

解説

分子運動をプローブとする固体物性研究

浅地 哲夫

日本大学 文理学部 自然科学研究所

(受取日: 2024 年 1 月 19 日, 受理日: 2024 年 4 月 1 日)

Physicochemical Studies of Solid Probed by Molecular Motion

Tetsuo Asaji

Institute of Natural Sciences, College of Humanities and Sciences, Nihon University

(Received Jan. 19, 2024; Accepted Apr. 1, 2024)

Molecular rotors, or amphidynamic crystals, which consist of static groups and dynamic components, have a rich potential to provide functional properties such as ferroelectricity and to control them by molecular motion. A nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation study, which is very important to elucidate molecular motion in amphidynamic crystals, is described. In the molecular complexes having 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as a rotator, DABCO reorientation about its pseudo C_3 rotation axis was shown to reach up to the order of 10^{-1} THz around the phase transition temperature, which frequency is comparable to that of motion in the liquid phase. The correlation time of reorientation is compared with the free rotation time of a hypothetical free rotator.

Keywords: Amphidynamic crystals, Molecular reorientation, NMR, Spin-lattice relaxation, Phase transition

1. はじめに

回転子と呼ばれる再配向運動を起こし易い分子が、固定子と呼ばれる動きにくい分子にサンドウィッチされた結晶性ローター型分子あるいはアンフィダイナミック (amphidynamic) 結晶などと呼ばれる固体材料が最近注目されている。¹⁻⁶ これは回転子の分子運動が励起されると結晶構造変化が起こり、その結果として固体の誘電特性、半導体特性、発光特性、ガスの吸脱着などが変化すると期待されるので、分子運動を用いて物性をコントロールできる可能性があるからである。⁷ “amphi”はギリシャ語由来の接頭語で「両方の側面がある」というような意味である。したがって、amphidynamic crystals とは、回転する部分と静止している部分から成り、運動に関して二面性がある結晶といった意味と思われる。

固体中の運動を調べる手段としては、古くから核磁気共鳴 (NMR) のスピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化の測定が用いられているが、この方法が回転子の運動を調べるのに最適であるように思われる。本稿では、固体 NMR の T_1 測定の実際と、そのデータ解析に必要な基礎的な事項を概説したのち、事例として、近年、我々の行ってきた研究の一端を紹介させていただきたい。

固体中の分子運動は、メチル基やアンモニウムイオンなどの、慣性モーメントの小さな原子団の再配向運動では、室温で運動の相関時間が $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s 程度にまで短くなるが、^{8,9} 一般には液体中の分子運動 (相関時間が 10^{-12} s のオーダー) に比べるとはるかに遅いのが普通である。しかし、結晶内空間にゆるく束縛された分子では、 10^{-12} s の

オーダーの相関時間、運動の速さで言うと THz オーダーになる例が、筒状芳香族分子に取り込まれた C_{60} (335 K で 0.2 THz)¹⁰ や adamantane (560 K で 1 THz)¹¹ において報告されている。本解説では、結晶性ローター型分子でも、回転子の運動がかなりの高速になることを紹介する。

2. スピン-格子緩和時間の測定

磁場中では、原子核の磁気モーメントと外部から印加した外部磁場との Zeeman 相互作用によって、原子核スピン系のエネルギー準位は Zeeman 分裂している。これらのエネルギー準位間に熱平衡分布したスピン系の磁化と高周波磁場との相互作用を見るのが NMR である。コイルによって共鳴周波数の高周波磁場を試料に照射すると、スピン系の磁化は力を受けて運動する。その結果、熱平衡状態では外部磁場と平行であった磁化が、外部磁場に対して垂直方向の成分をもつようになる。これによって NMR 信号が生じる。

高周波磁場との相互作用などにより、熱平衡状態から外れたスピン系は、時間の経過とともにもとの熱平衡状態に戻っていく。この過程をスピン-格子緩和と呼んでいる。スピン-格子緩和時間の測定では、最初に熱平衡状態から外れた初期状態をつくるための高周波パルスが照射される。その後、時間をおいて、外部磁場方向に回復した磁化を NMR 信号として検出するための高周波パルスが照射される。実験の方法にはいろいろな方法があるが、ここでは共鳴線幅が広く、一つの高周波パルスでは全体の磁化を十分にコントロールできない場合にも有効な飽和回復法について簡単に説明する。

飽和回復法では、熱平衡状態から外れた初期状態として、外部磁場方向の磁化成分がゼロの状態をつくる。このため 90° パルスで短い時間間隔で多数 (10~30) 回照射する。**Fig.1(a)** の comb pulse (櫛状パルス) がそれである。その後、 τ 時間待って、その間に回復した外部磁場方向の磁化成分の大きさを、NMR 信号の大きさとして測定する。NMR 信号を検出する方法には、 90° パルス後の FID を観測するもの、 $90^\circ - \tau_e - 180^\circ$ パルス後のスピンエコーを観測するもの、 $90^\circ (x) - \tau_e - 90^\circ (y)$ パルス後のソリッドエコーを観測するものなどがある。**Fig.1(a)** はソリッドエコーを観測する場合について示している。エコー信号を観測する方法は、高周波パルス後のノイズ電圧の影響を受けにくいという利点がある。¹²⁾

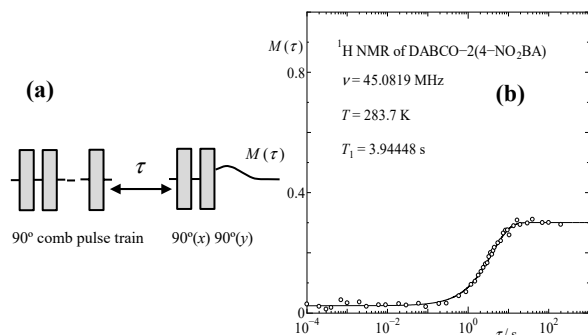


Fig.1 (a) Pulse sequences for measuring spin-lattice relaxation time. (b) Example of magnetization recovery curve in the T_1 measurements.

