

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	は せ べ 長 谷 部 亨
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 8 4 3 号
学位授与の日付	昭和 55 年 3 月 15 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	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
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 菅 宏 教授 桑田 敬治

論 文 内 容 の 要 旨

序論 柔粘性結晶については、誘電率・IR・NMR等の実験装置の進歩に伴ない、構成分子の運動について定量的議論が可能となり、その物性が定量的に解明されつつある。しかし、このような場合に定量的議論の中心となる分子運動の活性化エネルギーは、これまでに得られたものは、温度とともに変化する体積に対する活性化エンタルピーであり真の活性化エネルギーではない。そこで、真の活性化エネルギー、また、融解のメカニズムを解明する手がかりともなる自己拡散の活性化エントロピー、活性化体積を知る必要がある。

本研究では、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ そして $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ をとりあげて (1) $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ 型分子、および t -ブチル化合物について、柔粘性結晶の形成要因の解明、(2)柔粘性結晶についての相図を作成すること、(3)柔粘性結晶での分子運動と自己拡散・融解現象との関係を定量的に解明することを主要な目的とし、液相・固相における分子運動との関係も含めてNMRの吸収線形(δH)、スピン格子緩和時間(T_1)の測定結果から考察を行なった。

実験 δH と T_1 の温度依存性の測定を、示差熱解析によって明らかにした相関係にもとづいて行なった。 T_1 の圧力依存性測定のために、試料の中に直接圧力ゲージを挿入し試料の感ずる圧力を測定できるセルを製作した。このセルを用い $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の液相、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の柔粘性結晶相について T_1 の圧力依存性を測定した。また、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ については、その液相と柔粘性結晶相について ^{13}C NMRの T_1 の温度依存性も測定した。

結果 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ に不安定相として柔粘性結晶をもつことが明らかとなった。 $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ 型分子と t -ブチル化合物の柔粘性結晶形成の重要な因子は、前者が分子間の八重極子相互作用であり、メチル

基の軸性回転の活性化エンタルピーがその大きさの目安となった。その結果、Ge, Sn, Pb化合物については柔粘性結晶が形成されない。一方、後者の場合は、分子間の双極子相互作用が重要であり、分子の双極子モーメントの値 ($\sim 1.2 \times 10^{-29} \text{C cm}$) が形成可否の境界となることも明らかになった。また、また、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ の相図を作成した。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ の柔粘性結晶については、分子回転と自己拡散が分離でき、各運動についての活性化パラメーター $\Delta H_r^* = 1.13 \times 10^{-2} \text{P} (\text{MPa}) + 5.74 \text{kJ mol}^{-1} (90-150 \text{MPa})$, $\Delta V_r^* = 6.88 \pm 0.58 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} (276-288 \text{K})$, $\Delta H_t^* = 1.15 \times 10^{-1} \text{P} (\text{MPa}) + 31.5 \text{kJ mol}^{-1} (0-90 \text{MPa})$, $\Delta V_t^* = 1.55 \times 10^{-1} \text{T} (\text{K}) - 2.3 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} (290-320 \text{K})$ を得た。 ΔV_r^* の解析から複雑な点欠陥機構によって自己拡散が起っていることがわかった。 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ については、分子回転についての活性化パラメーター、 $\Delta H_r^* = 7.18 \times 10^{-2} \text{P} (\text{MPa}) + 34.4 \text{kJ mol}^{-1} (0-60 \text{MPa})$, $\Delta V_r^* = 1.50 \times 10^{-1} \text{T} (\text{K}) - 18.6 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} (290-305 \text{K})$ を得た。この ΔV_r^* と T_1 の温度依存性から安定な二量体としての振舞いが明らかになり、このことによって、自己拡散が $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$ と同じように複雑な点欠陥機構で起っていることも明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

長谷部亨君の論文は、柔粘性結晶として知られている $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{NO}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ およびよく似た分子構造をもつ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ についてプロトンのスピン格子緩和時間を液相、固相の温度領域にわたって、温度および圧力の関数として測定し、これら凝相における回転、自己拡散などの分子運動を研究したものである。これらはいずれも分子の外縁にメチル基をもち、分子内のメチル基回転が分子全体の回転については柔粘性の原因に密接な関係があることがわかった。一般に圧縮率が大きいと、加圧の効果が大きく現われることから、分子回転と自己拡散に対する活性化過程のエネルギーとエントロピーおよび活性化体積を分離して求めることができた。その結果たとえば $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ においては拡散は点欠陥機構によって起っていることが明らかとなった。 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ においては単純な拡散ではなく2量体として点欠陥機構に従う拡散が観測された。

これらの結果は、柔粘性結晶と液体状態との類似点・相異点に関する重要な情報を与えるものであり、同君の研究は理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。