



Title	核磁気共鳴による数種の球形分子の液体および固体における分子運動
Author(s)	長谷部, 亨
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24442
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

核磁気共鳴による数種の球形分子の液体
および固体における分子運動

長谷部 亨

学位論文

大阪大学大学院理学研究科
無機及び物理化学専攻提出

1979年

概要

本研究では、四種の球形分子 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$) をとりあげ、DTAによって相関係を明確にし、これにモルフについてNMRの吸収線形と T_g の温度依存性(さらに T_g の圧力依存性も加えて)を測定し、固相・液相における緩和過程と緩和を担う分子運動について考察した。

T_g の圧力依存性の測定を可能にするために300 MPaまでの圧力を目標にNMR用圧力セルを試作した。これは既存の測定装置をあまり変えることなく、小型で取り扱いの簡単さ、そして安価にできることを考慮しBe-Cu合金を材料に円筒クラニフ型のセルを試作した。圧力測定には、マニガニン線の電気抵抗の変化を利用したマニガニンゲージを用いた。これはHeiseゲージによつて200 MPaまで較正した。このマニガニンゲージは試料の中に入れてあるためには、試料は、液体または柔粘性結晶(実

際の測定は、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の沸点温度近辺、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$

および $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の柔粘性結晶相)に限定した。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ については、柔粘性結晶相(α相)の存在を明確にし、吸収線形の温度依存性から並進拡散の ΔH^* ($15.9 \pm 2.5 \text{ kJmol}^{-1}$) と τ_0 ($5.3 \times 10^{-12} \text{ s} \sim 1.2 \times 10^{-13} \text{ s}$) を求めた。液相では、 T_1 = 寄与する運動は並進拡散であることを T_1 の温度および圧力依存性の測定から明確にした。この運動の ΔH^* と ΔV^* は

$$\Delta H_{\text{t}}^* = 2.18 \times 10^{-2} P (\text{MPa}) + 8.42 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_{\text{t}}^* = 25.0 \pm 2.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (245\text{K} - 270\text{K})$$

であった。準安定結晶相(β相)と安定結晶相(γ相)については、メチル基の軸性再配向と分子回転についての ΔH^* , τ_0 を求めた。

		β-phase	γ-phase
Methyl Group	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	$6.80 \pm 0.03 \quad (T_1)$	$6.98 \pm 0.02 \quad (T_1)$
Reorientation	$\tau_0/10^{-13} \text{ s}$	$2.8 \pm 0.2 \quad (T_1)$	$3.0 \pm 0.1 \quad (T_1)$
Isotropic	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	$38 \pm 3 \quad (T_1)$	
Molecular		$33.4 \pm 6.0 \quad (\delta H)$	$37.2 \pm 6.0 \quad (\delta H)$
Reorientation	τ_0/s	$4.8 \times 10^{-19} \quad (T_1)$ $5.4 \times 10^{-17} \quad (\delta H)$ 3.0×10^{-21}	$2.8 \times 10^{-17} \quad (\delta H)$ 4.4×10^{-21}

また、両相共 $T = 50\text{ K}$ 以下で吸収線形および T
 $= \times \text{タル基のトニネル回転の寄与が観測された}。$ しかし、これを定量的に議論することは
 できなかった。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ については、不安定結晶相が温度を
 下げる方向で融点直下に温度幅 1 K で存在す
 ることが明らかになった。この相は柔粘性結
 晶相ではないと考えられる。結晶相では、 20 K から融点まで $\times \text{タル基の軸性再配向運動の}$
 $\pm \text{か NMR の吸収線形によつて観測された}。$ T
 の測定は 77 K 以上で行なったので T 極小は得
 えなか、たが 26.9 K に存在すると推定でき
 た。この運動の ΔH^* としては、それが 2.6 ± 0.3
 kJ mol^{-1} , $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ である。液相では、
 並進拡散の ΔH^* ($8.6 \pm 1.0\text{ kJ mol}^{-1}$) と融解のエニ
 タルヒート ($9.24 \pm 0.05\text{ kJ mol}^{-1}$) とか、ほぼ同じ値
 をもつことは興味がある。

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の柔粘性結晶については、
 T の温度および圧力依存性の測定を行な
 い、相転移に伴なう T のシャンフ^oを利用し、

融解、柔粘性結晶一普通の結晶相転移のP-T
曲線を求め相図を作製した。また、二のP-T
曲線は、Simon-Glatzelの経験式

$$\left. \begin{array}{l} \text{融解} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 4850\} = 1.003 + 1.314 \ln\{T(K)\} \\ C(CH_3)_3NO_2 \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{転移} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 11350\} = 0.0551 + 1.668 \ln\{T(K)\} \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{融解} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 5270\} = 0.9895 + 1.323 \ln\{T(K)\} \\ C(CH_3)_3COOH \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{転移} \quad \ln\{P(\text{atm}) + 5870\} = 0.2435 + 1.496 \ln\{T(K)\} \end{array} \right\}$$

で実測値をよく再現できた。さて、並進拡散および分子回転の ΔH^* , ΔV^* を圧力・温度の関数で

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{\text{t}}^* = 1.15 \times 10^{-1} P(\text{MPa}) + 31.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 90 \text{ MPa}) \\ C(CH_3)_3NO_2 \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta V_{\text{t}}^* = 1.55 \times 10^{-1} T(K) - 2.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290K - 320K) \\ \Delta H_{\text{r}}^* = 1.13 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJmol}^{-1} \quad (90 - 150 \text{ MPa}) \\ \Delta V_{\text{r}}^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (276K - 288K) \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{\text{r}}^* = 7.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 34.4 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa}) \\ C(CH_3)_3COOH \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta V_{\text{r}}^* = 1.50 \times 10^{-1} T(K) - 18.6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290K - 305K) \end{array} \right\}$$

と求まった。 $C(CH_3)_3COOH$ の柔粘性結晶相、液相についでは、 1H -NMRのみならず \times チル炭素、四級炭素の ^{13}C -NMRからも緩和過程と分子運動について考察し、 1H -NMRでは除くことでのき

なか、たカルボキシルフロトンの影響を除いて分子運動を議論できた。その結果は、 ΔH_f° の値として 1H -NMR の常圧下での値 ($35.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) よりも大きい $56.4 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ を得た。液相においては、 \times 4ル炭素の NOE を測定し、 T_1 への純粹な双極子緩和の寄与を求めるとかってきた。これらの結果、 $c(CH_3)_3COOH$ は、液相、柔粘性結晶相において安定な二量体構造をとり、他の非会合性分子の分子回転よりも 2~3 倍ほど大きい分子回転が、 T_1 を支配していることがわかった。

T_1 の圧力依存性の実験から、並進拡散の平均ジャンプ時間が融解を起す時間スケールのパラメーターとなり、どのような状態（圧力と温度によって結晶状態を延長）においても柔粘性結晶では 10^{-7} s のジャンプ時間に達する融解を起すことがわかった。一方、分子回転の相關時間は柔粘性結晶の融解のパラメーターとはなり得ないことも明確になつた。また、 $M(CH_3)_4$ 型分子では、 \times 4ル基の軸性

再配向運動の ΔH^* が柔粘性結晶の有無を決め

る目安になり、M=C, Si を除いては、柔粘性

結晶を形成できないとかわかれ。たゞさうに

$C(CH_3)_3X$ 型分子では、分子の双極子モーメント

の値がその目安になることを明瞭かになった

。

感謝

本研究を行なうにあたりまして、終始、多くの有益な助言をしていただき御指導下さいました千原秀昭教授に感謝致します。

本研究を通して、多くの助言と有益な討論をしていただきました中村亘男助教授に感謝致します。

曾田元博士には、NMRの実験技術・理論を教えていただき、また、多くの助言をいただきましたことに感謝致します。

阿竹徹博士には、多くの助言をいただきましたことに感謝致します。

本研究で用いた圧力セル、および、圧力ゲージの製作にあたりまして、多くの助言と有

益な討論をしていただきました故川井直人教
授、ならびに小野寺昭史講師に感謝致します

研究上、多くの助力をいただきました山本
泰生氏、市村清氏はじめ千原研究室のみなさ
まに感謝致します。

目 次

第 1 章 序 論

1

第 2 章 実 験

5

2.1 NMR 測定装置 および周辺装置

5

2.1.1 CW 法

5

2.1.2 パルス法

7

2.1.3 クライオスタット および 温度制御

9

2.1.4 フーリエ変換 NMR

14

2.2 高圧 NMR

15

2.2.1 NMR 用 壓 力 セ ル

17

2.2.2 試料の精製 および 壓力セルへの

試料注入法

25

参考文献

30

第 3 章 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の分子運動と多形

3.1 序論

31

3.2 実験

34

3.2.1 試料の精製

34

3.2.2 示差熱分析

36

3.2.3 NMR の測定

37

3.3 結果と考察

40

3.3.1 $Si(CH_3)_4$

40

3.3.1.1 DTA と相関係

40

3.3.1.2 NMR の吸収線形と二次モーメント

43

3.3.1.3 固相での T_g と分子運動

54

3.3.1.4 液相での T_g と分子運動

67

3.3.2 $Sn(CH_3)_4$

77

3.3.2.1 DTA と相関係

77

3.3.2.2 NMR の吸収線形と二次モーメント

80

3.3.2.3 結晶相での T_g と分子運動

82

3.3.2.4 液相での T_g と分子運動

85

3.4 まとめ

86

付録 X フル基のトンネル回転による

二次モーメントへの寄与

89

参考文献

96

第4章 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ のスピノン格子緩和時間と

分子運動		
4.1	序論	98
4.2	実験	100
4.2.1	試料の精製	100
4.2.2	常圧下でのNMR(固相, 液相)	101
4.2.3	高圧力下でのNMR (柔粘性結晶相)	102
4.3	結果と考察	103
4.3.1	吸収線形と二次モーメント	103
4.3.2	常圧下でのスピニ格子緩和時間	107
4.3.3	柔粘性結晶相でのスピニ格子 緩和時間の圧力依存性	119
4.3.4	相図	134
4.4	まとめ	140
参考文献		143

第5章 $C(CH_3)_3COOH$ の柔粘性結晶相における

スピニ格子緩和時間の温度依存性

圧力依存性

5.1	序論	145
-----	----	-----

5.2	実験	148
-----	----	-----

5.2.1	試料の精製	148
-------	-------	-----

5.2.2	1H -NMR	149
-------	------------	-----

5.2.3	^{13}C -NMR	151
-------	---------------	-----

5.3	結果と考察	153
-----	-------	-----

5.3.1	1H -NMR	153
-------	------------	-----

5.3.1.1	T_1 の温度依存性	153
---------	--------------	-----

5.3.1.2	T_1 の圧力依存性	162
---------	--------------	-----

5.3.1.3	相図	174
---------	----	-----

5.3.2	^{13}C -NMR	179
-------	---------------	-----

5.3.2.1	化学シフトと吸収線形	179
---------	------------	-----

5.3.2.2	T_1 の温度依存性	183
---------	--------------	-----

5.4	まとめ	197
-----	-----	-----

参考文献	200
------	-----

第6章	まとめ	202
-----	-----	-----

Contents of Figures and Tables

Chapter 2 Experimental	... 5
Fig. 2.1 Block Diagram of CW Apparatus	... 6
Fig. 2.2 Block Diagram of Pulse Apparatus	... 8
Fig. 2.3 Cryostat Assembly	... 10
Fig. 2.4 Block Diagram of Temperature Controller System and Circuit Diagram of dc Current Regulator	... 12
Fig. 2.5 High Pressure NMR Probe Assembly	... 18
Fig. 2.6 The Relation between the Resistance of the Manganin Coil (Manganin Gauge) and Heise Gauge at Room Temperature	... 20
Fig. 2.7 Temperature Dependence of the Manganin Gauge at 0.1 MPa	... 22
Fig. 2.8 Schematic Drawing of the Sample Purification and Injection into the High Pressure NMR Probe	... 26
Fig. 2.9 Diagram of the Apparatus Injecting Sample into the High Pressure NMR Probe	... 28
Chapter 3 Si(CH ₃) ₄ and Sn(CH ₃) ₄	... 31
Fig. 3.1 Differential Thermogram of Tetramethylsilane Showing Existence of the Three Solid Modifications	... 41
Fig. 3.2 Temperature Dependence of the Linewidth of NMR of the α -phase	... 44
Fig. 3.3 Temperature Dependence of the Linewidth of NMR of the β -phase and γ -phase	... 47

Table 3.1 Experimental and Calculated Second Moment

Values	... 48
Fig. 3.4 The Energy-Level Scheme for an Isolated Methyl Group in a Static Magnetic Field	... 52
Fig. 3.5 Proton Spin-Lattice Relaxation Time of Tetramethylsilane; liquid, α -phase, β -phase, and γ -phase	... 55
Fig. 3.6 Semilog Plots of the Magnetization Recovery Rate	... 59
Fig. 3.7 Spin-Lattice Relaxation Time of β -phase; Observed Value, Calculated Value for Overall Molecular Reorientation, and Calculated Value for Methyl Tunnelling	... 61
Fig. 3.8 Spin-Lattice Relaxation Time of γ -phase; Observed Value and Calculated Value for Methyl Tunnelling	... 62
Fig. 3.9 Temperature Dependence of T_1 of Liquid Phase	... 68
Fig. 3.10 Pressure Dependence of T_1 of Liquid Phase at Constant Temperature	... 71
Fig. 3.11 Temperature Dependence of the Activation Volume for Translational Diffusion	... 72
Fig. 3.12 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure	... 74
Fig. 3.13 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Translational Diffusion	... 75
Fig. 3.14 Differential Thermogram of Tetramethylstannane Showing Existence of the Two Solid Modifications	... 77
Fig. 3.15 Temperature Dependence of the Second Moment Values	... 81
Fig. 3.16 Spin-Lattice Relaxation Time of $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; Solid Phase and Liquid Phase	... 83

Chapter 4 $C(CH_3)_3NO_2$... 98
Fig. 4.1 Lineshape of NMR	... 104
Fig. 4.2 Temperature Dependence of the Second Moment Values	... 105
Fig. 4.3 Spin-Lattice Relaxation Time of $C(CH_3)_3NO_2$... 108
Table 4.1 Activation Parameters	... 113
Table 4.2 Comparison of Activation Parameters and Correlation Times at Melting Point for Translational Diffusion in Plastic Crystals	... 117
Fig. 4.4 Pressure Dependence of T_1 of Plastic $C(CH_3)_3NO_2$ at Constant Temperature	... 120
Fig. 4.5 Temperature Dependence of T_1 of Plastic $C(CH_3)_3NO_2$ at Constant Pressure	... 122
Fig. 4.6 Temperature Dependence of Activation Volume for Translational Diffusion	... 125
Fig. 4.7 Temperature Dependence of Activation Volume for Isotropic Molecular Reorientation	... 128
Fig. 4.8 Pressure Dependence of Activation Enthalpy for Translational Diffusion	... 130
Fig. 4.9 Pressure Dependence of Activation Enthalpy for Isotropic Molecular Reorientation	... 131
Fig. 4.10 Phase Diagram of $C(CH_3)_3NO_2$ (Liquid-Phase I and Phase I- Phase II)	... 135
Chapter 5 $C(CH_3)_3COOH$... 145
Fig. 5.1 R/D-Scale	... 147
Fig. 5.2 Spin-Lattice Relaxation Time of $C(CH_3)_3COOH$... 154

Fig. 5.3 Pressure Dependence of T_1 at Constant Temperature	... 163
Fig. 5.4 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure	... 164
Table 5.1 Activation Parameters for Isotropic Molecular Reorientation at Some Typical Pressure Conditions	... 166
Fig. 5.5 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Isotropic Molecular Reorientation	... 167
Fig. 5.6 Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at the Melting Point	... 169
Fig. 5.7 Pressure Dependence of the Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at Constant Temperature	... 170
Fig. 5.8 Temperature Dependence of Activation Volume for Isotropic Molecular Reorientation	... 171
Fig. 5.9 Phase Diagram of $C(CH_3)_3COOH$ (Liquid-Phase I and Phase I- Phase II)	... 175
Fig. 5.10 Temperature Dependence of Lineshape of ^{13}C -NMR of Plastic $C(CH_3)_3COOH$... 180
Fig. 5.11 Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Time of $C(CH_3)_3COOH$ Quaternary Carbon, Methyl Carbon, and Calculated Value (Solid Line)	... 184
Table 5.2 Comparison of Activation Parameters for Isotropic Molecular Reorientation in Plastic $C(CH_3)_3COOH$... 188
Fig. 5.12 Temperature Dependence of Nuclear Overhauser Effect of Methyl Carbon	... 193
Fig. 5.13 Temperature Dependence of T_1^{DD} and T_1^{obsd}	... 195

第1章 序論

結晶性物質は、イオン性、分子性、金属性物質の三つに分類できる。分子性物質は、不活性気体のような单原子分子から高分子までの種々の分子から形成される。これらの分子は、普通、Van der Waals 力で、また、あるものは水素結合によって結びついている。これらの分子性物質は、ガラス状態も形成するが、本研究では、結晶、特に低分子有機化合物に限定して研究の対象とした。相転移は、分子性物質に共通してみられ、これは分子配向の変化（普通、分子配向の融解が転移と呼ばれる、分子の重心規則度の融解が「融解」と呼ばれている。）ばかりでなく、分子運動の変化によっても起る。球形分子から成る物質は、融点直下に分子回転の自由度が凍結していな配向的に無秩序な結晶相（しかし、ニジマは自由回転ではなく束縛回転である。）を有

するものが多々。このような結晶相は、回転結晶相 (rotator phase) とか、柔粘性結晶相 (plastic crystal phase) とか、配向的無秩序結晶相 (orientationally disordered crystal phase) とかいう名称で呼ばれている。柔粘性結晶とは, Timmermans [J. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18, 1 (1961)] によつて初めに命名され, Aston [J. G. Aston, "Physics and Chemistry of the Organic Solid State" Wiley, New York, 1, 543 (1963)] や Staveley [L. A. Staveley, Ann. Rev. Phys. Chem., 13, 351 (1962)] によつて, これらの物質の一般的な性質がまとめられている。柔粘性結晶の特徴をあげると, 結晶構造は, fcc, bcc, そしてhcp のように対称性のよい構造をとる。融解のエントロピー $-T$ は $2.5R$ ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) よりも小さい。可塑的流れ (plastic flow) がみられ, 構造欠陥が多く (defect structure), そして粘性 (molecular mobility) を示す。また, 自己拡散係数 (D) が, 普通の結晶 ($D \sim 10^{-15} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) にくらべて数倍大きい (柔粘性結晶の場合, 融点近くで $D \sim 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ であり, 液体では $D \sim 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ のオーダー)

一である。）。さるに、高分解能NMRにおいては、液体と同じように化学シフトを観測される。以上のような特徴から、柔粘性結晶相は、普通の結晶と液体の中間状態として分子運動と相転移（特に融解）のメカニズムを研究する対象としては興味のもたられる結晶状態である。

固体におけるNMRのスピニ格子緩和時間(T_1)の温度依存性には、しばしば T_1 の極小が観測される。また、吸収線形には運動による尖鋭化も観測される。これは、NMRの測定時間スケールが比較的大きい分子運動の時間スケールに合致しており、NMRが分子運動、特に、大きい分子運動の研究には非常に適した実験手段であることを示している。今までのNMRの実験では、温度のみを実験変数としていたのが多い。このようにして得られた活性エネルギーは、温度と共に変化する体積に対するものであり、定容積の実験の必要性があった。このために、圧力を実験変数にとり

る実験の必要がある。温度と圧力を自由に設定するこにより、分子運動の活性化過程におけるパラメータ (ΔH^* , ΔS^* , ΔT^*) を得ることができる、相転移等のメカニズムを熱力学的に議論できる。しかし、圧力を実験変数にとるような実験は技術的に困難さを伴ない、実験装置も大規模で費用のかかるものであつた。

本研究では、既存のNMR測定装置をあまり変えることなく簡単に、また、安価にてきることを考慮して円筒型の圧力セルを試作した。これを用い、四つの球形分子 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$, そして $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ をとりあげ、固体・液体における分子運動、および、これらと柔粘性結晶との結びつきについて、 π の圧力依存性、 π と吸収線形の温度依存性を測定し研究を行なった。

第2章 実験

2.1 NMR 測定装置 および 周辺装置

2.1.1 連続波 (CW) 測定法

NMR 吸収線形の測定は、Robinson型発振検波器¹⁾を用い 11 MHz および 12 MHz の固定周波数で行なった。この測定装置のブロック図を 2.1 図に示す。用いた磁石は、JN-310 型電磁石（日本電子）で、磁極径は 300 mm 、磁極間隔は 60 mm である。吸収線形は、 33 Hz の磁場変調をかけながら磁場掃引をし、一次微分形を記録した。この時使用したロッケイン増幅器は、タイフ²⁾ 9401 (Ortec Brookdeal) であり、記録計はモデル SP-H3 (理研電子) である。

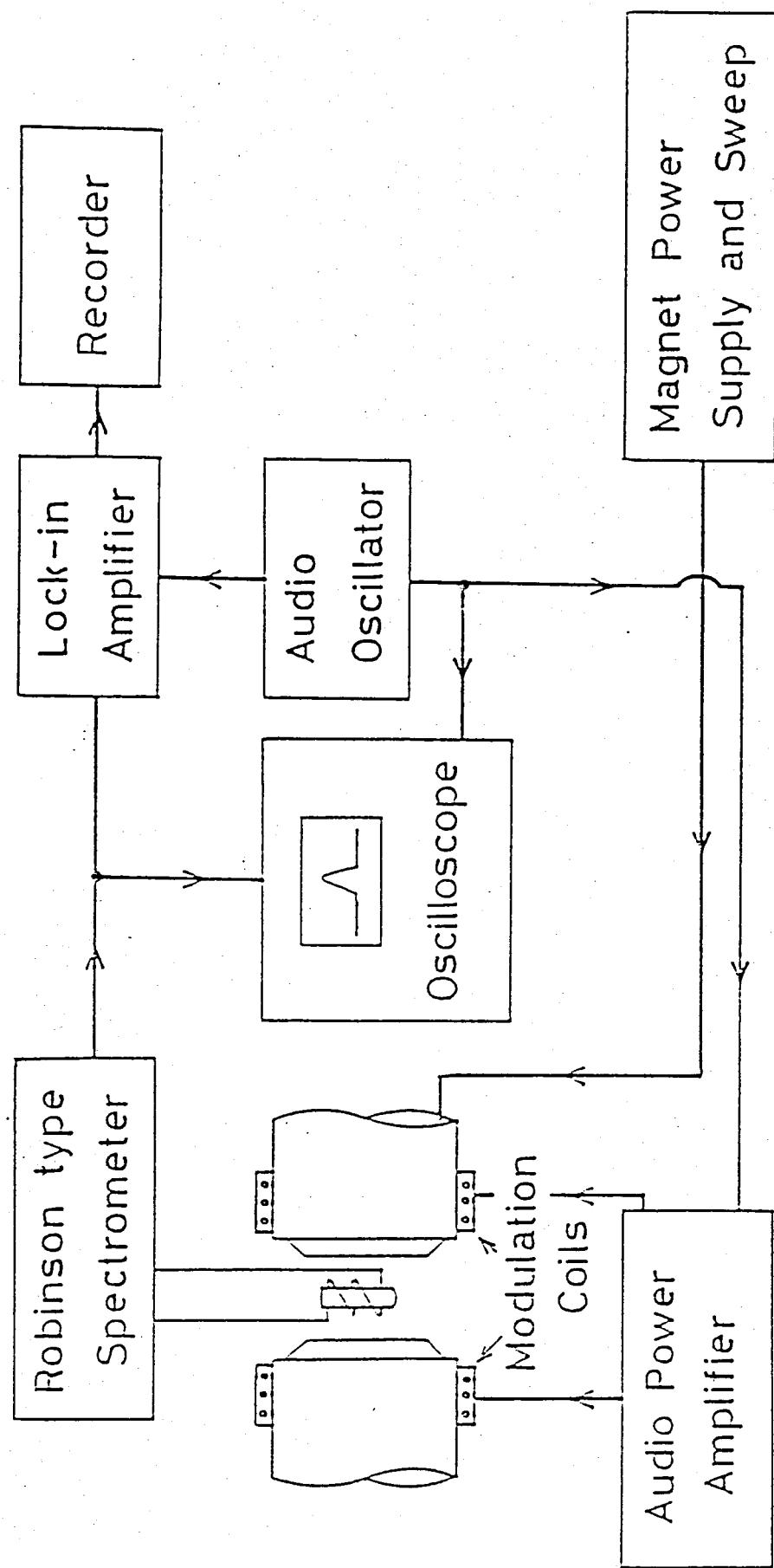


Fig. 2.1 Block Diagram of CW Apparatus

2.1.2 パルス法

この実験で用いたNMRパルス法の測定装置のブロック図を2.2図に示す。磁石はJM-360型電磁石（日本電子）を用いた。この磁石の磁極径は、300mmであり、磁極間隔は65mmである。スピニ格子緩和時間(T_1)測定のためのパルス系列は、パルス発生器26G1, 26G2, 26G3(Tektronix)を組み合わせて作り出した。パルス間隔は、ユニバーサルカウンターTR-5502A(タケダ理研)を用いて測定した。rfゲート、移相器、rfパワーアンプは、市村氏の製作²⁾したものである。NMRの自由誘導減衰(FID)は、フリニアニア³⁾PA-620(Arenberg)およびビーティオアンプWA-600-E(Arenberg)を用い、コヒーレンス検出を行なった。また、用いたシニクロスコープは、モデル465(Tektronix)とモデル5542(菊水電子)である。 T_1 は反転回復法($\pi-\pi/2$ パルス系列)と、多重パルス飽和法($(\pi/2)_{comb}-\pi-\pi/2$ パルス系列)によって測定した。

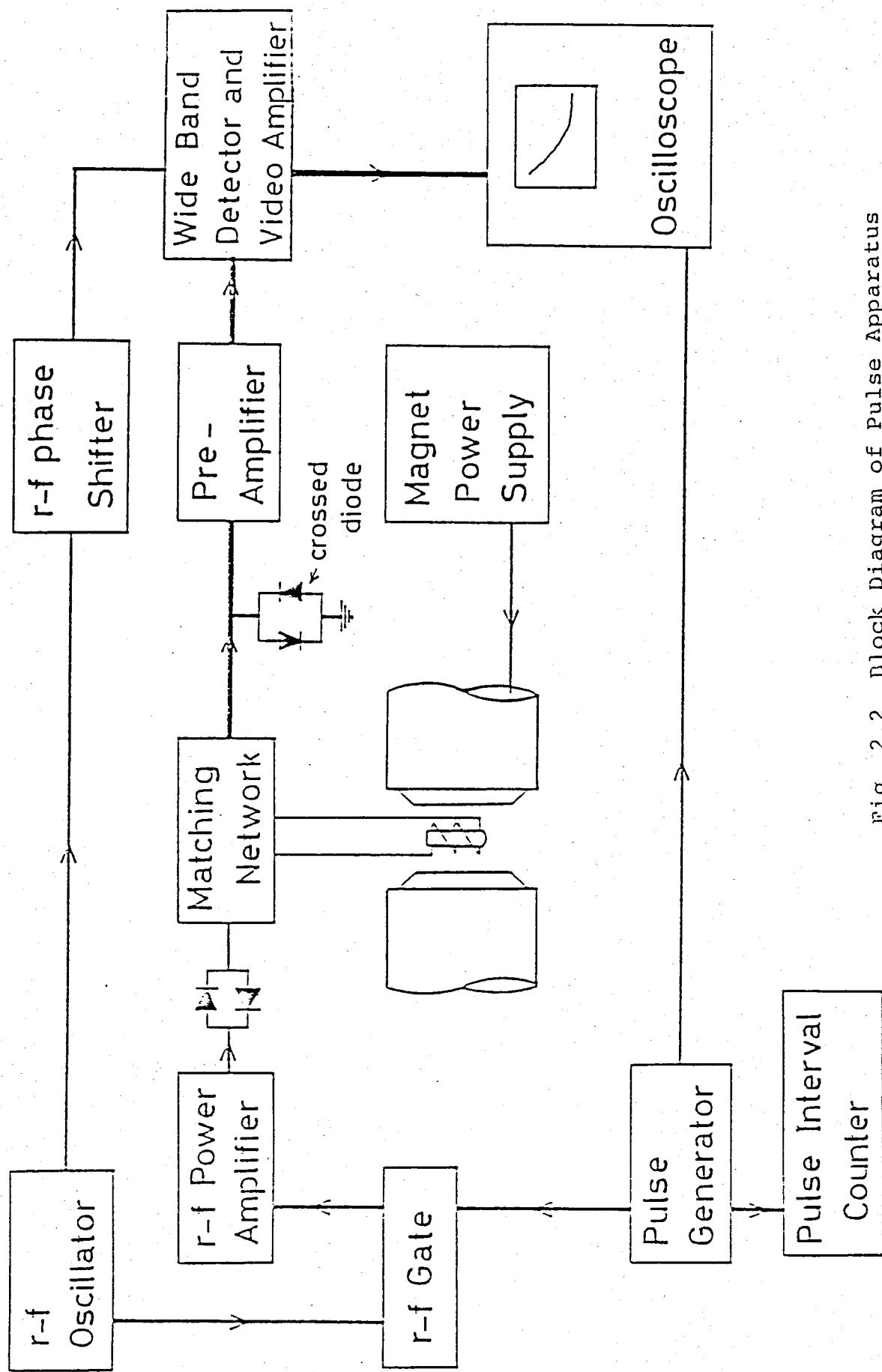


Fig. 2.2 Block Diagram of Pulse Apparatus

2.1.3 クライオスタットおよび温度制御
 この実験で用いたクライオスタットの簡略図を2.3図に示した。アルファベットによつて表示した部分は次のとおりである。a, 温度制御用クロメルP-コニスタンタン熱電対；b, rfコイル；c, ガラス製試料管；d, 試料の温度測定用クロメルP-コニスタンタン熱電対；e, ヒーター；f, 銅製シールドカン；g, 冷却伝達用銅棒；h, 冷却用液体チッ素；i, テフロニ製スペーサー；A, 热電対；B, 分光器への接続用BNC型プラグ；C, 液体チッ素注入用管；D, 热電対(d)用導管；E, ヒーター(e)用導線；F, ガラスデュワー
 ヒーター(e)は非磁性のKARMA線(B.S. #36, Driver-Harris)を銅製シールドカン(f)のまわりに無誘導に巻きつけ全抵抗を室温で約50Ωとした。
 寒剤用の液体チッ素は注入管(c)を通して補充する。この注入管(c)はSUS-27ステンレス管(厚さ0.2mm、外径15mm)である。BNC型プラグ(B)は同軸にした2本のSUS-27ステンレス管(

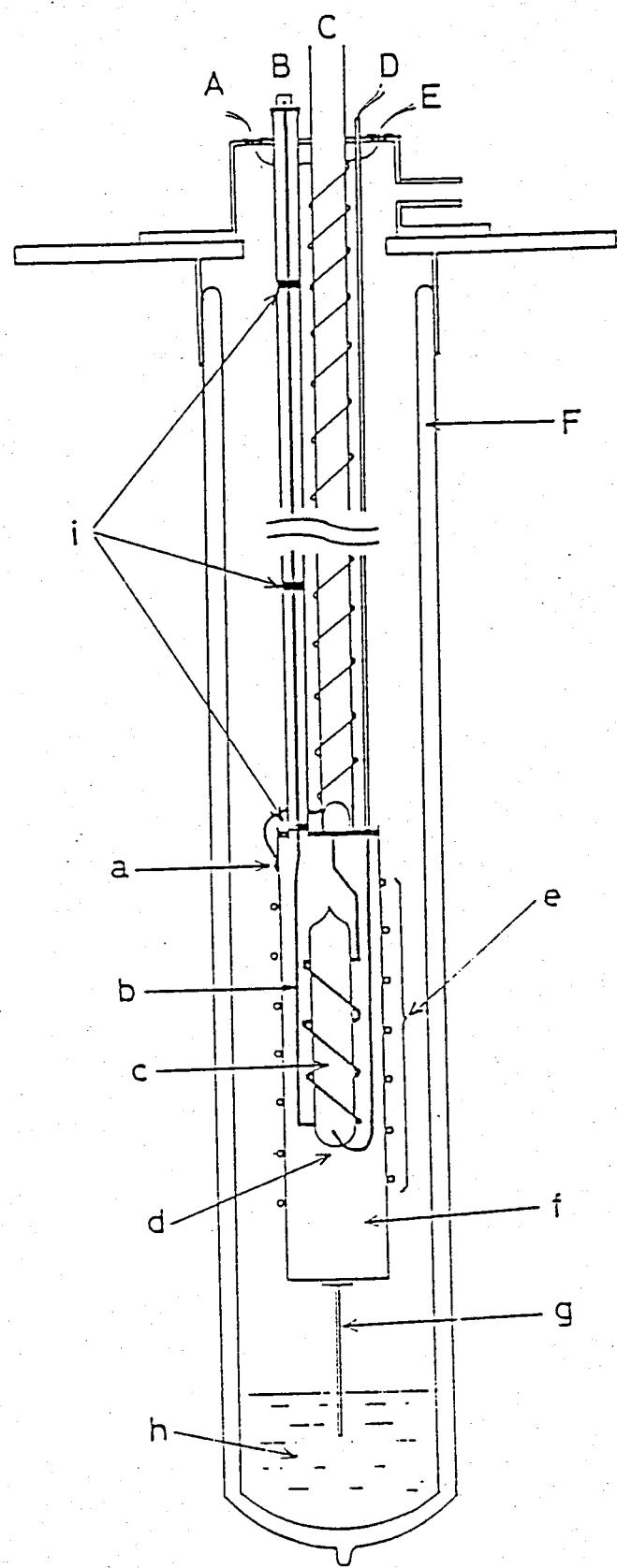


Fig. 2.3 Cryostat Assembly

厚さ 0.2 mm, 外径 10 mm の毛のま外側に, 外径 2 mm の毛のま内側にした同軸管) を通して試料管(c)のまわりの rf コイル(b)と接続してある。試料の温度は熱電対(d)によって測定した。また熱電対の起電力はデジタルマルチメーター TR-6656(タケダ理研)を用いて測定した。

クライオスタットの温度制御はミリボルト発生器 I-8160/5(大倉電気), マイクロボルトメータ - AM-1001(大倉電気)と自作の可変定電流発生器³⁾の組み合わせで行なった。温度制御のブロッカ回路および可変定電流発生器の回路図を2.4図に示す。このシステムはミリボルト発生器によって設定した温度とシールドカソンの温度差をミリボルト発生器によって検出し, この差をマイクロボルトメーターを用いて OP-アンプ($\mu A 741$)の動作電圧まで増幅しこの差がなくなるまでヒーターに電流を流す方法である。また温度が上昇し過ぎると電流が流れなくなり冷却伝達用銅棒(g)を介して液体ナトリウムにまで冷される。ヒーター用

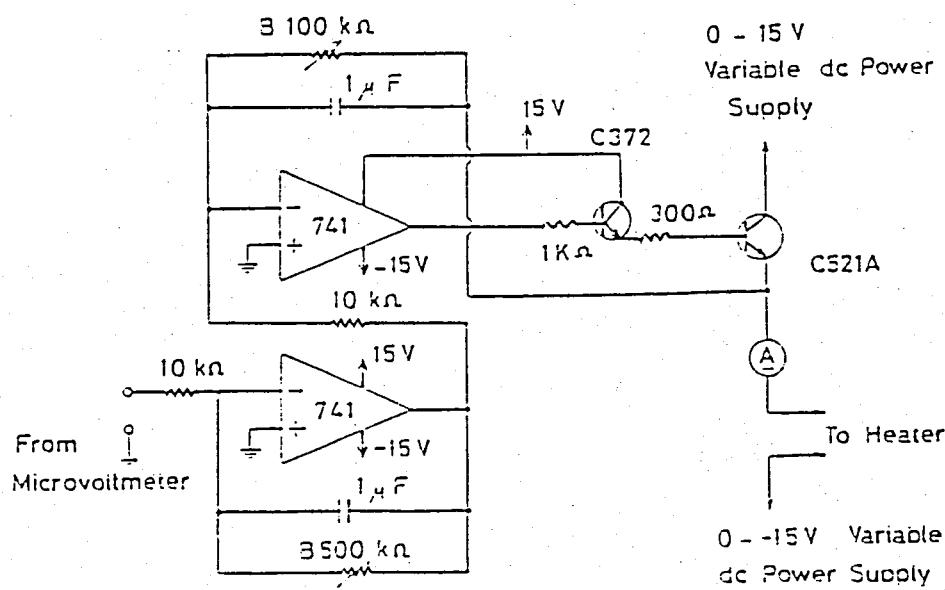
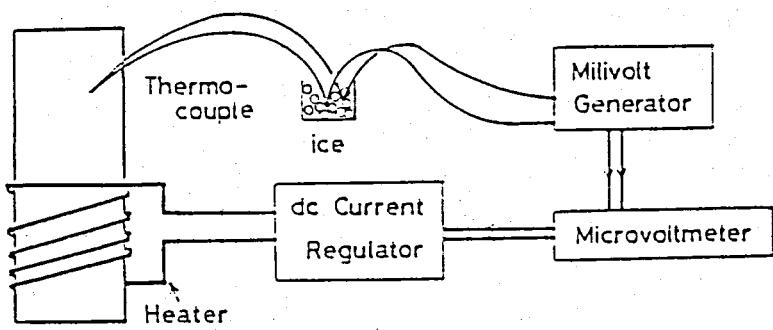


Fig. 2.4 Block Diagram of Temperature Controller System and Circuit Diagram of dc Current Regulator

電流のコントロールにはベース電流の大きさを
 ますむパワートランジスター 2SC521A (東芝)
 を用い op-アンプの出力を 2SC372 (東芝) で
 ドライブして 2SC521A のベース電流をかけ
 だ。ヒーターには 0~0.6 A までの範囲で電流
 を流すことができ、ヒーター部でのパワーは
 最大 18 W である。この装置によつて ±0.1 K 以
 内で温度制御を行なつた。

2.1.4 フーリエ変換NMR

フーリエ変換 NMR の測定はパルスフーリエ変換 NMR⁴⁾ JNM-PFT-60 (日本電子) を用い、測定周波数 15.036 MHz で $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の ^{13}C 核について行なった。 $^{13}\text{C-NMR}$ の測定にはプロトニカ・フーリエ変換法とプロトニデカ・フーリエ変換法を用いた。ラジオ波の周波数測定には周波数カウンター 5381A (Hewlett Packard) を用いた。試料の温度は温度制御システム VT-3C (日本電子) を用い、ガスフロー法によつて $\pm 1\text{K}$ 以内で制御し、デジタルマルチメーター 3465A (Hewlett Packard) による銅コニスタン熱電対の起電力測定から決定した。フーリエ変換は JFA-10 システム (日本電子) を用いて行なつた。静磁場の固定は外径 10 mm の試料管に ± 3 に試料を入れた外径 8 mm の試料管を入れ、これを二つの試料管の間に重水を入れ、二の ^2H 核の NMR ロック (外部ロック) によつて行なつた。

2.2 高圧 NMR

高圧力下での NMR の測定は Purcell、Benedek 等⁵⁾によって始まり、現在イギリス、アメリカ、オランダ等で行なわれて いるが、その装置は大規模なものである。本研究では今まで使用して いたクライオスタットや電磁石その他の周辺装置を変えることなくそのまま簡単に測定できるように留意し、分子性物質の分子運動に変化を与えるに充分な圧力 300 MPa までを目標に構造の簡単な円筒状クラニフ型のセルを試作した。この NMR 用セルには非強磁性材料かつ硬度が高い Be-Cu 合金を用いた。また、我々の研究対象としている物質は多くの多くが室温で液体として存在しているので、試料中の酸素を除く必要がある。できれば真空中で試料の蒸留、脱ガスさらにはセル内にそのまま封入できれば理想的である。そこで試作したセルへのサンプリングを真空中で行なえるよう、その装置も製作した。(2.2.1) 節で試作した NMR 用圧力セルについて、(2.2.2)

節 2 の サニ フリ ニ ク の 装 置 に つ い て 説 明 す

る。

2.2.1 NMR 用 壓 力 セ ル

材料の Be-Cu 合金（住友特種金属）は次の
ような成分組成であった； Cu 97.57%、Be
1.86%、Co 0.27%、Fe 0.16%、Ni 0.01%
。2.5図に試作した NMR 用 壓 力 セ ル の 形 状 と 構
成を示す。この NMR 用 壓 力 セ ル は 内 径 12 mm
一部電極プラグの差し込み部分が 19 mm である
。外径の一一番小さいところで 24 mm、最大の
ところで 36 mm、長さが 260 mm の同軸円筒型で
ある。工作にあたっては総ての部分で面取り
をしたが特にシリニタ一内部の隅、角の部分
は応力集中を防ぐために R 付面取りを行な
った。工作後 Be-Cu 合金の耐圧性能を高める
ために次のようないずれかの熱処理を行なった。
590 K
の電気炉中にて約 3 時間熱し、火からそのまま
室温まで徐冷した。この処理は析出硬化
処理で 112 kg/mm^2 以上の引張り強度を期待でき
る。圧力セルの耐圧は以上のようないずれかの熱処理を
行なった後には内径外径比がどの目安となる
。この比はセルのどこかの部分で ± 1.9 以上である

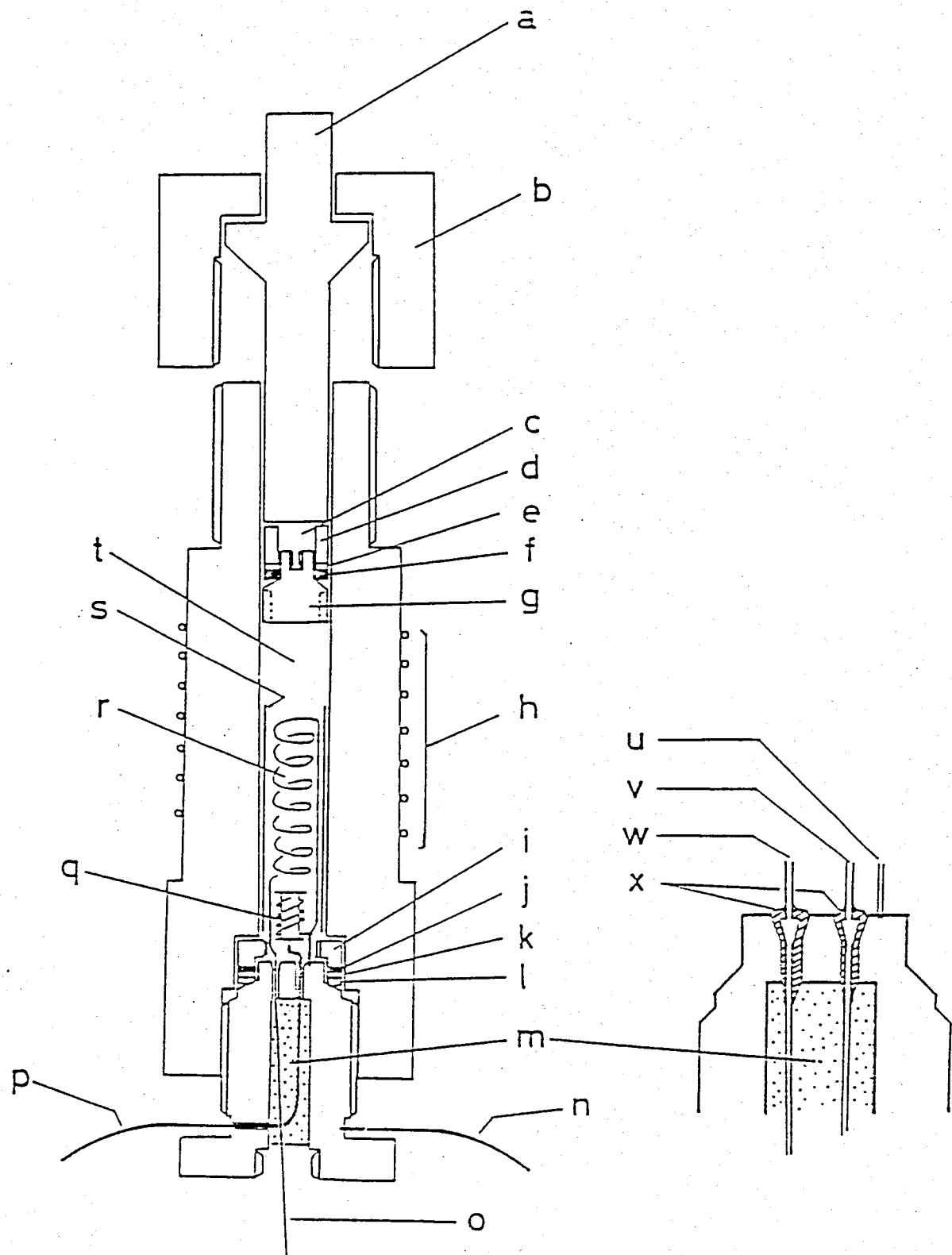


Fig. 2.5 High Pressure NMR Probe Assembly

リ本研究での圧力目標までは充分に耐える構造である。

圧力の測定にはマンガニン線の電気抵抗の圧力変化を利用するマンガニンゲージを用いた。このマンガニンゲージは安価に製作できるにとかかわらず焼鈍等の処理を充分に行なえば圧力変化に対し直線的で可逆的であることが知られていろ。我々はこのマンガニンゲージに絹被覆マンガニン線(B.S. #38、東京特殊電線) 5mを径2mm長さ8mmのテフロンボビンにゆるく巻きつけたものを使用した。このボビンに巻きつけたマンガニン線を390Kまで17時間真空焼鈍を行ない、数回の加圧操作処理を行なった後に大阪大学基礎工学部川井研究室のHeiseゲージによつて200MPaまでの較正を行なつた。室温での較正結果を2.6図に示した。

●印は加圧方向、○印は減圧方向でのHeiseゲージとマンガニン線の電気抵抗の読み値をプロットしたものである。100MPa以下で減圧方向に、最大0.03Ω程度の抵抗値の履歴をみたが