熱平衡状態での磁化を M_0 とするとき、 M_0 から外れた場合の磁化 M の時間変化が、次の微分方程式 (1) に従うと仮定する。ここで、 T_1 がスピン-格子緩和時間である。

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M}{T_1} \quad (1)$$

このとき、comb pulse を照射したのち τ 時間経過したときの信号強度を $M(\tau)$ とすると、

$$M(\tau) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (2)$$

が成り立つ。

観測した $M(\tau)$ の τ 依存性を (2) 式を用いて解析し、スピン-格子緩和時間 T_1 が決定される。実際の解析では、信号電圧にオフセット電圧が重なっている可能性があるため、通常、(2) 式に定数項を加えて解析が行われる。具体例を **Fig.1(b)** に示す。単一の T_1 では十分に説明できないときは、複数の T_1 を導入し (2) 式のタイプの複数の項を用いることがある。また、 T_1 に分布が予想される場合には、拡張指数関数を導入した (3) 式が用いられる。

$$M(\tau) = M_0 \left[1 - \exp\left\{-\left(\frac{\tau}{T_1}\right)^\beta\right\}\right], \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (3)$$

3. Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) の式

核磁気緩和は、対象となる原子核が属している分子の分子運動によって、原子核スピンの関与する相互作用が時間変化することによって引き起こされる。それゆえ、固体中の分子運動を調べる目的で NMR の緩和時間を測定するこ

とは古くから行われてきた。緩和の原因となる相互作用には、核四極相互作用、双極子-双極子相互作用、異方的化学シフトを与える相互作用、スピン-回転相互作用などいろいろあるが、ここでは ^1H NMR で特に重要となる双極子-双極子相互作用の揺らぎに基因する緩和について概説する。詳細については文献¹³⁾を参照してほしい。

双極子-双極子相互作用とは、原子核スピンの付随する核磁気モーメント (核磁気双極子) 間の磁氣的相互作用のことで、ひとつの核磁気モーメントによってまわりにつくられる核磁気双極子場の中に置かれた、もうひとつの核磁気モーメントのエネルギーが、相対的な空間配置に依存して変化することを指している。二つの核磁気モーメント $\mu_i = \gamma \hbar \hat{I}_i$ と $\mu_j = \gamma \hbar \hat{I}_j$ の間の双極子-双極子相互作用のハミルトニアンは

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{ij}^3} \left[\hat{I}_i \cdot \hat{I}_j - \frac{3(\hat{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\hat{I}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (4)$$

と表される (ここでは、同じ核磁気回転比 γ をもつ同種の核磁気モーメントについて考える)。ここで r_{ij} では i 番目の核磁気モーメントと j 番目の核磁気モーメントを結ぶ位置ベクトル、 $\hat{I}_i$ 、 $\hat{I}_j$ は核スピン演算子である。このハミルトニアンは角運動量演算子から成るスピン演算子部分と、二つの核磁気モーメントを結ぶ位置ベクトル $\mathbf{r}_{ij}$ と外部磁場ベクトルの相対的な空間配置に依存する空間部分との積として表したいくつかの項の和として表すことができる。

すなわち、ある一対の核磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用のハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_d$ について、

$$\hat{\mathcal{H}}_d = \sum_n \hat{H}_{ds}^{(n)} \hat{H}_{dr}^{(n)}(t) \quad (5)$$

と書ける。ここで、 $\hat{H}_{ds}^{(n)}$ はスピン演算子部分を $\hat{H}_{dr}^{(n)}(t)$ は空間部分を表す。記号 n はスピン演算子の組み合わせを、磁場方向成分への作用、すなわち磁場方向成分の値をどれだけ変化させるかに注目して分類するための指標であり、 $n = 0, \pm 1, \pm 2$ をとる。例えば、 $n = \pm 1$ のスピン演算子部分は磁場方向成分の値を ± 1 だけ変化させる。時間変数 t が $\hat{H}_{dr}^{(n)}(t)$ にのみ入っていることからわかるように、原子核を乗せている分子の運動によって、時間変動するのは空間部分のみである。

スピン系が熱平衡分布から外れたとき、スピン系をもとの熱平衡分布にもどす原動力となるのは時間変化する摂動で、二つの核磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用の変動などが効力を有するが、核磁気モーメントの磁場方向成分の変化をもたらすことが必要である。このため緩和に効くのは、双極子-双極子相互作用 $\hat{\mathcal{H}}_d$ の各項のうち $n = \pm 1, \pm 2$ の項のみである。二つのスピン状態 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の間の遷移確率 W_{ab} は

$$W_{ab} = \sum_n |\langle a | \hat{H}_{ds}^{(n)} | b \rangle|^2 J_n(\omega_{ab}) \quad (6)$$

と書ける (量子力学における Fermi's Golden Rule)。ただし $|a\rangle$ と $|b\rangle$ のエネルギー差を $\hbar \omega_{ab}$ とした。ここで $J_n(\omega_{ab})$ は n 番目の空間部分についてのスペクトル密度で、

$$J_n(\omega_{ab}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \hat{H}_{dr}^{(n)*}(t) \hat{H}_{dr}^{(n)}(t+\tau) \rangle \exp(-i\omega_{ab}\tau) d\tau \quad (7)$$

