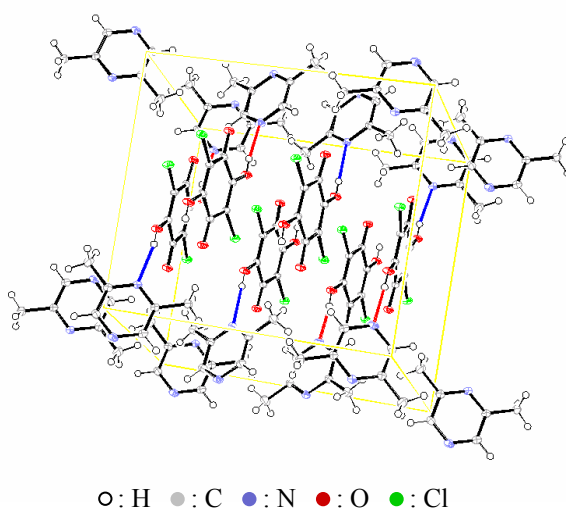


2, 6-ジメチルピラジン-クロラニル酸の  $^{35}\text{Cl}$  NQR(  $^1$  日大院総合基礎科学・ $^2$  日大文理) ○網野大輝 $^1$ ・多胡伸博 $^2$ ・浅地哲夫 $^{1,2}$ 

【序】近年報告されたフェナジン-クロラニル酸(1:1), Phz-H<sub>2</sub>ca, は大変興味深い水素結合性強誘電体であり、結晶中に水素結合でつながった1次元の超分子鎖を有する。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]。このような1次元の超分子鎖中におけるプロトン移動やプロトンの運動を調べる目的で、同様な構造をもつ物質を $^{35}\text{Cl}$  NQRを用いて研究している。テトラメチルピラジン-クロラニル酸(1:1), TMP-H<sub>2</sub>ca, の格子変形とプロトンの運動については昨年の分子科学討論会で報告した[3]。本研究では2, 6-ジメチルピラジン(DMP)とクロラニル酸(H<sub>2</sub>ca)の1:1分子化合物DMP-H<sub>2</sub>caについて得られた結果を報告する。Fig. 1に結晶構造を示す[4]。

【実験】DMP-H<sub>2</sub>caは、DMPおよびH<sub>2</sub>ca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線回折パターンにより同定し、 $^{35}\text{Cl}$  NQR周波数 $\nu$ 、およびスピン格子緩和時間 $T_1$ の温度変化を77 K~320 Kの温度範囲で測定した。

【結果・考察】測定温度領域において2本の共鳴線が観測された(Fig. 2)。これはH<sub>2</sub>ca分子中の2つの塩素原子が非等価であるという構造解析の結果と一致する[4]。また、77 Kにおける平均値は37.20 MHzであった。電気的に中性のH<sub>2</sub>ca分子のNQR周波数は、77 Kにおいて37.145 MHz [5]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C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>·Hca<sup>-</sup>·C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>では77 Kで36.400 MHz [6]、二価の陰イオンとなっているNa<sub>2</sub><sup>+</sup>ca<sup>2-</sup>では77 Kで35.538 および 34.853 MHz(平均 35.20 MHz) [5]である。これらの事実からDMP-H<sub>2</sub>ca化合物中でH<sub>2</sub>ca分子は電気的にほぼ中性であると考えられる。これも構造解析の結果と一致する[4]。スピン格子緩和時間 $T_1$ は、低周波数側の共鳴線についても高周波数側のそれについてもほぼ同じ値となった(Fig. 3)。これらは格子振動モデル $T_1^{-1} \propto T^n$ でよく説明でき、低周波数側の共鳴線では $n = 2.5$  (Fig. 4)、高周波数側のそれでは $n = 2.4$  (Fig. 5)となった。これらの結果より、プロトンはH<sub>2</sub>ca分子側に局在しているものと思われる。また、TMP-H<sub>2</sub>caの室温より高い温度領域で見られた $^{35}\text{Cl}$  NQRの緩和に寄与するプロトンの運動はDMP-H<sub>2</sub>caでは観測されなかった。

Fig. 1. DMP-H<sub>2</sub>ca の結晶構造 (100 K) [4]