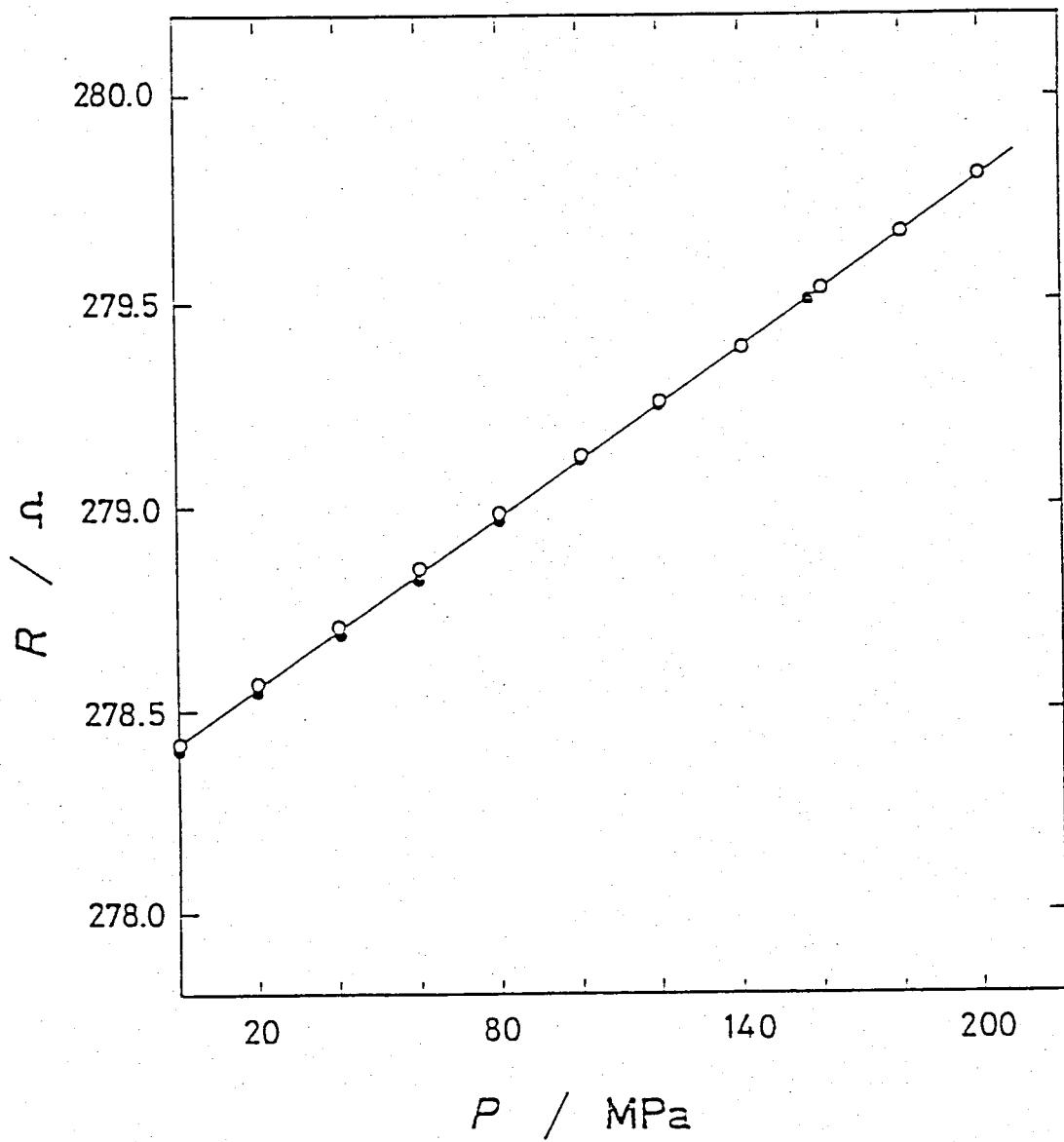


Fig. 2.6 The Relation between the Resistance of the Manganin Coil
(Manganin Gauge) and Heise Gauge at Room Temperature

100 MPa 以上では可逆的であった。マニガニンゲージの温度依存性は室温附近ではあまりみられないが室温以外では著しい⁷⁾。我々は温度変化の実験も同時に行なうためにさらにマニガニンゲージの温度較正を行なった。このマニガニンゲージの電気抵抗の温度依存性を 2.7 図に示した。我々は種々の温度でのマニガニンゲージの較正ができるなかつたので Wang が報告しているマニガニン線の圧力係数の温度テストの結果⁸⁾ (298 K から 473 K の温度範囲で圧力係数の違いは 2 % である。) を利用して、我々の使用したマニガニンゲージの種々の温度での圧力依存性は室温のときと同じく直線的で傾きが等しいとみなして実験を行なった。温度較正は各試料のサンプリングの前に毎回行なった。マニガニン線の電気抵抗は 0.01Ω の分解能をもつデジタルマルチメーター TR-6656 (タケダ理研) を用いて直読した。電気抵抗の 0.01Ω の変化はこのマニガニンゲージで 1.4 MPa に相当するのでこの誤差はさけられぬ

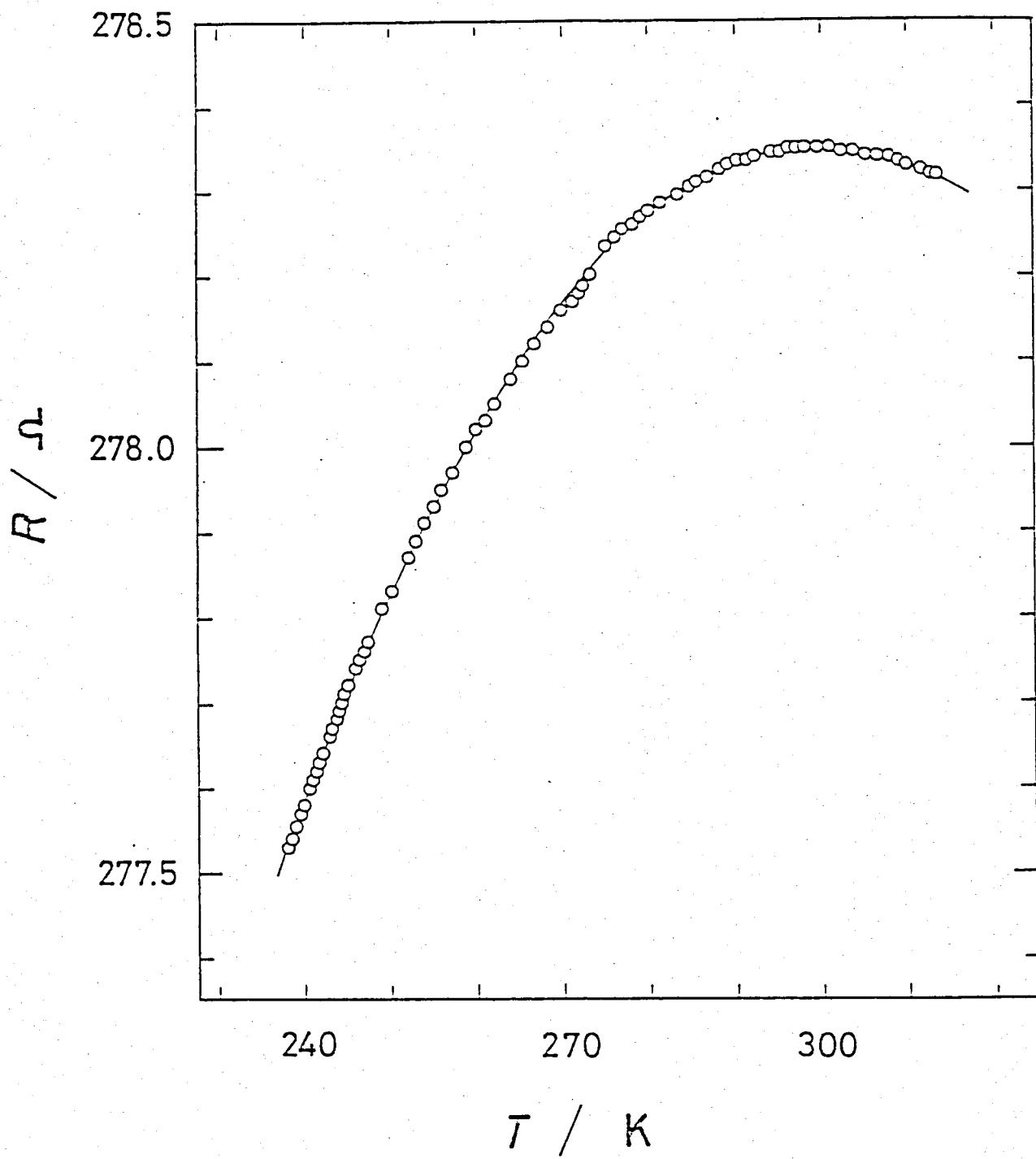


Fig. 2.7 Temperature Dependence of the Manganin Gauge at 0.1 MPa

い。圧力測定の際、圧力セルは $\pm 0.1\text{ K}$ 以内で温度制御を行なっていったので、 $\pm 0.1\text{ K}$ の温度変化に対する抵抗変化は、較正温度範囲内で無視できるが、このマニガニニゲージの測定誤差を $\pm 2\text{ MPa}$ とした。

2.5図に示した圧力セルの電極プラグの電極の絶縁部(X)には、測定試料が液体の場合にアラルダイドスタンダード #400B (Ciba Geigy) を用い、柔粘性結晶の場合には、エホキシハテXD580 (Ciba Geigy) を用いた。さしに、電極リードの部分(m)は、アラルダイドスタンダードを用いて充填した。接着剤であるアラルダイドが試料に溶解する心配があるので、液体試料であるテトラメチルシリジン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) に固化したアラルダイドを二昼夜浸して $^{13}\text{C-NMR}$ 分析を行なったが、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の ^{13}C 核のみの信号であった。溶解したと仮定してもそれは NMR クォートの 1 イズレベル以下であるために、過大に見積っても 0.1% 以下である。

パッキンは電極プラグの部分に試料室側

から Be-Cu 合金の引き抜き用リング(i)、テフロ
ンワッシャー(j)、Be-Cu ワッシャー(k)、銅ワッ
シャー(l)を順々に用い、ピストン部には試料
室側からテフロンワッシャー(f)、Be-Cu ワッシ
ャー(e)、Be-Cu サポート(d)を用いた。ピスト
ンの頭部には引き抜き用のネジを切ってお
た。rf コイルとシリニダ一壁との電気的接触
を防止するため rf コイルの外側をテフロン
チューブによって保護した。試料の温度は、
圧力セルの外側で絶縁テープによってセルと
電気的絶縁をした熱電対を密着しそれを発泡
スチロールでおおい測定した。

温度コントロールは、無誘導に巻いた KARMA
線(B.S. #36, Driver Harris)ヒーター(g)とデュエ
ービンの底に入れた液体チッ素とによつて制御
した。また、制御用システムは(2.1.3)節で述
べたものである。

圧力セルへの試料注入は次節(2.2.2)にお
いて述べる。

2.2.2 試料の精製および圧力セルへの試料

注入法

試料精製およびNMR用圧力セルへの試料注入装置の概略図を2.8図に示した。これは図に示したような形状の外径20mmのガラス容器3コ(A,B,C)と液体試料で10mlのところに印をつけた外径12mmのガラス容器(D)とガスクロマト分析用の試料2~3ml入る外径6mmのガラス容器の部分とのラインからNMR用圧力セルに試料を入れ真空中でピストンを差し込むことのできる装置(F)から構成されている。高压NMRの実験で用いた試料は、次のような手順でサンプリングを行なった。あらかじめ分別蒸留なり分取クロマト法で精製した試料をガラス容器(A)中にてモレキュラーシーブ(3A~4A)を用い脱水した。このモレキュラーシーブは500K、真空中でガイスラー管によって、気体が検出されなくなるまで加熱精製を行なったものである。ガラス容器(A)中にて脱水した試料は、真空蒸留によりて容器(B)に移される。

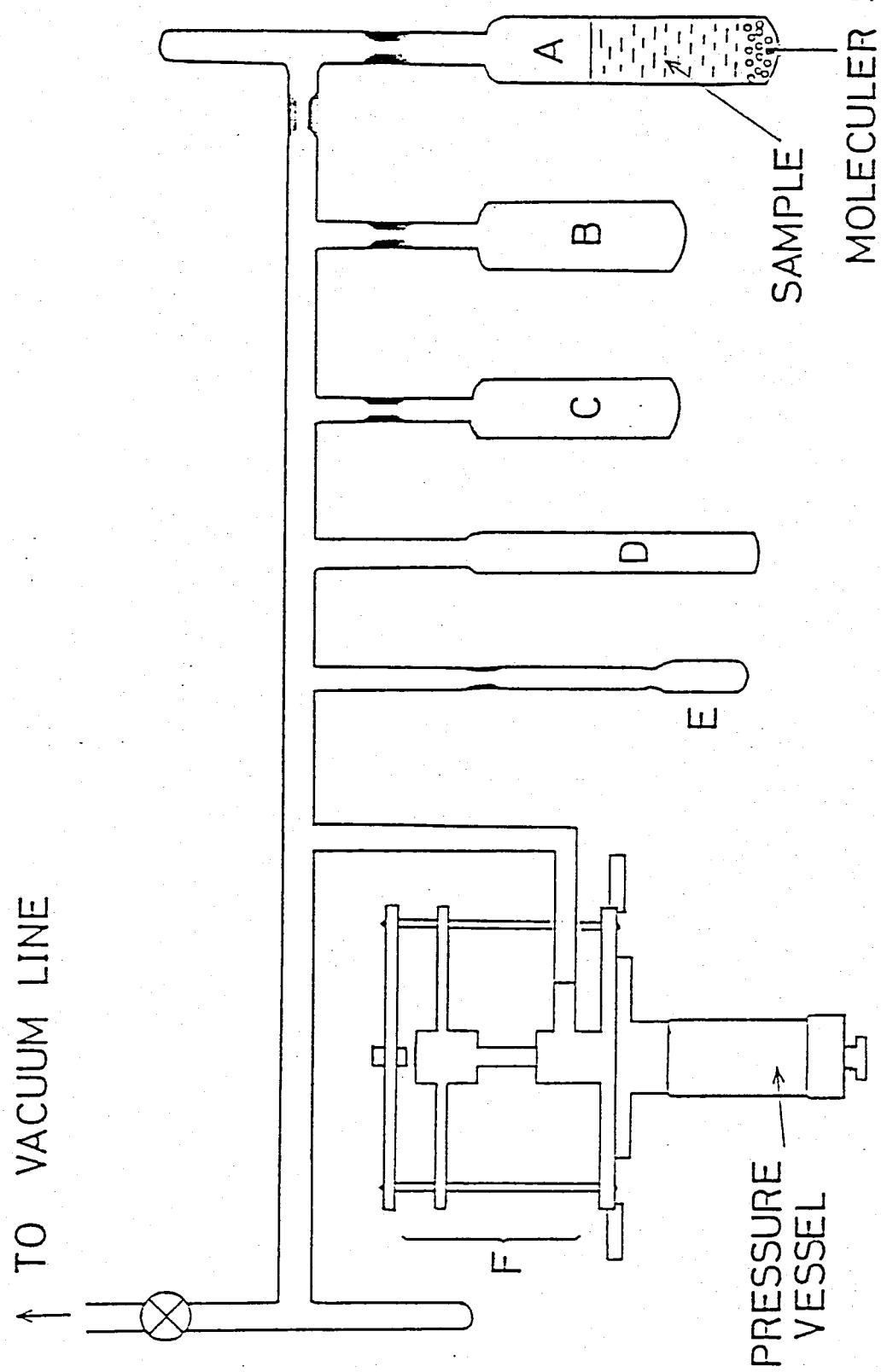


Fig. 2.8 Schematic Drawing of the Sample Purification and Injection into the High Pressure NMR Probe

ニニで普通一般に行なわれる凝固一吸引一融解の方法で脱ガスを行ない、之に、真空蒸留によつて容器(c)に移す。次に、試料を容器(E)に約1mlとりガスクロマト分析用に、次に、容器(D)に約10mlとり高压NMRの測定に用いた。各ガラス容器は、蒸留毎に肉ためのヒニロでガスバーナーで封じ切った。容器(D)から圧力セルへの試料注入は、装置(F)を通して行なう。装置(F)の構造を2.9図に示した。この装置は、真空中で圧力セルに試料注入、ピストン挿入の操作ができるのが特徴である。真空系と外部との接触部は、フッ素ゴムのO-リング(h,i,j; hとjはJIS-B2401-P16, iはP-12)である。日本バルカ一工業)を用いて密閉した。ピストンは、(2.2.1)節で述べたハリキニゲをセットし、引き抜き用ネジを利用して同軸のサポーター(b)と(c)によつてNMR用圧力セルの入口に支えておく。(a)は、このとき、サポートが真空系に引き込まれるのを防ぐための止めネジである。試料の蒸留による注入か

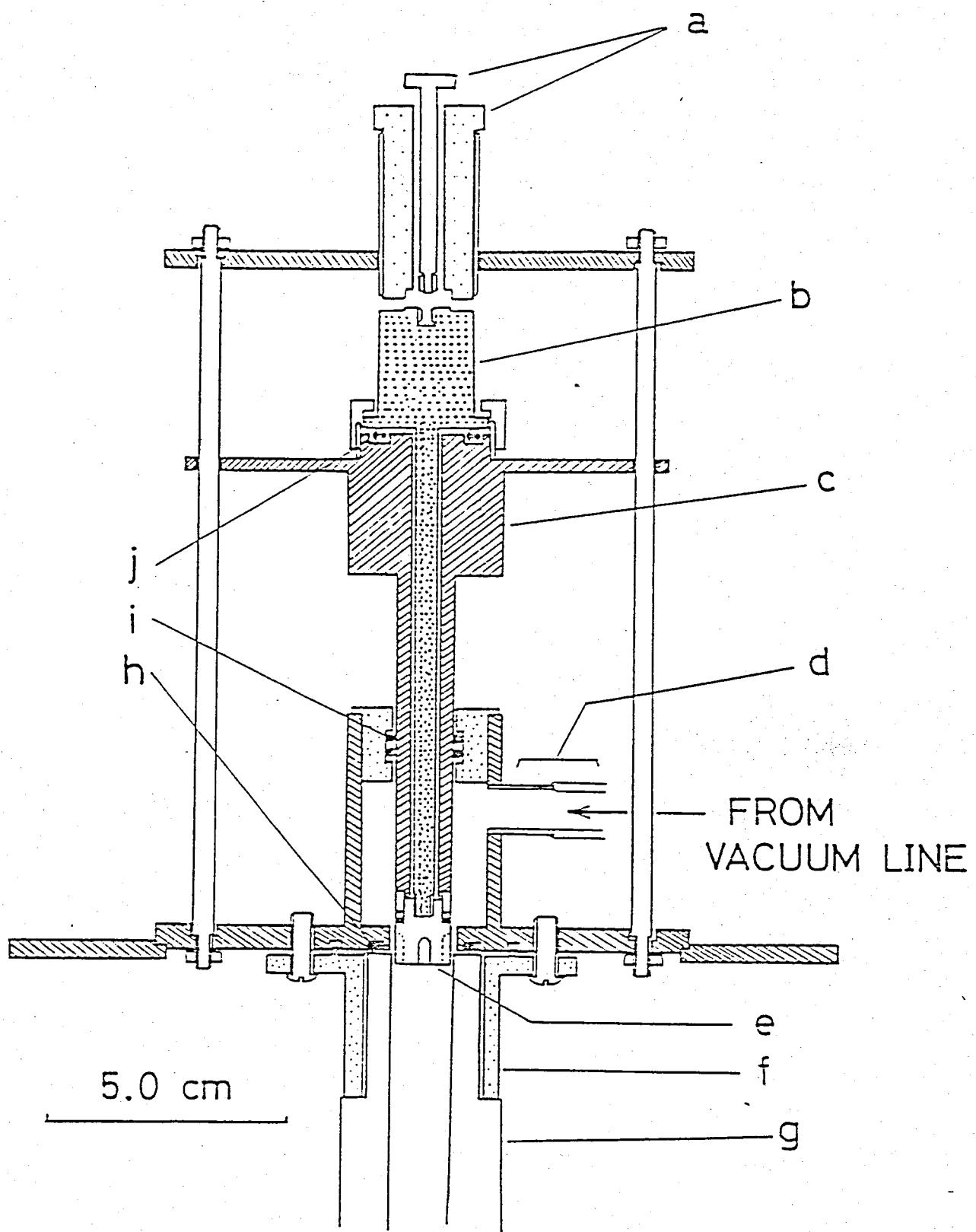


Fig. 2.9 Diagram of the Apparatus Injecting Sample into the High Pressure NMR Probe

完了したところでサポーター(b)と(c)を押し込
 み、ピストンを充分に差し込んでサポータ
 (b)をまわしてピストンを切り離す。サポータ
 の外径は、NMR用圧力セルのシリニダー内
 径よりも幾分小さくした。次に、NMR用圧力
 セル(g)のアダプター(f)を取りはずし、ピスト
 ンプランジャーをセル内に差し込み、37オフ
 レス台(ゴン)油圧機)によって室温で目的
 の圧力を加える。その後、2.5回のクラップ(b)
 を固定し(2.1.3)節で述べたクライオスタット
 に取りつけて測定を行なった。

References

- 1) F.H.Robinson, Rev. Sci. Inst., 36, 481 (1959)
- 2) K.Ichimura, G.Soda, and H.Chihara, to be published.
- 3) Transistor Gijutsu Henshybu "Jitsuyo Denshikairo Hand Book (1)"
CQ-Press, Japan (1978)
- 4) T.C.Farrar and E.D.Becker "Pulse and Fourier Transform NMR"
Acad. Press, New York and London (1971)
- 5) G.Benedek and E.M.Purcell, J. Chem. Phys., 22, 2003 (1954)
- 6) E.Tatsumoto, H.Fujiwara, and T.Okamoto, Nippon Butsuri Gakkai
Shi, 22, 593 (1967)
- 7) L.H.Adams, R.W.Goranson, and R.E.Gibson, Rev. Sci. Inst., 8,
230 (1937)
- 8) C.Wang, Rev. Sci. Inst., 38, 24 (1967)

第3章 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の分子運動と

多形

3.1 序論

$\text{M}(\text{CH}_3)_4$ 型分子 ($\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) は, Timmermans の提唱する¹⁾ 球形分子 (globular molecule) に属する。この球形分子は, その分子形状から分子全体の等方的回転運動の凍結していない結晶相—柔粘性結晶相—を有すものが多々。この結晶相は, 融解のエントロピー (ΔS_m) が非常に小さく ($20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下), 分子の自己拡散を観測される。また, 高分解能 NMR では, 化学シフト²⁾ を観測することができるのが特徴であり, 融解現象と分子運動の関係を研究するには興味ある結晶相である。

$\text{M}(\text{CH}_3)_4$ 型分子の中では, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ がその代表的なもので, 140.02 K の転移点から 256.53 K ($\Delta S_m = 12.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の融点までが, この柔粘性結晶相³⁾ である。しかし, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 以外の場合には

同じ球形分子でありながら柔粘性結晶相の存在が報告されていない。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ については、熱容量測定^{4), 5)}, NMR^{6), 7)}, 赤外線吸収スペクトル⁸⁾等の実験によつて種々の研究結果が報告されてゐるが、熱容量測定とNMRの報告の中で結晶相については、つじつまの合わない点がみられる。すなはち, Aston等による熱容量測定⁴⁾では、結晶相として準安定相と安定相の二つがあり、いつれも柔粘性結晶ではないと報告してゐるが、Smithの行なったNMRの吸収線形測定⁶⁾では、これらの相に対応する結晶相での研究として報告しているが、融点、吸収線形の温度依存性の振舞に矛盾点がみられる。

ここのでは、この $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ をとりあげ、示差熱分析(DTA)によつて相関係を明さかにするとともに、これらの相での分子運動(特に、メチル基の再配向、分子全体回転、並進拡散等)について広幅NMRの実験から考察する。また、試作したNMR用圧力セルを用ひ

→ 液体 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の沸点近辺 ($\sim 300\text{K}$) におけるス
ピノン格子緩和時間(T_1)の圧力依存性の測定から
分子回転と並進拡散の分離を行なった。

3.2 実験

3.2.1 試料の精製

テトラメチルシラン, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (Merck) は, 3回の真空蒸留の後, 凝固一吸引一融解法によつて脱ガスを行ない内径 8 mm のガラス管に真空封入をした。さらに同じものをもう一つ(これには熱交換をよくするために, 6.6 kPa の He ガスを入れた。)用意した。この二つの試料については, NMR 測定の結果にとの相違は, 認められなかつた。

試料のガスクロマト分析を行なつたが, 試料中の不純物は検出されず, 空気と試料の比一千の裾を不純物と考えても純度は 99.9 モル% 以上である。ガスクロマト分析に用いたカラムは, 10% QF-1 (Chrom. W(AW) 8-100 mesh) である。

テトラメチルスズ, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ (高純度化学工業) は, テトラメチルシランと同様に 3 回の真空蒸留を行ない, 凝固一吸引一融解法によつて脱ガスを行なつた。これを内径 10 mm のガ

ラス管に真空封入した。試料の純度は、ガスクロマト分析によつて決定し、99.8モル%以上であつた。

3.2.2 示差熱分析

示差熱分析装置は、千原研究室で製作したもの用いた。温度測定は、クロメルP-コニスタニタニ熱電対を用い、示差熱は、酸化アルミニウムの温度を基準にして行なった。このときの酸化アルミニウムの温度、および試料との温度差を270°Cレコーダーを用いて同時に記録した。試料の冷却および加熱は、0.3~0.5K/分の速さで行なった。

3.2.3 NMR の測定

吸収線形の測定は、Robinson 型分光器を用い
11 MHz の共鳴周波数で行なった。T₁ の測定は
、先に述べたパルス法によつて 10 MHz の共鳴
周波数で行なつた。

3.2.3.1 固体状態での測定

テトラメチルシランについでは、DTAによ
り明らかにした各結晶相について、吸収線形の測定を20Kから(α相については159Kか
ら)それまでの融点まで行ない、 T_g の測定を
 β 、 γ 両相について融点まで行なった。 T_g の測
定は、反転回復法と多重パルス飽和法によっ
て行なった。液体ヘリウム温度領域での測定
に用いたクライオスタットは、赤木氏の製作
⑨したものである。

テトラメチルスズの場合は、吸収線形の測
定を20Kから融点まで、 T_g の測定を77Kから
融点まで、多重パルス法によって行なった。

3.2.3.2 液体状態 \bar{v}° の測定

テトラメチルシランの試料自身の蒸気圧の
もとでの T_f の測定は、過冷却の 166K から 310K
まで行なひ、 T_f の圧力依存性は、60 MPa まで
245K から 305K の範囲を 5K の温度間隔で、多
重バルス飽和法によつて測定した。

テトラメチルスズの場合は、試料自身の蒸
気圧のもとでの T_f の測定を、過冷却の 182K か
ら 244K まで、反転回復法によつて行なつた。

3.3 結果と考察

3.3.1 Si(CH₃)₄

3.3.1.1 DTA と相関係

今までに報告されていた二つの結晶相に加えて、我々は、DTAによって融点直下に不安定結晶相の存在を明らかにした¹⁰⁾。3.1図は、三つの結晶相の存在を示すDTAチャートである。三つの吸熱IV(166K), V(171K), VI(174K)は、それぞれ α , β , γ 相の融点に対応する。ここで言う α , β , γ とは、我々が命名をし直したものである。命名に対する混乱をさけるために、我々の命名とそれぞれの文献で使用されている命名を以下に整理した。

unstable phase	metastable phase	stable phase	
	α	β	Aston
	α	β	Shinoda
α	β		Smith
		β	Albert
		β	Durig
α	β	γ	this work

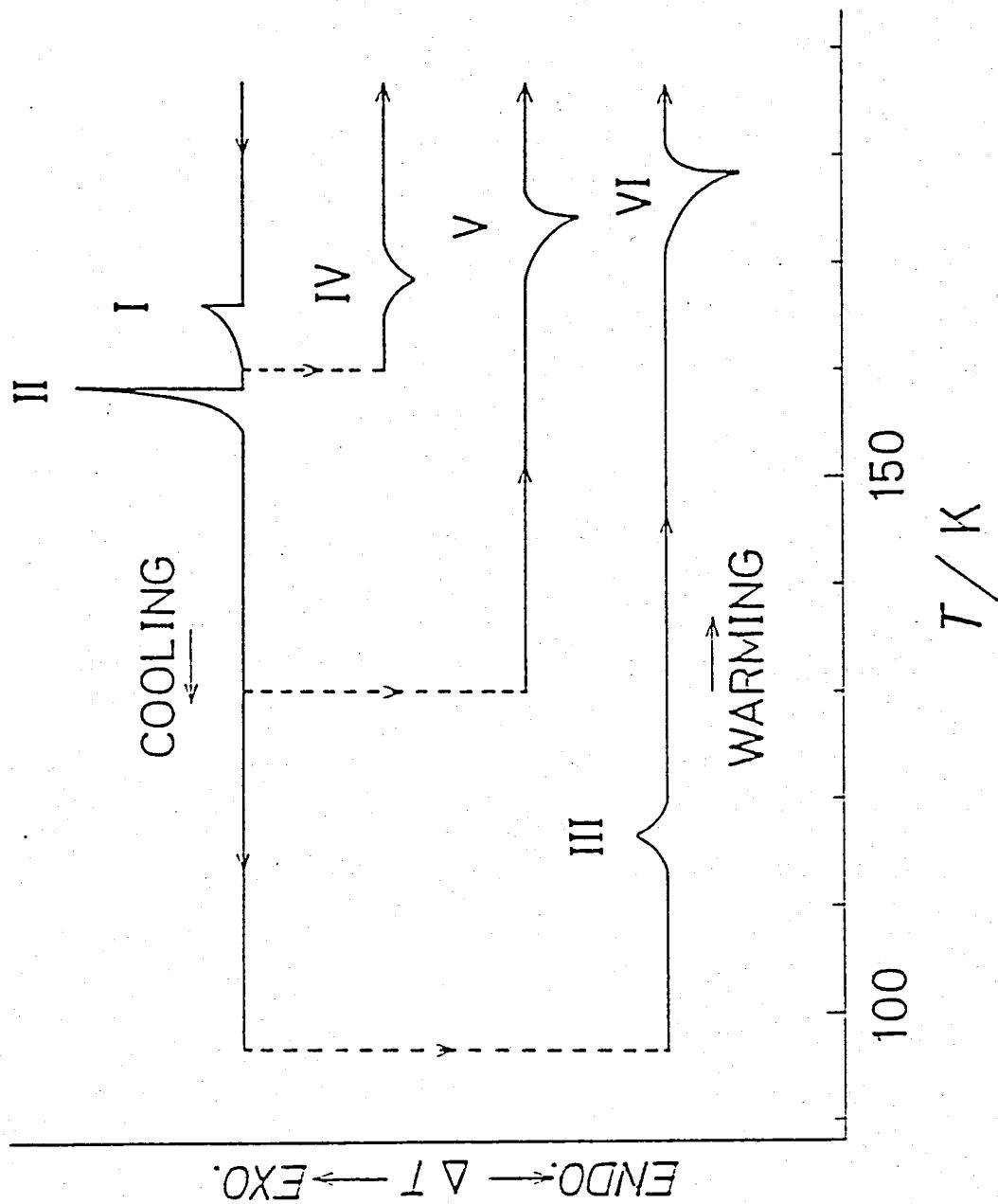


Fig. 3.1 Differential Thermogram of Tetramethylsilane Showing Existence of the Three Solid Modifications

Existence of the Three Solid Modifications

ピークⅠは、液体から α 相への凝固であり、ピークⅡは、 β 相への単純な転移である。 β 相は、120Kをこえて温度上昇しない限り20Kまでは充分に安定である。 α 相の融点は、166Kであり、最近、我々の研究室で行なった熱容量測定の結果¹²⁾は、融解熱(ΔH_m) 790 Jmol⁻¹であり、融解のエントロピー $-4.73 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であった。これは明らかに、 α 相が柔粘性結晶であることを示している。状況は、 CCl_4 の場合¹²⁾とよく似ている。さらに高圧力下でのDTAの研究は¹³⁾、この α 相が20 MPa以上の圧力の下では融点直下で最も安定な結晶相であることを報告している。

3.3.1.2 NMR の吸収線形と二次モーメント

又相 線幅 (δH) の温度依存性を 3.2 図に示した。 δH は、159K の 130mG から 165K の 80mG まで徐々に減少し融解に達する。この尖鋭化の過程は、柔粘性結晶中の並進拡散（自己拡散）の逐次励起を意味している。この並進拡散による線幅の尖鋭化を解析するのに，Kubo と Tomita の理論¹⁴⁾によると断熱的極限の条件での公式

$$(1/T_2')^2 = (4a^2 \ln 2 / \pi) \tan^{-1} \{ \pi \tau / (4T_2' \ln 2) \} \quad (1)$$

を用いた。ここで $(1/T_2')$ は、吸収線形の半値幅を意味し、 τ はこの運動の相関時間である。また、 a^2 は並進拡散の起る前の二次モーメントである。実測した δH は、吸収線形の微分形のピーカ・ピーカ幅であるので、(1) 式を δH を用いて以下のよう書き改めた。

$$\tau = \left\{ 4 \ln 2 / (\pi \gamma_p \delta H) \right\} \tan \left\{ \pi \delta H^2 / (4a^2 \ln 2) \right\} \quad (2)$$

ここで γ_p はプロトンの磁気回転比であり、 a^2 の値には、3.1 表に示した β 、 γ 相の分子全体の等方的再配向運動が充分に励起したときの

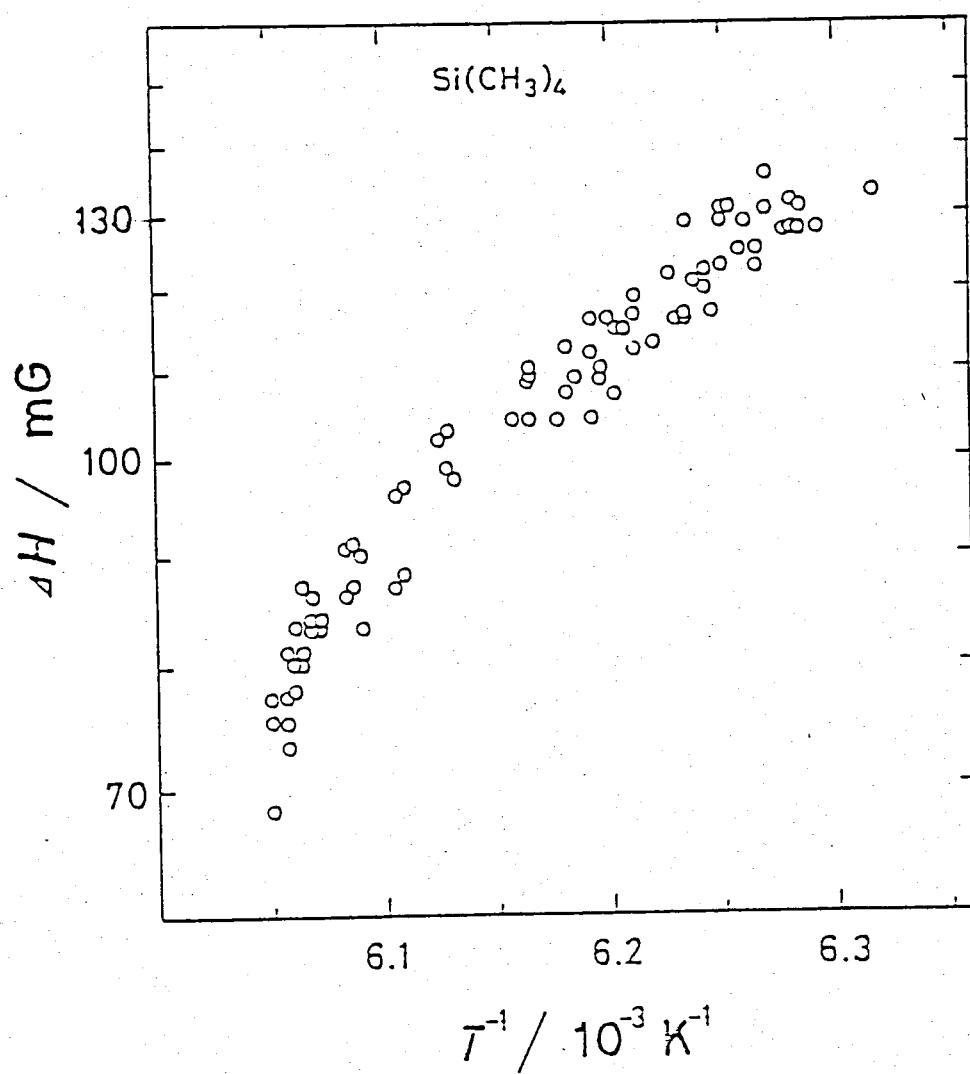


Fig. 3.2 Temperature Dependence of the Line-width of NMR
of the α -phase

実測値 0.87^2 を用いた。 τ の温度依存性は、

Arrhenius 型

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (3)$$

を仮定して求めた並進拡散の活性化エントラルピー $-\Delta H^*$ と τ_0 の値は、それだけれど $\Delta H^* = 15.9 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$, $\tau_0 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s} \sim 1.2 \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。Smith が ΔH の温度依存性から求めた ΔH^* ($25.7 \pm 1.8 \text{ kJ/mol}^{-1}$)⁶⁾ を報告してあるが、我々の結果よりもかなり大きい。 $\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H^*/RT)$, ΔH^* と融解のエントラルピー $-\Delta H_m$ の比をみると、我々の結果は、誤差を考慮して $\Delta H^*/\Delta H_m = 17.0 \sim 23.3$ となる。一方、Smith の結果は $30.3 \sim 34.8$ となり、Suga 等²⁾ がいくつかの柔粘性結晶で得た τ の比 ($12.5 \sim 13.0$) と比較すると、いつれも大きい。むしろ Nachtrieb 等¹⁵⁾ が金属单体につけて報告している τ の比 (16.5) に近い。柔粘性結晶の中でも並進拡散の ΔH^* が比較的小さな $C(CH_3)_4$ ($25.1 \sim 33.5 \text{ kJ/mol}^{-1}$)^{16), 17)} に比べても $Si(CH_3)_4$ の場合の ΔH^* が小さく、小さいことにも興味ある。

β および γ 相 SH の 温 度 依 存 性 を 3.3 図 に 示
した。●印が β 相で、○印が γ 相である。温
度上昇に伴なつて二段階の尖銳化がみられる
。50 K付近の低温側の尖銳化では、7.8 Gから
5.9 Gまで減少し、 β 相の 140 K付近 (γ 相では
150 K付近) の二番目の尖銳化ではさらに減少し
て 2.9 Gになる。低温側の尖銳化は、結晶相の
違ひに鈍く、高温側の尖銳化は、結晶相の違
ひを明確に表わしている。低温側の尖銳化は
, メチル基の量子力学的トンネル回転から Si-
C 軸まわりの再配向運動への変化に關係し,
高温側は分子全体の等方的再配向運動に關係
していると考えられる。これらは 3.1 表に示し
たように、メチル基の軸性再配向が充分に励
起した場合の二次モーメント $8.4 \pm 1 G^2$ と 60~
140 K の温度領域での実測値 (β 相では 9.2 ± 0.4
 G^2 , γ 相では $8.9 \pm 0.6 G^2$) とかよく一致してい
ることから説明される。また、高温側の尖銳
化の後には、分子全体の等方的再配向運動の
励起により分子内の二次モーメントへの寄与

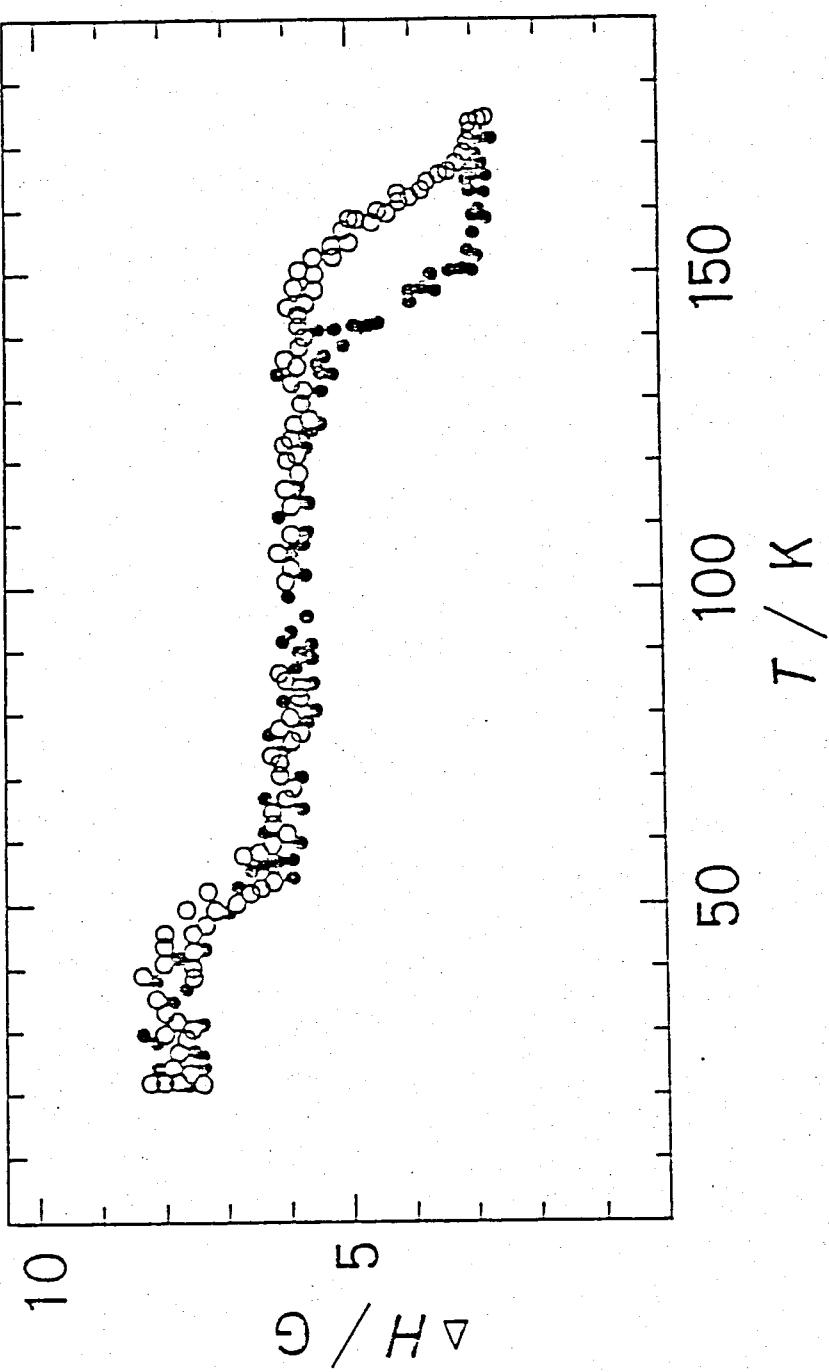


Fig. 3.3 Temperature Dependence of the Line-width of NMR
of the β -phase (●) and the γ -phase (○)

Calcd.				Exptl.		
	intramethyl	intermethyl	intermolecular	total	β -phase	γ -phase
Rigid lattice	21.7	1.4		6.6 \pm 2	29.7 \pm 2 (11.3 \pm 0.7)* (11.1 \pm 0.6)*	
Methyl reorientation	5.4	1.3		1.7 \pm 1	8.4 \pm 1	9.4 \pm 0.4** 8.9 \pm 0.6**
Overall molecular reorientation	0	0		1	1	0.8

Table 3.1 Experimental and calculated second moment values: $\Delta I^2/G^2$

Since we have not data on the crystal structure of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, we calculated them by the same method as reported by Smith.⁶⁾ The data of the molecular structure used here as follows; Si-C = 0.189 nm, C-H = 0.110 nm, H-C-H = 109°, and $\angle \text{C-Si-C} = 109^\circ 28'$.

* Values at the lowest temperature studied (20 K).

