

2P004

テトラメチルピラジン-クロラニル酸結晶中の 一次元水素結合分子鎖における格子変形とプロトンの運動

(日大院総合基礎科学) ○網野大輝・浅地哲夫・吉村雄介

【序】近年報告されたフェナジン-クロラニル酸(1:1), Phz-H₂ca, は大変興味深い水素結合性強誘電体である。この化合物の強誘電性を理解する鍵は、酸分子と塩基分子間の水素結合による共有結合性とその温度変化にあると考えられる [1, 2]。テトラメチルピラジン(TMP)も Phz と同様に H₂ca と、結晶中に超分子鎖を有する 1:1 の分子化合物 TMP-H₂ca を形成する(Figs. 1, 2)。TMP-H₂ca も Phz-H₂ca と同様に低温で中性-イオン性相転移を示す可能性が考えられる。最近の構造解析で $T_c = 82 \pm 3$ K に相転移の存在が報告された [3]。しかし、高温相も低温相も中性の分子から成り、プロトン移動は起こっていないと予想された。本研究では、相転移の特性および構成分子の電荷状態を明らかにする目的で ³⁵Cl NQR 測定を行った。

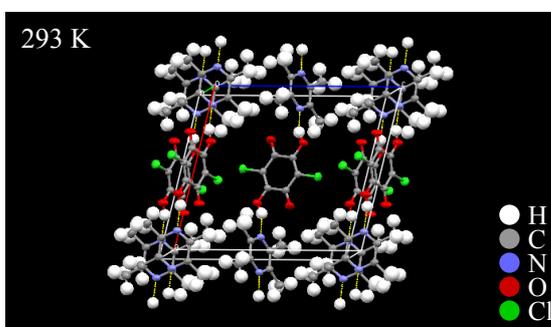


Fig. 1. TMP-H₂ca (293 K)の結晶構造

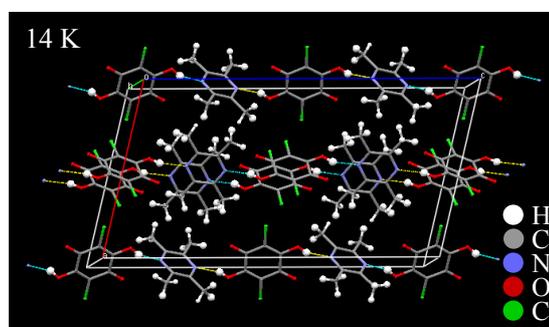


Fig. 2. TMP-H₂ca (14 K)の結晶構造

【実験】TMP-H₂ca は、TMP および H₂ca を別々にメタノールに溶解した後混合し、自然蒸発法により結晶を析出させ、合成した。得られた結晶は粉末 X 線回折パターンと元素分析により同定し、³⁵Cl NQR 周波数 ν 、およびスピン格子緩和時間 T_1 の温度変化を 4.2 K ~ 323 K の温度範囲で測定した。

【結果・考察】 $T_c = 83.0 \pm 0.5$ K 以下では、共鳴周波数が 2 本に分裂した(Fig. 3)。77 K における NQR 周波数の平均値は 36.98 MHz であった。電気的に中性の H₂ca 分子の NQR 周波数は、77 K において 37.145 MHz [4]である。一方、クロラニル酸が一価の陰イオンとなっていると予想される C₄H₄N₂H⁺.Hca⁻.C₄H₄N₂ では 77 K で 36.400 MHz [5]、二価の陰イオンとなっている Na₂⁺ca²⁻では 77 K で 35.538 および 34.853 MHz(平均 35.20 MHz) [4]である。これらの事実から H₂ca 分子は電気的にほぼ中性であると考えられる。これは X 線構造解析の結果とも一致する [3]。緩和速度 T_1^{-1} の増大が T_c 近傍で観測された(Fig. 4)。これは一次元水素結合ネットワーク内での水素原子の運動についての臨界揺動と関係があると思われる。 $T < T_c$ における周波数分裂幅 $\Delta\nu$ と $T_c - T$ の関係を Fig. 5 に示す。分裂幅は $\Delta\nu \propto (T_c - T)^\beta$ の関係を満足し $\beta = 0.34$ と求められた。また、緩和速度 T_1^{-1} への格子振動の寄与を $(T_1^{\text{lat}})^{-1} = (4.18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.45}) T^{1.45}$ と仮定して臨界揺動によるスピン格子緩和時間 T_1^{crit} を $(T_1^{\text{crit}})^{-1} = (T_1)^{-1} - (T_1^{\text{lat}})^{-1}$ によって見積った。 $T > T_c$ における T_1^{crit} と $T - T_c$ の関係を Fig. 6 に示す。臨界揺動からの寄与は $T_1^{\text{crit}} \propto (T - T_c)^\zeta$ の関係を満足し $\zeta = 0.7$ と求められた。 T_c での T_1 の急激な落ち込みの他に、250 K より高温では T_1 の急激な減少が観測された(Fig. 4)。アレニウスプロットの傾きから活性化エネルギーは 35 kJ mol⁻¹ と求められた。この結果から、Cl 原子の位置での電場勾