である。

二つの状態 $|a\rangle$ と $|b\rangle$ の間の遷移確率 W_{ab} と、これに基因する単位時間当たりのスピン-格子緩和、すなわちスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} (スピン-格子緩和時間 T_1 の逆数) の間には、

$$T_1^{-1} = 2W_{ab} \quad (8)$$

の関係がある。したがって一対の核磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用の揺らぎによる NMR のスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} は

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) [J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0)] \quad (9)$$

と書ける。ここで ω_0 は NMR の共鳴角周波数を表し、 $J_1(\omega_0)$ および $J_2(2\omega_0)$ は、2 スピン系における I_z の固有値が ± 1 および ± 2 だけ異なる状態間に遷移が起きることによる緩和への寄与を表す。沢山のスピン対が存在するときは、それらすべての寄与の和をとって、

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{N} \sum_{i \neq j} [J_{ij}(\omega_0) + J_{2ij}(2\omega_0)] \quad (10)$$

となる。ここで N は核スピンの総数を表す。和の添え字 i, j は、それぞれが 1 から N まで動く。

揺動部分の相関関数について指数関数的減衰を仮定し、相関減衰の時定数である相関時間 τ_c を導入して、

$$\langle \hat{H}_{dr}^{(n)*}(t) \hat{H}_{dr}^{(n)}(t+\tau) \rangle = \langle \hat{H}_{dr}^{(n)}|^2 \rangle \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_c}\right) \quad (11)$$

とすると、

$$J_{ij}(\omega_0) \propto \frac{2\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} \quad (12)$$

$$J_{2ij}(2\omega_0) \propto \frac{2\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \quad (13)$$

といずれもローレンツ型のスペクトル密度となる。さらに多結晶試料ではいろんな方向を向いた沢山の結晶が存在するので、配向についての空間平均をとって以下の式が得られる。

$$T_1^{-1} = C \left(\frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \quad (14)$$

このタイプの式は Bloembergen, Purcell, Pound の論文^{14,15)}によって初めて考察されたため、BPP の式と呼ばれる。BPP の式に現れる比例定数 C は、分子運動が励起されることによる、NMR 共鳴線の二次モーメントの減少量 ΔM_2 と関係づけることができる。揺らぎの原因となっている分子運動による二次モーメントの減少量 ΔM_2 を用いると、

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \left(\frac{\tau_c}{1+\omega_0^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \quad (15)$$

となる。通常この式を用いて T_1 の温度変化データが解析される。次節では 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (通称トリエチレンジアミン、以下 DABCO と略称する) 分子の再配向運動の励起にともなって相転移が起こるいくつかの系を紹介する。(後出 Fig.4 の中央の分子が DABCO 分子)

BPP の式を用いた分子運動の解析の具体例に移る前に、この式で表される緩和の特徴を見ておこう。BPP の式に現れるパラメーターのうち温度変化するのは運動の相関時間 τ_c である。 ω_0 は NMR で用いている共鳴周波数 ν_0 によって決まる共鳴角周波数 $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ である。共鳴周波数ではないことに注意する必要がある。また、分子運動のモードが決まれば、その運動モードが十分に励起されたとき NMR 共鳴線の二

次モーメントがどれほど減少するかを表すパラメーターである ΔM_2 が決まる。

相関時間 τ_c の温度変化に対してアレニウス型の温度変化が仮定される。すなわち、

$$\tau_c = \tau_c(\infty) \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

ここで $\tau_c(\infty)$ は温度無限大のときの相関時間の極限値を表し、 E_a は関係する運動の活性化エネルギーである。また、 T は温度を表す。 ω_0 が一定の条件下、温度が低温から高温に変化するとき、相関時間 τ_c は大きな値から小さな値へ変化するが、共鳴角周波数 ω_0 におけるスペクトル密度がどのように変化するかを定性的に調べてみよう。

ローレンツ型のスペクトル密度

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \quad (17)$$

の形状を Fig.2(a) に示す。この図に示すようにローレンツ型のスペクトル密度は $\omega=0$ で極大を示し、 $\omega=1/\tau_c$ のところで極大値の 1/2 の値となる。したがって温度が低く τ_c が大きいときは、 $\omega=0$ を極大とするシャープな形状となり、温度が高く、 τ_c が小さいときは、山の高さが低く広幅な形状となる (Fig.2(b) 参照)。いま一定の共鳴角周波数 ω_0 のところでのスペクトル密度 $J(\omega_0)$ の温度変化を Fig.2(b) を見ながら考えてみよう。温度が低く、 τ_c が大きいところから、温度を上げて、 τ_c が小さくなるとときスペクトル密度 $J(\omega_0)$ は一旦増大する。しかし、さらに温度を上げて、 τ_c がさらに小さくなるととき $J(\omega_0)$ は減少に転ずるのがわかるであろう。

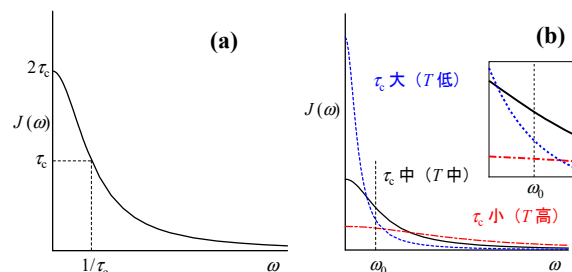


Fig.2 (a) Shape and (b) its temperature dependence of Lorentzian spectral density. Insert in (b) is enlarged view around $\omega = \omega_0$.