** Values at 60-140 K.

がなくなり、分子間の小さな寄与 ($\leq 1 \text{ G}^2$) のみとなる。ニニ²高温側の SH の変化から分子全体の等方的再配向運動について、BPP の理論

¹⁸⁾ を応用した以下の式¹⁹⁾

$$\tau = (8 \ln 2 / \gamma_{\text{SH}}) \tan \left\{ \pi (\delta H^2 - B^2) / (2C^2 - 2B^2) \right\} \quad (4)$$

を用いて τ を求め、 τ に Arrhenius 型の温度依存性(3)式を仮定して ΔH^* と τ_0 を求めた。ニニ²用

いた变数は、C が運動の起る前の温度領域における綫幅であり、B は運動が充分に速くない、た温度領域²の綫幅である。 β , γ 両相共に

$C = 5.90 \text{ G}$, $B = 2.90 \text{ G}$ を用いた。結果は、 β 相

$\tau^* = \Delta H^* = 33.4 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 5.4 \times 10^{-17} \text{ s} \sim 3.0 \times 10^{-21} \text{ s}$ とな

り、 γ 相²は $\Delta H^* = 37.2 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-17} \text{ s} \sim$

$4.4 \times 10^{-21} \text{ s}$ となつた。 β 相¹につい²は、Smith が

同じ方法で行なつ $\Delta H^* = 30.3 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-16} \text{ s}$

を報告⁶⁾している。これ²はほぼ一致してい

る。ニの高温側の尖鋭化は、分子全体の等方的再配向運動によるために、双極子・双極子相互作用の分子内の寄与よりは、分子間の寄与

がニの尖鋭化を大きく支配することになる。

そこで β , γ 両相の尖銳化の始まる温度の差は、両相の結晶構造の差を反映していふと考えられる。また、ニホンに対応して ΔH° にその差として現われてゐる。

並進拡散については、 β , γ 両相共に融点まで観測されない。

50 K 以下の吸収線形は、 \times チル基の不動格子の線形ではなく、 \times チル基の軸性回転をしていふときと同様の線形で線幅が広いだけである。二次モーメントの値も表 3.2 に示したように不動格子の値よりもずっと小さい。同様の現象が、 \times チル基を含む他の化合物でも観測されてゐる。例えば、アントラチルベンゼン²⁰⁾とかヘキサチルベンゼン等²¹⁾にみられ、これは \times チル基の C_3 軸まわりの束縛ポテンシャルを通りぬける量子力学的トンネル回転によつて説明される。Allen²²⁾は、このトンネル効果の二次モーメントへの寄与を報告している。この寄与は、量子力学によつて計算できる。二次モーメントを計算する第一歩は

、エネルギー準位図を求めるとしてある。二

のエネルギー準位図は、トンネル回転してい
る孤立したメチル基について高バリアー近似

²³⁾によつて導かれる。この近似によつて求め
たエネルギー準位図を3.4図に示した。二次モ

ーメントへの寄与は、この準位図を基礎楚に粉
末試料の場合で計算した。メチル基がC₃対称

性をもつと仮定し、既約表現で議論するとト
ンネル回転によつてメチル基のねじれ運動の

基底状態は、一重項状態（既約表現A, I=3/2）
と二重項縮退状態（既約表現E, I=1/2）に分
裂する。このAとE状態間のトンネル分裂エ

ネルギーが、磁気双極子双極子相互作用より

もすと大きさときには、二次モーメントへ

の寄与は、A状態のZeeman準位間の遷移 $3/2 \rightarrow$
 $1/2, -1/2 \rightarrow -3/2$ からの双極子相互作用による

シフトのみを考えればよい。付録で詳細につ
いて述べるがメチル基内の二次モーメントへ

の寄与は、ガラス単位で

$$\Delta H^2 (\text{メチル基内}) = 9\gamma_p^2 \hbar^2 / 40 r^6 \quad (5)$$

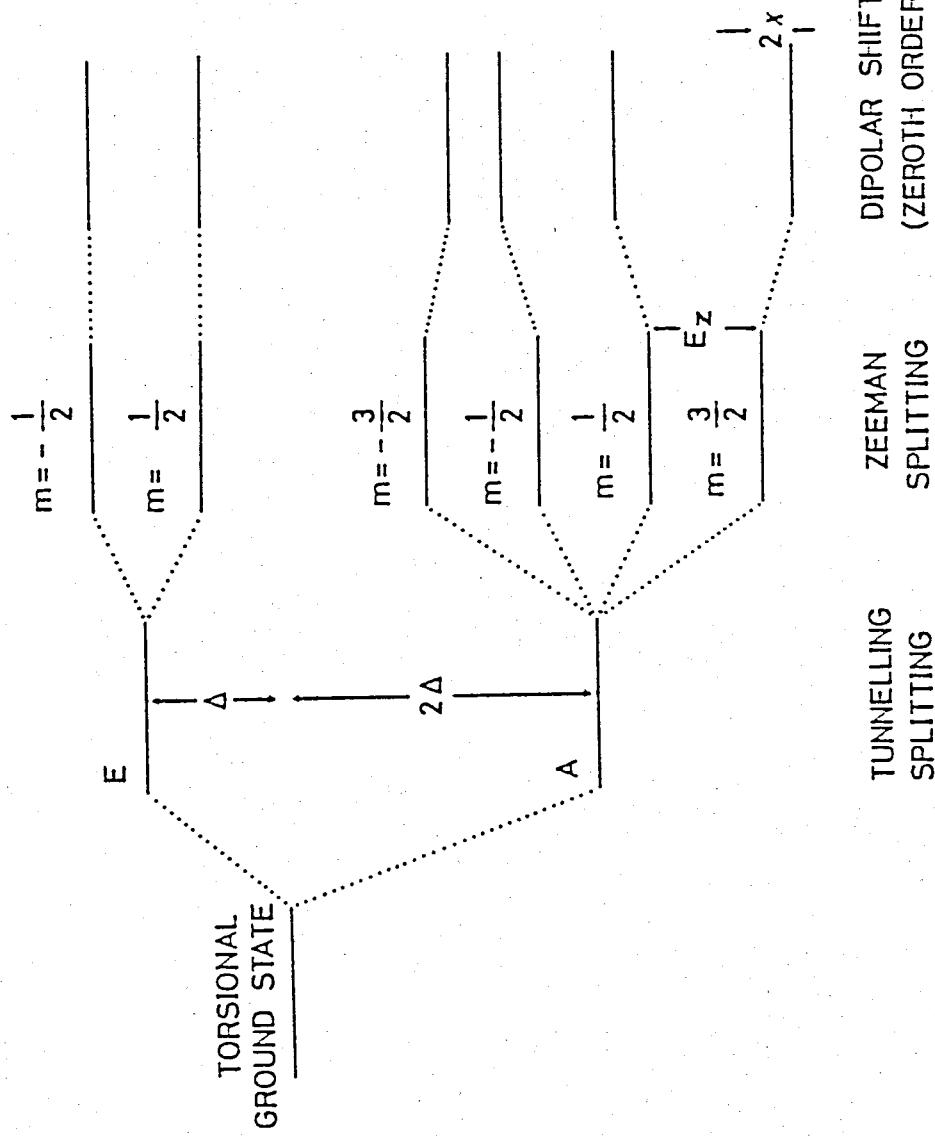


Fig. 3.4 The Energy-Level Scheme for an Isolated Methyl Group in a Static Magnetic Field

となる。ここで γ はメチル基内プロトン間距離であり、 \hbar は Dirac 定数である。(5)式はメチル基の軸性再配向が充分に励起しているときのメチル基内の ΔH^2 の寄与と同じである。数值的には、 $r = 0.179 \text{ nm}$ とすると $\Delta H^2(\text{メチル基内}) = 5.4 \text{ G}^2$ となる。したがって、高バリアー近似のゼロ次近似のエネルギー準位図からだけでは、メチル基の古典的軸性再配向の励起している温度領域 ($60\text{K} \sim 140\text{K}$) の二次モーメントの値との区別を説明できない。しかし、メチル基間および分子間の双極子相互作用を考慮すると正状態は、その縮退が解けてエネルギーの広がりをもつと考えられる。この広がりの分だけ二次モーメントへの寄与が出てくる。この寄与がどれだけかの理論的計算をどこではできないが、この寄与の分がメチル基の古典的軸性再配向運動状態のときの二次モーメントとの違いを作り出していると考えられる。これを実測値から逆に見積ると $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の場合には、 $2.1 \sim 2.2 \text{ G}^2$ となる。

3.3.1.3 固相での T_1 と分子運動

各相についての T_1 の温度依存性を3.5図に示した。△印が液相、□印がα相、●印がβ相、そして○印がγ相である。

α相 T_1 のデータ(□印)は、少なからず、温度上昇に伴なって 1.8 s から 1.1 s までの単調な減少の傾向がみられる。これは前節の線幅の議論から並進拡散が T_1 を支配していると考えられる。しかし、ニのデータのみから活性化パラメーターを求めるにはできなのが、第4章で述べた Torrey の拡散理論²⁴⁾による T_1 の式($\omega \tau \gg 1$)、

$$1/T_1 = \gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle (1 - 1/12 \frac{\omega^2}{\tau_0^2}) / \omega^2 \tau_0 \quad (6)$$

と線幅の結果($\Delta H^\ddagger = 15.9 \text{ kJ/mol}^{-1}$, τ_0 の平均値 $7.8 \times 10^{-13} \text{ s}$)を用いて逆に T_1 の値を見積めた。 (6) 式で $\langle \Delta H^2 \rangle$ は、分子の相対的並進拡散によって磁場変調をうける二次モーメントであり、それは格子の規格化因子($f_{cc}\tau$ は $f_c = 0.74280$, $b_{cc}\tau$ は $b_c = 0.76293$ である)である。また、 ω は観測角周波数($2\pi\nu$)であり、 τ_0 は一回の平均ジヤ

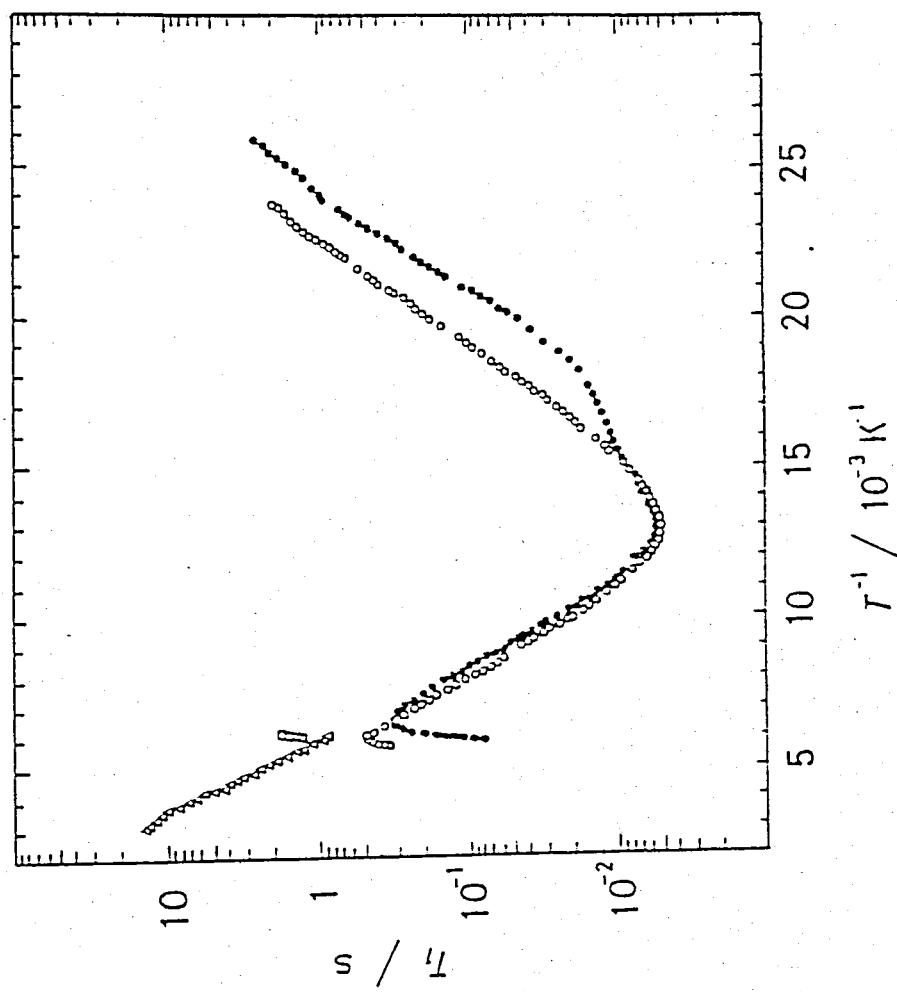


Fig. 3.5 Proton Spin-Lattice Relaxation Time of Tetramethylsilane;
liquid (Δ), α -phase (\square), β -phase (\bullet), and γ -phase (\circ)

二つ時間で(2)式のことは $T_0 = 2T$ の関係がけられる。結晶構造がわからぬので f_{cc} と b_{cc} の両方を仮定し、 $\langle \Delta H^2 \rangle$ に実測値の $0.8 G^2$ を用いて計算した T_1 の値は、測定温度領域で両方の構造ともに $1.6 s$ から $1.4 s$ となり、ほぼ実測値に一致した。二つ測定した T_1 は、吸収線形測定の結果とは矛盾がなく、よい一致を示した。

融点における T_0 の値は、 $1.6 \times 10^{-7} s$ ($166 K$) であり他の柔粘性結晶で得られてゐる値 ($T_0 \sim 10^{-7} s$) と同程度である。

β および γ 相 β 相については $154K$ で 360ms の極大、そして $77K$ に 5.9ms の極小が観測された。 γ 相についてはも同様に $167K$ に 520ms の極大、 $77K$ に 5.4ms の極小が観測された。これら二つの温度によって、それそれ異なるた温度係数をもつて三つの領域に分離できる。これらは三つの異なるた緩和機構を示している。3.2表に示した二次モーメントとの比較によると、 β 相では次の三つの運動がある。

(a) $154K$ から融点($171K$)までの分子全体の等方的再配向運動、(b) $77K$ から $154K$ のメチル基の Si-C 軸まわりの再配向運動、そして(c) $54K$ 以下のメチル基の量子力学的トンネル回転運動である。 $56K$ から $77K$ までは、メチル基の軸性再配向とトンネル回転との競合領域と考えられる。 γ 相の対応する運動の温度領域は、(a) $167K$ から融点($174K$)まで、(b) $77K$ から $167K$ まで、そして(c) $\sim 70K$ 以下である。

Allen 等²⁵⁾ が固体アセトニトリルメチル基の軸性再配向とトンネル回転による緩和について、

τ_1 測定の際、その測定法によって差ので 3 % と正報告している。そこで、これらの運動の競合効果の著しい β 相の 54.5 K から 360 K の温度範囲で、反転回復法と多重ハルス飽和法によつて τ_1 を測定した。しかし、結果にその差を 23 % とはできなかつた。

液体ヘリウム温度領域でも磁化の減衰は、3.6 図に示すように单一な指数関数的な振舞いを示した。さらに、この温度領域での τ_1 は、50 K 近辺の τ_1 の温度依存性から推定される値よりもかなり短かい。これが本質的なものか、残存するごく微量の O_2 の影響なのかはこの実験からは結論をだすことができなかつた。

初めに X ハル基の軸性再配向運動について解析する。この再配向運動が熱的に励起し、その相関時間 τ_1 が Arrhenius 型の温度依存性（3)式）をすると仮定すると、 τ_1 の式は、

$$1/\tau_1 = 9 \gamma_p^4 \tau_1^2 B(\tau) / 20 r^6 \quad (7)$$

$$B(\tau) = \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + 4\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \quad (8)$$

で与えられ、これらは (b) の τ_1 実測値を照らし

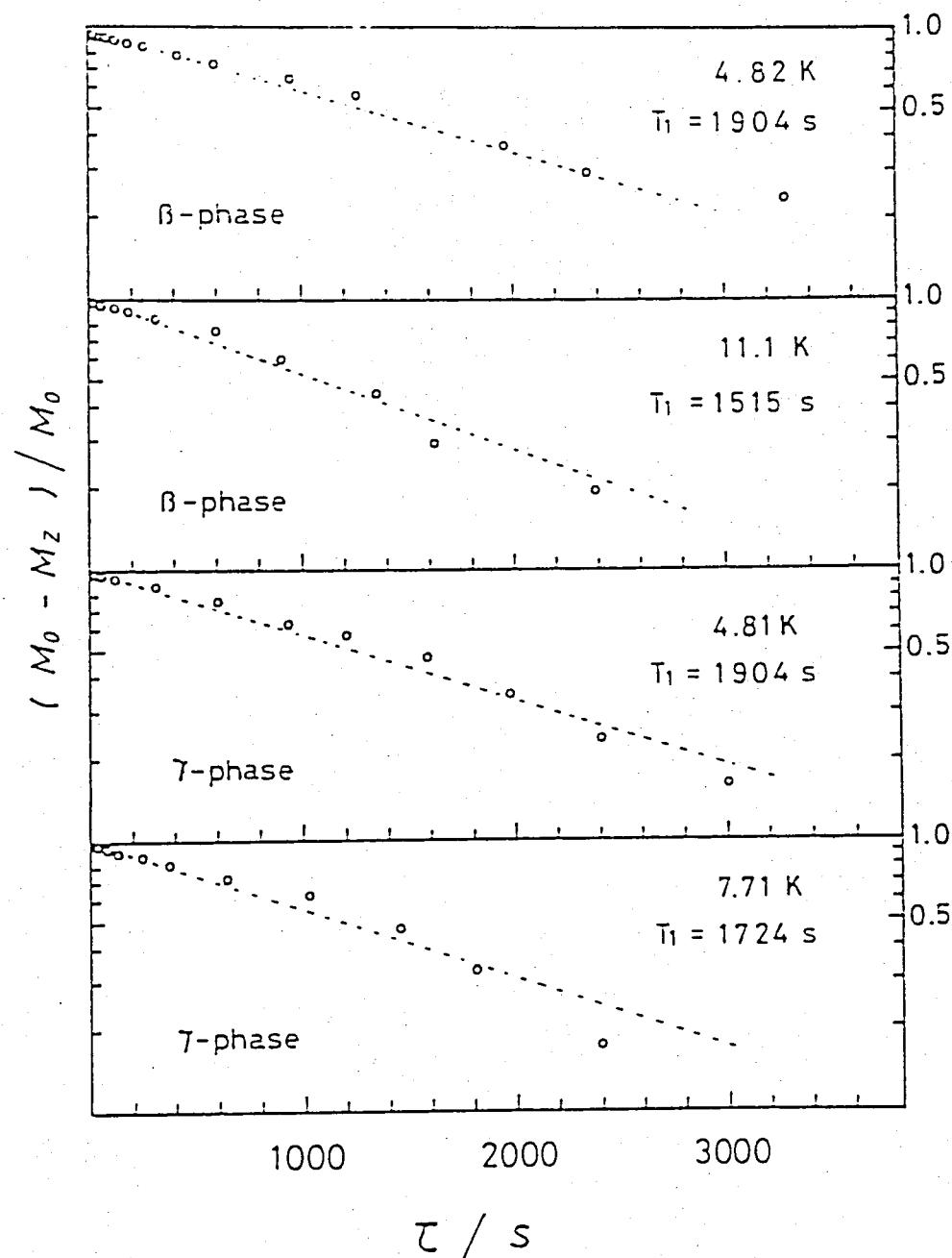


Fig. 3.6 Semilog Plots of the Magnetization Recovery Rate

合わせると、 ΔH^* と T_0 を求めることができる。

ニニゲンは、メチル基内のプロトニ間距離である。 β 相での結果は、 $\Delta H^* = 6.80 \pm 0.03 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_0 = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-13} \text{ s}$ であり、 γ 相では $\Delta H^* = 6.98 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_0 = (3.0 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ s}$ である。

β 相での T_1 測定は、これがはじめてである。 γ 相では、Albert等³⁾がNMRの研究から $\Delta H^* = 6.57 \pm 0.33 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_0 = (4.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ s}$ を報告しており、一方、Aston等⁴⁾は、熱容量測定から $\Delta H^* = 5.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ を報告している。我々の結果は、これらの結果とよく一致している。

吸収線形測定では観測されなかった β , γ 相でのメチル基の軸性再配向運動のわざかな違いが T_1 では明確に観測されている。ニニゲン得られた ΔH^* と T_0 をさびに(3), (7), (8)式を用いて T_1 の計算を行なった。(7)式の係数は計算せずには、実測値(領域(b)での T_1 値)から極小に合うようにならめた。結果を3.7図, 3.8図に実線で示した。 β , γ 両相共に T_1 極小の低温側で実測値が計算値よりも小さくなっているのがわかる

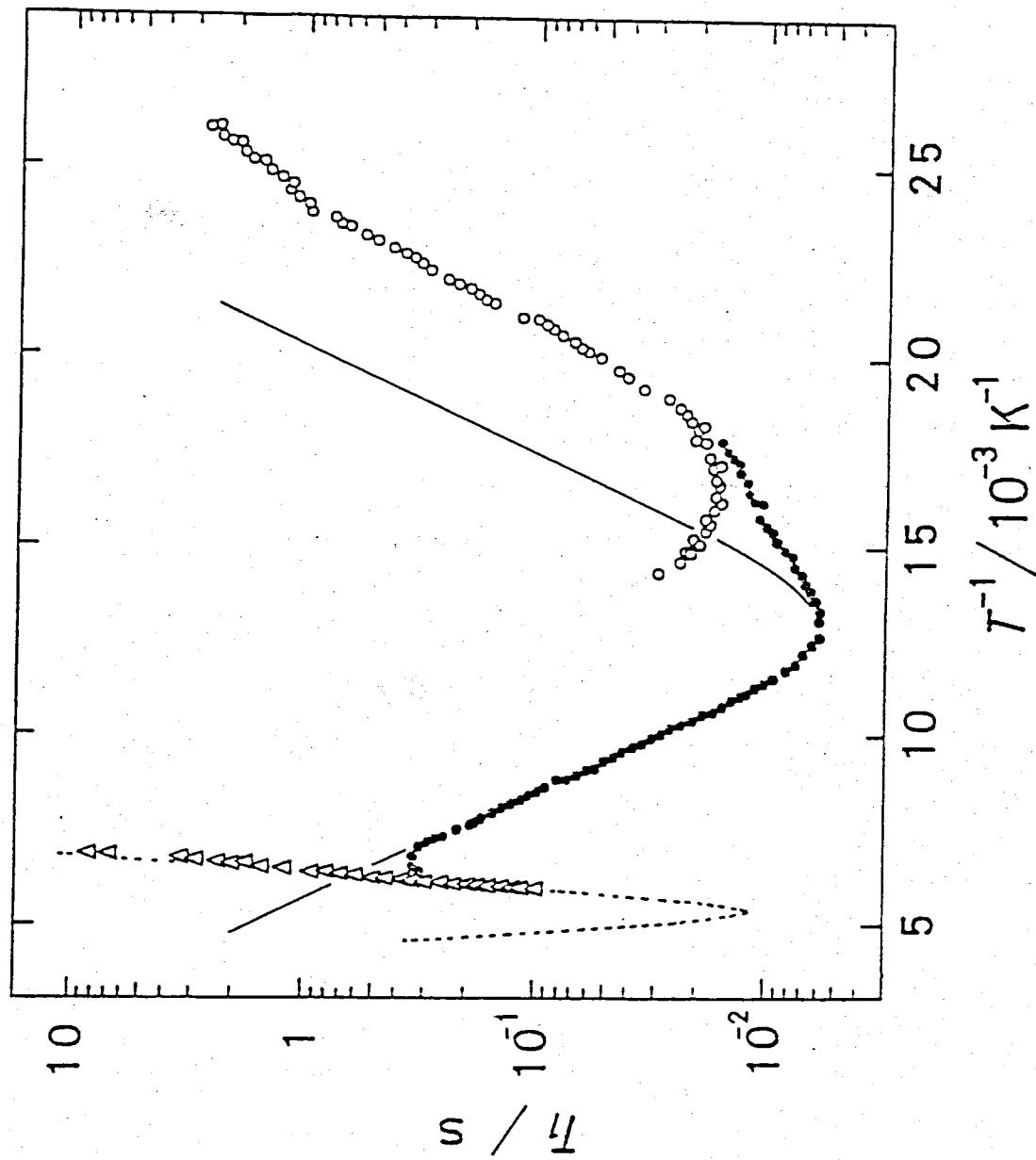


Fig. 3.7 Spin-Lattice Relaxation Time of β -phase; Observed Value (●), Calculated Value for Overall Molecular Reorientation (△), and Calculated Value for Methyl Tunnelling (○)

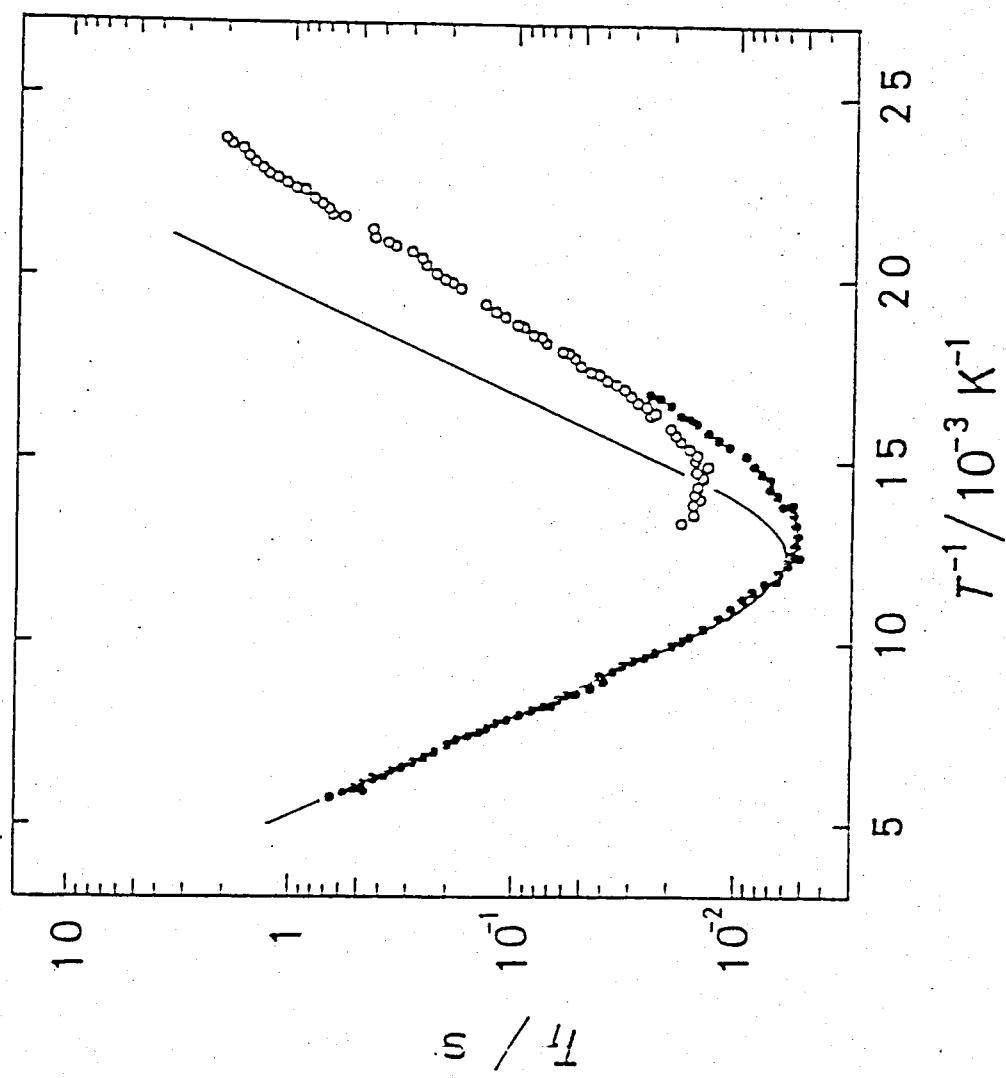


Fig. 3.8 Spin-Lattice Relaxation Time of γ -phase; Observed Value (●) and Calculated Value for Methyl Tunnelling (○)

。 = "以下 の 式"

$$(1/\tau_1)_{obsd} = (1/\tau_1)_{CH_3} + (1/\tau_1)_x \quad (9)$$

を仮定して解析を行なう。 $(1/\tau_1)_{obsd}$ は τ_1 の実測値、 $(1/\tau_1)_{CH_3}$ は今述べた計算値、そして $(1/\tau_1)_x$ は \times チル基のトンネル回転が関与していふと考えられる部分で、その具体的な式は今考えない。⁹式で求めた $(\tau_1)_x$ を 3.7 図、3.8 図に○印で示した。 β 及 γ 共に τ_1 の極小が得られ、 β の値は、 $59.9 K^{-2} / 16.0 ms$ (β 相)、 $69.0 K^{-2} / 14.2 ms$ (γ 相) である。極小の低温側の傾きから求めた活性化工エネルギーは、 $5.6 \pm 0.2 kJ mol^{-1}$ (β 相)、 $5.2 \pm 0.1 kJ mol^{-1}$ (γ 相) である。 $(\tau_1)_x$ の緩和過程は、古典的な双極子、双極子相互作用では説明がつかないので、Haupt²⁶⁾が提唱したねじれ状態に乗ったトンネル状態間の遷移によるものと仮定して考察を進める。この仮定によると求めた活性化工エネルギーは、このねじれ状態間のエネルギー差に対応するはずである。このエネルギー差を粗い近似ではあるが、調和振動子近似正用にて計算す

る。この近似でねじれ状態のエネルギーは

$$E_{T0} = 3\pi \sqrt{V_3/2I} (\nu + 1/2) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

で与えられる。ここで V_3 は、メチル基の束縛ポテンシャルで前に求めた ΔH^\ddagger に相当する。

I はメチル基の回転の慣性モーメントである

$$I = 5.34 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{ を用いると } \beta, \gamma \text{ 両相とも}$$

$\Delta E_{T0} = 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られ、実験値の約 $1/3$ である。実験の誤差、および近似的粗さを考慮してもこの違いを説明できない。これは $S_i(CH_3)_4$ の場合、Haupt の理論では定量的な考察が困難であると考えられる。

次に融点近くでの分子全体の等方的再配向による下の解析を行なう。(a) の領域で (9) 式によつて求めた等方的再配向による緩和時間を β 相について 3.7 図に A 印で示した。ここで、BPP 理論¹⁸⁾ を用いメチル基の軸性再配向運動は、充分に速くなつているので、三つのプロトンがメチル基の重心にあると近似すると T の式は

$$1/T = (2\gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle / 3) B(z) \quad (11)$$

で与えられる。ここで $B(\tau)$ は、(8) 式であり
 $\langle \Delta H^2 \rangle$ は、分子全体の等方的再配向運動によ
て磁場変調を受ける二次モーメントである。
この値は、 β 相の場合、3.2 表から求まり $\langle \Delta H^2 \rangle$
 $= 9.2 - 0.8 = 8.4 \text{ G}^2$ となる。これは T_1 極小値 11.0 ms
に対応する。実験では T_1 極小が得られなかっ
たので、この値を比較するにはできない。
しかし、 T_1 極小値 (11.0 ms) を用いて実験値を (3)
(11) 式に合わせて求めた分子全体の等方的再配
向運動の ΔH^* 、 τ_0 は、これら $38 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $4.8 \times 10^{-19} \text{ s}$ となり、線幅の解析から求めた結果
($\Delta H^* = 33.4 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 τ_0 の平均値 $4.0 \times 10^{-19} \text{ s}$) と
よく一致している。3.1 図の点線は、得られた
 ΔH^* と τ_0 、 $\tau_0 = \langle \Delta H^2 \rangle = 8.4 \text{ G}^2$ を用いて (11) 式に
よって計算したものである。これはよく実験
値を再現している。

γ 相については、 T_1 の τ_0 から ΔH^* 、 τ_0
を求めることができなかつたけれども Albert
等¹⁷⁾ が T_{1P} の解析から $\Delta H^* = 36.4 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\tau_0 =$
 $(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-19} \text{ s}$ を報告している。これと我々

が線幅の温度依存性の測定から得た結果 ($\Delta H^\ddagger = 37.2 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-17} \text{ s} \sim 4.4 \times 10^{-21} \text{ s}$) とは誤差の範囲内で一致しているか, τ_0 はついて比較すると幾分小ささい。これらのパラメータから見積った T_f の値は, 誤差の範囲内で実測値と一致する。分子全体の等方的再配向運動は, 分子間相互作用を反映しているせいか柔粘性結晶中の等方的再配向運動の ΔH^\ddagger ($C(CH_3)_4$ の場合は 4.1 kJ mol^{-1} ²⁷⁾ であり, 第4章で述べるが, $C(CH_3)_3NO_2$ の場合は 5.74 kJ mol^{-1} である。) にくらべるヒーク程度大きい。

3.3.1.4 液相での T_f と分子運動

万を過冷却の 168K から 0.1MPa での沸点 ($\sim 300\text{K}$)

の上 310K まで測定した。液体領域のみの万の温度依存性を 3.9 図に示す。万は、168K から 260K 付近までは温度上昇に伴ない単調な増加を示し、260K 以上では、単調増加からそれへ幾分短くなる。 α 相において、すでに分子回転は充分に励起し T_f には並進拡散が寄与しているので、液相での万を支配するのは並進拡散であると考えられる。 T_f の直線部分の傾きから求めた並進拡散の活性化エネルギー ΔH^* は、 $\Delta H^* = 8.33 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これは他の分子性液体での並進拡散の ΔH^* { 6.3 kJ mol^{-1} (n -ヘキサン)²⁸⁾, 9.67 kJ mol^{-1} (t -ブロブタン), 10.9 kJ mol^{-1} (ネオペニタン)²⁸⁾ } とはほぼ同程度である。柔粘性結晶中の並進拡散の ΔH^* { 32.1 kJ mol^{-1} (t -ブロブタン), 33.9 kJ mol^{-1} (ネオペニタン)¹⁷⁾ } はくろべて小さいのは、結晶と液体での分子間相互作用の差を示している。

260K 以上の低温側から期待される万の値か

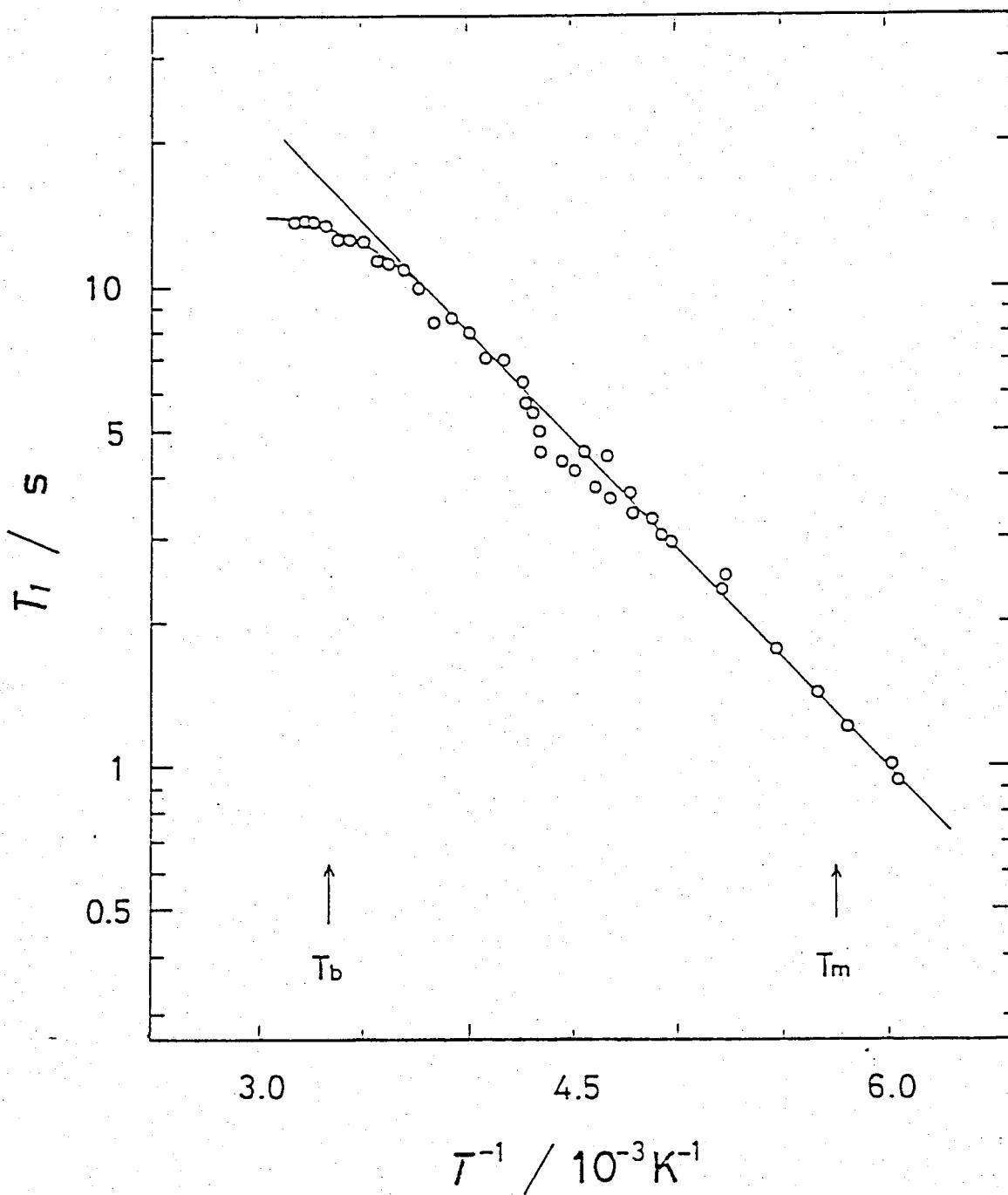


Fig. 3.9 Temperature Dependence of T_1 of Liquid Phase

る実測値がそれで短くなるのは、二つの緩和機構の競合のためと考えられる。すなはち、これらは並進拡散による双極子・双極子相互作用と速い分子回転から起るスピニ回転相互作用^{29), 30)}である。 T_1 の圧力依存性の実験がこれを明確にしてくれる。 γ の競合領域での緩和速度は

$$(1/T_1)_{\text{obsd}} = (1/T_1)_{\text{TD}} + (1/T_1)_{\text{SR}} \quad (12)$$

で与えられる。 $(1/T_1)_{\text{TD}}$ は並進拡散による緩和速度で、 $(1/T_1)_{\text{SR}}$ はスピニ回転相互作用による緩和速度である。 $\gamma = 2$ 液体中での分子運動を考えると、並進拡散は、 γ の状態 γ の空孔へとかつて起るのを空孔の数に影響される（実際、測定温度領域は、沸点近辺のために空孔がたくさんあると考えられる。）。一方、分子回転はその重心まわりの運動であるので、 γ の空孔の数には影響されない。 $\gamma = 2$ 行なった圧力の大きさは、60 MPa以内であり、分子間距離に及ぼす効果よりも γ の空孔を持つする効果が大きいと考えられる。 γ のように考

えると、二の競合領域で圧力変化によると T_1 の変化は、並進拡散の緩和速度 $(1/\tau_1)_{TD}$ の変化とみなせる。並進拡散を反映する粘性は、圧力の増加に伴なって増加する。また $(1/\tau_1)_{TD}$ は、粘性と密度に比例するために圧力増加に伴なって増加する。 $(1/\tau_1)_{TD}$ の $(1/\tau_1)_{obsd}$ への寄与は、圧力増加とともに大きくなり、 $(1/\tau_1)_{TD}$ の絶対値は、試料自身の蒸気圧下での値と異なるが $(1/\tau_1)_{TD} \sim (1/\tau_1)_{obsd}$ となるだろう。すなわち、高圧力下での T_1 の温度依存性は、 T_1 の絶対値が試料自身の蒸気圧下での値より小さいことを除けば、260K以下の振舞いと同じになる。それゆえに、我々は245Kから305Kの温度範囲を5K間隔で60MPaまで T_1 の圧力依存性を測定した。

一定温度での圧力依存性の結果を3.10図に示した。スピニ回転相互作用の効いていない270K以下の T_1 の圧力依存性の傾きから求めた並進拡散の活性化体積 $\Delta V^* = -RT(\partial \ln T_1 / \partial P)_T$ の温度依存性を3.11図に示した。この ΔV^* は

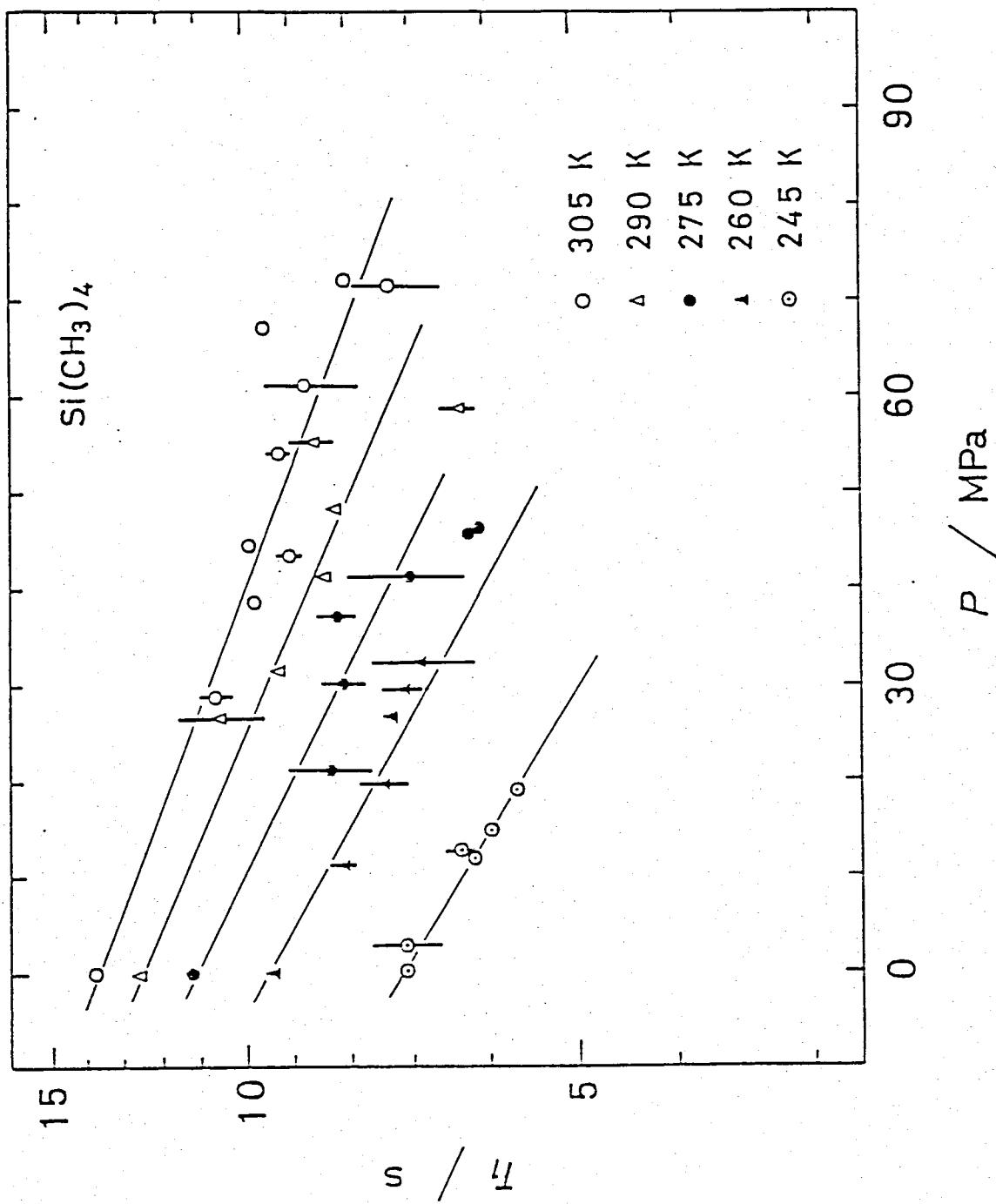


Fig. 3.10 Pressure Dependence of T_1 of Liquid Phase at Constant Temperature

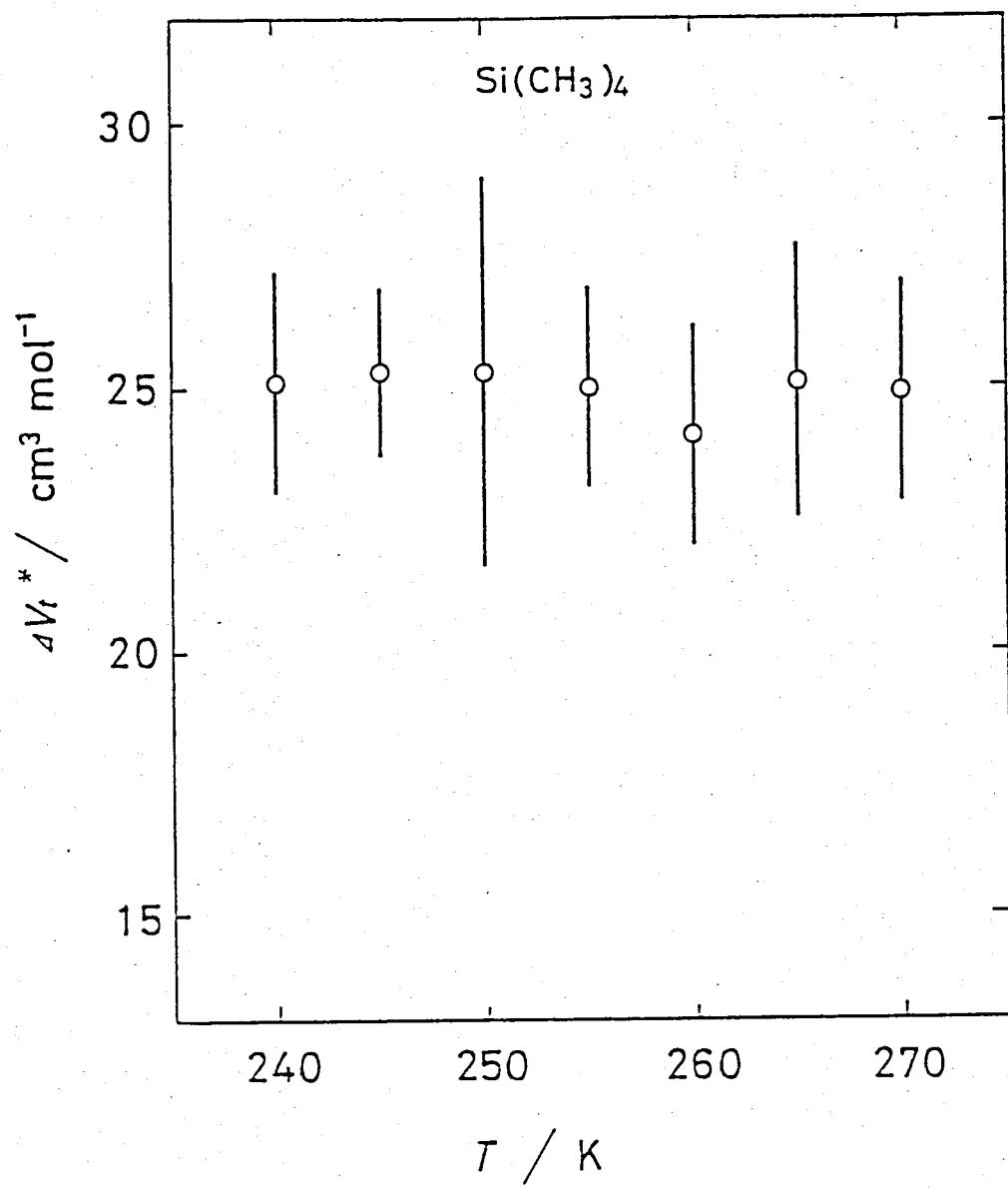


Fig. 3.11 Temperature Dependence of the Activation Volume for Translational Diffusion

誤差の範囲内で“温度依存性がみられず”， $25.0 \pm 2.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ の一定値であった。Jonas 等³¹⁾も 298K 以上の温度， 400MPa までの圧力範囲で，スピニ・スピニ緩和時間(τ_1)の測定から拡散係数(D)の圧力依存性を報告している。Dの圧力依存性は，直線的ではなく圧力増加に伴なって減少していふ。この低圧力部($0 \sim 100\text{MPa}$)を通じて近似し傾きから求めた ΔV^\ddagger は， 298K で $19 \sim 29 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ， 323K では $25 \sim 28 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ である。これらの値は，我々の結果とほぼ一致している。我々の得た $25.0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ は，分子容(V_m)の約 19 % であり，他の分子性液体における並進拡散の $\Delta V_t^\ddagger/V_m$ の値(10 ~ 20 %)²⁸⁾とほぼ同程度であった。

圧力一定での τ_1 の温度依存性を 3.12 図に示した。この直線部分から求めた並進拡散の活性化エンタルピー(ΔH_t^\ddagger)は，試料自身の蒸気圧下での 8.33 kJmol^{-1} から 60MPa の 9.6 kJmol^{-1} まで圧力増加に伴なって増加をしていふ。 ΔH_t^\ddagger の圧力依存性を 3.13 図に示したが，次のような圧力(P)の

