

中性子準弾性散乱による包接体 $[N(CH_3)_4][ZnCu(CN)_4] \cdot H_2CCl_2$ の ゲスト分子運動の研究

(東大院総合*、東大物性研**、産総研・計測フロンティア***)
南本 陽子*、○錦織 紳一*、山室 修**、稲村 泰弘**、鈴木 浩一***

【序】 包接体など固体マトリックス中の分子の運動の情報を得る手段として固体 NMR が一般的であるが、中性子準弾性散乱も極めて強力な手法である。NMR と中性子準弾性散乱では、対象とする運動の速さに多少違いがあり、通常この点で NMR の方が有利であるが、NMR の場合、得られる情報は分子回転など方位の変化に関するものが主であるのに対し、中性子準弾性散乱では、方位の変化に関する情報と同時に、拡散運動の移動距離や回転運動の回転半径など運動のディメンジョンに関する情報も同時に得られる点で非常に魅力的な手法である。今回、表題の包接体において中性子準弾性散乱よりゲスト分子運動の知見を得る事を試みたので報告する。

$[N(CH_3)_4][ZnCu(CN)_4] \cdot H_2CCl_2$ は、正四面体4配位構造をとる Zn(II)と Cu(I)の間を CN^- が架橋してできた負電荷を持つダイヤモンド型構造の格子状ホスト $[ZnCu(CN)_4]^-$ の内部のキャビティに、 $N(CH_3)_4^+$ と H_2CCl_2 の2種類のゲストが入った包接体である(図 1)。 $N(CH_3)_4^+$ は運動状態にあると予想されるが、その実態は明らかではない。 H_2CCl_2 も同様で、極性分子であるだけにその動的挙動には興味を持たれる。

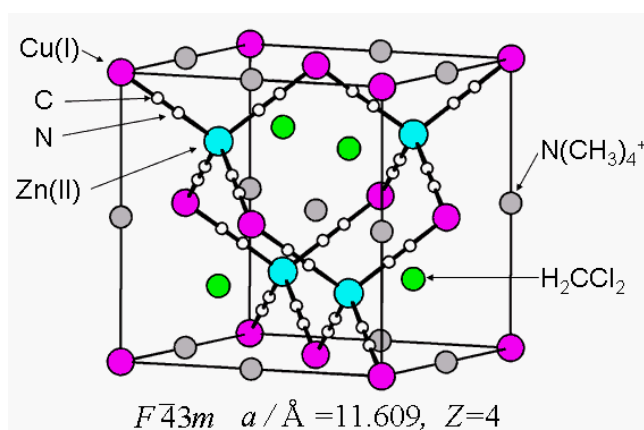


図 1. $[N(CH_3)_4][ZnCu(CN)_4] \cdot H_2CCl_2$ の構造
 $N(CH_3)_4^+$ と H_2CCl_2 は重心位置のみ示す。

【実験】 中性子準弾性散乱の測定には、H 原子の非干渉性散乱断面積が D 原子より遙かに大きいことを利用して $N(CH_3)_4^+$ の運動を選択的に検出するため、 $[N(CH_3)_4][ZnCu(CN)_4] \cdot D_2CCl_2$ の粉末試料を用いた。東大物性研の高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES (日本原子力研究所 改造 3 号炉に設置)、波長 4.22 \AA を用い、試料温度 155 K から 287 K までの 5 点において、中性子の飛行時間 ($5 \mu\text{sec}$ 毎) および散乱角 (10° から 120° まで 1° 毎) に対する強度データの収集を行った。一方、 H_2CCl_2 の運動を選択的に検出するため $[N(CD_3)_4][ZnCu(CN)_4] \cdot H_2CCl_2$ に対しても同様の測定を行った。

【結果と考察】 この包接体の場合、ひとつひとつのゲストが個々のキャビティに収容されているので、並進拡散は考えなくてよい。 $N(CH_3)_4^+$ に対して考えられる運動は次の 2 つである。(1)メチル基回転運動: $N(CH_3)_4^+$ 全体の配向が固定されたまま、各メチル基がその 3 回軸周りに回転をする。この場合、H 原子の運動の回転半径は 1.0 \AA である。(2) 等方回転運動: メチル基が回転運動すると同時に、 $N(CH_3)_4^+$ 全体も等方的に再配向運動をする。H 原子は半径 (a) 2.1 \AA の球面上を等方的に自由回転していると近似できるので、この運動を等方回転

