



Title	分子運動を14N NQRで見てもたら・・・
Author(s)	江口, 太郎
Citation	大阪大学低温センターだより. 1986, 54, p. 6-9
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8740
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

分子運動を¹⁴N NQRで見てもたら……

教養部 江口太郎(豊中5284)

いきなり軟らかい話で恐縮だが、『現代焼酎考』(岩波新書 1985年)のなかに分子運動ということばを発見した。沖縄の泡盛の古酒に関して、そのうまさの秘密は、「中身の成分の分子運動が密で活発だ」からだそうである。正直なところ、わかったようでわからない文章なのだが、日ごろ分子運動に興味をもち研究を進めているので、「本当に、酒の味と関係があるのかなあ……？」と頭の隅に引っ掛かった。

この辺で本来の硬い話題に移ろう。

この小文の目的は、¹⁴N NQR法を用いて分子運動を眺めたときの、筆者らが行なった2、3の研究の紹介である。本論に入る前に、NQRについて簡単に説明する。

NQRはNMRと兄弟のようなラジオ波分光法である。最近ではNMRは注釈めきに通用するけれども、NQRにはやはり(Nuclear Quadrupole Resonance:核四極共鳴)が必要になるだろう。いずれにせよ、測定原理・装置や理論的背景はNMRとよく似ている。¹⁾NMRではハミルトニアン第1項は、核スピン(I)と磁場のゼーマン相互作用になるけれども、NQRでは核の四重極モーメント(eQ)とまわりの電場勾配(eq)との相互作用が第1項になる。したがって、測定対象は $I \geq 1$ の核種に限られる。NMRとの大きな違いは、磁石がいないこと、液体では電場勾配の時間平均 $\langle q \rangle = 0$ となるので信号が現われないこと、などの点である。NQR共鳴周波数はもの自体が決める。¹⁴N($I=1$)のばあい、四重極相互作用で3準位に分裂し、共鳴周波数は1~4 MHz程度になる。磁場を上げてS/Nをかせぐことができないので、ラジオ波分光としてはやっかいな周波数帯だ。ちなみに、エネルギーの換算関係をあげると、 $10\text{MHz} \approx 0.5\text{mK} \approx 0.3\text{mcm}^{-1} \approx 40\text{neV}$ となる。いかに低エネルギーの分光学かがよくわかる。

さて、図1に2,5-ジメチルピラジン(DMP)結晶中の¹⁴N NQR共鳴線の温度変化(4.2~262K)を示す。²⁾ ν_x と ν_y はそれぞれ、

$$\nu_x = \frac{e^2 Qq}{4h} (3+\eta), \quad \nu_y = \frac{e^2 Qq}{4h} (3-\eta),$$

で表わされる。ここで、 $e^2 Qq/h$ は四重極結合定数、 η は非対称定数といわれ、 η が電場勾配の軸対称性からのズレの目安になる。DMP中では $e^2 Qq/h = 4.78\text{MHz}$ 、 $\eta = 0.49$ ($T=77\text{K}$)をとる。共鳴周波数が温度上昇につれて減少しているのは、格子振動の影響で $\langle q \rangle$ が小さくなるからである。図1からすぐわかることは、DMPではこの温度範囲に相転移はなく、分子が対称心を持ち、結晶学的にすべての¹⁴N核が等価であることなどである。メチル基の数がDMPより2個多いテトラメチルピラジン(TMP)の場合でも、共鳴周波数の温度変化はほぼ同様である($e^2 Qq/h = 4.67\text{MHz}$ 、 $\eta = 0.45$; $T=77\text{K}$)。³⁾

ここから分子運動に関する情報はそれほどあてにならない。

分子運動を眺めるためには、スピナー格子緩和時間 T_1 の測定が必要である。NQR のばあい電場勾配のゆらぎ $\Delta q(t)$ や隣接核間 (たとえば $^{14}\text{N}-^1\text{H}$) の双極子相互作用のゆらぎ $H_D'(t)$ が主な緩和機構になる。ゆらぎの速さが共鳴周波数に近づいてくると、スピン系と格子系の熱浴との間のパイプが太くなり T_1 が短くなる。このパイプの太さの上限はゆらぎの種類によって決められる。

図 2、3 に DMP と TMP の ^{14}N T_1 の温度依存性を示す。 T_{1x} , T_{1y} はそれぞれ ν_x , ν_y の緩和時間である。二つの図の大まかな特徴は、高温領域では T_1 の単調減少、中温領域では大きな V 字形の曲線がみられる。著しい違いが低温領域にあり、DMP では T_{1y} 曲線に鋭い極小が現われている。