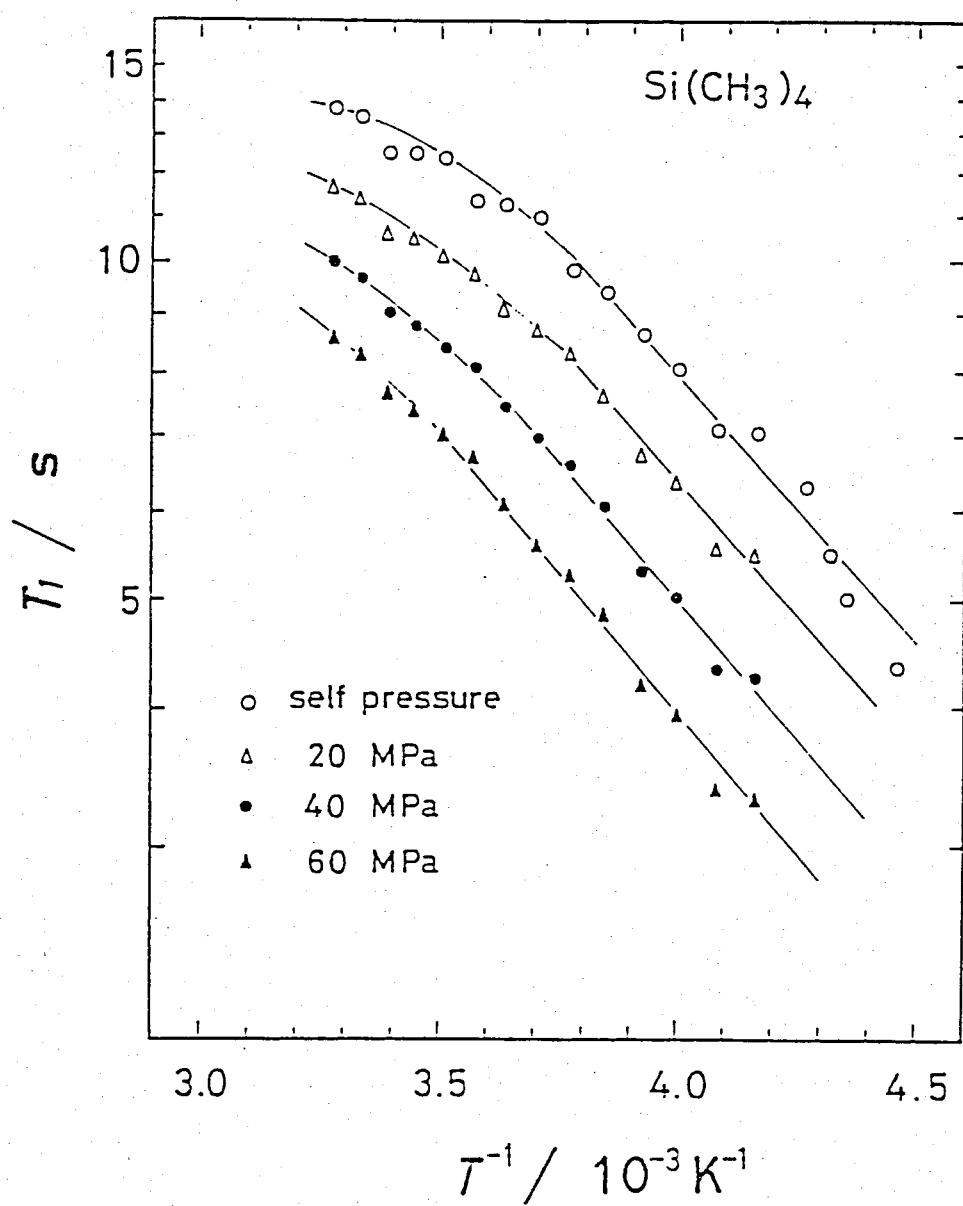


Fig. 3.12 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure

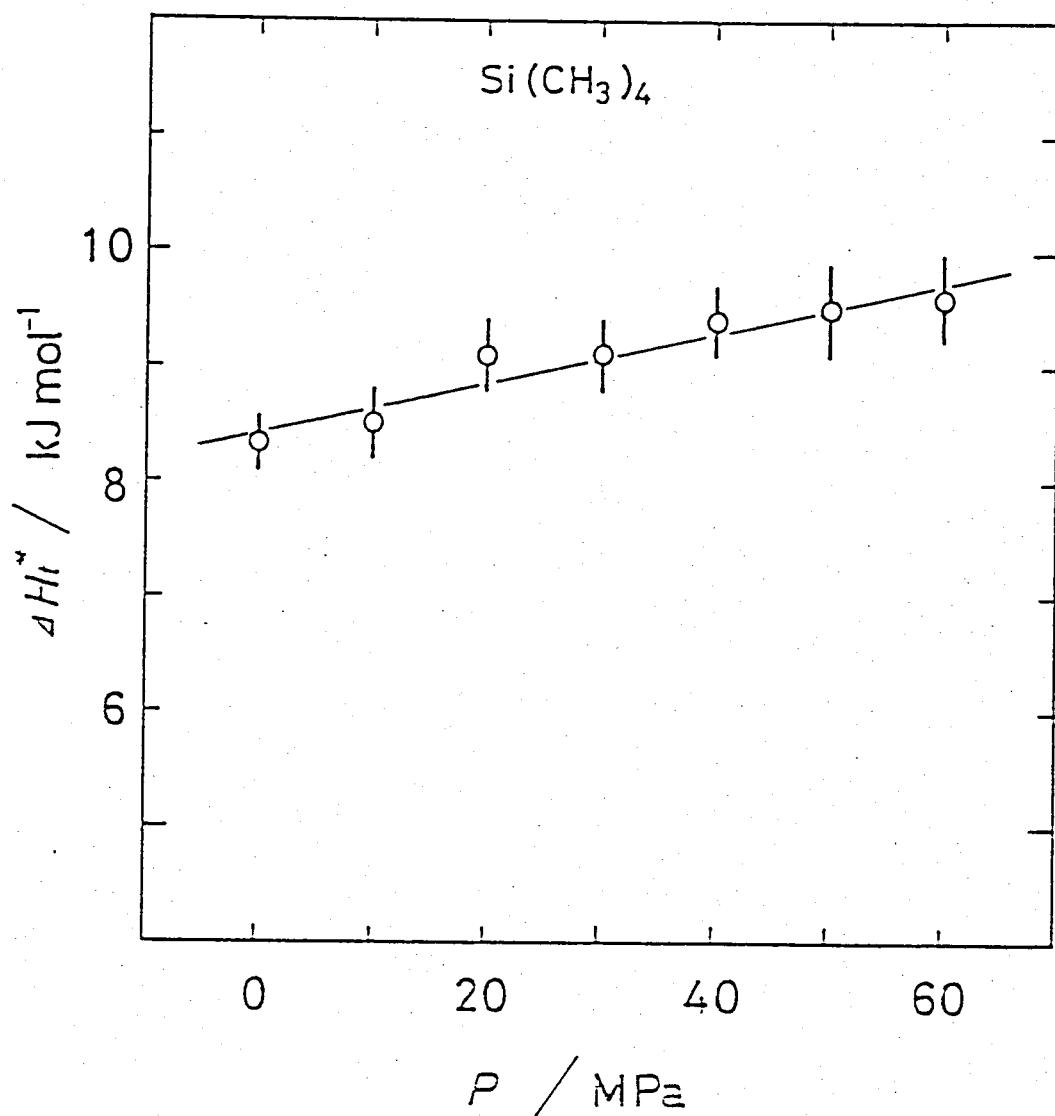


Fig. 3.13 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Translational Diffusion

関数で書き表わせよ。

$$\Delta H_t^* = 2.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 8.42 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13)$$

また、並進拡散の活性化工エネルギー (ΔE_t^*) は、
以上の ΔH_t^* と ΔV_t^* から $\Delta E_t^* = \Delta H_t^* - P \Delta V_t^*$ の式で
表われされ、具体的には

$$\Delta E_t^* = 2.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 8.42 - 2.50 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (14)$$

と書き表わせる。これを整理して

$$\Delta E_t^* = 8.42 - 0.32 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) \quad (15)$$

となる。これは並進拡散が温度変化よりも
しき圧力変化に大きく影響されることを示し
ている。

3.3.2 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$

3.3.2.1 DTA と 相 関 係

テトラメチルスズ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ は、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ と同系列化合物でありながら融点直下に柔粘性結晶相をもたない。しかし、我々の示差熱分析では、液体から冷却して凝固する際に約 1 K の温度範囲で不安定相の存在するニヒガわかった。このときの DTA チャートを 3.14 図に示した。ニヒゲ注意すべきことは、ニヒの不安定相が冷却方向でいつもその存在が観測されるわけではなく、観測されないで液体からすぐには安定結晶相に転移することもあるということがある。この分析は 0.3~0.5 K/分の冷却速度で行なったが、ニヒの程度の冷却速度には以上のようないニヒは依存しないようである。

DTA チャートの発熱ピーク I は、液体から不安定相への転移で、ピーク II は安定相への転移を示し、ピーク III は直接に安定結晶相に転移するのを示す。吸熱ピーク IV は、安定相の融点を示す。不安定相は、NMR の測定ができる

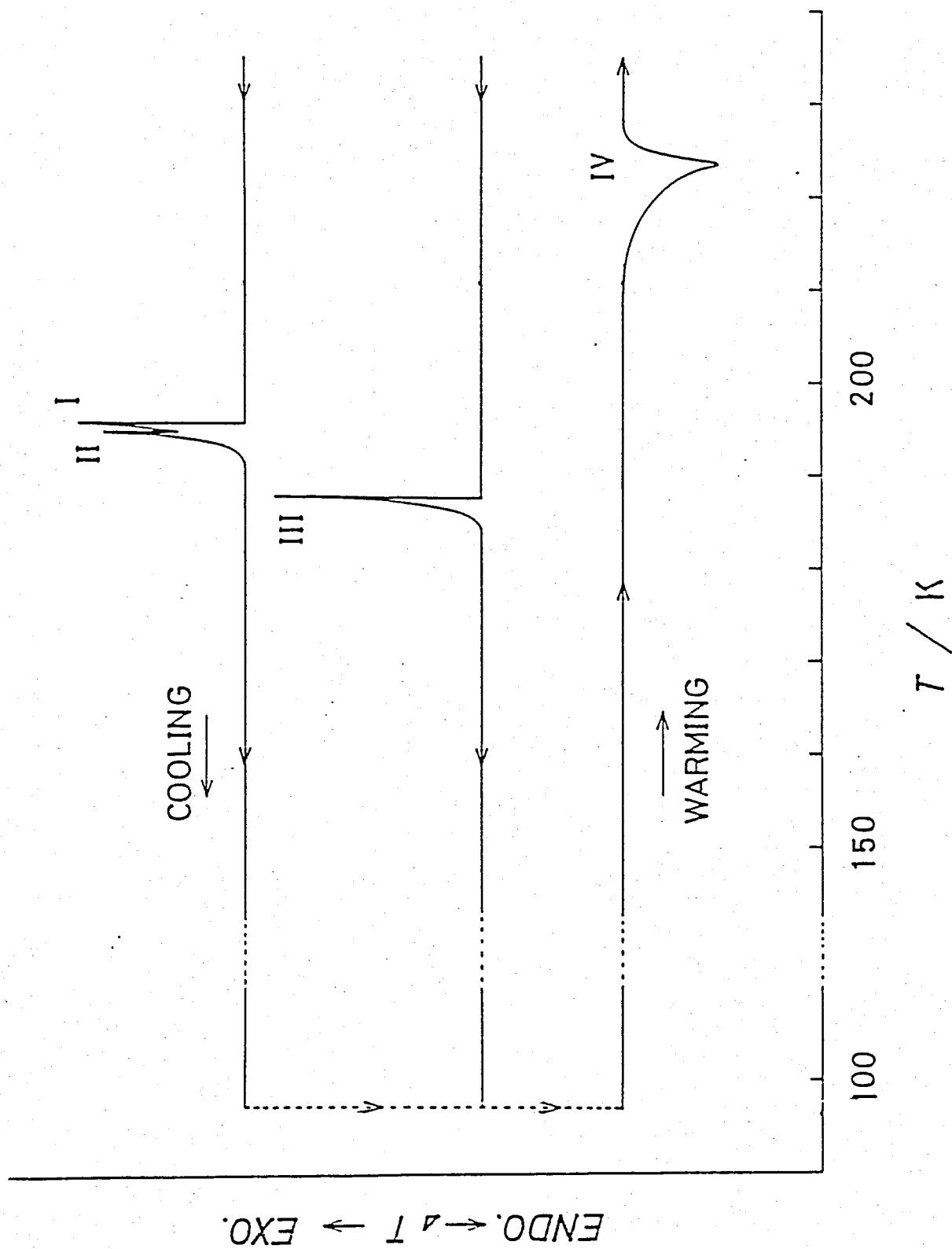


Fig. 3.14 Differential Thermogram of Tetramethylstannane Showing Existence of the Two Solid Modifications

ほど充分に安定というわけではなく、二の相
が柔粘性結晶相かどうかを確認するにかけて
まなかつた。

3.3.2.2 NMR の吸収線形と二次モーメント

NMR の吸収線形の温度依存性は、粉末試料で測定し、20K から融点(217K)まで行なった。線幅は 20K から融点まで 5.7 ± 0.6 G の一定値であり、対応する二次モーメントの温度依存性を 3.15 図に示した。 α の値は、 9.0 ± 1.0 G^2 でメチル基の軸性再配向運動がこの温度領域で充分に励起していることを示している。我々の試料では、110K 以上の温度で Smith⁶⁾ が報告しているような幅の広い吸収線は、た幅のせまい吸収線が融点まで観測された。しかし、高純度(99.99 メチル % 以上)の試料では、この幅のせまい吸収線が観測されず、これは必ずしも不純物による前期融解(premelting)の現象であると考えられる。また、分子全体の等方的再配向と並進拡散は観測されなかつた。

* ここで用いた高純度の試薬は、分取クロマト法によつて精製したもので、阿竹徹氏に提供していただいた。

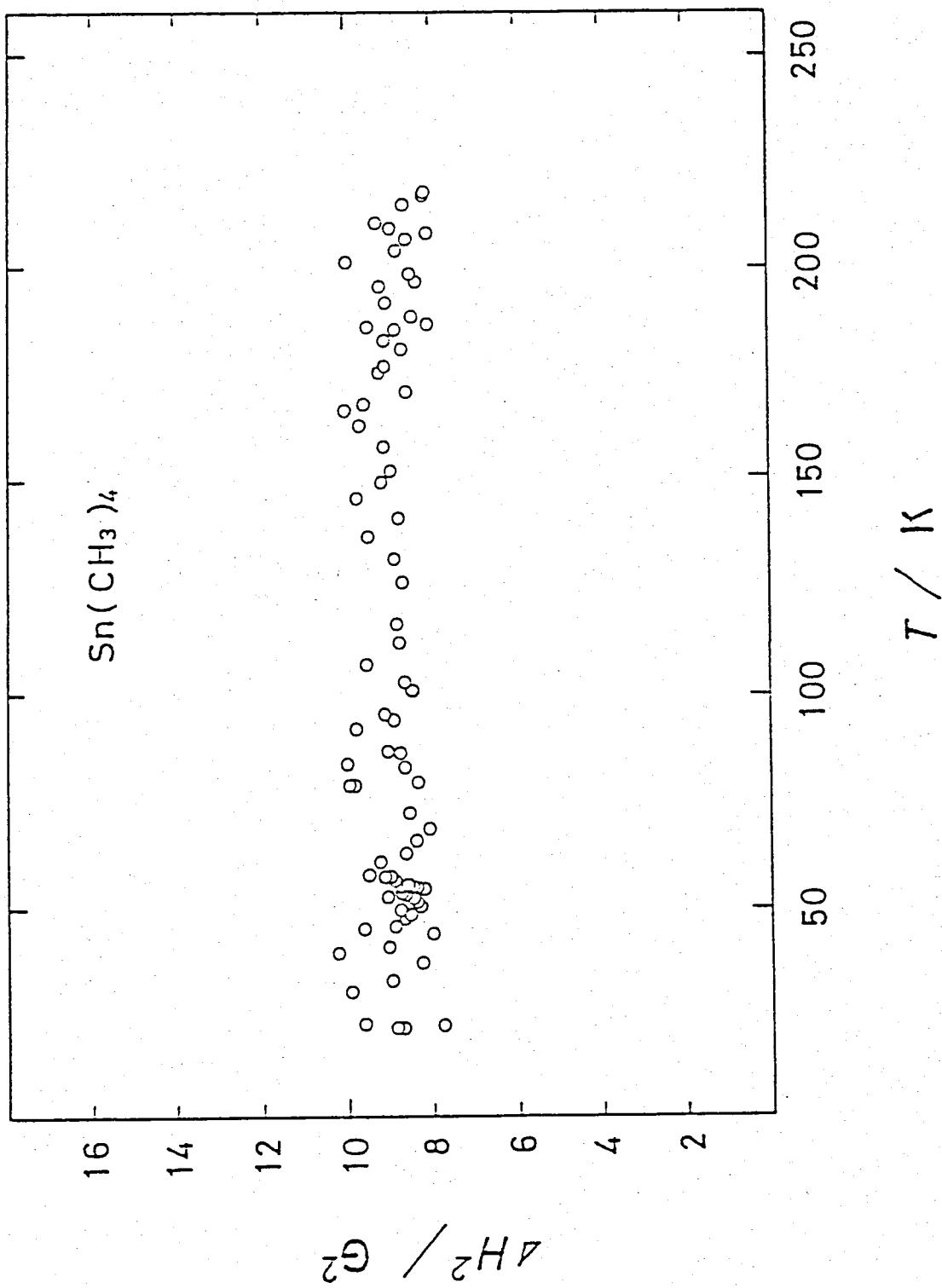


Fig. 3.15 Temperature Dependence of the Second Moment Values

3.3.2.3 結晶相での τ_1 と分子運動

τ_1 の測定は、77Kから融点(217K)まで多重ハルス飽和法によつて行なつた。その結果を3-16図に○印で示した。 τ_1 の温度依存性は、温度上昇に伴ない単調な増加を示す。我々の結果は、Smith⁶⁾が報告してゐる Linder 法³²⁾によつて測定したデータとは少し異なり、 τ_1 の値が 40%程度小さく、160K以上での単調増加がさうのすれも観測されない。二次モーメントとの比較から、 τ_1 はメチル基の軸性再配向運動が支配していると考えられるので、 τ_1 の実測値を $Si(CH_3)_4$ の場合と同じよう($r = 0.179\text{ nm}$ を用い、(3), (7), (8)式に合わせて軸性再配向運動の ΔH^* , τ_0 を求めた)。その結果は、 $\Delta H^* = 2.6 \pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (1.1 \pm 0.6) \times 10^{-13}\text{ s}$ であり、Smith の報告してゐる結果 ($\Delta H^* = 1.93 \pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-13}\text{ s}$) とよく一致している。Durić 等⁸⁾が報告してゐる赤外線吸収スペクトル測定の結果 (3.35 kJ mol^{-1}) とも一致している。メチル基の軸性再配向による τ_1 極小の温度は、 $26.9 \pm 1.7\text{ K}$ と推定できる。

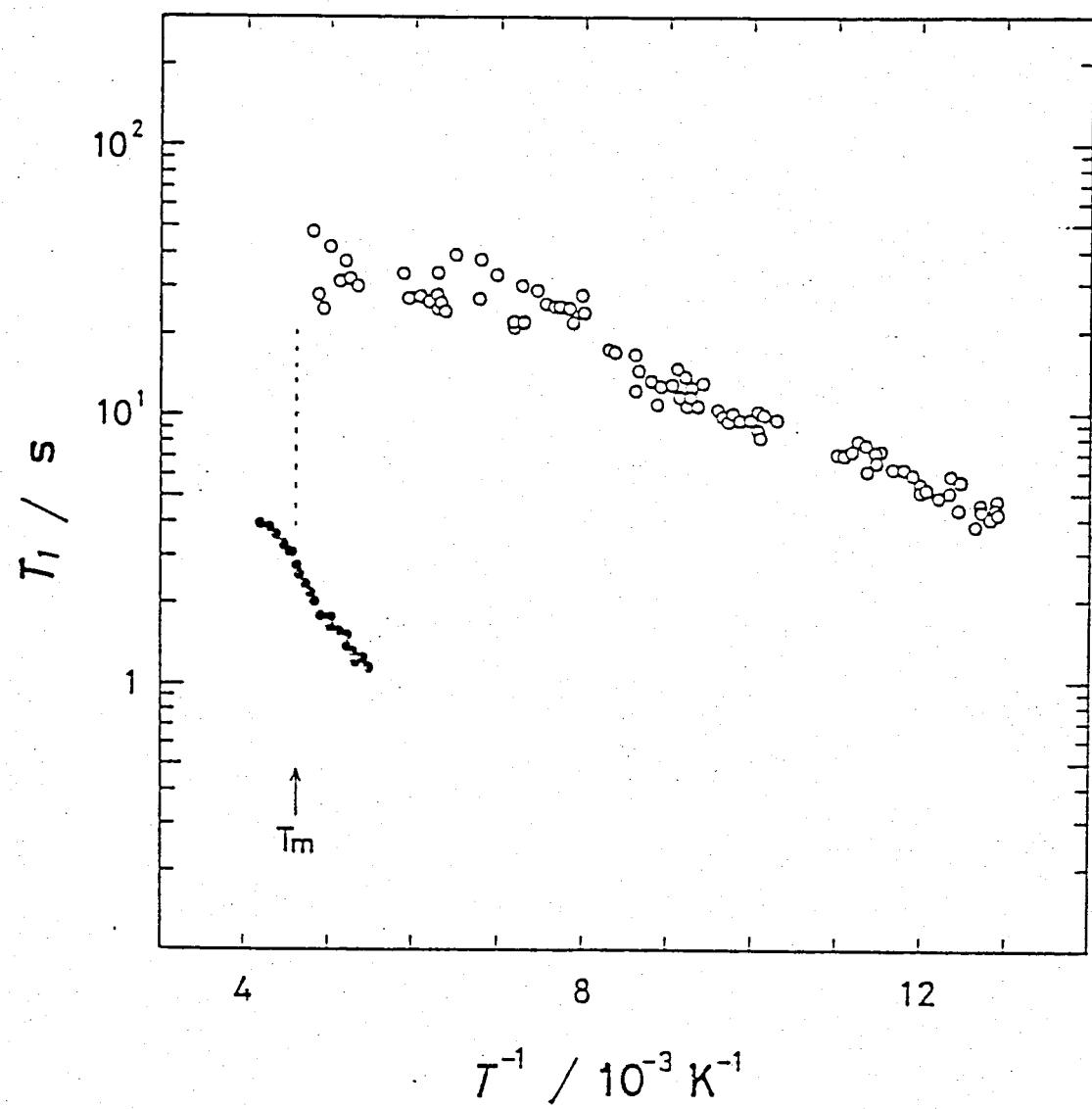


Fig. 3.16 Spin-Lattice Relaxation Time of $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$; Solid Phase (\circ) and Liquid Phase (\bullet)

T_f が 200K もの広い温度範囲でメチル基の軸性再配向運動一つに支配されていいるといふこと、さるに分子全体の等方的再配向運動の観測される $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ のよ相でも、メチル基の軸性再配向運動の相關時間を融点(174K)まで外挿した 3.7×10^{-11} s までしか維持できないのに、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ では、融点での 6.3×10^{-13} s とてと同程度になるまで T_f を支配しているといふことは興味がある。

3.3.2.4 液相での T_f と分子運動

T_f の測定は、過冷却の 182K から 244K まで" 反転回復法によつて行なつた。その結果を 3.16 図に ●印で示した。ニホも結晶相と同様に温度上昇に伴なつて单调に增加していゝる。直線部分の傾きから求めた ΔH^* は, $8.6 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ " 液体 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の並進拡散の ΔH^* (8.33 kJ mol^{-1}) とはほぼ等しい。ニの ΔH^* と熱容量測定³³⁾ から得られた融解のエントルピー ($\Delta H_m = 9.24 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) とが非常に似た値をとつてゐり, また, $\gamma\text{-Si}(\text{CH}_3)_4$ の場合も $\Delta H_m = 6.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ と液体ニの並進拡散の ΔH^* と似た値をとつてゐるニとは興味あるニである。液相で T_f を支配していゝる運動を決定するニとは困難であるが, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の結果を参考に並進拡散と考えるのが妥当である。

3.4 まとめ

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ についでは、安定結晶相(γ 相)、準安定結晶相(β 相)の他に柔粘性結晶相(α 相)の存在を明るかにした。 α 相における分子の並進拡散についでは、吸収線形の温度依存性から $\Delta H^* = 15.9 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s} \sim 1.2 \times 10^{-13} \text{ s}$ を得た。これらの値と Torrey の理論を用いて T_1 を計算しても実測値と矛盾のない結果を与えた。融点における並進拡散の平均ジャンプ時間は $\sim 1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ であった。

β , γ 相についでは、吸収線形と T_1 の測定から、メチル基の軸性再配向と分子全体の等方的再配向の二つの運動について、 ΔH^* と τ_0 を求めめた。結果は

		β -phase	γ -phase
Methyl Group	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	6.80 ± 0.03 (T_1)	6.98 ± 0.02 (T_1)
Reorientation	$\tau_0/10^{-13} \text{ s}$	2.8 ± 0.2 (T_1)	3.0 ± 0.1 (T_1)
Isotropic	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	38 ± 3 (T_1)	
Molecular		33.4 ± 6.0 (δH)	37.2 ± 6.0 (δH)
Reorientation	τ_0/s	4.8×10^{-19} (T_1) 5.4×10^{-17} (δH) 3.0×10^{-21}	2.8×10^{-17} (δH) 4.4×10^{-21}

であつた。また、 β 、 γ 両相共に 50K 以下で
固定格子ではない吸收線形と二次モーメント
の値を観測した。これはメチル基のトンネル
回転によつて説明できた。 T_f におけるメチル基の
トンネル回転による寄与が観測され、 T_f の温度依存性の傾きから求めた ΔH^* は

	β -phase	γ -phase
$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	5.6 ± 0.2	5.2 ± 0.1

であった。しかし、このトンネル回転による
緩和については Haupt の理論では、 $S_1(\text{CH}_3)_4$ の場
合、定量的な考察をすることができなかつた
。

液相については、 T_f の温度依存性と圧力依
存性の測定から、分子の並進拡散が T_f を支配
していることを明確にし、この運動の ΔH^* と
 ΔV^* を求めた。結果は、以下に示すよろい、

$$\Delta H^* = 2.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 8.42 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa})$$

$$\Delta V^* = 25.0 \pm 2.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (245\text{K} - 270\text{K})$$

ΔH^* は圧力依存性をもつ、 ΔV^* は一定値であ
つた。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ については、融点直下に温度幅 / K 程度の不安定相の存在することを明らかにした。安定結晶相については、吸収線形 (20 K から融点まで) と T_1 (77 K から融点まで) の測定において、分子全体の等方的再配向と並進拡散は観測されず、 \times ナル基の軸性再配向運動のみが観測された。この運動の ΔH^* としては、 $2.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ と $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{-13} \text{ s}$ であった。また、 T_1 の極小は測定温度領域では観測されなかつたが、26.9 K に存在すると推定できた。

液相では、分子の並進拡散の ΔH^* ($8.6 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) を求めることができた。また、この ΔH^* の値が融解エニタルピー ($9.24 \pm 0.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) と同じ値をとっていることに興味がもたられる。

付 錄

×キル基のトンネル回転の二次モーメントへの寄与

二二で×キル基のトンネル効果の二次モーメントへの寄与の計算は, Allen²²⁾ の方法を基礎にして行なった。

今, 孤立した×キル基を考えて, この系の全ハミルトニアニを次のよう回転, 核スピニ系の和として定義した。

$$\chi_{\text{total}} = \chi_R + \chi_S + \chi_D \quad (\text{A1})$$

二二 χ_R は, ×キル基の C_3 軸まわりの回転に対するハミルトニアニである

$$\chi_R = -(\dot{\varphi}^2/2I_0) d^2/d\varphi^2 + V_3(1 - 3 \cos 3\varphi)/2 \quad (\text{A2})$$

と表わされ, I_0 は ×キル基の慣性モーメント, V_3 は ×キル基の C_3 軸まわりの再配向のポテンシシャルバリヤーである。また, φ は $0 - \pi$ であり, ψ は ×キル基のプロトンのある基準位置からの配向, δ は三つのポテンシシャル極小の一つを表わす。 χ_S は, Zeeman ハミルトニアニ²²⁾, χ_D はプロトンの核スピニン I_3 と静磁

場 H_0 との積で

$$\chi_z = -\gamma_p \frac{1}{\hbar} H_0 \sum_{j=1}^3 I_{jz} \quad (A3)$$

と表わされる。双極子・双極子相互作用のハミルトニアン χ_D は、 \times テル基が C_3 対称性をもつと仮定すると、以下のようないくつかの簡略化したハミルトニアンの和で書き表わされる。

$$\chi_D = D_A + D_{E_a} + D_{E_b} \quad (A4)$$

$=$ $=$ τ の添字 A , E_a , E_b は、 C_3 対称の既約表現を利用した。それらの形は以下のようである。

$$D_A = (B_{12} + B_{23} + B_{31}) (D_{12} + D_{23} + D_{31}) / 3$$

$$D_{E_a} = (B_{12} + \epsilon^\# B_{23} + \epsilon B_{31}) (D_{12} + \epsilon D_{23} + \epsilon^\# D_{31}) / 3$$

$$D_{E_b} = (B_{12} + \epsilon B_{23} + \epsilon^\# B_{31}) (D_{12} + \epsilon^\# D_{23} + \epsilon D_{31}) / 3 \quad (A5)$$

$$D_{jk} = \mathbb{I}_j \cdot \mathbb{I}_k - 3 I_{jz} I_{kz}$$

$$B_{jk} = \gamma_p^2 \frac{1}{\hbar^2} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) / 2 r_{jk}^3$$

$=$ $=$ τ ϵ は $\exp(2\pi i/3)$, θ_{jk} は静磁場 H_0 と核間ベクトルとのなす角, そして r_{jk} は核間距離である。

次に全波動関数は、電子系 ψ_E , 格子振動系

(フアン系) ψ_v , メチル基の回転 ψ_R , そして核スピン系 ψ_I の積で近似する。すなはち,

$$\psi_{\text{total}} = \psi_E \psi_v \psi_R \psi_I \quad (A6)$$

である。排他原理に従かうためには、 ψ_{total} は、既約表現 A で表わされる変換性をもたねばならない。 ψ_E , ψ_v の状態は、そのエネルギー一価 ψ_R , ψ_I 状態に比較するとずつと大きいので、今の場合、基底状態にあると考えられる。そのためには (ψ_R, ψ_I) が A の変換性をもたねばならぬ。 $\epsilon = 2$, 高バリアード調和振動子近似²³⁾ のゼロ次の回転波動関数は、

$$\psi_{R,v}^A = [\phi_v^{(1)} + \phi_v^{(2)} + \phi_v^{(3)}] / \sqrt{3}$$

$$\psi_{R,d}^{E_a} = [\phi_v^{(4)} + \epsilon^* \phi_v^{(2)} + \epsilon \phi_v^{(3)}] / \sqrt{3} \quad (A7)$$

$$\psi_{R,d}^{E_b} = [\phi_v^{(4)} + \epsilon \phi_v^{(2)} + \epsilon^* \phi_v^{(3)}] / \sqrt{3}$$

とする。 $\epsilon = 2$, $\phi_v^{(j)} = \phi_v [5 - 2\pi(j-1)/3]$ は

平衡位置でのねじれ運動の調和振動子関数である。また、メチル基の核スピン関数は、八つあり、そのうちの四つは、

$$\psi_{I,3/2}^A = |\alpha\alpha\alpha\rangle$$

$$\psi_{I,1/2}^A = (|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle) / \sqrt{3}$$

$$\psi_{I, \frac{1}{2}}^{E_A} = (|\alpha\alpha\rangle + \epsilon|\alpha\beta\rangle + \epsilon^*|\beta\alpha\rangle) / \sqrt{3} \quad (A8)$$

$$\psi_{I, \frac{1}{2}}^{E_B} = (|\alpha\alpha\rangle + \epsilon^*|\alpha\beta\rangle + \epsilon|\beta\alpha\rangle) / \sqrt{3}$$

で表わされる。 $\epsilon = \pm |\alpha\alpha\rangle$ は, $|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\rangle$, $\psi_{I, \frac{3}{2}}^A$ は A 対称性をもつ $m=3/2$ の関数を意味する。さうして, $\epsilon = \pm$ は省略するか, もしくは入れ換えたもう四つの m が負 ($-1/2, -3/2$) の関数がある。

全ハミルトニアノの回転による Zeeman 項は適當な表示のもとで独立で, 行列の対角要素となる。ねじれ運動の行列要素は, 一次の近似で次のように与えられる。

$$\langle \psi_{R,v}^A | \mathcal{H}_R | \psi_{R,v}^A \rangle = E_{T,v} + 2\Delta \quad (A9)$$

$$\langle \psi_{R,v}^{E_A} | \mathcal{H}_R | \psi_{R,v}^{E_A} \rangle = E_{T,v} - \Delta$$

$\epsilon = \pm$ $E_{T,v}$ は, ねじれ状態のエネルギー - ϵ

$$E_{T,v} = \langle \phi_v^{(\pm)} | \mathcal{H}_R | \phi_v^{(\pm)} \rangle = 3 \mp \sqrt{V_3/2} I_v (v + 1/2) \quad (A10)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

の形で与えられる。また, Δ はトニネル分裂エネルギー - の $1/3$ の値

$$\Delta = \langle \phi_v^{(\pm)} | \mathcal{H}_R | \phi_v^{(\mp)} \rangle \quad j \neq k \quad (A11)$$

である。Hecht 等³⁴⁾によれば報告されていなかった

は、

$$\Delta = 7.05 Z^{3/4} \exp(-1.324 \sqrt{Z}) \quad (A12)$$

であり、Z は $2I_0V_3/\hbar^2$ である。Zeeman 相互作用にに対するエネルギーは、

$$E_{z,m} = -\gamma_p \hbar H_0 m = -m E_z \quad (A13)$$

とえられる。

双極子-双極子相互作用を計算すると、その行列要素は

$$\langle \psi_{I,\pm 1/2}^A | D_A | \psi_{I,\pm 1/2}^A \rangle = -\langle \psi_{I,\pm 3/2}^A | D_A | \psi_{I,\pm 3/2}^A \rangle = 2x \quad (A14)$$

$$\langle \psi_{I,\pm 1/2}^A | D_E | \psi_{I,\pm 1/2}^{E_b} \rangle = \langle \psi_{I,\pm 1/2}^A | D_{E_b} | \psi_{I,\pm 1/2}^{E_b} \rangle^* = a$$

$\approx 7''$

$$x = (B_{12} + B_{23} + B_{31}) / 4 \quad (A15)$$

$$a = B_{12} + \epsilon B_{23} + \epsilon^* B_{31}$$

である。それで正の m 値に対する行列は、次のようになる。

$$\begin{pmatrix} E_{T,v} + 2\Delta - 3E_z/2 - 2x & 0 & 0 \\ 0 & E_{T,v} + 2\Delta - E_z/2 + 2x & a^* \\ 0 & a & E_{T,v} - \Delta - E_z/2 \\ 0 & a^* & 0 \end{pmatrix} \quad (A16)$$

これが得られるエネルギー準位図を 3.4 図 1 =

示した。ここで非対角要素 a は、エネルギー準位の Zeeman 準位のシフトには大きな効果を与えないと考えられるので、対角要素 x のみを考えることにする。 \times チル基の三つのプロトンのなす平面と磁場 H_0 とのなす角を θ とすると、 x は

$$x = 3\gamma_p^2 \frac{h^2}{r^3} (2 - 3 \sin^2 \theta) / 16 r^3 \quad (A17)$$

で表わされる。 $=$ r はプロトン間距離で r_{jk} に対応する。次に二次モーメントの計算を行なう。吸収成分 $a(\theta)$ は、 $H_0 - H^*(\theta)$ で表わされ $H^*(\theta)$ は静磁場 H_0 と θ の角度をもつメチル基プロトンの共鳴磁場である。もし $a(\theta)$ が静磁場の中で確率 $P(\theta)$ をもって存在するなら、粉末試料での吸収線形は、

$$P(\theta) \sin \theta \cdot d\theta / dh \quad (A18)$$

で与えられる。ゆえに \times チル基内の二次モーメントへの寄与は、

$$\Delta H^2(\text{チル基内}) = \int_{-\infty}^{\infty} h^2 P(\theta) \sin \theta \frac{d\theta}{dh} dh \quad (A19)$$

となる。 $=$ $\sin \theta$ は、(A16) の行列要素と (A17) とかく決定される。 $P(\theta)$ は、 $|\langle m | I_z | m' \rangle|^2$

は比例するが、この場合（すなはち $30K$ という低い温度では、 $\hbar T \sim 10^{-11} Hz$ ， $A \sim 10^7 \sim 10^8 Hz$ ， $E_2 \sim 10^7 Hz$ ， $\chi \sim 10^4 Hz$ と見積もれ、 $\hbar T \gg A, E_2, \chi$ となるので） Boltzmann 因子は無視できる。そこで $P(\theta) = |\langle m | I_2 | m' \rangle|^2$ と近似できる。こうすると $\pi = 2$ 次モードノットへの寄与は、 $H = H_0$ からシフトする遷移の 2 倍である。 $\pi = 2$ 次トニネル分裂エネルギー $-3A$ が双極子相互作用 χ よりも非常に大きいので該当する遷移は、 $3/2 \rightarrow 1/2$ と $-1/2 \rightarrow -3/2$ の二つであり、これらの確率 $P(\theta)$ は $1/4$ である。 $\pi = 2$ 次モードノットは $\pm 4x$ となり、ガウス単位では $\theta = \pm 4x / \lambda_p^{1/2}$ となる。

よし、 $\pi = 2$ 次モードノットへの寄与は、

$$\Delta H^2 (\text{モードノット}) = 9 \lambda_p^{1/2} \hbar^2 / 40 r^6 \quad (120)$$

となる。

References

- 1) J.Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18, 1 (1961)
- 2) H.Suga, M.Sugisaki, and S.Seki, Mol. Cryst., 1, 377 (1966)
- 3) J.G.Aston and G.H.Messerly, J. Am. Chem. Soc., 58, 2354 (1936)
- 4) J.G.Aston, R.M.Kennedy, and G.H.Messerly, J. Am. Chem. Soc., 63, 2343 (1941)
- 5) T.Shinoda, H.Enokido, Y.Maeda, H.Tomita, and Y.Mashiko, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 48 (1973)
- 6) G.W.Smith, J. Chem. Phys., 42, 4229 (1965)
- 7) S.Albert and J.A.Ripmeester, J. Chem. Phys., 57, 2641 (1972)
- 8) J.R.Durig, S.M.Craven, and J.Bragin, J. Chem. Phys., 52, 2046 (1979)
- 9) Y.Akagi, G.Soda, and H.Chihara, to be published.
- 10) T.Hasebe, G.Soda, and H.Chihara, Proc. Japan Acad., 51, 168 (1975)
- 11) M.Harada, T.Atake, and H.Chihara, J. Chem. Thermodyn., 9, 523 (1977)
- 12) K.Kotake, N.Nakamura, and H.Chihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 1018 (1967)
- 13) T.Atake and H.Chihara, Chem. Phys. Lett., 56, 330 (1978)
- 14) R.Kubo and K.Tomita, J. Phys. Soc. Jpn., 9, 888 (1954)
- 15) N.H.Nachtrieb and G.S.Handler, Acta Metall., 2, 797 (1954)
- 16) E.O.Stejskal, D.E.Woessner, T.C.Farrar, and H.S.Gutowsky, J. Chem. Phys., 31, 55 (1959)
- 17) W.C.Allen, N.Liu, and J.Jonas, J. Chem. Phys., 63, 3317 (1975)
- 18) N.Bloembergen, E.M.Purcell, and R.V.Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- 19) W.P.Slichter, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1, 35 (1958)

- 20) Z.M.El Saffar, J. Chem. Phys., 36, 1093 (1962)
- 21) P.S.Allen and A.Cowking, J. Chem. Phys., 49, 789 (1968)
- 22) P.S.Allen, J. Chem. Phys., 48, 3031 (1968)
- 23) C.C.Lin and J.D.Swalen, Rev. Mod. Phys., 31, 841 (1959)
- 24) H.C.Torrey, Phys. Rev., 92, 962 (1953)
- 25) P.S.Allen, P.Branson, M.Punkkinen, and D.G.Taylor, J. Phys. C; Solid State Phys., 9, 4453(1976)
- 26) J.Haupt, Z. Naturforsch, 26a, 1578 (1971)
- 27) R.C.Livingston, W.G.Rothschild, and J.J.Rush, J. Chem. Phys., 59, 2498 (1973)
- 28) D.W.McCall, D.C.Douglass, and E.W.Anderson, J.Chem. Phys., 31, 1555 (1959)
- 29) R.J.C.Brown, H.S.Gutowsky, and K.Shimomura, J. Chem. Phys., 38, 76 (1963)
- 30) P.S.Hubbard, Phys. Rev., 131, 1155 (1963)
- 31) M.J.Parkhurst,Jr. and J.Jonas, J. Chem. Phys., 63, 2698 (1975)
- 32) S.Linder, J. Chem. Phys., 26, 900 (1957)
- 33) T.Atake and H.Chihara, to be published.
- 34) K.T.Hecht and D.M.Dennison, J. Chem. Phys., 26, 31 (1957)

第4章 $C(CH_3)_3NO_2$ のスピノン格子緩和時間 と分子運動

4.1 序論

2-メチル-2-ニトロプロパン（または、 t -ブロブタン、 $C(CH_3)_3NO_2$ ）は、同系列化合物 $C(CH_3)_3X$ ($X = Cl, Br, CN$) と同様に二つの固相 - 固相転移点でわけられた三つの結晶相を有する物質である。各結晶相は、高温側から順に I, II, III 相と名づけられ、Urban 等¹⁾によ、熱容量測定と結晶構造の解析が行なわれている。融点、転移点は、それぞれ $T_m = 299.2 \pm 0.2 K$ ($\Delta S_m = 8.66 \pm 0.21 JK^{-1}mol^{-1}$)、 $T_{I-II} = 260.1 \pm 0.2 K$ ($\Delta S = 17.9 \pm 0.2 JK^{-1}mol^{-1}$)、 $T_{II-III} = 215.3 \pm 0.1 K$ ($\Delta S = 19.6 \pm 0.1 JK^{-1}mol^{-1}$) である。I 相は、 $X = Cl, Br$ と同様に融解のエントロピーが $20 JK^{-1}mol^{-1}$ 以下で分子全体の等方的再配向運動の自由度が凍結しないなら柔粘性結晶相である。また、 $X = Cl, Br$ がいづれも fcc の結晶構造^{2),3)} であるのに

$C(CH_3)_3NO_2$ は、柔粘性結晶としてはめずらしく orthorhombic ($a = 0.612 \text{ nm}$, $b = 0.617 \text{ nm}$, $c = 0.879 \text{ nm}$) である。II相は triclinic ($a = 0.719 \text{ nm}$, $b = 0.622 \text{ nm}$, $c = 0.725 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ 14'$, $\beta = 88^\circ 32'$, $\gamma = 87^\circ 40'$) であり、III相は格子定数が決定されていないが、II相と同じく triclinic と報告されている。さる I=Urban⁴⁾ は、誘電率の研究から $C(CH_3)_3NO_2$ の I 相の分子回転バリアー ($\Delta H_r^* = 6.78 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$) が液相²⁾ のそれ ($\Delta H_r^* = 7.03 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$) よりも小さく $X = Cl, Br$ の場合と異なるとして報告している。 $C(CH_3)_3X$ 型の化合物については、NMR, 誘電率, 中性子散乱, X線, 熱容量測定等の研究が数多く報告されている。しかし、 $C(CH_3)_3NO_2$ に関する NMR 測定の報告がなく並進拡散等を含めた議論がされていない。そこで、我々は NMR の吸収線形と T の温度依存性、さらに今回試作した NMR 用圧力セルを用いて I 相につれての T の圧力依存性の測定を行ない、 $C(CH_3)_3NO_2$ 結晶相²⁾ の分子運動について考察を行なった。

4.2 実験

4.2.1 試料の精製

2-X4ル-2-ニトロ-1210ニは、Aldrich 社
製試薬(95モル%)を分取クロマト法によつて
精製し、さらにモレキュラーシーブ4Aにて脱
水した後、普通の凝固一吸引-融解法によつ
て脱ガスを行なつた。試料の純度をガスクロ
マト分析によつて決定し、その結果は99.87モ
ル%以上であつた。用いたカラムは、10% D
F-1, chrom. A (AW) 80-100 mesh である。示差熱
分析では融点が297.3Kであり、二つの転移点
は260.1Kと216.1Kであった。

4.2.2 常圧下での NMR (固相, 液相)

吸収線形の測定は、77KからⅡ相-Ⅰ相転移点(260.1K)までRobinson型分光器を用い、 12.1 MHz で行なった。Ⅰ相では線幅が磁場変調幅以下になってしまふ。試料自身の蒸気圧下でのT_fは、共鳴周波数 10 MHz で 100 K から液相の 320 K まで反転回復法と多重パルス飽和法により測定した。用いたクライオスタットと周辺装置は、(2.1.3)節で述べたものである。

4.2.3 高圧力下でのNMR(柔粘性結晶相)

T_f の圧力依存性の測定は、試料自身の蒸気圧から 150 MPa まで 2 K の温度間隔で 262 K から 320 K の範囲を多重パルス飽和法によって行なった。圧力測定の精度は、 $\pm 2 \text{ MPa}$ 以内である。NMR 用圧力セルと周辺装置は、(2.2.1) 節で述べたものを用いた。この装置では温度変化によるセルの膨張、試料の膨張等によつて試料に加わる圧力を変化するので、室温である圧力をクラシフした後、温度変化させていつも同じ温度のところで T_f を測定した。 T_f は、I-II 相転移点まで行ない、II 相への転移後は測定を止め、また室温にまでして圧力を加え直す方式をとった。

