、TA1 のポートから窒素 4 価イオン(13.6MeV, fluence rate 2.5×10^9 ions/cm²/s, fluence $5 \times 10^{11} \sim 6 \times 10^{12}$ ions/cm²)及びリン 4 価イオン(15MeV, fluence rate 1×10^{10} ions/cm²/s, fluence $3 \times 10^{12} \sim 2.4 \times 10^{13}$ ions/cm²)を注入した。その後、照射試料を ESR 及びパルス ESR 分光器を用いて主に 77K で測定した。(但し、パルス ESR 分光器は研究実施途中で、あるユニットが故障し測定不能の状態である。この点についての対策は現在検討中である。)

3. 研究成果 He4+照射ではフリースピン付近にポリアニリンラジカル (Pan・) の 1 本線の信号が得られる。この信号の 77K でのパルス信号を観測したところ、エコーは観測されず、緩和時間が相当短いと予想される。窒素 4 価イオンを 5×10^{12} ions/cm² 以上注入すると $g = 2.0038$ にブロードな 1 本のピークが観測された。このピークは 線や He4+照射、あるいはプロトン注入(1.5MeV)でも観測されているので、Pan・に帰属される。一方、 2×10^{12} ions/cm² 以下の注入では、 $g = 2.001$ 付近に複雑な構造を持った信号と低磁場側($g > 2.0038$)に非対称なピークが出現した。これらの信号は注入した窒素イオンに起因すると考えられるが、東大 RAPID(1.7MeV タンデトロン)を用いた窒素 1~3 価イオン(3MeV)注入ではこのような信号は観測されていない。リンイオン注入では注入量 3×10^{12} ions/cm² で Pan・ のピークが観測されるが、 6×10^{12} ions/cm² の注入で窒素イオンの場合と同様な複雑な信号が得られ、この信号は 2.4×10^{13} ions/cm² の注入で増加した。

4. 結論・考察 今回の結果では注入イオン由来と考えられる信号を得たが、再現性の検証と共に RAPID の結果との違いがエネルギーあるいは価数によるものかも検討する必要がある。従って、現在、再実験以外に RAPID でのリンイオン注入、あるいは TIARA での 2 価イオン注入も予定している。次の問題としては複雑なピークの解析で、今後スペクトルシミュレーションも併用して行う。その後、複雑なピークを発生する構造を明らかにするため、非経験的分子軌道計算を行う。Pan・ 周辺構造を明らかにするためには、パルス ESR の測定が必要不可欠であるので、現在その測定ができるように対策を考えている。