配の揺らぎを引き起こす運動が高温で励起されることが予想される。この運動は H_2ca 分子の電子状態の揺らぎと結合した酸性プロトンの運動と思われる。

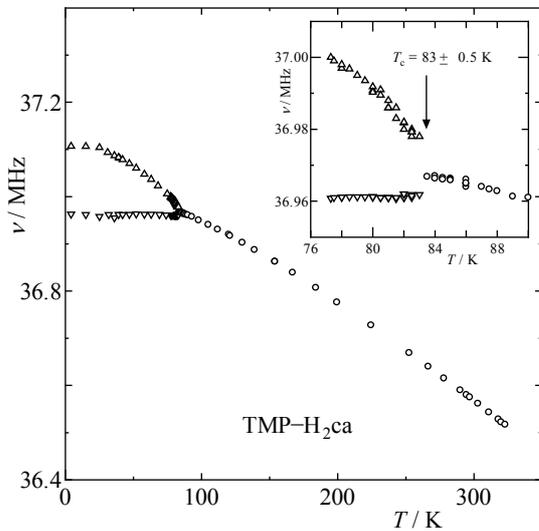


Fig. 3. TMP- H_2ca の ^{35}Cl NQR 周波数 ν の温度変化

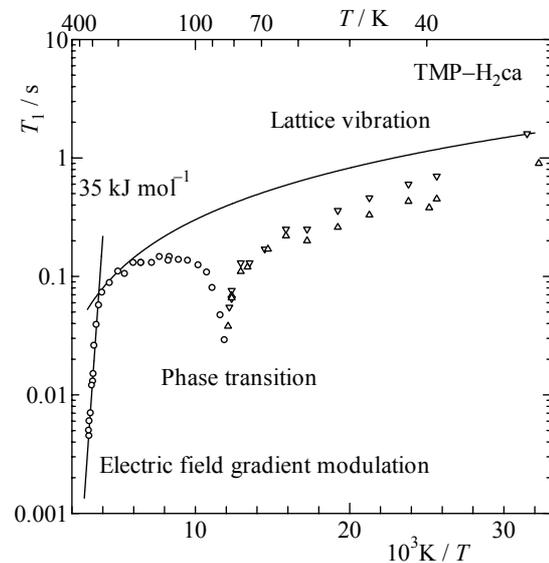


Fig. 4. TMP- H_2ca の ^{35}Cl NQR スピン格子緩和時間 T_1 の温度変化

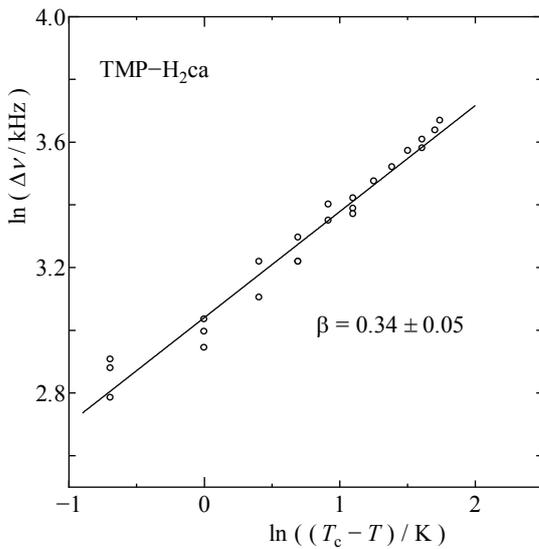


Fig. 5. NQR 周波数の分裂幅 $\Delta\nu$ の温度変化

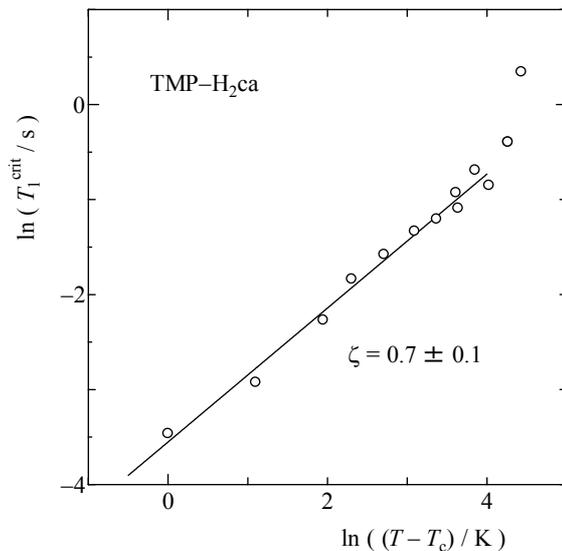


Fig. 6. 高温相における臨界揺動によるスピン格子緩和時間 T_1^{crit} の温度変化

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5010-5011.
- [2] T. Asaji, J. Seliger, V. Žagar, M. Sekiguchi, J. Watanabe, K. Gotoh, H. Ishida, S. Vrtnik and J. Dolinšek, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 226203 (10pp).
- [3] M. Prager, A. Pietraszko, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, E. Grech, T. Seydel, A. Wischniewski and M. Zamponi, *J. Chem. Phys.* **125**, 194525 (2006).
- [4] R. M. Hart, M. A. Whitehead and L. Krause, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3038-3043.
- [5] T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara and R. Ikeda, *Chem. Phys. Lett.* **329** (2000) 7-14.