4.3 結果と考察

4.3.1 吸収線形と二次モーメント

三つの代表的温度における吸収線形とその一次微分形を4.1図に示した。吸収線形は測定した一次微分形を Simpson 法によつて数値積分したものと描いた。二次モーメントの温度依存性を4.2図に示した。温度上昇に伴なつて 100K 附近で吸収線形の尖鋭化による 2.0G^2 から 1.92G^2 への大きな二次モーメントの減少がみられ、 216.1K のⅢ-Ⅱ相転移点で 1.43G^2 へのわずかな減少が観測された。Ⅱ相からⅠ相の柔粘性結晶相への転移点 (260.1K) で吸収線形は、磁場の変調幅に入つてしまつた。Ⅲ相の 100K 以下では不動格子の吸収線形を示し、 100K で運動による尖鋭化をする。 100K から 216.1K の範囲の二次モーメントは、他のチル化合物でもよく観測されるメチル基の再配向運動とチル基の結合軸まわりの再配向運動とか充分に励起していふときの値 2.2G^2 ⁵⁾ と対応する。Ⅱ相への転移の際の二次モーメントの減少につ

(104)

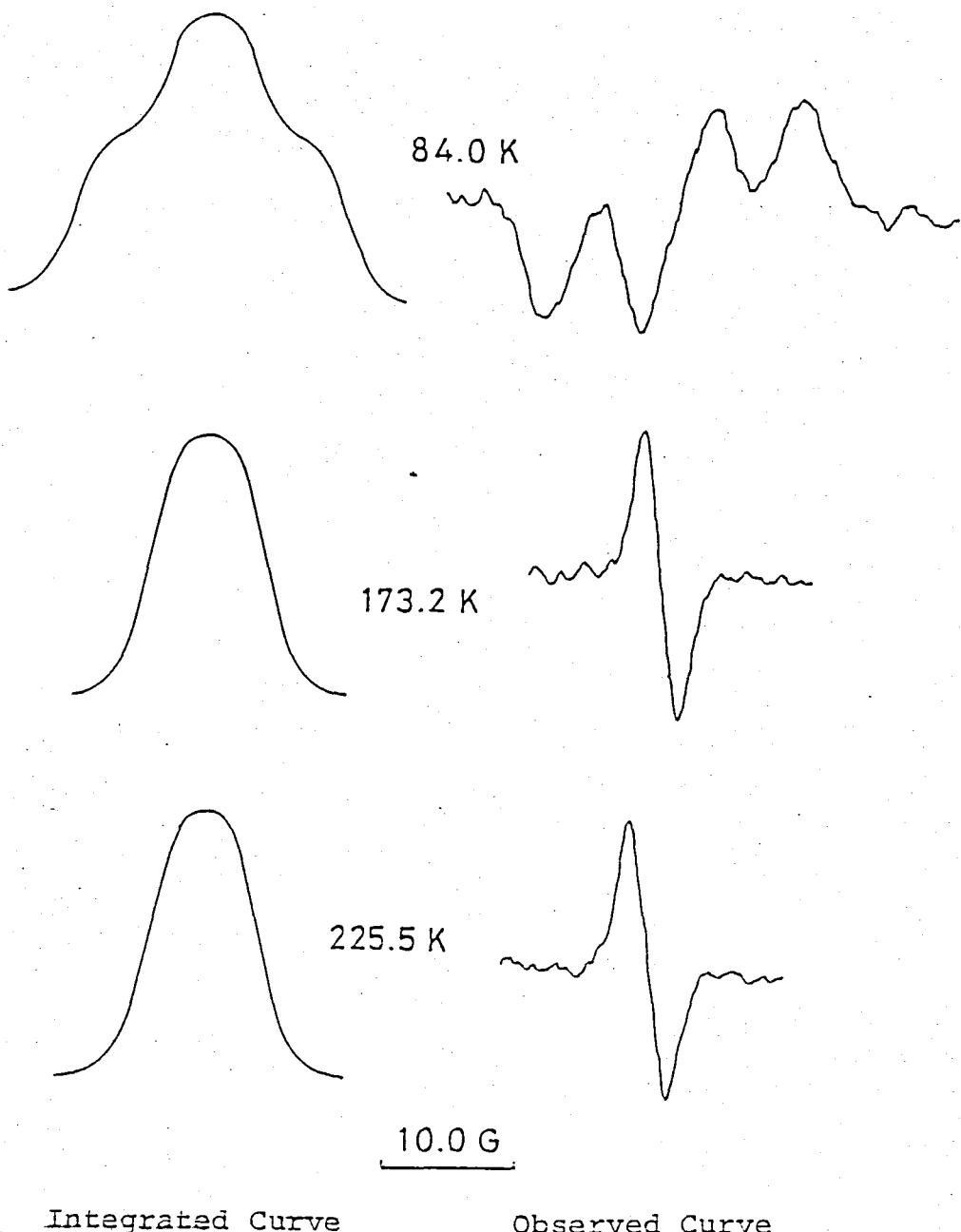
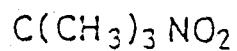


Fig. 4.1 Lineshape of NMR

(105)

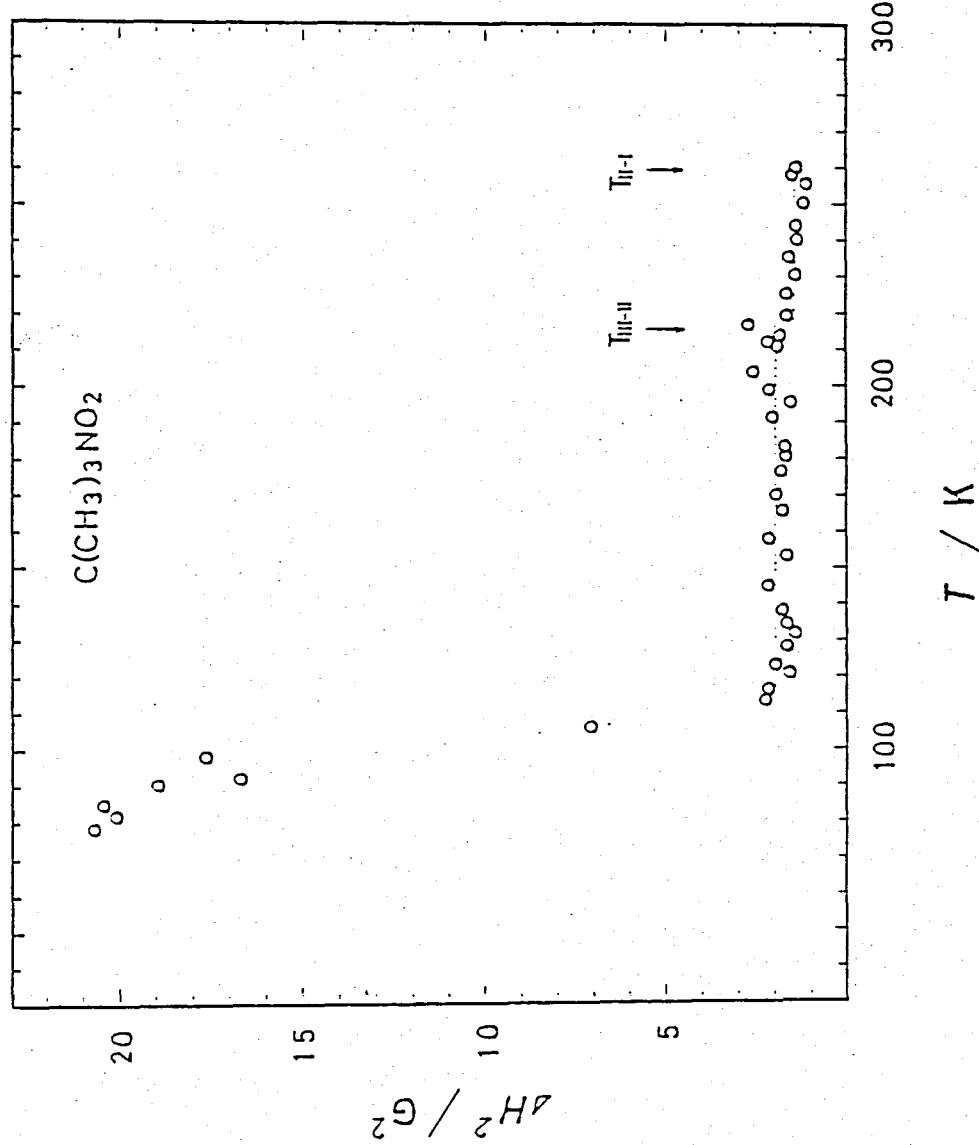


Fig. 4.2 Temperature Dependence of the Second Moment Values

いっては(4.3.2)節で解析するが、運動の速さの変化、すなはちテトラフル基の運動の時間スケールの変化によるものと考えられる。

4.3.2 常圧下でのスピニン格子緩和時間

各相における T_1 の温度依存性を図に示した。各転移点で T_1 のジャンプがみられる。液相 - I 相 - II 相での転移点と異なり II - III 相転では、区別し得る温度履歴を示す。誘電率の研究⁶⁾でも同じように II - III 相転移の際、区別し得る温度履歴を報告している。

初めに最低温相である III 相について述べる。149.3 K に 4.1 ms の T_1 極小が観測され、この極小は "ロード" で低温側と高温側のブランチの傾きが異なりやや非対称である。二次モーメントの結果を考慮すると 100 K 以下で T_1 を支配する運動は、メチル基とチーフチル基の再配向運動である。この極小附近は、二つの運動の競合過程であるために一つの運動による極小とは異なる振舞いを示していると考えられる。メチル基とチーフチル基の再配向運動による T_1 の式中のメチル基内の寄与は、次のように与えられる。

$$(1/T_1)_{\text{intra}} = (\gamma_p^4 \hbar^2 / 60r^6) \left\{ 8B(\tau_m) + 8B(\tau_n) + 19B(\tau_c) \right\} \quad (1)$$

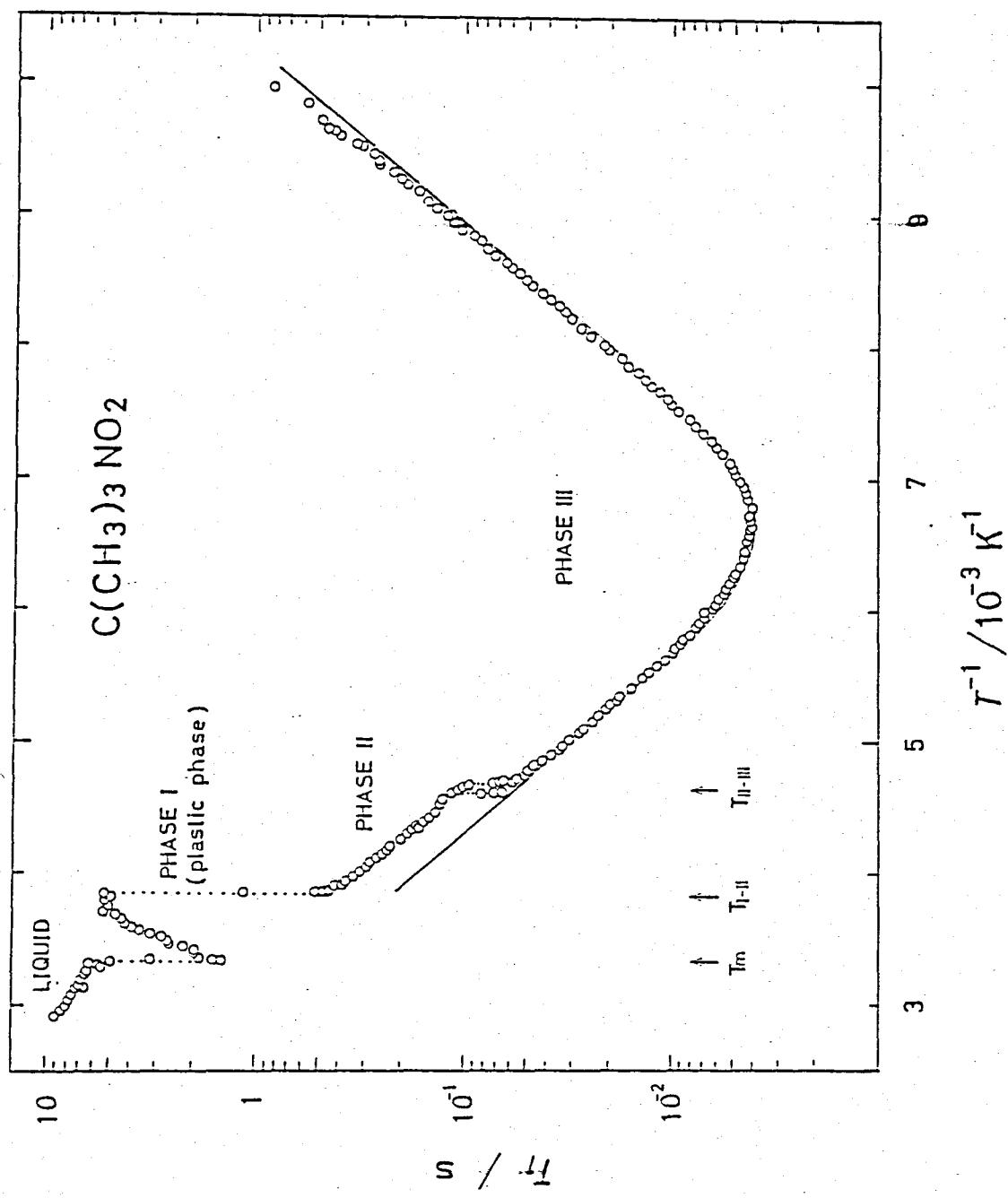


Fig. 4.3 Spin-Lattice Relaxation time of $C(CH_3)_3NO_2$

ニニで τ_m はメチル基内 C₃ 軸まわりのプロトンジヤニンの相関時間, τ_h は異なったメチル基間の C-N 軸まわりのプロトンジヤニンの相関時間である。また, τ_c は $\tau_c = 1/(1/\tau_m + 1/\tau_h)^{1/2}$ ある。スペクトル密度の関数 $B(\tau)$ は

$$B(\tau) = \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + 4\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \quad (2)$$

であり, r はメチル基内のプロトニ間距離である。t-ブチル基の再配向運動に対するメチル基間の寄与は, メチル基内の寄与よりも比較的重要である。この寄与は, メチル基が充分に遠く運動しているのでメチル基内の三つのプロトンは各メチル基の中心にあると仮定して次のようになる。

$$(1/\tau_1)_{\text{inter}} = (27\gamma_p^4 h^2 / 20\epsilon^6) B(\tau_h) \quad (3)$$

ニニで l は, t-ブチル基内のメチル基の中心間の距離である。メチル基内とメチル基間との寄与を合せると, (1), (3) 式より, τ_1 は

$$\begin{aligned} (1/\tau_1) &= (1/\tau_1)_{\text{intra}} + (1/\tau_1)_{\text{inter}} \\ &= (2\gamma_p^4 h^2 / 15r^6) B(\tau) + (2\gamma_p^4 h^2 / 15r^6 + 27\gamma_p^4 h^2 / 20\epsilon^6) B(\tau_h) \\ &\quad + (19\gamma_p^4 h^2 / 60r^6) B(\tau_c) \end{aligned} \quad (4)$$

と書き変わせる。 $r = 0.178 \text{ nm}$, $l = 0.310 \text{ nm}$ を用

い、相間時間 τ は Arrhenius 型の 温度依存性

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta H^*/RT) \quad (5)$$

を仮定し、(4)式を 4.3 図のⅢ相の T_1 テーダに合

わせてメチル基の再配向とテフロチル基の再配
向の二つの運動の活性化パラメータを求めた

。メチル基の再配向運動については $\Delta H^* = 15.1$

$\pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (8.0 \pm 0.3) \times 10^{-14} \text{ s}^{-2}$ あり, テフロチル基の再配向運動については $\Delta H^* = 14.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

, $\tau_0 = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-13} \text{ s}^{-2}$ であった。この二つの運動には実験誤差を二えた差がみられた。4.3 図

の実線は、これらの ΔH^* , τ_0 を決定した曲線である。

T_1 の極小付近でそれぞれの運動に対応する極小が区別できないような広かりをもつ

ているのは、これら二つの運動の活性化パラメーターの類似からも理解できる。そのため

に吸収線形の測定で、これら二つの運動によ

るそれぞれの尖鋭化が観測されなかつたのである。

このようなメチル基とテフロチル基の再配向運動の競合による広かりをもつた非対称

の T_g 極小は、 $C(CH_3)_3COOH^{(7)}$, $C(CH_3)_3Cl^{(8)}$ のそれ。

中の最低温相におけるても報告されていいる。

Ⅱ相では、 T_g の値が温度上昇に伴なって单调な増加をしている。この傾きから求めた活性化エントラルピーは、 $15.4 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。これは t -ブチル基の C-N 軸まわりの再配向運動に対応するものであり、Ⅲ相での値と誤差内で一致している。Ⅲ相 - Ⅱ相転移点 (216.1K) では二次モーメントが 1.92G^2 から 1.43G^2 へと 0.49G^2 減少し、 T_g の値は 60ms から 100ms へとジャニフ^o している。もしこれが転移に伴なう分子間距離の変化によるものと仮定すれば、(4)式から考えられる ζ の変化はかなり大きくなる。Ⅱ相、Ⅲ相が共に triclinic 構造であることが二次モーメントおよび T_g のジャニフ^o の原因は、 ζ の変化と考えるよりは t -ブチル基の再配向運動の時間スケールの変化と考えた方が適当である。このヒミの相関時間の変化は、 $\tau_M = 4.79 \times 10^{-10}\text{s}$ (Ⅲ相) から $\tau_M = 1.58 \times 10^{-10}\text{s}$ (Ⅱ相) であり、これで充分に説明できる。 T_g の実測値を(4)

式に合わせて t -ブチル基の τ を求めた。その結果は $4.0 \times 10^{-14} \text{ s}$ であった。ここで得られた活性化パラメーターを $C(CH_3)_3Cl$ と $C(CH_3)_3COOH$ のパラメーターといっしょに表にまとめた。また、II相での中性子散乱による分子運動の研究

⁹⁾ から t -ブチル基の再配向運動の相関時間 (240 K で $\tau = 1.65 \times 10^{-12} \text{ s}$) が得られており、今回、我々の NMR 測定から得られた値 (240 K で $\tau = 9.0 \times 10^{-11} \text{ s}$) とは、2桁近く異なっている。似た様な事が $C(CH_3)_3CN$ の II 相においても報告されている。すなわち t -ブチル基の再配向運動を中性子散乱実験¹⁰⁾ から得た相関時間が NMR の実験¹¹⁾ の結果よりも短かいといふことである。しかしながら、この原因はつからない。

I 相（柔粘性結晶相）での T_g の温度依存性は、 266.7 K に 5.1 s の極大をもつ。I 相での誘電緩和による分子回転の研究¹²⁾ では、融解の際にも誘電率の大きな変化がなく、分子回転の活性化エントリビー ($\Delta H_f^* = 6.78 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$) が報告されている。我々の測定した T_g の温度

	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	τ_0/s	ref.
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$	methyl reorientation	15.1 ± 0.1	$(8.0 \pm 0.3) \times 10^{-15}$
	t-butyl reorientation	14.5 ± 0.3	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-13}$
	t-butyl reorientation	15.4 ± 0.9	4.0×10^{-14}
			this work
	methyl reorientation	15.2 ± 0.4	$(7.3 \pm 2.7) \times 10^{-15}$
	t-butyl reorientation	11.8 ± 0.4	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-11}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	t-butyl reorientation	11.7 ± 0.8	$(7 \pm 5) \times 10^{-12}$
			7
	methyl reorientation	9.8 ± 0.6	$(1.52 \pm 0.1) \times 10^{-12}$
	t-butyl reorientation	16.7 ± 1.0	$(9.07 \pm 0.6) \times 10^{-14}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOII}$	methyl reorientation	9.7 ± 0.7	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$
	t-butyl reorientation	16.6 ± 0.3	$(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-14}$
			this work

Table 4.1 Activation Parameters

依存性の高温側ブラン干の傾きが約 32 kJ mol^{-1} なので、ニニで力を支配して干のよ並進拡散であることを推定できる。そこでは、ニの極大を境に低温側では分子全体の等方的再配向、高温側では並進拡散が力を支配して干と考えた。高温側の干の温度依存性について、random walk model を基礎とした Torrey の理論¹²⁾ を用いて分子の並進拡散の解析を行なった。このモデルによると以下のよう干の式が与えられる。

$$1/T_1 = \gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle \varphi(\tau_c, \omega \tau_c / 2) / \omega \quad (6)$$

ニニで $\langle \Delta H^2 \rangle$ は、分子の相対的並進運動によって磁場変調を受ける二次モーメントである

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \gamma_p^2 \tau_c^2 I(I+1) 8\pi n c / (5 \ell_e^3 \ell^3) \quad (7)$$

で与えられる。ニニで n は結晶単位セル内の格子点の数、 c は一つの格子点にあるプロトンの数である。また、 τ_c は並進拡散の際の平均ジャンプ時間である。尼は格子の規格化因子 (

fcc では $\ell_e = 0.74280$, bcc では $\ell_e = 0.76293$)¹²⁾ ある。 $\varphi(\tau_c, \omega \tau_c / 2)$ は

$$\varphi(\vec{k}, \omega\tau_d/2) = \omega\tau_d G(\vec{k}, \omega\tau_d/2)/2$$

$$+ 2\omega\tau_d G(\vec{k}, \omega\tau_d/2) \quad (8)$$

で与えられる。ここで測定した T_1 は、並進拡散による T_1 極小の低温側ブランク ($\omega\tau_d \gg 1$) で、 γ の時、 $G(\vec{k}, \omega\tau_d/2)$ は

$$G(\vec{k}, \omega\tau_d/2) = (1 - 1/12\frac{\omega^2}{k^2}) / \omega^2\tau_d^2 \quad (9)$$

である。

$$\varphi(\vec{k}, \omega\tau_d/2) = (1 - 1/12\frac{\omega^2}{k^2}) / \omega\tau_d \quad (10)$$

となり、 T_1 の式は

$$1/T_1 = \gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle (1 - 1/12\frac{\omega^2}{k^2}) / \omega^2\tau_d \quad (11)$$

となる。ここで平均ジャンプ時間 τ_d が Arrhenius 型の温度依存性

$$\tau_d = \tau_0 \exp(\Delta H_t^*/RT) \quad (12)$$

とすると仮定すると、並進拡散の ΔH_t^* と τ_0 を求めることができる。 $\langle \Delta H^2 \rangle$ は $C(CH_3)_3$ の二次モーメントの値¹³⁾ から推測でき ($0.5 G^2$ 以下)

また、 $n=2$, $C=9$, $\ell=0.612 \text{ nm}$, そして $\frac{\omega}{k}=1$ とおくと (7) 式から $0.35 G^2$ となり、この値は妥当な値であると考えられる。 γ_p , ω , τ_0 に $\langle \Delta H^2 \rangle = 0.35 G^2$ を用いると、 T_1 の式は簡単になり

$$T_1 = 8.597 \times 10^6 \text{ K}$$

(13)

と書き表わせる。4.3図に示した T_1 データを用い、(13)式によつて求めた τ_0 と (12)式から $\Delta H_f^* = 32.1 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (4.2 \pm 4.1) \times 10^{-13} \text{ s}$ を得た。
 ΔH_f^* と融解のエンタルピー ΔH_m の比は、
 $\Delta H_f^* / \Delta H_m = 32.1 / 2.60 = 12.4$ であり、他の柔粘性結晶 τ_0 の値 $12.5 \sim 13.0$ ⁽¹⁴⁾ に等しい。また、同系化合物である $C(CH_3)_4$ ⁽¹⁸⁾ は $\Delta H_f^* = 33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C(CH_3)_3 Cl$ ⁽²⁰⁾ は $\Delta H_f^* = 41.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ という似た値をとつており、今回得られた ΔH_f^* はほぼ妥当な値である。

得られた ΔH_f^* とから融点 (297.3 K) の平均ジヤニフ時間 τ_m を求めると、d-S($C(CH_3)_4$)²¹ の値 ($1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$) とはほぼ等しい $1.8 \times 10^{-7} \text{ s}$ となつた。これは、二つとも 4.2 s に示すように他の柔粘性結晶における τ_m 値 ($\sim 10^{-7} \text{ s}$) とはほぼ一致した値をとつてゐる。

液相の T_1 の温度依存性は、融点の 5.5 s から 320 K の 7.0 s まで温度上昇に伴なつて $S_i(C(CH_3)_4)$, $S_n(C(CH_3)_4$ と同様に単調に増加していふ。傾きが

Material	T _m /K	$\Delta S/JK^{-1}mol^{-1}$	$\Delta H^*/kJmol^{-1}$	τ_0/s	τ_m/s	ref.
adamantane	542	10.50	153.5	1.6×10^{-21}	9.9×10^{-7}	15
perfluorocyclohexane	336	9.62	59.2	3.6×10^{-16}	5.7×10^{-7}	16
triethylenediamine	433	8.62	96.4	7.6×10^{-19}	3.2×10^{-7}	17
norbornane	360	6.40	64.8	1.1×10^{-16}	2.8×10^{-7}	17
neopentane	257	6.11	33.0	1.2×10^{-13}	6.6×10^{-7}	18
cyclohexane	280	4.60	42.0	9.1×10^{-15}	6.2×10^{-7}	19
norbornylene	320	5.10	45.7	2.1×10^{-14}	6.0×10^{-7}	17
norbornadiene	254	3.31	35.7	4.6×10^{-14}	1.0×10^{-6}	17
hexamethyl ethane	374	10.08	82	2.5×10^{-19}	6.8×10^{-8}	13
succinonitrile	331	5.65	62.8	1.7×10^{-17}	1.4×10^{-7}	20
dl-camphepane	323	4.81	56.5	4.6×10^{-17}	6.3×10^{-8}	19

Table 4.2 Comparison of Activation Parameters and Correlation Times at Melting Point for Translational Diffusion in Plastic Crystals

求めた活性化エントルピーは、 $9.7 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
 で、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の液相での値（それぞれ、
 $8.33 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$, $8.6 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である）に
 ほぼ等しい。誘電率の研究から得られた分子
 回転の活性化エントルピー ($7.03 \pm 0.42 \text{ kJ mol}^{-1}$)⁴⁾
 とは、実験誤差を考慮した差がみられるなど、
 それは T_1 の温度依存性の振舞い（すなはち、
 I 相の 266.7 K ですでに分子回転は充分に速く
 なっており T_1 には効かなくなっている）。まし
 て液体では分子回転の相關時間がその上で値に
 達すほど速くなっていると考えられるので
 T_1 には効かない。）から液体での T_1 を支配し
 ているのは、並進拡散であるといえる。

4.3.3 柔粘性結晶相でのスピノ格子緩和時間 の圧力依存性

一定温度における τ_i の圧力依存性を図に示した。 τ_i 極大の高温側ブランチは、圧力依存性が大きく、低温側ブランチは、圧力依存性が小さい。これは次のような解釈によつて説明できる。並進拡散は圧力変化による影響が大きく、回転運動はそれが小さい。これは(3.3.1.4)節でも述べたが、 $\langle V_t^* \rangle > \langle V_r^* \rangle$ からも明確である。したがつて高温側の圧力依存性の大きいのは並進拡散が τ_i を支配し、低温側は分子全体の等方的再配向運動が τ_i を支配していゝからと解釈できる。このような二つの運動の競合領域では、実測された τ_i は次のように二つの運動モードの寄与の和として書き表せると。

$$(1/\tau_i)_{\text{obsd}} = (1/\tau_i)_t + (1/\tau_i)_r \quad (14)$$

$(1/\tau_i)_t$ は並進拡散による緩和速度で、 $(1/\tau_i)_r$ は分子全体の等方的再配向による緩和速度である。柔粘性結晶では普通の結晶と異

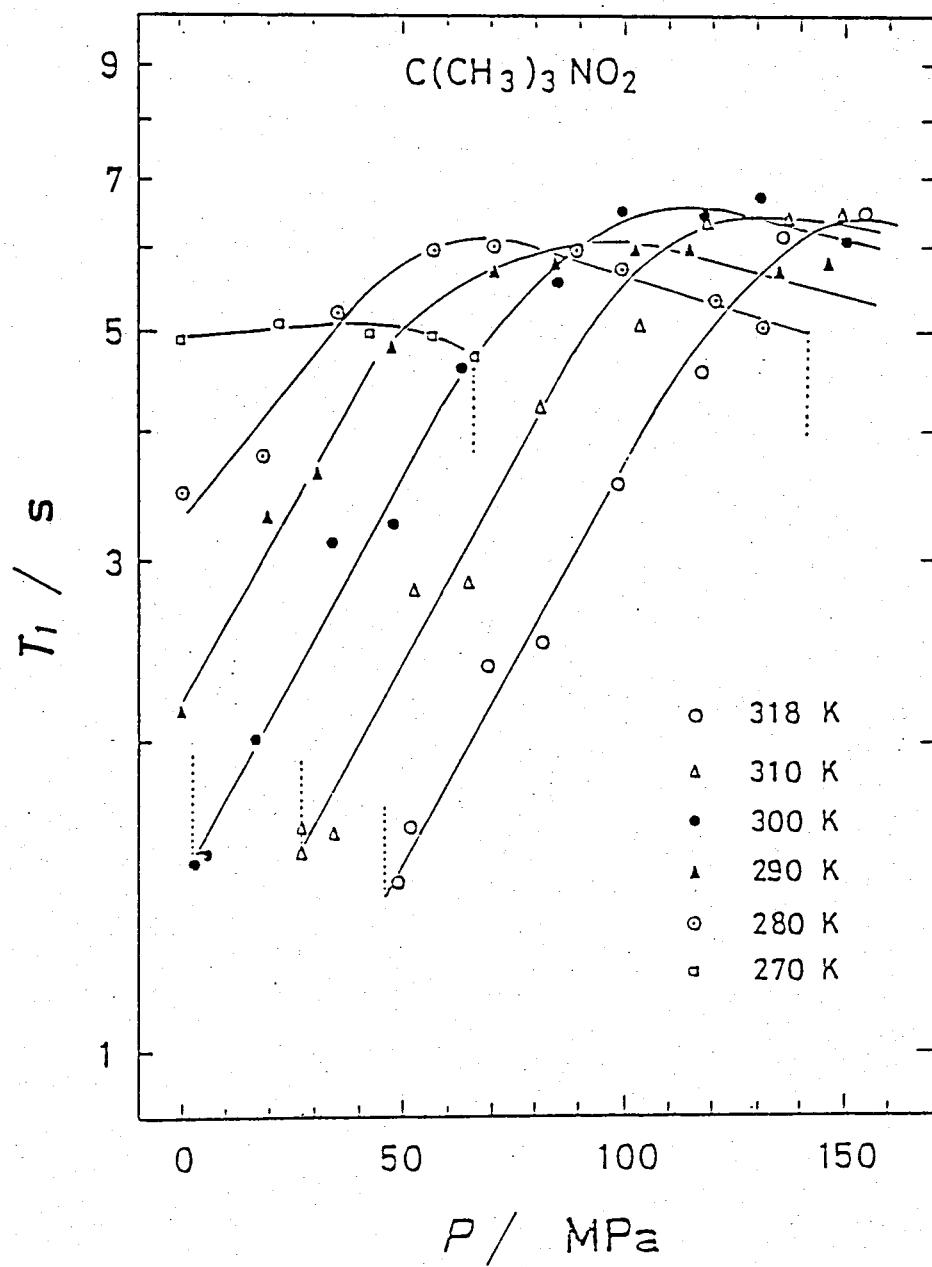


Fig. 4.4 Pressure Dependence of T_1 of Plastic $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ at Constant Temperature

なり多くの空孔(vacancy)をもつてゐる。そのために自己拡散が起り易いわけであるが、圧力の増加に伴ないこの空孔がつぶされても並進拡散が困難となる。したがって (II) 式の τ_0 が大きくなる一方 $(1/\tau_0)_t$ は小さくなり、 $(1/\tau_0)_{\text{obs}}$ は $(1/\tau_0)_r$ によつて支配されるようになる。すなはち、圧力の増加に伴ない試料自身の蒸気圧下のときの τ_0 極大の低温側から推測される τ_0 の温度依存性を示すようになる。4.4 図はまさにこの傾向を示している。また、圧力一定での τ_0 の温度依存性の内挿値を 4.5 図に示したが、この図も圧力増加に伴なつて並進拡散と分子全体の等方的再配向運動による τ_0 の寄与の分離を明確に表わしている。

今まで分子運動を議論する際には、状態変数として圧力一定での温度のみを取り扱つて立た。もしこれに変数として圧力を加わるなどどのようなような議論の進め方にならうか。もともと分子運動は Gibbs の自由エネルギーで表わされる ΔG° をもつ活性化過程として取り

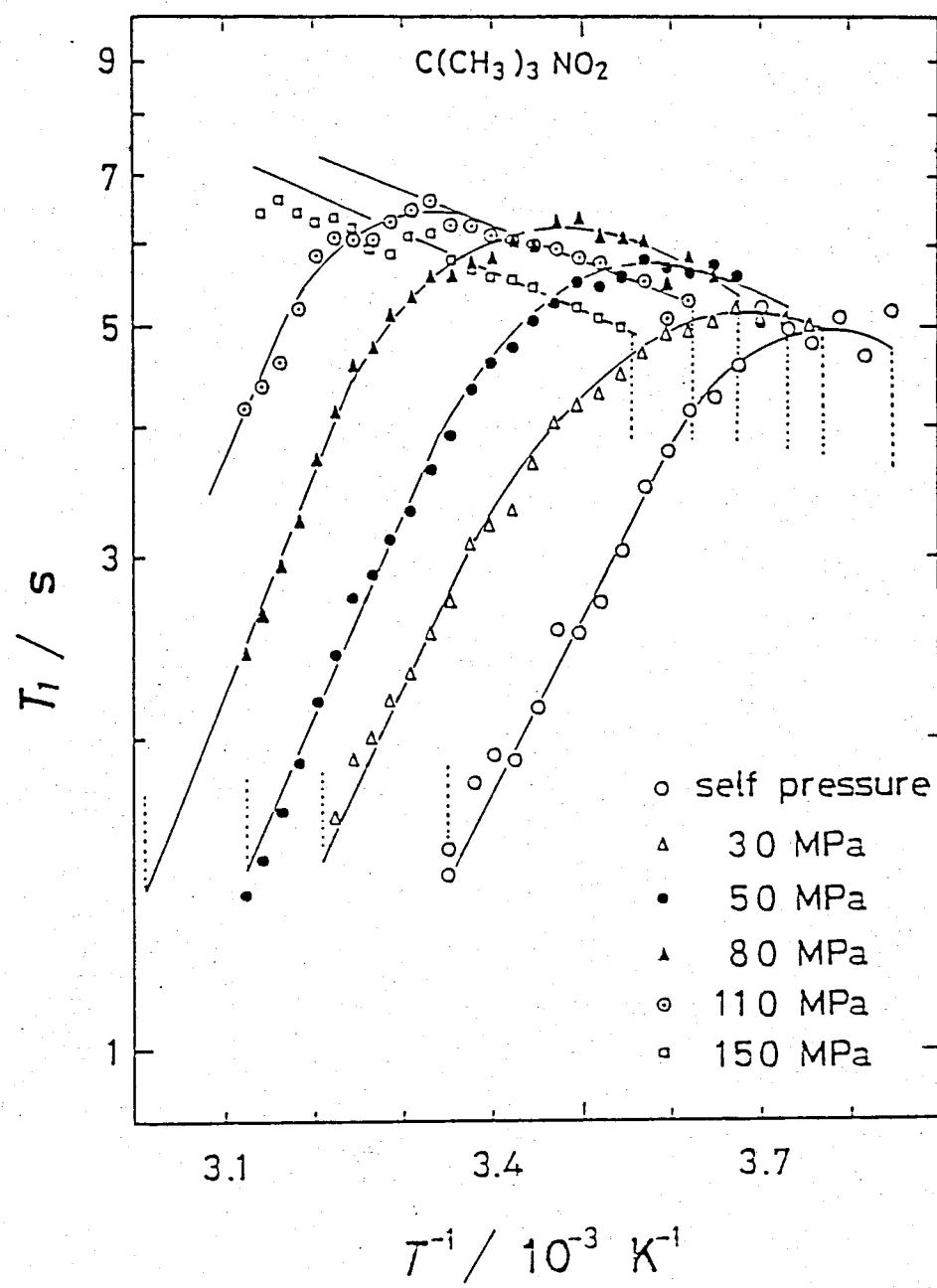


Fig. 4.5 Temperature Dependence of T_1 of Plastic $\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{NO}_2$ at Constant Pressure

扱われるものであり、そのために運動の相關

時間では

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (15)$$

の形で与えられる。分子運動の温度・圧力の依存性については活性化体積 ΔV^* 、活性化エントラルピー ΔH^* 、活性化工エントロピー ΔS^* によつて議論され、これらのパラメータは

$$\Delta V^* = (\partial \Delta G^* / \partial P)_T \quad (16)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (16)$$

によつて関係づけられている。もし ΔS^* と T の温度と圧力の依存性が無視できることば(今までの二の種の研究では総て無視されてきた。)

$$\Delta V^* = RT (\partial \ln \tau / \partial P)_T \quad (17)$$

$$\Delta H^* = R (\partial \ln \tau / \partial (1/T))_P \quad (17)$$

となり、 ΔH^* に関しては今までの Arrhenius 近似となる。

並進拡散の活性化体積 ΔV_t^* は平均ジヤンフ時間では用いて次のような関係式で表わせる

$$\Delta V_t^* = RT \left\{ (\partial \ln \tau_d / \partial P)_T + (\partial \ln \nu / \partial P)_T \right\} \quad (18)$$

この式の第2項は Debye 振動数 ν_0 で、 $\nu_0 =$

Debye 温度 θ_0 で近似することができる

$$(\partial \ln \nu / \partial P)_T \sim (\partial \ln \nu_0 / \partial P)_T = (\partial \ln \theta_0 / \partial P)_T = \beta \gamma_g \quad (19)$$

で表わせる。 β は等温圧縮率で、 γ_g は

Grüneisen 定数である。 β については NMR 用圧力

セルを用いて 291 K で $\beta = 6.7 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ を得た

γ_g については (4.3.4) 節で詳しく述べるが

1.93 という値を得た。これらの値を用いて

$RT \beta \gamma_g$ を計算すると $2.8 \sim 3.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。ま

た (11) 式から $\tau_d \propto T_1$ であるから $\ln T_1$ に対する $(1/T)$ の

グラフの直線部分の傾きから得た値は $40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

である。そろそろ $RT \beta \gamma_g$ は $RT(\partial \ln \tau_d / \partial P)_T$ の

約 9.5% 程度になる。 $\chi = \tau_d = \nu_0$ は無視すると

ΔV_t^* は

$$\Delta V_t^* \approx RT (\partial \ln \tau_d / \partial P)_T = RT (\partial \ln T_1 / \partial P)_T \quad (20)$$

で近似される。4.4 図の低圧側の直線部分から

求めた ΔV_t^* を温度に対してプロットした 4.6 図に

示した。この図では 290 K の $42.0 \pm 1.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が

320 K の $47.3 \pm 2.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ への ΔV_t^* の温度依存性

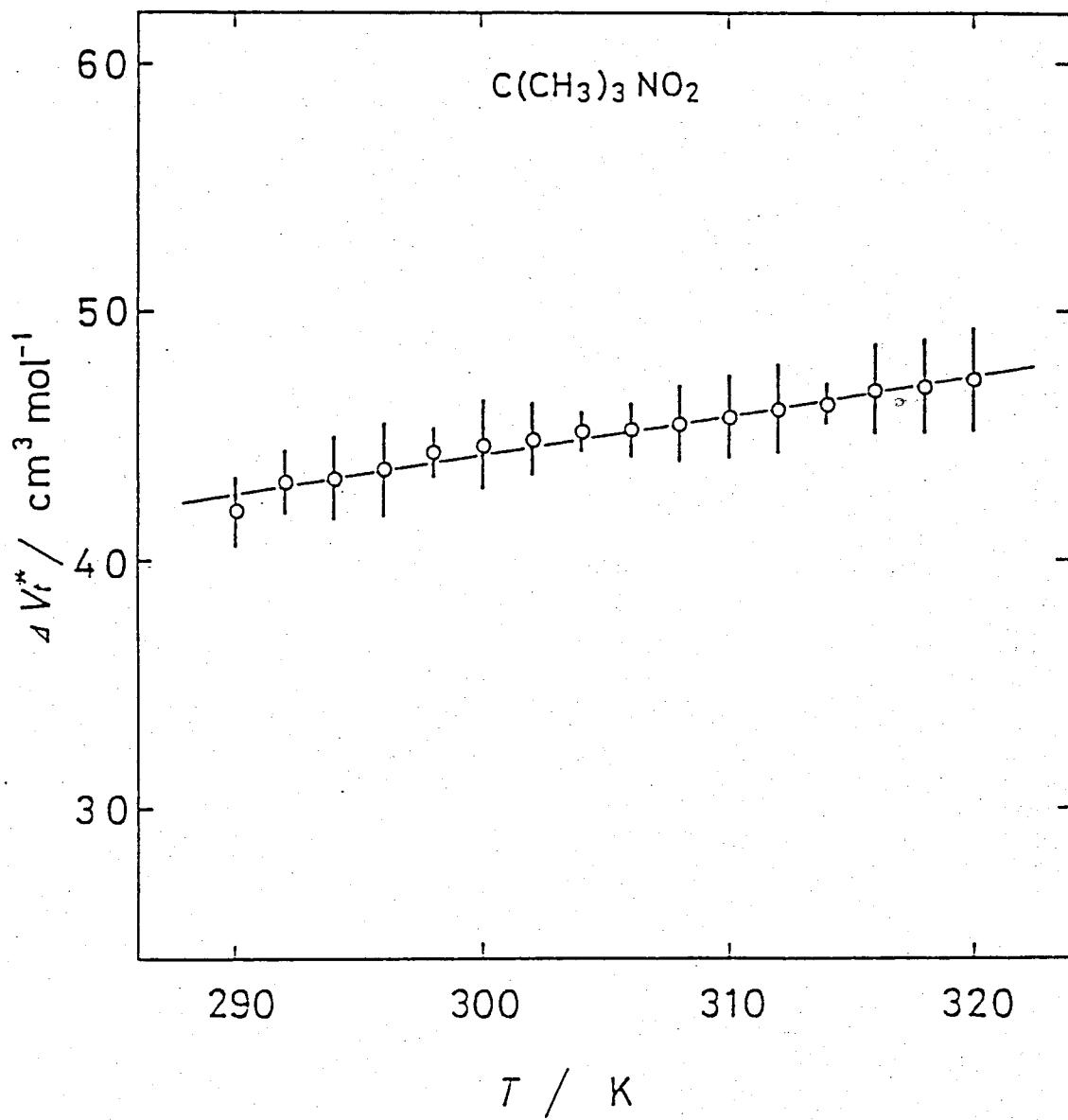


Fig. 4.6 Temperature Dependence of Activation Volume
for Translational Diffusion

が明瞭かになった。この温度依存性を最小二乗法で

$$\Delta V_t^*(T) = 0.155 T(K) - 2.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (21)$$

と決定され、4.6図に実線で示した。

分子容との比 $\Delta V_t^*/V_m$ は、柔粘性結晶中の拡散機構を知る手かかりとなるものである。

これが温度上昇に伴なって 0.42 から 0.47 と少しあつてはあるが増加している。一方、柔粘性結晶の中で ΔS_m が比較的小さく $C(CH_3)_3NO_2$ と同程度の値をもつヘキサメチルシラン ($Si(CH_3)_3$)

$S_i(CH_3)_3$, $\Delta S_m = 10.5 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) は低圧部で $\Delta V_t^*/V_m = 0.61 \pm 0.03$ ²¹⁾ の一定値をもつその温度依存性は23) 小さい。しかし、シクロヘキサン (C_6H_{12} , $\Delta S_m = 4.60 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) の場合はその低圧部で $\Delta V_t^*/V_m$ が 0.79 ($\sim 252\text{K}$) から 0.83 ($\sim 305\text{K}$) と変化 ²¹⁾ して

おり、この変化率は $C(CH_3)_3NO_2$ の我々の結果と似ている。 $C(CH_3)_3NO_2$ の柔粘性結晶相での拡散は ΔS_m が小さいこと、および ΔV_t^* が温度依存性を示し $\Delta V_t^*/V_m = 0.42 \sim 0.47$ であることをから單純

な單一空孔機構 (monovacancy mechanism) ¹⁹⁾ ではなく

複雑な点欠陥 (point defect) 構造によるものと考えられる。

分子全体の等方的再配向運動の活性化体積 ΔV_r^* と温度に対してプロットし 4.7 図に示した。276K から 288K と比較的せまい温度範囲であるが温度依存性はみられず $\Delta V_r^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ とほぼ一定値を示す。また $\Delta V_r^*/V_m$ の比は 0.069 ($273.2 \text{ K } \Delta V_r^* = 100.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) であり, $S_2(\text{CH}_3)_3 S_2(\text{CH}_3)_3$ (253.2 K $\Delta V_r^*/V_m = 0.057$, $338.5 \text{ K } \Delta V_r^* = 0.039$)²¹⁾ と $C_6\text{H}_{12}$ ($241 \text{ K } \Delta V_r^*/V_m = 0.069$, $270 \text{ K } \Delta V_r^* = 0.049$), など Folland 等²²⁾ が、この柔粘性結晶について報告した値 ($\Delta V_r^*/V_m < 0.10$) と比較しても妥当な値である。

次に圧力一定での T_f の温度依存性 (4.5 図) から並進拡散の活性化工ニタルヒー $- \Delta H_t^*$ と分子全体の等方的再配向の活性化工ニタルヒー $- \Delta H_r^*$ を求め, ΔH_t^* については 4.8 図に, ΔH_r^* については 4.9 図にその圧力依存性を示した。 ΔH_t^* は試料自身の蒸気圧下での値 $32.1 \pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ から 90 MPa の $41.4 \pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ へと大きな圧力依存性を示している。これは圧力の閾数である。

