

Title	NMRから見た結晶中のメチル基のトンネル回転
Author(s)	山本, 泰生; 千原, 秀昭
Citation	大阪大学低温センターだより. 1981, 33, p. 3-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7879">https://hdl.handle.net/11094/7879</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# NMRから見た結晶中における メチル基のトンネル回転

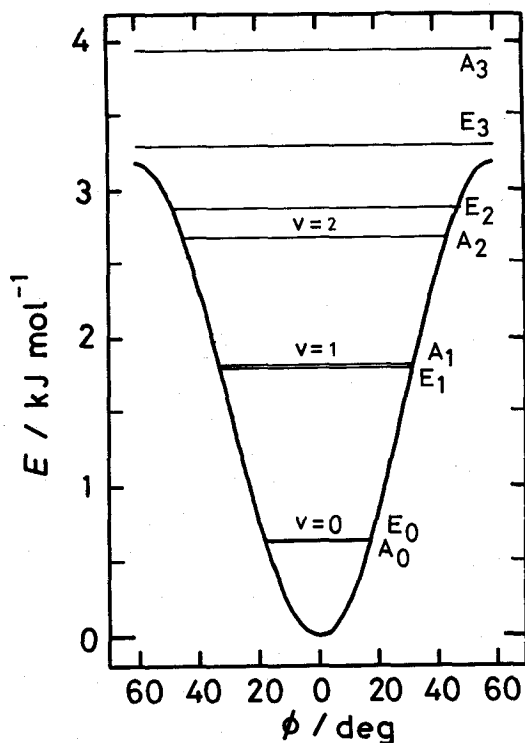
理学部 山本 泰生・千原 秀昭(豊中 4211)

$\text{C H}_3$ 基や $\text{N H}_4^+$ イオンは慣性モーメント $I_T$ が小さく、結晶中でも容易に回転する。回転定数 $B \equiv \hbar^2 / 2 I_T$ は、 $\text{C H}_3$ 基で $7.5 \text{ K} \approx 160 \text{ GHz}$ である。しかし、その回転の描像は温度に依存して変化し、高温では束縛ポテンシャル $V$ の山(鞍部)を無秩序に飛び越える古典的回転(再配向)が熱励起され、低温ではその山を量子効果でくぐり抜けるトンネル回転があらわになる。この描像の変化は分子運動に関する興味ある問題の一つである。更に、トンネル回転周波数 $\omega_t$ は $V$ の形と大きさを反映するため、 $\omega_t$ の実測により分子間力に関する知見が得られることも重要である。大多数の物質では、これらの分子は $V$ の谷間に束縛され、その中に2~4個の回転振動準位 $\nu$ をもつ(第1図)。低温ではその基底状態 $\nu = 0$ を占める。山の高さ $\Delta$ と厚みが有限であるかぎり、各 $\nu$ の準位はトンネル準位に分れ、その分裂幅が $\omega_t^\nu$ である。3回対称ポテンシャル中のメチル基のトンネル準位は $\text{C}_3$ 群の既約表現 $A$ と $E$ で表わされる。

近年、高分解能( $0.3 \mu\text{eV}$ )の背面反射法<sup>1)</sup>が確立されて以来、中性子非弾性散乱により精力的に $\omega_t$ が直接測定されている。<sup>2,3)</sup>しかし、 $\omega_t \lesssim 100 \text{ MHz}$ の場合は核磁気共鳴(NMR)による方法しかない。トンネル回転の研究に対してNMRが有力であるもう一つの理由は緩和現象の観測にある。<sup>3-9)</sup>定量的な議論が可能になったのは、測定温度領域が低温側へ拡張され、核磁気緩和に対する理解が深まったこの10年来のことである。

以下では、筆者らが陽子共鳴により得た一つの実例と一つの予測に絞って述べたい。

(1) ヨウ化メチル( $\text{CH}_3\text{I}$ )結晶ではI原子間の接触が構造を支えているためメチル回転の障壁が低いと予想される。また、結晶間転移がなく等価なメチル基だけを含むため広い温度範囲に亘って回転の励起過程を調べるのに適している。第2図に示すように、陽子スピン-格子緩和時間 $T_1$ の温度変化には浅い極小が二つ接近して観測された。<sup>8)</sup>極小よ