スピン-格子緩和速度 T_1^{-1} は、 $J_1(\omega_0)$ に比例する項と、 $J_2(2\omega_0)$ に比例する項の和で表されるから、低温から高温に向かって温度が変化するとき、ある温度領域で T_1^{-1} の極大が出現することになる。この様子を表したのが Fig.3 である。ここで、相関時間 τ_c の温度変化には、(16) 式のアレニウス型を仮定している。 T_1^{-1} の極大が起こる温度では $\omega_0\tau_c = 0.616$ が成り立つ。したがって、 ω_0 が大きくなると、 T_1^{-1} の極大の温度での τ_c が小さくなる。このため、 T_1^{-1} の極大が起こる温度は、高温側にシフトすることになる。

また、 T_1^{-1} の極大値は

$$(T_1^{-1})_{\max} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \frac{1.425}{\omega_0} \quad (18)$$

となり ω_0 に反比例する。 T_1^{-1} 極大の高温側（横軸は $1/T$ であるから Fig.3 の極大の左側）では、 $T_1^{-1} \propto \tau_c$ の関係が成り立ち、 T_1^{-1} の値は ω_0 に依存しない。 $\ln(T_1^{-1})$ vs $1/T$ プロットの勾配は運動の活性化エネルギー E_a/R を与える。一方、 T_1^{-1} 極大の低温側では、 $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2} \tau_c^{-1}$ が成り立ち、 T_1^{-1} の値は ω_0^2 に反比例する。また、 $\ln(T_1^{-1})$ vs $1/T$ プロットの勾配は $-E_a/R$ を与える。

実際にスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} の温度変化データを BPP の式を用いて再現を試みる場合、それぞれの運動モードについて ΔM_2 、 $\tau_c(\infty)$ 、 E_a/R をパラメーターとして変化させることになるが、各パラメーターを変化させたときの BPP 曲線の変化を知っておくことが重要となる。

- ① ΔM_2 を大きくすると T_1^{-1} の極大値が大きくなる
- ② $\tau_c(\infty)$ を大きくすると T_1^{-1} 極大の位置が高温側にシフトする
- ③ E_a/R を大きくすると BPP 曲線の勾配がきつくなるという傾向を参考にしてパラメーター値を変化させて、実験結果を再現するパラメーター値を決定する。初期値としては $\ln(T_1^{-1})$ vs $1/T$ プロットの勾配より求めた E_a/R 、この値を用いて T_1^{-1} 極大となる温度で $\tau_c = 0.616 \omega_0^{-1}$ となるように定めた $\tau_c(\infty)$ 、そして T_1^{-1} 極大値より (18) 式を用いて定めた ΔM_2 を用いると良い。

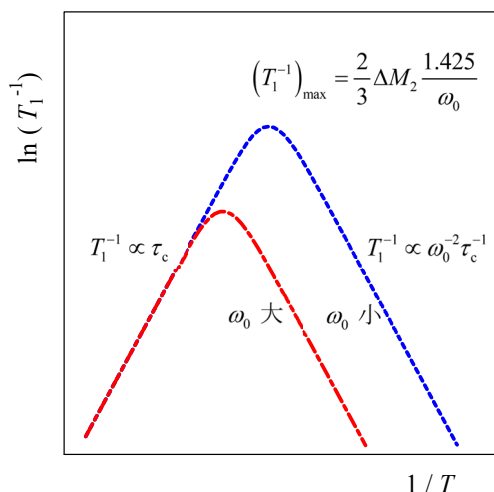


Fig.3 Temperature dependence of spin-lattice relaxation rate.

4. DABCO 分子錯体中の DABCO 分子の再配向運動

プロトン供与体あるいは電子対受容体を固定子として両脇を挟まれた 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) 分子は、結晶中で容易に回転のジャンプ運動を起こす。周囲の分子との相互作用が低く抑えられた系では、固体中の運動としてかなり速い領域に到達することが明らかになった。回転的再配向運動の励起に伴って分子間ポテンシャルの変化が生じ、結晶構造の変化がもたらされる。このことを利用して誘電特性などに著しい変化を与えることも可能である。

DABCO は 2-chlorobenzoic acid (2-CIBA) とモル比 1:2 の分子錯体を形成する。²⁾ 結晶の中では、N-H...O 水素結合による独立した三量体が形成されている。DABCO 分子は二つの 2-CIBA 分子に挟まれて存在し、2-CIBA 分子の -OH プロトンは DABCO 分子の N 原子の方へ移動しており、ほぼ 2 価の DABCO 陽イオン $[\text{H}_2\text{DABCO}]^{2+}$ の状態にある (Fig.4)。

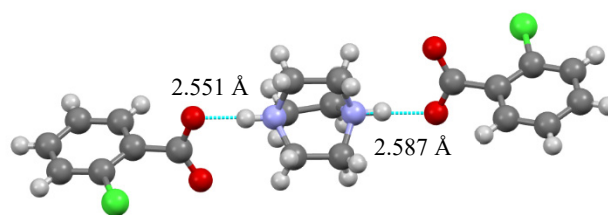


Fig.4 Structure of DABCO-2(2-CIBA) trimeric unit at 293 K.²⁾

低温相では、DABCO 陽イオンは二つの 2-CIBA 分子のうちの一方の方へ片寄っており、2 つの N-H...O 結合が非等価となっている。この結果、三量体分子錯体は電気分極を有する。この分極は、結晶全体としても生き残るため極性結晶となっている。温度可変 X 線構造解析、示差走査熱量測定 (DSC)、第二高調波発生 (SHG) 測定から $T_c = 323$ K に相転移をもつ強誘電体であることが報告されている。²⁾ 323 K 以上の高温相（常誘電相）では三量体中の二つの N-H...O 結合距離は等しくなる。この三量体中の DABCO 陽イオンの運動が ^1H NMR の T_1 の温度変化測定により調べられた。¹⁶⁾ Fig.5(a) に緩和速度 T_1^{-1} の温度変化の様子を示す。プロトン共鳴周波数 45.08 MHz のとき 210 K 付近に観測された緩和極大は、52 ms の T_1 極小値に相当する。この T_1 極小値は DABCO 過塩素酸塩において共鳴周波数 60 MHz で観測された 52 ms¹⁷⁾ (45.08 MHz では 39 ms となると予想される) と比べると少し大きい。しかし、DABCO-2(2-CIBA) の場合、DABCO のプロトンと 2-CIBA のプロトンとから成るプロトン系の緩和を観測していることを考慮すると矛盾しない。 $[\text{H}_2\text{DABCO}]^{2+}$ には 14 個の、二つの 2-CIBA アニオンには 8 個のプロトンが属しているので、観測される T_1^{-1} について次式が成り立つと考えられる。