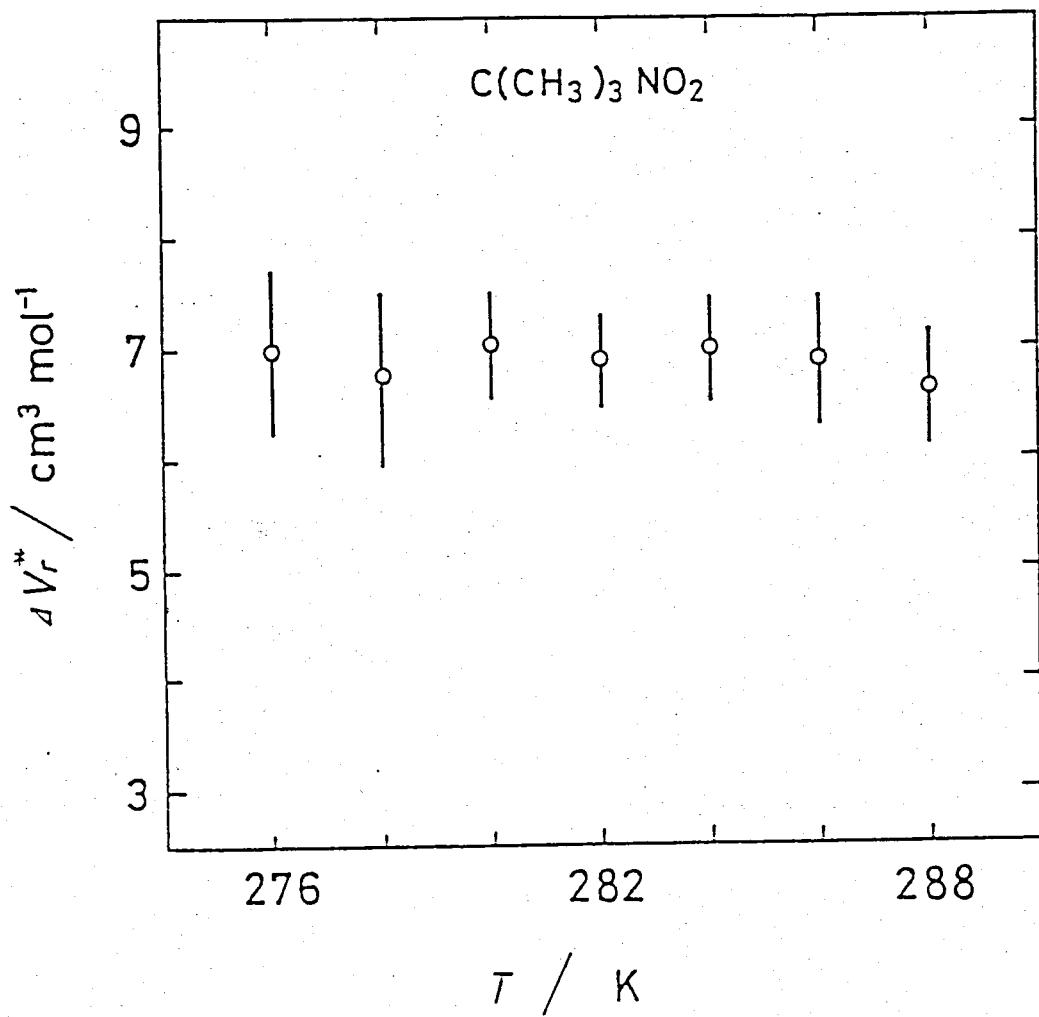


Fig. 4.7 Temperature Dependence of Activation Volume
for Isotropic Molecular Reorientation

$$\Delta H_t^* = 0.115 P \text{ (MPa)} + 31.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (22)$$

と表わせる。また $S_i(CH_3)_3 \cdot S_i(CH_3)_3$ は 40 kJ mol^{-1} (0.1 MPa) から 50 kJ mol^{-1} (100 MPa) へと似たような圧力依存性²¹⁾ を示している。圧力増加に伴ない ΔH_t^* が大きくなることは、圧力の増加に伴ない空孔がつぶれてしまい並進拡散ができ難くなることで説明できる。このように考えると、複雑な欠陥といふのは空孔と考えられ Baughmann 等²³⁾ の提唱した「有機化合物結晶」存在する主な欠陥(defect)は空孔である。」こうづけている。二字を得られた ΔH_t^* と ΔV_t^* とから活性化エネルギー ΔE_t^* を求めるとつき $\Delta E_t^* = \Delta H_t^* - P \Delta V_t^*$ より

$$\Delta E_t^* = 0.115 P \text{ (MPa)} + 31.5 - P \text{ (MPa)} \{ 0.155 T \text{ (K)} - 2.3 \} \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (23)$$

となる。 ΔE_t^* の適用範囲は $290 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$, $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 90 \text{ MPa}$ である。

一方、分子全体の等方的再配向運動の ΔH_r^* は、 $6.71 \pm 0.39 \text{ kJ mol}^{-1}$ (90 MPa) から $7.29 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (150 MPa) まで圧力増加に伴ない増加している

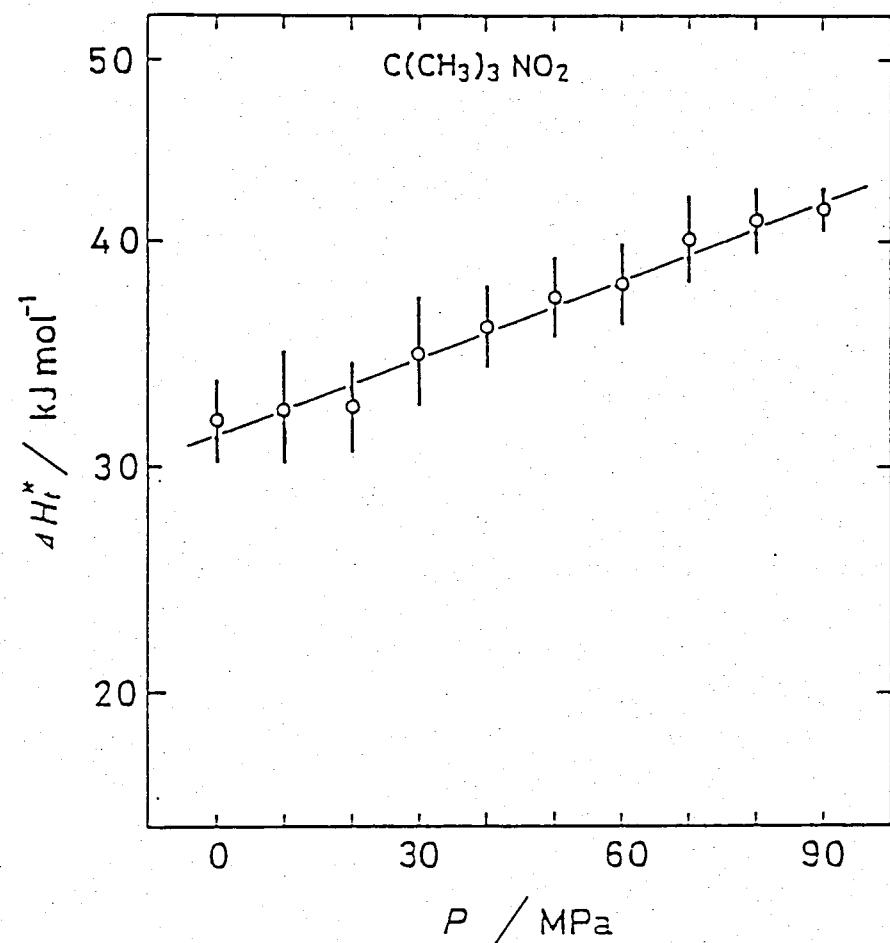


Fig. 4.8 Pressure Dependence of Activation Enthalpy for Translational Diffusion

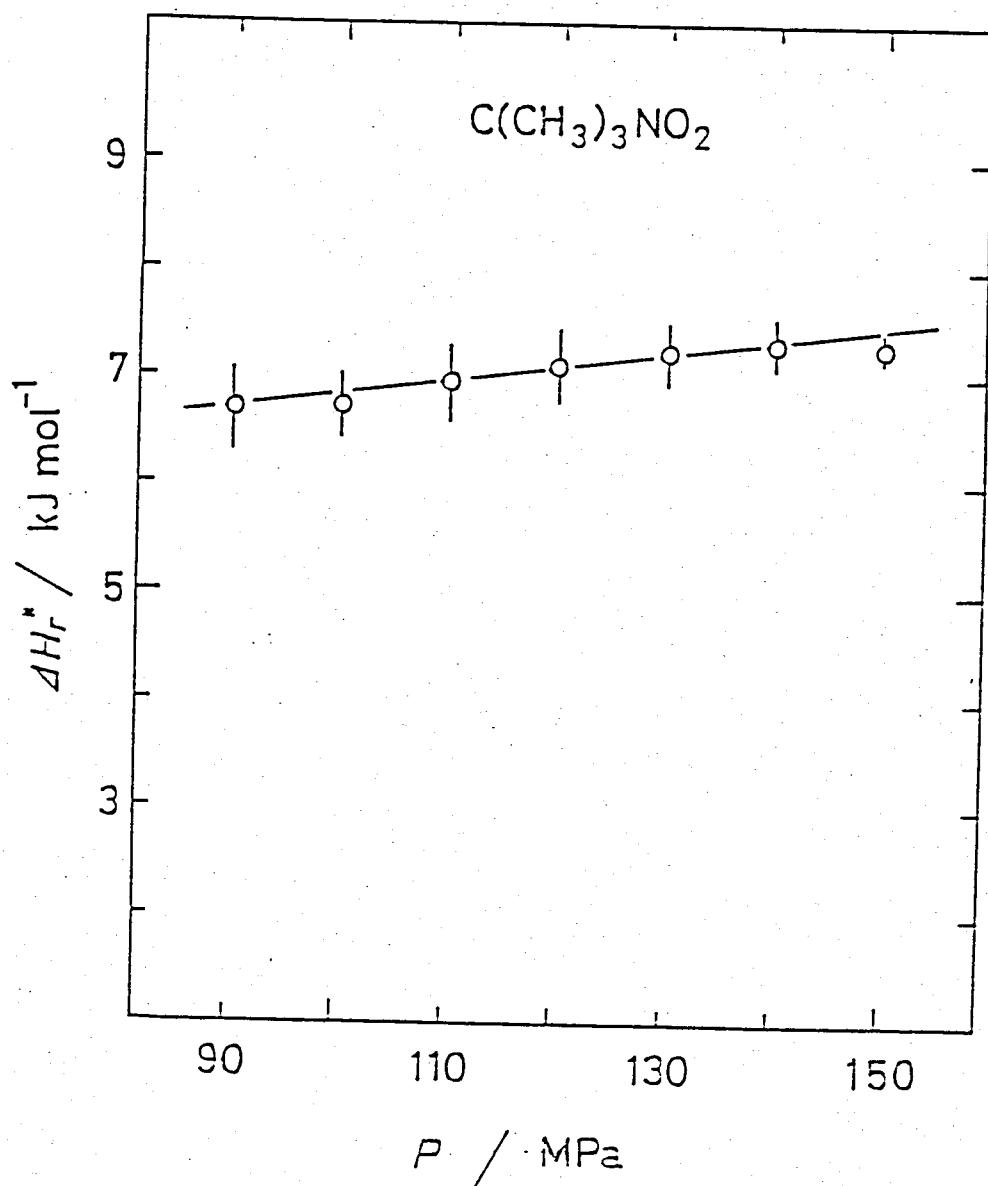


Fig. 4.9 Pressure Dependence of Activation Enthalpy
for Isotropic Molecular Reorientation

。これは圧力の関数で

$$\Delta H_r^* = 0.0113 P(\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJmol}^{-1} \quad (24)$$

と表わせる。並進拡散にくらべては圧力依存性は一桁ほど小さい。 $S_i(\text{CH}_3)_3 \cdot S_i(\text{CH}_3)_3$ は $\Delta H_r^* = 6.5 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ (83 MPa) から $7.6 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ (221 MPa) と圧力増加に伴なう ΔH_r^* の似たような増加が報告されており²¹⁾ ΔH_r^* の値が高圧力下ではほぼ等しい値をとっているのも興味がある。

また、活性化エネルギー ΔE_r^* は

$$\begin{aligned} \Delta E_r^* &= 0.0113 P(\text{MPa}) + 5.74 - 6.88 \times 10^{-3} P(\text{MPa}) \\ &= 4.41 \times 10^{-3} P(\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned} \quad (25)$$

と表わされ、適用範囲は $276\text{K} \leq T \leq 288\text{K}$, $90 \text{ MPa} \leq P \leq 150 \text{ MPa}$ である。

ΔE_t^* , ΔE_r^* とも常圧ではほとんど同じであるの ΔH_t^* , ΔH_r^* に等しく適用範囲の上限で約 10% 程度の $P \Delta V^*$ の寄与である。

次に並進拡散の融点における平均ジヤンフ^o時間での圧力依存性を求めた。 291.2K の β の値を用い、これを考慮し以下の表の各圧力

のもとの融点とそのときの T_1 値, え31= (11)

式を用いてて求めた。

T_1 and correlation time at melting point for self-diffusion

P / MPa	T_m / K	T_1 / s	$\tau_m / 10^{-7}$ s
self-pressure	297.3	1.53	1.8
10	302.2	1.57	1.8
20	306.8	1.58	1.9
30	311.4	1.53	1.8
40	316.0	1.50	1.8
50	320.6	1.44	1.7
60	325.1	1.39	1.7
70	329.6	1.34	1.6

以上のようにては圧力に依存せず 1.8×10^{-7} s の一定である。これは融解時の重要なオーダータイマーと考えることができる。別の表現をすれば、柔粘性結晶はどのような状況下においても並進拡散の時間スケールが 10^{-7} s のオーダーになると融解を起すと考えられる。

4.3.4 相図

液相 - I 相転移と I - II 相転移の P-T 曲線を 4.10 図に示した。この曲線は相転移点での T のジャンプの圧力と温度をプロットしたものである。この相図から柔粘性結晶相について圧力の増加に伴なう存在領域の拡大がみられる。融解の P-T 曲線を Simon - Glatzel の経験式²⁴⁾ $\ln(P+a) = b + c \ln T$ に最小二乗法を用いて合わせた。ここで a, b, c は任意の定数で最小二乗法を行なう際に a を適当に与え b, c を決定してから $\ln(P+a) = b + c \ln T$ の偏差が最小になるように a を決めた。結果は、

$$\ln(P+4850) = 1.003 + 1.314 \ln T \quad (26)$$

であった。ここで P は圧力 (= atm), 温度 (= K) の単位を用いた。

T_m/K	$P(\text{obsd.})/\text{atm}$	$P(\text{calcd.})/\text{atm}$
297.3	self-pressure	-4
300.0	28 ± 20	54
302.0	79 ± 20	97
304.0	124 ± 20	140
306.0	169 ± 20	183
308.0	216 ± 20	226
310.0	269 ± 20	270
312.0	326 ± 20	313

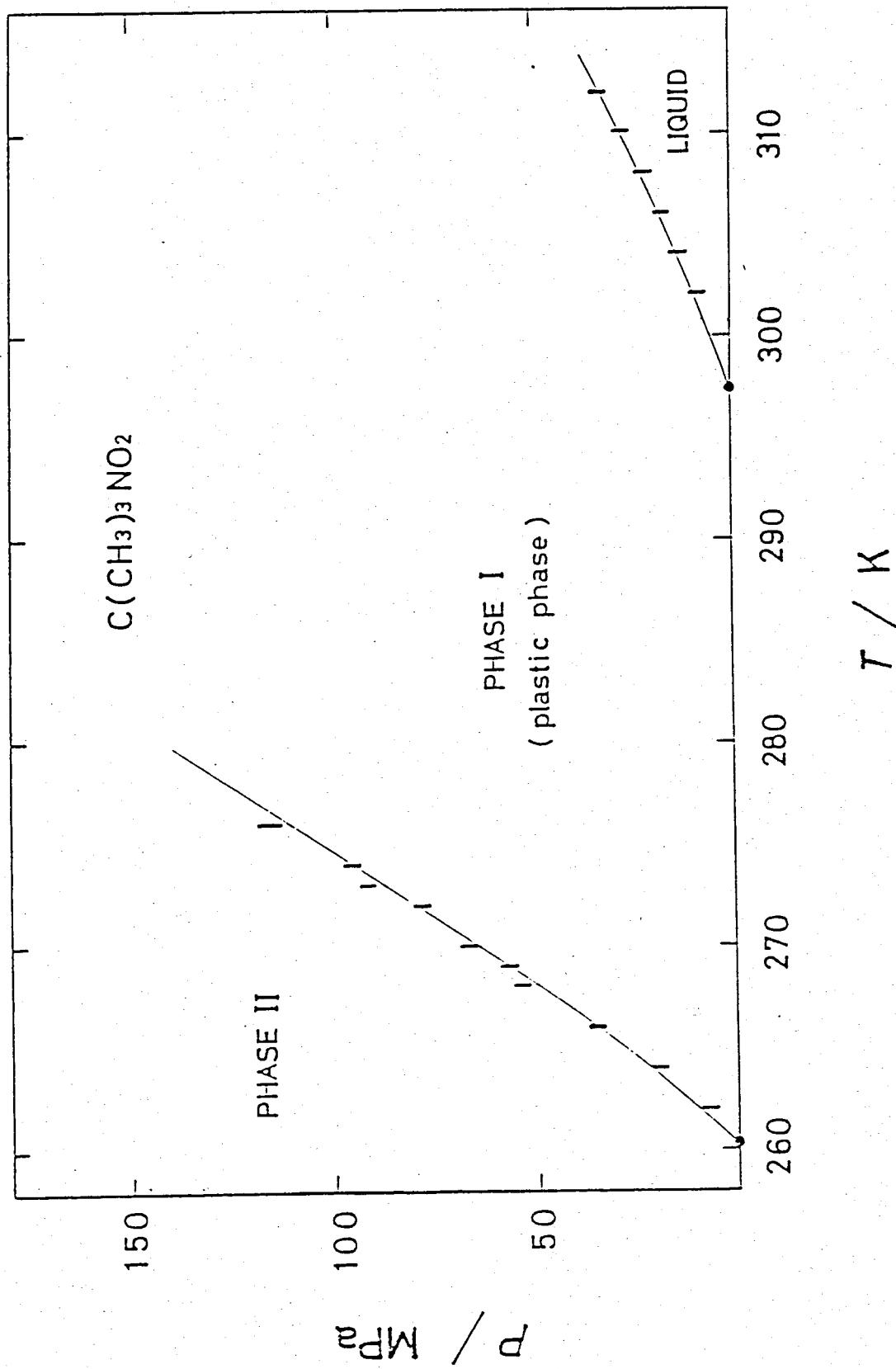


Fig. 4.10 Phase Diagram of $C(CH_3)_3NO_2$ (Liquid-Phase I and Phase I-Phase III)

実験値と(26)式を用いた計算値を比較するため
にそれを表にした。この式は高圧力部の再
現によいか 100 atm 以下では再現性がよくない
。

Grüneisen の状態方程式²⁵⁾ $P - P_0 = \gamma_g U / V_m$, (26)
で U は内部エネルギーで, V_m は分子容である。
) と Simon-Glatzel の式との定数を合わせるために 0 K で $P_0 = -a$ とすると γ_g と Simon-Glatzel
の式中の定数ととか関係づけられて

$$c = (6\gamma_g - 1) / (6\gamma_g - 2) \quad (27)$$

となる。不活性元素の γ_g ($\text{Ne} 3.12$, $\text{Ar} 2.83$,
 $\text{Kr} 2.80$, $\text{Xe} 2.78$)²⁶⁾ は小さく小さいが,
(27)式より前節で述べた $\gamma_g = 1.93$ が得られた。

また, Clapeyron-Clausius の式 $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ を
用い(26)式から試料自身の蒸気圧下での融解角の
体積変化 ΔV を求めることができる。融解角の

エントロピー ΔS は $\Delta S_m = 8.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるが $\Delta V =$
 $4.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を得た。しかし, 100 atm 以下では
(26)式が実測値をよく再現していないので,
 100 atm 以下のグラフを用いて dP/dT を

求めた。 dP/dT は 17.54 となり、この値を用いると $\Delta V = 4.9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ と (26) 式から求めた値よりも大きく得られた。

Clemett 等²⁶⁾が液相と柔粘性結晶相で密度を測定し温度の関数として報告しており、液相

$I = 7.112$ は

$$d_4^t = 0.9525 - 1.07 \times 10^{-3} (t - 28.0) \quad \text{g cm}^{-3} \quad (28^\circ\text{C} \text{以上}),$$

柔粘性結晶相 $I = 7.112$ は

$$d_4^t = 1.022 - 8 \times 10^{-4} t \quad \text{g cm}^{-3} \quad (0 - 20^\circ\text{C})$$

である。これが、融点 (297.3 K) の分子容

を外挿すると分子量 103.1 として液相では $V_m =$

$$107.8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$$
, 柔粘性結晶相では $V_m = 102.8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$

となり $\Delta V = 5.0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ となり我々の実験結果に

よく一致した。

また、I-II 相転移の P-T 曲線も Simon-Glatzel の式を用いると、実験値をよく再現することができた。これは

$$\ln(P + 11350) = 0.0551 + 1.668 \ln T \quad (28)$$

であった。これも融解曲線と同じように実測値と計算値を表にしてみた。

T _t / K	P(obsd.)/atm	P(calcd.)/atm
260.1	self-pressure	-68
262.0	70 ± 20	70
264.0	194 ± 20	216
266.0	349 ± 20	362
268.0	531 ± 20	509
270.0	664 ± 20	657
272.0	797 ± 20	806
274.0	958 ± 20	956
276.0	1154 ± 31	1106

(28) 云々の場合は、ごく低圧の部分の再現性がよくないだけで他は十分に実験を再現している。ここでも融解と同じように Clapeyron-Clausius の式と転移エントロピー ($\Delta S_t = 17.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)¹⁾ を用いて試料自身の蒸気圧下での転移の際の体積変化 ΔV_{I-II} を求めた。これは $2.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、100 atm 以下を Fig. 10 図から dP/dT を読みとった計算すると $dP/dT = 50.00$ となり $\Delta V_{I-II} = 3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得られた。I 相、II 相の密度が報告されており²⁾、I 相については Clement 等による密度の温度依存性の式をあらわして外挿することができる。I 相²⁾の密度は $1.03 \sim 1.04 \text{ g cm}^{-3}$ 、II 相²⁾は 1.07 g cm^{-3} となつて分子容は、

れども、 $99.1 \sim 100 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (I 相)、 $96.4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ (II 相)となり、 $\Delta V_{\text{I-II}} = 2.7 \sim 3.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ で $P-T$ 曲線から求めた値によく一致している。以上のことから融解および I-II 相転移の $P-T$ 曲線は、信頼できるものと考える。

4.4 まとめ

結晶相ⅡとⅢについては、吸収線形とTの温度依存性を測定し、メチル基とテフロチル基の再配向運動について解析した。結晶相Ⅳでは、メチル基とテフロチル基の競合運動による非対称のT極小を解析し、結晶相Ⅱでは、結晶相Ⅲと運動の時間スケールを異にしたテフロチル基の再配向運動を解析した。これらの運動の ΔH^* としては4.1表に示した。結晶相Ⅱにおいて、テフロチル基の再配向運動の相關時間が中性子散乱の結果より二桁ほど大きい。同様の現象が $C(CH_3)_3CN$ においても報告されている。同じテフロチル基の再配向運動をみながる中性子散乱の実験から得た相關時間とNMRの実験から得た相關時間が、その実験誤差を二えて異なることについてはよくわかる。

液相については、分子の並進拡散がTを支配していることがわかり、その ΔH^* は 9.7 ± 1.5 $KJmol^{-1}$ であった。

柔粘性結晶である結晶相工については、 T_f の温度依存性と圧力依存性の測定を行ない、並進拡散と分子全体の等方的再配向の2つの運動について解析を行なった。これらの運動の活性化エントルピーと活性化体積は、以下に示すように、共に共に、圧力または温度依存性をもつてしかるべきだった。

$$\Delta H_f^* = 1.15 \times 10^{-1} P (\text{MPa}) + 31.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (0 - 90 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_f^* = 1.55 \times 10^{-1} T (\text{K}) - 2.3 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (290 \text{ K} - 320 \text{ K})$$

$$\Delta H_r^* = 1.13 \times 10^{-2} P (\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (90 - 150 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_r^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (276 \text{ K} - 288 \text{ K})$$

ΔH^* の添字 f は並進拡散を、また、 r は分子全体の等方的再配向を意味する。 ΔH_f^* と ΔH_r^* を比較すると、圧力依存性は一桁異なりニカラス二つの運動の大きな差をみるこができる。拡散機構については、 ΔS_m が $8.66 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ と小さく ΔV_f^* が分子容の約 40% 程度であるニカラス monovacancy 機構でなく、複雑な point defect 構造によるものと考えられる。また、融点における分子の平均ジャンプ時間は、

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の α 相と同じような値で $1.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-2}$ である

た。さうに、融解および I-II 相転移について

の相図を求めて 4.10 図に示した。融解の P-T

曲線は $\ln\{P(\text{atm}) + 4850\} = 1.003 + 1.314 \ln\{T(\text{K})\}$ で表わ

すことができき、 10 MPa 以下の低圧力部を除いては、

非常によく実測値を再現した。I-II 相

転移についての P-T 曲線は、融解の P-T 曲線

と同じ形の式 $\ln\{P(\text{atm}) + 11350\} = 0.0551 + 1.668 \ln\{T(\text{K})\}$

で表わすことができき実測値をよく再現した。

P-T 曲線と Clapeyron-Clausius の式から求めた融解および I-II 相転移のモル体積変化 (ΔV) は、

0.1 MPa^{-1} で、 $\Delta V_m = 4.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Delta V_{I-II} =$

$3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、密度の変化から求めた値と

非常によく一致した。

References

- 1) S.Urban, Z.Tomkowice, J.Mayer, and T.Waluga, *Acta Phys. Pol.*, A48, 61 (1975)
- 2) R.S.Schwarz, B.Post, and I.Fankuchen, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4490 (1951)
- 3) R.Rudman, *J. Chem. Educ.*, 44, 331 (1967)
- 4) S.Urban, *Acta Phys. Pol.*, A49, 741 (1976)
- 5) G.W.Smith, *J.Chem. Phys.*, 54, 174 (1971)
- 6) P.Freundlich, J.Kalenik, E.Narewski, and L.Sobczyk, *Acta Phys. Pol.*, A48, 701 (1975)
- 7) S.Albert, H.S.Gutowsky, and J.A.Ripmeester, *J.Chem. Phys.*, 64, 3277 (1976)
- 8) D.E.O'Reilly, E.M.Peterson, C.E.Scheie, and E.Seyfarth, *J. Chem. Phys.*, 59, 3756 (1973)
- 9) J.Mayer, I.Natkaniec, J.Sciesinski, and S.Urban, *Acta Phys. Pol.*, A52, 665 (1977)
- 10) S.Urban, J.Mayer, I.Natkaniec, J.Sciesinski, and W. Nawrocik, *Acta Phys. Pol.*, A53, 379 (1978)
- 11) Z.M.El Saffar, P.Schultz, and E.F.Meyer, *J. Chem. Phys.*, 56, 1477 (1972)
- 12) H.C.Torrey, *Phys. Rev.*, 92, 962 (1953)
- 13) J.M.Chezean, J.Dufoureq, and J.H.Strange, *Mol. Phys.*, 20, 305 (1971)
- 14) H.Suga, M.Sugisaki, and S.Seki, *Mol. Cryst.*, 1, 377 (1966)
- 15) H.A.Resing, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 2, 101 (1969)
- 16) N.Boden, J.Cohen, and P.P.Davis, *Mol. Phys.*, 23, 819 (1972)
- 17) R.Folland, R.L.Jackson, J.H.Strange, and A.V.Chadwick, *J.Phys. Chem. Solids*, 34, 1713 (1973)

- 18) S.B.W.Roeder and D.C.Douglas, Phys. Rev., 52, 5525 (1970)
- 19) N.Boden, J.Cohen, and R.T.Squires, Mol. Phys., 31, 1813 (1976)
- 20) J.H.Strange and M.Terenzi, Mol. Phys., 19, 275 (1970)
- 21) S.M.Ross and J.H.Strange, J. Chem. Phys., 63, 3078 (1978)
- 22) R.Folland, S.M.Ross, and J.H.Strange, Mol. Phys., 26, 27 (1973)
- 23) R.H.Baughman and D.Turnbull, J.Phys.Chem.Solids, 32, 1375 (1971)
- 24) F.Simon and G.Glatzel, Z. Anorg. Chem., 178, 309 (1929)
- 25) E.Grüneisen "Handbuch der Physik" 10, 1-59 J. Springer, Berlin (1926)
- 26) C.Clemett and M.Davies, Trans. Faraday Soc., 58, 1705 (1962)
- 27) N.H.Nachtrieb, H.A.Resing, and S.A.Rice, J. Chem. Phys., 31, 135 (1959)
- 28) D.L.Losee and R.O.Simmons, Phys. Rev., 172, 944 (1968)

第5章 $C(CH_3)_3COOH$ の柔粘性結晶相における
スピノン格子緩和時間の温度および圧力依
存性

5.1 序論

$C(CH_3)_3COOH$ (trimethylacetic acid) は球形分子で、
279.0 K ($\Delta S_f = 25.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の固相 - 固相転移点か
ら 309.7 K ($\Delta S_m = 6.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) の融点までの温度範
囲に柔粘性結晶相を有す¹⁾。この相は fcc 構造
であり、分子中に分極の大きなカルボキシル
基をもつて乃是にもしかからず、液相 ($\epsilon \approx 2.52$)
とともに非常に小さな誘電率 ($\epsilon = 2.62$) を示す
ことかが Oda 等^{2),3)} によって報告されている。彼
等はこの現象をこれらの相で分子会合を起し
ていることで説明をした。 $C(CH_3)_3COOH$ の 1H -NMR
の T_1 の研究では^{4),5),6)} 柔粘性結晶相で 10^{-7} s の相
関時間をもつゆっくりした分子全体の等方的
再配向運動を明らかにし、回転座標系での緩
和時間 ($T_{1\rho}$) の研究では^{4),6)} 相関時間 $10^{-5} \text{ s} \sim 10^{-6} \text{ s}$

のゆっくりした並進拡散を報告している。最近のモトリセーサーによる並進拡散の研究²⁾でも TIP の結果と同じような結果を報告している。これらの運動は他の柔粘性結晶にくろべて分子全体の等方的再配向運動については 2~3 衍、並進拡散については 1 衍程度相間時間が長い。

以上述べたことに加えて、最近、Postel 等³⁾によつて提唱された柔粘性結晶の構造からの定義——柔粘性結晶であるためには、結晶中の最短分子中心距離 (R) と分子の最大直径 (D) との比 (R/D) が 0.81 以上であること——によつてはめると $R/D = 0.624 \text{ nm} / 0.540 \text{ nm} = 1.16$ となり、他の物質 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ では 0.82, triethylenediamine の 0.82 から cyclohexane の 0.94 まで) よりもかなり大きな値を示している。(5.1 図参照)

次に $^1\text{H-NMR}$ の T_1 の温度依存性に加えて圧力依存性、および $^{13}\text{C-NMR}$ の T_1 の測定を行ない柔粘性結晶相における分子運動、および熱力学的性質の考察を行なつた。

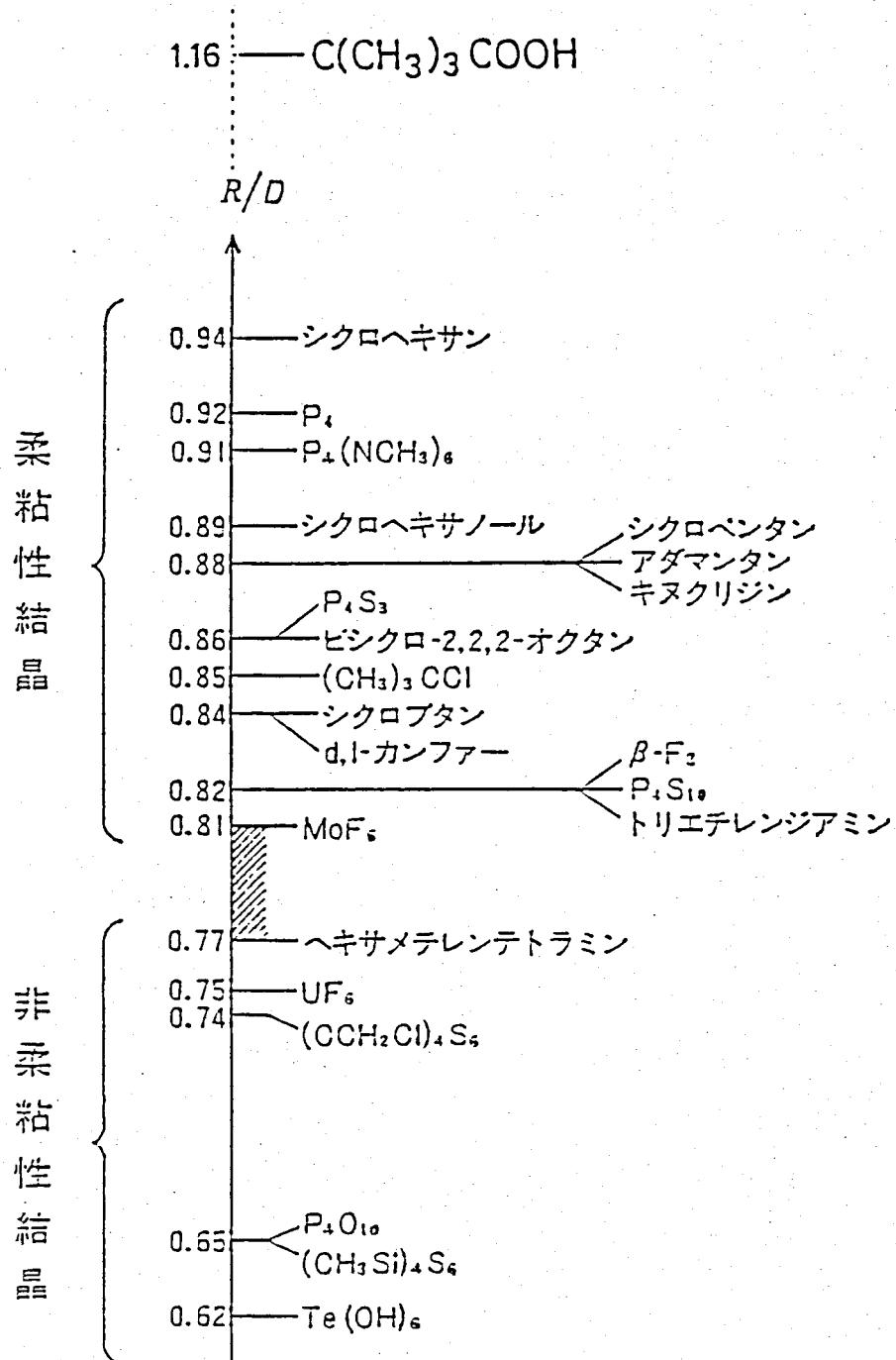


Fig. 5.1 R/D-Scale. For each compound the references listed account first for the structural data, second for the plastic behavior.

5.2 実験

5.2.1 試料の精製

$C(CH_3)_3COOH$ (東京化成工業 K.K.) はモレキュラーシーブ 4A にて脱水した後、3回の真空蒸留を行ない、普通の凝固-吸引-融解法によって脱ガスを行なった。試料の純度は、ガスクロマト分析によつて決定し 98.8 モル% 以上（不純物としてのピークは検出されなかつたが試料ピークのすきが長かつたので、そのすきの部分を不純物とした。）であつた。用いたカラムは 10% QF-1, Chrom. A (AW) 80-100 mesh である。示差熱分析では融点が 308.5 K で 固相 - 固相転移点が 278.9 K であった。 $^{13}C-NMR$ の測定には内径 6 mm, 外径 8 mm の Pyrex 管に封じ込んだものを用いた。

5.2.2 $^1\text{H-NMR}$

常圧下での T_1 は 10MHz の共鳴周波数で 104.8K から液相の 343.8K まで、結晶相においては反転回復法、液相においては多重パルス飽和法によつて測定した。用いたクライオスタットとの周辺装置は(2.1.3)節で述べたものである。 T_1 の圧力依存性の測定は、試料自身の蒸気圧から 120MPa まで、 283.0K から 330.0K までの温度範囲を $2\sim 3\text{K}$ の温度間隔で反転回復法によつて測定した。このときの測定では温度変化によつて試料に加わる圧力を変化するので、室温である圧力を加えクリニフした後、温度を変化させていつも同じ温度のところで T_1 を測定した。温度の下限は、固相-固相転移点まで行ない低温相への転移後は測定を止め温度を上昇させて 330K まで測定し、また室温で圧力を加え直す方法をとつた。

圧力の測定は、(2.2.1)節で述べたマニガニケージを用い、 $\pm 2\text{MPa}$ 以内の精度で行なつた。 NMR 用圧力セルと周辺装置は(2.2.1)節で述べ

“Eto o kureba ite.”

5.2.3 ^{13}C -NMR

^{13}C -NMR の T_1 は、 15.036 MHz の 共鳴周波数で 固相 - 固相転移点 (278.9 K) から 液相の 351 K までの範囲を [$\pi - \alpha - \pi/2$ (FID) - α 。- J_n] n ピルス系列によつて測定した。 n は 積算回数で、この実験では 20 回、そして α は くり返しの待ち時間で $\tau_0 \sim 10T_1$ とした。20 回の FID の 積算後 Fourier 变換によつて 周波数成分に 变換し、各ケミカルシフトの 信号の 高さを α に つけて それを $\pi/4^\circ$ ロット しそのゼロ点から T_1 を求めた。 T_1 の測定にあたっては フロトニティカッピングを行なつた。この ティカッピングは フロトニの共鳴周波数 $59.80165\text{ MHz} \pm 2.5\text{ kHz}$ の 雑音变调をかけた出力 4 W の ラジオ波を 連續照射するこゝによつて 行なつた。

X フル炭素の 核 Overhauser 効果 (NOE) は、 $\pi/4^\circ$ ピルス α 、 $\pi/4^\circ$ ピルス ^{13}C -NMR スペクトルの面積強度を $\pi/4^\circ$ ピルス α 、 $\pi/4^\circ$ ピルス ^{13}C -NMR スペクトルの全面積強度で割る = とにより求めた。これはのスペクトル測定には、 800 Hz のスペクトル

几幅 2" 500 回の積算を行なつた。

5.3 結果と考察

5.3.1 ^1H -NMR

5.3.1.1 T_1 の温度依存性

104.8 K 以下の温度では、スピニスピン緩和時間が測定装置の回復時間(数 μs)よりも短かくなってしまい FID を観測することができなかつた。各相における T_1 の温度依存性を 5.2 図に示した。固相 - 固相転移、融解に伴なつて T_1 のジャンプがみられる。固相 - 固相転移 = オナリ区別し得る温度履歴は、高温相(柔粘性結晶相)の過冷却によるものである。

初めに低温相について少しく述べる。153.3 K に非対称でブロードな T_1 の極小(5.4 ms)があり T_1 極小の高温側と低温側では $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ のⅢ相の場合よりも明確に区別できる傾きの違ひがみされる。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の場合と同じように低温側ブランチをメチル基の再配向運動、高温側ブランチがエーブル基の $\text{C}-\text{COOH}$ 軸まわりの再配向運動に結びつけて(4.3.2)節で用いた(4)式、すなわち

(154)

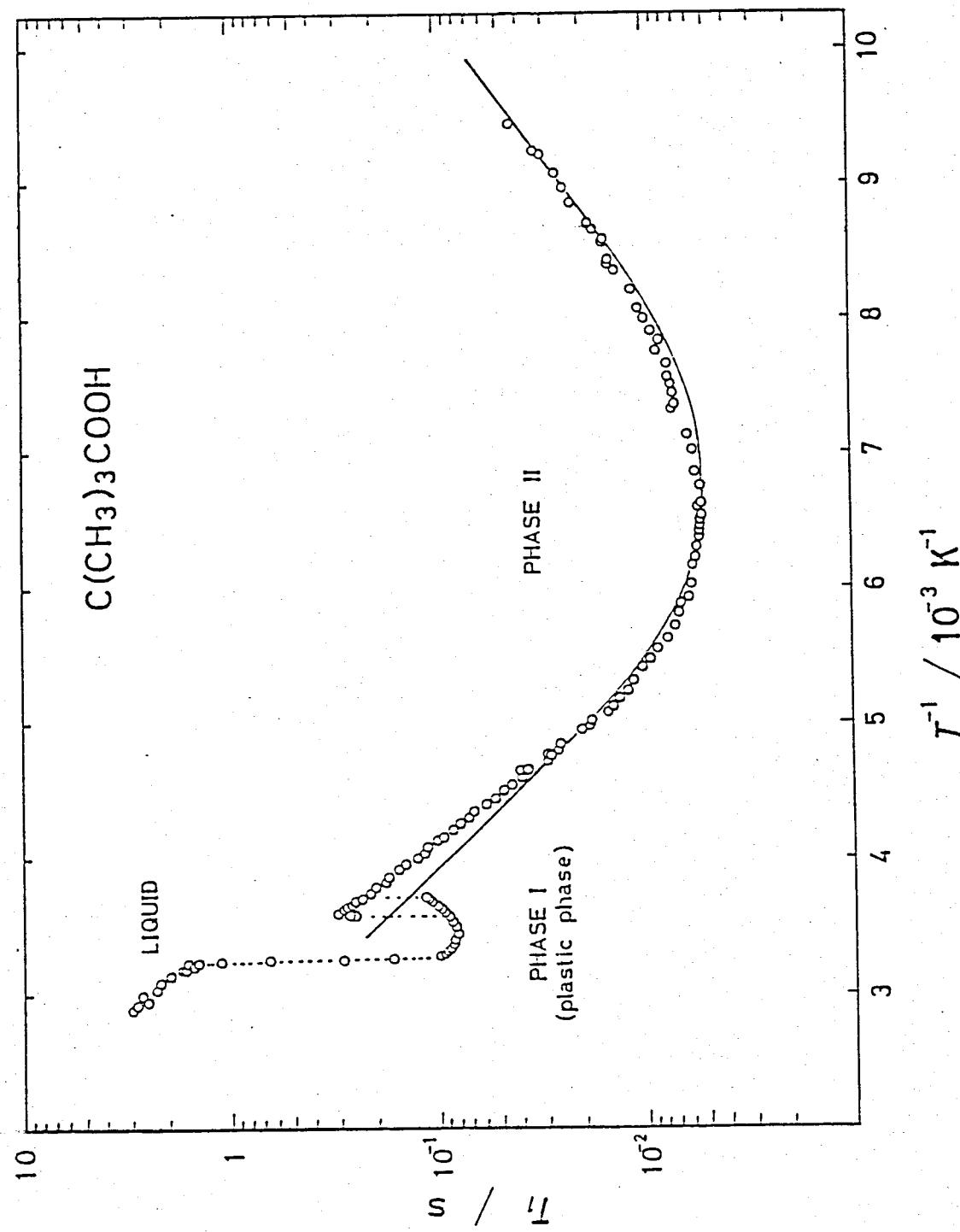


Fig. 5.2. Spin-Lattice Relaxation Time of $C(CH_3)_3COOH$

$$\frac{1}{T_1} = \left(2 \gamma_p^4 \frac{\tau^2}{15r^6} \right) B(\tau_m) + \left(2 \gamma_p^4 \frac{\tau^2}{15r^6} + 27 \gamma_p^4 \frac{\tau^2}{20\ell^6} \right) B(\tau_M) \\ + \left(19 \gamma_p^4 \frac{\tau^2}{60r^6} \right) B(\tau_c) \quad (1)$$

$$B(\tau) = \tau / (1 + \omega^2 \tau^2) + 4\tau / (1 + 4\omega^2 \tau^2) \quad (2)$$

ヒ運動の相間時間 τ は Arrhenius 型の温度依存性

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (3)$$

を仮定して T 極小を解析した。低温側ブランクの傾きから求めた $\times 4$ ヒ基の再配向運動に対する活性化エネルギー $\Delta H_m^* = 9.7 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ と高温側ブランクの傾きから求めた t -ブチル基の $\Delta H_m^* = 16.6 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、さらには $\tau = 0.178 \text{ nm}$, $\ell = 0.310 \text{ nm}$ を用いて (1) 式を実測値に合うよう τ_0 を求め求めた。結果を以下に示す。

	methyl	t-butyl
	reorientation	reorientation
$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	9.7 ± 0.7	16.6 ± 0.3
$C(CH_3)_3COOD$	τ_0 / s	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$

$C(CH_3)_3COOD$	$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	9.83 ± 0.63	16.7 ± 1.0
	τ_0 / s	$(1.52 \pm 0.1) \times 10^{-12}$	$(9.07 \pm 0.6) \times 10^{-14}$

二つはよく一致している。5.1回の実線が、
 これらのパラメーターを用いて計算した T_1 の
 値である。高温側グラフの計算値が実測値
 上よりも小さいか、23に高温まで外挿すると
 傾きが実測に一致するようになる。 $\approx 2^{\circ} T_1$
 極小が非対称でプロードであるのは \times チル基
 と t -ブチル基の再配向運動の競合によるため
 であり、 $C(CH_3)_3Cl$ やび $C(CH_3)_3NO_2$ の最低温結晶
 相においても観測されている。

柔粘性結晶相については冷却方向で過冷却
 状態が比較的安定であったために転移点を二
 えてさるに低温まで T_1 を測定することができる
 た。我々は、289.4 K $\approx 82 \text{ ms}$ の T_1 極小を観測し
 た。Albert 等⁶⁾は、 $C(CH_3)_3COOD$ の \times チルプロト
 ニの T_1 を 25.3 MHz で測定し、 $210 \pm 10 \text{ ms}$ ($\sim 303 \text{ K}$) の
 T_1 極小を報告している。この極小値を 10 MHz で
 周波数の補正すると $83 \pm 4 \text{ ms}$ となる。我々
 の結果と一致した。 \times チル基および t -ブチル
 基の再配向運動は、低温相の $\approx 3^{\circ} T_1$ で述べた
 ように転移点 (278.9 K) で運動の相關時間が、片

中等 τ で、 $T_m = 1.6 \times 10^{-10} s$, $T_M = 1.1 \times 10^{-10} s$ と充分に遠くなっていること、また Soda 等⁵⁾ が報告していろ吸收綫形の結果とかく、柔粘性結晶相で π を支配しているのは分子全体の等方的再配向運動であると考えて、次の BPP の式¹⁰⁾

$$1/\tau_1 = 2 \gamma_p^2 \langle \Delta H^2 \rangle B(\tau) / 3 \quad (4)$$

かく T_1 極小の解析を行なった。 $\pi = \tau^{-1} \langle \Delta H^2 \rangle$ は分子全体の等方的再配向運動により変調をうけた次モーメントである。 T_1 極小値かく得た $\langle \Delta H^2 \rangle$ は $1.13 G^2$ である。 $C(CH_3)_3COOD$ につけて π の $\langle \Delta H^2 \rangle$ を Albert 等⁶⁾ が見積っており、 $\times 4$ ル基と t -ブチル基の軸性再配向の起つて π として $1.80 \pm 0.1 G^2$ 、 π に転移による構造補正 ($0.79 G^2$) を差し引く $\langle \Delta H^2 \rangle = 1.01 G^2$ を報告している。 $\pi = C(CH_3)_3COOH$ の場合に計算すると $1.01 \times 10/G$ $= 1.12 G^2$ となり T_1 極小値かく得た値と一致した。

