

## 固体 NMR 緩和時間スペクトロスコピーからみた $\pi$ 共役系高分子のコンフォモダイナミクス

(東工大生命理工\*, 東工大資源研\*\*) ○ 浅川直紀\*, 守 誠一郎\*, 大平 学\*, 矢澤宏次\*, 山本隆一\*\*, 井上義夫\*

### 【序】

高分子結晶や液晶などの高分子凝縮系材料の構造物性相関を議論する場合、結晶・非晶の二元論的な考察だけでなく、凝縮系が形成する素励起状態や、素励起状態から基底状態への緩和過程を考えなければならぬことがしばしばある。例えば、 $\pi$  共役系高分子の発光過程における励起子(エキシトン)の発生および消滅や結晶性高分子材料の準秩序構造などである。これらの素励起状態は材料の物性を微視的な立場から明らかにしようとする場合無視することはできないだろう。

ここでは、励起子ダイナミクスには触れず、分子構造に関する素励起である『Conformon』に注目した。結晶性高分子の中には準秩序構造と呼ばれる、非晶ほどの乱雑さは無いが結晶よりも構造が乱れた中間構造が存在することが知られている。特に $\pi$ 共役系高分子の準秩序構造は結晶中の $\pi$ 電子の広がりに関わってくるため、その存在と静的および動的構造を明らかにすることは電子材料や光学材料の物性機能相関を探る上では重要となる。しかし、結晶中の分子ダイナミクスはその重要性にも拘らず、方法論が非常に限られるため、あまり良く分かっていないというのが現状である。

熱容量、準弾性中性子散乱、核磁気共鳴実験などの手法により、スピンおよび電荷密度波、分域構造(ドメインウォール)、構造不整合等における準秩序構造での分子の集団運動がこれまで研究されてきた。しかし、高分子系での準秩序構造のダイナミクスはこれまであまり研究されてきていない。

そこで我々は幾つかの $\pi$ 共役系高分子に対して核磁気緩和測定を行ない、 $\pi$ 共役系高分子の準秩序構造<sup>1</sup>やさらに $\pi$ 共役系ガラス<sup>2</sup>へ研究の対象を広げ、 $\pi$ 共役系高分子の乱れた構造における高分子主鎖のねじれに関する構造変調波の拡散現象や異常分散性などを明らかにしてきた。その際に、拡散現象(あるいは並進運動)を核磁気緩和測定でとらえる方法の開発<sup>3</sup>も行ったので、その研究成果も述べたい。

### 【実験】

$\pi$ 共役系高分子として結合様式制御型ポリ(4-メチルチアゾール-2,5-ジイル)[HH-P4MeTz]とポリ(*p*-フェニレン)[PPP]を用いた。HH-P4MeTzはHFIPによる再結晶物、PPPは熱トルエン不溶物をそれぞれ粉末状試料として用いた。固体水素核磁気緩和測定には、9.4T, 6.34T, 0.6Tの磁場条件下で飽和回復法を用い、回転系での縦緩和には、マイクロコイル検出器を用いて約10kHz-2MHzのRF強度でスピロック法により行い、局所場条件下での縦緩和にはJeener-Broekaert法を用いた。また横緩和測定には、2パルスHahnエコー法(TPHE)およびCarr-Purcell Meiboom-gill(CPMG)法を用いた均一外部

磁場条件下での測定を行い、Fourierスペクトル法による一次元Bloch-Torrey方程式の数値シミュレーション結果から拡散情報の取得を試みた。<sup>3</sup>さらに、<sup>13</sup>C CPMASと二次元スピンエコー CPMAS法<sup>4</sup>によってHH-P4MeTzの側基のメチル基の化学シフト異方性の測定、その理論的解釈のためにMP2-GIAO法による磁気遮蔽テンソルの計算も行った。HH-P4MeTzに対しては重水素化した[99%, *d*<sub>3</sub>]HH-P4MeTzを合成し、四極子エコー法および二次元交換法によっても分子ダイナミクスを調べた。