$$T_1^{-1} = \frac{14}{22} (T_1^{-1})_{\text{H}_2\text{DABCO}} + \frac{8}{22} (T_1^{-1})_{2\text{-CIBA}} \approx \frac{14}{22} (T_1^{-1})_{\text{H}_2\text{DABCO}} \quad (19)$$

ここで、結晶中 2-CIBA アニオンは格子振動を除いて大きな振幅の運動はしていないと予想されるので、2-CIBA プロトンからの寄与はほとんど無視できると仮定した。(19) 式を用いると、観測された T_1 極小値 52 ms は $(T_1)_{\text{H}_2\text{DABCO}, \text{min}} = 33$ ms に対応し、DABCO 過塩素酸塩で 45.08 MHz のとき予想される値 39 ms¹⁷⁾ と矛盾しないと判断される。

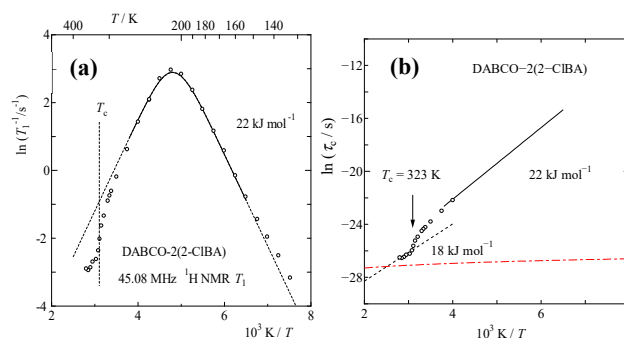


Fig.5 Temperature dependences of (a) proton relaxation rate and (b) the correlation time of DABCO reorientation in DABCO-2(2-CIBA).¹⁶⁾

以上のような考察からプロトンの緩和は 2 価の DABCO 陽イオンの運動によって支配されていることが結論される。(15) 式で与えられる BPP の式を用いて解析した結果が

Fig.5(a)の逆 V 字型の実線である。DABCO 陽イオンの運動というのは、分子中の二つの N 原子を結ぶ軸、すなわち DABCO 陽イオンの擬 3 回対称軸まわりの 120°再配向運動である。¹⁷⁾ 再配向運動の活性化エネルギーとして 22 kJ mol⁻¹ が得られた。また再配向運動の相関時間の温度変化を示したのが **Fig.5(b)**の実線である。

低温から T_c に近づくとき、 T_1^{-1} 極大付近であわせた BPP 式からのずれが観測される。これは低温相でのアレニウス関係式から予想されるよりも速やかに相関時間が減少することを予想させる。運動が共鳴角周波数 ω_0 に比べ十分に速くなっている ($\omega_0 \tau_c \ll 1$) とときは、(15)式は

$$T_1^{-1} = \frac{10}{3} \Delta M_2 \tau_c \quad (20)$$

と近似できる。そこで、同一の運動モードが緩和に効いていると仮定すると、低温部のフィッティングから求められた ΔM_2 を用いることによって、実測の T_1 値から相関時間 τ_c を推定することが可能となる。このようにして見積った相関時間の値は白丸で **Fig.5(b)**に示されている。 T_c 付近で DABCO 再配向運動の相関時間は約 6×10^{-12} s に達する。運動の頻度で表現するならば、約 0.2 THz の速さと言うことができる。

DABCO と 4-nitrobenzoic acid (4-NO₂BA) の 1:2 分子錯体 DABCO-2(4-NO₂BA)も DABCO-2(2-CIBA)と同様な水素結合三量体を形成している。¹⁸⁾ 100 K では三量体中の二つの 4-NO₂BA 分子は非等価で、三量体は非中心対称であり、電気双極子モーメントをもっている。しかしながら単位格子中の二つの三量体が対称中心で関係づけられているので、結晶は非極性である点が DABCO-2(2-CIBA)とは異なる。¹⁾ ¹H T_1 の温度変化および DSC により $T_c = 280$ K に相転移が存在すること、さらに X 線構造解析により、高温相では 2 価の DABCO 陽イオンは結晶の対称中心と鏡映面の上に位置し、三量体は中心対称性を有することが明らかにされた。¹⁹⁾ DABCO-2(4-NO₂BA)のスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} の温度変化を **Fig.6(a)**に示す。¹⁹⁾ DABCO-2(2-CIBA)の結果 (**Fig.5(a)**)とよく似た結果が得られたが、2-CIBA との分子錯体では T_c における緩和速度 T_1^{-1} の温度変化が連続的であるように見えるのに対し、4-NO₂BA との分子錯体の場合、不連続である。 T_c 近傍で高温相と低温相が共存しており、一次の相転移であることが示された (**Fig.6(a)**の T_c 近傍の ▲ と ▼ で示されたデータがこの温度における低温相と高温相のデータに対応している)。両者の相転移の次数の相違は DSC の測定結果からも支持される。^{2,19)}