運動の相關時間が、(3) 式の Arrhenius 型温度依存性をとると仮定して、 π の実測値と (4) 式を用いて活性化エントラルピー ΔH_r^* とて求めた

。これらを今まで報告されていは結果といしょに以下にまとめた。

$\Delta H_r^*/\text{kJ mol}^{-1}$	τ_0 / s	
20.1	1.18×10^{-12}	Soda
25.1 ± 2.5	$(1.69 \pm 0.2) \times 10^{-13}$	Albert
35.0 ± 0.8	$(4.9 \pm 1.6) \times 10^{-15}$	this work
36.0 ± 3	2.8×10^{-15}	Jackson

我々の得た活性化パラメータは、Soda 等⁵⁾および Albert 等⁶⁾の結果とは幾分異なってゐるが、Jackson 等⁷⁾の結果とは非常によく一致している。これらのパラメータを用いて計算した相関時間は、いつれも 10^{-9}s 程度となり、この点については同じ結果を示していは。

転移点 (278.9K) での $1.8 \times 10^{-8}\text{s}$ から融点 (308.5K) での $4.1 \times 10^{-9}\text{s}$ までの相関時間は、非会合分子で分子量のはば等しい $\text{C}_6\text{F}_9\text{H}_3$ の柔軟性結晶相⁸⁾の等方的再配向運動の $5.5 \times 10^{-12}\text{s}$ (295K)¹¹⁾、また $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の $10^{-12}\text{s} \sim 10^{-13}\text{s}$ ¹²⁾ は $< 3 \sim 3 \times 3 \sim 4$ 倍程度大きな値を示していは。 ΔH_r^* はつても似たような分子構造の $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ [self pressure への

外挿値 5.7 kJ mol^{-1} (NMR)] , また $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ [4.1 kJ mol^{-1} (IR)¹²⁾ , $3.77 \pm 0.63 \text{ kJ mol}^{-1}$ (NMR)¹³⁾]] は < 3 倍 と
我々の結果は約 9 倍である。Jackson 等⁴⁾ は,
ニコヨウに大半を ΔH_r^* を分子回転か水素結合
を切断するためであると解釈しているが, 我
々は運動の相關時間も考慮して $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の
等方的再配向運動をさまたげる構造要因(二
量体構造)によるものと考えた。柔粘性結晶
において T_1 の温度依存性に融点に達するまで
並進拡散が観測されず, 分子全体の等方的再
配向運動による T_1 極小が観測されたのも珍
しい。

並進拡散について, Albert 等⁶⁾ が $T_{1\rho}$ の測
定から $\Delta H_t^* = 50.2 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (5 \pm 1) \times 10^{-15} \text{ s}$, ま
た Brissaud 等⁷⁾ が ^{14}C -トレーサーの実験から
 $\Delta H_t^* = 5.8 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (2.7 \pm 1.1) \times 10^{-16} \text{ s}$ を報告
している。ここで ΔH_r^* と ΔH_t^* の比をとると
, $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.4 \sim 0.7$ となる。一方, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の
場合には $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.18$ である¹⁴⁾, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の場合
には $\Delta H_t^* = 33.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁵⁾ を用いると $\Delta H_r^*/\Delta H_t^* = 0.11$ と

なり、これが 0.1~0.2 程度である。 $C(CH_3)_3COOH$ の
 $0.4\sim 0.7$ の値はかなり大きな値である。 $C(CH_3)_4$
 も $C(CH_3)_3NO_2$ と共に T_f の温度依存性に並進拡散
 の寄与が観測されたことから $\Delta H_r^*/\Delta H_t^*$ は、分子
 全体の等方的再配向と並進拡散の T_f への寄与
 を考察するうえで興味あるパラメータではない
 と思われる。

液相では 5.2 図に示したように融点から 343.8K
 まで温度上昇に伴なって 1.6s から 2.9s まで単
 調に増加している。この温度依存性の複数が
 3 求めた活性化エントルピーは、 $19.2 \pm 2.4 \text{ kJ/mol}$
 である。Beysens 等¹⁴⁾が Rayleigh 散乱の実験から
 分子全体の等方的再配向運動の相關時間の温
 度依存性（融点から 370K まで）を測定してお
 り、その活性化パラメータを $\Delta H_r^* = 15.4 \pm 1.0 \text{ kJ/mol}$
 $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13} \text{ s}$ （この値はグラフから求めた）
 と報告している。我々の得た活性化エントルピー
 は、Beysens 等の ΔH_r^* に対する実験誤差をや
 すかに二えた値である。柔粘性結晶相での融
 点で等方的再配向運動の相關時間が $4.1 \times 10^{-9} \text{ s}$

であり、並進拡散のそれが 1.6×10^{-6} s である。この時間スケールを 243 と、液相で τ_1 を支配するのは並進拡散と考えられるか、 $\tau = \tau'$ は分子全体の等方的再配向運動と考えた。これは、5、3、2 節でも述べたが、 \times チル基の $^{13}\text{C-NMR}$ の τ_1 の温度依存性の結果 ($^{13}\text{C-NMR}$ の τ_1 は、液相でも主として分子内の寄与によって支配される) と一致しているためである。多くの非結合分子の液相において、並進拡散が τ_1 を支配していることはかかるべく分子回転の寄与が大きいのと、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の特異性 (二量体構造) によるために分子回転の回転速度が液相においてもそれほど速くなるまいためと考えられる。

5.3.1.2 η の圧力依存性

一定温度における η の圧力依存性をいくつかの温度について5.3図に示した。第4章で述べた $C(CH_3)_3NO_2$ の圧力依存性はくろべると依存性は小さい。300K以上における圧力依存性には、かなりブロードな η 極小がみられる。また、圧力の増加に伴なって常圧 η の融点(308.5K)以上の温度領域でも柔粘性結晶相の存在がみられる。この相図については次節で述べることにして、圧力依存性の η - ϵ から圧力一定における η の温度依存性を求め、その結果のいくつかを5.4図に示した。図中の点線は高温側が融点を、低温側が転移点を示す。30MPaまでの温度依存性には明確に η 極小がみられるが、これ以上の圧力のもとでは極小値が転移点すれすれか、それ以下の温度になってしまい不明確になる。しかし、圧力の増加に伴ない η 極小が徐々に減少し高温側にシフトしていくのがわかる。 η - ϵ の η 極小値の圧力増加に伴なう減少は、60MPaまでの平均として10MPa

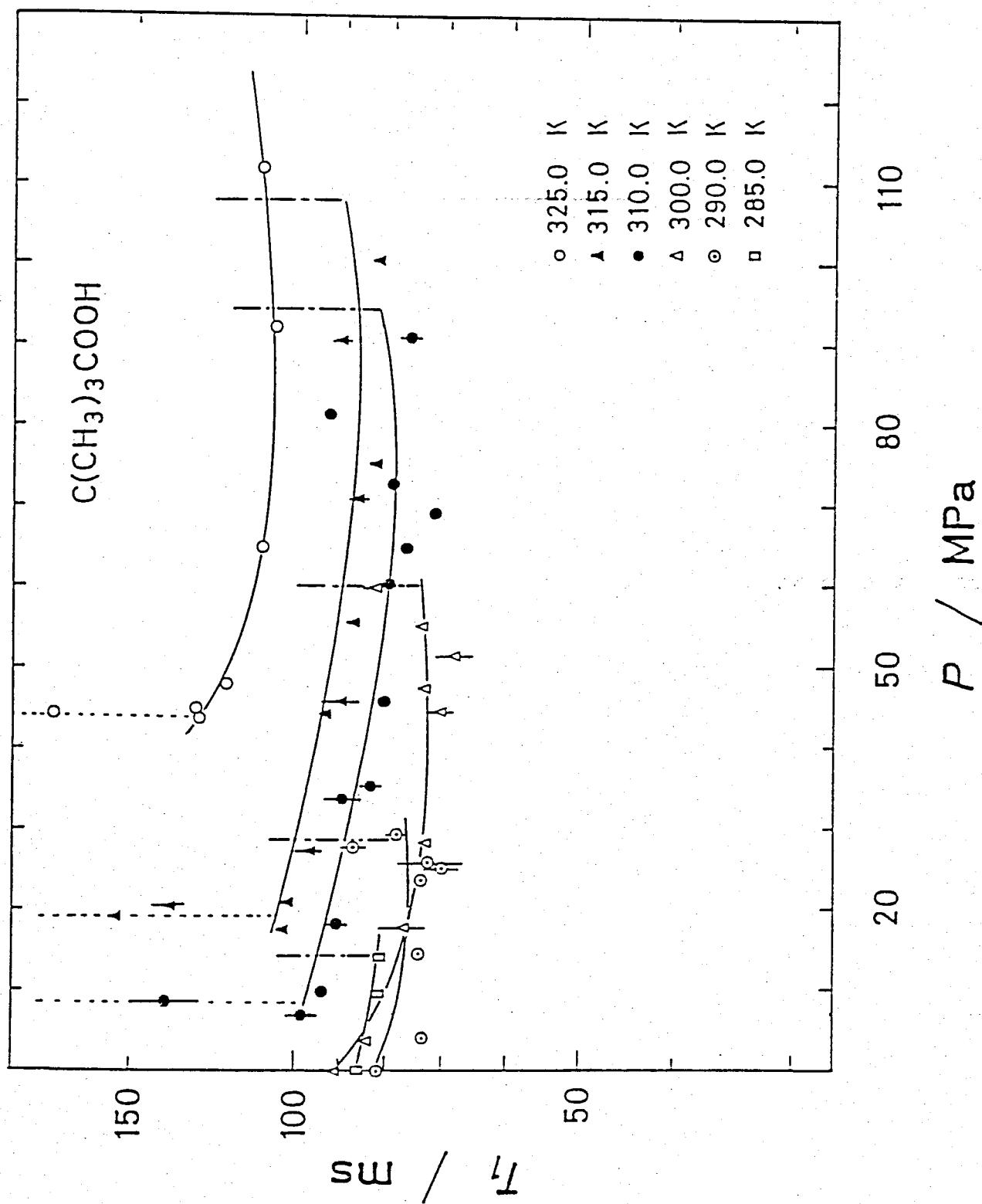


Fig. 5.3 Pressure Dependence of T_m at Constant Temperature

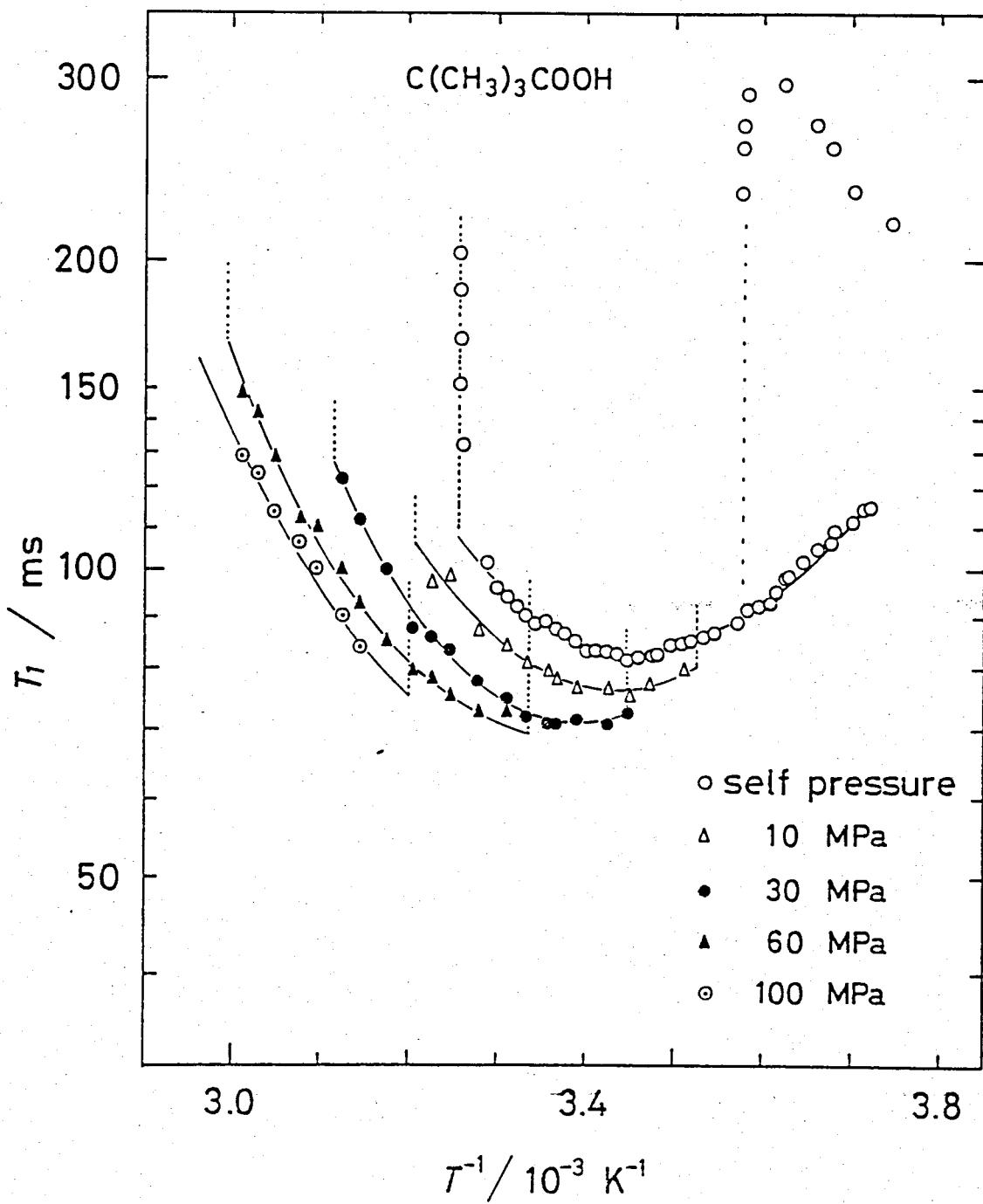


Fig. 5.4 Temperature Dependence of T_1 at Constant Pressure

あたり 2.56 % である。 π の温度依存性の解析に (3), (4) 式を用い、分子全体の等方的再配向運動の活性化ハラメーターの圧力依存性を求め 5.1 表に示した。これは先立ち圧力セルを用いてピストンのストロークと圧力が変化から 288 K における等温圧縮率 (β) を $6.6 \times 10^{-14} (\text{MPa}^{-1})$ と求めた。この値と fcc 構造での最隣分子のみを考慮した簡単な計算では、10 MPa あたりの π の減少は 1.32 % であった。これは粗い β の決め方と計算の粗さから考えてよい一致である。5.1 表から明瞭かなるようにて。値は、60 MPa まで実験誤差内でほぼ一定 ($2 \sim 7 \times 10^{-15} \text{s}$) であるが、 ΔH_r^* は試料自身の蒸気圧での 35.0 kJ mol^{-1} から 60 MPa での 38.4 kJ mol^{-1} まで圧力の増加に伴って増加している。 ΔH_r^* の圧力依存性を 5.5 図に示した。これは、圧力の関数で

$$\Delta H_r^* = 0.0718 P(\text{MPa}) + 34.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5)$$

と表わすことができる。(これは最小二乗法によつて求めた)。この傾きは $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の ΔH_r^* の圧力依存性に $< 3 \text{ %}$ と約 6 倍の大きさ

P / MPa	$\Delta H_r^*/\text{kJ mol}^{-1}$	$\tau_0/10^{-15}\text{s}$	$T_{1\text{min}}/\text{ms}$	T / K
self-pressure				
10	35.0 ± 0.8	4.9 ± 1.6	82.0	289.4
20	35.0 ± 1.9	5.2 ± 5.0	76.9	290.7
30	34.6 ± 1.4	6.6 ± 5.0	73.3	292.0
40	36.3 ± 2.5	3.7 ± 2.3	71.3	294.6
50	37.9 ± 3.0	2.2 ± 1.5	70.3	296.3
60	38.3 ± 2.0	2.0 ± 1.0	70.1	297.6

Table 5.1 Activation Parameters for Isotropic Molecular Reorientation
at Some Typical Pressure Conditions

(167)

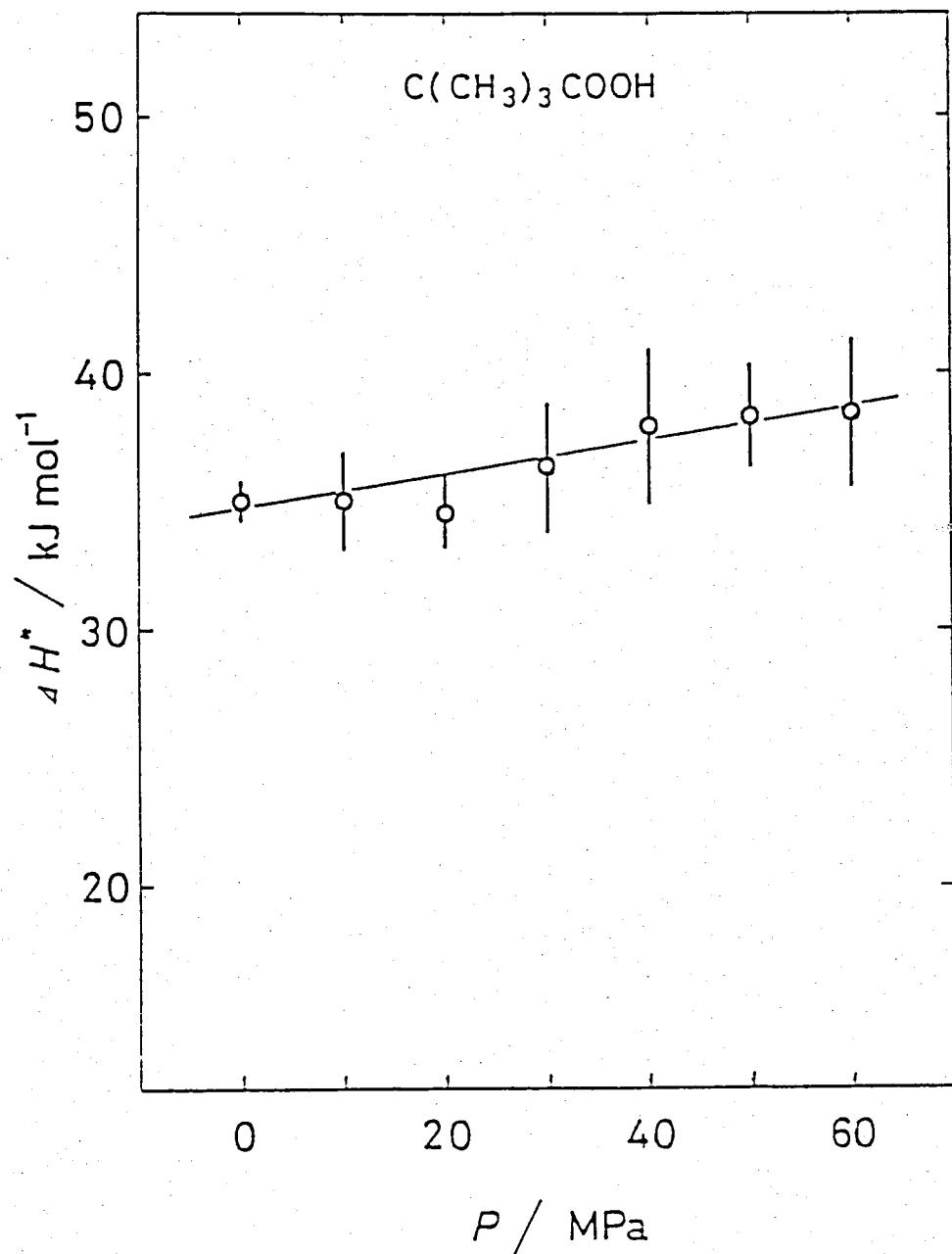


Fig. 5.5 Pressure Dependence of the Activation Enthalpy for Isotropic Molecular Reorientation

さてある。

5.1 表に示した活性化パラメーターを用いて計算した各圧力での融点における分子全体の等方的再配向運動の相関時間と 5.5 図に示す。圧力増加に伴ない融点も上昇しているが、融点における相関時間が常圧下での運動速度よりも速いところまでのびている。すなはち、分子全体の等方的再配向運動は、融解に関しては重要な役割をもたず直接的なパラメータとなりえない。

(3), (4) 式で求めた温度一定での相関時間(τ)を圧力に対して対数プロットをして 5.7 図に示した。 τ の圧力依存性の傾きを用い $RT(\partial \ln \tau / \partial P)$ より ΔV_r^* を求め τ の温度依存性を 5.8 図に示した。290.0 K の $24.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ から 305.0 K の $26.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ まで温度上昇に伴ない ΔV_r^* の増加がみられる。

これは温度の関数で

$$\Delta V_r^* = 0.150 T(K) - 18.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (6)$$

と表わすことができる。 τ の ΔV_r^* は分子容 ($103 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) の $24\% \sim 26\%$ であり、他の物質の

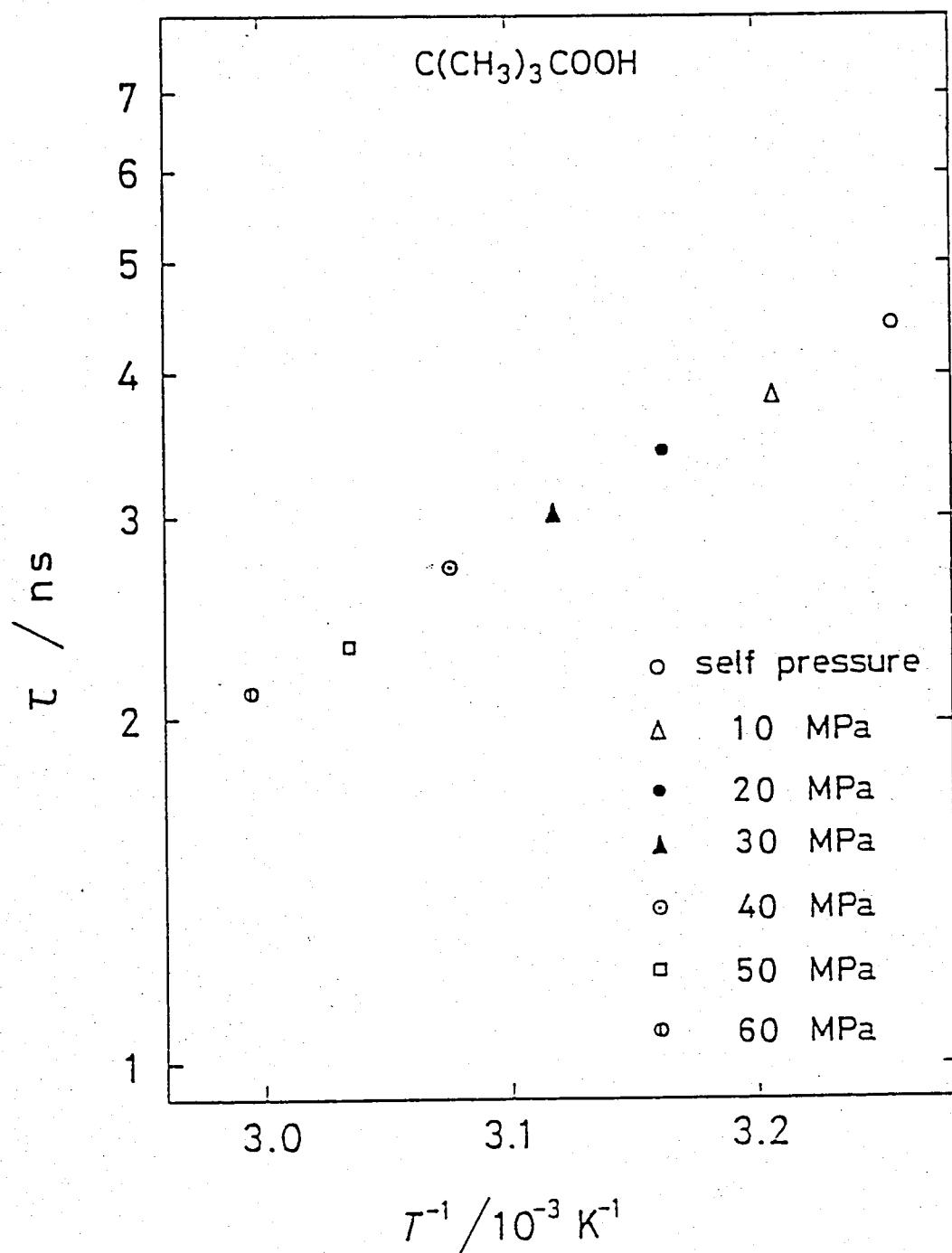


Fig. 5.6 Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at the Melting Point

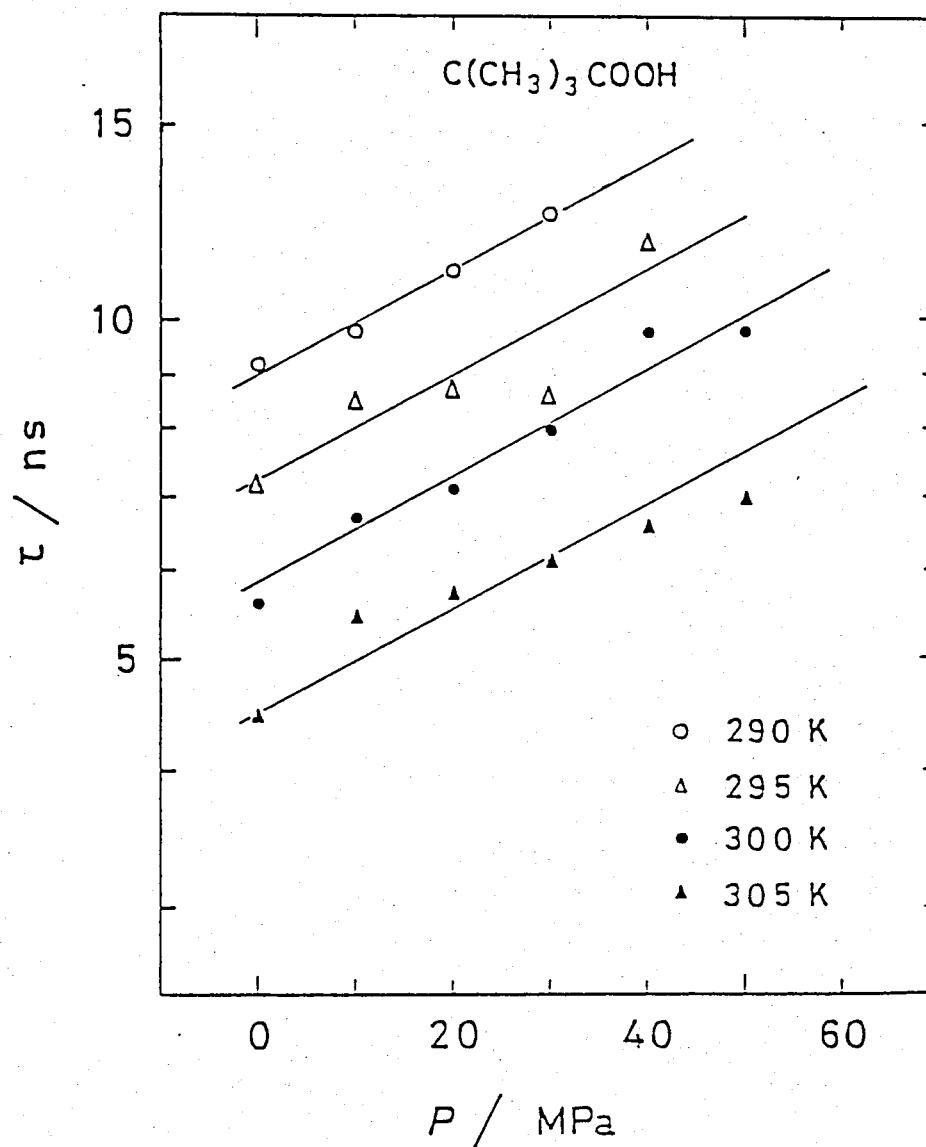


Fig. 5.7 Pressure Dependence of the Correlation Time of Isotropic Molecular Reorientation at Constant Temperature

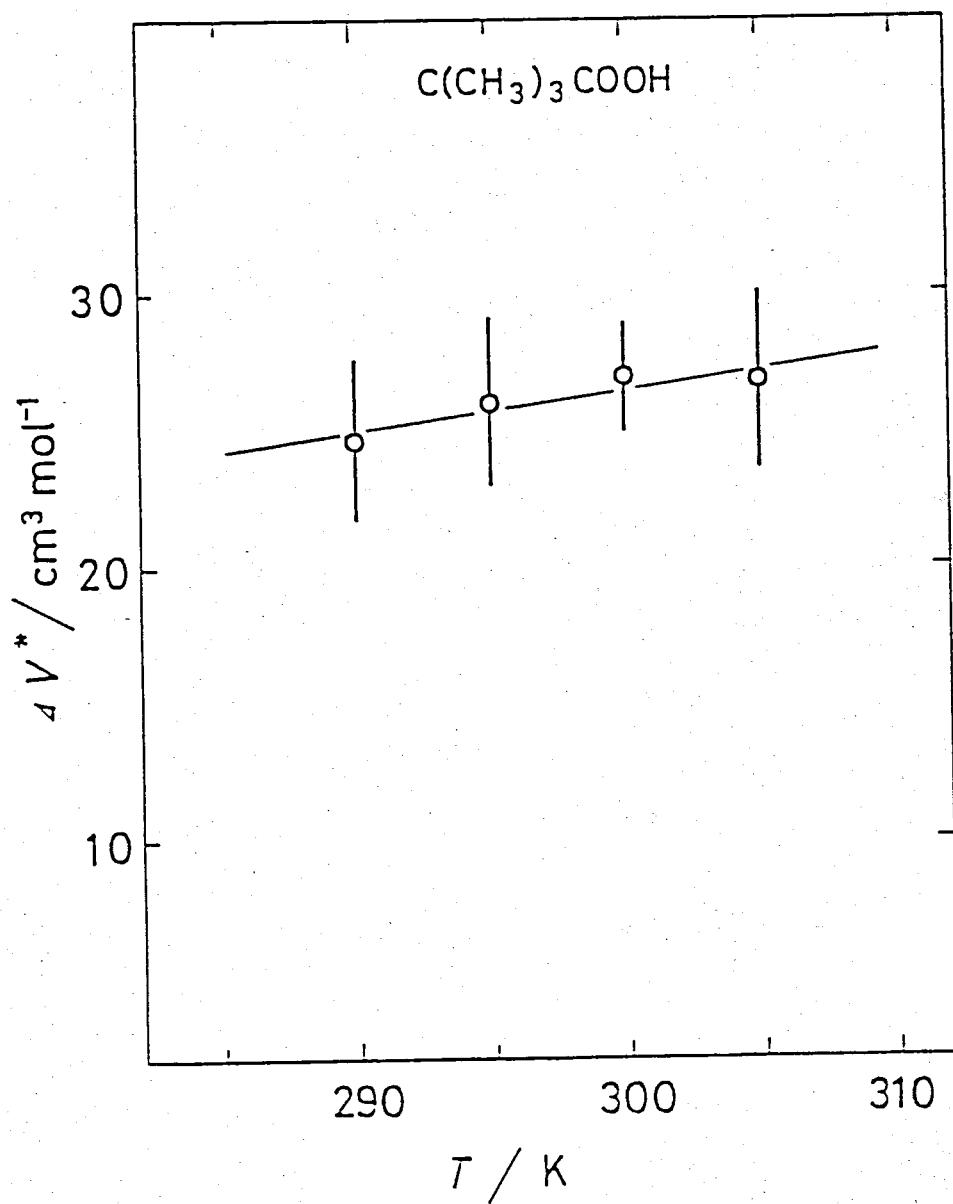


Fig. 5.8 Temperature Dependence of Activation Volume for Isotropic Molecular Reorientation

柔粘性結晶¹⁶⁾でみられる ΔV_r^* の約2倍の値になつてゐる。もし $C(CH_3)_3COOH$ が安定した二量体構造をとつていると仮定すれば、分子容が2倍の $206 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となり $\Delta V_r^*/V_m$ が約10%程度となり他の物質との一致をみる。また、並進拡散の ΔV_t^* を McKay 等¹⁵⁾ がトライサーゲーの実験から $124 \sim 130 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と報告しており、 $C(CH_3)_3COOH$ が単量体として振舞つていふならば、 $\Delta V_t^* \sim V_m$ になり、非常に小さな $\Delta S_m (6.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ をもつてもかからず拡散は单一空孔(monovacancy)機構と解釈される。しかし、二量体構造として振舞うならば、 $\Delta V_t^*/V_m^*$ は50%程度になり別な機構として解析するとかでくる。安定な二量体構造を仮定すると、融解のエントロピーの大小を拡散機構を解析する目安にした Strange 等の分類¹⁶⁾ — $\Delta S_m = 10.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を境にこれより大きな値をもつときは、拡散機構が单一空孔機構で一般に $\Delta V_t^* \sim V_m$ となつてゐる。またこの ΔS_m の値よりも小さい場合には点欠陥構造機構で $\Delta V_t^* < V_m$ となるといふ。

にも矛盾しない。

以上のことを、Jackson 等⁴⁾の解釈とは異なり、我々は、 $C(CH_3)_3COOH$ が二量体構造をもつ等方的再配向運動をしていると結論した。

5.3.1.3 相図

T_f のジャンプしていする圧力と温度とかく転移温度、転移圧力を決定した。そのP-T曲線を5.9図に示した。固相一固相転移曲線は、 $C(CH_3)_3NO_2$ の場合と異なり傾きがゆるくなつてゐるが、圧力の増加に伴ない柔粘性結晶相の存在温度領域が高温側にシフトして拡大していく点は類似している。融解曲線を Simon - Glatzel の経験式¹⁷⁾で表わすと

$$\ln(P + 5270) = 0.9895 + 1.323 \ln T \quad (7)$$

となる。ここで用いた単位は、Pがatm, TがKである。実測値と計算値を以下の表にけて比較すると

T_m / K	$P(\text{obsd.}) / \text{atm}$	$P(\text{calcd.}) / \text{atm}$
308.5	self-pressure	-17
310.0	61 ± 20	49
312.0	98 ± 20	94
315.0	169 ± 20	163
318.0	228 ± 20	231
320.0	264 ± 20	277
323.0	345 ± 20	346
325.0	385 ± 20	392

であり、低圧力部分でやずかに実測値との一

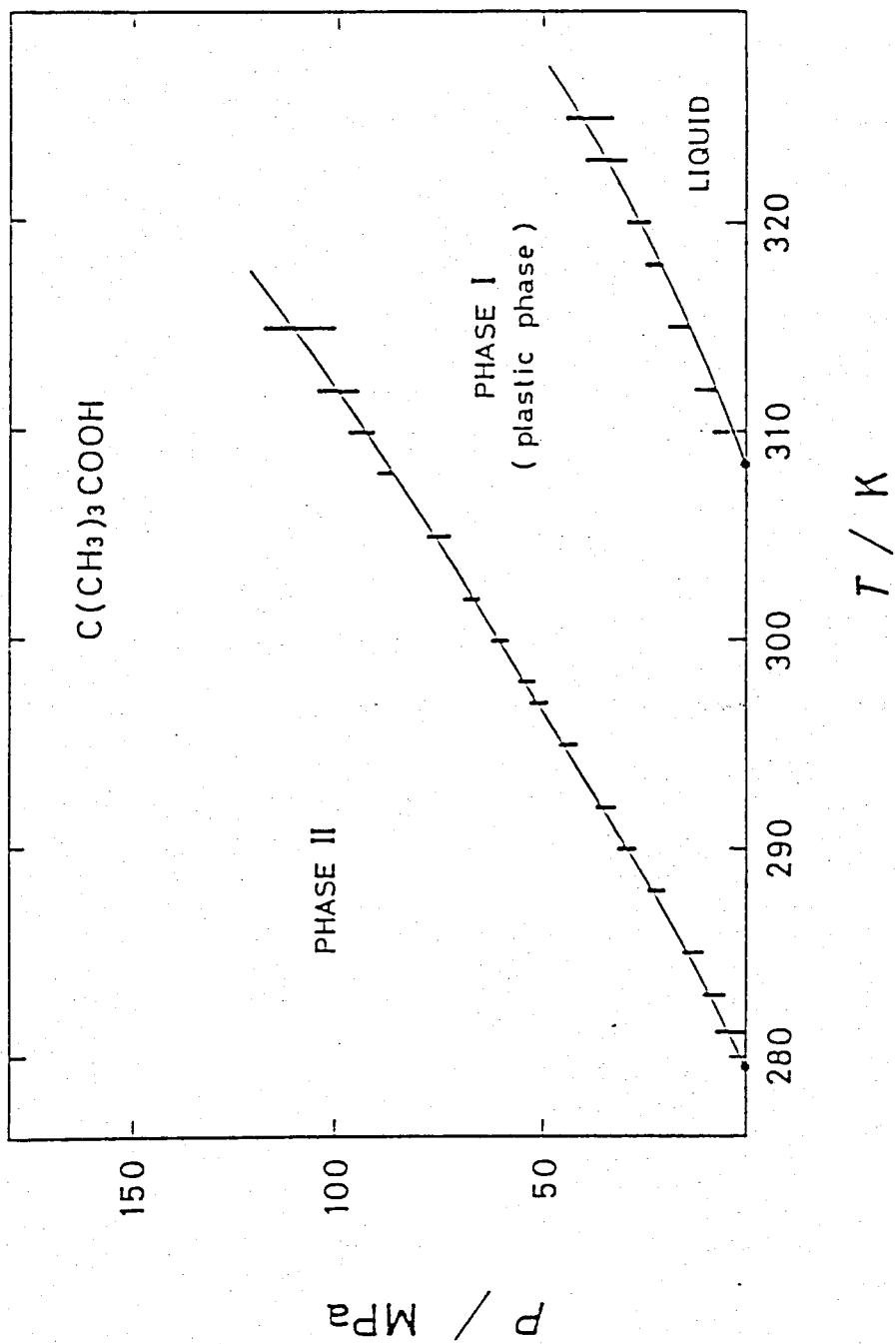


Fig. 5.9 Phase Diagram (Liquid-Phase I and Phase I - Phase III)

致左 2 ない だ" けて" 非常によく一致している。

$\gamma = \gamma^{\circ}$ を (4.3.4) 節と同じように Grüneisen 定数を求めるに γ ができ、 $\gamma_g = 1.88$ を得た。Clapeyron-Clausius の式により常圧下にみせる融解の体積変化 ΔV_m を求めると、 $T_m = 308.5\text{ K}$, $\Delta S_m = 6.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ を用いて $\Delta V_m = 2.8\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ を得た。また、10 MPa 以下で 5.8 図の融解曲線を直線に近似して傾きから求めた ΔV_m も $2.8\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ と一致している。液体についての密度の精密なデータはないが、融点への外挿値 0.98 g cm^{-3} が報告され²⁾、柔粘性結晶では 285.6 K° の実測値 0.973 g cm^{-3} ³⁾ と X 線回折実験から 0.99 g cm^{-3} が報告²⁾ されている。液相と柔粘性結晶相とにあって、あまり差のない密度が報告されていることは ΔV_m が小さなことを意味している。それで $\Delta V_m = 2.8\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ は妥当な値と考えられる。

転移曲線についても Simon-Glatzel の経験式でよく近似でき

$$\ln(P + 5870) = 0.2435 + 1.496 \ln T \quad (8)$$

と表わせる。 $\gamma = \gamma^{\circ}$ を用いた単位は P か atm,

T が K である。P-T 曲線の実測値と計算値とを表にして以下に示す。

T_t / K	$P(\text{obsd.})/\text{atm}$	$P(\text{calcd.})/\text{atm}$
278.9	self-pressure	-42
281.2	35 ± 35	11
283.0	77 ± 24	68
285.0	130 ± 24	131
288.0	219 ± 20	225
290.0	294 ± 20	289
292.0	343 ± 20	353
295.0	435 ± 20	448
297.0	504 ± 20	513
298.0	538 ± 20	545
300.0	606 ± 20	609
302.0	672 ± 20	674
305.0	759 ± 27	772
308.0	885 ± 20	869
310.0	941 ± 31	935
312.0	998 ± 56	1001
315.0	1092 ± 88	1100

10 MPa 以下では、実測値との一致がよくないが

10 MPa 以上では非常によく一致している。(8) 式

を用い Clapeyron - Clausius の式から常圧下での転移に伴なう体積変化を求めると、転移点 278.9 K

、 $\Delta S_f = 25.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の条件下 $\Delta V = 8.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得

られた。また、(8) 式を用いすには 5.8 図の 10 MPa 以

下の圧力領域を直線に近似し、その傾きから

求めた場合は $\Delta V = 11.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となる。したがって固相一

固相転移の ΔV を Kondo 等³⁾ が誘電率測定の際に

求め $\Delta V = 10.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ と報告しており、これは
我々の結果とよく一致している。

ここで求めた ΔV_m と今まで報告されてい
る ΔH_m , ΔV_t^* , そして ΔH_t^* との関係につい
て Nachtrieb 等¹⁸⁾ の対応理論に照らし合せてみ
る。これは

$$\Delta V_t^* / \Delta V_m = (124 \sim 130) / 2.8 = 44.3 \sim 46.4$$

$$\Delta H_t^* / \Delta H_m = 50.2 / 2.01 = 25.0$$

となり、あまり明確な対応がみられない。ま
た、 $\Delta H_t^* / \Delta H_m$ の値も Suga 等¹⁹⁾ が報告している柔
粘性結晶における値 (12.5 ~ 13.0) の約 2 倍の大
きさであり、 $C(CH_3)_3COOH$ は、柔粘性結晶の中で
は特異な性質をもつてゐると考えられる。

5.3.2

 ^{13}C -NMR

5.3.2.1 化学シフトと吸収線形

柔粘性結晶相 プロトニテカリ、プロリニグ

法による ^{13}C -NMR の測定では 3 本の吸収線が観測された。周波数の高い吸収線は、プロトニテカリ、プロリニグ法によつて 4 本に分裂したのを $\times 4$ ル炭素であることがわかつた。また、一番低い周波数の吸収線は、電子吸引性の酸素原子の直接結合したカルボキシル炭素であり、残りの吸収線は当然、四級炭素(中心炭素)である。これらの吸収線形の温度依存性を 5.10 図に示して。高分解能 ^1H -NMR 測定の実験¹⁹⁾と同じように各吸収線の線幅は、温度上昇に伴なつて徐々に減少してい。これは自己拡散の遅れ励起を示してい。

四級炭素、およびカルボキシル炭素の $\times 4$ ル炭素からの化学シフトは、それぞれ、172 $\pm 1 \text{ Hz}$, 2385 $\pm 1 \text{ Hz}$ であり、これらのシフトの大きさにはほとんど温度依存性はみられない。 $\times 4$ ル基の ^{13}C 核と ^1H 核との結合定数 ($J_{\text{C}-\text{H}}$) は、

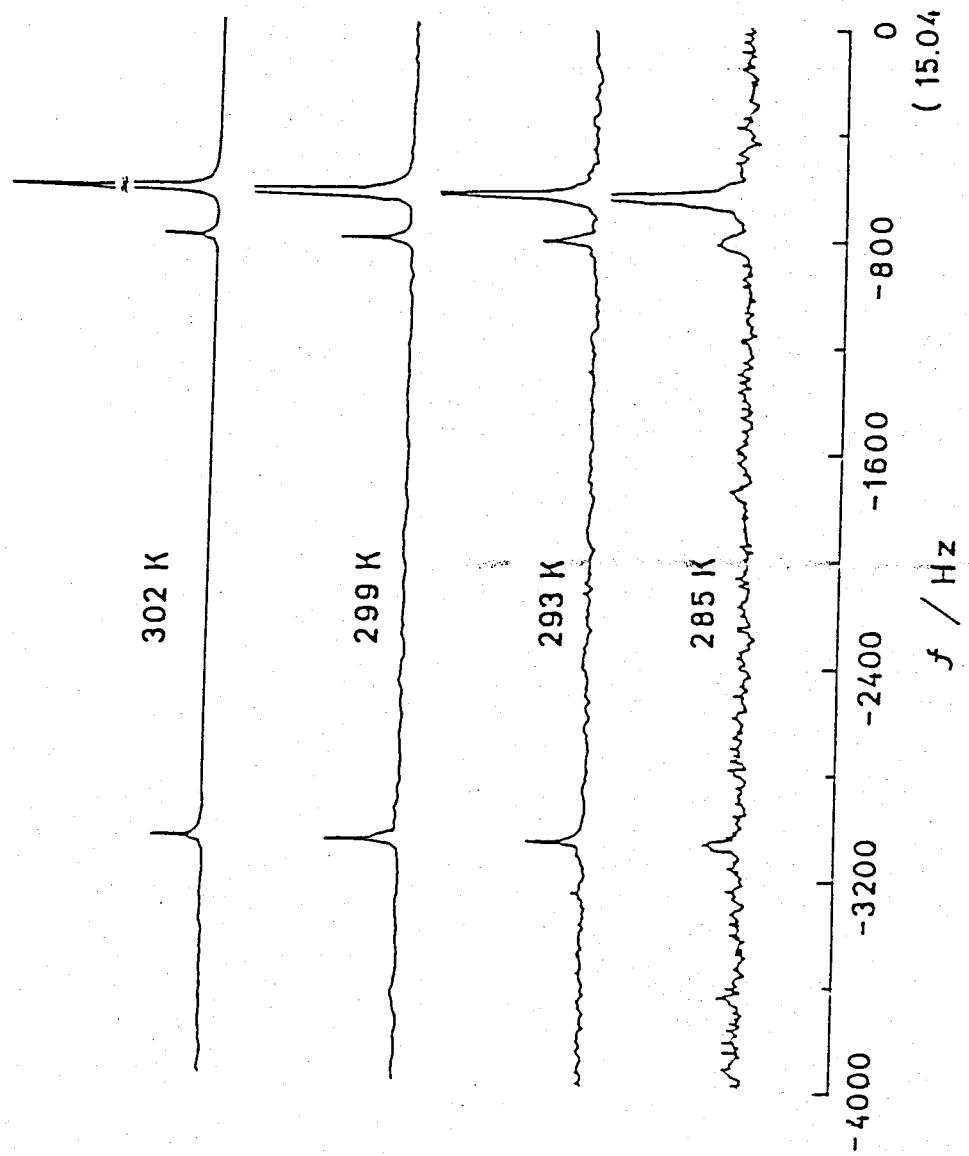


Fig. 5.10 Temperature Dependence of Lineshape of ^{13}C -NMR
of Plastic $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COON}$