運動と呼ぶことにする。運動モードを特定するために、それぞれの運動モデルから計算された EISF (Elastic Incoherent Scattering Factor) と観測スペクトルから抽出された EISF を比較したところ、等方回転運動が支持された (図 2)。なお、この 2 つの運動モードに対する EISF の差異には、互いの回転半径の差が大きく反映されている。等方回転運動に対する動的構造因子 $S(Q, \omega)$ は式(1)のように表される。この式(1)に装置分解能関数を convolution したものを用いて観測スペクトルに fitting をかけ、各温度における回転拡散係数 (D_R) を求めた。287K の場合を図 3 に示す。このように各温度で求めた D_R の Arrhenius プロット (図 4) より、この回転運動の活性化エネルギーは $4.3(2) \text{ kJ mol}^{-1}$ と求められた。

$$S(Q, \omega) = A_0(Q)\delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(Q) \frac{1}{\pi} \frac{l(l+1)D_R}{[l(l+1)D_R]^2 + \omega^2} \dots\dots \text{式(1)}$$

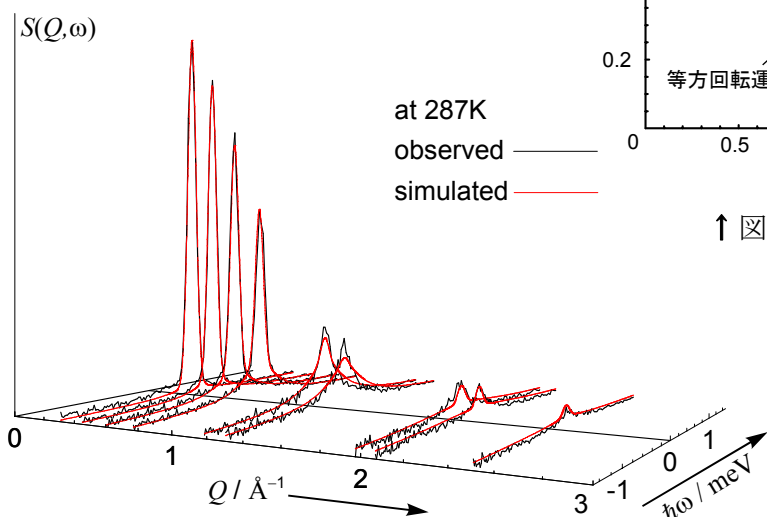
$$A_0(Q) = j_0^2(Qa), \quad A_j(Q) = (2l+1)j_l^2(Qa)$$

j_l : l 次の球 Bessel 関数

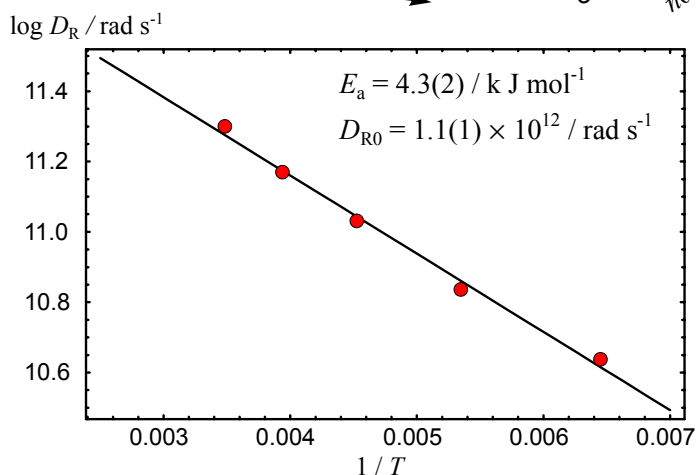
Q : 散乱ベクトル長

a : 回転半径

D_R : 回転拡散係数

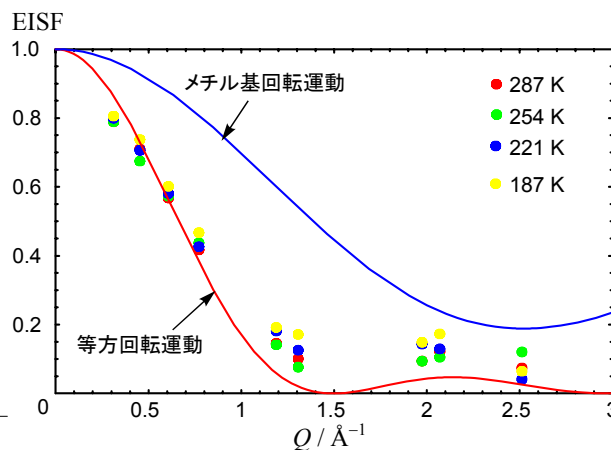


← 図 3. 287 K において観測された動的構造因子 (黒) と fitting より求めた回転拡散係数から計算された動的構造因子 (赤)。



← 図 4. 回転拡散係数 (D_R) の Arrhenius プロット

一方、 H_2CCl_2 の運動は、H 原子の含有量が少ないこと、および運動速度があまり速くないこともあり、良質のスペクトルが得られなかった。しかしながら、EISF の解析からは、等方回転運動よりも一軸周りの回転運動をしていることが示唆されている。



↑ 図 2. ふたつの運動モードの EISF と各温度で観測された EISF。