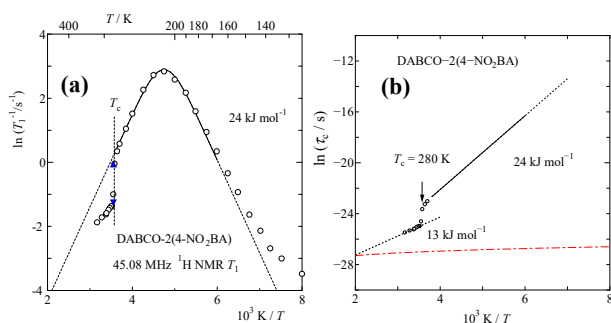


Fig.6 Temperature dependences of (a) proton relaxation rate and (b) the correlation time of DABCO reorientation in DABCO-2(4-NO₂BA).¹⁹⁾

低温相における T_1^{-1} の温度変化は DABCO の擬 3 回対称軸まわりの 120°再配向運動で説明できると予想される。

Fig.6(b)にこの再配向運動の相関時間の温度変化を示す。 T_c 付近の低温相 (279 K) で相関時間は約 5×10^{-11} s, 高温相 (282 K) で約 2×10^{-11} s となる。運動の頻度で表現すると、約 2×10^{-2} THz と 5×10^{-2} THz となる。

液体中の分子の回転拡散運動では、運動の速さを自由回転と比較して議論する。²⁰⁻²²⁾ 固体中での分子の再配向運動について同様な考察を試みてみよう。回転拡散による緩和の場合、運動の相関時間 τ_c は回転角の二乗平均平方根が 1 rad となるまでの時間として定義される。一方、固体中の再配向運動の場合、相関時間 τ_c は、あるひとつの配向にとどまっている平均時間であり、ひとつのジャンプから次のジャンプまでの平均時間ということもできる。一回のジャンプで回転する回転角を ϕ とすると、相関時間 τ_c は ϕ rad 回転するのに要する時間と見なすことができよう。そこで自由回転子を仮定したとき、同じ回転角 ϕ rad だけ回転するのに要する時間 $\phi \tau_{FR}$ と比較するのが適当と思われる。ただしここで、 τ_{FR} は自由回転子が 1 rad だけ回転するのに要する時間として定義した。

ここで取り上げている DABCO 分子錯体の場合、DABCO 分子は分子中の 2 つの N 原子を通る、分子の擬 3 回対称軸を回転軸として $2\pi/3$ 再配向運動をしていると考えられる。対応する自由回転子としては擬 3 回対称軸まわりに回転する自由回転子を想定する。擬 3 回対称軸まわりの DABCO 分子の慣性モーメントを I 、回転の角速度を ω とすると、分子の一軸性回転運動の運動エネルギー E は、

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (21)$$

で与えられる。一方、エネルギー等分配則により温度 T においては、Boltzmann 定数 k_B を用いて、一軸回転の運動エネルギー E は

$$E = \frac{1}{2} k_B T \quad (22)$$

と表すこともできる。(21)式と(22)式より慣性モーメント I の回転子の、温度 T における回転の角速度 ω として、(23)式が得られる。

$$\omega = \left(\frac{k_B T}{I} \right)^{1/2} \quad (23)$$

これより、この回転子が 1 rad 回転するのに要する時間 τ_{FR} は、

$$\tau_{FR} = \omega^{-1} = \left(\frac{I}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (24)$$

で与えられる。

したがって、自由回転子と仮定した DABCO 分子が $2\pi/3$ rad だけ回転するのに要する時間は

$$\left(\frac{2\pi}{3} \right) \tau_{FR} = \left(\frac{2\pi}{3} \right) \left(\frac{I}{k_B T} \right)^{1/2} \quad (25)$$

となる。223 K における DABCO-2(4-NO₂BA)結晶中の DABCO 分子の形状を用いて、擬 3 回対称軸まわりの慣性モーメントを $I = 3.11 \times 10^{-45}$ kg m² と見積った。¹⁹⁾ この値を用いて、DABCO 自由回転子が $2\pi/3$ rad だけ回転するのに要する時間を、温度 T の関数として求めた。**Fig.5(b)**と **Fig.6(b)**の赤の一点鎖線がそれである。これらの図の縦軸は相関時間 τ_c の自然対数である。**Fig.5(b)**の DABCO-2(2-CIBA)では、

T_c 近傍において、相関時間の実験値と自由回転子が $2\pi/3$ rad だけ回転するのに要する時間の比、

$$\chi = \frac{\tau_c}{\left(\frac{2\pi}{3}\right)\tau_{FR}} \quad (26)$$

は $\chi=3.7$ となる。また、Fig.6(b)の DABCO-2(4-NO₂BA)で T_c 近傍の低温相で $\chi=27$, T_c 近傍の高温相で $\chi=7.4$ となる。

液体を想定した回転拡散モデルでは、 $\chi=\tau_c/\tau_{FR}<2$ の場合、回転角度の自己相関関数の減衰から判断する限り、ほとんど自由回転と見なせるようである。^{21,22)} 固体中の再配向の場合については不明であるが、自由回転には未だほど遠いように思われる。しかしながら、相関時間が 10^{-11} s 程度になると周囲の分子との相互作用に変化が生じて、再配向ポテンシャルが変化し、相転移が起こるものと予想される。これらの化合物の高温相では、擬 3 回対称軸のまわりに 60° 回転した配向の DABCO 分子が存在するようになる。^{2,19)}

固定子として benzoic acid 誘導体の代わりに、もっと嵩高いプロトン供与体である carbazole 誘導体を用いた DABCO 分子三量体錯体が報告されている (Fig.7)。^{4,5)}