302.2 K で 127 ± 2 Hz であった。Graham 等²⁰⁾ は、この J_{C-H} の値が液体のそれと約 20 Hzほど異なることを報告しているが、我々の測定によつては誤差の範囲内でそのような違いは観測されなかつた。Kintys²¹⁾ は、高分解能¹H-NMR の測定でカルボキシルプロトン信号の低周波数側に水素結合によるサテライト信号を報告している。このサテライト信号は、温度が減少すると増加し、一方、カルボキシルプロトニの信号が減少する。しかし、我々のカルボキシル炭素の信号の場合には、そのような現象は 5.10 図でも明らかなように観測されていなかつた。このようなことは、¹³C 緩和の場合には、カルボキシルプロトンの運動の寄与が ¹H 緩和に比較し非常に小さいといふことができる。ゆえに、前節の ¹H 緩和の解析の際にカルボキシルプロトンの運動の効果を除くことだけでさかつたけれども、¹³C 緩和の解析ではこの効果を無視することはできる。

液相 化学シフトは、柔粘性結晶相での
 値と等しく温度依存性はみられなかつた。また、
 エチル基の J_{C-H} を 128.0 ± 0.3 Hz (319 K),
 128.0 ± 0.3 Hz (333 K) と温度依存性はみられず,
 値も柔粘性結晶相での値と測定誤差内で一致
 している。これらが核同志, また分子内の相
 互作用で支配され, 分子間相互作用の影響が
 小さいことから考へても当然のことといえる
 。

5.3.2.2 T_1 の 温度依存性

柔粘性結晶 \times チル炭素と四級炭素につれて T_1 の 温度依存性を○印と●印で、えりぞれ、5.11 図に示した。 \times チル炭素は、289 K = 0.35 s のゆるやかな T_1 極小を示し、四級炭素も 289 K = 2.67 s の同じような極小を示している。Jackson 等⁴⁾ は、 1H -NMR の実験で融点直下に液体のような振舞いをする T_1 のミヤニフ^oを報告している。しかし、我々の ^{13}C -NMR の実験ではそのような T_1 のミヤニフ^oはみられないが、このようなことは不純物の影響によるものが多い。

1H ロトンデカッフ^oリニア^oの条件下での双極子・双極子相互作用による ^{13}C 核スピン格子緩和速度の式は

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_c^2 \gamma_H^2 \hbar^2 I(I+1) \sum \left\{ J^{(a)}(\omega_c - \omega_H) / 12 + 3J^{(a)}(\omega_c) / 2 \right. \\ \left. + 3J^{(a)}(\omega_c + \omega_H) / 4 \right\} \quad (9)$$

で与えられる²²⁾。式の中では γ_c と γ_H は、それぞれ、 ^{13}C と 1H 核の磁気回転比、古は Dirac 定数、I は 1H 核の核スピン量子数 ($I = 1/2$) として

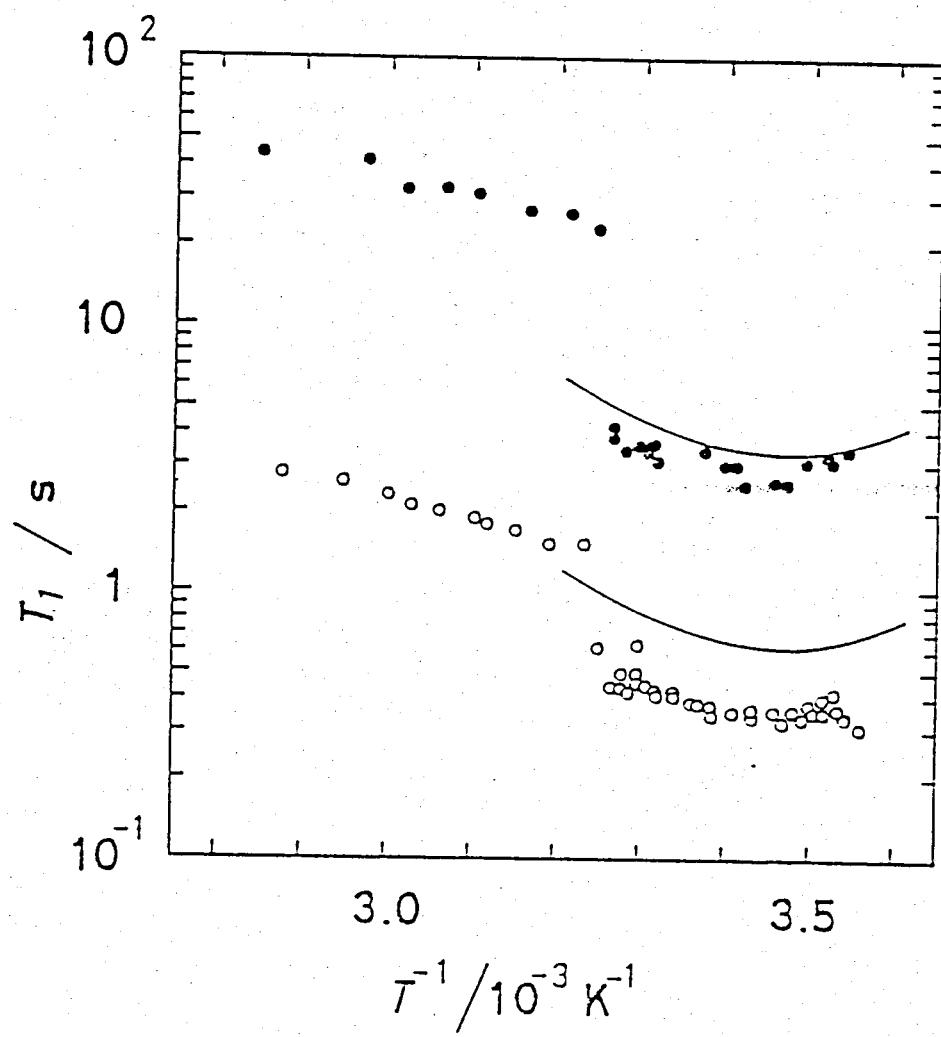


Fig. 5.11 Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Time of $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$; Quaternary Carbon (●), Methyl Carbon (○), and Calculated Value (Solid Line)

ω_c と ω_H は、それらの ^{13}C 核と ^1H 核の静磁場でのオフ差運動の Larmor 周波数である。 $\omega_c = \omega_H$ で、 $\omega_c/2\pi = 15.036 \text{ MHz}$ として $\omega_H/2\pi = 59.802 \text{ MHz}$ である。⁽⁹⁾ 式の和は、総ての $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 対について行なう。我々は、柔粘性結晶中で次のような三つの運動を仮定した； \times 4ル基の $\text{C}-\text{CH}_3$ 軸まわりの再配向運動 (C_3 再配向)，四級炭素とカルボキシル炭素との結合軸まわりの $\pm 7^\circ$ 4ル基の再配向運動 (C'_3 再配向)，そして分子全体の等方的再配向運動 (分子回転) である。これらの運動は、以下の三つの異なった相間時間によつて特徴づけられる。すなはち、 T_m (C_3 再配向)， $T_{m'}$ (C'_3 再配向)，そして T_r (分子回転) である。^(5.3.1) 節で述べたように、並進拡散は T_r に寄与していながらの $\omega_c = \omega_H$ を考慮しない。

Woessner²³⁾ は、異方性再配向運動の存在のとて $I=1/2$ の二つの同一スピニルについて T_r の式を求めた。我々は、彼の取り扱いを前に述べた独立した三つの運動に拡張し以下のよう

なメチル炭素についての T_1 の式を求めた。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{3\gamma_C^2\gamma_H^2 h^2}{10r^6} \right) \{ Wg(\omega_C, \omega_H, \tau_r) + Xg(\omega_C, \omega_H, \tau_1) + Yg(\omega_C, \omega_H, \tau_2) + Zg(\omega_C, \omega_H, \tau_3) \} \quad (10)$$

ここで、 r はメチル基内の $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 核間距離で

あり、関数 $g(\omega_C, \omega_H, \tau)$ は

$$g(\omega_C, \omega_H, \tau) = \tau / \{ 1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau^2 \} + 3\tau / \{ 1 + \omega_C^2 \tau^2 \} + 6\tau / \{ 1 + (\omega_C - \omega_H)^2 \tau^2 \} \quad (11)$$

である。また、 τ_i は

$$\tau_1 = 1 / (1/\tau_r + 1/\tau_M)$$

$$\tau_2 = 1 / (1/\tau_r + 1/\tau_m) \quad (12)$$

$$\tau_3 = 1 / (1/\tau_r + 1/\tau_M + 1/\tau_m)$$

で定義され、係数 W , X , Y , Z は、次のように計算される。

$$W = (3\cos^2\Delta - 1)^2 (3\cos^2\theta - 1)^2 / 16$$

$$X = 3(3\cos^2\Delta - 1)^2 (\sin^2 2\theta + \sin^4\theta) / 16$$

$$Y = 9(\sin^2 2\Delta \sin^2 2\theta + \sin^4\Delta \sin^4\theta) / 32 \quad (13)$$

$$Z = 3\{ 4\sin^2 2\Delta (2 - 3\sin^2 2\theta / 4) + \sin^4\Delta (3\sin^2 2\theta / 4 + 3\cos^2\theta + 5) \} / 32$$

Δ は、 $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ 核間ベクトルと C_3 軸とのなす角で
あり、 θ は、 C_3 軸と C'_3 軸とのなす角である。

また、 \approx の計算で分子間、および \times キル基内の交叉相関(cross-correlation)^{24), 25)}の効果を無視した。 \times キル基の $\angle HCH$ と $\angle CCH$ に四面体構造を仮定すると $\Delta = \theta = \cos^{-1}(1/3)$ となり、係数は $w = 1/81$, $x = 8/81$, $y = 160/729$, そして $z = 488/729$ である。(5.3.1.1)節で述べた軸性再配向運動の相関時間は、低温相から柔粘性結晶相への転移点近くにはおおいて $\tau_m \sim 10^{-11} s$, $\tau_h \sim 10^{-12} s$ となつており、転移後の柔粘性結晶相では、これらの運動はさるに速くなり、(10)式の第一項はくさびとその寄与は無視できることは小さくなつていふと考えられる。 $\approx = 2^*$ (10)式は

$$1/\tau_1 = (3W\gamma_c^2)\gamma_H^2 h^2 / (10r^6) g(\omega_c, \omega_H, \tau_r) \quad (14)$$

と近似できる。 \approx の分子回転の活性化エネルギー $\Delta E - (\Delta H^*)$ については、(3), (14)式を5.11図に示した τ_1 テータに合わせることにより得られる。 \times キル炭素につれての結果は、 $\Delta H^*(\times$ キル炭素) = $56.4 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0(\times$ キル炭素) = $(4.6 \pm 4.0) \times 10^{-19} \text{ s}$ となり、今までに報告されてゐる結果とともに表5.2にまとめた。 $\approx = 2^*$ 得た ΔH^* , τ_0 と r =

$\Delta H^*/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_0/s	experimental method	reference
36.0 ± 3	2.8×10^{-15}	broad line $^1\text{H-NMR}$ (T1)	(4)
25.1 ± 2.5	$(1.69 \pm 0.2) \times 10^{-13}$	broad line $^1\text{H-NMR}$ (T1)	(6)
35.0 ± 0.8	$(4.9 \pm 1.6) \times 10^{-15}$	broad line $^1\text{H-NMR}$ (T1)	this work
60.0 ± 4	3.7×10^{-19}	Rayleigh scattering	(25)
30.9 ± 3.9	3.1×10^{-14}	Rayleigh scattering	(13)
56.4 ± 6.3	$(4.6 \pm 4.0) \times 10^{-19}$	high resolution $^{13}\text{C-NMR}$ (T1)	this work

Table 5.2 Comparison of Activation Parameters for Isotropic Molecular Reorientation in Plastic $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOII}$

0.109 nm を用ひ (3), (6) 式によつて計算した値

を 5.11 図に 実線で 示した。計算値の T_1 極小値は

$287.2 \text{ K} \approx 0.64 \text{ s}^{-2}$ であった。また四級炭素の T_1

が同じ緩和機構によつて支配されると仮定すれば、 T_1 の式は

$$1/T_1 = (9W' \gamma_e^2 \gamma_H^2 t^2 / 10 \cdot 10^6) g(\omega_c, \omega_H, \tau_r) \quad (45)$$

である。ここで $\Delta = 0$, $\theta = 1$ は $\Delta = 28.2^\circ$,

$\Omega = \cos^{-1}(1/3)$ を仮定し, $W' = 0.04911$ を用いた。

これは四級炭素と \times 4ルートンとの核間距離

である。我々は、四級炭素に対して \times 4ルートン

素と同じ方法で ΔH^\ddagger (四級炭素) = $56 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$,

τ_0 (四級炭素) = $(4.3 \pm 4.0) \times 10^{-19} \text{ s}$ を得た。 τ_0 は \times

4ルートンの結果とよく一致している。 $\ell = 0.216$

mm を用ひて計算した T_1 曲線を 5.11 図に示した。

計算値の T_1 極小値は $287.2 \text{ K} \approx 3.23 \text{ s}^{-2}$ であった

。 ^{13}C 緩和から得られた ΔH^\ddagger , τ_0 は, $^1\text{H-NMR}$ の結果

とは一致しない。例えば, ΔH^\ddagger は $^1\text{H-NMR}$ の結果

($25.1 \sim 36.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)^{4), 6)} の約 2 倍の大きさである

, τ_0 は $^1\text{H-NMR}$ の結果 ($10^{-13} \sim 10^{-15} \text{ s}$)^{4), 6)} は $< 3 \text{ ns}$

と非常に小さい。 τ_0 他の実験法である

Rayleigh 散乱による分子回転の研究もあり、
 これらと比較すると、Beysens 等¹⁴⁾によつて報告
 された結果 ($\Delta H^{\ddagger} = 30.9 \pm 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 3.1 \times 10^{-14} \text{ s}$) とは一致しないが、Bird 等²⁶⁾によつて報告
 ($\Delta H^{\ddagger} = 60 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 3.7 \times 10^{-19} \text{ s}$) とはよく一致している。我々の得た ΔH^{\ddagger} と τ_0 は、 T_1 に対する分子回転以外の寄与を無視することはよろしくないことを含むけれども、 $^1\text{H-NMR}$ の方法によつて得られた結果との違ひは、この不確さの範囲をこえている。この事実は、小工な活性化エタルビー (22.4 kJ mol^{-1})²⁹⁾ をもつカルボキシルプロトニの運動か、 $^1\text{H-NMR}$ の場合には T_1 に寄与してゐると考えられる。

5.10 図 1において実線で示した τ_0 の計算値は、実測値とくろべると \times 千ル炭素の場合、約 2 倍大きく、四級炭素の場合には約 20% 大きい。このようす違ひは、 C^3 , C'_3 軸まわりの再配向運動の T_1 への寄与を無視したことによるものかもしれない。ここで注目すべきことは、分子回転の相関時間 ($10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ s}$) が $^1\text{H-NMR}$ の結果

と同様に他の非会合体の柔粘性結晶での値より大きいといつてある。例えば、 $C_6H_9H_3$ の場合には $5.5 \times 10^{-12} s$ (295K) の相関時間が中性子散乱による研究¹¹⁾から報告されており、 $C(CH_3)_4$ の場合には $10^{-12} \sim 10^{-13} s$ の値が、赤外、Raman 散乱¹²⁾による中性子散乱²⁸⁾による研究から報告されてい。 $C(CH_3)_3COOH$ の非常にゆるく回転した分子回転は、二の運動をさまたげるような隣接分子間で水素結合した二量体構造によるものと考えられる。これは、(5.3.1.2)節で述べたように圧力依存性の測定で得られた活性化体積の解析によってもう一つけられてい。以上の二とかく、我々は、柔粘性結晶中で ^{13}C スピニ格子緩和を支配しているのは二量体単位の分子回転であると結論した。

液相

 \times チル炭素と四級炭素の η は、

5.11 図に示したように、温度上昇に伴なって単調に増加している。四級炭素の η は、 \times チル炭素の η より 16 倍ほど大きい、しかし、これら二種類の η の傾きは、実験の誤差内で一致している。また、 η を測定した各温度で \times チル炭素の核 Overhauser 効果 (η) を測定した。

これは、5.12 図に示したように、温度上昇に伴なって 1.988 (融点) から 1.38 (351 K) まで減少している。これは温度上昇に伴なって双極子相互作用の緩和への寄与が小さくなることを示している。もし $^{13}\text{C}-\text{H}$ 双極子・双極子相互作用のみが ^{13}C 緩和を支配しているとすると、 η の理論値は $1.988^{(29)}$ となる。測定範囲では、 η は双極子緩和の η ではなく、他の緩和機構（例えば、スピントルネー緩和、化学シフト異方性緩和、スカラーリー緩和等）と競合している。 η の双極子相互作用による部分 (η^{DD}) は、 η の値を用いて計算できる^{(29), (30)}。これは

$$\eta^{\text{DD}} = 1.988 \eta^{\text{obsd}} / \eta \quad (16)$$

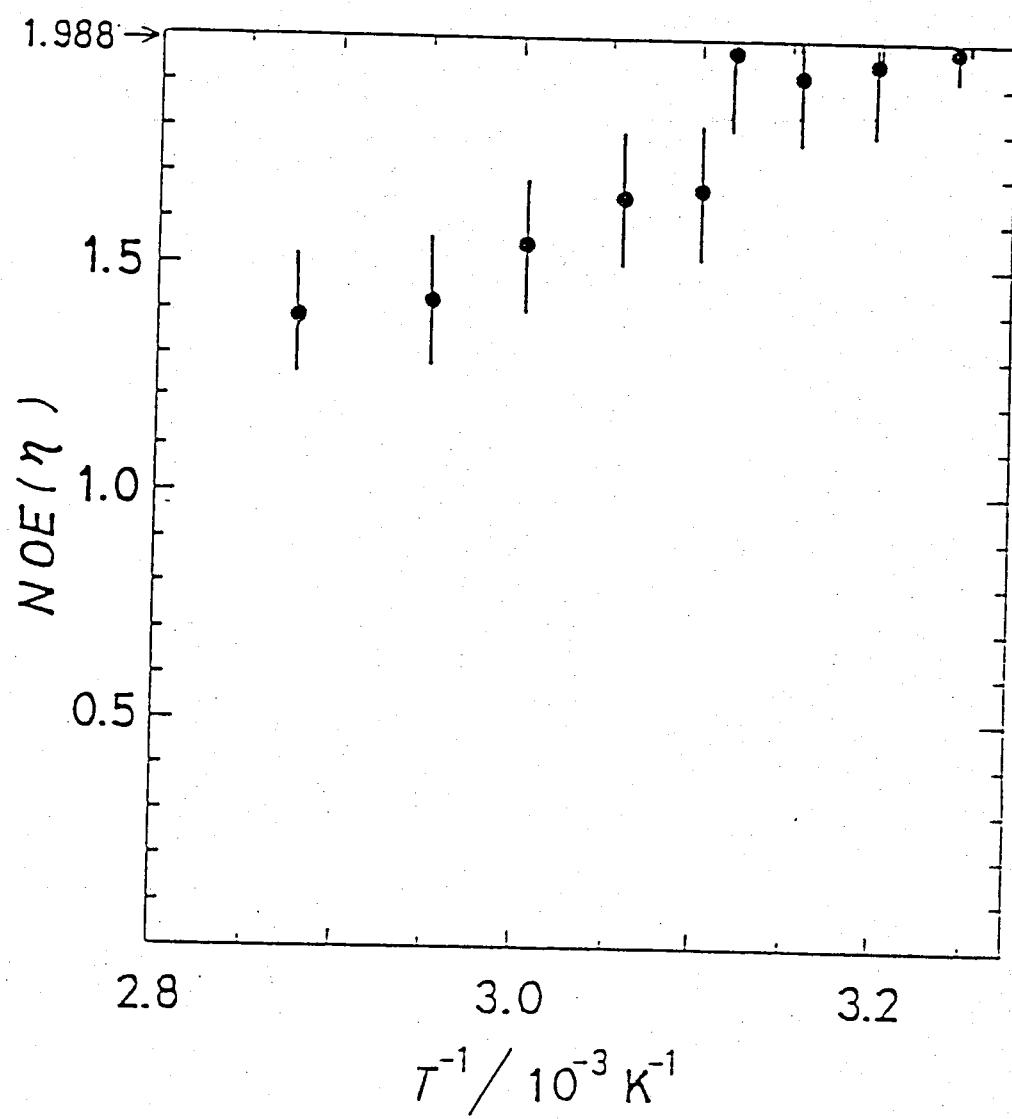


Fig. 5.12 Temperature Dependence of Nuclear Overhauser Effect of Methyl Carbon

の式で求めることができる。 T_1^{obsd} は T_1 の実測値である。 T_1^{obsd} と T_1^{DD} の温度依存性を、△印、●印と ○印によつて 5.13 図に示した。

△印の T_1^{obsd} の傾きは、 $^1\text{H-NMR}$ の T_1 の温度依存性の傾きと誤差内で一致している。したがつて、 $^1\text{H-NMR}$ の T_1 の値には双極子緩和以外の寄与も含まれてゐることは明らかである。

プロトンデカッピリニグの条件のもとでは、Kuhlmann 等²⁹⁾が述べてゐるようく、分子間の双極子双極子相互作用は重要となるまいので、分子間の寄与を無視する。さうして、 C_3 、 C'_3 軸まわりの再配向運動は、分子回転にくつべると充分に速くなつてゐるので、これらの T_1^{DD} への寄与も無視する。ゆえに、おもな緩和機構は分子回転のみとなるので、尖銳化の極限条件では (14) 式から T_1^{DD} は

$$1/T_1^{\text{DD}} = 3W \gamma_c^2 \gamma_H^2 \hbar^2 \tau / r^6 \quad (17)$$

となる。△印の τ は分子回転の相関時間である。 $r = 0.109 \text{ nm}$ を用い (17) 式から求めた τ の値 { $8.8 \times 10^{-10} \text{ s}$ (融点) か $2.9 \times 10^{-10} \text{ s}$ (351 K)} は、

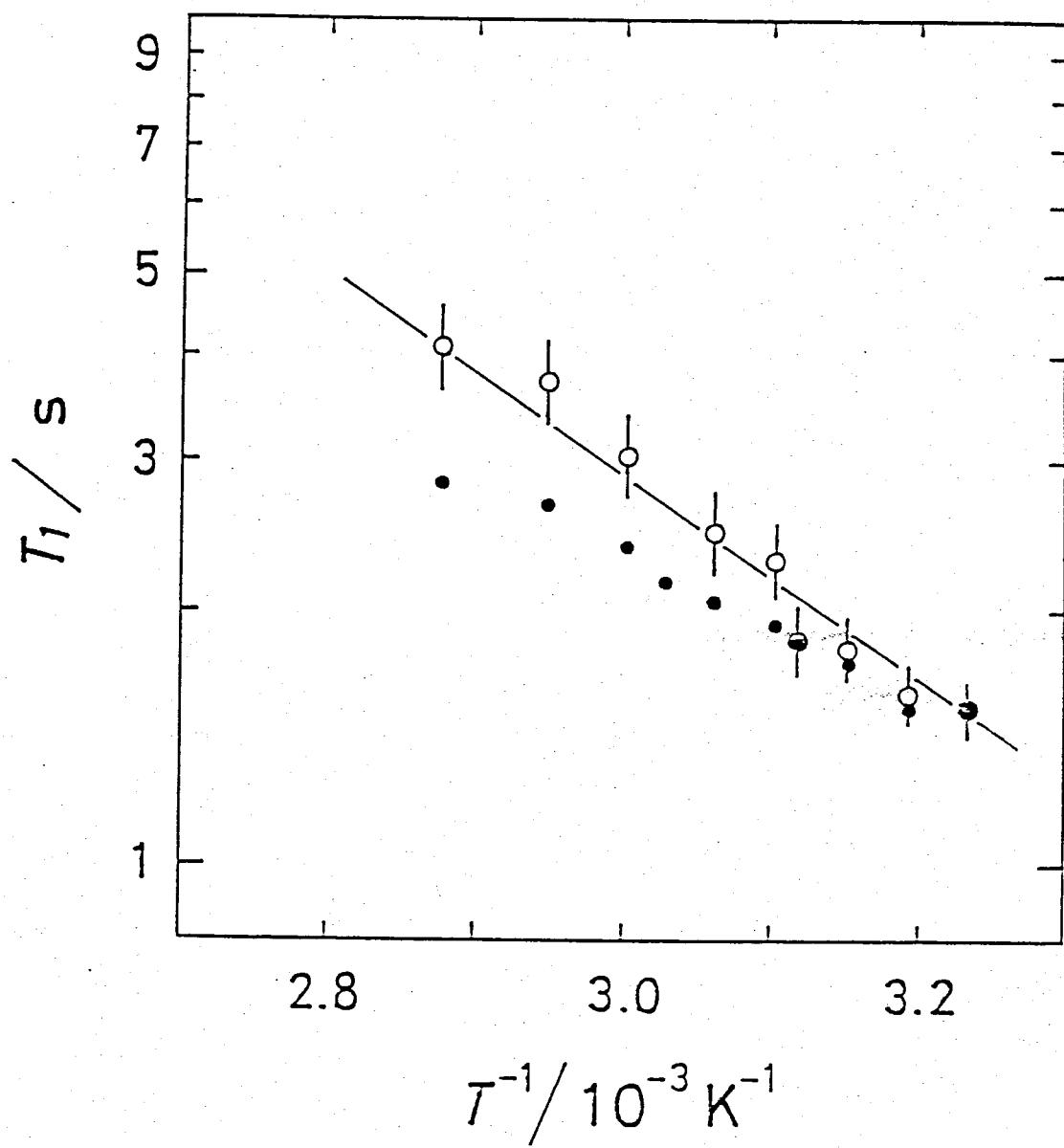


Fig. 5.13 Temperature Dependence of T_1^{DD} (○) and T_1^{obsd} (●)

Beyens 等によると Rayleigh 散乱の実験から求めた値 $\{ 6.5 \times 10^{-11} \text{ s} (\text{融点}) \text{ か } 3.3 \times 10^{-11} \text{ s} (351 \text{ K}) \}$ より

も一桁ほど大きい。相関時間と温度の逆数 $\frac{1}{T}$ に対してプロットした傾きから求めた活性化 ΔH^\ddagger

ラクターハは、 $\Delta H^\ddagger = 23.4 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (9.6 \pm 5.8) \times 10^{-14} \text{ s}^2$ であった。これらの値は、Beyens 等によつて報告されてゐる値 ($\Delta H^\ddagger = 15.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-13} \text{ s}$) に対応するものである。

得られた分子回転の相関時間は、非結合性の球形分子のそれより 2~3 桁ほど大きい。

例えば、 $C(CH_3)_4$ の液相では $\tau = 10^{-12} \text{ s} \sim 10^{-13} \text{ s}^{(12)}$ あり、norbonadien の液相では $\tau \sim 10^{-13} \text{ s}^{(31)}$ である。このことは、液相において分子は自己結合の二量体として振舞つてゐることを示してゐる。

5.4 まとめ

低温結晶相(Ⅱ相)における T_1 の温度依存性

については、153.3 K に非対称でブロードな T_1 極小が観測された。これはメチル基の軸性再配向と t-ブチル基の再配向の二つの運動の競合によるものであることが明確になった。これらの運動の活性化パラメーターは、それより水以下の値であった。

	methyl reorientation	t-butyl reorientation
$\Delta H^*/\text{kJ mol}^{-1}$	9.7 ± 0.7	16.6 ± 0.3
τ_0 / s	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-12}$	$(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-14}$

高温相(Ⅰ相)の柔粘性結晶については、 $^1\text{H-NMR}$ の T_1 の温度依存性と圧力依存性、そして $^{13}\text{C-NMR}$ の T_1 の温度依存性を測定した。 $^1\text{H-NMR}$ の T_1 の圧力依存性から液相-Ⅰ相、Ⅰ相-Ⅱ相転移についての相図を求め 5.9 図に示した。融解およびⅠ-Ⅱ相転移の P-T 曲線は、それより以下の式で実測値を再現できることがわかる。

$$\ln\{P(\text{atm}) + 5270\} = 0.9895 + 1.323 \ln\{T(\text{K})\}$$

$$\ln\{P(\text{atm}) + 5870\} = 0.2435 + 1.496 \ln\{T(K)\}$$

分子運動については、転移点から融点まで、並進拡散は観測されず二量体構造をとつて他の柔粘性結晶よりも2桁ほどゆっくりした分子全体の等方的再配向運動がT_rを支配していくことが明らかになった。また、この運動の活性化パラメーターは

$$\Delta H_r^* = 7.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 34.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_r^* = 1.50 \times 10^{-1} T(K) - 18.6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (290K - 305K)$$

と、それだけ、圧力および温度依存性をもつことがわかった。また、5.6図に示したように融解時の分子回転の相関時間は、圧力の増加に伴なう柔粘性結晶相の存在延長に伴なつて短かくなつてゐる。このことは、融解に関し、分子回転はあまり重要な役割をもたないという結論でさる。

¹³C-NMRでは、メチル基と四級炭素とに目をむけ、¹H-NMRでは取り除くことのできなかつたカルボキシルプロトンの影響を除くことができ、分子回転の $\Delta H_r^* = 56.4 \pm 6.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\tau_0 = (4.6 \pm 4.0) \times 10^{-19} \text{ s}$ を得た。この値は, Rayleigh 散乱の実験結果ともよく一致する。 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ によって得た ΔH^\ddagger の値が異なるが, これは活性化エントラルピーの小さなカルボキシルプロトンの影響によるものと考えられる。

液相においても, 安定な二量体構造をと, 2分子回転が主要支配していることが T_1 の温度依存性から明確になつた。また, メチル炭素の核 Overhauser 効果の測定から双極子・双極子相互作用の T_1 への寄与 (T_1^{DD}) を求め, 分子全体の等方的再配向運動の活性化ハラックス - タイ - $\Delta H^\ddagger = 23.4 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\tau_0 = (9.6 \pm 5.8) \times 10^{-14} \text{ s}$ を得た。 $^1\text{H-NMR}$ の結果 ($\Delta H^\ddagger = 19.2 \pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) よりも大きいが, これは $^1\text{H-NMR}$ の T_1 に双極子相互作用以外の寄与があるためには見かけ上, ΔH^\ddagger が小さく観測されたことが明確になつた。

References

- 1) H.Suga, H.Chihara, and S.Seki, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 24 (1961)
- 2) Y.Namba and T.Oda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 25, 225 (1952)
- 3) S.Kondo and T.Oda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 27, 567 (1954)
- 4) R.L.Jackson and J.H.Strange, Mol. Phys. 22, 313 (1971)
- 5) G.Soda and H.Chihara, Chem. Lett., 201 (1972)
- 6) S.Albert, H.S.Gutowsky, and J.A.Ripmeester, J. Cem. Phys. 64, 3277 (1976)
- 7) M.Brissaud and A.Riviere, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 50, 269 (1979)
- 8) M.Postel and J.G.Riess, J. Phys. Chem., 81, 2634 (1977)
- 9) D.E.O'Reilly, E.M.Peterson, C.E.Scheie, and E.Seyfarth, J. Chem. Phys., 59, 3576 (1973)
- 10) N.Bloembergen, E.M.Purcell, and R.V.Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948)
- 11) A.J.Leadbetter, A.Turnbull, and P.M.Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 72, 2205 (1976)
- 12) R.C.Livingston, W.G.Rothschild, and J.J.Rush, J. Cem. Phys., 59, 2498 (1973)
- 13) W.C.Allen, N.Liu, and J.Jonas, J. Chem. Phys., 63, 3317 (1975)
- 14) D.Beysens, R.Vacher, G.M.Searby, L.Boyer, and M.Adam, Rev. Phys. Appl., 9, 465 (1974)
- 15) P.Mckay and J.N.Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 71, 2331 (1975)
- 16) R.Folland, S.M.Ross, and J.H.Strange, Mol. Phys., 26, 27 (1973)
- 17) F.Simon and G.Glatzel, Z. Anorg. Chem., 178, 309 (1929)
- 18) N.H.Nachtrieb, H.A.Resing, and S.A.Rice, J. Chem. Phys., 31, 135 (1959)

- 19) H.Suga, M.Sugisaki, and S.Seki, Mol. Cryst., 1, 377 (1966)
- 20) J.D.Graham and J.S.Darby, J. Magn. Reson., 24, 287 (1976)
- 21) L.Kimtys, Org. Magn. Reson., 7, 179 (1975)
- 22) A.Abragam, "The Principle of Nuclear Magnetism" Oxford Univ. Press, London and New York (1961)
- 23) D.E.Woessner, J. Chem. Phys., 36, 1 (1962); 37, 647 (1962)
- 24) L.K.Runnels, Phys. Rev., 134, A28 (1964)
- 25) R.L.Hilt and P.S.Hubbard, Phys. Rev., 134, A392 (1964)
- 26) M.J.Bird, D.A.Jackson, and J.G.Powles, Mol. Phys., 25, 1051 (1973)
- 27) G.M.Hood, N.C.Lockhart, and J.N.Sherwood, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 68, 736 (1972)
- 28) T.Mansson, L.G.Olsson, and K.E.Larsson, J. Chem. Phys., 66, 5817 (1977)
- 29) K.F.Kuhlmann, D.M.Grant, and R.K.Harris, J. Chem. Phys., 52, 3439 (1970)
- 30) G.C.Levy, Accounts Chem. Res., 6, 161 (1973)
- 31) J.Grandjean and P.Laszelo, Mol. Phys., 30, 413 (1975)

第6章まとめ

個々の物質についてのまとめは、各章の末尾に記したので、ここで周族の柔粘性結晶について系統的に観察される事項をまとめる。

第3章で述べた分子全体としての双極子モーメントをもたない $M(CH_3)_4$ 型分子についての柔粘性結晶相の存在の可能性は、分子の八重極子をその目安にすれば説明がつくと思われる。しかし、八重極子の大きさを定量的に議論するのはほとんど不可能であるので、分子の形状と結びつけて定性的な議論をする。

$M(CH_3)_4$ 型分子の中で、メチル基の回転バリアーは、その大部分が分子内の寄与によって支配されている。すなわち、隣接メチル基の作る環境によって回転バリアーが決定されると考えられる。 $M(CH_3)_4$ 型分子のメチル基間距離 ($R_{CH_3-CH_3}$) とメチル基の軸性再配向運動の活性化エンタルピー (ΔH^*) を以下の表にまとめ

た。

M	R_{M-CH_3} / nm	$R_{CH_3-CH_3}$ / nm	$\Delta H^*/$ kJ mol ⁻¹	
C	0.154	0.252	7.5	Takeda
Si	0.193	0.315	6.98	this work
Ge	0.198	0.323	3.1	Durig
			2.7	Smith
Sn	0.218	0.356	2.6	this work
Pb	0.229	0.374	0.75	Smith

ここで、メチル基の van der Waals 半径は、0.20 nm である。この半径と $R_{CH_3-CH_3}$ だけでは、各メチル基が互いにギヤのかみ合っている形をとっているというような結論しか出せない。 ΔH^* をみると $Si(CH_3)_4$ と $Ge(CH_3)_4$ のところで大きな変化を示している。この ΔH^* を分子表面の凹凸の目安にして次のような解釈を試みた。すなわち、 ΔH^* は、分子内の四つのメチル基が互いにかみ合って作る回転バリアーである。ここで、 ΔH^* が大きいことは、メチル基同志のかみ合いが強く、回転を妨げる状態にあると考えることができる。このような状態は、メチル基が重なり合って分子の形状としてはかなり球形に近い状態になっていると考

えられる。一方、 ΔH^* が小さいということは、この重なりが小さくなることであるから、分子表面にメチル基の「コブ」が現われ八重極子が生ずることになる。そのためには、 ΔH^* が小さく分子間の八重極子・八重極子の引力が大きくなり分子回転が起り難くなると予想される。そこで、 $Si(CH_3)_4$ と $Ge(CH_3)_4$ の ΔH^* との間に大きな差があるということについて、柔粘性結晶が $C(CH_3)_4$ と $Si(CH_3)_4$ だけにその存在が認められ、他に認められないといふことと合わせて、二に八重極子を無視できるかどうかの分子形状の境界が存在すると考えた。このように考えると、 $M = Ge, Sn, Pb$ については、それが固相の多形をもつていても、それが柔粘性結晶にはなり得ないと予想される。そこで、 $Sn(CH_3)_4$ の結晶相において、77K から融点に至るまでメチル基の軸性再配向運動のみが力を支配していて、分子回転は観測されないということも理解できる。こうすると、我々の発見した不安定相も柔粘性結晶相では

ないと結論できる。

t-ブチル化合物($C(CH_3)_3X$)の中で柔粘性結晶相をもつものは、 $C(CH_3)_3COOH$ を除けばメチル基の軸性再配向運動の ΔH^* が 15 kJ mol^{-1} 以上である。そこで、 X 基同志の重なりは充分であり、t-ブチル基の形状は、ほぼ球と考えてもよい。そのためには、 $C(CH_3)_3X$ 型分子は、置換基 X によって支配される双極子モーメントをもつことになる。この双極子モーメントの大きさと分子間距離が議論の重要なパラメータとなることが予想される。そこで、いくつかのt-ブチル化合物における X 基の ΔH^* と双極子モーメント(μ)をまとめて以下の表に示した。

	$\Delta H^* / \text{kJ mol}^{-1}$		μ / D
$C(CH_3)_3COOH$	8.99 this work	f.c.c. (6) ($a=0.882\text{ nm}$)	
$C(CH_3)_3Cl$	15.4 (4)	f.c.c. (7) (8) ($a=0.840\text{ nm}$)	2.15 (12)
$C(CH_3)_3Br$	19.3 (5)	f.c.c. (7) ($a=0.878\text{ nm}$)	2.21 (12)
$C(CH_3)_3SH$	18.5 (2)	f.c.c. (9) ($a=0.880\text{ nm}$)	
$C(CH_3)_3NO_2$	15.1 this work	orthorohmbic (10) ($a=0.612\text{ nm}, b=0.617\text{ nm}, c=0.879\text{ nm}$)	3.05 (13)
$C(CH_3)_3CN$	16.3 (5)	orthorohmbic (11) ($a=1.369\text{ nm}, b=1.354\text{ nm}, c=0.697\text{ nm}$)	3.61 (13)
$C(CH_3)_3NCS$	20.3 (2)		3.95 (12)

$C(CH_3)_3CN$ は、かなり双極子モーメントが大きい
 いために、分子間双極子-双極子相互作用によ
 る引力が強く、分子全体回転が起り難いと考
 えられる。そのために、他のテトラル化合物
 と同じように 3 つの結晶相をとりながら結晶
 の最高温相においても柔粘性結晶になつてい
 ない。実験的には、 $C(CH_3)_3NO_2$ のもつ μ の値が
 → その境界の値と考えられる。このことは、
 他の物質の柔粘性結晶の構造が fcc であるの
 に、 μ の値が大きいために多少対称性の低い
 柔粘性結晶としては珍らしい orthorhombic で
 あることから想像できる。

$C(CH_3)_3COOH$ の場合は、第 5 章で述べたように
 二量体構造をとり分子としての双極子モーメ
 ントを打ち消し、 $C(CH_3)_3C(CH_3)_3$ 型の分子種と似
 たような振舞をすると考えられる。

次に、本研究で得られた活性化工ニタルヒ
 ーと活性化体積の圧力および温度依存性につ
 いて整理する。

液体 $S_i(CH_3)_4$ では

$$\Delta H_t^* = 2.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 8.42 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_t^* = 25.0 \pm 2.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (245\text{K} - 270\text{K})$$

である。 $c(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の柔粘性結晶では

$$\Delta H_t^* = 1.15 \times 10^{-1} P(\text{MPa}) + 31.5 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 90 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_t^* = 1.55 \times 10^{-1} T(\text{K}) - 2.3 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290\text{K} - 320\text{K})$$

$$\Delta H_r^* = 1.13 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 5.74 \text{ kJmol}^{-1} \quad (90 - 150 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_r^* = 6.88 \pm 0.58 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (276\text{K} - 288\text{K})$$

である。また、 $c(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の柔粘性結晶では

$$\Delta H_r^* = 7.18 \times 10^{-2} P(\text{MPa}) + 34.4 \text{ kJmol}^{-1} \quad (0 - 60 \text{ MPa})$$

$$\Delta V_r^* = 1.50 \times 10^{-1} T(\text{K}) - 18.6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \quad (290\text{K} - 305\text{K})$$

である。ここで、添字の t は並進拡散、 r は

分子全体の等方的再配向運動を示す。活性化

パラメーターの関係は、第4章でも述べたが

$$\Delta V^* = (\partial \Delta G^*/\partial P)_T$$

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^*$$

である。また、この式で両辺を P で微分する

と、

$$(\partial \Delta H^*/\partial P)_T = (\partial \Delta G^*/\partial P)_T + T(\partial \Delta S^*/\partial P)_T$$

となる。ここで、Maxwell の関係式

$$(\partial \Delta S^*/\partial P)_T = - (\partial \Delta V^*/\partial T)_P$$

を用いて

$$(\partial \Delta H^*/\partial P)_T = \Delta V^* - T(\partial \Delta V^*/\partial T)_P$$

が得られる。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の並進拡散と, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の分子全体の等方的再配向運動については,
 $(\partial \Delta A^*/\partial T)_P = 0$ であるから, それで

$$(\partial \Delta H^*/\partial P)_T = 2.18 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \sim 21.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ for } \text{Si}(\text{CH}_3)_4$$

$$(\partial \Delta H_r^*/\partial P)_T = 1.13 \times 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ MPa}^{-1} \sim 11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ for } \text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$$

となる。 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ については, ΔV_t^* の実測値 ($25.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) とよく一致している。しかし,
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ については, ΔV_r^* の実測値 ($6.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
 に對し $(\partial \Delta H_r^*/\partial P)_T$ は $11.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。誤差
 を大きくとっても 2 倍の値は大きすぎるので
 , これは誤差の範囲を越えていると考えら
 る。また, ΔV_r^* をプロットした温度範囲が,
 12 K と非常にせまいので, 広い温度範囲にあ
 いでは, ΔV_r^* は一定値をとるのではなく温度
 依存性をもつのかかもしれない。

柔粘性結晶における融解は, 並進拡散の平
 均ジャニフ時間 (τ_d) が 10^{-7} s に達すると起る。

($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ では $\sim 1.6 \times 10^{-7}$ s であり, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ では 1.8×10^{-7} s であった。) また, 第4章で述べたが, 10^{-7} s という値は圧力変化に依存せず, どの圧力でもこの値に達すると融解が始まる。融解に関しては類似現象を示す不活性元素の並進拡散についての ΔH_t^* と融点での平均ジャニフ時間 (τ_m) を以下の表に示すが, やはり, τ_m の値は 10^{-7} s のオーダーである。分子回転は

T_m / K	$\Delta H_t^*/\text{kJ mol}^{-1}$	$\tau_m/10^{-7}\text{s}$		
Ne	24.6	3.95 ± 0.03	2.66	(NMR) Sirovick
Ar	83.9	15.1 ± 0.6	27.5	(Tracer) Parker
Kr	116.0	21.0 ± 0.9	2.42	(NMR) Cowgill
		20.1 ± 0.8	0.60	(Tracer) Chadwick
Xe	161.3	31.0 ± 0.2	4.90	(NMR) Yen

$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ で明らかなように, 融解には直接に関係しない。以上のことをかりて, 並進拡散の平均ジャニフ時間 — 10^{-7} s — は, 融解の重要なパラメーターと言える。

References

- 1) S.Takeda, G.Soda, and H.Chihara, to be published.
- 2) J.R.Durig, S.M.Craven, J.H.Mulligan, C.W.Hawley, and J.Bragin, J. Chem. Phys., 58, 1281 (1973)
- 3) G.W.Smith, J. Chem. Phys., 42, 4229 (1965)
- 4) D.E.O'Reilly, E.M.Peterson, C.E.Scheie, and E.Seyfarth, J. Chem. Phys., 59, 3576 (1973)
- 5) Z.M.El Saffar, P.Schultz, and E.F.Meyer, J. Chem. Phys., 56, 1477 (1972)
- 6) Y.Namba and T.Oda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 25, 225 (1952)
- 7) R.S.Schwartz, B.Post, and I.Fankuchen, J. Am. Chem. Soc., 73, 4490 (1951)
- 8) R.Rudman, J. Chem. Educ., 44, 331 (1967)
- 9) S.Kondo, Mem. Fac. Osaka Gakugei Univ. Ser. B, 6, 25 (1957)
- 10) S.Urbani, Z.Tomkowicz, J.Mayer, and T.Waluga, Acta Phys. Pol., A48, 61 (1975)
- 11) S.Urbani, J.Mayer, I.Natkaniec, J.Sciesinski, and W.Nawrocik, Acta Phys. Pol., A53, 379 (1978)
- 12) P.Hindle, S.Walker, and J.Warren, J. Chem. Phys., 62, 3230 (1975)
- 13) C.Clemett and M.Davies, Trans. Faraday Soc., 58, 1705 (1962)
- 14) B.E.Sirovick and R.E.Norberg, Phys. Rev. B, 15, 5107 (1977)
- 15) E.H.C.Parker, H.R.Glyde, and B.L.Smith, Phys. Rev., 176, 1107 (1968)
- 16) D.F.Cowgill and R.E.Norberg, Phys. Rev. B, 13, 2773 (1976)
- 17) A.V.Chadwick and J.A.Morrison, Phys. Rev. B, 1, 2748 (1970)
- 18) W.M.Yen and R.E.Norberg, Phys. Rev., 131, 269 (1963)

参考論文

- Pariser-Parr-Popleの方法に基づく不飽和有機化合物のπ電子状態の計算のための

プログラミング：伊藤翼・長谷部亨

福島大学理科報告, 20, 33 (1970)

- Thermal and Tunnelling Motion of Methyl Groups in Solid Tetra-

methylsilane : T.Hasebe, G.Soda, and H.Chihara,

Proc. Japan Acad., 51, 168 (1975)

- Nuclear Spin-lattice Relaxation in $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$:

T.Hasebe, G.Soda, and H.Chihara,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 3684 (1976)

- ^{13}C Spin-lattice Relaxation and Molecular Motion in Liquid and

Plastic Trimethylacetic Acid : T.Hasebe, N.Nakamura, and H.Chihara,

Bull. Chem. Soc. Jpn., 53(5), (1980) 掲載予定