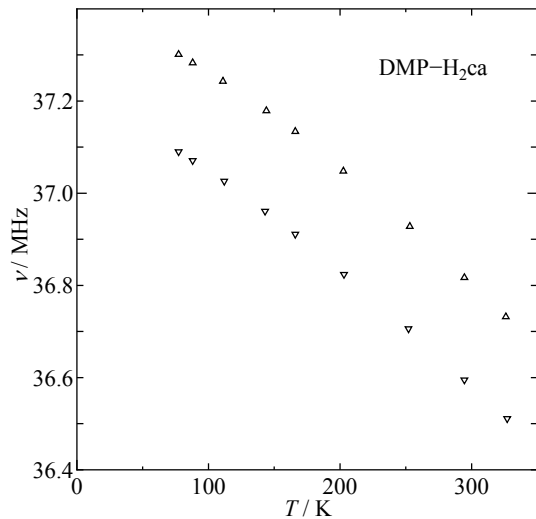


Fig. 2. DMP-H<sub>2</sub>ca の NQR 周波数  $\nu$  の温度変化

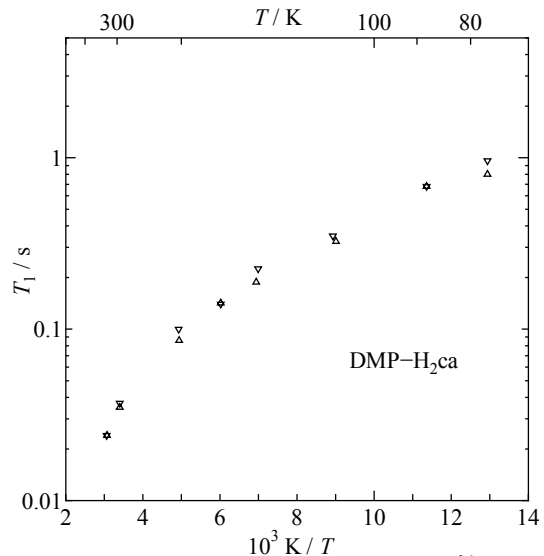


Fig. 3. DMP-H<sub>2</sub>ca のスピン格子緩和時間  $T_1$  の温度変化

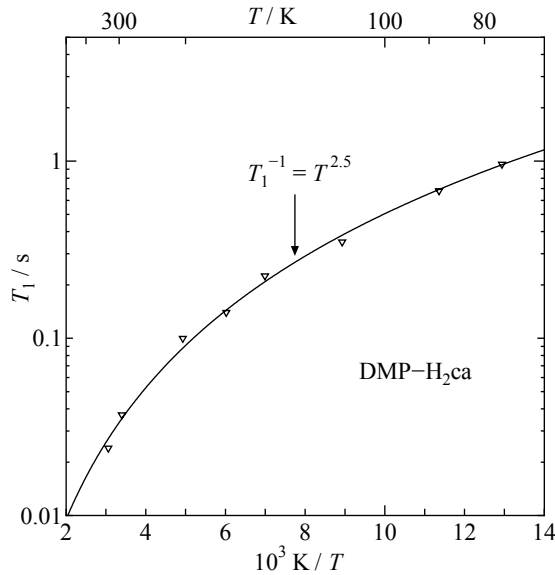


Fig. 4. 格子振動モデルへのフィッティング(低周波数側共鳴線の  $T_1$ )

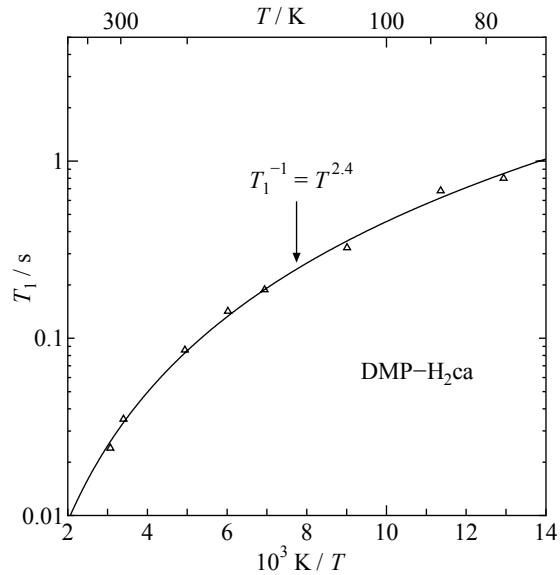


Fig. 5. 格子振動モデルへのフィッティング(高周波数側共鳴線の  $T_1$ )

#### 【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] 第1回分子科学討論会 2007 仙台 2P004.
- [4] M. Prager, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, E. Grech, A. Wischniewski, and M. Zamponi, *Chem. Phys.* **332** (2007) 1-9.
- [5] R. M. Hart, M. A. Whitehead, and L. Krause, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3038-3043.
- [6] T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, and R. Ikeda, *Chem. Phys. Lett.* **329** (2000) 7-14.