第1図 ヨウ化メチル結晶におけるメチル基の回転振動準位とそのトンネル分裂。

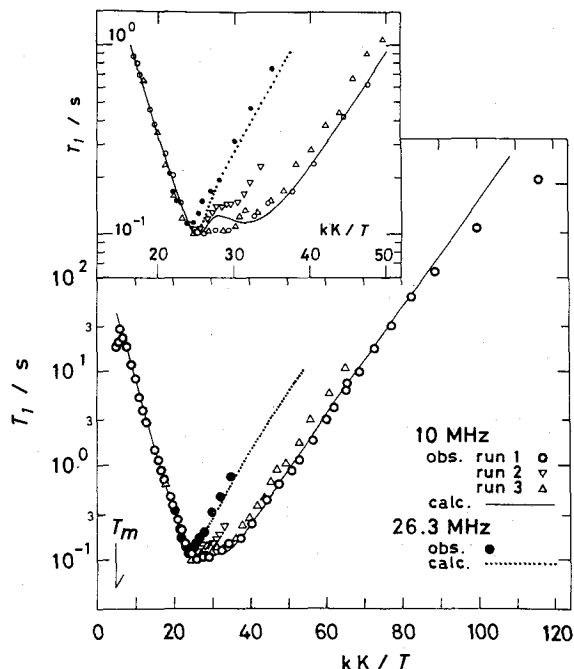
り低温側の  $T_1$  は各 run でずれを生じたが、再現性の悪さは他の著者によっても報告されており、<sup>9)</sup> 未解明の緩和機構の存在を思わせる。これらの極小の両側で  $\log T_1$  対  $T^{-1}$  は直線になるが、異なる傾きをもつ。活性化エネルギー  $E_a$  として、高温側  $E_H = 2.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、低温側  $E_T = 1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  を得た。 $E_a$  のちがいは活性化過程のちがいを意味し、高温側では  $V$  の山を越える hopping rate  $\tau_H^{-1} \propto \exp(-E_H/RT)$  が、低温側ではトンネル単位の寿命  $\tau_T \propto \exp(E_T/RT)$  が緩和を支配している。

メチル回転に対して 3 回対称ポテンシャルを仮定し、Mathieu 関数表を参照して、実測の  $E_H$  が回転振動の  $\nu = 0$  と  $V$  の山直上の励起状態とのエネルギー差に等しくなるように山の高さ  $V_0$  を決めると  $V_0 = 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  を得る。このとき各回転振動単位およびトンネル単位は第 1 図のようになる。

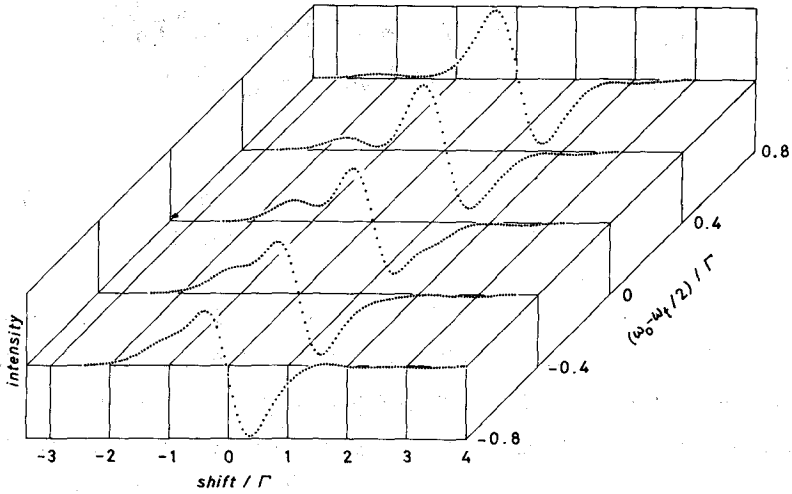
$\nu = 0$  と 1 の間のエネルギー差  $E_{01} = 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\omega_t^0 = 2.2 \text{ GHz}$ 、 $\omega_t^1 = -60 \text{ GHz}$ 。低温側の  $T_1$  から求めた  $E_T$  は  $E_{01}$  によく一致しており、この結晶のメチル基に対する  $V$  は  $C_3$  対称であると結論できる。