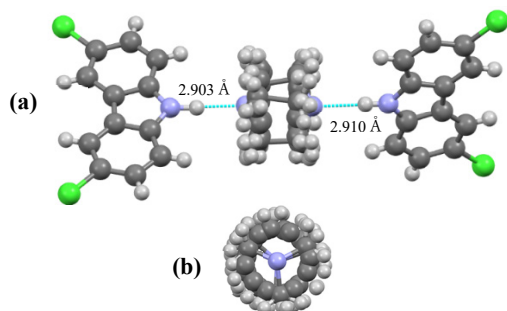


Fig.7 (a) Structure of DABCO-2(3,6-Cl-carbazole) trimeric unit at 298 K. (b) Disorder of DABCO viewed along molecular pseudo C_3 rotation axis.⁵⁾

DABCO と 9H-carbazole または 3,6-dichloro-9H-carbazole (3,6-Cl-carbazole) との 1:2 分子錯体 DABCO-2(Carbazole) ならびに DABCO-2(3,6-Cl-carbazole) について得られたプロトンスピン-格子緩和速度 T_1^{-1} および DABCO 再配向運動の相関時間 τ_c の温度変化データを、それぞれ、Fig.8 と Fig.9 に示す。実線は BPP の式による解析結果である。緩和速度の極大が起こる温度がより低温側にシフトし、活性化エネルギーも小さくなっている。再配向運動がより容易になっていることがわかる。Figs.8(b), 9(b)の赤の一点鎖線は、DABCO 分子を擬 3 回対称軸まわりに回転する自由回転子と見なしたとき、 $2\pi/3$ rad だけ回転するのに要する時間を、温度 T の関数として示したものである。DABCO-2(Carbazole) および DABCO-2(3,6-Cl-carbazole) は、それぞれ、 $T_c = 318$ K および 245 K に相転移をもつことが DSC から報告されている。^{4,5)} それぞれの T_c で $\chi=1.3$ および $\chi=1.6$ であり、自由回転に近づいていることが予想される。 T_c における相関時間とその逆数は、それぞれ、 2.3×10^{-12} s と 0.4 THz、および 3.3×10^{-12} s と 0.3 THz と得られる。液体中の分子の回転拡散の相関時間は ps のオーダー²⁰⁾ であるから、 T_c 近傍では、DABCO 分子の再配向運動は液体中の分子運動の速さに近づいていると言えよう。高温相では DABCO 分子の擬 3 回対称軸まわりの配向に disorder が生じている。例えば、DABCO-2(3,6-Cl-carbazole) では、298 K において約

30° ずつ回転して得られる 4 つの配向に $0.19 \sim 0.34$ の確率で分布していることが X 線構造解析から予想される (Fig.7(b))。⁵⁾ Fig.9(b) で白丸で示された 297 K の相関時間 τ_c が、 $2\pi/3$ rad の自由回転に要する時間よりも短くなっているが、高温相では $2\pi/3$ rad のジャンプではなく $\pi/6$ rad のジャンプとなっていると予想されるので、相関時間 τ_c は、 $\pi/6$ rad の自由回転に要する時間 $(\pi/6)\tau_{FR}$ と比較すべきと考えられる。

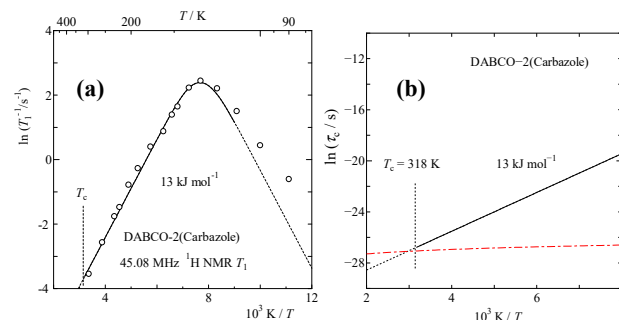


Fig.8 Temperature dependences of (a) proton relaxation rate and (b) the correlation time of DABCO reorientation in DABCO-2(Carbazole).

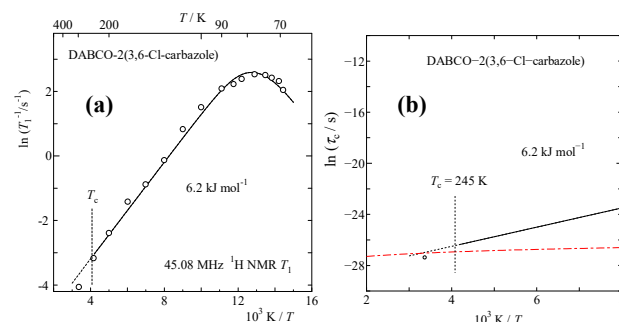


Fig.9 Temperature dependences of (a) proton relaxation rate and (b) the correlation time of DABCO reorientation in DABCO-2(3,6-Cl-carbazole).

Table 1 Comparison to hypothetical free rotator. The ratio χ of the experimental correlation time τ_c to the free rotation time $(2\pi/3)\tau_{FR}$, which is given by Eq. (26).