各温度領域でもう少しくわしく緩和の挙動を調べてみよう。

まず、TMP について、 $T > 140\text{K}$ の T_1 を T^2 に対してプロットすると直線上に乗る。このことから、主として格子振動の librational mode が (ラマン過程で) 緩和を担っていることがわかる。一方、DMP では $T > 200\text{K}$ の T_1 は指数関数的に減少し、 $\log T_1$ vs $1/T$ の傾きから、活性化エネルギー $E_a = 55\text{kJ mol}^{-1}$ がえられる。メチル基のないピラジン中で、分子の面内 180° flip が $E_a = 60\text{kJ mol}^{-1}$ をもつことなどから、⁴⁾ DMP でも同様の分子全体の運動が緩和の原因になる。

次に、中温領域では両物質とも共通の振舞が見られる。図 2、3 の実線で示した V 字形曲線は、メチル基の C_3 再配向運動による T_1 の計算値である。TMP 中では $E_a = 6.0\text{kJ mol}^{-1}$ 、DMP 中では $E_a = 6.5\text{kJ mol}^{-1}$ 、とはほぼ等しい活性化エネルギーをもっている。このデータだけ

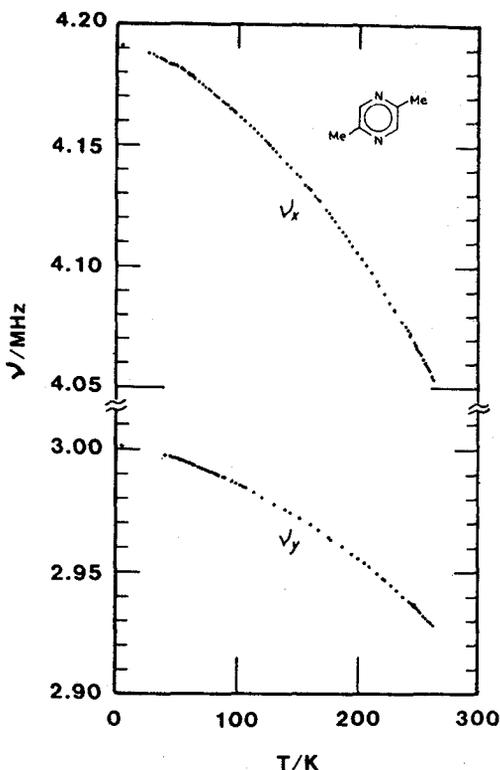


図 1. 2,5-ジメチルピラジン結晶中の ^{14}N NQR 共鳴周波数の温度変化

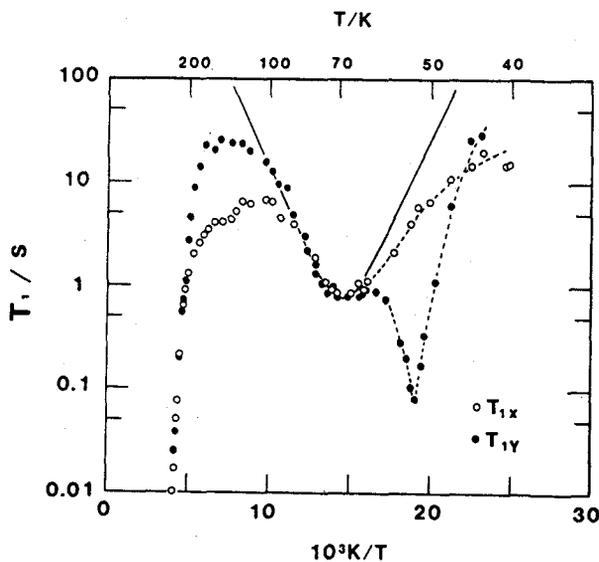


図 2. 2,5-ジメチルピラジン結晶中の ^{14}N スピナー格子緩和時間の温度変化

からは、両物質のメチル基が感じる C_3 ポテンシャルの違いは定かでない。

最後に残った低温領域に興味ある T_1 の挙動が観測されている。TMP のばあい、メチル基再配向運動に帰因した T_1 極小のさらに低温側でも、実測値と計算曲線がよく一致している。ところが、DMP の場合は T_1 極小の少し低温側から両者のズレが顕著になる。とくに T_{1y} には $T = 52\text{K}$ に非常に鋭い極小が現れる。このような鋭い T_1 極小は、相転移点近傍の臨界揺動により引き起こされる場合がある⁵⁾。しかし、DMP では図1で見たように、この領域に転移は存在しない。また、メチル基回転が活性化される温度よりさらに低温で熱励起される分子運動も考えにくい。結局、メチル基の量子力学的トンネル回転の影響が緩和機構として浮かび上がってくる。すなわち、図4に示すように、メチル回転のトンネル分裂の準位と ^{14}N の四重極分裂準位が $T = 52\text{K}$ で交差すると、トンネル系が格子温度に到達する時間はごく短いので、 ^{14}N 系の T_1 も急激に短くなる。