$T_1$  の極小が二つ現れるのは、メチル基の  $A-E$  間と  $E_a-E_b$  間遷移の寄与の重ね合せて  $T_1$  が決まるからである<sup>3,4)</sup>： $T_1^{-1} = (T_1^{-1})_{AE} + (T_1^{-1})_{EE}$ 。第一項は、主として、 $\omega_t$  と Larmor 周波数  $\omega_0 = \gamma H_0$  の差に依存し、41K での極小を担う。第二項は BPP 理論と同じ  $\omega_0$ 。依存性をもち、30K での極小を担う。低温での  $\omega_t$  は  $\omega_t^0$  と  $\omega_t^1$  の熱平均値であり、 $\omega_t^1 < 0$  であるため、極低温での  $\omega_t^0$  から温度上昇と共に減少する。<sup>3,6)</sup> 41K での  $T_1$  の極小は、 $\omega_t$  が  $\omega_t \approx \omega_0$  にまで落ち込み、 $(T_1^{-1})_{AE}$  を enhance したからである。BPP 理論に比べてはるかに急激な  $T_1^{-1}$  の enhancement は、高い  $\omega_0$  を用いて  $(T_1^{-1})_{EE}$  を抑えることによって、より鮮明になっている。分子回転の描像は、 $\omega_t$  が急速に 0 に落ち込む  $T \approx 0.3 E_{01}/R$  を境にして、それより低温ではトンネル回転、高温では再配向というのが一つの目安であろう。<sup>10)</sup>

(2) 最近、筆者らは、分子内の陽子間双極子相互作用  $H_d$  の non-secular 項が  $\omega_0 \approx \omega_t/2$  と  $\omega_t$  の領域でトンネル回転-Zeeman 準位間の crossing をひき起こす際、吸収線形にもその効果が現れることに気づき、メチル基についてその陽子共鳴吸収線形を予想してみた。<sup>8)</sup> 観測のための高周波磁場をかけるとき、NMR の選択則は、同じ対称種間内のみ  $\Delta m = 1$  の遷移を誘起することである。Level-cross する準位のみがエネルギーシフトするために吸収線形が歪む。ここでは、 $\omega_0 \approx \omega_t/2$



第 2 図 ヨウ化メチル結晶の陽子スピン-格子緩和時間の温度・周波数依存性。



第3図 メチル基トンネル回転-Zeeman単位のcross-over region " $\omega_0 \approx \omega_t / 2$ " における陽子共鳴スペクトル。

の領域に限り、結果だけを述べよう。第3図は静磁場の強さ  $H_0 = \omega_0 / \gamma$  を変えたときの微分吸収線形である。 $\omega_0$  とシフトは共に  $H_d$  の大きさ  $\Gamma \equiv \gamma^4 \hbar^2 r^{-6}$  で scale した。分子間の  $H_d$  は二次モーメント  $3G^2$  のガウス型であるとして、粉末スペクトルとの convolution を計算した。Level-crossing による線形の変化は十分に観測可能であると予想できたので、現在、実験による検証を準備している。

#### 参考文献

- 1) 国富信彦, 本誌 No.11 (1975) 1.
- 2) B. Alefeld *et al.*, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 4415.
- 3) W. Müller-Warmuth *et al.*, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 2382.
- 4) J. Haupt, *Z. Naturforsch. A* 26 (1971) 1578.
- 5) 桐山秀子, 本誌 No.15 (1976) 1.
- 6) 曾田 元, 分子構造総合討論会 4A21 (1979).
- 7) S. Takeda, G. Soda and H. Chihara, *Solid State Commun.* 36 (1980) 445.
- 8) 山本泰生 曾田 元 千原秀昭, 分子構造総合討論会 1B17 (1977), 4A19 (1979), 2A14 (1980).
- 9) A. E. Zweers *et al.*, *Physica* 85B (1977) 239.
- 10) 山本泰生 曾田 元 千原秀昭, 未発表.