### 【結果と考察】

HH-P4MeTzの特異性: 近年、ゼロ価のNi触媒を用いた脱ハロゲン化重縮合により側鎖の結合様式を高度に制御した $\pi$ 共役系高分子が合成され、ランダム体とは異なる物性を有していることが明らかになってきている。我々は、Head-to-head(HH)型のポリ(4-メチルチアゾール-2,5-ジイル)[P4MeTz](*M<sub>w</sub>* ~ 3200)に着目した。この物質は、ランダム体との物性の違いが顕著であり、かつ、類似のポリ(4-アルキルチアゾール-2,5-ジイル)[P4RTz]やポリ(3-アルキルチオフェン-2,5-ジイル)[P3RTh]とは異なり、face-to-face型の $\pi$ スタッキングを結晶中で形成していることがX線回折からわかっている。さらに、 $\pi$ スタッキング層と、二次元的に側鎖のメチル基が高密度に配置した層の二層が交互に積層した特徴的な結晶構造を有している。核磁気共鳴の観点からみると、末端を除くとメチル基のみに水素原子が存在するため、有機化合物でありながら特異な核スピン系のネットワークが形成されている。

HH-P4MeTzおよびメチル基プロトンに重水素化した[99%, *d*<sub>3</sub>]HH-P4MeTzの示差走査型熱量計(DSC)測定の結果より、いずれの試料に対しても300K付近に比熱ジャンプを伴う吸熱ピークが観測された。300K付近の相転移は重水素置換の有無に関わらず観測されており、何らかの融解をとらえていると考えられる。しかし、 $\pi$ 共役系高分子の多くは融点をもたず耐熱性を有することを考慮すると、この相転移は単なる融解ではなく、メソフェーズ的、すなわち、 $\pi$ スタッキングの部分的な融解による準秩序構造の形成であると予想される。

重水素二次元交換NMR: 相転移近傍でのより詳細な分子ダイナミクスを調べるために二次元交換NMR測定を行なってみた。この手法は $\pi/2 - t_1 - \pi/2 - \tau_{\text{mix}} - \pi/2 - t_2$ なるパルスシーケンスを用いることにより $t_1$ での共鳴周波数と $t_2$ での共鳴周波数との相関を調べるものである。時間 $\tau_{\text{mix}}$ の間に、注目する原子が拡散や再配向することにより共鳴周波数が変化することを利用してこれらの運動を検出する方法である。288Kでの実験結果より、分子運動の相関時間( $\tau_{\text{ex}}$ )は6.7ms(147Hz)と求まり、高速なメチル回転以外に非常に遅い運動モードが存在して

いることがわかる。

スピン格子緩和時間の周波数および温度依存性:

HH-P4MeTz の水素核の  $R_1$  の周波数依存性の測定より、観測周波数に対して-0.5乗性が観測された ( $R_1 \sim \omega^{-0.5}$ )。これは古典的な NMR 緩和の理論である BPP 理論から予測される挙動 ( $R_1 \sim \omega^{-2}$ ) と大きく異なる。

この差異は、BPP 理論では局所磁場に対して Debye 型の揺らぎを仮定していることに起因している。したがって、今回の測定で得られた周波数依存性を説明するためには、揺らぎに関する別の関数を考えなければならぬ。現在までに報告されている様々な物質に対する  $R_1$  の周波数依存性のなかで-0.5乗性を示す例が幾つかある。それらの理論的背景は大別すると二つに分けられる。第一の理論は構造不整相での空間依存の秩序パラメータの位相部分、いわゆるフェーズのダイナミクスに対して古典的減衰調和振動子型の動的感受率を仮定するとスピン格子緩和速度の  $\omega^{-1/2}$  性が導かれる。しかし同時に、温度に対しては緩和速度は比例する関係が導かれる。下述するように、HH-P4MeTz の実験では温度上昇に伴い緩和速度の増大は認められなかったため、第一の理論の可能性は否定された。

第二の理論は一次元酔歩モデルに基づく動的感受率の計算に基づいている。その理論の詳細は省略するが、一次元の環境揺らぎを仮定すると-0.5乗の周波数依存性が得られる。帰結として次のような式を得る。

$$R_1 = M_2 \tau_c^{-1/2} (\omega)^{-1/2} (\omega < \tau_c^{-1}) \quad (1)$$

ここで、 $\tau_c$  は分子運動による局所磁場の揺らぎの相関時間である。実験結果に対してフィッティングを行なった結果、 $\tau_c = 0.33 \text{ ns} (3 \text{ GHz})$  の値を得た。この値は二次元交換 NMR から得られた  $10^2 \text{ Hz}$  程度の運動と比較して 7 桁も大きい。trans-ポリアセチレンの場合のように、一次元的な電子のホッピング運動がプロトンの縦緩和を支配する場合、温度上昇に伴って緩和速度の上昇が同時に観測されることが知られている。それとは逆に、我々の P4MeTz に対する実験では温度上昇に伴い緩和速度の低下が観測された。このような状況証拠から、 $R_1$  の値を支配している一次元的な環境揺らぎが二次元交換 NMR でとらえている主鎖周りの遅いねじれ運動と無関係であると考えるのは無理があるように思える。分子運動が Arrhenius 的な熱励起プロセスであると仮定すると