メチル基のトンネル回転をNMRで見たときの話は本誌にも紹介されている⁶⁾。最近になって、NMRの磁場循環法によりDMP中のトンネル周波数 ν_t が実測された。⁷⁾ その結果、 $T = 16.2 \sim 34.6\text{K}$ ではほぼ一定値 $\nu_t = 7.5\text{MHz}$ をとることが明らかになった。このトンネル回転が、ある ω_p の周波数のフォノンと強くカップルすれば、 ν_t が 35K 以上で減少する可能性が高い。 ν_t の減少分 Δ_t は低温で近似的に、 $\Delta_t \approx a \exp(-\hbar\omega_p/RT)$ と表わされる。⁸⁾ フォノンの波数が約 200cm^{-1} のとき、トンネル周波数 $T = 52\text{K}$ で $\nu_t = 3.0\text{MHz}$ になることが説明できる。

図4の交差緩和機構にもいくつかの謎が残っている。最大のものは、なぜ ν_x とは交差緩和が起らないのか、ということである。メチル基系と ^{14}N 系を結びつけている flip-flop の遷移確率 (W_{Qn}) が ν_x と ν_y の場合では異なることが原因として考えられる。しかし、残念なことに現状では W_{Qn} についての理論的な取り扱いは見当らない。

これまで、 ^{14}N NQR の緩和を通してDMPとTMP結晶中の分子運動を眺めてきた。分子内のメチル基が少し込み合っただけでも、ずいぶん違った挙動を示すようになるのがおわかり頂けたら幸いである。

こんな分子レベルの話から、冒頭にあげた焼酎の味に至るまでには、まだまだ面白い話、解決すべき問題点がたくさんありそうである。

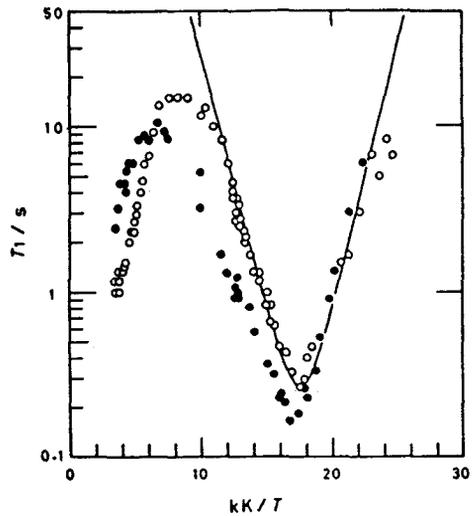


図3. テトラメチルピラジン結晶中の ^{14}N スピン-格子緩和時間の温度変化

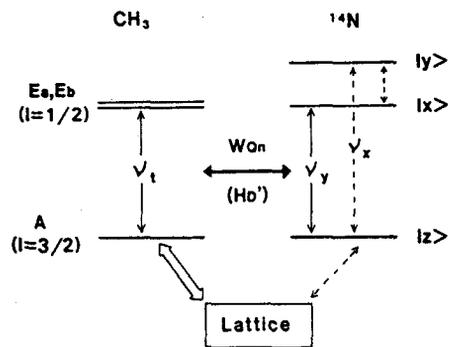


図4. メチル基のトンネル回転と ^{14}N NQR の交差緩和機構の概念図

文 献

- 1) T. P. Das and E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, Academic Press (1958).
- 2) T. Eguchi and M. Kishita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3640.
- 3) T. Eguchi and M. Kishita, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79** (1983) 1771.
- 4) W. E. Sanford, R. K. Boyd and J. A. Ripmeester, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46** (1978) 46.
- 5) F. Borsa and A. Riganonti, *Magnetic Resonance of Phase Transitions*, Academic Press, pp. 79-169 (1979).
- 6) 山本泰生, 千原秀昭, 本誌No**33** (1981) 3.
- 7) 武田 定, 千原秀昭, 分子構造総合討論会要旨集, p.746 (1985).
- 8) A. C. Hewson, *J. Phys. C***15** (1982) 3841.