Compounds	motion	$I / \text{kg m}^2$	χ given by (26)
Tetramethylpyrazine	CH ₃ rot	5.3×10^{-47}	12 (298 K) *
NH ₄ ClO ₄	NH ₄ rot	4.8×10^{-47}	1.3 (140 K) **
DABCO-2(2-ClBA)	DABCO C ₃ rot	3.1×10^{-45}	3.7 (323 K)
DABCO-2(4-NO ₂ BA)	DABCO C ₃ rot	3.1×10^{-45}	7.4 (280 K, HTP) ***
DABCO-2(Carbazole)	DABCO C ₃ rot	3.1×10^{-45}	1.3 (318 K)
DABCO-2(3,6-Cl-carbazole)	DABCO C ₃ rot	3.1×10^{-45}	1.6 (245 K)

* $\tau_c / \text{s} = 2.2 \times 10^{-13} \exp(760 / T)$ from Takeda and Chihara⁸⁾

** $\tau_c / \text{s} = 3.4 \times 10^{-14} \exp(350 / T)$ at $T < 140$ K from Ikeda and McDowell⁹⁾; C₃ rotation was assumed

*** HTP: High Temperature Phase

5. あとがき

固体の中で速く回転していることが知られている、メチル基やアンモニウムイオンの運動と、分子錯体中の DABCO 分子の再配向運動を比較してみよう (Table 1)。再配向運動がどれくらい自由回転に近づいているかの指標となる χ 値はメチル基で $\chi=12$ と以外に大きい。アンモニウムイオンでは、既に 140 K 付近で自由回転にかなり近づいている。DABCO を回転子とするローター型分子の運動は、相転移点付近でかなり高速になっているとすることができるだろう。再配向から自由回転への接近が結晶構造変化の引き金になっているものと予想される。一部の回転の自由度について融解が起こっていると言って良いかも知れない。

これまで見てきたように、固体 NMR のスピン-格子緩和時間測定は、分子運動を研究する上で極めて有用な手段であると思われる。しかし、測定に時間がかかる、データ解析の基礎理論の理解が、どちらかというと容易ではない、などの理由から広く普及するには至っていないように思われる。今日の NMR の隆盛にもかかわらずに、である。これには高磁場化を目指してきた市販の NMR 装置が、必ずしも緩和時間測定には適していないことも理由のひとつとして挙げられるのではないと思われる。分子運動の研究には、数十 MHz の共鳴周波数が適しており、今日多く用いられている超伝導磁石を用いた NMR 装置は、共鳴周波数が高すぎるように思われる。優れた性能をもつ永久磁石が存在する今日、固体試料の緩和時間測定に特化した NMR 装置が容易に入手できるようになって良いと思われる。少し古い情報かも知れないが、日本電子から JEOL-Mu25²³⁾ という装置が販売されていた時代があるようであるが、現在どうなっているのかインターネットを検索しても情報がほとんどない。世界的には、イタリアの STELAR 社から Fast Field Cycling NMR Relaxometer²⁴⁾ が市販されている。この装置は、各温度で緩和時間の磁場依存性を測定するものであって、もっと広範な実験を行うことができるようである。

文 献

- 1) L. Catalano, S. Pérez-Estrada, G. Terraneo, T. Pilati, G. Resnati, P. Metrangola, and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15386–15389 (2015).
- 2) Z.-S. Yao, K. Yamamoto, H.-L. Cai, K. Takahashi, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 12005–12008 (2016).
- 3) C. S. Vogelsberg, F. J. Uribe-Romo, A. S. Lipton, S. Yang, K. N. Houk, S. Brown, and M. A. Garcia-Garibay, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 13613–13618 (2017).
- 4) A. Colin-Molina, D. P. Karothu, M. J. Jellen, R. A. Toscano, M. A. Garcia-Garibay, P. Naumov, and B. Rodríguez-Molina, *Matter* **1**, 1033–1046 (2019).
- 5) A. Colin-Molina, M. J. Jellen, J. Rodríguez-Hernández, M. E. Cifuentes-Quintal, J. Barroso, R. A. Toscano, G. Merino, and B. Rodríguez-Molina, *Chem. Eur. J.* **26**, 11727–11733 (2020).
- 6) I. Liepuoniute, M. J. Jellen, and M. A. Garcia-Garibay, *Chem. Sci.* **11**, 12994–13007 (2020).
- 7) R. Ando, A. Sato-Tomita, H. Ito, and M. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202309694 (2023).
- 8) S. Takeda and H. Chihara, *J. Magn. Reson.* **54**, 285–299 (1983).
- 9) R. Ikeda and C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 389–392 (1972).
- 10) T. Matsuno, Y. Nakai, S. Sato, Y. Maniwa, and H. Isobe, *Nat. Commun.* **9**, 1907 (2018).
- 11) 寺崎成哉, 松野太輔, 磯部寛之, 日本化学会第 101 春季年会, A08–4pm–11 (2021).
- 12) E. Fukushima, S. B. W. Roeder, “Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach”, p.252, Addison-Wesley, London, 1981.
- 13) A. Abragam, “The Principles of Nuclear Magnetism”, Ch. VIII, Oxford University Press, London, UK, 1961.
- 14) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679–712 (1948).
- 15) 引地邦男, NMR ノート, p.110, 文献 14 中の(51)式の間違いについて (2003).
- 16) T. Asaji, *J. Mol. Struct.* **1159**, 174–178 (2018).
- 17) O. J. Żogał, Z. Galewski, E. Grech, and Z. Malarski, *Mol. Phys.* **56**, 673–681 (1985).
- 18) A. M. Akhmad Aznan, Z. Abdullah, and E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst. E* **70**, 31–35 (2014).
- 19) T. Asaji, B. Zhou, M. Noguchi, and H. Fujimori, *J. Mol. Struct.* **1274**, 134506 (2023).
- 20) R. T. Boere and R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **13**, 319–385 (1982).
- 21) W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **38**, 2404–2410 (1963).
- 22) W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **38**, 2411–2418 (1963).
- 23) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **116**, 3991–3997 (2012).
- 24) <https://www.stelar.it/products/smartracer>, April 10, 2024.



浅地 哲夫
Tetsuo Asaji
E-mail: asaji@muc.biglobe.ne.jp