$$\tau_c^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

と書け、さらに温度可変縦緩和速度の測定より、縦緩和速度の周波数依存性は転移点よりかなり高温側まで一次元性を保っていることがわかったので、Eq.1 を用いて

$$(R_1)^2 \propto \tau_c = \exp\left(+\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

<sup>1</sup> S.Mori, Y.Inoue, T.Yamamoto, and N.Asakawa, Phys.Rev, B71, 054205(2005).

<sup>2</sup> N.Asakawa, M.Ohira, K.Yazawa, T.Yamamoto, and Y.Inoue, eprint:arXiv:cond-mat/0507515.

<sup>3</sup> N.Asakawa, K.Matsubara, and Y.Inoue,

となる。したがって、縦緩和速度の自乗 ( $R_1^2$ ) を逆温度に対してプロットすると活性化エネルギーを見積もることができ、実際に  $3.4 \text{ kcal/mol}$  と決定された。これは後述する横緩和の結果や MP2 法による量子化学的な計算値とも一致した。これらの結果から、縦緩和および二次元交換法によってえられた相関時間の大きな相異は、準秩序構造中に存在する構造変調波の異常分散性によって説明できるのではないかと考えている。そのために構造変調波の波としての性質 (伝搬または拡散) を核磁気共鳴でとらえることができないだろうかと考えた。そこで横緩和時間測定を行なってみた。

横緩和時間による拡散測定: CPMG 法は一般には拡散の効果を抑制することができると言われているが、実際にはエコー時間 ( $\tau$ ) を徐々に長く設定することにより徐々に拡散の効果を  $R_2$  値に取り込んでいくことが可能となる。もし拡散がなければ  $R_2$  の値は  $\tau$  に依存せずある値を示す。しかし、HH-P4MeTz の CPMG 測定結果より、 $\tau$  の増加に伴い徐々に拡散の効果が取り込まれてくるため、見かけの  $R_2$  は増大した。さらに TPHE の見かけの  $R_2$  は CPMG の  $R_2$  の増加直線を外挿した点と一致した。 $R_2$  の挙動から、HH-P4MeTz 中に何らかの拡散的運動が存在していることが実験的に証明された。HH-P4MeTz の場合、高分子鎖は分子間相互作用のために鎖そのものの拡散は考えにくい。現時点で我々は構造変調波の拡散を  $R_2$  でとらえているのではないかと考えている。TPHE のエコー減衰は一次の指数関数性を示し、その減衰速度が CPMG エコー減衰速度よりも大きい場合、Robertson が指摘している制限拡散モデルが適用できる。その場合、

$$R_2^{\text{TPHE}} \propto D^{-1} \quad (4)$$

なる関係が成立する。そこで、拡散が熱励起プロセスであると仮定すると、

$$R_2^{\text{TPHE}} \propto D^{-1} = D_0^{-1} \exp\left(+\frac{E_a}{kT}\right) \quad (5)$$

となり、 $R_2^{\text{TPHE}}$  を逆温度に対して片対数プロットすると、その傾きから活性化エネルギーが求められることになる。実際に、TPHE 法により得られた見かけの  $R_2$  値の温度変化はやはり Arrhenius 的であり、活性化エネルギーは  $2.9 \text{ kcal/mol}$  となった。また、4-メチルチアゾールの二量体の量子化学計算では  $3.0 \text{ kcal/mol}$  (MP2/6-31G(d)) となり、前述の縦緩和から求めた活性化エネルギーとほぼ等しいことがわかる。

我々が知る限り、本研究はある一つの運動モードを二つの異なる NMR 方法で検出することにより、フォノン分散を測定した最初の例である。これは、 $\pi$  共役系に特異的な一次元的な環境揺らぎの存在のお蔭であるといえよう。

Chem.Phys.Lett., **406**, 215(2005).

<sup>4</sup> N.Asakawa, M.Takenoiri, D.Sato, M.Sakurai, Y.Inoue, Magn.Reson.Chem., **37**, 303(1999).